



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
République Algérienne Démocratique et populaire  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la  
Recherche Scientifique  
جامعة عمار ثلجي - الأغواط  
Université Ammar Thelidji – Laghouat  
كلية العلوم التقنية  
Faculté de Technologie  
قسم الهندسة الميكانيكية  
Département de mécanique



**MEMOIRE**  
Présente en vue d'obtenir le diplôme de  
**MAGISTER en Génie Mécanique**  
Option : science des matériaux

Présenté et soutenu par :  
**BARKAT Mohammed Redouane**

**THEME**

*Etude de la boruration des  
superalliages à base de Nickel*

Soutenu le : 12 / 01 / 2016 Devant le jury :

Président:	BENCHATTI Ahmed	professeur	Université de Laghouat
Examineur:	FERHAT Mahmoud	MC (B)	Université de Laghouat
Examineur:	KAOUKA Alaedine	MC (B)	Université de Laghouat
Encadreur :	ALLAOUI Omar	professeur	Université de Laghouat

Dédicace

Je dédie affectueusement mon mémoire

*Ames très chers parents*

*A mes frères et ma sœur*

*A toute ma famille particulièrement*

*Mon oncle BARKAT Mohamed*

*A tous mes amis*

## Remerciement

En premier lieu, je tiens à remercier **Allah**, notre créateur, pour m'avoir donné la force pour accomplir ce modeste travail.

Au terme du travail présenté dans ce mémoire de fin d'études pour l'obtention du diplôme de magister en génie mécanique option science des matériaux

Je dirais il n'y a pas de mots pour remercier à mon directeur de mémoire, monsieur le professeur **ALLAOUI OMAR** qui a accepté de m'encadrer durant ce travail, et qui m'a témoigné son soutien, son aide et la confiance qu'il a placé en moi.

Mes remerciements vont également au Président du jury, monsieur: **BENCHATTI Ahmed** professeur à l'université Ammar Telidji de Laghouat,

J'aimerai aussi remercier monsieur: **FERHAT Mahmoud** et monsieur: **KAOUKA Alaedine** qui m'honore en acceptant d'examiner ce travail et être membre du jury.

Mes remerciements pour les ingénieurs de laboratoire de génie mécanique monsieur **AULADTAHER** et monsieur **GHALEM** et l'ingénieur de laboratoire de diffraction de rayon X, mademoiselle **B.Souad**.

Mes grands remerciements vont à toute l'équipe du centre de réseaux de l'université de Laghouat particulièrement monsieur **RAYANE KARIME** et monsieur **BENAI DJA NOUREDINNE** et monsieur **SAHRAOUI OMAR** pour son aide pendant la rédaction de ce mémoire.

Je tiens à remercier tous mes amis particulièrement monsieur **DJOUDI OMAR** pour son aide pendant la rédaction de ce mémoire.

ملخص

تتعرض شفرات التوربينات لعدة عوامل التي تؤثر على هذه الشفرات من حيث عامل الزحف والتآكل ولهذا السبب يتم صنع هذه الشفرات من سبائك ذات قاعدة من نيكل المقاوم لهذه العوامل مع هذا تبقى هذه الشفرات معرضة للتلف مما يجعل عمر عملها محدود في عملنا هذا سنحاول ايجاد حل لمشكلة التآكل وذلك بعملية المعالجة الكيميوحرارية بواسطة مسحوق مكون من البور(ايبابور) ثم نقوم بالتأكد من وتشكل طبقة البور على سطح العينات المعالجة بواسطة مجهر ضوئي ومجهر اليكتروني ماسح ثم نقوم بإظهار مكونات الطبقة المتشكلة بواسطة جهاز حيود الاشعة السينية ونقوم بتقويم التحسن من حيث مقاومة الاكسدة بواسطة عملية الكهروكيميائية

الكلمات الدالة: السبائك الفائقة قاعدة النيكل، معالجة بالبور، بوريد النيكل، الاكسدة و التآكل.

Résumé

Les aubes de turbine sont exposés à plusieurs facteurs qui influent sur ces aubes en termes facteur de fluage et la corrosion et pour cette raison ces aubes sont fabrique avec les alliages à base de nickel que résister à ces facteurs, mais ils restent toujours exposition a endommagé

Dans notre travail, nous allons essayer de trouver une solution au problème de la corrosion avec le procédure de traitement thermochimique par une poudre composante des atome de bore (Ekabor), puis nous vérifions la couche borure que formé sur la surface les échantillons traités par microscope optique et un microscope électronique a balayage et nous montrer les composants formée dans cette couche par appareil de diffraction des rayons X, et nous évaluons l'amélioration de la résistance au corrosion par procédure électrochimique

Mots clé : Superalloys à base de Nickel, boruration, borures de nickel, oxydation et corrosion.

Abstract

Turbine blades are exposed to several factors that influence these blades in terms creep factor corrosion and for this reason these blades are manufactured with nickel-based alloys that resist these factors, but they are still damaged exhibition

In our work, we will try to find a solution to the corrosion problem with the thermochemical treatment process with a powder component of boron (Ekabor) and then verify that the boride layer formed on the surface treated samples microscope optical and scanning electron microscopy and we show components formed in this layer by X-ray diffraction apparatus, and evaluate the improvement in the corrosion resistance by electrochemical procedure Mots clé : Nickel base superalloys, boriding, nickel borides, oxidation and corrosion.

# Table des matières

---

INTRODUCTION GENERAL	01
BIBLIOGRAPHE DE CHAPPITER	04
<b>CHAPITRE (I)</b>	
<b>Revue Bibliographique sur les Superalliages à base de Nickel</b>	
I.1 Introduction	05
I.2 L'historique de superalliage a base de Nicke	05
I.3 Utilisation de superalliage a base de nickel	07
I.3.1 Turbines aéronautiques	07
I.3.2 Turbines terrestres	09
I.4 Aubes de turbine à gaz	10
I.4.1 Description	10
I.4.2 Forme des aubes des turbines terrestres	11
I.4.3 Procéder de fabrication des aubes de turbine à gaz:	12
I.4.3.1 Description du procédé	12
I.4.3.2 L'injection sous pression	12
I.4.3.3 Les outillages d'injection	12
I.4.3.4 Solidification et le refroidissement de l'alliage après coulage	14
a) Solidification dirigée colonnaire	16
b) Solidification dirigée monocristalline	18
I.5 Revêtements de barrière thermique (TBC)	20
I.5.1 Description du Revêtements barrière thermique (TBC)	20
I.5.1.1 Système multicouche complexe	20
I.5.1.2 La couche céramique réfractaire	20
I.5.1.3 Une fine couche d'alumine adhérente	21
I.5.1.4 La couche de liaison	21
I.6 Métallurgie des alliages a base de nickel	22
I.6.1 Matrice austénitique $\gamma$	22
I.6.2 Précipités $\gamma'$	22

# Table des matières

---

I.6.3 Précipités $\gamma''$	24
I.6.4 Phase $\delta$ (parfois notée $\beta$ )	25
I.6.5 Phase $\eta$	25
I.6.6 Phase $\alpha\text{Cr}$ et phase $\sigma$	26
I.6.7 Phase de Laves	26
I.6.8 Carbures et Carbonitrures	26
a) Carbures et carbonitrures primaires	27
b) Carbures secondaires	27
I.7 Conclusion	27
BIBLIOGRAPHE DE CHAPPITER (I)	29

## CHAPITRE (II)

### Revue Bibliographique sur les revêtement & l'état de l'are

II.1 Introduction	31
II.2 Les revêtements et traitement de surface	32
II.2.1 Classification	33
II.2.2 Revêtement métallique	34
II.2.2.1 Procédés par voie humide	34
a) Les dépôts par déplacement	34
b) Les dépôts chimiques	34
c) Les dépôts par réduction chimique	35
II.2.2.2 Procédés par voie sèche	35
a) Dépôt Physique en phase Vapeur (PVD : PhysicalVapour Déposition)	35
b) Dépôt Chimique en phase Vapeur (CVD : Chemical Vapour Déposition)	36
II.2.2.3 Procédés par projection thermique	36
II.2.2.4 Procédés par immersion en bain fondu	37
.a )Pour les métaux fondus	38
.b )Pour les sels fondus	38
II.2.2.5 Procédés par faisceau à haute énergie	38
a) Le faisceau laser	39
b )L'implantation ionique et ses méthodes dérivées	40
c )Types de laser utilisés pour les traitements superficiel	40

# Table des matières

---

II.2.2.6 Procédés divers	41
a ) Le placage par explosion et le colaminage à chaud	41
b ) La méthode « des bouillies	41
c ) Les revêtements par soudage	41
II.2.3 Traitements de conversion	41
II.2.3.1 Conversions chimiques	42
II.2.3.2 Conversions électrochimiques	42
II.2.4 Traitements par transformation structurale	43
II.2.4.1 Traitements mécaniques	44
II.2.4.2 Traitements thermiques	44
II.2.5 Quelques caractéristiques et propriétés des revêtements et traitements de surface	45
II.3 Traitements par diffusion (ou Thermochimiques)	47
II.3.1 Classification de traitement thermochimique	48
II.4 Traitement de boruration	49
II.4.1 Boruration en milieu solide « Technique des poudres »	50
II.4.2 Le principe de boruration	51
II.4.3 Diagramme de phase du système	52
II.4.4 Les avantages de boruration	53
II.4.5 Les inconvénients de boruration	53
II.5 L'état de l'acier	54
II.5.1 Métaux Ferreux (aciers au carbone et aciers alliés)	54
II.5.2 Métaux Non Ferreux	56
II.5.2.1 Cobalt et ses alliages	56
II.5.2.2 Nickel et ses alliages	58
II.5.2.3 Aluminures de Nickel	59
II.5.2.4 Superalliages à base de Nickel	61
II.6 Conclusion	64
BIBLIOGRAPHIE DE CHAPITRE (II)	66

# Table des matières

---

<b>CHAPITRE(III)</b>	
<b>Appareillage &amp; Techniques Expérimentales</b>	
III-1 INTRODUCTION	69
III-2 Le matériau étudié	69
III-3 préparation des échantillons pour la boruration	71
III-3-1 Découpage de l'aube	71
III-3-2 Polissage des échantillons	71
III-3-3 Procédure de boruration des échantillons	72
III-4 Etude métallographique	75
III-4-1 Le microscope optique (MO)	76
III-4-2 Le microscope électronique à balayage (MEB)	77
III-5 Analyse par diffraction des rayons X	78
III-6 Test de corrosion	80
III-6-1 VoltalabPGP201	80
III-6-2 La cellule électrochimique	81
III-6-3 Les trois électrodes sont utilisées	82
III-6-3-1 L'électrode de référence	82
III-6-3-2 L'électrode auxiliaire	82
III-6-3-3 L'électrode de travail	83
III-6-4 Logicielle Volta Master4	83
III-6-5 les conditions de polarisation	85
Bibliographie de chapitre (III)	87

<b>CHAPITRE (IV)</b>	
<b>Résultat est discussions</b>	
IV-1 Introduction	88
IV-2 Analyse métallographie	88
IV-2-1 Analyse par microscope optique	88
IV-2-2 Analyse par microscope électronique à balayage	89
IV-3 L'analyse des diffractions des rayons X	90
IV-4 Les analyses des courbes des tests électrochimiques	92
IV-4-1 Les courbes de polarisation	92

## Table des matières

---

IV-4-2- Domaines de polarisation	93
IV-4-2-1 Domaines cathodique	93
IV-4-2-2 Domaines anodique	94
IV-4-2-3 Droite de tafel	97
Bibliographie de chapitre (IV)	100
Conclusion générale	101

## Liste des figures

<b>Chap</b>	<b>N°</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
<b>INTRODUCTION</b>	1	(A) Turbine a gaze industrielle (B) Disque de turbine (C) Aube de turbine	1
	2	Microstructure d'un superalliage à base de Nickel monocristallin observée par MET	2

<b>CHAPITRE (I)</b>	(I – 1)	Evolution de la capacité à température des superalliages	7
	(I – 2)	Turboréacteur M88-2 équipant le Rafale	8
	(I – 3)	Certaine utilisation de superalliage dans l'avion	8
	(I – 4)	TURBINE TERRESTRES (A) Deux arbre (B) Mono-arbre	9
	(I – 5)	(Certaine utilisation de superalliage dans la turbine à gaz	10
	(I – 6)	Aube d'une turbine à gaz	11
	(I – 7)	Profil d'une aube de turbine	11
	(I – 8)	Procède à modèle en cire perdu	13
	(I-9)	Exemple d'une même pièce à l'état brut de fonderie	14
	(I-10)	Moule-carapace contenant des noyaux céramiques	15
	(I-11)	Coupe d'un Revêtement Barrière Thermique sur aube mobile de turbine et profil de température typique	21
	(I-12)	microstructures d'un superalliage à différentes échelles a) mailles cristallographiques b) précipités cohérents c) microstructure en cubes observée par microscopie électronique à balayage	23
	(I-13)	Mailles cristallines de la phase $\gamma''$	24

## Liste des figures

<b>CHAPITRE(II)</b>	<b>(II-1)</b>	<b>Répartition des traitements de surface en fonction des secteurs utilisateurs</b>	<b>32</b>
	<b>(II-2)</b>	<b>Dépôt physique ou chimique en phase vapeur</b>	<b>36</b>
	<b>(II-3)</b>	<b>Principe fondamental de la projection thermique</b>	<b>37</b>
	<b>(II-4)</b>	<b>Immersion en bain fondu métaux fondus</b>	<b>38</b>
	<b>(II-5)</b>	<b>Schéma des éléments essentiels d'un laser</b>	<b>40</b>
	<b>(II-6)</b>	<b>Illustration montrant le principe de diffusion à travers la surface dans les traitements thermochimique</b>	<b>48</b>
	<b>(II-7)</b>	<b>Diagramme d'équilibre Nickel Bore</b>	<b>53</b>
	<b>(II-8)</b>	<b>Microstructures des couches borurées obtenues après un traitement de 4 heures à 900°C dans les trois bains : Couches biphasées pour les bains Borax-B4C (a) et Borax-Al (b), et couche monophasée pour le bain de Borax-SiC (c).</b>	<b>55</b>
	<b>(II-9)</b>	<b>Microstructures des couches borurées obtenues après un traitement de 5 H à 950°C dans le bain : 60% Borax – 20% acide borique – 20% Fe-Si, acier H13 (a) et acier 304 (b)</b>	<b>55</b>
	<b>(II-10)</b>	<b>Microstructures des couches obtenues sur du cobalt pur après un traitement de 8 H à 950°C dans une poudre commerciale de boruration, Contraste de composition (a) et électrons secondaires (b)</b>	<b>56</b>
	<b>(II-11)</b>	<b>Microstructures des couches de borures obtenue sur l'alliage F-75 du cobalt pur après un traitement de boruration dans une poudre commerciale, 975 °C 4 heures (a), 975 °C 8 heures (b) et 975 °C 10 heures</b>	<b>57</b>
	<b>(II-12)</b>	<b>Microstructure de la couche de borure obtenue sur du Ni pur après un traitement de boruration à 800°C pendant 2 heures</b>	<b>58</b>
	<b>(II-13)</b>	<b>Morphologie typique de la couche de borure obtenue sur du nickel pur dans un réacteur à lit fluidisé à 950 °C pendant 5 H (empreintes de microdureté de la couche borurée, l'interface et le substrat).</b>	<b>59</b>
	<b>(II-14)</b>	<b>Section transversale par (MEB) d'un échantillon de Ni3Al boruré à 900 °C pendant 15 min dans du borax fondu avec une densité de courant de 500 mA/cm2.</b>	<b>60</b>
	<b>(II-15)</b>	<b>Couches de borures obtenues sur l'Aluminure de Nickel (Ni3Al) : (a)- 850°C pendant 4 h b)- 850°C pendant 4 h (c)- 900°C pendant 2 h (d)- 900°C pendant 6 h. mesures de microdureté du revêtement de borure</b>	<b>61</b>
	<b>(II-16)</b>	<b>Microstructures des couches de borures obtenues sur un superalliage de type Incoloy 825 pour différentes conditions de traitement : (a)- 2 h à 900 °C, (b)- 6 h à 900 °C, (c)- 2 h à 950 °C et (d)- 6 h à 950 °C.</b>	<b>62</b>
	<b>(II-17)</b>	<b>Coupes transversales de couches de borures formées sur le superalliage Inconel 600, pour une boruration à 950 °C avec 200 mA/cm2 (a)- 5 minutes, (b)- 10 min, et (c)- 15 min.</b>	<b>63</b>

## Liste des figures

(II-11)	<b>Sections transversales des couches de borures sur le superalliage Inconel 718 à 900°C : a)- 2 heures ; b)- 4 heures ; c)- 8 heures et d)- 12 heures</b>	<b>64</b>
---------	--	-----------

<b>CHAPITRE(III)</b>	(III-1)	<b>Site de découpage</b>	<b>71</b>
	(III-2)	<b>les échantillons pendant les étapes précédentes</b>	<b>72</b>
	(III-3)	<b>Poudre de boruration</b>	<b>73</b>
	(III-4)	<b>Disposition des échantillons à l'intérieur du creuset</b>	<b>74</b>
	(III-5)	<b>creuset préparé pour introduction dans le four</b>	<b>74</b>
	(III-6)	<b>les échantillons pour analyse métallographique</b>	<b>76</b>
	(III-7)	<b>Méicroscope optique de type LIECA DMLM (Laboratoire de recherche de génie des procédés)</b>	<b>77</b>
	(III-8)	<b>Microscope électronique à balayage (TESCAN) (Laboratoire de recherche de génie des procédés)</b>	<b>78</b>
	(III-9)	<b>Diffraction de rayons X (Phillips)</b>	<b>79</b>
	(III-10)	<b>VoltaLab (PGP201) (Laboratoire de génie mécanique)</b>	<b>80</b>
	(III-11)	<b>La cellule électrochimique (Laboratoire de génie mécanique)</b>	<b>81</b>
	(III-12)	<b>L'électrode de référence</b>	<b>82</b>
	(III-13)	<b>L'électrode auxiliaire</b>	<b>82</b>
	(III-14)	<b>a) éléctrode de travail non borure b) éléctrode de travail boruré c)diagramme montre l'électrode de travail</b>	<b>83</b>
	(III-15)	<b>Liste des méthodes disponibles</b>	<b>84</b>
	(III-16)	<b>Les conditions de notre travail</b>	<b>85</b>
	(III-17)	<b>le dispositif expérimental utilisé dans les mesures électrochimiques</b>	<b>86</b>

<b>CHAPITRE(III)</b>	(IV-1)	<b>Micrographie optique d'un échantillon de (IN738) boruré à température de 900°C pendant 4 heures</b>	<b>89</b>
	(IV-2)	<b>Micrographie optique d'un échantillon de (IN738) boruré à température de 900°C pendant 4 heures</b>	<b>90</b>
	(IV-3)	<b>Diffractogramme obtenu sur lesuperalliage a base de Nickel IN-738 bururé à une température de 900 °C pendant 4 heures.</b>	<b>91</b>
	(IV-4)	<b>Courbes potentiodynamiques en coordonnée semi logarithmique Log(i) en fonction de potentiel E (droit de Tafel) du superalliage à base de nickel NI-738 avant et après boruration.</b>	<b>92</b>
	(IV-5)	<b>Différents domaines observés sur les courbes de polarisation.</b>	<b>93</b>
	(IV-6)	<b>Zones de corrosion sur les surfaces après tests de polarisation (A)- Echantillon boruré ;(B)- Echantillon non boruré.</b>	<b>96</b>
	(IV-7)	<b>Droite de Tafel du superalliage IN-738 sans boruration</b>	<b>97</b>
	(IV-8)	<b>Droite de Tafel du superalliage NI738 avec boruration</b>	<b>97</b>

## Liste des tableaux

<b>Chap</b>	<b>N°</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
<b>Chapitre I</b>	(I-1)	<b>Composition chimique de superalliage à base de Nickel utilisés comme matériaux d'auberge</b>	<b>19</b>
<b>Chapitre (II)</b>	(II-1)	<b>Classification des revêtements et traitements de surface (par procédés)</b>	<b>33</b>
	(II-2)	<b>Caractéristiques des principaux lasers de puissance</b>	<b>40</b>
	(II-3)	<b>Films de conversion chimique</b>	<b>42</b>
	(II-4)	<b>Principaux films de conversion électrochimique chimique</b>	<b>43</b>
	(II-5)	<b>Classification des traitements thermiques</b>	<b>46</b>
	(II-6)	<b>Milieux de diffusion associés aux traitements thermochimiques</b>	<b>49</b>
	(II-7)	<b>Les couches de borures et les microduretés de certains métaux ferreux et non ferreux transition</b>	<b>52</b>
<b>CHA (III)</b>	(III-1)	<b>Compositions chimiques des deux nuances IN-738C et IN-738LC.</b>	<b>70</b>
	(III-1)	<b>Quelques propriétés mécaniques des deux nuances IN-738C et IN-738LC.</b>	<b>70</b>
<b>CHA (IV)</b>	(IV-1)	<b>Domaines et les intervalles observés sur les courbes de polarisation des échantillons borurés et non borurés</b>	<b>95</b>
	(IV-2)	<b>Les valeurs dérivées de la courbe de droit de tafel</b>	<b>98</b>

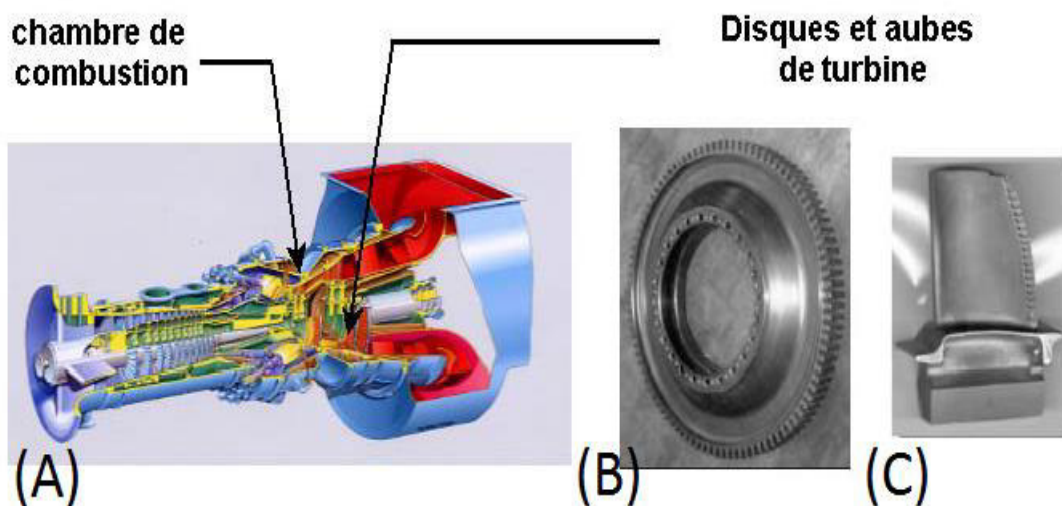
# **INTRODUCTION**

## **GENERALE**

### INTRODUCTION GENERAL

Les superalliages à base de nickel sont souvent des alliages complexes constitués de plusieurs éléments métalliques. Ils sont très utilisés dans la construction des turbines à gaz industrielles, des turbines à vapeur et dans la construction des turboréacteurs (Figure 1-A) [1]. Les pièces les plus utilisées sont : les parties chaudes des turbines à gaz dans la chambre de combustion, les roues de turbines qui sont soumises à des cycles thermiques et mécaniques très sévères (Figure 1-A).

Lors du fonctionnement dans la chambre de combustion de turbine, les aubes (Figure 1-C) sont soumises à des températures supérieures à 1000 °C et les disques à des températures de l'ordre de 700 °C (Figure 1-B). Ces températures se baissent jusqu'à l'ambiante lors de l'arrêt de l'appareil [2].



**Figure 1:** (A) Turbine à gaz industrielle (B) Disque de turbine (C) Aube de turbine [2].

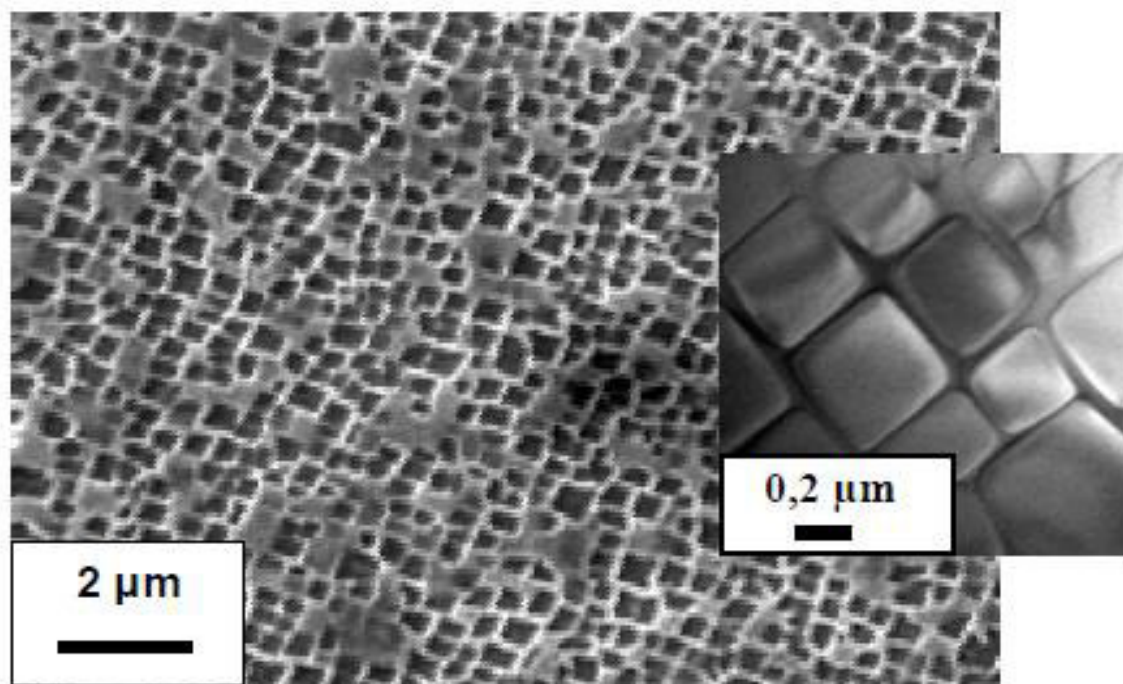
En plus de la température, lors de leur fonctionnement, les turbines sont soumises à de fortes contraintes (pouvant aller jusqu'à plusieurs centaines de (MPa), ce qui peut entraîner leur endommagement.

Les aubes et les disques de turbines sont actuellement fabriqués à l'aide de superalliages à base de nickel qui se caractérise par une résistance mécanique exceptionnelle aux températures très élevées. Et une bonne résistance au fluage à haute température (jusqu'à 0,7

## Introduction générale

à 0,8  $T_f$ ), une bonne stabilité surfacique ainsi qu'une bonne résistance à la corrosion et à l'oxydation à chaud.

Le comportement mécanique des superalliages s'explique principalement par leur microstructure qui est composée de précipités d'une phase intermétallique entre le Nickel et l'aluminium  $Ni_3Al$  (notée  $\gamma'$ ) au sein d'une matrice ( $\gamma$ ) de structure CFC (Figure-2). Les précipités ( $\gamma'$ ) sont cohérents avec la matrice et ont pour effet de s'opposer à la propagation des dislocations. Notons également que l'addition de certains éléments chimiques lourds permet aussi de durcir le matériau par des distorsions locales du réseau cristallin (par exemple addition de rhénium) [3].



**Figure2:** Microstructure d'un superalliage à base de Nickel monocristallin observée par MET [3].

Le traitement de boruration est un processus thermo-chimique de diffusion qui consiste à introduire des atomes de bore à travers la surface du substrat en vue de formation de couches protectrices. Le traitement de boruration est effectué à des températures comprises entre 800 et 1050 °C pour des durées allant de 1 à 8 heures [4]. Le procédé de diffusion de bore peut s'effectuer dans un milieu solide [5], liquide [6] ou gazeux [7].

Notre travail porte essentiellement sur une étude expérimentale de la possibilité de réaliser un traitement thermo-chimique de boruration en milieu solide sur un superalliage à base Nickel de type IN738. Les échantillons destinés aux traitements de boruration sont tirés d'une aube

## Introduction générale

---

d'une roue HP d'une turbine à gaz récupérée de l'unité de production de Sonatrach de Hassi R'mel.

La nature et la morphologie de la couche de borure formée sur la surface du substrat vont être vérifiées par microscopie optique et microscopie électronique à balayage. L'identification des phases en présence va être réalisée par diffraction des rayons X.

Pour que cette étude soit plus complète, des essais de résistance à la corrosion des échantillons borurés et ceux non borurés ont été réalisés en utilisant la méthode électrochimique sur un Potentiostat-Galvanostat en exploitant les courbes de polarisation.

En plus de l'introduction et la conclusion, la présentation du mémoire est structurée en quatre chapitres :

Dans le premier chapitre nous allons aborder la présentation, l'historique et l'utilisation des alliages à bases de Nickel. Bien sur, la métallurgie des alliages et la fabrication des aubes de turbine vont être évoquées pour donner une idée claire sur les structures obtenues en fonction des procédés d'élaboration.

Le deuxième chapitre est consacré à l'étude des revêtements et les traitements de surface utilisés pour la protection des surfaces des métaux contre les facteurs conduisant à la détérioration. Vu que le traitement de surface effectué dans ce travail est la boruration, nous avons réservé un volume assez important dans ce chapitre.

Dans le troisième chapitre, nous allons parler des équipements et des appareillages utilisés pour accomplir le traitement thermochimique de boruration, l'analyse des couches de borures obtenues, l'identification des phases formées et l'évaluation de la résistance à la corrosion dans l'acide sulfurique ( $H_2SO_4$ , 0,5 m).

Le quatrième chapitre est consacré à la présentation des résultats obtenus et à la discussion de ces résultats sur la base des travaux réalisés par d'autres chercheurs. Bien sûr, la comparaison de nos résultats avec ceux de la littérature nous permet de bien évaluer le travail réalisé.

### BIBLIOGRAPHE DEINTRODUCTION

- [1] J-Y. Guédou. Les superalliages à base Nickel 80 années de développement, 2015
- [2] T. Giampaolo, MSME, PE. Gas Turbine Handbook: Principles and Practices 3rd Edition 2006
- [3] P.A. Meury, R. Molins, A. Gosset. Définition d'un nouvel alliage métallique pour la réalisation d'étalons de masse secondaires
- [4] H. Danc, A, Motellabzadeh. H, Cimenoglu. Thermochemical boriding of INCONEL 718, Superalloy Academic, Journal of Science (2013) in press
- [5] D. Mu, C. Yang, B. Shen, H. Jiang. Oxidation resistance of borided pure cobalt, Journal of Alloys and Compounds (2009)
- [6] S. Taktak, Some mechanical properties of borided AISI H13 and 304 steels, Article Materials and Design (2006)
- [7] P. A. Dearnley. T. Bell, Engineering The Surface With Boron Based "Materials, The Institute of Metals and the Wolfson Institute for Surface Engineering. (1985)

# CHAPITRE (I)

## Revue Bibliographique sur les Superaliages à base de Nickel

## I.1 Introduction

Les superalliages à base de nickel sont utilisés dans une grande variété d'applications: les échangeurs de chaleur, dans les centrales nucléaires, les matériaux de structure pour piles à combustible à oxyde solide, les composants de moteurs et turbines fusées,....

Les turbines sont utilisées dans les industries de vol et de la production commerciale d'électricité, mais elles peuvent être également trouvées dans des applications militaires, qui comprennent des avions de combat, des hélicoptères, des bateaux et même des réservoirs.

Dans ce chapitre nous présentons le procédé de fabrication des aubes de turbine terrestre étudiées au cours de ce travail, et le revêtement barrière thermique (TBC) utilisé pour la réduction de température entre le substrat de l'aube et la température de chambre de combustion. La métallurgie des superalliages à base de nickel et les phases composantes de cet alliage vont être présentées avec plus de détail.

## I.2 Historique des superalliages à base de Nickel

Le développement des machines thermiques pour la production d'énergie (turbines à vapeur puis à gaz et turboréacteur) à la fin du 19<sup>ème</sup> siècle a entraîné le développement d'alliages métalliques pouvant se tenir une haute température. L'addition d'aluminium puis du titane dans le nickel au cours des années 1920 – 1930 a été le début de la grande aventure des superalliages à base de Nickel. L'industrie des turbines aéronautiques naissante avant la 2<sup>ème</sup> guerre mondiale a constitué un formidable essor pour ces matériaux [10].

Les superalliages ont été "inventés" à la fin des années 1920s. Les aciers austénitiques ont servi de base à leur développement. L'idée d'une matrice  $\gamma$  cubique faces centrées pouvant être renforcées, alors les recherches sur l'amélioration des propriétés des

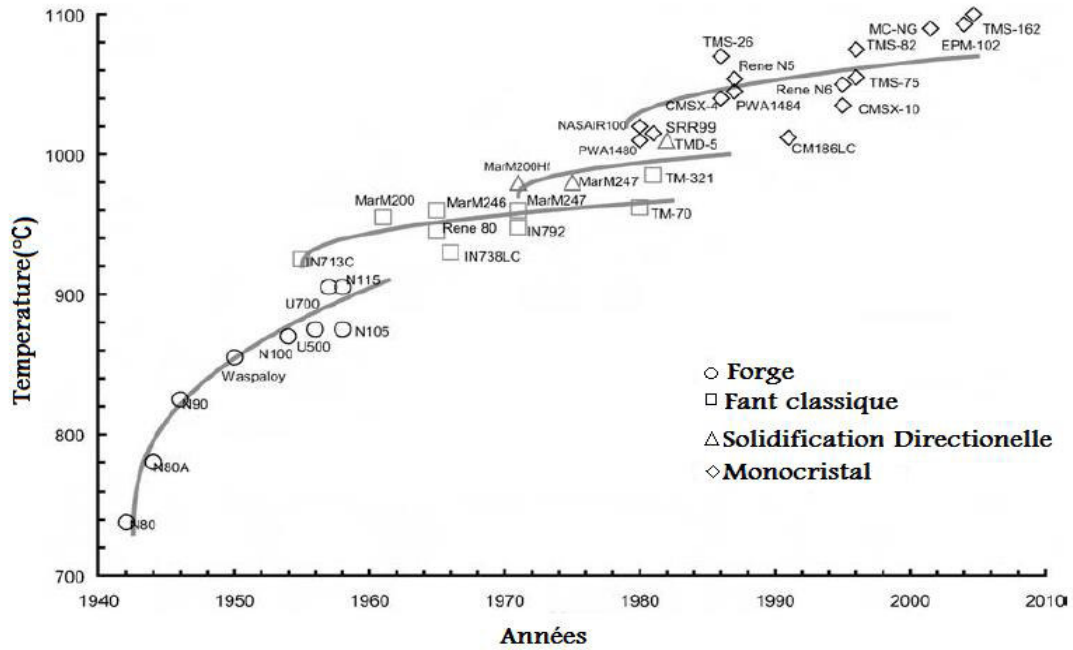
matériaux. Ainsi, dès 1929, Pierre Chevenar, a ajouté de faibles quantités d'aluminium de titane et/ou de niobium aux alliages à base de fer (aciers austénitiques) ou base nickel (alliages Ni-Cr 80- 20), il a observé alors une amélioration notable de la tenue en fluage grâce à la précipitation de la phase  $\gamma'$  Ni<sub>3</sub>Al mais aussi quelques résultats plus défavorables du fait de la précipitation sous forme de plaquettes de la phase  $\gamma''$ , puisqu'elle peut se développer au détriment de la phase  $\gamma'$ . Ainsi, l'alliage A286 développé en Allemagne en 1935 ne peut être utilisé à des températures supérieures à 650 °C. Au-delà de cette température, la phase  $\gamma'$  métastable se transforme en phase  $\gamma''$ .

La découverte accidentelle de la phase  $\gamma'$ , grâce à l'introduction des éléments Al, Ti et/ou Nb est géniale. Elle a révolutionné le monde des matériaux pour l'utilisation à haute température. Cette phase renforce en effet la matrice  $\gamma$  tout en restant quasiment cohérente ; la résistance mécanique est ainsi nettement améliorée sans préjudice de la ductilité [8].

Dans les années 1950s, la mise au point de nouveaux outils de caractérisation (microscope électronique ...), ainsi que de moyens d'élaboration performants (four sous vide ...), a permis d'une part de comprendre les modes très spéciaux de durcissement à chaud de ces alliages et d'autre part de mettre au point des nuances toujours plus performantes. Un large spectre de température d'emploi a pu être défini par la mise en œuvre de compositions pour les alliages de fonderie destinés aux hautes températures et des alliages corroyés présentant de très haute résistance [10].

Le développement, au début des années 1950s par Eiselstein de l'Inconel 718 a permis de mettre en évidence une autre phase intéressante pour les propriétés induites du fait de sa précipitation : la phase  $\gamma''$ . L'Alliage 718 est du reste le superalliage actuellement le plus utilisé au monde [8].

Les années 1960s-70s se sont révélées un véritable âge d'or pour ces alliages avec les travaux de nombreux métallurgistes et la mise sur le marché de compositions toujours utilisées comme l'INCONEL 718 ou le Waspaloy [10].



**Figure (I – 1) :** Evolution de la capacité à température des superalliages [4]

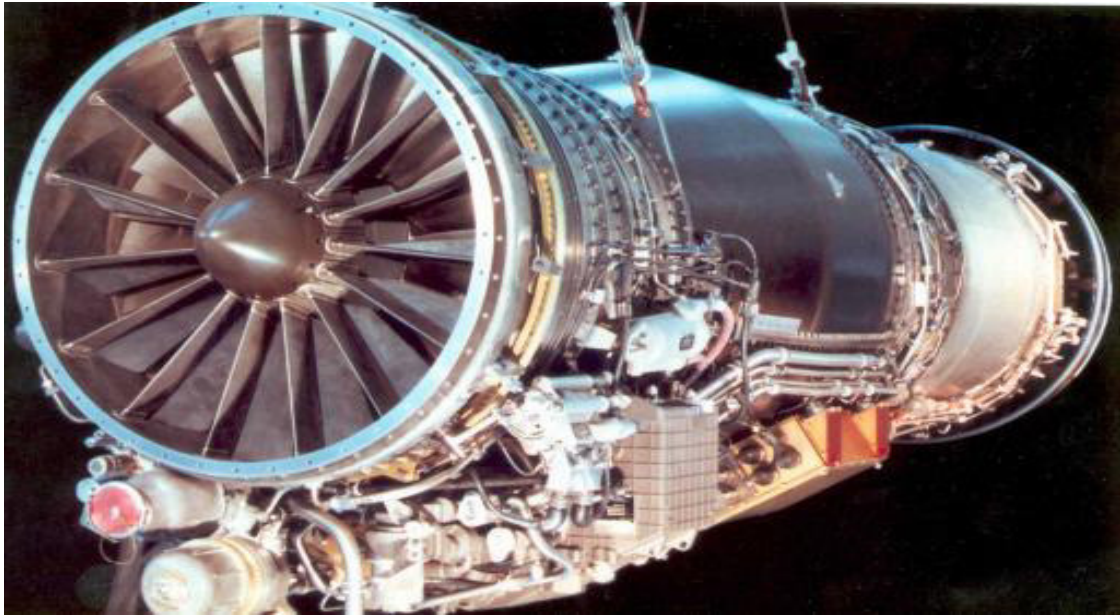
### I.3 Utilisation des superalliages à base de nickel

Le superalliage à base de nickel est un alliage métallique présentant une excellente résistance mécanique et une bonne résistance au fluage à haute température (typiquement 0,7 à 0,8 fois sa température de fusion), une bonne stabilité surfacique, ainsi qu'une bonne résistance à la corrosion et à l'oxydation [5]. Ces propriétés nous permettent de l'utiliser dans les milieux de la haute température. Les exemples les plus importants de son utilisation sont les turbines aéronautiques et les turbines terrestres.

#### I.3.1 Turbines aéronautiques.

Les superalliages monocristallins sont majoritairement utilisés dans les turboréacteurs pour les applications militaires et civiles. L'alliage AM1 a été développé conjointement par SNECMA, l'ONERA, et l'Ecole des Mines de Paris et IMPHY S.A. (brevet en 1983), pour le moteur M88 destiné au Rafale. Ce moteur a évolué et actuellement dénommé M88-2 (Figure: I-2). Dans ce type d'application, les cycles de fonctionnement sont de courte durée, mais complexes. Des écarts de température et de régimes extrêmes importants s'enchaînent rapidement lors d'une mission. Ainsi, le décollage est une phase critique qui voit la température d'entrée turbine passer de l'ambiante à plus de

1500 °C, et le régime moteur passe de 0 à 16000 t/min. Le matériau des aubes est donc sollicité en (Fatigue I-2).



**Figure (I-2):** Turboréacteur M88-2 équipant le Rafale [5]

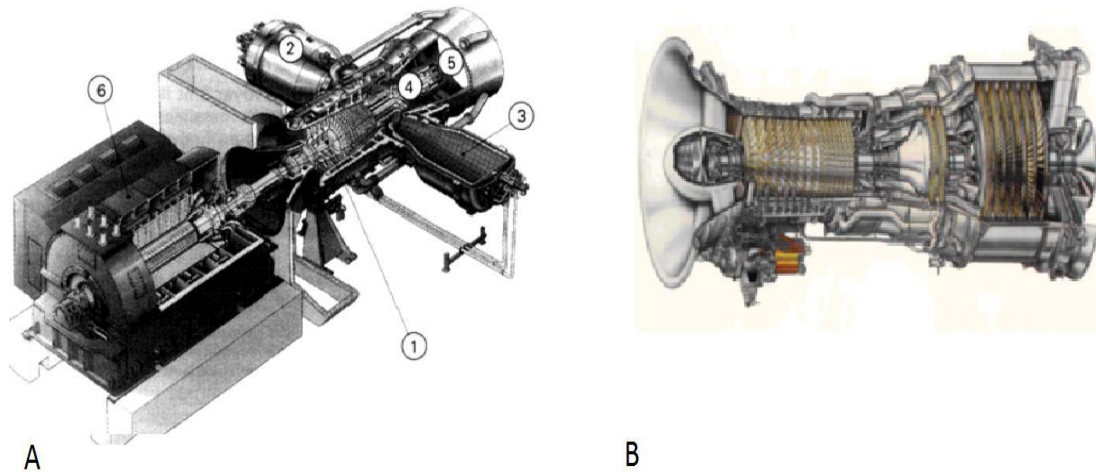
Puisque les caractéristiques mécaniques du superalliage à base de Nickel sont excellentes, l'utilisation de cet alliage n'a pas resté seulement dans les aubes, mais elle s'est étendue dans un nombre plus important de pièces.



**Figure (I-3):** Certaines utilisations de superalliages dans l'avion [3].

### I.3.2 Turbines terrestres

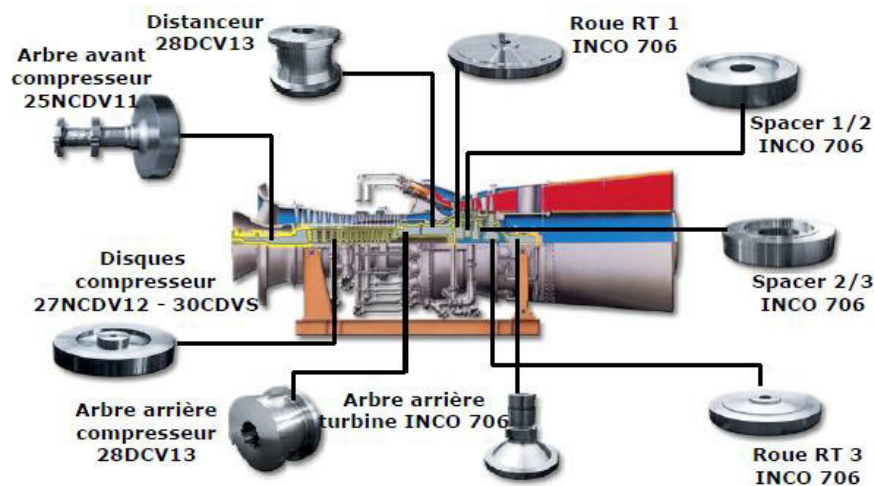
Dans les turbines terrestres, appelées aussi turbines industrielles à gaz, et il y a deux types de turbines : mono-arbre qui ont pour fonction de produire de l'électricité et turbine à gaz à bi-arbres, qui ont pour fonction de produire un travail pour alimenter des pompes ou des compresseur (Figure 1-4) [3].



**Figure (I-4) : TURBINES TERRESTRES (A) bi-arbre (B) Mono-arbre [3].**

Les aubes des turbines mobiles sont parmi les pièces les plus critiques dans ce type de machines. Elles sont situées dans la partie la plus chaude de la turbine et fonctionnent sous une atmosphère oxydante et corrosive, dont la température peut atteindre près de 1200 °C. C'est la raison pour laquelle on utilise souvent, un superalliage monocristallin dans la fabrication des aubes à haute pression de premier et deuxième étages, malgré le coût très élevé du matériau. Cela est nécessaire pour augmenter la durée de vie des machines [7].

Les superalliages à base de nickel sont utilisés aussi dans la fabrication des disques de turbine et dans différentes pièces dans la turbine à gaz (Figure 1-5) [1].



**Figure (I-5):** Certaines utilisations de superalliages dans la turbine à gaz[1].

## I.4 Aubes de turbine à gaz

### I.4.1 Description

Dans les turbines à gaz, la contrainte technologique majeure concerne la température maximale que peuvent supporter les éléments de la chambre de combustion dans la turbine, lorsqu'ils sont soumis au flux des gaz d'échappement.

Les pièces les plus exposées sont en particulier les aubes de la turbine, qui sont très difficiles à refroidir et particulièrement sensibles à l'abrasion. Il importe donc d'utiliser un combustible très propre (absence de particules et de composants chimiques susceptibles de former des acides) et de limiter la température en fonction des caractéristiques mécanique des aubes.

La turbine à gaz comporte deux couronnes d'aubage ; l'une fixe et l'autre mobile. Cet ensemble d'organes est considéré comme une cellule de turbomachine.

La partie active de la turbine est constituée par la roue ou le rotor qui porte les aubes mobiles appelés aussi aubes, pales ou ailettes et tourne à une vitesse angulaire que l'on supposera constante autour d'un axe.

### I.4.2 Forme des aubes des turbines terrestres

L'aube a une forme aérodynamique très complexe. Elle se compose d'une section de profil d'aile dans le chemin des gaz et d'un joint de queue d'aronde (pied ou sabot)

Les figures (Figure 1-6) et (Figure 1-7), montrent la forme générale de l'aube de turbine. [18]

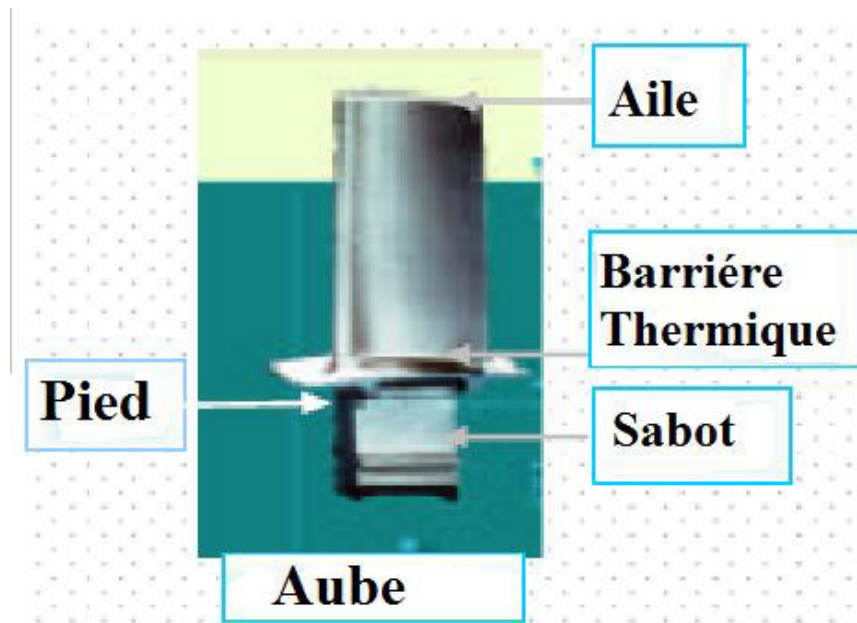


Figure (I-6) : Aube d'une turbine à gaz [18]

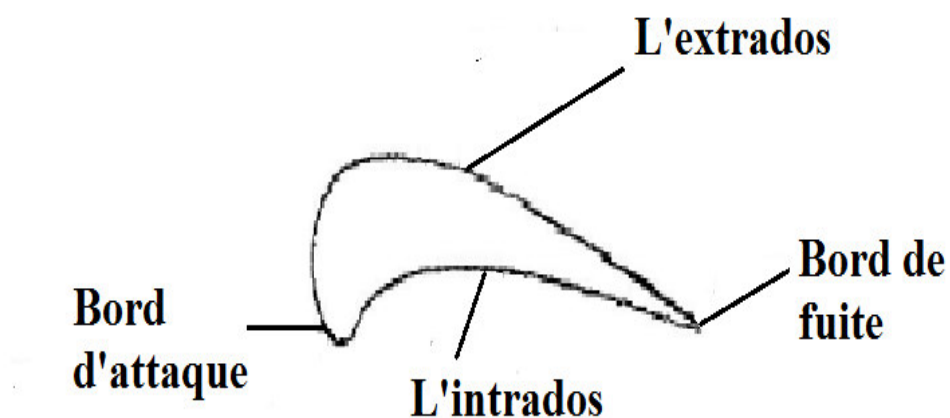


Figure (I-7) : Profil d'une aube de turbine [18]

### **I.4.3 Procédé de fabrication des aubes de turbine à gaz :**

#### **I.4.3.1 Description du procédé**

La caractéristique essentielle de ce procédé est de créer une première fois le modèle à une échelle donnée. Généralement, le modèle est injecté par un outillage, puis recouvert par un élément céramique appelé carapace. Une fois celui-ci durci, le modèle injecté est éliminé de la carapace. Dès lors, on obtient un moule de fonderie dans lequel, l'alliage en fusion est coulé. [12]

Après refroidissement, enlèvement de la carapace et découpe, chaque pièce est contrôlée individuellement avant d'être envoyée à l'usinage. [12]

#### **I.4.3.2 L'injection sous pression**

Un mélange de liant synthétique et d'une charge, à l'état liquide ou pâteux, est injecté dans cet outillage. En refroidissant ce matériau, il se solidifie et constitue ainsi, une fois extrait du moule et un modèle. Le modèle obtenu est dit « cire » lorsque la charge est de type organique et « noyau » lorsque la charge est minérale.

L'étude des produits injectés consiste à définir les artifices qui favorisent le remplissage de l'empreinte des outillages. Le canal d'injection est généralement placé sur le plan de joint des moules d'injection. Un placement judicieux des événements réduit les risques des gaz piégés dans des enfermés.

#### **I.4.3.3 Les outillages d'injection**

Les produits obtenus par le procédé à cire perdue sont parfois creux. Dès lors, il est nécessaire d'ajouter dans l'outillage d'injection un noyau céramique.

Le procédé d'obtention de ce noyau peut être l'injection, dans ce cas, un outillage adapté peut s'avérer nécessaire.

La conception de ce « moule noyau » vise là-aussi à reproduire en creux la cavité de la pièce à couler et ce, à la déformation de dilatation thermique près.

Les concepteurs étudient les outillages d'injection selon la méthodologie suivante :

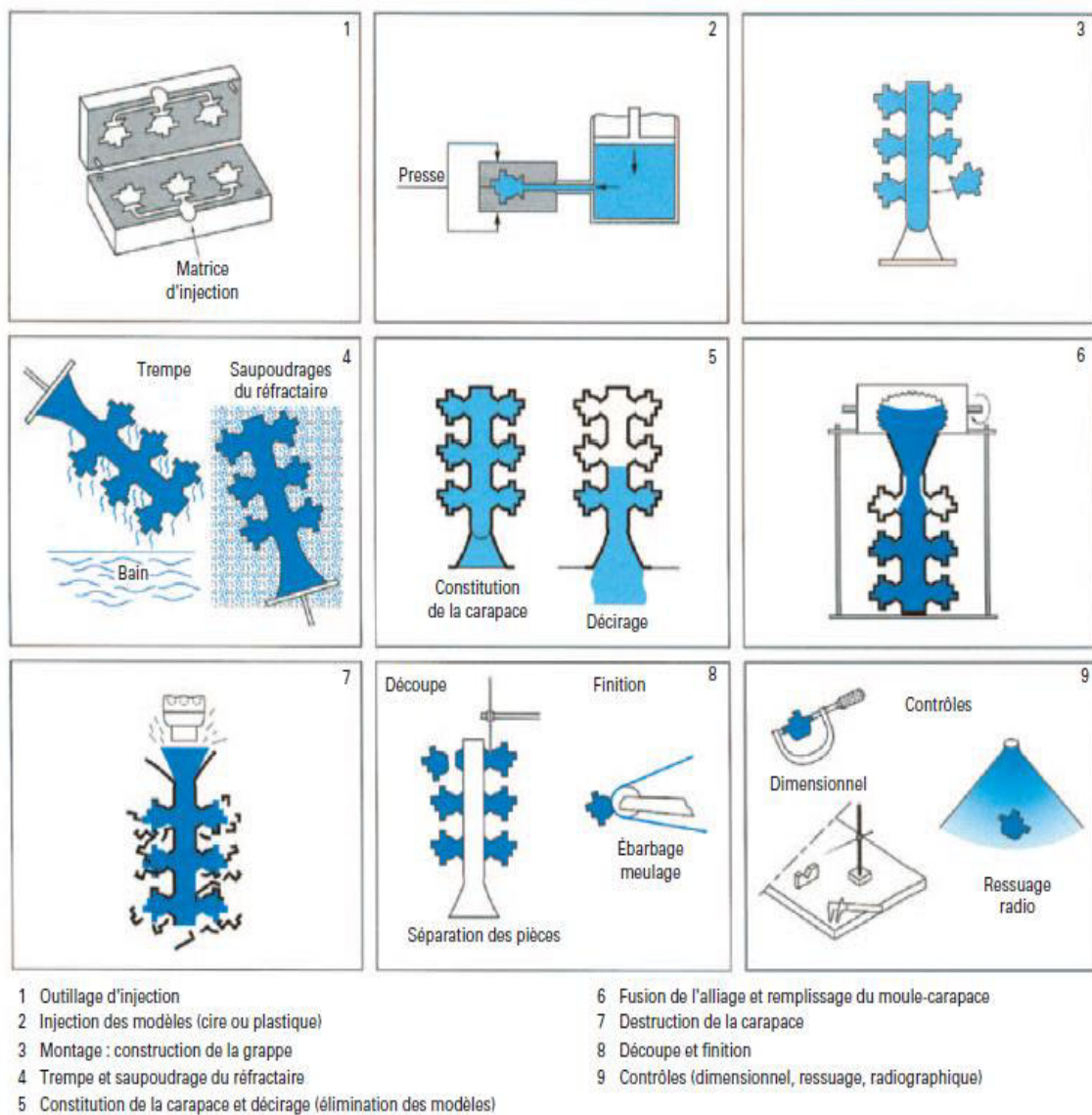
- ❖ Dans un premier temps, il faut définir le plan de joint de la pièce,
- ❖ Ensuite certaines parties non démoulées nécessitent la définition de sous-pièces mobiles et de leurs mécanismes,

❖ Enfin, selon les outillages, un dispositif comportant des éjecteurs est défini.

Les concepteurs fournissent à l'atelier de fabrication des outillages, les liasses de plans et les programmes d'usinage et de contrôle.

La simulation de la cinématique d'ouverture/fermeture valide les fonctionnalités de l'outillage.

Dans l'étude des moules pour modèles à cire, la conception du mécanisme de support noyau est essentielle à son maintien et au respect des épaisseurs des parois du produit final. [12]

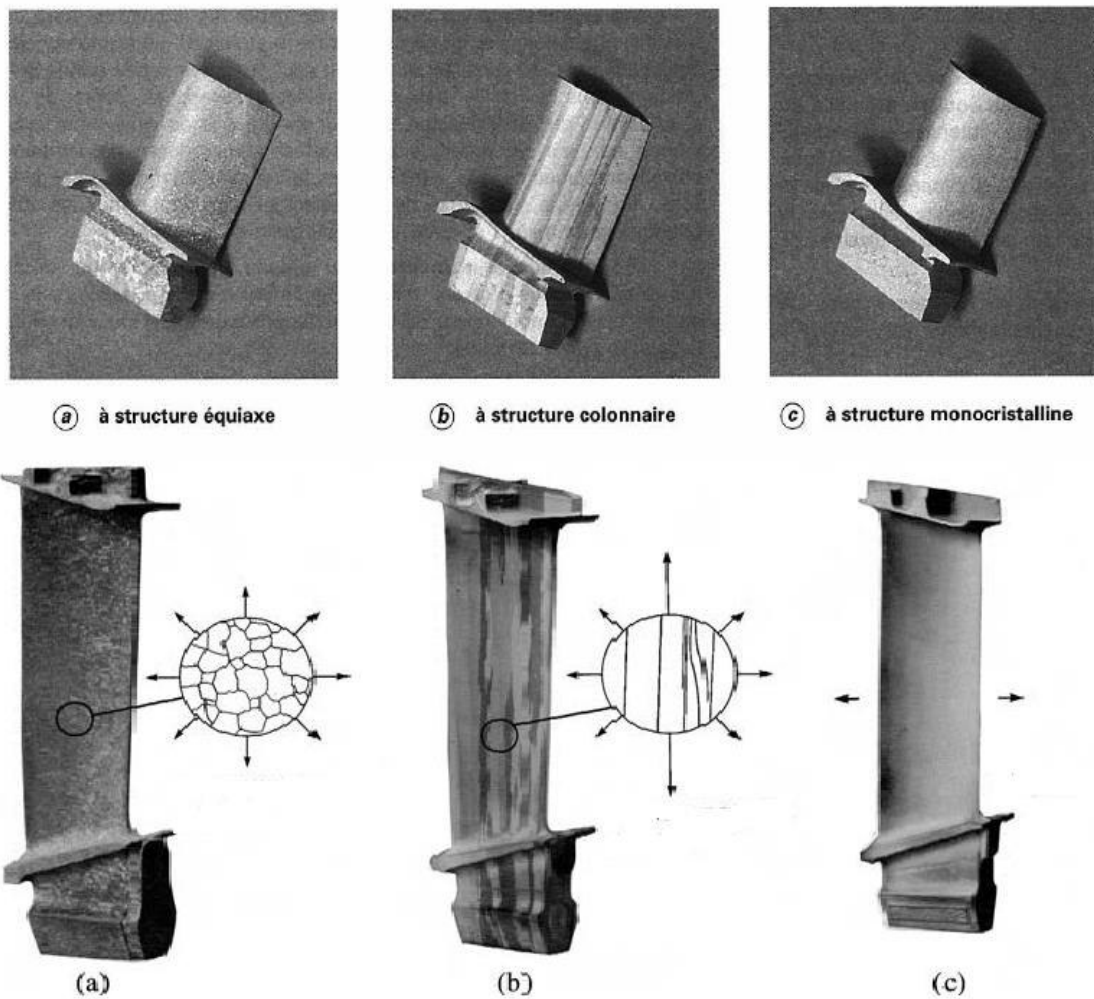


**Figure (I-8):** Procède à modèle en cire perdu [10]

#### I.4.3.4 Solidification et refroidissement de l'alliage après coulage

La structure granulaire et la microstructure des pièces moulées dépendent beaucoup des conditions de refroidissement et de solidification Figure (1-9)

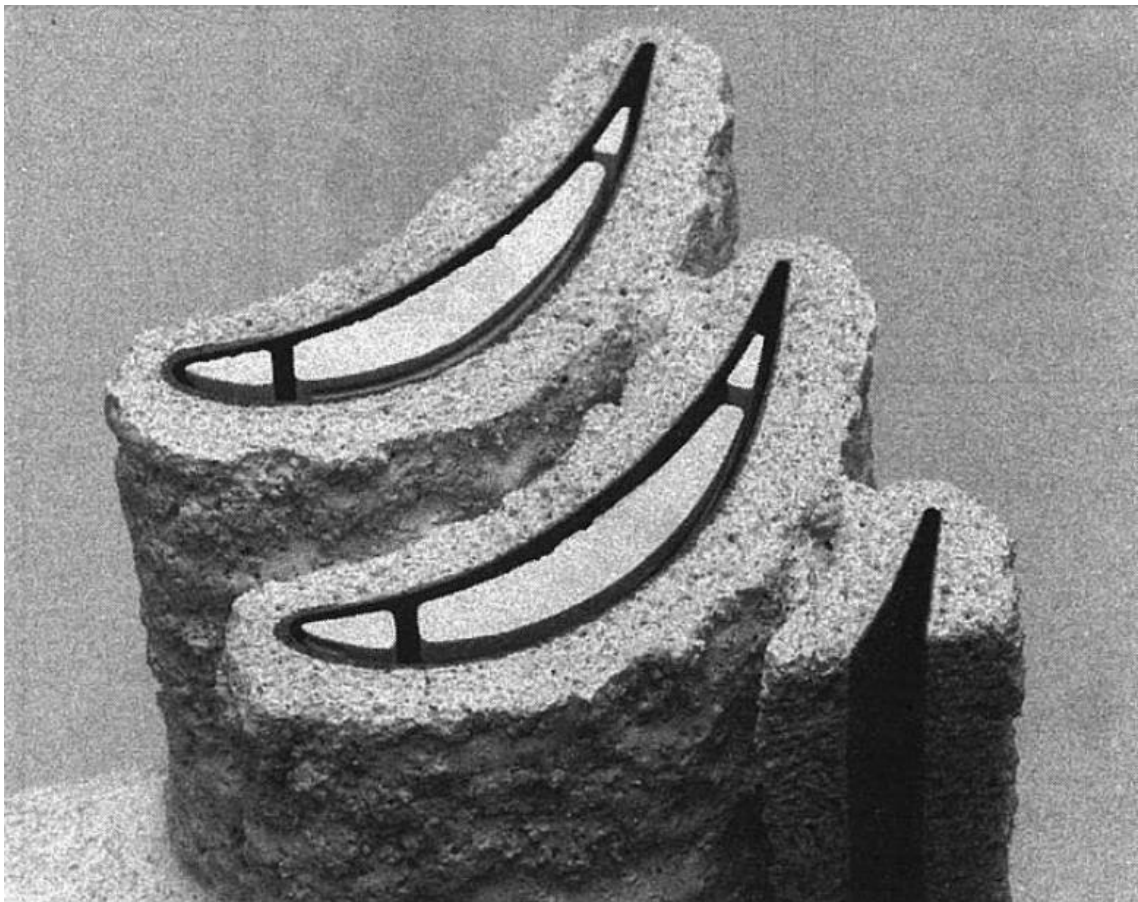
L'intérêt majeur de l'emploi de moule en carapaces Figure (1-10), d'épaisseur contrôlée est de disposer d'un moule capable de contenir le métal liquide sans se déformer ni réagir avec lui, ne présentant qu'un faible obstacle aux flux de chaleur échangé entre le métal chaud à l'intérieur du moule et l'air ambiant de l'atelier à l'extérieur.



**Figure (I-9) :** Exemple d'une même pièce à l'état brut de fonderie

Il en résulte :

- ❖ qu'il est possible d'obtenir des temps de solidification courts (de quelques secondes à quelques dizaines des secondes) pour les pièces ou les zones de pièces pour lesquelles est souhaitée une structure fine et homogène,
- ❖ que l'on doit aménager les dimensions du système de remplissage et adapter les distances d'alimentation des masselottes : pour cela, il conviendra, le cas échéant, d'isoler localement et sélectivement les échanges thermiques entre le métal et le milieu ambiant.



**Figure (I-10):** Moule-carapace contenant des noyaux céramiques

Parallèlement l'adjonction, dans la composition de la première barbotine qui finalement constituera la paroi interne du moule carapace au contact direct du métal liquide, d'éléments tels que l'aluminate de cobalt ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoO}$ ) qui a un fort pouvoir germinant

vis-à-vis des alliages à base de Nickel, permet de favoriser la germination des cristallites aux tous premiers stades de la solidification propices à une plus grande finesse de la structure granulaire.

Ces modes opératoires permettent globalement une maîtrise :

- ❖ de la santé interne des pièces moulées (absence de retassure et bonne réparation de la microporosité maintenue à un niveau très faible).
- ❖ de la taille et de la distribution volumique des grains,
- ❖ des espacements inter-dendritiques,
- ❖ de la nature et de l'étendue des phases cristallines développées durant la solidification et stabilisées ou modifiées par les traitements thermiques ultérieurs éventuels.

### **a) Solidification dirigée colonnaire**

L'historique de l'application industrielle de la solidification dirigée colonnaire a connu différentes périodes :

- ❖ Dans les années 70, une technique dite de solidification dirigée colonnaire,
- ❖ Dans les années 80, une technique dite de solidification dirigée monocristalline, dérivée de la précédente,

Destinées à minimiser les effets néfastes des joints de grains dans les pièces moulées :

- ❖ Pour la première, en orientant tous les joints dans une même direction ;
- ❖ Pour la seconde, en supprimant totalement ces mêmes joints.

Ces techniques développées initialement en laboratoire par Bridgman ont trouvé maintenant leur plein essor industriel dans les plus grandes entreprises de fonderie actives sur le marché international.

La solidification des alliages métalliques, c'est-à-dire le passage de l'état liquide à l'état solide est en général un phénomène progressif dans lequel deux étapes successives sont identifiées :

- ❖ Une étape de germination,
- ❖ Une étape de croissance

Cette germination peut être provoquée par l'introduction d'agents inoculant dans le bain de métal liquide lorsque celui-ci atteint, en se refroidissant, la température de liquidus (température d'équilibre thermodynamique du diagramme des phases de l'alliage).

Ou se déclarer spontanément au-delà d'un certain degré de surfusion lorsque la phase liquide, continuant à se refroidir, se trouve à une température inférieure à cette même température de liquidus ; elle devient alors naturellement d'autant plus instable que sa température s'abaisse (ce degré de surfusion est très directement dépendant de la composition chimique de l'alliage et des conditions d'environnement de la zone à solidifier (nature du contenant, atmosphère, vibrations,...)).

La phase de croissance consiste, au fil du refroidissement, à condenser sur un germe sub-microscopique les atomes métalliques en cohérence avec son réseau cristallin pour finalement former un grain métallique de dimension millimétrique une fois le processus de solidification achevé.

La technique de solidification dirigée consiste à maîtriser successivement chacune des deux étapes.

Le procédé décrit ci-après est le plus communément utilisé industriellement, mais n'est pas le seul existant.

Son principe général consiste à placer un moule en carapace ouvert en sa partie inférieure sur une sole en cuivre refroidie par un courant d'eau et à introduire l'ensemble dans un équipement de chauffe capable de maintenir le moule céramique à une température supérieure à la température du liquidus de l'alliage à mouler.

Une fois effectuée la coulée, le métal situé dans les ouvertures ménagées dans le bas du moule en carapace se solidifie de façon quasi instantanée au contact de la sole refroidie, il se fige avec une structure granulaire équiaxe très fine sur une hauteur limitée de l'ordre du centimètre, alors qu'il demeure à l'état liquide au-dessus du fait du chauffage extérieur imposé.

Un dispositif mécanique permet de mouvoir la sole en cuivre à vitesse contrôlée et ainsi d'extraire lentement le moule céramique du dispositif de chauffage conduisant à un refroidissement progressif du métal qui continue à se solidifier depuis la partie basse du moule jusque vers sa partie haute

## b) Solidification dirigée monocristalline

Le développement technologique le plus récent de ce procédé de fonderie a permis de supprimer totalement tout joint de grains dans la pièce moulée, en reprenant le principe de la solidification dirigée colonnaire, mais en interposant entre la pièce à mouler et la sole en cuivre refroidie :

- ❖ Soit une chicane ou sélecteur de grain qui impose au front de solidification colonnaire un parcours élaboré et sélectif au terme duquel, statistiquement, ne subsiste plus qu'un seul grain, les autres grains préexistants dans la partie basse du sélecteur ayant au cours de la solidification de l'alliage selon ce parcours été pris de vitesse par celui d'entre eux qui présentait la plus parfaite concordance d'orientation cristallographique de type  $\langle 001 \rangle$  avec la direction de mouvement de la sole; un dessin approprié de ce sélecteur permet la maîtrise des orientations primaires et secondaires du grain sélectionné.
- ❖ Soit un germe monocristallin obtenu par ailleurs, de même nature que l'alliage à couler, taillé de façon convenable et placé dans la partie basse du moule céramique avant la coulée du métal, au contact de la sole en cuivre refroidie.

Dans les deux cas et dans les mêmes conditions opératoires que celles qui ont été décrites pour la solidification colonnaire, la solidification de la pièce moulée s'effectuera par croissance épitaxiale à partir du mono grain situé en partie supérieure de la chicane ou à partir du germe rapporté.

Si les conditions du gradient thermique et de vitesse de solidification sont demeurent respectées, l'impossibilité de créer de nouveaux germes en avant du front de la solidification conduira à l'obtention d'une pièce moulée monocristalline après refroidissement.

L'appellation monocristalline pourrait paraître à certains excessive dans la mesure où la pièce moulée présente une structure dendritique comportant en son sein de nombreuses phases durcissantes en cohérence cristallographique plus ou moins parfaite avec la matrice de nickel elle-même bien monocristalline. L'appellation mono grain peut parfois lui être préférée, mais son usage est peu fréquent aciculaire. [11]

**Tableau (I-1):** Composition chimique de superalliage à base de Nickel utilisés comme matériaux d'aubege[9]

Alliage	Cr	Co	Fe	W	Mo	Ti	Al	Nb	Ta	C	B	Début d'utilisation	Température admissible (°C)
GTD 111	14	9,5	-	3,8	1,5	4,9	3,0	-	2,8	0,10	,01	1980	825
GTD 222	22,5	19	-	2,0	-	2,3	1,2	0,8	1,0	0,10	0,008		
IN-100	10	15			3,0	4,7	5,5			0,10	0,015	1958	1000
IN-718	19		18		3,0	1,0	0,5	5,0		0,05	0,005	1965	700
IN-713	12				4,5	0,6	5,9	2,0		0,05	0,01	1955	985
IN-738C	16	8,5	0,2	2,6	1,7	3,4	3,4	0,9	1,8	0,11	0,01	1965	980
IN-939	22,5	19		2,0		3,7	1,9	1,0	1,4	0,15	0,01	1973	970
IN-6201	20	20		2,3	0,5	3,6	2,4	1,0	1,5	0,03	0,8	1978	1010
MAR-M246	9	10		10	2,5	0,5	5,5		1,5	0,15	0,015	1966	1025
MAR-M252	19	10			10	2,6	1,0			0,15	0,005	1955	850
Nimonic 80A	19,5	1	1,5			2,4	1,4			0,05		1950	815
Nimonic 115	15	15	1		4	4	5			0,16	0,018		
Udimet 500	19	18	4		4	3	3			0,07	0,006	1960	925
Udimet 700(René77)	15	18	1,0		5,2	3,5	4,3			0,07	0,02		955
Udimet 710	18	15		1,5	3	5	2,5			0,07	0,02		965
<b>Alliage de fonderie solidification dirigé</b>													
MAR-M 200 Hf	9,0	10		12,5		2,0	5,0	1,0		0,15	0,02	1970	1040
MAR-M 002 DS	9,0	10		10		1,5	5,5		2,5	0,15	0,015	1975	1045
IN-6203	22	19		2,0		3,5	2,3	0,8	1,1	0,15	0,01	1981	1020
<b>Alliage de fonderie monocristallin</b>													
PW 1480	10	5		4		1,5	5		12			1980	1060
CMSX-2	7,9	4,7		8	0,6	1	5,5	6	6			1980	1070
SPR-99	8,5	5		9,5		2,2	5,5		2,8	0,015		1080	
PW 1484	5	10		6	2		5,6		8,7			1986	1100
CMSX-4G	6,2	9,5		6,5	0,6	1	5,5	6,6				1986	1100

## **I.5 Revêtements de barrière thermique (TBC)**

Les revêtements de barrière thermique « TBC » ont été largement étudiés au cours des 20 dernières années, en particulier, dans la technologie de l'aube de turbine pour réduire la température de la surface pour augmenter la longévité et l'efficacité des moteurs à turbine à gaz, en permettant une augmentation de la température d'entrée de turbine et en réduisant la quantité d'air de refroidissement requis par les composants des parties chaudes. Il a été rapporté que les applications de ces revêtements dans toute la chambre de combustion et les premiers stades de la turbine permettraient d'économiser un opérateur autour de 2% du coût du carburant, se traduisant par des économies de plus de 10 millions de dollars par an pour certaines entreprises. [7-2].

### **I.5.1 Description du Revêtements barrière thermique (TBC)**

#### **I.5.1.1 Système multicouche complexe**

L'amélioration des performances des turbines passe par l'augmentation de la température des gaz de combustion, pour améliorer le rendement, et par conséquent en améliorer les éléments de la turbine. L'amélioration de la durée de vie est un autre enjeu très important. Ces éléments (les aubes fixes et mobiles) fonctionnent dans un environnement très agressif (corrosion par des sulfates vers 850 °C, oxydation au-delà de 1000 °C, contraintes thermomécaniques élevées,...). L'utilisation d'un revêtement protecteur permet d'isoler thermiquement le superalliage des aubes et le protéger contre les conditions sévères de sollicitations. Les systèmes protecteurs, appelés aussi Revêtement de Barrière Thermique (Thermal Barrier Coating TBC), les plus utilisés sont des revêtements multicouches complexes comme le montre la Figure (I-11) [13].

#### **I.5.1.2 La couche céramique réfractaire**

La couche céramique réfractaire, notée YPSZ (Yttria Partially Stabilised Zirconia), est constituée de Zircone Yttrée partiellement stabilisée ( $ZrO_2 + 6-8 \text{ %mas. } Y_2O_3$ ). D'une épaisseur moyenne de 150  $\mu\text{m}$ , cette couche céramique poreuse est choisie pour sa très faible conductivité thermique ( $\sim 1,5 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) et son coefficient de dilatation élevé ( $\sim 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ). Elle est déposée soit par projection plasma (cas des aubes fixes déviatrices), soit par EBPVD (Electron Beam Physical Vapor Déposition).

La morphologie colonnaire et poreuse de la céramique obtenue par EBPVD réduit significativement les flux thermiques, la conductivité thermique du gaz contenu dans les

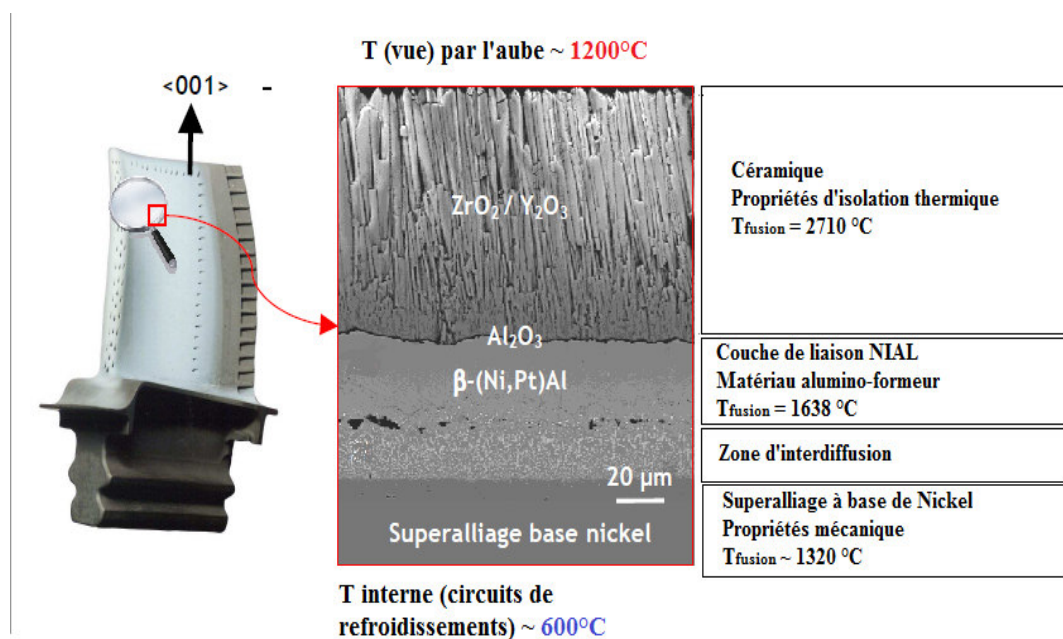
pores ( $<0,03 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) étant bien plus faible que celle de la céramique. Cette couche permet une différence de température de l'ordre de 100 entre la face externe et le métal. L'évolution morphologique de cette couche à haute température par frittage constitue une limite d'utilisation de ce système. [13]

### I.5.1.3 La fine couche d'alumine adhérente

Une fine couche d'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) se forme à haute température ( $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ ) par oxydation de la couche de liaison à cause de la transparente à l'oxygène de la couche céramique YPSZ. Il en résulte donc une oxydation continue de la couche de liaison pour former cette couche d'alumine. Cette dernière, d'une épaisseur entre  $0,3$  et  $7 \mu\text{m}$  et joue un rôle crucial car elle assure l'intégrité et la durabilité de la couche céramique. [13]

### I.5.1.4 La couche de liaison

La couche de liaison (CL), d'une épaisseur de  $50$  à  $100 \mu\text{m}$  qui protège le superalliage contre l'oxydation, est constituée soit d'un alliage  $\text{MCrAlY}$  (avec  $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Ni/Co}$ ), soit d'un aluminure de nickel modifié ou non par un élément d'alliage. Le procédé de dépôt de la couche de liaison dépend de l'élément d'alliage ; celui-ci peut être le platine (système en production) ou le zirconium (système en développement). L'effet majeur de l'élément ternaire est de favoriser l'adhésion de la couche d'alumine sur la couche de liaison. Figure (I-11) [13].



**Figure (I-11):** Coupe d'un Revêtement Barrière Thermique sur aube mobile de turbine et profil de température typique [13].

## I.6 Métallurgie des alliages à base de nickel

Les superalliages sont des matériaux métalliques combinant de hautes caractéristiques mécaniques dans un large domaine de températures et une excellente tenue à la corrosion et/ou l'oxydation.

Les superalliages à base nickel, sont durcis par précipitation de phases intermétalliques.

### I.6.1 La matrice austénitique $\gamma$

La matrice austénitique «  $\gamma$  » est une solution solide austénitique. Le réseau de sa structure est cubique à faces centrées (Figure I-12). Son paramètre de maille évolue en fonction de sa composition de  $a_\gamma = 3,523 \text{ \AA}$  pour le Ni pur à  $a_\gamma = 3,61 \text{ \AA}$  pour la solution solide du superalliage à base de nickel. Ce dernier est distordu par substitution du nickel par d'autres éléments métalliques tels que le Fe, le Cr, le Mo et le Nb. Cette matrice  $\gamma$  constitue la base microstructurale des superalliages base Ni.

D'une manière générale, les propriétés mécaniques des alliages à base Nickel sont d'autant plus élevées que la taille de grain de la matrice est faible.

Dans le cas des superalliages, cette matrice est renforcée par précipitation de phases durcissements ou par précipitation de carbures métalliques.

### I.6.2 Précipités $\gamma'$

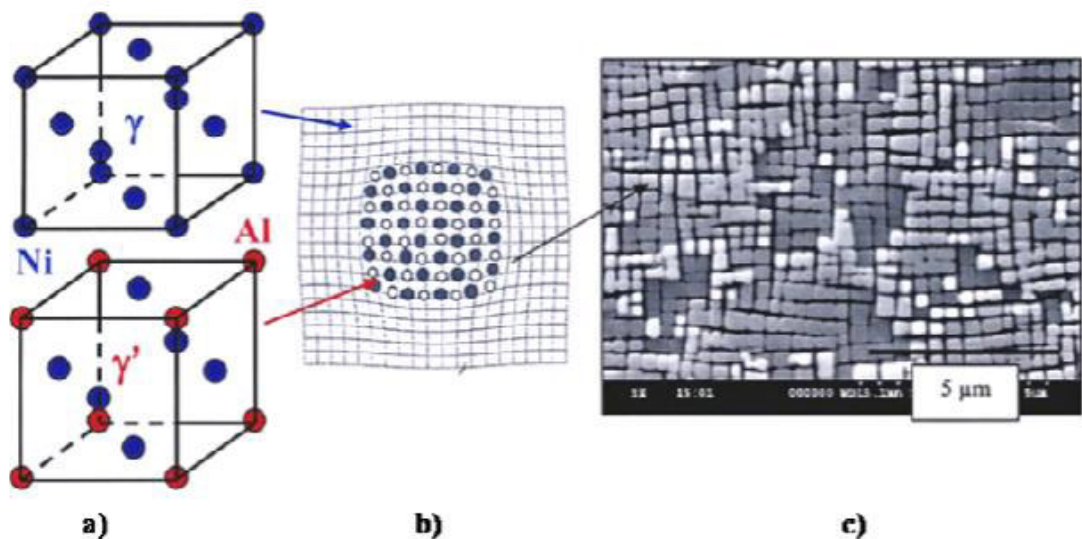
Cette phase de structure cristallographique cubique simple de type L12 Figure (I-12) a pour paramètre de maille  $a_{\gamma'} = 3,59 (+/-0,2) \text{ \AA}$ , et une composition chimique de type  $A_3B$  où A représente majoritairement du nickel et B de l'Al, du Ti et du Nb. Les éléments Ti et Al imposent la structure et la stabilité du précipité tandis que le Nb dissous dans ces phases se substitue à Al. Aussi la composition de cette phase dépendra fortement de la composition de l'alliage. Sa formule chimique moyenne est  $Ni_3(Al, Ti, Nb)$ . C'est une phase stable et cohérente avec la matrice, dont le désaccord paramétrique avec la matrice est minimisé par la proximité des valeurs du paramètre de maille de  $\gamma$  et de  $\gamma'$ . Cependant, en fonction de la composition de l'alliage, de la composition du précipité et de l'histoire thermomécanique de l'alliage, celui-ci peut varier de -0,3% à 1%.

Les conditions de traitement thermique (thermomécanique) sont déterminantes pour l'obtention des morphologies, des quantités et des tailles de ces précipités. Dans les conditions standards de précipitation pour l'alliage à base de nickel, les précipités se présentent généralement sous forme sphérique de 20 à 60 nm de diamètre et représentent une fraction massique de 2,4% (à peu près le quart de la précipitation durcissante).

Enfin ces précipités sont dits durcissant car ils participent à l'élévation des propriétés mécaniques des alliages. Cependant, leur contribution au durcissement structural global n'excède pas les 10 à 20%.

Le mécanisme principal de durcissement associé à ces précipités est relié à la création de paroi d'antiphase par passage de dislocations partielles et aux déformations de cohérence entre la matrice et les précipités. Certains superalliages sont durcis exclusivement par cette phase. [4]

La Figure (I-12) illustre la matrice austénitique cubique à faces centrées (cfc) de la phase  $\gamma$ , et celle renforcée par des précipités cubiques de phase  $\gamma'$  ordonnée de type L12 [14]



**Figure I-12 :** Microstructures d'un superalliage à différentes échelles a) mailles cristallographiques b) précipités cohérents c) microstructure en cubes observée par microscopie électronique à balayage [17]

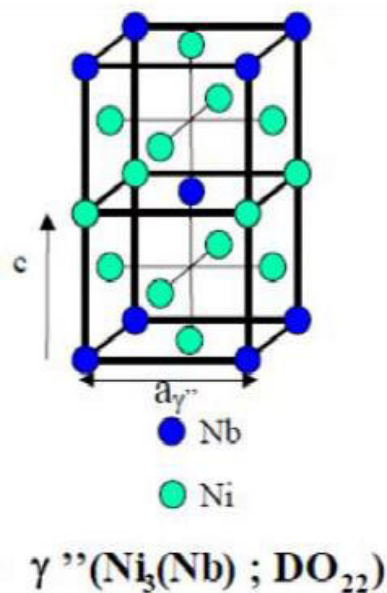
### I.6.3 Précipités $\gamma''$

La structure cristallographique de cette phase est quadratique centrée de type DO<sub>22</sub> (Figure I-13) avec les paramètres de maille:  $a_{\gamma''} = 3,59 \text{ \AA}$  et  $c_{\gamma''} = 7,40 \text{ \AA}$ . Sa formule chimique générale, Ni<sub>3</sub>Nb, présente quelques variations liées à la substitution du Nb par Ti, Ta, ou Al qui sont plus solubles dans  $\gamma''$  que dans  $\gamma$ .

C'est une phase métastable, ordonnée et semi-cohérente qui possède un fort désaccord paramétrique avec la matrice suivant l'axe c. En raison des différences de désaccord paramétrique selon l'axe a et l'axe c, la phase  $\gamma''$  précipite à partir de la solution solide par mise en ordre chimique sous forme de disques minces de diamètre moyen 60 nm et d'épaisseur allant de 5 à 15 nm. Comme pour  $\gamma'$ , les paramètres de traitement thermique conditionnent la morphologie, la taille des précipités ainsi que leur fraction volumique.

Le rôle de cette phase est capital pour la tenue mécanique pour cet alliage. Cette phase avec sa présence, conjointe avec la phase  $\gamma''$  dans certaines conditions ou seule, est la principale source de durcissement de ces alliages.

Le durcissement engendré par cette précipitation dépend du mode de franchissement des précipités par les dislocations (cisaillement ou contournement) et de la création des parois d'antiphases résultantes, et dans une moindre mesure de la déformation de cohérence.



**Figure I-13 :** Mailles cristallines de la phase  $\gamma''$

### I.6.4 La phase $\delta$ (parfois notée $\beta$ )

La phase ordonnée  $\delta$  a une structure orthorhombique de type DOa. Les trois paramètres de maille qui la définissent, sont respectivement  $a_\delta = 5,14 \text{ \AA}$ ,  $b_\delta = 4,23 \text{ \AA}$  et  $c_\delta = 4,53 \text{ \AA}$ , et en font une phase semi-cohérente ou non cohérente avec la matrice  $\gamma$ . Sa composition chimique générale est identique à la phase  $\gamma''$  ( $\text{Ni}_3\text{Nb}$ ) dont elle est la forme stable.

Deux mécanismes de formation de la phase  $\delta$  sont proposés :

- ❖ Le premier mécanisme se base sur la germination de cette phase à partir d'une mise en ordre géométrique de la séquence d'empilement de  $\gamma''$ . Pour de nombreux auteurs, ce défaut d'empilement trouve son origine dans le cisaillement de  $\gamma''$  par passage d'une dislocation partielle de type  $a/6 \langle 1 -2 1 \rangle$ . Ces fautes surviennent lors du vieillissement thermomécanique de l'alliage, ou durant l'historique d'élaboration de l'alliage avant utilisation (par exemple, lors d'un écrouissage). [4]
- ❖ Le deuxième mécanisme se base sur une précipitation directe de la phase  $\delta$  à partir de la matrice par une mise en ordre sans qu'il y ait passage par une structure métastable  $\gamma'''$  d'où l'importance des hétérogénéités de composition dans le matériau. Cela a été mis en évidence par des observations en MET à haute résolution.

Ces deux mécanismes de formation sont complémentaires. Toutefois, les conditions thermomécaniques et de traitement thermique favoriseront l'un ou l'autre.

### I.6.5 La phase $\eta$

La structure cristallographique de la phase  $\eta$  est hexagonale ordonnée de type DO24. Sa formule chimique est  $\text{Ni}_3\text{Ti}$ . La formation de cette phase est possible lors du vieillissement dans des alliages où le ratio Ti/Al est élevé, ou après solidification dans des alliages présentant des zones de ségrégation où ce même rapport est élevé. La phase  $\eta$  germe principalement sur les joints de grains de fortes désorientations et croît en aiguilles vers le cœur du grain ou de manière plus globulaire le long des joints de grain. La forme globulaire n'a pas de relation d'épitaxie particulière avec la matrice, tandis que la forme aciculaire croît en respectant les relations d'orientation suivantes avec la matrice.

Sa précipitation et sa croissance se font au détriment des phases  $\gamma''$  et  $\gamma'$ , et donc affaiblissent les propriétés mécaniques de l'alliage. De plus, on la suppose comme étant un site préférentiel d'amorçage de fissures à haute température. Enfin, le Cr et le Mo qui ont une faible solubilité dans cette phase, [4] vont être rejetés vers la matrice et vont enrichir les zones proches de la phase  $\eta$ .

### **1.6.6 La phase $\alpha_{Cr}$ et la phase $\sigma$**

La phase  $\alpha_{Cr}$  est une phase topologiquement compacte de structure cristallographique cubique à faces centrées. Elle est riche en Cr et apparaît lors de fortes ségrégations dues à la solidification ou apparaît lors de vieillissements de longue durée quand la composition locale de la matrice est modifiée par la formation des phases  $\delta$ ,  $\gamma'$ ,  $\gamma''$  et  $\eta$ . Elle précipite ainsi autour de ces phases dans lesquelles le Cr et le Mo sont peu solubles. En fonction de la composition locale de l'alliage, elle peut être stable ou servir de germe pour la formation de la phase  $\sigma$ .

La phase  $\sigma$  est également une phase topologiquement compacte. De structure cristallographique quadratique de type D8b elle a pour paramètres de mailles  $a = 8,88 \text{ \AA}$  et  $c = 4,60 \text{ \AA}$ . Cette phase est semi-cohérente ou non-cohérente avec la matrice. Sa composition chimique est variable, mais est identifiée par  $(Cr, Mo)_x(Ni, Co)_y$  avec  $x$  et  $y$  qui peuvent varier entre 1 et 7 et avec  $x > y$ . [4]

### **1.6.7 La phase de Laves**

Une phase de Laves précipite généralement lors de la solidification ou lors d'un vieillissement prolongé. C'est une phase topologiquement compacte de structure cristallographique hexagonale de type C14 (parfois de type C15) et de formule générale  $(Cr, Fe, Ni)_2(Si, Ti, Nb, Mo)$ . [4]

### **1.6.8 Les Carbures et Carbonitrides**

Avec une teneur en C de l'ordre de 0,03 % en masse, les alliages étudiés sont parsemés de carbures intra ou intergranulaires. Parmi ceux-ci on différencie les carbures primaires et les carbures secondaires en fonction de leur stœchiométrie.

Qu'ils soient primaires ou secondaires, le rôle des carbures dans les superalliages est complexe. La morphologie globulaire et situés aux joints de grain, ils participent

activement au blocage des interfaces, ralentissent le grossissement des grains et sont susceptibles de renforcer la tenue en fluage, en retardant le glissement inter granulaire.

Leurs travaux montrent qu'un film quasi-continu de carbures crée un chemin préférentiel pour la fissuration. D'autres travaux ont également identifié un rôle néfaste des carbures intergranulaires et en surfaces sur la tenue en corrosion sous contrainte de l'alliage à base de Nickel.

En effet, l'oxydation de ces carbures induirait des contraintes de croissance à l'interface entre les carbures et la matrice suffisamment importantes pour pouvoir conduire à l'amorçage de fissures dans la matrice. [4]

### **a) Carbures et carbonitrides primaires**

Les carbures primaires précipitent lors de la solidification et résultent non seulement des ségrégations interdendritiques accentuées par les coefficients de partage des éléments d'alliage, mais aussi des interactions entre le creuset et le lingot. De structure cubique (B1), Ils sont très stables (jusqu'à 1250 °C) et souvent insensibles aux traitements thermiques que l'alliage subira après élaboration. De formule MX (où M = Ti, Nb, Mo, ... et X = C, N), la morphologie de ces phases est globulaire si le carbure est pauvre en azote et devient plus anguleux s'il s'enrichit en azote. Généralement, on distingue les carbures de Nb et les carbonitrides de Ti et de Nb. [4]

### **b) Carbures secondaires**

Lors de certains traitements thermiques, il est possible de faire précipiter des carbures dit secondaires de formule  $M_6C$ ,  $M_7C_3$  et  $M_{23}C_6$ . En fonction de la composition de l'alliage et notamment de la teneur en Mo, W, et Cr, la formation de ces carbures peut être favorisée. Riches en Ni, Nb, Mo, Cr, leur précipitation s'accompagne souvent d'un appauvrissement important de la matrice environnante en éléments d'alliage tels que le Cr et le Nb.

Ils peuvent précipiter aux joints de grains, ou dans la matrice et sont généralement globulaires. Une morphologie dite en feuillets de carbures de type  $M_{23}C_6$ . [17]

## **I.7 Conclusion**

Les superalliages à base de nickel sont des alliages utilisés spécialement pour la fabrication des pièces qui sont exposées aux cycles de contraintes mécaniques et aux cycles de changements thermiques, parce que ces alliages ont la capacité de la résistance

au fluage et à la tenue à l'oxydation à haute température. Cette caractérisation est due à sa microstructure.

Parmi les pièces qui sont fabriqués à partir des superalliages à base de nickel, sont les aubes de turbine terrestre et aéronautique. Elles sont fabriquées par des technologies très développées et complexes, ce qui leur assure plus de qualité.

Les revêtements de barrière thermique (TBC) sont importants pour les aubes de turbine, afin de diminuer la température enter le substrat de l'aube et la température externe.

## BIBLIOGRAPHE DE CHAPITER (I)

- [1] **A. GRELLIER**. Evolution des demarches d'innovation dans la mise en oeuvre des aciers speciaux et alliages haute performance pour des applications avancees
- [2] **A.K.Ray, S.C.Bose, P.K.De, D.K.Das** Lifetime evaluation of a thick thermal barrier coated superalloy used in turbine blade ARTICLE. Materials Science and Engineering (A) (2010).
- [3] **B. COLLINS**. Modified pwa 1483 nickel-based superalloy for industrial gas turbine applications, THESE de master university of florida (2007)
- [4] **T. Benoît**, Etude comparative de différents superalliages base Ni pour ressorts de systèmes de maintien , Thèse doctorat d'Université de Toulouse
- [5] Document Internet ; Google ; [Superalliage](#)(Espace\_réservé1); wikipedia
- [6] **G. Brunetti, A. Settefrati , A. Hazotte, S. Denis, J.-J. Fundenberger, A. Tidu, E. Bouzy**, Determination of lattice misfit in a single-crystal nickel-based superalloy using convergent beam electron diffraction aided by finite element calculations Article Micron (2011)
- [7] **H. Xu, S. Gong, L. Deng**. Preparation of thermal barrier coatings for gas turbine blades ARTICLE. Thin solid films (1998)
- [8] **I. AUGUSTINS-LECALLIER**. Conception de nouveaux superalliages MDP base nickel pour disques de turbines. THESE de doctorat École nationale supérieure des mines de Paris, (2011)
- [9] **J. M. GRAS**. Matériaux de turbines à combustion – evolution Des tendances Octobre (1992)
- [10] **J. Y. GUÉDOU**. Superalliages à base nickel : microstructures et propriétés mécaniques SÉMINAIRE du 23 novembre 2012
- [11] **J.C.DORIATH, J. NOUAILLES**. Fonderie de précision à modèle Perdue, ARTICLE. Technique de l'ingénieur (1994)
- [12] **J.C.DORIATH, S. PRIGENT** Fonderie de précision à modèle perdu-Application aux superalliages. ARTICLE. Technique de l'ingénieur (2007)

## [Bibliographe de chapitre (I)]

---

- [13] **M, A. VILLEMIANE.** Analyse du comportement mécanique d'alliage pour couche de liaison de barrière thermique par microindentation instrumentée à haute température. Thèse doctorat l'institut national polytechnique de Lorraine (2008)
- [14] **M. ARNOX.** Etude du comportement en fluage à haute température du superalliage monocristallin à base de nickel MCNG: Effet d'une surchauffe . Thèse doctorat l'école nationale supérieure de mécanique et D'aérotechnique (2006)
- [15] **N. Vialas. Etude** De La Deterioration Par Oxydation Haute Temperature Et Interdiffusion De SystemesRevetement/Superalliage A Base De Nickel. Prevision De Duree De Vie. Thèse doctorat de l'institut national polytechnique nationale de Toulouse (2004)
- [16] **N.MARCHAL.** Propagation de fissure en fatigue-fluage à haute température de superalliages monocristallins à base de nickel. THESE Docteur de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris (2006)
- [17] **Roger c. REED.** The SuperalloysFondamentals and Applications, Université Cambridge 2008
- [18] **Y, Yahmi.** Elaboration et qualification d'une procédure de fabrication par soudage tig d'aube de turbine a gaz en superalliage à base de Nickel INCONEL 738 Mémoire de magister. Université m'hamedbougara (2007)

# CHAPITRE (II)

Revue Bibliographique sur

Les

Revêtements

&

L'état de l'art

## II.1 Introduction

En cours de fonctionnement des pièces métalliques, les surfaces sont soumises à des sollicitations de type mécanique, thermiques et/ou physicochimique.

Les sollicitations mécaniques et thermiques rencontrés par les pièces mécaniques conduisent une dégradation de ces dernières par corrosion, oxydation, fluage. Les différents défauts dans le matériau conduisent à des problèmes provoquant des zones de fragilité supplémentaires.

Pour surmonter ces problèmes, les matériaux doivent avoir des propriétés au niveau des couches superficielles supérieures à celles requises pour le reste du matériau.

Les traitements ou les revêtements de surfaces sont des solutions idéales pour ce genre de problèmes. Ils leur permettent d'acquérir des propriétés d'amélioration tout en assurant une résistance satisfaisante aux différents types de sollicitation qu'elles subissent, tout en gardant le substrat des matériaux à des propriétés plus élevées, moins coûteux et de mise en œuvre plus facile.

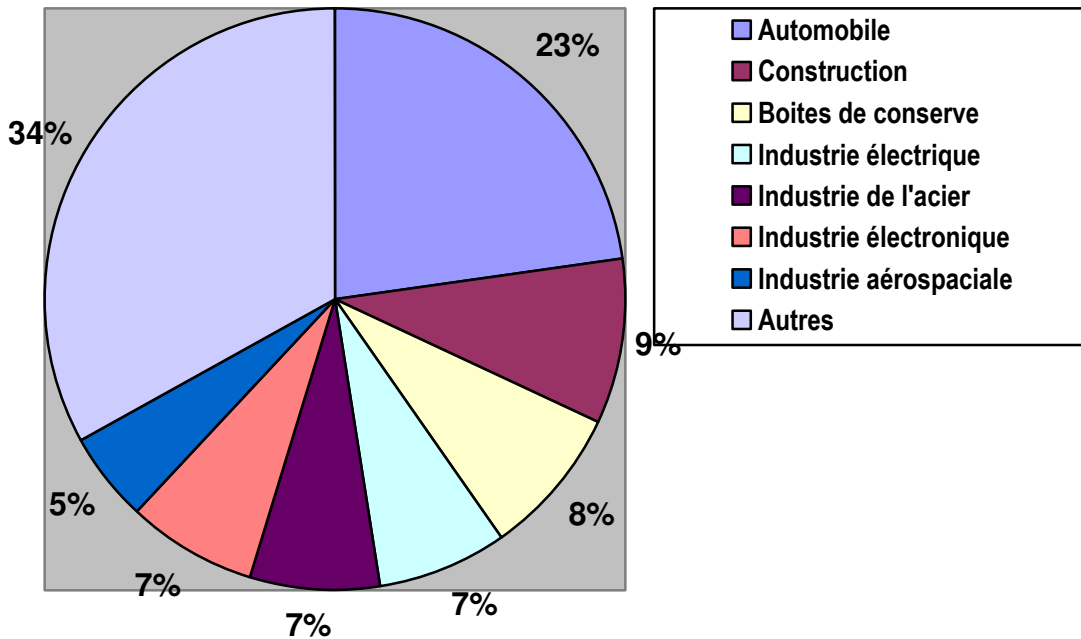
Les traitements et les revêtements de surfaces ont fait l'objet, au cours de ces dernières décennies, des développements et des modifications qui ont permis d'offrir un choix important de possibilités pour améliorer les propriétés mécaniques et chimiques des composants et leurs propriétés de résistance aux agressions physicochimiques.

On propose dans ce chapitre de présenter des éléments permettant de connaître et de classer les principales familles des revêtements et de traitements de surface utilisés à l'échelle industrielle.

Les principaux secteurs industriels concernés par les revêtements et les traitements de surface des métaux sont très nombreux :

- ❖ secteur médicale
- ❖ les boîtes de conserves
- ❖ l'imprimerie
- ❖ les appareils ménagers
- ❖ la joaillerie, la lunetterie et la décoration
- ❖ l'ameublement
- ❖ l'habillement et la monnaie
- ❖ l'automobile
- ❖ l'aérospatiale
- ❖ les systèmes d'information
- ❖ le secteur des télécommunications
- ❖ l'industrie lourde
- ❖ la construction (bâtiment)
- ❖ la robinetterie

La structure du marché en volume est d'environ 22 % pour l'automobile, 9 % pour la construction, 8 % pour les boîtes de conserves, 7 % pour l'industrie électrique, 7 % pour les semi-produits en acier, 7 % pour l'industrie électronique, 5 % pour les équipements industriels, 5 % pour l'industrie aérospatiale, 30 % pour des secteurs non spécifiés [10]. La Figure II-1 illustre la répartition des traitements de surface en fonction des secteurs utilisateurs.



**Figure (II-1) :** Répartition des traitements de surface en fonction des secteurs utilisateurs [10].

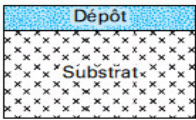
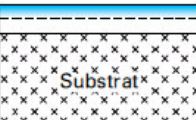
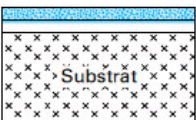
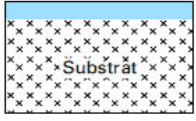
## II.2 Les revêtements et traitement de surface

Les revêtements et les traitements de surface (R T S) sont considérés comme une procédure utilisée pour produire une couche déposée à la surface d'un matériau, d'une pièce, pour lui conférer des propriétés particulières. Selon leur type, le milieu et le procédé utilisé, les revêtements et les traitements de surface sont classés en différentes familles qui vont être présentées dans ce chapitre.

Les traitements et les revêtements de surface des matériaux ont un rôle fondamental dans la maintenance préventive et curative des pièces mécaniques.

## II.2.1 Classification

Il existe plusieurs techniques et procédés de revêtements et de traitements de surface (RTS) ce qui rend leurs classification un peu difficile vu les ressemblances qui peuvent exister entre les une et les autres. Le Tableau (II-1) propose une classification simple basée sur la forme du changement porté en surface.

<p>Revêtements</p>	 <p>Le matériau d'apport ne réagit pas (ou peu) avec le substrat</p>	<p><b>Procédés par voie humide</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Dépôts électrolytiques</li> <li>- Dépôts chimiques</li> <li>- Dépôts par enduction : peintures, polymères, cataphorèse, , émaillage...</li> </ul> <p><b>Procédés par voie sèche</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- PVD : évaporation thermique, dépôt ionique, pulvérisation cathodique, évaporation par arcs... ;</li> <li>- CVD.</li> </ul> <p><b>Projection thermique</b> : flamme, arc, plasma, détonation.</p> <p><b>Immersion</b> : métaux et sels fondus.</p> <p><b>Faisceau à haute énergie</b> : laser, implantation ionique.</p> <p><b>Divers</b> : placage par explosion, soudage émaillage,</p>
<p>Traitements par conversion</p>	 <p>Le matériau d'apport réagit superficiellement avec le substrat</p>	<p><b>Conversions électrochimiques :</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- oxydation anodique : anodisation des alliages d'aluminium, de titane, de tantale, de zirconium... ;</li> <li>- coloration des aciers inoxydables ;</li> <li>- sulfuration en bain de sels.</li> </ul> <p><b>Conversions chimiques :</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- phosphatation, chromatisation, oxalation, brunissage, patine, mordantage...</li> </ul>
<p>Traitements par diffusion (thermochimique)</p>	 <p>Le matériau d'apport diffuse dans le substrat et réagit (ou non) avec lui</p>	<p><b>Diffusion de métaux :</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Chromisation (cf. CVD), siliciuration, titanisation, tantalisation, calorisation, vanadisation... ;</li> <li>- Autres : mixage ionique, fusion laser...</li> </ul> <p><b>Diffusion de métalloïdes :</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Par voie solide (ciments), liquide (bains de sels) ou gazeuse : boruration, cémentation, carbonituration, nitruration, oxycarbonituration...</li> </ul>
<p>Traitements par transformation structurale</p>	 <p>Il n'y a pas de matériau d'apport, seule la structure superficielle est modifiée</p>	<p><b>Traitements mécaniques :</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Galetage, martelage, grenailage de précontrainte, tribofinitions, moletage...</li> <li>- Choc laser.</li> </ul> <p><b>Traitements thermiques :</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Trempe superficielle : induction moyenne et haute fréquence, chalumeau, faisceau d'électrons, plasma, laser...</li> </ul>

## **II.2.2 Revêtement métallique**

### **II.2.2.1 Procédés par voie humide**

L'importance économique des dépôts électrolytiques est considérable : plus de 25 % du chiffre d'affaire de l'ensemble des RTS (hors peintures). Le dépôt peut être réalisé sur toute surface conductrice à partir d'une solution électrolytique contenant des ions du métal à déposer.

Cette procédure est permet d'obtenir des caractéristiques particulières du dépôt : adhérence, pureté, brillance, action nivelante, contraintes déterminées, dureté, finesse de grains, taux de porosité, rendement, etc

Les métaux susceptibles d'être déposés sont nombreux : cadmium, chrome, cuivre, nickel, étain, zinc, métaux nobles.

Le procédé électrolytique autorise les revêtements localisés (au tampon) pour les pièces de grandes tailles ou les rechargements sur pièces usées. L'utilisation de dispositifs à circulation forcée (fort débit d'électrolyte) ou à courant pulsé, permet d'augmenter considérablement les vitesses et parfois les qualités du dépôt.

Notons enfin, que des hétérogénéités d'épaisseur peuvent résulter de la répartition irrégulière des lignes de courant dans le bain, avec des difficultés pour les corps creux par exemple.

#### **a) Les dépôts par déplacement**

Pour les dépôts par déplacement, l'échange se fait à l'interface métal-solution entre les ions du métal à déposer et ceux du substrat qui s'attaque. La thermodynamique impose que seuls les métaux plus « nobles » que ceux du substrat puissent se déposer. Citons deux possibilités couramment utilisées : zingage ou étamage des alliages d'aluminium pour permettre un dépôt électrolytique ultérieur plus épais et nickelage de l'acier avant émaillage.

#### **b) Les dépôts chimiques**

Pour les dépôts chimiques, toujours réalisés à partir d'une solution ionique, les revêtements sont obtenus sans source de courant. Il est donc plus facile d'avoir une épaisseur de dépôt constante, même sur des pièces de forme complexe.

### c) Les dépôts par réduction chimique

Pour les dépôts par réduction chimique l'agent réducteur présent dans la solution permet la poursuite de la réaction : le dépôt est homogène et l'épaisseur dépend de la durée d'immersion. Le nickelage chimique, par exemple, utilise de l'hypophosphite comme réducteur (procédé Kanigen) ou des borohydrures (procédé Nibodur). Après traitement thermique fait apparaître dans la structure peu ou non cristallisée du dépôt brut, une fine précipitation de composés définis, ce qui améliore considérablement la résistance à l'usure et au frottement, tout en maintenant une bonne résistance à la corrosion.[4]

### II.2.2.2 Procédés par voie sèche

Ces techniques de traitement de surfaces par voie sèche sont des techniques alternatives aux techniques de traitement de surfaces par voie humide, évitant ainsi les procédés classiques chimiques qui entraînent des polluants toxiques dans leurs eaux de rinçage. Dans ce procédé il existe deux techniques, Dépôt physique ou chimique en phase vapeur

Il ya Dépôt physique ou chimique en phase vapeur Figure (II-1). Ces deux techniques sont basées sur une déposition des couches à partir d'une phase gazeuse (vapeur métallique). Les techniques de dépôt sous vide en phase vapeur font toutes intervenir trois étapes distinctes dans le processus d'élaboration d'une couche mince [32]

#### a) Dépôt Physique en phase Vapeur (PVD : Physical Vapour Déposition)

Le dépôt physique en phase vapeur est conduit sous basse pression ( $10^{-2}$  à  $10^{-4}$  mbar). La production de la phase vapeur est assurée par deux mécanismes basés sur des phénomènes physiques : la pulvérisation cathodique et la vaporisation.

#### ❖ La pulvérisation cathodique

Cette technique résulte du bombardement d'une surface cible par des particules énergétiques qui sont généralement des ions positifs (argon, néon) accélérés d'un plasma gazeux. La cible est dans ce cas portée à un potentiel négatif (la cathode), d'où son nom de pulvérisation cathodique.

### ❖ La vaporisation

La vaporisation des substances à déposer peut être obtenue à partir d'un matériau que l'on peut chauffer par effet Joule, induction, faisceau laser, arc électrique, faisceau d'électrons, plasma, électrodes, rayonnement, résistance, ou décharge au gaz.

#### b) Dépôt Chimique en phase Vapeur (CVD : Chemical Vapour Déposition)

Les différents constituants de la vapeur produite forment le plasma métallique. Une fois la phase vapeur produite, elle doit être transférée de la source d'atomisation jusqu'au substrat à revêtir sans trop perdre ses caractéristiques physiques d'origine. Le transfert de la phase vapeur se fait à l'aide d'un champ électrique. [32]

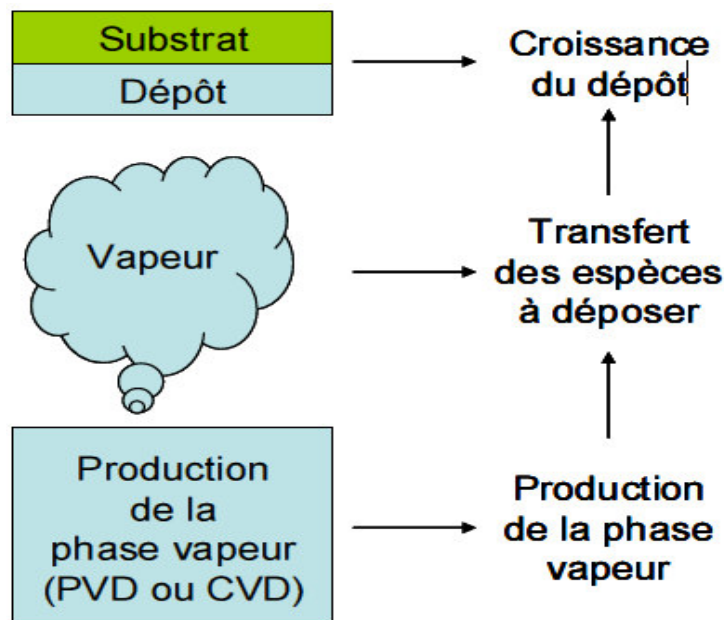


Figure (II-2) Dépôt physique ou chimique en phase vapeur [32]

#### II.2.2.3 Procédés par projection thermique

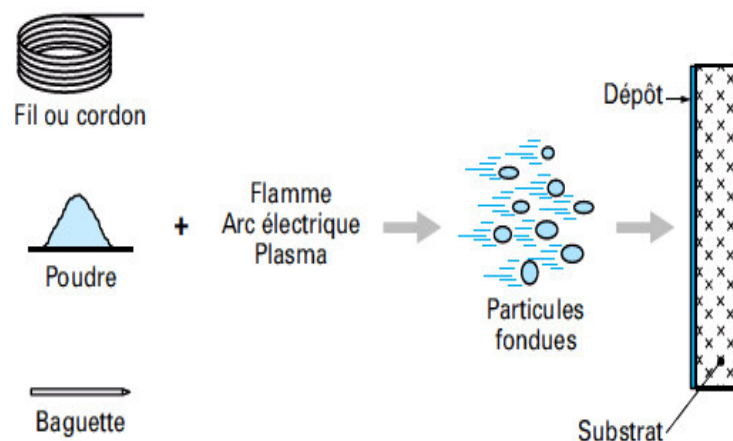
L'apparition des revêtements par projection thermique date de 1909 avec l'invention de Schoop portant sur la projection de plomb fondu à l'aide d'un vaporisateur, puis de plomb en poudre à travers une flamme. Les premières applications industrielles sont apparues en 1914 dans le domaine militaire (projection d'étain sur la face arrière d'obus), dans celui de l'anticorrosion (dépôts d'aluminium), ou encore en décoration (dépôts de bronze). Dès 1914 également des essais de projection par arc électrique furent réalisés.

Aujourd'hui les objectifs techniques et économiques des industriels de tous les secteurs vont dans le sens de la réduction des coûts et de l'amélioration des performances. Les pièces constitutives de machines ou équipements, de dimensions de plus en plus réduites, doivent résister à des sollicitations nombreuses :

- ❖ Sollicitations internes : contraintes mécaniques, fatigue, fluage.....
- ❖ Sollicitations externes : frottement, abrasion, température, érosion.....
- ❖ Sollicitations environnementales : corrosion, oxydation, attaque chimique, chaleur.....

La projection thermique va permettre de conférer à chaque zone la propriété de surface nécessaire à son fonctionnement, tout en autorisant des choix de matériaux de base compatibles avec les propriétés à cœur recherchées.

La (Figure II-3) présente le principe général de la projection thermique : la matière à déposer, sous forme de poudre, de fil, de cordon ou de baguette est fondue totalement ou partiellement dans une source de chaleur (flamme, arc électrique, plasma). Un gaz vecteur permet une pulvérisation de la matière, et le transport des gouttelettes ainsi formées jusqu'à la surface à revêtir [2].



**Figure II-3:**Principe fondamental de la projection thermique [3]

#### II.2.2.4 Procédés par immersion en bain fondu

Les principaux traitements pratiqués actuellement pour revêtir au trempé des objets métalliques par de l'aluminium, du zinc, de l'étain ou du plomb. Chacun de ces quatre métaux fondus est pur, ou allié à d'autres éléments métalliques. [1]

### a) Pour les métaux fondus

Le procédé concerne exclusivement le dépôt de métaux à bas point de fusion, sur des petites pièces, des grandes séries ou des procédés en continu (fils, tôles): galvanisation à chaud, plombage, aluminage, étamage. La diffusion conduit souvent à un revêtement de structure complexe, avec formation de divers composés, en accord avec le diagramme d'équilibre Fe-Zn), certaines des phases intermédiaires peuvent se révéler fragiles à l'emploi. L'épaisseur du revêtement est de plusieurs dizaines de micromètres, son adhérence est bonne et sa porosité est faible ou nulle. L'utilisation d'alliage zinc-aluminium se développe dans l'industrie automobile (Galfan, Galvalume ...). Les tôles aluminées sont utilisées pour améliorer la résistance à l'oxydation jusqu'à 650°C



Figure (II-4) : Immersion en bain fondu métaux fondus [8]

### b) Pour les sels fondus

La haute réactivité des bains de sels et l'activation thermique, conduisent à des modifications de la surface de la pièce traitée avec réaction et/ou diffusion d'un élément non métallique (C, N, S, O, B...). Ces procédés sont donc aussi classés dans les techniques de traitement thermique avec diffusion. [4]

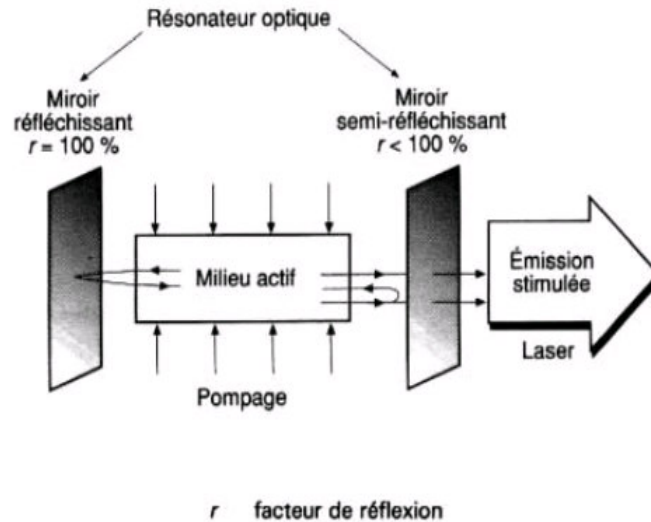
#### II.2.2.5 Procédés par faisceau à haute énergie

Ces procédés (bombardement électronique, faisceau laser, implantation ionique et méthodes dérivées) sont assez récents et, pour certains, encore au stade du développement ; ils offrent cependant des possibilités d'application prometteuses.

### a) Le faisceau laser

Le laser est essentiellement constitué de trois éléments principaux :

1. Un milieu actif ou un milieu amplificateur ; atomes et lumière peuvent interagir mutuellement. Quand un atome est exposé à une radiation électromagnétique, sa distribution de charge électrique est affectée périodiquement par l'énergie des photons de la radiation. Par conséquent, un transfert d'énergie a lieu entre les photons et l'atome. Trois processus d'interaction peuvent être envisagés :
  - ❖ L'absorption
  - ❖ L'émission spontanée
  - ❖ Émission induite ou stimulée
2. une source de pompage ; Selon la théorie des états d'énergie, qui est indispensable pour obtenir l'émission laser, exige l'excitation des atomes au niveau d'énergie supérieur. Elle peut être obtenue par l'intermédiaire d'une source extérieure d'énergie: c'est le pompage. Il y a actuellement de nombreuses méthodes de pompage (optique, électronique, thermique, chimique, par particules lourdes, par rayonnement ionisant).
3. un résonateur optique ou cavité optique ; L'amplification de la lumière peut être obtenue non seulement grâce à la puissance de la source d'excitation extérieure, mais aussi en augmentant la longueur du milieu actif. Le milieu actif ayant évidemment une longueur limitée, il faut trouver un procédé qui permette d'exploiter plusieurs traversées du rayonnement stimulé à travers ce milieu amplificateur. Cela se produit en utilisant une cavité résonnante constituée de deux miroirs Figure II-5 dont l'un semi-réfléchissant laisse échapper une partie de l'émission laser tout en renvoyant l'autre partie dans le milieu dont les atomes excités produisent de nouveau l'émission stimulée. Cette cavité s'appelle résonateur optique, puisque l'on travaille principalement dans le domaine des fréquences des rayonnements infrarouge, visible ou ultra-violet.



**Figure II-5** : Schéma des éléments essentiels d'un laser [28]

### b) L'implantation ionique et ses méthodes dérivées

(Par recul ou par mixage ionique) permettent d'enrichir l'extrême surface (un à quelques micromètres) d'un matériau et donc d'en modifier ses propriétés. L'implantation d'azote pour améliorer la résistance à l'usure de pièces mécaniques s'est développée industriellement.

### c) Types de laser utilisés pour les traitements superficiels [4]

On donne dans ce paragraphe les caractéristiques principales des lasers les plus utilisés dans l'industrie qui sont par ailleurs résumées dans le tableau Tableaux (II-2).

Tableau (II-2) – Caractéristiques des principaux lasers de puissance			
Caractéristique	Laser		
	CO <sub>2</sub>	YAG·Nd <sup>3+</sup>	Excimères
Longueur d'onde (μm)	10,6 IR lointain	1,06 proche IR	0,193 0,351 proche UV
Milieu actif.	gaz : CO <sub>2</sub>	solide : Nd·YAG	gaz : dimères
Mode	Impulsionnel (continu)	impulsionnel (continu)	Impulsionnel
Puissance Moyenne (W)	100 à 25 000	10 à 1 200	30 à 750
IR : infrarouge		UV : ultra-violet	

### **II.2.2.6 Procédés divers**

#### **a) Le placage par explosion et le calaminage à chaud**

Assurent une bonne continuité et une bonne adhérence de la couche plaquée et la possibilité de réaliser des tôles de grandes dimensions. Le titane, le tantale, le zirconium, les aciers inoxydables ou les alliages base nickel sont couramment plaqués sur acier.

#### **b) La méthode « des bouillies »**

(Slurry Coating) consiste à déposer une suspension (poudre + liant) sur la pièce à traiter, puis par un cycle thermique, à décomposer la bouillie et à faire diffuser l'élément déposé. Elle s'applique surtout aux métaux et alliages à bas point de fusion (Sn, Al, Zn), ainsi qu'à certains non-métaux (bore par exemple).

#### **c) Les revêtements par soudage**

(TIG, MIG, MAG, arc électrique avec électrode enrobée, fil fourré, sous flux de poudre...) sont utilisés dans un but curatif (rechargement, réparation) ou préventif sur pièces neuves. Le stellitage par exemple (alliage Co-Cr), par soudure ou projection thermique plasma, est une solution économique pour augmenter la résistance à l'abrasion-corrosion.

L'émaillage (et/ou la vitrification) consistent à déposer, généralement sur acier, en plusieurs couches successives, un revêtement minéral à base d'oxydes alcalins et alcalino-terreux. La mise en œuvre est délicate, mais l'acier vitrifié reste compétitif pour la réalisation de réacteurs chimiques, par rapport à l'acier fortement allié. Sa résistance à la corrosion est souvent excellente dans la plupart des milieux chimiques (excepté l'acide fluorhydrique et les milieux alcalins) ; cependant l'émail reste très sensible aux chocs, ainsi qu'aux décharges ponctuelles d'électricité statique qui peuvent faire éclater localement le revêtement [3].

### **II.2.3 Traitements de conversion**

Ces traitements visent à former un film de faible épaisseur à la surface des composants à protéger par réaction chimique ou électrochimique d'un composé contenant l'élément d'apport qui se combine au substrat pour donner en surface une couche de sel complexe.

D'une manière générale, ces films sont mis en place pour protéger la surface de la corrosion mais ils apportent aussi des qualités du point de vue tribologique. Leur présence limite les risques d'adhésion en évitant le contact direct métal/métal et leur structure microporeuse est telle qu'elle facilite l'accrochage des films lubrifiants par capillarité.

### II.2.3.1 Conversions chimiques

La réaction se produit naturellement entre un milieu aqueux contenant des sels des éléments réactifs. La réaction n'exige pas des températures élevées. Tableau (II-3) résume les caractéristiques principales des traitements de conversion chimique les plus utilisés.

Traitements	Substrats	Conditions de traitement	Propriétés	Applications	Températures maximales d'emploi
Chromatation (Cr)	Alliages d'aluminium Zinc Cadmium Cuivre Argent Magnésium Étain	Phase aqueuse contenant du chrome hexavalent	Abaisse le frottement Tenue à la corrosion Épaisseur $\approx 1 \mu\text{m}$	Accrochage peinture ou vernis	100°C à sec 250°C avec peinture
Phosphatation (P + Mn)	Alliages ferreux non alliés ou faiblement alliés ( $\text{Ni}+\text{Cr}+\text{Mo} < 5\%$ ) Fonte Alliages de zinc ou aluminium (phosphatation au chrome)	Phase aqueuse 80 à 100°C	Phosphate de manganèse Épaisseur $< 1 \mu\text{m}$ ( $\approx 12 \text{ g/m}^2$ )	Protection contre la corrosion Isolation électrique Abaissement du frottement Amélioration de la résistance à l'usure Accrochage : lubrifiant solide, liquide, vernis de glissement	150°C à sec 230°C
Phosphatation (P + Zn)	Aciers au carbone faiblement alliés	Phase aqueuse 80 à 100°C	Phosphate de zinc	Accrochage lubrifiant pour la mise en forme par déformation Accrochage de peinture	150°C à sec 200°C

### II.2.3.2 Conversions électrochimiques

Ces traitements sont réalisés en plongeant le composant, après dégraissage et décapage, dans une solution aqueuse acide, et en le portant à un potentiel anodique. La réaction d'oxydation du métal avec l'oxygène qui se dégage à l'anode donne une couche d'oxyde de quelques micromètres à quelques dizaines de micromètres très adhérente et

de dureté élevée. Tableau (II-4) regroupe les principales caractéristiques des traitements les plus usuels en applications tribologiques. [13]

Tableau (II-4) – Principaux films de conversion électrochimique chimique [13]				
Traitements	Substrats	Conditions de traitement	Propriétés	Applications
Oxydation anodique (anodisation chromique)	Aluminium et alliages Magnésium et alliages	Solution aqueuse acide	Bonne adhérence Épaisseur : 2 à 8 $\mu\text{m}$ Possibilité de colmatage des pores Baisse de 13 % de la limite d'endurance	Amélioration de la résistance à la corrosion Base d'accrochage pour peintures et vernis Réduction des risques d'adhésion métal / métal Imprégnation de lubrifiants solides
Oxydation anodique (anodisation phosphorique)	Aluminium et alliages Magnésium et alliages	Solution aqueuse acide	Bonne adhérence Possibilité de colmatage des pores	Idem
Oxydation anodique (anodisation dure)	Oxydation anodique (anodisation dure)	Solution aqueuse sulfurique à 0°C	Dureté HV (0,05 N) 300 à 450 Bonne adhérence Épaisseur 25 à 250 $\mu\text{m}$ (couramment 25 à 100) Possibilité de colmatage des pores pour abaisser la dureté des couches Abaissement de 30 à 60 % de la limite d'endurance sur les alliages série 2000	Amélioration de la tenue en frottement Réduction des risques d'adhésion métal/métal Imprégnation de lubrifiants solides Bonne résistance à l'abrasion
Oxydation anodique sulfurique du titane	Titane et ses alliages	Solution aqueuse sulfurique	Couche barrière : mince, compacte, isolante Couleur variable en fonction de l'épaisseur Épaisseur : 2,5 à 60 $\mu\text{m}$	Accrochage de revêtements : MoS <sub>2</sub> , PTFE Réduit les risques d'adhésion et de grippage
Sulfuration anodique	Aciers à hautes caractéristiques (cémentés, trempés) Fontes Inapplicable aux aciers inoxydables	Bain de sel fondu à 190°C Thiocyanates alcalins	Couche de sulfure de fer Épaisseur : 6 à 7 $\mu\text{m}$ Dureté Bonne adhérence	Réduction du frottement et de l'usure

## II.2.4 Traitements par transformation structurale

Dans les procédés de traitement par transformation structurale, en principe, il n'y a pas de matériau d'apport. Seule la structure métallurgique en surface de la pièce est modifiée soit mécaniquement, soit thermiquement et, à ce titre, les applications sont essentiellement d'ordre mécanique et restent marginales pour leurs applications anticorrosion.

### **II.2.4.1 Traitements mécaniques**

Les procédés mécaniques incluent les procédés de préparation de surface tels que le polissage mécanique, le décapage au jet d'abrasif et l'utilisation des ultrasons. Le décapage ionique s'avère souvent intéressant, avant l'application par exemple d'un procédé PVD, mais il reste cependant de mise en œuvre coûteuse.

Le grenailage permet d'introduire des contraintes résiduelles de compression en surface, favorables pour un meilleur comportement en fatigue et en corrosion fissurant sous contrainte.

L'utilisation d'ondes de choc par faisceau laser est actuellement en développement, avec les mêmes objectifs. Ce type de traitement s'avère intéressant pour les aciers inoxydables, en augmentant leur résistance à la corrosion par piqûres et sous contrainte [3].

### **II.2.4.2 Traitements thermiques**

Le traitement thermique peut être défini comme étant une conjonction d'opérations de chauffage et de refroidissement appliquées aux métaux et alliages en état solide, pour obtenir des conditions ou propriétés souhaitées. Le traitement thermique des métaux implique qu'il faille augmenter la température d'un acier ou d'un alliage, très souvent via un profil thermique établi selon un seuil de température défini. Le matériau est ensuite maintenu à température pendant un certain laps de temps, avant d'être généralement refroidi à une vitesse soigneusement contrôlée ou bien par procédé de trempe à une température fixée ou à température ambiante.

Les traitements sont effectués dans des fours utilisant souvent des gaz pour contrôler l'atmosphère du procédé. Les atmosphères contrôlées sont utilisées pour réduire les effets de l'oxydation sur la pièce en phase de traitement ou pour créer une atmosphère enrichissante destinée aux effets de chimie superficielle.

Les traitements thermiques peuvent être appliqués pour homogénéiser les alliages en métal coulé ou pour améliorer leur ouvrabilité à chaud, pour assouplir les métaux avant et pendant les opérations de traitement à chaud et à froid, ou pour modifier leur microstructure en vue d'obtenir les propriétés mécaniques requises.

Les traitements thermiques des alliages métalliques sont également utilisés pour modifier la chimie superficielle d'un matériau. Cela nécessite la diffusion de carbone, d'azote ou de toute autre substance gazeuse ou solide à travers la couche de la pièce.

Ces procédés sont utilisés pour durcir la couche superficielle de la pièce et pour améliorer la résistance à l'usure, à la corrosion et à la fatigue [12].

Les procédés thermiques par induction, par faisceau d'énergie (laser) ou par plasma, sont très utilisés pour augmenter les caractéristiques mécaniques de la surface des pièces en acier et cela, par trempe superficielle ou par traitement thermique localisé. Le choix de la source énergétique est alors conditionné par la taille et la géométrie des pièces à traiter.

La gravure et le marquage par faisceau laser ou par plasma se développent beaucoup en mécanique de précision et en microélectronique [3].

Les traitements thermiques qui modifient la microstructure du matériau ou qui modifient la structure de phase afin d'améliorer les propriétés mécaniques pour des applications spécifiques ou des procédés supplémentaires [13].

### **II.2.5 Quelques caractéristiques et propriétés des revêtements et traitements de surface**

L'ensemble des actions que l'on mène sur la surface d'un matériau, que ce soit par dépôt d'un revêtement donné ou par modification de la surface, selon l'un des procédés présentés dans le paragraphe précédent, consiste à conditionner les propriétés de cette surface pour lui permettre de satisfaire une ou plusieurs fonctionnalités, en conformité avec le cahier des charges ; on peut rappeler entre autres :

- ❖ Résistance aux sollicitations mécaniques : frottement, usure, érosion, abrasion, chocs, fatigue mécanique et thermique... ;
- ❖ Résistance aux sollicitations chimiques : corrosion, oxydation, ternissement, changement d'aspect... ;
- ❖ Conformité à l'assemblage par collage ;
- ❖ Pouvoir réflecteur, couleur, aspect... pour des applications particulières, notamment en architecture ;

- ❖ Propriétés physiques de surface, comme la conductibilité électrique ou l'isolation thermique (barrières thermiques) [3].

**Tableau (II-5)** Classification des traitements thermiques [12]



### II.3 Traitements par diffusion (ou Traitements Thermochimiques)

Les traitements thermochimiques (connus aussi sous le nom de traitements de diffusion) consistent à la saturation superficielle d'un acier ou d'un alliage en un élément (par exemple : le carbone pour la cémentation, l'azote pour la nitruration, le chrome pour la chromisation, le bore pour la boruration,...). Le dernier traitement, connu sous le nom de boruration sera détaillé plus que les autres traitements, puisque c'est lui qui va être utilisé dans la partie expérimentale de ce travail.

D'une manière générale, les traitements thermochimiques se font par diffusion à l'état atomique à partir d'un milieu extérieur porté, en général, à une température élevée, pour enrichir la couche superficielle d'un métal par des atomes d'un autre élément soit métallique ou non. Pour une bonne efficacité, on doit créer des conditions à la surface du métal pour assurer le transport de ces atomes à partir de cette surface ou bien vers cette surface.

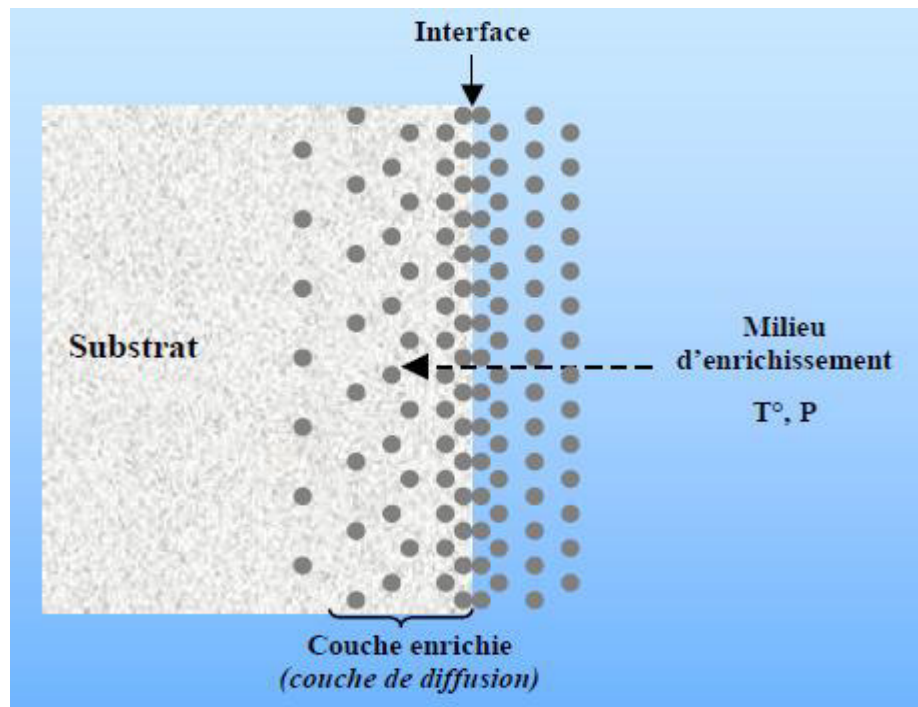
Le problème d'enrichir la couche superficielle d'un métal A par un autre métal B, nécessite que certaines conditions doivent être remplies. Avant tout il est nécessaire que le métal B doit être soluble dans le métal A à l'état solide.

Le traitement thermochimique consiste à chauffer une pièce jusqu'à la température donnée dans un milieu gazeux, liquide ou solide, qui dégage facilement l'élément de diffusion à l'état atomique, à maintenir à cette température, puis à le refroidir. A la différence d'un traitement thermique, un traitement thermochimique change non seulement la structure de l'acier ou d'un alliage, mais aussi la composition chimique des couches superficielles, ce qui permet de modifier dans de plus larges limites ses propriétés [19].

Le traitement thermochimique compte trois stades élémentaires [4] :

- ❖ Processus dont le siège est le milieu extérieur et qui assure le dégagement de l'élément diffusant à l'état atomique.
- ❖ Contact des atomes d'élément diffusant avec la surface de la pièce en acier et formation des liaisons chimiques avec les atomes de fer (absorption).
- ❖ Pénétration de l'élément saturant en profondeur dans le métal de base, c'est à dire, diffusion.

La (Figure II-6) illustre le principe des traitements thermochimiques qui est basé sur la diffusion des atomes à travers la surface pour modifier la composition chimique de cette dernière.



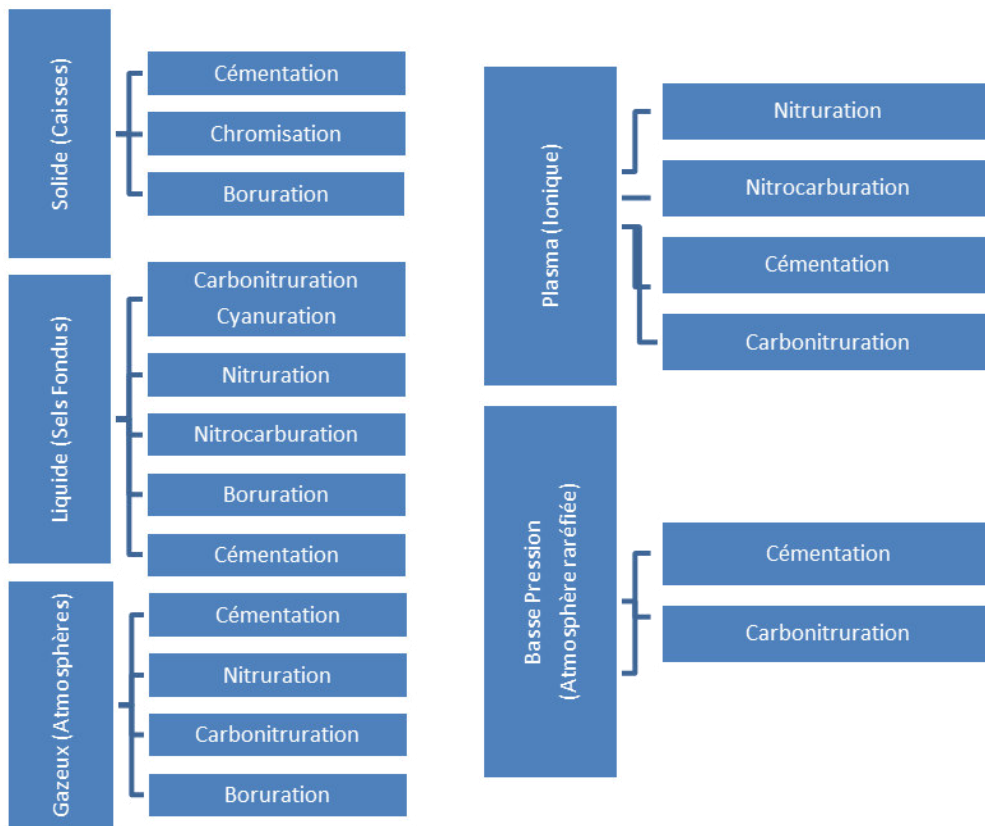
**Figure (II-6) :** Illustration montrant le principe de diffusion à travers la surface dans les traitements thermochimique [9]

### II.3.1 Classification de traitement thermochimique

Les traitements thermochimiques peuvent être classés en fonction de la taille de l'élément de diffusion : ils sont dits interstitiels, lorsque l'atome diffusant est petit et occupe les interstices de la structure cristalline ou de substitution lorsque l'atome diffusant est du même ordre des atomes de la structure cristalline.

La Carburation, la Carbonituration, la Boruration, la Nitruration et la Nitrocarburation sont classés comme des exemples de processus interstitiels. Par contre, l'Aluminisation, la Chromisation, et la Titanisation sont des procédés de traitement de diffusion de substitution. Ces traitements augmentent la résistance à la corrosion en plus de résistance à l'usure.

Le Tableau (II-6) donne une idée sur les milieux et les techniques typiques des traitements de diffusion pour des éléments interstitiels et substitutionnels.

**Tableau (II-6)** Milieux de diffusion associés aux traitements thermochimiques [13]

## II.4 Traitement de boruration

La boruration est un traitement thermochimique de surface utilisé par divers procédés et techniques en vue de l'amélioration des propriétés mécaniques (dureté, résistance à l'usure abrasive et adhésive, fatigue,...) et chimiques (résistance à la corrosion, oxydation à chaud,...) du matériau traité. Le principe du traitement de boruration consiste à diffuser des atomes à travers la surface des substrats pour former des borures avec le matériau de base.

Comme tous les traitements thermochimiques de surface, la boruration permet d'obtenir des caractéristiques particulières à la surface du matériau traité sans affecter les caractéristiques de base du substrat [12].

A l'exception de l'aluminium (Al) qui a une température de fusion au alentour de 650 °C et le cuivre (Cu) qui représente une barrière contre la diffusion des atomes de

bore, la majorité des matériaux métalliques ferreux et non ferreux sont susceptibles au traitement de boruration [31].

En raison de la nature du procédé de diffusion, les couches de borure formées présentent une excellente adhérence sur le métal de base par rapport à d'autres procédés de revêtement. Outre sa bonne résistance à l'usure, il propose une alternative supérieure aux procédés de durcissement de surface classiques, tels que la cémentation, nitruration ou carbonitruration [34].

En plus des techniques récentes (dépôt chimique en phase vapeur (CVD), dépôt physique en phase vapeur (PVD)) [32], le traitement de boruration peut être effectué dans un milieu solide [26], liquide [18] ou gazeux [33]. Chacun de ces milieux de boruration présente des avantages et des inconvénients ; cependant le choix du milieu de boruration se fait sur la base d'un certain nombre de critères technologiques (nature du matériau traité, température du traitement, état de surface voulu après traitement, dimensions des pièces traitées,...).

#### II.4.1 Boruration en milieu solide « Technique des poudres »

Le processus du traitement de boruration en milieu solide est actuellement le processus le plus utilisé, en raison de sa simplicité, sa propreté et de son coût bon marché. Le milieu solide de boruration est souvent constitué, au moins, de trois composants de base : source de bore, activateur et le diluant.

- ❖ **Une source de Bore « le donneur »** : représente la composante la plus importante et qui est le plus souvent un produit riche en bore pour la production du bore atomique nécessaire à la diffusion. Les produits utilisés comme **constituant donneur** doivent se présenter, le plus souvent, sous forme de poudres très fines. Les sources de bore les plus utilisées sont : le bore (B), le ferrobore (Fe-B) et le carbure de bore ( $B_4C$ ).
- ❖ **Un activateur** : c'est un composé halogéné qui, après décomposition à haute température et/ou réaction avec la source de bore, assure le transport de l'élément diffusant sous forme d'halogénure volatil. Les activateurs les plus utilisées sont : le chlorure d'ammonium ( $NH_4Cl$ ), les fluoborates de

potassium et de sodium ( $\text{KBF}_4$  et  $\text{NaBF}_4$ ), le bicarbonate de sodium ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), le fluorure de baryum  $\text{BaF}_2$  et le borax ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ).

- ❖ **Un diluant** : c'est un composé inerte chimiquement, ajouté au ciment pour empêcher le frittage de ce dernier. Les composés les plus utilisés comme diluant sont l'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) et le carbure de silicium ( $\text{SiC}$ ) qui sont caractérisés par une température de fusion très élevée. La proportion du diluant dans le ciment doit être toujours supérieure à 50 %.

En plus de ces trois constituants de base, dans certains cas, d'autres constituants complémentaires sont ajoutés au ciment pour améliorer son efficacité et ses propriétés.

- ❖ **Le modérateur** : composé lorsqu'il est allié à la source de bore, permet de contrôler l'activité du bore dans le ciment.
- ❖ **Le réducteur** : composé ajouté en faible quantité pour éviter l'oxydation des principaux constituants au cours de la formation de la couche de diffusion.

En fonction des constituants suscités, plusieurs poudres à compositions différentes ont fait l'objet d'études et de recherches en vue de l'optimisation et l'application à l'échelle industrielle.

## II.4.2 Principe du traitement de boruration

Le principe de la boruration est basé sur le phénomène de diffusion des atomes de bore à travers la surface traitée et la réaction entre le bore diffusé et les constituants du substrat. En fonction des conditions thermodynamiques des diagrammes d'équilibre, il y a formation de couches de borures avec le matériau de base en surface [10].

Le Tableau (II-7) regroupe les principaux borures susceptibles à se former lors de boruration des métaux ferreux et non ferreux, ainsi que les valeurs de microdureté des borures formés [29]

<b>Tableau (II-7) : Les couches de borures et les microduretés de certains métaux ferreux et non ferreux transition [29]</b>		
Substrat	Borures constituant la couche	Microdureté de la couche Kg mm <sup>-2</sup>
Fer	FeB	1900-2100
	Fe <sub>2</sub> B	1800-2000
Cobalt	CoB	1850
	Co <sub>2</sub> B	1500-1600
Nickel	Ni <sub>4</sub> B <sub>3</sub>	1600
	Ni <sub>2</sub> B	1500
	Ni <sub>3</sub> B	900
Molybdène	Mo <sub>2</sub> B	1660
	MoB <sub>2</sub>	2400-2700
Titane	TiB	2500
	TiB <sub>2</sub>	3370
Tungstène	W <sub>2</sub> B	2700
	WB	2700
	W <sub>2</sub> B <sub>5</sub>	2700
Niobium	Nb <sub>2</sub> B <sub>2</sub>	2600-3000
	NbB <sub>4</sub>	2600-3000
Tantale	Ta <sub>2</sub> B	3200-3500
	TaB <sub>2</sub>	2500

### II.4.3 Diagramme de phase du système

Pour avoir une idée claire sur les produits susceptibles à se former lors du traitement de boruration des alliages de Nickel, nous avons jugé qu'il est très utile de présenter le

diagramme d'équilibre des phases du système Nickel-Bore Ni-B. La (Figure II-7) représente le diagramme d'équilibre du système Nickel-Bore.

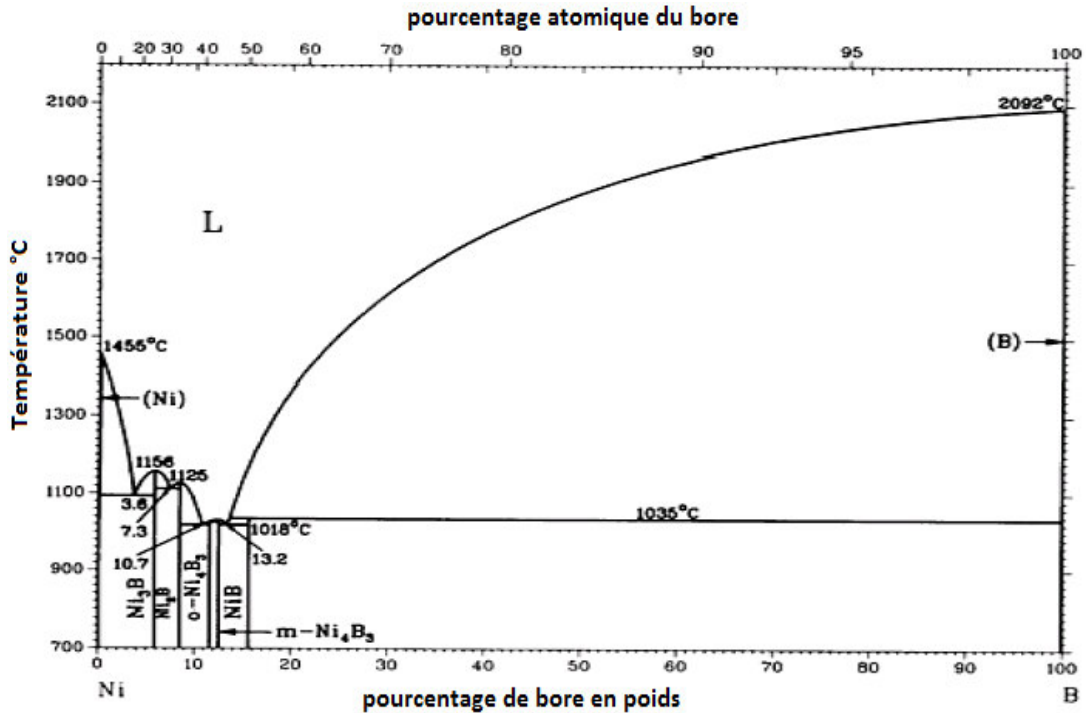


Figure II-7 : Diagramme d'équilibre Nickel Bore [27]

#### II.4.4 Les avantages de boruration

La boruration permet d'obtenir une couche de dureté uniforme à partir de la surface, sur toute la profondeur de la couche formée. La dureté est beaucoup plus élevée que celle obtenue par n'importe quel autre processus de traitement conventionnel de surface. La combinaison d'une dureté élevée et d'un faible coefficient de frottement améliore les propriétés de résistance à la fatigue, à l'abrasion et à l'usure de surface. Parmi les autres avantages associés à la boruration, on peut citer : le maintien de la dureté à température élevée, la résistance à la corrosion dans un environnement acide, et la résistance à l'attaque par les métaux fondus, ... [9]

#### II.4.5 Les inconvénients de boruration

Un des inconvénients majeurs de ce traitement est la fragilité des couches de borures produites, ce qui rend leurs utilisations dans des conditions de chocs indésirables. Le

gonflement de l'épaisseur est aussi un autre problème, mais qui peut être surmonté en sous dimensionnant avant le traitement de boruration.

## **II.5 L'état de l'art**

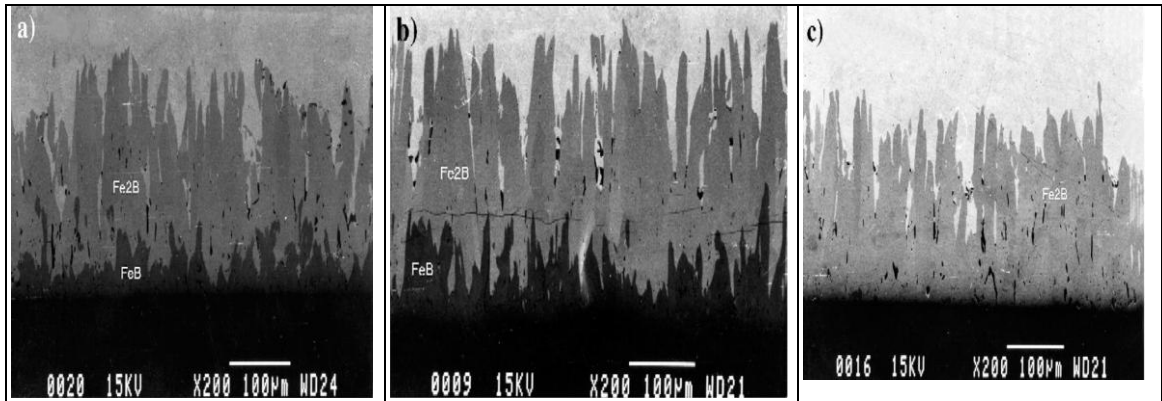
Avant de commencer notre travail, nous avons effectué une recherche bibliographique approfondie sur la boruration des métaux ferreux et non ferreux, en particulier, sur le Nickel et les alliages de Nickel, et nous avons jugé utile de faire une présentation sommaire sur ce qui a été fait, ce qui est en cours et les visions avenir dans ce domaine. Pour des raisons de forme, nous allons présenter ce paragraphe en fonction du matériau de base utilisé (substrat). Donc, nous allons présenter en premier lieu les métaux ferreux (aciers au carbone et aciers alliés), ensuite des métaux et alliages non ferreux (Co, Ni). Vu que le travail expérimental lié à cette étude concerne un superalliage à base de nickel, bien sur, la part la plus importante sera réservée aux nickel et ses alliages et aux superalliances à base de nickel.

### **II.5.1 Métaux Ferreux (aciers au carbone et aciers alliés)**

Dans une étude sur la boruration d'un acier XC38 dans sels fondus à base de borax ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ) additionné au  $\text{B}_4\text{C}$ , à l'Al et au SiC comme agents réducteurs avec des proportions de 70% de Borax et 30% de l'agent réducteur [25].

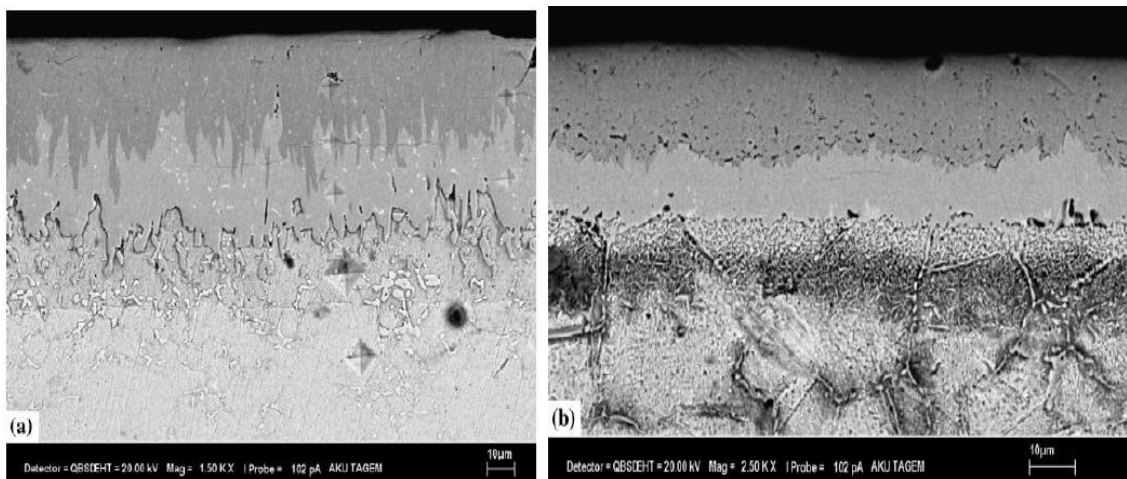
Les résultats obtenus ont montré que le carbure de bore ( $\text{B}_4\text{C}$ ) et l'aluminium (Al) conduisent à des couches de borures biphasées constituées de FeB et  $\text{Fe}_2\text{B}$  (Figure II-9 a et b), alors que le carbure de silicium (SiC) conduit à des de borures monophasées constituées de  $\text{Fe}_2\text{B}$  seulement (Figure II-8 c). Les couches de borures obtenues ont une morphologie aciculaire orientée perpendiculairement à la surface traitée.

Les valeurs de microdureté des borures obtenues sur l'acier XC38 sont d'environ 2100 HV pour le borure FeB et d'environ 1800 HV pour le borure  $\text{Fe}_2\text{B}$ .



**Figure II-8 :** Microstructures des couches borurées obtenues après un traitement de 4 heures à 900°C dans les trois bains : Couches biphasées pour les bains Borax-B<sub>4</sub>C (a) et Borax-Al (b), et couche monophasée pour le bain de Borax-SiC (c).[25]

Dans une autre étude sur la boruration des aciers alliés à outils (H13) et des aciers inoxydables type 304 contenant d'importantes quantités de chrome (Cr) dans leurs compositions chimique, Taktak et son équipe [31] ont trouvé des résultats très importants. En effet, des traitements de 3 à 7 heures dans des températures comprises entre 800 et 950 °C, dans des sels fondus constitués de 60 % de Borax, 20 % d'acide borique et 20 % de ferro-silicium ont conduit à des couches de borure ayant une morphologie aciculaire pour l'acier H13 Figure (II-9 a) et forme plus ou moins régulière pour l'acier inoxydable 304 (Figure II-9 b).



**Figure II-9 :** Microstructures des couches borurées obtenues après un traitement de 5 h à 950°C dans le bain : 60% Borax – 20% acide borique – 20% Fe-Si, acier H13 (a) et acier 304 (b) [31].

L'analyse par diffraction des rayons X des couches de borures obtenus en surface des aciers traités a permis de mettre en évidence des borures de chrome (CrB) et des borures de nickel ( $\text{Ni}_3\text{B}$ ) en plus des borures de fer ( $\text{FeB}$  et  $\text{Fe}_2\text{B}$ ).

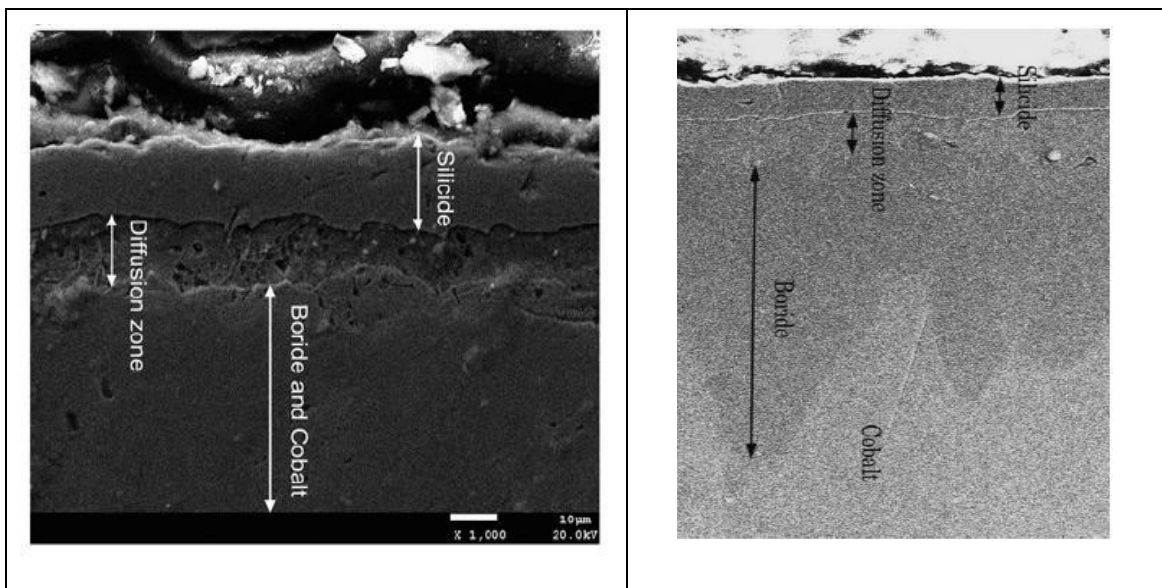
Une caractérisation mécanique (microdureté, rugosité de surface, adhérence des couches avec le substrat, ténacité,...), des couches obtenues en surfaces des deux aciers H13 et 304 ont permis d'évaluer l'effet du traitement de boruration sur les deux aciers.

Les valeurs moyennes de microdureté de borures obtenus sur les aciers AISI H13 et 304 sont respectivement 1860 et 2150 HV.

## II.5.2 Métaux Non Ferreux

### II.5.2.1 Cobalt et ses alliages

Dans une étude sur l'effet d'un traitement de boruration associé à la diffusion du silicium (Si) sur la résistance à l'oxydation à chaud du cobalt pur, Dong Mu et son équipe [6,7] ont prouvé l'amélioration que peut porter ce traitement combiné au comportement du cobalt pur dans les milieux oxydants.



**Figure II-10 :** Microstructures des couches obtenues sur du cobalt pur après un traitement de 8 h à 950°C dans une poudre commerciale de boruration, Contraste de composition (a) et électrons secondaires (b) [6,7].

Des traitements de boruration associé à la siliciuration du cobalt pur à des températures comprises entre 850 et 950°C pendant 8 heures dans une poudre commerciale de boruration contenant SiC ont permis d'obtenir une couche de siliciure en plus de la

couche de borure avec une épaisseur allant de 40  $\mu\text{m}$  à 186  $\mu\text{m}$  en fonction de la température du traitement et la durée de maintien (Figure II-11 a et b).

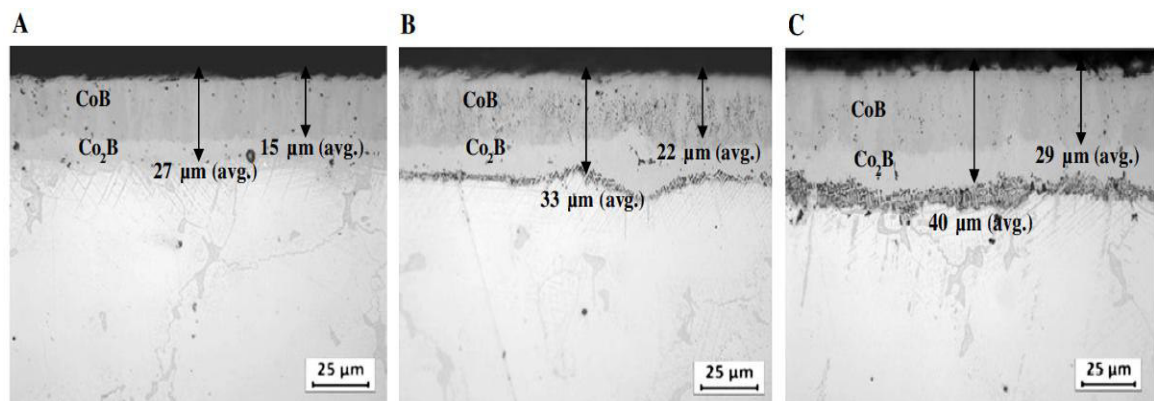
L'examen par microscopie électronique à balayage (MEB) et la diffraction des rayons X des échantillons traités ont montré la présence de borure de cobalt ( $\text{Co}_2\text{B}$ ) et de siliciure de cobalt ( $\text{Co}_2\text{Si}$ ) en plus d'une zone de diffusion qui sépare les deux couches. L'interface entre la couche de siliciure formée et le substrat est régulière, alors que celle entre la couche de borure et le substrat a une forme aciculaire (Figure II-10 a et b).

Les tests d'oxydation cyclique à 950  $^\circ\text{C}$  de la couche obtenue sur le cobalt pur pour une durée de 5 heures dans l'air (sans aucune protection) ont permis de montrer l'effet bénéfique de ce traitement contre l'oxydation à hautes températures.

La comparaison de la résistance à l'usure entre la couche de borure et la couche de siliciure a montré que la couche de borure est de loin meilleure que celle de la couche de siliciure.

Dans une autre étude sur la boruration d'un alliage biomédical de cobalt (ASTM F-75), Campos-Silva et son équipe [17,18] ont trouvé que pour des traitements de boruration (poudre commerciale) entre 975 et 1050  $^\circ\text{C}$  pour des durées de maintien de 6 à 10 heures, les épaisseurs obtenues peuvent atteindre les 40  $\mu\text{m}$ .

L'examen par microscopie optique a montré que l'interface entre la couche formée et le substrat n'est pas aciculaire, alors que la diffraction des rayons X des échantillons traités a permis de mettre en évidence la présence des deux borures de cobalt  $\text{CoB}$  et  $\text{Co}_2\text{B}$  (Figure II-11).



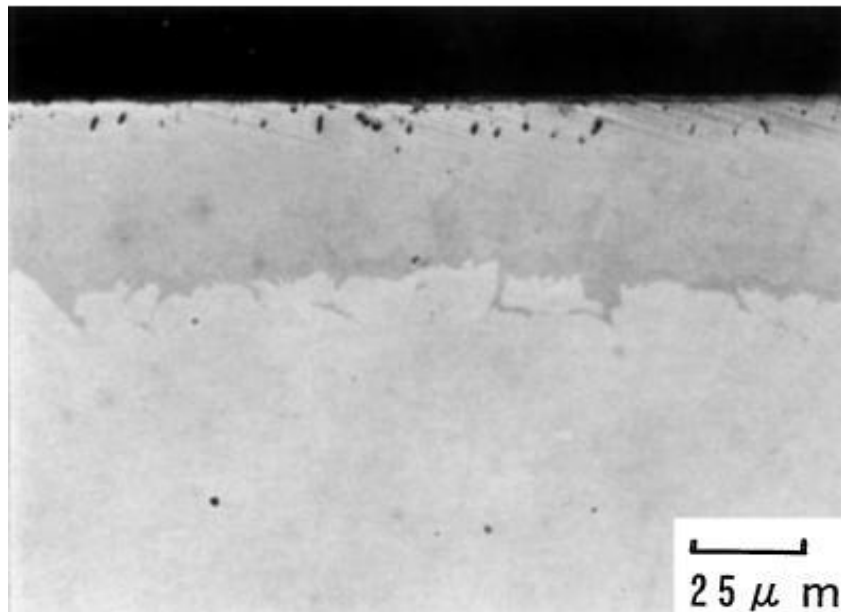
**Figure II-11 :** Microstructures des couches de borures obtenue sur l'alliage F-75 du cobalt pur après un traitement de boruration dans une poudre commerciale, 975  $^\circ\text{C}$  4 heures (a), 975  $^\circ\text{C}$  8 heures (b) et 975  $^\circ\text{C}$  10 heures [17,18].

### II.5.2.2 Nickel et ses alliages

Dans une étude sur la boruration du Nickel et ses alliages, Ueda et son équipe [23] ont étudié la boruration des échantillons en Nickel commercial pur (99,9% de Nickel) sous forme de plaque dans une poudre qui ne contient pas de silicium. Les résultats obtenus suite à un traitement de boruration à une température de 800°C pendant 2h ont permis de faire les constatations suivantes :

- ❖ La couche de borure la plus dominante est composée de  $Ni_2B$ ,
- ❖ Un traitement de boruration de 2h à 800 °C permet d'avoir une couche de borure ayant une épaisseur d'environ 45  $\mu m$ ,
- ❖ La dureté de la couche de borure est d'environ 1300 HK,
- ❖ Amélioration des propriétés de frottement et d'usure du Ni après boruration.

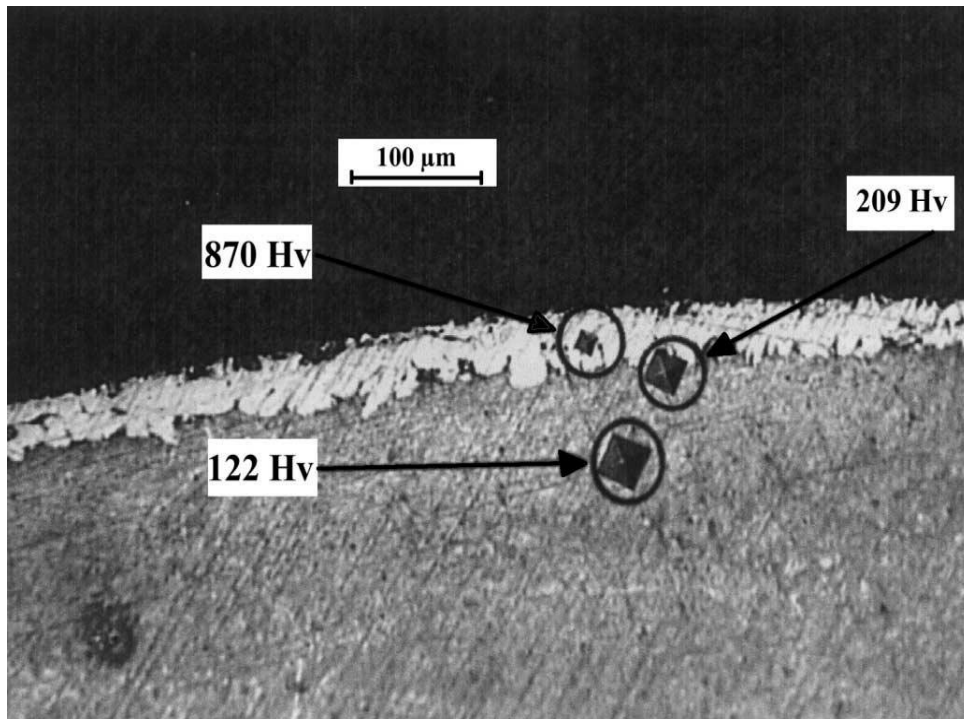
La Figure (II-12) représente la couche borurée obtenue sur du Nickel pur suite à un traitement de boruration de 2 h à 800 °C.



**Figure II-12 :** Microstructure de la couche de borure obtenue sur du Ni pur après un traitement de boruration à 800°C pendant 2 heures.[23]

Dans une étude similaire sur du Nickel pur, mais cette fois en utilisant un lit fluidisé pour le traitement de boruration, Anthymidis et son équipe [18] ont trouvé qu'un traitement de 5 heures à 900 °C ne conduisent qu'à une épaisseur moyenne de 35 µm, et que la microdureté moyenne est de l'ordre 870 HV. La différence des résultats obtenus par rapport à ceux d'Ueda et son équipe [23] peuvent être expliqués par le fait que le procédé de lit fluidisé conduit à la formation du borure  $Ni_3B$ , alors que la poudre utilisée dans le cas d'Ueda et son équipe conduit à la formation du borure  $Ni_2B$ .

La (Figure II-13) représente la couche borurée obtenue sur du Nickel pur suite à un traitement de boruration de 5 h à 950 °C dans un lit fluidisé.



**Figure II-13 :** Morphologie typique de la couche de borure obtenue sur du nickel pur dans un réacteur à lit fluidisé à 950 °C pendant 5 H (empreintes de microdureté de la couche borurée, l'interface et le substrat) [18].

### II.5.2.3 Aluminures de Nickel

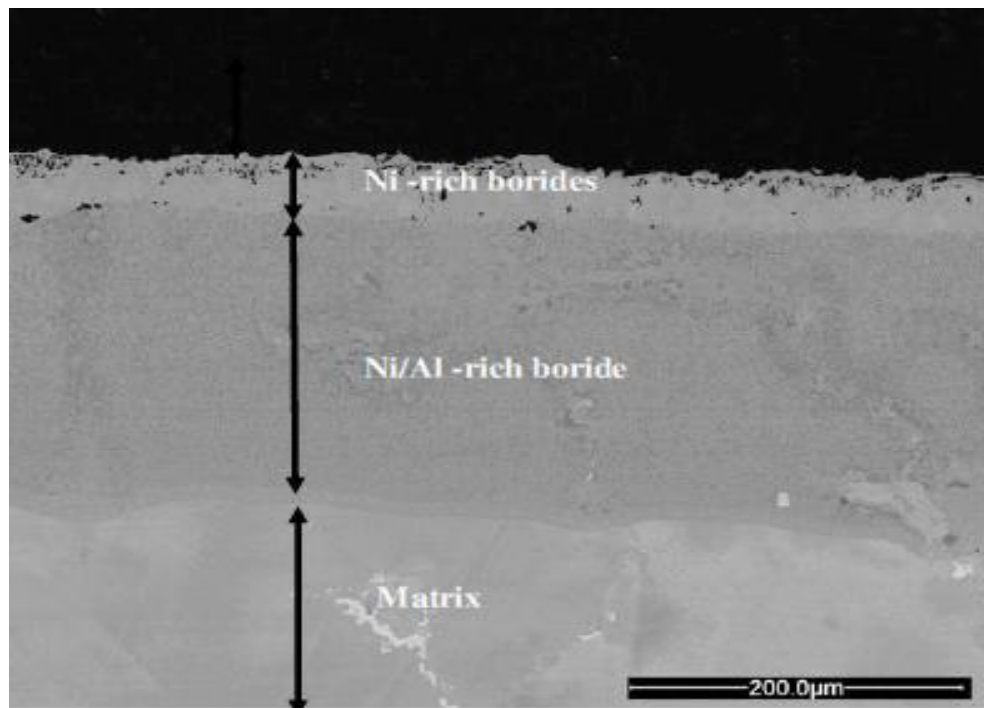
Dans une autre étude, Kahvecioglu et son équipe [26] ont exploré la possibilité de réaliser une boruration électrochimique ultra-rapide sur l'Aluminure de nickel ( $Ni_3Al$ ) dans un électrolyte de borax fondu. Des couches de borures ayant des épaisseurs entre

50  $\mu\text{m}$  et 260  $\mu\text{m}$  ont été obtenues suite à un traitement de 15 min à 950°C en fonction de la densité de courant utilisée.

L'identification des phases par diffraction des rayons X a montré que la couche formée est constituée de borures complexes :  $\text{Ni}_3\text{B}$ ,  $\text{Ni}_3\text{B}_4$  et  $\text{AlB}_{14}\text{Ni}_{20}$  avec une épaisseur totale de l'ordre de 200  $\mu\text{m}$ . La dureté de la couche de borure est comprise entre 800 et 1200 HV en fonction de la région considérée.

Dans cette étude, il faut signaler l'importance de l'épaisseur obtenue dans un temps très court (15 min) et la complexité des phases obtenues suite à ce traitement.

La (Figure II-14) représente une section transversale de la couche de borure obtenue sur un Aluminure de Nickel.



**Figure II-14** : Section transversale par (MEB) d'un échantillon de  $\text{Ni}_3\text{Al}$  boruré à 900 °C pendant 15 min dans du borax fondu avec une densité de courant de 500  $\text{mA}/\text{cm}^2$ . [26]

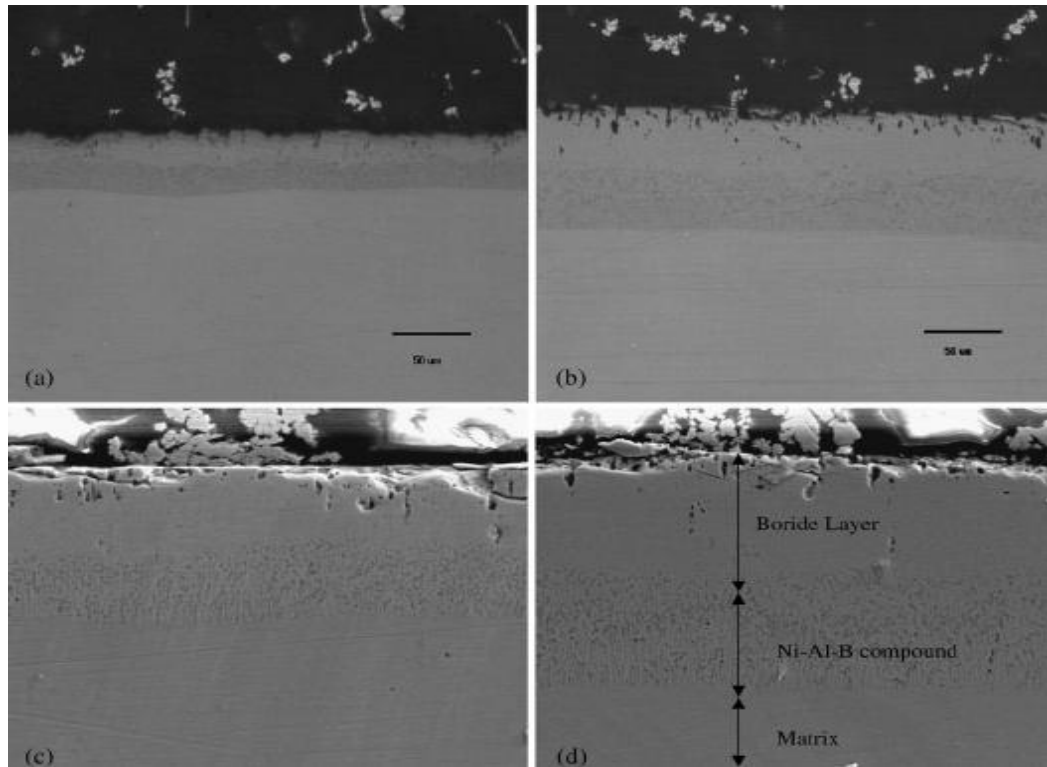
Pour le même alliage (Aluminure de Nickel), Torun [27] a repris le traitement de boruration en utilisant des poudres commerciales «Ekabor» enrichies de Ni à des températures entre 800 °C et 950 °C pour des durées de 2, 4, 6 et 8h.

Les résultats obtenus ont montré que les épaisseurs réalisés par les poudres sont de loin inférieures à celles obtenues par le procédé électrochimique (70  $\mu\text{m}$  pour un traitement

de 8h à 950 °C pour la poudre contre 200 µm pour un traitement à 900 °C pendant 15 min et densité de courant de 500 mA/cm<sup>2</sup> pour le procédé électrochimique).

La microdureté de la couche de borures formés est de l'ordre de 780 à 1150 HV, ce qui est du même ordre de la microdureté obtenue par Kahvecioglu et son équipe [33].

La présence des borures Ni<sub>3</sub>B et Ni<sub>4</sub>B<sub>3</sub> sur le substrat Ni<sub>3</sub>Al peut expliquer les valeurs de microdureté comparables dans les deux cas.



**Figure II-15** : Couches de borures obtenues sur l'Aluminure de Nickel (Ni<sub>3</sub>Al) : [27]

- (a)- 850°C pendant 4 h ; (b)- 850°C pendant 4 h ;  
 (c)- 900°C pendant 2 h ; (d)- 900°C pendant 6 h.

#### II.5.2.4 Superaliages à base de Nickel

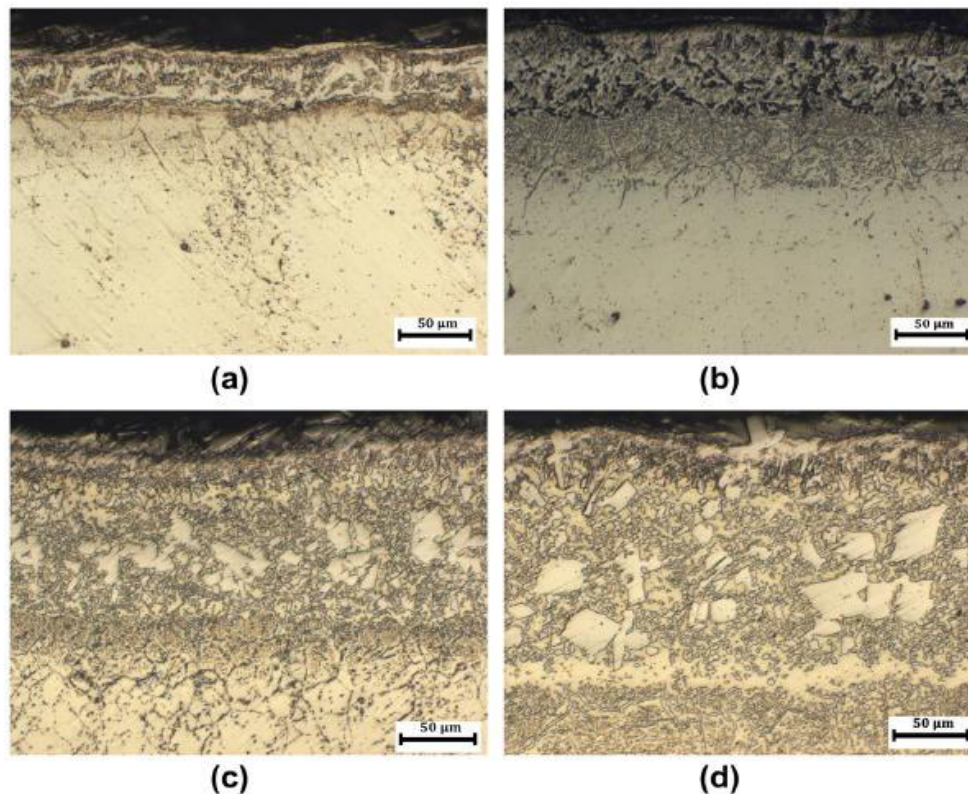
Le superalliage Incoloy 825 est très connu par résistance à la corrosion, mais sa résistance mécanique et sa dureté sont relativement faibles. Aytakin et son équipe [14] ont étudié l'effet d'un traitement de boruration sur la résistance mécanique et la dureté de cet alliage, tout en maintenant sa bonne résistance à la corrosion.

Dans cet objectif, des traitements de boruration dans une poudre à des températures entre 900 °C et 950 °C pour des durées de 2, 4 et 6 h ont été effectués. Les résultats

obtenus ont montré que des couches de borures ayant des épaisseurs variables de 35  $\mu\text{m}$  à 170  $\mu\text{m}$  en fonction des conditions du traitement. L'identification des phases par diffraction des rayons X a montré l'existence de plusieurs types de borures : FeB, Fe<sub>2</sub>B, CrB et NiB.

Les mesures de microdureté ont montré que le traitement de boruration fait passer le superalliage d'une microdureté initiale de l'ordre de 200 HV à une microdureté superficielle de l'ordre de 2200 HV, sans affecter sa résistance à la corrosion.

La (Figure II-16) représente les couches de borures obtenues en surface d'un superalliage de type Incoloy 825 pour différentes contions de traitements.



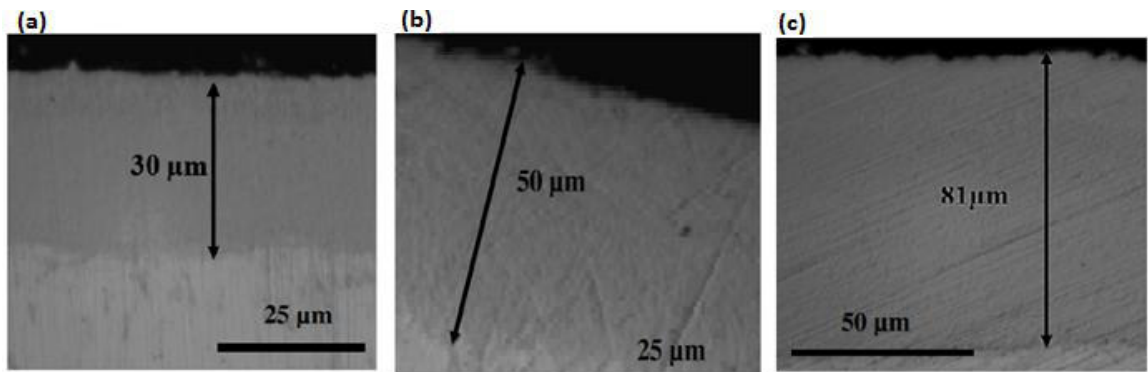
**Figure II-16 :** Microstructures des couches de borures obtenues sur un superalliage de type Incoloy 825 pour différentes conditions de traitement : [14]  
(a)- 2 h à 900 °C, (b)- 6 h à 900 °C, (c)- 2 h à 950 °C et (d)- 6 h à 950 °C.

Dans une autre étude et pour le superalliage Inconel 600, Sista et son équipe [33] ont évalué l'effet de la boruration électrochimique dans un bain de sels fondus à base de borax sur la microdureté superficielle de cet alliage. Les résultats obtenus ont montré que le traitement de boruration conduit à des microduretés superficielles pouvant

atteindre 2100 HV, et ce sans affecter la bonne résistance de l'Inconel 600 à la résistance la corrosion.

Bien sur, comme dans le cas de l'étude conduite par Aytekin et son équipe [14], l'analyse par diffraction des rayons X de la couche de surface a révélée la présence des borures de Nickel  $Ni_2B$   $Ni_3B$ .

La (Figure II-17) représente les couches de borures obtenues sur le superalliage Inconel 600 pour différentes conditions de traitements.



**Figure II-17 :** Coupes transversales de couches de borures formées sur le superalliage Inconel 600, pour une boruration à 950 °C avec 200 mA/cm<sup>2</sup> : (a)- 5 minutes, (b)- 10 min, et (c)- 15 min.[33]

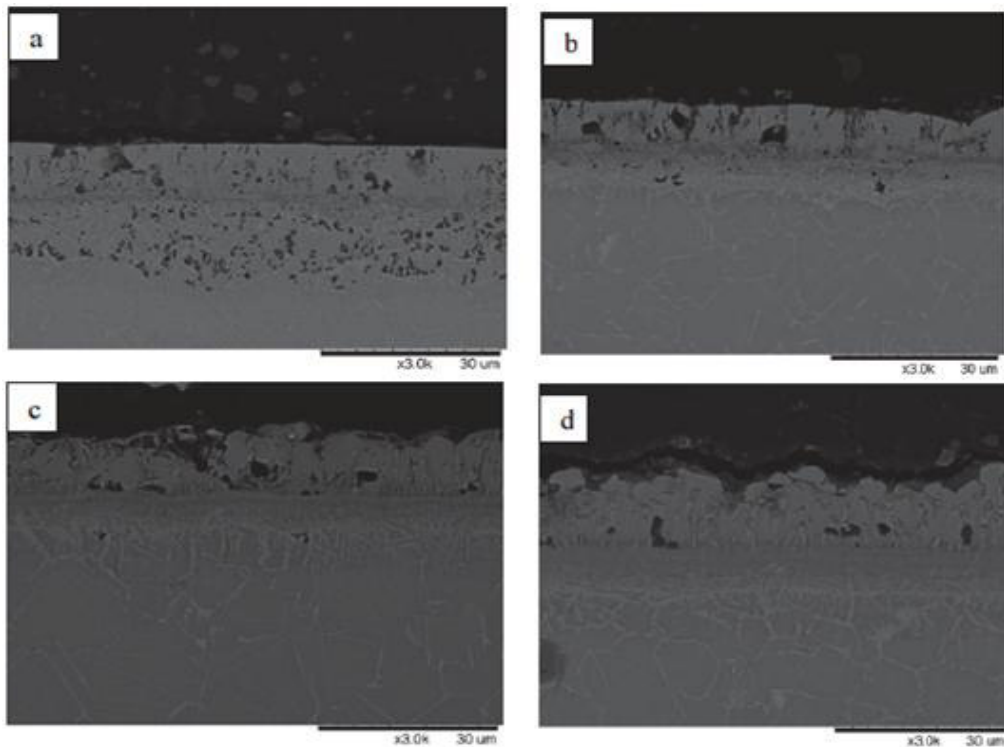
Enfin, dans une étude sur l'effet de la boruration d'un superalliage à base de Nickel de type Inconel 718 sur la résistance à l'usure, Dinc et son équipe [3] ont utilisé une poudre commerciale (Ekabor) pour des traitements à 900 °C pour des durées de 2, 4, 8 et 12 heures.

Les résultats obtenus ont montré que la couche formée en surface est constituée de borure de fer (FeB), de borure de nickel ( $Ni_4B_3$ ) et de siliciure de nickel ( $Ni_2Si$ ). L'épaisseur de la couche formée peut atteindre 150 μm avec une microdureté qui avoisine les 1800 HV.

Les essais d'usure ont montré que la couche de borure formée en surface du superalliage Inconel 718 augmente considérablement sa résistance à l'usure en diminuant le coefficient de frottement.

Les caractérisations structurales ont été analysées par microscope électronique à balayage (MEB) et la diffraction des rayons X (XRD). La caractérisation mécanique a été analysée par les essais de dureté et les essais d'usure en conditions sèches coulissantes. Les résultats de l'analyse par diffractomètre de rayons X ont révélé que les couches de borure composées de siliciure de nickel ( $\text{Ni}_2\text{Si}$ ), le borure de nickel ( $\text{Ni}_4\text{B}_3$ ) et fer borure ( $\text{FeB}$ ), respectivement.

La (Figure II-18) représente des couches de borures obtenues sur le superalliage à base de nickel Inconel 718 pour différentes conditions de traitement.



**Figure II-18** : Sections transversales des couches de borures sur le superalliage Inconel [3] 718 à 900°C : a)- 2 heures ; b)- 4 heures ; c)- 8 heures et d)- 12 heures

## II.6 Conclusion

En conclusion, nous pouvons dire que le traitement boruration est un traitement de surface qui peut être appliqué à une large gamme de matériaux métalliques (métaux ferreux, métaux non ferreux et superalliage) avec une nette amélioration des propriétés mécaniques (microdureté, résistance à l'usure, coefficient de frottement,...) de la surface du matériau traité.

L'effet de la boruration sur la résistance à la corrosion des superalliages, qui ont d'une manière générale un bon comportement vis-à-vis les milieux oxydants et les milieux corrosifs, n'est pas amplement étudié dans la littérature.

L'objectif de ce travail est d'évaluer l'effet d'un traitement de boruration en milieu solide sur un superalliage à base de nickel de type Inconel 738.

### BIBLIOGRAPHIE DE CHAPITRE (II)

- [1] **A, Philippe.** Traitements de surface par immersion en bain métallique fondu  
Introduction Article Technique de l'ingénieur (1989)
- [2] **A.Proner.** Revêtements par projection thermique. Article technique de l'ingénieur
- [3] **H. Danc, A, Motellabzadeh. H, Cimenoglu.** Thermochemical boriding of INCONEL 718  
Superalloy Academic. Journal of Science (2013)
- [4] **B, Gérard. M, Henri.** Revêtements et traitement de surface. Approche technologique.  
Article Technique de l'ingénieure (2005)
- [5] **B, Said.** Traitements thermiques, Classification et désignation Des aciers et fontes
- [6] **D. Mu, B. Shen.** Mechanical and dry-sliding wear properties of boronized pure Cobalt  
using boronizing powders with SiC as diluent. Article Surface end Coatings Techenology  
2013)
- [7] **D. Mu, C. Yang, B. Shen, H. Jiang.** Oxidation resistance of borided pure cobalt, Journal of  
Alloys and Compounds (2009)
- [8] Document d'internet <http://blog.pacemetal.fr/14/12> \_consulté le 12/05/2014
- [9] Document d'internet <http://www.bodycote.com/fr-FR/services/heat-treatment/case-hardening-with-subsequent-hardening-operation/boriding.aspx> consulaté le  
12/05/2014
- [10] Document de référence sur les meilleures techniques disponibles, Traitement de.  
Surface des métaux et matières plastiques Août 2006
- [11] Fiche Technique Glossaire appliqué au Traitement thermique (2006)
- [12] **G, Dominique. L, Claude. T Christian.** Pratique du traitement thermochimique. Article  
Technique de l'ingénieur
- [13] **G, René.** Traitements et revêtement de surface à usage tribologique. Article Technique  
de l'ingénieur (2011)
- [14] **H. Aytekin, Y.Akçin.** Characterization of boridedIncoloy 825 alloy Article Materials and  
Design (2013)
- [15] **I. Campos-Silva, D. Bravo-Bárceñas, A. Meneses-Amador, M. Ortiz-Dominguez, H.  
Cimenoglu,U. Figueroa-López, J. Andraca-Adame.** Growth kinetics and mechanical  
properties of boride layers formed at the surface of the ASTM F-75 biomedical alloy .

## Bibliographie de chapitre (II)

---

Article Surface end Coatings Technology (2013)

- [16] **I. Campos-Silva, D. Bravo-Bárceñas, H. Cimenoglu, U. Figueroa-López, M. Flores-Jiménez, O. Meydanoglu.** The boriding process in CoCrMo alloy: Fracture toughness in cobalt boride coatings. Article Surface end Coatings Technology (2014)
- [17] **I. LAKHTINE,** Métallographie et traitements thermiques des métaux, Editions MIR, MOSCOU, Deuxième édition revue et complétée (1978)
- [18] **K. G. Anthymidis, P. Zinoviadis, D. Roussos, D.N. Tsipas.** Boriding of Nickel in fluidized bed reactor Article Materials Research Bulletin (2002)
- [19] **L. Claude.** Traitement thermique superficiels – Présentation et classification Article Technique de l'ingénieur (2011)
- [20] **L. Louis.** Revêtement métallique par voie électrolytique. Introduction. Article Technique de l'ingénieur (1973)
- [21] **M. Andrijana, K. Dragomirrumes, M. Radojka.** An Investigation Of Boride Layers Growth Kinetics On Carbon Steels. Article Technical Gazette (2012)
- [22] **M. Comas (Universal Chemical Technologies) et A. Viola (Messier Bugatti).**  
Caractérisation de revêtements nickel-bore en substitut des revêtements de chrome électrolytique
- [23] **N. Ueda, U. T. Mizukoshi, K. Demizu, T. Sone, A. Ikenaga, M. Kawamoto.** Boriding of nickel by the powder-pack method. Article Surface end Coatings Technology (2000)
- [24] **N. Suwattananont.** On Low Carbon Steel Aisi 1018. Interdisciplinary Program in Materials Science and Engineering (2010)
- [25] **O. Allaoui, N. Bouaouadja, G. Sainderran.** Characterization of boronized layers on, a XC38 steel. Article Surface end Coatings Technology (2006)
- [26] **O. Kahvecioglu, V. Sista, O.L. Eryilmaz, A. Erdemir, S. Timur.** Ultra-fast boriding of nickel aluminide. Article Thin Solid Films (2011)
- [27] **O. Torun.** Boriding of nickel aluminide Article Surface end Coatings Technology (2007)
- [28] **P. Dimitris.** Traitement superficiels par faisceaux à haute densité d'énergie. Article technique de l'ingénieur (1993)
- [29] **P. A. Dearnley. T. Bell.** Engineering The Surface With Boron Based Materials, The Institute of Metals and the Wolfson Institute for Surface Engineering. (1985)

## Bibliographie de chapitre (II)

---

- [30] **S. Arun, T. Sivakumar, P. Viswanathan, R.Subramanian. Study of Hardness and Wear Properties of Boronized Aisi 4340 Steel International Journal of Engineering Research and Applications Vol. 3 (2013)**
- [31] **S.Taktak, Some mechanical properties of borided AISI H13 and 304 steels. Article Materials and Design (2006)**
- [32] **Technologies propres de traitement de surfaces par voie sèche Note de veill technique (2004)**
- [33] **V. Sista, O. Kahvecioglu, G. Kartal, Q.Z. Zeng, J.H. Kim, O.L. Eryilmaz, A. Erdemir. Evaluation of electrochemical boriding of Inconel 600. Article Surface end Coatings Techenology (2012)**
- [34] **X. J. Chen, L. G. Yu, K. A. Khor, G. Sundararajan. The effect of boron-pack refreshment on the boriding of mild steel by the spark plasma sintering (SPS) process.<http://hdl.handle.net/10220/8495> (2007). MULTI-COMPONENT BORON COATINGS**

# CHAPITRE (III)

Appareillage

et

Techniques Expérimentales

### III-1 INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous allons présenter le matériau choisi (superalliage à base de Nickel) pour le traitement de boruration, la composition chimique de la poudre de boruration et les différentes techniques et procédures expérimentales suivies depuis la préparation des échantillons jusqu'à la caractérisation des couches borurées obtenues en passant par le traitement thermo-chimique.

Les équipements utilisés au cours de cette étude tels que le microscope optique, le microscope électronique à balayage (MEB) et le diffractomètre des rayons X (DRX) vont aussi être présentés. L'appareil utilisé pour les tests de corrosion électrochimiques va être présenté en détail.

### III-2 Le matériau étudié

Le matériau utilisé dans cette étude est un superalliage à base de nickel qui a été préparé à partir d'une aube de la roue HP d'une turbine à gaz obtenue de la part de SONATRACH (DP Hassi R'emal). Le matériau est un superalliage à base de nickel connu sous le nom Inconel 738 (IN738) [1]. Vu la non disponibilité d'un superalliage à base de nickel neuf sur le marché, les échantillons destinés à la boruration ont été découpés à partir d'une aube qui a été mise hors service après 50 000 heures de service.

Sur le marché on peut distinguer deux différents types du superalliage à base de nickel IN738 :

- ❖ Inconel 738C (high carbon version)
- ❖ Inconel 738LC (low carbon version)

Les pourcentages de carbone dans les deux nuances sont 0,17 % C pour IN738C et 0,11% C pour IN738LC [2].

Selon les fiches techniques consultées chez SONATRACH (DML-Laghouat), et la fiche (TECHENICAL DATA IN738) [8], la composition chimique et quelques propriétés mécaniques de cet alliage sont données dans les Tableau III-1 et III-2.

Tableau III-1 : Compositions chimiques des deux nuances IN-738C et IN-738LC.

<b>Elément</b>	<b>IN-738 C (High carbon)</b>	<b>IN-738 LC (Low carbon)</b>
<b>Carbone</b>	<b>0,15-0,20</b>	<b>0,09-0,13</b>
<b>Cobalt</b>	<b>8,00-9,00</b>	<b>3,00-9,00</b>
<b>Chrome</b>	<b>15,70-16,30</b>	<b>15,70-16,30</b>
<b>Molybdène</b>	<b>1,5-2,0</b>	<b>1,5-2,0</b>
<b>Tungstène</b>	<b>2,4-2,8</b>	<b>2,4-2,8</b>
<b>Tantale</b>	<b>1,5-2,0</b>	<b>1,5-2,0</b>
<b>Niobium</b>	<b>0,6-1,1</b>	<b>0,6-1,1</b>
<b>Aluminium</b>	<b>3,2-3,7</b>	<b>3,2-3,7</b>
<b>Titan</b>	<b>3,2-3,7</b>	<b>3,2-3,7</b>
<b>Zirconium</b>	<b>0,05-0,15</b>	<b>0,03-0,08</b>
<b>Bore</b>	<b>0,005-0,015</b>	<b>0,007-0,012</b>
<b>Fer</b>	<b>0,05</b>	<b>0,05</b>
<b>Manganèse</b>	<b>0,02</b>	<b>0,02</b>
<b>Silicium</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>
<b>Sulfure</b>	<b>0,015</b>	<b>0,015</b>
<b>Nickel</b>	<b>Reste</b>	<b>Reste</b>

Tableau III-2 : Quelques propriétés mécaniques des deux nuances IN-738C et IN-738LC.

	<b>IN-738LC</b>	<b>IN-738C</b>
<b>Charge (MPa)</b>	896,3	951,5
<b>Résistance à la traction (MPa)</b>	1034	1096,3
<b>Allongement (%)</b>	7	5,5
<b>Striction (%)</b>	9	5

### III-3 préparation des échantillons pour la boruration

#### III-3-1 Découpage de l'aube

La Figure III-1 montre la zone correspondante aux échantillons découpés pour le traitement de boruration. Le choix de cette zone a été fait pour pouvoir avoir des échantillons de forme régulière. Les échantillons ont une forme plus ou moins cubique avec les dimensions suivantes :  $1,00 \times 1,00 \times 1,00 \text{ cm}^3$ .

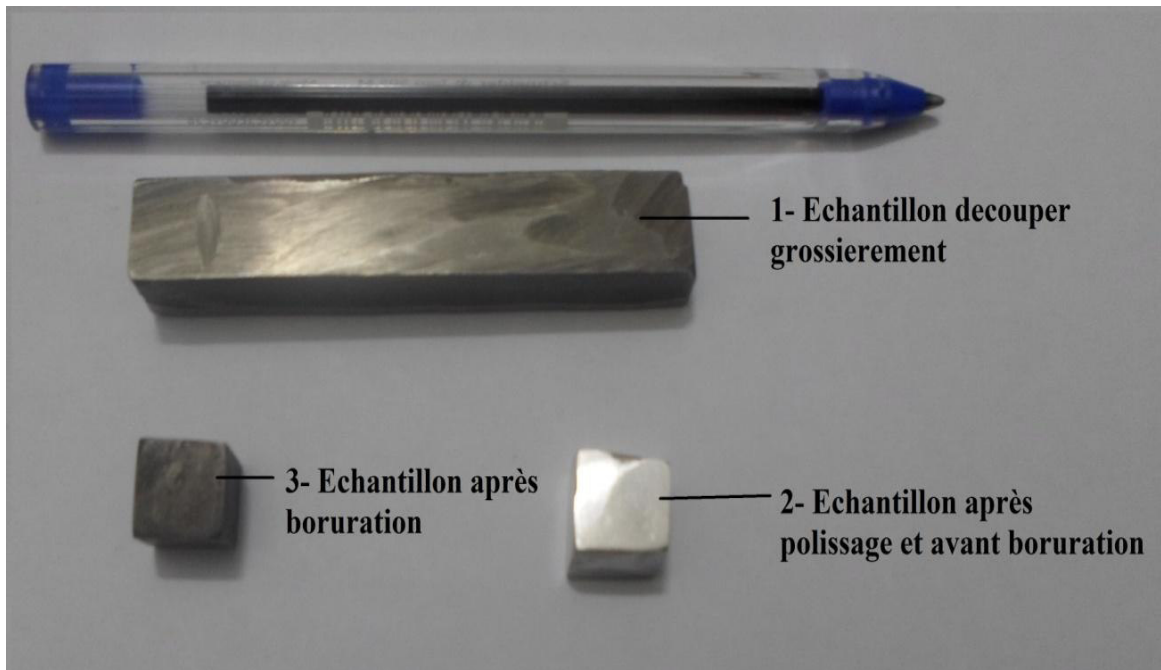


**Figure III-1** : Site de découpage

#### III-3-2 Polissage des échantillons

Tous les échantillons subissent à un polissage avec du papier abrasif en carbone de silicium de granulométrie allant de 220 jusqu'à 1200. Cette préparation de surface avant le traitement de boruration est utilisée pour éliminer toute contamination en surface qui peut gêner la diffusion des atomes de bore pendant le traitement. De cette manière on peut assurer une boruration homogène à travers toute la surface des échantillons.

La Figure III-2 montre des échantillons pendant les opérations de découpe et de polissage.



**Figure III-2** : les échantillons pendant les étapes précédentes

### III-3-3 Procédure de boruration des échantillons

La poudre utilisée pour le traitement de boruration effectué dans ce travail est constituée des composants suivants :

- 5 % de carbure de bore  $B_4C$  comme **source de bore** ;
- 90 % de carbure de silicium  $SiC$  comme **diluant** et
- 5 % de fluoroborate de sodium  $NaBF_4$  comme **activateur**.

Pour assurer une bonne homogénéisation de la poudre à travers tout le volume, ce dernier est bien agité pendant plusieurs minutes avant le placement des échantillons.

La (Figure III-3) montre la poudre préparée et le creuset utilisé pour le traitement de boruration des échantillons en superalliage découpé à partir de l'aube.



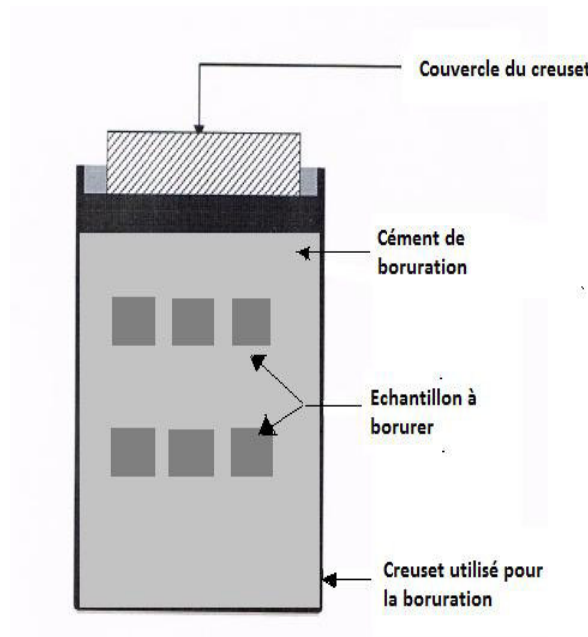
**Figure III-3** Poudre de boruration

Une fois la poudre est préparée, les échantillons à borurer sont placés dans un creuset en acier inoxydable ayant un couvercle. Le creuset utilisé est d'une capacité de 300 ml, ce qui nous permet de réaliser le traitement de boruration de tous les échantillons en une seule fois. De cette manière la comparaison entre les différents échantillons peut être faite sans aucun problème.

Les échantillons sont placés dans le creuset cylindrique de façon à permettre un contact intime entre les échantillons et la poudre de boruration pour assurer suffisamment d'élément diffusant autour de tous les échantillons, et d'obtenir une couche de boruration homogène ayant une épaisseur régulière à travers toutes les surfaces des échantillons traités.

Le creuset est bien fermé avec un couvercle en acier inoxydable adapté à cette opération et celé par une pâte d'argile pour éliminer tout échappement des gaz du creuset pendant les traitements de boruration.

La (Figure III-4) représente la disposition des échantillons à borurer dans le creuset avant l'introduction dans le four, et la (Figure III-5) représente le creuset après avoir été celé par une pâte d'argile.



**Figure III-4 :** Disposition des échantillons dans le creuset avant boruration



**Figure III-5 :** Creuset célad'argile préparé pour introduction dans le four

Les traitements de boruration ont été effectués dans un four à moufles électrique au Laboratoire de Génie des Procédés (LGP) de l'Université de Laghouat.

Aucune protection de l'atmosphère du four n'a été prise en compte durant le traitement de boruration effectué dans ce travail.

Dans ce travail, les échantillons ont été borurés à une température de 900 °C pendant 4 heures. Selon la littérature, ces conditions de traitement permettent d'avoir des couches assez épaisses pour être caractérisées facilement.

Après boruration, les échantillons sont laissés se refroidir à l'air calme, tout en conservant le creuset fermé. Après refroidissement les échantillons sont tirés du creuset et nettoyés. Il faut signaler que le nettoyage des échantillons n'a présenté aucune difficulté.

### III-4 Etude métallographique

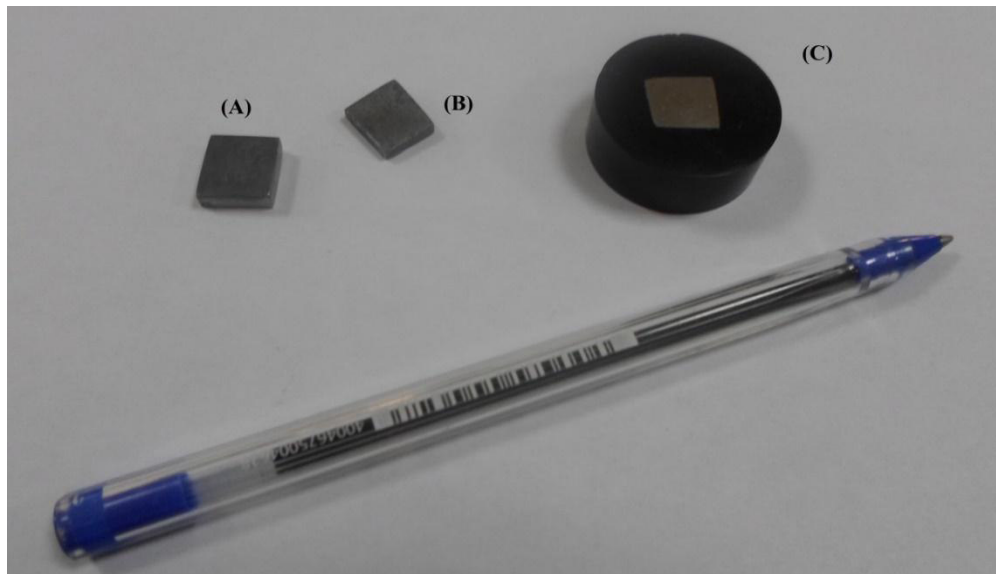
Après les traitements thermochimiques de boruration des différents échantillons étudiés, ces derniers ont subi des préparations métallographiques afin d'être observés en Microscope Optique (MO) et en Microscope Electronique à Balayage (MEB).

Des demi-échantillons sectionnés dans le sens de la hauteur sont tronçonnés de manière à exposer deux sections, l'une transversale et l'autre longitudinale, ce qui permet de contrôler la qualité et l'épaisseur de la couche de borure formée à travers toute la surface des échantillons traités.

A cause des petites dimensions des échantillons tronçonnés, il est indispensable d'effectuer un enrobage à chaud dans une résine thermodurcissable, et ce pour pouvoir maintenir les échantillons d'une façon correcte durant les opérations de polissage. La résine utilisée est une résine non transparente assez dure pour maintenir correctement les bords des échantillons au cours des opérations de polissage. La Figure III-6 montre les échantillons tronçonnés et enrobés destinés aux observations métallographiques.

L'attaque chimique utilisée dans ce travail est une solution très connue pour la révélation des microstructures des superalliages à base de nickel, connue sous le nom « solution de Kalling ». Cette solution est constituée de :

- ❖ 20 ml d'éthanol,
- ❖ 20 ml HCl et,
- ❖ 1 g CuCl<sub>2</sub>.



**Figure III-6** : les échantillons pour analyse métallographique

#### **III-4-1 Le microscope optique (MO)**

Le microscope optique est essentiellement constitué de deux composants optiques. L'objectif et l'oculaire. Cet ensemble solidaire d'un tube est pointé sur l'objet ou préparation posé sur une table ou platine dotée d'organes permettant le positionnement de l'objet dans son plan, généralement par deux mouvements de translation et/ou un mouvement de rotation. La mise au point est assurée par deux dispositifs de translation parallèle à l'axe optique qui permet d'effectuer des mouvements rapides ou lents.

La liaison de ces divers éléments, ainsi que leur stabilité, sont assurées par une monture mécanique, le statif, pour lequel on peut souvent distinguer un pied et une potence. L'éclairage de l'objet est assuré par un ensemble condenseur et source, celle-ci étant le plus souvent aujourd'hui également solidaire du statif (et logée dans son pied). Cet éclairage peut prendre différentes formes suivant le type d'observation que nécessite l'objet. Dans notre cas, la source d'éclairage assure une lumière par réflexion [6].

L'étude microscopique a été effectuée sur un microscope optique de type (LIECA DMLM) du laboratoire de Génie des Procédés. Ce microscope est équipé d'une caméra numérique de résolution 5.0 M pixels et relié à un micro-ordinateur pour l'acquisition des images (Figure III-7).



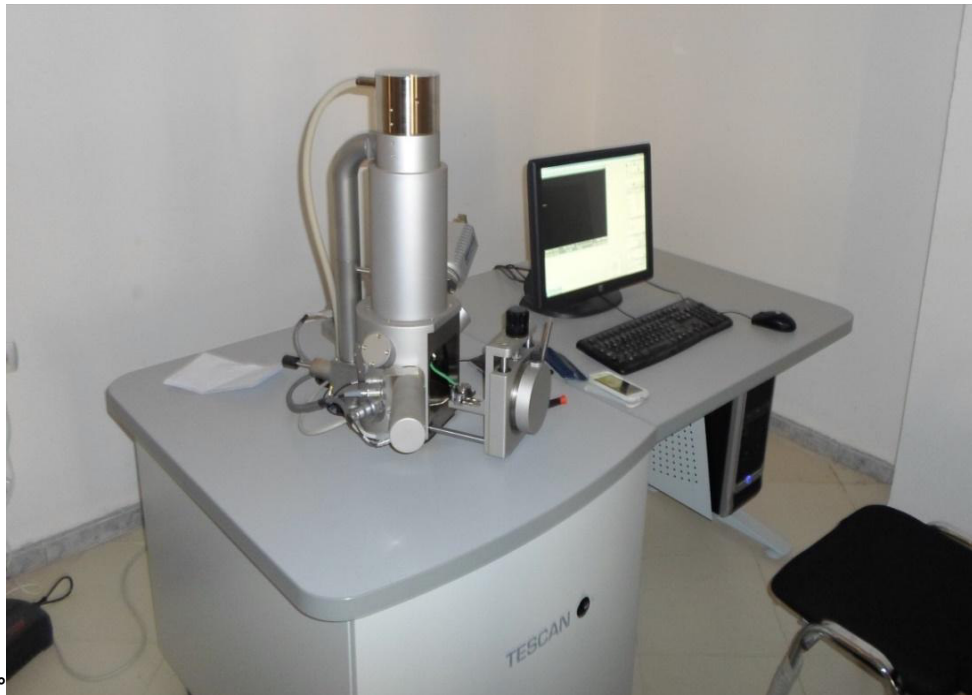
**Figure III-7 : Microscope optique de type LIECA DMLM  
(Laboratoire de recherche de génie des procédés)**

#### **III-4-2 Le microscope électronique à balayage (MEB)**

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM) constitue un excellent moyen pour compléter les observations effectuées en microscopie optique. En effet, des grossissements pouvant atteindre 150 000 fois en modes imagerie sont possibles, sans parler de la profondeur de champ qui est de l'ordre de 100 fois celle de la microscopie optique pour un même grossissement.

Le microscope électronique à balayage (MEB) utilisé dans ce travail est de marque **TESCAN WEGA3 EasyProbe SBU** du Laboratoire de Génie des Procédés à l'Université de Laghouat. Le microscope est équipé d'un capteur pour les électrons secondaires (images de topographie) et un autre capteur pour les électrons rétrodiffusés (images de compositions) avec un pilotage complet par ordinateur. La présence d'une sonde EDX permet de faire des analyses chimiques semi quantitatives sur n'importe quel point de l'échantillon observé.

La Figure III-8 représente une image du microscope électronique à balayage (MEB) utilisé au cours de ce mémoire.



**Figure III-8 :** Microscope électronique à balayage (TESCAN)  
(Laboratoire de recherche de génie des procédés)

### III-5 Analyse par diffraction des rayons X

Les rayons X sont des ondes électromagnétiques de longueur d'onde comprise entre 0.1 Å et 10 Å. Les rayons X utilisés en radiocristallographie ont des longueurs d'onde voisines de 1 Å, ordre de grandeur des distances interatomiques dans les cristaux métalliques [8].

Quand un faisceau de rayons X tombe sur un matériau métallique, une partie du faisceau dans le matériau, elle est pour une part, transmise (si l'échantillon est suffisamment mince) et, pour l'autre part absorbée. L'autre partie du faisceau est réfléchi, c'est-à-dire réémis sous forme d'un rayonnement X de même longueur d'onde que le rayonnement incident. Dans des directions différentes de celles du faisceau incident. Ce dernier phénomène est à la base de la diffraction des rayons X par les cristaux. [8]

Pour traduire les rayonnements X réémis, il faut que le rayonnement diffusé par les différents atomes du cristal soient en phase et forment ainsi un faisceau diffracté. Cette

condition est appelée la condition de LAUE de diffraction qui a été interprétée par la loi de BRAGG qui s'exprime sous la forme [9]

$$2 d \sin \theta = n \lambda$$

Cette technique permet de connaître l'état de cristallisation du dépôt et d'identifier les phases cristallisées et les compositions chimiques des phases présentes dans un échantillon.

Les caractérisations par diffraction de rayons X ont été réalisées sur un diffractomètre de marque **PHILIPS X'PERT 30** piloté par ordinateur et équipé d'un logiciel d'acquisition associé à une base de données pour l'identification des phases.

Les échantillons passés au diffractomètre de rayons X doivent avoir une épaisseur bien précise pour être placés dans le porte échantillon du dispositif.

La Figure III-9 représente une image du diffractomètre de rayons X utilisé pendant la réalisation de ce mémoire.



**Figure III-9** : Diffraction de rayons X (Phillips)

### III-6 Tests de corrosion

Pour évaluer l'effet du traitement de boruration sur la résistance à la corrosion du superalliage à base de Nickel, nous avons décidé de mesurer la variation de la résistance à la corrosion entre un échantillon boruré et un autre non boruré sur un Galvanostat - Potentiostat qui permet de donner les courbes de polarisations des échantillons en superalliage à base de Nickel avec et sans le traitement de la boruration.

#### III-6-1 Voltalab PGP201

Le dispositif utilisé pour tous les essais électrochimiques est de type **VoltaLab PGP201** (Figure III-10), qui peut être utilisé comme un instrument autonome lorsqu'il est programmé par sa face avant, ou comme moyen d'acquisition lorsqu'il est piloté par ordinateur à travers le logiciel **VoltaMaster 4.0**.

La vitesse de balayage du Potentiostat, au cours des essais de corrosion, peut être sélectionnée, selon le cas, de 1 mV/s jusqu'à 2,5 V/s.

Le **VoltaLab PGP201** permet d'enregistrer la résistance de polarisation et le potentiel de corrosion sur de très longues périodes. Il permet aussi, de faire des essais de corrosion localisée (corrosion par piqûres, par exemple), ou des essais de corrosion couplés. Enfin, le **VoltaLab PGP201** offre la possibilité de travailler soit en mode flottant, soit en mode ou non flottant [3].



**Figure III-10 : VoltaLab (PGP201)**

(Laboratoire de génie mécanique)

### III-6-2 La cellule électrochimique

La cellule électrochimique utilisée dans ce travail est un vase transparent en verre résistant de diamètre intérieur  $D = 45 \text{ mm}$  et d'hauteur  $h = 60 \text{ mm}$ . La cellule électrochimique possède un double paroi, qui permet la circulation d'eau afin de maintenir la température du milieu réactionnel constante à  $25,0^\circ\text{C}$ , qui correspond aux conditions standards [4]. La cellule est équipée aussi d'un robinet qui permet de vider la solution d'acide après chaque utilisation (Figure III-11).

Avant de commencer les essais de corrosion, la cellule est remplie d'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) avec une normalité égale à 1 ( $N=1$ ), ensuite l'acide sulfurique est dilué jusqu'à obtenir une concentration de  $0,5 \text{ mol/L}$ .

Le couvercle de la cellule électrochimique contient cinq ouvertures : trois utilisés pour connecter les électrodes de référence, de travail et l'auxiliaire, alors que les deux autres trous sont réservés aux expériences exigeant une alimentation en gaz ou un suivi de température ,...

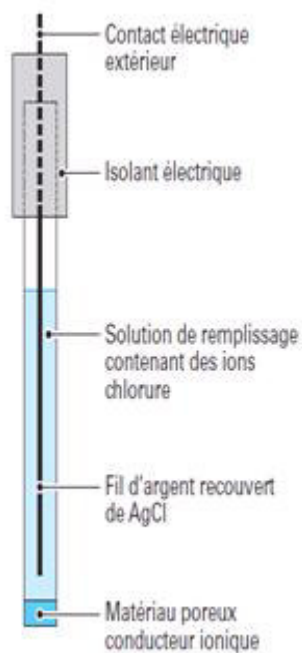


**Figure III-11** : La cellule électrochimique (Laboratoire de génie mécanique)

### III-6-3 Electrodes utilisées

#### III-6-3-1 Electrode de référence :

Pour que les valeurs des potentiels mesurées peuvent avoir un sens et peuvent être comparées entre elles, elles doivent être mesurées par rapport à une référence qui est l'électrode de référence. Dans cette étude, toutes les valeurs des potentiels ont été mesurées par rapport à une électrode de référence en chlorure de potassium saturée (KCl) (Figure III-12).



**Figure III-12** : L'électrode de référence

#### III-6-3-2 Electrode auxiliaire :

L'auxiliaire ou la contre-électrode utilisée est constituée d'un fil de platine bien protégé en contact avec le milieu corrosif.



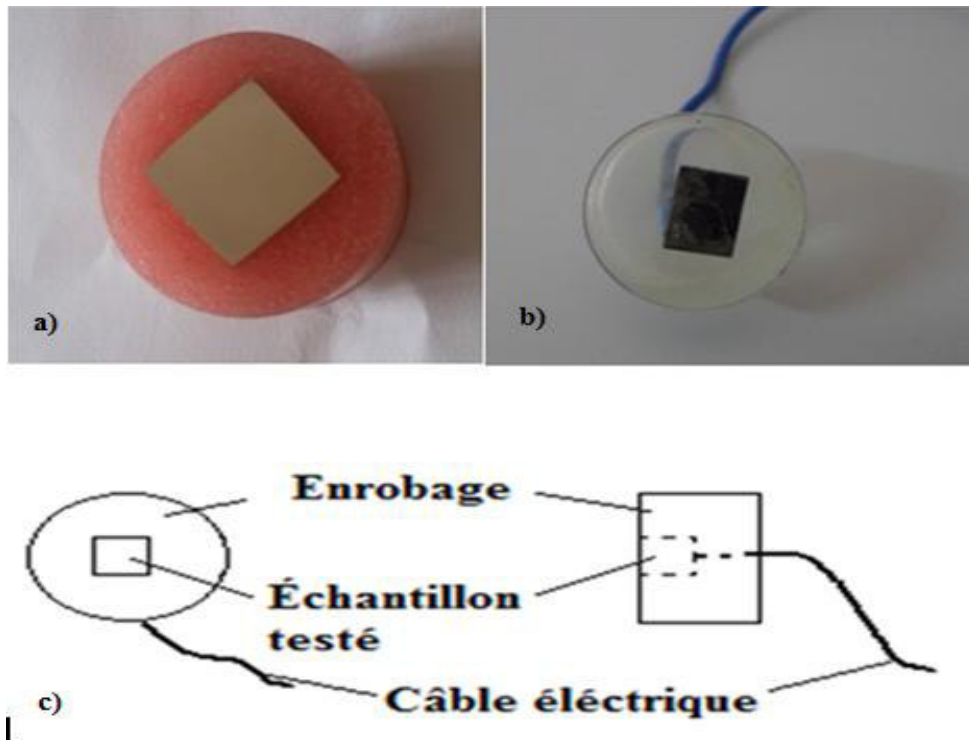
**Figure III-13** : L'électrode auxiliaire

### III-6-3-3 Electrode de travail

L'électrode de travail correspond aux échantillons à tester. Pour pouvoir contrôler la densité de courant d'une façon correcte, les échantillons doivent être préparés de manière à ne laisser qu'une seule surface exposée au milieu corrosif et protéger le reste de l'échantillon par une résine polymérique. Pour assurer le contact entre la surface exposée et dispositif, cette dernière est liée avec un câble électrique.

Les Figures III-14 a et b montrent des échantillons en superalliage à base nickel avec et sans boruration préparés pour les essais de corrosion, alors que la Figure III-14 c montre le montage de préparation d'une électrode de travail.

Il faut signaler qu'avant de commencer les essais de corrosion, les électrodes de travail subissent un polissage pour nettoyer et éliminer la rugosité de surface du métal.



**Figure III-14 :** a) électrode de travail non borure b) électrode de travail boruré  
c) diagramme montre l'électrode de travail

### III-6-4 Logicielle Volta Master4

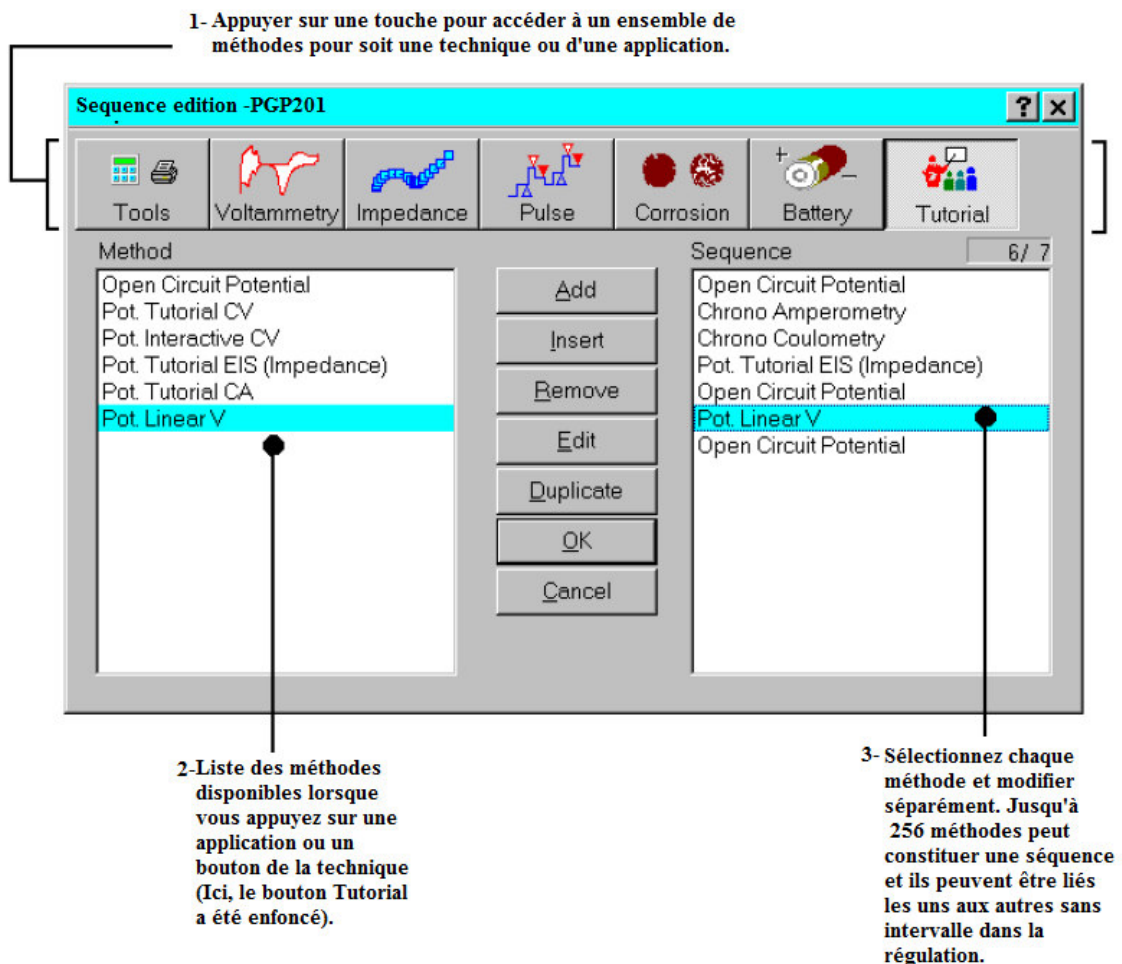
Vu que le logiciel Volta Master 4.0 fourni avec le dispositif **VoltaLab PGP201** offre plusieurs modes de pilotage et offre plusieurs possibilités d'effectuer des essais de corrosion, nous avons jugé utile de faire une présentation de ce logiciel.

En réalité, ce logiciel est livré avec tous les modèles d'appareils **VoltaLab** du plus simple au plus complexe. Le logiciel **VoltaMaster 4.0** offre de nombreuses méthodes de pilotage des essais de corrosion, (Voltamétrie, Impédance, Electrochimique, Corrosion à pulses analytiques, Etude des batteries).

Le logiciel est souple et facile permettant à travers des fenêtres de choisir le mode de pilotage approprié en fonction des paramètres sélectionnés.

La Figure III-15 montre interface du logiciel **VoltaMaster 4.0** qui permet la sélection du mode opératoire.

Il faut signaler aussi que ce logiciel permet de réaliser une chaîne de méthodes dans une même opération.



**Figure III-15** : Liste des méthodes disponibles [5]

### III-6-5 les conditions de polarisation

Les tracés des courbes de polarisation des électrodes de travail (superalliages à base de Nickel avec et sans boruration) ont été effectués dans un domaine complet de potentiel compris entre -600 mV et +2000 mV à une vitesse de balayage de l'ordre de 1 mV/s.

La Figure III-16 montre les conditions de travail prises lors des essais de corrosion. Bien sur, ces conditions ont été obtenues après un essai préliminaire de polarisation à circuit ouvert pendant trente minutes.

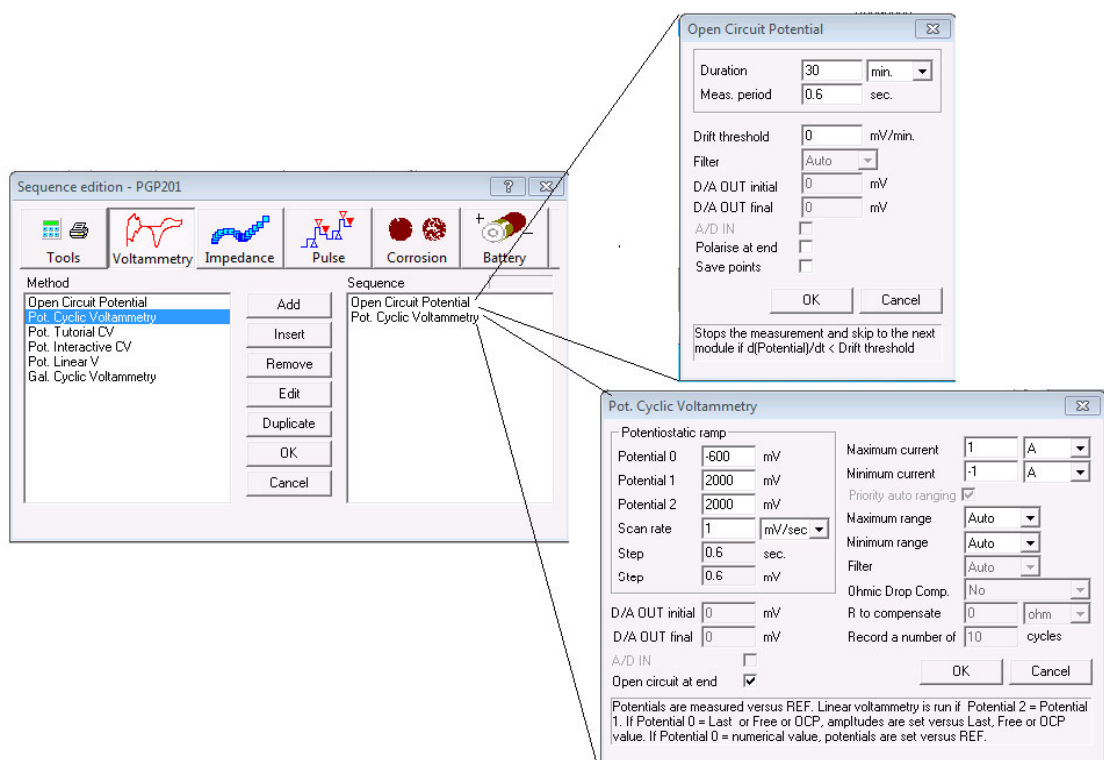


Figure III-16 : Les conditions de notre travail

Le dispositif expérimental des essais de corrosion complet (Potentiostat Galvanostat **VoltaLab PGP201**, cellule de corrosion et ordinateur de pilotage) est présenté dans la Figure III-17.



**Figure III-17** : le dispositif expérimental utilisé dans les mesures électrochimiques

### BIBLIOGRAPHIE DE CHAPITRE (III)

- [1] **Duramin** - Appareil de test de microdureté Bien plus qu'un simple test de dureté
- [2] **EMILE MAURIN**.Technique avance, 5 Caractéristiques Mécaniques 5.5 Essais mécanique
- [3] **G,BOUCHO**. Microscopie optique . Article technique de l'ingénieur (1999)
- [4] Méthode d'essai LRN/Gr VHG n°107 Version 1.1. Détermination du caractère corrotif des fondamnts routiers sur les métauq utilisés dans le domaine routier.Mars 1995
- [5] **M, MONCEL**. Méthodes physiques d'analyse en métallurgie. Article technique de l'ingénieur
- [6] **P, PARNIÈRE**. Métallographie par diffraction des rayons X, des électrons et des neutrons. Article technique de l'ingénieur (1983)
- [7] Register your product nowD21V032 • HACH LANGE GmbH • Germany • 2013 -06JAll Rights Reserved.
- [8] Technical Data ALLOY IN-738 The International Nickel. Company INC one New York Plaza
- [9] Voltalab , Electrochemical Research Equipment [www.votalab.com](http://www.votalab.com)
- [10] **Y, Yahmi**. Elaboration et qualification d'une procédure de fabrication par soudage tig d'aube de turbine a gaz en superalliage à base de Nickel INCONEL 738. Mémoire de magister. Université m'hamedbougara (2007)

# CHAPITRE (IV)

## Résultats et Discussions

## **IV-1 Introduction**

Dans ce chapitre, nous allons présenter les résultats obtenus sur les échantillons en superalliage à base de nickel suite au traitement de boruration effectué dans une poudre constituée de 5% B<sub>4</sub>C, 5% NaBF<sub>4</sub> et 90% SiC à 900 °C pendant 4 heures.

En plus de la caractérisation microstructurale faite par microscopie optique (MO) et par microscopie électronique à balayage (MEB) et l'identification des phases par diffraction des rayons-X, nous allons présenter les résultats de l'évaluation des essais de corrosion dans l'acide sulfurique avant et après boruration.

Bien sûr, tous les résultats obtenus seront interprétés et discutés sur la base des travaux d'autres chercheurs.

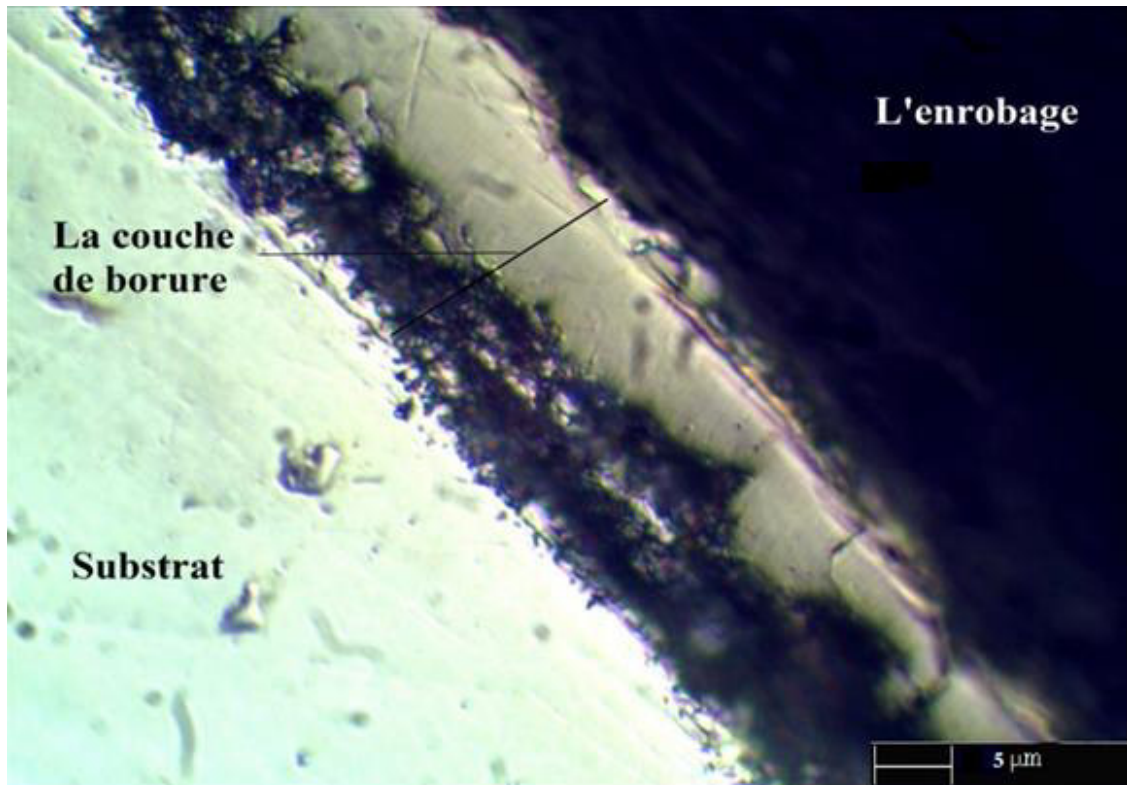
## **IV-2 Analyse métallographie**

### **IV-2-1 Analyse par microscope optique**

La Figure IV-1 représente une micrographie par microscope optique de la couche de borure obtenue sur le superalliage à base de Nickel IN-738 traité dans la poudre considérée à 900 °C pendant 4 heures. Sur cette figure, nous pouvons facilement distinguer la couche de borure formée du reste du substrat par sa coloration qui est un peu plus sombre. Nous pouvons aussi constater la présence d'une couche intermédiaire qui sépare la couche de borure du substrat et qui correspond à la zone de transition ou à la zone de diffusion. La zone de diffusion ou la zone de transition représente la région de la formation de la solution solide entre le bore et le matériau de base.

L'épaisseur de la couche borurée seule est d'environ 15 µm, alors que l'épaisseur de la région qui correspond à la zone de transition est de l'ordre de 7 µm, ce qui donne une épaisseur totale d'environ 22 µm.

L'interface entre la couche de borure formée et le substrat a une forme régulière différente de celle observée dans le cas des aciers au carbone ou dans le cas du Titane et ses alliages.

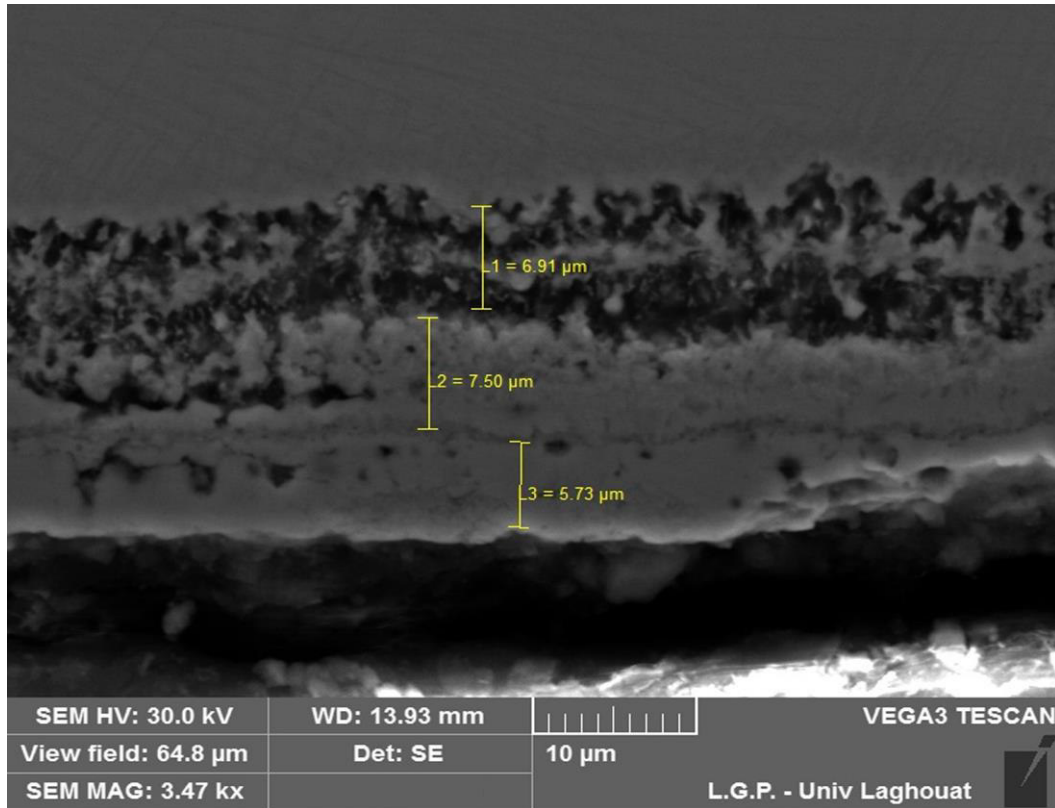


**Figure (IV-1) :** Micrographie par microscope optique d'un échantillon de (IN738) boruré à température de 900°C pendant 4 heures

#### **IV-2-2 Analyse par microscope électronique à balayage**

Les micrographies obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB) ont montré que la couche de borure formée en surface est faite composée de deux couches distinctes. En effet, sur la Figure IV-2, qui est réalisée à un grossissement de 3500 fois, nous pouvons facilement constater que la couche de borure a une interface plus ou moins régulière avec le substrat et qu'elle est constituée de différentes zones. L'épaisseur totale de la couche formée sur la surface de superalliage à base de Nickel IN-738 est d'environ 15 µm.

Sur cette même figure, nous pouvons observer la présence d'une zone de diffusion d'une épaisseur d'environ 7 µm. Généralement cette zone correspond à la zone de transition où les éléments non solubles dans la couche borurée sont poussés vers le cœur du substrat.



**Figure (IV-2) :** Micrographie optique d'un échantillon de (IN738) boruré à température de 900°C pendant 4 heures

L'épaisseur obtenue dans notre travail est très comparable à celle obtenue par Sista et son équipe [3], qui ont trouvé une épaisseur de l'ordre de 15 µm pour un traitement de boruration dans des conditions similaires sur un superalliage de la même famille (IN-600). Par contre, l'épaisseur obtenue par Dinc et son équipe [1] est supérieure à la notre (150 µm contre 15 µm) sur un superalliage aussi de la même famille (IN-718). Le seul justificatif que nous pouvons avancer pour justifier cette différence est les conditions opératoires (12 heures à 950 °C pour Dinc et son équipe et 4 heures à 900 °C).

### IV-3 L'analyse des diffractions des rayons X

Pour que notre étude soit complète, nous avons décidé d'effectuer une diffraction des rayons X en incidence rasante afin d'identifier les phases en présence dans la couche borurée formée sur le superalliage à base de Nickel IN-738.

Pour l'identification de la nature des phases de borures formés en surface sur les échantillons traités, nous avons utilisé la base de données des composés et des phases associée au diffractomètre et son logiciel de gestion. Dans cette perspective, nous avons

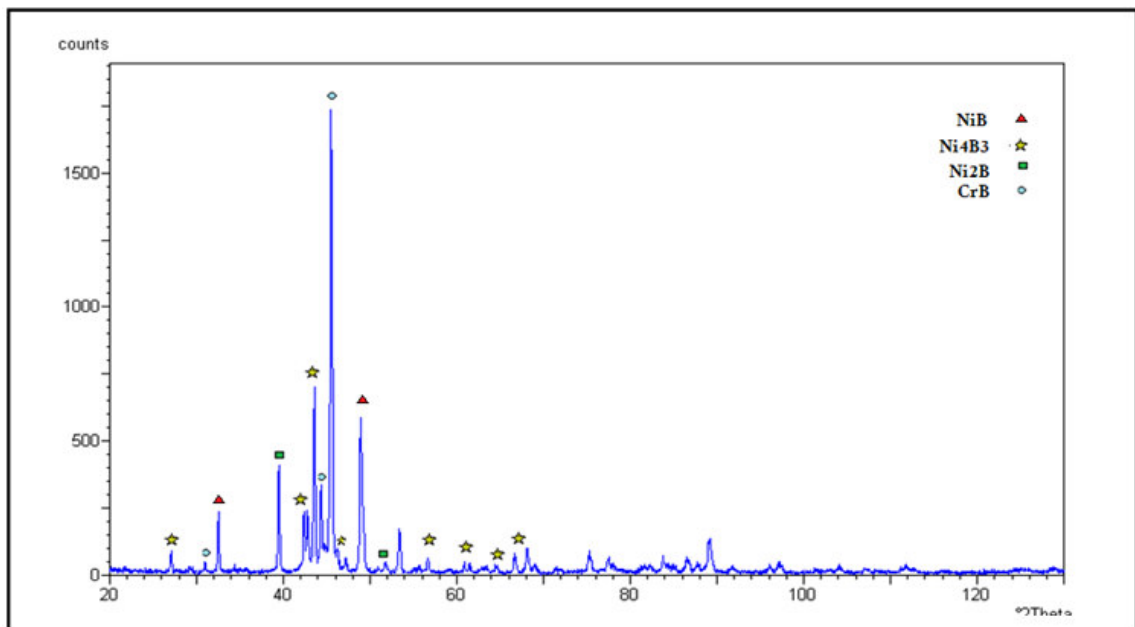
utilisé les fiches ASTM comme référence pour l'identification des phases qui contiennent des atomes de bore.

Les références des fichiers ASTM qui ont été utilisés au cours de notre analyse sont les suivantes :

- ❖ 73-1794 pour  $\text{Ni}_4\text{B}_3$  et 82-1697 pour  $\text{Ni}_2\text{B}$  et
- ❖ 74-1207 pour  $\text{NiB}$  et 26-0420 pour  $\text{CrB}$ .

Selon les fiches ASTM, les pics représentatifs du borure de nickel  $\text{Ni}_4\text{B}_3$  sont situés aux angles suivants :  $2\theta = (27.359^\circ, 41.343^\circ, 47.775^\circ, 56.536^\circ, 60.851^\circ, 64.789^\circ, 67.083^\circ)$ , alors que ceux du borure de nickel  $\text{Ni}_2\text{B}$  sont situés à l'angle  $2\theta = (51.753^\circ)$ , et enfin pour le borure  $\text{NiB}$  dans les angles  $2\theta = (32.772^\circ, 48.215^\circ)$ . Le borure chrome  $\text{CrB}$  est positionné dans les angles  $2\theta = (30.861^\circ, 45.138^\circ, 46.208^\circ)$

Le diffractogramme du superalliage à base de Nickel IN-738 boruré à une température de  $900^\circ\text{C}$  pendant quatre heures dans la poudre suscitée, est présenté dans la (Figure IV-3). Sur cette figure, nous pouvons constater la présence des pics représentatifs des quatre phases de borures ( $\text{NiB}$ ,  $\text{Ni}_4\text{B}_3$ ,  $\text{Ni}_2\text{B}$  et  $\text{CrB}$ ) qui constituent la couche de borure formée en surface de l'échantillon traité.



**Figure (IV-3) :** Diffractogramme obtenu sur les superalliage a base de Nickel IN-738 bururé à une température de  $900^\circ\text{C}$  pendant 4 heures.

Les phases de borures obtenues dans notre cas ont été trouvées aussi par d'autres chercheurs [3] qui ont travaillé sur la boruration des superalliages à base de nickel de la même famille (IN-600 et IN-718).

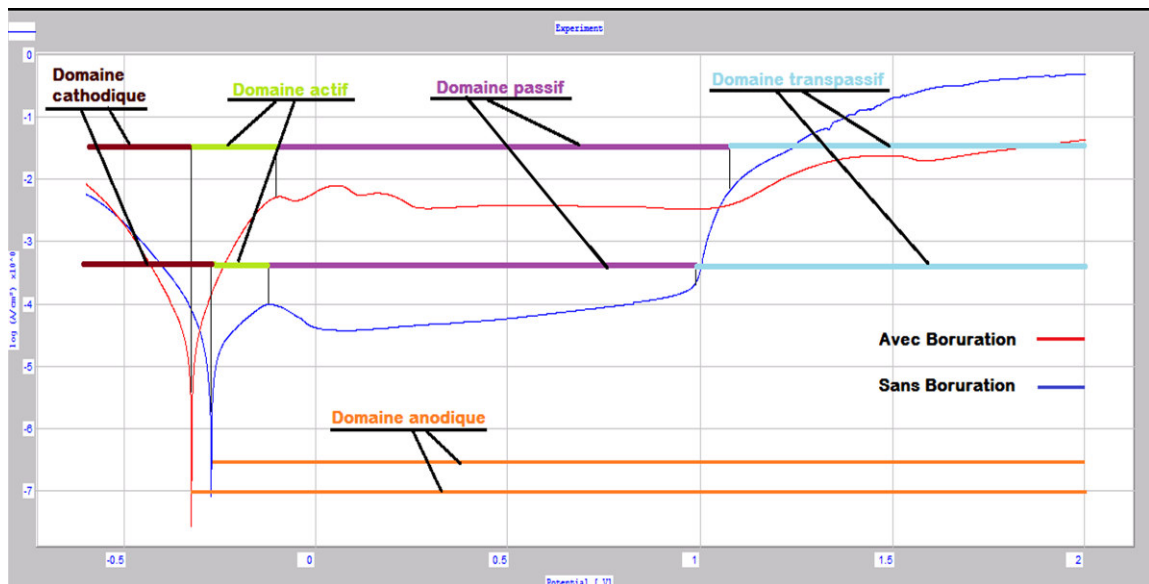
La phase  $Ni_3B$  trouvée par Sista et son équipe [3], et non trouvée dans notre cas peut être expliquée par le faite utilisée par Sista et son équipe est riche en Ni, ce qui favorise la formation de phases riche en Ni. Alors que la présence de la phase FeB dans le cas de Dinc et son équipe [1] est justifiée par l'importante quantité de fer (18%) dans le superalliage IN-718 contrairement à l'alliage IN-738 qui ne contient que 0.2%.

## IV-4 Analyses des courbes obtenues par les tests électrochimiques

### IV-4-1 Les courbes de polarisation

Les premiers résultats que nous allons discuter correspondent aux courbes potentiodynamique en coordonnée semi-logarithmique  $E = f(\lg i)$ , dit aussi courbes de **Tafel**.

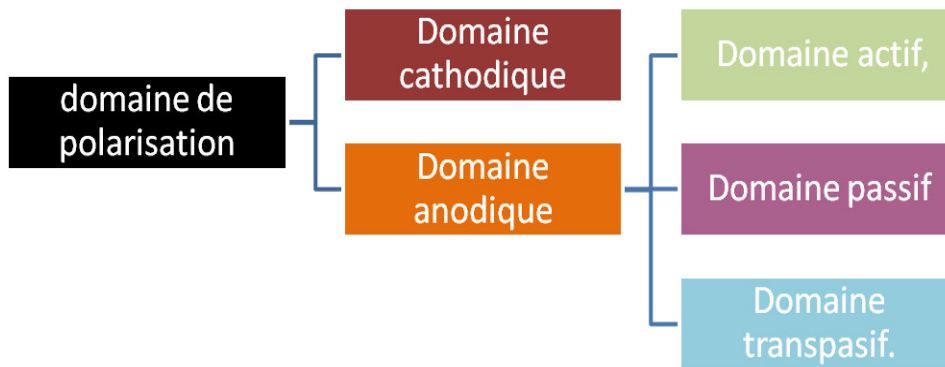
La (Figure IV-4) représente les deux courbes potentiodynamique d'un échantillon en superalliage à base nickel NI-738 boruré et un autre non boruré dans un milieu d'acide sulfurique ( $H_2SO_4$  -1N) 0.5 mol/L et une vitesse de balayage de 1 mV/S dans un domaine de polarisation entre [-600 à 2000] mV/ECS.



**Figure (IV-4) :** Courbes potentiodynamiques en coordonnée semi-logarithmique  $E = f(\lg i)$ , (droit de Tafel) du superalliage à base de nickel NI-738 avant et après boruration.

A partir des courbes potentio-dynamiques du superalliage à base de Nickel IN-738 avant et après boruration, nous avons constaté que pratiquement les deux courbes de polarisation sont constituées de deux domaines : cathodique simple et anodique, qui lui aussi est constitué de trois domaines.

La (Figure VI-5) donne une idée sur les différents domaines observés sur les courbes de polarisation.



**Figure (IV-5) :** Différents domaines observés sur les courbes de polarisation.

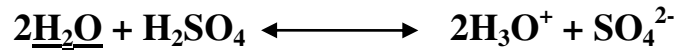
Pour pouvoir comparer la résistance à la corrosion du superalliage à base de Nickel avant et après le traitement de boruration, nous allons étudier les différents domaines pour chaque cas.

## IV-4-2- Domaines de polarisation

### IV-4-2-1 Domaines cathodiques

Le domaine cathodique est compris entre - 600 et -273 mV/ECS pour l'échantillon non boruré, et entre -600 et -324 mV/ECS pour l'échantillon boruré. Selon ces valeurs, nous pouvons dire que l'échantillon non boruré possède un domaine cathodique légèrement plus étendue que celui de l'échantillon boruré. Cela n'est guère surprenant, si on prend en considération que ce type de superalliage est conçu pour travailler dans des conditions très sévères en milieux agressifs.

Dans ce domaine la réaction chimique correspond à la dissociation de l'acide sulfurique  $H_2SO_4$ :



#### IV-4-2-2 Domaines anodiques

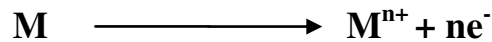
Le domaine anodique est compris entre -273 et 2000 mV/ECS pour l'échantillon non boruré et entre -324 à 2000 mV/ECS pour l'échantillon boruré. Selon ces valeurs, nous pouvons constater que le domaine anodique est légèrement plus important pour l'échantillon boruré.

Pour pouvoir comparer d'une façon correcte entre les deux cas étudiés (échantillon avant et après le traitement de boruration), nous allons comparer les trois domaines secondaires du domaine anodique.

La comparaison de ces trois domaines secondaires du domaine anodique nous permet d'avancer les constatations suivantes:

- A) Dans le domaine actif :** l'intervalle qui correspond au domaine actif pour l'échantillon non boruré est compris entre -273 et -200 mV/ECS, et entre -324 et -190 mV/ECS pour l'échantillon boruré.

La réaction électrochimique qui correspond à ces intervalles est l'oxydation du superalliage IN-738 qui représente l'électrode de travail et qui est exprimée par la réaction :



- B) Cette réaction d'oxydation permet de former un film passif sur la surface de l'échantillon. Ce film joue le rôle de protecteur contre la corrosion dans le domaine passivation.**

Les domaines de passivation sont compris entre -200 et environ 950 mV/ECS pour l'échantillon boruré, et entre -273 et environ 1050 mV/ECS pour l'échantillon non boruré.

- C) Dans le domaine transpassif :** l'intervalle se trouve entre environ 950 et 2000 mV/ECS pour l'échantillon boruré et entre 1050 et environ 2000 mV/ECS pour l'échantillon non boruré.

La réaction électrochimique correspondante est l'oxydation de l'eau et la dissolution de l'échantillon dans le deux cas et elle est exprimée par l'équation :



Le (Tableau IV-1) regroupe les domaines et les intervalles observés sur les courbes de polarisation des échantillons borurés et non borurés.

<b>Tableau VI-1 : Domaines et intervalles observés sur les courbes de polarisation des échantillons borurés et non borurés</b>			
<b>Domaine de polarisation</b>		<b>Intervalle de polarisation</b>	
<b>Domaines principale</b>	<b>Domaines secondaire</b>	<b>Sans boruration (mV/ECS)</b>	<b>Avec boruration (mV/ECS)</b>
<b>Domaine cathodique</b>	/	[-600 -273]	[-600 -324]
<b>Domaine anodique</b>	<b>Domaine actif</b>	[-273 -200]	[-324 -190]
	<b>Domaine passif</b>	[-220 1050]	[-190 950]
	<b>Domaine transpasif.</b>	[1050 2000]	[950 2000]

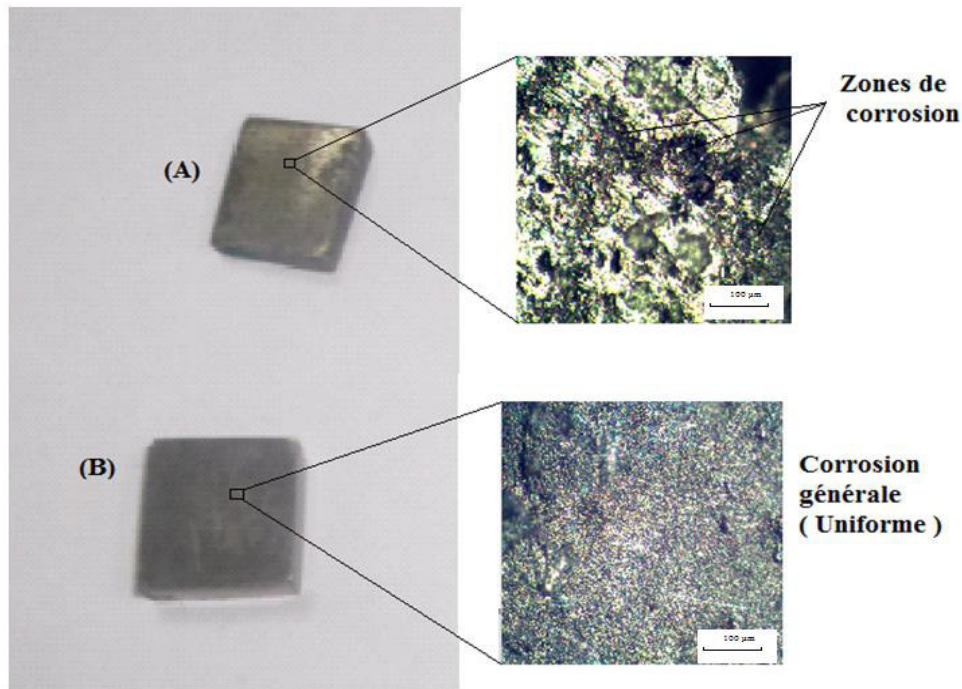
A partir de l'analyse des deux courbes de polarisation en en coordonnées semi-logarithmiques  $E = f(\lg i)$ , nous avons observé facilement une modification du potentiel de corrosion de superalliage à base de Nickel après la boruration, on note que le traitement de boruration de superalliage à base de Nickel déplace le potentielle de corrosion dans le sens le plus négatif. La valeur du potentiel de corrosion est (-324.5 Mv/ECS) pour l'échantillon boruré et (-273.1 Mv/ECS) pour l'échantillon non boruré, ce déplacement est (**déplacement cathodique**)

On note également que la courbe semi-logarithmique  $E = f(\lg i)$  de l'échantillon boruré dans le domaine actif et passif est supérieure à la courbe de l'échantillon non boruré, mais on a remarqué que le contraire est produit dans le domaine transpasif, donc la courbe semi-logarithmique  $E = f(\lg i)$  de l'échantillon boruré est inférieure à la courbe de l'échantillon non boruré.

Pour connaître le type de corrosion dans chaque cas nous allons examiner le site corrodé de l'échantillon boruré et l'échantillon non boruré par microscope optique.

L'examen métallographique effectué sur les deux échantillons après les essais de corrosion, nous a permis de mettre en évidence que la corrosion produite dans l'échantillon boruré est le résultat de formation de piqures sur la surface boruré (Figure IV-6(A)), alors que l'échantillon non boruré a subi une corrosion généralisée uniforme (Figure IV-6(B)).

La Figure IV-6 représente des zones de corrosion sur les surfaces des deux échantillons boruré et non boruré.



**Figure (IV-6) :** Zones de corrosion sur les surfaces après tests de polarisation  
(A)- Echantillon boruré ; (B)- Echantillon non boruré.

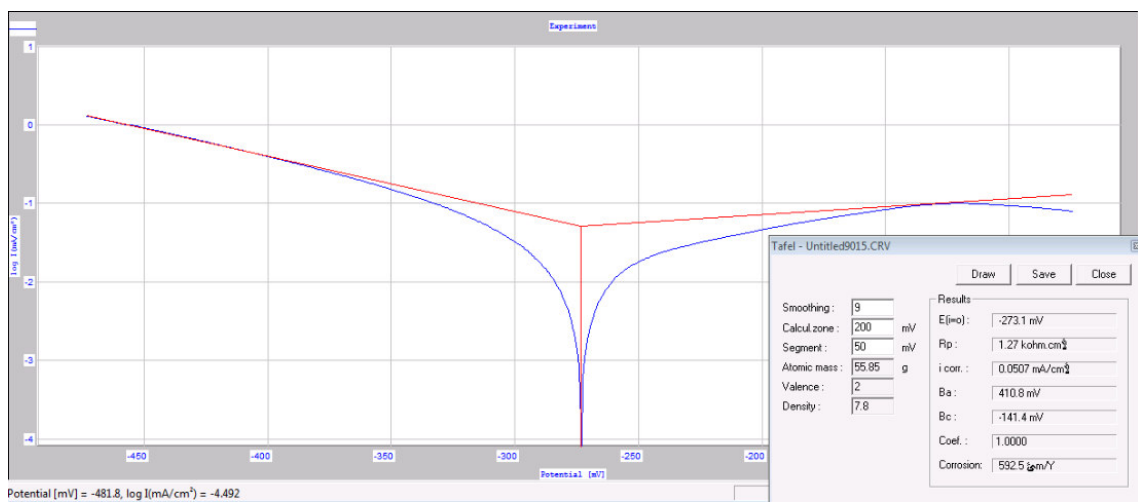
Au cours des essais de corrosion, nous avons observé dans le domaine transpassif un dégagement d'un gaz au niveau de l'électrode auxiliaire, et cela pour l'échantillon boruré et non boruré, ce gaz montre l'existence de la dissolution de l'eau, on remarque aussi dans ce domaine un changement de la couleur transparente de l'acide sulfurique  $H_2SO_4$  à une couleur jaune

A partir des résultats de l'analyse des courbes de polarisation semi-logarithmiques  $E = f(\lg i)$  dans les deux domaines actif et passif, nous pouvons dire que la boruration n'améliore pas le potentiel de corrosion dans ces deux domaines, alors la boruration n'améliore pas la résistance à la corrosion dans cet alliage, mais les résultats obtenus sont assez importants dans le domaine transpassif, où nous notons une diminution significative de la vitesse de corrosion. Ce changement est dû au changement type de corrosion après la boruration (corrosion générale uniforme dans l'échantillon non boruré et corrosion par piqûre pour l'échantillon boruré)

Selon la littérature [1], les produits qui peuvent se présenter au cours de l'oxydation des superalliages à base de Nickel sont les suivants :  $\text{NiAl}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiCr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiTa}_2\text{O}_7$ ,  $\text{NiWO}_4$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{TaO}_5$ ,  $\text{WO}_2$ ,...

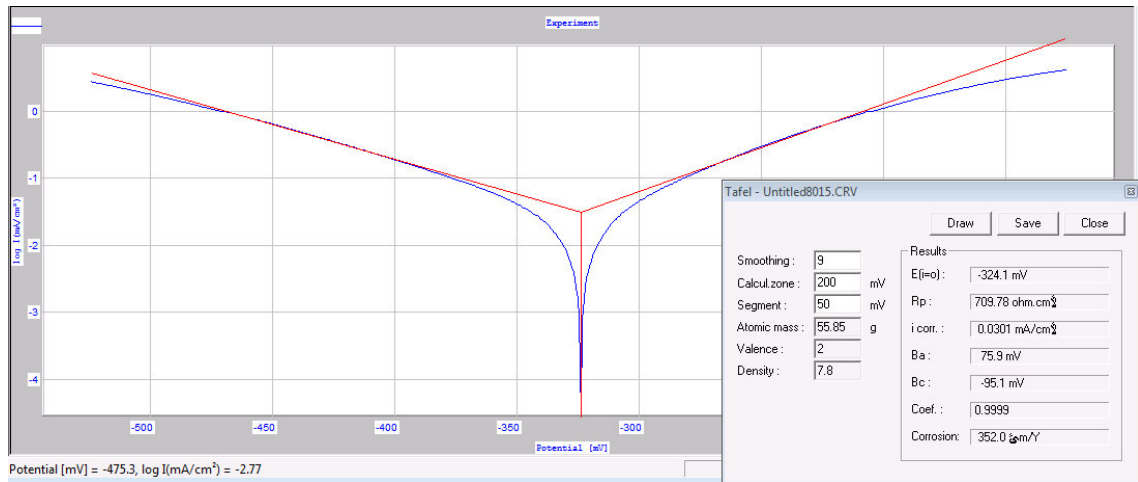
#### IV-4-2-3 Droite de Tafel

La (Figure IV-7) représente la courbe de polarisation en coordonnée semi logarithmique,  $\text{Log}(i)$  en fonction de potentiel  $E$ . Sur la droite de Tafel du superalliage à base de nickel IN-738 sans le traitement de boruration et avant le domaine de passivation (domaine anodique et cathodique seulement) dans l'acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$  avec une concentration de 0.5 mol/L et une vitesse de balayage de 1 mV/s.



**Figure (IV-7) :** Droite de Tafel du superalliage IN-738 sans boruration

La (Figure IV-8) représente la courbe de polarisation en coordonnée semi logarithmique,  $\text{Log}(i)$  en fonction de potentiel  $E$ . Sur la droite de Tafel du superalliage à base de nickel IN-738 avec le traitement de boruration et avant le domaine de passivation (domaine anodique et cathodique seulement) dans l'acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$  avec une concentration de 0.5 mol/L et une vitesse de balayage de 1 mV/s.



**Figure (IV-8) : Droite de Tafel du superalliage NI738 avec boruration**

Pour pouvoir se prononcer sur l'effet du traitement de boruration sur le comportement en corrosion du superalliage à base de Nickel de type IN-738, nous allons comparer les paramètres électrochimiques tels que le potentiel de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ), la densité de courant de corrosion ( $I_{\text{corr}}$ ), la pente anodique et cathodique de Tafel ( $\beta_a$ ) et ( $\beta_c$ ), et la résistance de polarisation ( $R_p$ ).

Les paramètres électrochimiques obtenus sur le superalliage à base de Nickel de type IN-738 avant et après le traitement de boruration sont rassemblés dans le Tableau IV-2.

Tableau IV-2 : Paramètres électrochimiques obtenus sur le superalliage IN-738 avant et après boruration		
	IN738 Non Boruré	IN738 Boruré
$E_{\text{corr}}$ (mV/ ECS)	-273.1	-324.5
$I_{\text{corr}}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	0.0570	0.0301
$\beta_a$ (mV/ ECS)	410.8	75.9
$\beta_c$ (mV/ ECS)	-141.4	-95.1
$R_p$ ( $\Omega$ .cm <sup>2</sup> )	1270	709.78
R(%)	- -	47.19

A partir du Tableau IV-2, la comparaison de la densité de courant de corrosion entre ces deux échantillons boruré et non boruré indique que celle de l'échantillon boruré est inférieure à celle de celui non boruré. Cela, nous permet de dire que la vitesse de corrosion de l'échantillon boruré est plus faible que celle de l'échantillon non boruré, Ce résultat est spécifique au domaine translatif

$$I_{corr}^{sans bore} = 0.0570(\text{mA/cm}^2) > I_{corr}^{avec bore} = 0.0301(\text{mA/cm}^2)$$

La mesure de la résistance de polarisation  $R_p$  est une technique permet de suivi de la vitesse de corrosion en fonction de courant de corrosion.

Stem et Geary [2]:ont démontré que l'unité de mesure de La résistance de polarisation est ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ), et reliée au courant de corrosion par la relation suivante :

$$R_p = \frac{\beta_a | \beta_c | I}{2,303 (\beta_a + \beta_c) I_{corr}}$$

Généralement dans les cas d'utilisation les inhibiteurs pour protection contre la corrosion, la résistance de polarisation est inversement proportionnelle au courant de corrosion. Plus la valeur de la résistance de polarisation est élevée, plus l'intensité du courant de corrosion est faible, Mais dans notre cas la protection contre la corrosion par utilisation de la méthode traitement thermo-chimique (boruration) nous avons constaté que l'augmentation résistance de polarisation et directement proportionnelle au courant de corrosion, la seule explication de ce résultat. Ce que les valeurs des coefficients de Tafel anodique  $\beta_a$  et cathodique  $\beta_c$  est faible dans le cas de l'échantillon boruré par rapport l'échantillon non boruré cette dernière indique que le film passif formé sur l'échantillon boruré joue le rôle de protecteur contre la corrosion dans le domaine passivation est faible par rapport le film passif dans le cas de l'échantillon non boruré

$$R_p^{avec bore} = 1270 > R_p^{sans bore} = 709.78$$

. L'efficacité de la boruration dans l'amélioration de la résistance de corrosion  $R=47.19\%$  est donnée par la formule suivante :

$$R = \frac{I_{corr}^{sans boruration} - I_{corr}^{avec boruration}}{I_{corr}^{sans boruration}} * 100 = \frac{0.057 - 0.0301}{0.057} * 100 = 47.19\%$$

## **BIBLIOGRAPHIE DE CHAPITRE (IV)**

- [1] **H. Danc, A. Motellabzadeh. H, Cimenoglu.** Thermochemical boriding of INCONEL 718 Superalloy Academic. Journal of Science (2013)
- [2] **STERN, M., Geary, A.L, J.** Electrochem. Soc, Vol 104, 1957, p. 56.
- [3] **V. Sista, O. Kahvecioglu, G. Kartal, Q.Z. Zeng, J.H. Kim, O.L. Eryilmaz, A. Erdemir.** Evaluation of electrochemical boriding of Inconel 600. Article Surface end Coatings Techenology (2012)

CONCLUSION  
GENERALE

### Conclusion générale

L'utilisation des superalliages à base de nickel dans le monde de fabrication des aubes de turbine est indispensable puisque cet alliage est reconnu par sa bonne résistance à l'oxydation à haute températures et à la résistance au fluage. Cela est dû à la structure microscopique que constitue les deux phases principales : la phase  $\gamma$  qui représente la matrice et la phase  $\gamma'$  qui représente le renfort de cet alliage. Cela acquiert à cet alliage une durée de vie plus importante par rapport aux autres métaux et alliages.

Les revêtements et les traitements thermiques des métaux sont des procédures utilisés pour les protéger et améliorer leurs caractéristiques mécaniques et leur durée de vie.

Le traitement thermochimique de boruration du superalliage à base de Nickel IN-738 constituant les aubes de turbine a été effectué par une poudre équivalente à la poudre (Ekabor-2) et qui est constituée de : 5% (NaBF<sub>4</sub>), 5% (B<sub>4</sub>C) et 90% (SiC), à une température de 900 °C pendant quatre heures.

L'analyse microstructurale de la couche de borure formé sur le superalliage étudié par différents moyens de caractérisation (MO, MEB, DRX), nous a permis de faire les remarques et les conclusions suivantes

1. L'analyse métallographique de la couche borurée par microscope électronique à balayage révèle que cette couche est uniforme à travers toute la surface de l'échantillon avec une épaisseur totale moyenne de l'ordre de 15  $\mu\text{m}$ .
2. En plus de la couche borurée, nous avons enregistré la présence d'une zone de diffusion ou de transition ayant une épaisseur d'environ 7  $\mu\text{m}$ . Généralement, cette zone correspond à la zone où les éléments non solubles dans la couche borurée sont rejetés lors de la formation de la couche de borures.
3. L'identification des phases par diffraction des rayons X (XRD), a révélé la présence de quatre différentes phases de borures sur la surface de l'échantillon. Les quatre borures sont : NiB, Ni<sub>2</sub>B, Ni<sub>4</sub>B<sub>3</sub> et CrB.

## CONCLUSION GENERALE

---

L'étude de la résistance à la corrosion d'un superalliage à base de Nickel boruré et un autre non boruré avec l'analyse des courbes de polarisation dans le milieu d'acide sulfurique ( $H_2SO_4$ , 0,5 mol/L). Le domaine polarisation que nous avons utilisé est allant de -600 à 2000 mV/ECS et vitesse de 1mV/S nous conclusions les résultats suivantes :

4. L'existence de deux domaines de polarisation principaux, domaine cathodique et domaine anodique, ce dernier est divisé en trois domaines de polarisations secondaires: domaine actif, domaine passif et domaine transpassif
5. L'analyse des courbes de polarisation semi-logarithmiques  $E = f(\lg i)$ , dans le domaine actif et passif révèlent que la boruration n'améliore pas la résistance à la corrosion, mais dans le domaine transpassif on a obtenu un résultat différent des deux domaines précédents (actif et passif).
6. L'efficacité de la boruration dans l'amélioration de la résistance de corrosion est  $R=47.19\%$