

# GREMAN

matériaux microélectronique  
acoustique nanotechnologies

**Analyse physico-chimique des mécanismes de lubrification électrochimique des aciers inoxydables, développement d'une approche expérimentale et numérique pour l'estimation de la durée de vie**

*Journées des doctorants CETIM, les 17 et 18 janvier 2023*

Présenté par :  
Kaouthar BOUGUERRA

Directrice de thèse :  
Caroline Richard

Encadrants (Cetim Senlis et Nantes) :  
Yan-Ming Chen  
Nadège Ducommun  
Alexandre Romaine  
Pierre-François Cardey

**UMR 7347**



# PLAN DE LA PRÉSENTATION

**1** Introduction

**2** Matériel et méthodes expérimentales

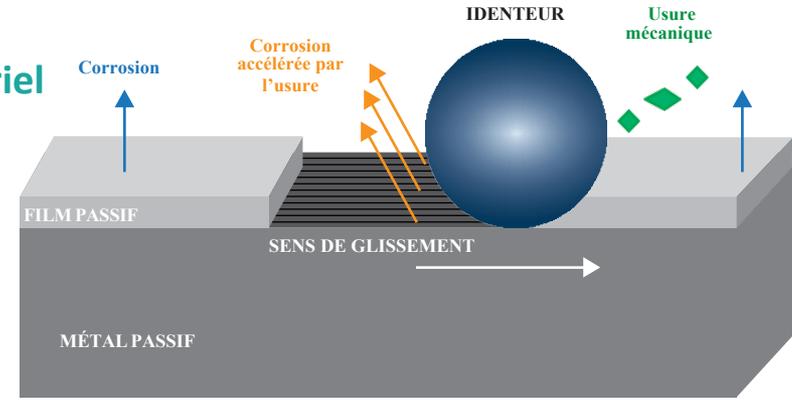
**3** Résultats et discussion

**4** Conclusion et perspectives

---



Contexte industriel



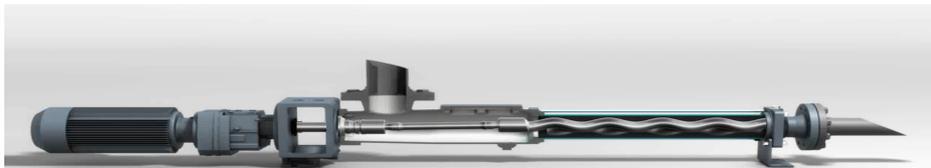
Industrie agroalimentaire  
"Acier inoxydable"

Système mécanique  
pièces en mouvement

Nettoyage

Phénomènes de  
tribocorrosion

Usure des  
équipements



Fe + C + Cr



Cr

Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

## Objectif du projet

- **Trouver des produits nettoyants :**



**Moins nocifs** ( environnement – matériaux (acier inoxydable-superalliage base Nickel ))



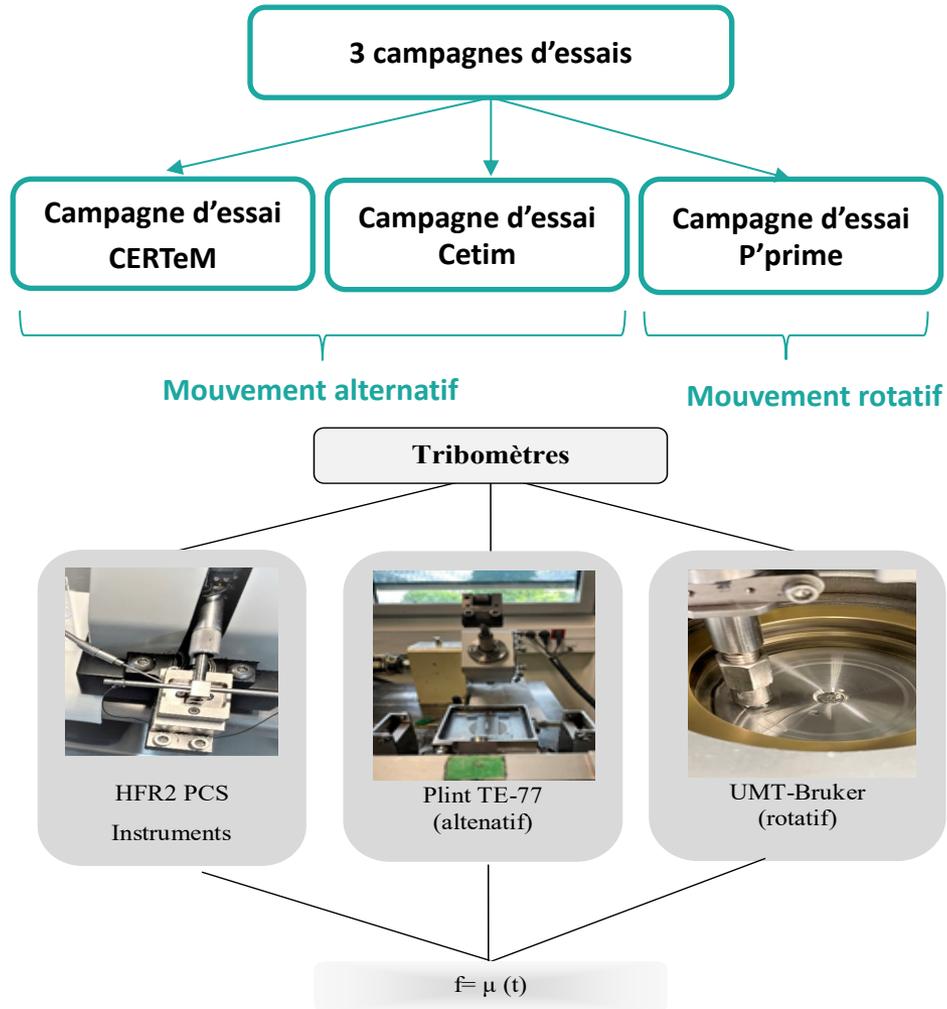
**Sécurisés**

- **Définir des conditions tribologiques et chimiques de génération du phénomène de lubrification électrochimique.**
- **Comprendre les mécanismes tribo-chimiques à l'interface de pièces métalliques en contact dans les pompes volumétriques afin de réduire le frottement et augmenter la durée de vie**
- **Faire une simulation numérique pour estimer l'énergie dissipée et la durée de vie**

## Acier en contact AISI 316L / AISI 316L

## Contact de type bille / plan

Matériaux	Description	Composition chimique (% massique)					
		C	Cr	Ni	Mn	Mo	Si
(AISI 316L)	Acier inoxydable austénitique	0,03	16,5 à 18,5	10,0 à 13	2,0	2,0	1,0

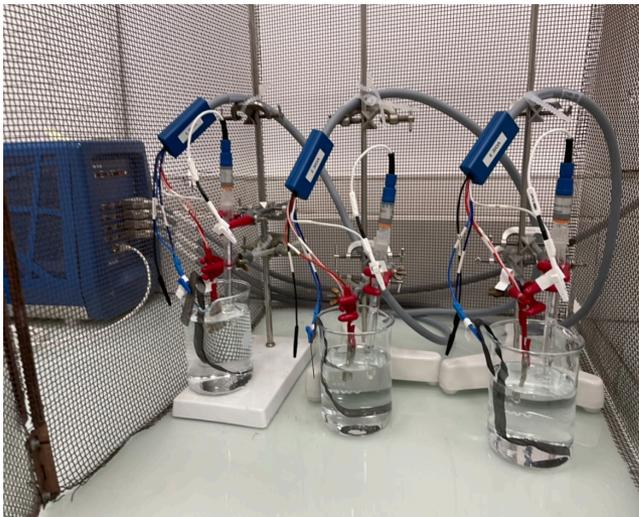


Acier inoxydable 316L  
Électrolyte :  $\text{NaHCO}_3$  5%

Acier inoxydable 316L

Essais de corrosion

Essais de tribo-corrosion



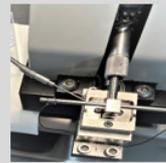
Suivi du potentiel à circuit ouvert  
Courbe de polarisation



Suivi du potentiel à circuit ouvert  
Mesure du coefficient de frottement

## Résultats tribologiques

### Tribomètres



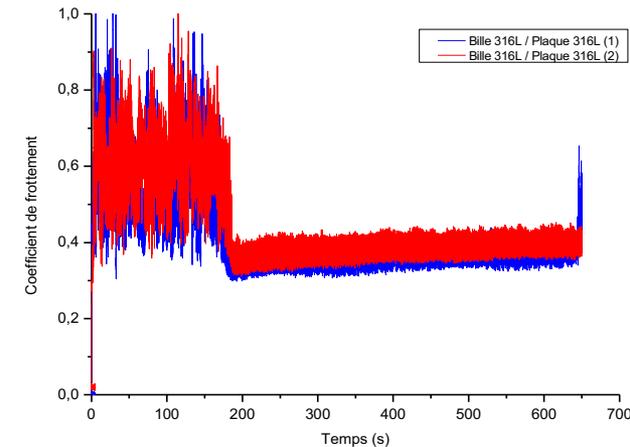
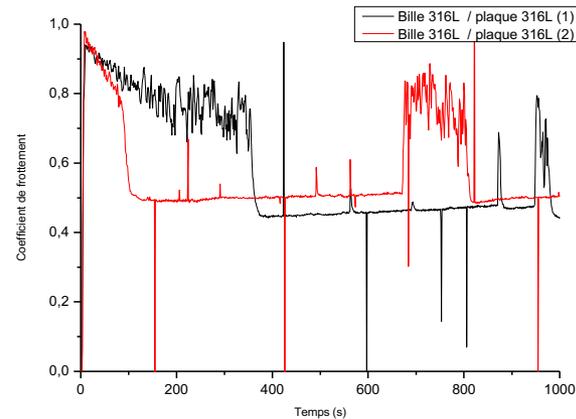
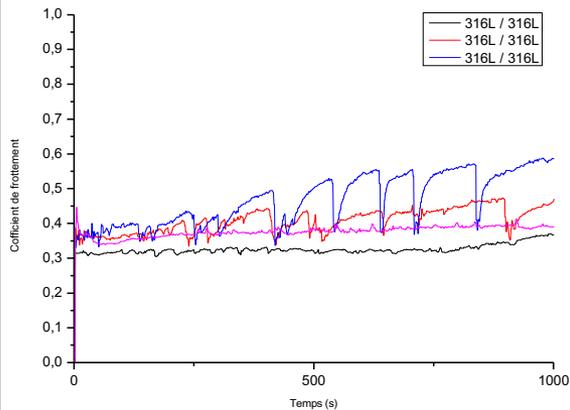
HFR2 PCS  
Instruments



Plint TE-77  
(alternatif)



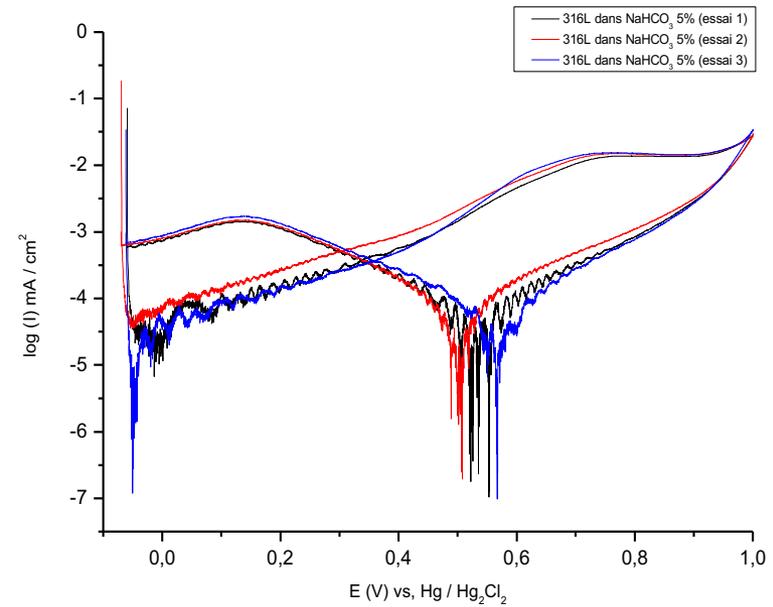
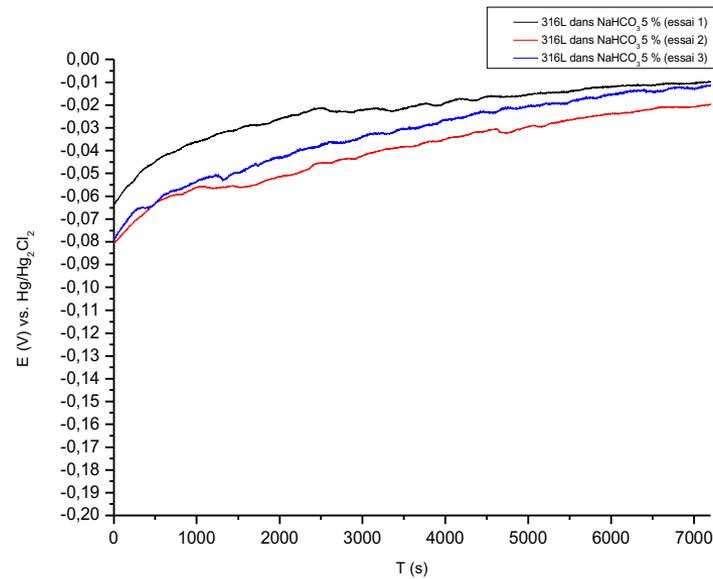
UMT-Bruker  
(rotatif)



### Effet tribologique de la solution de bicarbonate de sodium :

- Diminution du coefficient de frottement confirmée sur différents tribomètres – effet « universel » ,
- L'effet se met en place qu'à des vitesses de frottement basses - existence d'une vitesse « critique » ,

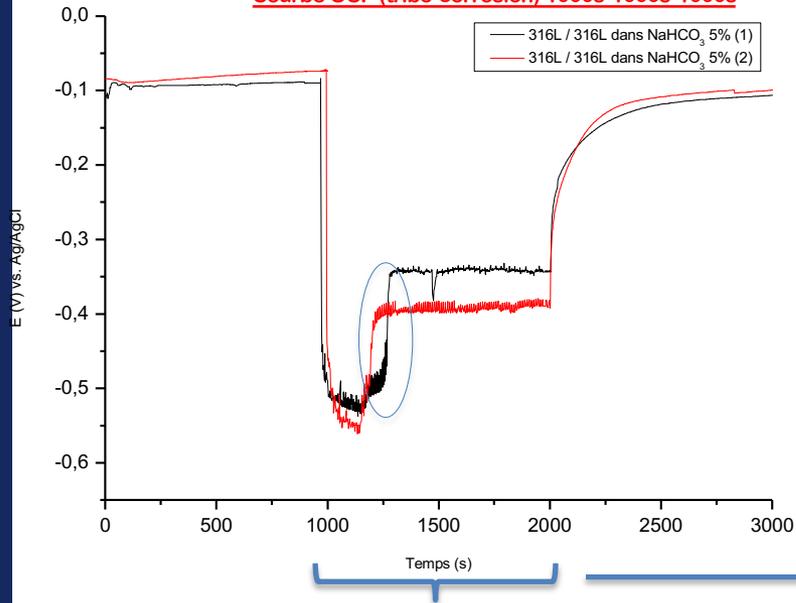
### Résultats de corrosion 316L dans NaHCO<sub>3</sub> 5%



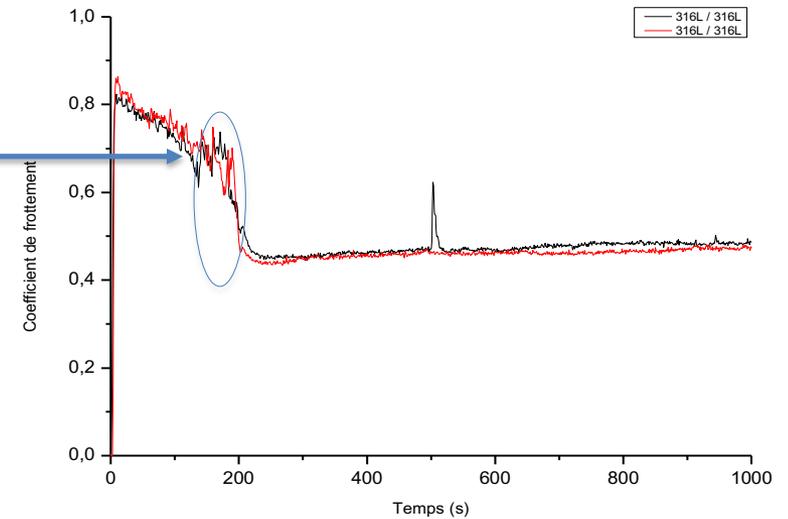
➤ Essais répétables – même couche passive formée

### Résultats de tribo-corrosion 316L dans NaHCO<sub>3</sub> 5%, T° Ambiante

Courbe OCP (tribo-corrosion) 1000s-1000s-1000s



Coefficient de Frottement



- Une baisse du coefficient de frottement correspond à une augmentation du potentiel,

surface utilisée  
dans NaHCO<sub>3</sub> 5%

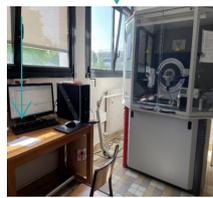


### Méthodes de caractérisations physico-chimiques

Raman



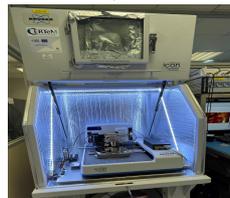
DRX



MEB



AFM



FIB



XPS



OCP  
CPP



Spectroscopies diverses pour analyses de couches superficielles nanométriques

## DRX : vérification martensite de transformation sous piste usée

Diffractomètre - D8 DISCOVER - Bruker

En Conditions de Bragg

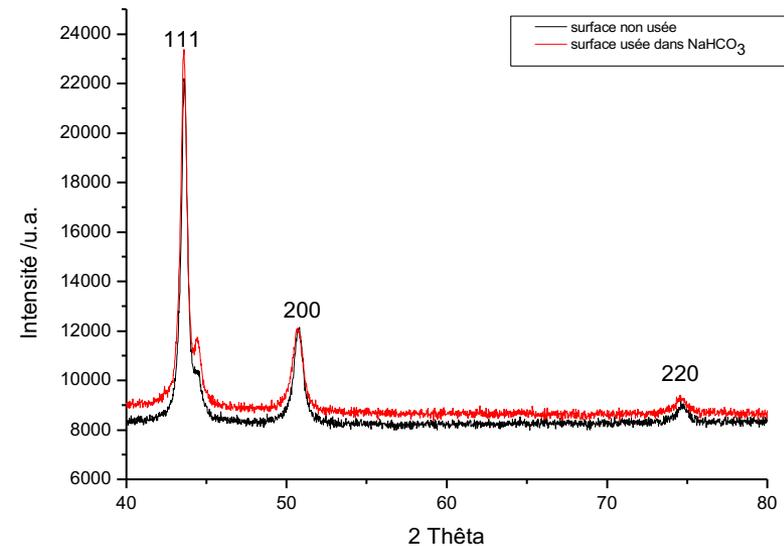
Système cristallin : cubique

Groupe de symétrie : Fm-3m

Paramètre de maille  $a=3,6 \text{ \AA}$



surface usée  
dans  $\text{NaHCO}_3$

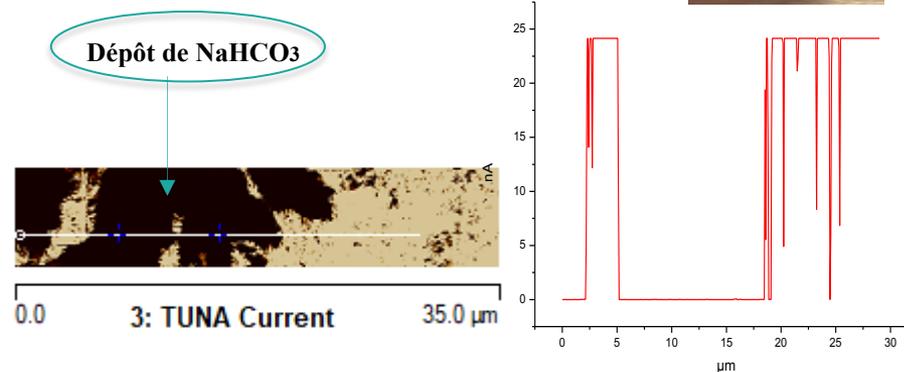
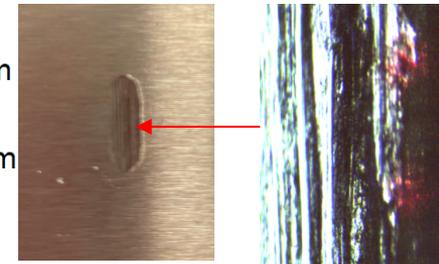
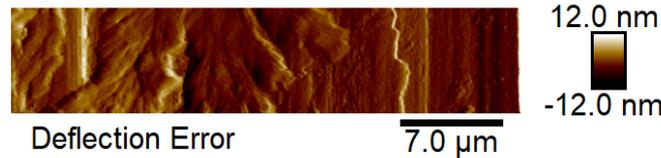
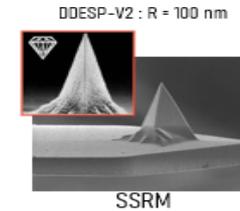
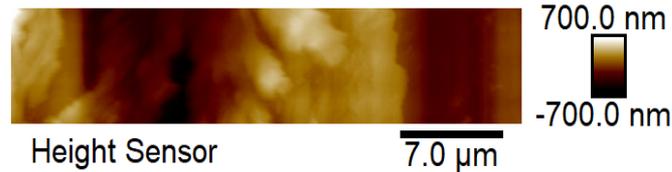


- Pas de martensite de transformation détectée
- Structure cfc de l'austénite

# AFM – mode TUNA

Littérature: film passif semi conducteur → propriétés électriques → résistance à la corrosion

Plaque 316L dans  $\text{NaHCO}_3$  5%

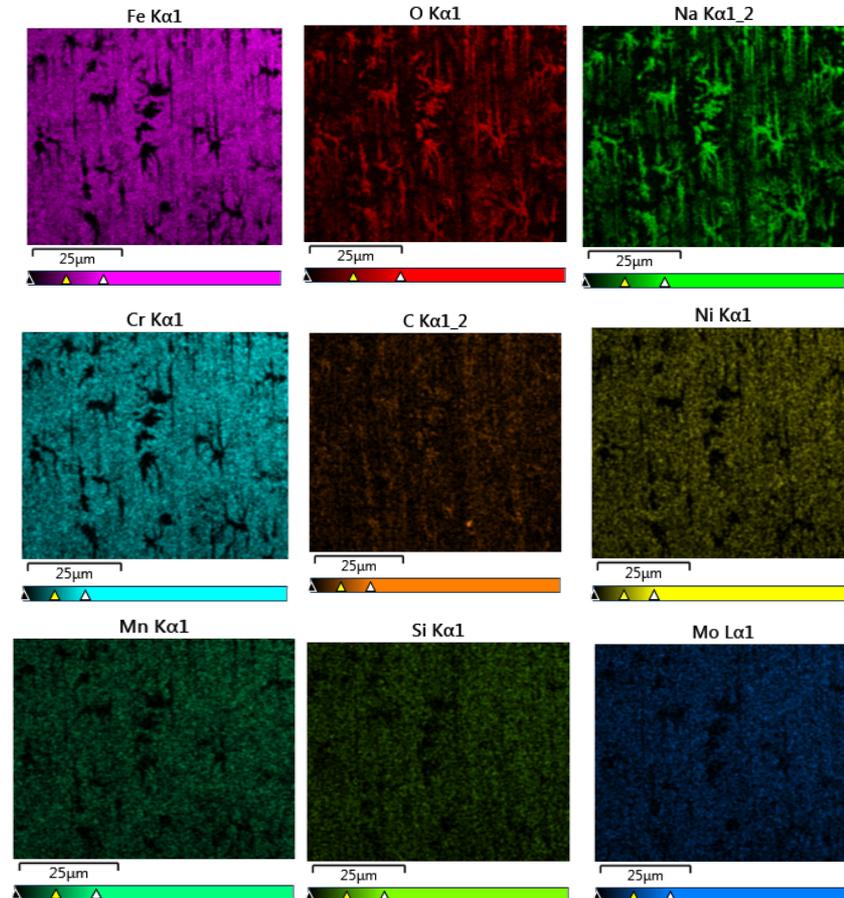


➤ Faible conductivité électrique

# Observations piste d'usure MEB - EDS

Plaque 316L dans  $\text{NaHCO}_3$  5%

Image électronique 2



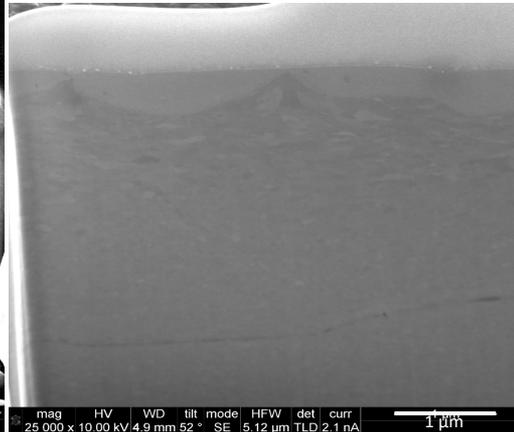
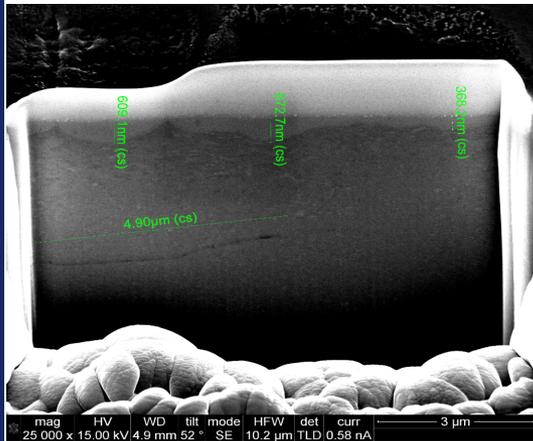
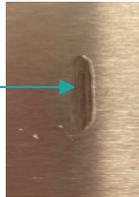
MEB

Couche hétérogène  
Faible densité  
Faible épaisseur

# Focused Ion Beam

## Plaque 316L utilisée dans NaHCO<sub>3</sub> 5%

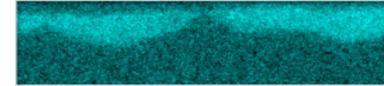
Coupe transversale  
FIB



Ni Kα1

Pt Mα1

Données de carte 2



Données de carte 2



Données de carte 3



Données de carte 3



25µm

Cr Kα1

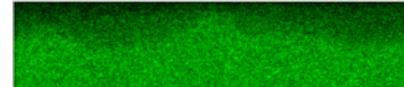
25µm

Fe Kα1

Données de carte 2



Données de carte 2



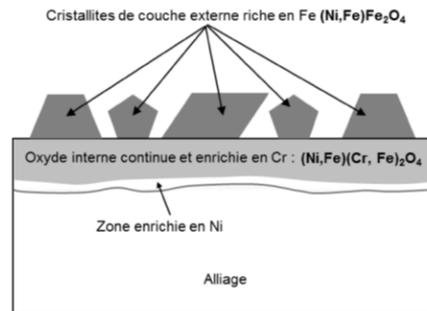
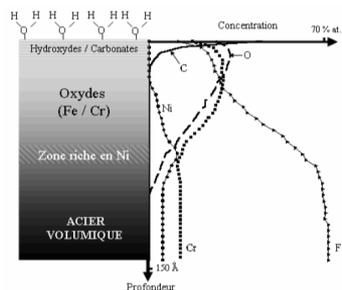
25µm

Données de carte 3



25µm

## Analogie avec la littérature



➤ Appauvrissement en chrome, enrichissement en nickel

Figure 8. Mise en évidence des différentes compositions de la couche passive d'un acier inoxydable. (Échelles qualitatives).

Couche enrichie en nickel partiellement  
Thèse Haidopoulos, 2005

Schéma représentatif de la nature, la structure et la morphologie des couches d'oxydes formées à la surface d'un acier inoxydable exposé en milieu primaire,  
Thèse Dumerval, 2014

# Spectroscopie Raman

## Plaque 316L usée dans $\text{NaHCO}_3$ 5%

Spectromètre Renishaw

Excitation Laser : 632,8nm

(HeNe, rouge) – 100%

Puissance 1,7

Objectif: X50

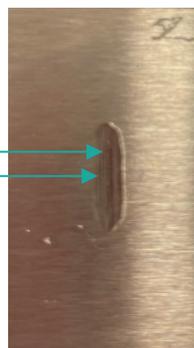
Temps d'acquisition: 10s

Nombre d'accumulation : 10

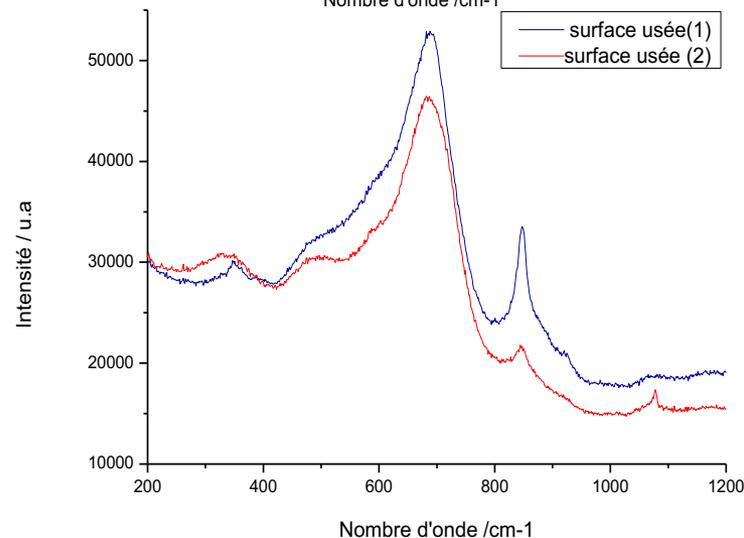
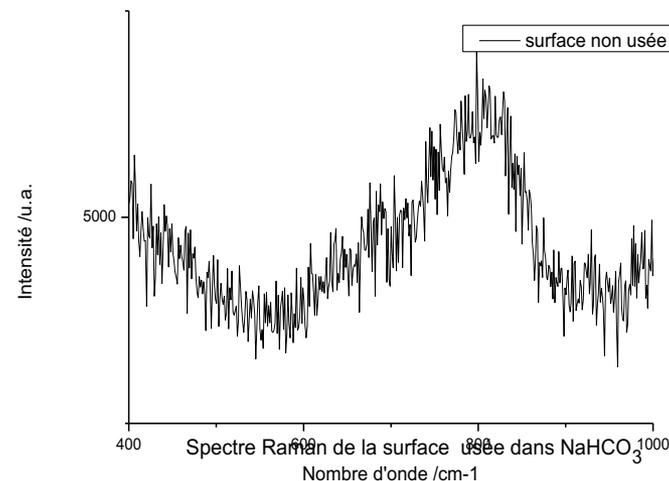


- Deux endroits de la piste d'usure  
Même spectre Raman

- Parfois de large épaulement  
ou pic large : probablement de  
compositions intermédiaires ou  
mélangées



Spectre Raman de la surface non utilisée dans  $\text{NaHCO}_3$

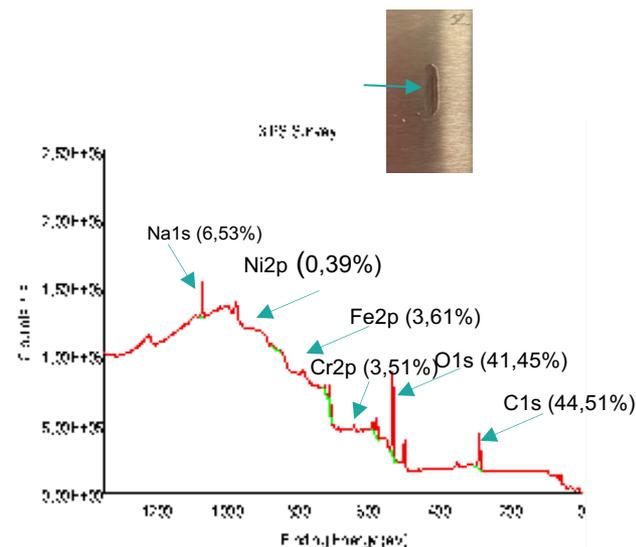
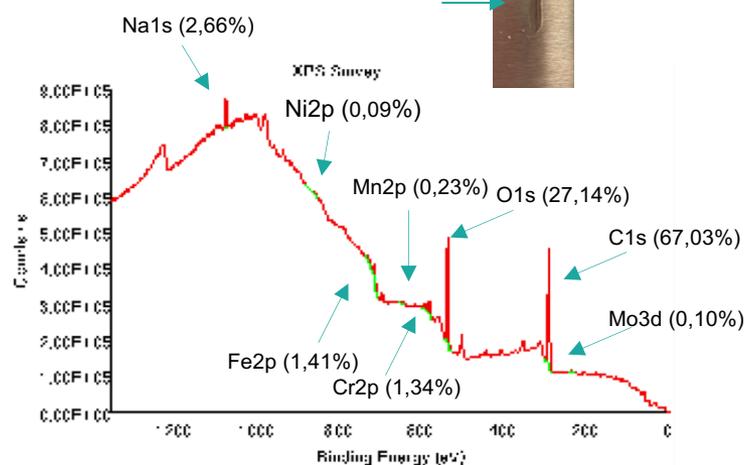


➤ présence de différents oxydes tel que : oxyde/hydroxyde de fer, oxyde de chrome, oxyde/hydroxyde de nickel, carbonates...

# Spectroscopie de Photoélectrons induits par rayons X

Plaque 316L usée dans  $\text{NaHCO}_3$  5%

Angle de collection =  $60^\circ$

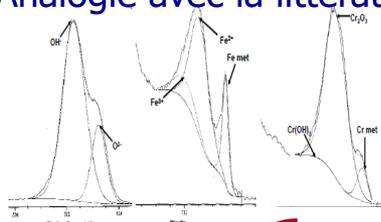


Comparaison de la composition globale (%)

	C1s	O1s	Ni2p	Fe2p	Cr2p	Na1s
<b>Piste d'usure</b>	67,03	27,14	0,09	1,41	1,34	2,66
<b>Surface brute</b>	44,51	41,45	0,39	3,61	3,51	6,53

Le film passif formé dans l'air sur les aciers inoxydables est constitué de :

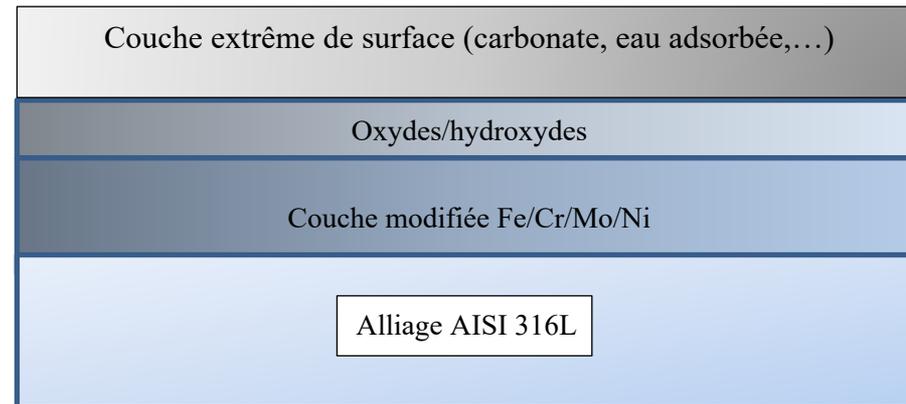
## Analogie avec la littérature



- Oxydes/hydroxydes de chrome
  - Oxydes/hydroxydes fer
- la teneur en fer est majoritaire
- Structure du film : duplex

(couche interne riche en chrome / couche externe riche en fer)

## Hypothèses généralement retenues pour la constitution et la composition chimique des films passifs des aciers inoxydables



# Conclusion et perspectives

## Conclusion

- **Effet tribologique de la solution de bicarbonate de sodium :**

- Diminution du coefficient de frottement confirmée sur différents tribomètres – **conditions particulières** – effet « universel »
- Existence d'une vitesse « critique » entraînant une chute du coefficient de frottement

- **Analyses physico-chimiques de la piste d'usure:**

Couches adsorbées très hétérogènes, non continues, de très faibles épaisseurs, et de faible conductivité électrique.

Le film passif est composé de l'eau adsorbée, des carbonates, d'un mélange d'oxydes/hydroxydes de chrome et d'oxydes/hydroxydes de fer, avec apparition d'une sous-couche riche en nickel mélangée avec les éléments consécutifs de l'acier inoxydable.

## Perspectives

- Concept de lubrification électrochimique et concept d'inhibiteur de frottement
- Étude dans d'autres milieux, et d'autres type de matériaux
- Analyser la surface des films passifs formés (topographie de surface, épaisseur films d'oxyde et films adsorbés) par Microscopie confocale, éllipsométrie, MEB, FIB, métallurgie matériaux de base) XPS, SIMS, AFM (caractérisation nano-électrique), DRX rasante, spectroscopie Raman, Scratch test, et aspect électrochimique



# GREMAN



UMR7347

## Merci pour votre attention



**CERTeM/GREMAN:** Caroline Richard, Damien Valente, Micka Bah, Cécile Autret, Mustapha Zaghrioui.

**Cetim :** Yan-Ming CHEN, Pierre-François Cardey, Alexandre Romaine, Nadège Ducommun, Kevin Leclerc, Jessie Bouvard.

**Institut Pprime:** Hamid Zaidi, Mohamed Bounoua.

**CNRS:** Eric Bourhis, Pascal Andeazza



[greman.univ-tours.fr](http://greman.univ-tours.fr)

kaouthar.bouguerra@univ-tours.fr