

Ministère de l'enseignement Supérieur et de la recherche Scientifique

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Badji Mokhtar Annaba University

Université Badji Mokhtar – Annaba

Faculté de Technologie

Département Métallurgie



جامعة باجي مختار – عنابة

كلية التكنولوجيا

قسم التعدين

Thèse

Présentée pour obtenir le diplôme de

**Doctorat Troisième Cycle**

Filière : **Métallurgie**

Spécialité : **Génie des surfaces**

Par :

**Mme LALAOUI Khokha**

Thème :

**Traitement thermochimique de matériaux à outils-Comportement à l'usure et à la corrosion**

Thèse soutenue le **08 Avril 2026** devant le jury composé de :

N°	Nom et prénom	Grade	Établissement	Qualité
01	TOUHAMI Mohamed Zine	Prof.	Université Badji Mokhtar -Annaba	Président
02	BELIARDOUH Nasser Eddine	Prof.	Université Badji Mokhtar -Annaba	Rapporteur
03	BELAID Mounia	MCA	Université des sciences et de la technologie Houari-Boumediène-Alger	Co-rapporteur
04	ABDERRAHMANE Sihem	Prof.	Université Badji Mokhtar -Annaba	Examinatrice
05	KHETTACHE Abdelkader	Prof.	Université Badji Mokhtar -Annaba	Examineur
06	BOUKERCHE Said	Dr.	Université Mohamed Cherif Messaadia-Souk Ahras	Examineur



## **المعالجة الحرارية الكيميائية لمواد أدوات القطع والتشكيل \_ سلوك التآكل والتآكل الكيميائي"**

### **الملخص:**

تآكل أدوات القطع والتشكيل وتدهورها أمر لا مفر منه بسبب التأثير المشترك للإجهادات الميكانيكية والتآكل في بيئتها التشغيلية. تم اختبار فولاذ الأدوات (H11) القريب من AISI H11 ، وفولاذ مقاوم للصدأ سوبر مارتنسيتي Cr5Ni2Mo13، يُعرف باسم EN 1.4418 وفقاً للمعيار الأوروبي (EN 10088) ، وإدخال كربيد التنجستن (WC-2%Co) بدون طلاء ومع طلاء PVD (CrVN) من حيث التآكل والتآكل الكيميائي، بعد تعرضها لمعالجة البوردة (بعنصر البورون B) في الطور الصلب (1000 درجة مئوية / 5 ساعات). تم إجراء تحاليل واختبارات ميكانيكية مختلفة لتوصيف العينات المعالجة، بما في ذلك الفحص المجهرى الضوئي والإلكتروني، وحيود الأشعة السينية، واختبارات الصلادة الدقيقة والالتصاق. تم تقييم الأداء التريبولوجي من خلال اختبارات التآكل بالاحتكاك الدوراني مع التزييت وبدونه. تم تحليل الأداء الكهروكيميائي باستخدام الطرق التقليدية الثابتة وغير الثابتة لتقييم مقاومة التآكل. تتوافق النتائج التي تم الحصول عليها مع تلك المذكورة في الأدبيات العلمية. تعزز معالجة البوردة مقاومة التآكل ضد الاحتكاك بكرة الألومينا وتحسن مقاومة التآكل في البيئات المالحة بشدة (5% NaCl). تم استخدام خليط مسحوق معدني (البنتونيت والتلك) كمواد تشحيم. تشير النتائج إلى انخفاض في مقاومة التآكل الميكانيكية من حيث انخفاض معامل الاحتكاك ومعدل التآكل المحدد.

**كلمات مفتاحية:** مواد ادوات القطع والتشكيل، طلاء PVD، المعالجة بالبوريد، التريبولوجيا (او علم احتكاك الاسطح)، التآكل الكيميائي.

**Titre :** Traitement thermochimique de matériaux à outils- Comportement à l'usure et à la corrosion.

**Résumé :** L'usure des outils de coupe et de formage et leurs dégradations sont inévitables sous l'effet combiné des sollicitations mécaniques et de la corrosion auxquelles ils sont soumis dans leur environnement. Un acier à outil industriel proche de la norme (AISI H11), un acier inoxydable supermartensitique (13Cr5Ni2Mo : désignation EN 1.4418 selon la norme européenne EN 10088), une pastille en carbure de tungstène (WC-2%Co) sans dépôt et avec un dépôt PVD (CrVN), ont été testés à l'usure et à la corrosion, après avoir subi un traitement thermochimique de boruration en phase solide (1000°C / 5h). Différentes analyses et essais mécaniques ont été menés pour la caractérisation des échantillons traités tels que la microscopie optique et électronique, la diffraction des rayons X, des tests de micro dureté et d'adhérence. L'analyse des performances tribologiques a été réalisée par des tests d'usure mécanique par frottement rotatifs avec et sans lubrification. Les performances électrochimiques ont été analysées par les méthodes stationnaires et non stationnaires conventionnelles pour caractériser la résistance à la corrosion. Les résultats obtenus sont en accord avec ceux rapportés dans la littérature. Le traitement de boruration augmente la résistance à l'usure par frottement contre une bille en alumine et renforce la résistance à la corrosion en milieux fortement salin (5% NaCl). Un mélange de poudre minérale (bentonite et

Thèse de doctorat Lalaoui Khokha : Thème :  
**Traitement thermochimique de matériaux à outils-Comportement à l'usure et à la corrosion**

talc) a été utilisé comme lubrifiant. Les résultats montrent une réduction de la résistance mécanique à l'usure par frottement en termes de réduction du coefficient de frottement et du taux d'usure spécifique).

**Mots clés** : Matériaux à outils, boruration, dépôt PVD, tribologie, corrosion.

**Title:** Thermochemical treatment of tool materials- wear and corrosion behaviour.

**Abstract:**

The wear and degradation of cutting and forming tools are inevitable due to the combined effects of mechanical stresses and corrosion in their working environment. A tool steel close to the (AISI H11) grade, a supermartensitic stainless steel (13Cr5Ni2Mo, designated as EN 1.4418 according to the European standard EN 10088), a tungsten carbide (WC-2%Co) insert without coating and with a PVD (CrVN) coating were tested for wear and corrosion after undergoing a solid-phase boriding thermochemical treatment (1000°C / 5h). Various analyses and mechanical tests were conducted to characterize the treated samples, including optical and electron microscopy, X-ray diffraction, micro hardness, and adhesion tests. The tribological performance was evaluated through rotational friction wear tests with and without lubrication. Electrochemical performance was analysed using conventional stationary and non-stationary methods to assess corrosion resistance. The obtained results are consistent with those reported in the literature. Boriding treatment enhances wear resistance against alumina ball friction and improves corrosion resistance in highly saline environments (5% NaCl). A mineral powder mixture (bentonite and talc) was used as a lubricant. The results indicate a reduction in mechanical wear resistance in terms of a decrease in the friction coefficient and specific wear rate.

**Key words:** Tool materials, thermochemical treatment, boriding, PVD coating: tribology, corrosion.

## *Dédicace*

*Je dédie ce travail à mes adorables parents, mes frères et sœurs, mes enfants et à ma belle-fille et mon mari qui m'a tant aidée et soutenue matériellement et moralement au cours de mon parcours de préparation de cette thèse.*

*Je dédie cette thèse à moi-même, en reconnaissance de la force intérieure et de la persévérance que Dieu m'a accordées pour reprendre ce chemin après de longues années, avec le même enthousiasme et la même passion pour la science des matériaux et le monde de l'infiniment petit.*

*Ce domaine m'a toujours fasciné par la richesse de ses phénomènes physiques, chimiques et structurels, révélés par l'imagerie et les outils d'analyse et de caractérisation en ingénierie.*

*Je dédie également ce travail aux générations futures d'étudiants, avec le souhait de leur transmettre cette passion, de rendre accessibles les concepts scientifiques, et de contribuer à la diffusion d'une culture scientifique rigoureuse, construite tout au long de ce parcours.*

## TABLE DES MATIÈRES

<i>TABLE DES MATIÈRES</i> .....	<b>4</b>
<i>LISTE DES FIGURES</i> .....	<b>6</b>
<i>LISTE DES TABLEAUX</i> .....	<b>9</b>
<b>INTRODUCTION</b> .....	<b>12</b>
<i>RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES</i> .....	<b>17</b>
<b>CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE</b> .....	<b>19</b>
<b>I.1 MATERIAUX D'INGENIERIE</b> .....	<b>18</b>
<b>I.1.1 LES ACIERS</b> .....	<b>18</b>
<b>I.1.1.1 ACIERS À OUTILS</b> .....	<b>19</b>
<b>I.1.1.1.1 ACIERS RAPIDES</b> .....	<b>19</b>
<b>I.1.1.1.2 ACIERS POUR TRAVAIL À CHAUD</b> .....	<b>19</b>
<b>I.1.1.1.3 ACIERS POUR TRAVAIL À FROID</b> .....	<b>20</b>
<b>I.1.1.2 LES ACIERS INOXYDABLES</b> .....	<b>20</b>
<b>I.1.1.2.1 LES ACIERS INOXYDABLES MARTENSITIQUES</b> .....	<b>21</b>
<b>I.1.1.2.2 ACIERS INOXYDABLES SUPER-MARTENSITIQUES</b> .....	<b>23</b>
<b>I.1.2 CÉRAMIQUES ET CERMETS</b> .....	<b>23</b>
<b>I.2 LES TRAITEMENTS DE SURFACE</b> .....	<b>24</b>
<b>I.2.1 TRAITEMENTS DE DURCISSEMENT SUPERFICIEL ET DÉPÔTS</b> .....	<b>24</b>
<b>I.2.2 REVÊTEMENT DES MATÉRIAUX À L'ÉTAT SOLIDE PAR UN DÉPÔT</b> .....	<b>25</b>
<b>I.2.3 LE TRAITEMENT THERMOCHIMIQUE DE BORURATION</b> .....	<b>26</b>
<b>I.2.3.1 LA DIFFUSION AU COURS DE LA BORURATION</b> .....	<b>31</b>
<b>I.2.3.2 LES CARACTERISTIQUES MÉCANIQUES AMELIORÉES PAR LA BORURATION</b> .....	<b>31</b>
<b>I.2.3.3 EFFET DE LA BORURATION SUR LE COMPORTEMENT À L'USURE ET À LA CORROSION DES ACIERS À OUTILS PROCHES DU TYPE AISI H11</b> .....	<b>35</b>
<b>I.2.3.4 EFFET DE LA BORURATION SUR LE COMPORTEMENT À L'USURE ET À LA CORROSION DES ACIERS INOXYDABLES</b> .....	<b>37</b>
<b>I.2.3.5 EFFET DE LA BORURATION SUR LE COMPORTEMENT À L'USURE ET À LA CORROSION DES CARBURES DE TUNGSTENE- COBALT (WC-CO)</b> .....	<b>40</b>
<b>CHAPITRE II : MATÉRIAUX ET PROCÉDURES EXPERIMENTALES</b> .....	<b>44</b>
<b>II.1 MATERIAUX</b> .....	<b>44</b>
<b>II.1.1 RÉALISATION DU TRAITEMENT THERMOCHIMIQUE DE BORURATION</b> .....	<b>46</b>
<b>II.1.1.1 CHOIX DES PARAMÈTRES DE BORURATION</b> .....	<b>47</b>
<b>II.1.2 RÉALISATION DES DÉPÔTS PAR LE PROCÉDÉ PVD</b> .....	<b>48</b>

Thèse de doctorat Lalaoui Khokha : Thème :  
**Traitement thermochimique de matériaux à outils-Comportement à l'usure et à la corrosion**

<b>II.2 ANALYSE DES PERFORMANCES ELECTROCHIMIQUES ET TRIBOLOGIQUES</b>	<b>51</b>
II.2.1 LES PERFORMANCES ÉLECTROCHIMIQUES- GÉNÉRALITÉS	51
II.2.1.1 MÉCANISMES DE LA CORROSION	53
II.2.1.2 PARAMÈTRES INFLUENÇANT LA RÉSISTANCE À LA CORROSION	54
II.2.1.3 MÉTHODES D'ANALYSE DE LA RÉSISTANCE À LA CORROSION DES MATÉRIAUX	55
II.2.1.4 DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL	58
II.2.2 LES PERFORMANCES TRIBOLOGIQUES ET USURE MÉCANIQUE DES MATÉRIAUX	59
II.2.2.1 INFLUENCE DE CERTAINES VARIABLES SUR LE COMPORTEMENT GÉNÉRAL DU FROTTEMENT	62
II.2.2.2 RÉALISATION EXPÉRIMENTALE DES TESTS TRIBOLOGIQUES	63
<b>II.3 ANALYSES PHYSICO-CHIMIQUES</b>	<b>65</b>
II.3.1 ANALYSE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX)	65
II.3.2 ANALYSES PAR MICROSCOPIE OPTIQUE (MO) ET MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE À BALAYAGE	66
II.3.3 PROFILOMÉTRIE OPTIQUE «2D / 3D»	67
II.3.4 MICRO-INDENTATION VICKERS	67
II.3.5 SCRATCH TEST	71
II.3.6 LUBRIFIANTS UTILISÉS LORS DES TESTS TRIBOLOGIQUES	72
<b>CHAPITRE III : RÉSULTATS ET DISCUSSION</b>	<b>74</b>
<b>III.1 TRIBOLOGIE</b>	<b>74</b>
III.1.1 ACIER H11	74
III.1.1.1 ANALYSE DE LA COMPOSITION CHIMIQUE	74
III.1.1.2 ANALYSES MICROSTRUCTURALES	74
III.1.1.3 MESURE DE LA DURETE	75
III.1.1.4 ANALYSE PAR DRX	77
III.1.1.5 ANALYSE DES PERFORMANCES TRIBOLOGIQUES	78
III.1.1.5.1 ÉVOLUTION DU COEFFICIENT DE FROTTEMENT (COF)	78
III.1.1.5.2 ÉVOLUTION DE LA RUGOSITE (Ra)	79
III.1.1.5.3 EVOLUTION DU TAUX D'USURE SPECIFIQUE (Ws)	80
III.1.1.5.4 ANALYSE DES MECANISMES D'USURE de l'acier H11	83
III.1.2 ACIER INOXYDABLE SUPERMARTENSITIQUE (SMSS)	87
III.1.2.1 ANALYSE DE LA COMPOSITION CHIMIQUE	87
III.1.2.2 ANALYSE MICROSTRUCTURALE	87
III.1.2.3 MESURE DE LA DURETE	88
III.1.2.4 ANALYSE PAR DRX	89
III.1.2.5 ANALYSE DES PERFORMANCES TRIBOLOGIQUES	90
III.1.2.5.1 EVOLUTION DU COEFFICIENT DE FROTTEMENT (COF)	91
III.1.2.5.2 EVOLUTION DE LA RUGOSITE DE SURFACE (Ra)	93
III.1.2.5.3 EVOLUTION DU TAUX D'USURE SPECIFIQUE (Ws)	94
III.1.2.5.4 ANALYSE DES MECANISMES D'USURE DE L'ACIER SMSS	95
III.1.3 LE CARBURE DE TUNGSTENE – COBALT (WC-Co)	99
III.1.3.1 ANALYSE DE LA COMPOSITION CHIMIQUE	99

Thèse de doctorat Lalaoui Khokha : Thème :  
**Traitement thermochimique de matériaux à outils-Comportement à l'usure et à la corrosion**

III.1.3.2 ANALYSES MICROSTRUCTURALES .....	99
III.1.3.3 MESURE DE LA DURETE .....	102
III.1.3.4 ANALYSE PAR DRX .....	102
III.1.3.5 ANALYSE DES PERFORMANCES TRIBOLOGIQUES .....	104
III.1.3.5.1 ÉVOLUTION DU COEFFICIENT DE FROTTEMENT (COF).....	104
III.1.3.5.2 ÉVOLUTION DE LA RUGOSITE DE SURFACE (Ra) .....	106
III.1.3.5.3 ÉVOLUTION DU TAUX D'USURE SPÉCIFIQUE (WS).....	107
III.1.3.5.4 ANALYSE DES MECANISMES D'USURE .....	108
III.1.3.5.5 ANALYSE D'USURE DE LA BILLE .....	111
III.1.3.6 ÉTUDE PAR TEST DE RAYURE (SCRATCH TEST) .....	113
<b>III.2 CORROSION .....</b>	<b>115</b>
III.2.1 ACIER H11 .....	115
III.2.1.1 ANALYSE MICROSTRUCTURALE .....	115
III.2.1.2 ANALYSE DU PHENOMENE ELECTROCHIMIQUE .....	116
III.2.1.2.1 POLARISATION POTENTIODYNAMIQUE .....	116
III.2.1.2.2 SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE « SIE ».....	118
III.2.2 ACIER SMSS .....	121
III.2.2.1 ANALYSE MICROSTRUCTURALE .....	121
III.2.2.2 ANALYSE DU COMPORTEMENT ÉLECTROCHIMIQUE.....	122
III.2.2.2.1 POLARISATION POTENTIODYNAMIQUE .....	123
III.2.2.2.2 SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE « SIE ».....	125
III.2.3 LE CARBURE DE TENGSTENE-COBALT.....	127
III.3.1.1 ANALYSE MICROSTRUCTURALE .....	127
III.2.3.2 ANALYSE DU PHÉNOMÈNE ÉLECTROCHIMIQUE .....	128
III.2.3.2.1 POLARISATION POTENTIODYNAMIQUE .....	128
III.2.3.2.1.1 CALCUL DE LA POROSITE DE REVETEMENTS DES TROIS MATERIAUX.....	131
III.2.3.2.2 SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE « SIE ».....	131
<b>CHAPITRE IV : CONCLUSION.....</b>	<b>136</b>
<b>PERSPECTIVES.....</b>	<b>144</b>
<b>LISTE DES PUBLICATIONS.....</b>	<b>145</b>
<b>RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	<b>145</b>

## *LISTE DES FIGURES*

Figure I. 1 : Liens entre la composition chimique et les propriétés physicochimiques des aciers inoxydables .....	24
Figure I. 2 : Classification des techniques de boruration.....	28
Figure I. 3 : Matériaux les plus couramment utilisés lors de la production des couches de borures.....	29

Thèse de doctorat Lalaoui Khokha : Thème :  
**Traitement thermochimique de matériaux à outils-Comportement à l'usure et à la corrosion**

Figure I. 4 : a) Schéma du mécanisme de diffusion des atomes de bore pour la formation de la phase $Fe_2B$ sur l'acier ASTM A681, b) Évolution de l'épaisseur de la couche ( $FeB+Fe_2B$ ) en fonction de la température et de la durée de boruration et c) Diagramme .....	32
Figure I. 5 : Analyse par DRX des phases formées à la surface des spécimens de l'acier AISI H11 boruré à : a) 800°C, b) 900°C, c) 1000°C pendant 5h. d) Image MEB de la section transversale de l'acier H11 boruré à 1000°C / 5h .	39
Figure I. 6 : Micrographie optique de l'acier AISI 316 boruré montrant la présence d'une configuration bicouche $FeB/Fe_2B$ (IPN, 2012) .....	42
Figure II. 1 : Macrographies des aciers, a) brut (H11) et b) boruré (H11+B). .....	47
Figure II. 2 : Macrographies des aciers, a) brut (SMSS) et boruré (SMSS+B).....	48
Figure II. 3 : Macrographies, a) (WC-Co) brut, b) la face du dessus : (WC-Co) avec dépôt puis boruré, et la face du dessous (WC-Co) seulement boruré. c) (WC-Co) avec dépôt PVD de CrVN (ImageJ). d) l'échantillon logé dans la résine pour observations en coupe transversale du spécimen semblable à celui de la figure II.3-b .....	48
Figure II. 4 : Tronçonneuse automatique .....	49
Figure II. 5 : (a) Caisse utilisée pour la boruration, b) Poudre de boruration récupérée, (c) Four à moufle (Nabertherm) utilisé pour la boruration avec d) une illustration des paramètres programmés par le dispositif : program controler C3 (Département de Génie Mécanique UBMA), e) Le cycle thermique du traitement appliqué .....	50
Figure II. 6 : Illustration schématique du procédé de revêtement par pulvérisation magnétron .....	53
Figure II. 7 : Préparation des échantillons : a) Schéma de la conception de l'échantillon. b) Procédé de traitement chimique (boruration). c) Macrophotographie optique de l'outil de coupe en WC-Co ayant subi un traitement duplex.....	53
Figure II. 8 : a) Types de corrosion et b) Dommages causés par la corrosion .....	57
Figure II. 9 : Courbe de polarisation potentiodynamique .....	59
Figure II. 10 : Tracés de : Nyquist (a) et Bode (b) pour un système électrochimique simple .....	61
Figure II. 11 : Cellule électrochimique Gamry (laboratoires de métallurgie/UBMA) .....	62
Figure II. 12 : Trois influences communes de la pression de contact sur le frottement.....	65
Figure II. 13 : Tribomètres pour test de frottement (a) à sec et (b) lubrifié (Solution aqueuse de bentonite +talc) des laboratoires de l'ENSMM Annaba. ....	67
Figure II 14 : Équipement de lavage aux ultra-sons .....	67
Figure II. 15 : Diffractométrie des rayons x (CRTI / Annaba).....	69
Figure II. 16 : (a) Microscope optique (des laboratoires du département de métallurgie « UBMA »), (b) Microscope électronique à balayage (Eng : SEM) et spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (Eng : EDS) (FEI Quanta-250) avec les détails du modèle / laboratoires de l'ENSMM Annaba. ....	69
Figure II. 17 : Profilomètre 2D et 3D (CT100 Cyber Technologies des laboratoires de l'ENSMM Annaba).....	70
Figure II. 18 : Micro-indentation Vickers (Laboratoire de Fonderie_UBMA) .....	71
Figure II. 19 : Équipement du scratch test des laboratoires de l'ENSMM Annaba .....	71
Figure II. 20 : Poudres de la solution à base d'eau utilisées pour la lubrification : (a) bentonite, (b) talc.....	73
Figure III. 1 : Images par microscopie optique de la couche de borures développée sur l'acier H11 après traitement thermochimique de boruration 1000°C/5h.....	76
Figure III. 2 : Les zones de mesure de dureté par micro indentation Vickers de l'acier H1.....	77
Figure III. 3 : Microstructure ferrito-perlitique avec des carbures en dispersion dans la matrice de l'acier H11 (Microscopie Optique).....	77
Figure III. 4 : Spectre DRX des phases formées après boruration (1000°C/5h) de l'acier H11 .....	78

Thèse de doctorat Lalaoui Khokha : Thème :  
**Traitement thermochimique de matériaux à outils-Comportement à l'usure et à la corrosion**

Figure III. 5 : Évolution du COF de l'acier H11 en fonction de la distance parcourue : a) frottement à sec et b) frottement sous lubrification e.....	80
Figure III. 6 : Topographie de la surface de l'acier H11 avant et après la boruration .....	80
Figure III. 7 : Profils 2D des traces d'usure de l'acier H11 avant et après la boruration en fonction de la charge dans les conditions sèches.....	82
Figure III. 8 : Profils 2D des traces d'usure de l'acier H11 avant et après la boruration en fonction de la charge dans les conditions lubrifiées (solution de bentonite +talc) .....	83
Figure III. 9 : Schéma explicatif du mode de déformation en fonction de la charge et de la dureté du matériau déduits des profils (2D) du matériau étudié (acier H11), avant et après boruration (avec : h = profondeur de pénétration et $F_n$ = charge normal .....	84
Figure III. 10 : Aspects des pistes d'usure après les tests tribologiques dans des conditions à sec et dans des conditions de lubrification.....	85
Figure III. 11 : Détails sur l'aspect des pistes d'usure de l'échantillon H11 .....	86
Figure III. 12 : Micrographies optiques (coupe transversale de l'acier inoxydable boruré SMSS+B) illustrant les empreintes de la micro-indentation HV0.05. (1) matrice, (2) zone de diffusion et (3) couche de borure. ....	89
Figure III. 13 : (a) micrographie optique illustrant une coupe transversale de l'échantillon SMSS+B (b) Spectres EDS des zones sélectionnées en (a), (c et c') image MEB et Image générée par le logiciel ImageJ, montrant la surface traitée.....	90
Figure III. 14 : Spectre DRX des phases formées après boruration (1000°C/5h) de l'acier SMSS .....	91
Figure III. 15 : Évolution du COF de l'acier SMSS en fonction de la distance parcourue : a) frottement à sec et b) frottement sous lubrification .....	93
Figure III. 16 : Topographie de la surface de l'acier inoxydable SMSS avant et après boruration .....	94
Figure III. 17 : Profils 2D des traces d'usure de l'acier inoxydable SMSS avant et après boruration.....	95
Figure III.18 : Profils 2D des traces d'usure de l'acier inoxydable SMSS avant et après la boruration en fonction de la charge dans les conditions de lubrification (solution de bentonite +talc).....	96
Figure III. 19 : Analyse des mécanismes d'usure de l'acier SMSS non traité .....	96
Figure III. 20 : Analyse des mécanismes d'usure de l'acier SMSS boruré .....	97
Figure III. 21 : Détails illustratifs des mécanismes d'usure. (a) Sillons parallèles dûs à l'abrasion et débris, (b) Trace de déformation plastique des couches supérieures .....	98
Figure III. 22 : a) Micrographies MEB d'une section polie de l'échantillon brut (1 : grain de WC ; 2 : liant cobalt), b) aspect morphologique de la surface supérieure de l'échantillon brut, c) échantillon B : vue en coupe transversale de la microstructure, d) résultats EDS correspondants dans la zone sélectionnée (flèches rouges en c).....	102
Figure III. 23 : Les couches développées sur WC-Co : a) WC-Co boruré, b) WC-Co avec dépôt de CrVN puis boruré, c) le dépôt PVD de CrVN sur un substrat en Silicium.....	103
Figure III. 24 : Spectres de diffraction des rayons X des échantillons étudiés : a) échantillon brut, b) échantillon avec revêtement PVD de CrVN, c) échantillon A (seulement boruré) et d) échantillon B (en traitement duplex).....	104
Figure III. 25 : Évolution du coefficient de frottement des échantillons étudiés. ....	107
Figure III. 26 : Exemples d'images de profilométrie des traces d'usure testées sous 10 N : (A) échantillon brut, (B) échantillon A, (C) échantillon B, (D) exemple de profils 2D obtenus à partir des échantillons correspondants. .	108
Figure III. 27 : Micrographies au microscope électronique à balayage à différents grossissements des zones d'usure de l'échantillon A après le tribotest. Les flèches noires indiquent la direction du glissement. ....	110
Figure III. 28 : Micrographies au microscope électronique à balayage à différents grossissements des zones d'usure de l'échantillon B (échantillon traité en duplex) après le tribotest. ....	111
Figure III. 29 : Illustration des spectres EDS obtenus aux points indiqués par des étoiles dans la Figure III. 28-c (spectre EDS (a)) et la Figure III. 28-c' (spectre EDS (b)), respectivement. ....	112

Thèse de doctorat Lalaoui Khokha : Thème :  
**Traitement thermochimique de matériaux à outils-Comportement à l'usure et à la corrosion**

Figure III. 30 : Micrographies optiques des traces d'usure sur les billes en alumine à l'état initial a) et après tribotest contre : b) l'échantillon brut, c) l'échantillon A, et d) l'échantillon B. SD : direction du glissement ; WS : trace d'usure. .... 113

Figure III.31 : Courbes enregistrés par scratch test de la couche PVD de CrVN puis borurée développée sur WC-Co.....115

Figure III. 32 : Surfaces affectées par la corrosion dans la solution de NaCl à 5%. a) Microscopie optique de l'acier non traité, b) Surfaces corrodées des échantillons : (1) non traité, (2) boruré c) Imagerie MEB de l'acier H11 boruré, c') le spectre de l'oxyde formé dans la zone 1..... 116

Figure III. 33 : Évolution du potentiel de corrosion en circuit ouvert..... 117

Figure III. 34 : La résistance à la polarisation potentiodynamique des échantillons testés dans la solution de NaCl à 5%..... 119

Figure III. 35 : Variation de l'impédance électrochimique de l'acier H11 avant et après boruration des échantillons testés dans la solution de NaCl à 5% (Représentation dans les plans : a) de Nyquist, b-c) de Bode et d) le circuit équivalent). .... 121

Figure III. 36 : Micrographies optiques de l'acier en coupe transversale après immersion dans le milieu corrosif (NaCl à 5%) : a) matrice, b) surface borurée et c) macrographies : (1) spécimen non traité et (2) spécimen boruré. .... 123

Figure III. 37 : Évolution du potentiel de corrosion en circuit ouvert..... 124

Figure III. 38 : Courbes de polarisation potentiodynamique des échantillons testés dans la solution de NaCl à 5% ..... 125

Figure III. 39 : Variation de l'impédance électrochimique de l'acier SMSS avant et après boruration des échantillons testés dans la solution NaCl à 5% (Représentation dans les plans : a) de Nyquist, b-c) de Bode et d) le circuit équivalent). .... 127

Figure III. 40 : Micrographie optique des surfaces corrodées des spécimens : a) (WC-Co), b) (WC-Co)+CrVN, c) (WC-Co)+B, d) (WC-Co)+CrVN+B ..... 128

Figure III. 41 : Profilométrie en 2D des surfaces corrodées pour les spécimens : a) (WC-Co), b) (WC-Co)+CrVN, c) (WC-Co)+B et d) (WC-Co)+CrVN+B (obtenu par le logiciel ImageJ)..... 129

Figure III. 42 : Évolution du potentiel de corrosion en circuit ouvert..... 130

Figure III. 43 : La résistance à la polarisation potentiodynamique des échantillons testés dans la solution à 5% NaCl..... 132

Figure III. 44 : Variation de l'impédance électrochimique de l'outil avant et après traitements de surfaces (échantillons testés dans la solution de NaCl à 5% avec une représentation dans les plans : a) de Nyquist, b-c) de Bode et d) le circuit équivalent..... 134

Figure IV.1 : Effet de la boruration sur l'amélioration de la vitesse de corrosion dans la solution à 5% NaCl par comparaison des matériaux étudiés ..... 141

Figure IV.2 : Comparaison de la variation de dureté des matériaux étudiés (Superposition des profils de dureté à partir de la surface en direction de la matrice.....142

Figure IV.3 : Comparaison de la variation du taux d'usure spécifique (Ws) des matériaux étudiés (par frottement à sec sous 10N).....143

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau I. 1 : Dureté des aciers soumis au processus de boruration selon la référence citée..... 29

Tableau I. 2 : Paramètres et effet de la boruration sur les performances tribologiques et/ou de corrosion ..... 34

Thèse de doctorat Lalaoui Khokha : Thème :  
**Traitement thermochimique de matériaux à outils-Comportement à l'usure et à la corrosion**

<i>Tableau II.1 : Codage des matériaux</i> .....	47
<i>Tableau II.2 : Composition chimique (poids %) de la bentonite fournie par Bentonite -Enof-Maghnia</i> .....	73
<i>Tableau III. 1 : Composition chimique du matériau d'étude ; (% pondéral)</i> .....	75
<i>Tableau III. 2 : Composition chimique d'aciers standardisés ; (% pondéral)</i> .....	75
<i>Tableau III. 3 : Duretés par micro indentation Vickers des différentes zones de l'acier H11</i> .....	77
<i>Tableau III. 4 : Phases détectées à la surface de l'acier H11 boruré par analyse DRX</i> .....	78
<i>Tableau III. 5 : Résultats du COF</i> .....	79
<i>Tableau III. 6 : Résultats de Ra</i> .....	81
<i>Tableau III.7 : Caractéristiques tribologiques de l'acier H11 avant et après boruration</i> .....	81
<i>Tableau III.8 : Composition chimique de l'acier inoxydable supermartensitique SMSS</i> .....	88
<i>Tableau III.9 : Résultats de la micro indentation Vickers</i> .....	90
<i>Tableau III. 10 : Phases détectées à la surface de l'acier SMSS boruré par analyse DRX</i> .....	91
<i>Tableau III. 11 : Valeur du COF moyen calculé durant la période stationnaire</i> .....	93
<i>Tableau III.12 : Résultats de (Ra)</i> .....	94
<i>Tableau III. 13 : Résultats des calculs statistiques du taux spécifique d'usure</i> .....	95
<i>Tableau III. 14 : Codes d'identification des échantillons et dureté correspondant</i> .....	103
<i>Tableau III. 15 : Résultats quantitatifs des essais tribologiques</i> .....	108
<i>Tableau III. 16 : Résultats des tests de corrosion de l'acier H11 déterminées par la méthode d'extrapolation de Tafel</i> .....	118
<i>Tableau III. 17 : Résultats des tests de corrosion de l'acier H11 avant et après boruration, déterminés par la méthode de spectroscopie d'impédance électrochimique ((SIE)</i> .....	120
<i>Tableau III.18 : Résultats des tests de corrosion de l'acier SMSS brut et boruré, déterminées par la méthode d'extrapolation de Tafel</i> .....	125
<i>Tableau III. 19 : Résultats des tests de corrosion de l'acier SMSS avant et après boruration, déterminés par la méthode de spectroscopie d'impédance électrochimique ((SIE)</i> .....	126
<i>Tableau III.20 : Résultats des tests de corrosion du carbure de tungstène sous ses quatre formes par la méthode d'extrapolation de Tafel</i> .....	131
<i>Tableau III. 21 : Résultats des tests de corrosion du carbure de tungstène sous ses quatre formes par la méthode de spectroscopie d'impédance électrochimique (S.I.E)</i> .....	133
<i>Tableau IV.1 : Récapitulatif des résultats obtenus pour tous les matériaux en fonction des différents paramètres</i> .....	140

# INTRODUCTION

« L'introduction à l'étude avec l'objectif visé par ce travail de thèse sont affichés dans cette section.

### INTRODUCTION

L'évolution des civilisations, est en étroite adéquation avec le développement des matériaux. Avec ces matériaux, il était possible de fabriquer divers types de produits dont l'homme avait besoin (instruments, outils) qui ont permis d'améliorer le niveau de vie et faciliter leurs tâches. Aujourd'hui, ils constituent un élément fondamental de l'économie. Les chercheurs et les ingénieurs, dans leurs projets de recherches visent soit à produire de nouveaux matériaux, soit à améliorer les propriétés mécaniques et chimiques des matériaux existants ou même d'innover la technologie et les processus de traitement de surface [1-4]. En général, les éléments de structures ou assemblages mécaniques et métalliques sont soumises à différents types de phénomènes physiques et/ou chimiques pouvant entraîner une perte progressive de l'intégrité fonctionnelle et des performances du système d'ingénierie auquel appartient en conséquence des processus de dégradation tels que la corrosion, l'usure, la fatigue. L'usure est l'une des principales causes de défaillance des matériaux, et environ 80 % des pièces d'équipements mécaniques et métallique dans le monde sont endommagées en raison de diverses formes d'usure. À cet égard, les couches dures obtenues par traitements de surfaces sont particulièrement utiles dans les environnements agressifs. Dans l'industrie, Les procédés d'ingénierie de surface tels que la pulvérisation thermique et/ou plasma, le dépôt par faisceau d'électrons, le dépôt physique en phase vapeur (PVD), le dépôt chimique en phase vapeur (CVD), etc. Les traitements les plus connus sont la carburation, la nitruration, la carbonitruration et la boruration, également largement utilisés pour améliorer les propriétés de la surface des composants des machines. La boruration ou boronization est un traitement thermochimique contrôlé par la diffusion d'atomes de bore, qui modifie les propriétés du matériau générant des surfaces dures. De même, le processus de boruration a un effet positif sur les applications tribologiques engendrant l'usure abrasive, adhésive, fatigue et usure par corrosion en milieu acide et alcalin. Le procédé consiste à chauffer un alliage ferreux ou non ferreux pour une plage de température de 700 à 1000°C avec un temps de traitement de 1 à 12 heures pour les méthodes en caisse (utilisation de poudre). Un avantage fondamental des couches de borure est qu'elles peuvent atteindre une dureté élevée (entre 1800 et 2000 HV et même plus). D'autre part, la même poudre pourra être utilisée jusqu'à sept fois. Cela a un bel impact écologique et économique puisque, moins de matériaux utilisés conduit à moins de déchets produits [5].

## INTRODUCTION

L'étude de l'usure des matériaux est un problème semblant consommé. Cependant, il est toujours abordé car le développement continu des matériaux nécessite leur caractérisation avant utilisation à des fins spécifiques. À cet effet, résoudre des problèmes ou les clarifier sera une grande contribution offerte par les chercheurs en génie des surfaces pour satisfaire les industriels dans la résolution de problèmes récurrents liés à la qualité des matériaux. L'optimisation de ces matériaux permet d'éviter ou de minimiser les dommages causés par toute forme d'usure qui affecte les matrices de découpage, d'estampage de matriçage et d'emboutissage... etc., ou les outils de coupe ainsi que les composants ou éléments fonctionnels dans les systèmes de coupe.

### *OBJECTIFS DE L'ETUDE*

- L'un des objectifs majeurs de cette étude était d'obtenir une compréhension globale et approfondie de l'effet du traitement de surface (Boruration). Pour cela, il ne suffisait pas de se limiter à un seul matériau ou à un ensemble restreint de paramètres.
- Une variété de matériaux aux natures différentes a été choisie afin d'évaluer comment leurs propriétés intrinsèques influencent leur réponse au traitement. Cette diversité permet d'identifier des tendances générales, mais aussi des comportements spécifiques liés à chaque matériau.
- L'application de plusieurs paramètres lors des tests tribologiques et de corrosion n'était pas un choix arbitraire. Cela a permis d'explorer l'influence de chaque condition expérimentale et d'analyser les interactions complexes entre le traitement, le matériau et l'environnement et les sollicitations.
  - En combinant ces approches, une vision panoramique des effets du traitement et mieux comprendre les mécanismes sous-jacents sera établi et c'est ce qui permettra d'ouvrir la voie à des recommandations adaptées aux différentes applications industrielles.

Cette étude met donc en relief l'effet du traitement de surface de boruration sur l'amélioration de la performance et durée de vie des aciers spéciaux et cermets surtout que la boruration des carbures cimentés WC-Co est un domaine d'application moins connu d'après la littérature entre autres dans la référence [6], et l'investigation du revêtement PVD appliqué à l'outil en WC-Co (n'ayant pas fait objet surtout avec la boruration comme traitement final). D'autre part, l'essai d'un lubrifiant aqueux à base d'un mélange de substances naturelles et biodégradables de bentonite et de talc (mélange lubrifiant n'ayant aussi pas fait objet d'études). Trois types de

## INTRODUCTION

matériaux ont minutieusement été choisis pour la raison qu'ils sont représentatifs des nuances les plus utilisées dans le secteur de production industrielle, à savoir :

1. Un échantillon de matériau codé spécimen H11, utilisé pour les matrices de forgeage par matriçage et les outils de travail à chaud et à froid, est conçu pour résister à des températures élevées et à des cycles thermiques fréquents. Sa bonne ténacité et sa résistance en fait un choix courant pour les applications de mise en forme. C'est l'acier industriel proche de l'acier AISI H11 de norme (DIN : X50CrMoV5-1).

2. Un deuxième échantillon a été découpé à partir d'un tube sans soudure déformé à chaud, fournis par la Société pétrolière d'Algérie-SONATRACH. Les tubes à bouts filetés sont vissés ensemble pour former une longue tige. Ce matériau est un acier inoxydable super martensitique, 13Cr5Ni2Mo. Combinant la dureté des martensites avec une résistance accrue à la corrosion par rapport aux aciers martensitiques classiques. Les aciers super-martensitiques sont utilisés dans des environnements où la résistance à la corrosion et une bonne résistance mécanique sont essentielles, comme dans l'industrie pétrolière et gazière.

3. Enfin, un matériau très utilisé sous forme de pastilles fixées sur le corps des outils de coupe en tant que tranchant (considérée aussi comme kit d'usure) qui est un cermet WC-2%Co. C'est un matériau composite très dur, composé de particules de carbure de tungstène avec un liant qui est le cobalt, utilisé principalement pour les outils de coupe et les applications nécessitant une extrême résistance à l'usure surtout par abrasion et par déformation avec une possibilité d'usinage des pièces traitées.

À cet effet, notre objectif surtout pour ce matériau (WC-2%Co) est d'étudier l'amélioration de ses caractéristiques tribologiques et sa passivation contre la dégradation par corrosion par le biais du revêtement PVD de CrVN et par le développement d'une couche dure de borures et bien entendu l'effet combiné par le traitement duplex puisque, il a été reporté que les carbures cémentés sont souvent utilisés comme substrats pour les revêtements.

**Il faut noter que :** Bien que la composition des matériaux choisis dans notre étude et leur domaine d'application soient différents, ils partagent une fonction commune où une résistance aux conditions extrêmes est requise. Comme outils de coupe (le cermet : WC-2%Co), ou de forage (l'acier modérément allié au Cr : H11), ou la tige de forage en acier inoxydable super martensitique 13Cr qui, du fait qu'elle soit un prolongement direct de l'outil de coupe en carbure de tungstène-cobalt (subissant des sollicitations mécaniques sévères : vibrations, torsion, flexion, fatigue, ainsi qu'un environnement corrosif), pourrait justifier qu'on la considère comme un élément fonctionnel du système de coupe. Ceci les rend complémentaires

## INTRODUCTION

dans certaines applications industrielles. Il est à noter que le Cr est un élément chimique commun et présent dans les différents matériaux dans cette étude. Il existe sous forme de solution solide en teneur modérée dans des matériaux tels que H11, en teneur élevée, dans l'acier inoxydable SMSS ou en couche PVD dans le WC-2%Co revêtu d'un composé de CrVN), ce qui justifie encore ce choix.

Compte tenu des suggestions de Matthews et Holmberg [7] qui ont proposé de sélectionner les revêtements en fonction des différents types de contact, qui incluent sept contacts typiques : (a) contraintes de contact, (b) glissement, (c) abrasion, (d) impact, (e) fatigue de surface, (f) fretting et (g) dissolution chimique tel que : pour chacun des types ils ont suggéré les traitements de surfaces adéquats. Sur cette base et en fonction des modes de contact que subissent nos spécimens dans les conditions de sollicitations, nous avons opté pour ce qui convient le mieux dans notre cas c.à.d. le revêtement PVD et le traitement thermochimique de diffusion.

### **Les paramètres appliqués lors des expérimentations sont les suivants :**

1. Température et temps du traitement thermochimique de boruration : 1000°C/5h.
2. Test de la résistance au frottement contre l'alumine comme antagoniste dans les conditions sèches (à l'air) et lubrifiées utilisant une solution argileuse d'un mélange bentonite+talc aux proportions de 6 :1. Il faut noter que la discussion des résultats des tests en mode lubrifié concernera seulement le cas des deux aciers (H11 et SMSS). Les pastilles en WC-Co n'ont pas fait objet de tests de frottement en mode lubrifié puisqu'elles sont utilisées comme outils de coupe du bois (le bois étant connu pour son hygroscopicité).
3. Charges appliquées lors du test de frottement (5 et 10 N).
4. Scratch test d'adhérence de la couche développée sur la plaquette en WC-Co après traitement en duplex (Rampe de charge 0 – 30 N).
5. Test de la résistance à la corrosion dans les milieux contenant les ions chlorures Cl<sup>-</sup> (5% NaCl)
6. Enfin, l'état du matériau (brut et traité).

À cet effet, la modification de surface des zones exposées à l'usure a été réalisée par un traitement thermochimique qui est la boruration en caisse. Cette méthode a été choisie, puisque la technique de boruration en bain de sel fondu laisse une couche de sel sur l'échantillon [8]. D'un point de vue écologique, et compte tenu de l'impact environnemental, la boruration par poudre (Ekabor) est plus avantageuse que la boruration en bain de sels par le fait qu'il en résulte moins d'émissions toxiques et de résidus chimiques, gestion des déchets plus simple (poudres usagées recyclables ou éliminables plus facilement). Pour la boruration en bain de sels, il y a

## INTRODUCTION

production de déchets toxiques (sels usés contenant du cyanure et d'autres composés nocifs), risque de contamination des eaux et des sols si les sels ne sont pas bien gérés et nécessite un traitement spécifique des effluents.

Le lubrifiant testé est une solution argileuse de bentonite et de talc. Ce choix est fait sur la base de vouloir contribuer à la protection de l'environnement lorsque nous n'évacuons sur terre que des substances biodégradables et amies de la nature. Le traitement de surface en lui-même est un moyen de sauvegarde de la nature quand il nous permet d'avoir des surfaces autolubrifiantes ne nécessitant pas l'utilisation de lubrifiants industriels couramment utilisés et dont leur évacuation dans la nature représente une source de pollution inévitable. D'autre part cette caractéristique d'autolubrification assure l'obtention de faibles coefficients de frottement et de faibles taux d'usure et l'amélioration de la sensibilité à la corrosion, et la conductivité thermique. Concernant cette dernière, il a été confirmé que la boruration a un avantage en matière de conductivité thermique en évitant les émissions de CO<sub>2</sub> dans la nature dans le cas des chambres de moteurs quand la réaction chimique devient complète à cause de la faible conductivité thermique et donc la résistance thermique élevée obtenue après boruration du matériau de la chambre de combustion du moteur diesel qui a été transformée en une chambre isolée [9]. Ainsi, notre contribution en tant que chercheurs dans le domaine de l'ingénierie de surface traite de l'évaluation des performances tribologiques et de résistance à la corrosion de l'acier à outils H11, l'acier inoxydable super martensitique SMSS et du cermet (WC-2%Co) et WC-2%Co avec le dépôt PVD de CrVN en comparant deux cas de chaque (c'est-à-dire un échantillon à l'état brut et un échantillon après boruration). De cette manière, une vue panoramique du comportement de toutes ces nuances, au nombre de huit (08), permettra de voir clairement, le comportement à l'usure par frottement contre l'alumine d'une variété large de matériaux d'ingénierie. L'effet de la boruration d'un côté et celui de la microstructure du substrat ainsi que l'effet de variation des charges et du milieu (sec et lubrifié) et l'effet combiné de ces paramètres pour que la simulation des conditions réelles permette par la suite d'obtenir des résultats de l'approche mise en œuvre avec le maximum de crédibilité. L'alumine a été choisie comme antagoniste lors des essais de frottement pour les critères suivants : C'est une substance que renferme en plus des silicates, les roches et gisements dans les sous-sols aux quels la tige de forage composée par les tubes d'acier SMSS fera face pour subir l'usure par frottement ou par érosion. L'autre matériau, le cermet WC-Co qui, pour notre cas il représente un outil de coupe pour le bois ou bien ce carbure peut être utilisé comme nuance de matériaux d'outils de forage d'eau et de pétrole (les trépan) ou outil de tunneliers. Concernant l'acier H11 qui est un outil pour travail à chaud et à froid, il subira l'usure contre des matériaux mis en

## INTRODUCTION

forme dont la dureté ne dépassera pas celle de l'alumine. De cette façon, les résultats tribologiques obtenus seront ceux des conditions extrêmes qui dépasseront de loin les résultats dans les conditions de travail réelles de ce matériau pour la prévention des défaillances.

La corrosion sera testée dans un milieu hostile (pour tous les matériaux) tel la solution contenant 5% NaCl et qui correspond à la teneur présente dans les sous-sols exploités en forage. D'autre part, les aciers à outils pour le travail à chaud sont couramment utilisés dans la fabrication de vis pour les mandrins d'extrusion de polychlorure de vinyle (PVC). Ils sont donc largement utilisés dans les processus industriels qui se déroulent dans des environnements agressifs, et que l'un des inconvénients associés au traitement à haute température des matériaux contenant du PVC sont les concentrations non négligeables de chlorure libre provenant du clivage des liaisons C-Cl, qui peuvent fortement accélérer la corrosion et l'usure. Cependant, le comportement à la corrosion de l'acier H11 boruré dans des solutions de 5% NaCl n'a pas été étudié de manière extensive. Par conséquent, l'objectif du présent travail était d'étudier le comportement de corrosion électrochimique de l'acier H11 brut puis boruré (boruré à 1000°C/5h) dans une solution de NaCl à 5 % en poids. Le lubrifiant utilisé ici, dans les tests de frottement lubrifié, est une solution argileuse de mixture de deux substances (bentonite et talc). Ces substances sont choisies pour leurs caractéristiques supérieures de lubrification de biodégradabilité et par conséquent préservateurs d'environnement sains et existent en abondance dans notre pays. La bentonite peut améliorer la dispersion et la stabilisation du talc dans la suspension. Le talc peut former des films de transfert à haute température, tandis que la bentonite offre une protection mécanique et hydrodynamique supplémentaire à basse température. L'interaction des deux phases peut créer un effet synergique, où la bentonite réduit l'usure, le talc quant à lui, minimise le COF. D'ailleurs il a été reporté que la réduction du frottement et de l'usure par des suspensions colloïdales de poudres céramiques dans les huiles lubrifiantes est une approche permettant de formuler des lubrifiants économes en énergie et respectueux de l'environnement. Les coefficients de frottement dynamique et statique ont été réduits par rapport à l'huile lubrifiante de référence seule. À des températures élevées, le talc forme un film de transfert sur la surface métallique, ce qui réduit à la fois le frottement et l'usure des surfaces en contact

-Ce travail de thèse est une continuation des efforts d'ingénierie des surfaces pour l'amélioration et l'optimisation des propriétés des matériaux à outils tout en introduisant les substances respectueuses de la nature dans les différents processus d'utilisation et d'exploitation. Les résultats obtenus sont alors, systématiquement discutés et les perspectives seront proposées.

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] E. P. George, D. Raabe, and R. O. Ritchie, “High-entropy alloys,” *Nat. Rev. Mater.*, vol. 4, no. 8, pp. 515–534, Jun. 2019, doi: 10.1038/s41578-019-0121-4.
- [2] J. F. Kayode, S. L. Lawal, and S. A. Afolalu, “Overview of Green Tribology in Recent World: Fundamentals and Future Development,” in *2023 International Conference on Science, Engineering and Business for Sustainable Development Goals (SEB-SDG)*, Omu-Aran, Nigeria: IEEE, Apr. 2023, pp. 1–11. doi: 10.1109/SEB-SDG57117.2023.10124520.
- [3] A. M. A. Eldarwesh, A. Khaled, T. M. Moussa, and M. R. A. Atia, “Novel boriding technique of low-carbon steel weldments,” *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 2128, no. 1, p. 012032, Dec. 2021, doi: 10.1088/1742-6596/2128/1/012032.
- [4] *Advances in thin films, nanostructured materials, and coatings*. New York, NY: Springer Berlin Heidelberg, 2019.
- [5] M. Ortiz-Domínguez, Á. Morales-Robles, O. Gómez-Vargas, and J. Solis-Romero, “Recycling of the Powder-pack Boriding Mixture: Microstructural Characterization of Fe<sub>2</sub>B Layers on ASTM A36 Steel,” *Microsc. Microanal.*, vol. 26, no. S2, pp. 2220–2222, Aug. 2020, doi: 10.1017/S143192762002084X.
- [6] V. Průcha and D. Bricín, “Properties of Borided Cemented Carbides with Various Binders,” *Defect Diffus. Forum*, vol. 403, pp. 1–9, Sep. 2020, doi: 10.4028/www.scientific.net/DDF.403.1.
- [7] Holmberg, K.; Matthews, A., *Coatings tribology—Properties, mechanisms, techniques and applications.*, Elsevier., vol. 56. in *Surface Engineering*, vol. 56. Amsterdam, The Netherlands: Briscoe, B.J., Ed.; Elsevier, 2009.
- [8] Y. Kayali and S. Taktak, “Characterization and Rockwell-C adhesion properties of chromium-based borided steels,” *J. Adhes. Sci. Technol.*, vol. 29, no. 19, pp. 2065–2075, Oct. 2015, doi: 10.1080/01694243.2015.1052617.
- [9] U. Öztürk, “Application of thermal isolation to the combustion chamber of a single cylinder diesel engine and its effects on performance and emission,” 2019. [Online]. Available: <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:210151760>

# **CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE**

« Ce chapitre contient des sections qui définissent un ensemble de connaissances à partir de la littérature et qui sont liées à notre sujet d'étude. Elles représentent le bagage scientifique ou la rampe d'escalier qui nous permettra de monter sûrement lors de notre projet de recherche et d'investigation pour atteindre l'objectif tracé qui est l'enrichissement de la base de données scientifiques tout en espérant que cette étude sera par la suite valorisée et ouvrira d'autres champs de recherche »

## **I.1 MATERIAUX D'INGENIERIE**

En ingénierie, les matériaux sont choisis sur la base de leurs propriétés mécaniques, physico-chimiques et leurs aptitudes au formage et usinage. La possibilité de recyclage est un des facteurs à considérer aussi. Dans ce qui suit, les matériaux présentés ont un rapport direct avec ceux utilisés dans le cadre de ce travail ; à savoir des matériaux destinés directement à la confection d'outils de coupe et de mise en forme ou comme partie fonctionnelle d'un système mécanique.

### **I.1.1 LES ACIERS**

Dans la pratique, la plupart des aciers utilisés en construction mécanique, contiennent typiquement de 0,05 % à 1,0 % de carbone d'une manière globale. Dans la majorité des applications, les aciers utilisés contiennent de 0,05 à 0,5 % C. Certains aciers dits « spéciaux » peuvent avoir des compositions qui se situent en dehors de cet intervalle. Un acier contient également des éléments résiduels (tels que Si, P et S) qui proviennent inévitablement du minerai et du processus de fabrication. Ces éléments peuvent affecter les propriétés de manière défavorable s'ils ne sont pas limités ou contrôlés. Par exemple, le soufre forme un eutectique à bas point de fusion avec le fer, ce qui limite la capacité de l'acier à être traité à des températures plus élevées. Ainsi, les aciers au carbone ordinaire contiennent traditionnellement suffisamment de manganèse ajouté (15 à 20 fois plus que le soufre) pour « éponger » le soufre par la formation de précipités de MnS. Toutefois, des quantités accrues de manganèse sont également bénéfiques, par exemple, pour le durcissement en solution solide de la ferrite et pour l'amélioration de la ductilité et de la ténacité.

Les aciers ordinaires dits « au carbone » peuvent être définis comme des alliages de fer et de carbone dans lesquels la quantité totale d'éléments d'alliage est inférieure à 2 % en masse, avec des limites de composition de 0,6 % Cu, 1,65 % Mn, 0,6 % Si et ~ 0,04 à 0,06 % (P+S), et dans lequel aucun autre élément n'est délibérément ajouté. En revanche, les « aciers faiblement alliés » contiennent des ajouts d'éléments d'alliage jusqu'à 10 % en masse afin d'améliorer les propriétés mécaniques. Enfin, les « aciers fortement alliés » contiennent plus de 10 % en poids d'éléments d'alliage et comprennent des matériaux tels que les aciers inoxydables, les aciers à outils et les aciers maraging. Les ajouts d'alliage peuvent également être classés en fonction de leurs effets sur la stabilité des régions de phase de la ferrite et de l'austénite. Ainsi, le carbone, l'azote, le manganèse, le nickel et le cobalt ont tous tendance à étendre la région de la phase austénitique (c'est-à-dire qu'ils stabilisent l'austénite), tandis que le silicium, le chrome, le molybdène, le niobium et le vanadium stabilisent la ferrite [10].

Les développements récents sont basés sur l'élaboration d'alliages avec des micro additions d'éléments (Cr, Ti, Ni, Al...) afin d'améliorer certaines performances pour certains types d'aciers spéciaux [11]. Leur conception est optimisée pour répondre à des exigences spécifiques liées aux conditions d'exploitation. Les principaux groupes d'aciers spéciaux sont :

#### **I.1.1.1 ACIERS À OUTILS**

Lors de la conception d'un acier à outils, sa composition et les paramètres de traitement thermique sont choisis pour obtenir une matrice martensitique trempée et revenue dans laquelle les carbures sont uniformément répartis. Dans cet état, la matrice présente une combinaison optimale de dureté et de ténacité. Les carbures primaires assurent la résistance à l'usure par abrasion et les carbures secondaires augmentent la résistance à la déformation plastique. Les aciers à outils sont alliés avec des éléments carburigènes (V, W, Mo et Cr). L'ajout d'éléments d'alliage sert principalement à obtenir deux objectifs : (i) améliorer la trempabilité et (ii) fournir des carbures plus durs et thermiquement plus stables que la cémentite. Les matériaux pour outils de coupe sont soumis à des conditions extrêmes de contrainte, de température et/ou de corrosion, notamment pour des opérations telles que le perçage, le fraisage, le tournage, le taillage, etc. Ces conditions exigeantes imposent un taux de déformation très élevé (un ordre de grandeur supérieur à celui du formage), ce qui limite la durée de vie utile des outils de coupe [12]. Les sous-catégories d'aciers à outils sont les suivantes :

##### ***I.1.1.1.1 ACIERS RAPIDES***

Les aciers rapides (HSS, high speed steel) sont idéaux pour les applications de coupe à haute température. Les aciers rapides sont désignés par le symbole HS suivi de trois ou quatre chiffres donnant dans l'ordre les concentrations en pourcentage des éléments W, Mo, V, Co. Ce sont une classe d'aciers fortement alliés au W, Mo, Co, V et Cr. En solution solide dans la matrice de ferrite, ils la renforcent et augmentent la dureté à chaud. La résistance à l'usure est obtenue par la présence de carbures de W, Mo, V et Cr uniformément répartis. Le vanadium agit également comme un inhibiteur de croissance des grains [13].

##### ***I.1.1.1.2 ACIERS POUR TRAVAIL À CHAUD***

Les types d'aciers pour travail à chaud et même à froid de catégorie H10, H11, H12, H13, H21 représentaient le tonnage le plus élevé utilisé en industrie [Total materia.com]. Les aciers à outils pour le travail à chaud sont couramment utilisés dans la fabrication de matrices, de moules, de noyaux, de blocs porte-matrices et de vis pour les mandrins d'extrusion de polychlorure de vinyle (PVC), les moules d'injection, les engrenages et les rouleaux, et sont donc largement utilisés dans les processus industriels qui se déroulent dans des environnements agressifs [6].

### ***1.1.1.3 ACIERS POUR TRAVAIL À FROID***

Utilisés dans le formage à froid. Les aciers pour travail à froid ne sont pas conçus pour résister à l'adoucissement à des températures élevées et sont donc limités à des applications à des températures inférieures à ~200- 260 °C. Ils sont divisés en trois groupes : A (aciers durcissant à l'air), D (aciers à haute teneur en carbone et en chrome) et O (aciers durcissant à l'huile). Les principaux éléments d'alliage diffèrent pour les trois groupes, mais en général, la teneur totale en éléments d'alliage est trop faible pour fournir des aciers résistants à haute température. Même les pièces de dimensions relativement importantes fabriquées en aciers pour travail à froid ne changent pas de forme lors de la trempe. Ces aciers sont classés comme non déformables [14].

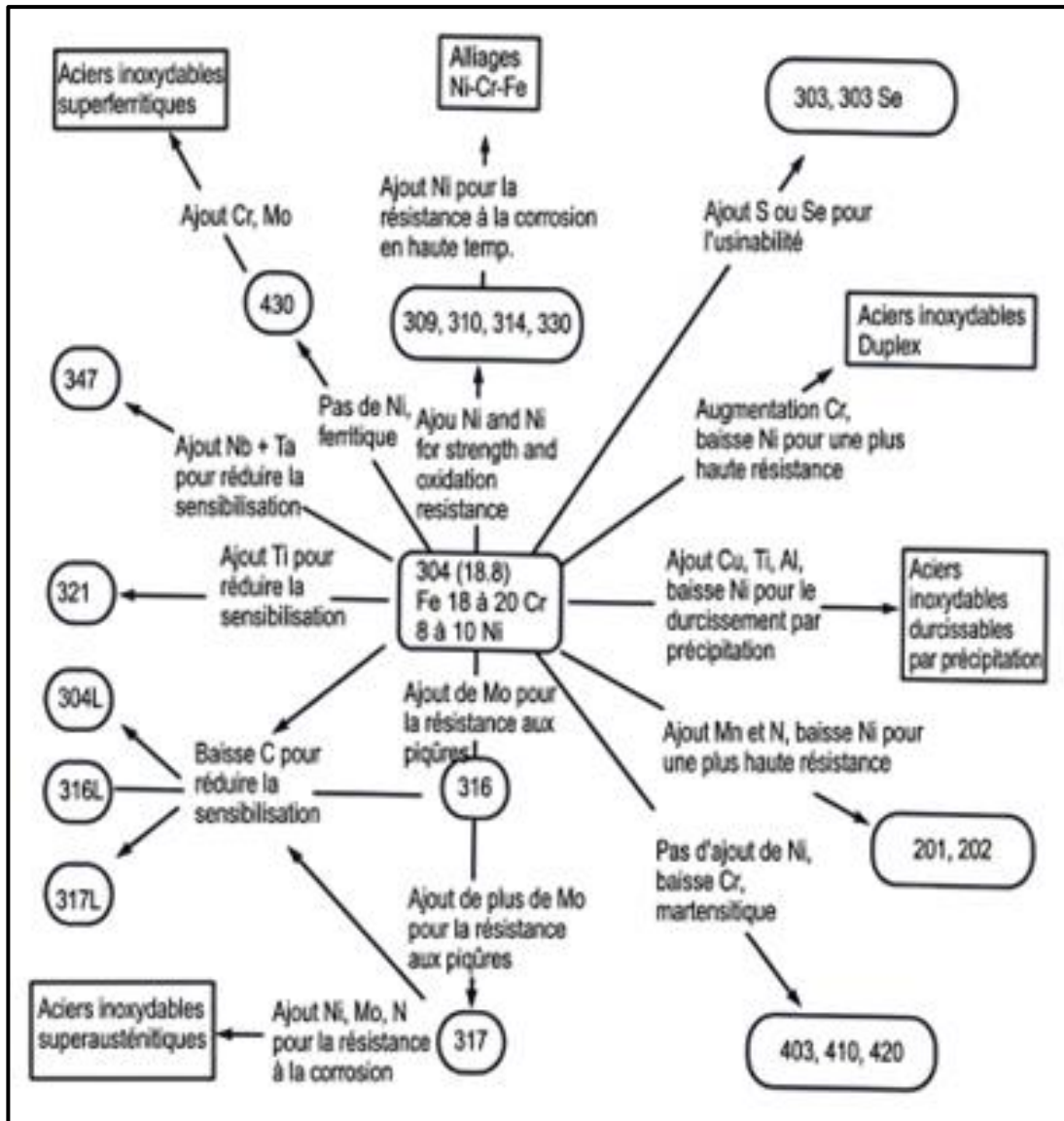
### **1.1.1.2 LES ACIERS INOXYDABLES**

Les aciers inoxydables doivent leur nom à leur capacité à rester sans tache apparente, c'est-à-dire sans traces de rouille, dans de nombreux environnements grâce à leur excellente résistance à la corrosion générale. L'élément clé permettant d'améliorer la résistance à la corrosion de ces alliages à base de fer (Fe) est le chrome (Cr). Depuis le XIXe siècle, il a été constaté que les alliages Fe-Cr présentaient une résistance à la corrosion dans divers environnements plus élevée que les aciers au carbone, et que cette résistance augmentait à mesure que la teneur en Cr augmentait. Cependant, la découverte des premiers alliages, aujourd'hui appelés aciers inoxydables, peut être datée de la période 1905-1912 [15]. Dans les aciers inoxydables, le Cr, ajouté à raison d'au moins 10,5 % en poids, favorise la formation d'un film superficiel passif d'oxydes de Cr ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) [16]. Celui-ci est compact, adhérent et auto-cicatrisant s'il est brisé en présence d'oxygène, et protège le substrat des environnements corrosifs. Même si l'oxyde de Cr joue un rôle fondamental dans le film passif, la structure et la composition du film sont assez complexes et dépendent des éléments d'alliage de l'acier inoxydable et des conditions dans lesquelles le film se forme (par exemple, dans l'air, dans des solutions passivantes, avec traitements électrochimiques). De plus, ils peuvent changer lorsque l'acier est mis en contact avec un environnement corrosif. Par conséquent, les conditions dans lesquelles la passivité est maintenue dépendent à la fois de l'acier inoxydable lui-même (composition, finition de surface) et de l'environnement. Le comportement passif permet aux aciers inoxydables d'avoir des taux de corrosion uniforme très faibles dans de nombreux environnements. L'effet protecteur du film passif peut cesser lorsque l'environnement est trop agressif pour permettre le maintien de la passivité. Ce fait se produit lorsque le milieu est trop réducteur, c'est-à-dire que la formation d'espèces passives est inhibée (dissolution du film à l'état actif), ou trop oxydant, ce qui fait que les espèces oxydées deviennent instables (dissolution trans passive du film) [17].

Les aciers inoxydables, depuis leur invention par Monnartz (1911) [18] sont en continuel développement et existent sous plusieurs variétés en fonction de leur microstructure [19] et les liens qui les relient sont illustrés dans la **figure I. 1**.

#### **I.1.1.2.1 LES ACIERS INOXYDABLES MARTENSITIQUES**

(MSS de l'anglais Martensitic Stainless Steel) composés principalement de 11,5 à 18 % de Cr, 0,4 % de Ni et 0,1 à 1 % de C. Mo, V, Nb, Al et Cu sont parfois ajoutés. Ces aciers ont une structure austénitique à des températures élevées comprises entre 550 et 1 000 °C qui se transforme en une structure martensitique par refroidissement approprié à température ambiante. En fonction de leur composition et de leur historique de transformation, les aciers inoxydables martensitiques sont constitués de martensite, de carbures non dissous et de ferrite  $\delta$ . Le traitement thermique joue un rôle important dans la détermination des propriétés du MSS. Les MSS ont une structure complexe qui nécessite un traitement thermique minutieux pour éviter la précipitation de carbures et la formation de  $\delta$ -ferrite et pour assurer une transformation complète en structure martensitique homogène et non en ferrite pendant les étapes de refroidissement. La composition du MSS, la température d'austénisation et la vitesse de refroidissement déterminent la température à laquelle commence la formation de martensite ( $M_s$ ). L'augmentation de la température d'austénisation et de la vitesse de refroidissement entraîne une diminution de la température de  $M_s$  ou une augmentation de la teneur en austénite retenue. L'acier inoxydable martensitique DIN 1.4110 est largement utilisé dans l'industrie de la coutellerie en raison de sa haute résistance à la corrosion combinée à une grande résistance mécanique. Cependant, lorsque ce matériau est soumis simultanément à des conditions de corrosion et d'usure, leur effet synergique peut accélérer le processus de dégradation de l'alliage. Les traitements thermiques cryogéniques ont été proposés pour améliorer la stabilité complète en structure martensitique homogène et non en ferrite pendant les étapes de refroidissement [20]. Les aciers inoxydables martensitiques (MSS) sont des alliages de chrome et de carbone ayant une structure tétragonale centrée. Ceux-ci peuvent être durcis par traitement thermique. La résistance obtenue par traitement thermique dépend de la teneur en carbone de l'alliage.



**Figure I.1 :** Liens entre la composition chimique et les propriétés physicochimiques des aciers inoxydables.

Les aciers inoxydables martensitiques possèdent une résistance modérée à la corrosion. Ces aciers peuvent être modérément durcis par écrouissage. À l'état durci et revenu, ces alliages ont de bonnes propriétés de ductilité et de ténacité. Ceux-ci sont utilisés lorsque l'application exige de bonnes propriétés de résistance à la traction, de résistance au fluage et de résistance à la fatigue, en combinaison avec une résistance modérée à la corrosion et à la haute température [21]. L'acier inoxydable (type 420) convient aux applications nécessitant une grande résistance à l'usure et à la tribo-corrosion, comme les aubes de turbines à vapeur et compresseurs, les générateurs de vapeur, récipients sous pression [16].

### **I.1.1.2.2 ACIERS INOXYDABLES SUPER-MARTENSITIQUES**

Les aciers inoxydables super martensitiques (SMSS) sont de plus en plus utilisés dans les tubes sans soudure destinés aux travaux de forage, et le secteur de pétrole et de gaz dans les environnements corrosifs. Ils présentent une alternative économique aux aciers au carbone et aux tubes en duplex car ils offrent une résistance à la corrosion améliorée par rapport aux aciers au carbone, ne nécessitant pas l'utilisation de revêtements et d'inhibiteurs, avec des coûts de production inférieurs par rapport aux nuances duplex. Récemment, un certain nombre de nouvelles nuances martensitiques 13Cr soudables, appelées « Super 13Cr », ont été développées et sont également appliquées aux conduites d'écoulement depuis les têtes de puits jusqu'aux stations de traitement, transportant des fluides non traités (pétrole brut ou gaz) à très haute pression et température. Ils sont basés sur le système Fe – Cr – Ni – Mo avec 4 à 6 % en poids de Ni, 0,5 à 2,5 % en poids de Mo, de faibles quantités de carbone, d'azote, de phosphore et de soufre ( $C \leq 0,02$ ,  $N, P, S \leq 0,03$ ). Les valeurs typiques des propriétés mécaniques varient entre 650 et 750 MPa pour une limite d'élasticité de 0,2 %, 880 et 950 MPa pour la résistance à la traction, un allongement à la rupture jusqu'à 20 % et une énergie d'impact jusqu'à 100 J. La faible teneur en carbone et la précipitation de l'austénite inversée sont les principales raisons des faibles propriétés de résistance des SMSS. Les éléments de micro-alliage de Ti, Nb et V sont généralement utilisés pour se combiner avec les résidus de C et N pour former des carbonitrides, augmentant ainsi la résistance [22].

### **I.1.2 CÉRAMIQUES ET CERMETS**

Dans de nombreux cas, pour améliorer les performances des composants tribologiques métalliques est de les remplacer par des céramiques. Ces céramiques présentent d'excellentes propriétés aussi bien à température ambiante qu'à haute température (haute dureté et résistance, inertie chimique et faible densité), ce qui en fait des candidats idéaux pour les applications tribologiques (par exemple, pour des applications à haute vitesse et fortes charges, comme le suggère Richerson (1992) [23].

Les céramiques sont des matériaux avec des liaisons ioniques et covalentes, et sont constitués de phases non métalliques, principalement d'oxydes ( $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $ZrO_2$ ), de nitrures ( $Si_3N_4$ ,  $AlN$ ,  $TiN$ ), de sulfures ( $ZnS$ ,  $MoS_2$ ,  $WS_2$ ), de borures ( $TiB_2$ ,  $ZrB_2$ ,  $HfB_2$ ). En général, les céramiques possèdent un module d'Young, une dureté, un point de fusion élevés, donc une résistance aux températures élevées et possèdent un faible coefficient de dilatation thermique, mais sont également sensibles à la rupture fragile. Les matériaux contenant des phases céramiques et métalliques sont appelés cermets [24], [25].

Les principales céramiques et cermets utilisées comme matériaux à outils sont : Le WC-Co, TiC, SiC, TiCN et (TiAl)N.

WC-Co (Co comme liant à différentes proportions ou même d'autres métaux peuvent remplacer ce Co) est utilisé comme matériau du corps de l'outil de coupe. Il pourra être utilisé comme revêtement par projection thermique (type HVOF) sur les aciers mais pour des pièces soumises à une usure continue. Pas recommandé pour les efforts d'impact élevés ou sollicitations mécaniques dynamiques. Dans le cas où la résistance à la corrosion est la caractéristique la plus recherchée, le liant cobalt est remplacé par le nickel [26]

## **I.2 LES TRAITEMENTS DE SURFACE**

Les recherches sur les techniques de modification de surface se sont multipliées au cours des deux dernières décennies. Ces recherches visent à augmenter la durée de vie des éléments mécaniques soumis à des environnements agressifs et à une usure sévère qui nécessitent des surfaces à haute dureté et résistance à la corrosion [27]. L'utilisation de procédés de traitement de surface dans les matériaux d'ingénierie peut ainsi améliorer leur résistance à l'usure, à l'oxydation et à la corrosion, entre autres propriétés [28].

Les aciers à usage général, faiblement alliés et moins onéreux peuvent subir des modifications de surface et augmenter leur dureté et résistance à l'usure. Ils peuvent alors remplacer des aciers fortement alliés coûteux dans certaines applications [29].

### **I.2.1 TRAITEMENTS DE DURCISSEMENT SUPERFICIEL ET DÉPÔTS**

Les traitements de surface comprennent des techniques de revêtement et des techniques de durcissement de surface. Le revêtement signifie l'ajout d'une couche protectrice sur le substrat en utilisant des technologies variées telles que la pulvérisation thermique, le dépôt physique en phase vapeur, le dépôt chimique en phase vapeur, les revêtements par faisceaux laser, etc.

Les techniques de durcissement de surface comprennent les traitements thermiques superficiels (trempe par induction), les traitements thermochimiques ou processus de diffusion d'éléments chimiques (Cémentation, Nitruration, Boruration), les durcissements par faisceaux (laser, électrons).

Les revêtements sont normalement utilisés pour améliorer les propriétés de surface sans toucher à celles du substrat. Que ce soit dans des assemblages mécaniques ou comme implant dans le corps humain, le matériau frottant contre un antagoniste, doit résister à l'usure par frottement et par corrosion. Les revêtements ont alors, le rôle d'agir comme une barrière efficace pour minimiser la libération d'ions attribuée à la tribo-corrosion. La grande dureté de ces revêtements avec une excellente finition de surface, réduit la friction et le taux d'usure. Cependant, une

limitation des revêtements est leur adhérence au substrat, ainsi que la détermination des dimensions (épaisseur), dureté et état de surface pour la meilleure protection du substrat [30]. Dans les procédés thermo réactif (TRD), le carbone, l'azote ou le bore du substrat diffuse vers la surface et réagit avec une couche déposée d'un élément formant du carbure, du nitrure ou du borure tel que V, Nb, Ta, Cr, Mo ou W. Le processus est effectué à haute température et pourra être réalisé dans un bain de sel ou un milieu solide [31], [32], [33]. Finalement, le rôle des traitements thermiques postérieurs est très souhaitable après boruration : Les résultats d'après M. Olivares-Luna et al [34] ont indiqué que le traitement de trempe-revenu augmentait l'adhérence pratique du système couche/substrat, en raison de la dissolution de la phase externe FeB sur la couche de borures.

### **1.2.2 REVÊTEMENT DES MATÉRIAUX À L'ÉTAT SOLIDE PAR UN DÉPÔT**

Les outils de coupe doivent résister à des conditions sévères pendant l'application, telles que des températures élevées pouvant atteindre 1000 °C, un frottement et une usure prononcés, la corrosion et l'oxydation, ainsi que la fatigue mécanique et thermique. C'est pourquoi des revêtements protecteurs durs et résistants à l'usure sont couramment déposés sur les outils afin d'améliorer leurs performances et leur durée de vie

Le dépôt de couches minces dures de quelques microns d'épaisseur est une technologie courante pour améliorer les performances des outils, des matrices et des moules pour de nombreuses applications différentes. Les revêtements durs sur les plaquettes en carbure cémenté qui, non seulement réduisent l'usure mais aussi l'affinité chimique du matériau de la pièce à usiner pour adhérer à la surface de la plaquette [34], [35]. L'importance des revêtements durs résistants à l'usure est illustrée par les faits suivants. Environ 90 % de toutes les plaquettes indexables pour la coupe des métaux, basées sur des substrats en carbure cémenté, sont revêtues pour la protection contre l'usure par des techniques CVD ou PVD. Le revêtement PVD étant utilisé dans environ 25 % des cas L'utilisation d'outils revêtus dans le processus de formage produit quatre effets principaux : réduction des lubrifiants jusqu'à 85 % de la concentration d'additifs, augmentation de la durée de vie des outils jusqu'à 169 fois (premier polissage), augmentation de la vitesse de travail jusqu'à 2 fois. Ces effets réduisent les coûts de production et diminuent l'impact environnemental [35]. La question importante pour l'avenir n'est donc pas de savoir quelle technologie de dépôt est utilisée, mais plutôt quelles propriétés peuvent être obtenues et à quel coût de production [36].

### I.2.3 LE TRAITEMENT THERMOCHIMIQUE DE BORURATION

Les techniques de boruration et les matériaux susceptibles d'être borurés sont illustrés respectivement par les **figures I. 2-3**. Cependant, les aciers contenant de l'aluminium, comme l'acier de nituration (34CrAlNi7), ne doivent pas être borurés en raison de la forte porosité de la couche de borure. De plus, les aciers avec une teneur en silicium d'environ 1 % en poids ne sont pas des substrats adaptés pour des zones épaisses de borure. Ces métaux seront repoussés par le bore diffusant dans la surface pour se placer sous la phase Fe<sub>2</sub>B dans la zone de diffusion, produisant de la ferrite à cet endroit. La zone dure de borure sera ancrée à une zone encore plus molle que le substrat et, sous une charge élevée appliquée à cette structure, la couche dure et cassante de borure sera enfoncée dans une zone très molle, provoquant la défaillance des pièces. [36]. La présence d'éléments dans l'analyse chimique des surfaces borurées tels Al, Ca, Mg, Si, Ti ou Zr est possible car ils sont généralement introduits dans la poudre de boruration comme réducteurs [37].

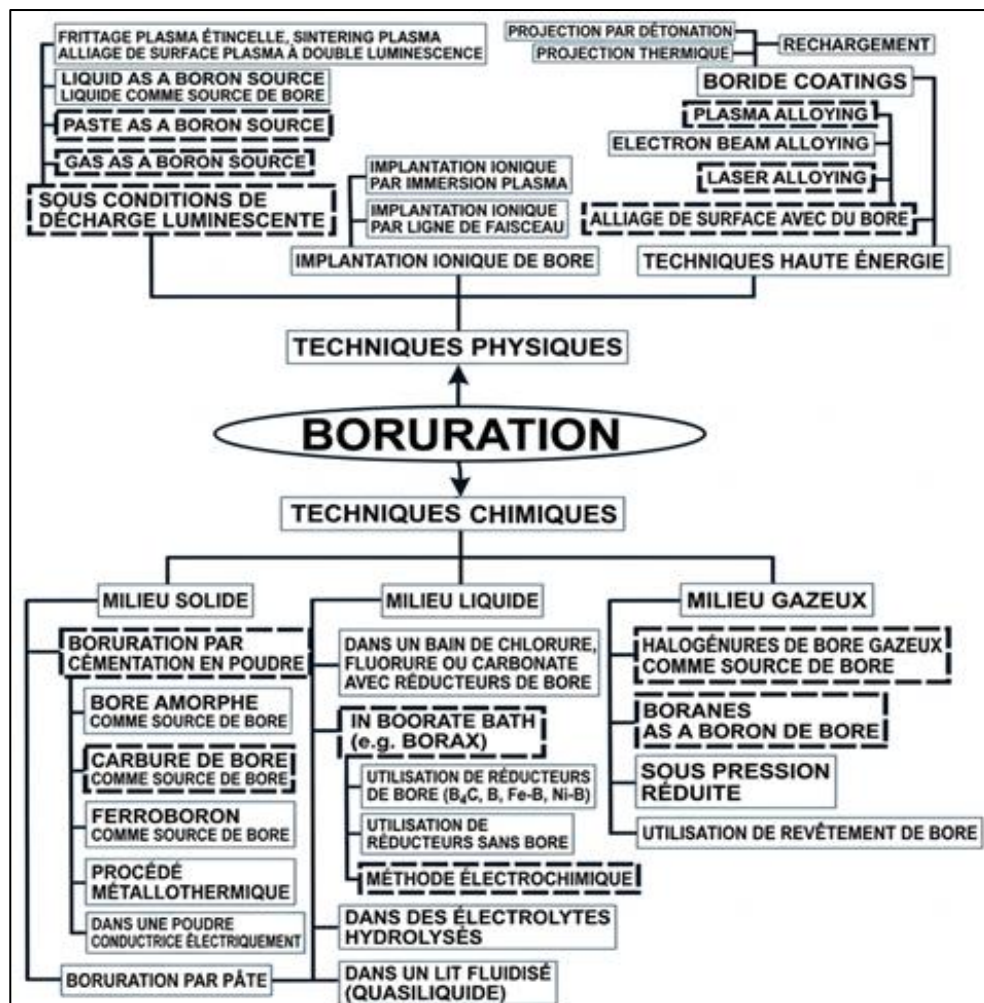
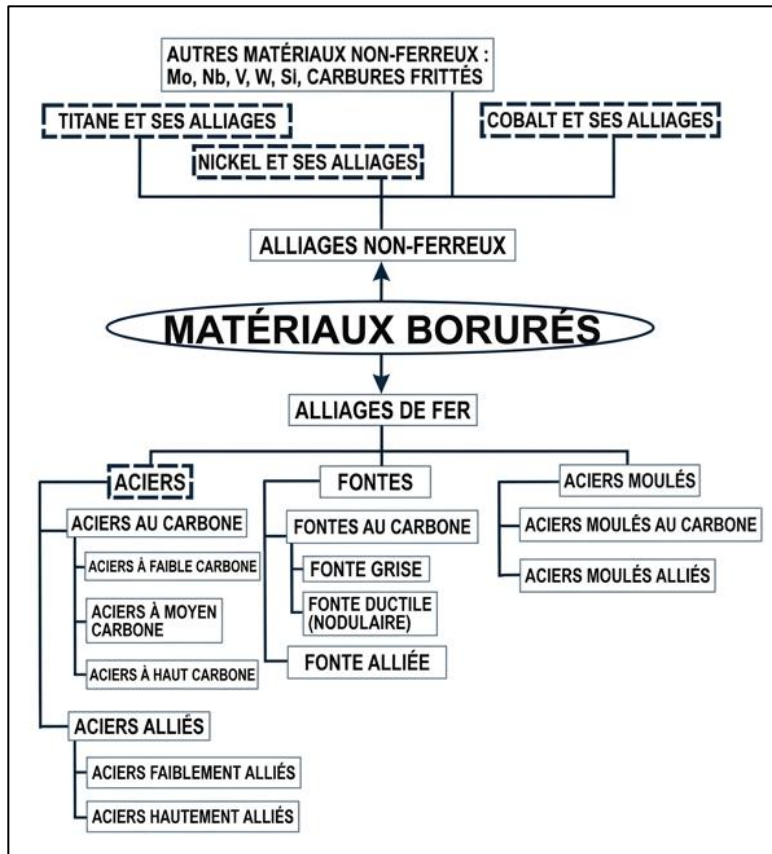


Figure I. 2 : Classification des techniques de boruration



**Figure I. 3 :** Matériaux les plus couramment utilisés lors de la production des couches de borure

L'évolution de la dureté de quelques nuances d'aciers est illustrée dans le **tableau I. 1** [38].

**Tableau I. 1 :** Dureté des aciers soumis au processus de boruration selon la référence citée

Acier boruré	Dureté de la surface borurée	Dureté du substrat
AISI 1018	2250 HK	158 HK
AISI 1040	1500 HV	220 HV
AISI P20	1650 HV	320 HV
AISI H13	1650-2000 HV	570 HV
AISI 4140	1397-1848 HV	-
AISI 4340	2000 HK	520 HK
AISI W1	1690-1800 HV	260 HV
AISI 316	1700 HV	180 HV
AISI 304	2100 HK	275 HV

La boruration de l'acier aurait été suggérée par Moissan dès 1895 [39]. Depuis lors, plusieurs procédés ont été adoptés pour la boruration et les plus importants sont la boruration en poudre, la boruration en pâte, la boruration aux sels fondus, etc. La boruration en poudre est le traitement préféré par l'industrie. Cependant, la boruration électrolytique ou électrochimique (de l'anglais electrolytic boriding EB) généré par la circulation d'un courant électrique, a montré de grands

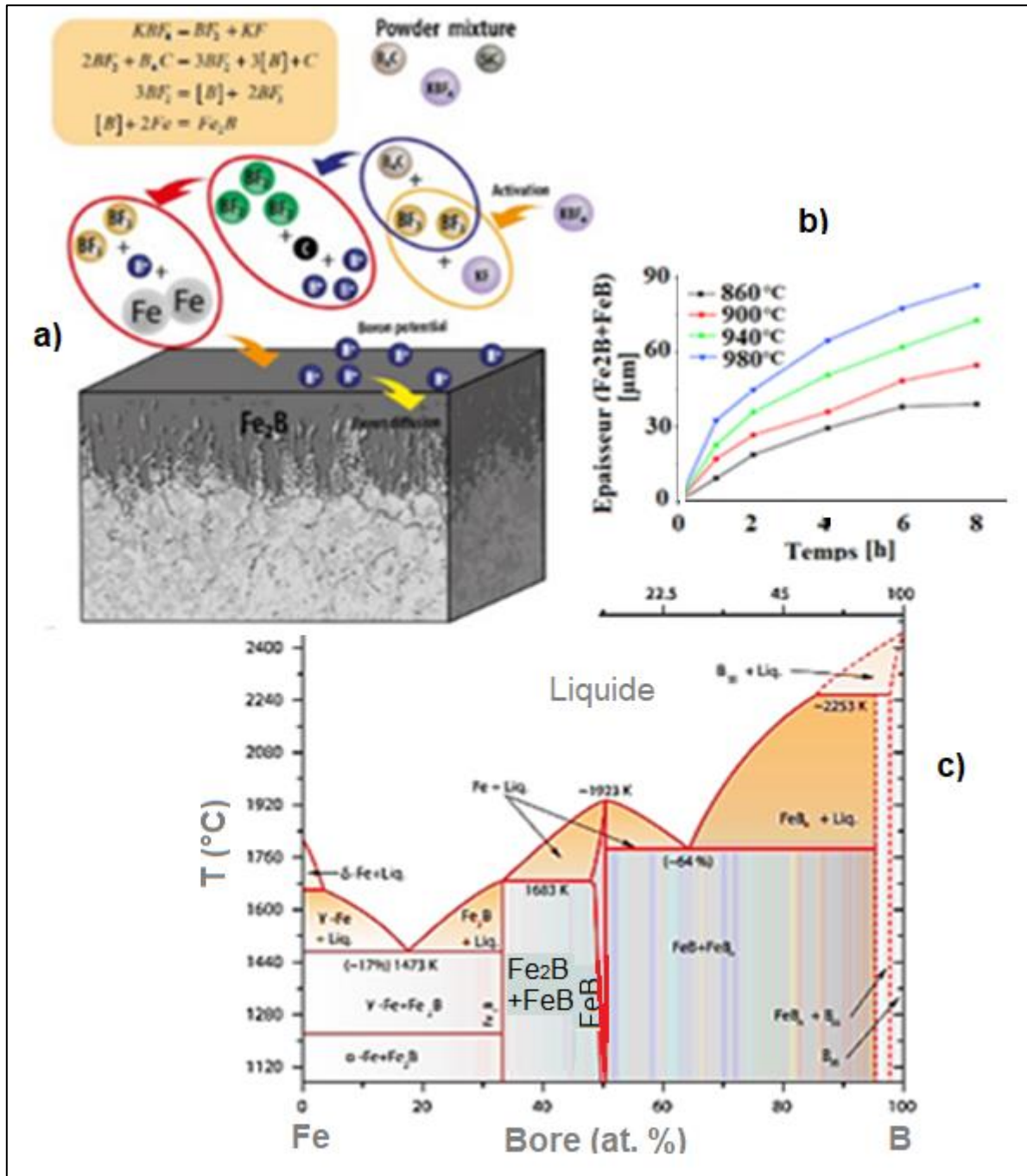
avantages et par la suite la technique est assistée par plasma (de l'anglais plasma electrolytic boriding (PEB) [40]. En raison de la simplicité et du faible coût de la méthode [41] et surtout, de la possibilité d'une amélioration significative des propriétés fonctionnelles des matériaux métalliques, alliages de fer, nickel, titane et les fontes ont été soumises à une boruration, généralement entre 850 et 1 000 °C, pendant 1 à 10 h. Le processus de boronisation par diffusion [42] peut être réalisé dans des milieux solides, liquides ou gazeux, dans des conditions de décharge lumineuse, ou par implantation d'ions de bore. Parmi les nombreuses méthodes de boruration disponibles, la boruration en caisse a trouvé l'application pratique la plus large car le procédé de boruration par diffusion permet d'augmenter la résistance à l'abrasion et à la corrosion de la majorité des nuances d'acier [43]. Il est d'usage d'adapter l'épaisseur de la couche de borure à l'application industrielle visée et au matériau de base. Les couches minces (par exemple, 15 à 20  $\mu\text{m}$ ) sont utilisées pour protéger contre l'usure adhésive, comme pour les outils de formage sans copeaux et les matrices d'estampage. Les couches épaisses sont recommandées pour lutter contre l'usure abrasive, comme dans les outils d'extrusion pour plastiques ou caoutchoucs avec des charges abrasives ou les outils de pressage dans l'industrie céramique. L'épaisseur optimale de la couche de borure pour les aciers faiblement alliés et à faible teneur en carbone varie de 50  $\mu\text{m}$  à 250  $\mu\text{m}$ , tandis que pour les aciers fortement alliés, elle se situe entre 25  $\mu\text{m}$  et 76  $\mu\text{m}$  [38].

Les aciers borurés ont systématiquement surpassé leurs homologues nitrurés et carburés dans les études comparatives d'usure, principalement en raison de leur dureté beaucoup plus élevée (16 à 20 GPa) par rapport aux aciers cémentés ou nitrurés dont les valeurs de dureté sont comprises entre 7 et 11 GPa. En fait, la dureté des couches borurées est comparable à celle des revêtements de nitrure et de carbure de métaux de transition produits par diverses méthodes PVD et CVD. Le  $\text{TiB}_2$  qui se forme à la surface des substrats en titane boruré peut atteindre des valeurs de dureté supérieures à 30 GPa. Les valeurs de dureté élevées offertes par ces couches de borure sont conservées jusqu'à 650°C. Puisqu'il n'y a pas d'interface discrète ou nette entre la couche de borure et le matériau de base, les forces d'adhésion des couches de borure aux métaux de base sont toujours fortes et la défaillance interfaciale ne se pose pas. Aussi, par rapport aux surfaces nitrurées et cémentées, les surfaces borurées offrent une résistance beaucoup plus élevée à l'oxydation et à la corrosion. Le bore, le carbure de bore, le nitrure de bore et les borures de métaux de transition possèdent de nombreuses propriétés attrayantes, notamment un point de fusion et une dureté élevée, une bonne résistance à l'usure et à la corrosion, une excellente conductivité électrique et une résistance aux attaques des métaux en fusion. Il semble donc qu'il existe des possibilités significatives d'améliorer les propriétés de

surface des métaux et des céramiques en appliquant des revêtements constitués de ces matériaux. Actuellement, les seuls procédés de revêtement commercialisés et pratiqués sont les techniques de diffusion thermo-chimique appelées boronization ou boruration, dans lesquelles le bore est diffusé dans le matériau du substrat et se combine avec celui-ci, formant une couche de borure métallique monophasé ou biphasé au niveau de la surface et à proximité de celle-ci [39]. Cette couche est d'autant plus forte et adhérente au substrat quand elle se présente en forme de dents de scie [44]. Dans les aciers à outils, la couche de borure à double phase présente une résistance à l'usure supérieure à celle de la couche de borure à phase unique, en particulier à 500 °C (imposée par un taux de la phase FeB plus grand) et qui est plus faible qu'à température ambiante, comme cité dans la référence [45]. Lorsque les aciers alliés sont borurés, certains éléments d'alliage tels que le chrome (Cr) et le nickel (Ni) peuvent former différents borures avec le bore [46]. De nombreux auteurs ont rapporté l'utilisation du bore pour améliorer la résistance à l'usure des fontes à haute teneur en chrome par précipitation de borures primaires tels que  $M_2B$  ( $M = Fe, Cr, Mo$ ), étant donné que la solubilité du bore dans les alliages ferreux est très faible (0,0005-0,008) atome %) [47]. Les éléments formateurs de borures sont à titre d'exemple, le Fe, V, Nb, Ni, Ta, Cr, Mo, W et Co [31],

En fonction du potentiel de boruration du mélange utilisé, de la composition chimique du substrat et des paramètres du processus, des revêtements monophasés ou biphasés peuvent se former. Sous la couche composée de borures de fer FeB et Fe<sub>2</sub>B, il existe généralement une zone de diffusion - une solution solide de bore dans le fer. Dans cette zone, en raison de la sursaturation en bore et en carbone, des borures de carbure de fer ou d'éléments d'alliage peuvent également se former. La formation de FeB est due à la présence de Mn et de Cr dans l'acier, qui en augmentent la quantité [43]. Le processus de traitement thermo-chimique de boruration permet d'augmenter la résistance à l'abrasion et à la corrosion de la plupart des nuances d'aciers [48]. La dureté augmente largement avec la boruration de sorte que pour les alliages à haute entropie (HEA), qui avait une dureté initiale de  $6,14 \pm 2,06$  GPa, formait une couche de borure complexe constituée de phases (CoFe)B<sub>2</sub>, (CrFe)B<sub>2</sub> et Cr<sub>2</sub>Ni<sub>3</sub>B<sub>6</sub> à sa surface, avec une dureté allant de  $15,95 \pm 0,7$  à  $20,15 \pm 4,50$  GPa [49]. Il a aussi reporté que les aciers borurés présentent une dureté élevée (environ 2000 HV), une grande résistance à l'usure et une meilleure résistance à la corrosion [50]. Un autre bienfait du traitement de boruration comme prétraitement est l'obtention d'un dépôt de diamant dense (DLC : de l'anglais Diamond-Like Carbon) et avec une meilleure adhésion et un taux de croissance élevé sur le substrat en WC-Co. D'autre part, la migration du Co (qui forme la phase liante du cermet WC-Co) vers la surface sera stoppée, pour ne pas arriver au désastre de trouver un squelette de WC dépourvue

de sa phase liante [51]. L'épaisseur de la couche de borures formée qui est un facteur qui influe beaucoup sur les propriétés de surface du matériau boruré, son évolution est étroitement liée à la température et à la durée de traitement ainsi qu'à la composition chimique de l'acier et la méthode de boruration [52] (**Figure I. 4**). Les valeurs calculées du rapport de compressibilité sur le module de cisailment et du coefficient de Poisson indiquent que FeB est plus fragile et montre un degré d'anisotropie élastique supérieur à celui du composé  $Fe_2B$  [53].



**Figure I. 4 :** a) Schéma du mécanisme de diffusion des atomes de bore pour la formation de la phase  $Fe_2B$  sur l'acier ASTM A681, b) Évolution de l'épaisseur de la couche ( $FeB+Fe_2B$ ) en fonction de la température et de la durée de boruration et c) Diagramme de phase fer-bore (Fe-B).

### **I.2.3.1 LA DIFFUSION AU COURS DE LA BORURATION**

Après le traitement de boruration, la teneur en B est la plus élevée à l'extrémité de la couche de borure ; elle diminue avec la profondeur. Cette situation est due à l'augmentation de la densité de sites à haute énergie avec l'augmentation de la température, qui a permis aux atomes de B de se déplacer vers les régions intérieures. Contrairement à B, le pourcentage en Fe croît de la surface vers l'intérieur. Le Si se déplace vers la région de diffusion pendant le processus de boruration, en raison de sa faible solubilité dans le Fe et de sa concentration sous la couche de borure. Par conséquent, les valeurs de dureté de la zone de transition s'avèrent supérieures à celles de la matrice. La diffusion du Cr diminue l'épaisseur de la couche de borures et favorise la formation d'une interface lisse et une phase riche en bore FeB /Fe<sub>2</sub>B. Donc le Cr joue un rôle prépondérant dans le changement des caractéristiques de la couche borurée, L'augmentation de la teneur en C et Cr augmente la diffusion du B. La couche borurée formée à la surface de l'acier H11 est très lisse par rapport à celles formées sur les aciers inoxydables, mais elle est relativement lisse et compacte par rapport à celles formées sur les aciers faiblement alliés, qui présentent un motif typique en dents de scie. Cela est dû à la plus faible quantité d'éléments d'alliage présents dans l'acier H11 par rapport aux aciers 304 et 316. Au début du processus de boronization, les borures se forment et se développent sous forme de colonnes en raison de la diffusion anisotropique des atomes de bore, tandis que la transformation en une structure lisse et compacte ne se produit que si la croissance irrégulière de la couche de borure est inhibée. Dans le cas des aciers alliés et des aciers inoxydables, les éléments d'alliage qui se concentrent aux extrémités des colonnes de borure par une procédure de substitution diminuent le flux de bore actif dans ces zones et inhibent la croissance irrégulière des couches borurées. La formation d'une morphologie en dents de scie est observée lors de la boronization de l'acier H11 [54]. La présence d'éléments dans l'analyse chimique des surfaces borurées tels Al, Ca, Mg, Si, Ti ou Zr est possible car ils sont généralement introduits dans la poudre de boruration comme réducteurs [37].

### **I.2.3.2 LES CARACTERISTIQUES MÉCANIQUES AMÉLIORÉES PAR LA BORURATION**

La formation de borures métalliques confère d'excellentes propriétés de surface, notamment une dureté élevée, une résistance à la corrosion, une résistance à l'oxydation à haute température jusqu'à 850 °C, ainsi qu'une durée de vie en service prolongée pouvant atteindre 3 à 10 fois. Bien que l'objectif initial de la boruration ait été d'améliorer la résistance à l'usure dans les applications automobiles, sa capacité à combiner simultanément les propriétés d'usure, de lubrification, de résistance à la corrosion et à l'oxydation à haute température au sein d'un même revêtement suscite aujourd'hui un intérêt croissant dans les domaines militaire, industriel

et pour d'autres applications technologiques avancées [55]. Le **tableau I. 2** résume une revue bibliographique concernant des caractéristiques mécaniques obtenues pour un certain nombre de nuances d'aciers et de céramiques ayant des similitudes avec les matériaux considérés dans cette étude.

**Tableau I. 2** : Paramètres et effet de la boruration sur les performances tribologiques et/ou de corrosion

Matériaux	Température/temps de boruration	Principaux résultats
<b>(Aciers pour travail à chaud)</b>		
AISI H13, AISI 431	800- 900 et 1000°C / 2- 4 et 6h.	Fe <sub>2</sub> B à 800 °C), (FeB + Fe <sub>2</sub> B à 900 et 1000 °C). Épaisseur, dureté et rugosité moyenne (Ra) : 5,81 et 102,46 µm, 1635-1915 Hv <sub>0,05</sub> et 0,315-0,650 µm, comme alternative à l'inoxydable martensitique et duplex plus coûteux. [59]
AISI H13, AISI 420 borurés et pulvérisation par plasma de fer/zircone stabilisée (YSZ).	950°C/5h.	Les couples FeB/YSZ présentent une usure plus faible et un COF plus faible que les couples FeB/FeB. La dureté élevée des borures et l'inertie chimique de la YSZ limitent l'adhésion et la dégradation, rendant ces couples adaptés aux environnements corrosifs et tribologiquement sévères[44].
AISI H11	1030°C /30- 45- 75 et 150 min.	Dans le cas d'un temps de traitement long (Fe,Cr)B. La microdureté des couches borurées dépassait considérablement 2000 HV <sub>0.1</sub> [60].
AISI H11	800, 900 et 1000 °C /1, 3, et 5h.	La couche de borure dense. Fe <sub>2</sub> B formée vers 800°C et Fe <sub>2</sub> B/FeB aux températures supérieures. La résistance à la corrosion de H11 est améliorée par boruration et est plus noble que celle d'AISI 304. B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> formée était très efficace. [61]
AISI H11	950°C/1- 3 -5h	Le traitement de surface par attrition mécanique de l'anglais surface mechanical attrition treatment (SMAT) en créant des contraintes de compression à la surface, peut être utilisé comme

		prétraitement efficace pour la boronization de l'acier à outils H11 pour plus de performance tribologique. [54]
<b>Aciers pour travail à froid</b>		
Acier fortement allié (0.90%C, 0.50%Mn, 7.80%Cr, 2.5%Mo, 0.50%V)	850- 950°C/6h	FeB, Fe <sub>2</sub> B, CrB, Cr <sub>2</sub> B et MoB. L'épaisseur de la couche de borure était comprise entre 13,14 µm et 120,82 µm. La dureté est comprise entre 1806 et 2342 HV <sub>0,05</sub> (échantillons non traités : 428 Hv005,). [62]
AISI D3	950°C / 2- 4- 6h	Après boruration, épaisseur de couche (40 et 80 µm), dureté (1430 et 1544HV) en fonction du temps de traitement. Composé duplex constituée de FeB et de Fe <sub>2</sub> B. La résistance à l'usure augmentait avec le temps de boruration. [79]
AISI M2 (acier rapide : HSS)	950°C/6h	Les phases formées FeB, Fe <sub>2</sub> B, CrB, MoB et WB. La dureté de surface de l'acier AISI M2 nitruré (995 et 1286 HV <sub>0,05</sub> ), boruré (1378 et 1814 HV <sub>0,05</sub> ). Pour le non traité (230 HV <sub>0,05</sub> ). Les résistances à la corrosion de l'acier AISI M2 nitruré au plasma et boruré ont augmenté de 4 à 6 fois par rapport à celles de l'acier AISI M2 non traité.[63].
<b>Aciers inoxydables</b>		
Acier inoxydable martensitique X65Cr14	850, 900, 950, 1050°C / 2, 4, 6 et 8h.	Les couches borurées produites sur l'acier inoxydable martensitique X65Cr14 présentaient une morphologie lisse et régulière. L'épaisseur de la couche borurée variait de 9,1 à 98,3 µm en fonction de la durée et de la température du traitement. Existence de composés FeB, Fe <sub>2</sub> B et CrB. La dureté de la surface a augmenté de 410 à 1750-2050 HV <sub>0,05</sub> après le traitement de boruration. L'énergie d'activation de la couche était de 206,53 kJ/mol. [64]
AISI 410 (martensitique)	875, 900, 920°C / 8, 10 et 12h. Épaisseur de la pâte de boruration 7, 10, 15 mm	Les paramètres optimaux de boruration (épaisseur de la pâte : 10mm, température de boruration : 920°C et temps de boruration : 12 heures) révélés par la technique TDA - La contribution de la durée de boruration s'est avérée la plus importante pour influencer les caractéristiques de qualité (47,52 %), suivie de la température de boruration (26,17 %). [65]
<b>Cermets (WC-Co)</b>		
WC-2%Co	1000°C/5h	La boruration de WC-2%Co a développé les phases CoB, CoW <sub>2</sub> B <sub>2</sub> , en plus de ces phases le traitement duplexe (boruration de WC-2%Co préalablement revêtu de CrVN, a développé les phases Cr <sub>2</sub> B <sub>3</sub> , V <sub>2</sub> C, V <sub>7</sub> O <sub>3</sub> . Ils subissent tous les mêmes effets

		synergiques de deux mécanismes de détérioration simultanés (c'est-à-dire l'usure par oxydation et l'usure par polissage). Le COF diminue avec la charge (1er cas), la charge n'a pas grande influence (2ème cas). Le taux d'usure $W_s$ a beaucoup diminué avec la boruration mais il semble que la couche CrVN n'a pas eu l'effet attendu ( $W_s$ a très peu diminué en comparant les deux cas) [66]
WC-6%Co	1000°C/5h	CoW <sub>2</sub> B <sub>2</sub> , CoWB et Co <sub>2</sub> B se forment. Le Co migre hors du WC-Co lorsque le bain de boruration chauffe, produisant une surface fragile. L'insertion de l'échantillon à la température finale de boruration, lorsque le bain est déjà fondu et stable, minimise cet effet de fragilisation et la région fragile disparaît. [67]
WC-Co	700°C, 800°C, 850°C, 900°C, 1000°C et 1100°C /4- 12h	La formation des phases de borure (comme WB, W <sub>2</sub> B, ou W <sub>2</sub> B <sub>5</sub> ). La structure de borures dense et coalescente combinée à une couche de diffusion du bore en fait des candidats prometteurs pour les dépôts de diamant nanostructuré. [68]
WC-Co commercial	900°C/4h	Les phases formées: WC, TiC, Co, Co <sub>2</sub> B et W <sub>2</sub> CoB <sub>2</sub> . Une couche de borure de 28 µm obtenue après un processus de boronisation effectué à 900°C pendant 4 heures augmente la dureté à 2137,8 HV par rapport à la valeur de 1492 HV obtenue pour l'échantillon non boronisé. Une amélioration de la performance de coupe des plaquettes en carbure cémenté à base de WC-Co boronisé est clairement obtenue. [69]
WC-Co	900°C/2h	4.5-13.5 Co%, Ni et (Ni-Co-Cr) comme liants. Formation de borures : CoB, Co <sub>2</sub> B, Ni <sub>2</sub> B, Ni <sub>3</sub> B CoWB. La dureté de la surface des échantillons peut varier en fonction du type de liant et de la profondeur de diffusion du bore. La couche borurée augmente la dureté, mais peut aussi provoquer des fissures dues à une fragilité accrue dans des compositions spécifiques. Les carbures cémentés borurés présentent une meilleure résistance à la corrosion dans des environnements agressifs. Le nickel Ni et les alliages à haute entropie offrent des alternatives prometteuses au Co pour des performances mécaniques en termes de ténacité et de résistance à l'usure. [6]

### I.3.6 INFLUENCE DU TRAITEMENT DE BORURATION SUR LA RÉSISTANCE À LA CORROSION DES MATERIAUX

Les revêtements en général ont le rôle d'agir comme une barrière efficace pour minimiser la libération d'ions attribuée à la tribo-corrosion [30]. Comme le traitement des matériaux par boruration est considéré comme un revêtement, la littérature a démontré que la boruration est un moyen efficace de renforcement de la résistance à l'usure par corrosion, en d'autres termes il réduit la sensibilité du matériau à la corrosion [5], [56], [61], [70], [71].

Les borures formés ont un grand pouvoir à déplacer le potentiel de corrosion [59], [72]. La cause pour laquelle SMSS+B (acier inoxydable supermartensitique boronisé) peut être moins

résistant à la corrosion est l'appauvrissement de la matrice en élément Cr à cause de la formation de borures de Cr type  $Cr_2B$  par exemple (cette dernière est avantageuse pour les performances mécaniques et tribologiques. Cependant, si la couche de borure est poreuse ou fissurée, l'électrolyte s'infiltré dans la matrice et attaque les zones appauvris en élément Cr. Ces zones étant plus vulnérables à la corrosion par les ions chlorures.

Les traitements duplexes sont parfois souhaitables pour une meilleure performance anticorrosion. C'est ce qu'a fait l'objet de l'étude de l'acier AISI M2, pour conclure que les propriétés supérieures de l'acier AISI M2 ainsi que ses faibles propriétés de résistance à la corrosion ont été améliorées grâce aux procédés de nitruration et de boruration par plasma [57]. Aussi, Le traitement d'hypertrempe pour les aciers inoxydables est avantageux puisque, l'acier est totalement recristallisé, Le traitement d'hypertrempe dans les aciers inoxydables [73] provoque la diminution du volume des zones anodiques (zones appauvries en chrome) par la mise en solution de carbures secondaires de chrome ( $Cr_{23}C_6$ ), qui correspondent à des zones préférentielles à la dissolution, ce qui augmente la résistance à la corrosion de l'acier inoxydable. L'ajout de certains éléments contribue à la diminution de l'intensité de la précipitation intergranulaire des carbures de chrome et, en parallèle, apparition de carbures de V et de Nb ( $VC$ ,  $V_4C_3$ ,  $NbC$ ). De plus, l'amélioration de la résistance à la corrosion intergranulaire entraîne un déplacement du potentiel de corrosion [74].

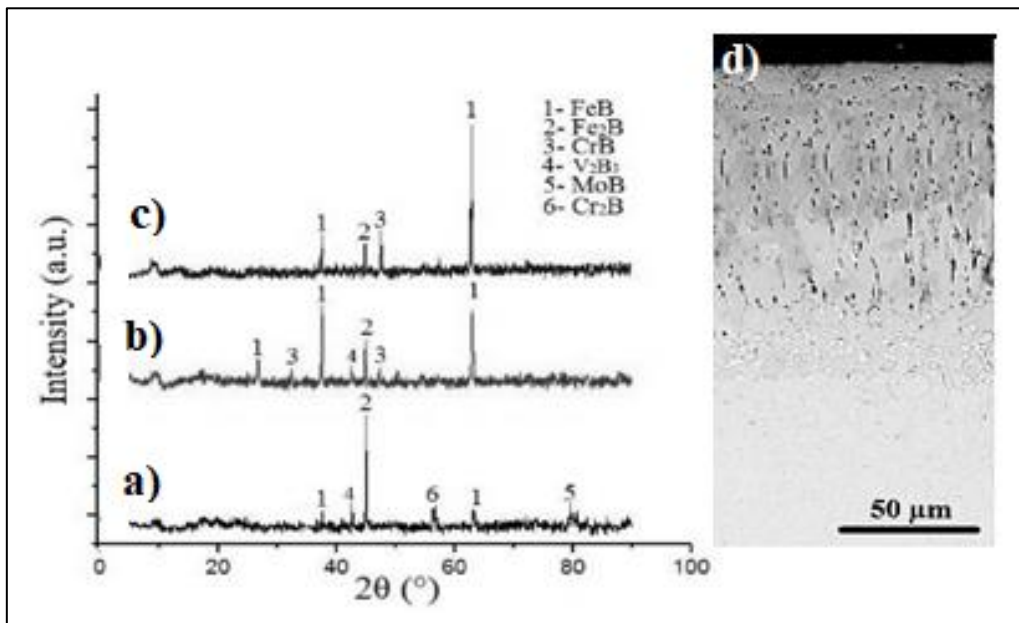
### **1.2.3.3 EFFET DE LA BORURATION SUR LE COMPORTEMENT À L'USURE ET À LA CORROSION DES ACIERS À OUTILS PROCHES DU TYPE AISI H11**

L'acier AISI H11 est un acier à outils à 5 % de Cr qui contient 1,3 % de Mo, 0,40 % de V et 1,1 % de Si comme principaux éléments d'alliage. Il possède une trempabilité élevée, une excellente ténacité et une résistance à l'usure, adaptée aux applications de travail à chaud et à froid, telles que les outils de moulage sous pression, les outils d'extrusion, les matrices de forgeage, ainsi que la fabrication de tubes et de produits en verre. L'extrusion à chaud est l'une des méthodes de fabrication les plus couramment utilisées pour la déformation métal-plastique, et la consommation d'outillage d'extrusion est considérablement élevée en raison de ses dommages par fatigue dans des conditions de service cycliques. L'acier à outils AISI H11 est l'un de ces matériaux typiques utilisés dans les outillages d'extrusion [61]. La teneur en alliage relativement élevée des aciers de type H offre une meilleure stabilité thermique à des températures élevées et les rend plus sujets à la fragilité à la dureté de travail normale de 40 à 55 HRC par rapport aux aciers de travail à chaud au chrome. Parmi les aciers à travail chaud, les types H sont les plus durs [14].

Les aciers à outils pour travail à chaud sont largement utilisés dans divers états de revenu, selon les propriétés mécaniques requises pour des applications industrielles où l'acier subit des charges thermiques et mécaniques cycliques. De plus, certaines études ont montré que la température à la surface de l'outil peut dépasser la température de revenu. Dans ce cas, l'acier peut subir une évolution continue de la microstructure et des propriétés associées en service. L'évolution de la microstructure des aciers à outils pour travail à chaud pendant le service met en évidence le besoin de modifier la surface par un traitement de surface tel que la boruration [75].

Le comportement et le mécanisme d'usure de l'acier H13 sont étroitement liés aux conditions de glissement (température et charge) et dureté de l'antagoniste. Le mécanisme d'action de ce dernier facteur est basé sur son effet sur la stabilité de la couche de tribo-oxyde. La stabilité ou non des couches de tribo-oxyde dépend de la température en service, de la charge et du rapport de duretés, qui est considéré comme le principal facteur déterminant le comportement et le mécanisme de l'usure. Comme cette couche n'existe pas en dessous de 200° C, le comportement d'usure dépend de la dureté de l'antagoniste, ce qui correspond à peu près à l'équation d'Archard. Il n'y a pas de transition entre les mécanismes d'usure pour les antagonistes de dureté différente. L'usure adhésive et abrasive prévaut dans ce cas, indépendamment de tout rapport de dureté des pairs en action. Comme la couche de tribo-oxyde existe à 200°C et plus, l'usure dépend de la stabilité de la couche de tribo-oxyde. Cependant, une transition légère à sévère de l'usure par oxydation se produit entre 200°C et 600°C quand l'antagoniste est plus dure que l'acier AISI H13 [76]. En ce qui concerne le volet corrosion, une étude récente a affirmé que l'acier boruré AISI H13 présentait une résistance à la corrosion jusqu'à 33,5 fois et 2,4 fois supérieure à celle de l'acier AISI H13 non traité et celle de l'acier martensitique AISI 431, respectivement. Cela suggère l'emploi de l'acier boruré AISI H13 dans les turbines à vapeur et les applications marines comme alternative aux nuances d'acier inoxydable martensitique et duplexe plus coûteux. La résistance à la corrosion dépend de la structure des phases (monocouche ou double couche), de la densité, de l'épaisseur et de la rugosité de surface des revêtements de borure [59]. Aussi, des résultats de recherche indiquent que la température de 950 °C est adaptée à la boronisation de l'acier H13. À 950 °C, la couche borurée est plus adhérente à la matrice et plus épaisse qu'à 850 °C et 900 °C. La dureté de la couche à 950 °C est meilleure qu'à 850 °C et 900 °C en termes de dureté de la couche. Par conséquent, 950 °C est une température appropriée pour borurer l'acier pour matrices de travail à chaud H13 [77]. Le coefficient de frottement COF du H13 boruré possède des valeurs supérieures à 0.5 en général et dans plusieurs des cas

de frottement contre divers antagonistes [44]. Parmi les phases développées sur l'acier H11 boruré, celles indiquées dans l'étude citée dans la référence [61] lors du processus de boruration réalisé à 800°C, 900°C et 1000°C pendant 5h et illustrées dans le diagramme de diffraction par rayons X de la **figure I.5**. Les couches de borure produites étaient compactes et sans fissures pour toutes les conditions de boruration, et elles ont été détectées en tant que phase unique ( $\text{Fe}_2\text{B}$ ) à 800 °C et en tant que phase double ( $\text{FeB} + \text{Fe}_2\text{B}$ ) à 900 et 1000 °C. En fonction des conditions de traitement, l'épaisseur, la dureté de surface et les valeurs Ra des revêtements étaient respectivement comprises entre 10,25 et 94,5  $\mu\text{m}$ , 1704-2015 HV et 0,285 et 0,650  $\mu\text{m}$ . La résistance à la corrosion est liée à la structure des phases, à l'épaisseur du revêtement, à la rugosité de la surface et à la densité des couches de borure. On a constaté une augmentation de la résistance à la corrosion jusqu'à près de 65 fois après le processus de boruration, en raison de l'effet de barrière des couches de borure telles que  $\text{B}_2\text{O}_3$ .



**Figure I. 5** Analyse par DRX des phases formées à la surface des spécimens de l'acier AISI H11 boruré à : a) 800°C, b) 900°C, c) 1000°C pendant 5h. d) Image MEB de la section transversale de l'acier H11 boruré à 1000°C / 5h [57]

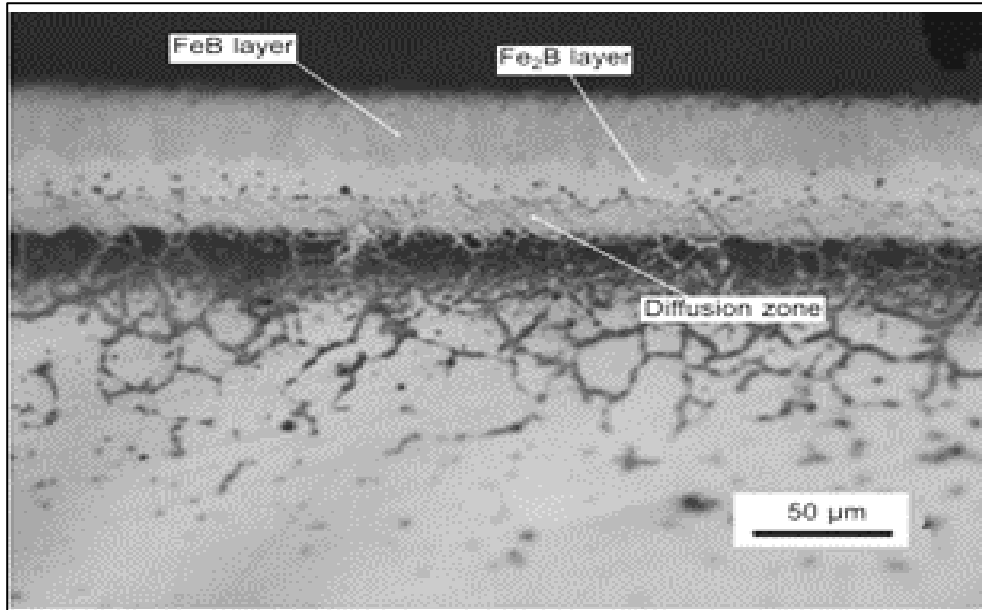
#### I.2.3.4 EFFET DE LA BORURATION SUR LE COMPORTEMENT À L'USURE ET À LA CORROSION DES ACIERS INOXYDABLES

Les aciers inoxydables sont largement utilisés pour fabriquer des outils, des équipements de production et des composants de machines qui fonctionnent dans des conditions corrosives [78]. L'acier inoxydable supermartensitique (SMSS) a été utilisé dans l'industrie pétrolière et gazière offshore comme moyen de remplacer l'acier inoxydable duplex coûteux, dans certaines activités industrielles qui nécessitent une bonne soudabilité et une bonne résistance à la corrosion [79].

Il est bien connu que 10,5 en poids. (%) Cr est nécessaire pour obtenir la passivité par formation d'une couche protectrice de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  dans les aciers inoxydables [47]. Dans de nombreuses applications, la capacité des couches mince de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  à prévenir la corrosion est utilisée pour améliorer la résistance à la corrosion des structures métalliques. Les films de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  inhibent la diffusion des ions du matériau sous-jacent et de l'oxygène de l'environnement et empêchent ainsi l'oxydation [80]. La passivation dans les aciers martensitique tel que reporté dans un article a mis le point sur plusieurs phénomènes en révélant qu'au potentiel de corrosion, l'acier inoxydable se trouve à l'état passif et le processus de corrosion est contrôlé par les propriétés du film passif formé pendant l'exposition à l'air. Pendant l'immersion dans la solution désaérée, le film passif n'a été que légèrement modifié, alors que sa composition et son épaisseur ont été modifiées pendant l'immersion dans la solution aérée. Après polarisation cathodique de la surface de l'électrode en acier inoxydable, le film d'oxyde a été presque totalement éliminé et la surface est apparue uniformément active pour la réduction de l'oxygène. Le nouveau film passif, formé au potentiel de corrosion, était enrichi en espèces de fer et moins protecteur. Les diagrammes d'impédance ont permis de caractériser à la fois le film d'oxyde (gamme des hautes fréquences) et le processus de transfert de charge (gamme des basses fréquences). Lorsque le film formé à l'air a été exposé à une solution agressive, une amélioration de son effet protecteur a été observée avec l'augmentation du temps d'immersion, et la résistance à la corrosion était également élevée. Enfin, après une polarisation cathodique, le film formé dans le milieu agressif s'est révélé moins protecteur, comme le montrent les faibles valeurs de résistances du film d'oxydes  $R_{ox}$  et de transfert de charges  $R_t$ , ainsi que le courant de passivation élevé. Il convient également de souligner que, indépendamment de la procédure expérimentale, le caractère passif des films a été démontré par les valeurs élevées de  $R_{ox}$  malgré la faible teneur en Cr [81].

Les aciers inoxydables sont aussi utilisés dans des conditions conjuguées de corrosion et sous charges importantes. L'utilisation de ces composants dans des assemblages soumis à des frottements en présence de particules abrasives est typique pour les équipements pétrochimiques, les équipements miniers et routiers, ainsi que divers systèmes hydrauliques. Les aciers inoxydables ont rarement été utilisés pour des applications tribologiques en raison de leur faible dureté superficielle et de leur faible capacité de charge. Compte tenu des conditions de fonctionnement auxquelles ces composants sont exposés, le processus de boruration peut représenter une des principales solutions à ce problème. Il est essentiel de conserver la haute résistance à la corrosion ainsi que les propriétés physiques et mécaniques qui caractérisent la couche superficielle des composants. De plus, les couches de borure offrent une excellente résistance à la corrosion dans les acides, notamment sulfurique, phosphorique et

chlorhydrique. Dans les applications industrielles, les épaisseurs optimales des couches FeB/Fe<sub>2</sub>B des aciers inoxydables borurés sont établies entre 20 et 30 µm avec une dureté superficielle d'environ 22 GPa [38]. Le milieu de boruration pâteux permet d'obtenir une excellente épaisseur de couche de borure avec une augmentation de 300 %, ainsi qu'une excellente microdureté avec une amélioration de 20 %, par rapport à la boruration à la poudre des aciers inoxydables qui sont généralement difficiles à borurer en raison de la forte teneur en Cr. Les examens structuraux de la surface des aciers inoxydables borurés révèlent la présence de couches FeB/Fe<sub>2</sub>B avec une morphologie à front plat aux interfaces de croissance (**Fig. I.6**). Le développement de cette morphologie s'explique par les fortes concentrations d'éléments d'alliage dans le substrat. En particulier, le chrome (Cr) diffuse facilement de l'acier vers les borures et tend à former des composés avec le bore, tels que (Fe, Cr)B et (Fe, Cr)<sub>2</sub>B. Le nickel (Ni) diffuse dans une moindre mesure, se concentre sous le revêtement et précipite parfois sous forme de Ni<sub>3</sub>B en dehors des couches superficielles. La zone de diffusion pourrait ainsi comprendre une couche riche en chrome (carbures de chrome des types Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> et Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> précipitant le long des joints de grains) et une zone très mince riche en nickel. En outre, l'augmentation des éléments d'alliage comme le chrome et le nickel favorise une augmentation significative des profondeurs de la couche FeB et de la zone de diffusion. La présence de la couche FeB dans les aciers inoxydables n'est pas souhaitable en raison de la faible adhérence entre la couche superficielle et le substrat lorsque l'épaisseur dépasse 20 µm. Il est donc nécessaire de supprimer la couche FeB par un traitement de diffusion, de préférence dans une atmosphère de gaz inerte à une température de 1273 K pendant 2 heures. Ce traitement post-diffusion entraîne la formation d'une couche homogène unique de Fe<sub>2</sub>B d'environ 36 µm d'épaisseur, moins sujette à la formation de fissures et au délaminage [38].



**Figure I.6 :** Micrographie optique de l'acier AISI 316 boruré montrant la présence d'une configuration bicouche FeB/Fe<sub>2</sub>B (IPN, 2012 Réf. [37])

#### **I.2.3.5 EFFET DE LA BORURATION SUR LE COMPORTEMENT À L'USURE ET À LA CORROSION DES CARBURES DE TUNGSTÈNE- COBALT (WC-CO)**

Les outils de coupe en carbure cémenté sont le premier choix pour l'usinage des matériaux durs ou pour réaliser des processus de coupe à haute performance. Les principaux avantages des outils de coupe en carbure cémenté sont leur grande résistance à l'usure (dureté) et leur bonne résistance à haute température. En revanche, les outils de coupe en carbure cémenté se caractérisent par une faible ténacité et génèrent des coûts de production plus élevés, notamment en raison des ressources limitées. En général, les outils de coupe en carbure cémenté sont produits au moyen de procédés de métallurgie des poudres [82]. Les carbures de tungstène-cobalt (WC-Co) ou carbures cémentés, font partie des matériaux d'outils les plus courants et les plus utilisés. Produits par les méthodes de métallurgie des poudres, les carbures frittés se caractérisent par leur résistance à l'abrasion et comprennent un ou plusieurs carbures métalliques à haut point de fusion constituant le composant de base avec la phase de liaison métallique de Co, mais parfois de Ni ou de Fe. Le composant de base des carbures cémentés est le WC qui, selon le fabricant et le groupe d'applications des matériaux, peut constituer de 50 à 90 % en poids du contenu fritté. Les carbures frittés sont divisés en groupes : ceux utilisés pour la production d'outils pour l'usinage des métaux, le formage des matières plastiques et pour l'utilisation d'outils miniers [83]. La ténacité du WC-Co peut être augmentée en augmentant la teneur en cobalt, tandis que la résistance à l'usure est améliorée en réduisant la teneur en cobalt et la taille des grains de carbure. D'autre part, les fissures dues aux chocs thermiques sont

provoquées par de grands gradients de température au niveau du tranchant. Une différence importante dans les coefficients de dilatation thermique entre le cobalt et le carbure de tungstène explique l'apparition de fissures sur la lame pendant son utilisation. Par conséquent, les carbures cémentés sont souvent utilisés comme substrats pour les revêtements [12]. Leur usure dans des conditions sèches est principalement due à l'élimination du liant en cobalt, suivie de la fracture des limites intergranulaires et de la fragmentation des grains de carbure [84]. L'investigation [85] menée pour l'étude de l'usure par frottement contre l'alumine a bien expliqué ce phénomène en constatant que l'usure de l'insert en WC-Co est proportionnelle à la charge et augmente logiquement avec la teneur en cobalt. Cependant, l'usure ne suit pas exactement un modèle d'Archard. Le volume d'usure des inserts peut être décrit par deux tendances à court terme et à long terme (ou à courte distance et longue distance).

- Une pâte abrasive se forme à l'interface. Cette pâte comprend des fragments d'alumine et de WC incrustés dans la phase liant en cobalt à l'interface de glissement.

Une analyse basée sur une approche du troisième corps montre que : la teneur en cobalt influence l'usure en modulant la dureté. Elle contrôle les particules abrasives d'alumine et les flux de la phase ductile de cobalt dans le contact.

- Une microstructure WC-Co grossière favorise, à court terme, l'arrachement du matériau WC-Co. À plus long terme, la surface rugueuse usée, formée par les arrachements, piège les particules d'alumine et produit un durcissement de la surface active de l'insert. En conséquence, le flux source de WC-Co est réduit.

- Une microstructure WC-Co fine implique une cinétique d'usure faible au début de l'expérience. À plus long terme, la cinétique d'usure s'accélère en raison d'un flux d'usure important dû à des mécanismes de piégeage insuffisants. Dans ces conditions, le flux source de WC-Co reste constant.

- Le coefficient de frottement diminue avec la teneur en cobalt en raison d'une plus faible résistance au cisaillement du troisième corps. Cette réduction des forces de frottement explique également la dépendance entre la température de contact et la teneur en cobalt. À cet effet le moyen le plus facile d'améliorer la qualité de surface de ces inserts en WC-Co est le traitement de boruration : Les résultats d'étude montrent clairement que le procédé de boruration augmente la dureté des plaquettes commerciales en carbure de tungstène à base de cobalt. La température choisie libère le bore élémentaire. Celui-ci diffuse ensuite pour réagir avec les phases Co et WC du carbure cémenté. Les résultats de diffraction des rayons X confirment que le revêtement de borure est composé des phases  $\text{Co}_2\text{B}$  et  $\text{W}_2\text{Co}_2$ . Une couche de borures de 28  $\mu\text{m}$  obtenue après une boruration à 900 °C pendant 4 heures permet d'atteindre une dureté

de 2137,8 HV, contre 1492 HV pour l'échantillon non boruré. Une amélioration nette des performances de coupe des plaquettes en carbure cimenté à base de WC-Co borurées est ainsi constatée [69] et que les composites céramiques à base de borures ternaires contiennent principalement les phases WCoB/W<sub>2</sub>CoB<sub>2</sub> et certains carbures qui ont été produits avec succès. Les composites céramiques à base de W<sub>2</sub>CoB<sub>2</sub> présentent de bonnes propriétés mécaniques, avec une dureté atteignant 1930 kgf/mm<sup>2</sup> et une ténacité à la rupture de 11,85 MPa·mm<sup>1/2</sup>. En revanche, les composites céramiques à base de WCoB ont une dureté et une ténacité à la rupture inférieures, mais offrent une résistance à l'usure supérieure avec un coefficient de frottement d'environ 0,2. Comparé aux carbures cimentés traditionnels, l'ajout approprié de TiB<sub>2</sub> dans le WC-Co pour générer du WCoB peut améliorer significativement la résistance à l'usure. Une spectroscopie de photoélectrons X (XPS) a été utilisée pour analyser l'oxydation de la surface après le test de frottement. Selon l'analyse XPS, le WCoB a été oxydé par l'air en raison de la chaleur générée par le frottement, entraînant la formation de CoWO<sub>4</sub>. Ce dernier présente un meilleur effet d'autolubrification que le WO<sub>3</sub>, ce qui améliore la résistance à l'usure [86]. Concernant le comportement électrochimique global du WC-Co dans les solutions aqueuses, il a été démontré qu'il est déterminé par la phase Co. L'étude des échantillons purs a révélé que la stabilité du Co et du WC présente une dépendance opposée au pH, telle que le Co présente une passivation à un pH alcalin et des taux de dissolution qui augmentent continuellement vers le domaine acide, tandis que le WC est le moins stable en solution alcaline et devient plus stable avec la diminution du pH [87]. Aussi, pour le comportement à la corrosion de (WC-Co) dans des environnements riches en sulfates, les ions sulfates favorisent des réactions électrochimiques, en accélérant la dégradation du liant qui est le cobalt Co et la dissolution du carbure de tungstène WC. L'ampleur de la corrosion dépend des conditions de concentration et de pH, avec une intensification dans les milieux acides. La vitesse de corrosion diminue avec l'augmentation de la teneur en sulfate de l'eau de mer, et une augmentation de la température augmente l'attaque de corrosion sur le WC-Co. Pour améliorer la résistance à la corrosion de WC-Co dans ces environnements agressifs, l'ajout d'inhibiteurs ou des revêtements protecteurs sont suggérées. [88]. Encore des études ont affirmé que la présence de multiples phases (WC et Co) rend le mécanisme de corrosion du cermet complexe. Le mécanisme est contrôlé par les micro-piles galvaniques entre les phases WC et Co. La phase WC, qui constitue le principal élément, agit comme cathode, tandis que le liant Co agit comme anode. Une corrosion microgalvanique sévère se produit en raison de la surface plus grande de la cathode par rapport à celle de l'anode. En conséquence, la phase Co adjacente aux particules de WC est préférentiellement corrodée, ce qui entraîne le détachement des particules de WC. La dissolution du liant Co et le

détachement des particules de WC peuvent permettre à l'électrolyte de pénétrer à l'intérieur du matériau à travers les pores interconnectés [89]. Les revêtements WC-Co produits par projection thermique à haute vitesse (HVOF) présentent une porosité élevée qui limite leur application en eau de mer. Dans ce contexte, des revêtements duplex CrN/WC-12Co et CrN/WC-10Co-4Cr ont été préparés en combinant les technologies de dépôt physique en phase vapeur (PVD) et HVOF. La microstructure et le comportement à la corrosion ont été étudiés et comparés à ceux des revêtements WC-Co. Le film CrN recouvre les pores à la surface des revêtements WC-Co, améliorant ainsi leur résistance à la corrosion. De plus, les produits de corrosion du revêtement WC-10Co-4Cr scellent les défauts du film CrN, renforçant davantage la résistance à la corrosion des revêtements duplex. Les revêtements duplex CrN/WC-Co améliorent la résistance à la corrosion des revêtements WC-Co, en particulier le CrN/WC-10Co-4Cr, qui augmente considérablement le potentiel de corrosion et réduit la densité de courant de corrosion des revêtements WC-Co [90]. Comme les revêtements proprement dits ont ce pouvoir anticorrosif, la boruration en tant que traitement formant une couche dense de borures agissant comme barrière, de résistance à ce phénomène de dégradation qui est la corrosion, J. M. Johnston et S. A. Catledge, dans leurs travaux [68], ont découvert que le bore se diffuse dans la structure des grains de carbure. La microscopie électronique à balayage a révélé une surface de borure lisse qui remplissait la structure poreuse naturelle du WC-Co fritté. La micro-fracturation sur la surface du borure peut avoir contribué à soulager les contraintes thermiques résiduelles, empêchant ainsi le délaminage des couches de borure. C'est ce qui donne au traitement thermo-chimique de boruration le grand intérêt à être choisi pour les carbures de tungstène WC-Co. Il a été démontré que le traitement de boruration à 1000°C/5h de WC-2%Co et du même matériau revêtu d'une couche PVD de CrVN a subi l'usure contre l'alumine sous des charges de 5 et 10N avec un taux d'usure spécifique dont l'ordre de grandeur n'est que de  $10^{-7}$ . Ce résultat était attribué à la formation de phases dures et améliorant la résistance à l'usure et à caractéristiques d'autolubrification telles les borures, carbures et oxydes [66].

**CONCLUSION :** La boruration est donc, un procédé de traitement thermo-chimique de surface dont l'importance réside dans sa vaste utilisation dans l'industrie pour améliorer les propriétés et caractéristiques de surface des matériaux telles qu'une dureté accrue, une résistance à la corrosion et à l'usure des matériaux ferreux, de certains matériaux non ferreux et des superalliages. Le principe fondamental de la protection des matériaux par la formation de revêtements de borures repose sur la forte liaison de diffusion de ces matériaux de revêtement avec les structures cristallines et les surfaces [91, 92].

# **CHAPITRE II : MATÉRIAUX ET PROCÉDURES EXPERIMENTALES**

« Toutes les méthodes et techniques adaptées aux investigations expérimentales menées présentaient l'outil nécessaire pour la caractérisation des matériaux du point de vue performance tribologique et anti-corrosive. Cet outil a permis la mise en évidence des différents résultats et de leur interprétation »

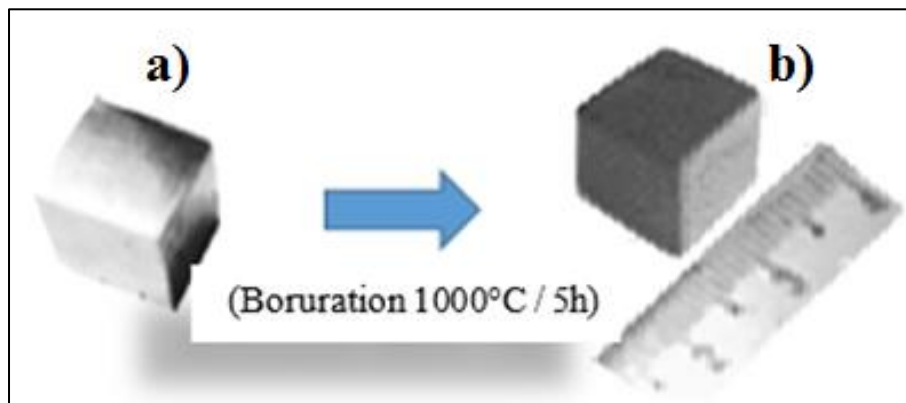
## II.1 MATERIAUX

Un ensemble de nuances de matériaux à fait l'objet de cette étude. Le codage correspondant est présenté dans le tableau II.1.

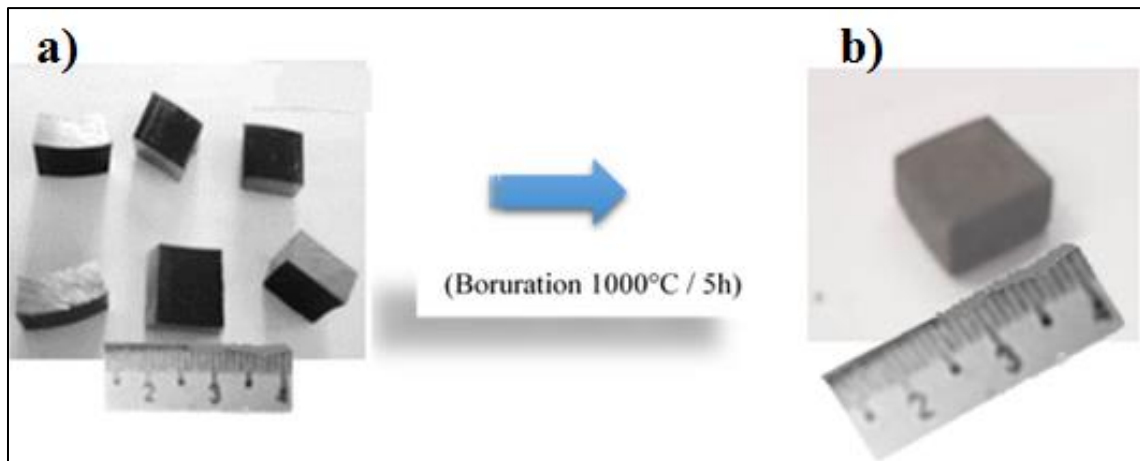
**Tableau II.1** : Codage des matériaux

Matériaux à l'état brut	<b>H11</b> (Acier à outils pour travail chaud et à froid)	<b>SMSS</b> (Acier inoxydable super martensitique des tubes à bouts filetés et vissés entre eux pour former la tige de forage)	<b>WC-Co</b> (Insert en carbure de tungstène fixé à l'outil de coupe)	<b>(WC-Co) + CrVN</b> (Insert en carbure de tungstène avec dépôt PVD de CrVN)
Matériaux après boruration	H11 + B	SMSS + B	(WC-Co) + B	(WC-Co) + CrVN + B

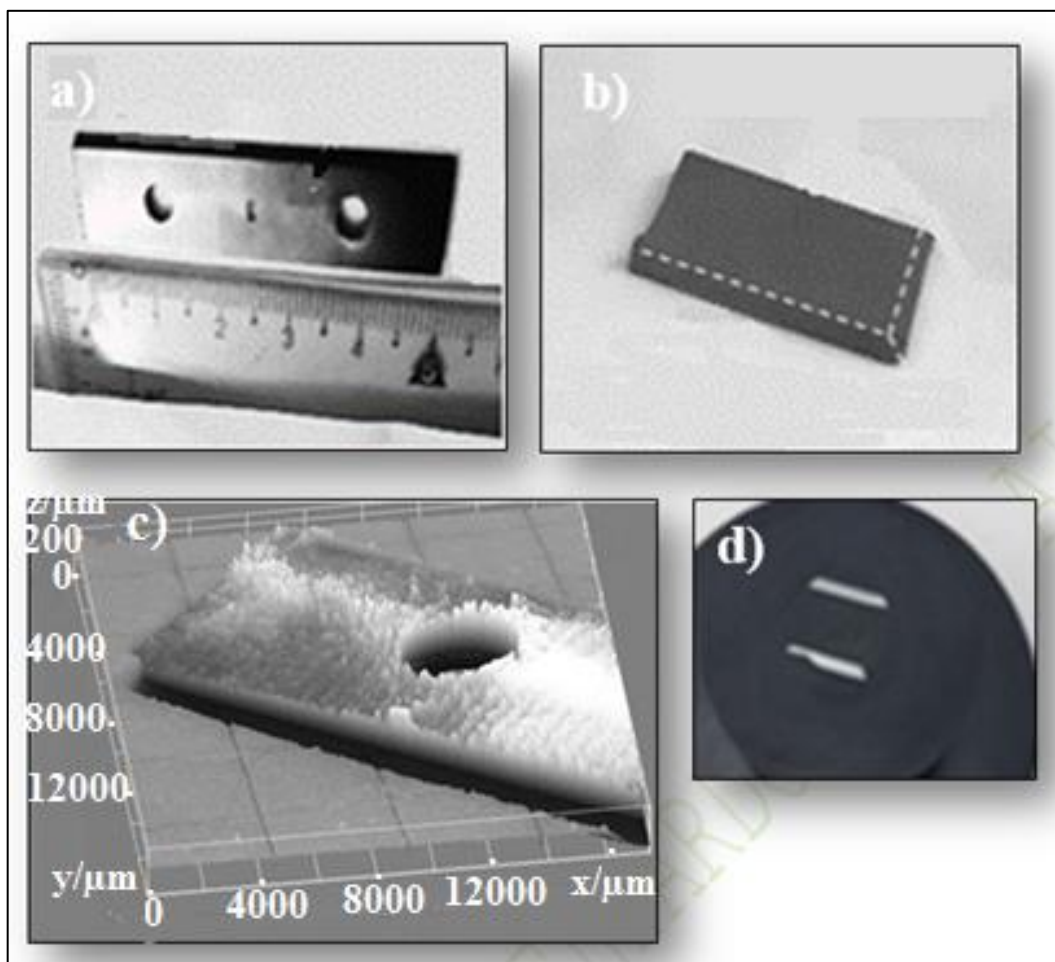
Les macrographies des différents spécimens avec leurs codages sont illustrées dans les **figures II. 1-2-3**, ci-dessous.



**Figure II. 1** : Macrographies des aciers, a) brut (H11) et b) boruré (H11+B).



**Figure II. 2 :** Macrographies des aciers, a) brut (SMSS) et boruré (SMSS+B).



**Figure II. 3 :** Macrographies, a) (WC-Co) brut, b) la face du dessus : (WC-Co) avec dépôt puis boruré, et la face du dessous (WC-Co) seulement boruré. c) (WC-Co) avec dépôt PVD de CrVN (ImageJ). d) l'échantillon logé dans la résine pour observations en coupe transversale du spécimen semblable à celui de la figure II.3-b

### II.1.1 RÉALISATION DU TRAITEMENT THERMOCHIMIQUE DE BORURATION

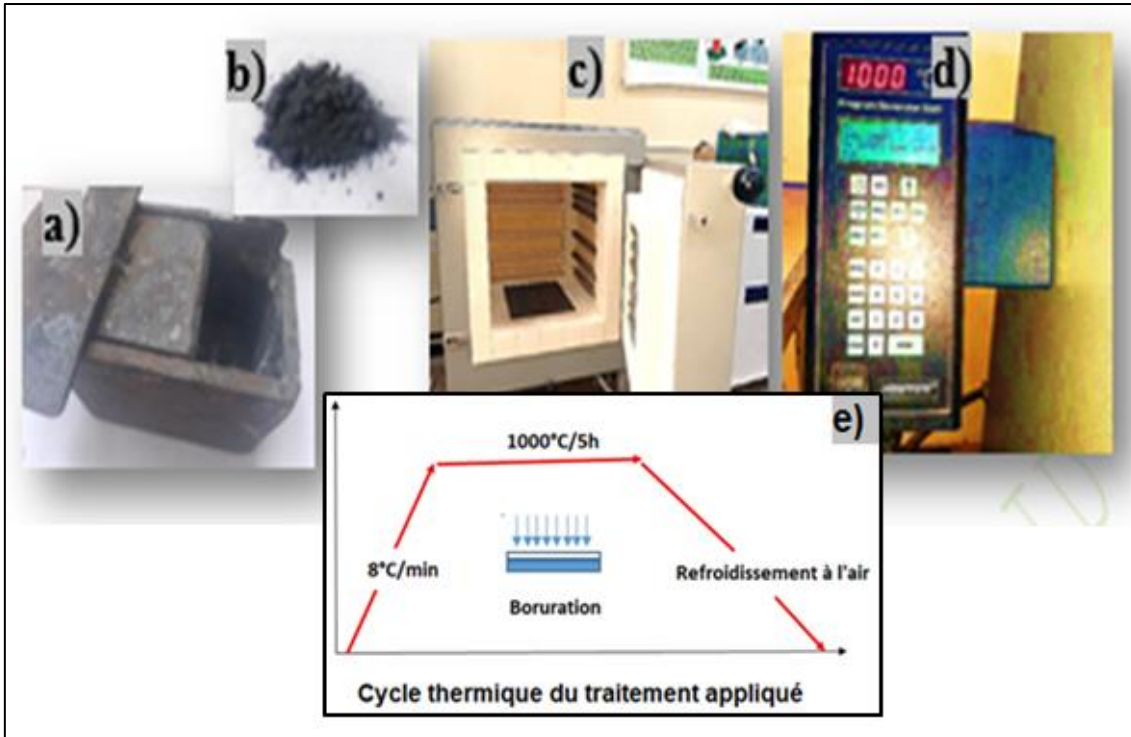
Avant tout traitement ou test, l'opération de débitage des échantillons a eu lieu en découpant des surfaces de (10x10) mm<sup>2</sup> (les hauteurs en fonction de l'épaisseur des matériaux reçus. L'opération a été réalisée entre autres au niveau de l'ENSTI/Annaba (École Nationale Supérieure de Technologie et d'Ingénierie d'Annaba) et du département de génie mécanique (UBMA) par une tronçonneuse automatique (Fig. II.4).



**Figure II. 4 :** *Tronçonneuse automatique*

Le traitement thermochimique de boruration en caisse (caisse en acier inoxydable de 3 mm de paroi) a été réalisé à 1000 °C dans un four à moufle (**Fig. II.5**), avec une vitesse de chauffage de 8 °C par min pendant 5 heures et un refroidissement à l'air libre. La poudre d'Ekabor utilisée était un mélange de 5 % B<sub>4</sub>C + 90 % SiC + 5 % NaBF<sub>4</sub>, avec une épaisseur de poudre de 10mm entourant chaque échantillon. Cette épaisseur de poudre assure une parfaite diffusion du bore et formation de la couche de borures lors de la réaction thermochimique.

La liaison de la couche de borure à la matrice demeure une caractéristique importante pour assurer l'adhérence des couches développées avec la matrice en plus de l'épaisseur adéquate et le maintien de la dureté en profondeur.



**Figure II.5 :** (a) Caisse utilisée pour la boruration, (b) Poudre de boruration récupérée, (c) Four à moufle (Nabertherm) utilisé pour la boruration avec (d) une illustration des paramètres programmés par le dispositif: program controller C3 (Département de Génie Mécanique UBMA). (e) Le cycle du traitement thermique appliqué

### II.1.1.1 CHOIX DES PARAMÈTRES DE BORURATION

Le choix des paramètres choisis repose sur une recherche approfondie. La revue bibliographique que nous avons établi sous forme de tableau (**Tab. I.2**) a permis d'identifier et de maîtriser les paramètres clés des traitements thermochimiques de boruration, conduisant à la formation contrôlée des couches de borures recherchés.

La température et la durée du traitement influencent directement la formation de ces couches et donc les propriétés finales du matériau. Les paramètres de boruration ont été largement étudiés pour différents matériaux d'intérêt industriel, notamment les aciers à outils pour travail à chaud, les aciers à outils pour travail à froid, les carbures cémentés (WC-Co), les aciers inoxydables et les aciers au carbone.

Les plages de température et de durée sont, de manière générale, comprises entre :

**800 et 1050 °C** pour des durées variant de **30 min à 7 h**, avec des domaines spécifiques selon les familles de matériaux : **850–1050 °C pendant 2–8 h** pour les aciers à outils de travail à chaud, **850–1050 °C pendant 2–8 h** pour les aciers à outils de travail à froid, **1000–1400 °C pendant 30 min à 5 h** pour les carbures cémentés (WC-Co), **800–1050 °C pendant 2–12 h** pour les aciers inoxydables, et **850–1050 °C pendant 2–8 h** pour les aciers au carbone.

Des durées plus longues, pouvant atteindre **14 h**, sont également rapportées pour certains aciers au chrome résistants aux hautes températures, tandis que des traitements très courts, de l'ordre de **4 à 180 s**, ont été obtenus pour l'acier à ressort G65 boruré par induction à courant haute fréquence (HFC).

La température de boruration a été par conséquent fixée à **1000 °C**. Ce choix est attribué au fait que c'était une valeur commune de température utilisée dans la littérature pour la boruration de diverses nuances de matériaux : alliages ferreux, aciers inoxydables et cermets [67, 93, 94]. Le choix d'une température intermédiaire est recommandé. Une température de 1273K est un bon choix pour la boruration en poudre car des températures plus élevées pourraient augmenter les processus de diffusion et entraîner une augmentation du rapport d'épaisseur de couche FeB/Fe<sub>2</sub>B. Ce choix a été fait sur la base de la notion du Carbone équivalent pour les aciers inox ou alliés :  $C_{eq} = C + (Mn/6) + ((Cr + Mo + V) / 5) + ((Ni + Cu) / 15)$

Acier H11 : Pour cet acier composé de (0.52 %C, 0.42% Mn, 0.55% Si, 0.03% Al, 0.22 %Ni, 5.20% Cr, 0.35% V, 0.004% Ti, 1.10% Mo).

$$C_{eq} = 0.52 + 0.42/6 + (5.20 + 1.10 + 0.35) / 5 + 0.22/15 = 0.16 + 1.33 + 0.01 = 1,93$$

Donc cette valeur de carbone équivalent et à 1000°C la transformation de phases est bien activée.

Acier super martensitique SMSS : Pour l'acier inoxydable SMSS qui contient 13%Cr et 5%Ni, les diagrammes binaires et ternaires montrent que La T°=1000°C convient parfaitement pour entrer dans le domaine austénitique de l'acier super martensitique 13Cr 5Ni 2Mo.

WC-2%Co : D'après la littérature en général le processus de boruration s'opérait dans la plage entre T°=1000°C et 1400°C [88].

Donc, et pour tous ces arguments, nous avons opté pour la température T°=1000°C qui sera choisie comme température commune pour le traitement thermochimique des trois nuances. La durée de traitement sera de 5h qui est une durée suffisante pour la formation de la couche de borure avec développement de toutes les phases probables sans nuire à la qualité de cette couche

## II.1. 2 RÉALISATION DES DÉPÔTS PAR LE PROCÉDÉ PVD

La modification des surfaces actives de l'outil par des revêtements minces ayant des propriétés spécifiques, comme la protection contre les températures excessives ou les chocs thermiques est assurée par les revêtements qui doivent présenter une dureté élevée, des propriétés lubrifiantes (notamment à haute température), une forte adhérence ainsi qu'une bonne stabilité thermique et chimique. Ces caractéristiques permettent de réduire le taux d'usure et le coefficient de frottement lors de l'usinage, tout en augmentant la durée de vie de l'outil [95].

Le procédé PVD de revêtement utilisé dans le cadre de ce travail est la pulvérisation cathodique magnétron (**Fig. II. 6**) a été réalisé au niveau de l'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers (ENSAM) de Cluny / France. Dans ce type de synthèse des matériaux, un magnétron est placé près de la cible (deux magnétrons dans le cas d'une co-pulvérisation). Le gaz ionique, atome d'argon, est introduit dans la chambre à vide (réacteur) pulvérise la cible, libérant des particules de taille atomique (des clusters), qui seront projetées sur le substrat. Le substrat étant un outil de coupe rapide (fraisage de bois), fabriqué industriellement par frittage (métallurgie de poudre) à partir de poudre en carbure cémenté de WC-2%Co. Le dépôt réalisé est un nitrure de (Cr, V). Le dépôt a été réalisé par un système de co-pulvérisation magnétron Radiofréquence (RF). La machine de pulvérisation est un système de type NORDIKO 3500–13,56 MHz. Les cibles utilisées sont du Cr et du V de haute pureté (99,999%). Les disques ont 101,6 mm de diamètre et 3 mm d'épaisseur. Le protocole de préparation des échantillons avant le dépôt du revêtement est décrit en détail dans des articles antérieurs [96]. Les cibles ont été nettoyées par pulvérisation cathodique pendant 5 min, puis ont été soumises à la pulvérisation cathodique par des ions d'argon (10-3 MPa, tension de polarisation appliquée = -500 V, temps = 10 min). Lors du dépôt, la température du substrat est de 150 °C. La puissance de pulvérisation appliquée aux cibles V et Cr est de 3,6 kW et 2,4 kW respectivement, ce qui correspond à un bias voltage de (-300 V) et (-900 V) respectivement. Le gaz réactif utilisé est de l'azote (N) de très haute pureté (99,99%). Il sera introduit dans le réacteur avec une pression de travail de l'ordre de  $4 \cdot 10^{-7}$  MPa. La teneur en azote dans le plasma est de ~ 20 (%). La distance entre la cible et la surface du support est de 10 cm et le temps de dépôt est de 90 min. Le film déposé a une épaisseur de  $1,2 \pm 0,3$  µm. La composition chimique du revêtement synthétisé CrVN étant de 60,3% Cr / 7,4% O / 17,8% N et 14,5 % V (en atomes %).

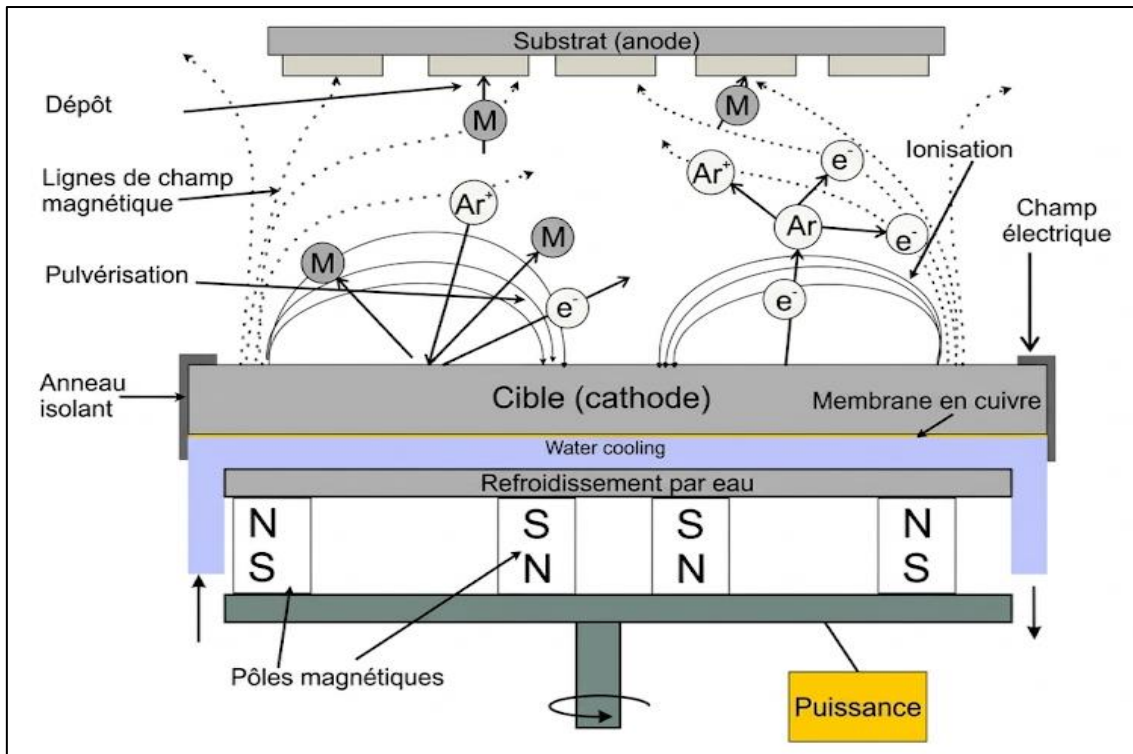


Figure II. 6 : Illustration schématique du procédé de revêtement par pulvérisation magnétron

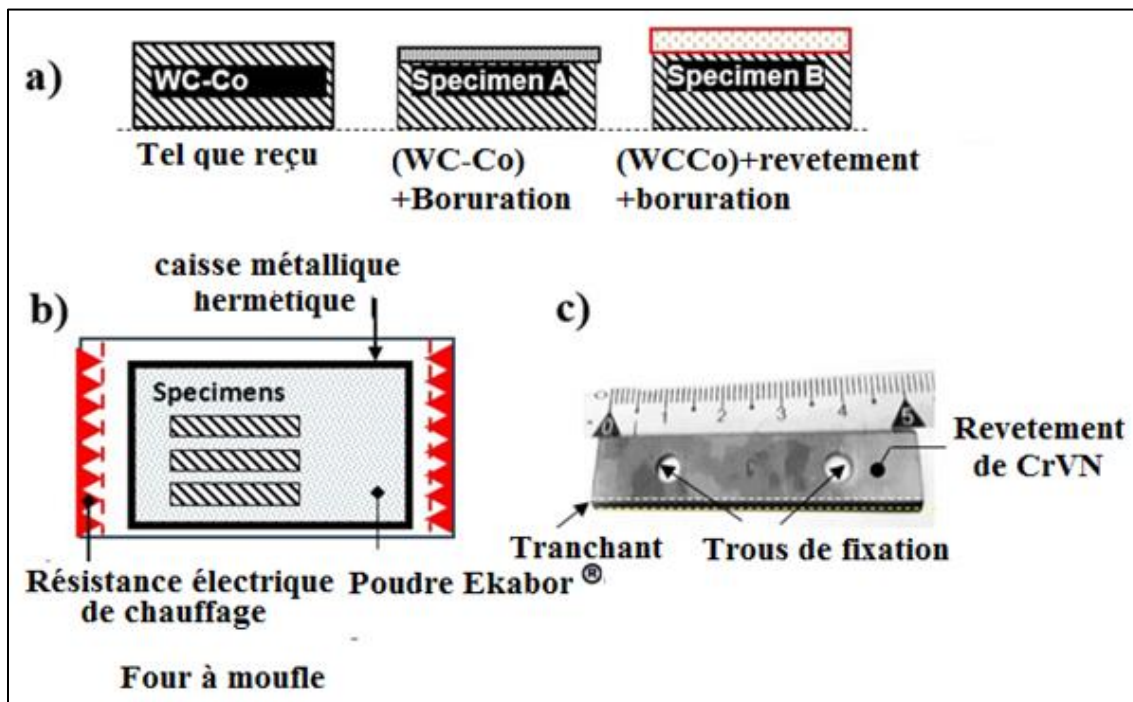


Figure II. 7 : Préparation des échantillons : a) Schéma de la conception de l'échantillon. b) Procédé de traitement chimique (boruration). c) Macrophotographie optique de l'outil de coupe en WC-Co ayant subi un traitement duplex.

## **II.2 ANALYSE DES PERFORMANCES ELECTROCHIMIQUES ET TRIBOLOGIQUES**

L'usure se produit chimiquement ou mécaniquement et est normalement induite par la chaleur de friction. L'usure comprend principalement six phénomènes distincts qui n'ont qu'un seul point commun : l'enlèvement de matière de l'interface de frottement. L'usure peut être classée comme suit : (1) abrasive ; (2) adhésive ; (3) de fatigue ; (4) d'impact par érosion ; (5) corrosive ; (6) d'usure induite par l'arc électrique. L'autre usure couramment évoquée est la corrosion de contact et l'usure de contact [97]

### **II.2.1 LES PERFORMANCES ÉLECTROCHIMIQUES- GÉNÉRALITÉS**

Plus généralement, la corrosion peut se définir comme la dégradation d'un matériau au contact d'un milieu fluide d'une façon assez large et dont tous les matériaux sont concernés [98].

Elle constitue un risque sérieux pour l'intégrité de nombreux matériaux et est responsable d'une grande partie des défaillances structurelles, dont beaucoup provoquent les effondrements catastrophiques observés dans l'architecture moderne. Les métaux et leurs alliages plus particulièrement, se corrodent plus rapidement et réagissent chimiquement (ou électrochimiquement) avec leur environnement.

La corrosion est due à diverses causes, notamment la présence de contaminants à la surface, les changements de pression et de température, ainsi que l'activité des solutions. D'un point de vue économique, la corrosion a une importance primordiale. Son coût représente, selon l'Organisation mondiale de la corrosion (WCO), 3 à 4 % du produit intérieur brut (PIB) des pays industrialisés. Pour illustrer, chaque année le quart de la production d'acier est détruit par la corrosion, ce qui correspond environ à 150 millions de tonnes/an ou encore 5 tonnes/seconde. De nombreuses études ont été réalisées au cours de la deuxième partie du XXe siècle, Uhlig [99] a été le premier à estimer le coût de la corrosion aux États-Unis d'Amérique. En 1949, cela représentait 2,5 % du produit national brut des pays industrialisés. Ces valeurs correspondent au coût de la corrosion elle-même mais aussi aux dépenses liées à la prévention comme les revêtements, les inhibiteurs, la protection cathodique et autres techniques.

La National Association Corrosion Engineer (NACE) effectue régulièrement un bilan des coûts de la corrosion dans le monde. Un des derniers rapports de la NACE montre que le coût mondial global de la corrosion est estimé à 2500 milliards de dollars soit 3,4 % du produit intérieur brut global de tous les pays en 2013 [100].

Les matériaux composant les outils et les équipements de productions sont toujours soumis naturellement à des environnements corrosifs. L'eau de mine présente une certaine corrosivité. L'eau de mine a été classée en neutre, alcaline, faiblement acide et extrêmement acide. La corrosivité a été constatée comme variant de faible à élever. La corrosion des métaux dans un milieu acide produit généralement des cations hydratés ou des complexes qui se dissolvent dans l'électrolyte et se diffusent loin de la surface du métal. Le plus souvent, ils n'affectent pas de manière significative le taux de corrosion. Dans des environnements neutres ou basiques, mais parfois même dans des solutions acides, les produits de corrosion sont souvent peu solubles. Ils précipitent alors à la surface du métal sous forme d'hydroxydes ou de sels métalliques, formant un film de surface poreux ou non compact. Ces films ne protègent pas le métal contre la corrosion, bien qu'ils puissent en ralentir le taux. La rouille formée à la surface de l'acier exposé à une atmosphère humide est un exemple de ce type de produit de corrosion. Les films compacts, en particulier les films d'oxyde, forment une barrière entre le métal et son environnement, protégeant ainsi le métal. La corrosion du fer dans une atmosphère sèche s'arrête après la formation d'un film d'oxyde de seulement quelques nanomètres d'épaisseur. Sur certains métaux, des films compacts se forment également dans des environnements humides ou liquides. Ces films sont appelés films passifs. On les trouve sur l'acier inoxydable dans des environnements aqueux, sur l'aluminium exposé à l'air humide et sur l'acier au carbone dans des milieux alcalins [84].

Les carbures de tungstène cémentés sont souvent choisis pour leur résistance à l'usure, or il a été démontré qu'ils peuvent aussi être choisis pour leur résistance à la corrosion et être employés comme revêtements d'aciers dans le but de les protéger contre la dégradation dans les milieux corrosifs [101]. Une des premières caractéristiques qui est en étroite liaison avec la résistance à la corrosion de WC-Co est la taille des grains WC. Il a été indiqué dans une certaine étude, que les dommages induits par la corrosion ont entraîné la plus grande réduction de la résistance à la fracture pour la catégorie à grain ultrafin [102].

En général, les revêtements diffèrent dans leurs caractéristiques microstructurales et présentent une hétérogénéité complexe par rapport à ceux des matériaux du substrat. Le processus implique un mécanisme d'accumulation de revêtement basé sur la déformation des particules en collision, des contraintes et déformations résiduelles internes entre les phases WC et Co en plus du changement de la rugosité de surface. Toutes ces caractéristiques ont été observées comme affectant directement les performances de corrosion électrochimique [71].

La sélection des matériaux est donc, un outil puissant pour faire face à la corrosion sévère. Les défaillances résultant d'une attaque par la corrosion peuvent être très coûteuses, c'est pourquoi

la prévention ou la réduction de ces attaques devient très importante pour l'industrie et les ménages.

### II.2.1.1 MÉCANISMES DE LA CORROSION

M. Fontana [103] propose de classer les dommages dus à la corrosion en huit types (**Fig. II. 8-a-b**) à savoir :

La corrosion uniforme : correspond à une perte de matériau uniformément répartie sur toute la surface exposée à l'environnement corrosif. Les métaux en contact avec des acides forts sont parfois soumis à une corrosion uniforme.

La corrosion galvanique : également appelée corrosion bimétallique, résulte de la formation d'une cellule électrochimique entre deux métaux. La corrosion du métal le moins noble est ainsi accélérée (le plus réactif). Ce type de corrosion peut se produire dans diverses applications, comme les systèmes de plomberie, les environnements milieux marins et les connexions électriques.

La corrosion par crevasse : causée par une différence de disponibilité en oxygène entre deux zones sur un métal passif, ce qui entraîne la formation d'une cellule électrochimique. Une attaque sélective dans les fissures et autres zones à faible accès à l'oxygène où des conditions d'électrolyte stagnantes est fréquemment observée dans les zones à mauvaise circulation de fluide, comme les joints boulonnés, les garnitures et sous les dépôts.

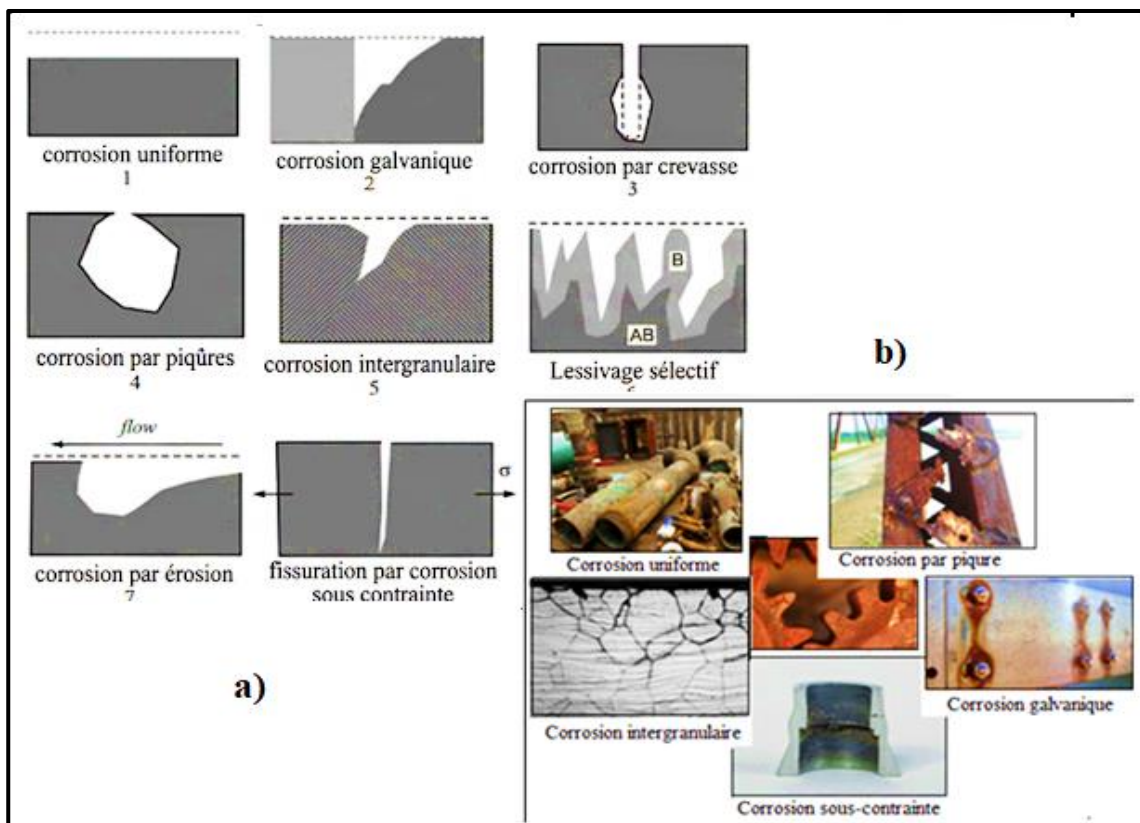
La corrosion par piqûres : se produit sur des métaux passifs en présence de certains anions (notamment les chlorures) lorsque le potentiel dépasse une valeur critique. Ce processus produit généralement des cavités dont les diamètres sont de l'ordre de plusieurs dizaines de micromètres. Aussi, Cette forme de corrosion peut entraîner une détérioration rapide du métal et est particulièrement difficile à détecter et à prévenir. Elle apparait surtout dans le cas des aciers inoxydables. Elle est due à la rupture du film qui s'est développé à la surface de l'acier inoxydable au cours du phénomène de corrosion.

La corrosion intergranulaire : La corrosion intergranulaire se manifeste le long des joints de grains d'un métal, généralement en raison de la dissolution préférentielle des régions des joints de grains. Ce type de corrosion peut résulter d'impuretés métallurgiques, de traitements thermiques ou de processus de sensibilisation. En général, les atomes dans les zones présentant des défauts ont une énergie chimique libre beaucoup plus élevée que ceux des zones compactes. Ces atomes peuvent réagir avec les particules actives de la solution corrosive, créant une zone de corrosion de surface.

La corrosion sélective : également appelée lixiviation sélective ou lessivage, implique la dissolution sélective d'un des composants d'un alliage formant une solution solide. Elle conduit à la formation d'une couche poreuse constituée du métal le plus noble.

La corrosion par érosion : résulte d'une réaction électrochimique combinée à une perte de matériau par usure mécanique due à l'impact de solides ou d'un fluide.

La fissuration par corrosion sous contrainte ou SCC (stress corrosion cracking) ou fatigue, résulte de l'action combinée de la corrosion et d'un stress mécanique. Elle se manifeste par la formation de fissures à des niveaux de contrainte bien inférieurs à la limite d'élasticité d'un matériau.



**Figure II.8 :** a) Types de corrosion et b) Dommages causés par la corrosion

### II.2.1.2 PARAMÈTRES INFLUENÇANT LA RÉSISTANCE À LA CORROSION

#### a) Les éléments d'alliage

Dans les aciers faiblement alliés, les éléments chimiques tels que Si, Ni, Cr, Mo et V ont le plus grand effet sur le potentiel de corrosion.

Il est démontré qu'une augmentation de la teneur en chrome, nickel, cuivre et aluminium, même en faible concentration, a un effet bénéfique sur la résistance à la corrosion de l'acier. L'action combinée des éléments d'addition, telle qu'une augmentation de Cr et Ni par exemple, déplace le potentiel de corrosion vers les valeurs positives. D'autre part, il a été observé à travers l'analyse des surfaces corrodées que l'oxydation touche les zones appauvries en Ni (l'ajout de Ni a favorisé la formation d'une couche de rouille intérieure compacte et homogène (composée principalement de  $\alpha$ -FeOOH et de peu de  $\beta$ -FeOOH) [104]. Dans les aciers au manganèse, les composés riches en Mn ont des effets néfastes sur le processus de corrosion. Toutefois, la vitesse de corrosion est régulée grâce à l'existence d'éléments anticorrosion (Mo, Ni et Cr) [105]. L'augmentation de la teneur en Cu favorise la formation d'une couche de rouille stable et compacte, enrichissant significativement la proportion de  $\alpha$ -FeOOH pour doter la couche de rouille d'une barrière physique. La formation de dépôts de CuO dans les trous et fissures rend la couche de rouille plus compacte et uniforme. Une teneur accrue en Cu favorise également la formation de  $\text{CuFeO}_2$  et augmente la teneur en  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  [106]

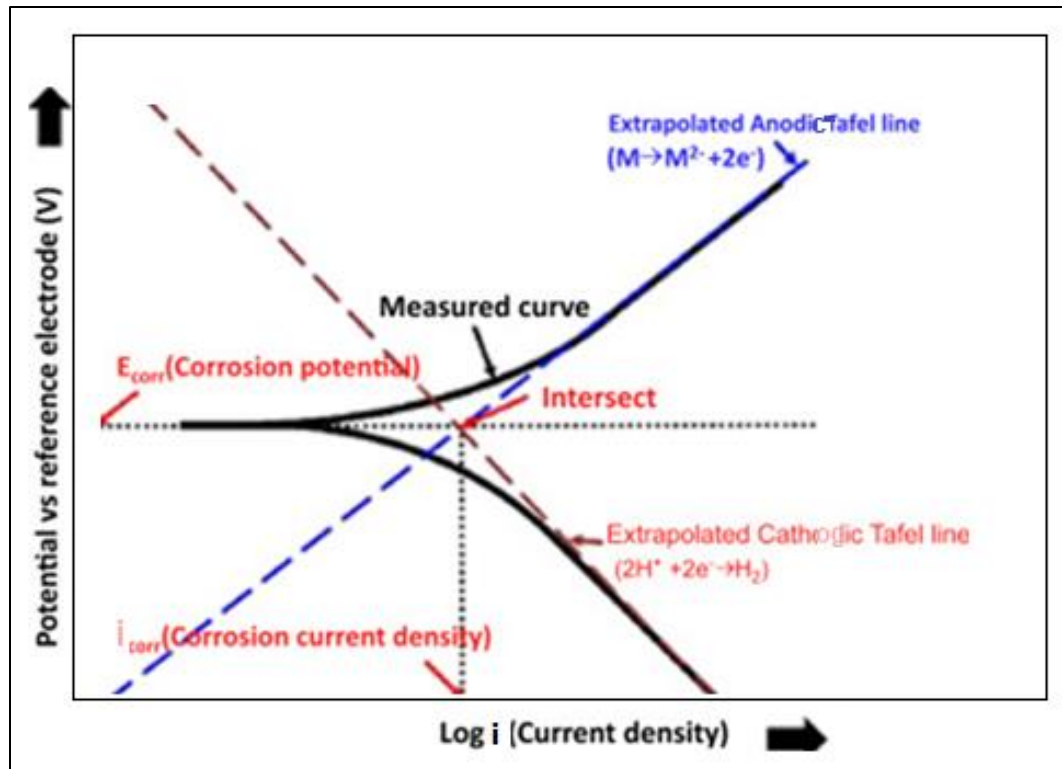
#### a) La rugosité de surface

Pour des valeurs de rugosité de surface élevées, le liquide corrosif s'accumule au niveau des aspérités sur une surface de matériau. Par conséquent, le phénomène de corrosion est favorisé par l'existence d'une telle morphologie [107]. Ceci est valable pour les alliages ayant subi le traitement de boruration surtout quand la couche de borure se forme avec existence de défauts tels que les pores ou les fissures en surface.

### II.2.1.3 MÉTHODES D'ANALYSE DE LA RÉSISTANCE À LA CORROSION DES MATÉRIAUX

#### a) Méthodes de polarisation potentiodynamique

L'une des méthodes électrochimiques en courant continu les plus fréquemment utilisées pour les mesures de corrosion est la méthode de polarisation potentiodynamique ou méthodes non stationnaires. Dans laquelle, une large gamme de potentiels est appliquée à l'électrode d'essai, provoquant un processus d'oxydation ou de réduction dominant à la surface du métal (selon la direction de la polarisation), ce qui génère un courant approprié. La courbe de polarisation (ou courbe de Tafel) est obtenue, en traçant le potentiel (E) en fonction de la densité de courant (i) pour chaque point mesuré. Cette courbe permet de calculer le potentiel de corrosion et d'en déduire le taux de corrosion du métal, lorsque l'électrode est polarisée à des potentiels suffisamment élevés et éloignés du potentiel de corrosion dans les directions anodiques et cathodiques, comme illustré par la courbe de polarisation dans la **figure II. 9**.



**Figure II. 9 :** *Courbe de polarisation potentiodynamique*

Le potentiel de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ) et le courant de corrosion ( $i_{\text{corr}}$ ) calculés à partir des courbes de polarisation potentiodynamique reflètent directement la résistance à la corrosion des différents échantillons. Un potentiel de corrosion plus élevé et une densité de courant de corrosion plus faible correspondent à une meilleure résistance à la corrosion et à un taux de corrosion plus faible.

Une courbe de polarisation potentiodynamique présente généralement les régions suivantes :

(i) Région cathodique (potentiels négatifs, réduction des espèces électrochimiques)

- Réduction de l'oxygène ( $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ ) ou des ions  $\text{H}^+$  ( $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ )
- Une pente plus abrupte indique une limitation par la diffusion des espèces réductrices.

(ii) Potentiel de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ) et densité de courant de corrosion ( $i_{\text{corr}}$ )

- $E_{\text{corr}}$  : point d'équilibre entre les réactions anodiques et cathodiques.
- $i_{\text{corr}}$  : densité de courant associée à la corrosion spontanée, obtenue par extrapolation de Tafel.

(iii) Région anodique (potentiels positifs, dissolution du métal)

- Montée du courant liée à l'oxydation du métal ( $\text{M} \rightarrow \text{M}^{n+} + n\text{e}^-$ ).

La forme de cette courbe révèle différents types de corrosion.

### b) Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE)

La spectroscopie d'impédance électrochimique, mesure la réponse d'impédance du revêtement aux signaux électrochimiques, fournit des informations précieuses sur les propriétés barrières et la résistance à la corrosion. Les densités de courant d'échange, les résistances de transfert de charge, les capacités de la double couche et d'autres paramètres clés d'un système électrochimique étudié peuvent également être mesurés.

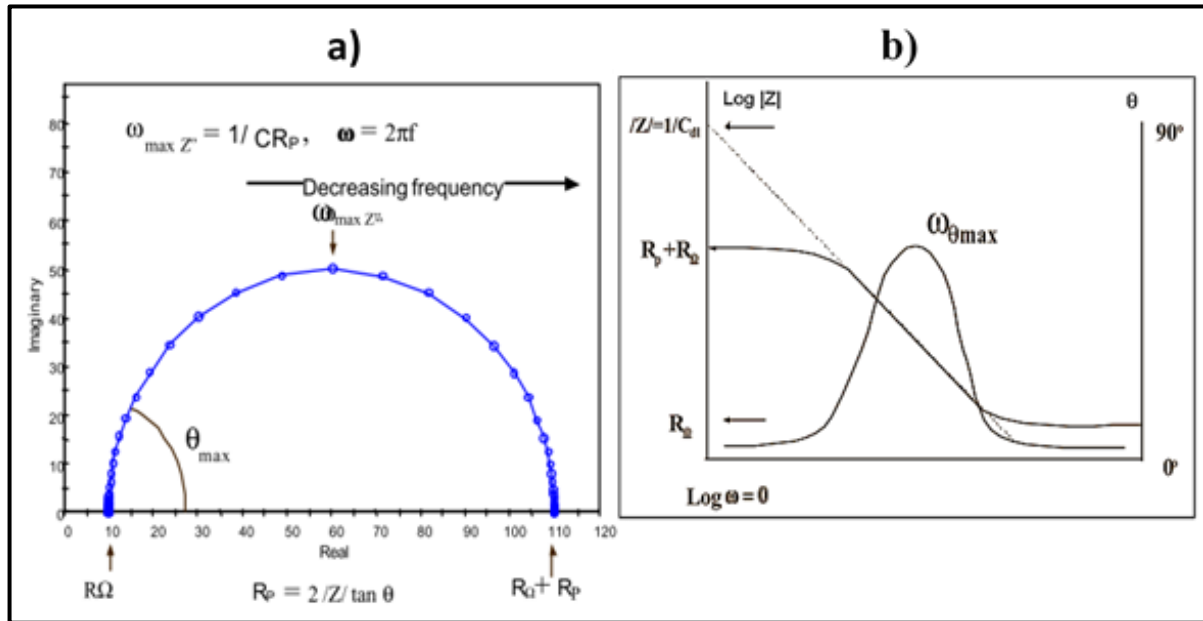
(i) Le tracé de Nyquist : La **figure II.10-a**, illustre un schéma pour l'analyse des données d'impédance électrochimique : le tracé de Nyquist est tracé dans un plan d'impédance complexe qui montre la composante imaginaire de l'impédance ( $Z''$ ) en fonction de la composante réelle ( $Z'$ ) pour chaque fréquence d'excitation. Cette forme de présentation des réponses aux excitations électriques, permet de visualiser facilement les effets de la résistance ohmique  $R_{\Omega}$ . Si les données sont prises à des fréquences suffisamment élevées, il est possible d'extrapoler le demi-cercle vers la gauche, jusqu'à l'axe des abscisses, pour lire la résistance ohmique. La forme de la courbe (souvent un demi-cercle) ne change pas lorsque cette résistance varie, ce qui facilite la comparaison des résultats de deux expériences distinctes.

(ii) Le tracé de Bode : La **figure II.10-b** montre un tracé de Bode. Ce format permet d'examiner l'impédance absolue,  $|Z|$ , et le déphasage,  $\theta$  de l'impédance, chacun en fonction de la fréquence.

- La fréquence est explicitement affichée, facilitant la compréhension de la dépendance de l'impédance à la fréquence.
- Le tracé montre la magnitude ( $|Z|$ ) sur un axe logarithmique, ce qui permet d'afficher des plages d'impédance étendues sur un même graphique.
- Utile lorsque l'impédance dépend fortement de la fréquence, comme pour un condensateur.
- À hautes fréquences, la résistance ohmique domine l'impédance, et  $\log R_{\Omega}$  peut être lu depuis le plateau horizontal.
- À basses fréquences, la résistance de polarisation ( $R_p$ ) contribue également, et  $\log (R_{\Omega} + R_p)$  peut être lu depuis le plateau horizontal.
- Aux fréquences intermédiaires, la courbe est une droite de pente -1. L'extrapolation de cette droite vers l'axe  $\log |Z|$  à  $\omega = 1$  ( $\omega$ , étant la fréquence angulaire) donne la capacité de la double couche ( $C_{dl}$ ). L'angle de phase,  $\theta$ , est également représenté. Aux limites de haute et basse fréquence, où le comportement de la cellule de Randles est semblable à celui d'une résistance, l'angle de phase est proche de zéro. Aux fréquences intermédiaires,  $\theta$  augmente avec la

composante imaginaire de l'impédance, atteignant un pic à  $\omega$  ( $\theta = \max$ ). La capacité de la double couche ( $C_{dl}$ ), peut être calculée selon l'équation II 1.

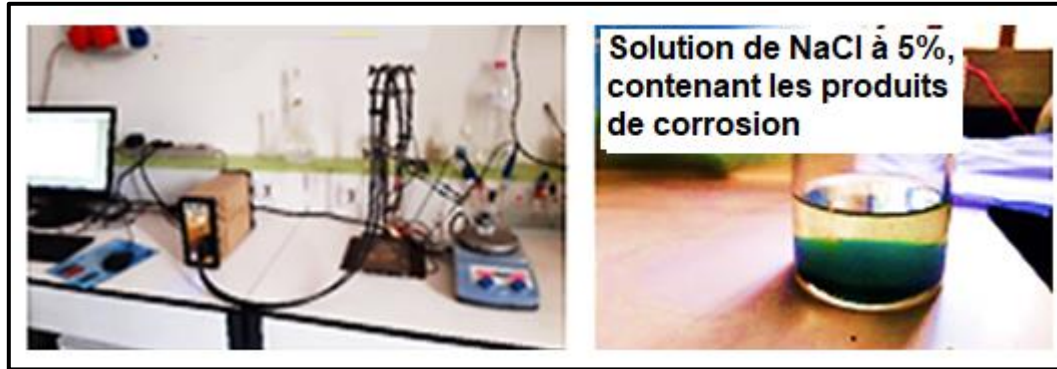
$$\omega (\theta=MAX) = (1 / (C_{dl} \cdot R_p)) \cdot (1 + (R_p / R_{\Omega}))^{1/2} \quad (\text{Eq. II 1})$$



**Figure II. 10** : Tracés de : Nyquist (a) et Bode (b) pour un système électrochimique simple

### II.2.1.4 DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL

Les tests de corrosion opérés pour les mesures potentiodynamiques (ASTM Standards G5), via la cellule électrochimique de marque Gamry (**Fig. II. 11**), dans les laboratoires de métallurgie / UBMA, utilisant le logiciel Gamry Echem Analyst. L'électrode de référence est une électrode Ag/AgCl. L'électrode auxiliaire ou contre électrode est en platine. L'électrolyte est une solution d'eau distillée contenant 5% de NaCl soit 50g/l. Les échantillons de matériaux ont été polis jusqu'au grade 1200 du papier émeri, puis nettoyés à l'acétone et séchés. L'expérimentation déroulant à  $23 \pm 2^\circ\text{C}$ , avec une plage de variation du potentiel E(V) entre -1.5V et +1.5V, et une vitesse de balayage de 1mV/s.



**Figure II. 11** : Cellule électrochimique Gamry (laboratoires de métallurgie/UBMA)

## II.2.2 LES PERFORMANCES TRIBOLOGIQUES ET USURE MÉCANIQUE DES MATÉRIAUX

La tribologie s'intéresse aux surfaces des matériaux solides en interaction et en mouvement relatif, ainsi qu'aux questions connexes, et comprend l'étude du frottement, de l'usure, et de la lubrification.

L'usure est un processus de détérioration progressive des surfaces solides d'un matériau sujettes aux contacts et au glissement. Ils peuvent présenter des formes d'usure variées (abrasion, fatigue, labour, ondulation, érosion, cavitation...etc.). Les résultats de l'usure sont identifiés comme des changements irréversibles des dimensions et de la morphologie des surfaces solides en contact suite à l'enlèvement de matière. La profondeur d'usure peut être estimée à l'aide des lois d'usure [108].

Une surface peut être rayée, ou bosselée par une particule plus dure afin de produire un ou plusieurs effets. L'éraflure implique une certaine perte de matière, ce qui n'est pas le cas du rainurage. En général, les fines rayures ne sont pas discernables à l'œil nu et la surface semble donc polie. Les rayures profondes produisent des débris du matériau du substrat (métal, polymère ou céramique).

Les expériences sur l'usure ont montré que, dans une certaine plage de charge appliquée :

(i) *Le volume d'usure* (c'est-à-dire le volume total des débris d'usure) est indépendant de la surface apparente de contact.

(ii) *le taux d'usure* (c'est-à-dire, volume d'usure par distance de glissement) est linéairement proportionnel à la charge macroscopique agissant normalement à l'interface, c'est-à-dire la loi classique d'usure (**Eq. II 2**) d'Archard [109]:

$$W_s = V / L.N \quad (\text{Eq. II 2})$$

Où ( $W_s$ ) est le taux d'usure spécifique [ $\text{mm}^3 \text{N}^{-1} \text{m}^{-1}$ ],  $V$  est la perte de volume [ $\text{mm}^3$ ],  $N$  est la charge normale [ $\text{N}$ ] et  $L$  est la distance de glissement [ $\text{m}$ ].

(iii) L'hypothèse de la déformation élastique des protubérances de surface est compatible avec la loi d'Amontons, selon laquelle le frottement est proportionnel à la charge appliquée [110]

(iv) Le volume d'usure est proportionnel au travail de frottement (c'est-à-dire le produit de la force de frottement et de la distance de glissement), ce qui a été supposé pour la première fois par Reye en 1860 [111] et a été discuté et observé expérimentalement de façon intermittente.

- La première observation est généralement justifiée par le fait que le processus d'usure est le résultat direct du contact entre des aspérités surélevées de la surface et qu'il est par conséquent associé à la zone réelle de contact.

- La deuxième observation peut alors être comprise en notant que la zone réelle de contact est proportionnelle à la charge normale macroscopique.

- La troisième observation découle des deux premières si l'on suppose un volume d'usure proportionnel à la distance de glissement et une force tangentielle proportionnelle à la force normale (c'est-à-dire la première loi de frottement d'Amontons [112]).

Le coefficient de frottement et le taux d'usure des métaux et des alliages ont un comportement différent selon les conditions de fonctionnement.

#### **a) Cas des aciers d'usage courant**

Le principal critère de sélection de l'acier pour les pièces soumises à l'usure est généralement basé sur la dureté de la surface du composant. De nombreuses variables peuvent affecter le mécanisme d'usure, ce qui en fait un phénomène complexe. Parmi ces variables figurent les conditions de service (telles que les pairs en frottement, la charge normale, la vitesse de glissement, la température et l'état de surface des pièces tribologiques du couple), les paramètres environnementaux (environnement atmosphérique) et d'autres facteurs tels que la lubrification ou la corrosion. Le taux d'usure peut également être lié à d'autres facteurs tels que la microstructure et ses caractéristiques, la dureté, l'indice d'écrouissage, la rupture et les propriétés de fatigue. La différence de dureté des pièces en contact a une influence décisive sur la durée de vie des surfaces de contact. Plusieurs études ont examiné l'effet de la dureté sur les mécanismes d'usure par glissement non lubrifié des aciers. Il est bien connu que l'usure par glissement est due à des processus d'abrasion, d'adhésion et de délamination. D'une part, le

processus de délamination est causé par la nucléation de vides. Leur croissance et la coalescence qui s'ensuit sont favorisées par la déformation du matériau dans des conditions de glissement intense.

D'autre part, le mécanisme d'usure par abrasion et adhérence peut être attribué à la fragmentation du matériau plus mou qui entraîne la formation de débris d'usure. Il a été rapporté que la formation de fragments est le résultat de l'augmentation locale de la densité de dislocation. Par conséquent, les fragments peuvent être formés après l'accumulation de déformation. Des résultats expérimentaux ont montré que les petites particules de débris créées par la déformation plastique (abrasion, adhésion, etc.) sont piégées dans la zone de contact et ne peuvent pas être facilement éliminées. Ainsi, la situation passe de conditions de contact à deux corps à des conditions de contact à trois corps constitués de deux contreparties et de débris. Les particules du troisième corps affectent le déplacement dans la zone de contact et donc le coefficient de frottement. En raison de l'énergie dissipée dans le contact (mécanique et thermique), les particules d'usure peuvent s'oxyder et devenir des oxydes durs et abrasifs, ce qui augmente le taux d'usure, ou elles peuvent isoler les surfaces et jouer un rôle protecteur, ce qui réduit le taux d'usure

#### **b) Cas des aciers à outils**

Le frottement et l'usure jouent un rôle important dans l'endommagement de la surface des outils. Les nuances d'acier à outils présentent des dommages tels que la déformation plastique locale, l'écoulement plastique, la fragmentation des carbures et l'oxydation. Un inconvénient spécifique des procédés de formage à chaud est que les outils sont exposés à des contraintes thermiques et mécaniques cycliques élevées. Ces contraintes entraînent la défaillance des outils en raison de l'usure et de la fatigue thermomécanique. Barrau et Boher [113] ont étudié le comportement du frottement et de l'usure de l'acier à outils de travail à chaud pour le forgeage. Ces études ont montré que l'usure du X38CrMoV5 (AISI H11) est contrôlée par la déformation plastique. On considère que les particules du troisième corps sont formées et que la perte par usure se produit lorsque la déformation plastique accumulée à la sous-surface dépasse « une déformation critique » ou « la limite de rupture » [114]. Or pour répondre aux besoins applicatifs, la recherche scientifique travaille toujours dans le but de déploiement de nombreux outils résistants à l'usure pour divers secteurs industriels. Un des matériaux d'avenir c'est le carbure cémenté qui est confirmé comme matériau clé pour les outils de coupe, de forage et anti-usure pour les 100 prochaines années [115].

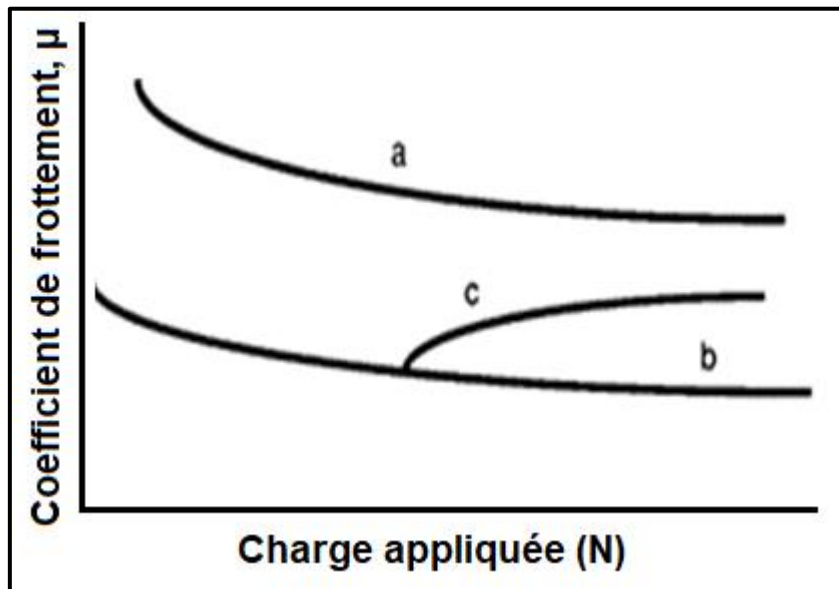
### II.2.2.1 INFLUENCE DE CERTAINES VARIABLES SUR LE COMPORTEMENT GÉNÉRAL DU FROTTEMENT

a) **Vitesse de glissement** : Une vitesse de glissement très élevée (>2500 cm/sec), engendre un coefficient de frottement très faible. [97].

b) **La température** : L'effet sur le coefficient de frottement des métaux est généralement faible jusqu'à ce que la température devienne suffisamment élevée pour augmenter le taux d'oxydation (ce qui modifie généralement  $\mu$ ). L'augmentation de la température abaisse la vitesse de glissement à laquelle la fusion de la surface se produit.

c) **Taux de démarrage** : Un démarrage rapide à partir de l'arrêt est parfois considéré comme produisant un faible coefficient de frottement initial. Dans de nombreux cas, le coefficient de frottement réel peut être masqué par les effets dynamiques du système.

d) **Charge appliquée ou pression de contact** : Dans les rares cas où le coefficient de frottement est indiqué pour une large gamme de charges appliquées, trois principes peuvent être observés (**Fig. II. 12**) : Le premier est que le coefficient de frottement diminue normalement à mesure que la charge appliquée augmente. Pour les surfaces propres, des valeurs de  $\mu$  supérieures à 2 sont rapportées à faible charge, diminuant jusqu'à environ 0,5 à forte charge. Une pression de contact moyenne devrait produire  $\mu \approx 1/2$ . Les surfaces pratiques, ont généralement des valeurs inférieures à 1/2 en raison de la contamination de la surface.



**Figure II. 12** : Trois influences communes de la pression de contact sur le frottement

e) **La rugosité de surface** : Elle n'a généralement que peu ou pas d'effet sur le coefficient de frottement des surfaces propres et sèches. Les surfaces rugueuses produisent généralement

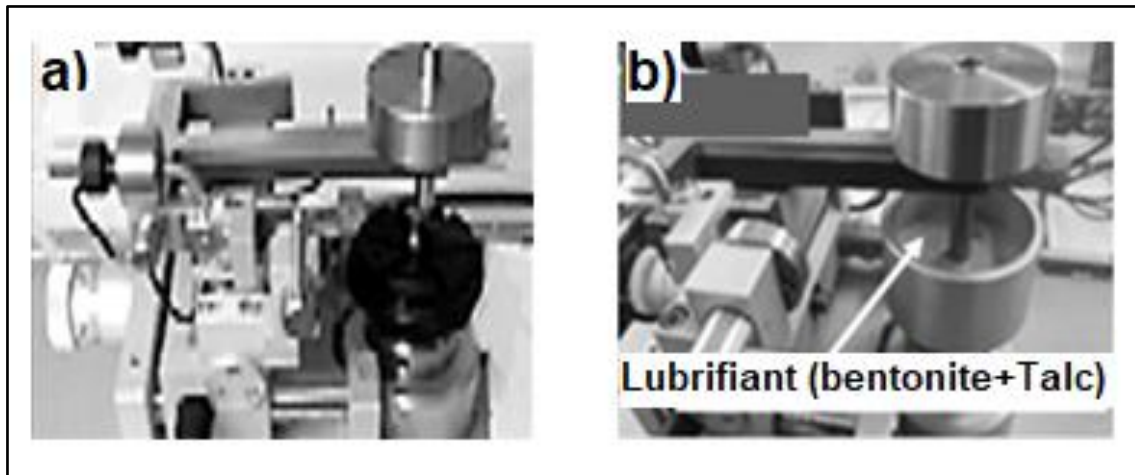
des coefficients de frottement plus élevés dans les systèmes lubrifiés, en particulier avec les métaux tendres où les films lubrifiants sont très minces par rapport à la hauteur de l'aspérité. La faible rugosité et la présence de films d'oxyde protecteurs entraînent une corrosion plus lente. Il semble aussi, que la rugosité de la surface joue un rôle important dans la résistance à l'usure et à la corrosion des revêtements [116].

**f) Taux d'usure :** L'un des rares exemples cohérents associant un coefficient de frottement élevé à un endommagement de la surface est le cas de l'éraflure. Le taillage et le rainurage produisent également un coefficient de frottement élevé, généralement accompagné d'un réarrangement important du matériau de surface avec une faible perte de matériau. Dans la plupart des autres couples de glissement, il n'y a pas de lien entre le coefficient de frottement et le taux d'usure. Une surface a tendance à engendrer l'usure et le grippage si elle est très poli ( $R_a < 0.5$ ) car il n'y a pas de vallées d'évacuation de débris d'usure formés et ne retient pas le lubrifiant appliqué ou très rugueuse ( $R_a > 1.5$ ) ce qui entraîne un emboîtement des aspérités ce qui engendre un sévère grippage et détachement de la matière [117]

### II.2.2 2 RÉALISATION EXPÉRIMENTALE DES TESTS TRIBOLOGIQUES

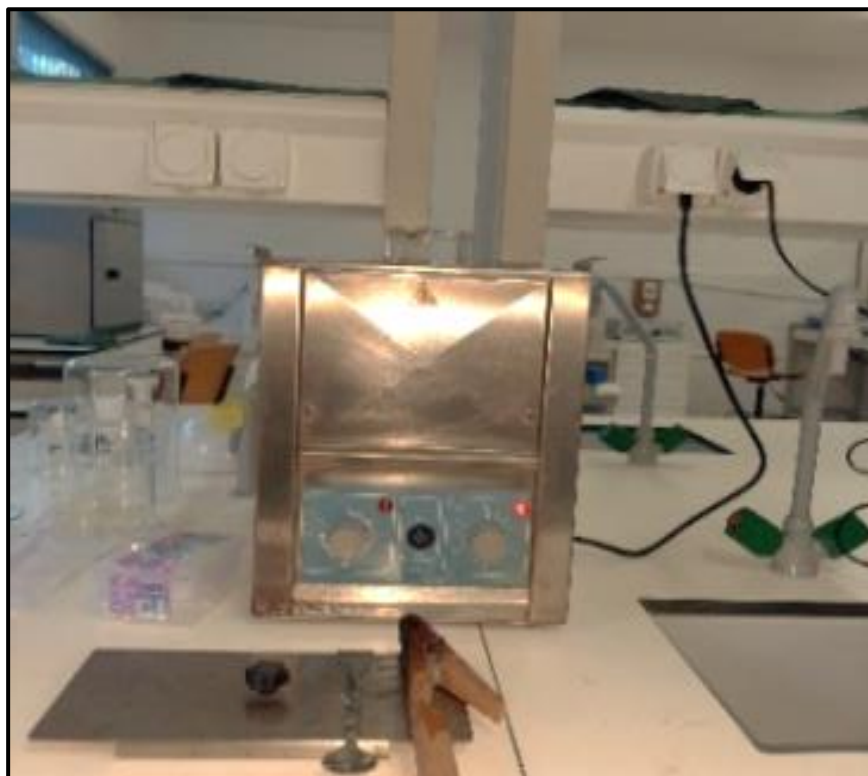
La tribologie est une étude interdisciplinaire qui s'intègre dans plusieurs domaines techniques et scientifiques : Le frottement, l'usure et la lubrification qui sont trois catégories interconnectées. Afin de créer une résistance à l'usure, la lubrification est une stratégie pour réduire le frottement et protéger la zone de contact. D'autre part la lubrification est une technique de prévention de l'usure et d'abaissement du coefficient de frottement. Le frottement étant alors défini comme la résistance entre des surfaces en contact et en mouvement relatif. A cet effet, des essais de glissement réalisés en se servant de tribomètres à sec (**Fig. II. 13-a**) et lubrifiés à la solution argileuse de bentonite et talc, aux proportions respectivement de (6 :1) (**Fig. II. 13-b**) ont été effectués à température ambiante ( $22 \pm 2$  °C) et humidité relative de  $40\% \pm 5$  à l'aide d'un tribomètre rotatif (© CSM Instruments, Suisse) conformément à la norme ISO 7148. Tous les essais ont été effectués dans une configuration conventionnelle à bille sur plat dans laquelle le matériau agit comme disque qui tourne au contact d'une bille d'alumine de diamètre  $\phi = 6,00$  mm a été choisie pour sa dureté = 15 GPa, résistance à l'oxydation et son caractère inerte) comme partenaire statique.

Les paramètres tribologiques de l'essai ( $2 \text{ cm s}^{-1}$  de vitesse de glissement, 24 m de distance totale de glissement, 4 et 8 mm de diamètres de pistes d'usure et deux charges normales (5 N et 10 N). Ces paramètres sont maintenus constants pour tous les spécimens.



**Figure II. 13 :** Tribomètres pour test de frottement (a) à sec et (b) lubrifié (Solution aqueuse de bentonite +talc) des laboratoires de l'ENSMM Annaba.

Avant tests de glissement, les échantillons sont rincés à l'eau distillée et nettoyés aux ultrasons (**Fig. II. 14**), dans un bain d'acétone, puis séchés à l'air.



**Figure II. 14 :** Équipement de lavage aux ultra-sons

La perte de volume d'usure ( $V$ ) et par la suite le taux d'usure spécifique ont été calculés à l'aide d'un profilomètre optique (profilomètre 2D – 3D (CT100 Cyber Technologies)) selon la formule classique (**Eq. II 2**) :

$$W_s = V / L.N \quad (\text{Eq. II 2})$$

Où ( $W_s$ ) est le taux d'usure spécifique [ $\text{mm}^3 \text{N}^{-1} \text{m}^{-1}$ ],  $V$  est la perte de volume [ $\text{mm}^3$ ],  $N$  est la charge normale [ $\text{N}$ ] et  $L$  est la distance de glissement [ $\text{m}$ ].

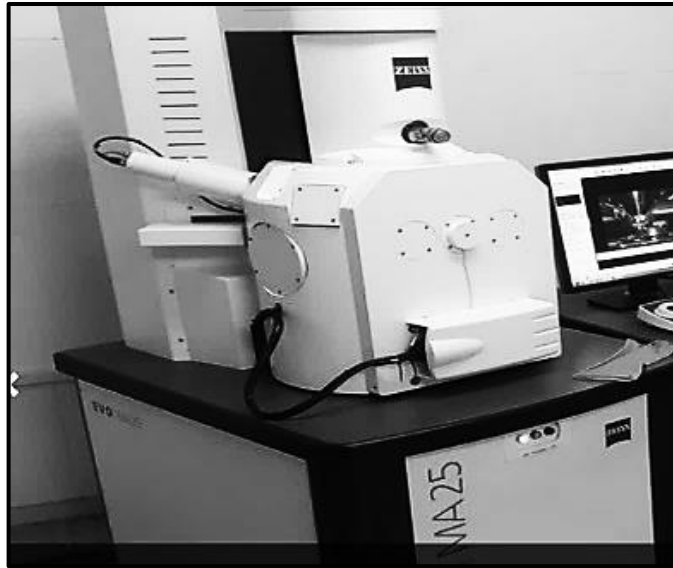
Deux tests d'usure ont été effectués par échantillon, c'est-à-dire que chaque échantillon a été testé au moins deux fois pour garantir la répétabilité des résultats. Pour analyser le processus d'usure et par conséquent les mécanismes d'usure, les surfaces usées lors de ces tests ont été observées en premier lieu au microscope optique (**Figure II. 19-a**). Ils ont ensuite été analysés via la technique de microscopie électronique à balayage (Eng : SEM) et de spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (Eng : EDS) en utilisant l'équipement (FEI Quanta-250) (**Figure II. 19-b**). Contrôlant l'effet de plusieurs variables à savoir :

- Effet du traitement thermochimique de la surface par boruration ( $1000^\circ/5\text{h}$ ) par rapport à l'état brut des échantillons.
- Effet de la lubrification par une solution argileuse (bentonite +talc) par rapport aux conditions sèches du frottement.
- Effet de variation de charge : 5 N (faible) par rapport à 10 N (modérée).

## II.3 ANALYSES PHYSICO-CHIMIQUES

### II.3.1 ANALYSE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX)

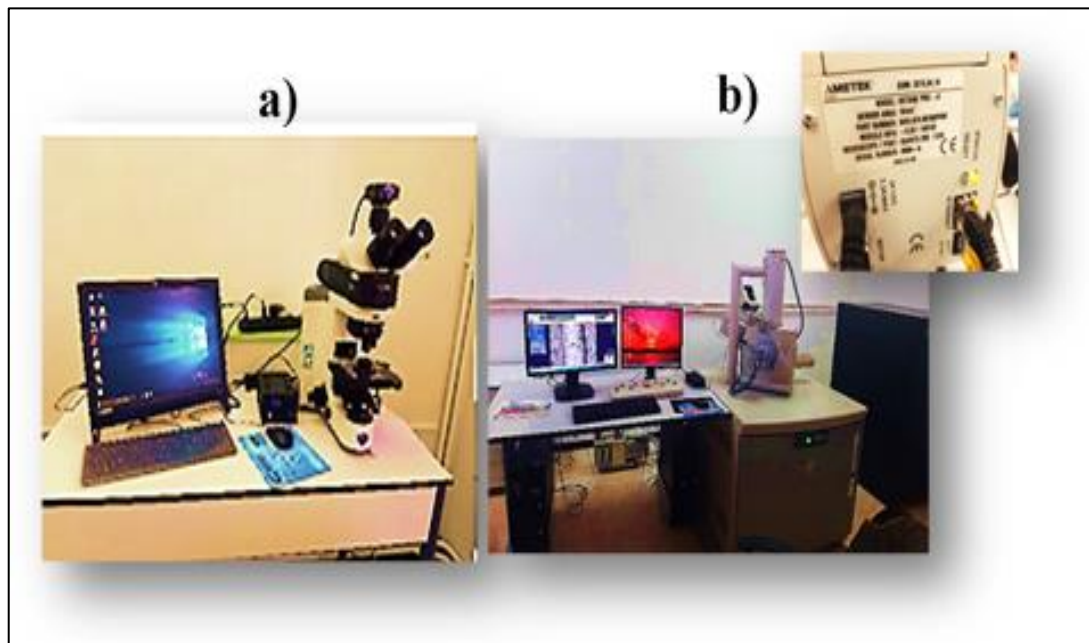
L'analyse par diffraction des rayons X (**Fig. II. 15**) a été réalisée au niveau de l'unité de recherche en mine et métallurgie (URMM Annaba /CRTI). Les couches de borure développées sur les surfaces des spécimens ont été vérifiées par diffraction des rayons X. Un diffractomètre Ultima IV utilisant le rayonnement  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda (\text{K}\alpha) = 1,54060 \text{ \AA}$ ) et un balayage continu à une vitesse de 5 degrés par min enregistré dans la plage de  $10^\circ$  à  $90^\circ$ , avec une augmentation progressive de  $0,01^\circ \text{ s}^{-1}$  a été utilisé pour analyser les formations de phases superficielles après la préparation de l'échantillon. La technique de diffraction des rayons X (DRX) a permis d'obtenir des motifs de phases existants, ainsi que des phases qui se sont développées après le traitement de surface, et en se basant sur le rapport du logiciel HighScore Plus (A PANanalytical X'PERT pro) pour l'identification de phase par leurs codes de référence.



**Figure II.15 :** *Diffractométrie des rayons X (URMA-CRTI / Annaba)*

### II.3.2 ANALYSES PAR MICROSCOPIE OPTIQUE (MO) ET MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE À BALAYAGE (MEB/EDS)

Les analyses d'imagerie par microscopie optique et électronique à balayage ont été réalisées au niveau des laboratoires du département de métallurgie (UBMA) et de l'ENSMM Annaba (Fig. II. 16-a-b).



**Figure II. 16 :** (a) *Microscope optique (des laboratoires du département de métallurgie « UBMA »), (b) Microscope électronique à balayage (Eng : SEM) et spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (Eng : EDS) (FEI Quanta-250) avec les détails du modèle / laboratoires de l'ENSTI Annaba.*

### II.3. 3 PROFILOMÉTRIE OPTIQUE «2D / 3D»

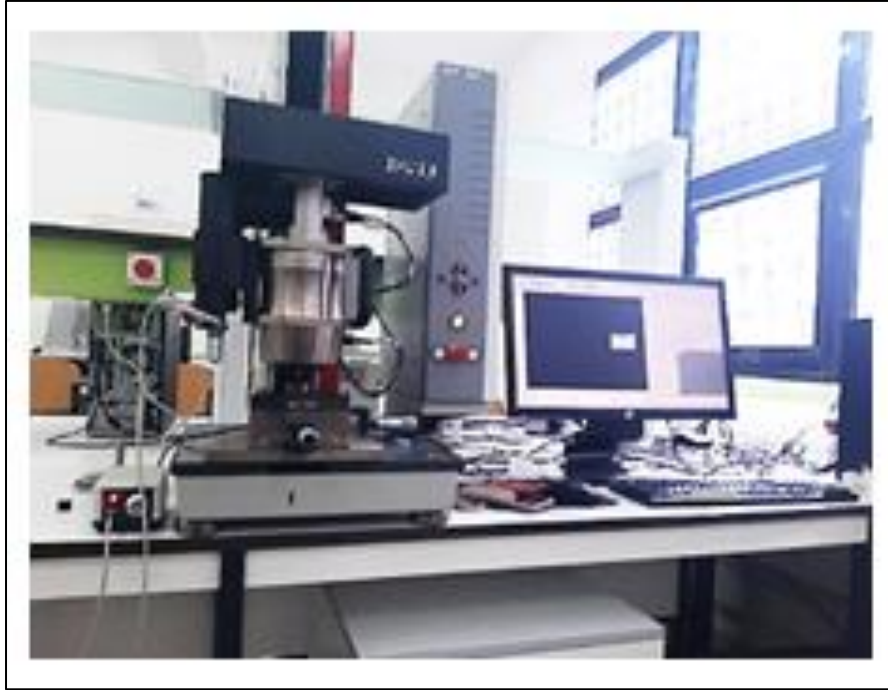
Les données de Profilométrie 2D ont été collectées grâce à l'équipement de marque (CT100 Cyber Technologies) illustré dans la **figure II. 17**, ci-dessous.



**Figure II.17** : Profilomètre « 2D et 3D » (CT100 Cyber Technologies des laboratoires de l'ENSTI / Annaba)

### II.3.4 MICRO-INDENTATION VICKERS

Les mesures ont été réalisées au niveau du Laboratoire de Fonderie (**Fig. II.18**) de l'université (UBMA). D'après Zwick/Roell standard report les résultats ont été établis avec la méthode d'essai de dureté (Dureté de Martens). Type de détermination du point zéro : Polynôme de 2<sup>e</sup> ordre. Point d'application de la charge : 0,5 N. Temps de maintien au point d'application de la charge : 15 s. Vitesse au point de contact : 0,1 mm/min. Vitesse d'application de la charge : 10 N/s. Vitesse de retrait de la charge : 0,1 mm/min



**Figure II. 18 :** *Micro-indentation Vickers (Laboratoire de Fonderie (UBMA)).*

### **II.3.5 SCRATCH TEST**

Le test de rayage (Eng : Scratch test) a été réalisé via un instrument CSM (**Fig. II. 19**) au laboratoire ENSMM Annaba. (Type : Progressif, Vitesse de charge (6 mm/min), Rampe de charge 0 – 30 N, Longueur de translation (3 mm), indenteur (Type : Rockwell, Matériau : Diamant, Rayon (200  $\mu\text{m}$ )).



**Figure II. 19 :** *Équipement du scratch test des laboratoires de l'ENSTI / Annaba*

### II.3.6 LUBRIFIANTS UTILISÉS LORS DES TESTS TRIBOLOGIQUES

La fonction la plus importante des lubrifiants est de réduire la friction et l'usure, et dans certains cas, le mouvement relatif de deux surfaces en contact n'est possible qu'en présence d'un lubrifiant. Outre les applications importantes dans les moteurs à combustion interne, les boîtes de vitesses des véhicules et des machines industrielles, les compresseurs, les turbines ou les systèmes hydrauliques, il existe un grand nombre d'autres applications nécessitant généralement des lubrifiants spécialement conçus. Cela est illustré par les nombreux types de graisses ou par les différents lubrifiants utilisés pour les opérations d'usinage avec ou sans enlèvement de copeaux.

Une suspension de bentonite et de talc a été utilisée. La bentonite est un matériau adsorbant qui se trouve en abondance en Algérie, efficace et économique, utilisée pour la dépollution des eaux contaminées par les colorants. Une suspension de bentonite et de talc (aux proportions de 6 : 1) a été choisie pour étudier l'effet des conditions de lubrification sur le comportement à l'usure par frottement contre une en bille d'alumine pour huit (08) échantillons de matériaux étudiés. La bentonite comme solution lubrifiante a fait l'objet de tests tribologiques. Cependant l'addition de talc dans cette solution argileuse était proposée afin d'opérer en testant un mélange argileux nouveau et n'ayant pas fait objet de tests sur son emploi comme substance colloïdale pour lubrification de matériaux en contact de frottement dans la configuration pion sur disque. La bentonite et le talc en poudre peuvent être utilisés comme additifs extrême pression (EP) respectueux de l'environnement, dans les lubrifiants pour améliorer leurs performances dans des conditions de haute pression et de haute température viscosité de la suspension.

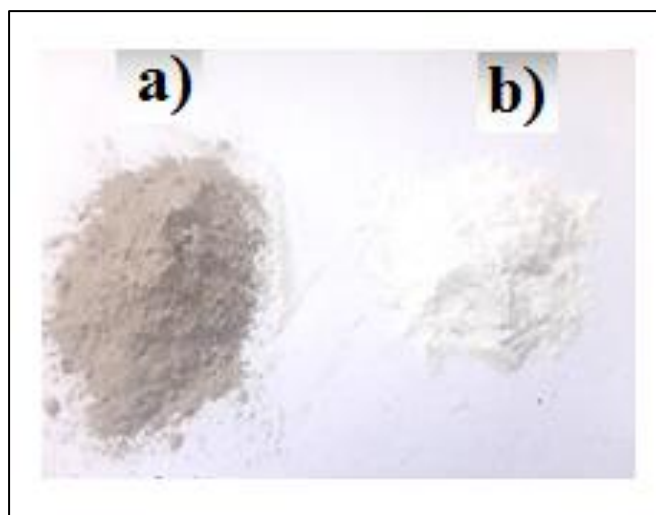
La bentonite est un minéral argileux ayant la propriété d'échange de cations et d'anions à sa surface. Sa capacité d'échange cationique la rend intéressante pour la libération contrôlée d'inhibiteurs organiques ou de composés auto réparateurs (Revêtements ou peintures protecteurs pour pipelines, structures marines, ponts métalliques et dans l'aéronautique ou l'automobile).

Le deuxième composant du lubrifiant est le talc en poudre. C'est de l'hydrosilicate de magnésium ( $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ ). Les particules de cette poudre sont constituées de couches octaédriques d'hydroxyde de magnésium prises en sandwich entre deux couches tétraédriques de silice. Ces couches sont faiblement liées, ce qui explique la texture particulièrement douce du talc sous contrainte de cisaillement. L'hydrosilicate de magnésium est d'ailleurs l'un des minéraux les plus tendres connus, avec une dureté de 1 sur l'échelle de Mohs. L'ajout de talc devrait ainsi réduire le coefficient de frottement du système en frottement contre la céramique

Le talc est un minéral qui présente une structure lamellaire pouvant être utilisée comme support pour des molécules actives. La bentonite+talc agit comme une barrière physique, en s'appuyant sur la structure lamellaire de l'argile et du talc pour bloquer les voies d'accès aux agents corrosifs. Ces deux matériaux pourraient donc être intéressants pour le développement d'inhibiteurs de corrosion multifonctionnels si on les combine en tant qu'additifs avec certains composés organiques innovants. La bentonite (**Fig. II. 20-a**) utilisée est une bentonite de fonderie fournie par Bentonite -Enof-Maghnia [118]. Le Talc (**Fig. II .20-b**) est de l'hydrosilicate de magnésium commercial ( $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ ) procuré dans son état naturel sans additifs.

**Tableau II.2 :** Composition chimique (poids %) de la bentonite fournie par Bentonite -Enof-Maghnia

Eléments	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	MnO <sub>2</sub>	As
Masse %	69.4	14.7	0.3	1.2	1.1	0.5	0.8	0.2	0.005



**Figure II.20 :** Poudres de la solution à base d'eau utilisées pour la lubrification : (a) bentonite, (b) talc

# **CHAPITRE III : RÉSULTATS ET DISCUSSION**

« Ce chapitre est scindé en deux volets : Les résultats des tests tribologiques puis ceux des tests de résistance à la corrosion des matériaux H11, SMSS et WC-Co »

## III.1 TRIBOLOGIE

### III.1.1 ACIER H11

#### III.1.1.1 ANALYSE DE LA COMPOSITION CHIMIQUE

La composition chimique de l'acier commercial codé H11 (**Tableau III.1**) proche de la nuance AISI H11 (DIN : X37CrMoV5-1) présentée dans le **tableau III. 2** à titre comparatif en plus de celle de l'acier AISI H13

**Tableau III. 1 :** *Composition chimique du matériau d'étude ; (% pondéral).*

Élément	C	Mn	Si	Al	Ni	Cr	V	Ti	Mo	Fe
H11	0.52	0.42	0,55	0,03	0,22	5.20	0.35	0.004	1.10	91.60

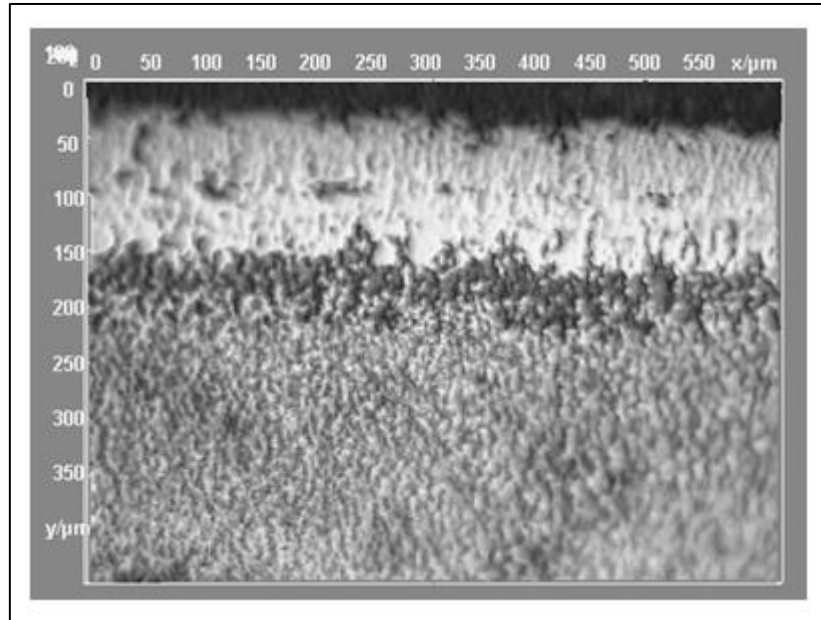
**Tableau III. 2 :** *Composition chimique d'aciers standardisés ; (% pondéral).*

Élément	C	Mn	Si	Al	Ni	Cr	V	Ti	Mo
AISI H11	0.38	0.40	1,00	-	-	5.10	0.40	-	1.25
AISI H13	0.40	0.40	1,05	-	-	5.15	1,00	-	1.35

#### III.1.1.2 ANALYSES MICROSTRUCTURALES

Déterminées par le logiciel d'analyse *ImageJ*, la couche borurée formée à la surface de l'acier présente une épaisseur évaluée à  $114 \pm 16 \mu\text{m}$ . (**Fig. III. 1**). Ce résultat est avantageux car, les couches de borure plus épaisses que 50 à 100  $\mu\text{m}$  sont mieux adaptées à une application industrielle. Le résultat trouvé est en adéquation avec la littérature qui a annoncé que, pour les aciers à faible teneur en carbone et les aciers faiblement alliés la couche de borure se situe entre 50 et 250  $\mu\text{m}$ , tandis que l'épaisseur optimale de la couche de borure pour les aciers fortement alliés se situe entre 25 et 76  $\mu\text{m}$  [38]. Il a été reporté que cette couche a dépassé 100  $\mu\text{m}$  d'épaisseur lors de la boruration à une température supérieure à 980°C et une durée de 8h. pour l'acier de nuance proche du H11 [119]. D'autre part, le traitement à 1000°C est approprié puisqu'il confère une couche de borure bien liée à la matrice et de grande dureté comparée aux traitements élaborés à  $T^\circ < 950^\circ$  comme trouvé pour l'acier H13 dans la référence [77]. Cette couche présentait une morphologie dense. La morphologie en dent de scie (malgré le taux d'éléments d'alliages calculé pour l'acier H11 dans notre étude qui est de l'ordre de 7.87% et qui est une valeur supérieure à 5% (sachant que les aciers alliés sont définis comme étant des aciers avec plus de 5% pondéral en éléments d'alliages). Avec cette condition, la couche de borure doit plutôt avoir une morphologie lisse avantagée par l'existence du taux non négligeable

de Cr qui favorise cette morphologie. Or c'est une morphologie plutôt en dent de scie qui apparait. Elle est présentée dans la **figure III. 1** et telle que trouvée aussi dans d'autres études [54], [60], [61]. Il a été suggéré que les couches de borure en dents de scie présentaient une excellente adhérence entre deux couches ainsi qu'entre la couche inférieure et le substrat [54].



**Figure III. 1 :** Images par microscopie optique (développée par imageJ) de la couche de borures développée sur l'acier H11 après traitement thermochimique de boruration 1000°C/5h

### III.1.1.3 MESURE DE LA DURETE

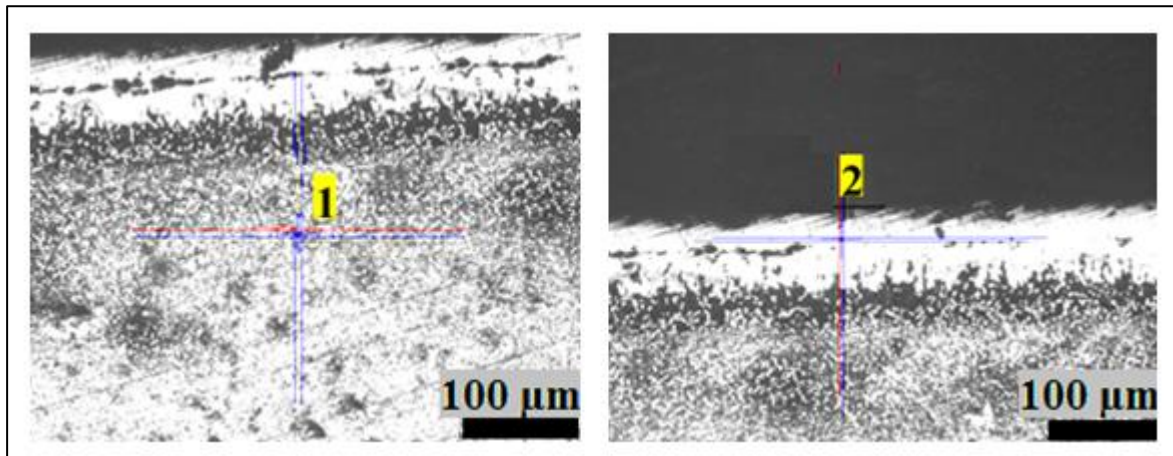
Les essais de micro-indentation ont été réalisés sur une coupe transversale de l'échantillon boruré afin de caractériser séparément la couche borurée, la zone de diffusion et la matrice. Cette approche permet de quantifier localement le gradient de propriétés mécaniques induit par la stratification microstructurale, tout en limitant l'influence du substrat.

La valeur mesurée de la dureté moyenne du spécimen codé H11 à l'état recuit était de  $280 \pm 3$  unités  $HV_{0.2}$  soit 27 HRC. Sachant que pour être exploité comme outillage pour travail à chaud ou à froid ce matériau devra subir le traitement thermique de trempé revenu pour atteindre une dureté dans la plage 53 à 55 HRC (dureté connue pour la nuance AISI H11). Dans le cas étudié (spécimen H11), après traitement thermochimique de boruration, le matériau de base présentait une microstructure ferrito-perlitique avec des carbures dispersés (voir la micrographie de la **figure III.3**). La dureté mesurée par la technique de micro indentation Vickers  $HV_{0.05}$  du substrat a augmenté après boruration de la surface ( $\approx 1000 HV_{0.05}$ ). Cette valeur était proche de celle mesurée dans la zone de diffusion et qui pourrait être attribuée à la coïncidence de l'indentation sur un carbure dure de l'acier à outils et comme reporté dans l'étude de Stahin et

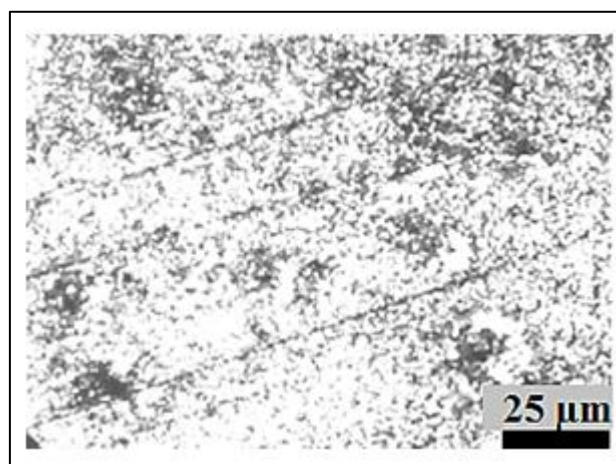
al. [120] qui reporte que le dépôt de carbure de vanadium présentait une dureté de  $35 \pm 7.5$  GPa. La micro-indentation Vickers de la zone de diffusion et de la couche borurée a donné respectivement les valeurs : 1022.84 et 3277.91  $HV_{0.05}$  selon le **tableau III. 3** dans les zones montrées par la **figure III. 2**. L'analyse par DRX a d'ailleurs détecté la phase VC. Aussi, le traitement à une température de  $1000^{\circ}C$ , permettrait la dissolution des éléments contenus dans l'acier pour former des carbures telle que le carbure de vanadium [121]. La valeur maximale de dureté est atteinte au niveau de la (zone 2) de la couche de borure.

**Tableau III. 3** : Duretés par micro indentation Vickers des différentes zones de l'acier **H11**

Zones de mesure (micro indentation Vickers)	1	2
$HV_{0.05}$	1022.84	3277.91



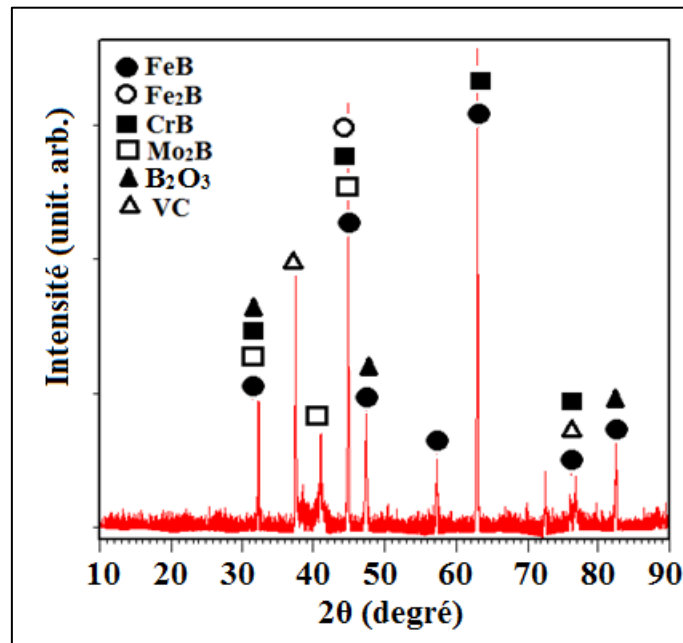
**Figure III. 2** : Les zones de mesure de dureté par micro indentation Vickers de l'acier **H11**.



**Figure III. 3** : Microstructure ferrito-perlitique avec des carbures en dispersion dans la matrice de l'acier **H11** après boruration de la surface (Microscopie Optique)

**III.1.1.4 ANALYSE PAR DRX**

Le spectre DRX (**Fig. III. 4**) a révélé la formation de phases dures telles que les borures : FeB, Fe<sub>2</sub>B (avec FeB phase prédominante par rapport à Fe<sub>2</sub>B respectivement 23.8% et 3% d’après la quantification des phases du rapport / X’Pert HighScore), Mo<sub>2</sub>B, CrB, le carbure de vanadium VC et l’oxyde de bore B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Dans une étude similaire, la boruration à 1000°C/ 5h de l’acier AISI H11, a conduit au développement des phases FeB, (Fe, Mo, Cr)<sub>2</sub>B, et V<sub>2</sub>B<sub>3</sub> (la couche de borures était de 94.9 ± 2.2 d’épaisseur) [61].



**Figure III. 4 :** Spectre DRX des phases formées après boruration (1000°C/5h) de l’acier H11

**Tableau III. 4 :** Phases détectées à la surface de l’acier H11 boruré par analyse DRX

Phases / codes de références	*2θ théorique			2θ exp		
FeB / 98-061-3898	32.54	45.01	62.94	32.35	44.88	62.91
Fe <sub>2</sub> B / 98-001-6809	45.11	/	/	44.88	/	/
Mo <sub>2</sub> B / 98-004-2527	32.25	41.03	44.64	32.35	41.02	44.88
CrB / 98-003-0603	32.32	44.94	62.73	32.35	44.88	62.91
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / 98-002-4047	32.07	47.24	82.48	32.35	47.39	82.40
VC / 98-061-9075	37.37	75.67	/	37.51	76.10	/
*Valeurs obtenues selon les fiches						

D’après la littérature, pour l’acier qui contient une quantité suffisamment élevée de chrome, il se forme des borures à base de chrome ou complexes (Fe, Cr) [122]. La phase de carbure de vanadium (VC) détectée (**Figure III. 3**), est très avantageuse du point de vue tribologique. Il a

été constaté que le vanadium formait des carbures de type MC (M= métal) très durs et thermiquement stables, généralement sous forme de particules isolées. Ces carbures améliorent la résistance à l'usure abrasive [14]. Il a été reporté que la boruration à des températures relativement basses (850 °C), donne naissance à une monophasé (Fe<sub>2</sub>B seule). Celle-ci assure une plus grande adhésion au substrat, contrairement à la boruration aux hautes températures qui permet la formation de couche de borure biphasée de FeB et Fe<sub>2</sub>B qui ne peut endurer les charges élevées et les conditions environnementales sévères à l'interphase FeB/Fe<sub>2</sub>B et finit par s'endommager [8], surtout avec les coefficients de dilatation thermique non identiques [123]. Nous pouvons voir aisément comment le prolongement en temps de traitement (5h dans notre cas d'étude), favorise la formation de la phase FeB en plus de Fe<sub>2</sub>B et qui peuvent exister même à 150 min de maintien et 1030°C comme trouvé par Jurči et Hudáková [60], alors que la phase Fe<sub>2</sub>B seule s'est formée vers 30 et 75 min selon cette même référence.

### III.1.1.5 ANALYSE DES PERFORMANCES TRIBOLOGIQUES

Nous avons testé le comportement à l'usure de l'acier (H11) à sec et lubrifié par un mélange aqueux de poudre (bentonite+ talc) à température ambiante dans une configuration pion sur disque (Fn = 5N et 10N)). Le test de glissement a été réalisé afin de déterminer le comportement avant et après boruration de cet acier glissant contre une bille en alumine.

Les résultats des tribo-tests réalisés pour l'acier H11 sont groupées dans Les tableaux (**Tab. III-5-6-7**).

Il convient de noter que : Le coefficient de frottement peut varier de deux ordres de grandeur simplement en raison d'un changement de charge ou de vitesse [124].. D'autre part, Bien qu'on suppose qu'il existe une corrélation entre le coefficient de frottement et le taux d'usure, des facteurs externes tels que l'environnement et les particules d'usure générées pendant le frottement peuvent modifier cette relation. C'est pourquoi l'échantillon ayant le plus faible coefficient de frottement n'exprime pas toujours la meilleure résistance à l'usure [125].

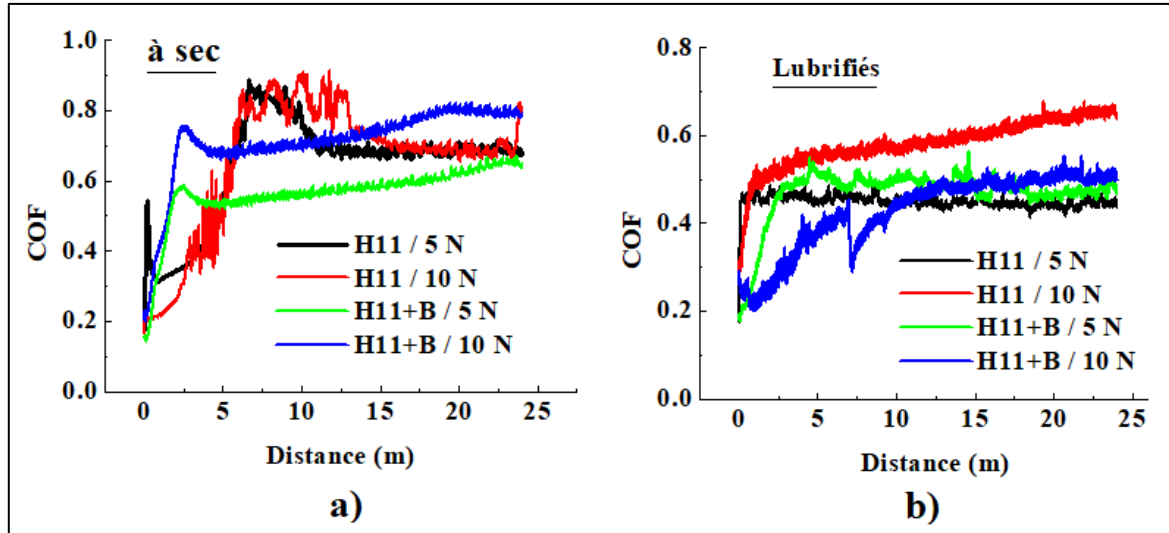
#### III.1.1.5.1 ÉVOLUTION DU COEFFICIENT DE FROTTEMENT (COF)

De façon générale, les valeurs moyennes du COF dans les conditions de lubrification sont inférieures à celles à sec et que la lubrification a agi très positivement dans la réduction du COF de l'acier boruré par rapport à l'acier non boruré (**Tab. III.5**).

**Tableau III. 5 : Résultats du COF**

Code des spécimens	Valeur moyenne du COF			
	À sec		Lubrifié	
	5 N	10 N	5 N	10 N
H11	0,64 ± 0.03	0,66 ± 0,03	0,45 ± 0.02	0,45 ± 0,02
H11+B	0,56 ± 0,03	0,71 ± 0.03	0,47 ± 0.02	0,43 ± 0,02

La **figure III.5** montre une évolution semblable du COF pour tous les échantillons. La phase de rodage était plus longue dans les conditions de test à sec pour l'acier non boruré (**Fig. III. 5-a**) que dans le cas lubrifié (**Fig. III. 5-b**). Cette phase est caractérisée par une augmentation progressive du COF pour atteindre la stabilisation en phase stationnaire. Cette stabilisation paraît immédiatement à sec de la surface de contact borurée contre l'antagoniste en alumine.

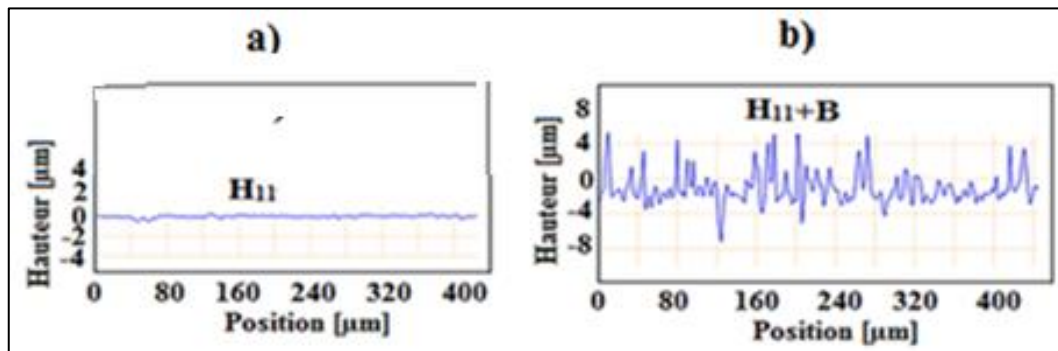


**Figure III. 5 :** Évolution du COF de l'acier H11 en fonction de la distance parcourue : a) frottement à sec et b) frottement sous lubrification

### III.1.1.5.2 ÉVOLUTION DE LA RUGOSITE ( $R_a$ )

La topographie de la surface de l'acier H11 avant et après la boruration sont représentés par les images 2D respectivement de la **figure III. 6-a-b**.

La topographie de surface et le COF sont étroitement liés, puisqu'il a été trouvé que pour une valeur de rugosité moyenne ( $R_a$ ) donnée, le coefficient de frottement change considérablement avec la texture de surface [126]. S. Şahin [127] a montré que la rugosité jouait un rôle important sur le COF. Il a aussi montré que le traitement de boruration a un effet significatif sur la rugosité de surface des matériaux et donc sur la diminution du COF.



**Figure III. 6 :** Topographie de la surface de l'acier H11 avant et après la boruration

Dans cette étude les valeurs de la moyenne arithmétique de rugosité de surface (Ra) mesurées à sec, à l'intérieur de la piste d'usure de l'acier H11 brut augmentent de manière significative après boruration. Cependant, cette augmentation devient légère (peu importante) dans les conditions de lubrification (**Tab. III. 6**).

**Tableau III. 6 : Résultats de Ra**

Code des spécimens	Moyenne arithmétique de la rugosité Ra ( $\mu\text{m}$ ) des pistes d'usure			
	À sec		Lubrifié	
	5 N	10 N	5 N	10 N
<b>H11</b> initiale = $0.06 \pm 0.00$ ) (Ra)	$0,4 \pm 0.02$	$0,87 \pm 0.04$	$0,05 \pm 0.00$	$0,09 \pm 0.00$
<b>H11+B</b> initiale = $0.48 \pm 0.02$ ) (Ra)	$1,96 \pm 0.10$	$1,84 \pm 0.09$	$0,07 \pm 0.00$	$0,22 \pm 0.01$

### III.1.1.5.3 EVOLUTION DU TAUX D'USURE SPECIFIQUE ( $W_s$ )

La littérature annonce que l'effet de la boruration sur l'amélioration de la résistance à l'usure par frottement ou par corrosion des différents matériaux est garanti [61] [125] par la formation de phases durcissant comme  $\text{Mo}_2\text{B}$  [128] en plus de  $\text{FeB}$ ,  $\text{Fe}_2\text{B}$ . Nos résultats sont en accord avec la littérature [129]. Dans tous les cas, le taux d'usure  $W_s$  a été réduit par la boruration. Cette réduction atteint un facteur de trois fois (03) sous 5N à sec et atteint un facteur presque de huit fois en mode lubrifié sous 10N (**Tab. III. 7**)-

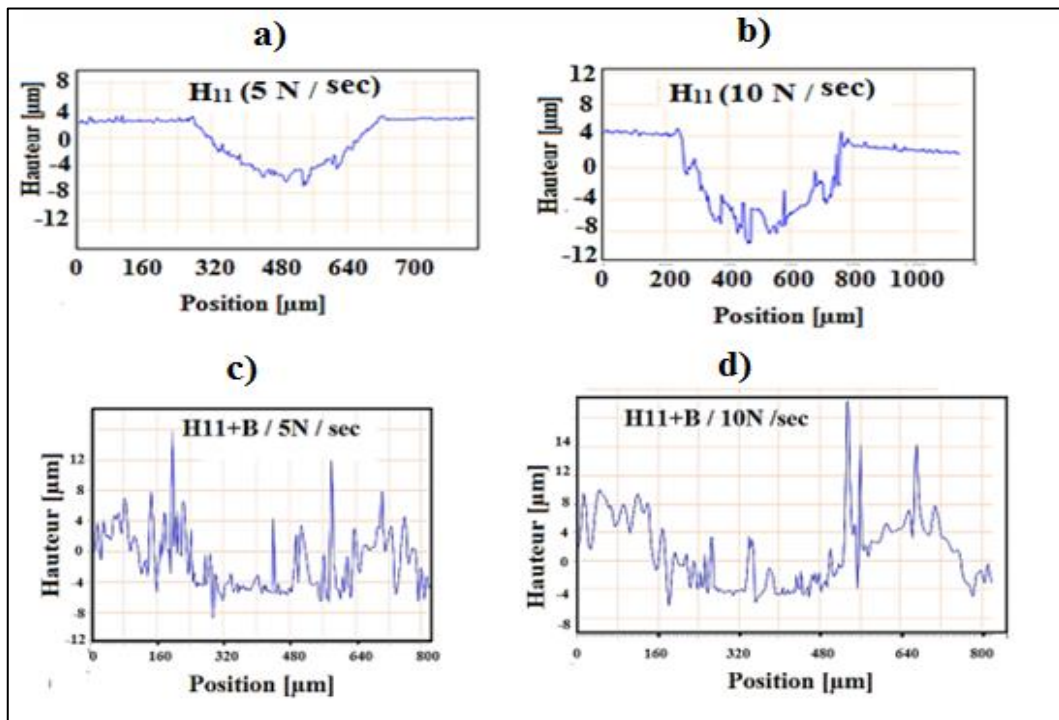
**Tableau III.7 : Caractéristiques tribologiques de l'acier H11 avant et après boruration**

Code des spécimens	Taux d'usure spécifique $W_s \times 10^{-5} (\text{mm}^3/\text{N.m}) \pm \Delta W_s$			
	À sec		Lubrifié	
	5 N	10 N	5 N	10 N
<b>H11</b>	$18.49 \pm 0.92$	$34,85 \pm 0,08$	$1,53 \pm 0.076$	$5.5 \pm 0.27$
<b>H11+B</b>	$15.17 \pm 0.76$	$21,73 \pm 1,17$	$0.53 \pm 0.03$	$2,35 \pm 0.12$

Dans des conditions de frottement spécifiques, si la matrice est suffisamment solide, les oxydes formés pendant le frottement ont une influence positive sur l'usure. Au contraire, si la matrice n'est pas assez solide, les oxydes ne protègent plus les surfaces et peuvent même agir comme un troisième corps abrasif [114], [130]. Ceci veut dire que, selon les paramètres du test de frottement, l'antagoniste ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) peut se comporter positivement dans certaines conditions ou contribuer négativement à la dégradation du matériau en frottement (l'acier H11). Par ailleurs, l'amélioration de la résistance à l'usure peut être garantie par une conduite rigoureuse du

processus de boruration, en particulier une atmosphère protectrice à l'intérieur du four par une injection de gaz inerte tel que l'argon, afin d'éviter l'oxydation superficielle.

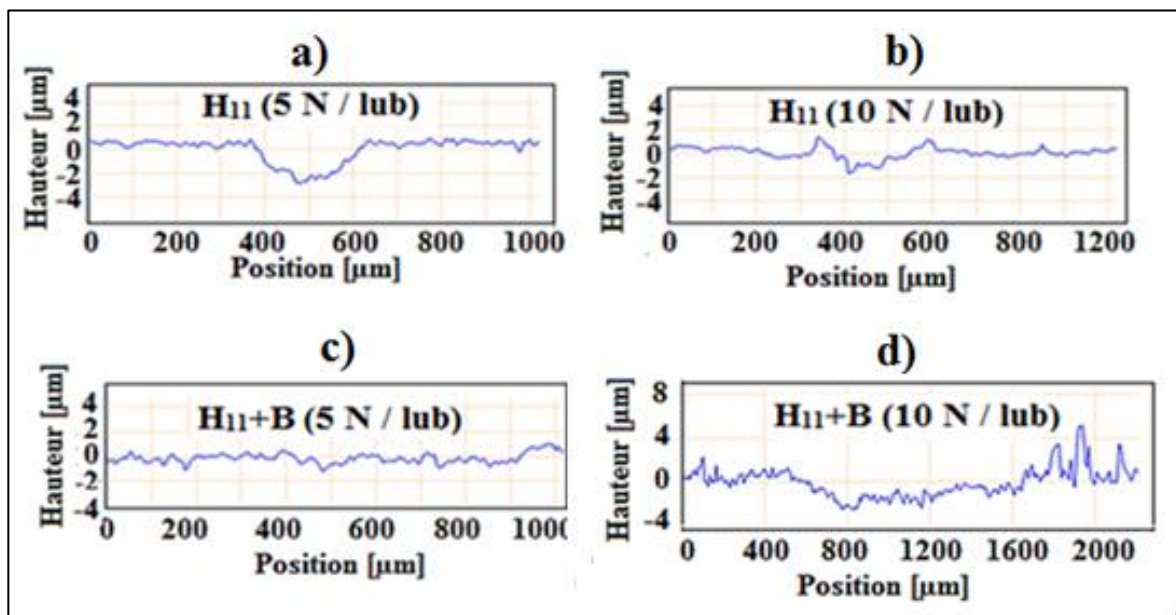
L'augmentation de la charge des échantillons borurés dans les conditions de frottement à sec ou lubrifiés a engendré l'augmentation du taux d'usure  $W_s$ . Ce résultat a aussi été trouvé pour l'acier H13 boruré à 1000°C frottant contre SiC [131]. Il faut souligner que la lubrification a agi très positivement sur l'amélioration de la résistance à l'usure contre l'alumine de l'acier H11.



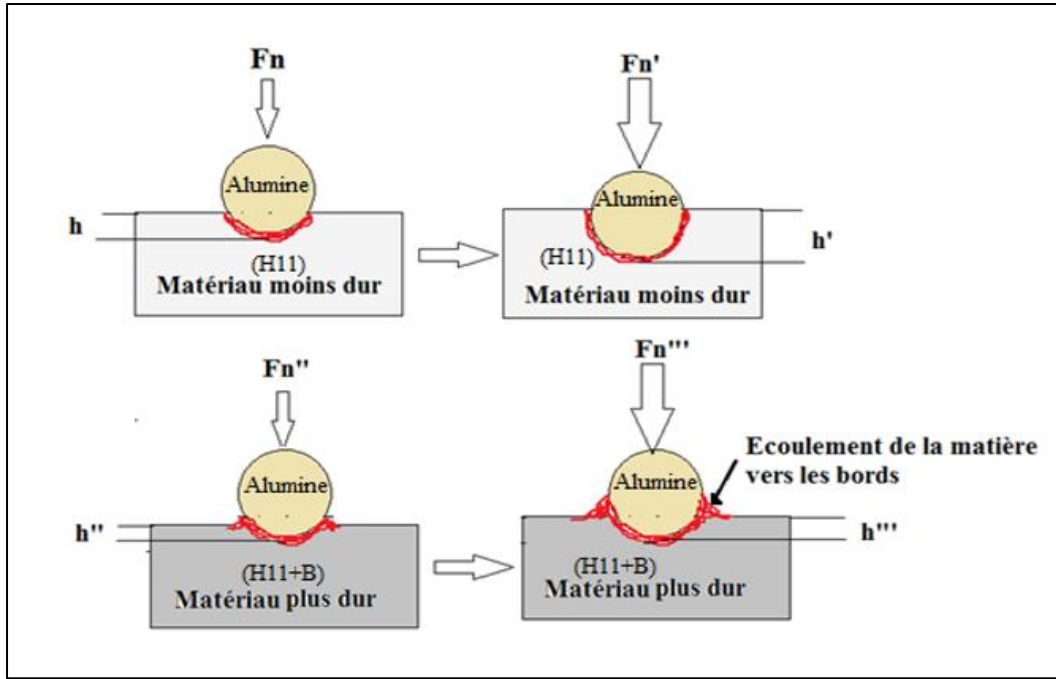
**Figure III. 7 :** Profils 2D des traces d'usure de l'acier H11 avant et après la boruration en fonction de la charge dans les conditions sèches.

Pour l'acier boruré, l'augmentation de la charge de 5N à 10N dans les conditions de lubrification a contribué à une petite augmentation du taux d'usure spécifique  $W_s$ . Il est connu qu'en présence d'une phase fragile telle que (FeB), l'augmentation du taux d'usure lors d'une usure abrasive sans lubrification est très probable [132]. Ceci, explique l'augmentation du taux d'usure  $W_s$  de l'acier H11 boruré (H11+B) avec l'augmentation de la charge soit en mode sec ou lubrifié. Les aspérités de la surface rugueuse par l'effet de boruration existent toujours et l'écoulement de matière vers les bords de la marque d'usure sont visibles prouvant la dureté accrue de l'acier après boruration imposant une résistance à la pénétration en profondeur de l'antagoniste (**Fig. III. 7**).

Dans la **figure III. 8** qui illustre aussi le frottement testé en mode lubrifié, la bille d'alumine n'a pratiquement pas provoqué de trace visible sous la charge de 5N pour les échantillons borurés. Cette trace devient significative avec 10N. Par ailleurs il a été affirmé que la formation de bourrelets (bosses) aux bords de la trace d'usure avait pour origine le déchargement ou la suppression de l'action de la bille. R. C. Morón et al. [133] ont trouvé un effet de bourrelet au bord des pistes usées sur l'acier AISI H13 non traité : cet effet était plus prononcé lors des tests avec lubrification en raison de la pression maximale du tribo-système, qui dépassait significativement la limite d'élasticité du substrat. Donc on peut supposer que la solution argileuse a induit une pression supplémentaire en plus de la charge normale ce qui a contribué à la formation de bourrelets aux bords des traces d'usure (**Fig. III. 8-b-d**). Par conséquent la limite d'élasticité du substrat serait dépassée conduisant à la formation de ces bourrelets comme illustré aussi par le schéma de la **figure III. 9**.



**Figure III. 8 :** Profils 2D des traces d'usure de l'acier H11 avant et après la boruration en fonction de la charge dans les conditions lubrifiées (solution de bentonite + talc).

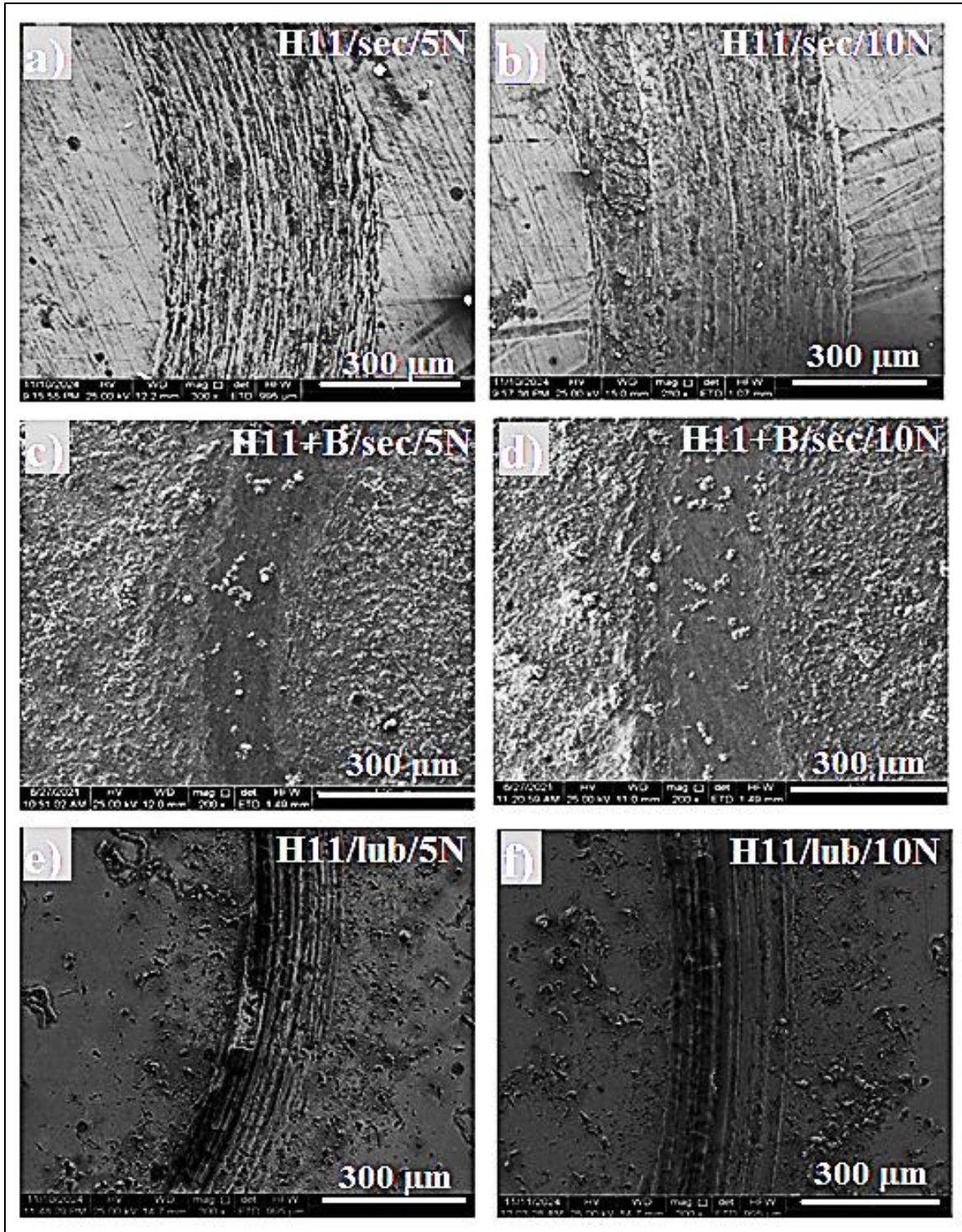


**Figure III. 9 :** Schéma explicatif du mode de déformation en fonction de la charge et de la dureté du matériau déduits des profils (2D) du matériau étudié (acier H11), avant et après boruration (avec :  $h$  = profondeur de pénétration et  $F_n$  = charge normale appliquée)

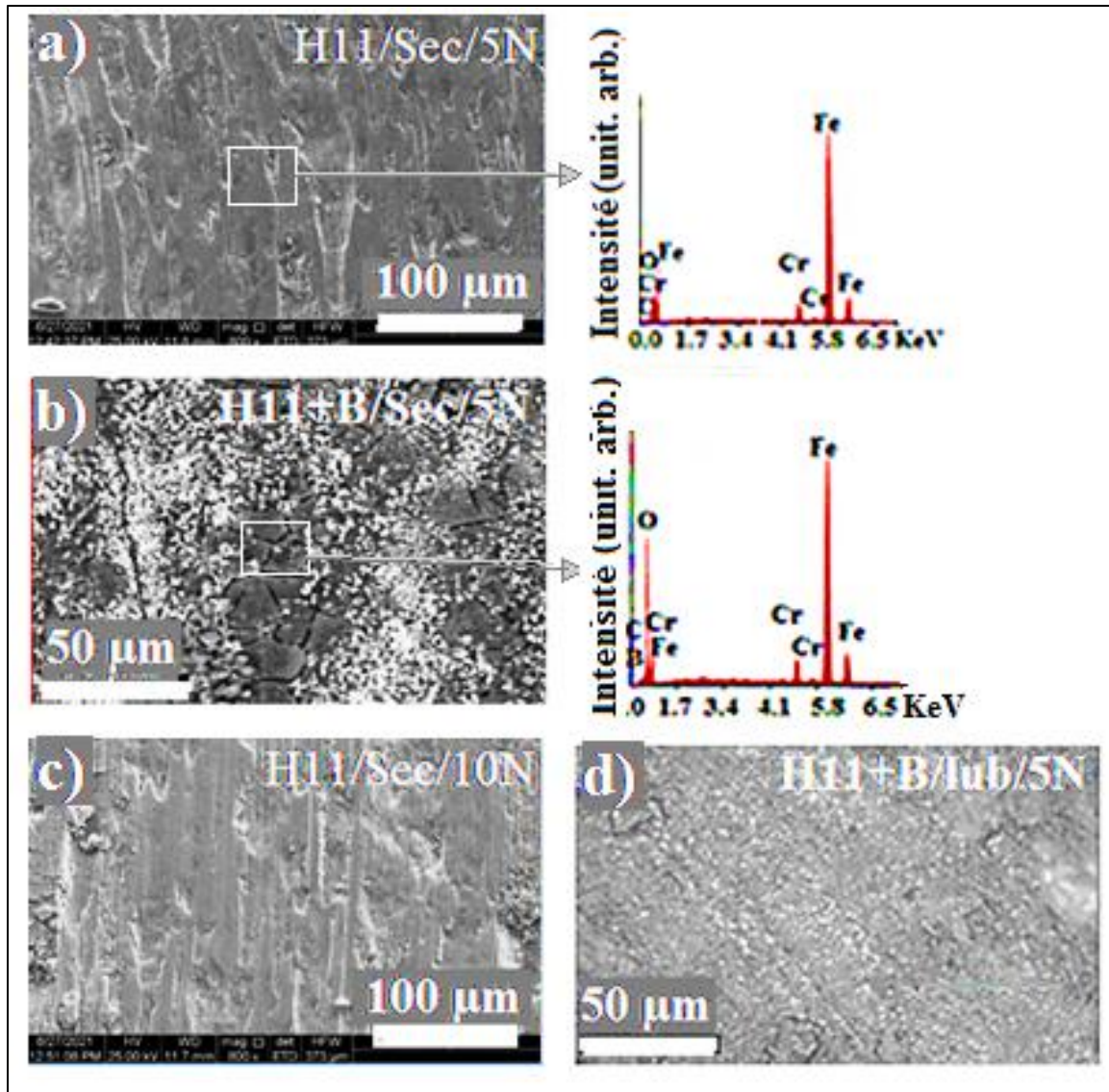
#### III.1.1.5.4 ANALYSE DES MECANISMES D'USURE de l'acier H11

Les mécanismes d'usure des surfaces d'échantillons varient en fonction de la charge, de l'environnement, de la structure, et l'existence ou non de la couche de borure. Une étude menée par A. Yapici et al. [125] concernant l'acier AISI D2 qui est aussi un acier à outils pour travail à froid, en frottement de glissement contre le même antagoniste  $Al_2O_3$  utilisé dans nos tests tribologiques et dont la majorité des phases détectées par DRX après boruration ( $1000^\circ C/5h$ ) ont aussi été trouvées dans notre travail. Dans leur étude il a été affirmé que les échantillons à phase prédominante  $Fe_2B$ , qui étaient borurés à  $900^\circ C$ , présentaient un mécanisme d'usure de type délaminage, alors que pour les échantillons, dans lesquels  $FeB$  était la phase prédominante et boruré à  $1000^\circ C$ , c'était le type abrasion fine.

En s'appuyant sur ces observations, des mécanismes d'usure semblables seront possibles aussi dans le cas de l'acier H11 boruré à  $1000^\circ C$ , avec la phase prédominante  $FeB$ .



**Figure III. 10 :** Aspects des pistes d'usure après les tests tribologiques dans des conditions à sec et dans des conditions de lubrification.



**Figure III. 11** : Détails sur l'aspect des pistes d'usure de l'échantillon H11

Frottement à sec sous 5N de l'acier brut (H11) (Fig. III. 10-a).

Traces de rayures parallèles (référant au labourage). Ces lignes sont discontinues référant à une hétérogénéité microstructurale (carbures dispersés dans la matrice ferritoperlitique (**Fig. III. 3**)). Le mécanisme d'usure est principalement abrasif avec bien évidemment usure oxydative. Les détails de mécanismes d'usure apparaissent dans la **figure III.11-a** et le spectre EDS correspondant.

Frottement à sec sous 10N de l'acier brut (H11) (Fig. III. 10-b).

Dégradations plus prononcées et présence de rayures profondes ainsi que l'apparition de débris, qui est un signe d'usure sévère. La charge plus élevée a donc accentué les interactions adhésives

et a favorisé l'usure abrasive par les particules générée. Un grossissement de la trace d'usure est à la **figure III. 11-c**.

Frottement à sec sous 5N de l'acier boruré (H11+B) (Fig. III. 10-c).

Surface relativement lisse avec quelques microfissures peu profondes. Apparition de particules d'oxydes (le phénomène d'oxydation étant vérifié par la présence de taux importants d'élément O<sub>2</sub> dans l'analyse (EDS) correspondant à la zone de la **figure III. 11-b** ayant contribué comme troisième corps. Le mécanisme prédominant étant un mécanisme oxydatif et polissage.

Frottement à sec sous 10N de l'acier boruré (H11+B) (Fig. III. 10-d).

Traces d'usure abrasive modérées sur la couche externe borurée. Les rayures sont assez profondes avec des creux (vides) laissés par l'extraction de particules qui étaient encastrées dans la matrice. La charge accrue provoque des contraintes sur la surface dure, entraînant une fatigue mécanique.

Frottement sous 5N, de l'acier brut (H11), dans les conditions de lubrification par une solution argileuse (Fig. III. 10-e).

Rayures fines et espacées, avec un effet visible de réduction d'usure. La solution argileuse a, diminué le frottements entre les surfaces en contacts directs.- La solution argileuse utilisée devient plus fluide sous agitation donc avec le mouvement de glissement rotatif, la bentonite et le talc en poudre utilisés comme additifs extrême pression (EP) pour améliorer la performance tribologique dans des conditions de haute pression et de haute température. Ils assurent la réduction de l'usure et du frottement en évitant l'adhérence métal-métal par la formation d'un film très mince formé par la solution argileuse elle-même, sur les surfaces de frottement

Frottement sous 10N, de l'acier brut (H11), dans les conditions de lubrification par une solution argileuse (Fig. III. 10-f).

Pour une charge plus élevée, le compactage des oxydes a formé une couche de glaçage favorable à la protection de l'acier contre l'usure.

Frottement sous 5N (Fig. III. 11-c) et 10N de l'acier boruré (H11+B), dans les conditions de lubrification par une solution argileuse

La couche borurée agit comme une barrière protectrice, empêchant des interactions adhésives significatives et limitant les dégradations mécaniques. Sous une charge de 5 N, l'abrasion reste limitée aux couches superficielles sans pénétration profonde dans le matériau (caractère d'usure abrasive douce). Sous une charge de 10N, les mêmes constatations sont faites les mécanismes d'usure restent les mêmes.

Le lubrifiant ne peut pas complètement éviter le contact des aspérités toutefois, il réduit le frottement et l'usure, en diminuant les forces adhésives entre les deux surfaces.

## CONCLUSION

Les différents résultats de l'étude tribologique de l'acier H11 avant et après traitement de surface (boruration 1000°C/5h) en variant les paramètres (charges 5 et 10N, environnement sec et lubrifié), nous ont permis de faire la conclusion suivante :

- Les micrographies optiques et électroniques montrent une progression claire de l'usure avec l'augmentation des charges (5N à 10N). Ces constatations sont confirmées par les résultats quantitatifs (taux d'usure) et qualitatifs (évolution du COF)
- Le principal mécanisme d'usure est l'usure par abrasion avec oxydation en l'absence de lubrification.
- L'acier boruré offre une meilleure résistance à l'usure par frottement grâce à sa dureté obtenue par le développement de la couche contenant les différentes phases de borures, tandis que la lubrification argileuse réduit considérablement l'usure abrasive et inhibe l'oxydation dans les deux conditions de charges appliquées.

### III.1.2 ACIER INOXYDABLE SUPERMARTENSITIQUE (SMSS)

Le matériau utilisé pour cette étude est un acier inoxydable super martensitique à faible teneur en carbone (SMSS). Les échantillons ont été découpés des tubes sans soudure déformés à chaud fournis par la Société pétrolière d'Algérie-SONATRACH.

#### III.1.2.1 ANALYSE DE LA COMPOSITION CHIMIQUE

La composition chimique de l'acier supermartensitique 13Cr5Ni2Mo est représentée dans le **tableau III. 8**. Il faut noter qu'en plus du Cr et Ni, la teneur en Mo est non négligeable ce qui suggère une meilleure résistance de cet acier à la corrosion par piqure et sous contraintes comme affirmé par *M. K. AHN* [134].

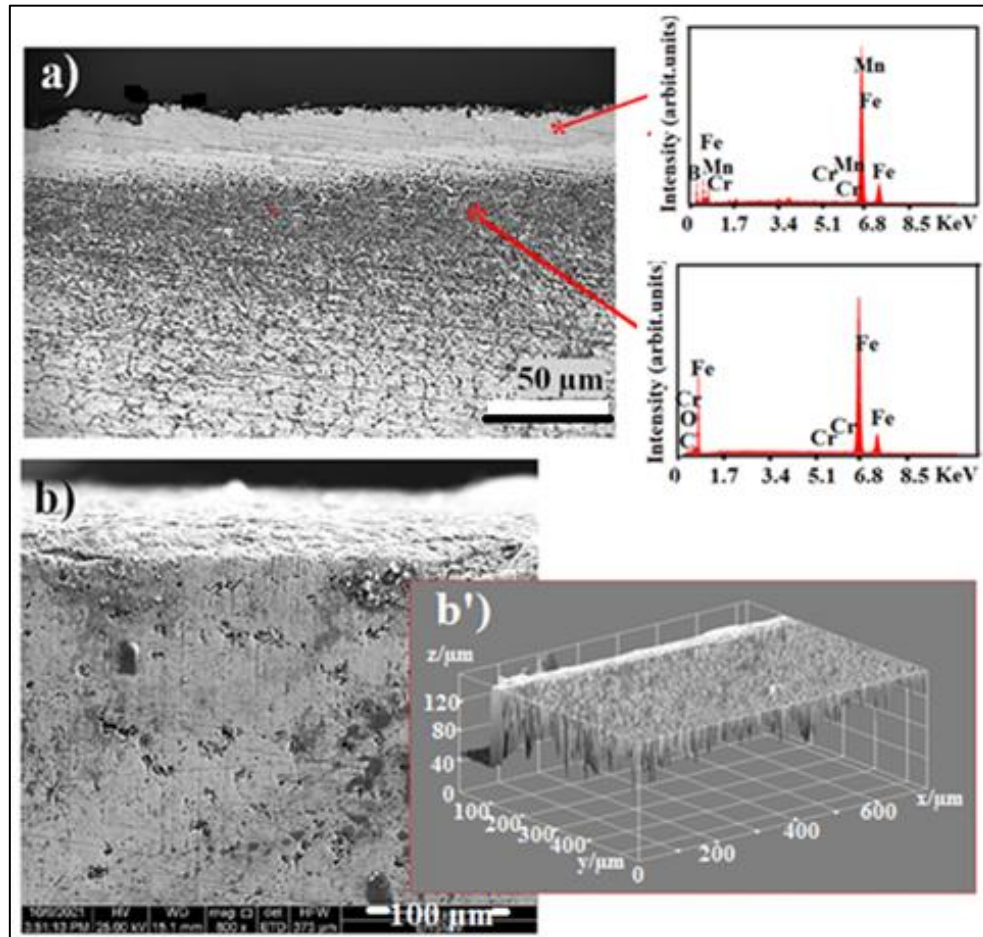
**Tableau III.8 :** Composition chimique de l'acier inoxydable supermartensitique SMSS (% pondéral)

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	Fe
0.018	0,215	0,411	0,011	0,004	12.25	5,45	2,06	0,245	Bal.

#### III.1.2.2 ANALYSE MICROSTRUCTURALE

La couche formée à la surface de l'acier SMSS après traitement thermo-chimique de boruration 1000°C/5h avait une épaisseur maximale de  $28 \pm 1.5 \mu\text{m}$  (**Fig. III. 12**). D'après I. E. Campos-Silva et al., dans les applications industrielles, pour les aciers fortement alliés, elle se situe entre  $25 \mu\text{m}$  et  $76 \mu\text{m}$  et que l'épaisseur optimale des couches FeB/Fe<sub>2</sub>B dans les aciers inoxydables

borurés est établie entre 20 et 30  $\mu\text{m}$  [38]. Elle est de morphologie lisse caractérisant les aciers alliés surtout au Cr. Campos-Silva et al., ajoute aussi que la présence de la couche FeB dans les aciers inoxydables n'est pas souhaitable lorsqu'elle dépasse 20  $\mu\text{m}$  en raison de la faible adhérence entre la couche superficielle et le substrat [38].



**Figure III.12 :** (a) micrographie optique illustrant une coupe transversale de l'échantillon SMSS+B (b) Spectres EDS des zones sélectionnées en (a), (c et c') image MEB et Image générée par le logiciel ImageJ, montrant la surface traitée

Dans notre cas l'épaisseur de FeB n'a pas dépassé cette condition puisque les mesures ont donné des valeurs de l'ordre de  $20 \pm 1.0 \mu\text{m}$ . Tous ces conditions réunies et respectées prouvent que les paramètres de boruration choisis pour l'acier inoxydable SMSS ont été favorables.

### III.1.2.3 MESURE DE LA DURETE

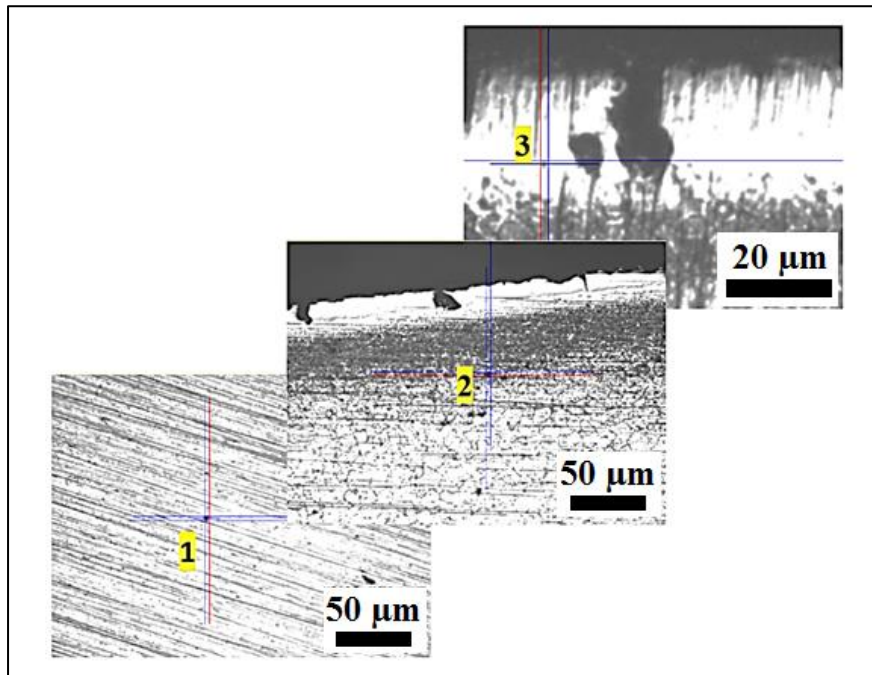
La mesure de dureté de la matrice de l'acier SMSS avant le traitement de boruration ( $1000^\circ\text{C}/5\text{h}$ ) a donné une valeur moyenne de  $23 \text{ HRC} \approx 145 \text{ HV}_{0.2}$ .

Après traitement de boruration, la mesure de dureté dans quelques zones de la matrice a donné des valeurs de  $362 \pm 5$  unités  $\text{HV}_{0.02}$ . Les résultats portés dans le **Tableau III. 9** représentent la moyenne arithmétique de 03 mesures tel que :  $H_v = \overline{Hv} \pm \Delta Hv$ , ce qui implique l'effet du

traitement à haute température (1000°C) pour une durée de 5h sur les propriétés mécaniques et physiques de l'acier inoxydable supermartensitique. Il faut noter qu'une opération de repolissage des échantillons pour une nouvelle préparation de la surface a causé l'endommagement partiel de quelques endroits de la couche de borures comme apparaît dans la **figure III. 13**.

**Tableau III.9** : Résultats de la micro indentation Vickers

Zones	(Matrice)	Zone de diffusion)	(Couche borurées
Hv <sub>0.05</sub>	362 ± 05.0	530 ± 05.0	4111 ± 08.0



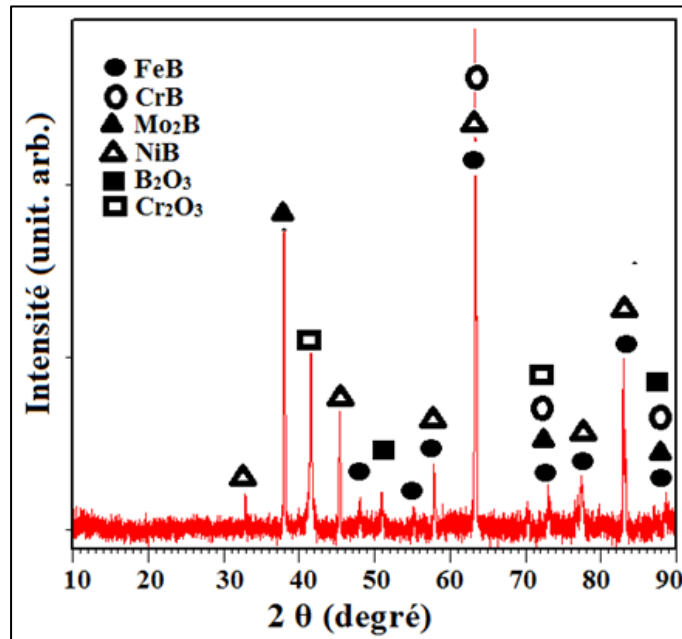
**Figure III.13** : Micrographies optiques (coupe transversale de l'acier inoxydable boruré SMSS+B) illustrant les empreintes de la micro-indentation HV<sub>0.05</sub>. (1) matrice, (2) zone de diffusion et (3) couche de borure.

#### III.1.2.4 ANALYSE PAR DRX

Le spectre DRX (**Fig. III. 14**) indique la formation du borure de fer FeB. Sachant que, l'augmentation de la teneur en Cr à plus de 6 % entraîne la disparition complète de la structure en forme d'aiguille et une augmentation de la proportion de phase FeB [43]. L'existence des éléments d'alliage principalement le Cr, le Ni et le Mo a permis la réaction de ces derniers avec le bore en diffusion à 1000°C et la formation des phases CrB, NiB et Mo<sub>2</sub>B à nature ultra-incompressible d'après la référence [135], ainsi que l'oxyde B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en plus du Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Les éléments d'alliage produisent une interface mince et lisse de presque 100 % de la phase FeB de la couche de borure et les phases CrB, FeB, Fe<sub>2</sub>B, Ni<sub>3</sub>B et Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [136].

Les phases détectées par cette méthode de caractérisation pour chaque état sont résumées dans le **tableau III. 10**,



**Figure III. 14** : Spectre DRX des phases formées après boruration (1000°C/5h) de l'acier SMSS

**Tableau III. 10** : Phases détectées à la surface de l'acier SMSS boruré par analyse DRX

Phases / codes de références	*2θ théorique			2θ exp		
FeB / 98-002-4278	63.58	72.26	82.93	63.29	72.76	82.93
CrB / 98-004-4249	63.32	72.78	88.79	63.29	72.76	88.76
Mo <sub>2</sub> B / 98-002-4278	37.97	73.11	88.76	37.97	72.76	88.76
NiB / 98-061-4982	45.20	63.46	82.83	45.35	63.29	82.93
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / 98-003-4685	50.99	88.86	/	50.98	88.76	/
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / 98-002-9298	41.49	72.97	/	41.53	72.76	/
*Valeurs obtenues selon les fiches						

### III.1.2.5 ANALYSE DES PERFORMANCES TRIBOLOGIQUES

Comme pour l'acier H11, nous avons aussi testé le comportement à l'usure de l'acier inoxydable super martensitique (SMSS) 13Cr5Ni2Mo à sec et lubrifié par un mélange aqueux de poudre (bentonite+ talc) à température ambiante dans une configuration pion sur disque ( $F_n = 5N$  et  $10N$ ). Le test de glissement a été réalisé afin de déterminer le comportement avant et après boruration de l'acier SMSS glissant contre la bille d'alumine.

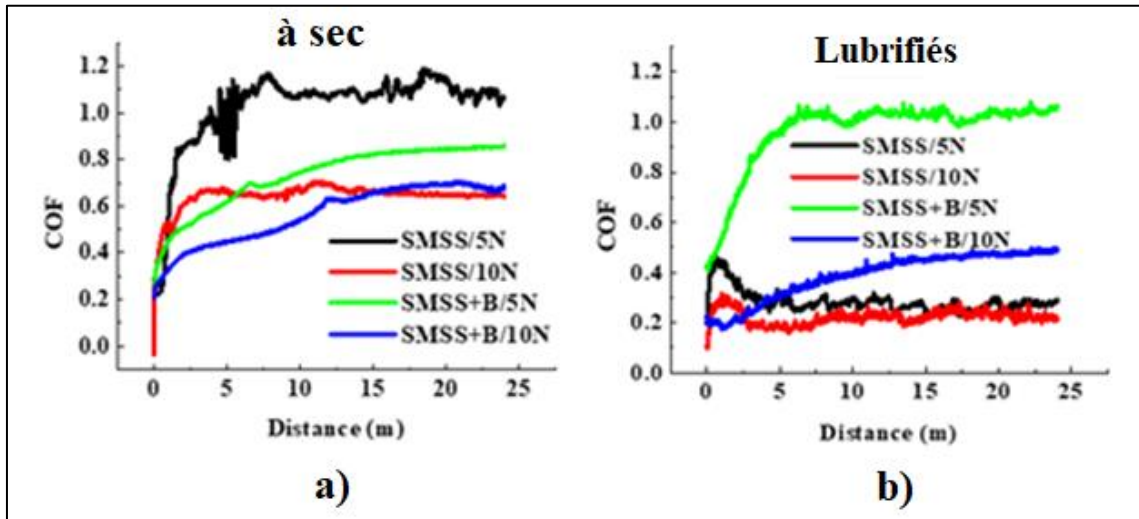
L'ensemble des résultats obtenus par les tests tribologiques sont résumés et contenus dans les tableaux (**Tab. III. 11-12-13**).

#### **III.1.2.5.1 EVOLUTION DU COEFFICIENT DE FROTTEMENT (COF)**

##### Évolution du COF dans des conditions sèches (à l'air libre)

La **figure III. 15** (COF vs. Distance) illustre l'évolution du COF pour différents échantillons en acier super martensitique. Dans tous les cas les courbes indiquent un état de rodage qui débute à de faibles valeurs ( $\sim 0.2$ ). Cette période correspond au contact direct entre les aspérités (interaction directe entre les deux surfaces antagonistes) ce qui va générer un maximum de débris et une élévation de la température et donc une oxydation superficielle. Durant cette période le COF croît rapidement à cause d'une usure abrasive, pour atteindre le stade stationnaire durant lequel les forces de frictions tendent vers un niveau d'équilibre moyen. Le COF moyen durant la période stationnaire est le paramètre clé à tenir en compte pour estimer la résistance à la friction d'un matériau [137]. Il a été constaté que le COF maximum a été enregistré pour l'échantillon à l'état de réception SMSS sous 5N (**courbe en noir**).

Pour cet échantillon la valeur du COF fluctue autour de **1,02**. La valeur minimum du COF moyen, enregistré durant la période stationnaire (fluctue autour de  $0.56 \pm 0,03$ ) a été observé pour l'échantillon SMSS+B/10N (**courbe en bleu**). L'effet marquant de l'évolution du COF dans de telles conditions sévères, est l'influence positive de la boruration qui a contribué à la diminution du COF sous 5N et 10N (**courbes en vert et en bleu**). Par ailleurs, l'effet d'augmentation de la charge à diminuer le COF apparaît aussi bien pour l'acier avant et après boruration respectivement (**courbes en noir et en vert**) et (**courbes en rouge et en bleu**). Les valeurs du COF moyen présentées dans le **tableau III. 11** sont des valeurs de la moyenne arithmétique fournies automatiquement par le système. La boruration améliore le frottement à sec en réduisant l'adhésion.



**Figure III. 15 :** Évolution du COF de l'acier SMSS en fonction de la distance parcourue : a) frottement à sec et b) frottement sous lubrification

**Tableau III. 11 :** Valeur du COF moyen calculé durant la période stationnaire

	*COF moyen			
	Sec		Lubrifié	
	5 N	10 N	5 N	10 N
<b>SMSS</b>	1.02 ±0,05	0.63 ±0,03	0.28 ± 0,01	0.22 ±0,01
<b>SMSS+B</b>	0.73 ±0,03	0,56 ±0,03	0,96 ±0,04	0,39 ±0,02

Évolution du COF dans des conditions de lubrification

De façon globale, la lubrification semble apporter des changements notables dans l'évolution des COF durant les tests tribologiques plus que la boruration (**courbes en noir et en rouge**). Les mêmes phénomènes observés précédemment se retrouvent également dans le mode lubrifié. Les valeurs minimums du COF moyen en période stationnaire, sont observées pour le cas de l'échantillon sans boruration testé sous charge de 10N en mode lubrifié, alors que le maximum a été observé pour le cas de l'échantillon boruré testé sous 5N. Pour ce dernier cas une interprétation logique serait celle abordée dans la référence [138] puisque : la couche borurée trop dure et chimiquement peu compatible pour stabiliser un tribofilm argileux (particulaire), surtout à faible charge. Le film se rompt, le contact solide–solide domine et le COF augmente. La boruration devient inefficace en lubrification argileuse. La couche borurée, trop dure et chimiquement peu compatible, empêche la stabilisation d'un tribofilm efficace, surtout à faible charge. Cependant à charge plus élevée la friction devient plus facile et le COF diminue. Le SMSS non boruré, plus ductile, favorise la rétention du lubrifiant et présente un COF plus faible.

En conclusion : La charge dans tous les cas (traité, brut, sec ou lubrifié) est un facteur stabilisateur du contact entre les deux antagonistes dans le cas de cet acier.

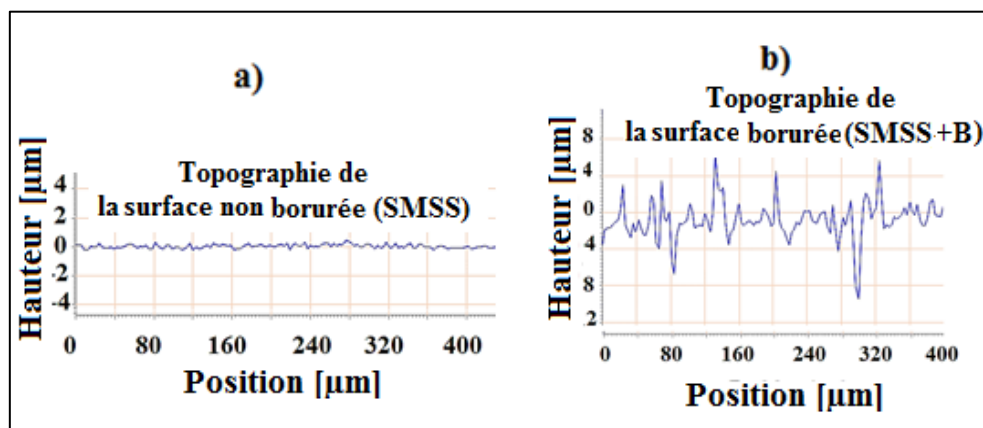
### III.1.2.5.2 EVOLUTION DE LA RUGOSITE DE SURFACE ( $R_a$ )

Après les tests tribologiques, le frottement par glissement contre une bille en alumine, provoque des variations de  $R_a$  telle que présentées dans le **tableau III. 12**. D'après ces résultats,  $R_a$  en général augmente avec l'augmentation de la charge dans les deux modes (à l'air libre ou sous lubrification) Grande charge ne veut pas dire grand polissage car la charge produit des débris fins ou gros et donc  $R_a$  peut augmenter ou au contraire diminuer.

**Tableau III. 12** : Résultats de ( $R_a$ )

	Moyenne arithmétique de la rugosité $R_a$ ( $\mu\text{m}$ )			
	Sec		Lubrifié	
	5 N	10 N	5 N	10 N
<b>SMSS</b>	$0,60 \pm 0,03$	$0,90 \pm 0,04$	$0,06 \pm 0,00$	$0,08 \pm 0,00$
<b>SMSS+B</b>	$0,11 \pm 0,00$	$0,12 \pm 0,00$	$0,11 \pm 0,00$	$0,17 \pm 0,01$

La figure **III. 16-a-b** présente la morphologie ou l'aspect macroscopique de la rugosité de surface ( $R_a$ ) de l'acier inoxydable SMSS avant et après boruration (avant tout test de frottement). On peut remarquer que  $R_a$ , est directement influencé par le traitement de boruration ( $1000^\circ\text{C}/5\text{h}$ ).  $R_a$  augmente après boruration aussi d'après les références [59] et [61].



**Figure III.16** : Topographie de la surface de l'acier inoxydable SMSS avant et après boruration

**III.1.2.5.3 EVOLUTION DU TAUX D'USURE SPECIFIQUE ( $W_s$ )**

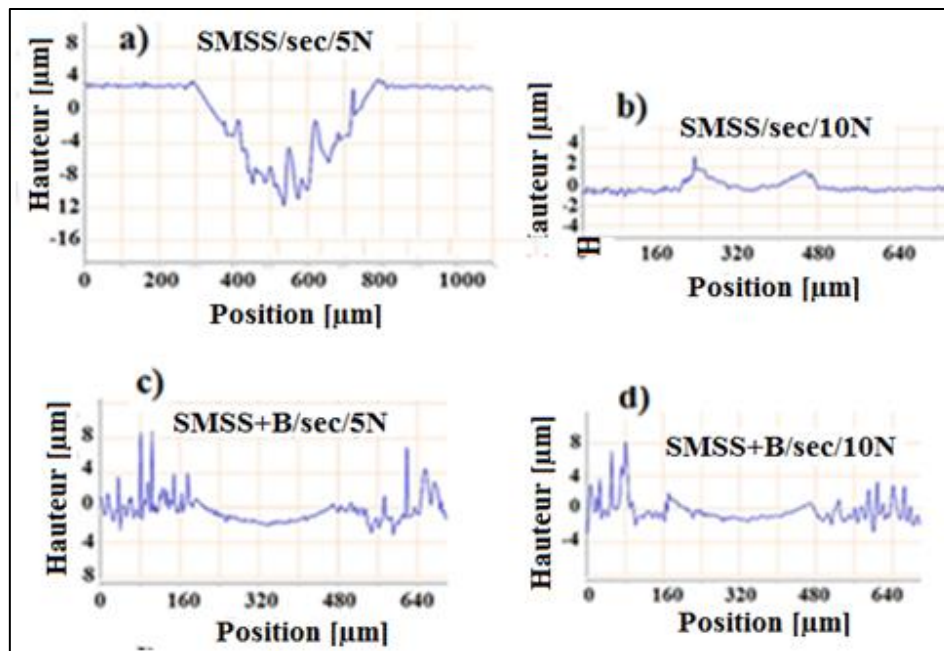
Le taux spécifique d'usure est le résultat quantitatif de l'usure mécanique. Rappelons que le calcul de  $W_s$  se base sur le calcul du volume d'usure à partir des surfaces obtenues en analysant les profils 2D des pistes d'usure.

**Tableau III.13 :** Résultats des calculs statistiques du taux spécifique d'usure

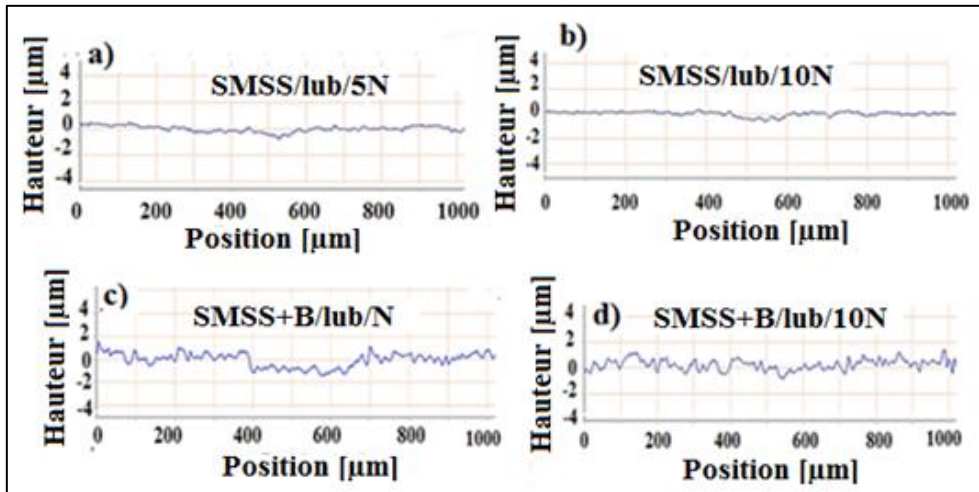
Specimens	Taux d'usure spécifique $W_s \times 10^{-5}$ (mm <sup>3</sup> /Nm) $\pm \Delta W_s$			
	Sec		Lubrifié	
	5 N	10 N	5 N	10 N
SMSS	26,65 $\pm$ 1,33	69,85 $\pm$ 3,49	2,57 $\pm$ 0,13	17,9 $\pm$ 0,09
SMSS+B	2,47 $\pm$ 0,12	18,1 $\pm$ 0,09	4,56 $\pm$ 0,23	11,4 $\pm$ 0,06

Dans les conditions adoptées dans le cadre de cette étude, le fait le plus marquant est l'influence de la boruration. À partir des résultats du calcul statistique, représentés dans le **tableau III. 13** ci-dessus, et des représentations graphiques (**Fig. III. 17-18**) des traces d'usures obtenues après frottement contre la bille d'alumine avec la variation des paramètres des tests, les conclusions suivantes peuvent être citées pour ce cas de matériau (SMSS):

- La boruration en milieu sec et lubrifié fait diminuer le taux d'usure spécifique ( $W_s$ ) en mode sec ou en mode lubrifié
- Le maximum et le minimum des valeurs obtenues correspondent à l'évolution des COFs, et donc en étroite relation avec les forces de friction. Les conditions les plus sévères, 10N sans lubrification, génèrent le plus de débris et donc représente l'état le plus faible du matériau.



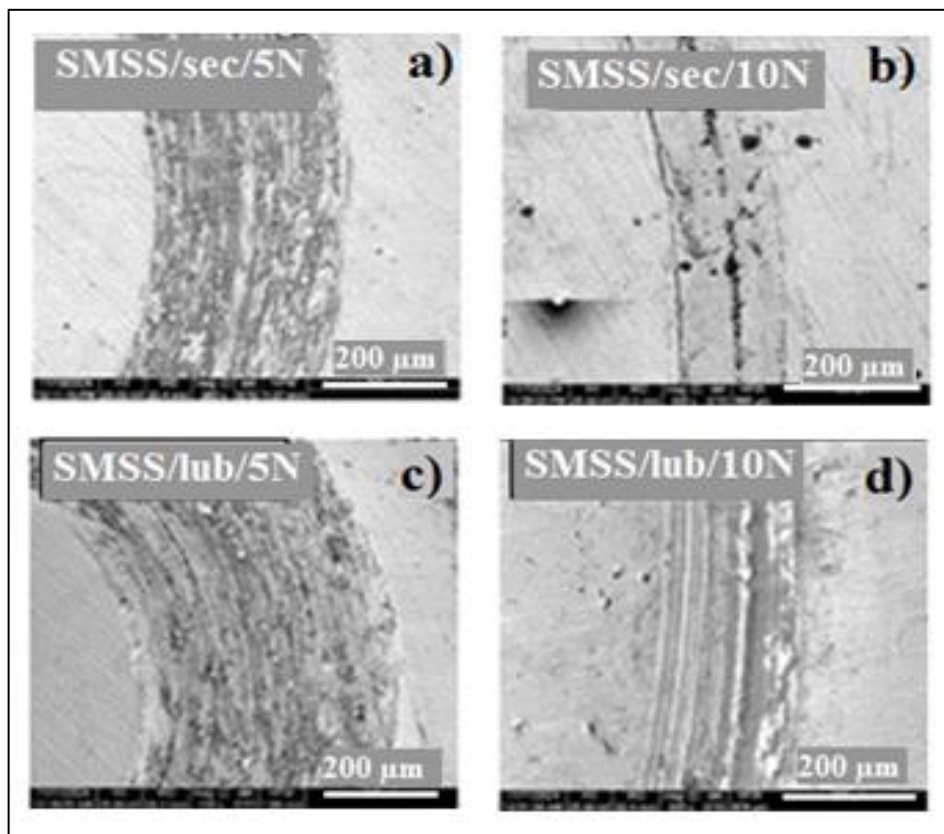
**Figure III.17 :** Profils 2D des traces d'usure de l'acier inoxydable SMSS avant et après boruration



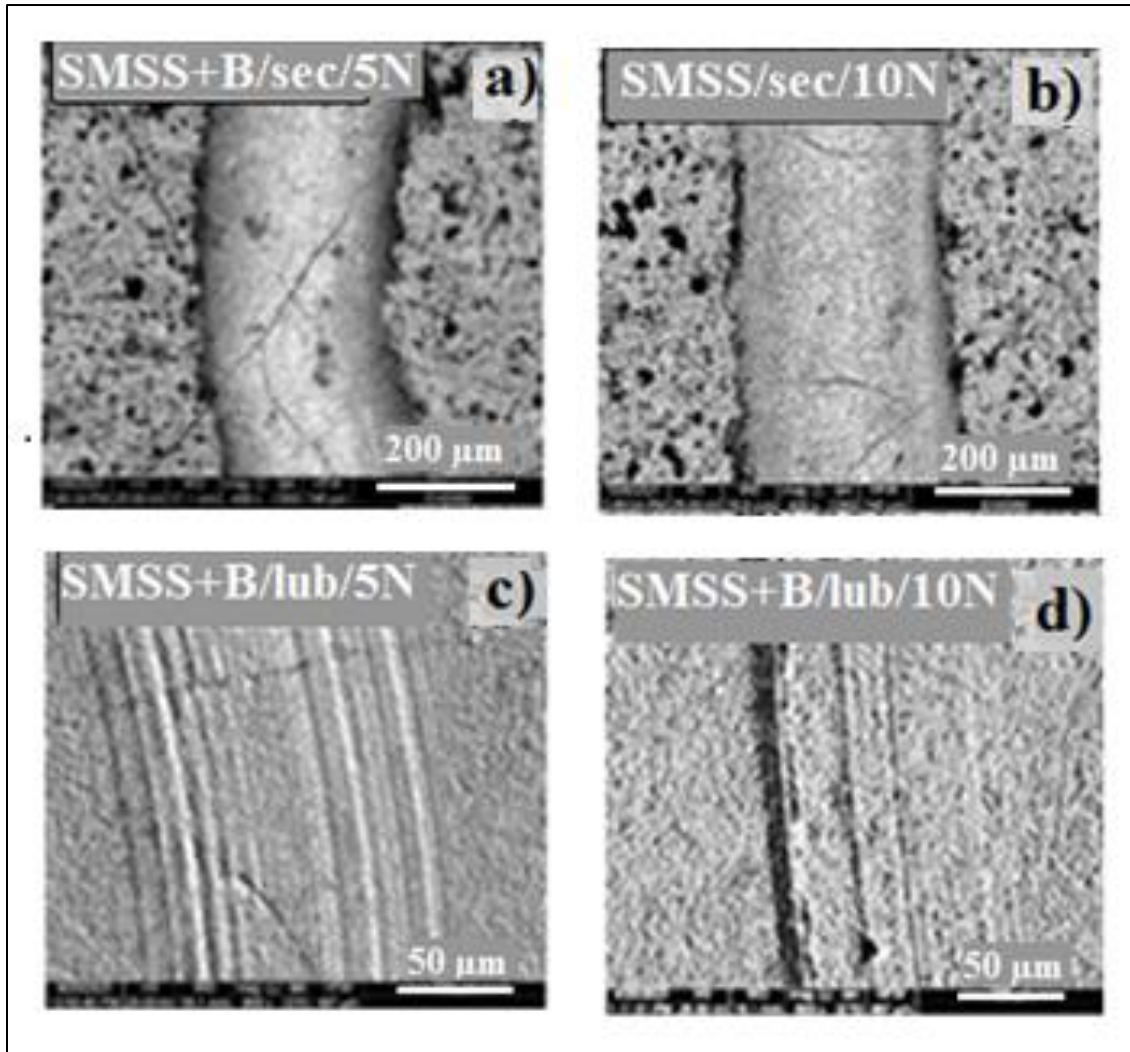
**Figure III.18 :** Profils 2D des traces d'usure de l'acier inoxydable SMSS avant et après la boruration en fonction de la charge dans les conditions de lubrification (solution de bentonite +talc).

#### III.1.2.5.4 ANALYSE DES MECANISMES D'USURE DE L'ACIER SMSS

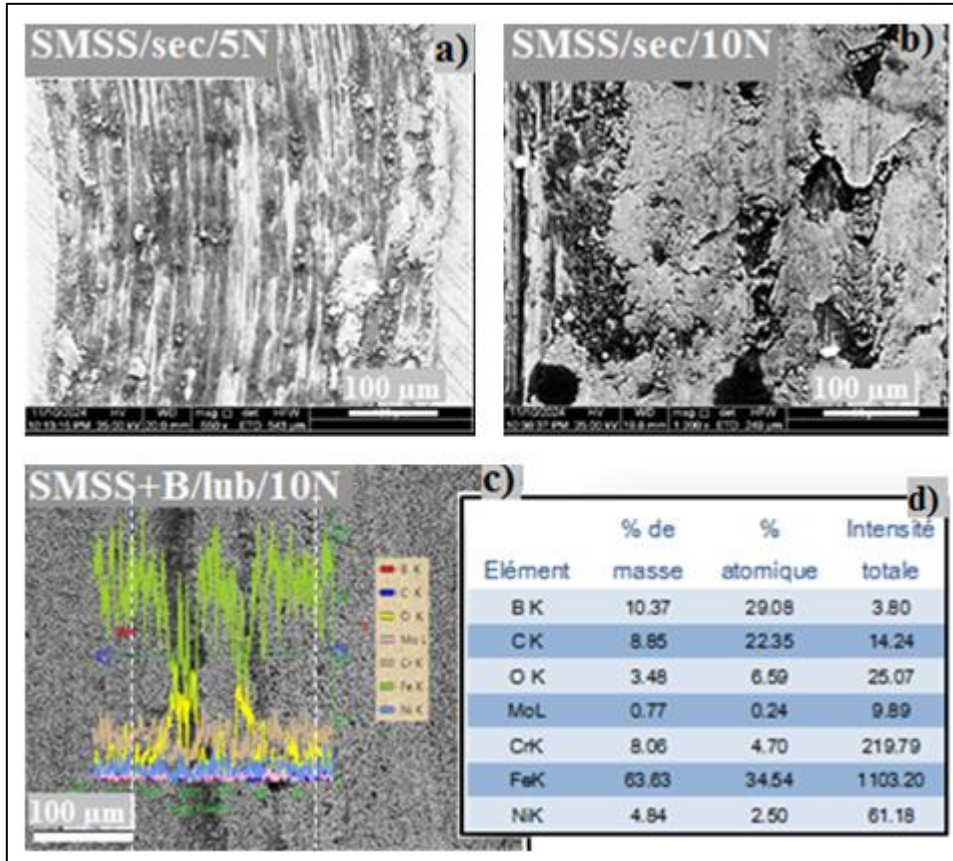
L'analyse des mécanismes d'usure de l'acier inoxydable supermartensitique sera discutée en se basant sur les images des traces d'usure dans les deux figures : (Fig. III. 19-a-b-c-d) pour le cas du matériau non boruré, et (Fig. III. 20-a-b-c-d) pour le cas du matériau boruré.



**Figure III.19 :** Analyse des mécanismes d'usure de l'acier SMSS non traité



**Figure III. 20 :** *Analyse des mécanismes d'usure de l'acier SMSS boruré*



**Figure III. 21 :** Détails illustratifs des mécanismes d'usure. (a) Sillons parallèles dûs à l'abrasion et débris, (b) Trace de déformation plastique des couches supérieures (c) Analyse par EDS du profil chimique de la piste d'usure et (d) Exemple de résultat EDS semi-quantitatifs ; les éléments B et C ne peuvent pas être pris en considération.

La **figure III. 21- c** indique que la couche borurée a pratiquement disparu (pas de couleur rouge indiquant l'élément B entre les 2 traits blanc verticaux). Cependant on retrouve les éléments Fe, C, Ni, Mo qui constituent la composition de base de l'acier). Les sillons révèlent la présence d'un surplus d'O<sub>2</sub>, indiqué par des pics en couleur jaune

Les mécanismes d'usure des surfaces d'échantillons varient en fonction des différents paramètres. Nous citons les observations suivantes :

### Échantillons non traités (SMSS)

On constate, après les tests de frottement à sec sous 5N de l'acier brut (**Fig. III. 19-a**) et **sous plus fort grossissement (Fig. III. 21-a)** un mécanisme d'usure principalement abrasif avec enlèvement de matière et donc production de débris. L'analyse de la piste révèle donc une présence de débris d'usure, incrustés dans les sillons de labourage ce qui va engendrer

également une usure de la bille comme partenaire antagoniste tribologique. Il y'a formation d'oxydes, fragiles et avec l'augmentation de la température, se cassent facilement pour donner le troisième corps du système tribologique. Le mécanisme d'usure serait donc une Oxydation + une abrasion à 3 corps.

Le même échantillon testé sous 10N (**fig. III. 19-b**), donne comme il a été prévu, une dégradation plus prononcée de la piste d'usure sous l'effet de l'augmentation de la pression. Les mécanismes restent les mêmes. Cependant, il a été constaté qu'à plus fort grossissement (**Fig. III. 21-b**), on peut observer les traces de profonds sillons de labourage, ainsi que les traces (empreinte) laissées par des déformations plastiques localisées au centre et aux extrémités de la piste d'usure. La présence de débris d'usure et de « creux » laissés par des particules après leurs arrachements sont également présents dans les pistes.

On peut donc dire que l'augmentation de la charge provoque une usure oxydative suivie d'une abrasion (3 corps) plus prononcées avec déformation plastique.

Dans les conditions de lubrification par une solution argileuse (**fig. III. 19-c**), il a été constaté que les tests réalisés sous lubrification (5N) provoquent la présence de fines rayures, peu profondes et plus espacées que le cas précédent. L'analyse des échantillons testés sous 10N en mode lubrifié montre exactement les mêmes phénomènes. Seuls les résultats quantitatifs (Ws) permettent de mettre en évidence une différence. On a visiblement une réduction de la sévérité d'usure grâce à l'effet de la solution argileuse qui n'a pas agi totalement comme un lubrifiant. La solution argileuse a réduit faiblement les forces de friction. Par conséquent les mécanismes restent les mêmes (abrasion) mais moins sévères avec probablement absence d'oxydation dû à la protection du lubrifiant.

#### **Échantillons borurés (SMSS +B)**

Dans les conditions de tests conduites à sec, les images MEB de la **figure III. 20-a-b**, donnent un aspect de la piste d'usure en mode sec sous charge de 5N et 10N respectivement. On peut voir que les pistes d'usure ont une surface « polie » claire et apparaissant comme exempt de défauts. Dans ce cas, les deux pistes d'usure (5 et 10N) font un contraste avec la surface externe environnante. Cet état de la surface serait probablement un état très avancé d'une destruction totale des couche borurées qui seraient complètement arrachées car très dure. Le frottement avec une bille également très dure aurait provoqué cet état.

Dans les conditions de lubrification (**Fig. III. 20-c-d**), la couche borurée devrait en principe agir comme une barrière protectrice, empêchant des interactions adhésives significatives et limitant les dégradations mécaniques. Sous une charge de 5N, tout comme sous 10N, l'abrasion

reste limitée aux couches superficielles sans pénétration profonde dans le matériau et donc on peut dire qu'il s'agit d'un caractère d'usure abrasive douce).

## CONCLUSION

Comme conclusion des résultats d'analyse tribologique de l'acier inoxydable supermartensitique SMSS avant et après traitement de surface (boruration 1000°C/5h) en variant les paramètres (charges 5 et 10N, environnement sec et lubrifié), nous pouvons affirmer ce qui suit :

- Les micrographies montrent une progression claire de l'usure avec l'augmentation des charges (5N à 10N).
- La lubrification a eu un moindre effet sur l'amélioration du taux d'usure de l'acier brut indépendamment des valeurs de charges (5 ou 10N).
- Un excellent résultat est obtenu après boruration de l'acier et indépendamment des charges et de l'environnement (sec et lubrifié)
- La boruration a eu pour effet, la diminution du taux d'usure spécifique.
- Dans le cas de l'acier inoxydable SMSS, les résultats obtenus sont en accord avec la littérature en ce qui concerne une étroite liaison entre le COF et Ra.

### III.1.3 LE CARBURE DE TUNGSTENE – COBALT (WC-Co)

Dans cette section l'outil boruré est désigné par le code A, l'outil traité en duplex désigné par le code B.

#### III.1.3.1 ANALYSE DE LA COMPOSITION CHIMIQUE

L'outil en carbure de tungstène (WC-Co) est un cermet obtenu par la métallurgie des poudres. Il est composé de la phase céramique de carbure de tungstène (~98%WC) et le cobalt comme phase métallique liante (~2%Co). Les techniques de traitements thermochimiques du matériau ont été détaillées dans le chapitre II du manuscrit ainsi que dépôt PVD (revêtement CrVN qui a été réalisé à l'ENSAM de Cluny France).

#### III.1.3.2 ANALYSES MICROSTRUCTURALES

##### Échantillon brut (l'outil tel que reçu)

L'échantillon brut (non traité) révèle, à température ambiante et par microscopie électronique, une microstructure classique d'un insert fritté. Il est composé de grains grossiers de carbure de tungstène, d'une matrice de cobalt, et de pores. Un exemple des éléments constitutifs de cette microstructure est indiqué par les flèches blanches 1 et 2 sur les micrographies MEB de la

**Figure III. 22-a)** et **III. 22-b)**. En raison de la faible teneur en liant (~2 %), ce matériau présente une forte contiguité. Globalement, la microstructure est constituée de grains de carbure de tungstène arrondis et de grains aux arêtes et angles vifs (cercle A et cercle B, **Figure III. 22-b)**), comme généralement observé dans ce type de matériau [139], [140].

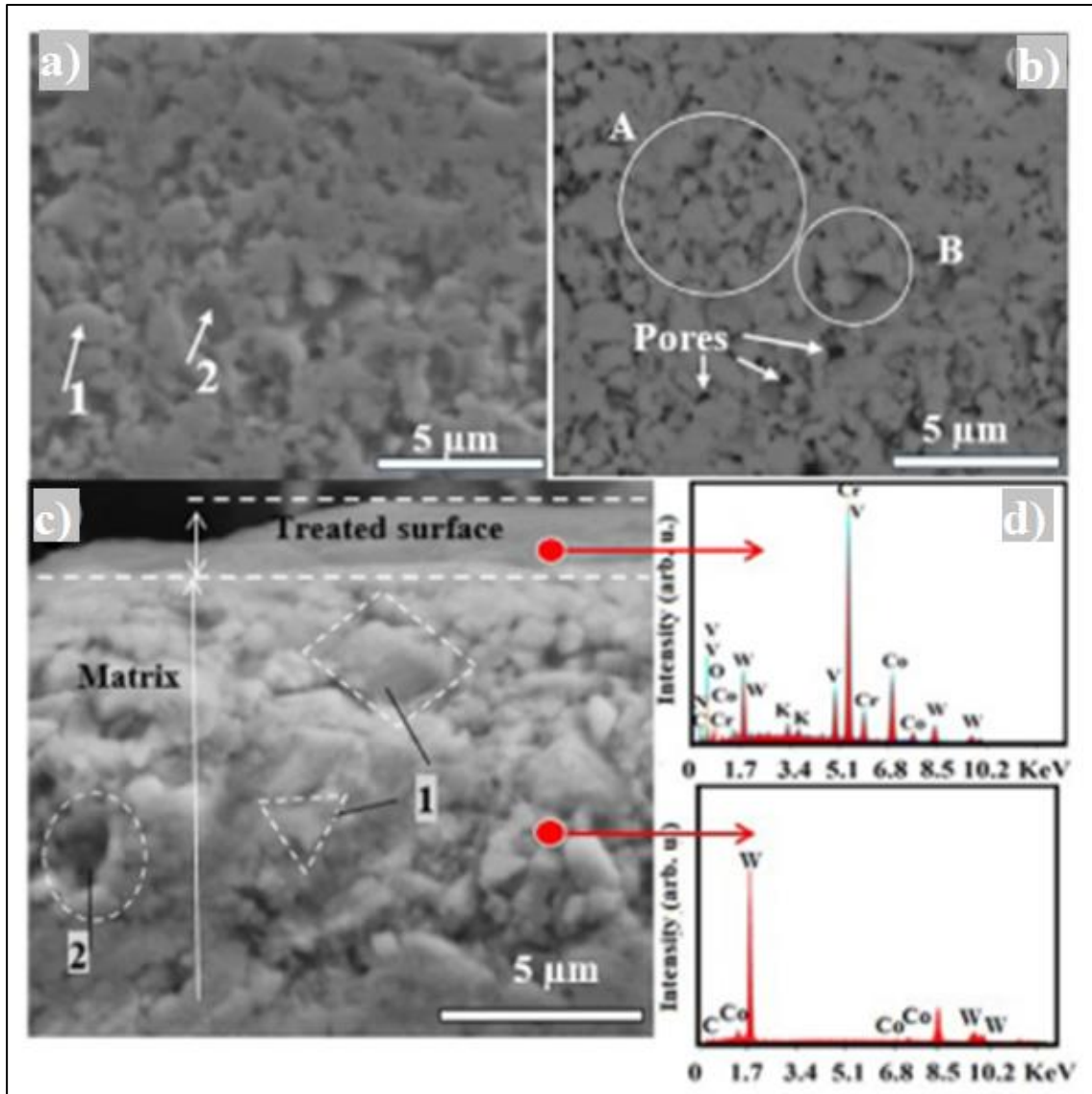
La taille moyenne des grains de WC dans chaque échantillon varie entre  $0,5 \pm 0,04 \mu\text{m}$  et  $2 \pm 0,3 \mu\text{m}$  (déterminée par la méthode des intersections linéaires en microscopie optique). Comme mentionné précédemment, des pores et cavités (vides) sont observés aux joints de grains. Leur proportion est estimée entre 1 % et 2 % de la surface analysée par comptage direct en microscopie optique.

#### Échantillon boruré « A »

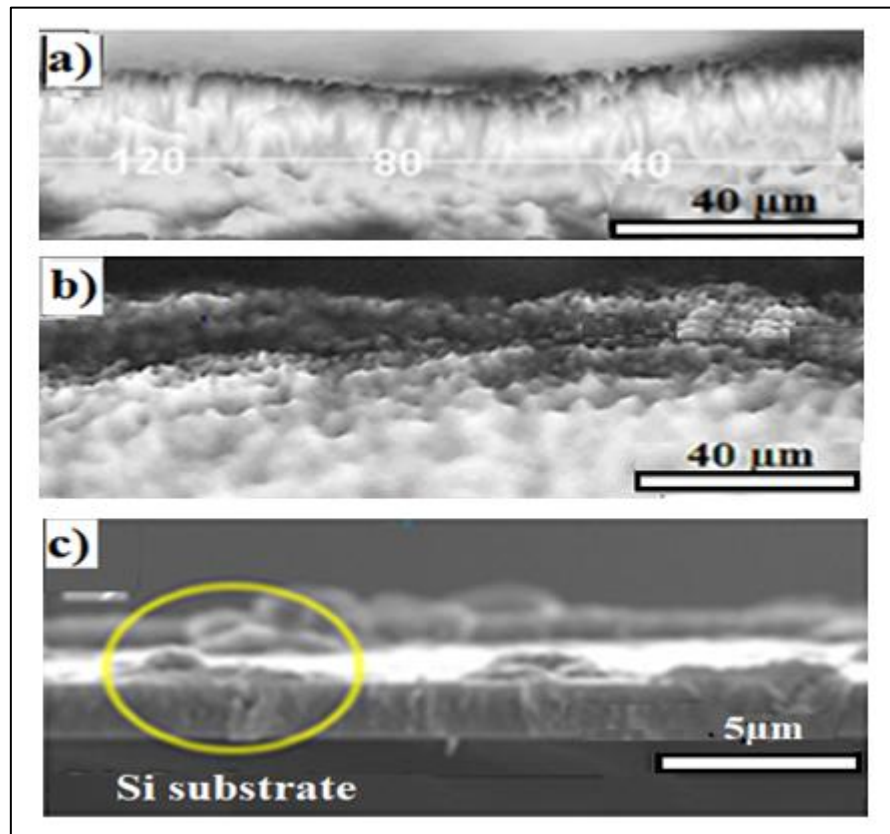
La **Figure III. 22-c)** montre la microstructure de l'outil WC-Co traité en duplex (échantillon B). Deux zones distinctes sont clairement visibles : la zone matricielle (cœur du matériau) et la zone traitée en surface (traitement duplex).

La microstructure est composée d'un mélange de grains de WC (indiqués par 1) à forme régulière (grains facettés triangulaires et rectangulaires) ainsi que de grains arrondis. On observe également des zones de grains de WC arrachés (indiqués par 2), ainsi que des pores.

L'analyse EDS (**Figure III. 22-d)** montre que tous les éléments chimiques (W, Co, et C) sont bien présents dans la matrice. À la surface de l'échantillon, l'analyse EDS confirme la présence des éléments du revêtement (Cr, V et N) en plus des éléments du substrat (W, Co). L'élément bore (B), vu que sa raie de diffraction est superposée avec celle du carbone n'apparaît pas sur ces spectres, cependant les spectres de la **figure III. 29)** en sont témoins et indiquant le succès du traitement duplex appliqué. Par ailleurs la **figure III. 23)** montre clairement les différentes couches développées sur la plaquette en WC-Co suite aux modifications de surfaces notamment le traitement thermo-chimique de boruration (échantillon (A) : **fig. III. 23-a)** d'épaisseur  $19 \pm 1 \mu\text{m}$ , le dépôt par pulvérisation magnétron (**fig. III. 23-c)** d'épaisseur  $1,2 \pm 0,3$  et la combinaison de ces deux traitements (échantillon (B) : **fig. III. 23-b)** dont la couche formée est de  $21 \pm 2 \mu\text{m}$ ,



**Figure III. 22 :** a) Micrographies MEB d'une section polie de l'échantillon brut (1 : grain de WC ; 2 : liant cobalt), b) aspect morphologique de la surface supérieure de l'échantillon brut, c) échantillon B : vue en coupe transversale de la microstructure, d) résultats EDS correspondants dans la zone sélectionnée (flèches rouges en c).



**Figure III. 23 :** Les couches développées sur WC-Co : a) WC-Co boruré, b) WC-Co avec dépôt de CrVN puis boruré, c) le dépôt PVD de CrVN sur un substrat en Silicium.

### III.1.3.3 MESURE DE LA DURETE

Les résultats affichés dans le **tableau III. 14** montre clairement l'impact de la boruration et du traitement duplex sur les propriétés mécaniques de l'outil par l'augmentation de la dureté respectivement de 130 à 133%.

**Tableau III. 14 :** Codes d'identification des échantillons et dureté correspondant

Code du spécimen	Traitement appliqué	Micro dureté Vickers ( $Hv_{0.2} \pm \Delta Hv$ )
-	Outil tel que reçu	$1800 \pm 90$
A	Boruration	$2\ 340 \pm 110$
B	Revêtement +Boruration	$2393 \pm 120$

.

### III.1.3.4 ANALYSE PAR DRX

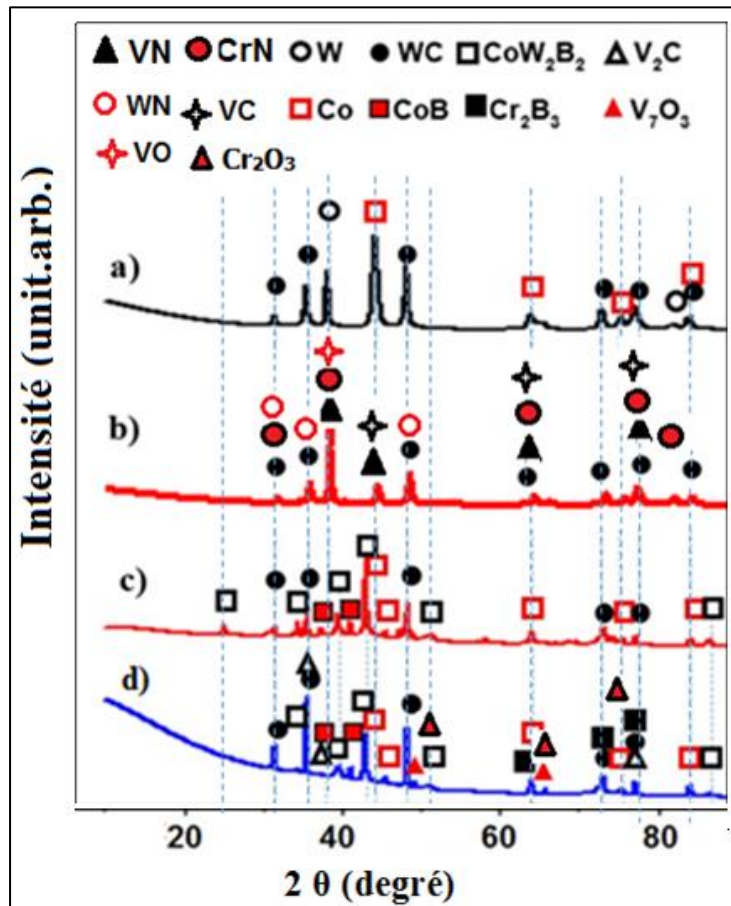
Les couches de borures formées sur les échantillons A et B ont été analysées par diffraction des rayons X. Le diffractogramme obtenu à partir de l'outil brut montre la cristallinité du tungstène et du cobalt sous forme de composants métalliques purs, ainsi que la phase monocarbure de tungstène (WC), selon les cartes ICDD standards n°98-004-1521, n°98-016-5725 et n°98-001-

5406, à l'aide du logiciel HighScoreReport (**Figure III. 24-(a)**). L'outil en carbure cimenté revêtu d'un film de nitrure de chrome-vanadium a aussi fait objet d'analyse DRX qui a révélé l'existence de phases telles que : WC n° 98-001-5406, WN n° 98-007-6005, CrN n° 98-064-4854, VN n° 98-064-4854, VC n° 98-002-6953 et VO n° 98-064-7627 (voir **Fig. III.24-(b)**).

Après les traitements de modification de surface, de nouvelles phases apparaissent.

1. des phases de borures comme CoB (ICDD standards n° 98-061-2883) et  $\text{CoW}_2\text{B}_2$  (n° 98-001-6776), présentes dans les deux échantillons A et B.
2. une phase de borure de chrome  $\text{Cr}_2\text{B}_3$  (n°98-060-1350), identifiée uniquement dans l'échantillon B.
3. des phases supplémentaires comme le carbure de vanadium  $\text{V}_2\text{C}$  (n° 98-000-9965) et l'oxyde de vanadium  $\text{V}_7\text{O}_3$  (n° 98-007-7706).

Les résultats obtenus confirment que le traitement de boruration à l'état solide sur l'outil en carbure cimenté, préalablement revêtu d'un film de nitrure de chrome-vanadium a été élaboré avec succès (**Figures III. 24-(c) et (d)**).



**Figure III. 24** Spectres de diffraction des rayons X des échantillons étudiés : a) échantillon brut, b) échantillon avec revêtement PVD de CrVN, c) échantillon A (seulement boruré) et d) échantillon B (en traitement duplex)

### III.1.3.5 ANALYSE DES PERFORMANCES TRIBOLOGIQUES

Le cermet WC-Co à subir le même test de frottement (selon la même configuration et établit avec les mêmes paramètres).

#### III.1.3.5.1 ÉVOLUTION DU COEFFICIENT DE FROTTEMENT (COF)

Comme présenté dans la **figure III. 25**, deux phases distinctes apparaissent : les courbes montent rapidement jusqu'à un pic, avant d'atteindre un régime stable. En glissement à sec du WC-Co contre de l'alumine, l'usure est principalement causée par l'élimination du liant cobalt, suivie de la fragmentation des grains de carbure [141] L'augmentation des valeurs de COF pendant la phase de rodage peut être attribuée à plusieurs facteurs simultanés : faible surface de contact, déformation plastique des aspérités, usure adhésive des aspérités de surface, et abrasion à trois corps causée par la fracture des aspérités [142]. Le régime stable d'usure survient une fois qu'une quantité suffisante de liant a été éliminée, entraînant le détachement des grains de carbure de la surface, comme déjà rapporté dans la littérature sur les WC-Co frittés par métallurgie des poudres [141]. La teneur en liant cobalt joue un rôle clé dans l'évolution du COF pour ce type de contact.

##### Échantillon brut

L'évolution du COF pour l'échantillon brut a montré que la phase de rodage démarre à un COF = 0,623 sous une charge de 5 N, et à un COF = 0,35 sous 10 N. En régime permanent, deux faits peuvent être observés :

La valeur moyenne du COF à 5 N (0,565) est plus élevée que celle obtenue à 10 N (0,38). Ce résultat est en accord avec la littérature récente. Il a été rapporté que le coefficient de frottement diminue avec l'augmentation de la charge, ce qui suggère que la couche de débris joue un rôle dans la réduction du frottement et la lubrification, en plus du fait que le polissage réduit les aspérités de surface par déformation plastique [143]. Cela est probablement dû à la composition microstructurale. Dans ce cas particulier (~2 % de Co), pendant le glissement, l'augmentation de la charge provoque une hausse de la température au niveau des zones de contact entre les antagonistes, entraînant une plus grande formation d'oxydes.

Les particules d'oxydes générées, à leur tour, réduisent les forces de frottement par des mécanismes de roulement [144]

##### Échantillons borurés

Le coefficient de frottement commence avec une faible valeur (usure abrupte), approximativement entre 0,3 et 0,35, puis atteint un état stable ; le COF est égal à 0,6 après environ 5 m de distance de glissement (**Fig. III. 25-a-b**). La valeur moyenne minimale du COF

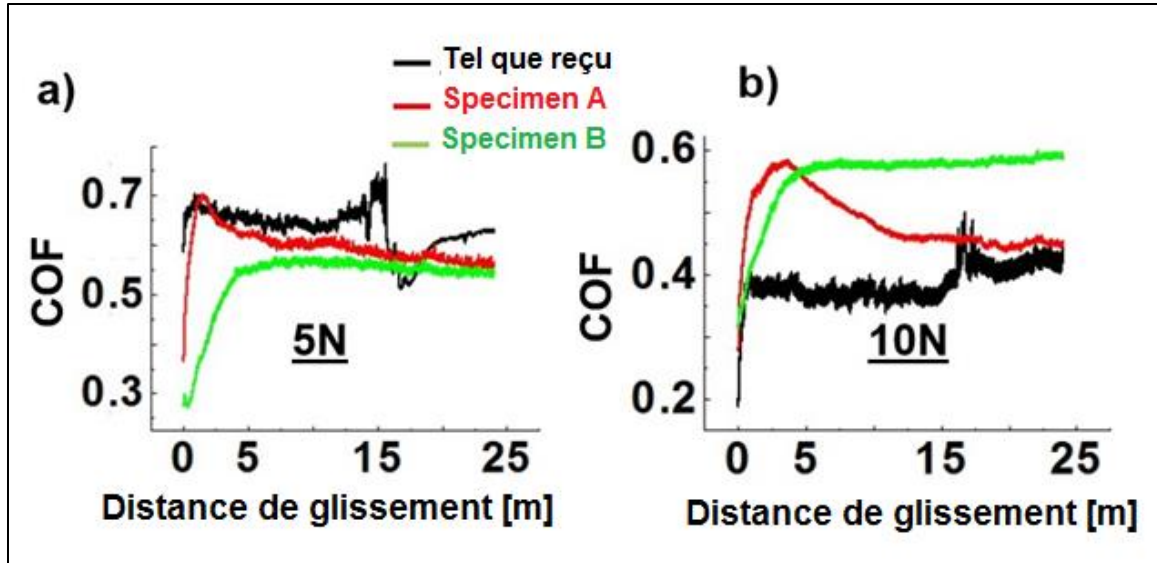
( $\sim 0,45 \pm 0,004$ ) a été observée dans le cas de l'échantillon B sous une charge appliquée de 10 N, après 10 à 12 m de glissement.

Au début du glissement, les antagonistes en contact frottent l'un contre l'autre au niveau des aspérités. Le frottement initial est principalement causé par une forte interaction entre les aspérités (fragmentation et déformation). Par conséquent, durant la période de rodage, les instabilités observées dans les courbes du coefficient de frottement peuvent être liées aux changements continus de la surface de contact en glissement [145]. Au fur et à mesure que le glissement progresse, les aspérités s'usent, la rugosité initiale diminue, et les fluctuations dans les courbes de frottement s'atténuent, ce qui indique qu'un état d'équilibre a été atteint.

Pendant la période stationnaire (également appelée période de stabilité), l'échantillon A présente des comportements différents selon la charge appliquée : sous 5 N, le COF est de  $0,58 \pm 0,15$ , et sous 10 N, il est de  $0,45 \pm 0,04$ . Cela peut être dû à la non-homogénéité de la surface borurée (surface hétérogène).

En outre, la diminution du coefficient de frottement observée lorsque la charge augmente est probablement liée au fait que l'échantillon devient plus compact sous forte charge, et que la couche d'oxyde à la surface se forme plus rapidement et agit comme un lubrifiant solide [146]. La différence constatée entre les deux types d'échantillons (A et B) s'explique par la paire tribologique en contact : dans le premier cas, il s'agit d'alumine contre couche borurée de l'outil WC, et dans le second cas, d'alumine contre revêtement boruré CrVN. En d'autres termes, cela est dû à l'influence du revêtement de nitrure de chrome-vanadium sur le frottement et l'usure de la paire antagoniste.

Cependant, la période stationnaire reste (pratiquement) inchangée pour les deux charges appliquées dans le cas de l'échantillon B : le COF est de  $0,53 \pm 0,06$  sous 5 N et de  $0,56 \pm 0,04$  sous 10 N.

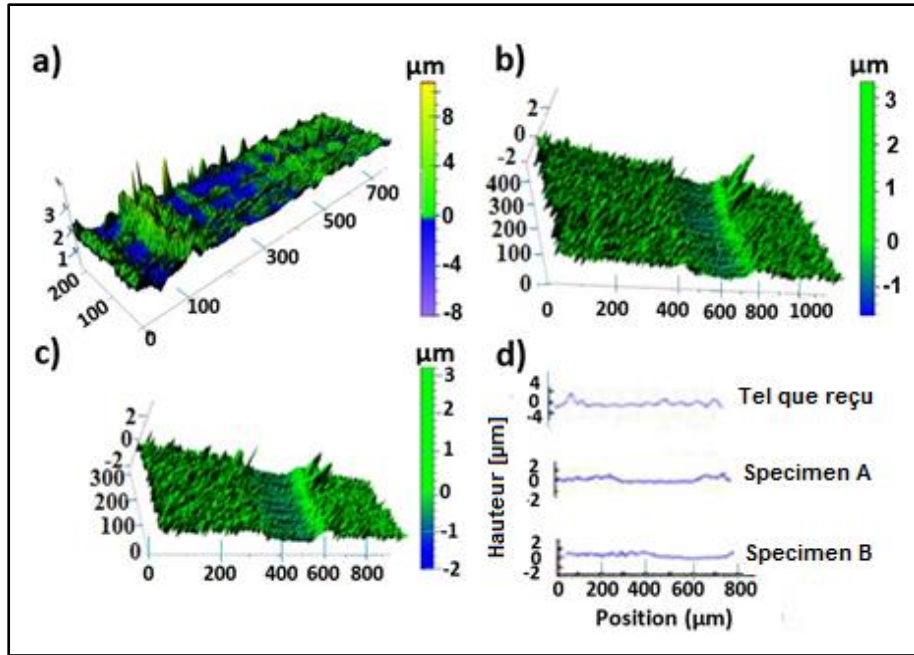


**Figure III. 25 :** *Évolution du coefficient de frottement des échantillons étudiés.*

#### **III.1.3.5.2 ÉVOLUTION DE LA RUGOSITE DE SURFACE ( $R_a$ )**

L'analyse des topographies de surface des échantillons testés montre certaines similarités : la largeur et la profondeur des traces d'usure sont du même ordre de grandeur, comme on peut le constater sur les profils en coupe correspondants (**Figure III. 26**). La rugosité est un paramètre de surface (parmi d'autres) qui influence les performances tribologiques du système. Elle joue un rôle essentiel puisqu'elle détermine la surface de contact effective et, par conséquent, la répartition de la pression appliquée.

D'après les résultats quantitatifs obtenus, le niveau de rugosité arithmétique ( $R_a$ ), à l'intérieur de la zone usée, reste du même ordre pour les matériaux testés A et B. Globalement, les valeurs de  $R_a$  tournent autour de  $1 \pm 0,005 \mu\text{m}$ , bien que l'échantillon B présente les valeurs les plus faibles (**Tableau III. 15**).



**Figure III. 26 :** Exemples d’images de profilométrie 3D des traces d’usure testées sous 10 N : (a) échantillon brut, (b) échantillon A, (c) échantillon B, (D) exemple de profils 2D obtenus à partir des échantillons correspondants.

**Tableau III. 15 :** Résultats quantitatifs des essais tribologiques

		Rugosité Ra (μm)		
Matériau	Charge (N)	Ra (μm) dans la zone d’usure	Ra (μm) hors zone d’usure (μm)	Ws (mm <sup>3</sup> /N·m) × 10 <sup>-7</sup>
Spécimen A	5	0.224 ± 0.011	0.110 ± 0.055	83 ± 4.55
	10	0.224 ± 0.011	0.100 ± 0.005	118 ± 5.9
Spécimen B	5	0.352 ± 0.018	0.100 ± 0.005	85 ± 4.25
	10	0,352 ± 0,018	0,090 ± 0,0045	100 ± 5

### III.1.3.5.3 ÉVOLUTION DU TAUX D’USURE SPÉCIFIQUE (WS)

Dans les conditions de test tribologique utilisées dans cette étude en particulier en termes de vitesse de rotation, de charges appliquées et de distance totale de glissement — les taux d’usure spécifiques obtenus, basés sur les calculs de perte de volume, indiquent que sous 5 N, il n’y a pas de différence significative entre les échantillons testés après boruration (c’est-à-dire l’échantillon A et l’échantillon B). La même observation est valable sous 10 N.

Bien qu’une légère différence de taux d’usure spécifique ait été observée (voir **Tab. III. 15**), elle peut être attribuée à l’influence plus marquée du processus de boruration (diffusion du bore et modifications microstructurales associées) plutôt qu’au dépôt du revêtement. Cependant, la boruration a permis d’améliorer les performances à l’usure de l’outil WC-Co, comme le montre l’échantillon brut (non traité), qui a présenté un taux d’usure nettement plus élevé :

$W_s = 130,8 \pm 6,5 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$  sous 5 N,  
 et  $W_s = 526 \pm 26,3 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$ , sous 10 N.

#### **III.1.3.5.4 ANALYSE DES MECANISMES D'USURE**

Pour obtenir des informations utiles sur les processus d'usure en cours, des investigations au microscope électronique à balayage (MEB) ont été réalisées sur les morphologies de surface des zones usées des deux échantillons borurés (échantillons A et B). Une analyse d'ensemble montre que l'apparence des traces d'usure est relativement lisse. Ce signe indique que la surface du carbure cémenté a été usée par contact glissant avec le contre-corps (**Figures III. 27 et 28**). La rugosité de surface ( $R_a$ ) avant (en dehors de la zone d'usure) et après l'essai d'usure (dans la zone d'usure) est comparée pour les échantillons étudiés (**Tab. III. 15**).

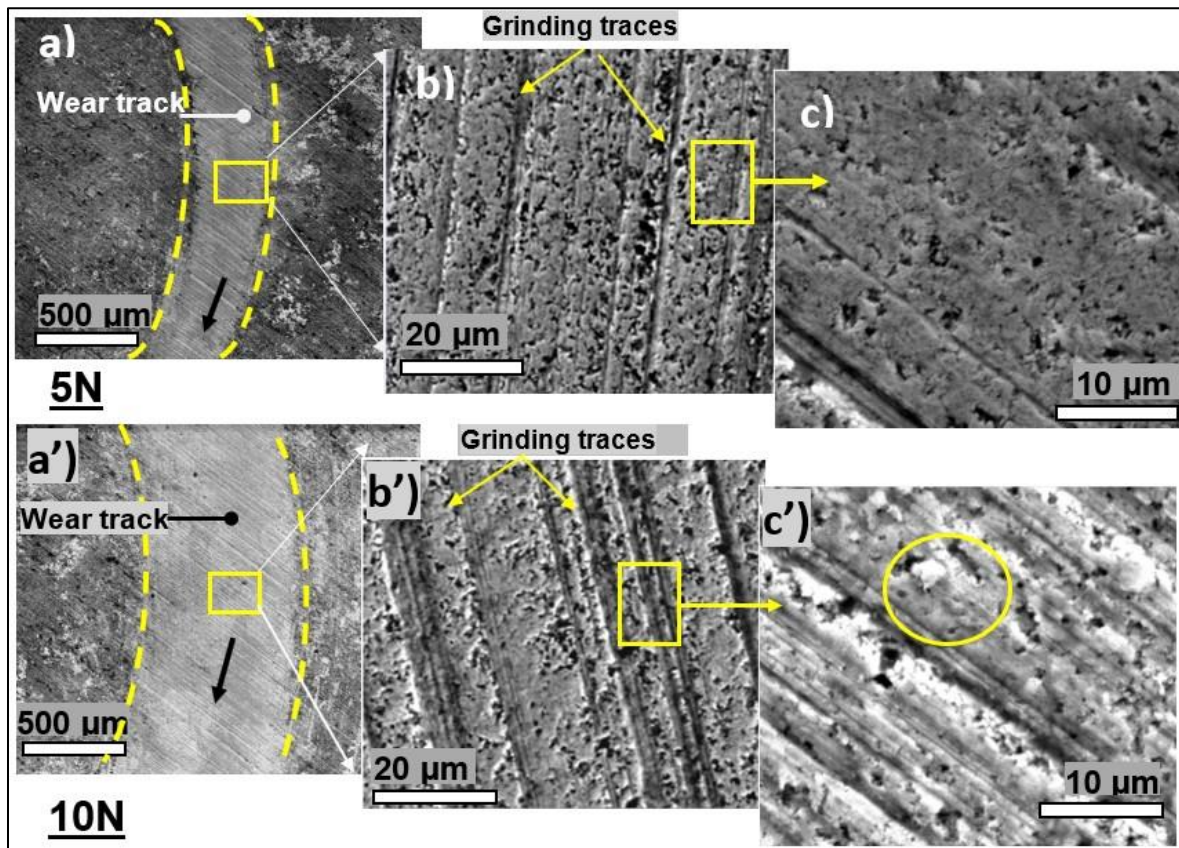
##### Échantillon A

Les observations au MEB de l'échantillon A, à faible et forte résolution, montrent des stries (bandes) dans la direction opposée à celle du glissement. Ce sont des traces de meulage initial, laissées par le fabricant (finitions de surface). À plus fort grossissement, on observe également de très fines rayures parallèles à la direction du glissement (**Fig. III 27-a-a'**). Cela indique une usure par polissage fin. De plus, la morphologie de surface de la zone usée ne montre aucun signe de déformation plastique ni de fissuration (**Fig. III. 27-b-b'**). Dans les conditions de l'étude, l'usure par polissage et l'usure oxydative semblent donc être les principaux mécanismes en jeu lors du frottement contre une bille d'alumine. Les observations au MEB ont également révélé la formation de débris, ainsi que la présence de cavités et de trous. Ce sont des conséquences de l'arrachement de grains, de la formation de débris et de la perte de phase liant (**Fig. III.27-c-c'**). Ce phénomène a déjà été observé sur ce type de matériau par Vilhena et al. 27. La trace d'usure sous 10 N est plus large (largeur ( $e$ ) = 319  $\mu\text{m}$ ) que celle obtenue sous 5 N ( $e$  = 261  $\mu\text{m}$ ).

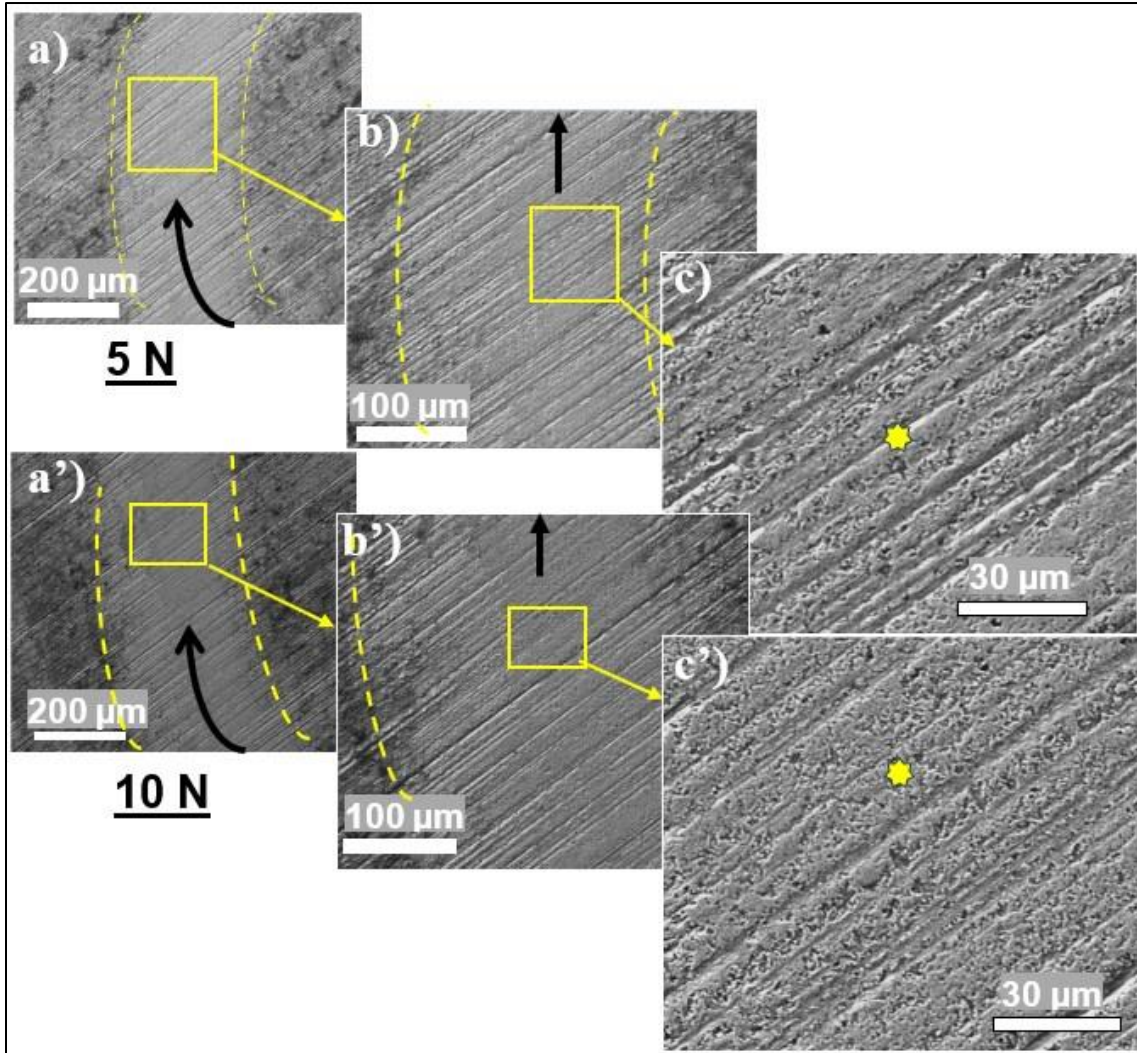
##### Échantillon B

La morphologie de surface de l'échantillon recouvert par le film de nitrure de chrome-vanadium (échantillon B) présente les mêmes caractéristiques (cavités, trous, débris, etc.) déjà observées (**Figure III. 28**). Cependant, les analyses par spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS) ont révélé la présence d'éléments chrome et aluminium à l'intérieur des zones d'usure. D'une part, la présence de Cr indique que le revêtement subsiste (il n'a pas été entièrement éliminé) après le tribotest, car il offre une bonne résistance à l'abrasion contre la bille d'alumine. D'autre part, la présence d'aluminium révèle un transfert de matière depuis la surface de l'antagoniste (**Figure III. 29**). Dans tous les cas (échantillons revêtus et non revêtus), l'analyse EDS met également en évidence une augmentation de la teneur en oxygène après le tribotest. Cette

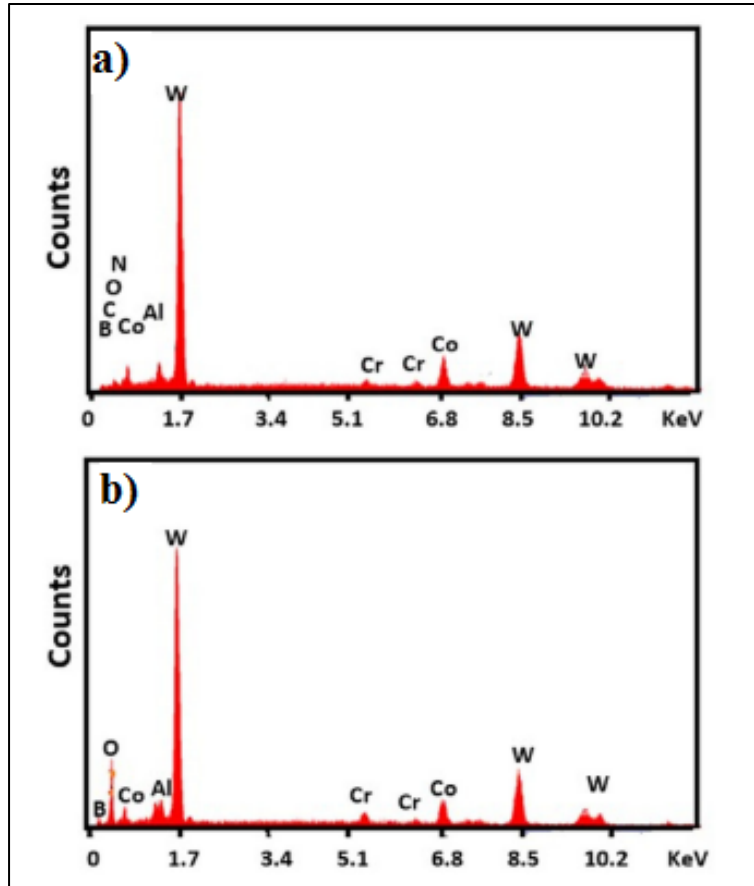
oxygénation provient de deux phénomènes. Le premier est la contamination de la surface pendant le traitement de boruration, suivie de son oxydation. Le second, situé à l'intérieur de la trace d'usure, est dû à la formation d'un film d'oxyde superficiel pendant le glissement. Ce phénomène est principalement causé par la formation de fragments de carbure de tungstène qui bloquent le transfert de la chaleur générée par le frottement, entraînant ainsi une élévation significative de la température de surface [140]. Par exemple, l'analyse de la teneur en oxygène dans la zone d'usure de l'échantillon B montre un taux d'oxygène (en poids) d'environ 8 % au centre de la trace (zone de pression maximale), alors qu'il ne dépasse pas 4 % en périphérie. En conclusion, d'après les observations des traces d'usure, les mécanismes d'usure principaux sont dominés par la fragmentation et l'arrachement des grains de carbure de tungstène, plutôt que par la dureté. Plusieurs auteurs ont déjà mis en évidence ces mécanismes [147]. Étant donné que tous les échantillons ont été testés dans les mêmes conditions, on peut considérer qu'ils subissent tous les mêmes effets synergiques de deux mécanismes d'endommagement agissant simultanément : l'usure oxydative et l'usure par polissage.



**Figure III.27 :** Micrographies au microscope électronique à balayage à différents grossissements des zones d'usure de l'échantillon (A) après le tribotest. Les flèches noires indiquent la direction du glissement.



**Figure III. 28 :** *Micrographies au microscope électronique à balayage à différents grossissements des zones d'usure de l'échantillon (B) (échantillon traité en duplex) après le tribotest.*



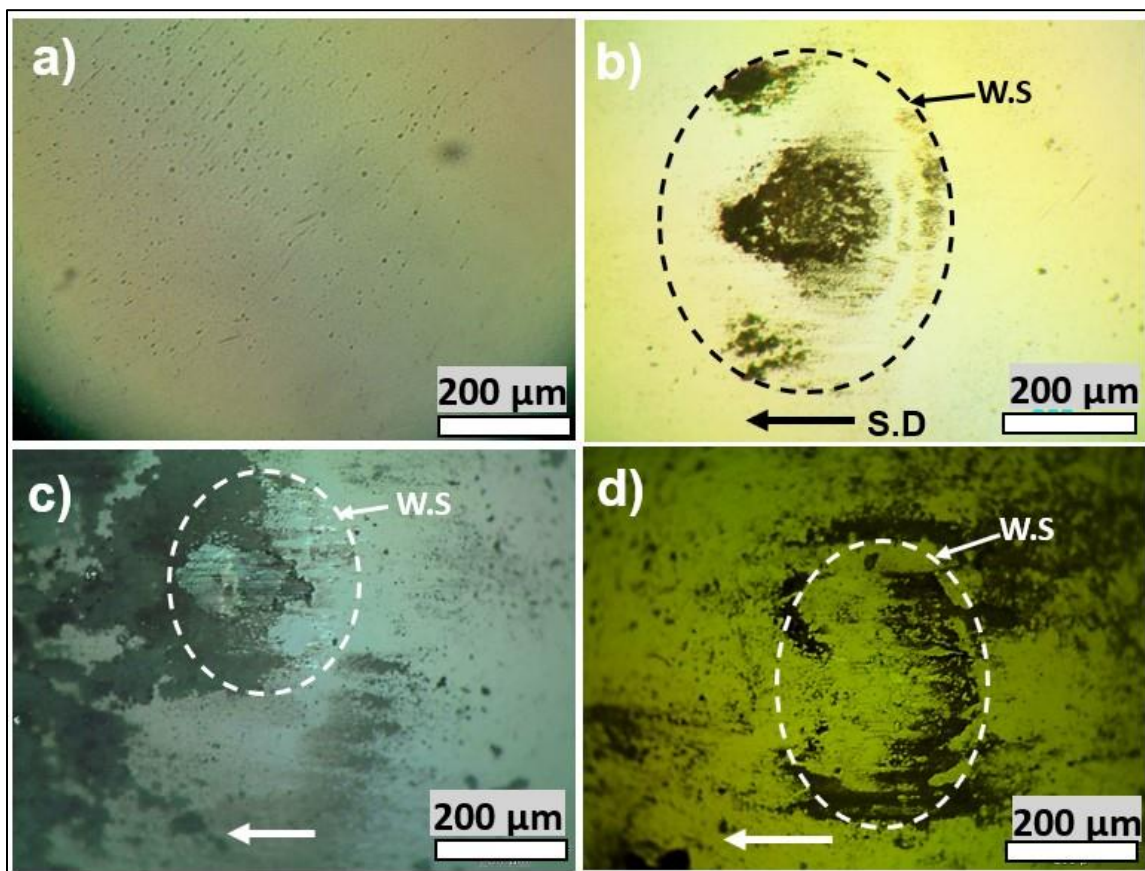
**Figure III. 29 :** Illustration des spectres EDS obtenus aux points indiqués par des étoiles dans la Figure III. 28-c (spectre EDS (a)) et la Figure III. 28-c' (spectre EDS (b)), respectivement.

### III.1.3.5.5 ANALYSE D'USURE DE LA BILLE

Avant les investigations en microscopie optique, les échantillons ont été nettoyés dans un bain à ultrasons avec de l'eau distillée, puis séchés à l'air. Les observations en microscopie optique ont révélé que les deux échantillons testés sous 5 et 10 N présentent un comportement tribologique similaire. La **figure III. 30** montre les traces d'usure observées sur les billes en alumine testées sous 10 N, prises ici comme exemple. L'image de la figure **III. 30-a** est présentée à titre de référence. Comme on peut le voir, le bord des traces d'usure (leur circularité) ne peuvent pas être précisément délimitées (**Figure III. 30- b-d**). Il n'est pas facile d'ajuster un cercle (ou une ellipse) parfait pour simuler la surface de la trace d'usure. Par conséquent, le calcul du volume d'usure (ou du taux d'usure) à l'aide des équations conventionnelles [148] n'est pas possible dans ce cas. Toutefois, une analyse qualitative a montré que toutes les traces d'usure observées sur les billes d'alumine ont subi le même phénomène pendant le tribo-test. La **figure III. 30-b** montre les dommages d'usure observés sur la bille ayant frotté contre

l'échantillon brut. On y voit que la trace d'usure est plate, non circulaire, avec de fines rayures parallèles « micro-abrasion » et une couche de matériau étalé à la surface.

Les mêmes caractéristiques sont observées dans les **figures III. 30-c et III. 30-d**, correspondant aux échantillons A et B (c'est-à-dire des traces de matériau transféré sur la bille et des rayures fines). On peut donc suggérer que les billes d'alumine ont subi une usure par polissage (« scuffing »), en plus d'une usure oxydative, comme cela est généralement observé dans les contacts WC-Co/alumine. Pendant le tribo-test, les billes d'alumine ont glissé contre des surfaces planes en WC-Co (traitées ou non). En conséquence, la paire tribologique s'est recouverte d'un film superficiel lisse. Après plusieurs cycles de glissement, ce film se rompt et provoque la formation de produits d'usure.



**Figure III. 30.** : Micrographies optiques des traces d'usure sur les billes en alumine à l'état initial a) et après tribo-test contre : b) l'échantillon brut, c) l'échantillon (A), et d) l'échantillon (B). SD : direction du glissement ; WS : trace d'usure.

## CONCLUSION

L'usure d'un outil en carbure cémenté commercial ayant subi un traitement duplex (dépôt d'un revêtement en nitrure de chrome-vanadium par pulvérisation cathodique magnétron à

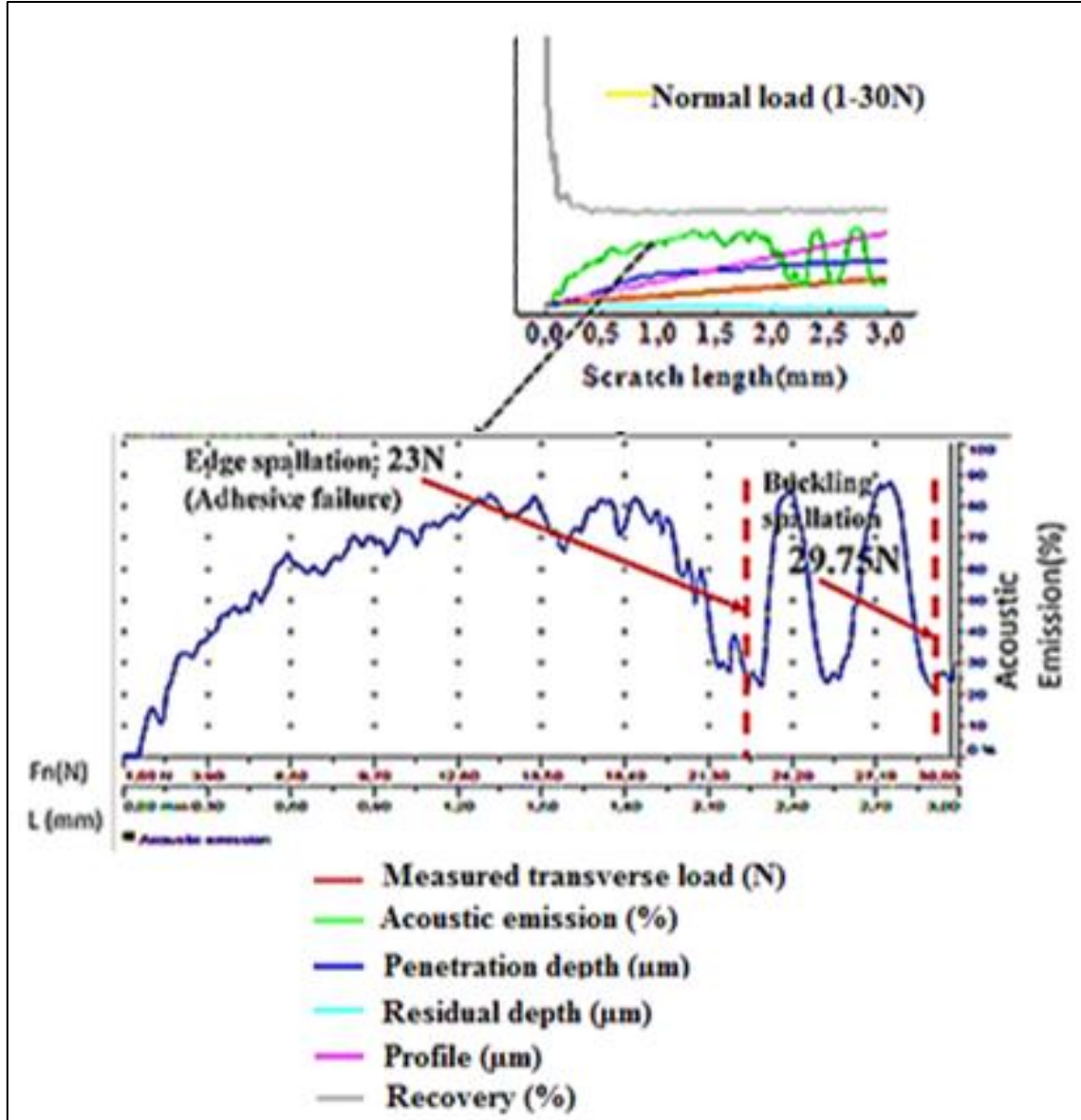
radiofréquence, suivi d'un traitement thermochimique de boruration à l'état solide) a été étudiée en contact sec contre une bille en alumine. Les principales conclusions sont les suivantes :

- Les analyses microstructurales ont révélé la formation de plusieurs phases à la surface des échantillons étudiés. Il s'agit de phases dures telles que des carbures, borures et oxydes.
- Les taux d'usure spécifiques de tous les échantillons se situent dans l'ordre de grandeur de  $10^{-7}$  mm<sup>3</sup>/N.m.
- En régime stationnaire, l'échantillon A présente la valeur de coefficient de frottement la plus faible (0,45) sous une charge de 10 N.
- Dans les conditions expérimentales de cette étude (glissement à sec), le revêtement en nitrure de chrome-vanadium a peu d'influence sur la variation des caractéristiques tribologiques de l'outil en carbure cimenté.
- L'usure oxydative et l'usure par abrasion fine (polissage (*polishing wear*), en plus de l'arrachement de grains de la matrice, de leur fragmentation et du déchaussement des grains durs de monocarbure de tungstène, sont les phénomènes qui dominent le processus d'usure par glissement.

### III.1.3.6 ÉTUDE PAR TEST DE RAYURE (SCRATCH TEST)

Les tests de rayure sont utilisés pour évaluer l'adhérence du revêtement de nitrure de chrome-vanadium au substrat après boruration. Ce paramètre est essentiel pour analyser les performances en usure des revêtements. Le test de rayure a été réalisé à l'aide d'une machine de type Rockwell (testeur de rayure CSM Instruments) avec un pénétrateur en diamant (rayon = 200 μm, vitesse = 6 mm·min<sup>-1</sup>, longueur = 3 mm). La charge correspondant à l'endommagement du revêtement, appelée charge critique ( $L_c$ ), a été estimée à partir de trois mesures. Les résultats obtenus sont les suivants : les valeurs moyennes correspondant à l'écaillage en bordure (rupture adhésive) et à l'écaillage par flambage sont respectivement  $L_{c1} = 23$  N et  $L_{c2} = 29,75$  N. Lors de l'application de la rampe **0–30 N**, un changement de comportement (**Fig. III.31**) est observé vers **23 N**. Il se manifeste par une chute brutale de la courbe suivie d'une instabilité marquée, attribuée à la rupture de l'adhérence interfaciale et de la cohésion du film. Ce phénomène se poursuit avec de fortes perturbations du signal et une augmentation importante de l'émission acoustique, qui culmine à la phase d'arrachement de matière vers une charge normale de **29,75 N** correspondant à une délamination par flambage (*buckling spalling*), résultant de la déformations plastiques et élastiques sévères. Ce mode de

dégradation apparaît lorsque la combinaison des charges normales et transversales dépasse simultanément l'adhérence interfaciale et la résistance cohésive du revêtement. La **figure III.31** ci-dessous illustre les courbes enregistrées par ce test pour WC-Co traité en duplexe.



**Figure III.31 :** Courbes enregistrés par scratch test de la couche PVD de CrVN puis borurée développée sur WC-Co

## CONCLUSION

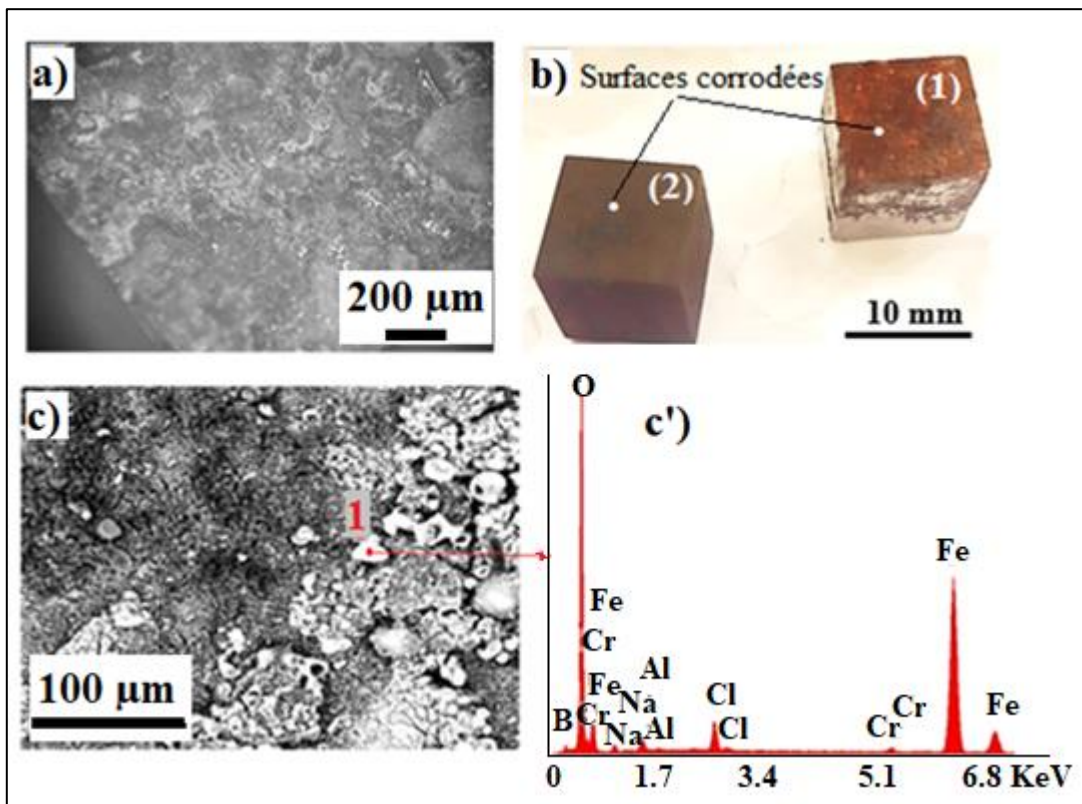
- L'adhérence du revêtement monocouche de nitrure de chrome-vanadium au substrat après boruration, paraît très satisfaisante vu que l'écaillage a eu lieu progressivement et non pas d'une manière brutale ( $L_{c1} = 23 \text{ N}$  et  $L_{c2} = 29,75 \text{ N}$ ).

## III.2 CORROSION

### III.2.1 ACIER H11

#### III.2.1.1 ANALYSE MICROSTRUCTURALE

L'analyse des micrographies a été réalisée après test potentiostatique en circuit ouvert pour une durée de 30 min d'immersion des spécimens découpés en cubes (10x10x10) mm<sup>3</sup> dans le milieu corrosif (solution aqueuse à 5% NaCl). L'analyse de l'acier non traité (**Fig. III 32-a-b**) montre un aspect de corrosion généralisée. L'épaisseur de la couche formée de produits de corrosion était épaisse alors que la surface corrodée de l'échantillon boruré (**Fig. III 32-b-c**) montre des zones très limitées formées par ces oxydes. L'analyse EDS (**Fig. III 32-c'**) a permis de mettre en évidence l'existence de l'élément oxygène en teneurs élevées dans les produits de corrosion de la zone 1 (**Fig. III 32-c**) par rapport à la zone 2 (Fig. III 33-c) ou encore à la surface de l'acier avant test de corrosion respectivement de 67.97%, voire 77% en masse, 45.29% et 23.5%. Les éléments (B, Fe, Cr, Na et Cl) ont aussi été montrés par le spectre de la figure (**Fig. III 32-c'**).



**Figure III.32 :** Surfaces affectées par la corrosion dans la solution de NaCl à 5%. a) Microscopie optique de l'acier non traité, b) Surfaces corrodées des échantillons : (1) non traité, (2) boruré c) Imagerie MEB de l'acier H11 boruré, c') le spectre de l'oxyde formé dans la zone 1

### III.2.1.2 ANALYSE DU PHENOMENE ELECTROCHIMIQUE

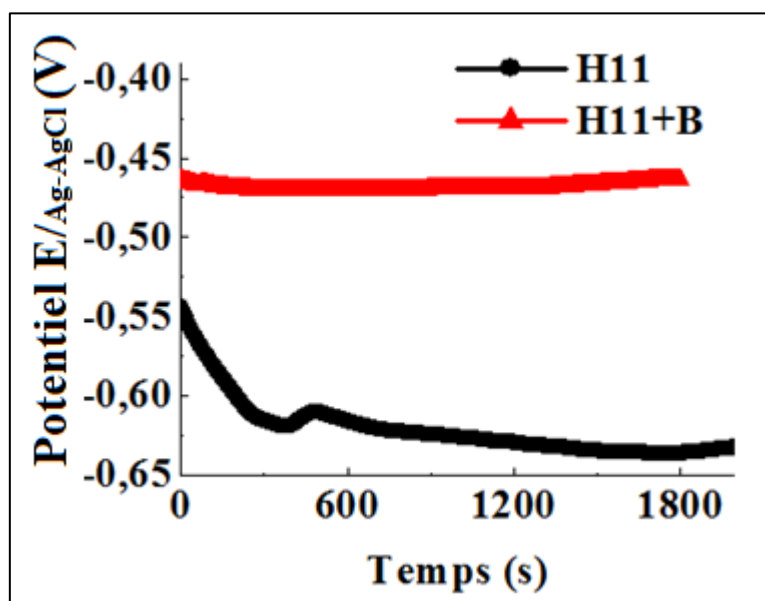
L'analyse des performances anticorrosives a été réalisée par la méthode de polarisation potentiodynamique et par la spectroscopie d'impédance électrochimique. Ces deux méthodes permettent de mieux comprendre les phénomènes responsables de la détérioration des matériaux et de confirmer mutuellement les résultats obtenus par l'une ou l'autre méthode (**voir Chap. II**).

#### III.2.1.2.1 POLARISATION POTENTIODYNAMIQUE

L'analyse potentiodynamique permet de vérifier l'effet protecteur de la couche de boruration en conditions stationnaires. Cette méthode se base sur l'analyse et l'interprétation des courbes de Tafel.

##### Évolution de la corrosion en circuit ouvert OCP

Le graphe du potentiel en fonction du temps (**Fig. III.33**) montre clairement qu'à circuit ouvert la boruration de l'acier H11 a joué un rôle important dans l'amélioration de sa résistance à la corrosion et cela d'une manière invariable dès le début d'immersion (H11+B, présente une bonne stabilité dès les premières minutes de l'immersion dans la solution agressive) vers -450 mV jusqu'au stade final.



**Figure III.33 :** *Évolution du potentiel de corrosion en circuit ouvert*

L'acier non traité avait une valeur d'OCP (Ag-AgCl) plus électrochimique (-550 mV), dès l'immersion nous assistons à une dégradation de la résistance, puisque la courbe décroît rapidement vers la valeur -525 mV après 500 s puis cette valeur augmente pour un laps de temps

surement par un petit effet réducteur. Or ce phénomène ne dure que quelques secondes. À l'interface métal solution une réaction anodique est activée sans résistance, ce qui baisse rapidement la valeur du potentiel qui est maintenue stable à la valeur de plus en plus électro-négative de -635 mV. La courbe d'OCP concernant l'acier H11 boruré (spécimen H11+B), montre une stabilité dès le début de l'immersion avec une valeur aux alentours de -460 mV et qui a tendance à augmenter en fin du temps d'immersion.

Évolution des courbes de Tafel

Les résultats des analyses sont représentés par des courbes des Tafel de la figure (Fig. III.34) et les calculs correspondants ont été regroupés dans le tableau (Tab. III.16).

D'après le tableau III.16, les résultats de polarisation potentiodynamique permettent d'évaluer la résistance à la corrosion de l'acier avant et après boruration. Les paramètres  $E_{corr}$ ,  $i_{corr}$  représentent respectivement le potentiel de corrosion et la densité du courant de corrosion.  $R_p$  étant la résistance de polarisation. Les paramètres  $\beta_a$  et  $\beta_c$ , données en mV/dec, expriment les pentes des courbes dans la région anodique (a) et cathodique (c).

**Tableau III. 16 :** Résultats des tests de corrosion de l'acier H11 déterminées par la méthode d'extrapolation de Tafel.

Paramètres \ Spécimens	H11 (sans boruration)	H11+B (boruré)
$E_{corr}$ (mV)	-469,288	-889,980
$i_{corr}$ ( $\mu A/cm^2$ )	45,083	34,428
$-\beta_c$ (mV/dec)	631,1	149,7
$\beta_a$ (mV/dec)	64,8	441,0
Vitesse de corrosion (mm/an)	0,569	0,434
$R_p$ (Ohm $cm^2$ )	548	1232

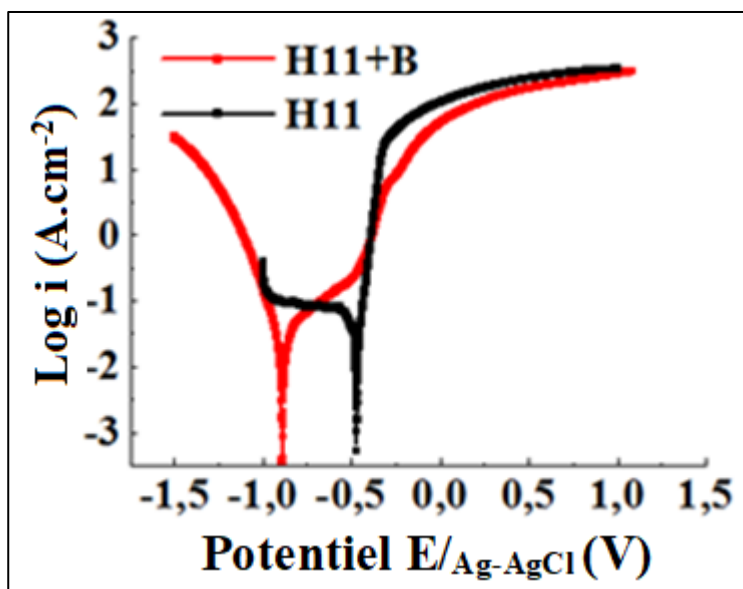
En se basant sur les valeurs de  $i_{corr}$ , il est clair que l'échantillon H11+B, montre une supériorité remarquable en matière de résistance à la corrosion comparé à l'échantillon H11.

Une réduction de la densité de courant de corrosion ( $i_{corr}$ ) après boruration montre une diminution du taux de dissolution du métal (c.-à-d. la vitesse de corrosion), indiquant un ralentissement du processus de corrosion grâce à la formation d'une couche protectrice.

L'augmentation de  $\beta_a$  après boruration indique une forte limitation de la dissolution anodique, ce qui confirme que la boruration protège l'acier contre l'oxydation.

-La diminution de  $\beta_c$  après boruration traduit un changement dans la cinétique de la réaction cathodique, ce qui peut être dû à une modification de la surface qui limite l'accès aux espèces électrochimiquement actives.

L'augmentation de  $R_p$  signifie une plus grande résistance au passage du courant électrique dans la solution, ce qui indique une amélioration de la protection contre la corrosion.  $R_p$  étant inversement proportionnelle à  $E_{corr}$  et à la vitesse de corrosion [149]. Un potentiel plus négatif après boruration ne signifie pas une dégradation plus rapide, mais plutôt un changement dans le mécanisme de corrosion et que l'acier boruré est plus polarisé vers la réduction. Dans une certaine étude, il a été indiqué que la polarisation fortement négative peut se situer dans le domaine d'immunité et que l'acier s'est corrodé à des potentiels moins électronégatifs



**Figure III. 34** : La résistance à la polarisation potentiodynamique des échantillons testés dans la solution à 5% NaCl

#### III.2.1.2.2 SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE « SIE »

Les résultats d'impédance électrochimique obtenus sur les aciers avant et après boruration sont analysés à l'aide du circuit équivalent afin d'extraire des paramètres quantitatifs et faire une comparaison en termes de résistance à la corrosion et de l'impact de ce traitement sur les propriétés électrochimiques (**Tab. III.17**) et (**fig. III.35**). Il faut noter que le début de la boucle représente le comportement aux hautes fréquences. C'est la réponse quasi ohmique ( $R_1$  résistance de solution). Sommet de la boucle c'est la moyenne fréquence (Domination capacitive (film/double couche)). La fin de la boucle correspond à l'impédance de basses

fréquences où se déroulent les phénomènes lents (transfert de charge, diffusion et transport de matière).

**Tableau III. 17** : Résultats des tests de corrosion de l'acier H11 avant et après boruration, déterminés par la méthode de spectroscopie d'impédance électrochimique ((SIE).

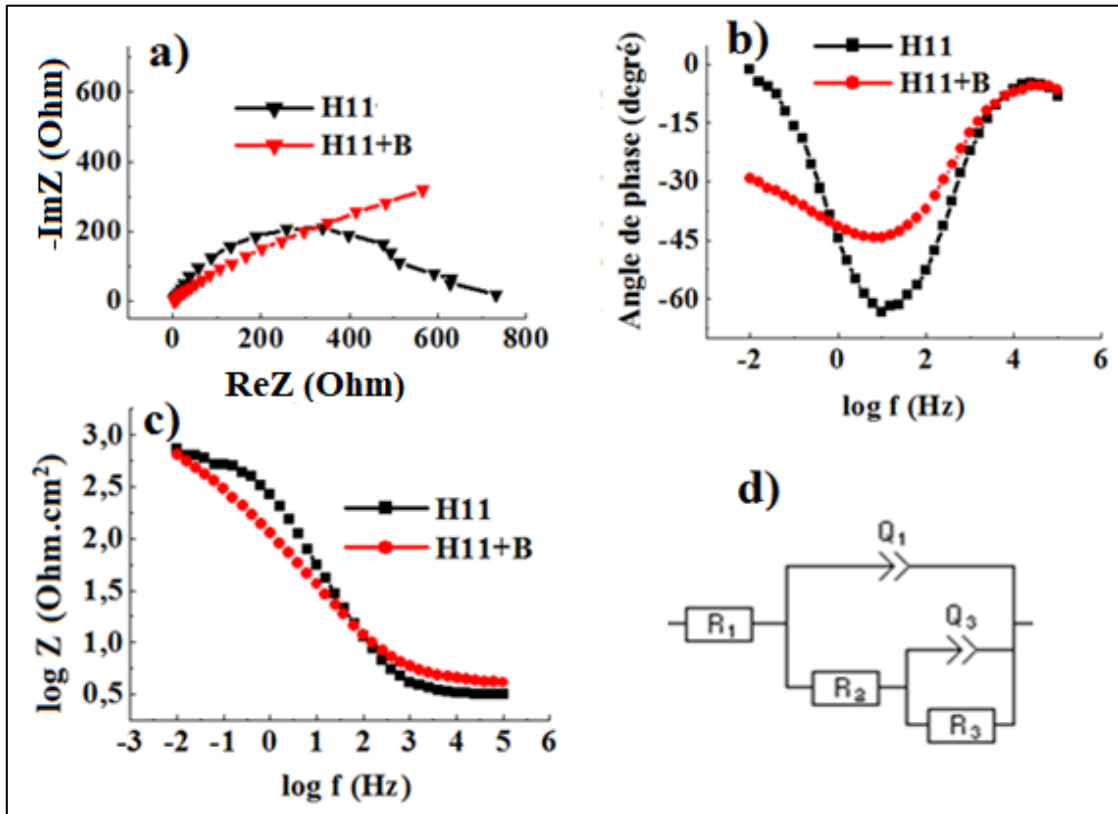
Paramètres \ Spécimens	H11	H11+B
<b>R<sub>1</sub> (Ohm)</b>	3,181	4.078
<b>R<sub>2</sub> (Ohm)</b>	589,3	368.6
<b>R<sub>3</sub> (Ohm)</b>	113.5	5068
<b>Q<sub>1</sub> (mF/cm<sup>2</sup>)</b>	0,7097	2,529
<b>Q<sub>3</sub> (mF/cm<sup>2</sup>)</b>	154,7	1,353
<b>a<sub>1</sub></b>	0,7688	0,5845
<b>a<sub>3</sub></b>	0,613	0,3856

Tout d'abord, comme les courbes de Nyquist ((**Fig. III. 35-a**) n'ont pas l'allure de demi-cercles parfaits (qui correspondent à un comportement capacitif non idéal dans un système électrochimique), des éléments à phase constante (CPE : de l'anglais constant phase élément) ont été introduits dans la représentation du circuit équivalent afin d'améliorer la précision de la modélisation du circuit équivalent et de l'ajustement des données. Avec Q la constante du CPE. D'après la modélisation choisie (**Fig. III. 35-d**), un premier capacitif + résistif, ( $Q_1/R_2$ ) étant lié à la double couche électrique. Un second, modélisé par  $Q_3/R_3$ , lié à la couche passive.

Les résultats d'analyse par spectroscopie d'impédance électrochimique permettent d'évaluer le comportement et la résistance à la corrosion de l'acier avant et après boruration.

Les diagrammes de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) de Nyquist (**Fig. III. 35-a**) et Bode (**Fig. III. 35-b-c**) des deux aciers dans (la solution de NaCl à 5%) ont montré : Une boucle capacitive avec au moins la présence de deux constantes de temps pour H11 non boruré, la première due à la double couche électrique qui se forme dès l'immersion de l'acier aux basses fréquences et la seconde représente le dépôt de produits de corrosion à la surface de l'acier aux hautes fréquences. La boucle capacitive de l'acier H11+B est plus grande comparée à celle de l'acier H11 (**Fig. III. 35-a**) si l'on considère le rayon de la demi sphère. Cela est confirmé par les valeurs de résistance de transfert de charge représenté dans le **tableau III. 17** et qui s'explique par la bonne résistance à la diffusion et au transport de matière. D'où une cinétique de corrosion freinée ou limitée de l'acier H11 boruré (H11+B) comparé au H11 n'ayant pas subi de traitement thermochimique.

Sachant que la couche de borures et oxydes de métaux fournit une protection à l'acier : entre autres phases, la phase  $B_2O_3$  détecté dans le spectre DRX (**Fig. III. 4**) qui joue le même rôle protecteur que le  $Cr_2O_3$  dans les aciers inoxydables [61]. Cela confère alors, à l'acier H11+B le bon comportement traduit par une meilleure résistance à la corrosion.



**Figure III. 35 :** Variation de l'impédance électrochimique de l'acier H11 avant et après boruration des échantillons testés dans la solution de NaCl à 5% (Représentation dans les plans : a) de Nyquist, b-c) de Bode et d) le circuit équivalent).

Les résultats d'impédance (**Tab. III. 17**) pour l'acier avant et après boruration mettent en évidence une modification significative des propriétés électrochimiques du matériau.

La résistance de l'électrolyte  $R_1$  entre l'électrode de travail (acier testé) et l'électrode de référence (Ag/AgCl) augmente légèrement après boruration, indiquant une éventuelle modification de la nature de l'interface électrode de travail/électrolyte à cause d'une rugosité de surface différente (démontrée dans le **chapitre III.1.1.5**) ou de la formation de la couche de borures et oxydes. C'est aussi le début de la capacité de double couche ou du film passif.

D'autre part,  $Q_1$  augmente avec la boruration, a surface devient plus perméable, moins capacitive, ou la couche devient plus poreuse surtout que dans l'acier en question, la couche de borure n'est pas monophasée mais biphasée pouvant présenter des défauts de l'extrême surface

ou au niveau de l'interface FeB/Fe<sub>2</sub>B. La résistance de transfert de charge R<sub>2</sub> diminue et le passage du courant de corrosion est donc facilité.

Le second capacitif de constante de phase Q<sub>2</sub> qui diminue et la résistance de transfert de charge R<sub>3</sub> augmente après boruration prouve l'amélioration de la protection, réduction de l'activité électrochimique et donc une meilleure résistance à la corrosion qui est consolidé probablement par la formation d'une couche d'oxyde stable qui bouche tout défaut de surface de la couche de borure et surtout par les phases de borures d'éléments d'alliages contenus dans cet acier comme le Cr et le Mo présents en profondeur (à l'interface couche de boruration/métal de base). C'est un comportement typique d'un matériau bien passivé ou bien protégé par traitement de surface comme la boruration dans ce cas.

## CONCLUSION

La boruration améliore significativement la résistance à la corrosion de l'acier H11 en formant une couche protectrice agissant comme barrière efficace aux phénomènes électrochimiques. Cette barrière ralentit la dissolution anodique par limitation du transfert de charges, de la diffusion ionique et améliore ainsi la durabilité de l'acier H11 en milieux corrosifs contenant des ions chlorures même avec une forte concentration atteignant 5% .

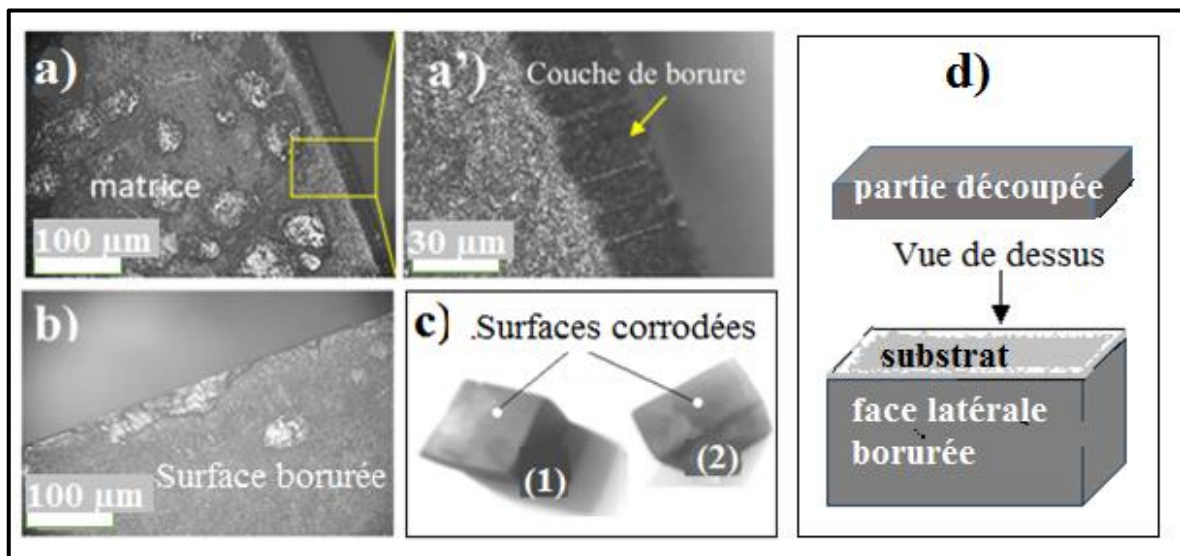
### III.2.2 ACIER SMSS

#### III.2.2.1 ANALYSE MICROSTRUCTURALE

L'acier inoxydable super martensitique (SMSS) ayant été soumis au test potentiostatique en circuit ouvert pour une durée de 30 min d'immersion des spécimens (l'un sans boruration puis l'autre boruré) découpés en parallélépipèdes de (10x10x4) mm<sup>3</sup> dans le milieu corrosif (solution aqueuse de NaCl à 5%). La **Figure III. 36**, montre en coupe transversale, une microstructure permettant de mettre en évidence la possibilité d'un passage de l'électrolyte à travers les vides (pores et fissures) de la couche de borure (**Fig. III. 36-a-a'**). La matrice présente un aspect de corrosion par piqures.

Généralement, l'appauvrissement de la matrice en élément Cr est la cause principale de la perte de résistance à la corrosion du matériau étudié (SMSS+B) par suite de la formation de borures de Cr type Cr<sub>2</sub>B [47]. Par contre cette dernière serait avantageuse pour des performances mécaniques et tribologiques. La phase CrB a aussi été détectée après boruration de l'acier de notre étude (spectre DRX de la **figure III. 13**).

L'observation qualitative par microscopie optique (**Fig. III. 36**) montre une formation de zones d'oxydes (plus ou moins circulaires) dispersées sur toute la surface (non borurée) de l'échantillon (**Fig. III. 36-a**). Un grossissement de la région proche du bord de l'échantillon (**Fig. III. 36-a'**), montre la présence de lignes parallèles qui seraient probablement dus à la formation de pores à travers la couche borurée. Cependant, si la couche de borure est poreuse ou fissurée, l'électrolyte s'infiltré dans la matrice et les ions chlorures attaquent les zones les plus vulnérables (appauvries en Cr) [47]. La face borurée (**Fig. III. 36-b**) présente moins de zones d'oxydes formées, ce qui peut suggérer une résistance plus élevée que celle observée sur la matrice ou substrat corrodé (acier SMSS). La microstructure de la **figure III. 36-a** de la matrice corrodée a été obtenue selon une coupe transversale (**Fig. III. 36-d**) de l'échantillon boruré qui a été soumis au test de corrosion.



**Figure III.36 :** Micrographies optiques de l'acier en coupe transversale après immersion dans le milieu corrosif (*SOLUTION DE NaCl A 5%*) : a) matrice, b) surface borurée et c) macrographies : (1) spécimen non traité et (2) spécimen boruré.

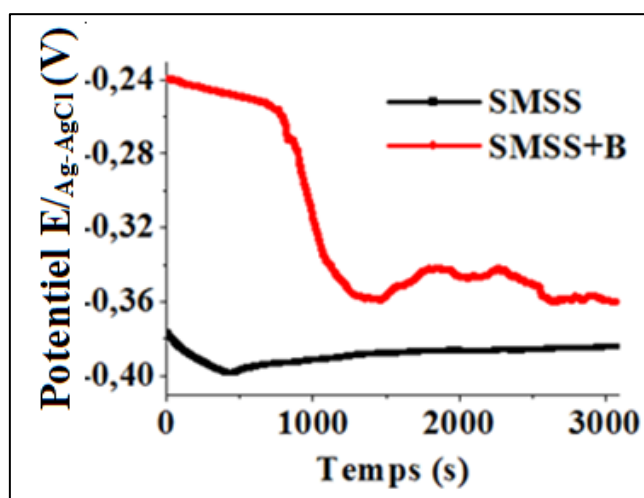
### III.2.2.2 ANALYSE DU COMPORTEMENT ÉLECTROCHIMIQUE

Au potentiel de corrosion, l'acier inoxydable se trouve à l'état passif et le processus de corrosion est contrôlé par les propriétés du film passif formé pendant l'exposition à l'air [81]. Pendant l'immersion dans la solution, le comportement de la surface de l'acier dépendra de ce revêtement soit il est performant et jouera le rôle de barrière anticorrosive ou bien se dégradera et permettra le contact acier/électrolyte et donc des phénomènes de réaction corrosive seront activés.

### III.2.2.2.1 POLARISATION POTENTIODYNAMIQUE

#### Évolution de la corrosion en circuit ouvert OCP

Le graphe du potentiel en fonction du temps (**Fig. III. 37**) montre clairement qu'à circuit ouvert la boruration de l'acier SMSS a joué un rôle important dans l'amélioration de sa résistance à la corrosion et cela d'une manière invariable dès le début d'immersion ( $E_{OCP}$  (SMSS+B) présentait plus de noblesse par rapport à  $E_{OCP}$  (SMSS) qui a montré une stabilité après les 10 premières minutes de l'immersion dans la solution agressive (-380 mV jusqu'au stade final). Ceci montre que la couche passive formée naturellement à l'air libre a pu résister à la dégradation au contact de l'électrolyte.



**Figure III.37** : Évolution du potentiel de corrosion en circuit ouvert

L'acier non traité avait une valeur d'OCP (Ag/AgCl) plus électro-négative que celui de l'acier boruré qui était de -240 mV au début de l'immersion. Toutefois, il a fini après 1000s d'immersion avec une valeur de -360 mV. Sans doute à cause de l'infiltration de l'électrolyte à travers les vides de la couche de borure comme apparus dans la **figure III.36-a'**). Néanmoins, cette valeur reste toujours supérieure à celle de l'acier non traité puisque la couche de borure forme une barrière physique importante. Le début de dégradation de la résistance à la dissolution de quelques zones de l'acier a commencé vers 800s d'immersion avec une décroissance très rapide pour se stabiliser vers -360 mV.

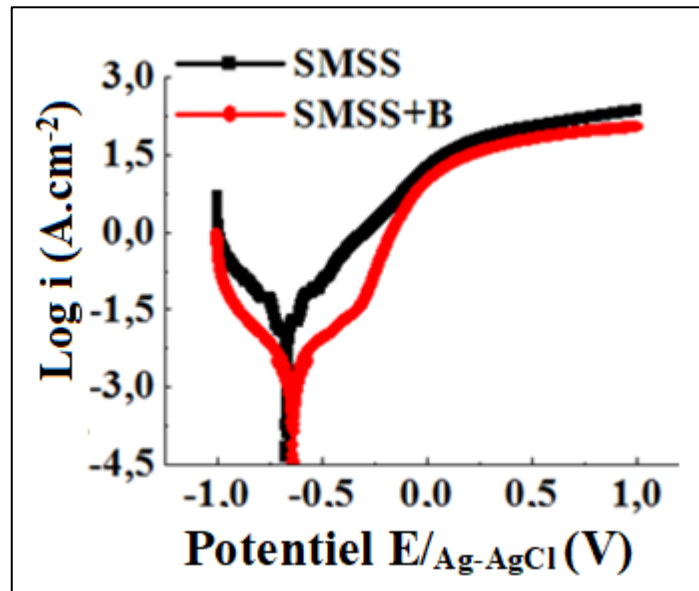
#### Évolution des courbes de Tafel

Les résultats de polarisation potentiodynamique obtenus du **Tableau III. 18** (ci-dessous) et de la **figure III.38** permettent de comparer le comportement à la corrosion de l'acier inoxydable avant et après boruration.

**Tableau III.18** : Résultats des tests de corrosion (solution de NaCl à 5%) de l'acier SMSS brut et boruré, déterminées par la méthode d'extrapolation de Tafel.

Matériaux	$E_{corr}$ (mV)	$i_{corr}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$-\beta_c$ (mV/dec)	$\beta_a$ (mV/dec)	Vitesse de corrosion (mm/an)	$R_p$ ( $\Omega\text{cm}^2$ )
SMSS	-637.496	5,360	482,6	127,6	0,203	5 012
SMSS +B	-612.327	2,907	254.7	278.2	0.072	17 647

Le potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ) dans le cas ci présent de cet alliage, un potentiel plus négatif après boruration ne signifie pas une cinétique de dissolution plus rapide. Il pourrait plutôt, s'agir d'un changement dans le mécanisme de corrosion et que l'acier boruré est plus polarisé vers la réduction [150], [151]. Cependant la diminution de la densité de courant ( $I_{corr}$ ) après boruration indique une réduction du taux de corrosion, donc une meilleure protection du matériau. D'autre part, pour les coefficients de Tafel : l'augmentation de  $\beta_a$  et la diminution de  $\beta_c$  après boruration montrent une modification des mécanismes de corrosion, probablement due à une couche protectrice formée par le traitement, en plus de la formation de barrière dans les couches sous-jacentes à la surface. L'augmentation significative de  $R_p$  après boruration montre une nette amélioration de la résistance à la corrosion. Finalement, Le taux de corrosion de l'acier boruré est presque divisé par trois, ce qui confirme une meilleure durabilité du matériau traité.



**Figure III.38** : Courbes de polarisation potentiodynamique des échantillons testés dans la solution de NaCl à 5%

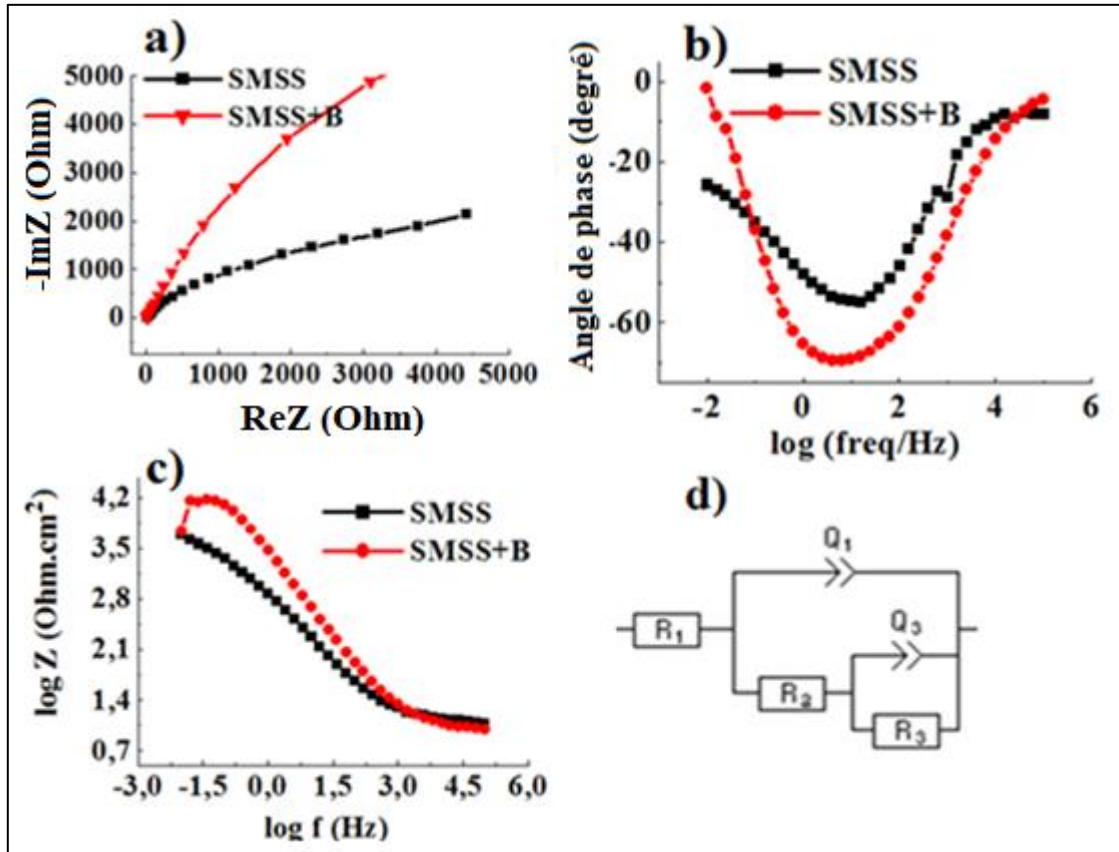
**III.2.2.2.2 SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE « SIE »**

Les données électrochimiques permettent de comparer le comportement de l'acier inoxydable brut (SMSS) et de l'acier traité par boruration (SMSS+B) en termes de résistance à la corrosion et de l'impact de ce traitement sur les propriétés électrochimiques en analysant les paramètres mesurés (Tab. III.19) et les graphes de la figure III. 39.

**Tableau. III. 19 :** Résultats des tests de corrosion de l'acier SMSS avant et après boruration, déterminés par la méthode de spectroscopie d'impédance électrochimique ((SIE).

Spécimens / Paramètres	SMSS	SMSS+B
R <sub>1</sub> (Ohm)	12,45	10,22
R <sub>2</sub> (Ohm)	3 724	141.3
R <sub>3</sub> (Ohm)	4 914	23 421
Q <sub>1</sub> (μF/cm <sup>2</sup> )	361.1	72.69
Q <sub>3</sub> (μF/cm <sup>2</sup> )	1 425	5.542
a <sub>1</sub>	0,656 5	0.7673
a <sub>3</sub>	0,663 6	0.972 2

La comparaison des paramètres donne l'interprétation suivante : La couche initiale passive ou oxydée naturellement offrait une certaine protection. Après boruration, cette barrière semble bien moins résistante à la conduction d'ions, signe d'une couche modifiée structurellement ou moins compacte puisque la résistance de la double couche et transfert de charge à la première interface (extrême surface/soluté) diminue après boruration. La résistance R<sub>3</sub> liée aux processus plus profonds (interface substrat/couche), montre une forte augmentation. Cela suggère que malgré une couche superficielle moins résistante (R<sub>2</sub>), la boruration a créé une barrière interne bien plus résistante aux processus de corrosion ou de transport d'espèces et la valeur de Q<sub>3</sub> qui diminue indique que la structure interne ou l'interface avec le substrat est beaucoup moins polarisable.



**Figure III.39 :** Variation de l'impédance électrochimique de l'acier SMSS avant et après boruration des échantillons testés dans la solution de NaCl à 5% (Représentation dans les plans : a) de Nyquist, b-c) de Bode et d) le circuit électrique équivalent)

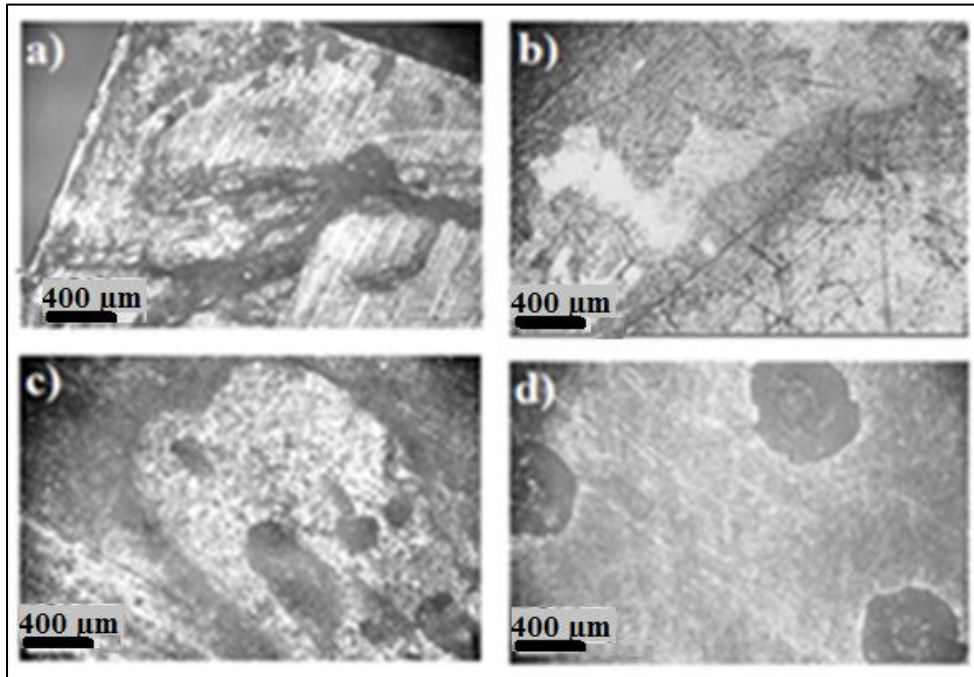
## CONCLUSION

La grande amélioration de la résistance à la corrosion par les ions chlorures (Cl<sup>-</sup>) de l'acier inoxydable supermartensitique (SMSS) est assurée par une couche protectrice de borures formés lors du processus de traitement par diffusion du bore (B) à 1000°C pendant 5h de maintien. Cette couche a engendré la réduction du taux de dissolution et l'amélioration de la barrière protectrice en modifiant la cinétique des réactions anodiques et cathodiques, réduisant ainsi la réactivité de l'acier face aux attaques corrosives. D'où le grand intérêt de la boruration à augmenter encore plus la résistance des aciers connus pour leur caractéristique de bonne tenue à la corrosion comme les aciers inoxydables. Cet intérêt repose sur le fait que, dans les conditions sévères d'exploitation la couche fine d'oxyde de Cr (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) qui se forme naturellement, peut s'endommager. La couche de borures forme une barrière plus résistante aux phénomènes de tribo-corrosion.

### III.2.3 LE CARBURE DE TENGSTENE-COBALT

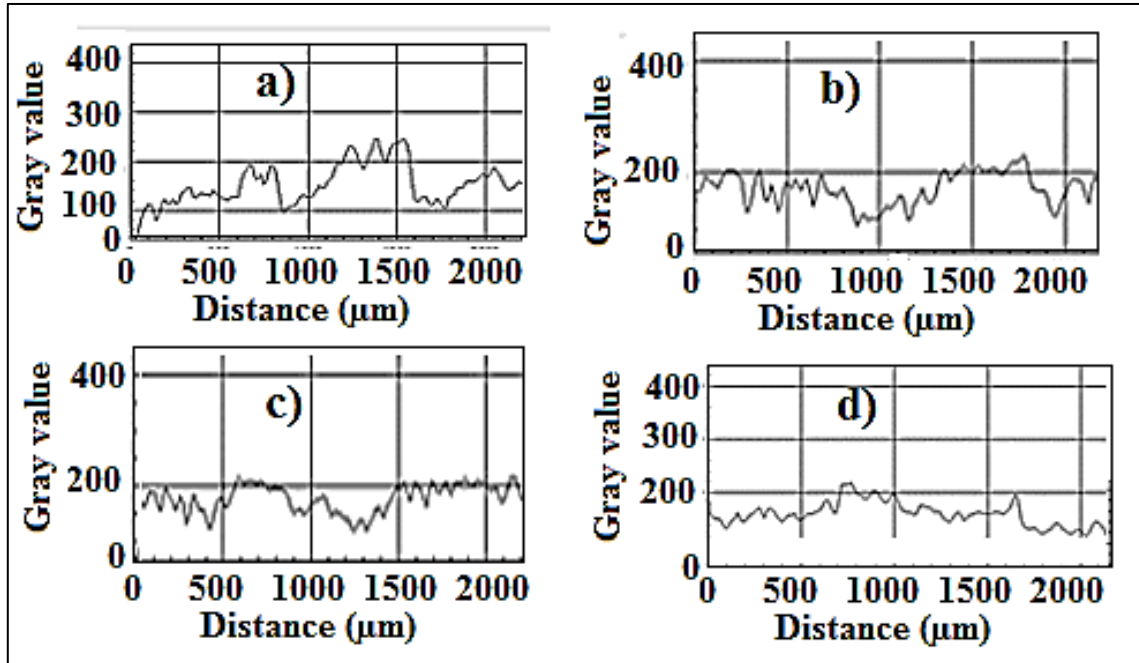
#### III.3.1.1 ANALYSE MICROSTRUCTURALE

Après immersion en circuit ouvert pour une durée de 30 mn de l'outil en carbure de tungstène cémenté sous ses différents états de traitement de surface dans le milieu corrosif (5% NaCl), la réponse des surfaces est présentée dans l'image de la **figure III.40**.



**Figure III.40** : Micrographie optique des surfaces corrodées des spécimens : a) (WC-Co), b) (WC-Co)+CrVN, c) (WC-Co)+B, d) (WC-Co)+CrVN+B

L'aspect des surfaces corrodées a aussi été analysé par Profilométrie 2D, ce qui a permis de constater que l'échantillon (WC-Co) présentait la topographie la plus rugueuse entre les spécimens ayant été testés dans la solution de NaCl à 5% (différence en hauteurs entre crêtes et vallées) (**Fig. III.41-a**). L'échantillon traité duplex avait la topographie la moins affecté par la corrosion (**Fig. III.41-d**).



**Figure III. 41 :** Profilométrie en 2D des surfaces corrodées pour les spécimens : a) (WC-Co), b) (WC-Co)+CrVN, c) (WC-Co)+B et d) (WC-Co)+CrVN+B (obtenu par le logiciel ImageJ)

### III.2.3.2 ANALYSE DU PHÉNOMÈNE ÉLECTROCHIMIQUE

Les carbures de tungstène cémentés sont souvent choisis pour leur résistance à l'usure, or il a été démontré qu'ils peuvent aussi être choisis pour leur résistance à la corrosion [101]. Une des premières caractéristiques qui est en étroite liaison avec la résistance à la corrosion de WC-Co est la taille des grains WC. Il a été indiqué dans une certaine étude, que les dommages induits par la corrosion ont entraîné la plus grande réduction de la résistance à la fracture pour la catégorie à grain ultrafin [102]. La taille des grains WC du matériau de notre étude a été déterminée (**voir chap. III.1.3.2**) et est considérée comme une taille de catégorie moyenne (variant entre 0.5 et 2µm).

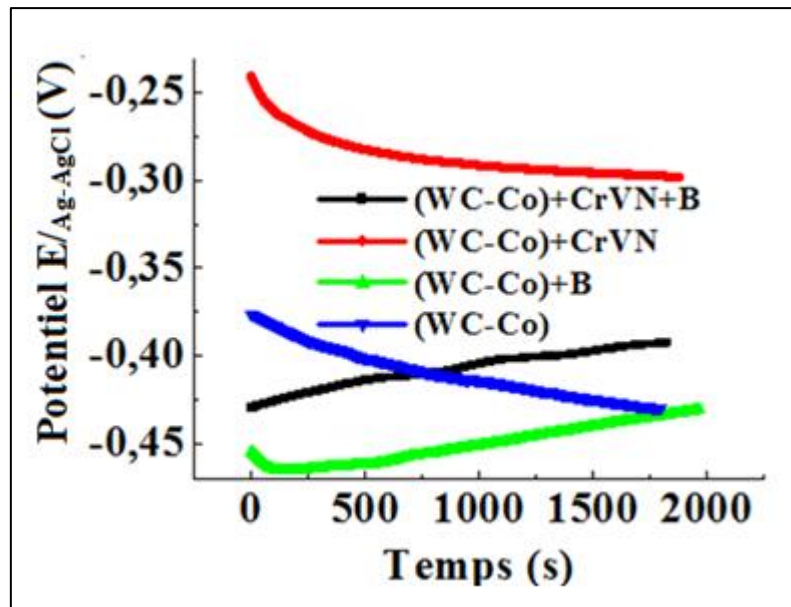
#### III.2.3.2.1 POLARISATION POTENTIODYNAMIQUE

L'analyse potentiodynamique permet de vérifier l'effet protecteur de la couche de boruration en conditions stationnaires. Cette méthode se base sur l'analyse et l'interprétation des courbes de Tafel.

##### Évolution de la corrosion en circuit ouvert OCP

Les graphes de la variation du potentiel à circuit ouvert en fonction du temps  $E_{(OCP)}$  (Ag/AgCl) (**Fig. III. 42** montrent que le potentiel de WC-Co a moins de stabilité et se dirige vers les valeurs encore moins nobles et qu'au début de l'immersion, le revêtement PVD de CrVN a eu un impact

sur le déplacement du potentiel de l'outil WC-Co ainsi que celui de l'outil boruré ((WC-Co)+B) vers les valeurs plus nobles (respectivement les potentiels  $E_{(OCP)}$  de ((WC-Co)+CrVN) et  $E_{(OCP)}$  de (WC-Co)+CrVN+B. Ces derniers montrent un accroissement vers les valeurs encore plus nobles, ce qui indique l'efficacité des traitements de surface appliqués à l'outil en WC-Co en matière de protection contre la corrosion dans les milieux contenant les ions chlorure.



**Figure III. 42 :** Évolution du potentiel de corrosion en circuit ouvert

Les résultats concernent le WC-Co dans quatre états différents :

1. WC-Co brut
2. WC-Co boruré
3. WC-Co avec un dépôt PVD de CrVN
4. WC-Co avec un dépôt PVD de CrVN suivi d'un traitement final de boruration.

L'objectif est d'évaluer l'évolution du comportement électrochimique et de la résistance à la corrosion à travers ces traitements.

Les résultats du **tableau III. 20** permettent de comparer la résistance à la corrosion de différents traitements appliqués au WC-Co (carbure de tungstène-cobalt) à partir de l'analyse potentiodynamique (La superposition des courbes obtenues par extrapolation de Tafel sont présentées dans la **figure III. 43** pour les différents spécimens.

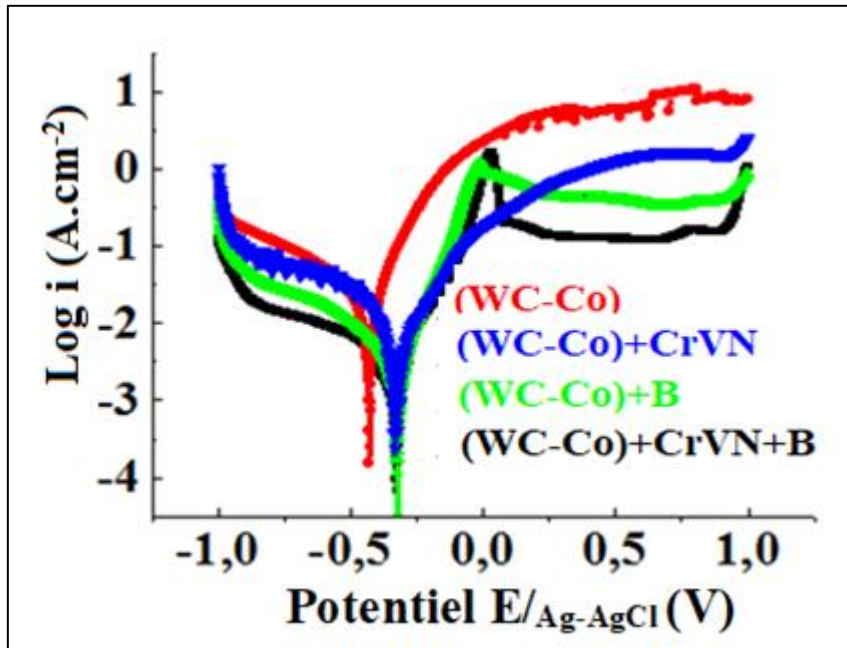
**Tableau III.20** : Résultats des tests de corrosion du carbure de tungstène sous ses quatre formes par la méthode d'extrapolation de Tafel.

Code des spécimens	$E_{\text{corr}}$ (mV)	$i_{\text{corr}}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$-\beta_c$ (mV)	$\beta_a$ (mV)	Vitesse de corrosion (mm/an)	$R_p$ (Ohm $\text{cm}^2$ )
(WC-Co)	-429.302	22.375	442.9	159.9	0,449	1 173
(WC-Co) +B	-326,379	2.615	260.5	121.2	0,052	11 366
(WC-Co)+CrVN	-329,267	4.189	158.9	186.0	0,084	7 337
(WC-Co)+CrVN+B	-324,510	1.482	237.7	100.3	0,030	15 000

-Tous les traitements entraînent un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs plus nobles. Cela indique une modification du comportement électrochimique des surfaces.

-La boruration réduit fortement la densité de courant de corrosion ( $i_{\text{corr}}$ ) de l'outil non traité (passant de 22.375 à 2,615  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ). Le dépôt PVD de CrVN seul ne réduit pas beaucoup  $i_{\text{corr}}$ , ce qui indique qu'il ne constitue pas une barrière totalement efficace contre la corrosion. En général, les revêtements diffèrent dans leurs caractéristiques microstructurales et présentent une hétérogénéité complexe par rapport à ceux des matériaux du substrat. Le processus implique un mécanisme d'accumulation de revêtement basé sur la déformation des particules en collision. Ces caractéristiques affectent directement les performances de corrosion électrochimique [71]. La boruration améliore la résistance par rapport au revêtement PVD ( $i_{\text{corr}}$  passe de 4,189 à 2,615  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ). Le traitement duplexe a permis de réduire fortement la valeur de ( $i_{\text{corr}}$ ) de l'outil non traité qui passe de 22.375 à 1.482  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Les valeurs de la vitesse de corrosion indiquent que la boruration après dépôt PVD réduit la vitesse de corrosion d'un facteur 15, confirmant son efficacité. Le dépôt PVD seul réduit aussi la vitesse de corrosion, mais moins efficacement que la boruration. La boruration seule offre une protection intermédiaire entre la combinaison PVD + boruration et le dépôt PVD seul et par conséquent la résistance de polarisation  $R_p$  y est liée.

La formation d'une couche de borure résistive (phases CoB et  $\text{B}_2\text{CoW}_2$  identifiées par DRX (**Fig. III. 24**) par diffusion du bore lors du traitement thermochimique réalisé à 1000°C pendant 5 h de maintien. Cette couche évite la diffusion du Co vers la surface externe du cermet pour être en contact avec l'électrolyte, ou que des particules de grains de carbure de tungstène se libèrent progressivement ou plus, par diffusion de l'électrolyte lui-même vers l'intérieur du matériau pour former des micro-galvaniques des couples entre les grains WC et Co, qui peuvent conduire à la dissolution du Co et par la suite les propriétés mécaniques sont affectées et les dégâts sont importants.



**Figure III. 43 :** La résistance à la polarisation potentiodynamique des échantillons testés dans la solution de de NaCl à 5%

#### III.2.3.2.1.1 CALCUL DE LA POROSITE DE REVETEMENTS DES TROIS MATERIAUX

$$\text{Por. (WC-Co) + CrVN} = 1\ 173 / 7337 = 0.16$$

$$\text{Por. (WC-Co) + B} = 1\ 173 / 11366 = 0.10$$

$$\text{Por. (WC-Co) + CrVN+B} = 1\ 173 / 15000 = 0.07$$

La porosité (Por.) calculée pour les différents revêtements indique que le traitement duplex est très efficace pour protéger l'outil en carbure de tungstène –cobalt (WC-Co) contre la corrosion dans le milieu corrosif d'une solution de NaCl à 5% par rapport à la boruration seule. Le revêtement PVD de CrVN était le moins résistant.

-L'analyse par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) donnera un complément d'informations pour soutenir ou non cette proposition, et c'est ce qui sera éclaircit dans la section suivante.

#### III.2.3.2.2 SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE « SIE »

Les données électrochimiques permettent de comparer le comportement de (WC-Co) sous ses quatre états, en termes de résistance à la corrosion et de l'impact des différents traitements sur les propriétés électrochimiques en analysant les paramètres mesurés.

Le **tableau III. 21** contient les résultats obtenus par « SIE ». Les illustrations graphiques et le circuit équivalent utilisé sont présentés dans la **figure III. 44**.

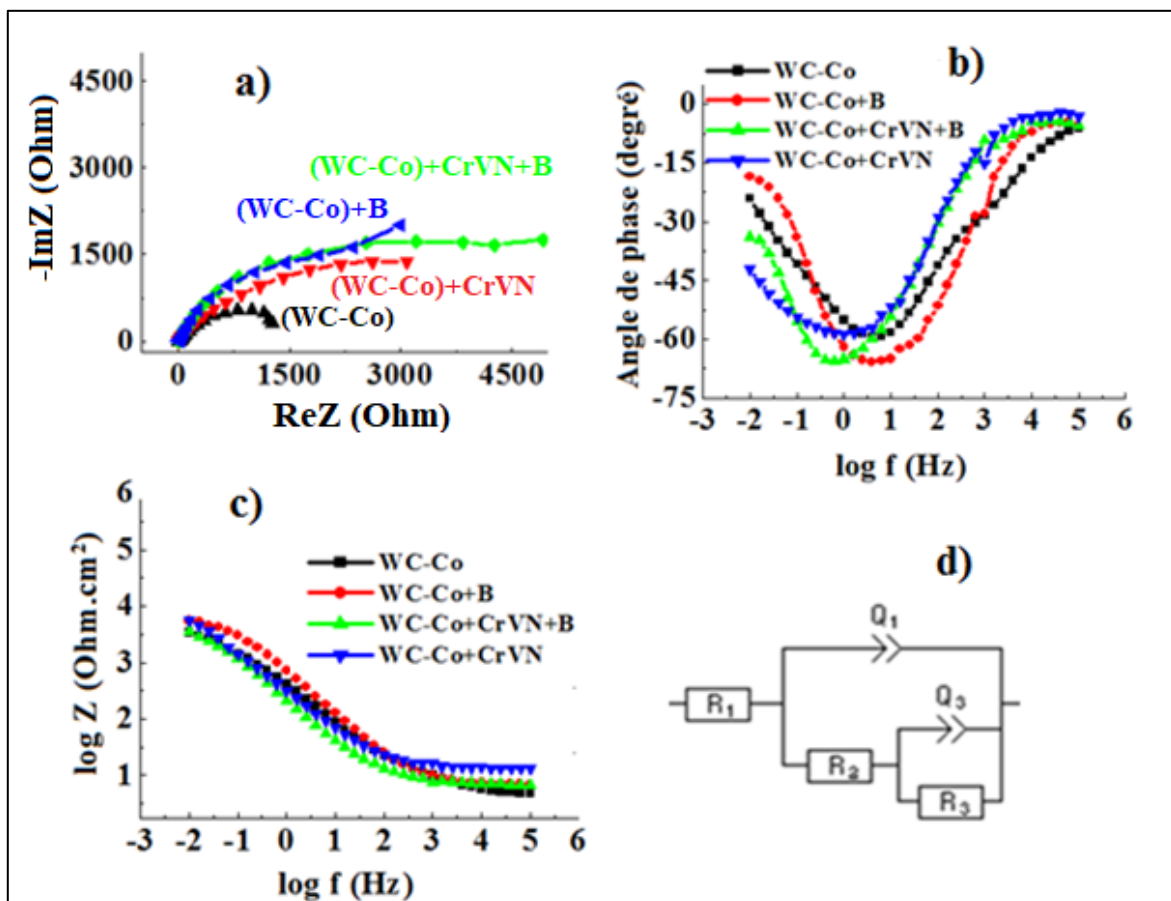
**Tableau III. 21** : Résultats des tests de corrosion du carbure de tungstène sous ses quatre formes par la méthode d'impédance électrochimique « SIE »

Spécimens Paramètres	WC-Co	(WC-Co) +B	(WC-Co)+CrVN	(WC-Co)+CrVN+B
R <sub>1</sub> (Ohm)	6.616	6.931	4.513	7,132
R <sub>2</sub> (Ohm)	119.2	50.89	43,75	5 365
R <sub>3</sub> (Ohm)	1 657	5 412	4 847	20 692
Q <sub>1</sub> μ F/cm <sup>2</sup>	1 110	999.3	681.3	324.6
Q <sub>3</sub> μF/cm <sup>2</sup>	130.6	154 1	53.43	5 027
a <sub>1</sub>	0.624	0,714 9	0.608 4	0,763 5
a <sub>3</sub>	0,808 4	0,960 2	0,979 6	0.492 1

Les différentes impédances sont déterminées et interprétées d'après les éléments contributeurs des circuits équivalents qui indiquent que le traitement duplex de l'outil génère une couche externe très résistante à la pénétration d'électrolyte, donc bien plus protectrice.

Les différents traitements renforcent la résistance à la corrosion de la couche interne qui forme une barrière au passage de l'électrolyte (le traitement duplex a eu le plus grand impact à cause des couches de borures et la plus grande compacité comme démontré par le calcul de la porosité des couches (*Por.* = 0.07).

L'outil non traité est caractérisé par une surface de double couche plus active sûrement à cause de la formation de piles galvaniques entre les grains WC et le liant Co et de la microstructure poreuse des matériaux obtenus par la métallurgie des poudres. La forte réduction de Q<sub>1</sub> de l'échantillon (WC-Co)+CrVN+B fait référence à une surface plus inerte, plus dense avec moins d'échange ionique (surface réactive réduite).



**Figure III.44 :** Variation de l'impédance électrochimique de l'outil avant et après traitements de surfaces (échantillons testés dans la solution à 5% NaCl, avec une représentation dans les plans : a) de Nyquist, b-c) de Bode et d) le circuit électrique équivalent utilisé dans le fitting).

## CONCLUSION

L'analyse par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) a permis de confirmer que :

- Le WC-Co brut est le plus sensible à la corrosion.
- Le dépôt PVD seul améliore la résistance à la corrosion, mais reste imparfait.
- La composition chimique du substrat a une grande influence sur le comportement de la résistance à la corrosion des dépôts PVD (le dépôt PVD de CrVN sur le cermet à outils WC-2%Co est plus performant en matière de résistance à la corrosion dans les milieux contenant des ions chlorures que du même dépôt PVD de CrVN sur l'acier à outils 90CrMoV8).
- La boruration finale après PVD optimise la protection, en réduisant la réactivité électrochimique et la diffusion d'espèces ioniques.

- Le WC-Co avec traitement PVD + boruration finale semble offrir la meilleure protection par rapport à la boruration seule. Ce résultat est soutenu par les résultats potentiodynamiques.

Or dans la section précédente de l'étude tribologique, il a été confirmé qu'en termes de performance tribologique la couche PVD n'a pas apporté un plus pour WC-Co traité duplex par rapport à la boruration seule puisque les résultats étaient très proches. Ceci pourra soutenir l'affirmation qu'il n'est pas rentable de déposer la couche PVD sur le WC-Co si l'on cherche la performance tribologique (dureté, résistance à l'usure). Or, le traitement duplexe (dépôt PVD de CrVN + boruration à 1000°C/5h) s'est avéré le moyen le plus efficace pour optimiser ces inserts ou outils en carbure de tungstène cobalt pour un compromis performances tribologiques et anticorrosives.

# CHAPITRE IV : CONCLUSION

« Ce chapitre présente la synthèse des résultats majeurs issus des caractérisations tribologiques et électrochimiques des matériaux H11, SMSS et WC-Co. L'influence du traitement thermochimique de boruration sur ces différentes nuances est mise en exergue à travers une étude paramétrée. Ce travail vise à combler les lacunes de la littérature actuelle tout en optimisant les propriétés des matériaux pour des applications industrielles cibles. Les nouvelles performances acquises, couplées à l'utilisation d'un lubrifiant innovant et écoresponsable, permettent de proposer ces solutions comme des candidats performants pour l'ingénierie des surfaces. »

## CONCLUSION

Les performances tribologiques ou la résistance à la corrosion ne peuvent pas être considérées comme des propriétés intrinsèques du matériau, vu leur dépendance d'un ensemble de paramètres extrinsèques qui gouvernent le comportement du système. En effet, des facteurs tels que la nature de l'environnement (milieu corrosif, lubrifiant, température), les conditions de sollicitation (charge, vitesse, durée), la rugosité de surface, la présence de couches superficielles ou de traitements thermochimiques, ainsi que les interactions mécaniques et chimiques à l'interface, influencent directement les mécanismes de dégradation. En conséquence, l'évaluation de ces performances doit être replacée dans le contexte d'un système tribologique ou électrochimique global, et non limitée à la seule composition du matériau.

Le traitement thermochimique de boruration (1000°C/5h) ayant fait preuve de succès après développement des couches de borures à la surface de tous les matériaux traités (H11, SMSS, (WC-Co) et (WC-Co)+CrVN).

Une telle catégorie diversifiée de matériaux à large utilisation industrielle a permis d'analyser l'influence de la microstructure sur le comportement des matériaux d'ingénierie dans différents environnements de service. Cette étude a notamment mis en évidence : (i) la résistance des matériaux aux sollicitations mécaniques et aux milieux corrosifs riches en ions chlorure ; (ii) l'impact de la microstructure sur la nature et la morphologie des borures formées lors du traitement thermochimique ; et (iii) le rôle lubrifiant et protecteur d'un mélange argileux à base de bentonite+talc, biodégradable et respectueux de l'environnement :

- L'acier H11 en raison du taux important du carbone (0.5%), a tendance à former des carbures de Cr, Mn, et V en plus des borures. Toutefois,
- L'acier SMSS (0.03%C) a tendance à former uniquement des borures et l'oxyde de Cr ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ). Les composés communs formés, sur les deux aciers (H11 et SMSS) étaient  $\text{FeB}$ ,  $\text{Mo}_2\text{B}$  qui est caractérisée par une résistance mécanique et dureté élevée).  $\text{Fe}_2\text{B}$  s'est formée sur l'acier H11 mais en faible quantité.
- Le cermet (WC-Co) traité, en plus de la phase  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  trouvée essentiellement pour (WC-Co) traité en duplexe tout comme pour le SMSS, a produit un composé principal ( $\text{CoW}_2\text{B}_2$ ) qui apparait aussi bien pour Le spécimen seulement boruré que pour celui préalablement revêtu de la couche PVD de CrVN, par diffusion du bore dans le réseau cristallin de WC. L'élément Co apparait à la surface du cermet avant et après les différents traitements,

ce qui laisse à affirmer que les couches formées n'ont pas complètement limité la migration du Co du substrat en direction de la surface. Un choix différent de paramètres du traitement aurait sans doute mené au contrôle du phénomène de migration de cet élément.

➤ D'autre part le Cr se combine au bore lors de la boruration pour former : CrB dans le cas des aciers H11+B et SMSS+B puis  $Cr_2B_3$  dans le cas du cermet (WC-Co) + CrVN+B. Ces phases formées ont contribué à l'augmentation de la résistance à l'usure et à la corrosion.

➤ L'influence du Cr est également conditionnée par sa teneur dans l'acier (faible : cas du H 11 ou forte : SMSS) et de la forme sous laquelle il se présente dans le matériau (en solution solide ou un composé du revêtement ; cas du dépôt PVD).

➤ La présence du Mo dans les aciers H11 et SMSS est d'un grand intérêt vu qu'il est connu pour sa contribution à la résistance à la corrosion par pique et sous contrainte des aciers. Après boruration, la phase  $Mo_2B$  augmente la résistance à la corrosion et les performances tribologiques.

➤ Généralement, la lubrification par la solution argileuse de bentonite talc aux proportions de (6 :1) appliquée seule a eu plus d'effet sur la diminution de  $W_s$  plus que n'a eu le traitement de boruration. L'action combinée et de la boruration et de la lubrification est le meilleur moyen d'optimisation surtout dans le cas de l'acier H11 et cela pour les deux charges 5 N et 10 N tel que par exemple  $W_s$  passe de  $(18.49 \text{ à } 1.53) \cdot 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{N.m}$  avec l'utilisation du lubrifiant, alors qu'elle devient  $15.17 \cdot 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{N.m}$  après boruration seule, mais l'effet des deux permet de diminuer  $W_s$  jusqu'à la valeur de  $0.53 \cdot 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{N.m}$ .

Dans le cas de l'acier SMSS, la valeur de  $W_s$  diminue aussi bien par lubrification que par boruration seule pour avoir des valeurs très proches (même ordre de grandeur pour 5 et 10 N). À titre d'exemple, pour 5N de charge  $W_s$  passe de  $(26.65 \text{ à } 2.57) \cdot 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{N.m}$  avec lubrification et à  $2.47 \cdot 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{N.m}$  pour l'acier boruré)

➤ La lubrification n'étant pas souhaitée dans le travail du bois à cause de l'hygroscopicité de ce matériau (le bois) : c'est la raison pour laquelle les tests par frottement du cermet (WC-Co) ont été réalisés sans lubrification (Le revêtement PVD de la couche (CrVN) connue pour ses caractéristiques autolubrifiantes était un choix prometteur dans ce cas.

➤ La boruration a eu un plus grand effet sur la diminution du taux d'usure spécifique ( $W_s$ ) de l'acier inoxydable moins dur SMSS que sur l'acier à outils plus dur qui est l'acier H11 respectivement et sous 5N par exemple, de  $(26.65 \text{ à } 2.47) \cdot 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{N.m}$  après boruration de l'acier SMSS et de  $(18.49 \text{ à } 15.17) \cdot 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{N.m}$  pour l'acier H11, ce qui indique que la

composition chimique du substrat a une influence sur les propriétés mécaniques de la couche de borures formée.

- En mode sec, la boruration diminue le taux d'usure par frottement, de l'acier H11 et de WC-Co tel que reçu et celui avec revêtement PVD de CrVN, avec un impact supérieur sur l'acier inoxydable SMSS.
- Cependant, il y a augmentation dans le cas du WC-Co avec dépôt PVD de CrVN qui diminue fortement aussi bien en mode lubrifié qu'en mode à sec.
- Pour les deux aciers (H11 et SMSS), la lubrification seule et combinée au traitement de surface a eu plus d'effet sur la diminution du COF plus que le traitement de surface seul.
- L'influence des charges est plus significative en mode sec qu'en mode lubrifié.
- L'effet remarquable de la boruration de WC-Co brut ou avec dépôt PVD sur la réduction du COF et cela, indépendamment des charges appliquées et surtout en mode lubrifié.
- La boruration a eu un effet remarquable sur l'augmentation de la résistance à la corrosion dans le milieu de 5% NaCl à T° ambiante des différents matériaux étudiés.
- La composition chimique du matériau de base (acier à outils, acier inoxydable ou cermet) a une grande influence sur la résistance à la corrosion après boruration puisque la nature des phases dans la couche de borure et l'épaisseur de cette couche en dépend.
- Le grand intérêt de la boruration à augmenter encore plus la résistance des aciers déjà connus pour leur caractéristique de bonne tenue à la corrosion comme les aciers inoxydables.
- Le cermet WC-Co a dépassé la performance anticorrosive d'un acier inoxydable grâce au revêtement PVD de CrVN.
- Le cermet WC-Co avec le revêtement PVD de CrVN et boruration comme traitement final ((WC-Co)+CrVN+B) travaillant dans le milieu corrosif à 5%NaCl a dépassé la performance de l'acier inoxydable supermartensitique SMSS et même celui boruré (SMSS+B). Avec une vitesse de dégradation par le phénomène de corrosion de 0.03 (mm/an). L'optimisation et le compromis performances tribo-corrosion est concrètement obtenu en appliquant le traitement de boruration aux outils de coupe en WC-Co revêtus de la couche PVD de CrVN.
- L'absence de références concernant le dépôt de CrVN sur le substrat en WC-Co, et non plus la boruration de celui-ci est un argument pour l'originalité de ce travail.

« Cette étude démontre que l'ingénierie des surfaces repose sur le concept de transformation proactive et que l'avenir des matériaux d'ingénierie pourrait résider dans des traitements de

surfaces comme la boruration et les dépôts de couches minces comme les nitrures de Cr-V (soit le CrVN) ou un apport extérieur comme une substance de lubrification efficace et à visée écologique comme la solution argileuse du type mélange de bentonite et de talc ». Ce concept étant appuyé par les résultats affichés par le **tableau IV.1** et les **figures IV.1-2-3** qui illustrent sous un aspect comparatif les performances anticorrosives, mécaniques et tribologiques des matériaux étudiés et qui ont confirmé clairement que :

- La corrélation dureté du matériau de base / dureté de la couche borurée n'existe pas (l'exemple de l'acier SMSS étant le moins dure d'entre tous les matériaux a connu la formation d'une couche de borure la plus dure.
- La corrélation dureté de la couche borurée / résistance à l'usure est confirmée.
- La boruration agit comme un mécanisme commun d'amélioration des performances tribologiques et anticorrosives, indépendamment de la nature du substrat.
- L'impact tribologique de la suspension bentonite-talc a pu dépasser celui de la boruration seule. Alors que la boruration modifie les propriétés mécaniques du substrat (dureté, résistance à l'usure, stabilité microstructurale), la suspension argileuse agit directement sur le régime de contact et le mode de frottement, ce qui constitue un facteur plus déterminant dans l'amélioration de la durabilité fonctionnelle des outils

**Tableau IV.1** : Récapitulatif des résultats de performance obtenus pour tous les matériaux en fonction des différents paramètres.

Tribologie	H11			SMSS			(WC-Co)			(WC-Co)+CrVN		
	Ra	COF	Ws	Ra	COF	Ws	Ra	COF	Ws	Ra	COF	Ws
Lubrification	↓	↓	↓	↓	↓	↓	-	-	-	-	-	-
Boruration	↑	↓	↓	↓	↓	↓	↑	↓	↓	↑	↓	↓
Combinaison (Boruration-lubrification)	↓	↓	↓	↓	↓	↓	-	-	-	-	-	-
Résistance à la corrosion		↑			↑			↑			↑	

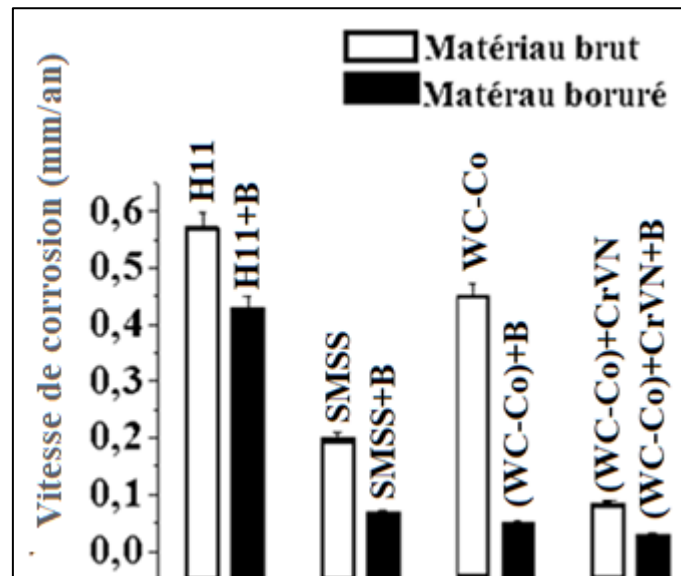
La figure (Fig. IV.1) résume les résultats obtenus lors des tests anticorrosifs dans la solution à 5% NaCl de l'ensemble des matériaux.

**H11** : La boruration de cet acier a généré un gain modéré (barrière efficace mais sensible à long terme).

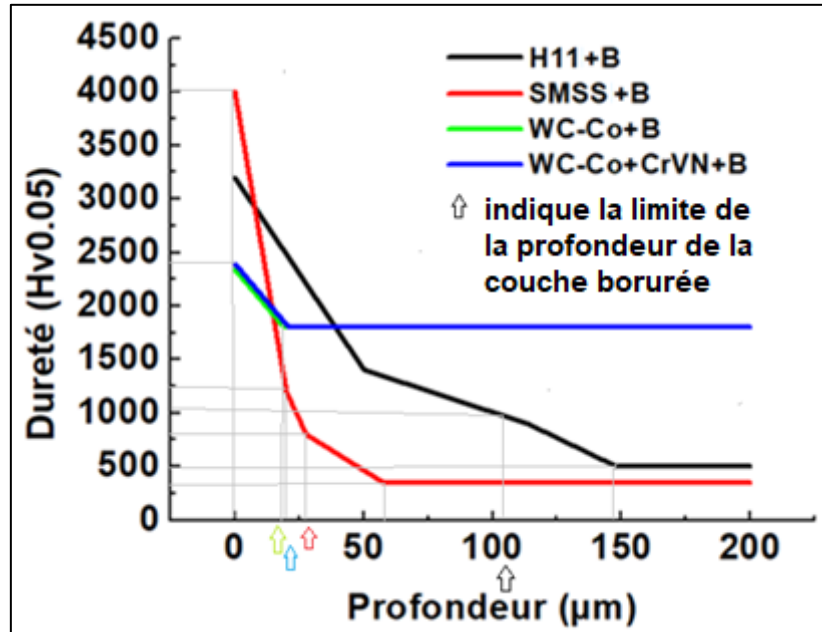
**SMSS** : Un gain fort, effet combiné boruration/passivation, comportement quasi-inoxydable renforcé.

**WC-Co** : Gain très fort, la protection la plus performante avec le traitement duplex, indispensable pour un matériau initialement vulnérable.

Remarquons l'effet de la couche PVD (CrVN) qui a généré une protection de l'outil en WC-Co dans le milieu de NaCl à 5% qui a dépassé la performance de l'acier inoxydable SMSS dans ce même milieu. La boruration de l'outil en WC-Co qui a encore augmenté ses performances anticorrosives par rapport au SMSS boruré prouve que la meilleure réponse à l'effet de boruration sur l'amélioration de la résistance à la corrosion était celle de WC-Co.

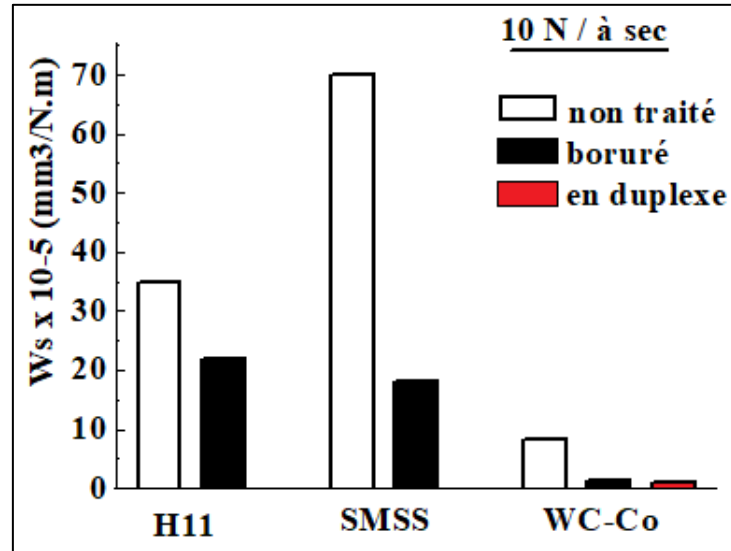


**Figure IV.1:** Effet de la boruration sur l'amélioration de la vitesse de corrosion dans la solution à 5% NaCl par comparaison des matériaux étudiés.



**Figure IV.2 :** Comparaison de la variation de dureté des matériaux étudiés (Superposition des profils de dureté à partir de la surface en direction de la matrice).

- D'après cette figure (Fig. IV.2), l'acier H11 montre un décroissement progressif et doux de la microdureté pour se stabiliser à la valeur correspondant à celle de la matrice.
- L'acier inoxydable SMSS quant à lui, montre une allure de décroissance plus rapide à partir de la surface pour atteindre la valeur de dureté de la matrice en passant par la zone de diffusion.
- La variation de la dureté de (WC-Co) traité par boruration et en duplex montre une similitude, ce qui suggère que leurs propriétés mécaniques sont très proches, et que le dépôt PVD n'était pas efficace en matière d'amélioration des performances tribologiques. Cependant, l'allure de ce profil exhibe une décroissance plus ou moins douce avec une différence de dureté entre la surface et la matrice qui, comparée aux deux autres aciers s'avère non importante.



**Figure IV.3 :** Comparaison de la variation du taux d'usure spécifique ( $W_s$ ) des matériaux étudiés (par frottement à sec sous 10N).

- La boruration s'impose comme un traitement dominant dans l'amélioration de la résistance à l'usure de tous les matériaux étudiés (**Fig. IV.3**).
- Contrairement à l'efficacité du traitement duplexe pour le renforcement des performances anticorrosives (**Fig. IV.1**) du cermet WC-Co, ce traitement n'a pas amélioré sa résistance à l'usure par rapport à la boruration seule (performance tribologique très proche) (**Fig. IV.3**).

## PERSPECTIVES

Un équilibre harmonieux est atteint entre les impératifs de défense contre la corrosion et la préservation de l'environnement. Cette transition représente une convergence entre le pragmatisme et la conscience écologique. À considérer l'intégration de solutions inspirées de la nature. Ici, des substances respectueuses de l'environnement, tels que la bentonite et le talc, émergent comme des exemples parfaits d'efficacité mêlée à une responsabilité écologique. Ces substances s'éloignent des éléments nocifs pour l'environnement, optant plutôt pour une harmonie où la lubrification des systèmes tribologiques et l'inhibition de la corrosion s'accorde avec une conscience écologique. C'est un récit où la vitalité de la protection résonne en harmonie avec un esprit de durabilité [152]. Dans ce contexte, Nous prospectons d'étudier la suspension de bentonite et de talc en tant qu'inhibiteur potentiel de corrosion respectueux de l'environnement par son aspect biodégradable et que la bentonite entre dans la composition de la nutrition des bovins et même dans les produits médicamenteux puisqu'elle contient la smectite qui est prescrite dans le cas de problèmes digestifs chez l'homme. Aussi, les deux substances sont largement utilisées en cosmétique. À cet effet :

- ✓ Une approche durable pour le contrôle de la corrosion des différents matériaux étudiés à l'aide de la bentonite et du talc : Une étude électrochimique pour vérifier l'effet inhibiteur envers les matériaux de cette étude dans les milieux contenant les ions chlorures.
- ✓ Comparer cet effet inhibiteur à l'effet de la boruration seule pour juger si cet inhibiteur beaucoup moins couteux serait plutôt efficace pour ces matériaux à l'état brut sans avoir recours au traitement de surface de boruration.
- ✓ L'effet combiné de l'inhibiteur et de la boruration pourra aussi être testé.
- ✓ Comme le traitement de trempe-revenu augmentait l'adhérence pratique du système couche/substrat, en raison de la dissolution de la phase externe FeB sur la couche de borures, ce traitement fera objet d'investigation pour l'acier H11 dont l'analyse structurale et par DRX a montré la prédominance de cette phase (FeB) dans la couche de boruration. Les tests d'adhérence Daimler –Benz Rockwell-C seront proposés pour comparer le spécimen seulement boruré et celui ayant subi le traitement de trempe-revenu (Les paramètres de ce traitement seront déterminés ultérieurement).
- ✓ Les tests tribologiques en mode lubrifié pour le cermet (WC-Co) sera proposé pour comparer les résultats du matériau brut avec celui revêtu de la couche d'autolubrification.
  - ✓ Le scratch test sera étendu aux couches développées sur les différents matériaux afin d'évaluer leurs adhérences.

## LISTE DES PUBLICATIONS

❖ ***Article personnel:***

**Microstructure and tribological properties of CrVN thin film coated WC-Co tool after boring process**

August 2024 [International Journal of Applied Ceramic Technology](#) 22(1):n/a-n/a  
DOI: [10.1111/ijac.14896](#)

❖ ***Article (contribution en qualité de co-auteur):***

**Analysis of the Anticorrosion Performance and Antibacterial Efficacy of Ti-Based Ceramic Coatings for Biomedical Applications**

September 2023, [Journal of Materials Engineering and Performance](#) 33(2)  
DOI: [10.1007/s11665-023-08705-8](#)

❖ ***Participation en qualité de reviewer de l'article:***

**Research on the microstructure and properties of TiCrN hard films with different Ti/Cr atomic ratios.**

October 2025 [Journal of Materials Science](#) 60(44):22087-22101  
DOI: [10.1007/s10853-025-11718-4](#)

❖ ***Communications nationales : 5***

❖ ***Communications internationales : 12***

**RÉFÉRENCES  
BIBLIOGRAPHIQUES**

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [10] S. B. Lyon, “Corrosion of Carbon and Low Alloy Steels,” in *Shreir’s Corrosion*, Elsevier, 2010, pp. 1693–1736. doi: 10.1016/B978-044452787-5.00190-6.
- [11] H. Mohrbacher, “Optimization of High Performance Special Steels,” in *HSLA Steels 2015, Microalloying 2015 & Offshore Engineering Steels 2015*, Cham: Springer International Publishing, 2016, pp. 557–563. doi: 10.1007/978-3-319-48767-0\_67.
- [12] A. Rizzo *et al.*, “The Critical Raw Materials in Cutting Tools for Machining Applications: A Review,” *Materials*, vol. 13, no. 6, p. 1377, Mar. 2020, doi: 10.3390/ma13061377.
- [13] R. Komanduri, “Cutting-tool Materials,” in *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, Elsevier, 2001, pp. 1–13. doi: 10.1016/B0-08-043152-6/00353-3.
- [14] Højerslev, C., *Tool steels*. Risø National Laboratory. Denmark, 2001.
- [15] H. M. Cobb, *The history of stainless steel*. Materials Park, Ohio: ASM International, 2010.
- [16] Y. Zhou *et al.*, “The tribo-corrosion performance of laser powder bed fusion WC/W2C reinforced stainless steel in different pH value solution,” *Tribol. Int.*, p. 110596, Feb. 2025, doi: 10.1016/j.triboint.2025.110596.
- [17] F. Borgioli, “The Corrosion Behavior in Different Environments of Austenitic Stainless Steels Subjected to Thermochemical Surface Treatments at Low Temperatures: An Overview,” *Metals*, vol. 13, no. 4, p. 776, Apr. 2023, doi: 10.3390/met13040776.
- [18] “Texte intégral.” Accessed: Jan. 28, 2024. [Online]. Available: <https://www.mdpi.com/2075-4701/13/4/776/pdf?version=1681554156>
- [19] C.-O. A. Olsson and D. Landolt, “Passive films on stainless steels—chemistry, structure and growth,” *Electrochimica Acta*, vol. 48, no. 9, pp. 1093–1104, Apr. 2003, doi: 10.1016/S0013-4686(02)00841-1.
- [20] L. B. Ramos, L. Simoni, R. G. Mielczarski, M. R. O. Vega, R. M. Schroeder, and C. de F. Malfatti, “Tribocorrosion and Electrochemical Behavior of DIN 1.4110 Martensitic Stainless Steels After Cryogenic Heat Treatment,” *Mater. Res.*, vol. 20, no. 2, pp. 460–468, Feb. 2017, doi: 10.1590/1980-5373-mr-2016-0341.
- [21] S. Singh and T. Nanda, “Effect of Alloying and Heat Treatment on the Properties of Super Martensitic Stainless Steels,” *International Journal of Mechanical Science and Civil Engineering IJM SCE Special issue on “Emerging Trends in Engineering & Management” ICETE 2013 (14) (PDF) Effect of Alloying and Heat Treatment on the Properties of Super Martensitic Stainless Steels*. Available from: [https://www.researchgate.net/publication/319353533\\_Effect\\_of\\_Alloying\\_and\\_Heat\\_Treatment\\_on\\_the\\_Properties\\_of\\_Super\\_Martensitic\\_Stainless\\_Steels#fullTextFileContent](https://www.researchgate.net/publication/319353533_Effect_of_Alloying_and_Heat_Treatment_on_the_Properties_of_Super_Martensitic_Stainless_Steels#fullTextFileContent) [accessed Aug 26 2023]., vol. 1, no. 1, pp. 6–9, 2013.
- [22] X. P. Ma, L. J. Wang, C. M. Liu, and S. V. Subramanian, “Role of Nb in low interstitial 13Cr super martensitic stainless steel,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 528, no. 22–23, pp. 6812–6818, Aug. 2011, doi: 10.1016/j.msea.2011.05.065.
- [23] G. De Portu and S. Guicciardi, “Wear of Hard Ceramics,” in *Comprehensive Hard Materials*, Elsevier, 2014, pp. 385–412. doi: 10.1016/B978-0-08-096527-7.00033-7.
- [24] M. H. Buszko and A. K. Krella, “An Influence of Factors of Flow Condition, Particle and Material Properties on Slurry Erosion Resistance,” *Adv. Mater. Sci.*, vol. 19, no. 2, pp. 28–53, Jun. 2019, doi: 10.2478/adms-2019-0010.
- [25] C.-S. Kim, K. Cho, M. H. Manjili, and M. Nezafati, “Mechanical performance of particulate-reinforced Al metal-matrix composites (MMCs) and Al metal-matrix nano-

- composites (MMNCs),” *J. Mater. Sci.*, vol. 52, no. 23, pp. 13319–13349, Dec. 2017, doi: 10.1007/s10853-017-1378-x.
- [26] Z. Zhu *et al.*, “Tribological properties of HVOF sprayed WC-10Ni coating in corrosive environments,” *Wear*, p. 206273, Jul. 2025, doi: 10.1016/j.wear.2025.206273.
- [27] F. E. Castillejo, D. M. Marulanda, J. J. Olaya, and J. E. Alfonso, “Wear and corrosion resistance of niobium–chromium carbide coatings on AISI D2 produced through TRD,” *Surf. Coat. Technol.*, vol. 254, pp. 104–111, Sep. 2014, doi: 10.1016/j.surfcoat.2014.05.069.
- [28] East Ukraine National University *et al.*, “The selection and development of tribological coating,” *Probl. Tribol.*, vol. 102, no. 4, pp. 68–74, Dec. 2021, doi: 10.31891/2079-1372-2021-102-4-68-74.
- [29] S. K. Alias *et al.*, “Mechanical Properties of Paste Carburized ASTM A516 Steel,” *Procedia Eng.*, vol. 68, pp. 525–530, 2013, doi: 10.1016/j.proeng.2013.12.216.
- [30] H. A. Ching, D. Choudhury, M. J. Nine, and N. A. Abu Osman, “Effects of surface coating on reducing friction and wear of orthopaedic implants,” *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 15, no. 1, p. 014402, Feb. 2014, doi: 10.1088/1468-6996/15/1/014402.
- [31] A. P. Krelling, E. A. S. Almeida, C. E. Da Costa, and J. C. G. Milan, “Microstructural and tribological characterization of niobium boride coating produced on AISI 1020 steel via multicomponent boriding,” *Mater. Res. Express*, vol. 7, no. 2, p. 026413, Feb. 2020, doi: 10.1088/2053-1591/ab7266.
- [32] “Heffer *et al.* - 2019 - Comparison of abrasion resistance of boron- and vanadium-based coatings-annotated.pdf.”
- [33] R. Boubaaya, Y. Benarioua, O. Allaoui, and M. Djendel, “Production of Chromium Boride Layers on Carbon Steel with Conversion Treatment: Chromium Deposition + Diffusion Annealing,” *Acta Phys. Pol. A*, vol. 132, no. 3, pp. 541–543, Sep. 2017, doi: 10.12693/APhysPolA.132.541.
- [34] M. Olivares-Luna, I. Mejía-Caballero, U. Figueroa-López, I. A. Carmona-Cervantes, L. E. Castillo-Vela, and I. Campos-Silva, “The Study of Practical Adhesion of a Layer/Substrate System on an AISI 8620 Steel Exposed to Boriding and Borocarburing,” *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, vol. 60, no. 4, pp. 758–763, Aug. 2024, doi: 10.1134/s2070205124702010.
- [35] J. Liang *et al.*, “Comparative Study of Mechanical Performance of AlCrSiN Coating Deposited on WC-Co and cBN Hard Substrates,” *Ceramics*, vol. 6, no. 2, pp. 1238–1250, Jun. 2023, doi: 10.3390/ceramics6020075.
- [36] W. Fichtl, “Boronizing and its practical applications,” *Mater. Des.*, vol. 2, no. 6, pp. 276–286, Dec. 1981, doi: 10.1016/0261-3069(81)90034-0.
- [37] M. Kulka, *Current Trends in Boriding: Techniques*. in Engineering Materials. Cham: Springer International Publishing, 2019. doi: 10.1007/978-3-030-06782-3.
- [38] I. E. Campos-Silva and G. A. Rodríguez-Castro, “Boriding to improve the mechanical properties and corrosion resistance of steels,” in *Thermochemical Surface Engineering of Steels*, Elsevier, 2015, pp. 651–702. doi: 10.1533/9780857096524.5.651.
- [39] I. E. Campos-Silva and G. A. Rodríguez-Castro, “Boriding to improve the mechanical properties and corrosion resistance of steels,” in *Thermochemical Surface Engineering of Steels*, Elsevier, 2015, pp. 651–702. doi: 10.1533/9780857096524.5.651.
- [40] R. Colás and G. E. Totten, Eds., *Encyclopedia of Iron, Steel, and Their Alloys*. CRC Press, 2016. doi: 10.1081/E-EISA.
- [41] O. Ozdemir, M. A. Omar, M. Usta, S. Zeytin, C. Bindal, and A. H. Ucisik, “An investigation on boriding kinetics of AISI 316 stainless steel,” *Vacuum*, vol. 83, no. 1, pp. 175–179, Sep. 2008, doi: 10.1016/j.vacuum.2008.03.026.

- [42] M. Ortiz-Domínguez, Á. J. Morales-Robles, O. A. Gómez-Vargas, and G. Moreno-González, “Surface Growth of Boronize Coatings Studied with Mathematical Models of Diffusion,” *Metals*, vol. 14, no. 6, p. 670, Jun. 2024, doi: 10.3390/met14060670.
- [43] M. Drzejewicz *et al.*, “The Diffusion Coatings for Industrial Tool Application,” *Manuf. Technol.*, vol. 22, no. 5, pp. 530–541, Dec. 2022, doi: 10.21062/mft.2022.066.
- [44] P. D’Ans and M. Degrez, “Sliding Wear Behavior of Friction Couples Primarily Selected for Corrosion Resistance: Iron Boride/Iron Boride and Iron Boride/Yttria-Stabilized Zirconia,” *Metals*, vol. 8, no. 12, p. 1071, Dec. 2018, doi: 10.3390/met8121071.
- [45] A. Motallebzadeh, E. Dilektasli, M. Baydogan, E. Atar, and H. Cimenoglu, “Evaluation of the effect of boride layer structure on the high temperature wear behavior of borided steels,” *Wear*, vol. 328–329, pp. 110–114, Apr. 2015, doi: 10.1016/j.wear.2015.01.029.
- [46] I. Campos, M. Palomar, A. Amador, R. Ganem, and J. Martinez, “Evaluation of the corrosion resistance of iron boride coatings obtained by paste boriding process,” *Surf. Coat. Technol.*, vol. 201, no. 6, pp. 2438–2442, Dec. 2006, doi: 10.1016/j.surfcoat.2006.04.017.
- [47] G. Zepon, C. S. Kiminami, W. J. Botta Filho, and C. Bolfarini, “Microstructure and wear resistance of spray-formed supermartensitic stainless steel,” *Mater. Res.*, vol. 16, no. 3, pp. 642–646, Feb. 2013, doi: 10.1590/S1516-14392013005000026.
- [48] Y. Anzawa, S. Koyama, and I. Shohji, “The effect of boriding on wear resistance of cold work tool steel,” *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 843, p. 012064, May 2017, doi: 10.1088/1742-6596/843/1/012064.
- [49] A. Günen *et al.*, “Effect of the boriding environment on the wear response of laser-clad AlCoCrFeNi high entropy alloy coatings,” *Surf. Coat. Technol.*, vol. 447, p. 128830, Oct. 2022, doi: 10.1016/j.surfcoat.2022.128830.
- [50] S. Taktak, “Some mechanical properties of borided AISI H13 and 304 steels,” *Mater. Des.*, vol. 28, no. 6, pp. 1836–1843, Jan. 2007, doi: 10.1016/j.matdes.2006.04.017.
- [51] M. Chandran and A. Hoffman, “Diamond film deposition on WC–Co and steel substrates with a CrN interlayer for tribological applications,” *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 49, no. 21, p. 213002, Jun. 2016, doi: 10.1088/0022-3727/49/21/213002.
- [52] V. I. Dybkov, V. R. Sidorko, L. V. Goncharuk, V. G. Khoruzha, and A. V. Samelyuk, “Microstructure, Growth Kinetics, and Abrasive Wear Resistance of Boride Layers on Fe–30% Cr Alloy,” *Powder Metall. Met. Ceram.*, vol. 51, no. 9–10, pp. 518–530, Jan. 2013, doi: 10.1007/s11106-013-9463-4.
- [53] A. Gueddouh, B. Bentría, Y. Bourourou, and S. Maabed, “Anisotropic elastic properties of Fe<sub>x</sub>B (x = 1, 2, 3) under pressure. First-principles study,” *Mater. Sci.-Pol.*, vol. 34, no. 3, pp. 503–516, Sep. 2016, doi: 10.1515/msp-2016-0078.
- [54] T. Balusamy, T. S. N. Sankara Narayanan, K. Ravichandran, I. Song Park, and M. H. Lee, “Pack boronizing of AISI H11 tool steel: Role of surface mechanical attrition treatment,” *Vacuum*, vol. 97, pp. 36–43, Nov. 2013, doi: 10.1016/j.vacuum.2013.04.006.
- [55] N. Suwattananont, “Surface treatment with boron for corrosion protection,” in *Proceedings of 2005 Tri-Service Corrosion Conference*, 2005.
- [56] A. Kaouka and O. Alaoui, “Characterization and corrosion resistance of boride layers on carbon steel,” *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 477, p. 012029, Feb. 2019, doi: 10.1088/1757-899X/477/1/012029.
- [57] Y. Ergun, I. Gunes, M. Erdogan, and N. Cankaya, “Effect of Boriding Treatment on the Corrosion Behavior of Steels,” *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 17, no. 12, pp. 8946–8951, Dec. 2017, doi: 10.1166/jnn.2017.14251.
- [58] M. Kul, I. Danacı, Ş. Gezer, and B. Karaca, “Effect of boronizing composition on hardness of boronized AISI 1045 steel,” *Mater. Lett.*, vol. 279, p. 128510, Nov. 2020, doi: 10.1016/j.matlet.2020.128510.

- [59] A. Günen *et al.*, “Properties and Corrosion Resistance of AISI H13 Hot-Work Tool Steel with Borided B4C Powders,” *Met. Mater. Int.*, vol. 26, no. 9, pp. 1329–1340, Sep. 2020, doi: 10.1007/s12540-019-00421-0.
- [60] P. Jurči and M. Hudáková, “Diffusion Boronizing of H11 Hot Work Tool Steel,” *J. Mater. Eng. Perform.*, vol. 20, no. 7, pp. 1180–1187, Oct. 2011, doi: 10.1007/s11665-010-9750-x.
- [61] A. Günen, “Properties and Corrosion Resistance of Borided Aisi H11 Tool Steel,” *J. Eng. Mater. Technol.*, vol. 142, no. 1, p. 011010, Jan. 2020, doi: 10.1115/1.4044667.
- [62] M. Erdogan and I. Gunes, “Corrosion Behavior and Microstructure of Borided Tool Steel,” *Matér. Rio Jan.*, vol. 20, no. 2, pp. 523–529, Jun. 2015, doi: 10.1590/S1517-707620150002.0052.
- [63] I. Gunes, M. Erdogan, and A. G. Çelik, “Corrosion behavior and characterization of plasma nitrided and borided AISI M2 steel,” *Mater. Res.*, vol. 17, no. 3, pp. 612–618, May 2014, doi: 10.1590/S1516-14392014005000061.
- [64] X. Zong, R. Xia, Y. Zhang, Y. Zhang, and Q. Zhu, “Boriding kinetics and mechanical properties of X65Cr14 martensitic stainless steel by pack method,” *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 2368, no. 1, p. 012008, Nov. 2022, doi: 10.1088/1742-6596/2368/1/012008.
- [65] S. C. Atul, R. Adalarasan, and M. Santhanakumar, “Study on Slurry Paste Boronizing of 410 Martensitic Stainless Steel Using Taguchi Based Desirability Analysis (TDA).,” *Int. J. Manuf. Mater. Mech. Eng.*, vol. 5, no. 3, pp. 64–77, Jul. 2015, doi: 10.4018/IJMMME.2015070104.
- [66] K. Lalaoui *et al.*, “Microstructure and tribological properties of CrVN thin film coated WC-Co tool after boriding process,” *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, vol. 22, no. 1, p. e14896, Jan. 2025, doi: 10.1111/ijac.14896.
- [67] R. A. Campos, A. Contin, V. J. Trava-Airoldi, D. M. Barquete, J. R. Moro, and E. J. Corat, “Influence of Boriding Process in Adhesion of CVD Diamond Films on Tungsten Carbide Substrates,” *Mater. Res.*, vol. 18, no. 5, pp. 925–930, Oct. 2015, doi: 10.1590/1516-1439.331014.
- [68] J. M. Johnston and S. A. Catledge, “Metal-boride phase formation on tungsten carbide (WC-Co) during microwave plasma chemical vapor deposition,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 364, pp. 315–321, Feb. 2016, doi: 10.1016/j.apsusc.2015.12.156.
- [69] A. Márquez-Herrera, G. Bermúdez-Rodríguez, E. N. Hernández-Rodríguez, M. Melendez-Lira, and M. Zapata-Torres, “Boride coating on the surface of WC–Co-based cemented carbide,” *Int. J. Mater. Res.*, vol. 107, no. 7, pp. 676–679, Jul. 2016, doi: 10.3139/146.111387.
- [70] H. Wang, Y. Zhao, X. Yuan, K. Chen, and R. Xu, “Effects of Boronizing Treatment on Corrosion Resistance of 65Mn Steel in two Acid Mediums,” *Phys. Procedia*, vol. 50, pp. 124–130, 2013, doi: 10.1016/j.phpro.2013.11.021.
- [71] N. Cinca *et al.*, “Electrochemical Corrosion Characterization of Submicron WC-12Co Coatings Produced by CGS and HVAF Compared with Sintered Bulks,” *Coatings*, vol. 12, no. 5, p. 620, May 2022, doi: 10.3390/coatings12050620.
- [72] G. Telasang, J. Dutta Majumdar, G. Padmanabham, and I. Manna, “Wear and corrosion behavior of laser surface engineered AISI H13 hot working tool steel,” *Surf. Coat. Technol.*, vol. 261, pp. 69–78, Jan. 2015, doi: 10.1016/j.surfcoat.2014.11.058.
- [73] “<https://www.presco.fr/informations-technique/les-differents-aciers-inoxydables/>.”
- [74] MADDOURI, K. (2011). *Effets des traitements thermiques sur la microstructure et le comportement à la corrosion d'un acier inoxydable de type 309*. Mémoire de Magister, Département de Métallurgie et Génie des Matériaux, Université Badji Mokhtar - Annaba, Algérie.

- [75] Z. Zhang, D. Delagnes, and G. Bernhart, “Microstructure evolution of hot-work tool steels during tempering and definition of a kinetic law based on hardness measurements,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 380, no. 1–2, pp. 222–230, Aug. 2004, doi: 10.1016/j.msea.2004.03.067.
- [76] Q. Y. Zhang, S. Q. Wang, X. X. Li, Y. Zhou, K. M. Chen, and X. H. Cui, “Relations of Counterface Hardness with Wear Behavior and Tribo-Oxide Layer of AISI H13 Steel,” *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 47, no. 12, pp. 5960–5973, Dec. 2016, doi: 10.1007/s11661-016-3689-y.
- [77] Z. Yan-Wei, Z. Quan, B. Lygdenov, A. M. Guriev, and M. Shun-Qi, “Research on the technology of paste boronizing for H13 die steel,” *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 684, no. 1, p. 012007, Nov. 2019, doi: 10.1088/1757-899X/684/1/012007.
- [78] A. Calik, O. Sahin, and N. Ucar, “Mechanical Properties of Boronized AISI 316, AISI 1040, AISI 1045 and AISI 4140 Steels,” *Acta Phys. Pol. A*, vol. 115, no. 3, pp. 694–698, Mar. 2009, doi: 10.12693/APhysPolA.115.694.
- [79] BUENO, M. J., BORGES, D., MANSUR, F. A., & SCHVARTZMAN, M. (2016). Analysis of Pitting Corrosion in Super Martensitic Stainless Steel with Different Surface Roughness in Seawater. In Proceedings of the 22<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBECiMat), p. 6640-6651. Natal, RN, Brazil
- [80] A. G. Van Der Geest, M. M. Islam, T. Couvant, and B. Diawara, “Energy ordering of grain boundaries in Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: insights from theory,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 25, no. 48, p. 485005, Dec. 2013, doi: 10.1088/0953-8984/25/48/485005.
- [81] Sabrina Marcelin a,1, Nadine Pébère a,\*,2, Sophie Régnier b, “Electrochemical characterisation of a martensitic stainless steel in a neutral chloride solution,” *Lectrochimica Acta 87 2013 32–40*.
- [82] W. Tillmann, C. Schaak, D. Biermann, R. Aßmuth, and S. Goeke, “Robot based deposition of WC-Co HVOF coatings on HSS cutting tools as a substitution for solid cemented carbide cutting tools,” *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 181, p. 012011, Mar. 2017, doi: 10.1088/1757-899X/181/1/012011.
- [83] M. Vreeswijk, A. Kot, F. Giuliani, and S. Humphry-Baker, “Abnormal WC crystal growth from liquid Co flux occurs via eta phase decomposition,” *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 99, p. 105589, Sep. 2021, doi: 10.1016/j.ijrmhm.2021.105589.
- [84] S. Nahak, S. Dewangan, and S. Chattopadhyaya, “Discussion on Wear Phenomenain Cemented Carbide,” *Procedia Earth Planet. Sci.*, vol. 11, pp. 284–293, 2015, doi: 10.1016/j.proeps.2015.06.063.
- [85] M. Yahiaoui, J.-Y. Paris, J. Denape, and A. Dourfaye, “Wear mechanisms of WC–Co drill bit inserts against alumina counterface under dry friction: Part 1 — WC–Co inserts with homogenous binder phase content,” *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 48, pp. 245–256, Jan. 2015, doi: 10.1016/j.ijrmhm.2014.09.018.
- [86] K. Feng, X. Yan, Y. Liu, Y. Du, and K. Chang, “The self-lubrication of WCoB synthesized by in-situ reaction enhancing the wear resistance of the WC-Co system,” *Ceram. Int.*, vol. 50, no. 19, pp. 35474–35483, Oct. 2024, doi: 10.1016/j.ceramint.2024.06.359.
- [87] S. Hochstrasser(-Kurz), Y. Mueller, C. Latkoczy, S. Virtanen, and P. Schmutz, “Analytical characterization of the corrosion mechanisms of WC–Co by electrochemical methods and inductively coupled plasma mass spectroscopy,” *Corros. Sci.*, vol. 49, no. 4, pp. 2002–2020, Apr. 2007, doi: 10.1016/j.corsci.2006.08.022.
- [88] A. Ismail, “Corrosion Behavior of WC-Co in High Sulphate Content,” *Adv. Mater. Res.*, vol. 911, pp. 82–86, Mar. 2014, doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.911.82.
- [89] G. Ghosh, A. Sidpara, and P. P. Bandyopadhyay, “Understanding the role of surface roughness on the tribological performance and corrosion resistance of WC-Co coating,”

- Surf. Coat. Technol.*, vol. 378, p. 125080, Nov. 2019, doi: 10.1016/j.surfcoat.2019.125080.
- [90] Q. Zhang *et al.*, “Comparative study of anti-corrosion properties in different CrN/WC-Co duplex coatings processed by PVD/HVOF,” *Surf. Coat. Technol.*, vol. 483, p. 130799, May 2024, doi: 10.1016/j.surfcoat.2024.130799.
- [91] E. Sigolo, J. Soyama, G. Zepon, C. S. Kiminami, W. J. Botta, and C. Bolfarini, “Wear resistant coatings of boron-modified stainless steels deposited by Plasma Transferred Arc,” *Surf. Coat. Technol.*, vol. 302, pp. 255–264, Sep. 2016, doi: 10.1016/j.surfcoat.2016.06.023.
- [92] E. Simooğlu Sari, M. Zeren, and F. G. Koç, “The effect of different powder mixtures used in the boriding process on the surface properties of AISI 304 stainless steel material,” *Mater. Res. Express*, vol. 11, no. 6, p. 066511, Jun. 2024, doi: 10.1088/2053-1591/ad526a.
- [93] I. Gunes and S. Kanat, “INVESTIGATION OF WEAR BEHAVIOR OF BORIDED AISI D6 STEEL,” *Mater. Tehnol.*, vol. 50, no. 4, pp. 505–510, Aug. 2016, doi: 10.17222/mit.2014.279.
- [94] M. Belaid, M. L. Fares, O. Assalla, and F. Boukari, “Surface characterization of a modified cold work tool steel treated by powder-pack boronizing,” *Mater. Werkst.*, vol. 53, no. 1, pp. 15–38, Jan. 2022, doi: 10.1002/mawe.202100117.
- [95] A. S. Kuprin *et al.*, “Structural, mechanical and tribological properties of Cr-V-N coatings deposited by cathodic arc evaporation,” *Tribol. Int.*, vol. 165, p. 107246, Jan. 2022, doi: 10.1016/j.triboint.2021.107246.
- [96] K. Bouzid, N. E. Beliardouh, and C. Nouveau, “Wear and Corrosion Resistance of CrN-based Coatings Deposited by R.F Magnetron Sputtering,” vol. 37, no. 1, 2015.
- [97] N. Jeyaprakash and C.-H. Yang, “Friction, Lubrication, and Wear,” in *Tribology in Materials and Manufacturing - Wear, Friction and Lubrication*, A. Patnaik, T. Singh, and V. Kukshal, Eds., IntechOpen, 2021. doi: 10.5772/intechopen.93796.
- [98] “4. La dégradation des matériaux et les modes de corrosion,” in *La corrosion dans l’industrie chimique*, EDP Sciences, 2021, pp. 45–150. doi: 10.1051/978-2-7598-2584-4.c006.
- [99] Uhlig, Winston, R. E. V. I. E. (2000). *Uhlig’s corrosion handbook*. 2000 ..
- [100] “2. Approche économique de la corrosion,” in *La corrosion dans l’industrie chimique*, EDP Sciences, 2021, pp. 19–28. doi: 10.1051/978-2-7598-2584-4.c004.
- [101] J. Bao, Y. Yu, B. Liu, C. Jia, and C. Wu, “In Situ Ternary Boride: Effects on Densification Process and Mechanical Properties of WC-Co Composite Coating,” *Materials*, vol. 13, no. 8, p. 1995, Apr. 2020, doi: 10.3390/ma13081995.
- [102] G. Fargas *et al.*, “Influence of the microstructure on corrosion induced damage of WC-Co cemented carbides,” *Powder Metall.*, vol. 63, no. 3, pp. 174–179, May 2020, doi: 10.1080/00325899.2020.1768354.
- [103] M. G. Fontana, *Corrosion engineering*, 3. ed. in McGraw Hill series in materials science and engineering. New York: McGraw Hill, 1986.
- [104] N. A. Arutyunyan, I. G. Rodionova, A. V. Amezhnov, Yu. S. Gladchenkova, A. S. Mel’nichenko, and A. A. Papshev, “Studying the Factors Affecting the Corrosion Resistance of Cold-Rolled Products of HSLA Steels of 340–420 Strength Classes,” *Metallurgist*, vol. 66, no. 7–8, pp. 881–894, Nov. 2022, doi: 10.1007/s11015-022-01401-3.
- [105] G. Su and X. Gao, “Comparison of Medium Manganese Steel and Q345 Steel on Corrosion Behavior in a 3.5 wt % NaCl Solution,” *Materials*, vol. 10, no. 8, p. 938, Aug. 2017, doi: 10.3390/ma10080938.

- [106] C. Han, Q. Yu, S. Wang, M. Qiao, and Q. Wang, “Insight into the Influence of Cu on the Corrosion Mechanism of 1%Ni Weathering Steel in a Simulated Containing NaCl Atmospheric Environment,” *Metals*, vol. 14, no. 12, p. 1401, Dec. 2024, doi: 10.3390/met14121401.
- [107] A. Günen *et al.*, “A Comparative Study on the Effects of Different Thermochemical Coating Techniques on Corrosion Resistance of STKM-13A Steel,” *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 49, no. 11, pp. 5833–5847, Nov. 2018, doi: 10.1007/s11661-018-4862-2.
- [108] J. F. Kayode, S. L. Lawal, and S. A. Afolalu, “An Overview of Tribology and its Industrial Applications,” in *2023 International Conference on Science, Engineering and Business for Sustainable Development Goals (SEB-SDG)*, Omu-Aran, Nigeria: IEEE, Apr. 2023, pp. 1–15. doi: 10.1109/SEB-SDG57117.2023.10124632.
- [109] J. F. Archard, “Contact and Rubbing of Flat Surfaces,” *J. Appl. Phys.*, vol. 24, no. 8, pp. 981–988, Aug. 1953, doi: 10.1063/1.1721448.
- [110] “Elastic deformation and the laws of friction,” *Proc. R. Soc. Lond. Ser. Math. Phys. Sci.*, vol. 243, no. 1233, pp. 190–205, Dec. 1957, doi: 10.1098/rspa.1957.0214.
- [111] Reye, T., *Die geometrie der lage. A. Kröner.*, A. Kröner.1909 ..
- [112] R. Aghababaei, D. H. Warner, and J.-F. Molinari, “On the debris-level origins of adhesive wear,” *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 114, no. 30, pp. 7935–7940, Jul. 2017, doi: 10.1073/pnas.1700904114.
- [113] O. Barrau, C. Boher, R. Gras, and F. Rezai-Aria, “Analysis of the friction and wear behaviour of hot work tool steel for forging,” *Wear*, vol. 255, no. 7–12, pp. 1444–1454, Aug. 2003, doi: 10.1016/S0043-1648(03)00280-1.
- [114] P. Lepasant, C. Boher, Y. Berthier, and F. Rézai-Aria, “A phenomenological model of the third body particles circulation in a high temperature contact,” *Wear*, vol. 298–299, pp. 66–79, Feb. 2013, doi: 10.1016/j.wear.2012.08.019.
- [115] M. Kawakami, “Cemented carbide tools and moulds for wear-resistant applications in Japan,” *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 118, p. 106477, Jan. 2024, doi: 10.1016/j.ijrmhm.2023.106477.
- [116] G. Ghosh, A. Sidpara, and P. P. Bandyopadhyay, “Understanding the role of surface roughness on the tribological performance and corrosion resistance of WC-Co coating,” *Surf. Coat. Technol.*, vol. 378, p. 125080, Nov. 2019, doi: 10.1016/j.surfcoat.2019.125080.
- [117] N. K. *et al.*, “Microstructure and surface characterization of copper and zinc added heat treated stir cast A356 alloy,” *Cogent Eng.*, vol. 11, no. 1, p. 2371530, Dec. 2024, doi: 10.1080/23311916.2024.2371530.
- [118] Anonyme, “Rapport de laboratoire de L’ENOF de Mostaghanem,” Mostaghanem.
- [119] O. Delai, C. Xia, and L. Shiqiang, “Growth kinetics of the FeB/Fe<sub>2</sub>B boride layer on the surface of 4Cr5MoSiV1 steel: experiments and modelling,” *J. Mater. Res. Technol.*, vol. 11, pp. 1272–1280, Mar. 2021, doi: 10.1016/j.jmrt.2021.01.109.
- [120] B. L. Strahin, D. D. Shreeram, and G. L. Doll, “Properties and Tribological Performance of Vanadium Carbide Coatings on AISI 52100 Steel Deposited by Thermoreactive Diffusion,” *JOM*, vol. 69, no. 7, pp. 1160–1164, Jul. 2017, doi: 10.1007/s11837-017-2370-2.
- [121] G. Bauer *et al.*, “Vanadium and Vanadium Compounds,” in *Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 1st ed., Wiley-VCH, Ed., Wiley, 2000. doi: 10.1002/14356007.a27\_367.
- [122] P. Jur\vcí, M. Hudáková, and M. Kusý, “Nature of phases in boronized H11 hot work tool steel,” *Met. Mater.*, vol. 50, no. 3, pp. 177–184, 2012.

- [123] P. Asthana, H. Liang, M. Usta, and A. H. Ucisik, “Wear and Surface Characterization of Boronized Pure Iron,” *J. Tribol.*, vol. 129, no. 1, pp. 1–10, Jan. 2007, doi: 10.1115/1.2401211.
- [124] Luo, Dabing, “Selection of coatings for tribological applications,” Ecully, Ecole centrale de Lyon, 2009.
- [125] A. Yapici, S. E. Aydin, V. Koc, E. Kanca, and M. Yildiz, “Wear Behavior of Borided AISI D2 Steel under Linear Reciprocating Sliding Conditions,” *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, vol. 55, no. 2, pp. 341–351, Mar. 2019, doi: 10.1134/S207020511902028X.
- [126] P. L. Menezes, Kishore, and S. V. Kailas, “Influence of roughness parameters on coefficient of friction under lubricated conditions,” *Sadhana*, vol. 33, no. 3, pp. 181–190, Jun. 2008, doi: 10.1007/s12046-008-0011-8.
- [127] S. Şahin, “Effects of boronizing process on the surface roughness and dimensions of AISI 1020, AISI 1040 and AISI 2714,” *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 209, no. 4, pp. 1736–1741, Feb. 2009, doi: 10.1016/j.jmatprotec.2008.04.040.
- [128] A. M. Kostin, Admiral Makarov National University of Shipbuilding, V. A. Martynenko, and Admiral Makarov National University of Shipbuilding, “Structure and properties of wear-resistant materials based on Co–Mo–Cr–Si–B alloying system,” *Paton Weld. J.*, vol. 2019, no. 8, pp. 7–11, Aug. 2019, doi: 10.15407/tpwj2019.08.02.
- [129] B. Selçuk, R. Ipek, and M. B. Karamış, “A study on friction and wear behaviour of carburized, carbonitrided and borided AISI 1020 and 5115 steels,” *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 141, no. 2, pp. 189–196, Oct. 2003, doi: 10.1016/S0924-0136(02)01038-5.
- [130] S. Q. Wang, M. X. Wei, and Y. T. Zhao, “Effects of the tribo-oxide and matrix on dry sliding wear characteristics and mechanisms of a cast steel,” *Wear*, vol. 269, no. 5–6, pp. 424–434, Jul. 2010, doi: 10.1016/j.wear.2010.04.028.
- [131] A. Erdogan, “Boriding Temperature Effect on Micro-Abrasion Wear Resistance of Borided Tool Steel,” *J. Tribol.*, vol. 141, no. 12, p. 121702, Dec. 2019, doi: 10.1115/1.4044859.
- [132] L. Zhang, X. Qu, B. Duan, X. He, and M. Qin, “Effect of porosity on wear resistance of SiCp/Cu composites prepared by pressureless infiltration,” *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, vol. 18, no. 5, pp. 1076–1082, Oct. 2008, doi: 10.1016/S1003-6326(08)60184-3.
- [133] R. C. Morón, I. Hernández-Onofre, A. D. Contla-Pacheco, D. Bravo-Bárceñas, and I. Campos-Silva, “Friction and Reciprocating Wear Behavior of Borided AISI H13 Steel Under Dry and Lubricated Conditions,” *J. Mater. Eng. Perform.*, vol. 29, no. 7, pp. 4529–4540, Jul. 2020, doi: 10.1007/s11665-020-04957-w.
- [134] M. K. Ahn, H. S. Kwon, and H. M. Lee, “Quantitative comparison of the influences of tungsten and molybdenum on the passivity of Fe-29Cr ferritic stainless steels,” *Corros. Sci.*, vol. 40, no. 2–3, pp. 307–322, Feb. 1998, doi: 10.1016/S0010-938X(97)00138-8.
- [135] M. Sekar, N. V. Chandra Shekar, S. Appalakondaiah, G. Shwetha, G. Vaitheeswaran, and V. Kanchana, “Structural stability of ultra-incompressible Mo2B: A combined experimental and theoretical study,” *J. Alloys Compd.*, vol. 654, pp. 554–560, Jan. 2016, doi: 10.1016/j.jallcom.2015.09.128.
- [136] G. A. Rodríguez-Castro *et al.*, “Damage Mechanisms in AISI 304 Borided Steel: Scratch and Daimler-Benz Adhesion Tests,” *Mater. Res.*, vol. 18, no. 6, pp. 1346–1353, Nov. 2015, doi: 10.1590/1516-1439.025515.
- [137] O. A. Zambrano, B. Iglesias-Guerrero, S. A. Rodríguez, and J. J. Coronado, “Running-in Period During Sliding Wear of Austenitic Steels,” *Tribol. Lett.*, vol. 72, no. 3, p. 70, Sep. 2024, doi: 10.1007/s11249-024-01867-z.

- [138] S. Yazawa, I. Minami, and B. Prakash, “Reducing Friction and Wear of Tribological Systems through Hybrid Tribofilm Consisting of Coating and Lubricants,” *Lubricants*, vol. 2, no. 2, pp. 90–112, Jun. 2014, doi: 10.3390/lubricants2020090.
- [139] A. A. Zaitsev, D. Sidorenko, and I. Konyashin, “Grain boundaries in WC-Co hardmetals with faceted and rounded WC grains,” *Mater. Lett.*, vol. 306, p. 130941, Jan. 2022, doi: 10.1016/j.matlet.2021.130941.
- [140] H. Wang *et al.*, “Grain size effect on wear resistance of WC-Co cemented carbides under different tribological conditions,” *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 35, no. 11, pp. 2435–2446, Nov. 2019, doi: 10.1016/j.jmst.2019.07.016.
- [141] J. Pirso, S. Letunovič, and M. Viljus, “Friction and wear behaviour of cemented carbides,” *Wear*, vol. 257, no. 3–4, pp. 257–265, Aug. 2004, doi: 10.1016/j.wear.2003.12.014.
- [142] E. Iakovakis, E. Avcu, M. J. Roy, M. Gee, and A. Matthews, “Dry sliding wear behaviour of additive manufactured CrC-rich WC-Co cemented carbides,” *Wear*, vol. 486–487, p. 204127, Dec. 2021, doi: 10.1016/j.wear.2021.204127.
- [143] L. Vilhena, B. Domingues, C. Fernandes, A. Senos, and A. Ramalho, “Mechanical and Tribological Characterization of WC-Co and WC-AISI 304 Composites by a Newly Developed Equipment,” *Materials*, vol. 15, no. 3, p. 1187, Feb. 2022, doi: 10.3390/ma15031187.
- [144] M. Aristizabal, L. C. Ardila, F. Veiga, M. Arizmendi, J. Fernandez, and J. M. Sánchez, “Comparison of the friction and wear behaviour of WC–Ni–Co–Cr and WC–Co hardmetals in contact with steel at high temperatures,” *Wear*, vol. 280–281, pp. 15–21, Mar. 2012, doi: 10.1016/j.wear.2012.01.015.
- [145] K. Bonny, P. De Baets, Y. Perez, J. Vleugels, and B. Lauwers, “Friction and wear characteristics of WC–Co cemented carbides in dry reciprocating sliding contact,” *Wear*, vol. 268, no. 11–12, pp. 1504–1517, May 2010, doi: 10.1016/j.wear.2010.02.029.
- [146] A. Erdogan, B. Kursuncu, A. Günen, M. Kalkandelen, and M. S. Gok, “A new approach to sintering and boriding of steels ‘Boro-sintering’: Formation, microstructure and wear behaviors,” *Surf. Coat. Technol.*, vol. 386, p. 125482, Mar. 2020, doi: 10.1016/j.surfcoat.2020.125482.
- [147] X. Liu *et al.*, “On the enhanced wear resistance of ultra-coarse WC-Co cemented carbides by WCoB addition,” *J. Alloys Compd.*, vol. 894, p. 162449, Feb. 2022, doi: 10.1016/j.jallcom.2021.162449.
- [148] J. Qu and J. J. Truhan, “An efficient method for accurately determining wear volumes of sliders with non-flat wear scars and compound curvatures,” *Wear*, vol. 261, no. 7–8, pp. 848–855, Oct. 2006, doi: 10.1016/j.wear.2006.01.009.
- [149] A. Ruden, E. Restrepo-Parra, A. U. Paladines, and F. Sequeda, “Corrosion resistance of CrN thin films produced by dc magnetron sputtering,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 270, pp. 150–156, Apr. 2013, doi: 10.1016/j.apsusc.2012.12.148.
- [150] F. Martinelli-Orlando, S. Mundra, and U. M. Angst, “Mechanism of cathodic protection of iron and steel in porous media,” 2023, doi: 10.48550/ARXIV.2308.15953.
- [151] N.-T. Chung, M.-S. Hong, and J.-G. Kim, “Optimizing the Required Cathodic Protection Current for Pre-Buried Pipelines Using Electrochemical Acceleration Methods,” *Materials*, vol. 14, no. 3, p. 579, Jan. 2021, doi: 10.3390/ma14030579.
- [152] “Advances in corrosion protection coatings: A comprehensive review,” *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, vol. 12, no. 4, Dec. 2023, doi: 10.17675/2305-6894-2023-12-4-6.