

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE AMAR TELIDJI DE LAGHOUAT



***FACULTE DE TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT DE MECQNAUE***

Mémoire de magister

Option : Sciences des matériaux

Présenté par : **BENKHELIFA Atallah**

Thème

*Evaluation de la résistance à la corrosion d'un acier
inoxydable 316L boruré*

Devant membres du Jury composé de :

BENCHATTI Ahmed	Professeur	Université de Laghouat	Président
ZIDELMEL Sami	M-C-B	Université de Laghouat	Examineur
KAOUKA Alaeddine	M-C-B	Université de Laghouat	Examineur
ALLAOUI Omar	Professeur	Université de Laghouat	Encadreur

Dédicace

Ce modeste travail je Le Dédie

*À mes très chers parents, pour leur amour et
leurs sacrifices. Je prie ALLAH pour qu'il vous
prête longue vie et bonne santé.*

À mes frères et très chères sœurs.

À tous les membres de ma grande famille.

À mes professeurs.

Et toutes mes amies et collègues.

À toute personne qui me connaît.

REMERCIEMENTS

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

Je tiens à remercier vivement mon encadreur :

Prof. O. ALLAOUI d'avoir accepté de diriger ce modeste travail, pour son aide et ses encouragements durant toute la période de préparation de ce travail

Je tiens à remercier également Dr. A. BENCHATTI, d'avoir accepté de résider le jury d'examen et ainsi que les Dr. S. ZIDELMEL et Dr. A. KAOUKA d'avoir accepté d'être membres du Jury de soutenance.

Je remercie toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin, à la réalisation de ce travail.

ATALLAH

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1-1 : Principales applications des aciers inoxydables.....	12
Tableau 1-2 : Composition de l'acier inoxydable austénitique ASIA 316L.....	13
Tableau 1-3 : les propriétés mécaniques de l'acier 316L.....	14
Tableau 1-4 : Solubilité du bore dans le fer à différentes températures.....	18
Tableau 1-5 : Quelques exemples d'utilisation industrielle des pièces borurées.....	22
Tableau 3-1 : Composition chimique de l'acier 316L (en pourcentage massique).....	38
Tableau 4.1 : Fiches ASTM utilisées pour l'identification des borures formées à la surface de l'acier 316L après un traitement de boruration.....	52
Tableau 4.2 : Valeurs de microdureté enregistrées sur les trois zones de l'acier 316L boruré.....	55
Tableau 4.3 : Variation de vitesse de corrosion des échantillons 316L non borurée et borurée.....	66
Tableau 4.4 : Paramètres électrochimiques.....	71

LISTE DES FIGURES

Figure 1-1: Diagramme binaire Fe-Cr.....	4
Figure 1-2 : Diagramme binaire Fe – Ni.....	5
Figure 1-3 : Diagramme binaire Cr – Ni.....	6
Figure 1-4 : Sections du diagramme ternaire Fe-Cr-Ni à 650 °C (a) et Mo-Cr-Ni à 1000 °C (b).....	7
Figure 1-5 : Diagramme d'équilibre du système binaire Fe-B.....	19
Figure 2-1 : Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel...	33
Figure 2-2 : Emission d'un photoélectron.....	35
Figure 3-1 : Echantillon de l'acier 316L utilisée.....	38
Figure 3-2 : Four à moufles utilisé par la boruration des échantillons.....	39
Figure 3-3 : Disposition des échantillons dans le ciment à l'intérieur du creuset avant introduction dans le four.....	40
Figure 3-4 : Photo d'échantillon (acier 316L) après la boruration.....	41
Figure 3-5 : Diffractomètre de rayons X.....	42
Figure 3-6 : Dispositif expérimentale de la masse perdue.....	43
Figure 3-7 : Cellule électrochimique utilisée.....	44
Figure 3-8 : Potentiostat/galvanostat modèle PGP 201.....	44
Figure 3-9 : Schéma représentatif de la chaîne électrochimique de mesure.....	45
Figure 3-10: Représentation schématique d'une cellule à trois électrodes.....	45
Figure 3-11 : Schéma représentatif d'une électrode de travail utilisée dans les essais électrochimiques.....	46
Figure 3-12 : électrode de travail.....	46
Figure 3-13 : Microscope électronique à balayage.....	48
Figure 4-1 : Diffractogramme des rayons X obtenu sur un échantillon en acier inoxydable 316L après un traitement de Boruration (Conditions de traitement : de boruration : 900 °C pendant 4 heures).....	51
Figure 4.2 : Morphologie et épaisseurs des couches de borures obtenues sur l'acier 316L après un traitement de boruration de 4 heures à 900 °C.....	53
Figure 4.3 : Micrographie des couches de borures obtenues sur l'acier 316L après un traitement de boruration de 4 heures à 900 °C où la zone de diffusion est bien apparente avec sa structure spéciale.....	53

Figure 4.4 : Micrographie en MEB de la couche borurée formée sur l'acier 316L après immersion pendant 21 jours dans une solution H_2SO_4 1 N.....	56
Figure 4.5 : Micrographie en MEB de la couche borurée formée sur l'acier 316L après immersion pendant 21 jours dans une solution NaCl à 3% (a); piqure (b).....	57
Figure 4.6 : Micrographie en MEB de la couche borurée formée sur l'acier 316L après immersion pendant 21 jours dans une solution HCl 1N.....	57
Figure 4.7 : Micrographie en MEB de la couche borurée formée sur l'acier 316L après immersion pendant 21 jours dans une solution H_3PO_4 1N.....	58
Figure 4.8 : Schéma représentatif de l'effet de revêtement contre la corrosion : (a) une seule couche de protection, (b) double couche protectrice, et (c) double couche de protection avec une structure en dents de scie.....	59
Figure 4.9 : Micrographie en MEB de la couche borurée formée sur l'acier 316L après immersion pendant 21 jours dans une solution HCl 1N montrant la présence d'une zone vide sous la couche borurée.....	59
Figure 4-10 : Variation de la masse des échantillons d'acier 316L avec et sans boruration en fonction de temps dans milieu NaCl à 3%.....	60
Figure 4-11 : Variation de la vitesse de corrosion des échantillons d'acier 316L avec et sans boruration en fonction de temps dans milieu NaCl à 3%.....	61
Figure 4-12 : Variation de la masse des échantillons d'acier 316L avec et sans boruration en fonction de temps dans milieu HCl 1N.....	62
Figure 4-13 : Variation de la vitesse de corrosion des échantillons d'acier 316L avec et sans boruration en fonction de temps dans milieu HCl 1N	62
Figure 4-14 : Variation de la masse des échantillons d'acier 316L avec et sans boruration en fonction de temps dans milieu H_2SO_4 1N.....	63
Figure 4-15 : Variation de la vitesse de corrosion des échantillons d'acier 316L avec et sans boruration en fonction de temps dans milieu H_2SO_4 1N	64
Figure 4-16 : Variation de la masse des échantillons d'acier 316L avec et sans boruration en fonction de temps dans milieu H_3PO_4 1N	65
Figure 4-17 : Variation de la vitesse de corrosion des échantillons d'acier 316L avec et sans boruration en fonction de temps dans milieu H_3PO_4	65
Figure 4-18 : Courbes comparatives de polarisation cyclique de l'acier 316L borurée et non borurée dans H_2SO_4 , avec une vitesse de balayage de 1mV/s.....	68
Figure 4-19 : Droite d Tafel de l'acier 316L sans boruration.....	70
Figure 4-20 : Droite de Tafel de l'acier 316L Avec boruration.....	71

SOMMAIRE

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

CHAPITRE 1 : Etude bibliographique sur les aciers inoxydables et la boruration

1.1. Les aciers inoxydables.....	3
1.1.1. Introduction et historique.....	3
1.1.2 Diagramme d'équilibre de phases	3
1.1.2.1 Système fer-chrome.....	3
1.1.2.2 Le système Fe-Ni.....	5
1.1.2.3 Le système Cr-Ni.....	6
1.1.2.4 Diagrammes ternaires	6
1.1.3 Les principaux éléments d'additions	7
1.1.3.1 Eléments alphas.....	8
1.1.3.2 Eléments gammagènes	9
1.1.4 Diverses classes	10
1.1.4.1 Aciers martensitiques	10
1.1.4.2 Aciers ferritiques	10
1.1.4.3 Aciers austénitiques.....	11
1.1.4.5 Aciers austénoferritiques	11
1.1.5 Principales applications	11
1.2 Acier ASIA 316L	12
1.2.1 Généralités	12
1.2.2 Film passif des aciers inoxydables	14
1.2.3 Utilisation de l'acier inoxydable 316L dans l'industrie agro-alimentaire.....	15
1.2.4 Utilisation de l'acier inoxydable 316L dans le domaine biomédical	15
1.3 La boruration	16
1.3.1 Introduction	16
1.3.2 Traitement thermochimique	16
1.3.3 Le traitement de boruration	17
1.3.4 Techniques de boruration	17
1.3.4.1 Procédés de boruration en milieu solide.....	17
1.3.5 Diagramme d'équilibre Fer-Bore	18

1.3.6 Application de la boruration	20
1.3.7 Applications industrielles de la boruration	21
Références bibliographie	23

CHAPITRE 2 : Etude bibliographique sur la corrosion

Définition.....	26
2.1 Terminologie de la corrosion.....	26
2.2 Différents types de corrosion.....	27
2.2.1 Corrosion générale.....	28
2.2.2 Corrosion galvanique	28
2.2.3 Corrosion localisée	28
2.2.4 Corrosion par piqûres	29
2.2.5 Corrosion intergranulaire.....	29
2.2.6 Corrosion par crevasse	29
2.2.7 Biocorrosion	29
2.2.8 Corrosion-érosion	30
2.2.9 Corrosion-cavitation.....	30
2.2.10 Corrosion sous contrainte	30
2.3 Les facteurs qui influencent la corrosion.....	30
2.3.1 Facteurs liés au milieu.....	31
2.3.1.1 Influence de l'oxygène	31
2.3.1.2 Influence du pH	31
2.3.1.3 Salinité	31
2.3.1.4 Température	31
2.3.2 Facteurs métallurgiques	32
2.4 Les méthodes d'évaluation de la corrosion	32
2.4.1 La gravimétrie (perte de masse).....	32
2.4.2 Méthodes électrochimiques	32
2.4.2.1 Méthodes stationnaire : courbe de polarisation	33
2.4.2.2 Méthode transitoire : la spectroscopie d'impédance électrochimique.....	34
2.4.3 Analyse de surface.....	35
2.4.3.1 Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)	35
2.4.3.2 Microscopie optique et microscopie électronique à balayage	36
Référence bibliographique	37

CHAPITRE 3 : Technique expérimentale

3.1 Acier utilisé	38
3.2 Les traitements de boruration	39
3.2.1 Préparation des échantillons avant la boruration	39
3.2.2 Boruration des échantillons	39
3.2.3 Analyse des phases par diffraction des rayons X	41
3.3 Essais de corrosion	42
3.3.1 La mesure gravimétrique	42
3.3.2 Essais électrochimiques	44
3.3.3 Observation métallographique par Microscope électronique à balayage	49

CHAPITRE 4 : Resultat et discussion

4.1 Caractérisation des échantillons après traitement de boruration	50
4.1.1 Identification des phases par Diffraction des rayons X	50
4.1.2 Nature et morphologie des couches borurées	52
4.2 Mesures de microduretés	55
4.3 Essais de corrosion	56
4.3.1 Observation micrographique	56
4.3.2 Résultat gravimétrique (perte de masse)	60
4.3.2.1 Chlorure de sodium (NaCl) à 3%	60
4.3.2.2 L'acide chlorhydrique (HCl) 1N	62
4.3.2.3 L'acide sulfurique (H ₂ SO ₄) 1N	63
4.3.2.4 L'acide phosphorique H ₃ PO ₄ 1N	65
4.3.3 Résultats électrochimiques	67
4.3.3.1 Courbe de polarisation	67
4.3.3.2 Droite de Tafel	70
Récapitulation	72
Conclusion générale	75



Introduction générale

Introduction Générale

Les aciers inoxydables concernent un ensemble d'alliages ferreux résistant à un grand nombre de milieu corrosifs. L'élément principal dans la constitution d'un acier inoxydable est le chrome, à teneur suffisante, variable selon le cas, mais toujours supérieur à 12%. La présence du chrome permet la formation en surface d'un film de passivation conférant à l'alliage son caractère d'inoxidabilité.

Les aciers inoxydables austénitiques (316L) montrent également une résistance élevée à la corrosion généralisée et à la corrosion localisée par piqûration, par exemple, dans le cas de couplages galvaniques locaux près d'un précipité. Toutefois, ils restent sensibles à ce type de corrosion, selon les environnements considérés et surtout en présence de chlorures.

La corrosion a pris de nos jours une importance considérable étant donnée l'utilisation grandissante d'appareillages métalliques de plus en plus coûteux. Du point de vue économique, le remplacement du matériel corrodé constitue pour l'industrie une charge financière très élevée à laquelle il faut ajouter le manque à gagner correspondant à l'arrêt nécessaire des installations pour effectuer les réparations.

La corrosion métallique est le phénomène suivant lequel les métaux et alliages ont tendance, sous l'action de réactifs chimiques ou d'agents atmosphériques, à retourner vers leur état originel d'oxyde, de sulfure, de carbonate ou de tout autre sel plus stable dans le milieu ambiant. La corrosion d'un métal ou d'un alliage ; pouvant être de différentes formes : uniforme, localisée, etc..., peut se développer selon différents processus, qui caractérisent chacun un type de corrosion. On peut distinguer trois types de corrosion : chimique, corrosion électrochimique ou corrosion bactérienne.

La protection contre la corrosion consiste en plusieurs actions, à savoir : l'ajout d'inhibiteurs aux circuits, l'utilisation de revêtements, la protection électrochimique, etc.

Les traitements de surface jouent un rôle éminent dans le domaine de la corrosion et de la tribologie et ils peuvent être réalisés par sur les pièces concernées par divers moyens et techniques.

Ce travail qui nous a été proposé, s'inscrit dans le cadre de recherche sur l'influence d'un traitement thermochimique de surface (la boruration) sur la résistance d'un acier inoxydable austénitique 316 L à la corrosion.

Pour la présentation du mémoire, nous avons jugé utile de la faire en quatre parties :

La Première partie consiste en une vaste synthèse bibliographique, dans laquelle sont d'abord rappelées les notions fondamentales concernant les aciers inoxydables, puis les propriétés et applications des aciers inoxydables, notamment de l'acier 316L; et enfin, les principaux types de traitements de borurations par voie solide avec quelques-unes de leurs applications industrielles.

Dans la deuxième partie, sont présentées les notions de base sur la corrosion des métaux et alliages en milieux aqueux: un rappel théorique sur la corrosion électrochimique, les différentes formes de la corrosion, les moyens d'étude de la corrosion.

La Troisième partie décrit les méthodes expérimentales : préparation des échantillons (acier inoxydable 316L) pour le traitement de boruration. Ensuite, caractérisations (Microscope optique, DRX,...), puis une évaluation de la résistance à la corrosion des échantillons par plusieurs méthodes (gravimétrique, électrochimique, MEB,...).

En Quatrième partie, présente l'ensemble des résultats obtenus accompagnés de leurs interprétations.



Chapitre 1

*Etude bibliographique sur les
aciers inoxydables et la boruration*

1.1. Les aciers inoxydables

1.1.1. Introduction et historique

Les aciers inoxydables constituent un groupe d'aciers fortement alliés basés sur les systèmes Fe-Cr, Fe-Cr-C et Fe-Cr-Ni. La particularité des aciers inoxydables est la présence de chrome (>12%) qui favorise la résistance dans des milieux oxydants. Cette teneur en chrome permet la formation d'une couche passive protectrice contre la corrosion.

C'est en 1821 que Berthier introduisit cet élément dans les aciers destinés à l'industrie de coutellerie. Par la suite, il constata que le fer allié au chrome devenait plus résistant aux acides et cette résistance augmentait avec la concentration en chrome. A la fin du 19^{ème} siècle, Brustlein et Boussingault ont, chacun de leur côté, mis en évidence le rôle du chrome sur la résistance à l'oxydation des alliages ferreux [1-2]. Ce n'est qu'au début du 20^{ème} siècle que Goldschmidt développa les premières nuances d'aciers inoxydables à bas carbone [3]. Les grandes familles d'aciers inoxydables se développent progressivement. Dès 1909, les principales nuances de base d'aciers martensitique, ferritique et austénitique connues actuellement sont élaborées. Il faudra attendre 1931 pour voir apparaître les premières nuances d'aciers austéno-ferritiques. Ceux-ci ont été découverts par erreur par Hochmann lors d'essais de corrosion intergranulaire sur des éprouvettes censées être en acier inoxydable austénitique 18-8 [2, 3]. Il remarqua que certaines de ces éprouvettes résistaient mieux que d'autres à la corrosion intergranulaire. De plus, ces éprouvettes étaient magnétiques et avaient révélé une teneur en chrome élevée et une structure métallurgique différente de la structure purement austénitique. Ce constat constitua le point de départ du développement des différentes nuances d'aciers inoxydables austénoferritiques.

1.1.2 Diagramme d'équilibre de phases

1.1.2.1 Système fer-chrome

Le diagramme binaire complet à l'équilibre fer-chrome (Figure 2) montre que l'existence de la phase γ est limitée à l'intérieur d'un domaine appelé « boucle γ » ; cette situation étant due au chrome qui, compte tenu de sa structure cristallographique (cubique centrée), favorise le développement du domaine α .

L'étendue du domaine γ va être très fortement influencée par d'autres éléments d'addition. Certains auront tendance à favoriser l'existence de la phase α (structure

ferritique) ; ce sont les éléments dits α -gènes qui sont le chrome, le bore ou le molybdène. D'autres, à l'opposé, auront tendance à favoriser l'existence de la phase γ (structure austénitique) ; ce sont les éléments dits γ -gènes parmi lesquels on trouve le carbone ou l'azote.

Suivant l'équilibre entre ces différents éléments, les alliages Fe-Cr-C peuvent avoir les structures suivantes :

Martensitique, après trempe (c'est-à-dire chauffage et maintien au-dessus de 950 °C suivi d'un refroidissement rapide) d'un alliage se situant à l'intérieur de la boucle γ . L'alliage à 13 % de chrome et 0,3 % de carbone (X30Cr13) est représentatif de cette famille, semi-ferritique, après chauffage puis refroidissement d'un alliage se situant dans la zone biphasée ($\alpha+\gamma$). L'alliage à 17 % de chrome et 0,06 % de carbone (X6Cr17) est le plus représentatif de cette famille, ferritique, après traitement thermique d'un alliage se situant à droite de la boucle γ . Il s'agit d'un alliage à teneurs élevées en chrome et en molybdène du type X3CrTiMo17 stabilisé par une addition de titane afin de prévenir le risque de précipitation de carbures de chrome.

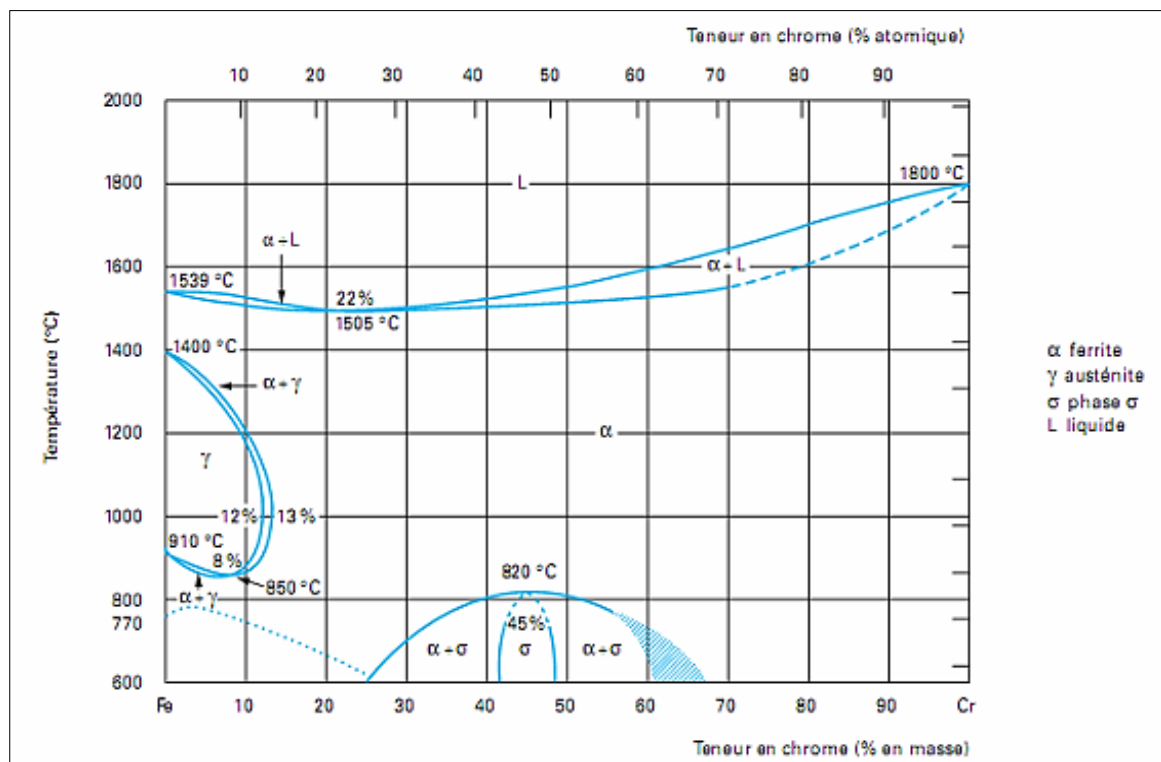


Figure 1-1: Diagramme binaire Fe-Cr [4]

1.1.2.2 Le système Fe-Ni

Est actuellement accepté au-dessus de 450 °C. Le maximum de solubilité du Ni dans le fer se présente entre 400 et 500 °C.

Le Ni étant un élément gamagène, à 30% Ni il étend la phase γ de 500 °C à 1450 °C. La transformation de l'austénite au refroidissement est très lente, une vitesse de refroidissement très rapide provoquerait une transformation martensitique des alliages Fe-Ni. La température M_s chute sensiblement quand la teneur en Ni augmente :

+200 °C à 20 %;

0 °C à 30 %;

- 220 °C à 34 %.

Cependant, l'allure du diagramme de phase Fe-Ni (Figure II-2) au-dessous de 450 °C est encore sujette à discussions. La preuve en est la précipitation que peut former la phase Fe-Ni (structure tétragonale à faces centrées à des températures < 400 °C).

Les phases en équilibre des alliages riches en Fe à cette température sont α et FeNi. Aussi, l'équilibre du côté des hautes teneurs en Ni est discuté.

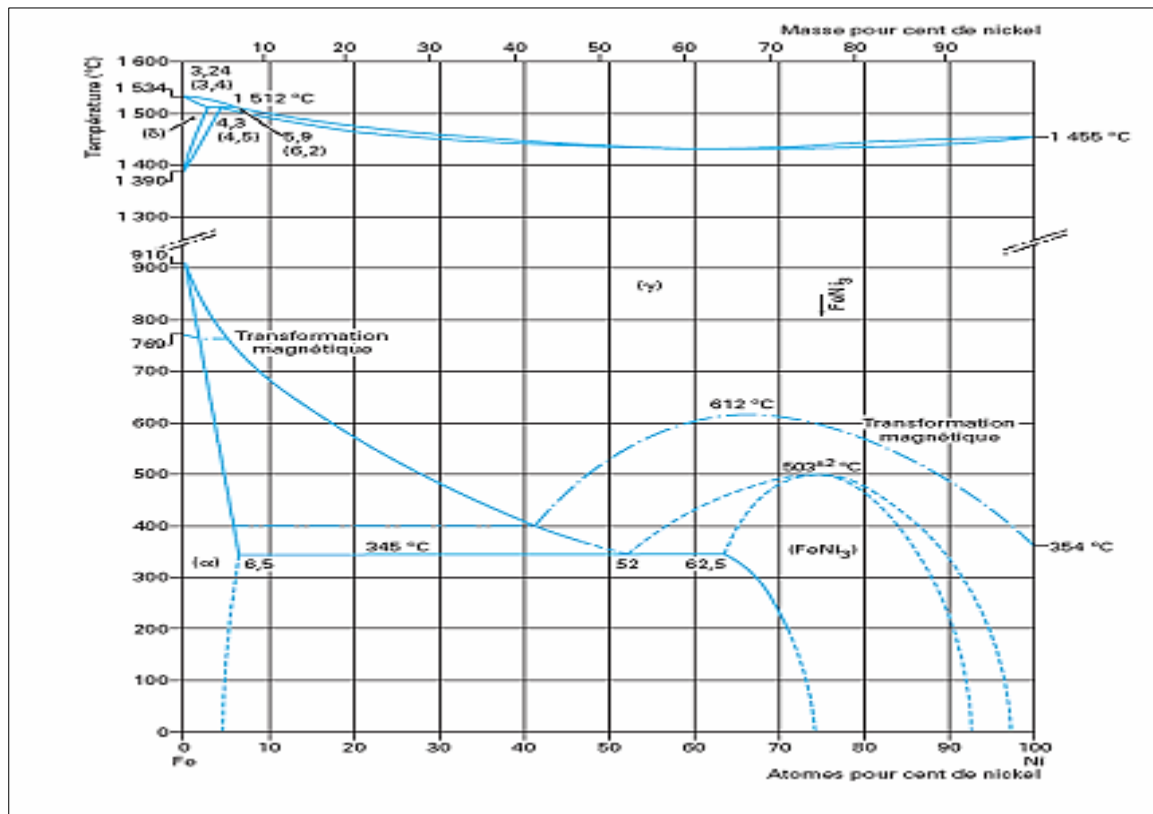


Figure 1-2 : Diagramme binaire Fe - Ni [5]

1.1.2.3 Le système Cr-Ni

Figure 1-3 montre une transformation allotropique du Cr. Les 2 phases σ et δ peuvent être conservées à température ambiante par trempe à 1250 °C.

Concernant les aciers inoxydables, l'allure fondamentale de ce diagramme est la large étendue de la zone γ ; pour des teneurs en Cr > 50 % il peut dissoudre en structure CFC de Ni à 1350 °C.

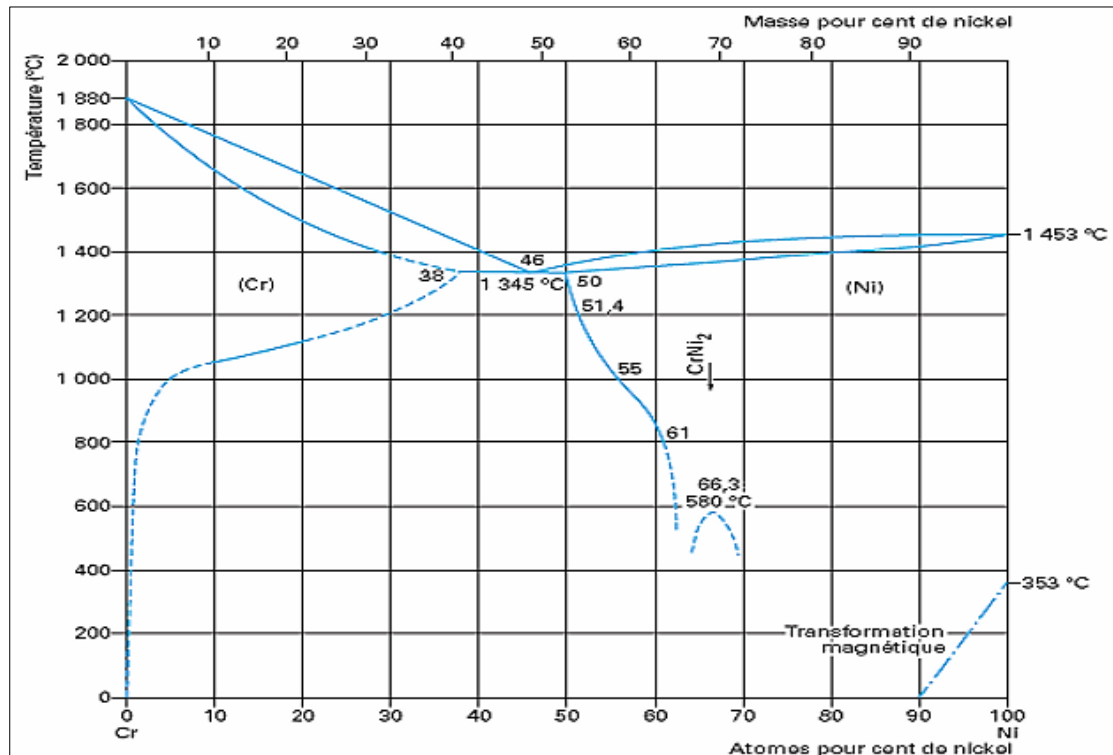


Figure 1-3 : Diagramme binaire Cr - Ni [5]

1.1.2.4 Diagrammes ternaires

Lorsque les teneurs en chrome et en nickel dépassent certaines valeurs, les diagrammes binaires d'équilibre deviennent insuffisants pour avoir une idée claire sur les phases et les microstructures qui peuvent exister. Le recourt au diagramme ternaire Fe-Cr-Ni est alors nécessaire pour connaître les phases en équilibre en fonction de la composition et la température.

Aussi, du fait de la lenteur des réactions, le diagramme d'équilibre des phases ne peut pas être toujours utilisé pour prédire les structures qui pourraient être en présence dans les alliages commercialisés.

La figure 2-4 représente des sections des diagrammes ternaires Fe-Cr-Ni (à 650 °C) et

Mo-Cr-Ni (à 1000 °C). Bien que la phase σ constitue la majeure partie du diagramme de phase Fe- Cr- Ni, sa vitesse de formation au-dessous de 500 °C est si lente qu'elle ne constitue pas un facteur déterminant sur les propriétés des aciers inoxydables utilisés à ces températures.

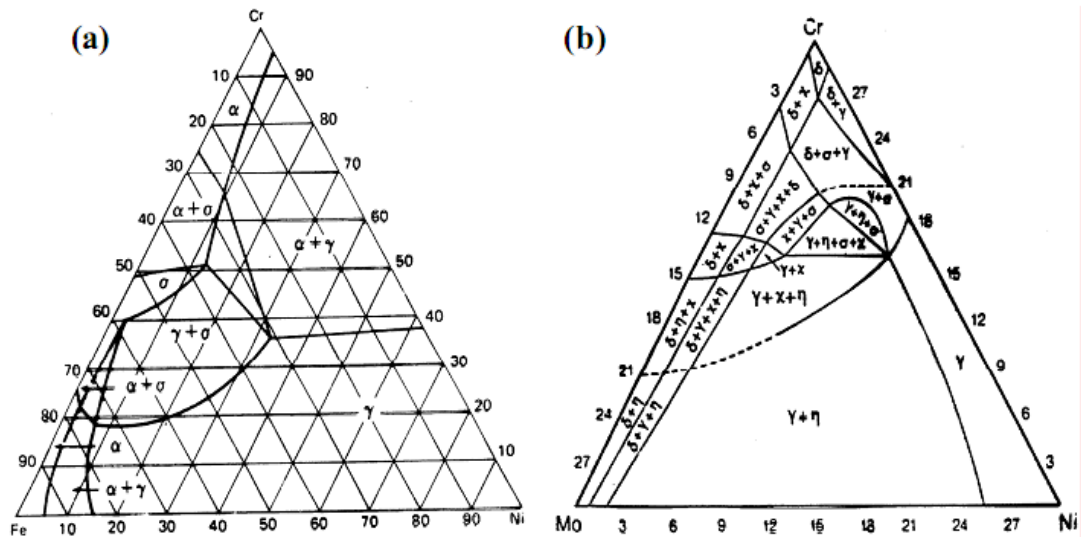


Figure 1.4 : Sections du diagramme ternaire Fe-Cr-Ni à 650 °C (a) et Mo-Cr-Ni à 1000 °C (b).

1.1.3 Les principaux éléments d'additions

Le Fer, le Chrome et le Nickel sont les éléments fondamentaux des aciers inoxydables. Ils sont équilibrés en fonction des conditions particulières de corrosion ou des impératifs de caractéristiques mécaniques à haute température.

Il en est de même du Molybdène qui présente une influence bénéfique sur la résistance à la corrosion en milieu sulfurique ou en présence de chlorures.

Le Carbone par ailleurs est maintenu bas ou stabilisé par du Titane ou du Niobium si l'acier est utilisé pour des raisons de résistance à la corrosion. Il sera plus haut si l'on désire des caractéristiques mécaniques élevées à haute température (fluage).

C'est cependant le Chrome qui est l'élément fondamental qui est responsable de la passivité des aciers. Ainsi, pour qu'un acier soit dit inoxydable, il est nécessaire mais aussi suffisant qu'il contienne au moins 13 % de Chrome.

Suivant les conditions de mise en œuvre (coupe, usinage, mise en forme, assemblage..., etc.), le type d'application visée et les conditions de service, de nombreux alliages répondant à des utilisations plus spécifiques ont été développés. Ces développements

sont basés sur l'influence isolée ou combinée des éléments d'alliage sur les propriétés de l'acier.

Les informations suivantes montrent brièvement le type d'influence que peuvent avoir quelques éléments d'alliage et leurs rôles quand ils sont additionnés à un acier [6].

1.1.3.1 Eléments alphagènes

Le chrome (Cr) :

Elément stabilisateur du fer (α), il est la cause de la passivation de l'acier et constitue à des teneurs qui dépassent les 12 % (en masse) l'élément d'alliage le plus important dans les aciers inoxydables.

Cet élément augmente la résistance à la rupture des aciers faiblement alliés, élément trempant très actif dans les aciers contenant du carbone et du manganèse (C et Mn). Il forme des carbures qui participent à la résistance à l'abrasion et s'oppose au grossissement de grains lors de l'austénitisation. Il confère une bonne résistance à la corrosion dans le cas des aciers fortement alliés. Lorsqu'il est associé avec le Molybdène et le Nickel, il confère de bonnes propriétés mécaniques à des températures supérieures à 500 °C.

Le molybdène (Mo) :

Élément alphagène, trempant très actif. Il augmente la résistance au fluage des aciers au chrome. Il diminue la fragilité au revenu. Il améliore sensiblement la résistance à la corrosion intergranulaire et par piqûres. Il confère une plus grande sensibilité à la décarburation et au phénomène d'oxydation pour des maintiens entre 1000 et 1100 °C. De plus, il augmente la résistance mécanique à chaud.

Le silicium (Si) :

C'est un élément également alphagène. Il améliore la résistance à l'oxydation à chaud dans le cas d'un milieu d'acide nitrique, il augmente donc la résistance à la corrosion et mais diminue la résistance à la fissuration lors du soudage

Le titane (Ti) :

Élément formateur de ferrite (α). Il se combine dans les aciers ferritiques et austénitiques avec le carbone pour former un carbure de titane, et avec l'azote pour former un nitrure de titane, dont l'existence rend l'acier insensible à la corrosion intergranulaire.

Le niobium (Nb) :

C'est un élément alphasène, il se combine également avec le carbone dans les aciers pour s'opposer à la corrosion intergranulaire en évitant la formation de carbures de chrome qui conduisent à la sensibilisation à la corrosion des aciers inoxydables. Il s'oppose aussi au grossissement de grain au cours de l'austénitisation, aidant ainsi à maintenir une structure à grains fins.

1.1.3.2 Eléments gammagènes**Le nickel (Ni) :**

Grace à son rôle gammagène, il élargit le domaine d'existence de l'austénite aussi bien à température ambiante qu'aux températures très basses, améliore la résistance à la corrosion, renforce en particulier la résistance à la corrosion sous tension, affine le grain et améliore la ductilité. Il favorise ainsi la mise en œuvre par déformation plastique.

Le manganèse (Mn) :

Bien que classé comme élément gammagène, devient alphasène aux teneurs supérieures à 7 %, renforçant ainsi la résistance à la fissuration à chaud lors de solidifications rapides (telles que celles rencontrées dans des opérations de soudage). Il n'a pas d'influence reconnue sur la résistance à la corrosion.

Le carbone (C) :

Il stabilise le fer (γ), c'est l'élément essentiel non métallique de tous les aciers. Il élargit fortement le domaine austénitique. Pour des raisons de corrosion chimique, la teneur en C est maintenue plus basse (inférieur à 0,6%). Il améliore les caractéristiques mécaniques (Charge à la rupture, fluage et dureté). Il peut provoquer la formation de carbures de chrome $Cr_{23}C_6$ entre les joints de grains qui diminuent la résistance à la corrosion intergranulaire.

L'azote (N) :

Stabilisateur d'austénite, il agit comme le carbone, contribue également à stabiliser l'austénite. Associe à une basse teneur de carbone, l'azote permet d'atteindre des limites d'élasticité élevées sans diminuer la résistance à la corrosion intergranulaire.

Le cuivre (Cu) :

Il est additionné aux aciers austénitiques dans des cas particuliers pour améliorer la résistance à la corrosion ou pour accroître l'aptitude à la frappe à froid.

Soufre (S) :

Améliore l'usinabilité par enlèvement de copeaux, l'augmentation de sa teneur remet en cause la résistance à la corrosion.

1.1.4 Diverses classes

Les aciers inoxydables constituent une grande famille d'alliages métalliques. Suivant leur teneur en chrome et les traitements thermiques qu'ils ont subis, ils présentent une large gamme de propriétés. Dans la suite, nous allons brièvement décrire les différents types d'aciers inoxydables.

1.1.4.1 Aciers martensitiques

Pour obtenir un acier inoxydable de structure martensitique, deux conditions sine qua non doivent être satisfaites :

- Présence d'une teneur en chrome supérieure à 11 % pour assurer la résistance à l'oxydation,
- Existence d'un domaine de température où l'acier prend la structure austénitique.

L'obtention d'une structure entièrement martensitique, après trempe, confère à ces aciers inoxydables une limite d'élasticité, une résistance à la rupture et une dureté élevées, conjuguées à une résistance à la corrosion. De tels aciers inoxydables sont utilisés pour les instruments chirurgicaux et en coutellerie.

1.1.4.2 Aciers ferritiques

Les aciers inoxydables ferritiques sont caractérisés par le fait que leur structure reste ferritique dans tout l'intervalle de température, c'est-à-dire qu'ils ne subissent pas de transformation $\alpha \leftrightarrow \gamma$.

Avec les aciers ferritiques, plus la teneur en chrome sera élevée et plus le risque dit de « fragilisation à 475 °C » sera grand. Ce phénomène se caractérise par une augmentation de la dureté accompagnée d'une diminution de la ténacité par suite du maintien durant plusieurs centaines d'heures à des températures comprises entre 400 et 500 °C.

1.1.4.3 Aciers austénitiques

Les aciers inoxydables austénitiques de composition Fe-Cr-Ni ont leur structure cristallographique de type cubique à faces centrées qui leur confère une ductilité et une ténacité exceptionnelle. Il faut ajouter également une excellente soudabilité métallurgique, ce qui facilite leur mise en œuvre. Ce sont les aciers inoxydables les plus utilisés, dans les industries chimiques et agro-alimentaires, pour fabriquer les couverts de table, etc.

Dans les aciers inoxydables austénitiques fer-chrome-manganèse-nickel, le rôle du manganèse est fondamentalement différent de celui du nickel car il n'élargit pas le domaine d'existence de la phase γ aux températures élevées. Autrement dit le manganèse stabilise l'austénite formée à haute température mais ne contribue pas à sa formation.

Les aciers inoxydables superausténitiques résistent à des milieux particulièrement agressifs. Leurs compositions chimiques sont adaptées pour optimiser la résistance à la corrosion vis-à-vis de milieux spécifiques. Outre le chrome et le nickel, ces aciers contiennent du molybdène et de l'azote.

1.1.4.5 Aciers austénoferritiques

Un alliage contenant environ 25 % de chrome et 5 % de nickel aura à la température ambiante, et après avoir subi un traitement thermique approprié, une structure formée de ferrite et d'austénite. Pour améliorer leur résistance à la corrosion, on ajoute fréquemment du molybdène ce qui conduit, corrélativement, à baisser la teneur en chrome à un niveau de l'ordre de 20 %. Ainsi, une structure de 50 % de ferrite α et 50 % d'austénite γ est formée, d'où le nom de structure duplex. Les aciers inoxydables austénoferritiques présentent d'excellentes performances (ductilité, ténacité, résistance à la corrosion entre - 40 et 75 °C).

1.1.5 Principales applications

De ces différents critères et de l'agressivité des milieux avec lequel l'acier inoxydable sera en contact et donc de la résistance à la corrosion attendue, le **tableau 1-1** donne un résumé des principales situations rencontrées.

Plusieurs diagrammes ont été proposés, partant du constat que certains éléments d'alliages ont un effet α -gène et d'autres un effet γ -gène, pour déterminer la structure des aciers inoxydables.

Tableau 1-1 : Principales applications des aciers inoxydables.

Application	Famille de nuances	Résistance à la corrosion	Caractéristiques mécaniques	Formage, emboutissage cintrage	Soudage
Industrie alimentaire	Austénitiques : Fe-Cr-Ni-(Mo)	***	*	*	**
Ustensiles ménagers	Austénitiques : Fe-Cr-Ni	***	*	***	*
Echappement automobile	Ferritiques : Fe-Cr-(Ti/Nb)	**	**	***	*
Appareils électroménagers	Austénitiques : Fe-Cr-Ni Ferritiques : Fe-Cr-(Ti)	**	*	***	**
Matériels de transport	Austénitiques : Fe-Cr-Ni-(N) Ferritiques : Fe-Cr	**	***	**	**
Couteaux, instruments chirurgicaux	Martensitiques : Fe-Cr-(Ni-Mo)	**	***		
Industries chimiques et papetières	Austénitiques : Fe-Cr-Ni-Mo Austénoferritiques : Fe-Cr-Ni-Mo :	***	**	*	***
*** : très élevées ** : élevées * : moyenne					

1.2 Acier ASIA 316L

1.2.1 Généralités

C'est au début du XX^{ème} siècle que Monnartz (1911) a mis en évidence l'influence du taux de chrome des alliages sur leur résistance à la corrosion. Ainsi, les aciers dits « inoxydables » sont additionnés d'au moins 12% de chrome, pourcentage qui leur confère la résistance à la corrosion.

Ils doivent contenir moins de 1,2% de carbone, pour éviter la formation de carbures, source de corrosion.

Il existe trois catégories principales d'acier inoxydable : les alliages ferritiques, les alliages martensitiques et alliages austénitiques (ou alliages « fer-chrome-nickel »).

Les aciers inoxydables austénitiques sont les plus employés (60% de la production d'aciers inoxydables en 2007), en raison de leur grande résistance à la corrosion, de leurs caractéristiques mécaniques comparables aux aciers alliés (non inoxydables), de leur longévité et de leur prix réduit. En effet, la présence de nickel dans ce type d'acier améliore les propriétés mécaniques du matériau, notamment sa ductilité (aptitude à la déformation), ainsi que la résistance à la corrosion, en participant à la formation de la couche « passive » par oxydation ($2\text{Ni} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{NiO}$). D'autres éléments (molybdène, manganèse, silicium, titane, niobium, tungstène, vanadium) sont ajoutés dans le but d'améliorer les propriétés de l'acier austénitique, notamment leur résistance à la corrosion et leur stabilité à la température élevée.

Parmi les nombreuses nuances d'aciers inoxydables austénitiques, on trouve l'acier ASIA 316L (ASIA pour « American Iron and Steel Institute » et L pour « low-carbon »), dont la composition est présentée dans le Tableau 1-2 :

Tableau 1-2 : Composition de l'acier inoxydable austénitique ASIA 316L.

éléments		C	Si	Mn	Ni	Cr	N	Mo	P	S
ASTM	min	0	0	1,6	12	17	0,06	2,30	0	0
	max	0,03	0,05	2	12,5	18	0,08	2,70	0,035	0,025

L'acier inoxydable 316L fait partie de la famille des aciers austénitiques de structure cubique à faces centrées non magnétiques [7]. Outre le fer, l'autre élément principal est le chrome, qui confère à l'acier son caractère résistant à la corrosion via la formation en surface d'une couche d'oxyde de chrome (majoritairement sous forme Cr_2O_3) [8].

Le nickel sert à stabiliser la phase austénitique à la température ambiante et à augmenter la résistance à la corrosion. La présence de molybdène et d'azote est utilisée pour augmenter la résistance à la corrosion par piqûres et par crevasses.

Les propriétés mécaniques d'acier 316L varient d'une manière importante en fonction du type de traitement (à chaud ou à froid) qu'il a subi [9]. Classiquement, l'acier est durci à froid avec des étapes intermédiaires de chauffage thermique le plus homogène possible, pour éviter toute formation de carbure de chrome aux joints de grains (zone

préférentielle ou s'initialise la corrosion). Pendant ce traitement thermique, un autre effet indésirable est observé : la formation de débris d'oxyde de surface qui doivent être éliminés par traitement acide ou mécanique.

L'ensemble des propriétés mécaniques de l'acier 316L (travaillés à chaud) est regroupé dans le tableau 1-3 :

Tableau 1-3 : les propriétés mécaniques de l'acier 316L

Propriétés	Valeurs	Ref
Module d'young (GPa)	190- 200	9, 10
Coefficient de Poisson	0,3	9
Limite élastique	217 MPa	11
Résistance à la traction	520 – 645 MPa	11, 12
Allongement à la rupture	40 – 68%	11, 12
Densité	7,9	9
Coefficient de la dilatation thermique moyen de 20 à 1000°C	$16,5 - 19,5 \cdot 10^{-6} / ^\circ\text{C}$	9
Résistivité électrique	74	9
Dureté	95 HRB	13
	136 HV	11
Conductibilité thermique	14,6 W/ m.K	9

1.2.2 Film passif des aciers inoxydables

Les aciers inoxydables doivent leur bon comportement à la corrosion à une couche passive [10]. La passivité des aciers inoxydables est liée à la présence d'un film protecteur à l'interface entre l'alliage et le milieu [11]. Les propriétés de ce film sont dues à la présence de chrome dans le métal [12]. Ce film, assez peu stable, est très sensible localement à l'action de l'environnement, à la microstructure de l'acier et aux déformations plastiques [13]. La couche passive d'un acier inoxydable ne peut seulement qu'entraver sa dissolution anodique. Elle ne peut s'opposer à la réduction cathodique d'un agent d'oxydation à la limite de phase acier-électrolyte. Par conséquent la surface passivée d'un acier inoxydable peut assumer facilement la fonction de cathode dans un élément de corrosion par exemple lors d'une corrosion locale ou en cas de corrosion par contact.

L'allure d'une courbe courant-potentiel d'un acier inoxydable dépend de différents facteurs concernant le matériau et le milieu [10]:

- L'accroissement de la teneur en chrome diminue la densité de courant de passivation et favorise ainsi la passivation de l'acier [10].
- Les halogènes du Cl^- et F^- augmentent aussi la densité du courant de passivation, particulièrement les fluorures [14].
- Une augmentation de la valeur du pH conduit à une diminution de la densité de courant de passivation [14].

Grace à des analyses réalisées par Spectroscopie de Photoélectrons émis par rayons X (XPS), plusieurs auteurs ont démontré que la couche passive de l'acier inoxydable ASIA 316L présente une structure en « bicouche » : une couche interne constituée principalement d'oxydes de chrome anhydres et une couche externe comprenant des oxydes et hydroxydes de fer, et subissant une importante dissolution [15-16].

1.2.3 Utilisation de l'acier inoxydable 316L dans l'industrie agro-alimentaire

Grace à leurs propriétés, les aciers inoxydables austénitiques constituent le principal matériau des équipements agro-alimentaires [17], plus particulièrement les nuances 304 et 316. Du fait de leur résistance à la corrosion, aux détergents et aux produits désinfectants, ils peuvent subir l'entretien, les séquences de nettoyage en place répétées et les procédures de stérilisation en voie humide et en voie sèche [19]. Leur utilisation est tout à fait compatible avec les conditions de pression, de température et de pH imposées lors de la fabrication des produits alimentaires. Leur résistance mécanique associée à une longévité avérée et un coût relativement réduit en font un matériau idéal pour la réalisation des cuves, des conduites, des pompes, d'échangeurs thermiques, de tanks de stockage, d'outils de découpe, etc.

1.2.4 Utilisation de l'acier inoxydable 316L dans le domaine biomédical

Les instruments chirurgicaux et médicaux (scalpels, aiguilles), ainsi que de nombreux dispositifs implantables comme les valves cardiaques, les pacemakers, les stents (endoprothèses vasculaires et urétrales), les dispositifs de fixation osseux (plaques, vis, broches), les prothèses (articulaires, orthopédiques) ou le matériel d'orthodontie (implants dentaires, appareils de contention) sont constitués d'acier inoxydable

austénitique 316L [20]. Son utilisation pour ce type d'application est spécifiée par les normes NF EN ISO 7153-1, 5832-1 et 5832-9.

Dans le cas des outils médicaux et chirurgicaux, ce matériau présente de nombreuses propriétés intéressantes : résistance à la corrosion, facilite de nettoyage et de stérilisation, φ usinabilité κ (pièces de petite taille et de forme complexe), longévité et cout raisonnable (recyclage possible). De plus, il est possible de polir le matériau jusqu'à obtenir une finition de surface φ miroir κ , appréciée des médecins et des patients (aspect φ propre κ). Un procédé de polissage mécanique suivi d'un électro-polissage permet d'atteindre une rugosité de l'ordre du nanomètre, ce qui facilite le nettoyage et minimise les risques de corrosion.

1.3 La boruration

1.3.1 Introduction

Un traitement de surface est une opération mécanique, chimique, thermo-chimique, électrochimique ou physique qui a pour conséquence de modifier l'aspect ou la fonction de la surface des matériaux afin de les adapter à des conditions d'utilisation données et d'obtenir une protection contre l'usure et la corrosion.

Les traitements de surface jouent un rôle éminent dans le domaine de la corrosion et de la tribologie et ils peuvent être réalisés par sur les pièces concernées par divers moyens et techniques [20].

1.3.2 Traitement thermochimique

Le traitement thermochimique de surface est saturation superficielle de l'alliage (ou de l'acier) par un élément métalloïde (par exemple : le bore, le carbone, l'azote) par sa diffusion à l'état atomique à une température adéquate [21]. La boruration est l'un des traitements thermochimiques les plus utilisés.

Ce procédé comprend quatre étapes :

- a) Un milieu de réaction qui peut libérer du bore à partir d'une source en bore ;
- b) Le contact des atomes du bore avec la surface du substrat et la formation des liaisons chimiques avec les atomes du substrat à travers le phénomène d'absorption ;
- c) Le début de germination des borures métalliques sous forme d'aiguilles ;

- d) Fin de croissance de ces aiguilles en donnant naissance à une couche compacte et continue.

1.3.3 Le traitement de boruration

La boruration est un procédé de diffusion thermo-chimique, qui se fait dans le domaine de température (800-1050°C) durant des temps allant de 0,5 à 10 h en utilisant un agent borurant qui libère du bore à l'état atomique. La conséquence d'un tel traitement est la formation des borures qui possèdent d'intéressantes propriétés physico-chimiques, mécaniques et tribologiques [21].

La boruration a fait l'objet de plusieurs applications industrielles telles que : le traitement des pièces employées dans l'industrie pétrolière et l'automobile. Ce procédé de boruration peut être effectué sur les alliages ferreux (aciers et fontes) et les alliages non-ferreux. La boruration est aussi réalisable sur des substrats à base de métaux de transition tels que : nickel, cobalt, molybdène, tantale, tungstène et titane [22-23].

1.3.4 Techniques de boruration

Tous les traitements de boruration s'effectuent par l'apport d'atomes de bore à la surface des pièces traitées suite à une réaction chimique ou électrochimique entre un milieu contenant du bore et le matériau. Le milieu porteur des atomes de bore peut être gazeux, liquide ou solide (poudre ou pâte).

Le choix d'un procédé donné pour la réalisation du traitement de boruration dépend de plusieurs paramètres :

- Nature de matériau à borurer.
- Dimensions des pièces,
- Température,...

Dans ce paragraphe, nous présenterons seulement la boruration en milieu solide.

1.3.4.1 Procédés de boruration en milieu solide

A- Boruration avec des poudres

En raison de sa simplicité et la propreté des pièces obtenues, la boruration par la technique des poudres est la plus utilisée dans le domaine industriel. Ce procédé consiste à emballer les pièces à traiter dans des caisses en acier remplies de poudre de boruration, puis à chauffer ces caisses dans des fours à moufles pendant une durée

suffisante de telle sorte que la température soit homogène à travers tout le volume de la poudre.

B- Boruration avec des pâtes

Cette technique est surtout utilisée pour la boruration partielle des pièces à traiter sont couvertes d'une pâte à base du bore, puis chauffée dans un four sous une atmosphère d'argon. Les zones à ne pas borurer, sont protégées par un dépôt électrolytique de cuivre qui empêche la diffusion du bore [24].

Les pâtes de boruration se composent :

- D'un constituant solide contenant une source riche en bore (carbure de bore, ferrobore, bore amorphe), un activateur (cryolite ou fluoroborate) et un diluant inerte (alumine ou carbure et silicium).
- D'un liant liquide de nature organique (méthyle cellulose, nitrocellulose dissoute dans l'acétate de butyle).

1.3.5 Diagramme d'équilibre Fer-Bore

La diffusion du bore dans le fer forme une solution solide, dont la nature reste un sujet de controverse entre chercheurs, suite aux différentes investigations donnant des résultats parfois contradictoires. Cependant, la majorité des résultats obtenus montre que le bore se dissout dans les sites interstitiels de la phase γ et en substitution dans la phase α . toutefois le bore est très peu soluble dans le fer comme indiqué dans le tableau 1.4

Tableau 1.4 : Solubilité du bore dans le fer à différentes températures [24]

Température (°C)	Bore en solution (ppm par masse)
710 (α)	2
906 (α)	82
906 (γ)	21
1149 (γ)	210

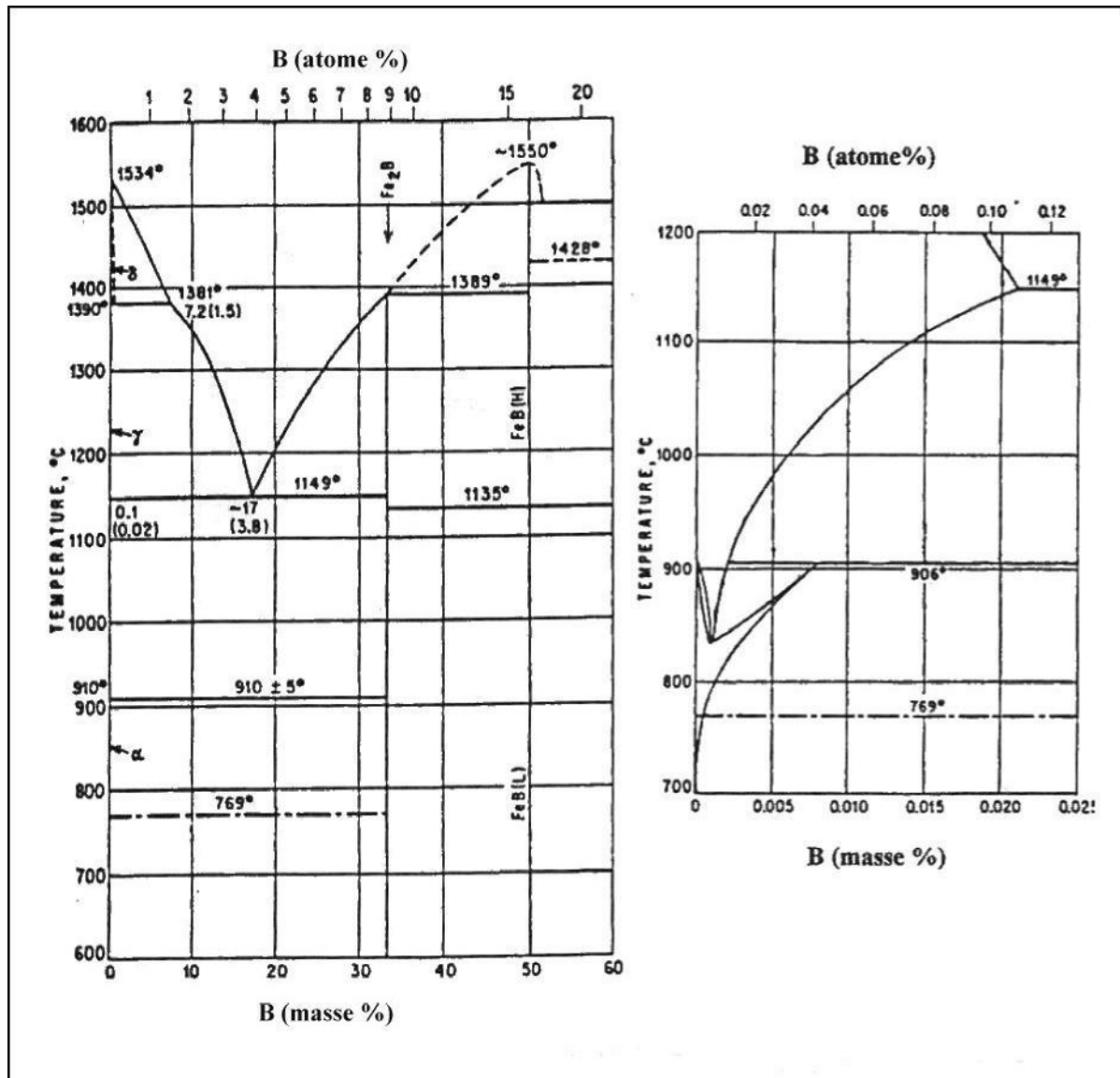


Figure 1.5 : Diagramme d'équilibre du système binaire Fe-B [25,26]

Pour mieux comprendre la formation des solutions solides du bore dans le fer, on doit se référer au diagramme d'équilibre binaire Fe-B qui est représenté dans la figure 1.5

D'après ce diagramme d'équilibre, deux types de borures de fer existent :

- **Le borure Fe₂B :** C'est un composé chimique formé entre le fer et le bore pour une concentration atomique en bore de 33,33 %. Ce même borure Fe₂B forme avec le fer un eutectique à 1149 °C (Figure 1-5).
- **Le borure FeB :** Ce composé chimique correspond à une concentration atomique en bore de 50 %. Ce deuxième borure FeB n'est stable que sur une gamme de composition chimique extrêmement étroite (Figure 1-5).

1.3.6 Application de la boruration

La boruration présente des avantages par rapport aux autres traitements, et un de ces avantages qu'elle peut s'appliquer aux alliages ferreux, non ferreux et aux cermets.

A- Les métaux ferreux

Quel que soit leur mode d'obtention (aciers laminés, aciers de coulée, aciers frittés,...), les aciers au carbone, les aciers alliés et les fontes grises ont fait l'objet de traitement de boruration dans plusieurs travaux. Les aciers rapides aussi, ne sont pas recommandés à la boruration à cause des problèmes causés par les traitements de durcissement qui vont suivre la boruration. En effet, ces traitements s'effectuent à des températures au-dessus de la température de fusion des couches borurées.

D'une manière générale, plus la teneur en éléments d'alliages des aciers destinés à la boruration est importante, plus l'épaisseur de la couche borurée formée est moins importante à cause de l'existence des atomes étrangers aux couches borurées qui gênent la croissance de ces couches.

En résumé, les aciers les plus couramment employés sont:

- Aciers au carbone : C10, XC22, C35,
- Aciers faiblement alliés : 18 à 42 CrMo4,
- Aciers fortement alliés : X35 à 40 CrMoV5.

B- Les métaux non ferreux

Les techniques et les produits mis au point pour la boruration des métaux ferreux ne sont malheureusement pas applicables pour la plupart des métaux non ferreux et en particulier le Titane.

Des procédés sous protection d'argon et avec du bore amorphe très pur ont permis d'obtenir des couches borurées sans défauts sur le titane et ses alliages.

Les travaux de Chatterjee-Fischer et Schaaber [27] sur la boruration de plusieurs métaux non ferreux (Titane et ses alliages, Tantale et le Nickel et ses alliages) ont montré que les couches borurées obtenues sur ces matériaux se caractérisent par leurs propriétés mécaniques exceptionnelles (à titre d'exemple, la dureté obtenue sur les alliages de titane ou de tantale est de l'ordre de 3000 HV).

C- Les cermets

En plus des métaux ferreux et non ferreux, les cermets à matrice en cobalt ou cobalt-nickel ont fait l'objet de traitement de boruration pour l'amélioration des propriétés d'usure et de coupe de ces outils.

Les travaux de Goeuriot et al. [28] ont montré que la boruration peut être bénéfique aux cermets à condition que la teneur en liant de cobalt ne dépasse pas les 6 %, car au-delà de cette limite le processus de boruration devient très difficile.

1.3.7 Applications industrielles de la boruration

Généralement, la boruration est utilisée chaque fois que l'on doit faire face à des problèmes sévères d'usure, particulièrement d'usure abrasive, ou à des problèmes de corrosion dans des milieux acides ou basiques ou dans des métaux fondus.

Des travaux de recherches effectués par Subrahmanyam et Gopinath [29] d'un côté et Eyre et Morri [30] d'un autre côté ont montré que la boruration des aciers au carbone et des fontes grises augmente considérablement la résistance à l'usure adhésive et abrasive. Habig [31] a montré que la boruration confère aux aciers traités la meilleure résistance à l'usure adhésive pour longue durée comparativement aux autres traitements de surface (Nitruration, Vanadisation, Carburation,...).

Fichtl [32], après une longue série d'essais d'usure sur les couches borurées a jugé que la boruration est devenue un traitement de surface conventionnel comme la nitruration et la carburation et qu'elle est appliquée actuellement dans plusieurs branches de l'industrie (industrie de textile : guide-fils ; industrie pétrolière et chimique : tuyaux brûleurs, becs d'injection,...).

Malgré que les traitements de boruration ont connu leurs applications aux métaux depuis plusieurs années, les études sur la résistance des couches borurées aux milieux agressifs restent très limitées. Bazille [33] a indiqué que la boruration confère aux aciers une bonne résistance à la plupart des acides y compris l'acide chlorhydrique. Tsipa et al. [34] ont montré que les aciers borurés résistent bien à l'acide naphtéinique à haute température (650°C) sous des conditions oxydantes aussi bien en phase liquide qu'en phase vapeur. Enfin Biddulph [35], a trouvé que la boruration réduit d'une façon très remarquable l'attaque des aciers par le zinc fondu ; ainsi, en Grande Bretagne, des bacs de galvanisation fabriqués en titane ont été remplacés avec succès par des aciers mi-durs borurés.

Lyakhovich et Bragilevskaya ont trouvé que les pistons de moulage en coquille fabriqués en aciers alliés réfractaires sont remplaçables par des aciers mi-carbone borurés. Ainsi, pour les aciers remplacés, un prolongement de la durée de vie des pièces est obtenu en plus du prix de revient qui est de loin meilleur.

Tableau 1.5 : Quelques exemples d'utilisation industrielle des pièces borurées

Branche de l'industrie	Applications
Construction mécanique	Mandrins, tambours, disques de freins, lamelles d'embrayage Buses à vapeur surchauffée Glissières, douilles de guidage, plaques-filières, plaques d'appui Pignons coniques, bagues de paliers Pistons de pompe Poulies conductrices Poinçons d'emboutissage, outils d'estampage, canons de perçage
Industrie automobile	Engrenages, culbuteurs, soupapes
Industrie du bâtiment	Eléments de transport et d'utilisation du béton
Industrie chimique	Corps, moteurs et chemises de pompes Bacs destinés à contenir de la cryolite, du zinc ou de l'aluminium fondus
Industries textile et plastique	Buses, plaques de buses, guide-fils, tubes Molettes de coupe, vis de boudineuses, cylindres

LES REFERENCES

- [1] R. N. GUNN. Duplex Stainless Steels. 2000
- [2] M. Colombié. "Aciers inoxydables", Techniques de l'Ingénieur, M320, 1991
- [3] J. C. Lippold, D.J. Kotecki. Welding metallurgy of stainless steel.
- [04] P-J. CUNAT, "Aciers inoxydables, Critères de choix et structure", Technique de l'Ingénieur, Traité de Matériaux Métalliques, 1997, M 4540.
- [05] Ph. POUPEAU, "Diagrammes d'équilibre d'alliages binaires", Technique de l'Ingénieur, Traité de Matériaux Métalliques, 1997, M 70, pp. 1.
- [06] VARRIOT et GERBEAUX, "Les aciers inoxydables – mise en œuvre et soudage", Publication de la soudure autogène, Paris, 1982.
- [7] J.R. Davis, Eds, Metal Handbook, 1990, pp. 741-761
- [8] J.H. Qiu, "Passivity and its breakdown on stainless steels and alloys", Surface. Interface Analyse, Vol.33, 2002, pp. 830-833.
- [9] M. Rooein, S. Fariabi, G. Selvaduray, J. Callil, "Investigation of the structure property-processing relationships of 316L stainless steel hypotubing", in: Materials and processes for medical devices conference, Anaheim Calif, USA, 2004, pp. 48-53.
- [10] G. David, "Les aciers inoxydables, propriété, mise en œuvre, emploi", Technique et Documentation-Lavoisier, 1990, pp.43-47.
- [11] L. Hamadou, M. Oulladj, A. Kadri, Laboratoire des matériaux, électrochimie et corrosion (université Mouloud Mammeri, Algérie), Matériaux, 2002.
- [12] A.A. Hermas, M. Nakayama, K. Ogura, Electrochimica Acta Vol.50, 2005, pp. 3640–3647.
- [13] G.Béranger, C.Lemaître, Université Technologie, Compiègne, France, 2006.
- [14] S.A.M. Refaey, F. Taha, A.M. Abd El-Malak, Applied Surface Science Vol.236, 2004, pp. 175–185.
- [15] D.D. McDonald, S.R. Biaggio, H. Song, "Point defect model for passive films- Identification of charge carriers", J. Electrochem. Soc, Vol.139, 1992, 170-1777

- [16] F .Dabosi, G. Beranger, B. Baroux, “Corrosion localisée”, Les Editions de Physique. Vol.29, 1994, pp.1371-1377.
- [17] C.R.Clayton and I. Olefjord, “Corrosion mechanisms in theory and practice”, 2nd edition, P. Marcus and M. Dekker (Eds), New York, USA, 2002.
- [18] J. Holah and H. Gidson, , Food industry biofilms, Community Structure and co-operation in biofilms, D. Allison, J.P. Gilbert, H. Lappin-Scott, M. Wilson (Eds), 2000, pp. 211-223.
- [19] T .Newson, “Stainless steel a family of medical device materials”, Med. Dev. Manufact. Technologie, 2002, pp. 1-3.
- [20] P. E.Busby, M. E.Warga, C.Wells, “Diffusion and solubility of boron in iron and steel”, Journal of Metals, 1953, pp.1463-1468.
- [21] A.K Sinha, “Boronizing, Heat traitement” ASM International Handbook Vol.4, 1991, pp .437.
- [22] J. Brandstoter, W.Lengauer, Journal of alloys and Compounds, 1997, pp. 262-263.
- [23] I. Ozbek, H. Akbulut, S. Zeytin, C. Bindal, A. H. Ucisik, Surface Coating And Technologie. Vol.126, 2000, pp. 166.
- [24] Tsipas D. N., Rus J., “Boronizing of alloy steels”, Journal of Materials Science letters, Vol. 6, 1987, pp 118-120.
- [25] C.C.Mc Bride, J. W.Spretnak, A.Rudolph, “study of the Fe-Fe₂B system, transactions of the ASM”, 1987, 46, pp. 499-524
- [26] P.Bazille, « la boruration », Revue de Mécanique, Matériaux et Electricité, Vol. 336, 1977, pp. 26-32.
- [27] P.Casadesus, C.Frantz; M.Gantoi, “boriding with a thermally instable gas diborane”, Metallurgical transaction A, Vol. 10A, 1979, pp 1739 –1743.
- [28] P.Casadesus, C.Frantz, M.gantois, « Etude structurale des couches borurées élaborées par bombardement ionique sur le fer et les aciers au carbone », Mémoires scientifiques de la Revue de Métallurgie, 1979, pp 9-21.
- [29] K. H.Habig, Wear protection of steels by boriding, vanadizing, nitriding, carburising, and hardening”, Materials in Engineering, Vol. 2, 1980 (December), pp 83-92.

- [30] H.Kunst, O.Schaaber, "Observations on surface boronization of steel", *Harterei-Technische Mittellungen*, Vol. 22, 1967, pp 275-292.
- [31] M. A.Pchelkina, Yu. M.Lakhtin, "boronizing in a boron trichloride atmosphere", *Metal Science and Heat treatment of metals*, Vol. 2, 1960, pp 397-398.
- [32] A. F.Zhigach, I. S.Antonov, M. A.Pchelkina, G. I.Yukin, A.S.Dobrodeev, V. N.Mataeev, "Surface impregnation of steel with boron from the gas phase", *Metal Science and Heat treatment of Metals*, Vol. 1, 1959, pp 51-56.
- [33] R. H.Biddulph, "Boronizing for erosion resistance", *Thin Solid Films*, Vol. 45, 1977, pp 341-347.
- [34] R. H.Biddulph, "Boronizing of metals wear and corrosion resistance", *Surface treatment for Protection*, 1978, pp 104-106.
- [35] H.Ornig, O.Schaaber, "Observation of surface boriding of steel", *Harterei-Technische Mittellungen*, Vol 17, issue 3, 1962, pp 131-140.



Chapitre 2

*Etude bibliographique sur la
corrosion*

Définition

La corrosion traduit la réactivité de la plupart des matériaux industriels vis-à-vis de l'environnement au contact desquels ils sont placés au cours de leur emploi. La corrosion affecte tous les métaux ainsi que les polymères et céramiques. Elle résulte d'interactions chimiques et/ou physiques entre le matériau et son environnement.

La corrosion est une dégradation du matériau ou de ses propriétés par réaction chimique avec l'environnement [1]. Cette définition admet que la corrosion est un phénomène nuisible : Elle détruit le matériau ou réduit ses propriétés, le rendant inutilisable pour une application prévue. Parfois, la corrosion est un phénomène bienvenu, voire souhaité. Elle détruit et élimine un grand nombre d'objets abandonnés dans la nature. Certains procédés industriels font également appel à la corrosion. Par exemple l'anodisation de l'aluminium est une oxydation de la surface du métal pour former un film d'oxyde décoratif qui protège de la corrosion atmosphérique.

La corrosion métallique est le phénomène suivant lequel les métaux et alliages ont tendance, sous l'action de réactifs chimiques ou d'agents atmosphériques, à retourner vers leur état originel d'oxyde, de sulfure, de carbonate ou de tout autre sel plus stable dans le milieu ambiant [2]. La corrosion d'un métal ou d'un alliage ; pouvant être de différentes formes : uniforme, localisée, etc..., peut se développer selon différents processus, qui caractérisent chacun un type de corrosion. On peut distinguer trois types de corrosion : chimique, corrosion électrochimique ou corrosion bactérienne.

2.1 Terminologie de la corrosion

La corrosion, comme toute discipline scientifique, possède aussi son "jargon" qu'il importe de connaître. Nous présentons ci-après les termes couramment utilisés dans ce domaine [3].

* **Vitesse de corrosion:** La vitesse de corrosion correspond au courant électrique (dit de corrosion) débité par une pile ou plus généralement un système électrochimique métal/solution. L'unité est donc l'ampère. On utilise aussi la densité de courant qui représente l'intensité de courant débité par la pièce, rapporté à l'unité de surface en contact avec le milieu.

***Electrolyte:** c'est une solution contenant des espèces chimiques ioniques (solutés) et/ou des gaz dissous, tels que l'oxygène. Il est donc conducteur de l'électricité. On

appelle espèces électrochimiquement actives, des ions ou des molécules qui peuvent être réduits par des électrons.

***Electrode:** Par abus de langage, c'est simplement le métal qui est immergé dans un électrolyte. Plus exactement, c'est le système représenté par un métal en contact avec un électrolyte.

***Potentiel:** Le potentiel est la différence électrique de tension entre deux électrodes, typiquement une électrode de référence et le métal.

***Polarisation:** C'est le terme utilisé quand on impose un potentiel à un métal immergé dans une solution.

***Potentiel en circuit ouvert:** c'est le potentiel d'équilibre qu'acquiert un métal lorsqu'il est immergé dans une solution, en absence de polarisation.

***Electrode de référence:** c'est un système électrochimique métal/solution dont le potentiel d'électrode reste stable. On l'utilise pour mesurer le potentiel d'un métal par rapport à une solution donnée.

***Courant anodique:** Dans un système électrochimique, c'est le courant correspondant aux réactions d'oxydation.

***Courant cathodique:** Dans un système électrochimique, c'est le courant correspondant aux réactions de réduction.

***Résistance à la corrosion:** Elle peut être définie comme la capacité d'un métal à résister à la corrosion, ou bien la résistance d'un métal à transférer ses électrons aux espèces électrochimiquement actives en solution.

2.2 Différents types de corrosion

Le plus souvent, la première manifestation tangible de la corrosion est d'ordre visuel : on constate le phénomène par sa localisation ou par la modification de l'aspect extérieur de l'objet qu'il affecte.

Aussi, les diverses formes de corrosion que l'on rencontre portent souvent un nom évocateur de la manière dont elles se manifestent. C'est le cas de la corrosion générale, de la corrosion par piqûres, ou encore de la corrosion intergranulaire.

D'autres formes de corrosion portent un nom associé au mécanisme mis en œuvre. C'est le cas de la corrosion sous contrainte, de la corrosion par effet de crevasse ou de la corrosion-érosion.

En réalité, il n'y a pas systématiquement de relation biunivoque entre le type de corrosion et la morphologie du dommage. Cette dernière permet tout au plus de privilégier certaines formes de corrosion possibles. Nous présentons sommairement ci-après, ces différentes formes de corrosion.

2.2.1 Corrosion générale

C'est le phénomène de corrosion le plus simple et le mieux connu. Il survient dans le cas d'un environnement homogène (absence de gradient de température, de pression ou de concentration le long de l'interface) et lorsque le métal lui-même présente vis-à-vis de cet environnement un comportement suffisamment homogène. Cette homogénéité de comportement peut être le fait soit d'une homogénéité intrinsèque du matériau due à l'absence d'inclusions ou de défauts structuraux, soit au non sélectivité de l'environnement vis-à-vis de ces défauts.

II.2.2 Corrosion galvanique

C'est une des formes les plus courantes de corrosion en milieu aqueux. Comme son nom l'indique, elle résulte de la formation d'une pile qui conduit à une hétérogénéité de l'attaque. Les zones où se produisent les réactions anodique (corrosion du matériau) et cathodique (réduction de l'oxydant) sont distinctes. Ainsi que nous l'avons mentionné, cette sélectivité des réactions est due à une hétérogénéité provenant soit du matériau, soit du milieu ou bien des conditions physicochimiques à l'interface.

2.2.3 Corrosion localisée

Ce phénomène survient, au contraire, lorsque le matériau est mis en présence d'un environnement présentant vis-à-vis de lui un comportement sélectif. Cette sélectivité peut avoir des origines multiples tant au niveau du matériau (alliages hétérophasés, présence d'inclusions, protection de surface localement défectueuse, matériaux bimétalliques...) qu'au niveau de l'environnement (variation locale de composition, de pH ou de température) [4,5,6].

2.2.4 Corrosion par piqûres

Elle se caractérise par une attaque très localisée d'où son nom de "piqûre" et est généralement associée à une rupture locale du film passif qui se produit souvent en présence de chlorures, ou à une passivation incomplète (quantité insuffisante d'inhibiteurs de corrosion, par exemple). La quantité de métal corrodé est très faible mais cette forme d'attaque peut parfois conduire à des perforations rapides des pièces affectées. La corrosion par piqûres est un phénomène très répandu qui concerne une grande variété de matériaux comme les aciers inoxydables, les alliages de nickel, de titane, d'aluminium ou de cuivre.

2.2.5 Corrosion intergranulaire

Comme son nom l'indique, cette forme de corrosion se manifeste par une attaque localisée aux joints de grains du matériau. Ces derniers, en effet, constituent des zones désordonnées par rapport au réseau cristallographique plus régulier des grains. Ils contiennent de ce fait de nombreux défauts de structure (lacunes, dislocations) favorables à la précipitation de phases intermétalliques ou de composés métalliques tels que les carbures, ainsi qu'à la ségrégation d'impuretés en solution solide.

2.2.6 Corrosion par crevasse

Cette forme de corrosion présente de grandes analogies avec la corrosion par piqûres. Comme cette dernière, elle concerne avant tout les alliages passivables (aciers inoxydables, alliages de titane, d'aluminium...) utilisés dans des milieux aérés ou contenant un oxydant et le plus souvent en présence d'halogénures. Elle se rencontre dans des zones confinées (d'où son nom de corrosion par effet crevasse) de faible volume et où le milieu est stagnant, telles que les interstices entre deux plaques rivetées, les zones sous dépôts ou les joints.

2.2.7 Biocorrosion

La biocorrosion, appelée encore corrosion bactérienne, rassemble tous les phénomènes de corrosion dans lesquels les bactéries agissent directement ou par l'intermédiaire de leur métabolisme en jouant un rôle primordial, soit en accélérant un processus déjà établi, soit en créant les conditions favorables à son établissement. Lorsque les colonies de microorganismes se fixent à la surface du matériau, elles créent ce que l'on appelle alors un "biofilm".

2.2.8 Corrosion-érosion

La corrosion-érosion affecte de nombreux matériaux (aluminium, acier, etc.) et est particulièrement connue pour le cuivre en milieu marin. Ce phénomène correspond à une dégradation de la surface sous l'effet de l'impact de particules, de gouttelettes, d'un jet, ou sous l'action d'un écoulement turbulent au voisinage d'un défaut de surface, et conduit à un amincissement local qui revêt souvent l'aspect d'une piqûre allongée. La turbulence ainsi créée contribue à éroder le film protecteur jusqu'à le faire disparaître, créant ainsi une pile de corrosion.

2.2.9 Corrosion-cavitation

La corrosion-cavitation désigne quant à elle la dégradation progressive du matériau sous l'action conjuguée de la corrosion et de l'implosion de bulles de cavitation. Le phénomène de cavitation, bien connu en mécanique des fluides, consiste en la formation de bulles dans un écoulement turbulent suite à une diminution locale de la pression en dessous de la tension de vapeur du fluide.

Lorsque ces bulles atteignent une zone où la pression est plus forte, elles implosent en produisant une onde de choc. Cette dernière induit une fatigue locale du matériau conduisant à des ruptures répétées du film passif et à une attaque localisée.

2.2.10 Corrosion sous contrainte

Comme son nom l'indique, la corrosion sous contrainte résulte de l'action conjuguée d'une contrainte mécanique (résiduelle ou appliquée), et d'un milieu agressif vis-à-vis du matériau, chacun de ces facteurs pris séparément n'étant pas susceptible à lui seul d'endommager la structure. Ce type de corrosion, particulièrement sournois et dangereux pour les installations, se caractérise par l'apparition de fissures inter ou transgranulaires dont la direction générale de propagation est perpendiculaire à la plus grande contrainte.

2.3 Les facteurs qui influencent la corrosion

La corrosion étant un problème d'interface métal/milieu, il est possible de classer les facteurs qui influencent les processus en deux grandes rubriques: les facteurs liés au milieu et ceux liés au métal.

2.3.1 Facteurs liés au milieu

2.3.1.1 Influence de l'oxygène

L'oxygène joue un rôle important dans les mécanismes de corrosion du fer et des alliages de fer en milieu aéré. Dans l'eau de mer aérée, la concentration en oxygène dissous est très variable puisqu'elle dépend des facteurs physiques, chimiques et biologiques suivants: échanges à l'interface air/océan, diffusions et mélanges au sein de la masse d'eau, phénomènes de photo-oxydation, réactions d'oxydation chimique, etc. La dissolution de l'oxygène est gouvernée par des lois physiques et dépend de la pression atmosphérique, de la température et de la salinité de l'eau. La solubilité de l'oxygène décroît lorsque la température et la salinité augmentent, mais elle s'accroît avec la pression. La solubilité de l'oxygène est de $2,8 \cdot 10^{-4}$ mol/l à 20°C en eau pure alors qu'elle est réduite à $2,3 \cdot 10^{-4}$ mol/l à 20°C pour une salinité de 35‰. En général, la concentration en oxygène dissous est comprise entre 0 et $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l [7].

2.3.1.2 Influence du pH

Le pH de la solution est un facteur susceptible d'affecter la stabilité du film passif, l'augmentation de l'acidité et donc la quantité de protons a tendance à déstabiliser le film passif. Un milieu très acide freine la déprotonisation à laquelle la formation du film passif conduit et peut même provoquer la dissolution d'un film déjà formé [7].

2.3.1.3 Salinité

Les chlorures sont des ions agressifs, souvent à l'origine de corrosions localisées. Leur présence en solution aqueuse s'accompagne de deux effets complémentaires: d'une part, leur concentration locale induit une acidification du milieu, et, d'autre part, le film passif en surface du métal devient moins efficace car plus instable et donc plus susceptible de se rompre localement. Un autre effet de la salinité sur la corrosion résulte de son influence sur la conductivité du milieu aqueux. La résistivité du milieu corrosif limite la distance sur laquelle le couplage est effectif. Cependant, la forte conductivité des milieux salins tels que l'eau de mer (0,5 M NaCl) implique que la résistivité de l'électrolyte va jouer un rôle mineur dans la cinétique des réactions de corrosion [8].

2.3.1.4 Température

Généralement, l'augmentation de la température accélère les phénomènes de corrosion car elle diminue les domaines de stabilité des métaux et accélère les cinétiques de

réactions et de transport. L'importance de son influence diffère cependant en fonction du milieu corrosif [8].

2.3.2 Facteurs métallurgiques

Les facteurs métallurgiques sont nombreux et ont de grandes influences sur les processus réactionnels de la corrosion. Nous ne citerons sommairement que les plus importants, à savoir:

- composition de l'alliage.
- procédé d'élaboration.
- impuretés.
- traitements thermiques.
- traitements mécaniques.
- additions protectrices.
- caractéristiques cristallographiques (il s'agit essentiellement du type de structure à l'échelle du réseau et de la dimension des grains) [9].

2.4 Les méthodes d'évaluation de la corrosion

2.4.1 La gravimétrie (perte de masse)

Cette méthode présente l'avantage d'être d'une mise en œuvre simple, de ne pas nécessiter un appareillage important, mais ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Son principe repose sur la mesure de la perte de poids ΔP subie par un échantillon de surface S , pendant le temps t d'immersion dans une solution corrosive maintenue à température constante. La vitesse de corrosion est donnée par la relation suivante :

$$V = \frac{\Delta P}{S.t} \quad [1]$$

V peut être exprimé en $\text{mg.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$.

2.4.2 Méthodes électrochimiques

Les méthodes électrochimiques utilisées permettant l'étude du phénomène de corrosion peuvent être divisées en deux catégories :

- Méthodes stationnaire,
- Méthodes transitoires

2.4.2.1 Méthodes stationnaire : courbe de polarisation

La courbe de polarisation de l'interface métal-solution est une caractéristique fondamentale de la cinétique électrochimique, mais ne rend compte que de l'étape la plus lente du processus global à l'interface électrochimique.

Pour déterminer une courbe de polarisation potentiostatique, on applique, à l'aide d'un potentiostat, différents potentiels entre l'électrode de travail et une électrode de référence. On mesure le courant stationnaire qui s'établit après un certain temps dans le circuit électrique entre cette électrode de travail et une contre-électrode.

Cette méthode permet de déterminer d'une façon précise les paramètres électrochimiques d'un métal au contact d'un électrolyte à savoir : la vitesse instantanée de corrosion (I_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes de Tafel, la résistance de polarisation (R_p), les courants limites de diffusion.

Elle donne des mesures rapides et sa mise en œuvre est relativement simple.

La détermination de la vitesse de corrosion à partir des courbes de polarisation est étroitement liée à la cinétique régissant le processus électrochimique. On distingue trois principaux types de cinétique :

- Cinétique d'activation pure
- Cinétique mixte (activation+ diffusion).
- Cinétique de diffusion pure.

La description détaillée du mode de détermination de I_{corr} et E_{corr} a été réalisée précédemment [11]. Pour déterminer expérimentalement ces paramètres électrochimiques, une présentation logarithmique de la densité de courant est en général préférable, car elle met en évidence la relation entre le logarithme de la densité de courant et le potentiel (Figure 2.1).

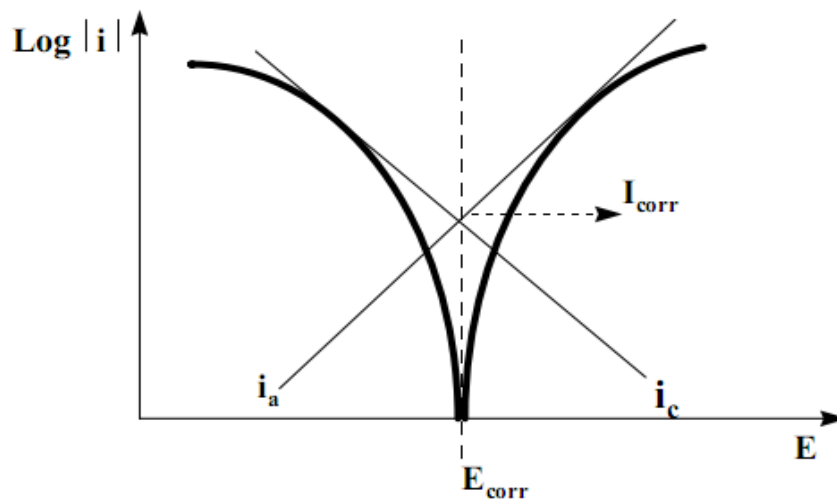


Figure 2.1 : Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel

2.4.2.2 Méthode transitoire : la spectroscopie d'impédance électrochimique

Les méthodes non stationnaires peuvent être classées en deux catégories à savoir : la méthode de perturbation de grande amplitude (voltamétrie cyclique) et la méthode de faible amplitude (impédancemétrie électrochimique). Des travaux antérieurs [12] ont montré que la spectroscopie d'impédance électrochimique (S.I.E) est susceptible d'identifier les étapes élémentaires intervenant dans le processus global se déroulant à l'interface métal / solution, sous forme de diverses constantes de temps. La S.I.E est employée aujourd'hui dans les domaines suivants :

- La photoélectrochimie,
- L'interface semi-conducteur/ électrolyte,
- L'électrochimie organique et l'étude des phénomènes d'adsorption,
- La bioélectrochimie,
- La corrosion et son inhibition.

La méthode d'impédancemétrie consiste à mesurer la réponse de l'électrode face à une modulation sinusoïdale de faible amplitude du potentiel en fonction de la fréquence. On peut superposer une telle modulation à un potentiel anodique ou cathodique imposé au potentiel de corrosion. Une alternative consiste à moduler le courant et mesures d'impédance présentées en fonction de la fréquence de modulation. L'analyse de la réponse du système conduit à disséquer les étapes élémentaires intervenant dans le processus électrochimique global.

Dans le domaine de la corrosion, la S.I.E présente plusieurs avantages. Elle permet la détermination précise de la vitesse de corrosion même dans le cas où le métal est recouvert d'une couche protectrice. La S.I.E permet aussi l'évaluation du taux d'inhibition, la caractérisation des différents phénomènes de corrosion (dissolution, passivation, piqûration,...) et l'étude des mécanismes réactionnels à l'interface électrochimique.

2.4.3 Analyse de surface

2.4.3.1 Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

Les diagrammes de diffraction des rayons X (diffractogrammes) ont permis de caractériser les différentes structures en présence et d'extraire le paramètre de maille des phases observées, ceci pour les différents traitements. Nous avons choisi et utilisé cette méthode pour l'identification de nature des phases présentées dans les zones de traitement.

Principe de la méthode

Les rayons X sont des ondes électromagnétiques de longueur d'onde comprise entre 0,1 Å et 10 Å. Ceux utilisés en radiocristallographie ont des longueurs d'ondes voisines de 1Å, ordre de grandeur des distances interatomiques dans les cristaux métalliques.

Lorsqu'un faisceau de rayons X monochromatiques (de longueur d'onde λ) interagit avec un matériau métallique, une partie du faisceau est diffusée par les atomes du cristal, c'est-à-dire réémise sous forme d'un rayonnement X de même longueur d'onde.

Pour que l'intensité du rayonnement X réémis soit observable, il faut que les rayonnements diffusés par les différents atomes du cristal soient en phase et forment ainsi un faisceau diffracté. Cette condition de diffraction est connue sous le nom de loi de Bragg qui s'exprime sous la forme :

$$2d \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (1)$$

Où d est la distance entre deux plans cristallographiques, θ est l'angle d'incidence des rayons X avec le plan atomique, n est l'ordre de réflexion (nombre entier) et λ est la longueur d'onde des rayons X.

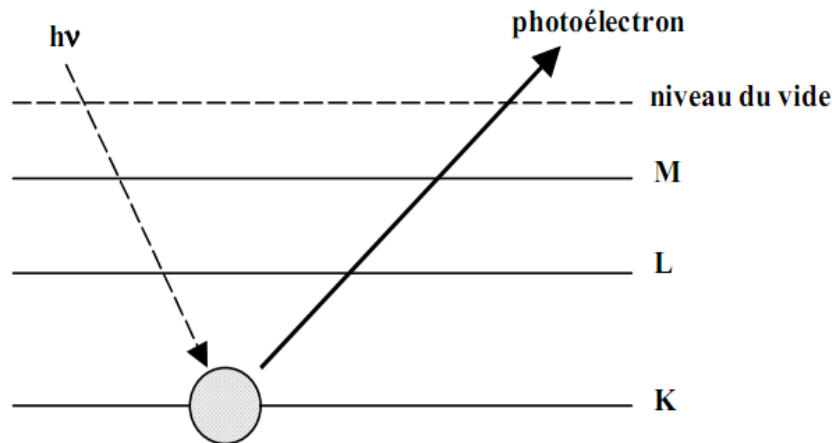


Figure 2.2 : Emission d'un photoélectron

Pour un matériau donné et un faisceau de rayons X monochromatique de longueur d'onde donnée, il n'y aura diffraction des rayons X que pour des angles d'incidences bien déterminés. Ces angles sont en relation avec les distances entre les plans réticulaires produisant les réflexions. La famille de plans atomiques séparés par la distance d diffracte le faisceau dans la direction θ si cet angle satisfait la loi de Bragg.

L'intensité du faisceau diffracté correspond à la densité d'atomes sur le plan réfracteur.

2.4.3.2 Microscopie optique et microscopie électronique à balayage

a) Microscopie optique (MO)

La microscopie optique est utilisée en métallurgie et en métallographie pour examiner la structure d'un métal et pour l'observation macroscopique des surfaces de l'électrode après immersion dans la solution agressive en l'absence et en présence des inhibiteurs.

b) Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon. Le principe du MEB consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface. Les MEB sont généralement équipés d'un spectromètre X qui permet leur utilisation en microsonde de Castaing et analyse chimique.

Reference bibliographies

- [1] W.F.Wayne, G.H.Sonald, "Green inhibitors – development and applications for aqueous systems", Corrosion, Paper n°, Schlumberger, Nace International, Houston, TX, 2004, pp.4407
- [2] S.NESIC, G.T.SOLVI, S.SKJERVE, "Comparison of rotating cylinder and loop methods for testing CO₂ corrosion inhibitors", British corrosion journal, 1997, Vol.32, Issus 4, pp.269.
- [3] W. Stephentait, "An introduction to electrochemical corrosion testing for practicing engineers and scientists", pair OD act publications, 1994, Vol.2, pp.18, 44.
- [4] D. Landolt, *Traité des matériaux, Corrosion et chimie de surface*, 1997.
- [5] Y. Adda, J.M. Dupouy, *Eléments de métallurgie physique. Corrosion, Oxydation, Applications*, 1991, Vol.6.
- [6] J.-J. Lamoureux, *Précis de corrosion*, 1994.
- [7] N. Lebozec, *Thèse Docteur de l'université de Bretagne Occidentale*, 2000.
- [8] S. Payan, *Thèse Doctorat, de l'université de Bordeaux*, 2001.
- [9] J. Benard, A. Michel, J. Philibert, J. Talbot. *Métallurgie générale*, Masson, 1969, pp.329,436.
- [10] J. O'M. Bockris et B Yang, *J. Electrochem. Soc.*, 1991, Vol.138, pp.2237.
- [11] A. Caprani, I. Epelboin, Ph, Morel et H. Takenouti, *5th European Sympsium on Corrosion Inhibitors*, Ann. Univ. Ferrara, Italy, 1975, pp.517.
- [12] C. Gabrielli et M. Keddam, *Electrochimica Acta.*, 1974, Vol.19, pp.355.
- [13] A.JAYARMAN, "Corrosion inhibitors in hydrocarbon systems", Corrosion, Nace international, Houston, TX, 1996, pp.221



Chapitre 3

Technique expérimentale

3.1 Acier utilisé

L'objectif principal de ce projet est d'étudier l'amélioration que peut porter un traitement de boruration sur la résistance à la corrosion.

Pour cela, nous avons choisi un acier inoxydable de type austénitique (figure 3.1) contenant du Chrome, du Nickel et du Molybdène à très basse teneur en carbone (acier inoxydable austénitique du type 316 L). Cet acier est amagnétique, sa teneur en molybdène lui améliore la résistance à la corrosion dans la plupart des milieux acides, dans les solutions génératrice de piqûres ainsi que dans les milieux chlorés et marins. Il présente aussi une grande facilité de soudage (aucun traitement thermique n'est nécessaire après soudage).

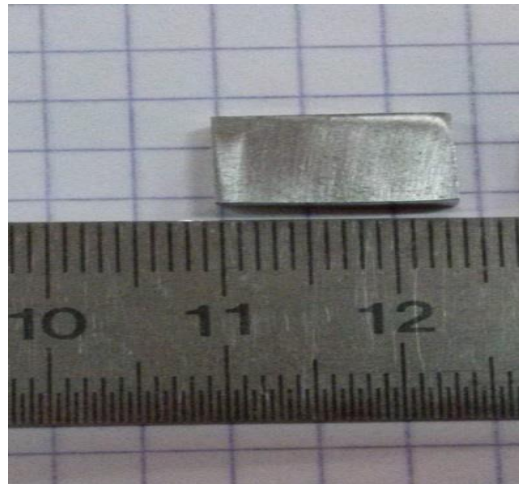


Figure 3.1 : échantillon de l'acier 316L utilisée

Tableau 3-1 : Composition chimique de l'acier 316L (en pourcentage massique)

Elément		C	Si	Mn	Ni	Cr	N	Mo	P	S
ASTM	Min	0	0	1,6	12	17	0,06	2,30	0	0
	Max	0,03	0,05	2	12,5	18	0,08	2,70	0,035	0,025

3.2 Les traitements de boruration

3.2.1 Préparation des échantillons avant la boruration

Juste avant boruration, tous les échantillons à traiter subissent un polissage avec du papier abrasif en carbure de silicium jusqu'à une granulométrie 1200. Cette préparation de surface avant boruration est utilisée pour éliminer toute contamination de surface et permet d'obtenir une boruration homogène à travers toute la surface de l'échantillon.

3.2.2 Boruration des échantillons

Les traitements de boruration ont été effectués dans un four électrique à moufles. Les échantillons à borurer sont placés dans un creuset en acier inoxydable ayant un couvercle. La caisse utilisée est d'une capacité approximative de 150 ml.

Aucune protection de l'atmosphère du four n'a été prise en compte durant le traitement de boruration effectué dans ce travail. Pour une bonne efficacité de la poudre de boruration, et pour empêcher l'échappement des gaz qui se forment pendant la boruration, le couvercle de la caisse a été protégé par épaisse couche d'argile.

Le four à moufles ainsi que la caisse utilisée pour la boruration des échantillons sont présentés la figure 3.2.



Figure 3.2 : Four à moufles utilisé par la boruration des échantillons.

La poudre de boruration utilisée dans ce travail est constituée des composés suivants :

- La source de bore : le carbure de bore B_4C ;
- Le diluant : le carbure de silicium SiC et
- L'activateur : Le fluoroborate de sodium $NaBF_4$.

Le ciment de boruration utilisé dans ce travail a été préparé à partir des composants suscités avec les proportions suivantes :

- Le carbure de bore B_4C 5 % ;
- Le carbure de silicium SiC 90 % et
- Le fluoroborate de sodium $NaBF_4$ 5 %.

Dans ce travail, les échantillons ont été borurée à une température de $900\text{ }^{\circ}C$ pour une durée de 4 heures. Ces conditions de traitement ($T=900\text{ }^{\circ}C$ pendant 04 heures) permettent, d'après les travaux précédents, d'obtenir une couche borurée moyenne assez épaisse ($60 > \mu m$).

Les échantillons à borurés doivent être déposés dans la caisse de telle sorte qu'ils soient entièrement entourés d'une couche assez épaisse du ciment de boruration (Figure 3-3).

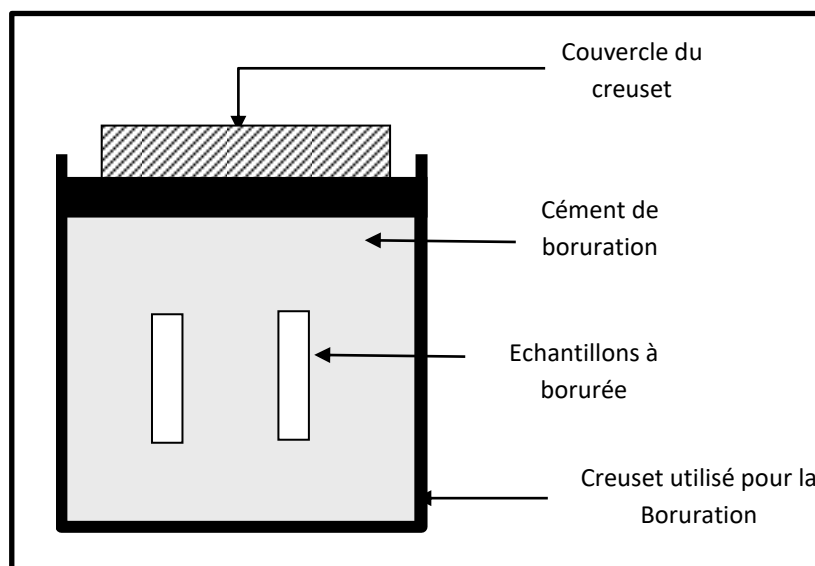


Figure 3.3 : Disposition des échantillons dans le ciment à l'intérieur du creuset avant introduction dans le four.

Cette disposition est adoptée pour s'assurer que la couche de boruration serait la même à travers toute la surface des échantillons traités.

Après boruration, les échantillons sont laissés se refroidir à l'air calme, tout en conservant la caisse fermée. Après refroidissement les échantillons sont tirés de la caisse et nettoyés (figure 3.4). Il faut signaler que le nettoyage des échantillons n'a présenté aucune difficulté.

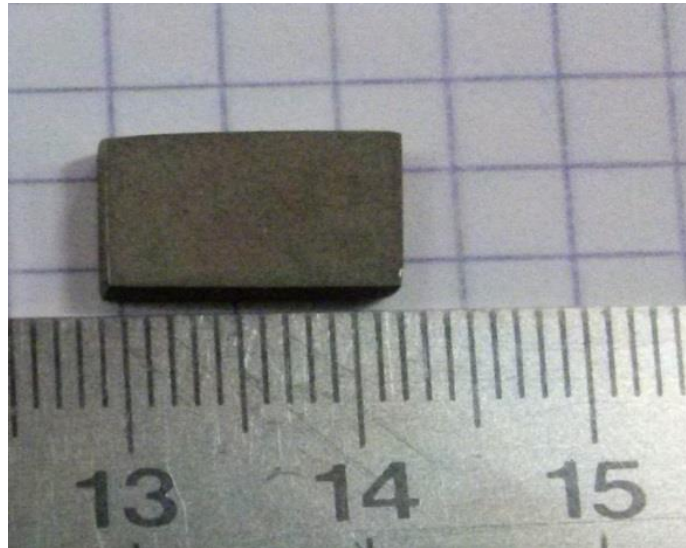


Figure 3.4 : Photo d'échantillon (acier 316L) après la boruration.

3.2.3 Analyse des phases par diffraction des rayons X

L'opération de l'analyse de diffraction des rayons X a été réalisée dans le laboratoire de physique de la faculté de technologie à l'université de LAGHOUAT; par un diffractomètre de marque PHILIPS (X'PERT), dont les caractéristiques sont les suivantes: tension d'accélération des électrons 40 KV, intensité 50 mA et une longueur d'onde $k\alpha_{Cu} \lambda = 1.54 \text{ \AA}$. Ce diffractomètre est composé d'une source de rayons X, d'un porte échantillon et d'un détecteur de rayons X qui enregistre l'intensité lumineuse diffractée en fonction de l'angle de diffraction. L'acquisition des données est stockée sur un fichier dans un ordinateur grâce à un logiciel spécial. Ces données seront par la suite exploitées et dépouillées en utilisant la banque des informations des structures des différentes phases. L'ensemble de diffractogrammes enregistrés suite à la diffraction, sur tous les échantillons, est réalisé en sein du laboratoire de diffraction des rayons X par le diffractomètre θ - 2θ , ce dernier est assisté par ordinateur, avec un pas de rotation du porte objet de 0.02° et un temps de

pose d'une seconde et dont la fourchette de balayage est effectuée sur une plage 2θ allant de 20° jusqu'à 130° .



Figure 3.5 : diffractomètre de rayons X.

3.3 Essais de corrosion

Les essais d'oxydation ont été réalisés dans un milieu oxydant constitué d'une solution électrolytique, une balance et d'une cellule électrochimique.

Pour des raisons de comparaison, pour chaque essai de corrosion, nous avons placé dans les solutions électrolytique un échantillon borurée et un autre non borurée.

3.3.1 La mesure gravimétrique

Les mesures de perte de masse donnent une estimation directe de la vitesse de corrosion de l'acier immergé dans la solution électrolytique en présence d'agents agressifs.

La vitesse de corrosion est déterminée après $24h$ d'immersion à température ambiante. Elle est calculée par la formule suivante :

$$V = \Delta M / S \cdot t \quad (mg/h \cdot cm^2) \quad Eq(1)$$

$$\Delta M = M_1 - M_2$$

ΔM : représente la différence entre la masse initiale M_1 et la masse finale M_2 après un temps t égal à $24h$.

S : est la surface du métal exposée à la solution d'étude.

Cette valeur de la vitesse de corrosion est la moyenne de trois essais effectués dans les mêmes conditions pour chaque concentration.

✓ Milieux d'étude

Les essais de perte de masse ont été effectués dans quatre milieux différents en adéquation avec la littérature :

Milieu 1 : Eau distillée + NaCl à 3%

Milieu 2 : HCl 1N

Milieu 3 : H₂SO₄ 1N

Milieu 4 : H₃PO₄ 1N

La solution de 3% NaCl par exemple est préparée par la dissolution de 30g de NaCl en poudre cristallisé dans un litre d'eau distillée, puis agitée par un barreau aimanté afin d'avoir une solution homogène.

✓ Matériel nécessaire

Les essais de perte de masse sont d'une mise en œuvre simple, l'appareillage nécessaire pour effectuer ces mesures de perte de masse comporte une balance analytique précise à trois décimales, on utilise 08 béchers de 250 ml (04 pour les échantillons non borurée, et 04 pour les échantillons borurée).

Le taux de corrosion (ou vitesse de corrosion) est calculé par l'équation (1).

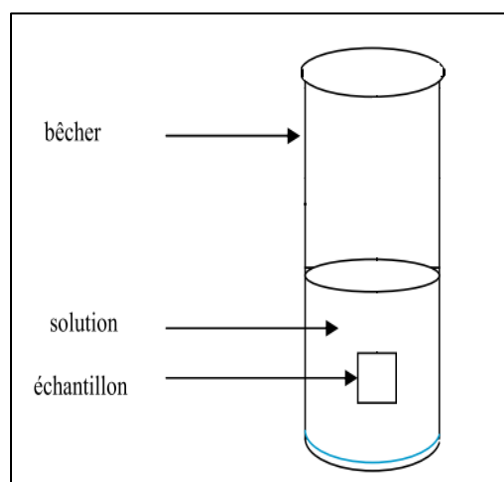


Figure 3.6 : Dispositif expérimentale de la masse perdue

3.3.2 Essais électrochimiques

3.3.2.1 Dispositif

L'étude des processus électrochimiques nécessite un appareillage capable de contrôler et mesurer les potentiels et/ou les courants électriques sur une interface électrochimique.

L'étude électrochimique a été réalisée à l'aide d'une chaîne électrochimique qui comprend :

- Un potentiostat/galvanostat PG201.
- Une unité de traitement informatique comprenant un micro-ordinateur PC doté d'un logiciel « Volta Master 4 » permettant de calculer les paramètres électrochimiques.
- Une cellule d'électrolyse en verre pyrex à trois électrodes thermostatées et à double paroi. De contenance 500 ml de forme cylindrique.
- Une électrode de travail (ET) (acier 316L), sous forme rectangulaire.
- une contre électrode en Platine (CE), assure le passage du courant.
- une électrode de référence au calomel saturée (ECS).



Figure 3.7 : Cellule électrochimique utilisée



Figure 3.8 : Potentiostat/ galvanostat modèle PGP 201



Figure 3.9 : Schéma représentatif de la chaîne électrochimique de mesure.

3.3.2.2 Principe de fonctionnement de potentiostat/galvanostat PG201

Le Principe de fonctionnement du potentiostat est de maintenir une différence de potentiel imposée fixe entre l'électrode de travail et l'électrode de référence en appliquant un courant variable entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire (Figure 3.9).

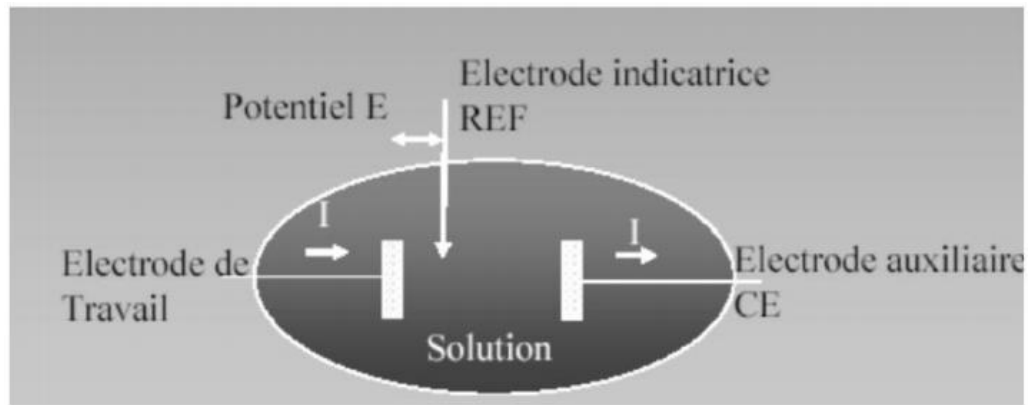


Figure 3.10: Représentation schématique d'une cellule à trois électrodes

Au début de l'expérience, le métal constitue la cathode de la cellule. Le potentiel qui lui est appliqué devient de plus en plus positif si bien qu'à partir d'un certain potentiel, le métal constitue l'anode de la cellule. La vitesse de balayage choisie est de 1 mV/mn.

3.3.2.3 Elaboration de l'électrode de travail

Suite au protocole de traitements thermique réalisé sur différents échantillons, préparé au sien de laboratoire mécanique tout (échantillon borurée ou non borurée) a été par la suite soudé à un fil conducteur puis enrobé dans une résine thermo- durcissable (Figure 3.11). L'enrobage est réalisé dans un moule en plastique. Ce moule est exposé à l'air ambiant pendant 24 heures pour permettre à la résine de se solidifier.

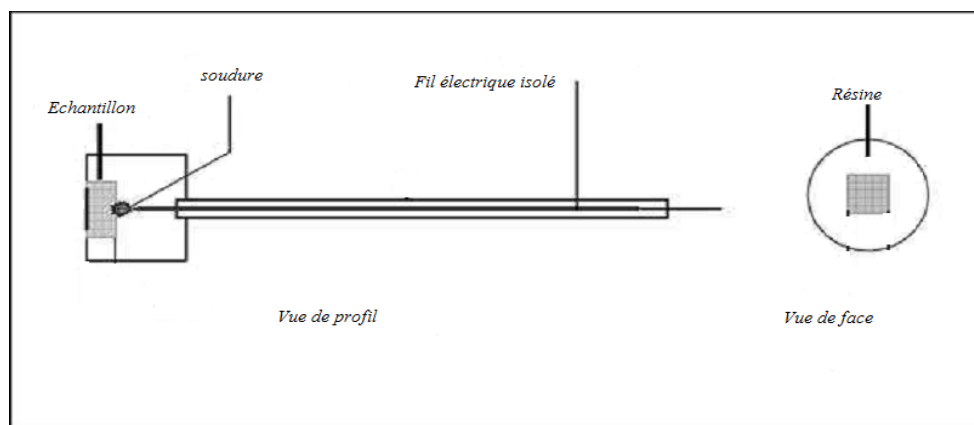


Figure 3.11 : Schéma représentatif d'une électrode de travail utilisée dans les essais électrochimiques.



Figure 3.12 : électrode de travail

3.3.2.3 Protocole des mesures électrochimiques

✓ Les courbes de polarisation

L'utilisation d'un potentiostat permet de faire varier le potentiel de l'électrode de travail par rapport à une électrode de référence au calomel saturé.

L'intensité du courant mesurée est celle qui circule entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire. Les mesures s'effectuent lorsque le potentiel libre est stable.

Les courbes de polarisation sont tracées dans un domaine de potentiel de (-600 mV/ ECS à 1800 mV/ ECS) à une vitesse de balayage de 1 mV/s.

Les courbes sont enregistrées au moyen d'un ordinateur couplé avec le potentiostat à l'aide d'un logiciel Voltmaster 4.

3.3.2.4 Mesure de la vitesse de corrosion

✓ La méthode de Tafel

Il s'agit en fait d'une méthode d'extrapolation basée sur l'équation $I = f(E)$ de Butler-Volmer. Par conséquent, les hypothèses nécessaires à l'établissement de cette équation sont à l'origine des limites liées à l'exploitation de cette technique. Si on représente la courbe de polarisation obtenue en coordonnées log (densité de courant) $\log(i) = f(E)$ (figure 2.1), l'intersection des droites anodique et cathodique,

extrapolées au potentiel de corrosion, donne la densité de courant de corrosion i_{corr} ($A.cm^{-2}$).

A partir de la loi de Faraday, il est alors possible de définir une relation permettant de calculer la vitesse de corrosion :

$$V = \frac{i_{corr} t M}{n F \rho}$$

V : Vitesse de corrosion

i_{corr} : Densité de courant de corrosion, en $A.m^{-2}$

t : Temps d'immersion en s

M : Masse molaire, en $g.mol^{-1}$

n : Nombre d'électrons.

F : Constante de Faraday = $96485 C.mol^{-1}$

ρ : Masse volumique, en $g.cm^{-3}$

Cette méthode peut être aisément mise en œuvre en laboratoire (par l'utilisation d'un potentiostat), mais elle présente un certain nombre de limitations :

- les écarts de potentiel imposés à l'électrode doivent être relativement importants (généralement plus de 100 mV) ; il est donc probable qu'une modification appréciable de l'état de surface du métal et donc de i_{corr} se produise pendant le tracé de ces courbes.
- les courbes $E = f(\log i)$ doivent être linéaires sur au moins une décade en courant, ce qui ne peut pas toujours être vérifié à cause de la présence de dégagement gazeux ou d'un processus de polarisation par diffusion.

✓ Les précautions à prendre

En vue d'obtenir une reproductibilité acceptable des résultats, certaines précautions doivent être prises pour les essais électrochimiques:

- les dimensions des échantillons doivent être précises et la surface doit être définie et reproductible.
- La solution doit posséder une composition déterminée invariable au cours de l'essai.

L'utilisation d'une cellule à grande capacité s'impose afin de diluer les produits de réaction qui peuvent passer en solution.

- La température doit être maintenue constante.
- L'électrode de référence doit être le plus proche possible de la surface de l'échantillon afin de réduire au maximum l'effet de la résistance de l'électrolyte.

3.3.3 Observation métallographique par Microscope électronique à balayage

Le microscope électronique à balayage de type TESCAN Easy Probe (de grande résolution), piloté par un micro-ordinateur a été utilisé pour obtenir des images sur des sections droites des échantillons borurées. (Figure 3.13)

Le VEGA3 SBU EasyProbe est un microscope électronique à balayage (SEM) totalement intégré avec une énergie sélectionnée rayons X à dispersion microanalyseur (EDX). La quantité supérieure de l'imagerie, le haut niveau d'automatisation, l'utilisation facile et rapide sont parmi les caractéristiques de l'instrument. Un système d'aspiration à pression variable permet d'étudier des échantillons non-conducteurs dans leur état naturel non revêtu.

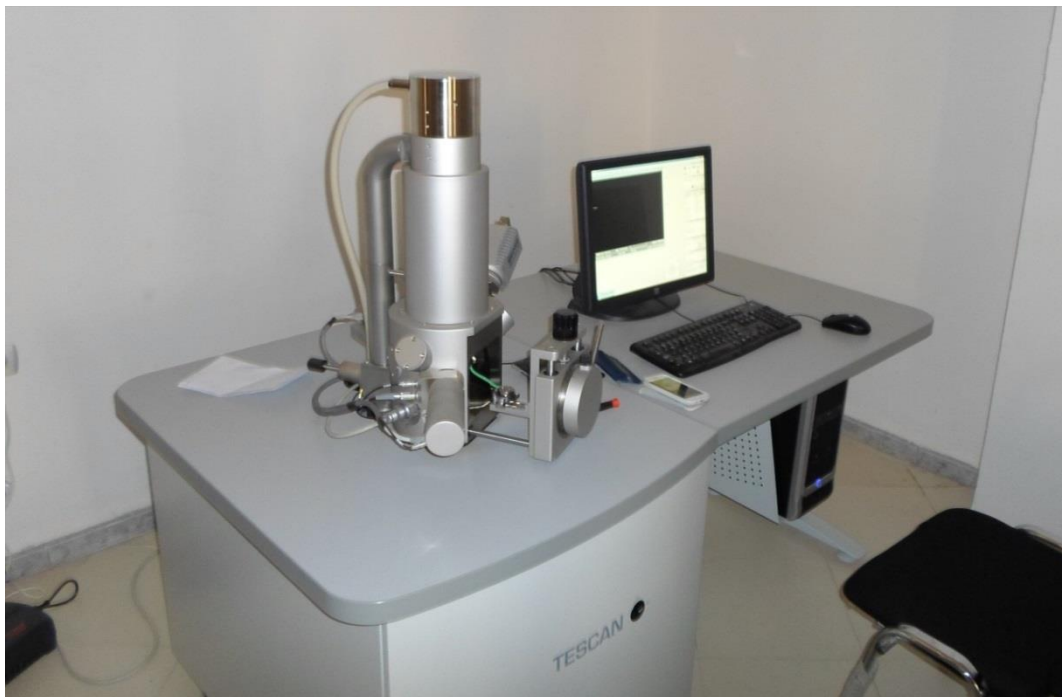


Figure 3.13 : Microscope électronique à balayage



Chapitre 4

Résultats et discussion

Pour que notre présentation soit organisée, nous avons jugé utile de la faire en deux parties distinctes :

- ❖ Une première partie relative à la caractérisation des couches de borures obtenues en surface de l'acier 316L. Dans cette partie, nous allons parler de la morphologie des couches borurées formées sur l'acier 316L, l'épaisseur obtenue en fonction des conditions de traitement et enfin identifier la nature des phases de borures formés en surface. Des mesures de microdureté ont été effectuées pour évaluer les couches de borures formés.
- ❖ Une deuxième partie réservée exclusivement aux essais de corrosion effectués sur les différents échantillons. Les deux méthodes utilisées (essais de perte de masse et essais électrochimiques) seront discutées et comparées avec d'autres travaux de recherche.

4.1 Caractérisation des échantillons après traitement de boruration

4.1.1 Identification des phases par Diffraction des rayons X

Tout au début, nous avons commencé par contrôler les couches de borures formées sur les différents échantillons en acier inoxydable 316L après un traitement de boruration de 4 heures à une température de 900 °C.

Pour l'identification des phases de borures formés sur la surface de l'acier inoxydable 316L après le traitement de boruration, nous avons indexé les diffractogrammes sur la base de informations des fiches ASTM relatives aux différentes phases susceptibles de se former après la diffusion du bore.

La figure 4.1 montre le spectre des pics de diffraction des phases de borures détectées sur la surface des échantillons de l'acier 316L borurés à une température de 900° et une durée de maintien de 4 heures.

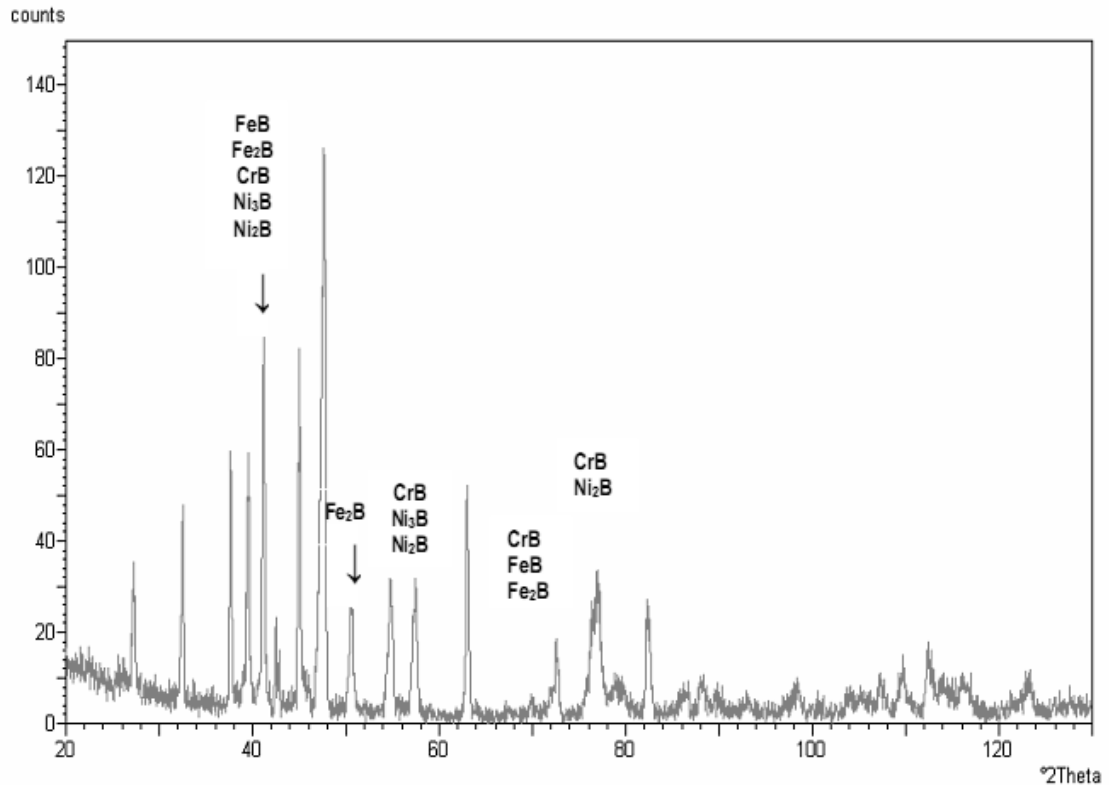


Figure 4.1 : Diffractogramme des rayons X obtenu sur un échantillon en acier inoxydable 316L après un traitement de Boruration (Conditions de traitement : Boruration : 900 °C pendant 4 heures).

En se basant sur les diffractogrammes obtenues et sur les informations des fiches ASTM utilisées pour l'identification des phases susceptibles de se former (Tableau 4.1), et qui ont été tirées de la base de données associée au logiciel de gestion du diffractomètre, nous pouvons avancer les remarques suivantes :

- La couche borurée formée en surface de l'acier inoxydable 316L est constituée de plusieurs borures de Fer, de Chrome et de Nickel. En effet, en plus des deux borures de Fer FeB et Fe₂B, des pics représentatifs des borures de Chrome tel que CrB et des pics représentatifs des borures de Nickel tels que Ni₃B et Ni₂B sont présents dans le diffractogramme (Figure 4.1).
- En plus des borures simples suscités, des borures complexes de type (Fe,M)B et (Fe,M)₂B où M peut être Cr et/ou Ni sont formés à la surface de l'acier inoxydable 316L.

Tableau 4.1 : Fiches ASTM utilisées pour l'identification des borures formées à la surface de l'acier 316L après un traitement de boruration.

	Fiche ASTM	
	Borure de Fer	FeB
Fe ₂ B		75-1062
Borure de Chrome	CrB	38-1399
	Cr ₂ B	75-1159
Borure de Nickel	NiB	82-1697
	Ni ₂ B	82-1699
	Ni ₃ B	74-1207

Selon la littérature [1-3], lorsque la teneur en chrome et au nickel dans les aciers inoxydables ne dépassent pas un certain pourcentage, les phases FeB et Fe₂B dissolvent des quantités de chrome et de nickel dans les borures et conduisent à la formation de borures de type (Fe,M)₂B et (F,M)B où M peut être Cr et/ou Ni. Lorsque la teneur en chrome et au nickel dans les aciers inoxydables deviennent très importante, des borures de chrome et des borures de nickel sont formés en surface.

4.1.2 Nature et morphologie des couches borurées

Les couches de borures obtenues sur l'acier inoxydable 316L suite à un traitement de boruration de 4 heures à une température de 900 °C ont toutes des interfaces plus ou moins régulières entre le borure et le substrat et entre les borures eux-mêmes. La comparaison des résultats obtenus sur l'acier 316L avec ceux obtenus sur les aciers au carbone, où les couches résultantes ont une forme aciculaire [4], nous permet de dire que la morphologie régulière des interfaces des couches de borure dans l'acier 316L est justifiée par la forte teneur en éléments d'alliage dans le substrat qui tend à réagir avec le bore introduit en formant des composés différents en fonction des éléments présents, tels que CrB, Cr₂B et Ni₃B [5, 6].

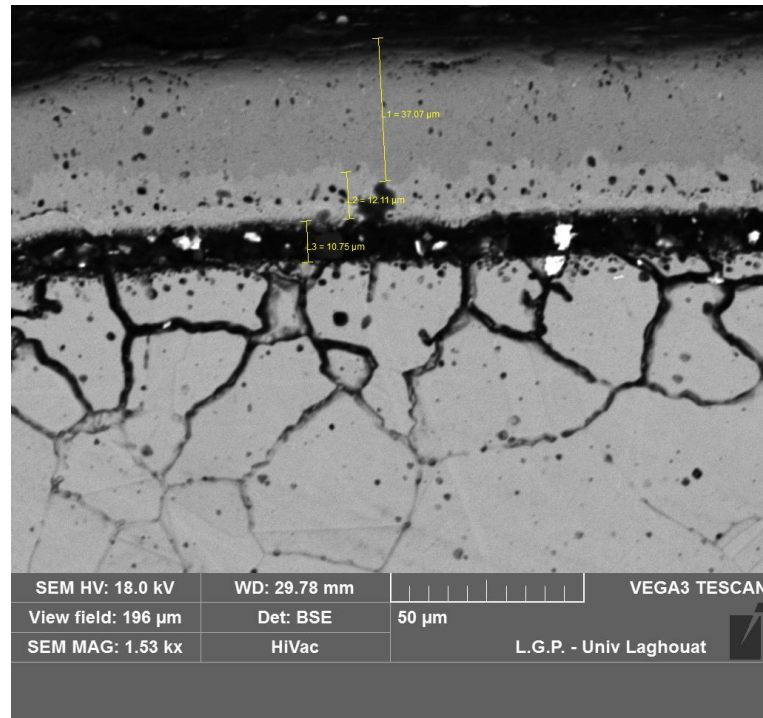


Figure 4.2 : Morphologie et épaisseurs des couches de borures obtenues sur l’acier 316L après un traitement de boruration de 4 heures à 900 °C.

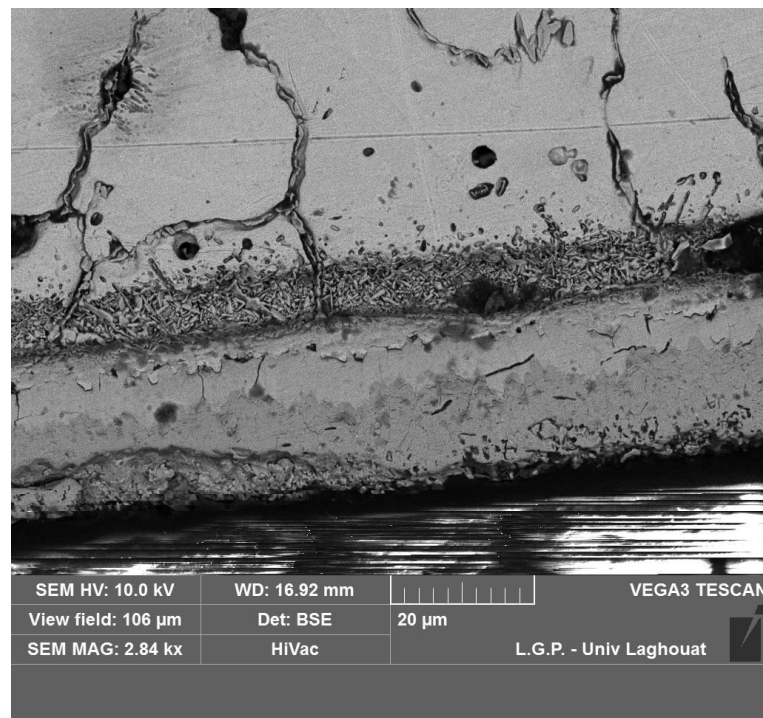


Figure 4.3 : Micrographie des couches de borures obtenues sur l’acier 316L après un traitement de boruration de 4 heures à 900 °C où la zone de diffusion est bien apparente avec sa structure spéciale.

L'examen métallographique de la section transversale de l'acier AISI 316L après boruration a révélé la présence d'un revêtement relativement épais constitué des deux borures FeB et Fe₂B. En effet, l'image par MEB montre un revêtement constitué de plusieurs zones :

- ❖ Une première couche grise légèrement foncée vers l'extérieur de l'échantillon correspondant au borure FeB. L'épaisseur moyenne de cette couche pour un traitement de boruration de 4 heures à 900 °C est d'environ 35 µm (Figure 4.2).
- ❖ Juste en dessous de la première couche se trouve une deuxième couche moins foncée qui correspond au borure Fe₂B. Pour les mêmes conditions de temps et de température, l'épaisseur de ce borure est d'environ 10 µm (Figure 4.2).
- ❖ Juste en dessous des deux borures existe une différence des couches de borures et du reste du substrat et qui correspond à la zone de diffusion (Figure 4.3).

En réalité les couches de borures FeB et Fe₂B ne sont pas constituées uniquement des deux borures FeB et Fe₂B, mais d'un ensemble très complexe de borures tels que : CrB, Cr₂B, MoB, Ni₂B et Ni₃B en fonction de la teneur en éléments d'alliage. En effet, il a été établi que le chrome et le molybdène se dissolvent dans le revêtement de borure par substitution et ont tendance à former des composés tels que CrB, Cr₂B et MoB avec le bore [7-10].

Le nickel a tendance à se concentrer au voisinage de la surface du revêtement de borure, et dans des cas limités, peut former des précipités tels que Ni₂B et Ni₃B [12 –14].

La présence de composés du bore tels que FeB, Fe₂B, CrB, Ni₂B et Ni₃B sur la surface de l'acier AISI 316 L boruré à 900 °C pendant 4 heures ont été mis en évidence par diffraction de rayons X (Figure 4.1).

Le non indexation des pics représentatifs des borures de molybdène sur la Figure 4.1 est due à l'absence des fiches de ces borures de notre base de données.

La forme des aiguilles intruses qui caractérise la zone de diffusion est expliquée par la présence de produits de réactions plus fines juste en dessous des couches des borures.

Selon Mejía-Caballero [11], le développement de la zone de diffusion sous le revêtement de borure peut être expliqué par les considérations suivantes:

- ❖ Un taux de diffusion plus lent de l'espèce d'alliage qui participe au processus de boruration, qui semblait avoir concentré progressivement à la pointe de la zone de diffusion dans le substrat.
- ❖ La précipitation massive de borures de fer sans coalescence et la présence de produits et composés riches en Cr, Ni et Mo qui poussent le long des joints de grains sur une orientation cristallographique préférée.

Dans le reste du travail, ce sont ces couches de borures formées en surface de l'acier inoxydable 316L qui vont faire l'objet des essais de corrosion afin d'évaluer leur résistance à la corrosion dans divers milieux corrosifs.

4.2 Mesures de microduretés

A cause de la faible épaisseur des couches borurées réalisées sur l'acier 316L et à cause de l'écaillage de la couche FeB dans certains cas (traitements de longue durée), il nous a été très difficile d'effectuer des mesures de microdureté sur tous les échantillons. Donc, à titre indicatif seulement nous avons effectué ces mesures dans trois zones seulement : la couche borurée, la zone de diffusion et le substrat.

Les valeurs de microdureté enregistrées sur les trois zones sont rassemblées dans le tableau 4.2.

Tableau 4.2 : Valeurs de microdureté enregistrées sur les trois zones de l'acier 316L boruré.

Zone	Microdureté
Zone borurée	1700 HV
Zone de transition	540 HV
Substrat	180 HV

Les valeurs de microdureté des borures formés sur les aciers au carbone sont de l'ordre de 2100 à 2200 HV pour le borure FeB et de 1700 à 1800 HV pour le borure Fe₂B. Les valeurs obtenues sur l'acier inoxydable 316L sont relativement plus faibles que celles obtenues sur les aciers au carbone. Cela, est justifié, à notre avis, par la présence d'importantes quantités d'éléments d'addition tels que le chrome et le nickel ce qui conduit à la formation de borures complexes tels que CrB, Ni₂B,.... en plus des borures

de fer. Selon la littérature [15], la microdureté enregistrée sur les borures formés sur les aciers contenant des teneurs en chrome dépassant les 13% est au voisinage de 1700-1800 HV.

La valeur de microdureté enregistrée dans la zone dite de transition est de l'ordre de 540HV et elle est intermédiaire entre la grande valeur enregistrée en surface (~ 1700 HV) et celle du substrat (~ 180 HV), ce qui représente un support assez dur pour la couche formée en surface.

4.3 Essais de corrosion

4.3.1 Observation micrographique

La figure 4.4 représente une micrographie en microscopie électronique à balayage (MEB) de la surface borurée après une exposition de 21 jours dans H_2SO_4 1N. Sur cette micrographie, nous pouvons constater que la corrosion s'est produite en premier lieu sur la couche borurée qui représente une protection qui empêche le contact entre le milieu corrosif et la surface de l'acier inoxydable 316 L. La présence de surfaces libres entre la couche borurée et la surface de l'acier inoxydable 316 L après corrosion, peut conduire à une corrosion de type caverneuse dans les surfaces libres.

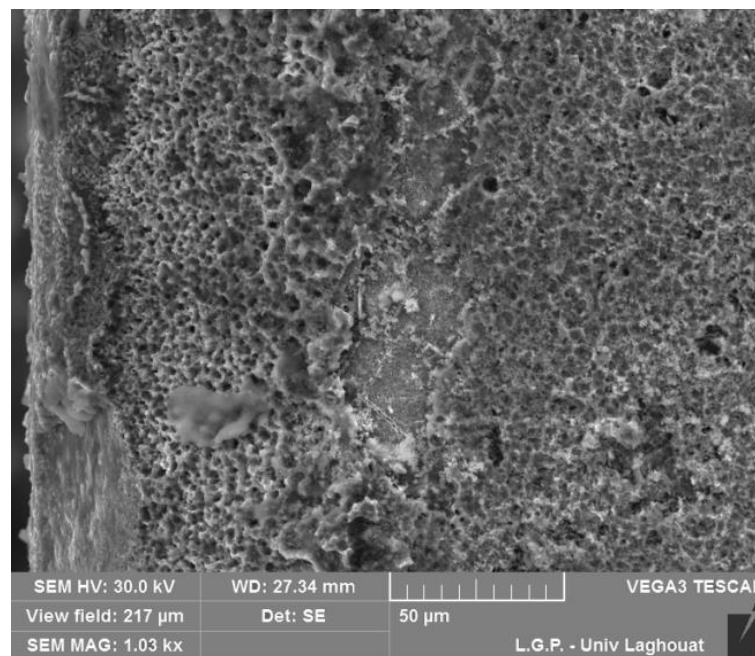


Figure 4.4 : Micrographie en MEB de la couche borurée formée sur l'acier 316L après immersion pendant 21 jours dans une solution H_2SO_4 1 N.

Les micrographies de la surface de l'acier inoxydable 316L après exposition dans H_2SO_4 1N (Figure 4.4), NaCl à 3% (Figure 4.5), HCl 1N (Figure 4.6) et H_3PO_4 1N

(Figure 4.7) pendant 21 jours montrent clairement que le traitement de boruration a permis, dans tous les cas, de former une couche plus ou moins homogène à travers la surface traitée.

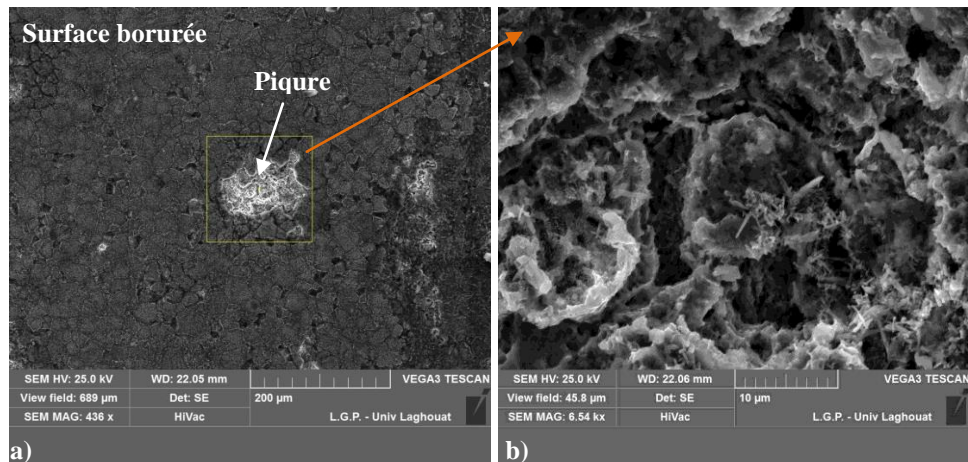


Figure 4.5 : Micrographie en MEB de la couche borurée formée sur l'acier 316L après immersion pendant 21 jours dans une solution NaCl à 3% (a); piqure (b).

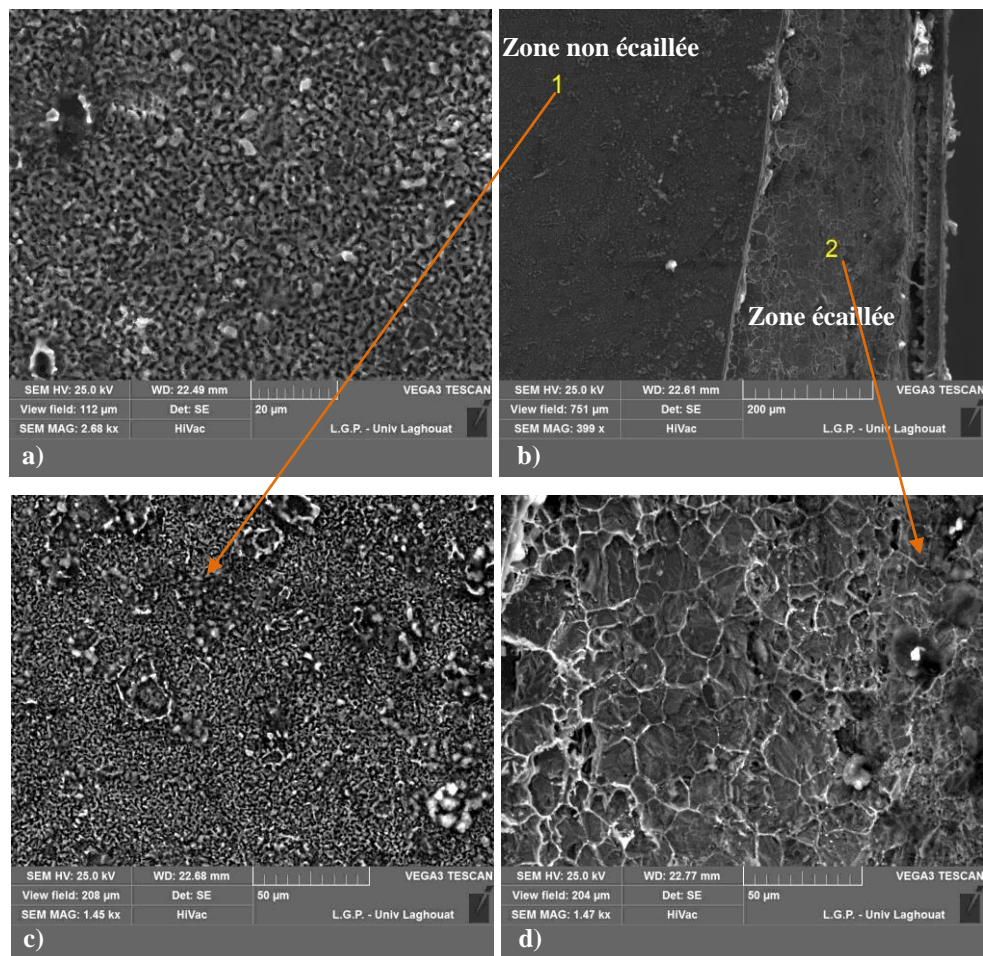


Figure 4.6 : Micrographie en MEB de la couche borurée formée sur l'acier 316L après immersion pendant 21 jours dans une solution HCl 1N : (a) une zone loin du bord ; (b) une zone proche du bord ; (c) zone non écaillée ; (d) zone écaillée.

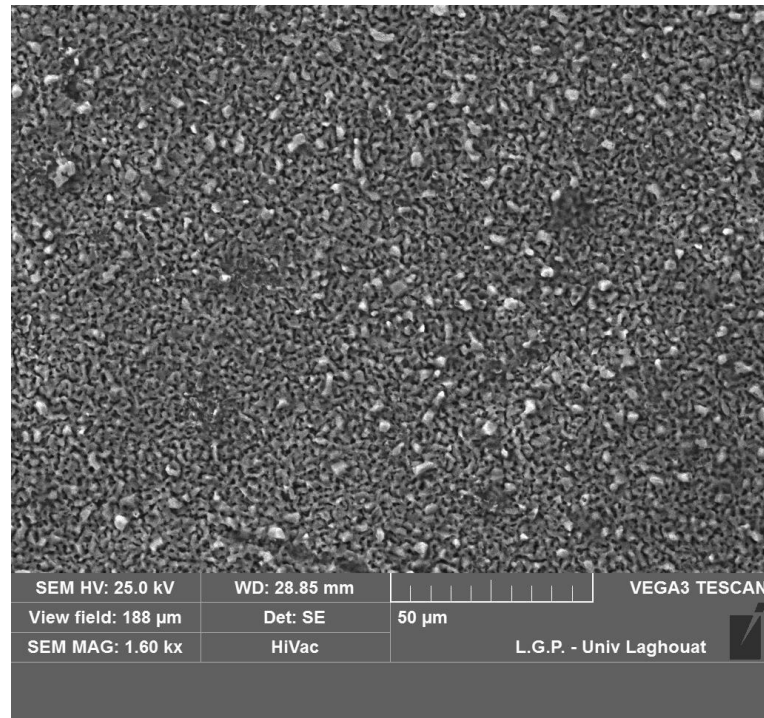


Figure 4.7 : Micrographie en MEB de la couche borurée formée sur l'acier 316L après immersion pendant 21 jours dans une solution H_3PO_4 1N.

Pour les éprouvettes exposées à la solution contenant 3% NaCl, nous avons constaté la présence de piqures sur la surface borurée. L'agrandissement de la piqure (Figure 4.5.b), nous a révélé l'existence de produits de corrosion à l'intérieur de cette piqure.

Pour les éprouvettes exposées à l'acide chlorhydrique 1N (HCl 1N), nous avons remarqué la présence d'une couche de borure, plus ou moins homogène, sur la surface de l'acier 316L vers l'intérieur de la surface un peu loin des bords (Figure 4.6.a). Lorsqu'on se rapproche des bords (Figure 4.6.b), on a constaté la présence de certains écaillages juste près du bord. L'analyse par microscopie électronique à balayage des zones 1 et 2 sur la figure 4.6.b, nous a permis de mettre en évidence que la zone non écaillée (1) est toujours protégée (Figure 4.6.c), alors que la zone ayant subi un écaillage a connu une corrosion bien apparente (Figure 4.6.d).

Selon une étude effectuée par Eugene Medvedovski [16], vu que l'amorçage de la corrosion dans les aciers revêtus se fait souvent au-dessous de la couche de revêtement après fissuration dans ce dernier, un revêtement à double couche est meilleur qu'un revêtement à simple couche et une forme aciculaire à dent de scie est encore meilleure.

La figure 4.8 illustre bien l'effet des revêtements appliqués (simple ou double) en surface sur le comportement des matériaux traités.

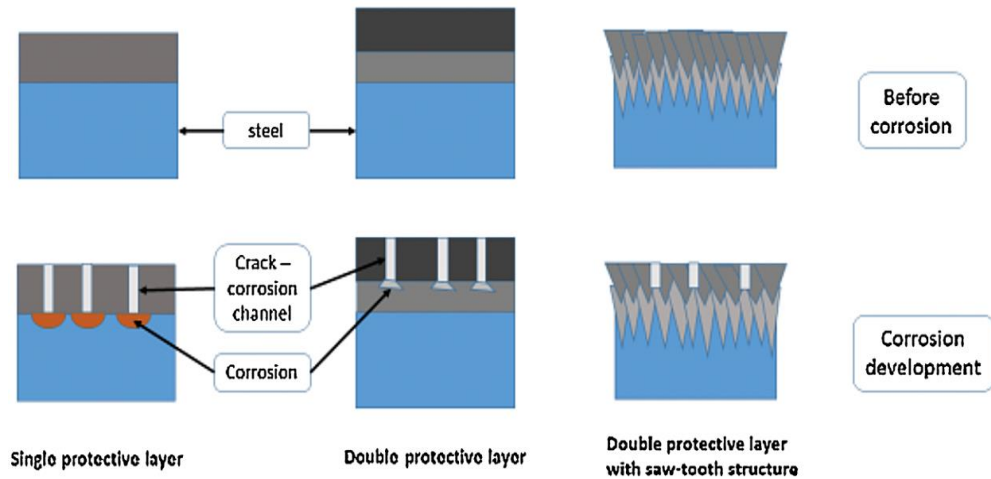


Figure 4.8 : Schéma représentatif de l’effet de revêtement contre la corrosion : (a) une seule couche de protection, (b) double couche protectrice, et (c) double couche de protection avec une structure en dents de scie [16].

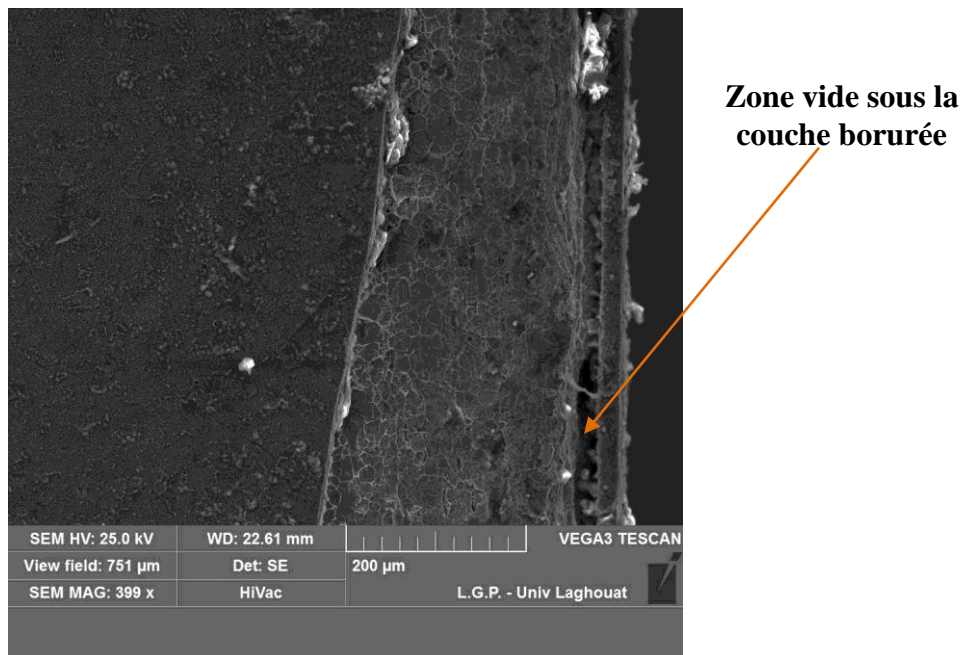


Figure 4.9 : Micrographie en MEB de la couche borurée formée sur l’acier 316L après immersion pendant 21 jours dans une solution HCl 1N montrant la présence d’une zone vide sous la couche borurée.

Selon la Figure 4.9, nous pouvons dire que le mécanisme d’amorçage de corrosion proposé par Eugene Medvedovski [16] convient parfaitement pour expliquer la manière avec laquelle la détérioration de l’acier inoxydable 316L s’est faite dans les milieux agressifs testés.

4.3.2 Résultat gravimétrique (perte de masse)

Pour évaluer la résistance à la corrosion dans les différents milieux agressifs choisis pour cette étude, nous avons mesuré l'évolution de la perte de masse en fonction de la durée de maintien dans le milieu corrosif. Les courbes de cette évolution ($\Delta m=f(t)$) nous permettent d'avoir une idée très claire sur le comportement de la couche borurée dans le milieu concerné.

Sur la base des courbes de l'évolution des pertes de masse en fonction du temps d'exposition dans les quatre milieux corrosifs étudiés dans ce travail, nous avons tracé des courbes de la vitesse de corrosion exprimées en (mg/h cm^2) pour pouvoir comparer les vitesses de corrosion dans les différents milieux.

Dans la partie suivante, nous allons exposer l'effet du traitement de boruration sur la perte de masse enregistrée sur les échantillons en fonction du milieu corrosif étudié.

4.3.2.1 Chlorure de sodium (NaCl) à 3%

La perte de masse et la vitesse de corrosion (mg/h cm^2) de l'acier inoxydable 316L avec et sans traitement de boruration dans une solution aqueuse de NaCl à 3% sont présentés dans les figures 4.10 et 4.11) après une immersion de 21 jours.

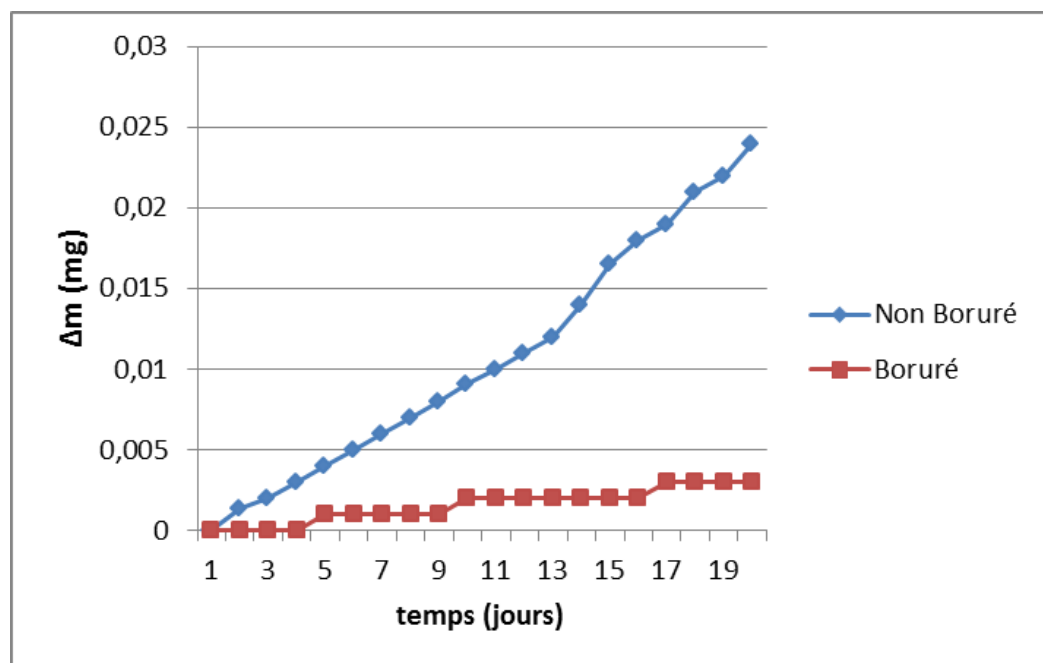


Figure 4.10 : Variation de la masse des échantillons d'acier 316L avec et sans boruration en fonction de temps dans milieu NaCl à 3%.

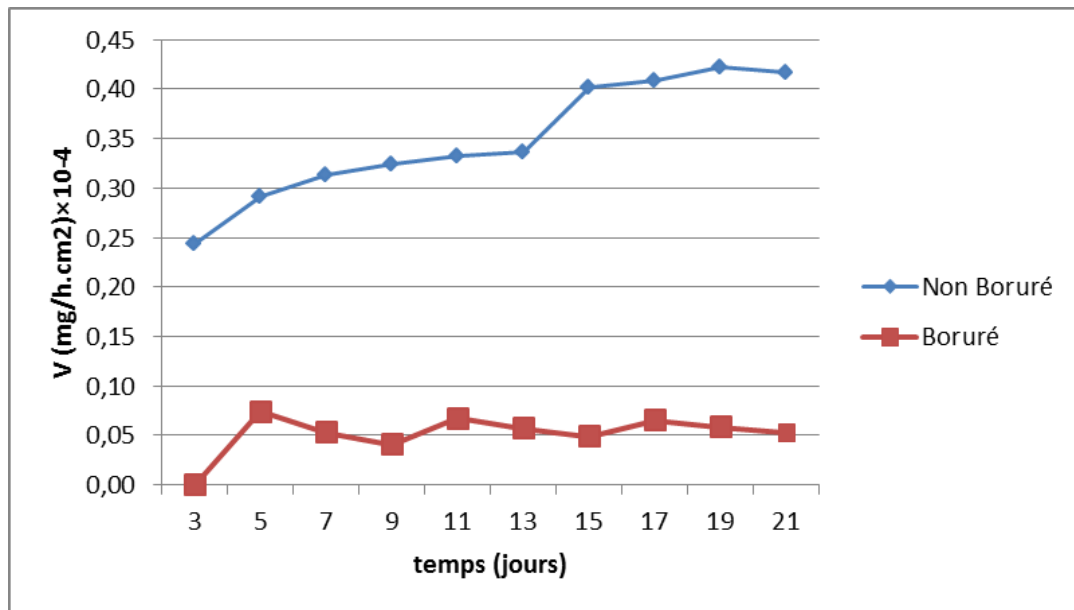


Figure 4.11 : Variation de la vitesse de corrosion des échantillons d'acier 316L avec et sans boruration en fonction de temps dans milieu NaCl à 3%.

La comparaison des courbes de perte de masse sur les éprouvettes borurées et celles non borurées en fonction du temps d'exposition dans la solution NaCl à 3% nous a permis d'avancer les remarques suivantes :

- La perte de masse de l'acier 316L non boruré augmente dès le premier jour d'exposition dans le milieu corrosif, alors que celle de l'acier 316L borurée représente une perte de masse quasi nulle pendant les quatre premiers jours.
- La croissance de la perte de masse des éprouvettes non borurées est pratiquement linéaire avec le temps, alors que celle des éprouvettes borurées se fait par paliers progressifs (Figure 4.10).
- Vers la fin de la durée totale d'exposition dans la solution NaCl 3%, le rapport des pertes de masse entre les éprouvettes borurées et celles non borurées est d'environ 8 fois en faveur des éprouvettes borurées.

Donc pour le milieu corrosif contenant NaCl à 3%, nous pouvons dire que pour les éprouvettes en acier inoxydable 316L non borurées, il est connu que l'attaque par des chlorures du film de passivation formé en surface de l'acier 316L est initiée par l'adsorption d'ions chlorures sur cette surface, ce qui conduit à la détérioration de ce film et au développement de corrosion par piqûres dans les zones détériorées. Donc, on peut dire que la corrosion par piqûres est due à la dissolution locale de cette partie de surface.

4.3.2.2 L'acide chlorhydrique (HCl) 1N

La perte de masse en fonction du temps d'exposition au milieu corrosif et la vitesse de corrosion (en mg/h.cm^2), sont présentées dans les figures 4.12 et 4.13.

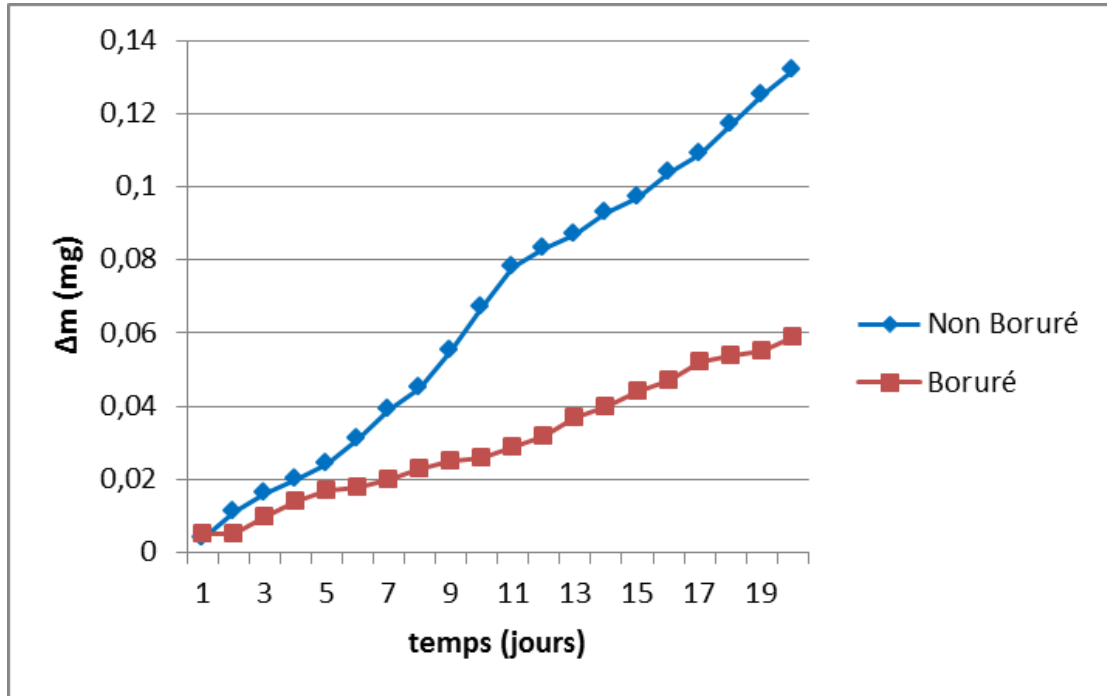


Figure 4.12 : Variation de la masse des échantillons d'acier 316L avec et sans boruration en fonction de temps dans milieu HCl.

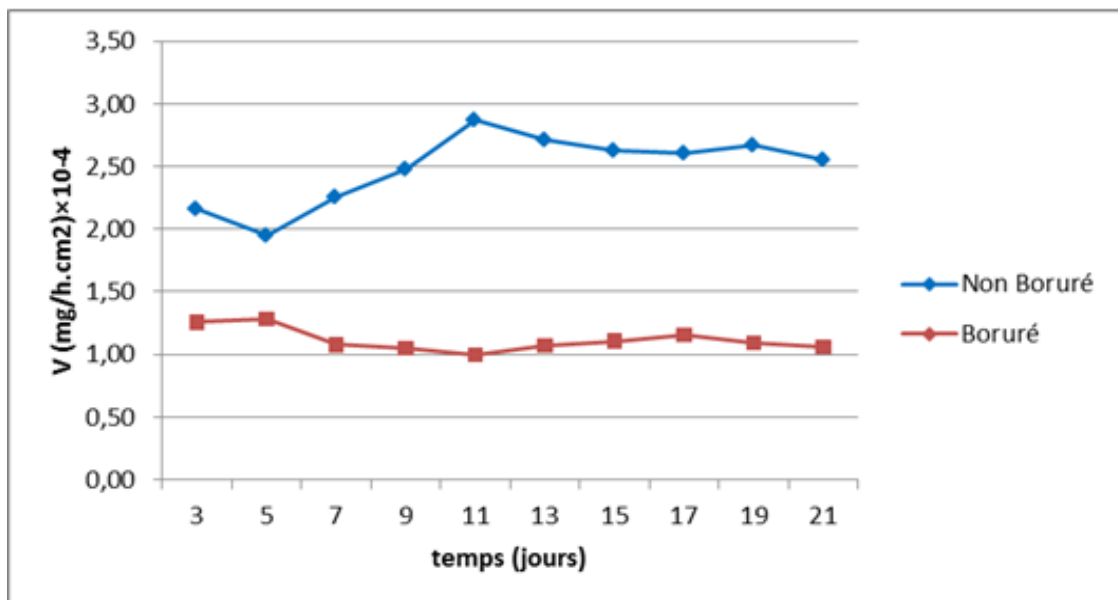


Figure 4.13 : Variation de la vitesse de corrosion des échantillons d'acier 316L avec et sans boruration en fonction de temps dans milieu HCl 1N.

La figure 4.13 représente la vitesse de corrosion de l'acier 316L boruré et celle de l'acier non boruré dans une solution de HCl 1N. Selon les courbes, il a été observé qu'un rapport de deux fois différencie la vitesse de corrosion de l'échantillon boruré par rapport à l'échantillon non boruré en faveur de l'échantillon boruré.

Comme dans le cas de la solution contenant NaCl à 3%, les ions Cl^- jouent le rôle de détérioration du film de protection formé à la surface de l'acier inoxydable 316L. La présence des ions chlorures a pour effet d'attaquer les points faibles de la couche protectrice favorisant l'adsorption irrégulière de l'oxygène et créant ainsi des cellules de corrosion sur le métal. Ainsi, la vitesse de corrosion de l'échantillon non boruré dans le milieu HCl 1N est relativement plus importante que celle de l'échantillon boruré.

La diminution considérable de la vitesse de corrosion dans l'échantillon boruré est assurée par la couche de borure formée à la surface de l'acier 316L.

4.3.2.3 L'acide sulfurique (H_2SO_4) 1N

La perte de masse en fonction de temps d'immersion pendant 21 jours et la vitesse de corrosion (en mg/h cm^2) dans l'acide sulfurique, sont présentés dans les figures 4.14 et 4.15.

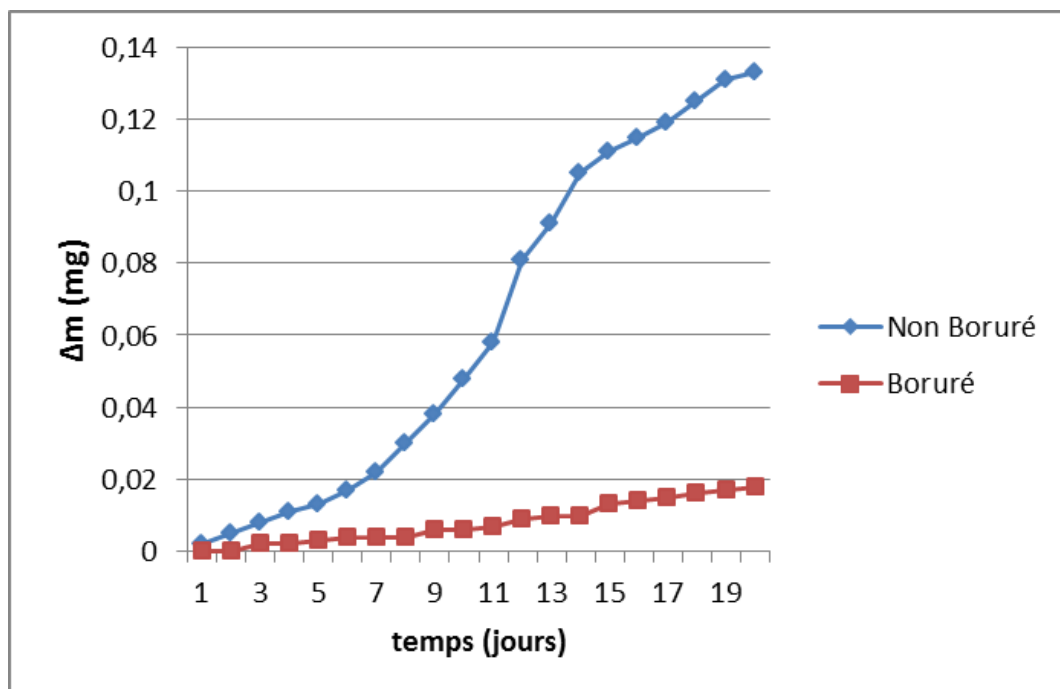


Figure 4.14 : Variation de la masse des échantillons d'acier 316L avec et sans boruration en fonction de temps dans milieu H_2SO_4 1N

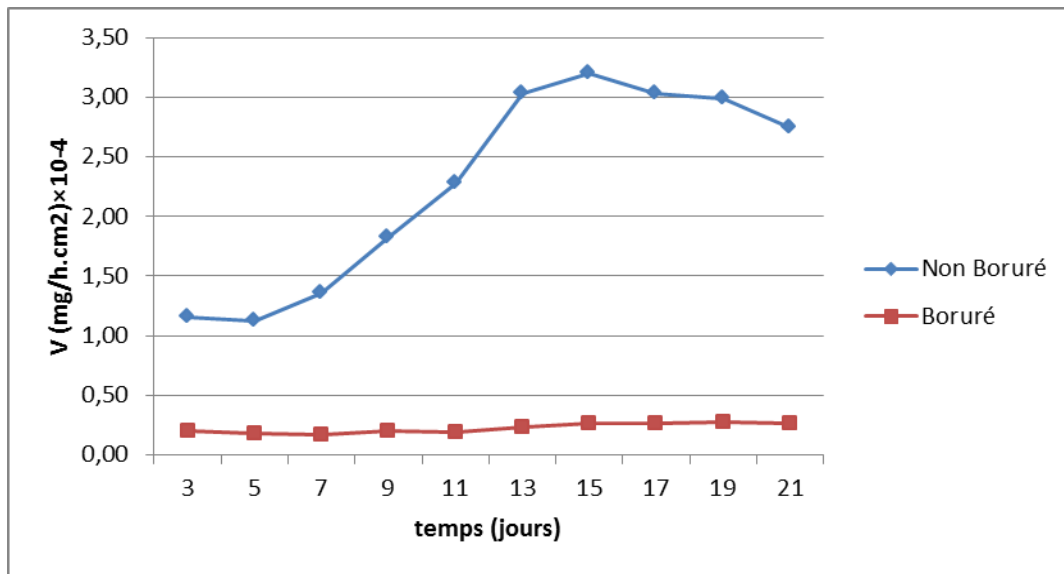


Figure 4.15 : Variation de la vitesse de corrosion des échantillons d'acier 316L avec et sans boruration en fonction de temps dans milieu H_2SO_4 1N

La figure 4.15 représente la vitesse de corrosion de l'acier 316L boruré et non boruré dans une solution de H_2SO_4 1N. La comparaison entre la vitesse de corrosion de l'échantillon non boruré et celle de l'échantillon boruré montre que l'avantage est en faveur de l'échantillon boruré avec un rapport d'amélioration d'environ dix fois.

Vue toute ces observations de ce test d'immersion, on peut avancer l'explication :

Au début du test, l'échantillon d'acier boruré est naturellement protégé par le film formé en surface, ce dernier commence progressivement à s'affaiblir au cours du maintien dans le milieu corrosif. La corrosion commence dans les zones affaiblies et continue dans le reste de la surface lorsque la période d'exposition est prolongée. Ainsi, comme nous l'avons constaté, même vers à la fin du test (21^{ème} jour) la corrosion ne s'est pas arrêtée et elle est toujours active. L'explication probable de cette activité est que les conditions favorables à la corrosion subsistent toujours.

Pour l'échantillon borurée, la faible vitesse de corrosion est expliquée par la présence de la couche protectrice formée sur la surface de l'acier 316L. Les bonnes propriétés de la couche formée en surface sont le premier responsable de sa résistance à la corrosion durant tous les tests.

4.3.2.4 L'acide phosphorique H_3PO_4 1N

La perte de masse en fonction de temps et la vitesse de corrosion ($mg/h.cm^2$) des éprouvettes borurées et celles non borurées dans la solution H_3PO_4 1N, sont présentées dans les figures (4.16 et 4.17).

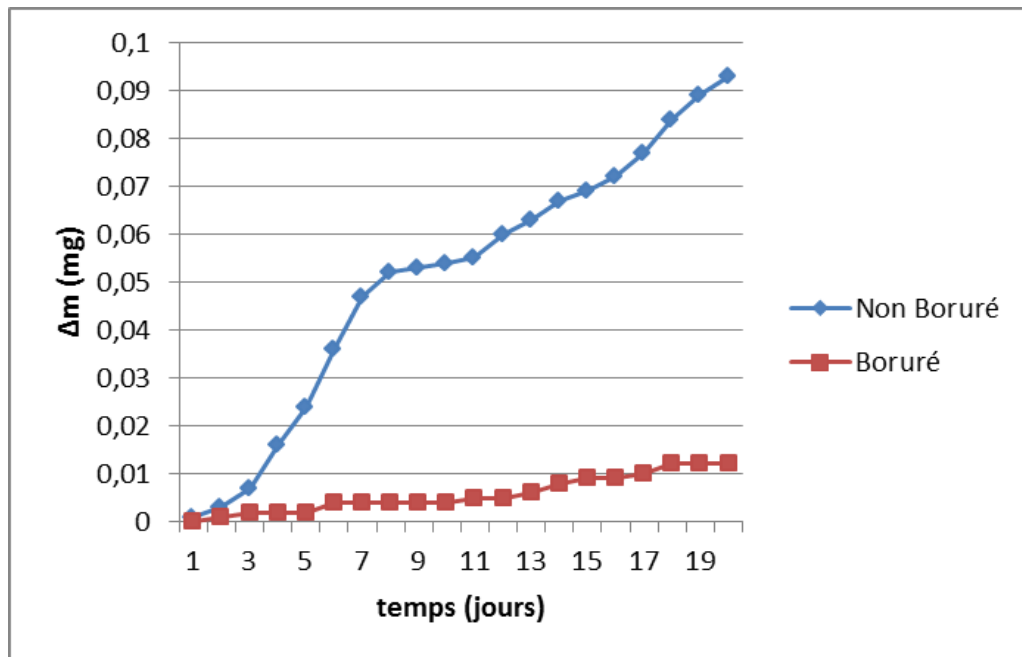


Figure 4.16 : Variation de la masse des échantillons d'acier 316L avec et sans boruration en fonction de temps dans milieu H_3PO_4 1N

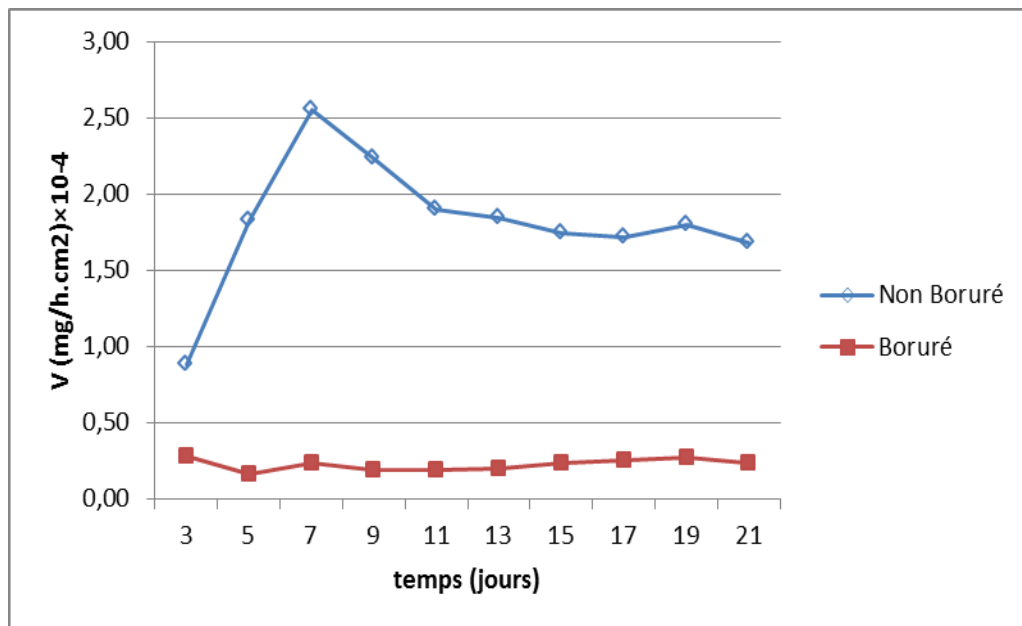


Figure 4.17 : Variation de la vitesse de corrosion des échantillons d'acier 316L avec et sans boruration en fonction de temps dans milieu H_3PO_4 1N.

Selon les Figures 4.16 et 4.17, on constate que la perte de masse est croissante et stable pour un rapport de 7 fois pour l'échantillon non boruré comparé avec l'échantillon boruré après 21 jour d'immersion.

D'après les résultats obtenus, nous pouvons faire les remarques suivantes :

Pour les échantillons non borurés, au 3^{ème} jour la vitesse de corrosion est de l'ordre de $3,7.10^{-5}$ mg/h cm², ensuite elle augmente jusqu'à $1,97.10^{-4}$ mg/h cm² au bout du 9^{ème} jour, puis elle diminue progressivement pour se stabiliser à une valeur inférieure au pic atteint au 9^{ème} jour.

Par contre, pour les échantillons borurés nous pouvons constater que la vitesse de corrosion est relativement constante et qu'elle est faible durant toute la période d'essai. Ceci indique que le film de protection formé en la surface de l'acier est stable.

La comparaison de la vitesse de corrosion dans les différents milieux agressifs testés indique que la perte de masse minimale est enregistrée dans le milieu contenant NaCl à 3%, alors que la perte de masse maximale est enregistrée dans le milieu HCl.

Pour avoir une idée plus générale sur l'effet du traitement de boruration sur le comportement de l'acier inoxydable 316L dans les quatre milieux étudiés, nous avons rassemblé tous les résultats dans le Tableau 4.3, où en plus de la vitesse de corrosion, nous avons essayé de donner le rapport d'amélioration de la boruration par rapport aux échantillons non traités dans une colonne.

Tableau 4.3 : Variation de vitesse de corrosion des échantillons 316L non borurée et borurée

Vitesse de corrosion (mg/h.cm ²)	Après 7 jours			Après 21 jours		
	316L non borurée	316L borurée	Rapport	316L non borurée	316L borurée	Rapport
NaCl	$0,26.10^{-4}$	$0,05.10^{-4}$	5	$0,42.10^{-4}$	$0,05.10^{-4}$	8
HCl	$1,79.10^{-4}$	$0,97.10^{-4}$	2	$2,49.10^{-4}$	$1,06.10^{-4}$	2
H ₂ SO ₄	$1,05.10^{-4}$	$0,17.10^{-4}$	6	$2,74.10^{-4}$	$0,24.10^{-4}$	11
H ₃ PO ₄	$1,95.10^{-4}$	$0,24.10^{-4}$	8	$1,66.10^{-4}$	$0,24.10^{-4}$	7

Sur la base des travaux d'autres chercheurs [17], nous avons divisé les valeurs des résultats obtenus en deux périodes : la première s'étend jusqu'au 7^{ème} jour et la deuxième s'arrête avec la fin des essais (c à d, après 21 jours).

Une première vue des résultats du tableau 4.3, nous permet de dire que la vitesse de corrosion enregistrée sur les échantillons borurés est dans tous les cas de loin inférieure à celle enregistrée sur les échantillons non borurés.

4.3.3 Résultats électrochimiques

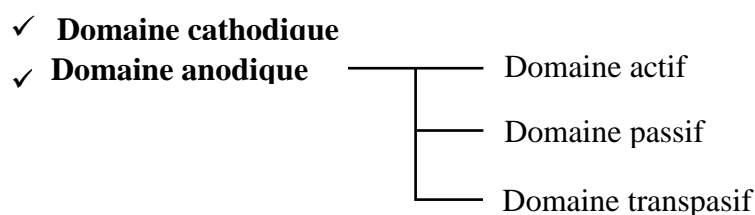
Dans cette partie de travail, pour les essais électrochimiques, nous nous sommes limités uniquement au H_2SO_4 0,5mol/L.

Le tracé des courbes potentiodynamiques nécessite le choix d'une vitesse de balayage en potentiel adéquate, c.-à-d. qui permet à la majorité des réactions électrochimiques de se produire, y compris les plus lentes, tout en minimisant la durée de l'essai afin d'éviter une modification trop importante de la surface du matériau, d'où la recherche d'un compromis entre l'intervalle de balayage et la vitesse avec laquelle le balayage est effectué. Dans cet objectif, nous avons réalisé des courbes potentiodynamiques cycliques dans les mêmes conditions.

Les courbes de polarisation sont obtenues après une durée d'immersion de 45 min dans le milieu d'essai. Le résultat obtenu est alors généralement représenté par la variation du courant en fonction du potentiel appliqué dans un repère linéaire ou semi-logarithmique, c'est-à-dire en traçant la courbe $I = f(E)$ ou $\log(I) = f(E)$. Pour comparer les différents systèmes, le courant est ramené à une densité de courant correspondant à une surface environ de 1cm^2 .

4.3.3.1 Courbe de polarisation

Les résultats obtenus, suite aux essais électrochimiques réalisés, sur les échantillons, sont présentés sous formes de courbes de polarisations de l'acier 316L avec et sans boruration en milieu H_2SO_4 (0,5mol/L). Selon les valeurs du potentiel de polarisation, les courbes de polarisations présentent des allures typiques. On constate que ces courbes sont formées de deux grands domaines (noté domaine principal) et trois domaines secondaires. Chaque domaine est la conséquence d'une étape de polarisation. Pour faciliter l'explication de ce qui se passe durant l'essai électrochimique, nous avons jugé utile de classer les différents domaines selon le schéma mentionné ci-dessous :



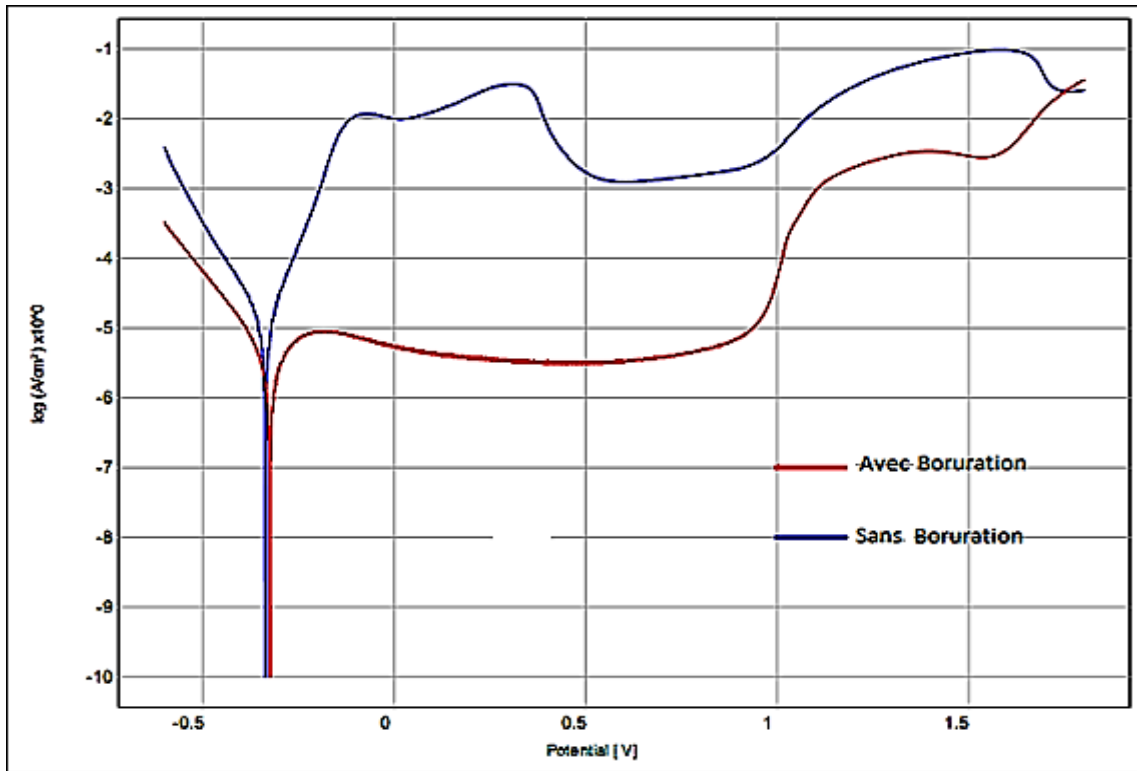
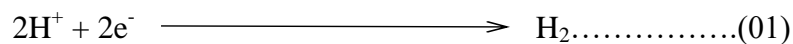


Figure 4.18 : Courbes comparatives de polarisation cyclique de l’acier 316L boruré et non boruré dans H₂SO₄ 0,5mol/L, avec une vitesse de balayage de 1mV/s.

A- Domaine cathodique :

Le domaine de la réaction cathodique, dont les valeurs sont comprises entre -600 mV/ECS et -325.6 mV/ECS pour l’échantillon borurée, et entre -600 mV/ECS et -338.2 mV/ECS pour l’échantillon non borurée, présente la branche cathodique, dont la réaction électrochimique est un processus rapide. La réaction de réduction se déroule au cours de la polarisation cathodique entre l’interface de l’acier et le milieu acide. Ce phénomène est attribué à la réaction des protons H provenant de l’électrolyte, dont la réaction est comme suit :



Domaine anodique :

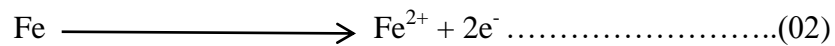
Le domaine anodique est compris entre -328.7 mV/ECS et 1800 mV/ECS pour l’échantillon non boruré et entre -338.2 mV/ECS à 1800 mV/ECS pour l’échantillon boruré. Selon ces valeurs, nous pouvons constater que le domaine anodique est légèrement plus important pour l’échantillon boruré.

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

- **Dans le domaine actif :** l'intervalle qui correspond au domaine actif pour l'échantillon boruré est compris entre -328.7 mV/ECS et -206 mV/ECS, et entre -338.2 et -72.3 mV/ECS pour l'échantillon non boruré.

- Une diminution des densités de courant et surtout les anodiques, ce qui implique une réduction de courant de corrosion, avec un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs plus nobles.

La réaction anodique qui correspond à ces intervalles est l'oxydation du l'acier 316L qui représente l'électrode de travail et qui est exprimée par la réaction :



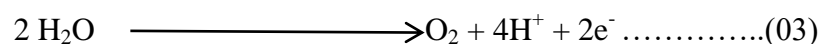
- **Dans le domaine passivation :** Cette réaction d'oxydation (2) permet de former un film passif sur la surface de l'échantillon. Ce film joue le rôle de protecteur contre la corrosion dans le domaine passivation.

Les domaines de passivation sont compris entre -206 et environ 1132 mV/ECS pour l'échantillon non boruré, et entre -73.3 et environ 1103 mV/ECS pour l'échantillon boruré.

- **Dans le domaine transpassif :** l'intervalle se trouve entre environ 1132 mV/ECS et 1800 mV/ECS pour l'échantillon non boruré et entre 1103 mV/ECS et environ 1800 mV/ECS pour l'échantillon boruré.

On remarque que l'acier inoxydable 316L boruré subit une dissolution rapide (pente accrue dans la partie négative du potentiel) due au premier contact avec la solution, puis l'alliage présente un comportement dû à la formation d'une couche de protection qui empêche la mise en solution des ions métalliques. Elle joue le rôle d'une barrière. Au-delà d'un potentiel proche de 0.95 V, il y a la rupture du film protectrice.

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 :



4.3.3.2 Droite de Tafel

Les figures 4.19 et 4.20 et ci-dessous présentes les valeurs du potentiel chimique en fonction de Log de courant électrique de l'ensemble des éprouvettes de l'acier 316L. Les allures des courbes de ces figures, peuvent être divisées en deux zones ; la première dont le potentiel chimique est comprise entre -600 mV/ECS et -325.6 mV/ECS pour l'échantillon non boruré et entre -600 mV/ECS et -338.2 mV/ECS pour l'échantillon boruré, c'est la zone cathodique, alors que la deuxième zone la valeur du potentiel chimique est (comprise entre les valeurs -325.6 mV/ECS et -130 mV/ECS pour l'échantillon boruré et entre -325.6 mV/ECS et -135 mV/ECS pour l'échantillon non boruré) zone anodique.

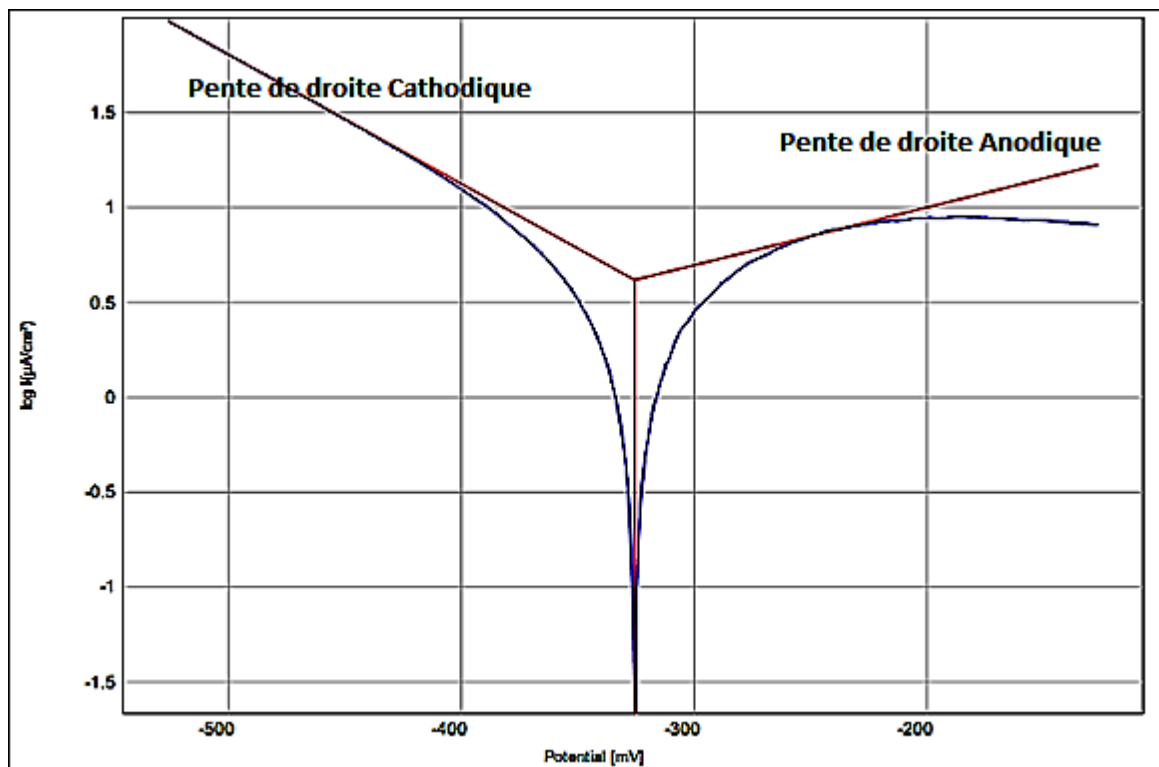


Figure 4.19 : Droite d Tafel de l'acier 316L sans boruration dans H_2SO_4 0,5 mol/L

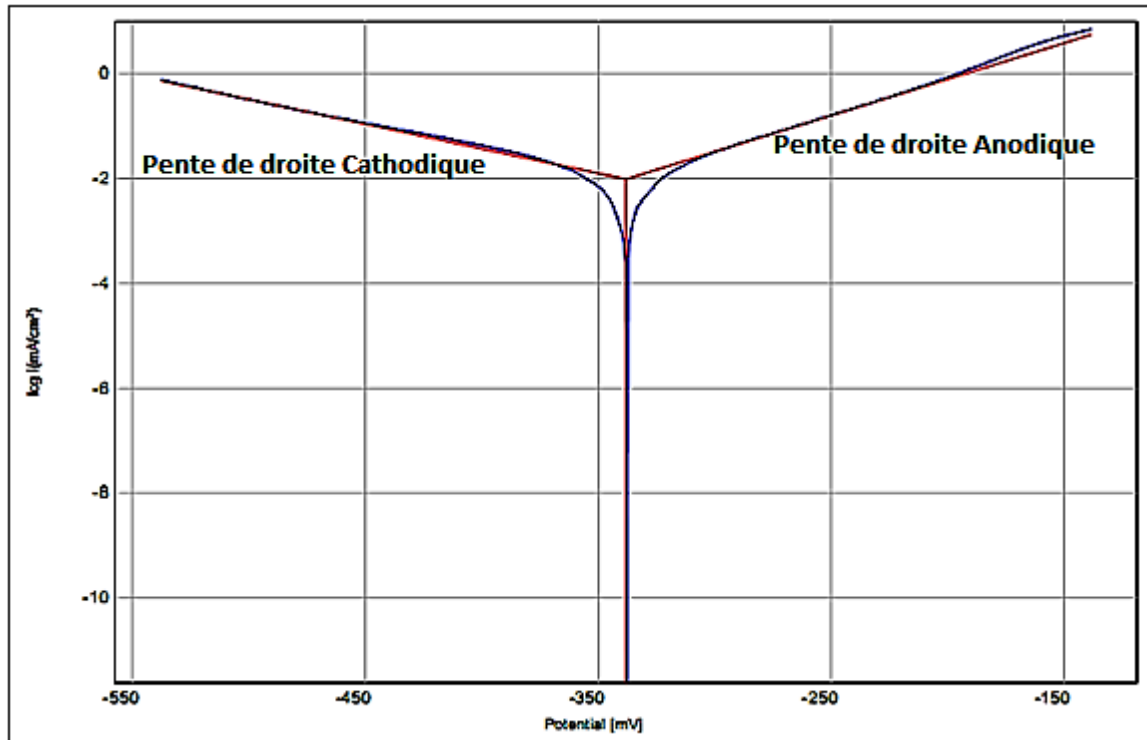


Figure 4.20 : Droite de Tafel de l'acier 316L Avec boruration dans H₂SO₄ 0,5mol/L.

Tableau 4.4 : Paramètres électrochimiques

Paramètres électrochimiques	Echantillon boruré	Echantillon non boruré
E (i=0)	-325.6 mV	-338.2 mV
i corrosion	4.1574 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	9.7 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$
Rp	9.12 kohm.cm ²	1.91 k Ω .cm ²
Beta a	328.7 mV	72.3 mV
Beta c	146.9 mV	-106.6 mV
Vitesse de corrosion	48.62 $\mu\text{m}/\text{an}$	113.2 $\mu\text{m}/\text{an}$

Le tableau 4.4 récapitule l'ensemble des résultats extraits des essais de polarisation et montre globalement de meilleures performances de l'acier 316L boruré par rapport au l'acier 316L non boruré dans ce milieu (H₂SO₄ 0,5mol/L).

A partir du Tableau 4-4, 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

Les essais de polarisation montrent clairement le comportement vis-à-vis de la corrosion nettement supérieur de l'acier 316L non boruré comparativement à l'acier 316L boruré (Figure 4.18).

RÉCAPITULATION

Dans cette partie, nous avons étudié l'influence d'un traitement de boruration sur le comportement électrochimique de l'acier inoxydable 316L.

Les observations microscopiques nous ont permis de délimiter la couche de boruration, et l'imagerie par MEB a bien montré l'existence de la porosité à la surface du matériau traité.

L'analyse par rayons X des échantillons traités nous a permis l'identification de FeB, Fe₂B, CrB, Ni₂B, Ni₃B formés à la surface.

Les résultats de la caractérisation électrochimique de l'acier 316L boruré ont montré que le potentiel de corrosion est noble, la résistance de polarisation est élevée, induisant une protection efficace. Par contre dans le cas de l'acier 316L non boruré, La résistance de polarisation diminue, le potentiel devenant moins noble.

Référence Bibliographique

- [1] G. Palombarini, M. Carbucicchio, “On the morphology of thermochemically produced Fe₂B/Fe interfaces”, *Journal of Materials Science Letters*, Vol. 3, 1984, pp. 791-794.
- [2] P. Goeuriot, F. Thevenot, J.H. Driver, “Surface treatment of steels: Borudif, a new boriding process”, *Thin Solid Films*, Vol. 78, 1981, pp 67-76.
- [3] M. Carbucicchio, G. Palombarini, “Effects of alloying elements on the growth of iron boride coatings”, *Journal of Materials Science Letters*, Vol. 6, 1987, pp. 1147-1149.
- [4] E. Hernández-Sánchez, Y. M. Domínguez-Galicia, C. Orozco-Álvarez, R. Carrera-Espinoza, H. Herrera-Hernández, and J. C. Velázquez, “A Study on the Effect of the Boron Potential on the Mechanical Properties of the Borided Layers Obtained by Boron Diffusion at the Surface of AISI 316L Steel”, *Advances in Materials Science and Engineering*, Vol. 2014 (2014), Article ID 249174, 9 pages.
- [5] G. Palombarini and M. Carbucicchio, “On the morphology of thermochemically produced Fe₂B/Fe interfaces,” *Journal of Materials Science Letters*, vol. 3, no. 9, 1984, pp. 791–794.
- [6] I. Campos-Silva, M. Ortiz-Domínguez, O. Bravo-Barcenas et al., “Formation and kinetics of FeB/Fe₂B layers and diffusion zone at the surface of AISI 316 borided steels,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 205, no. 2, 2010, pp. 403–412.
- [7] J. Rus, C. Luis De Leal, D. N. Tsipas, “Boronizing of 304 steel”, *Journal of Materials Science Letters*, Vol. 4, 1985, pp 558-560.
- [8] M. Carbucicchio, G. Palombarini, “Surface modifications for mechanical applications”, *Hyperfine Interactions*, Vol. 83, 1994, pp 91-110.
- [9] M. Carbucicchio, L. Bardani and G. Palombarini, “Mössbauer and metallographic analysis of borided surface layers on Armco iron”, *Journal of Materials Science*, Vol. 15, 1980, pp. 711-719.
- [10] P. Goeuriot, F. Thevenot, J.H. Driver, “Surface treatment of steels: Borudif, a new boriding process”, *Thin Solid Films*, Vol. 78, 1981, pp 67-76.
- [11] I. Mejía-Caballero, M. Palomar-Pardavé, J. Martínez Trinidad, M. Romero-Romo, R. Pérez Pasten-Borja, L. Lartundo-Rojas, C. López-García, I. Campos-Silva, “Corrosion behavior of AISI 316 L borided and non-borided steels immersed in a simulated body fluid solution”, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 280, 2015, pp. 384-395.
- [12] I. Campos-Silva, M. Ortiz-Domínguez, O. Bravo-Bárcenas, M.A. Doñu-Ruiz, D. Bravo-Bárcenas, C. Tapia-Quintero, M.Y. Jiménez-Reyes, “Formation and kinetics

- of FeB/Fe₂B layers and diffusion zone at the surface of AISI 316 borided steels”, *Surface and Coating Technology* 205 (2010) 403-412.
- [13] P.A. Dearnley, T. Bell, “Engineering the surface with boron based materials”, *Surface Engineering* 1, 1985, 203-217.
- [14] I.E. Campos-Silva, G.A. Rodríguez-Castro, “Boriding to improve the mechanical properties and corrosion resistance of steels”, in: E.J. Mittemeijer, M.A.J. Somers (Eds.), *Thermochemical surface engineering of steels*, Woodhead-Elsevier Publishing, United Kingdom 2015, pp. 651-697.
- [15] O. Ozdemir, M.A. Omar, M. Usta, S. Zeytin, C. Bindal, A.H. Ucisik, “An investigation on boriding kinetics of AISI 316 stainless steel”, *Vacuum*, Vol. 83, 2009, pp. 175-179.
- [16] E. Medvedovski “Formation of Corrosion-Resistant Boride Coatings”, *Advanced Engineering Materials* 2016, 18, No.1, pp. 11-33.
- [17] Y. Kayali, A. Büyüksai, I. Güne, and Y. Yalin, “Investigation of Corrosion Behaviors at Different Solutions of Boronized AISI 316L Stainless Steel”, *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2013, Vol. 49, No. 3, pp. 348–358.



Conclusion générale

CONCLUSION

Les aciers inoxydables sont largement utilisés dans l'industrie pétrolière, pour la production et le transport de pétrole brut ou de gaz, dans l'industrie chimique, dans l'industrie nucléaire, dans le domaine maritime, la médecine...

L'ensemble des travaux présentés dans ce mémoire s'articule autour de deux étapes consécutives :

➤ La première étape c'est le traitement de boruration de l'acier inoxydable 316L à une température de 900 °C pour une durée de 4 heures. Cette étape permis de monter que :

- La boruration de l'acier inoxydable 316L dans une poudre constituée de 5 % B_4C , 90 % SiC et 5 % $NaBF_4$ et a permis d'obtenir une couche de borures en surface des échantillons traités.
- L'épaisseur moyenne de la couche formée en surface de l'acier inoxydable 316L est de l'ordre de 45 μm .
- La diffraction des rayons X a montré que la couche de borures formés sur la surface de l'acier 316L contient des quantités importantes de Chrome et de Nickel.
- L'interface de la couche de borures formée et le substrat est presque linéaire, lorsqu'elle est comparée aux couches obtenues sur les aciers au carbone où la forme aciculaire dentelée est très bien apparente.
- Les couches de borures produits à l'aide de la technique de boruration confèrent aux pièces traitées une dureté élevée.

➤ La deuxième étape consiste l'évaluation du traitement de boruration sur la résistance à la corrosion de l'acier en milieu acide par des méthodes gravimétriques et électrochimiques stationnaire (courbe de polarisation potentiostatique). Les résultats obtenus montrent que :

- la perte de masse par unité de temps enregistré sur les échantillons borurés est inférieur à celui enregistré sur les échantillons non borurés.
- La comparaison de la vitesse de corrosion dans les différents milieux agressifs testés indique que la perte de masse minimale est enregistrée dans le milieu contenant NaCl à 3%, alors que la perte de masse maximale est enregistrée dans le milieu HCl.
- Les résultats de la caractérisation électrochimique de l'acier 316L boruré ont montré que le potentiel de corrosion est noble, la résistance de polarisation est élevée donc la protection est efficace.

On peut conclure que la boruration a permis d'améliorer les propriétés mécaniques et le comportement électrochimique de l'acier inoxydable 316L.

ملخص

في هذه الدراسة, اجرينا عملية تشبييع بالبور على الفولاذ المقاوم للصدأ 316L في وسط صلب متكون من 5% B_4C و 90% SiC و 5% $NaBF_4$ و قد أظهرت التحاليل تشكل طبقات من البوريد على سطح الفولاذ, البوريدات التي تشكلت هي بوريدات معقدة.

بعد تشبييع الفولاذ المقاوم للصدأ 316L بالبور, نضع العينات المعالجة و غير المعالجة في اوساط مأكسدة (HCl , $NaCl$, H_2SO_4 و H_3PO_4) لتقييم مقاومتها للصدأ.

من المعروف عن الفولاذ المقاوم للصدأ مقاومته للتآكل في العديد من الأوساط. ومع ذلك, فإن دراسة مقارنة بين العينات المشبعة بالبوريد و غير المشبعة للفولاذ المقاوم للصدأ, قد أظهرت أن العينات المشبعة لديها سلوك كهروكيميائي أفضل من غير المشبعة مما أدى إلى مجموعة واسعة من التخميل.

الكلمات المفتاحية : فولاذ المقاوم للصدأ 316L, التشبييع بالبور, المقاومة للصدأ, الصلابة, بوريد.

Résumé

Dans ce travail, nous avons effectué un traitement de boruration sur l'acier inoxydable 316L dans un milieu solide constitué de 90 % SiC , 5 % $NaBF_4$ et 5 % B_4C . La caractérisation des couches de borures formées en surface de l'acier traité a montré que la couche de borures formée en surface est constituée de borures complexes.

Après la réalisation de traitement de boruration sur l'acier inoxydable 316L, les échantillons borurés et les échantillons non borurés seront exposés à divers milieux agressifs ($NaCl$, HCl , H_2SO_4 et H_3PO_4) pour évaluer leur résistance à la corrosion.

L'acier inoxydable est connu pour ses aptitudes de résistance à la corrosion dans de nombreux milieux. Cependant, l'étude comparative menée entre les échantillons borurés et les échantillons non borurés de l'acier inoxydable 316L, a bien montré que le premier présente un meilleur comportement électrochimique se traduisant par un large domaine de passivation.

Mots clé : Acier inox 316L, boruration, résistance à la corrosion, dureté, borures

Abstract

In this work, boriding treatment was conducted on 316L stainless steel in a solid medium consisting of 90% SiC, 5% B₄C and 5% NaBF₄. Characterization of boride layers formed on the surface of the treated steel has shown that the layer of formed borides on surface is complex.

After boriding treatment on 316L stainless steel, borated and unbound samples will be exposed to various aggressive media (NaCl, HCl, H₂SO₄ and H₃PO₄) to assess their corrosion resistance.

The stainless steel is known for its aptitudes of corrosion resistance in many mediums. However, the comparative study between Ti6Al4V and the stainless steel 304L, showed that the first presents a better electrochemical behaviour result of a large passivation field.

Keywords: 316L stainless steel, boriding, corrosion resistance, hardness, borides.