

---

**Travail de Fin d'Etudes : Optimisation du traitement de boruration sur substrats inoxydables en vue d'améliorer la résistance à la corrosion aux métaux liquides.**

**Auteur :** Farcy, Antoine

**Promoteur(s) :** Lambert, Stephanie

**Faculté :** Faculté des Sciences appliquées

**Diplôme :** Master en ingénieur civil en chimie et science des matériaux, à finalité spécialisée

**Année académique :** 2019-2020

**URI/URL :** <http://hdl.handle.net/2268.2/9067>

---

**Avertissement à l'attention des usagers :**

*Tous les documents placés en accès ouvert sur le site le site MatheO sont protégés par le droit d'auteur. Conformément aux principes énoncés par la "Budapest Open Access Initiative"(BOAI, 2002), l'utilisateur du site peut lire, télécharger, copier, transmettre, imprimer, chercher ou faire un lien vers le texte intégral de ces documents, les disséquer pour les indexer, s'en servir de données pour un logiciel, ou s'en servir à toute autre fin légale (ou prévue par la réglementation relative au droit d'auteur). Toute utilisation du document à des fins commerciales est strictement interdite.*

*Par ailleurs, l'utilisateur s'engage à respecter les droits moraux de l'auteur, principalement le droit à l'intégrité de l'oeuvre et le droit de paternité et ce dans toute utilisation que l'utilisateur entreprend. Ainsi, à titre d'exemple, lorsqu'il reproduira un document par extrait ou dans son intégralité, l'utilisateur citera de manière complète les sources telles que mentionnées ci-dessus. Toute utilisation non explicitement autorisée ci-avant (telle que par exemple, la modification du document ou son résumé) nécessite l'autorisation préalable et expresse des auteurs ou de leurs ayants droit.*

---

---

# Optimisation du traitement de boruration sur substrats d'acières inoxydables en vue d'améliorer la résistance à la corrosion et les propriétés mécaniques.

---

Travail de fin d'études réalisé en vue de l'obtention du grade de Master en Ingénieur Civil en Chimie et Sciences des Matériaux par

FARCY Antoine

Promotrice : LAMBERT Stéphanie  
Superviseur : LIBIOULLE Corentin

Année académique 2019-2020

---

## Table des matières

<b>Table des figures</b>	<b>3</b>
<b>1 Introduction</b>	<b>9</b>
<b>2 Considérations théoriques</b>	<b>13</b>
2.1 Phénomènes de diffusion . . . . .	13
2.2 Première loi de Fick . . . . .	13
2.3 Equation de diffusion et seconde loi de Fick . . . . .	13
2.3.1 Diffusion unidimensionnelle . . . . .	13
2.3.2 Bilan de matière temporel . . . . .	14
2.3.3 Bilan de matière spatial . . . . .	15
2.4 Cinétique de formation de la couche de Fe <sub>2</sub> B et modèle de diffusion . . . . .	16
2.5 Modèle de diffusion pour la prédiction de l'épaisseur de la couche formée . . . . .	18
2.6 Corrosion . . . . .	21
2.6.1 Corrosion généralisée . . . . .	21
2.6.2 Corrosion par piqûre . . . . .	21
2.6.3 Corrosion galvanique . . . . .	21
2.6.4 Corrosion par crevasses . . . . .	22
2.6.5 Corrosion intergranulaire . . . . .	22
2.6.6 Corrosion sous contrainte . . . . .	23
2.7 Thermodynamique de la corrosion . . . . .	23
2.8 Résistance à la corrosion . . . . .	24
2.8.1 Equations de Tafel . . . . .	25
2.8.2 Résistance à la polarisation linéaire et équation de Stern-Geary . . . . .	26
2.9 Propriétés mécaniques . . . . .	27
2.9.1 Usure . . . . .	29
<b>3 Méthodes de caractérisation</b>	<b>31</b>
3.1 Diffraction des rayons X . . . . .	31
3.2 Microscopie optique & électronique à balayage . . . . .	32
3.3 Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie . . . . .	34
<b>4 Protocole expérimental</b>	<b>35</b>
<b>5 Résultats</b>	<b>37</b>
5.1 Analyses DRX . . . . .	37
5.2 Corrosion . . . . .	40
5.2.1 HCl 1 mol/L . . . . .	40
5.2.2 NaCl 0.154 mol/L . . . . .	42
5.3 Propriétés mécaniques . . . . .	46
5.3.1 Dureté et module d'élasticité . . . . .	46
5.3.2 Résistance à l'usure . . . . .	51

---

<b>6 Comparaison avec d'autres types d'acières</b>	<b>55</b>
6.1 Dureté . . . . .	55
<b>7 Conclusions</b>	<b>57</b>
<b>8 Perspectives</b>	<b>58</b>
<b>Références</b>	<b>59</b>
<b>A Annexe 1 : Echelle galvanique des métaux dans l'eau de mer</b>	<b>62</b>
<b>B Annexe 2 : Echelle de potentiel standard</b>	<b>63</b>
<b>C Annexe 3 : Courbes de polarisation issues de l'article de référence Kayali <i>et al.</i></b>	<b>64</b>

---

## Table des figures

1	Elément de volume Sdx considéré pour les bilans de matière . . . . .	14
2	Profil de concentration du bore dans la phase de $Fe_2B$ . . . . .	16
3	Diagramme de phase Fe-B . . . . .	17
4	Evolution de l'épaisseur de la couche de $Fe_2B$ en fonction du temps . . . . .	20
5	Mécanisme de la corrosion par piqûre . . . . .	21
6	Mécanisme de la corrosion galvanique . . . . .	22
7	Mécanisme de la corrosion par crevasse . . . . .	22
8	Corrosion intergranulaire . . . . .	23
9	Détermination du potentiel et du courant de corrosion . . . . .	25
10	Test Vickers . . . . .	27
11	Test d'indentation et courbe de charge en fonction de la pénétration dans l'acier . . . . .	28
12	Dispositif utilisé afin de réaliser les tests d'usure . . . . .	30
13	Diffusion des rayons X . . . . .	31
14	Illustration géométrique de la loi de Bragg . . . . .	32
15	Types d'électrons exploités pour une analyse MEB . . . . .	34
16	Création d'un spectre EDS . . . . .	34
17	Illustration du procédé de boruration par "pack cementation" . . . . .	35
18	Spectre DRX de référence de l'acier 316L . . . . .	37
19	Spectre DRX de l'acier 316L, 800°C, temps variable de boruration . . . . .	37
20	Spectre DRX de l'acier 316L, 900°C, temps variable de boruration . . . . .	38
21	Spectre DRX de l'acier 316L, 1000°C, temps variable de boruration . . . . .	38
22	Evolution de la proportion de la couche de $Fe_2B$ en fonction du temps et de la température . . . . .	39
23	Courbes de polarisation après 1 h d'immersion en (a) et 168 h d'immersion en (b) dans l'acide chlorhydrique 1M [40] (Courbes de polarisation provenant de l'article présentées à l'Annexe 3) . . . . .	40
24	Acier non boruré après 168 h d'immersion dans HCl 1 mol/L [40] . . . . .	42
25	Acier boruré à 900 C pendant 6 h, après 1 h d'immersion dans HCl 1 mol/L [40] . . . . .	42
26	Courbes de polarisation des échantillons après 1 h d'immersion (a) et après 168 h d'immersion dans NaCl 0.154 mol/L [40] (Courbes de polarisation provenant de l'article présentées à l'Annexe 3) . . . . .	42
27	Acier non boruré, après 168 h d'immersion dans HCl [40] . . . . .	44
28	Acier boruré (800 °C, 2 h), après 168 h d'immersion dans HCl [40] . . . . .	44
29	Acier non boruré, après 168 h d'immersion dans NaCl [40] . . . . .	44
30	Acier boruré (800 °C, 6 h), après 168 h d'immersion dans NaCl [40] . . . . .	44
31	Coupe au microscope électronique à balayage de l'acier boruré [9] . . . . .	46
32	Trace de l'indenteur [9] . . . . .	46
33	Mesure de la dureté en fonction de la distance par rapport à la surface [9] . . . . .	47
34	Dureté de Berkovich en (a) et module d'élasticité du matériau en (b) [49] . . . . .	47
35	Evolution de la dureté des aciers en fonction de la distance par rapport à la surface à 850 °C (a) ; à 900 °C (b) ; et à 950 °C (c) [49] . . . . .	49
36	Spectre DRX de l'échantillon 9 [49] . . . . .	50

---

37	Perte de volume en fonction de la distance de glissement pour les échantillons 1, 2 et 3 en (a) et 4, 5, 6 en (b) et 7, 8, 9 en (c) [49] . . . . .	51
38	Images MEB des échantillons ayant été traités à 850 °C pendant 2 h (a), 4 h (b) et 6 h (c) [49] . . . . .	52
39	Tests d'usure d'abrasion. Acier non boruré en 0 sur la figure (a) [49] . . . . .	52
40	Mécanismes à l'origine de l'usure du matériau [49] . . . . .	54
41	Comparaison de l'évolution de la dureté en fonction de l'épaisseur pour différents aciers borurés [17] . . . . .	56
42	Echelle galvanique de différents métaux . . . . .	62
43	Potentiel redox standard . . . . .	63
44	Courbes de polarisation dans HCl 1 mol/L après 1 h d'immersion en (a) et 168 h d'immersion en (b) . . . . .	64
45	Courbes de polarisation dans NaCl 0.154 mol/L après 1 h d'immersion en (a) et 168 h d'immersion en (b) . . . . .	64

---

## Remerciements

Je souhaite tout d'abord remercier Madame Lambert, ma promotrice, pour ses conseils et sa bienveillance. Merci également à Corentin qui m'a accompagné durant ce stage au CRM et qui, malgré les conditions particulières, a toujours été présent pour me relire et me conseiller sur le travail effectué. Enfin, merci à ma famille, mes amis et particulièrement à Aude, pour m'avoir toujours soutenu dans mes démarches et pour avoir toujours cru en moi.

*"Nous ne cesserons pas d'explorer, l'aboutissement de toutes nos quêtes sera d'atteindre l'endroit d'où nous étions partis et pour la première fois, de le reconnaître." Thomas Stearns Eliot.*

---

## Résumé

Afin d'améliorer les propriétés mécaniques et la résistance à la corrosion de l'acier 316L, la boruration, qui est un procédé thermochimique de diffusion, est réalisée grâce à la technique de "pack cementation". Ce phénomène entraîne la formation de phases de borures de fer ( $\text{FeB}$  et  $\text{Fe}_2\text{B}$ ). La constitution d'une banque de données, consistant à réaliser la boruration à températures et temps variables, permet d'observer la manière dont évoluent ces différentes propriétés en fonction des phases formées et de leur épaisseur. Généralement, la phase  $\text{Fe}_2\text{B}$  seule est préférable à la présence des deux phases car celles-ci possèdent des coefficients de dilatation thermique différents, ce qui peut mener à la formation de fissures, diminuant les propriétés mécaniques et la résistance à la corrosion. Plusieurs méthodes de caractérisation sont employées afin de pouvoir observer les phases formées. Une analyse de la Diffraction des Rayons X (DRX) montre que la boruration à une température de  $900\ ^\circ\text{C}$  durant 2 h mène à une grande proportion de  $\text{Fe}_2\text{B}$  dans les phases formées. Les images de microscopie permettent d'observer l'épaisseur des couches formées.

Les circonstances exceptionnelles dans lesquelles ce travail a été réalisé n'ont pas permis de faire toutes les expériences nécessaires au bon déroulement de celui-ci. Une analyse de l'impact de la boruration sur les propriétés évoquées ci-dessus est donc présentée sous la forme d'une revue de la littérature.

Concernant les propriétés de résistance à la corrosion, des courbes de polarisation sont réalisées dans deux types de solutions : HCl 1 mol/L et NaCl 0.154 mol/L. Dans la solution de HCl, la résistance à la polarisation augmente, ce qui prouve une augmentation de la résistance à la corrosion. Pour le NaCl, aucune amélioration n'est constatée. En effet, les ions chlorures diffusent à travers la couche de borures et attaquent le fer de l'acier provoquant la corrosion de celui-ci.

Pour les propriétés mécaniques, la dureté est presque multipliée par 10, passant de 2.5 GPa pour l'acier non traité à 24 GPa pour la phase  $\text{FeB}$  et 20 GPa pour la phase  $\text{Fe}_2\text{B}$ . Concernant la résistance à l'usure, pour les échantillons présentant exclusivement du  $\text{Fe}_2\text{B}$  dans les phases formées, la vitesse d'usure est diminuée de 98% passant de  $800 \cdot 10^{-5}\ \text{mm}^3\ \text{N}^{-1}\text{m}^{-1}$  à  $15 \cdot 10^{-5}\ \text{mm}^3\ \text{N}^{-1}\text{m}^{-1}$ .

Pour terminer, un modèle cinétique est développé afin de pouvoir prédire l'épaisseur de la couche de borure formée en fonction de deux paramètres importants : la température et le temps de traitement. Les lois de Fick sont utilisées pour l'établissement de ce modèle. En raison des conditions particulières et de l'absence de données permettant de confirmer ce modèle, celui-ci n'a pas pu être prouvé.

---

## Abstract

In order to improve the mechanical properties and corrosion resistance of the 316L steel, boriding, which is a thermochemical diffusion process, is carried out using the pack boriding technique. This phenomenon leads to the formation of iron borides phases (FeB and Fe<sub>2</sub>B). The creation of a data bank, consisting of boriding at variable temperatures and times, allows to observe the way these different properties evolve according to the phases formed and their thickness. Generally, the Fe<sub>2</sub>B phase is preferable to the presence of the two phases as they have different thermal expansion coefficients, which can lead to the formation of cracks, decreasing mechanical properties and corrosion resistance. Several characterization methods are used to observe the phases formed. An X-Ray Diffraction (XRD) analysis shows that boriding at a temperature of 900°C during 2h leads to a large proportion of Fe<sub>2</sub>B in the phases formed. Microscopy images allow to observe the thickness of the layers formed.

The exceptional circumstances in which this work has been carried out have not made it possible to carry out all the experiments. An analysis of the impact of boriding on the above-mentioned properties is therefore presented as a literature review.

Regarding corrosion resistance, polarization curves are performed in two solutions : HCl 1M and NaCl 0.154M. In the HCl solution, the polarization resistance increases, which proves an increase in corrosion resistance. For NaCl, no improvement was noted. In fact, the chloride ions diffuse through the boride layer and attack the iron of the steel, causing its corrosion.

For mechanical properties, the hardness is almost multiplied by 10, going from 2.5GPa for untreated steel to 24GPa for the FeB phase and 20GPa for the Fe<sub>2</sub>B phase. Concerning the wear resistance, for samples with a large thickness of Fe<sub>2</sub>B in the formed phases, the wear rate is reduced by 98% from  $800 \cdot 10^{-5} \text{ mm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1}$  to  $15 \cdot 10^{-5} \text{ mm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1}$ .

Finally, a kinetic model is developed in order to be able to predict the thickness of the boride layer formed according to two important parameters : temperature and processing time. Fick's laws are used to establish this model. Due to the particular conditions, and the lack of data to confirm this model, it could not be proved.

---

## Liste des abréviations

DRX : Diffraction des Rayons X

EDS : Energy Dispersion Spectroscopy

HV : Hardness Vickers

MEB : Microscopie Electronique à Balayage

pH : Potentiel Hydrogène

---

## 1 Introduction

Les aciers sont des alliages de fer et de carbone. Ils contiennent entre 0.02 et 2% de carbone en masse [1]. La composition de ces derniers peut varier et d'autres éléments peuvent y être ajoutés comme, par exemple, le chrome, le nickel, le molybdène,... dans le but d'accroître leur résistance tant d'un point de vue mécanique que chimique [1]. Les applications de ce type de matériau sont innombrables : ils interviennent dans le domaine de la construction, la mécanique, la technologie [2]. Néanmoins, en fonction de leurs applications et des interactions avec leur milieu, les aciers subissent divers phénomènes altérant leurs propriétés. En effet, il se peut qu'en interagissant avec leur environnement, ils soient le siège de réactions électrochimiques amenant à une détérioration du matériau, réduisant ainsi leur efficacité. C'est le phénomène de corrosion. De plus, la résistance aux déformations plastiques, appelée dureté, doit, dans certaines circonstances, être améliorée. Ces modifications de surfaces constituent l'ingénierie des surfaces [3].

L'ingénierie des surfaces est donc une discipline qui s'intéresse à la surface des matériaux solides et qui a pour but d'en modifier leur surface grâce à divers types de traitements et ce, afin d'en améliorer leurs propriétés mécaniques et chimiques. Il existe plusieurs types de traitements de surface pouvant être scindés en deux grands groupes [4] :

1. Traitements de surface par addition de matière
2. Traitements de surface par retrait de matière

La première catégorie couvre un grand nombre de procédés tels que les processus thermochimiques de diffusion, la galvanisation, la passivation, etc. La seconde catégorie de traitements de surface peut être illustrée par toutes les techniques de polissage.

Dans les traitements de surface par addition de matière, les plus courants sont la cémentation, la nitruration et la boruration. La cémentation regroupe toutes les techniques permettant d'enrichir les aciers en carbone. Elles font partie des plus anciennes techniques de traitement de surface des aciers. A l'origine, ces méthodes étaient utilisées afin d'augmenter la dureté et prévenir une détérioration d'origine mécanique (usure). En effet, un acier, riche en carbone et refroidi rapidement subit une transformation du point de vue de sa structure cristalline passant d'une structure austénitique à martensitique. La dureté du matériau peut être mesurée grâce à un indenteur. La dureté de Vickers [5] est souvent utilisée, la méthode est décrite au sein du présent travail. La cémentation permet d'atteindre une dureté de 1200 HV ou  $\text{kg}_f \cdot \text{mm}^{-2}$  [6].

La nitruration permet la diffusion d'atomes d'azote sous l'effet de la chaleur afin de former de nouvelles espèces : les nitrides de fer. Cela a pour but d'augmenter la dureté et la résistance à l'usure du matériau. Elle est généralement réalisée sous forme gazeuse avec, comme source d'azote, du  $\text{NH}_3$ , dans des températures variant entre 500 et 600 °C [7]. La dureté peut atteindre des valeurs de l'ordre de 1300 HV pour le 316L. La résistance à certains types de corrosion est également améliorée [8].

Concernant la boruration de l'acier, faisant l'objet du présent travail, elle permet également l'amélioration d'un grand nombre de propriétés de la surface du matériau traité. La plus remarquable d'entre

---

elles est la dureté, passant de 180 HV pour l'acier 316L jusqu'à 2000 HV pour ce même acier boruré, ce qui est nettement supérieur aux autres techniques mentionnées ci-dessus. [9] [10] En effet, les atomes de bore, relativement petits donc très mobiles, diffusent sous l'effet de la température à travers l'acier et réagissent avec le fer de celui-ci, formant ainsi de nouvelles espèces, le borure de fer et l'hémiborure de fer (FeB et Fe<sub>2</sub>B), raison pour laquelle la dureté du matériau est plus importante. C'est donc pour ces raisons que la boruration est étudiée dans ce travail. Quelques caractéristiques mécaniques et chimiques de ces deux phases sont présentées Table 1

TABLE 1 – Propriétés mécaniques et chimiques des phases de borures de fer

Propriétés	FeB	Fe <sub>2</sub> B
Microdureté (GPa)	19 - 21	17 - 20
Module de Young (GPa)	300 - 590	285 - 295
Paramètres de maille (nm)	a=0.4053 b=0.5495 c=0.2946	a=0.5079 b=0.4249
Densité (g/cm <sup>3</sup> )	6.75	7.43

Plusieurs méthodes de boruration existent et ce, dans différents milieux (solide, liquide, gazeux). Voici quelques exemples de procédés de boruration rencontrés dans la littérature [11] [12] :

- La technique la plus facile à mettre en oeuvre porte le nom de "Powder-Pack Boriding Process". En effet, il s'agit de mettre, dans un contenant adapté, une poudre contenant le bore en contact avec le substrat à borurer. Ce contenant est ensuite placé dans un four durant un certain temps (1 à 12 h), à une certaine température (entre 700 et 1000 °C). Sous l'effet de la température, les atomes de bore diffusent à travers l'acier et forment de nouvelles couches (FeB et Fe<sub>2</sub>B) [13] ;
- Il est également possible d'utiliser une pâte à la place de la poudre. Cette pâte est constituée généralement de B<sub>4</sub>C comme source de bore. Le traitement thermique est le même que dans le cadre de la méthode précédente. L'acier est enduit de pâte et placé dans un four durant un temps et à une température déterminés au préalable. Cette technique possède l'avantage de pouvoir traiter une partie de la pièce, permettant une économie d'énergie et de matières premières. Néanmoins, cela nécessite une atmosphère inerte ou une pâte protectrice supplémentaire afin d'éviter l'oxydation de la pâte de boruration [14] ;
- La boruration peut également être effectuée via un procédé électrochimique. Une cellule est composée d'une cathode positivement chargée et d'une anode négativement chargée ainsi que d'un électrolyte à base de borax. L'échantillon à borurer constitue la cathode. Lorsqu'une source de courant est amenée à la cellule, les ions migrent de l'anode vers la cathode où la boruration a lieu sur la surface de l'échantillon à traiter. Cette technique permet de borurer les aciers en moins d'une heure [15].

---

Dans le cadre de ce travail, l'acier 316L sera utilisé comme substrat pour la boruration. C'est un acier inoxydable austénitique qui contient une haute teneur en nickel et en chrome ainsi qu'une faible teneur en carbone. Cette faible teneur en carbone lui confère des propriétés de résistance à la corrosion intéressante. Néanmoins, les propriétés mécaniques (dureté, etc...) de cet acier sont assez faibles, d'où l'intérêt d'une boruration. [16]

Par sa simplicité de mise en oeuvre, la boruration de l'acier 316L sera effectuée grâce à la première méthode décrite ci-dessus, c'est-à-dire le technique de boruration par "pack cementation".

Le but de ce travail est triple. Il s'agit de faire, dans un premier temps, une étude de la cinétique de la formation de la couche de  $\text{Fe}_2\text{B}$  sur l'acier 316L. L'intérêt est uniquement porté sur la couche de  $\text{Fe}_2\text{B}$ . En effet, la formation de deux couches de borure de fer ( $\text{FeB}$  et  $\text{Fe}_2\text{B}$ ) n'est pas souhaitée et ce, pour plusieurs raisons :

1. Le  $\text{FeB}$  et le  $\text{Fe}_2\text{B}$  ont des coefficients de dilatation thermique différents, ce qui donne lieu à des fissurations et des cassures à la jonction des deux phases
2. La phase de  $\text{FeB}$  a une dureté plus importante que la phase  $\text{Fe}_2\text{B}$  mais est beaucoup plus cassante que celle-ci
3. La phase de  $\text{Fe}_2\text{B}$  résiste à des contraintes de compression plus importantes que la phase de  $\text{FeB}$

La résistance à la corrosion donnera lieu à la seconde partie de ce travail. Il sera question d'analyser les avantages que présente la boruration et ce, sur plusieurs types d'acier, afin de pouvoir établir une comparaison entre les propriétés intrinsèques des aciers considérés.

Pour finir, les propriétés mécaniques telles que l'usure et la dureté seront abordées de la même manière que la résistance à la corrosion, c'est-à-dire sur plusieurs types d'aciers afin de mettre en perspective les propriétés mécaniques et les propriétés des aciers étudiés.

Afin de réaliser cette étude, une fois la boruration effectuée, diverses méthodes de caractérisation seront employées. La diffraction des rayons X (DRX) permettra une identification en surface des phases formées ainsi que leur proportion relative. Le microscope optique et le microscope électronique à balayage seront utilisés afin de déterminer d'une part, l'épaisseur de la couche de borures formée à la surface de l'acier et d'autre part, le type de corrosion auquel les aciers sont exposés. Grâce à l'évolution de l'épaisseur de la couche déposée en fonction des conditions opératoires, il sera possible de déterminer les paramètres cinétiques importants tels que l'énergie d'activation et les coefficients de diffusion du bore dans la phase de  $\text{Fe}_2\text{B}$ .

L'un des aspects de cette étude est également l'établissement d'un modèle mathématique afin de pouvoir prédire l'épaisseur de la couche de borure formée sur l'acier en fonction de deux paramètres importants dans ce type de procédé, c'est-à-dire le temps et la température de traitement. En effet, les diverses applications de la boruration dépendent de l'épaisseur de la couche formée à la surface de l'acier [17]. En guise d'illustration, une faible épaisseur (15 à 20  $\mu\text{m}$ ) sera utilisée afin de protéger

---

la surface de l'acier contre les usures d'abrasion (c'est notamment le cas dans le développement des outils), alors qu'une épaisseur plus importante sera utilisée pour renforcer la résistance à la corrosion [17].

---

## 2 Considérations théoriques

### 2.1 Phénomènes de diffusion

La formation des couches de borures de fer est un phénomène contrôlé par la diffusion des atomes de bore à travers les couches formées. La présente section a pour but de rappeler les équations de diffusion nécessaires à cette étude.

La diffusion est un mouvement de particules (des atomes dans le cas présent) des régions les plus concentrées vers les régions les moins concentrées sous l'impulsion d'un gradient de concentration. Ce processus tend à homogénéiser la densité particulaire de molécules diffusantes. Il est unidirectionnel et irréversible [18].

### 2.2 Première loi de Fick

La diffusion de la matière est décrite par les deux lois phénoménologiques de Fick. De façon très générale, les équations de Fick peuvent s'écrire :

$$\vec{J} = -D \vec{\nabla} n \quad (1)$$

L'équation (1) est la première loi de Fick.  $J$  est le flux de matière ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ),  $D$  le coefficient de diffusion ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) et  $\vec{\nabla} n$  le gradient de concentration. Cette première équation établit donc une relation entre le flux de matière ( $J$ ) et le gradient de concentration ( $\vec{\nabla} n$ ). À une dimension, l'équation (1) se réduit à :

$$J = -D \frac{\partial n}{\partial x} \quad (2)$$

### 2.3 Equation de diffusion et seconde loi de Fick

#### 2.3.1 Diffusion unidimensionnelle

Considérons un flux particulaire, c'est-à-dire un certain nombre de particules traversant un élément de surface par unité de temps :

$$\Phi = \frac{\partial N}{\partial t} \quad (3)$$

où  $N = \iiint n dV$  est le nombre total de particules considéré,  $n$  étant donc la densité particulaire, c'est-à-dire le nombre de particules par unité de volume. Un flux est, par définition, l'intégrale sur une surface d'un champ de vecteurs. L'équation suivante peut être déduite :

---


$$\Phi = \iint \vec{J} d\vec{S} \quad (4)$$

En combinant les équations (3) et (4) et en considérant la diffusion comme étant unidimensionnelle (dirigée selon x), nous avons :

$$\Phi = \frac{\partial N}{\partial t} = \iint \vec{J} d\vec{S} = J(x, t)S \quad (5)$$

Considérons la diffusion de particules à travers un élément de volume  $Sdx$  (Figure 1)

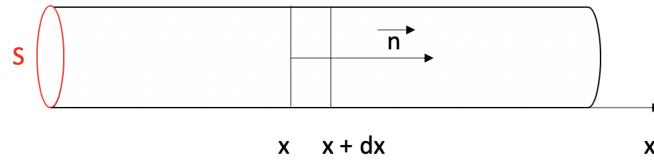


FIGURE 1 – Élément de volume  $Sdx$  considéré pour les bilans de matière

A partir de cette figure, il est possible d'établir deux types de bilans de matière : l'un temporel et l'autre spatial.

### 2.3.2 Bilan de matière temporel

$$dN(t) = n(x, t)Sdx \quad (6)$$

$$dN(t + dt) = n(x, t + dt)Sdx \quad (7)$$

De plus

$$d^2N = (dN(t + dt) - dN(t)) \quad (8)$$

Et donc

$$d^2N = \frac{\partial n}{\partial t}(x, t)dt * Sdx \quad (9)$$

Ce qui constitue le bilan de matière temporel sur l'élément de volume  $Sdx$ .

---

### 2.3.3 Bilan de matière spatial

Le bilan de matière spatial est établi de la manière suivante :

$$Accumulation = Entre - Sort + Formation - Disparition \quad (10)$$

Appliqué à l'élément de volume  $Sdx$  et considérant que  $\tau_p$  et  $\tau_d$  correspondent respectivement aux produits formés durant une réaction chimique et aux réactifs qui disparaissent durant cette même réaction.

$$d^2N = dN_{entre} - dN_{sort} + dN_p - dN_d \quad (11)$$

En utilisant la définition de  $N$ , il vient que :

$$d^2N = \Phi_{entre}(x, t) - \Phi_{sort}(x + dx, t) + dN_p - dN_d \quad (12)$$

$$d^2N = J(x, t)Sdt - J(x + dx, t)Sdt + \tau_p Sdxdt - \tau_d Sdxdt \quad (13)$$

$$d^2N = -\frac{\partial J}{\partial x}dxSdt + (\tau_p - \tau_d)Sdxdt \quad (14)$$

En combinant les équations (9) et (14), on a :

$$\frac{\partial n}{\partial t}(x, t)dt * Sdx = -\frac{\partial J}{\partial x}dxSdt + (\tau_p - \tau_d)Sdxdt \quad (15)$$

En simplifiant l'équation (15) :

$$\frac{\partial n}{\partial t}(x, t) = -\frac{\partial J}{\partial x} + (\tau_p - \tau_d) \quad (16)$$

En combinant cette équation (16) avec la première loi de Fick, l'équation de diffusion est obtenue :

$$D\frac{\partial^2 n}{\partial x^2}(x, t) = \frac{\partial n}{\partial t}(x, t) - (\tau_p - \tau_d) \quad (17)$$

En ne considérant que la diffusion, la seconde loi de Fick est obtenue :

$$D\frac{\partial^2 n}{\partial x^2}(x, t) = \frac{\partial n}{\partial t}(x, t) \quad (18)$$

Cette loi exprime la non-stationnarité de la diffusion.

## 2.4 Cinétique de formation de la couche de $\text{Fe}_2\text{B}$ et modèle de diffusion

Le profil de concentration du bore à travers la couche de  $\text{Fe}_2\text{B}$  est présenté à la Figure 2 [17] [13] :

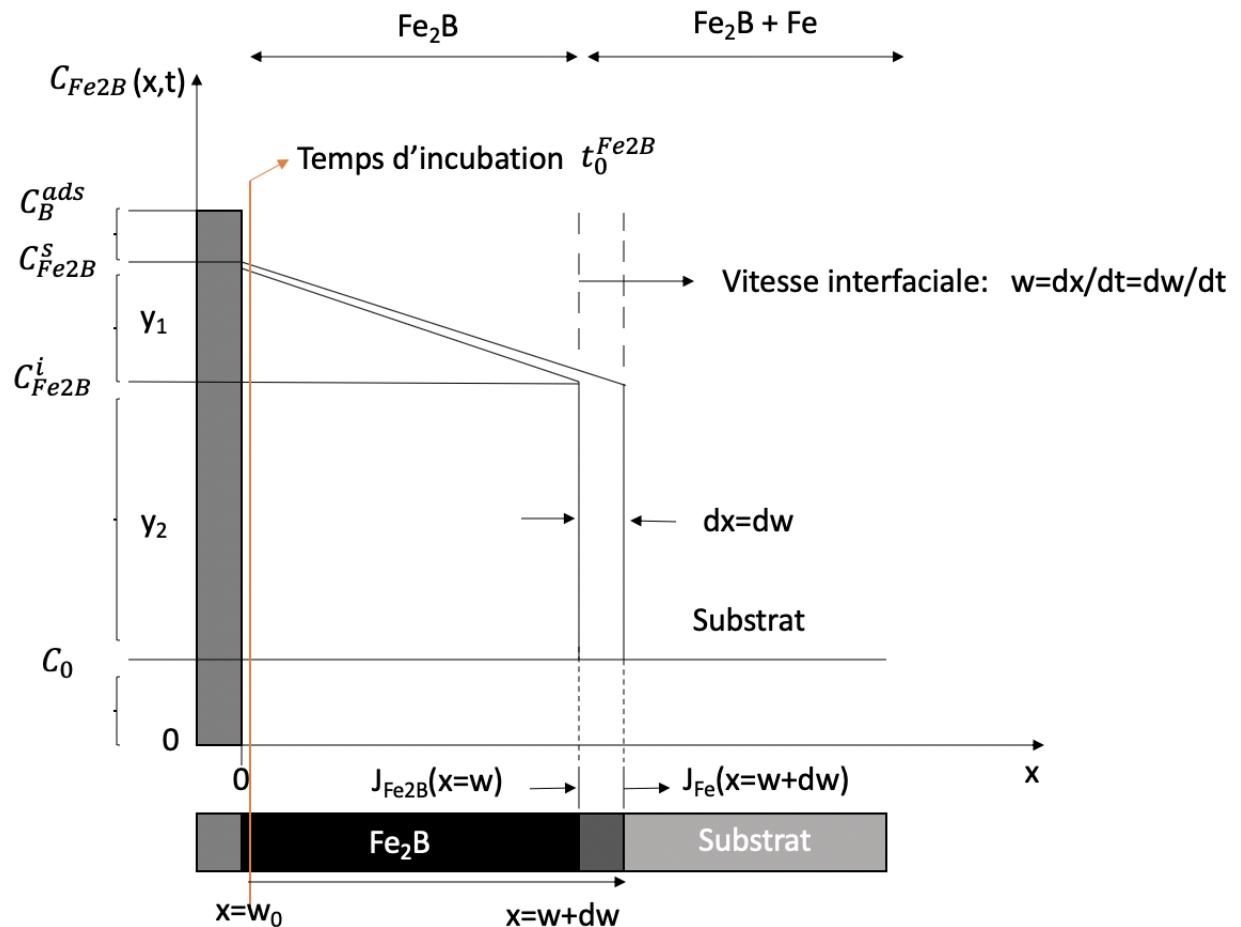
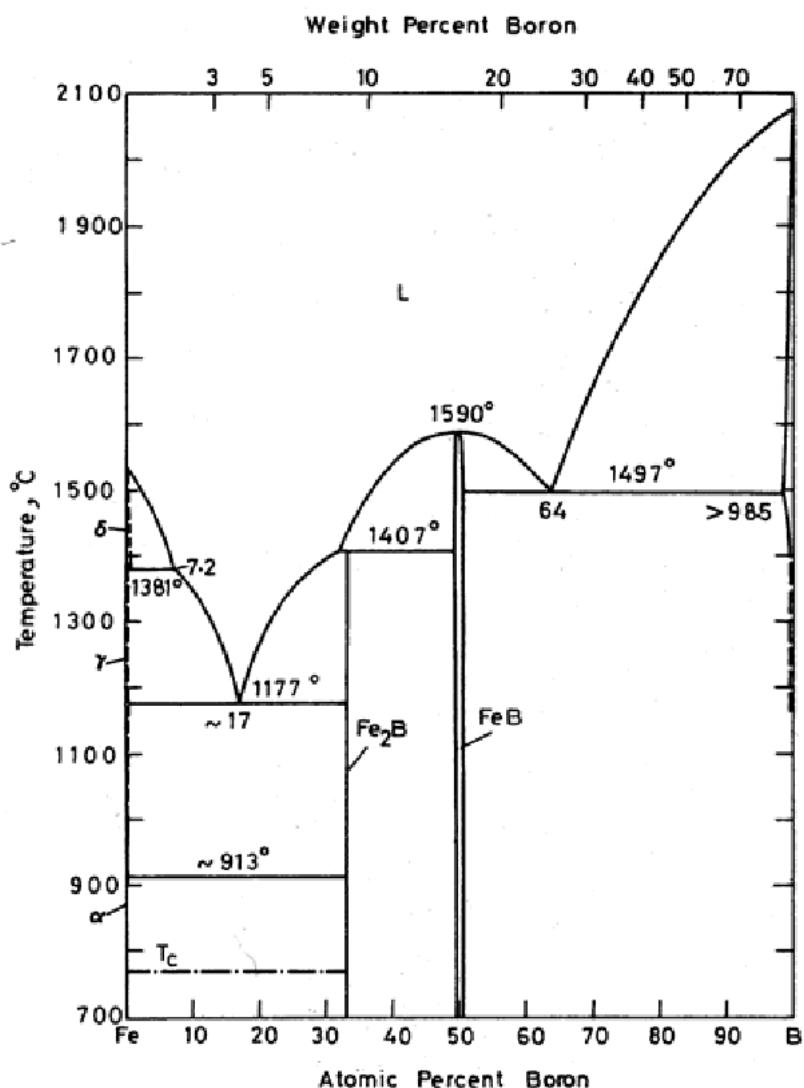


FIGURE 2 – Profil de concentration du bore dans le phase de  $\text{Fe}_2\text{B}$

Une saturation préalable du substrat est nécessaire pour que la réaction ait lieu.  $t_0^{\text{Fe}2\text{B}}$  est le temps d'incubation avant que la nucléation de la phase  $\text{Fe}_2\text{B}$  ne démarre. Cela correspond au temps requis afin que le substrat soit saturé en bore.  $C_B^{\text{ads}}$  correspond à la concentration de bore à la surface de l'acier.  $C_0$  ( $35 * 10^{-4}$  % en poids de bore [19]) est la solubilité du bore dans l'acier (le bore est très peu soluble dans le fer [20]). Selon le diagramme de phase FeB (Figure 3),  $C_{\text{Fe}2\text{B}}^s$  correspond à la concentration limite supérieure de bore dans la couche de  $\text{Fe}_2\text{B}$  et vaut  $60 * 10^3$  mol/m<sup>3</sup> (9 % en poids de bore).  $C_{\text{Fe}2\text{B}}^i$ , quant à elle, correspond à la concentration limite inférieure de bore dans la phase  $\text{Fe}_2\text{B}$  et vaut  $59.8 * 10^3$  mol/m<sup>3</sup> (8.83 % en poids de bore).  $w$  représente l'épaisseur de la couche de  $\text{Fe}_2\text{B}$  formée durant le processus de boruration. [21]



4.1 Fe-B Phase Diagram

FIGURE 3 – Diagramme de phase Fe-B

Pour l'établissement du modèle de diffusion permettant de calculer les paramètres cinétiques d'intérêt, plusieurs hypothèses doivent être faites : [17]

1. L'étape déterminante de vitesse est la diffusion du bore
2. Le bore diffuse de manière perpendiculaire à la surface de l'acier
3. Le profil de concentration du bore est linéaire dans la couche de Fe<sub>2</sub>B

- 
- 4. La concentration de bore est constante dans les couches considérées durant le temps de traitement
  - 5. L'influence des éléments d'alliage n'est pas prise en compte concernant le calcul des paramètres cinétiques

## 2.5 Modèle de diffusion pour la prédition de l'épaisseur de la couche formée

La cinétique de l'évolution de l'épaisseur de la couche de Fe<sub>2</sub>B est un processus limité par la diffusion des atomes de bore dans la couche de Fe<sub>2</sub>B. L'évolution de cette couche suit une loi parabolique en fonction du temps dont une démonstration est faite ci-dessous. De plus, en se basant sur la figure 2 et les hypothèses faites précédemment, les conditions aux limites du problème peuvent être posées. [22] [23] [24]

- Conditions initiales : t=0,  $C_{Fe_2B}(x,t)=C_0=0$
- Conditions aux limites : au temps  $t = t_0^{Fe_2B}$   $C_{Fe_2B}(x,t)=C_{Fe_2B}^s$  et au temps  $t=t$   $C_{Fe_2B}=C_{Fe_2B}^i$

Le bilan de masse à l'interface substrat/Fe<sub>2</sub>B est déduit de la Figure 2 et est le suivant :

$$dw = C_{Fe_2B}^i - C_0 + \frac{C_{Fe_2B}^s - C_{Fe_2B}^i}{2} \quad (19)$$

$$\left( \frac{C_{Fe_2B}^s + C_{Fe_2B}^i - 2C_0}{2} \right) * (Sdw) = J_{Fe_2B}(Sdt) - J_{Fe}(Sdt) \quad (20)$$

La première loi de Fick permet de déduire les deux équations suivantes :

$$J_{Fe_2B} = -D_{Fe_2B} \frac{\partial C_{Fe_2B}}{\partial x} \quad (21)$$

$$J_{Fe} = -D_{Fe} \frac{\partial C_{Fe}}{\partial x} \quad (22)$$

La solubilité du bore dans le fer étant négligeable, l'équation (22) devient :

$$J_{Fe} = 0 \quad (23)$$

L'équation (20) devient :

---


$$\left( \frac{C_{Fe_2B}^s + C_{Fe_2B}^i - 2C_0}{2} \right) \frac{dx(t)}{dt} = -D_{Fe_2B} \frac{\partial C_{Fe_2B}}{\partial x} \quad (24)$$

En considérant un profil linéaire de concentration du bore à travers la phase Fe<sub>2</sub>B, la seconde équation de Fick se résume à :

$$\frac{d^2 C_{Fe_2B}(x, t)}{dx^2} = 0 \quad (25)$$

En résolvant l'équation (25) et en appliquant les conditions aux limites, l'équation suivante peut être déduite :

$$C_{Fe_2B}(x, t) = \frac{C_{Fe_2B}^i - C_{Fe_2B}^s}{w} * x + C_{Fe_2B}^s \quad (26)$$

En combinant les équations (24) et (26) :

$$\left( \frac{C_{Fe_2B}^s + C_{Fe_2B}^i - 2C_0}{2} \right) \frac{dw}{dt} = D_{Fe_2B} \frac{C_{Fe_2B}^s - C_{Fe_2B}^i}{w} \quad (27)$$

En intégrant les deux termes de l'équation :

$$\left( \frac{C_{Fe_2B}^s + C_{Fe_2B}^i - 2C_0}{2} \right) \int_{w=0}^w w dw = D_{Fe_2B} (C_{Fe_2B}^s - C_{Fe_2B}^i) \int_{t=0}^t dt \quad (28)$$

Ce qui donne l'équation (29) :

$$w^2 = \left( 4 \frac{C_{Fe_2B}^s - C_{Fe_2B}^i}{C_{Fe_2B}^s + C_{Fe_2B}^i - 2C_0} \right) D_{Fe_2B} t \quad (29)$$

Pour finir :

$$w^2 = kt \quad (30)$$

---

avec  $k = 4 \frac{C_{Fe_2B}^s - C_{Fe_2B}^i}{C_{Fe_2B}^s + C_{Fe_2B}^i - 2C_0} D_{Fe_2B}$  et  $t = t_w + t_{Fe_2B}$  où  $t_w$  est le temps de croissance de la phase de Fe<sub>2</sub>B et  $t_{Fe_2B}$  le temps d'incubation des borures avant la formation de la couche de Fe<sub>2</sub>B. Graphiquement, l'équation (30) peut être représentée comme suit :

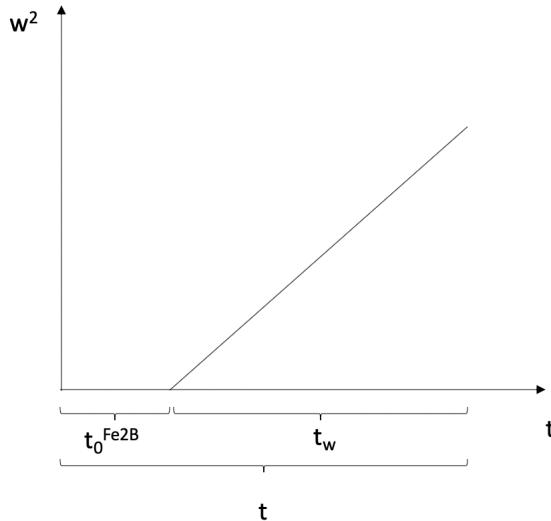


FIGURE 4 – Evolution de l'épaisseur de la couche de Fe<sub>2</sub>B en fonction du temps

Afin de pouvoir prédire l'épaisseur de la couche formée sur le substrat, le coefficient de diffusion du bore dans la phase de Fe<sub>2</sub>B doit être déterminé. Il a été observé que le coefficient de diffusion peut être décrit par une loi du type de celle d'Arrhenius [25] :

$$D_{Fe_2B} = D_0 * \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (31)$$

Où  $D$  est le coefficient de diffusion ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ),  $D_0$  le facteur pré-exponentiel,  $E_a$  l'énergie d'activation ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ),  $R$  la constante des gaz parfaits ( $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) et  $T$  la température (K). Connaissant la température de travail, il est possible de déterminer le coefficient de diffusion du bore dans la phase Fe<sub>2</sub>B.

## 2.6 Corrosion

La corrosion peut être définie comme l'action de détérioration d'un matériau sous l'effet de réactions électrochimiques avec son environnement. A l'état naturel, les métaux sont sous forme d'oxydes. Quand, pour diverses applications, ils sont réduits à l'état métallique, ils ont une propension à revenir à leur forme stable d'un point de vue thermodynamique, c'est-à-dire sous forme d'oxydes. Il existe plusieurs formes de corrosion qui seront décrites dans les paragraphes suivants [26].

### 2.6.1 Corrosion généralisée

C'est la conséquence d'une attaque globale sur la pièce qui est le siège de différentes réactions électrochimiques provoquant le phénomène de corrosion qui a pour conséquence une diminution de l'épaisseur de la pièce.

### 2.6.2 Corrosion par piqûre

Ce type de corrosion a lieu sur une partie localisée de la pièce qui subit la corrosion, généralement là où la couche de passivation n'est pas bien formée. Les quatre paramètres influençant ce type de corrosion sont le pH, la concentration en chlorures, la température et le type d'acier. La Figure 5 illustre le phénomène. Il s'agit d'une réaction autocatalysée. En effet, la piqûre, constituée du métal oxydé, peut être considérée comme une anode là où la surface du métal est, quant à elle, considérée comme une cathode. Le gradient de potentiel a pour conséquence la migration d'ions chlorures qui réagissent avec le métal pour former de nouvelles espèces qui vont, à leur tour, réagir avec l'eau et former du HCl, ce qui entretiendra le phénomène de corrosion par augmentation de l'acidité dans la cavité. [27]

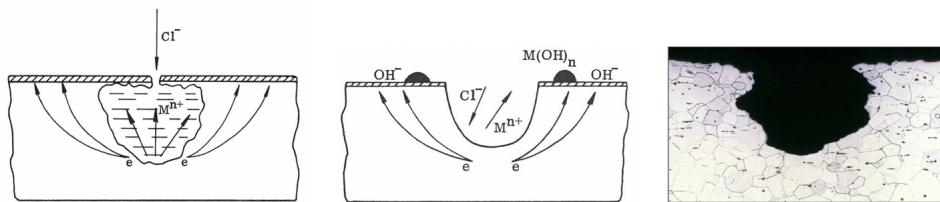


FIGURE 5 – Mécanisme de la corrosion par piqûre

### 2.6.3 Corrosion galvanique

Deux métaux, possédant des potentiels d'oxydoréduction fortement différents, créent une pile ce qui a pour effet une corrosion localisée. Il existe une table permettant de déterminer quel type de métaux il ne faut pas coupler en présence d'un électrolyte (Annexe 1). Le mécanisme est décrit à la Figure 6.

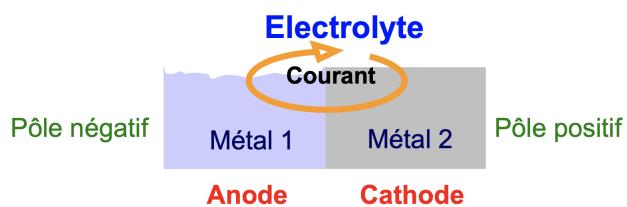


FIGURE 6 – Mécanisme de la corrosion galvanique

#### 2.6.4 Corrosion par crevasses

Il s'agit d'un phénomène plus lent que la corrosion par piqûre. C'est un type de corrosion qui a lieu dans les crevasses du matériau, à la jonction de deux matériaux, etc. Le mécanisme de cette corrosion est présenté à la Figure 7

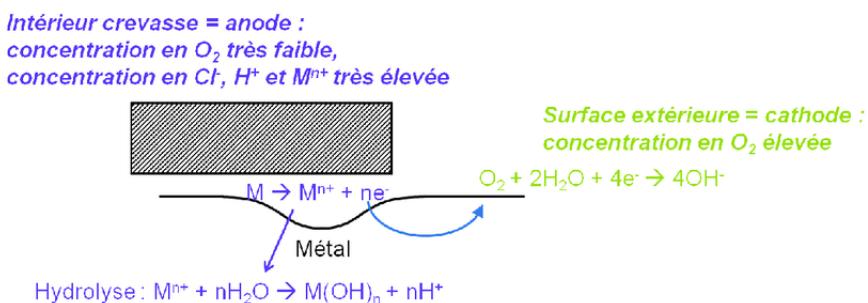


FIGURE 7 – Mécanisme de la corrosion par crevasse

#### 2.6.5 Corrosion intergranulaire

Elle est fréquente concernant les aciers inoxydables. Ce type de corrosion résulte de la précipitation de certaines espèces à la jonction des cristallites (joint de grains) qui constituent le métal comme montré à la Figure 8.

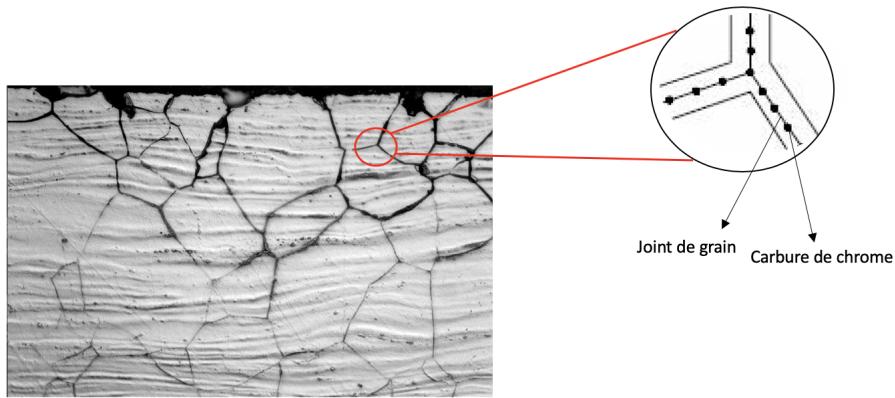


FIGURE 8 – Corrosion intergranulaire

### 2.6.6 Corrosion sous contrainte

Ce type de corrosion résulte de l'action simultanée d'une contrainte mécanique et d'un milieu corrosif.

## 2.7 Thermodynamique de la corrosion

La corrosion en milieu aqueux est fréquente. Elle peut être résumée par la réaction suivante :



$M$  étant le métal engagé dans la réaction,  $n$  le nombre d'électrons échangés durant la réaction. L'enthalpie libre de la réaction est la suivante :

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q \quad (33)$$

Où  $\Delta G$  est la variation d'enthalpie libre de la réaction (J/mol),  $\Delta G^0$  la variation d'enthalpie libre standard de réaction (J/mol),  $R$  est la constante des gaz parfaits ( $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ),  $T$  la température (K) et  $Q$  le quotient de réaction. De plus, pour une pile :

$$\Delta G = -nFE \quad (34)$$

Où  $F$  est le nombre de Faraday ( $96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ ),  $E$  le potentiel,  $n$  le nombre de charges. En égalant les équations (33) et (34) :

$$-nFE = -nFE^0 + RT \ln Q \quad (35)$$

Et donc :

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q \quad (36)$$

---

Or  $Q = \frac{\prod_i a_{Red}}{\prod_j a_{Ox}}$ , ce qui donne :

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\prod_i a_{Red}}{\prod_j a_{Ox}} \quad (37)$$

Où  $a_{Red}$  et  $a_{Ox}$  sont les activités des formes réduites et oxydées. Cela qui constitue l'équation de Nernst généralisée. La Figure 43 dans l'Annexe 2 montre l'échelle de potentiel standard par rapport à l'hydrogène et donc la facilité avec laquelle certains métaux passent en solution.

## 2.8 Résistance à la corrosion

Il existe plusieurs manières de quantifier la résistance à la corrosion parmi lesquelles :

1. Immersion dans un milieu acide
2. Méthodes potentiodynamiques de polarisation

La première méthode consiste à plonger les aciers avant et après traitement dans des solutions acides de différentes natures. Une pesée par différence permet ensuite de constater la perte de masse induite par l'exposition des aciers à un milieu acide.

La corrosion en milieux aqueux est, comme dit précédemment, de nature électrochimique. Par conséquent, une réaction d'oxydoréduction entre le métal et son environnement a lieu et génère du courant. Quand l'équilibre est atteint et non perturbé, le courant généré par la réaction cathodique est égal au courant généré par la réaction anodique :  $i_a = -i_c = i_{corr}$  où  $i_{corr}$  est le courant de corrosion. Les techniques potentiodynamiques de polarisation permettent de contrôler les paramètres cinétiques en faisant varier le potentiel entre deux électrodes. La force motrice des réactions cathodique et anodique est donc contrôlée par le potentiel appliqué. Il en résulte un courant qui peut être mesuré [28]. Dans ce type de technique, le courant est exprimé en densité de courant. L'équation de Butler-Volmer exprime la relation entre la densité de courant et la différence de potentiel appliquée :

$$j = j_0 \cdot \left\{ \exp \left[ \frac{\alpha_a nF}{RT} (E - E_{eq}) \right] - \exp \left[ -\frac{\alpha_c nF}{RT} (E - E_{eq}) \right] \right\} \quad (38)$$

où  $j$  est la densité de courant ( $A \cdot m^{-2}$ ),  $j_0$  la densité de courant d'échange,  $E$  le potentiel de l'électrode (V),  $E_{eq}$  le potentiel d'équilibre (V),  $T$  la température (K),  $n$  le nombre d'électrons impliqués dans l'étape déterminante de vitesse,  $F$  la constante de Faraday ( $96500 A \cdot mol^{-1}$ ),  $R$  la constante des gaz parfaits ( $8.314 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ ) et  $\alpha$  le coefficient de transfert de charge. Cette équation peut également s'écrire sous la forme :

$$j = j_0 \cdot \left\{ \exp \left[ \frac{\alpha_a nF\eta}{RT} \right] - \exp \left[ -\frac{\alpha_c nF\eta}{RT} \right] \right\} \quad (39)$$

Où  $\eta$  est la surtension.

### 2.8.1 Equations de Tafel

En considérant l'équation de Butler-Volmer pour les surtensions élevées, deux cas sont à différencier (réactions cathodique et anodique) et donnent lieu aux équations de Tafel :

1.  $E \ll E_{eq}$  Réaction cathodique
2.  $E \gg E_{eq}$  Réaction anodique

Concernant le premier cas :

$$E - E_{eq} = a_c - b_c \log(j) \quad (40)$$

Où a et b sont des constantes variant en fonction de la nature de la surtension (anodique ou cathodique). Cette équation peut également s'écrire sous la forme :

$$\eta_c = \beta_c * \log \frac{i}{i_{corr}} \quad (41)$$

Dans le second cas :

$$E - E_{eq} = a_a - b_a \log(j) \quad (42)$$

Cette équation peut également s'écrire sous la forme :

$$\eta_a = \beta_a * \log \frac{i}{i_{corr}} \quad (43)$$

où  $\beta_a$  et  $\beta_c$  sont les pentes des droites de Tafel. En extrapolant ces droites, le potentiel et le courant de corrosion peuvent être déterminés

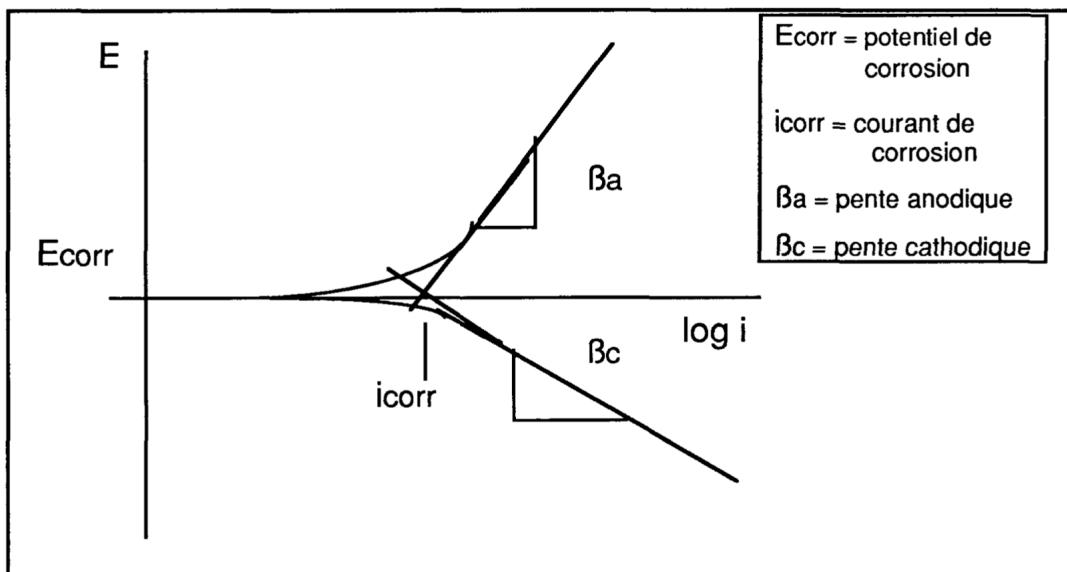


FIGURE 9 – Détermination du potentiel et du courant de corrosion

---

### 2.8.2 Résistance à la polarisation linéaire et équation de Stern-Geary

Cette technique permet de déterminer la résistance à la polarisation  $R_p$  ( $\text{k}\Omega$ ) en faisant varier le potentiel autour de sa valeur d'équilibre, comme le résume la relation suivante :

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta i}$$

Il est ensuite possible, connaissant la valeur des pentes des droites de Tafel, de déterminer le courant de corrosion :

$$R_p = \frac{\beta_a \beta_c}{2.3(i_{corr})(\beta_a + \beta_c)}$$

## 2.9 Propriétés mécaniques

Parmi les propriétés mécaniques des matériaux, deux d'entre-elles seront abordées dans ce travail :

1. La dureté
2. L'usure

La dureté peut être définie comme étant la résistance d'un matériau à une déformation plastique [29]. Les tests Vickers serviront à estimer la dureté de plusieurs aciers. Il s'agit d'appliquer une force sur le matériau à analyser via un indenteur en diamant de forme pyramidale à base carrée (Figure 10). La dureté est déterminée de la manière suivante [30] :

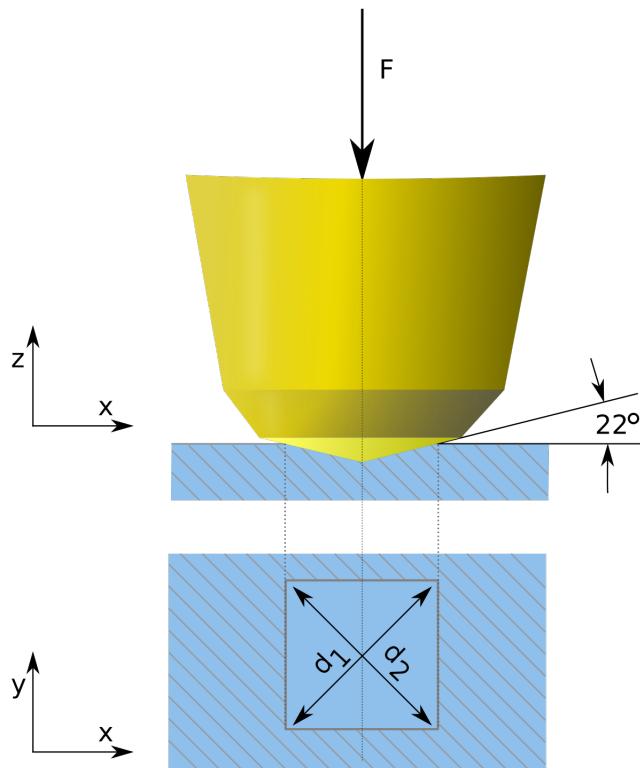


FIGURE 10 – Test Vickers

$$HV = \frac{2F \sin(\frac{136}{2})}{9.80665 * d^2} \quad (44)$$

$HV$  est la dureté Vickers ( $\text{kg}_f \cdot \text{mm}^{-2}$ ),  $F$  est la force appliquée (N),  $d$  la moyenne des diagonales  $d_1$  et  $d_2$  (mm) et 9.80665 est le facteur de conversion entre Newton et kg-force.

Une autre méthode permettant de déterminer la dureté ainsi que le module d'élasticité du matériau a été mise au point par Oliver et Pharr [31] : la nanoindentation. Le principe est le même que celui

développé ci-dessus, seule la taille de l'indenteur change. Ici, il s'agit plutôt d'un indenteur de Berkovich dont la géométrie est différente.

Comme montré à la Figure 11 (a), une charge est appliquée sur l'acier puis retirée de celui-ci.  $h_{max}$  représente l'enfoncement maximum de la pointe,  $A_c$  est l'aire de contact,  $h_c$  est la hauteur de contact et, pour finir,  $h_f$  est la hauteur résiduelle après le retrait de l'indenteur. [32] La courbe de charge montrée à la Figure 11 (b) correspond à la charge appliquée sur le matériau à analyser.

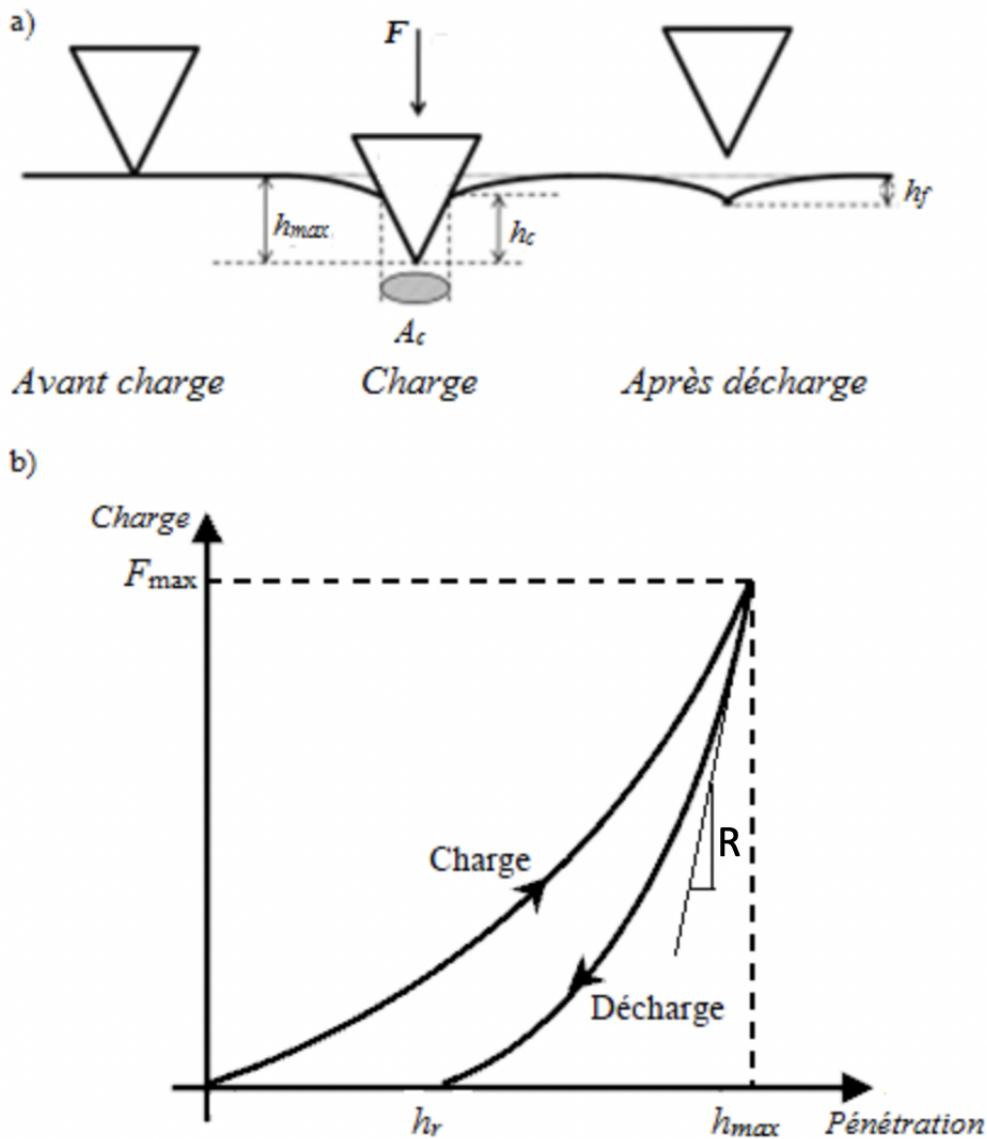


FIGURE 11 – Test d'indentation et courbe de charge en fonction de la pénétration dans l'acier

---

De cette charge appliquée résultent des déformations plastiques et élastiques de l'acier. La courbe de décharge, quant à elle, représente la restitution élastique de l'acier. En prenant la tangente au début de la courbe de décharge, et en considérant la pente de cette tangente, la raideur de contact  $R$  peut être déterminée, conduisant ainsi à l'estimation du module d'élasticité ou module de Young ( $E$ ). En considérant le modèle développé par Oliver et Pharr [31], les relations suivantes permettent de calculer la dureté et le module d'élasticité de l'acier considéré :

$$H = \frac{F_{max}}{A_c} \quad (45)$$

Où  $H$  est la dureté du matériau (MPa),  $A_c$  est l'aire de contact projetée ( $\text{mm}^2$ ) et  $F_{max}$  la force maximale appliquée (N).

$$E = \frac{1 - \nu_s^2}{\frac{1}{E_r} - \left(\frac{1 - \nu_i^2}{E_i}\right)} \quad (46)$$

$E$  est le module de Young (GPa),  $\nu_s$  le coefficient de Poisson de l'échantillon,  $\nu_i$  le coefficient de Poisson de l'indenteur,  $E_i$  le module de Young de l'indenteur (1141 GPa) et  $E_r$  le module de Young réduit.

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}R}{2\gamma\sqrt{A_c}h_c} \quad (47)$$

$\gamma$  est un facteur prenant en compte la géométrie de l'indenteur,  $R$  la raideur de contact,  $A_c$  l'aire de contact projetée et  $h_c$  la hauteur de contact.

### 2.9.1 Usure

L'usure est une détérioration du matériau qui, dans le présent travail, est d'origine mécanique [33]. En effet, les tests d'usure sont réalisés en faisant tourner un disque sur l'acier boruré. Du sable est ajouté entre l'acier à tester et le disque tournant. Ce dernier tourne à une certaine vitesse et exerce une certaine force sur le substrat à analyser. La vitesse d'usure est calculée en considérant la perte de volume due au passage du disque :

$$V = \frac{\rho}{m} \quad (48)$$

Où  $V$  est le volume perdu lors du passage du disque ( $\text{mm}^3$ ),  $\rho$  la masse volumique des phases considérées ( $\text{g}\cdot\text{mm}^{-3}$ ) et  $m$  la masse perdue (g). Ensuite, la relation de Archard [34] peut être utilisée pour déterminer la vitesse de l'usure :

$$W = \frac{V}{Pd} \quad (49)$$

Où  $W$  est la vitesse d'usure ( $\text{mm}^3\text{N}^{-1}\text{m}^{-1}$ ),  $V$  le volume perdu ( $\text{mm}^3$ ),  $P$  est la force appliquée (N), et  $d$  est la distance de glissement (m).

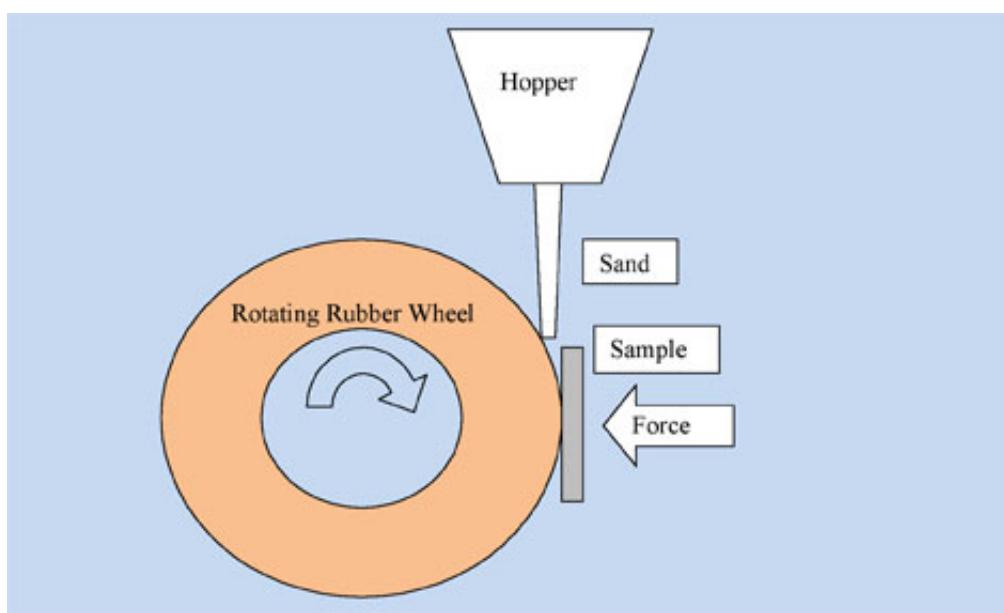


FIGURE 12 – Dispositif utilisé afin de réaliser les tests d'usure

---

### 3 Méthodes de caractérisation

#### 3.1 Diffraction des rayons X

En 1895 [35], Wilhelm Röntgen, physicien allemand, travaille sur le rayonnement cathodique et découvre par hasard l'existence des rayons X. En 1913 [35], grâce aux travaux de Max Von Laue, Lawrence Bragg découvre la structure cristalline du chlorure de sodium et d'autres composés.

De manière générale, un cristal est constitué d'un motif d'atomes se répétant de manière périodique dans les trois directions de l'espace constituant de cette manière la structure cristalline. L'interaction des rayons X avec ce type de structures peut provoquer des diffusions de type élastique appelées diffusions de Rayleigh [36]. En effet, les rayons X incidents interagissent avec le nuage électronique des atomes du cristal et perturbent sa position d'équilibre ce qui a pour effet l'émission d'ondes de même fréquence (Figure 13). Des interférences constructives des rayons X diffusés par les atomes de plans parallèles semblables et équidistants peuvent être observées si les deux conditions suivantes sont rencontrées :

1. L'angle formé par le rayonnement incident par rapport à la verticale est le même que l'angle du rayon diffracté vers le détecteur [36].
2. La loi de Bragg est vérifiée (Figure 14), c'est-à-dire  $2ds\sin\theta=n\lambda$  où  $d$  est la distance interréticulaire (distance entre deux plans cristallographiques),  $\lambda$  est la longueur d'onde des rayons X,  $\theta$  est l'angle de Bragg et  $n$  est le nombre de diffraction (entier) [36].

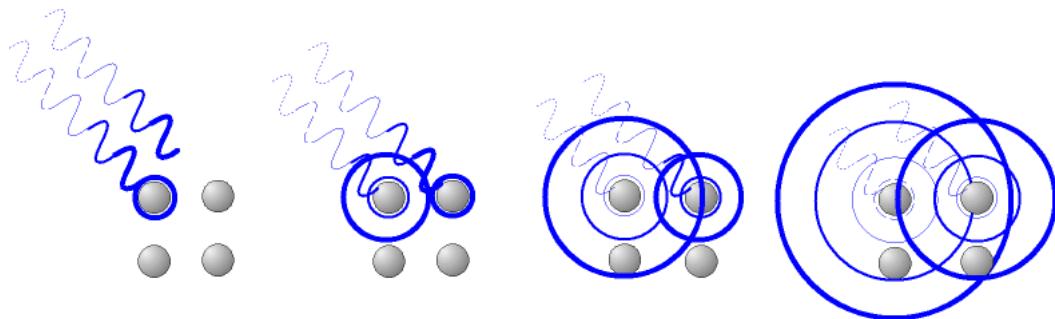


FIGURE 13 – Diffusion des rayons X

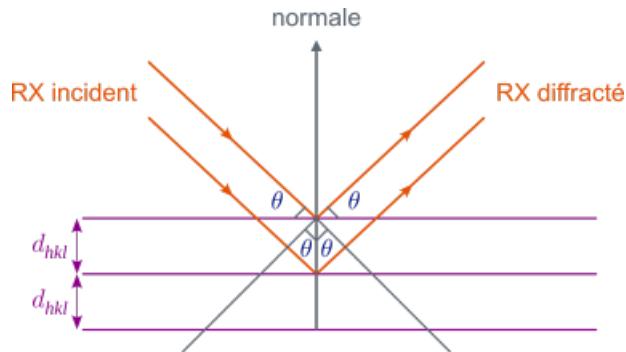


FIGURE 14 – Illustration géométrique de la loi de Bragg

Le phénomène de diffraction n'a donc lieu que dans certaines directions préférentielles qui dépendent de l'angle  $\theta$ . Des plans cristallins bien particuliers donnent lieu à la diffraction et sont désignés par les indices de Miller (hkl). Il est à noter que la distance entre les plans interréticulaires  $d$  peut être déterminée, la longueur d'onde de la source étant connue.

L'instrument utilisé dans le présent travail est constitué d'un élément permettant la mesure de l'angle (goniomètre), d'une source de rayons X ( $\lambda=1.74$  nm car la source de rayons X est du Cobalt) et d'un détecteur de rayonnement. Ce dernier permet d'enregistrer les spectres des échantillons soumis à l'analyse. La source de rayons X reste fixe. Le détecteur décrit une trajectoire le long d'un cercle de focalisation pendant que l'échantillon effectue une rotation à une vitesse angulaire déterminée. Dans le cadre de cette étude, des pièces en acier sont analysées. L'une des faces borurées de cette pièce reçoit des rayons X et le détecteur enregistre, sous forme de spectre, les phases en présence et leur proportion.

### 3.2 Microscopie optique & électronique à balayage

La microscopie électronique a été inventée dans le courant des années 1930 [37]. Elle résulte de la nécessité d'avoir une meilleure résolution qu'en microscopie optique. La résolution d'un microscope optique dépend de la longueur d'onde du faisceau de lumière utilisé, cette longueur d'onde variant entre 400 et 700nm [38] et présentant donc des limitations. La résolution est définie comme étant la distance minimale entre deux points pouvant être perçue et est gouvernée par la relation suivante :

$$d = \frac{\lambda}{2nsin\alpha} \quad (50)$$

où  $d$  est la résolution maximale,  $\lambda$  la longueur d'onde des photons,  $n$  l'indice de réfraction et  $\alpha$  le demi-angle maximal du cône de lumière qui entre dans la lentille.

L'intérêt de la microscopie électronique est l'utilisation d'électrons en remplacement des photons. En effet, comme décrit par la physique quantique, le comportement des électrons est aussi bien corpusculaire qu'ondulatoire, ce que résume la relation de De Broglie :

---


$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{m_0 v} = \frac{h}{2m_0 v e U} \quad (51)$$

Où  $h$  est la constante de Planck ( $6.626 \cdot 10^{-34}$  m<sup>2</sup>·kg· s<sup>-1</sup>),  $p$  la quantité de mouvement (kg·m·s<sup>-1</sup>),  $e$ , la charge et  $U$  la tension (V). Les électrons sont accélérés par un potentiel électrique, donc  $v = \frac{2eU}{m_0}$ . La grande vitesse des électrons implique de considérer les effets relativistes, l'équation (51) devient :

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_0 v e U}} \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{eU}{2m_0 c^2}}} \quad (52)$$

La longueur d'onde des électrons est donc plus courte que celle des photons ce qui résulte en une résolution plus importante.

La microscopie électronique à balayage (MEB) consiste à envoyer un faisceau d'électrons sur l'échantillon à analyser. Pour ce faire, un canon à électrons produit ce faisceau d'électrons à l'entrée d'une colonne dans laquelle règne une pression de l'ordre de  $10^{-6}$  à  $10^{-10}$  mbar [39]. Ces électrons sont accélérés vers l'échantillon à travers plusieurs lentilles magnétiques qui servent à focaliser le faisceau d'électrons sur l'échantillon à analyser.

En fonction de la nature de l'interaction entre le faisceau d'électrons primaires et l'échantillon, différents types d'électrons peuvent être générés :

— Electrons secondaires

Ils sont le résultat de la transmission d'une partie de l'énergie des électrons primaires à des électrons étant peu liés au noyau. Ils possèdent une énergie aux alentours de 50 eV. Grâce à cette faible énergie, ce type d'électrons donne des informations sur la surface de l'échantillon analysé.

— Electrons rétrodiffusés

Ces derniers résultent de collisions élastiques avec le noyau des atomes lourds. Cela permet donc d'obtenir des informations sur la composition de l'échantillon.

— Electrons Auger

Lorsqu'un électron des couches internes est éjecté, un électron des couches supérieures vient combler le vide en occupant cette place vacante. Par conservation d'énergie, un photon est émis, c'est le phénomène classique de relaxation. Il peut arriver que ce photon soit remplacé par un électron, appelé électron Auger.

Pour finir, quand l'énergie du faisceau d'électrons primaires est assez importante, un électron des couches internes peut être éjecté. La relaxation d'un électron des couches supérieures s'accompagne, par conservation de l'énergie, de l'émission d'un photon X. La Figure 15 illustre les phénomènes venant d'être évoqués.

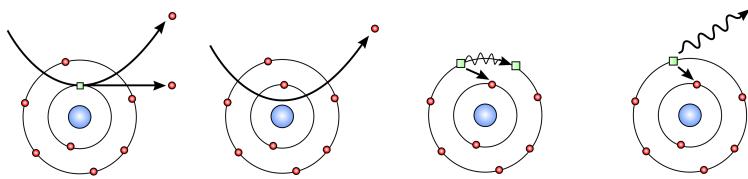


FIGURE 15 – Types d'électrons exploités pour une analyse MEB

La Table 2 compare la microscopie optique à l'électronique.

TABLE 2 – Comparaison des caractéristiques des microscopes optique et électronique

Microscope optique	Microscope électronique
Faisceau de photons	Faisceau d'électrons
Lentilles optiques	Lentilles magnétiques
Résolution de 0.5 μm	Résolution de 0.2 nm

### 3.3 Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie

Cette technique peut être couplée à la microscopie électronique à balayage. Il s'agit d'envoyer un faisceau d'électrons sur l'échantillon à analyser. Comme expliqué ci-dessus, si l'énergie du faisceau incident est assez importante, un électron des couches internes peut être éjecté. L'électron d'une couche supérieure vient combler le vide électronique causé par le faisceau incident. Ce phénomène s'accompagne de l'émission d'un photon X. Les rayons X sont ensuite convertis en signaux électriques chacun correspondant à un élément en particulier. Cela permet donc de mener une analyse qualitative de l'échantillon analysé. La Figure 16 illustre le phénomène :

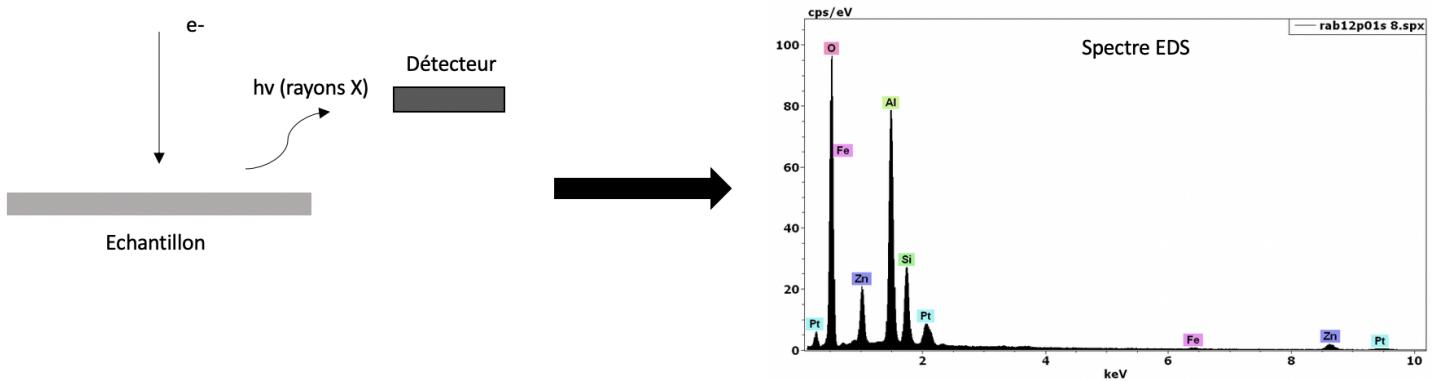


FIGURE 16 – Crédit à la création d'un spectre EDS

---

## 4 Protocole expérimental

Préalablement au traitement thermique permettant la boruration, les pièces en acier subissent un dégraissage électrolytique. Les pièces d'acier 316L, préalablement découpées (2cmx2cmx5cm), sont placées dans un contenant en acier inoxydable où se trouve la poudre contenant le bore. L'acier est placé au milieu de la poudre et cette dernière est tassée par une plaque afin de maximiser ses contacts avec l'acier. Avant de placer le contenant dans le four, de l'argon est injecté à son sommet afin de le substituer à l'oxygène de l'air et donc minimiser le risque de réaction d'oxydation au niveau du substrat. La Figure 17 illustre le procédé.

TABLE 3 – Composition de l'acier 316L en pourcentage en poids

Acier	C	S	P	Si	Mn	Ni	Cr	Fe	Mo
316L	0.03	0.001	0.021	0.44	1.84	12.3	17.54	65.36	2.470

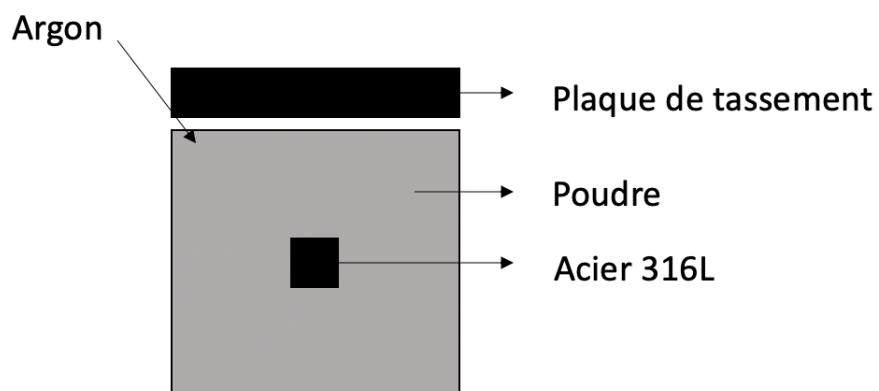


FIGURE 17 – Illustration du procédé de boruration par "pack cementation"

Afin de pouvoir étudier la cinétique de formation de la couche de  $\text{Fe}_2\text{B}$ , la constitution d'une banque de données est nécessaire. Différentes températures et différents temps de boruration sont testés. La Table 4 reprend ces données. Cela permet de constater l'évolution des paramètres de la couche de borure formée à la surface de l'acier : nature des phases, proportions de celles-ci dans les couches formées, épaisseur de la couche, morphologie, etc., en fonction de deux paramètres importants que sont le temps et la température de traitement.

---

TABLE 4 – Températures et temps de boruration

Essai	Température (°C)	Temps (h)
1	800	2,5,8
2	850	2,5,8
3	900	2,5,8
4	950	2,5,8
5	1000	2,5,8

Concernant la poudre utilisée, sa composition exacte n'est pas connue. Toutefois, ce type de poudre (DURBORID) est généralement commercialisé avec 90% de SiC, 5% de B<sub>4</sub>C et 5% de KBF<sub>4</sub>. Le carbure de bore est la source principale de bore. Le carbure de silicium est un élément inerte de remplissage et le tétrafluoroborate de potassium est, quant à lui, un activateur se décomposant à une température minimum de 700 °C. Les équations chimiques ci-dessous illustrent les différents phénomènes intervenant dans la formation des couches de borures de fer. Comme dit précédemment, dans un premier temps, le KBF<sub>4</sub> se décompose sous l'effet de la température et active la boruration :



Le trifluorure de bore (BF<sub>3</sub>) généré durant la réaction va réagir avec le fer de l'acier pour former les couches de borures de fer :



La source de bore (B<sub>4</sub>C) réagit avec le fluor gazeux produit durant les réactions (54) à (56) pour former du BF<sub>3</sub> qui réagira de nouveau avec le fer pour former les couches de borures de fer, selon les équations (54) à (56).

## 5 Résultats

### 5.1 Analyses DRX

Le spectre de référence de l'acier 316L est présenté à la Figure 18. Les pics situés à  $2\theta=52^\circ$ ,  $2\theta=69^\circ$  et  $2\theta=89^\circ$  soulignent la présence de la phase gamma du fer. Après le traitement de boruration effectué pendant 2 h, 5 h ou 8 h à 800 °C, les résultats DRX sont les suivants (Figure 19) :

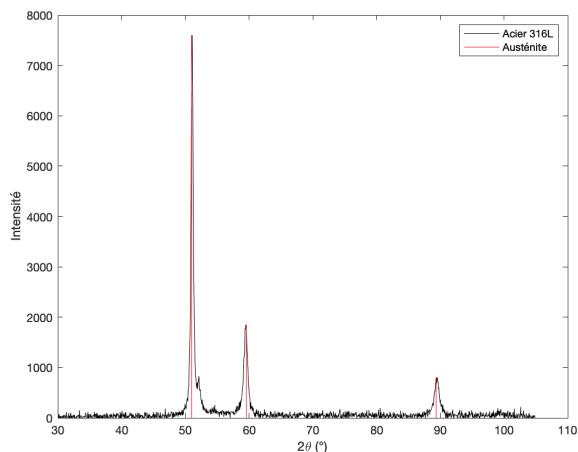


FIGURE 18 – Spectre DRX de référence de l'acier 316L

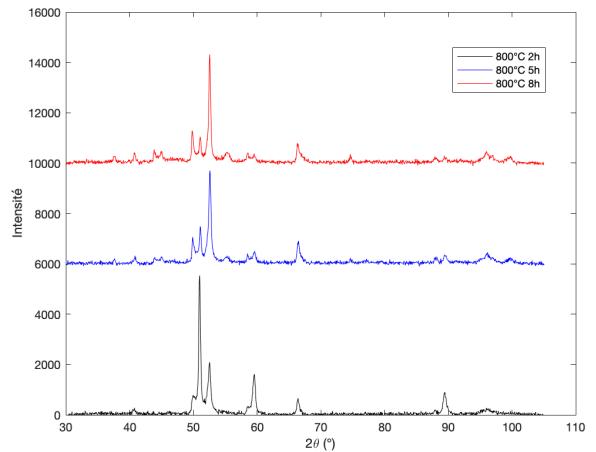


FIGURE 19 – Spectre DRX de l'acier 316L, 800°C, temps variable de boruration

Les pics caractéristiques de la phase  $\text{Fe}_2\text{B}$  sont situés aux angles  $2\theta$  suivants :  $49.8^\circ$ ,  $52.7^\circ$ ,  $66.4^\circ$  et  $96.06^\circ$ . Ils apparaissent avec une faible intensité après un traitement à 800 °C pendant 2 h. L'intensité de ces pics augmente avec le temps de traitement (5 h et 8 h) (Figure 19). Le même type de spectres est présenté aux Figures 20 et 21, pour une température de 900 °C et 1000 °C :

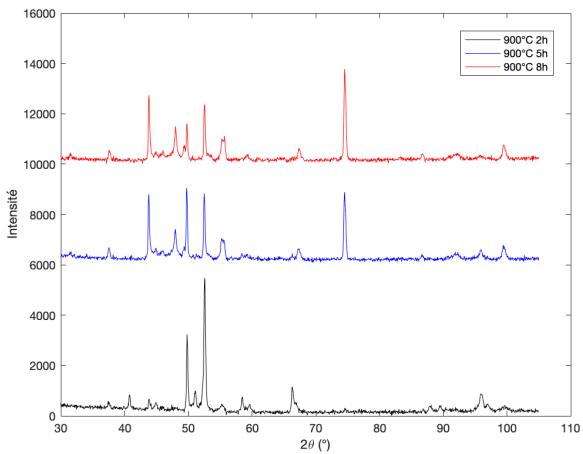


FIGURE 20 – Spectre DRX de l'acier 316L, 900°C, temps variable de boruration

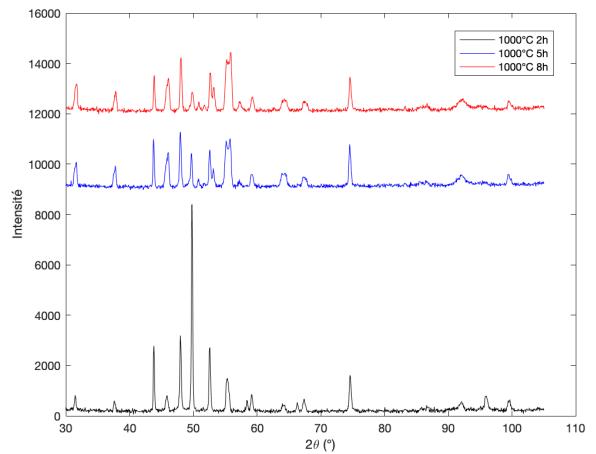


FIGURE 21 – Spectre DRX de l'acier 316L, 1000°C, temps variable de boruration

Dans les Figures 20 et 21, on observe qu'à partir de 900 °C, et pour un temps de traitement égal à 5 h la phase FeB est présente. Comme mentionné dans l'introduction, celle-ci n'est pas désirable en raison de la perturbation des propriétés mécaniques intéressantes dues à la boruration. L'intégration des pics grâce au logiciel Matlab permet d'avoir une idée de l'évolution de la proportion de la phase  $\text{Fe}_2\text{B}$  en fonction de la température et du temps, comme montré à la Figure 22.

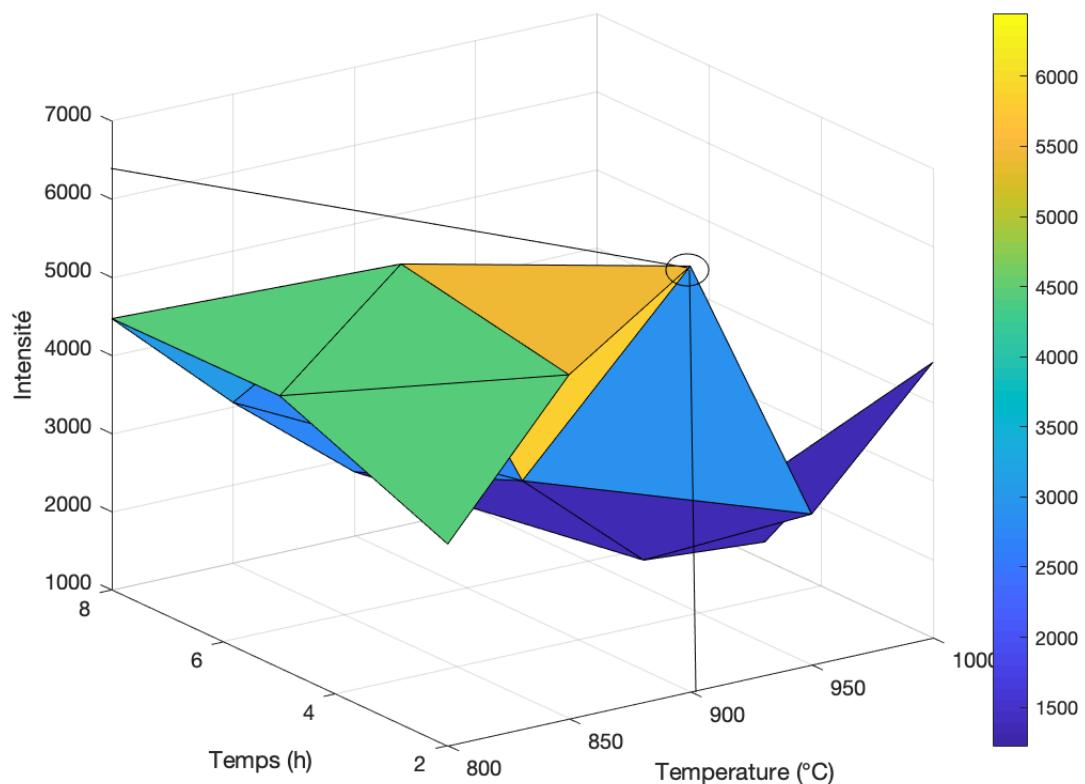


FIGURE 22 – Evolution de la proportion de la couche de  $\text{Fe}_2\text{B}$  en fonction du temps et de la température

La proportion la plus importante de la phase  $\text{Fe}_2\text{B}$  correspond au maximum du graphique présenté à la figure 22, c'est-à-dire pour une température de 900  $^{\circ}\text{C}$  et une durée de traitement de 2 h.

## 5.2 Corrosion

Dans l'article proposé par Kayali *et al.* [40] l'acier 316L est analysé du point de vue de sa résistance à la corrosion dans différentes conditions (HCl 1 mol/L et NaCl 0.154 mol/L) La composition de cet acier est la suivante (Table 6.1) :

TABLE 5 – Composition de l'acier 316L en pourcentage en poids

Acier	C	S	P	Si	Mn	Ni	Cr	Fe	Mo
316L	0.03	0.001	0.021	0.44	1.84	12.3	17.54	65.36	2.470

Dans cet article, les températures du traitement de boruration sont égales à 800 °C ou 900 °C, tandis que les temps de traitement varie entre 2 h et 6 h (Figure 7). Dans ce travail, les conditions opératoires décrites dans l'article de Kayali *et al.* [40] sont reprises pour les tests de corrosion sur les échantillons préparés au paragraphe 5. Les résultats liés aux tests de corrosion dans HCl 1 mol/L seront d'abord discutés. Ensuite, viendront les résultats des tests de corrosion dans le chlorure de sodium. Les courbes de polarisation sont obtenues grâce à un montage classique constitué d'une électrode de référence au calomel, d'une contre-électrode en platine et de l'acier à analyser, qui est donc l'électrode de travail.

### 5.2.1 HCl 1 mol/L

Les courbes de polarisation suivantes ont été obtenues (Figures 23) :

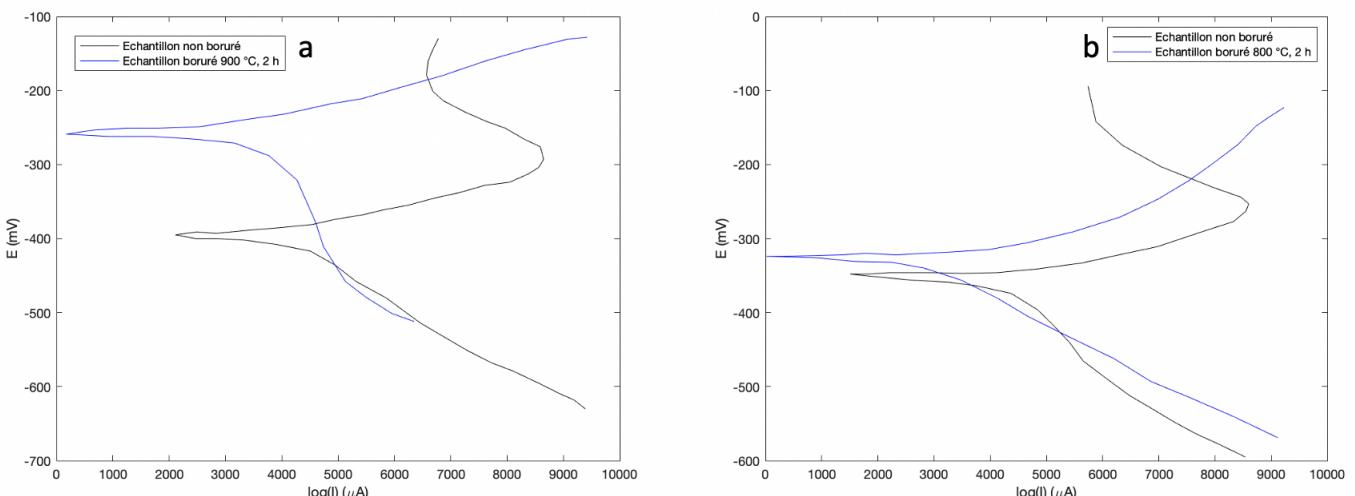


FIGURE 23 – Courbes de polarisation après 1 h d'immersion en (a) et 168 h d'immersion en (b) dans l'acide chlorhydrique 1M [40] (Courbes de polarisation provenant de l'article présentées à l'Annexe 3)

La Figure 7 reprend les données tirées des deux courbes ci-dessus.

TABLE 6 – Paramètres de corrosion obtenus dans HCl 1 mol/L après 1 h ou 168 h d’immersion [40]

Conditions	$1 \text{ mol dm}^{-3}$ HCl	$\beta_a (\times 10^{-3})$ V	$\beta_c (\times 10^{-3})$ V	$E_{\text{corr.}}$ (mV)	$i_{\text{corr}}$ [ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ]	$R_p$ (k $\Omega$ )	$V_{\text{corr}}$ (mm/an)
1 h							
Echantillons borurés	900°C 2 h	61.100	117.100	-303	6.209	0.810	0.0508
	800°C 6 h	61.280	223.800	-271	13.565	0.431	0.1524
	800°C 2 h	47.767	259.300	-251	15.314	0.242	0.1810
	900°C 6 h	45.575	215.430	-244	15.564	0.203	0.1780
Non borurés		48.450	119.375	-404	31.413	0.131	0.3670
168 h							
Echantillons borurés	800°C 2 h	39.300	84.550	-327	7.615	0.254	0.0339
	900°C 6 h	49.300	167.250	-348	8.838	0.235	0.1031
	800°C 6 h	51.050	406.400	-357	19.678	0.229	0.2290
	900°C 2 h	68.166	$1 \times 10^{18}$	-320	32.240	0.246	0.3756
Non borurés		53.625	280.575	-356	40.147	0.116	0.4587

L’augmentation des valeurs de potentiel de corrosion concernant les aciers borurés prouve que la couche de borures formée à la surface de l’acier protège celui-ci contre la corrosion. En analysant les données présentées à la Table 6, la pièce d’acier plongée dans une solution d’acide chlorhydrique durant une heure et ayant fait l’objet d’une boruration à 900 °C pour 2 h présente la vitesse de corrosion la plus basse. Dans le cas où la pièce d’acier est immergée durant 168 h dans le HCl, c’est le traitement à 800 °C et 2 h qui montre la vitesse de corrosion la plus faible. Les ions chlorures pénètrent dans la couche de borures et permettent à l’oxygène dissout dans l’eau de réagir avec le chrome et le molybdène se trouvant dans la couche de borures afin de former une couche protectrice. Plus le temps passé dans la solution de HCl est important plus cette couche protectrice augmente permettant ainsi une meilleure résistance à la corrosion.

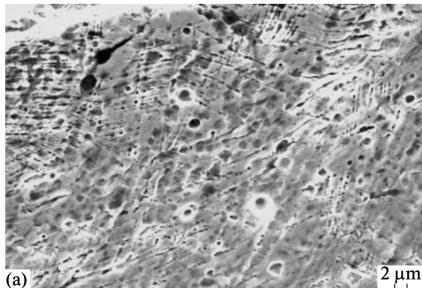


FIGURE 24 – Acier non boruré après 168 h d’immersion dans HCl 1 mol/L [40]

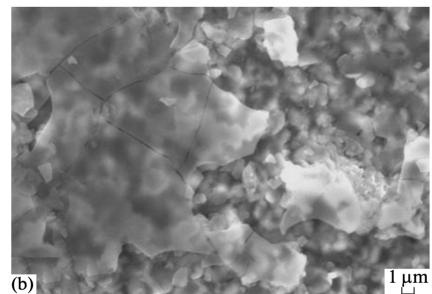


FIGURE 25 – Acier boruré à 900 °C pendant 6 h, après 1 h d’immersion dans HCl 1 mol/L [40]

### 5.2.2 NaCl 0.154 mol/L

Voici les courbes obtenues pour les différents échantillons après immersion pendant 1 h et pendant 168 h dans le chlorure de sodium (Figure 26) :

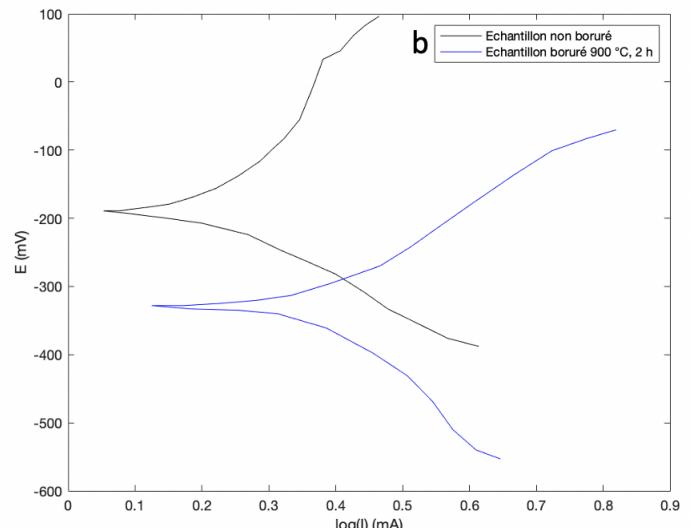
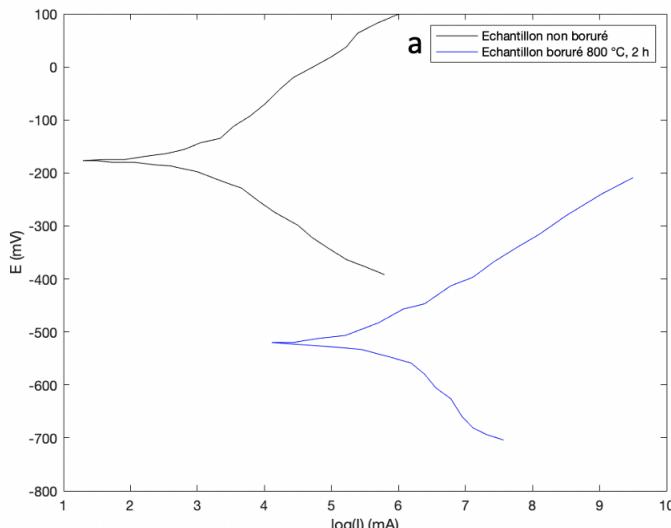


FIGURE 26 – Courbes de polarisation des échantillons après 1 h d’immersion (a) et après 168 h d’immersion dans NaCl 0.154 mol/L [40] (Courbes de polarisation provenant de l’article présentées à l’Annexe 3)

TABLE 7 – Paramètres de corrosion obtenus dans NaCl 0.154 mol/L après 1 h ou 168 h d’immersion [40]

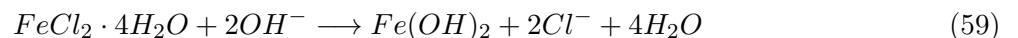
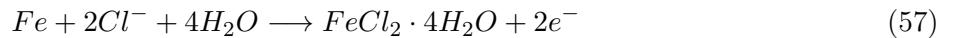
Conditions	NaCl 0.154 M	$\beta_a (\times 10^{-3})$ V	$\beta_c (\times 10^{-3})$ V	$E_{corr}$ (mV)	$i_{corr}$ [ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ]	R <sub>p</sub> (k $\Omega$ )	V <sub>corr</sub> (mm/an)
1 h							
Non borurés		455.485	133.225	-204	0.161	136.950	0.0018
Echantillons borurés	800°C 2 h	256.933	136.467	-517	8.801	2.146	0.1023
	800°C 6 h	60.100	90.800	-592	14.052	2.051	0.1717
	900°C 2 h	$1 \times 10^{18}$	259.167	-586	33.500	2.048	0.3901
	900°C 6 h	368.500	$1 \times 10^{18}$	-598	38.296	1.242	0.4439
168 h							
Non borurés		500.250	125.500	-186	0.131	161.600	0.0014
Echantillons borurés	900°C 2 h	202.800	199.150	-357	0.717	33.648	0.0083
	800°C 2 h	198.525	291.100	-345	1.362	25.473	0.0158
	900°C 6 h	170.500	241.175	-374	1.879	14.123	0.0218
	800°C 6 h	153.950	371.550	-370	3.046	8.656	0.0354

A la Figure 26, les potentiels des aciers borurés sont déplacés vers des valeurs plus négatives que l’acier non boruré. De plus, une augmentation de la vitesse de corrosion de ces derniers est observée (Table 7). Cela traduit une résistance à la corrosion plus faible. En fonction de la température et du temps de traitement, différents phénomènes peuvent survenir [41] :

1. Formation d’une bicouche de FeB et Fe<sub>2</sub>B
2. Variation de la porosité
3. Formation de microfissures

Comme expliqué précédemment, la formation d’une bicouche (FeB et Fe<sub>2</sub>B) possédant des coefficients de dilatation thermique mène à la formation de contraintes de compression conduisant à la création de fissures. Ce type de défaut permet aux ions chlorures de pénétrer à travers la couche de borures formées migrant ainsi jusqu’à la surface de l’acier [42].

Les ions chlorures diffusent à travers les fissures des couches de borures formées à la surface de l’acier et forment des ions ferreux. Ces derniers réagissent avec les ions hydroxydes pour former des hydroxydes de fer. Les équations suivantes résument le phénomène [43] :





De plus, une analyse spectroscopique de rayons X à dispersion d'énergie (EDS) permet de comprendre les différences de résistance à la corrosion entre la solution de HCl et de NaCl. D'une part, concernant les aciers immersés dans le HCl, les analyses EDS soulignent la présence de Molybdène là où il n'est pas détecté dans le cas de l'immersion des aciers dans le NaCl. Le molybdène permet donc d'accroître la résistance à la corrosion en formant une couche protectrice d'oxydes en surface de l'acier. D'autre part, une analyse quantitative (Table 8) des éléments présents dans les aciers borurés met en exergue la diminution de la quantité de chrome et l'augmentation de la quantité de nickel suivant l'immersion de l'acier durant 168 h dans NaCl. C'est le résultat d'une corrosion galvanique entre le fer et le nickel.

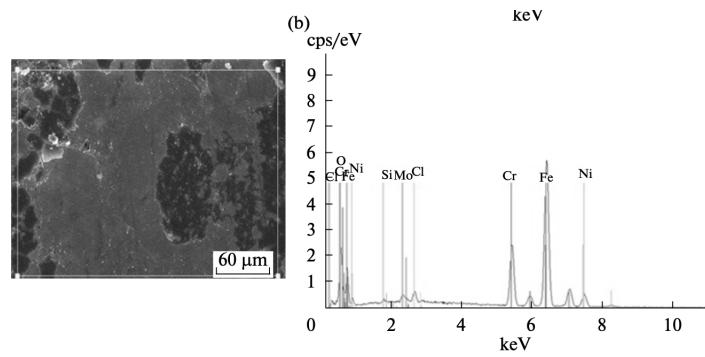


FIGURE 27 – Acier non boruré, après 168 h d'immersion dans HCl [40]

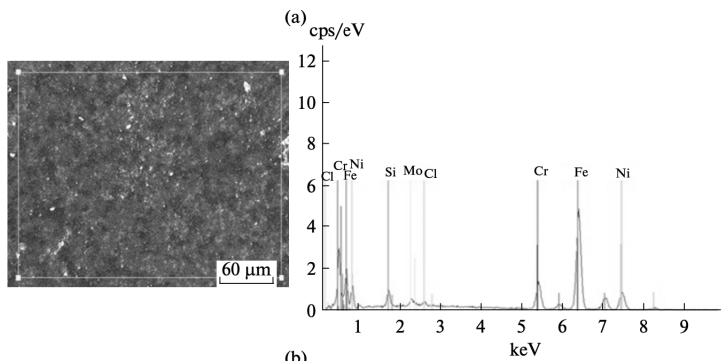


FIGURE 28 – Acier boruré (800 °C, 2 h), après 168 h d'immersion dans HCl [40]

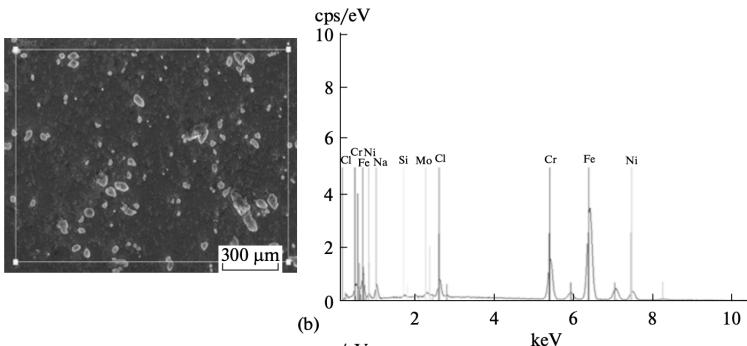


FIGURE 29 – Acier non boruré, après 168 h d'immersion dans NaCl [40]

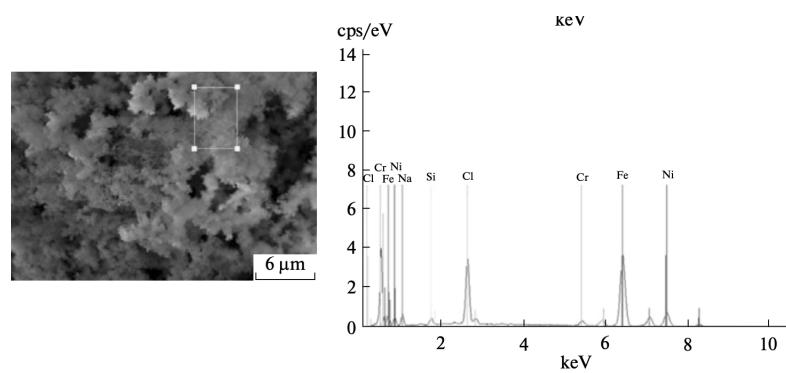


FIGURE 30 – Acier boruré (800 °C, 6 h), après 168 h d'immersion dans NaCl [40]

---

TABLE 8 – Analyse quantitative EDS (% atomique) [40]

Conditions de boruration	Solution	Fe	Cr	Ni	Na	Cl	O	Si	Mo
Non boruré	/	70.8	17.8	10.3	/	/	/	/	2.1
Non boruré	168 h, HCl	60.3	15.1	8.4	/	1.3	13	0.2	1.8
Non boruré	168 h, NaCl	62.9	16.3	9.1	6.7	2.9	/	0.3	1.9
Boruré 800 °C, 2 h	168 h, HCl	66.7	10.3	17.5	/	0.7	/	2.7	2.1
Boruré 800 °C, 6 h	168 h, NaCl	54.6	4.5	15.9	7.5	16.4	/	1.2	/

## 5.3 Propriétés mécaniques

Une étude de la littérature permet de mettre en avant les conséquences du traitement de boruration sur la dureté, le module de Young et l'usure par abrasion [44] [45] [46] [47] [48].

### 5.3.1 Dureté et module d'élasticité

Ozdemir *et al.* [9] ont étudié la dureté de l'acier après boruration. Les aciers ont été traités à une température de 875 °C pendant 8 h. Les Figures 31 et 32 montrent des images MEB des échantillons après boruration pendant 8 h à 875 °C et après les tests de dureté. La Figure 33 met en évidence la variation de la dureté en fonction de l'épaisseur de la pièce.

Comme souligné dans l'article [9], la dureté diminue avec la profondeur de pénétration de l'indenteur dans l'acier. En effet, comme il est possible de le voir sur les Figures 31 et 32 en fonction de la distance par rapport à la surface de l'acier boruré, les différentes couches sont atteintes par l'indenteur. En 1, il s'agit de la couche de borures : FeB et Fe<sub>2</sub>B dont les duretés sont de 19 à 21 GPa et 17 à 20 GPa respectivement. En 2 la zone de diffusion (dureté qui varie) et en 3 le substrat, qui est le 316L et dont la dureté est de 180 HV. La dureté diminue donc en fonction de la distance considérée par rapport à la surface (Figure 33).

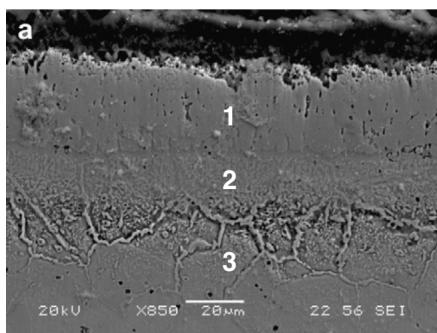


FIGURE 31 – Coupe au microscope électro-nique à balayage de l'acier boruré [9]

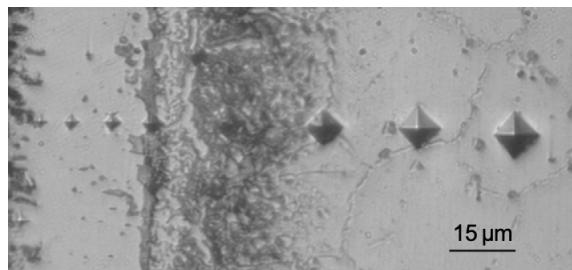


FIGURE 32 – Trace de l'indenteur [9]

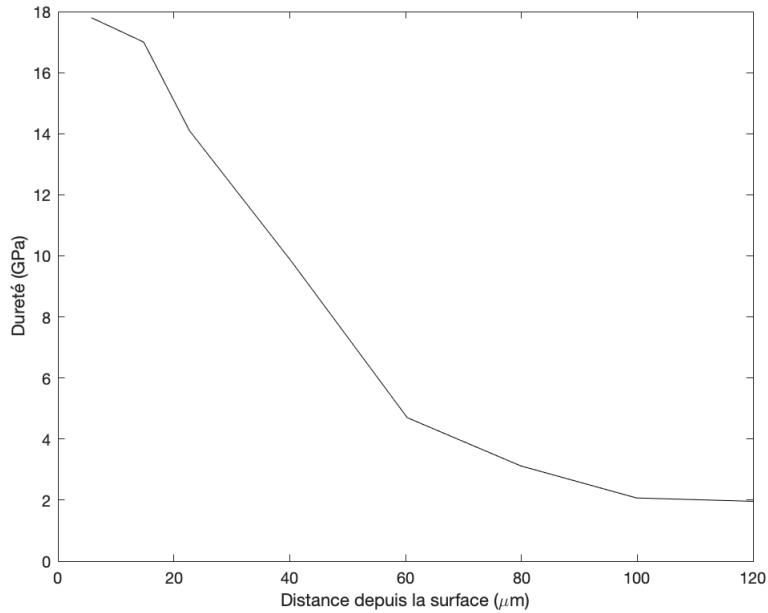


FIGURE 33 – Mesure de la dureté en fonction de la distance par rapport à la surface [9]

Le travail proposé par Hernández-Sánchez *et al.* [49] permet de déterminer la dureté et le module de Young du matériau grâce à la méthode d’Oliver et Pharr en utilisant un indenteur de Berkovich. La boruration est effectuée à une température de 950 °C pendant 6 h.

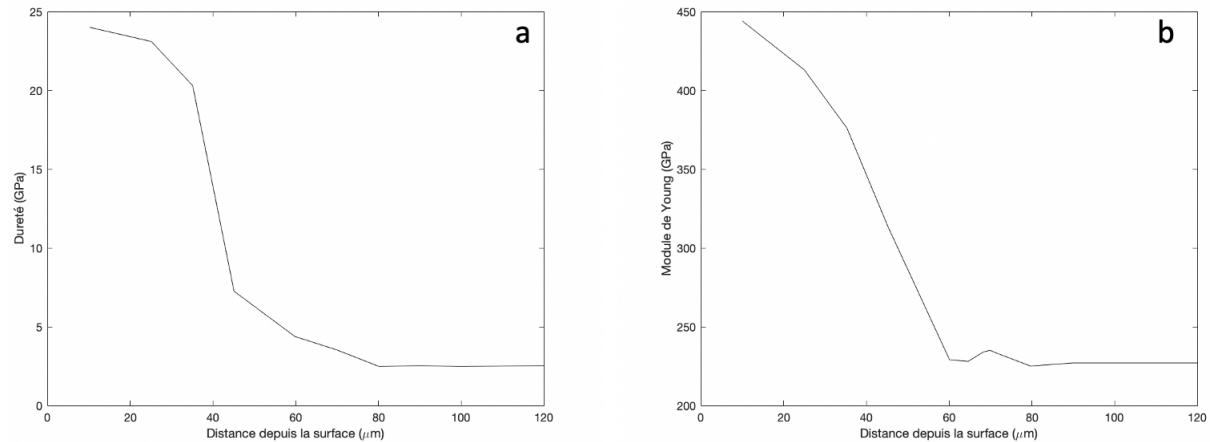


FIGURE 34 – Dureté de Berkovich en (a) et module d’élasticité du matériau en (b) [49]

---

Le traitement de boruration permet d'atteindre une dureté presque 10 fois supérieure à l'acier non traité. Le module d'élasticité vient corroborer les résultats concernant la dureté. En effet, plus les couches inférieures sont considérées, plus le module de Young décroît (Figure 34).

La dureté évolue en fonction des conditions de boruration. En effet, plus le temps de traitement et la température augmentent, plus la dureté augmente. Hernández-Sánchez *et al.* [49] proposent une comparaison de l'évolution de la dureté en fonction des conditions opératoires (Table 9).

TABLE 9 – Conditions opératoires [49]

Numéro échantillon	Température (°C)	Temps (h)
1	850	2
2	850	4
3	850	6
4	900	2
5	900	4
6	900	6
7	950	2
8	950	4
9	950	6

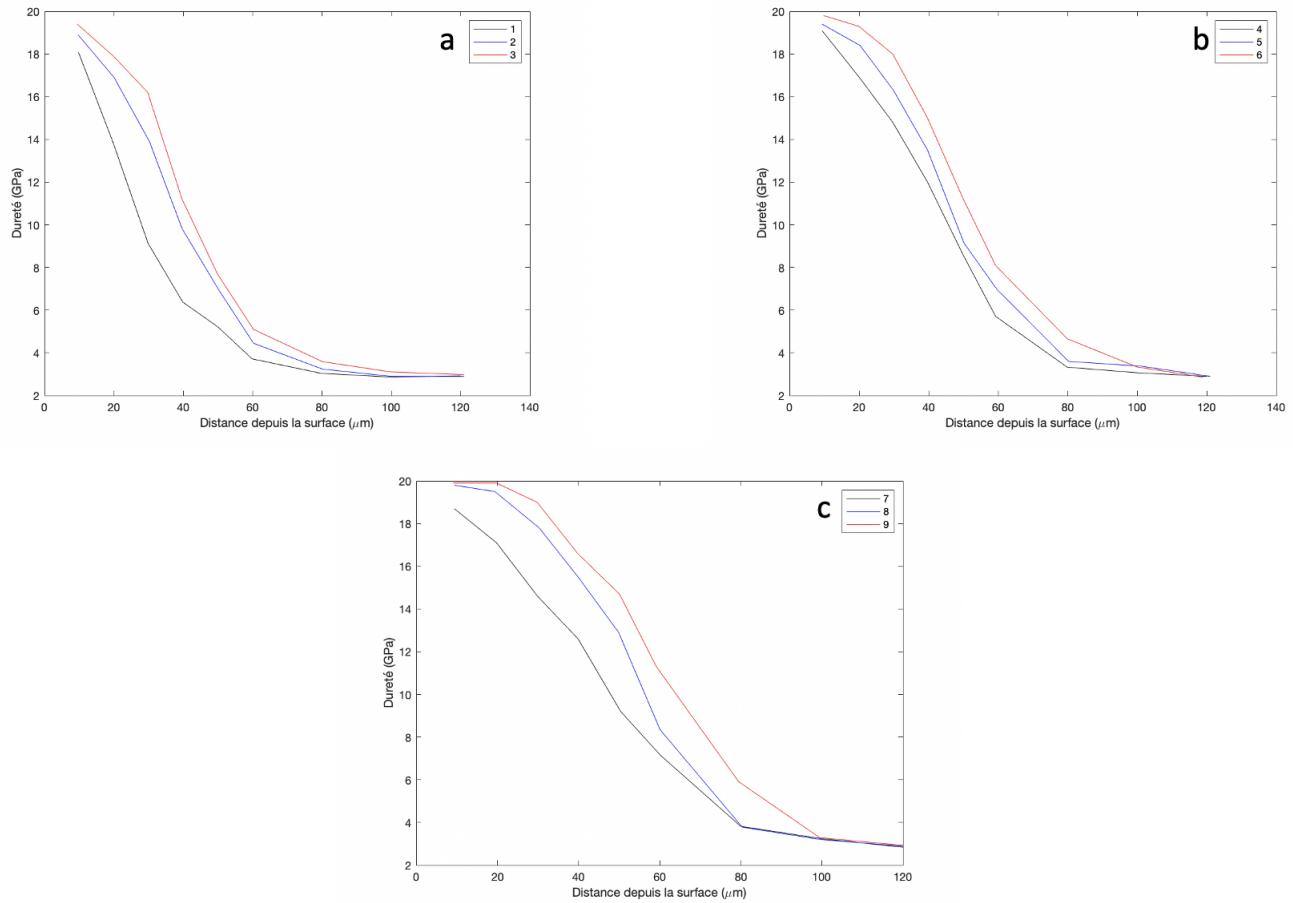


FIGURE 35 – Evolution de la dureté des aciers en fonction de la distance par rapport à la surface à 850 °C (a) ; à 900 °C (b) ; et à 950 °C (c) [49]

L'évolution de la dureté est imputée à deux phénomènes :

1. Accroissement de la quantité d'atomes de bore dans les phases formées, ce qui a pour effet d'augmenter le caractère compact des couches supérieures en les saturant en bore.
2. Augmentation de la concentration de bore qui favorise la formation de couche plus importante de borure de fer.

De plus, concernant la boruration réalisée à 950 °C durant 6 h, la proportion de phase FeB et l'apparition d'espèces telles que le CrB ou le Cr<sub>2</sub>B (Figure 36) sont des arguments allant dans le sens de l'augmentation de la dureté.

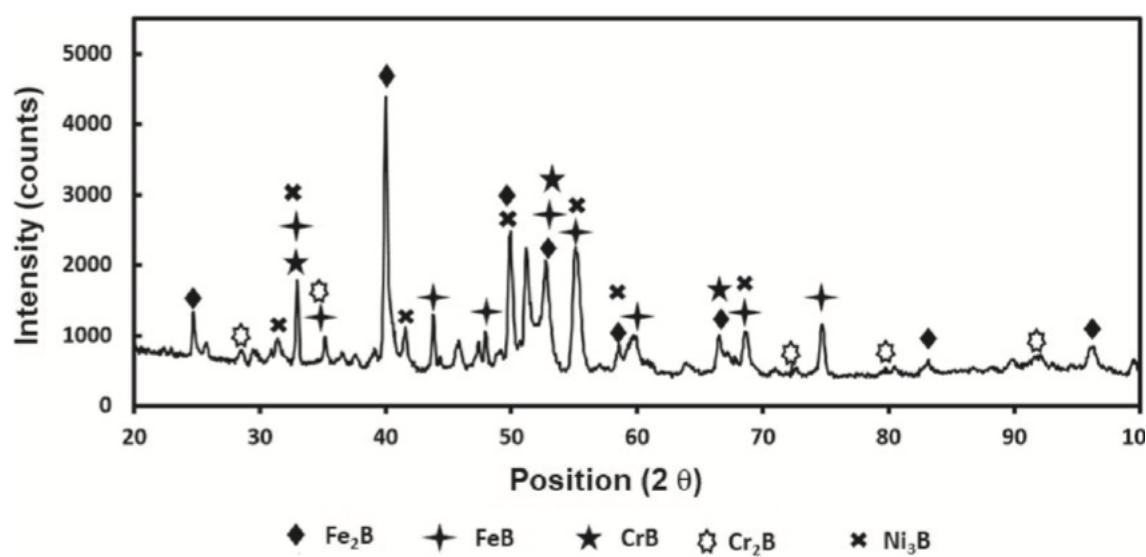


FIGURE 36 – Spectre DRX de l'échantillon 9 [49]

### 5.3.2 Résistance à l'usure

Hernandez *et al.* [49] ont étudié la résistance à l'usure à partir des mêmes échantillons présentés à la Table 9. Les résultats obtenus sont les suivants :

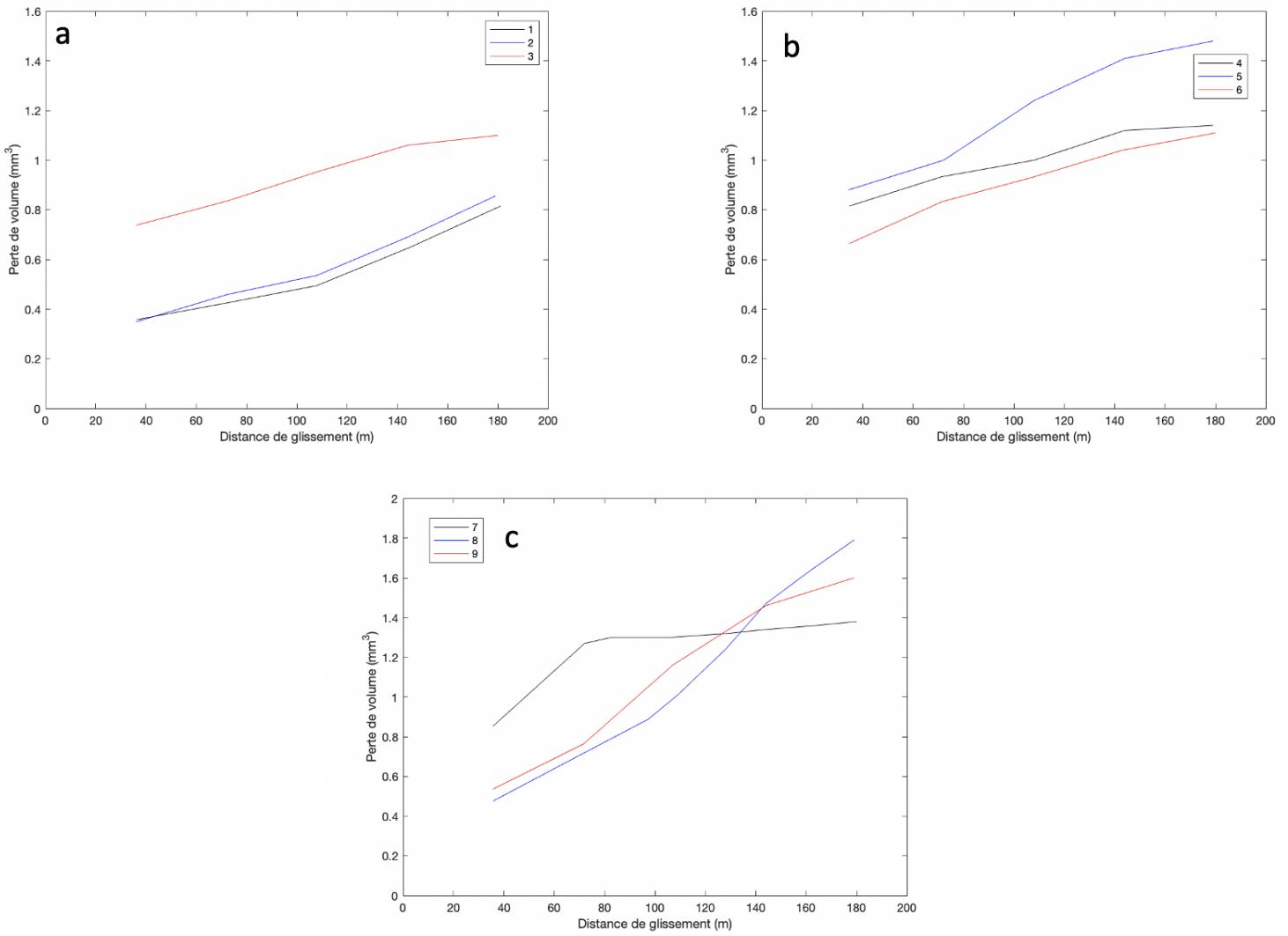


FIGURE 37 – Perte de volume en fonction de la distance de glissement pour les échantillons 1, 2 et 3 en (a) et 4, 5, 6 en (b) et 7, 8, 9 en (c) [49]

Comme il est possible de le constater à la Figure 37, parmi les échantillons borurés à 850 °C, le 3ème, c'est-à-dire celui ayant subi un traitement de 6 h, montre la moins bonne résistance à l'usure. Comme le montrent les images MEB (Figure 38), lors du traitement de boruration pendant 2 h et 4 h, seule la phase Fe<sub>2</sub>B est formée. Si le traitement de boruration est plus long (6 h), la phase FeB est

produite. Comme expliqué dans l'introduction, la phase Fe<sub>2</sub>B a une dureté moins importante que celle de FeB, ce qui peut donc expliquer une résistance à l'usure d'abrasion plus prononcée.

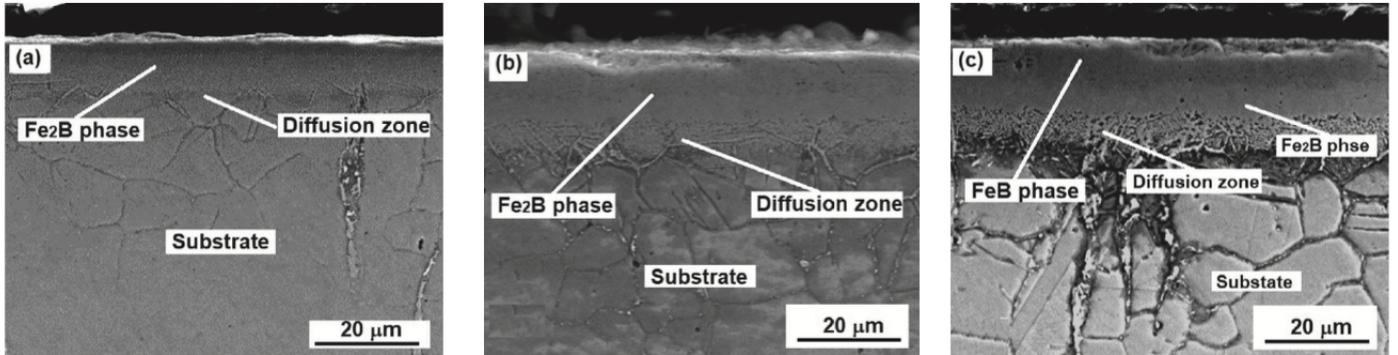


FIGURE 38 – Images MEB des échantillons ayant été traités à 850 °C pendant 2 h (a), 4 h (b) et 6 h (c) [49]

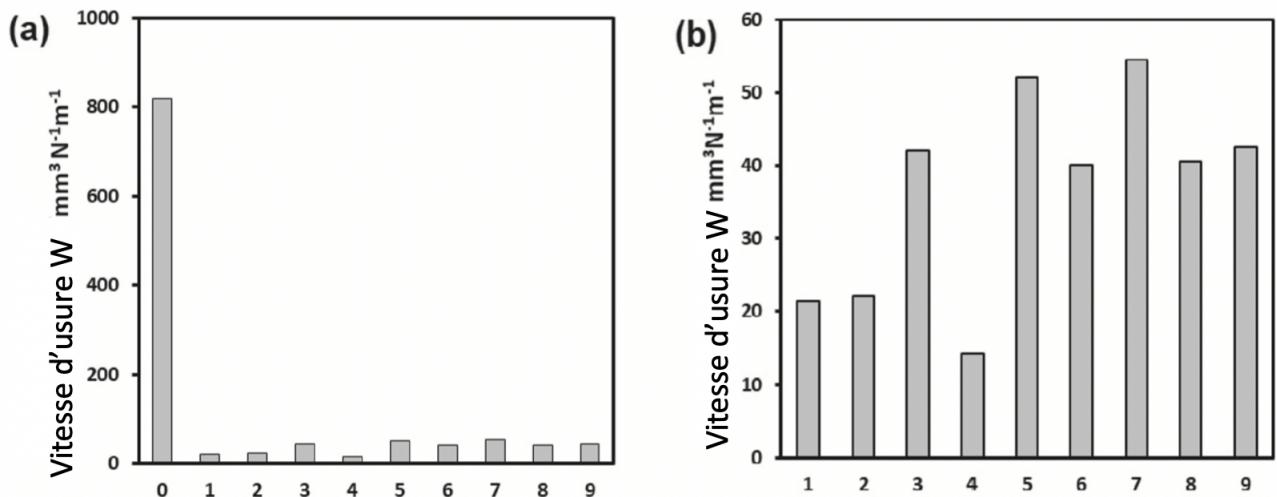


FIGURE 39 – Tests d'usure d'abrasion. Acier non boruré en 0 sur la figure (a) [49]

Grâce à l'équation (49), il est possible de calculer la vitesse d'usure des différents échantillons pour une distance de glissement de 71.8 m et une force appliquée de 130 N (Figure 39). L'échantillon non boruré (0) présente une vitesse d'usure de  $800 \cdot 10^{-5} \text{ mm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1}$ . Le traitement de boruration permet de réduire cette vitesse à  $15 \cdot 10^{-5} \text{ mm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1}$  (échantillon 4). En effet, il semble que l'épaisseur de la couche de Fe<sub>2</sub>B plus importante joue un rôle dans la résistance à l'usure [50]. Néanmoins, plus on

---

augmente la température et le temps de traitement, plus la phase de FeB est présente, ce qui entraîne une moins bonne résistance à l'usure à cause du caractère cassant de cette phase et donc une facilité à se fracturer, ce qui contribue à accélérer l'usure de l'acier (Figure 39). Une double couche amène donc une moins bonne résistance à l'usure.

Les mécanismes d'usure rencontrés dans le cadre de cet article [49] sont : l'usure par délaminaison (Figure 40 (b)), qui correspond à la désolidarisation des couches formées avec l'acier. L'usure par micro-coupures (comprenant les phénomènes de micro-fissuration, micro-fatigues et micro-plowing) est observée sur les différentes photographies de la Figure 40. Le phénomène de micro-plowing correspond à une déformation plastique du matériau sans perte de matière là où les micro-fissures amènent à une perte de matière du matériau considéré [51].

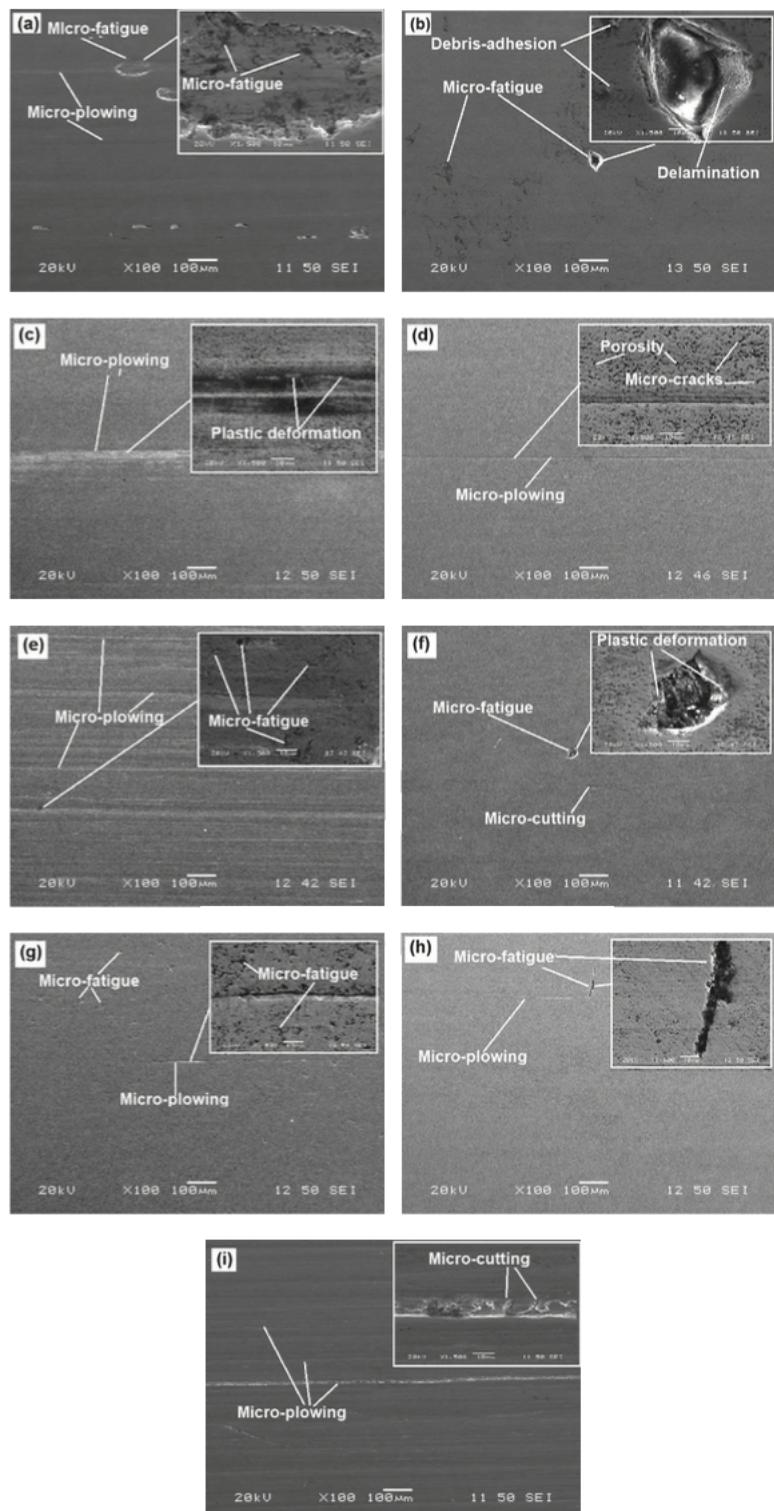


FIGURE 40 – Mécanismes à l'origine de l'usure du matériau [49]

---

## 6 Comparaison avec d'autres types d'acières

### 6.1 Dureté

Dans un article proposé par Campos *et al.* [17] plusieurs aciers sont analysés du point de vue de leur dureté : aciers AISI 1018, AISI 1045, AISI D2 et AISI 316. Ils ont tous été borurés à une température de 950 °C durant 6 h. Voici leur composition :

TABLE 10 – Composition des différents aciers en pourcentage en poids

Acier	C	Mn	P	S
AISI 1018	0.14 - 0.2	0.6 - 0.9	0.04	0.05

Acier	C	Mn	P	S
AISI 1045	0.42 - 0.5	0.6 - 0.9	0.04	0.05

Acier	C	Mn	Si	Co	Cr	Mo	V	P	Ni	Cu	S
AISI D2	1.4 - 1.6	0.6	0.6	1	11 - 13	0.7 - 1.2	1.1	0.03	0.3	0.25	0.03

Acier	C	S	P	Si	Mn	Ni	Cr	Fe	Mo
316	0.07	0.001	0.021	0.44	1.84	12.3	17.54	65.36	2.470

Les résultats de dureté sont présentés à la Figure 41 :

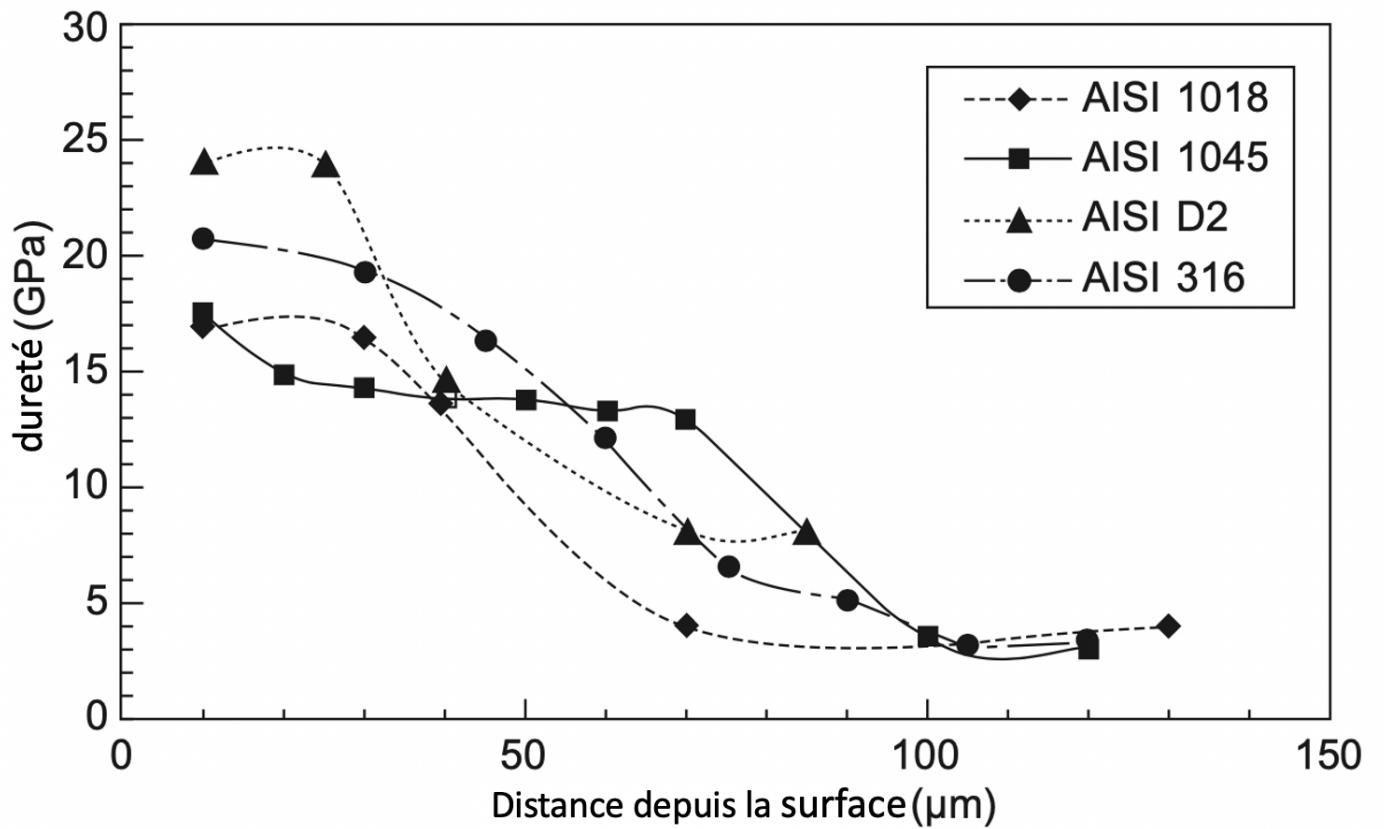


FIGURE 41 – Comparaison de l'évolution de la dureté en fonction de l'épaisseur pour différents aciers borurés [17]

Les éléments d'alliage influencent les propriétés mécaniques des couches de borures [44]. Il est possible de le constater sur la Figure 41. En effet, les aciers contenant plus de chrome, c'est-à-dire, les AISI D2 et 316, montrent une dureté plus importante que les deux autres aciers. Cela s'explique par la formation d'espèces comme le CrB ou le Cr<sub>2</sub>B qui accroissent la dureté. De plus, le silicium a un impact sur la dureté dans la zone de diffusion [17].

---

## 7 Conclusions

Ce travail aura permis de mettre en lumière l'efficacité de la boruration au regard de l'amélioration de certaines propriétés de l'acier à la suite de ce traitement. Les courbes potentiodynamiques, les tests de dureté Vickers, et les tests d'usure le mettent en avant.

Premièrement, il est possible de constater une meilleure résistance à la corrosion en milieu acide comme en atteste la résistance à la polarisation. Cette dernière passe de  $0.131 \text{ k}\Omega$  à  $0.810 \text{ k}\Omega$  pour les échantillons borurés après leur immersion pendant 1 h dans la solution de HCl 1 mol/L. Dans la solution de NaCl, la résistance à la corrosion n'est pas améliorée. Les ions chlorures attaquent l'acier et favorisent la formation de rouille. Les analyses EDS montrent la présence de molybdène dans le cas des échantillons immergés dans le HCl mais pas dans le NaCl, ce qui pourrait expliquer cette différence. De plus, la formation d'une bicouche (FeB et Fe<sub>2</sub>B) conduit à la formation de fissures augmentant la possibilité pour les ions chlorures d'entrer en contact avec la surface de l'acier, accélérant le phénomène de corrosion.

Concernant la dureté, la formation d'une bicouche avec, pour couche supérieure, du FeB montre des valeurs jusqu'à 24 GPa pour la couche de FeB, 20 GPa pour la couche de Fe<sub>2</sub>B contre 2.5 GPa pour l'acier non traité. Ces résultats sont corroborés par la mesure du module d'élasticité des aciers traités.

La résistance à l'usure présente également une amélioration. La vitesse d'usure a pu être diminuée jusqu'à 98%, passant de  $800 \cdot 10^{-5} \text{ mm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1}$  à  $15 \cdot 10^{-5} \text{ mm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1}$  pour l'échantillon présentant les meilleures caractéristiques. En effet, cet échantillon est constitué d'une épaisseur importante de Fe<sub>2</sub>B, phase plus élastique que le FeB, ce qui explique la diminution de la vitesse d'usure. Les phénomènes d'usure tels que la délamination, les micro-fissures, les déformations plastiques ont été mis en avant afin d'en expliquer les causes.

Le modèle cinétique, développé sur base des équations de Fick, n'a pas pu être vérifié. En effet, les échantillons devaient être passés en microscopie afin d'en déterminer leur épaisseur. Cela aurait permis de trouver le coefficient de diffusion du bore dans la phase Fe<sub>2</sub>B et de confirmer le modèle cinétique en prédisant l'épaisseur de la couche formée.

---

## 8 Perspectives

Le contexte particulier dans lequel a été réalisé ce travail n'a mené qu'à de partielles conclusions. En effet, aucune expérience n'a pu être réalisée en laboratoire, mise à part la constitution de la banque de données, c'est-à-dire les traitements thermiques à différentes températures pendant différents temps et les analyses DRX. Les expériences de résistance à l'usure, de résistance à la corrosion ainsi que les tests de dureté devraient être refaits en laboratoire avec les échantillons de départ. Il serait intéressant de mettre en avant les conséquences de l'état de la surface sur les tests d'usure et de corrosion en faisant varier la rugosité de cette surface par des polissages à différents niveaux. Pour finir et pour faire un lien entre tous ces tests, refaire des tests d'usure et de corrosion à la suite l'un de l'autre et ce, pour constater la diminution des propriétés de résistance après une exposition à un environnement corrosif ou un environnement agressif d'un point de vue mécanique.

Concernant la cinétique, les échantillons doivent être préparés afin de pouvoir être observés au microscope optique ou au microscope électronique à balayage pour en estimer l'épaisseur et ainsi pouvoir confirmer le modèle cinétique développé. En fonction des résultats obtenus, ce modèle cinétique peut être affiné en considérant d'autres hypothèses. D'autres paramètres tels que la rugosité peuvent être mesurés dans le but de comprendre le lien entre cette rugosité et la cinétique de formation des couches de borures de fer.

La technique de boruration par "pack cementation", peut être également affinée en utilisant d'autres poudres comme source de bore. Un travail sur la composition de la poudre peut permettre de mieux contrôler la formation des différentes phases notamment en favorisant la formation d'une couche unique de  $\text{Fe}_2\text{B}$ .

D'autres techniques peuvent être explorées. La technique de boruration par "pack cementation" présente des facilités de mise en œuvre. Néanmoins, elle est énergivore et demande du temps en fonction du type d'application que l'on souhaite développer. Dans l'introduction de ce travail, il est question d'une boruration grâce à des techniques électrochimiques. Dans l'idée d'un développement à plus grande échelle d'une technique de boruration, les techniques électrochimiques peuvent amener un gain de temps important. Etudier les propriétés des couches de borures obtenues par cette méthode serait intéressant à étudier.

Pour terminer, afin de souligner les avantages ou désavantages de l'utilisation de l'acier 316L pour certains types d'applications, une comparaison avec d'autres aciers serait intéressante à réaliser et ce, avec les mêmes conditions opératoires que celles employées dans ce travail pour la résistance à l'usure et la résistance à la corrosion. En effet, l'emploi des mêmes conditions permettra de mettre en avant des paramètres intrinsèques aux aciers considérés, comme cela a été fait concernant la dureté.

---

## Références

- [1] Harold M Cobb. *The history of stainless steel*. ASM International, 2010.
- [2] Hans R Schubert. History of the british iron & steel industry. 1957.
- [3] Tadeusz Burakowski and Tadeusz Wierzchon. *Surface engineering of metals : principles, equipment, technologies*. CRC press, 1998.
- [4] SL Kakani. *Material science*. New Age International, 2006.
- [5] Shakeel A Shahdad, John F McCabe, Steven Bull, Sandra Rusby, and Robert W Wassell. Hardness measured with traditional vickers and martens hardness methods. *Dental Materials*, 23(9) :1079–1085, 2007.
- [6] Arthur Heuer and Sunniva Collins. Surface hardening of stainless steel. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 40(8) :1767–1767, 2009.
- [7] I Altinsoy, KG Onder, FG Celebi Efe, and C Bindal. Gas nitriding behaviour of 34cralni7 nitriding steel. *Acta Physica Polonica A*, 125(2) :414–416, 2014.
- [8] K Benyounis and FM Shuaib. An indepth investigation of gas nitriding of stainless steel : New doe parametric studies and optimization, engineering, 2016.
- [9] O Ozdemir, MA Omar, M Usta, S Zeytin, C Bindal, and AH Ucisik. An investigation on boriding kinetics of aisi 316 stainless steel. *Vacuum*, 83(1) :175–179, 2008.
- [10] K-H Habig. Wear protection of steels by boriding, vanadizing, nitriding, carburising, and hardening. *Materials & Design*, 2(2) :83–92, 1980.
- [11] Michal Kulka, Michal Kulka, and Castro. *Current Trends in Boriding*. Springer, 2019.
- [12] K-M Winter, J Kalucki, and D Koshel. Process technologies for thermochemical surface engineering. In *Thermochemical Surface Engineering of Steels*, pages 141–206. Elsevier, 2015.
- [13] M Keddam and SM Chentouf. A diffusion model for describing the bilayer growth (feb/fe2b) during the iron powder-pack boriding. *Applied Surface Science*, 252(2) :393–399, 2005.
- [14] I Campos, J Oseguera, U Figueroa, JA Garcia, O Bautista, and G Kelemenis. Kinetic study of boron diffusion in the paste-boriding process. *Materials Science and Engineering : A*, 352(1-2) :261–265, 2003.
- [15] V Sista, O Kahvecioglu, OL Eryilmaz, A Erdemir, and S Timur. Electrochemical boriding and characterization of aisi d2 tool steel. *Thin Solid Films*, 520(5) :1582–1588, 2011.
- [16] Eiman Aghababaie, Javadinejad Hamidreza, Saboktakin Rizi Mohsen, and Marzieh Ebrahimian. Effect of chlorine ion on the corrosion of 316l austenitic stainless steel. In *Advanced Engineering Forum*, volume 23, pages 1–12. Trans Tech Publ, 2017.
- [17] Ivan Enrique Campos-Silva and German Anibal Rodriguez-Castro. Boriding to improve the mechanical properties and corrosion resistance of steels. In *Thermochemical surface engineering of steels*, pages 651–702. Elsevier, 2015.
- [18] Joel Smoller. *Shock waves and reaction—diffusion equations*, volume 258. Springer Science & Business Media, 2012.
- [19] M Keddam and M Kulka. Simulation of the growth kinetics of feb and fe 2 b layers on aisi d2 steel by the integral method. *Physics of Metals and Metallography*, 119(9) :842–851, 2018.

- 
- [20] Z Nait Abdellah, Redoune Chegroune, Mourad Keddam, B Bouarour, L Haddour, and A Elias. The phase stability in the fe-b binary system : comparison between the interstitial and substitutional models. In *Defect and Diffusion Forum*, volume 322, pages 1–9. Trans Tech Publ, 2012.
  - [21] CM Brakman, AWJ Gommers, and EJ Mittemeijer. Boriding of iron and fe–c, fe–cr and fe–ni alloys : Boride-layer growth kinetics. *Heat Treatment'87*, pages 211–218, 1987.
  - [22] LG Yu, XJ Chen, Khiam Aik Khor, and G Sundararajan. Fe<sub>2</sub>/fe<sub>2</sub>b phase transformation during sps pack-boriding : boride layer growth kinetics. *Acta Materialia*, 53(8) :2361–2368, 2005.
  - [23] Bendaoud Mebarek, Abdelbasset Benguelloula, and Abdelouahab Zanoun. Effect of boride incubation time during the formation of fe<sub>2</sub>b phase. *Materials Research*, 21(1), 2018.
  - [24] M Ortiz-Domínguez, OA Gómez-Vargas, G Ares de Parga, G Torres-Santiago, R Velázquez-Mancilla, VA Castellanos-Escamilla, J Mendoza-Camargo, and R Trujillo-Sánchez. Modeling of the growth kinetics of boride layers in powder-pack borided astm a36 steel based on two different approaches. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2019, 2019.
  - [25] EJ Mittemeijer and Marcel AJ Somers. Kinetics of thermochemical surface treatments. In *Thermochemical surface engineering of steels*, pages 113–140. Elsevier, 2015.
  - [26] Ulick Richardson Evans. *An introduction to metallic corrosion*. 1963.
  - [27] Fong-Yuan Ma. Corrosive effects of chlorides on metals. *Pitting corrosion*, 294 :139–78, 2012.
  - [28] RI Holland. Corrosion testing by potentiodynamic polarization in various electrolytes. *Dental Materials*, 8(4) :241–245, 1992.
  - [29] David Tabor. *The hardness of metals*. Oxford university press, 2000.
  - [30] AE Giannakopoulos, P-L Larsson, and R Vestergaard. Analysis of vickers indentation. *International journal of solids and structures*, 31(19) :2679–2708, 1994.
  - [31] CE Foerster, FC Serbena, SLR Da Silva, CM Lepienski, CJ de M Siqueira, and M Ueda. Mechanical and tribological properties of aisi 304 stainless steel nitrided by glow discharge compared to ion implantation and plasma immersion ion implantation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 257(1-2) :732–736, 2007.
  - [32] MultiMedia LLC. Caractérisation mécanique des couches minces par nanoindentation, 2013.
  - [33] Gwidon W Stachowiak. *Wear : materials, mechanisms and practice*. John Wiley & Sons, 2006.
  - [34] JJ Kauzlarich and JA Williams. Archard wear and component geometry. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part J : Journal of Engineering Tribology*, 215(4) :387–403, 2001.
  - [35] Michael Eckert. Max von laue and the discovery of x-ray diffraction in 1912. *Annalen der Physik*, 524(5) :A83–A85, 2012.
  - [36] Bertram Eugene Warren. *X-ray Diffraction*. Courier Corporation, 1990.
  - [37] Joseph I Goldstein, Dale E Newbury, Joseph R Michael, Nicholas WM Ritchie, John Henry J Scott, and David C Joy. *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*. Springer, 2017.
  - [38] LA Weinstein. Electromagnetic waves. *Radio i Svyaz'*, Moscow, 1988.

- 
- [39] Stanley L Flegler and Stanley L Flegler. *Scanning & Transmission Electron Microscopy*. Oxford University Press, 1997.
  - [40] Yusuf Kayali, Aysel Büyüksağış, İbrahim Güneş, and Yılmaz Yalçın. Investigation of corrosion behaviors at different solutions of boronized aisi 316l stainless steel. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 49(3) :348–358, 2013.
  - [41] I Campos, M Palomar, A Amador, R Ganem, and J Martinez. Evaluation of the corrosion resistance of iron boride coatings obtained by paste boriding process. *Surface and Coatings Technology*, 201(6) :2438–2442, 2006.
  - [42] Jibo Jiang, Yi Wang, Qingdong Zhong, Qiongyu Zhou, and Lei Zhang. Preparation of fe2b boride coating on low-carbon steel surfaces and its evaluation of hardness and corrosion resistance. *Surface and Coatings Technology*, 206(2-3) :473–478, 2011.
  - [43] PR Rhodes. Mechanism of chloride stress corrosion cracking of austenitic stainless steels. *Corrosion*, 25(11) :462–472, 1969.
  - [44] Ivan Campos-Silva, M Ortíz-Domínguez, José Martínez-Trinidad, N López-Perrusquia, E Hernández-Sánchez, Giselle Ramírez-Sandoval, and Ramon Escobar-Galindo. Properties and characterization of hard coatings obtained by boriding : an overview. In *Defect and Diffusion Forum*, volume 297, pages 1284–1289. Trans Tech Publ, 2010.
  - [45] Ricardo Andrés García León, José Francisco Martínez Trinidad, and Iván Campos Silva. Mechanical characterization of the aisi 316l alloy exposed to boriding process. *DYNA : revista de la Facultad de Minas. Universidad Nacional de Colombia. Sede Medellín*, 87(213) :34–41, 2020.
  - [46] Jabbar Hussein Mohmmed. Wear rate and hardness of boride low carbon steel. *Journal of Engineering*, 21(10) :90–99, 2015.
  - [47] Ugur Sen and Saduman Sen. The fracture toughness of borides formed on boronized cold work tool steels. *Materials Characterization*, 50(4-5) :261–267, 2003.
  - [48] Vipin Jain and G Sundararajan. Influence of the pack thickness of the boronizing mixture on the boriding of steel. *Surface and Coatings Technology*, 149(1) :21–26, 2002.
  - [49] Enrique Hernández-Sánchez, Julio C Velázquez, José L Castrejón-Flores, Alexis Chino-Ulloa, Itzel P Torres Avila, Rafael Carrera-Espinoza, Jorge A Yescas-Hernández, and Carlos Orozco-Alvarez. Tribological behavior of borided aisi 316l steel with reduced friction coefficient and enhanced wear resistance. *Materials Transactions*, 60(1) :156–164, 2019.
  - [50] M Tabur, M Izciler, F Gul, and I Karacan. Abrasive wear behavior of boronized aisi 8620 steel. *Wear*, 266(11-12) :1106–1112, 2009.
  - [51] Sara Olsson and Linn Efsing. Wear testing of high-alloy carbon steel used in mining tools, 2013.

## A Annexe 1 : Echelle galvanique des métaux dans l'eau de mer

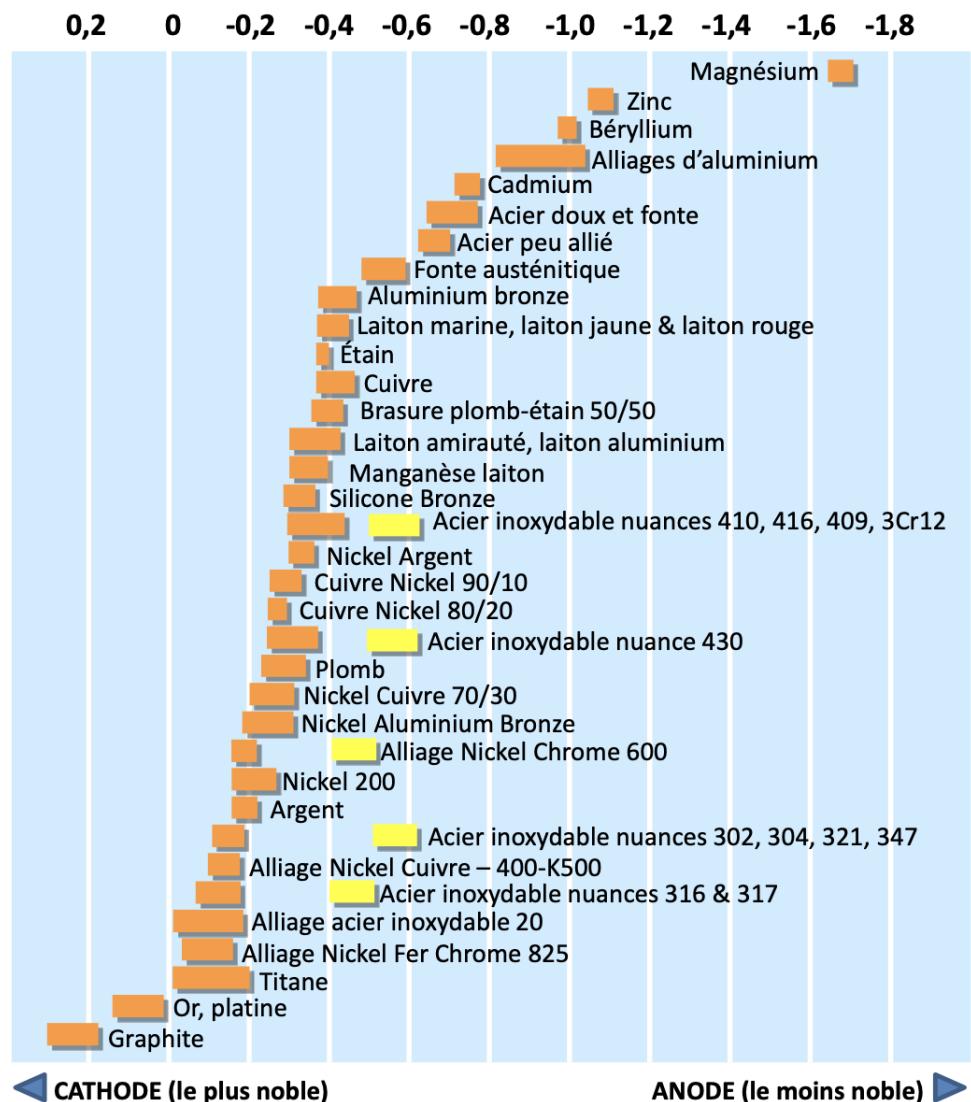


FIGURE 42 – Echelle galvanique de différents métaux

---

## B Annexe 2 : Echelle de potentiel standard

Équilibres	$E^\circ$ à 25° C (Volts)
$\text{Au} \rightleftharpoons \text{Au}^{3+} + 3\text{e}^-$	+ 1,5
$\text{Pt} \rightleftharpoons \text{Pt}^{2+} + 2\text{e}^-$	+ 1,188
$\text{Ag} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{e}^-$	+ 0,799
$\text{Hg} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^-$	+ 0,796
$\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$	+ 0,337
$\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	0
$\text{Pb} \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^-$	- 0,126
$\text{Sn} \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^-$	- 0,136
$\text{Mo} \rightleftharpoons \text{Mo}^{3+} + 3\text{e}^-$	- 0,20
$\text{Ni} \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^-$	- 0,257
$\text{Fe} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$	- 0,440
$\text{Cr} \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^-$	- 0,74
$\text{Zn} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$	- 0,763
$\text{Al} \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + 3\text{e}^-$	- 1,66

FIGURE 43 – Potentiel redox standard

### C Annexe 3 : Courbes de polarisation issues de l'article de référence Kayali *et al.*

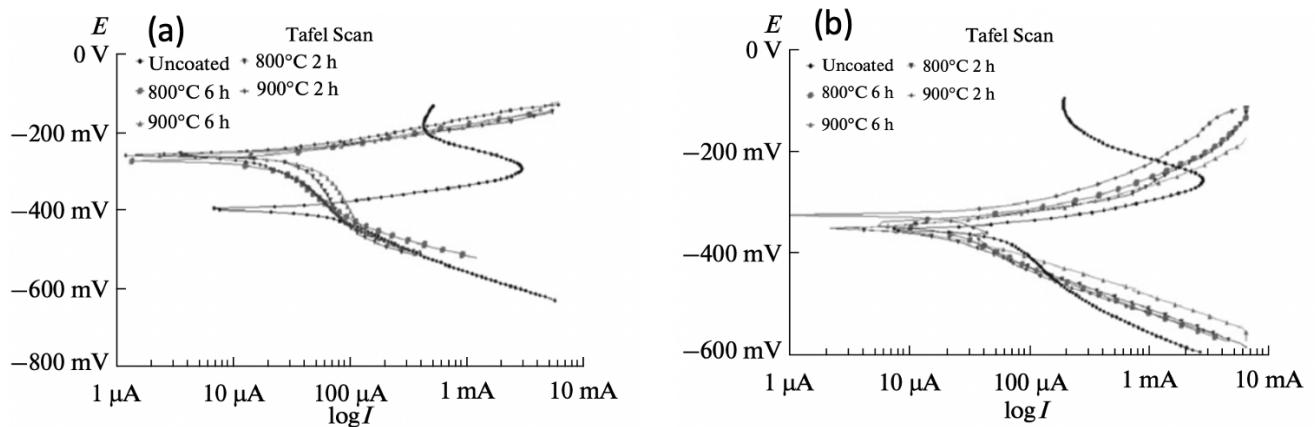


FIGURE 44 – Courbes de polarisation dans HCl 1 mol/L après 1 h d’immersion en (a) et 168 h d’immersion en (b)

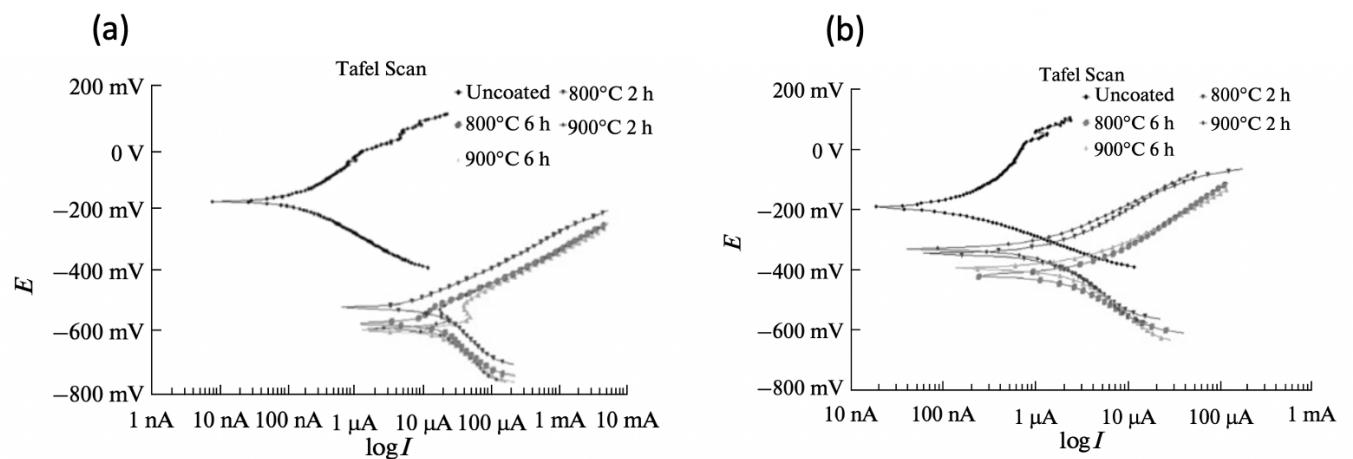


FIGURE 45 – Courbes de polarisation dans NaCl 0.154 mol/L après 1 h d’immersion en (a) et 168 h d’immersion en (b)