



République Algérienne Démocratique et populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université Amar Thelidji-Laghouat

Faculté : Technologie
Département : Génie Mécanique

Mémoire de Master

Domaine : Technologie
Filière : Génie Mécanique
Option : Génie Des Matériaux

Présenté par :
Larbi Mahfoud

Maamir Smahi

Thème :

Effet de la précipitation lors du revenu sur la boruration d'un acier HLE (X52)

Jury de soutenance :

Allaoui Omar	Pr.	Président
Mostapha Noureddine	MCB	Examineur
Zidelmel Sami	MCA	Encadreur

Année Universitaire 2021/2022

REMERCIEMENTS

Nous remercier tout d'abord ALLAH, le tout puissant de m'avoir donné la santé, la patience, la puissance et la volonté pour réaliser ce mémoire.

Nous tenons à adresser nos sincères remerciements au Professeur Zidelmel Sami pour son encadrement de sa présence, ses lectures, ses suggestions et ses observations, notamment pour sa confiance illimitée dans les mois tout au long de ce projet de recherche.

Nous tenons à remercier T. Mansouri pour leurs précieux et précieux conseils tout au long de cette période

Enfin, nous tenons à remercier les membres du jury qui m'ont honorée acceptant le verdict pour cet humble travail.

DIDICASE

Je dédie ce travail

A mes très chers parents

A mes frères et ma sœur

A tous mes proches

A tous les enseignants

A tous mes amis

Smahi

Dédicace

À mes très chers parents, source de vie, d'amour et
d'affection" À ma mère

Tu m'as donné la vie, la tendresse et le courage pour réussir. Tout ce que je peux t'offrir ne pourra exprimer l'amour et la reconnaissance que je te porte. En témoignage, je t'offre ce modeste travail pour te remercier pour tes sacrifices et pour l'affection dont tu m'as toujours entourée."

À mon père

"L'épaule forte, l'œil attentif compréhensif et la personne la plus digne de mon estime et de mon respect.

Aucune dédicace ne saurait exprimer mes sentiments, que Dieu te préserve et te procure santé et longue vie.»

À mes chers frères et
sœurs À mes amis,...

Au nom de l'amitié qui nous réunit,

Et au nom de nos souvenirs inoubliables à tous ceux que me sont chers Et enfin ceux qui sont présents dans mon cœur.

Mahfoud

Sommaire

Remerciement	
Dédicace	
Listes des figures	
Liste des tableaux	
Introduction générale	1

CHAPITRE I : LES ACIERS DUAL-PHASES

I.1.Introduction.....	4
I.2.Le développement de la structure dual phase.....	5
I.3.la relation entre microstructure et propriétés des aciers Dual- phase.....	5
I.4. Production des aciers Duals phase.....	6
I.5. la microstructure des aciers Dual- phase (DP).....	7
I.6. propriétés mécaniques typiques des aciers Dual- phase.....	10
I.7.Absence de plaier élastique dans les aciers Dual- phase.....	12
I.8.propriétés et application.....	14
I.9.Revenu de la martensite.....	15
I.10 Le revenu des aciers Dual-phase.....	16
I.11 Le processus de vieillissement peut être divisé à trois étapes principales.....	16

CHAPITRE II:LA CORROSION

II.1.Introduction	18
II.2.Définition de la corrosion.....	18
II.3. Nature électrochimique de la corrosion aqueuse (Corrosion de l'acier).....	19
II.4. Les différentes formes de corrosion aqueuse.....	20
II.4.1. corrosion par effets de crevasses ou corrosion caverneuse.....	20
II.4.2. corrosion localisée.....	20
II.4.3. corrosion par piqure.....	21
II.4.4. Dissolution sélective.....	21

II.4.5. corrosion inter granulaire.....	22
II.4.6.corrosion érosion ou corrosion cavitation.....	22
II.4.7.corrosion galvanique.....	22
II.4.8.corrosion uniforme.....	23
II.4.9. corrosion sous contrainte.....	23
II.4.10.corrosion fatigué.....	24
II.5. Les méthodes d'évaluation de la résistance à la corrosion.....	25
II.5.1. Matériel électrochimique.....	25
II.5.2. Principales méthodes des électrochimiques.....	26
II.5.3. Potentiel de corrosion.....	27
II.5.4. Courant de corrosion.....	28
II.5.5. Résistance de polarisation.....	29
II.5.6. Détermination du potentiel et de l'intensité du courant de couplage galvanique....	29
II.6. Facteurs de corrosion.....	30

CHAPITRE III:LA BOURURATION

III. Introduction	32
III.1.Principe de boruration	32
III.2.Diagramme d'équilibre Fer_Bore.....	34
III.4.La structure cristalline des borures de fer.....	35
III.4.1.Le borure de fer FeB.....	35
III.4.2.Le borure de fer Fe ₂ B.....	36
III.5.Caractéristiques des borures FeB et Fe ₂ B.....	37
III.6.Mécanisme de formation des couches borures	37
III.7.Les procédés de boruration.....	38
III.7.1 La boruration par voie liquide.....	38
III.7.2.La boruration par voie gazeuse.....	39
III.7.3.La boruration par voie solide.....	40
III.8.Morphologie des couches borurées.....	42

III.9. Influence des éléments d'addition sur la boruration.....	43
III.10 Mesure de l'épaisseur des couches borurées.....	44

Chapitre VI : Matériaux et technique expérimentales

IV.1. Matériau utilisé.....	47
IV.2. Traitements thermiques et thermomécanique.....	47
IV.3. Développement d'une structure Dual phase.....	48
IV.4 Traitement de revenu sur les aciers Dual-phase.....	48
IV.5 Préparation des échantillons	49
IV.6 VI.6. Traitement thermochimique (boruration).....	50
IV.7. Etude électrochimique.....	51
IV.7.1. Préparation de l'électrode de travail.....	51
IV.7.2. Milieu d'attaque.....	53
IV.7.3. Le montage électrochimique.....	53
IV.7.4. L'équipement électrochimique.....	55
IV.7.5. Volta Master 4.....	55
IV.7.6. Technique électrochimique.....	56

Chapitre V : Résultats et interprétation

V.1. ETAT REÇU.....	59
V.2. DEVELOPPEMENT D'UNE STRUCTURE DUAL-PHASE.....	60
V.2.1 La proportion de la phase Martensitique.....	60
V.3 Evolution de la dureté en fonction de la proportion.....	62
V.4 Evolution de la microstructure en fonction de la température de revenu.....	62
V.5 Evolution de la dureté en fonction de la température de revenu.....	63
V.6 Formation de la couche borurée.....	65
V.7 Evolution de la couche borure en fonction de la température de revenu.....	68
Conclusion.....	71
Référence	

Liste des figures

Figure	Titre	Page
CHAPITRE I		
1	Représentation schématique des courbes de traction d'un acier ordinaire, d'un acier micro allié et d'un acier Dual phase	4
2	La microstructure de Dual phase	5
3	Un diagramme schématique montrant la production d'un acier Dual phase	6
4	Microstructure d'un acier ferrite -martensitique Dual Phase (0,06% C, 1,5% Mn; trempé {l'eau} partir de 760 °C). Ferrite en foncé et Martensite en claire	7
5	Micrographie, obtenue en microscopie électronique à transmission, montrant les dislocations dans l'interface ferrite/martensite	8
6	Paramètres de maille quadratique de la phase martensitique en fonction de la teneur en carbone	9
7	Pourcentage de martensite dans un acier dual-phase à 1.5%Mn en fonction de la concentration en carbone et la température intercritique	10
8	diagramme Fe-C montrant l'effet de la concentration en carbone dans l'acier et la température intercritique sur la quantité de l'austénite formée	12
9	Allures des courbes de traction	13
10	Résistance à la traction et l'allongement total des aciers Dual-Phase comparés à d'autres aciers faiblement alliés	15
11	schéma représentant les processus impliqués dans le revenu des aciers Dual-phase	16
CHAPITRE II		
1	Corrosion du fer en milieu acide (par exemple HCl)	19
2	Corrosion par effets de crevasses ou corrosion caverneuse	20
3	Corrosion localisée	20
4	Corrosion par piqûres	21
5	Dissolution sélective	21
6	Corrosion inter granulaire	22
7	Corrosion érosion	22

8	Corrosion uniforme	24
9	Corrosion sous contrainte	24
10	Corrosion fatigué	25
11	cellule électrochimique	26
12	Courbe de polarisation : principe de construction	27
13	Courbe de polarisation : exemple	28
14	Détermination de l'intensité du courant de corrosion	28
15	Détermination de la résistance de polarisation	29
16	Détermination du potentiel et de l'intensité du courant de couplage galvanique	30
CHAPITRE III		
1	Diagramme de phase du système Fer-Bore	35
2	Réseau cristallin du borure de fer FeB	36
3	Réseau cristallin du borure de fer Fe ₂ B	36
4	Réseau cristallin du borure de fer Fe ₂ B	38
5	Différentes morphologies des couches bourrées	42
6	Couches des borures formées sur deux aciers borures à 1000°C pendant 8 heures. (a) Acier au carbone AISI 1018 (formation de la couche Fe ₂ B). (b) Acier AISI 316 (formation du double couche Fe ₂ B et FeB)	43
7	Représentation schématique montrant la détermination de l'épaisseur moyenne des couches bourrées	45
CHAPITRE VI		
1	Le four Nabertherm (Labo LGP).	47
2	le cycle thermique DQ appliqué à l'acier X52 suivi d'un revenu.	48
3	la machine de polissage	49
4	microscope optique (laboratoire de génie de mécanique)	50
5	Disposition des échantillons dans le ciment à l'intérieur du creuset avant introduction dans le four.	51
6	la préparation des électrodes de travail	52
7	descriptive du montage électrochimique	53

8	les électrodes de travail	54
9	les électrodes de référence	54
10	les électrodes auxiliaires	54
11	l'équipement électrochimique	55
12	liste des méthodes disponibles	56
13	représentation schématique droites de Tafel	57
CHAPITRE V		
1	Micrographie optique et MEB d'acier X52 reçus a) Optique b) MEB	59
2	les micrographies optiques de l'acier X52 à différents traitement thermique (a) 760°C (b) 800°C	61
3	: Evolution de la microstructure d'un acier DP au cours du revenu après DQT pour différentes températures a) T= 200°C b) T= 300 °C c) T= 400 °C	64
4	Evolution de la dureté en fonction des températures de revenu d'acier X52	65
5	épaisseurs des couches de borures en fonction de température intercritique	66
6	examens par microscopie optique d'une coupe de l'acier X52 borure (a) DQ 760°C (b) DQ 800°C	67
7	examens par microscopie optique d'une coupe de l'acier X52 borure à 800 °C pour différent température de revenu (a) 200 °C (b) 300°C (c) 400°C	69

Liste des tableaux

Tableau	Titre	Page
Chapitre III		
1	Phases formées dans la couche bourrée de certains métaux de transition et les valeurs de micro dureté correspondantes.	33
2	La solubilité du bore dans le fer à différentes températures.	34
3	Les propriétés physico-chimiques et mécaniques des borures du fer.	37
Chapitre VI		
1	composition chimique de l'acier X52.	47
Chapitre V		
1	Caractéristiques mécaniques de l'acier X52 à l'état reçu	60
2	Fraction volumique de la martensite (V_m) à différentes températures	60
3	Les duretés HV10 de l'acier X52 après traitement DQ	62
4	épaisseurs des couches de borures pour chaque état microstructurale	66
5	les épaisseurs de couche de borures à différent températures de revenu	68



Introduction générale

INTRODUCTION GENERALE

La construction des pipelines sur des centaines, voire des milliers de kilomètres, doit répondre à certaines exigences telles que les propriétés mécaniques adéquates, la soudabilité et la sécurité. Pour ces raisons, l'acier API X52 est largement utilisé comme matériaux de canalisation par la SONATRACH (Société algérienne des hydrocarbures) dans l'industrie pétrolière en raison de leurs propriétés interdépendantes (une limite élastique élevée, une bonne ductilité, une excellente soudabilité et leur stabilité chimique contre plusieurs milieux agressifs). Par conséquent, l'étude de la microstructure et des propriétés mécaniques des aciers de pipeline est un aspect important requis pour la compréhension des mécanismes de défaillance par corrosion. Dans les installations pétrolières, en particulier les gazoducs, la corrosion est un phénomène naturel qui ne peut être évité mais peut être contrôlé et réduit. C'est un problème majeur qui limite généralement les applications des aciers de canalisation dans l'industrie, lorsqu'ils sont exposés à des solutions agressives telles que les chlorures et les acides. La corrosion des aciers de pipeline représente un gros problème en raison du coût élevé et du temps passé à remplacer, réparer et entretenir les pièces corrodées. A cet effet, la dégradation par corrosion continue de susciter l'intérêt de plusieurs chercheurs.

Les aciers biphasés (DP), qui appartiennent à la famille des aciers à haute résistance faiblement alliés (HSLA), présentent un mélange de microstructures ferritiques (douces et ductiles) et martensitiques (dures et cassantes). Dans la recherche du développement de cette microstructure, de nombreux traitements thermiques dans la région de phase ($\alpha + \gamma$) ont été effectués suivis d'un refroidissement rapide. Les aciers DP présentent des caractéristiques mécaniques uniques, notamment une bonne combinaison de résistance élevée et de formabilité. Ces propriétés mécaniques rendent les aciers DP intéressants pour de nombreuses applications.

Pour améliorer l'allongement et la formabilité des aciers DP, un processus de revenu pourrait être proposé. Au cours du revenu, des changements de microstructure entraînent une amélioration de la propriété des phases martensitique et ferritique [1,2]. Il active la diffusion du carbone et affecte la redistribution du carbone dans la microstructure. La dureté de la martensite diminue avec l'augmentation de la température due à la diffusion des atomes de carbone à partir de leurs sites de réseau interstitiels pour former des précipités de carbure de seconde phase. Les effets des températures de revenu sur la microstructure et les propriétés mécaniques correspondantes des aciers DP ont également été étudié par Anazadeh et al[1].

Introduction Générale

Le revenu, en affectant la distribution du carbone, changera les propriétés de la martensite et de la ferrite qui pourront conduire à une dégradation des propriétés mécaniques de l'acier DP. En raison des différences de teneur en carbone dans la ferrite et la martensite, on s'attend à ce que les aciers DP répondront différemment au revenu. Par conséquent, la présente étude a été faite pour voir l'effet du traitement de revenu sur la microstructure et les propriétés mécaniques (dureté) d'acier Dual Phase de nuance X52.

La boruration est un traitement thermochimique qui consiste à enrichir la surface de l'acier en bore afin de former des couches de borure à haute température. La boruration est un traitement thermochimique de durcissement de surface appliqué dans plusieurs domaines de l'ingénierie afin d'améliorer leur résistance à l'usure, et à la corrosion. La boruration des matériaux ferreux est généralement réalisée entre 840 et 1050 °C. La diffusion du bore dans l'acier entraîne la formation de borures de fer (FeB et ou Fe₂B). Plusieurs études ont montré que les couches de borures formés sur les aciers assurent une bonne résistance à la corrosion contre l'acide H₂SO₄.

Le but de ce travail est l'étude de l'effet de la température de revenu sur la couche borurée de l'acier X52 dans l'acide H₂SO₄.

Pour répondre aux objectifs et mener ce travail à terme, nous avons organisé de façon didactique, le manuscrit de ce mémoire en quatre chapitres :

Le premier chapitre est réservé à l'étude de l'acier Dual-Phase qui fait l'objet de cette étude nous analysons les résultats de la bibliographie sur les aciers Dual Phase, en nous intéressant aux aspects de transformations de phases et les propriétés mécaniques. Le second chapitre est consacré à l'étude de la boruration comme traitement thermochimique pour améliorer les propriétés de corrosion. En suite dans le troisième chapitre, présente les caractéristiques du matériau de notre étude et les traitements thermiques réalisés pour obtenir des aciers DP ainsi que le traitement thermochimique de boruration. Le quatrième chapitre présente les résultats obtenus avec leurs discussions.



Dual phase

I.1 Introduction

Si les aciers micro alliés bénéficient de très bonnes propriétés mécaniques, leur limite d'élasticité élevée les rend par contre difficilement formables à froid. Dans le but de réduire la masse des véhicules, les chercheurs dans l'industrie automobile ont mis au point des aciers dont la limite d'élasticité reste moyenne (300 à 350MPa), mais dont la résistance à la traction, après consolidation importante due à la déformation plastique, est comparable à celle des aciers micro alliés (650 à 700MPa) ; par ailleurs, leur allongement à la rupture demeure élevée (25 à 30%). Après leur mise en forme à froid, par écrouissage, leur limite d'élasticité est d'au moins 500MPa. Ces aciers, connus sous le nom d'aciers Dual phase.

Les aciers Dual phase se particularisent par un remarquable compromis résistance / emboutissabilité. Cette ductilité provient de la microstructure, combinaison de phases très dures (martensite ou bainite) dispersées dans une matrice Ferritique comme la montre la **figure I.1** Ces aciers sont utilisés dans l'industrie automobile [3, 4].

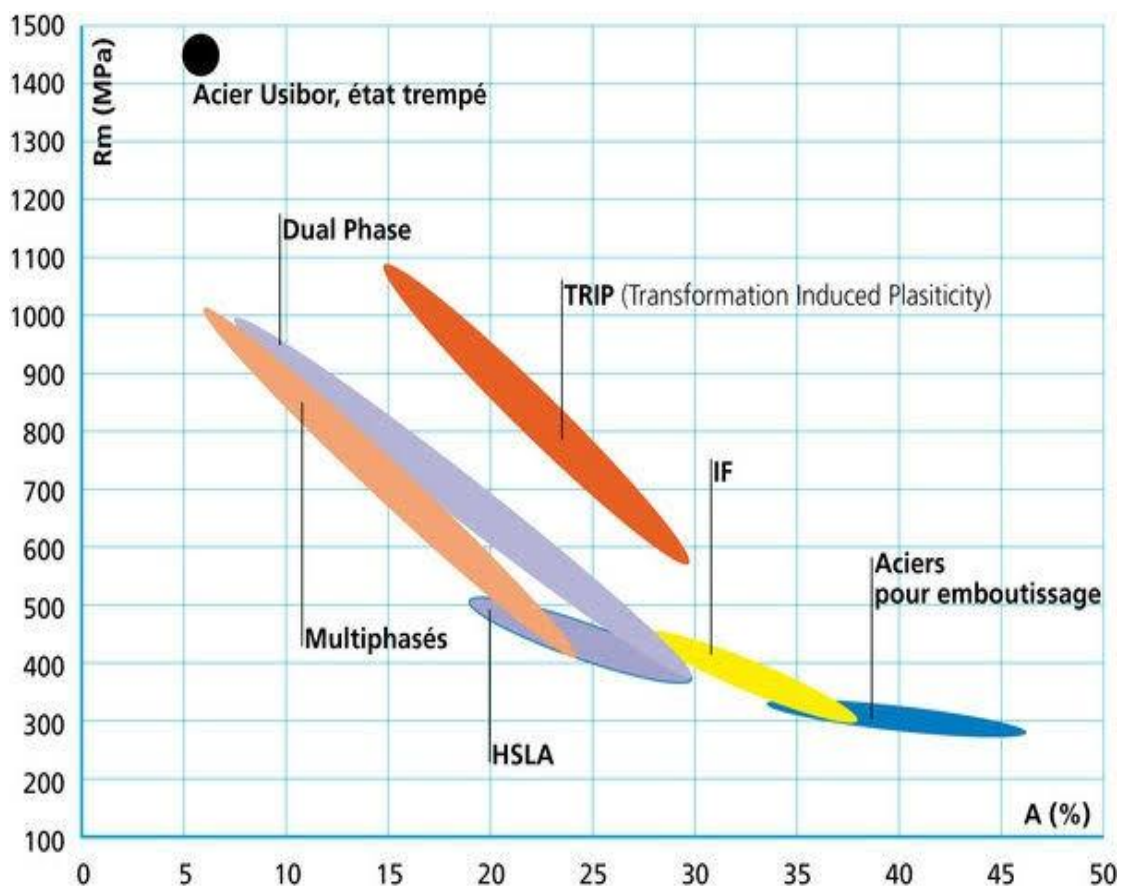


Figure I.1 : représentation schématique des courbes de traction d'un acier ordinaire, d'un acier micro allié et d'un acier Dual phase. [4]

I.2 Le développement de la structure dual phase

On utilise deux techniques différentes pour développer cette structure. Avec la première, on réchauffe l'acier dans le domaine inter critique (entre les températures A_1 et A_3) ; en effet, dans ce domaine de température, la ferrite demeure essentiellement inchangée, et la perlite se transforme en austénite, riche en carbone. Finalement, par trempe, l'austénite se transforme en martensite. Avec la seconde technique, on obtient une structure mixte de ferrite et de martensite en trempant directement l'acier à la sortie de laminoir. Dans ce cas, il faut parfaitement contrôler la température de fin de laminage pour que la microstructure soit composée de ferrite et d'austénite ; on doit toutefois améliorer la trempabilité des aciers Dual_phase par de faible addition de Cr (0.5%) et de Mo (0.4%). [4]

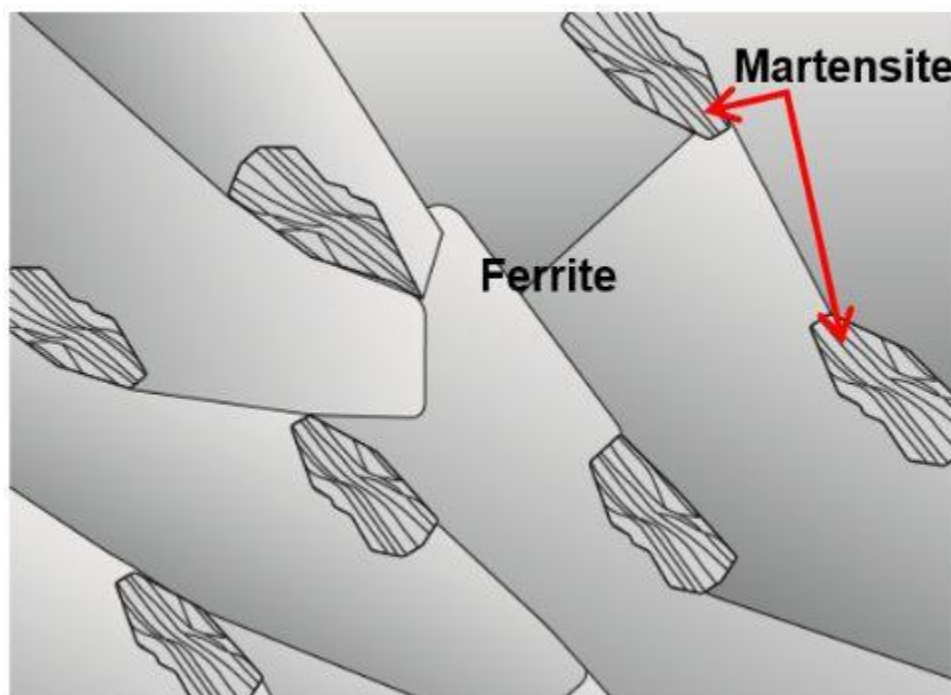


Figure I.2 : la microstructure de Dual phase [5]

I.3 la relation entre microstructure et propriétés des aciers Dual-phase

Plusieurs efforts ont été faits pour décrire la relation entre la microstructure et les propriétés mécaniques des aciers Dual_phase, souvent en utilisant des modèles basés sur les matériaux composites[6].

Récemment, de larges programmes de recherche ont été effectués sur la contrainte des aciers Dual_phase (martensite + ferrite) ayant une haute résistance et une bonne formabilité. La

formule utilisée pour la contrainte de ces aciers est simplement la loi des mélanges donnée par :

$$\sigma_{Dp} = \sigma_M \cdot V_M + (1 - V_M) \cdot \sigma_F \quad (\text{II.1})$$

Ou :

σ_{Dp} , σ_M , σ_F : sont respectivement les résistances à la traction de l'acier Dual phase, la martensite, et la ferrite.

V_M : la fraction volumique de la martensite.

$(1 - V_M)$: la fraction volumique de la ferrite.

Il est clair à partir de cette équation que la contrainte des aciers Dual_phase varie linéairement avec la fraction volumique de la martensite si les valeurs de la contrainte des deux constituants sont constantes. [7]

I.4 Production des acier Dual phase

La microstructure d'un acier dual phase est développée par un chauffage à l'intérieur d'un intervalle de température inter critique ($\alpha + \gamma$). Au cours du processus de recuit inter critique, l'acier de microstructure (ferrite _ perlite) est d'abord chauffé à la température inter critique (région de phase de ferrite_ austénite entre les températures AC1 et AC3), où une certaine quantité d'austénite est formée et ensuite refroidi rapidement à température ambiante.

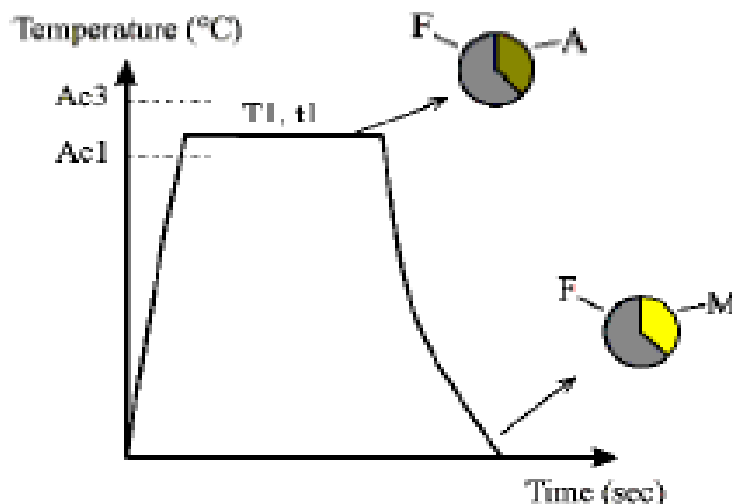


Figure I.3 : Undiagramme schématique montrant la production d'un acier Dual-Phase [8]

I.5 la microstructure des aciers Dual- phase (DP)

La microstructure de l'acier DP est constituée d'une phase ductile, la ferrite et d'une phase dure, la martensite. Avec le procédé de recuit intercritique, l'acier est généralement chauffé à une température intercritique (à la fois α et γ sont stables), tenue pendant un certain temps pour former la quantité désirée de l'austénite, puis ensuite refroidi rapidement (trempé) pour que l'austénite intercritique se transforme en martensite. La figure I.4 montre une microstructure vue par microscope électronique à balayage d'un échantillon chauffé à 800 °C [9].

Notez que les îles martensite (gris clair) sont beaucoup plus petites que les grains de ferrite (gris foncé), et que les îles de martensite sont situées aux joints de grains de ferrite.

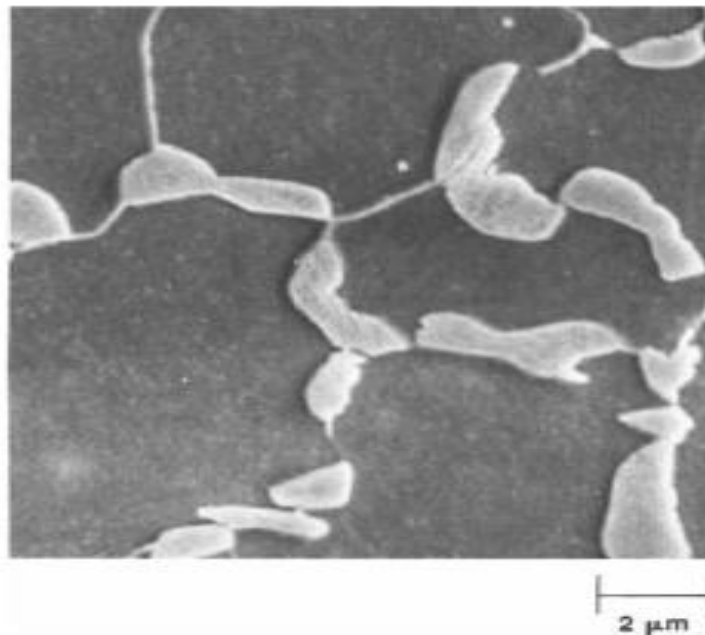


Figure.1.4: Microstructure d'un acier ferrite -martensitique Dual Phase (0,06% C, 1,5% Mn ; trempé à l'eau {partir de 760 °C). Ferrite en foncé et Martensite en clair e [10]

Les aciers Dual phase sont caractérisés par une grande densité de dislocations mobile dans la ferrite, et cette caractéristique microstructurale est sans doute en grande partie responsable du comportement d'élasticité continue. Divers auteurs ont montré des exemples de forte densité de dislocations près de l'interface ferrite / martensite par microscope électronique à transmission [11].

Un exemple particulièrement illustratif est donné à la Figure I.5 pour un acier Dual-Phase laminé à chaud. La densité de dislocations est relativement faible à l'intérieur de grains Ferri

tiques, mais la densité de dislocation dans la ferrite est très grande proximité de l'interface ferrite / martensite.

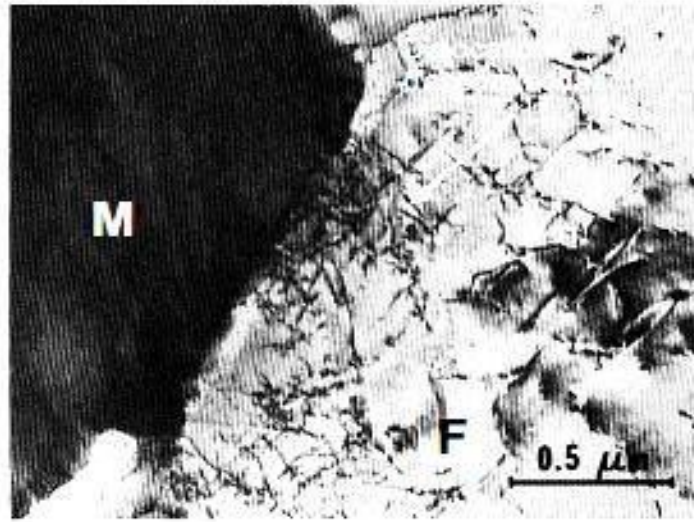


Figure I.5: Micrographie, obtenue en microscopie électronique à transmission, montrant les dislocations dans l'interface ferrite/martensite. [11]

A) La ferrite

Deux types de ferrite peuvent être identifiés dans l'acier DP : la ferrite inter critique proeutectoïde, présente au cours du maintien dans le domaine ($\alpha+\gamma$) et la ferrite se formant pendant le refroidissement. Cette dernière, se développant à partir de la ferrite proeutectoïde pendant le refroidissement, est appelée la ferrite épitaxiale ou d'épitaxie. [11]

B) La martensite

La martensite est le terme générique pour les microstructures formées par des transformations de phase sans diffusion. Lorsque l'acier est chauffé dans le domaine

inter critique, il se transforme en austénite et ferrite, dont les structures cristallines respectives sont cubiques à face centrée (CFC) et cubique centrée (CC). Lorsque l'acier est refroidi lentement, normalement les atomes de carbone libérés de l'austénite par diffusion forment la ferrite et la perlite, mais d'une trempe rapide; il n'y a pas assez de temps pour les atomes de carbone pour quitter la structure cristalline austénitique. Et donc ils se retrouvent piégés dans la structure cristalline (CFC) provoquant une expansion du volume et une distorsion du réseau par la transformation de l'acier à une structure quadratique centrée (QC), la martensite. En d'autres termes, la martensite est la phase hors équilibre qui se développe lorsque la phase austénite est refroidie si rapidement qu'il n'y a pas suffisamment de temps pour la diffusion

des atomes de carbone à partir de la phase austénite. Du moment que la martensite se produit sans diffusion, la composition de la martensite et de l'austénite mère sont les mêmes. Par rapport aux microstructures formées lors du refroidissement lent, la martensite a une structure fine et est beaucoup plus dure. Pour cette raison, la transformation martensitique est un phénomène important qui peut être utilisé pour améliorer de manière significative les propriétés mécaniques du métal.

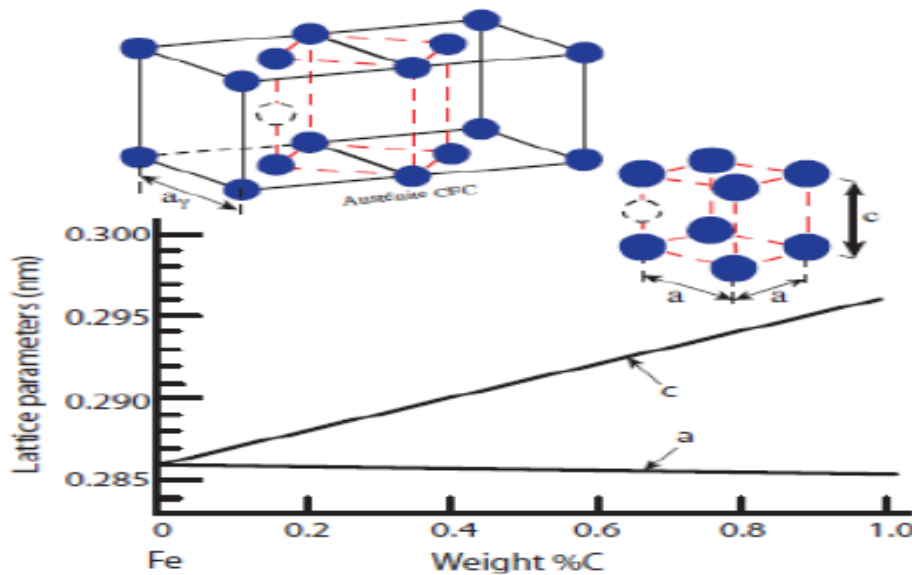


Figure I. 6 : Paramètres de maille quadratique de la phase martensitique en fonction de la teneur en carbone [12].

B) 1 - Morphologies de martensite

L'observation en microscopie optique montre deux principales morphologies de martensite, à savoir, la martensite en lattes et la martensite en plaques (plaquettes). Le type qui se forme dépend de la teneur en carbone de l'acier.

B -1 -a) Martensite en lattes

La structure de martensite en lattes est la structure martensitique la plus courante.

Elle est formée dans les aciers à bas et moyens carbones. La structure de martensite en lattes est caractérisée par sa forme d'aiguille et regroupée dans des colonies d'orientation cristalline semblable (similaire) [13].

Ces lattes sont longues, avec des épaisseurs de l'ordre de 0.2 μm . Leur croissance est stoppée

aux joints de grains de l'austénite. Ces lattes contiennent une forte densité de dislocations.

B- 1 -b) Martensite en plaquettes

C'est la forme de martensite dans les aciers dont la teneur en carbone est élevée. Contrairement à la martensite en lattes, qui se forme en colonies, la martensite en plaquettes ne se forme pas regroupée. La croissance des plaquettes se développe dans le grain d'austénite suivant des directions définies, qui sont parallèles aux plans d'accolement et limitées par les joints de grains [13].

I.6. propriétés mécaniques typiques des aciers Dual- phase

La **Figure I.7** illustre la quantité de martensite (formé à partir d'austénite au cours d'un refroidissement rapide) dans un acier dual-phase à 1, 5% de Mn en fonction de la concentration en acier au carbone pour différentes températures de recuit intercritique

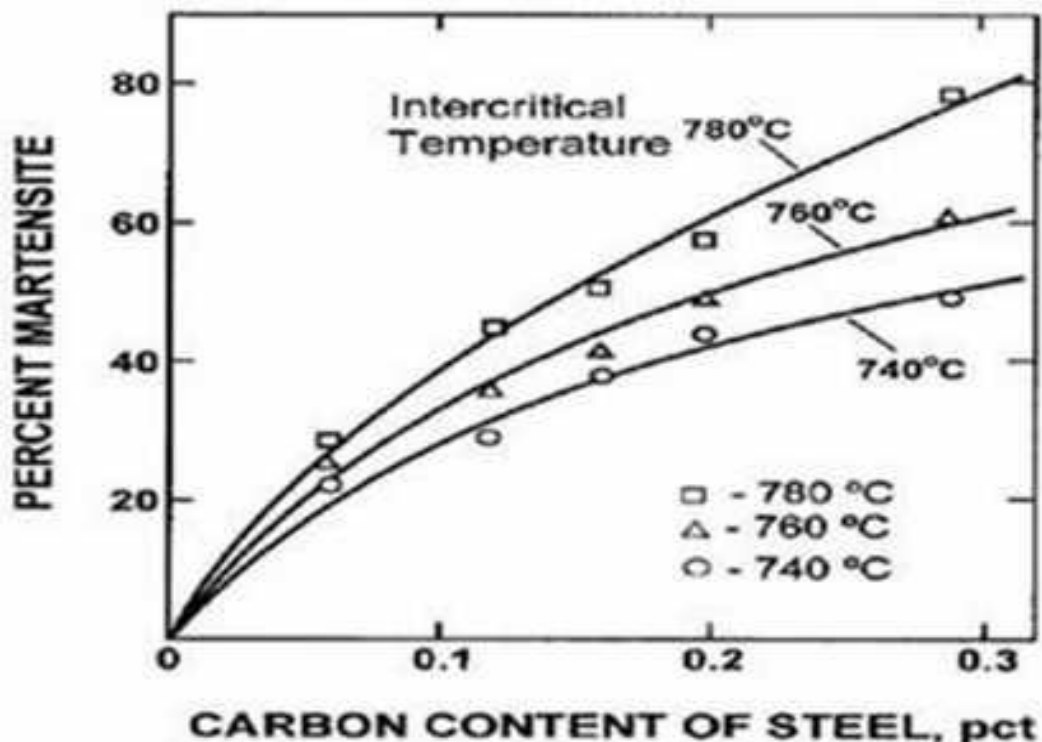


Figure I.7 : Pourcentage de martensite dans un acier dual-phase à 1.5%Mn en fonction de la concentration en carbone et la température intercritique[14].

Une observation importante à la **Figure I.7**, c'est que la même quantité en martensite peut être produite avec différentes concentrations de carbone. La relation entre la quantité de phase austénite (et sa concentration en carbone) formée au cours du recuit à une température intercritique et la concentration en carbone totale de l'acier peut être comprise à l'aide du diagramme de phase fer-carbone. Dans la **Figure I.8**, deux aciers avec 0.06 % et 0.12 % de carbone et deux différentes températures intercritique, à savoir 770 ° C et 825 ° C, sont représentés comme des exemples possibles.

Tout d'abord, la concentration de carbone équilibré de la phase austénite (γ) formé à une température intercritique fixe est indépendante de la teneur en carbone d'acier (par exemple 0.49% et 0.24% pour les deux des aciers à 770 ° C et 825 ° C, respectivement).

Cependant, la fraction d'austénite est une fonction de la concentration en carbone de l'acier, plus élevée la concentration en carbone de l'acier ; la plus grande est la teneur en austénite.

Selon le diagramme de phase Fe-C, la quantité relative de la phase austénite formée dans les aciers à 0,06 % et 0.12 % de carbone à la température intercritique de 770 ° C peut être calculée en utilisant la règle du levier comme suit:

$$\text{Acier à 0.06 \% C (point a) : } \gamma = \frac{0.06 - 0.015}{0.49 - 0.015} \times 100 = 10\%$$

$$\text{Acier à 0.12 \% C (point b) : } \gamma = \frac{0.12 - 0.015}{0.49 - 0.015} \times 100 = 22\%$$

Où 0,015 est la concentration de carbone (en% M.) de la phase de ferrite à cette température. Comme on peut le remarquer, une augmentation de la concentration en carbone de l'acier à partir de 0.06% à 0.12% conduit à une augmentation de la quantité de l'austénite (et de la martensite après refroidissement rapide) de 10% à 22%.

La fraction d'austénite formée pendant le recuit intercritique dépend également de la température intercritique. Comme autre exemple illustrant cet effet, la quantité d'austénite formée à 825 ° C peut être calculée comme suit:

$$\text{Acier à 0.06 \% C (point a') : } \gamma = \frac{0.06 - 0.010}{0.24 - 0.010} \times 100 = 22\%$$

$$\text{Acier à 0.12 \% C (point b') : } \gamma = \frac{0.12 - 0.010}{0.24 - 0.010} \times 100 = 48\%$$

Où 0,010 % est la concentration de carbone en ferrite à 825 ° C. Il est clairement visible qu'une augmentation de la température intercritique de 770 ° C à 825 ° C entraîne une

augmentation dans le pourcentage de l'austénite (ou de la martensite formée à partir d'austénite lors d'unrefroidissement rapide) pour les deux aciers avec 0.06% et 0.12% de carbone. Une autre observation à la Figure I.7 est que pour la formation d'une quantité fixe en austénite (par exemple 22%) dans des aciers à différentes concentrations de carbone, l'acier ayant une concentration en carbone inférieure doit être recuit à température intercritique supérieur.

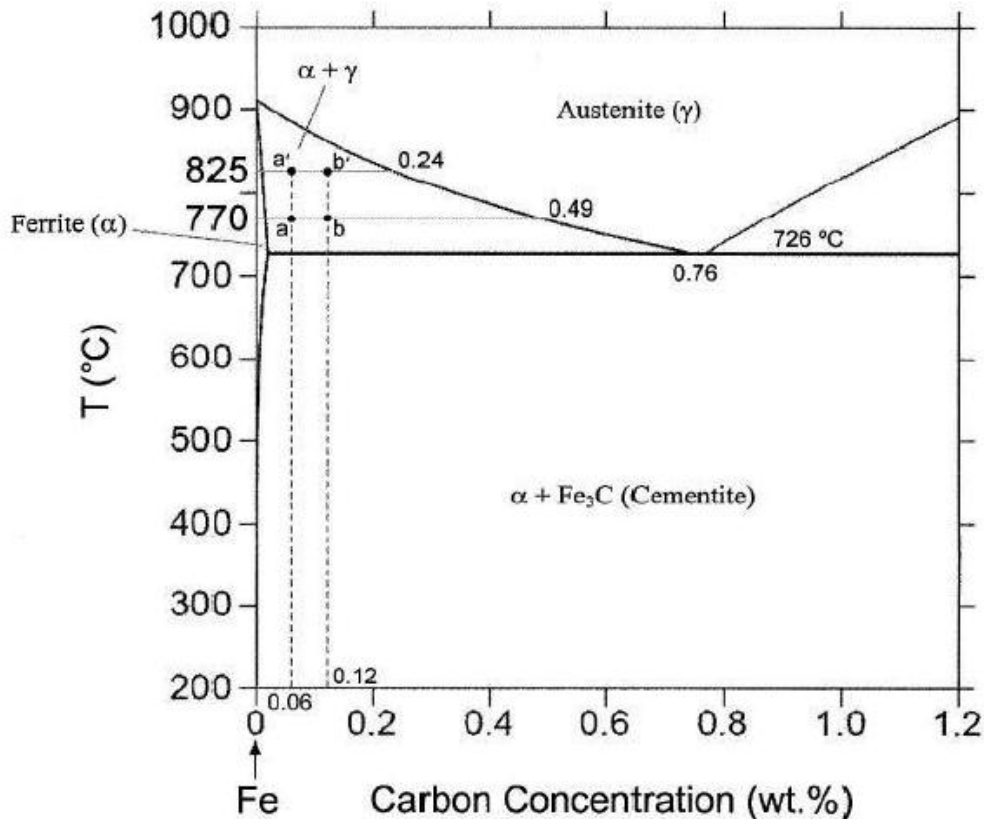


Figure I.8: diagramme Fe-C montrant l'effet de la concentration en carbone dans l'acier et la température intercritique sur la quantité de l'austénite formée [14].

I.7. Absence de plaier élastique dans les aciers Dual- phase

Lors d'un essai de traction sur un acier doux, on observe un crochet suivi d'un palier de traction, schématisés sur la **Figure I. 9** [14-15]. Ce crochet de limite d'élasticité est la conséquence du blocage des sources de dislocations et de l'ancrage des dislocations par leurs atmosphères à l'état initial, avant toute sollicitation [16].

Lorsqu'on atteint la haute limite d'élasticité HLE, ces sources sont activées ou les dislocations

se détachent de leurs atmosphères et le matériau s'adoucit brutalement, ce qui engendre l'apparition du crochet de traction. La déformation plastique est localisée sous forme de bandes, appelées bandes de Piobert-Lüders. Ces bandes de déformation s'étendent ensuite au reste de l'éprouvette.

Durant cette étape, la contrainte reste constante, donnant lieu à un palier de traction. Lorsque ces bandes se sont suffisamment propagées pour envahir la totalité de la partie utile de l'éprouvette, l'écrouissage reprend normalement. Cette déformation hétérogène est fortement contraignante lors de l'emboutissage de la tôle car elle est à l'origine de défauts d'aspect inacceptables.

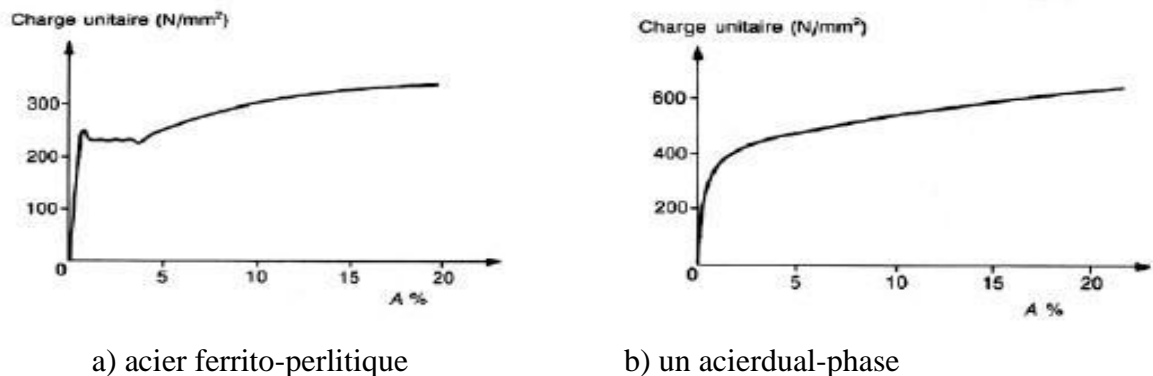


Figure I.9 : Allures des courbes de traction [14-15].

Les aciers Dual Phase ne présentent pas de crochet ni de palier de traction, comme le montre **Figure I. 9**. Cette particularité est attribuée à l'introduction de dislocations mobiles autour des îlots de martensite, durant la transformation martensitique.

La répartition de ces dislocations mobiles est homogène au sein de l'acier. En effet, lors du refroidissement rapide appliqué en fin de recuit, le réseau cubique faces centrées de l'austénite se transforme en réseau quadratique de la martensite, par cisaillement du réseau cristallin. Cette transformation, qui constitue une manifestation du changement de structure c.f.c. /c.c. du fer, s'accompagne donc d'un accroissement de volume. Ce phénomène est à l'origine de l'existence d'une zone de déformation plastique dans la ferrite adjacente aux îlots de martensite.

Deux conditions doivent être remplies pour que l'acier DP ait un comportement d'élasticité continu :

1. La densité des dislocations mobiles doit être suffisante.
2. Ces dislocations doivent rester mobiles à la température ambiante.

I.8 propriétés et application :

Les aciers Dual Phase contiennent, principalement, entre 0.08 et 0.2% de carbone, et entre 0.5 et 1.5% de manganèse ainsi que certains éléments d'alliage comme le vanadium, le chrome ou le molybdène.

Le comportement de l'élasticité continu, le taux d'écroutissage initial élevé et la ductilité relativement élevée sont les propriétés intéressantes mécaniques des aciers dualphase par rapport aux aciers (HLE) conventionnels.

L'utilisation des aciers dual-phase dans les applications automobiles offre des avantages énormes, principalement en raison de la nécessité dans ce secteur pour une amélioration de la sécurité et le poids réduit des véhicules. **La Figure I.10** montre la résistance à la traction et l'allongement total des aciers dual phase (ferrite- martensite) et (bainite-martensite) par rapport aux aciers faiblement alliés durcis par solution solide et par précipitation. Comme on peut le remarquer dans **la Figure I.10**, les aciers dual- phase (ferrite-martensite) avec résistance à la traction et allongement total de l'ordre de 600-900 MPa et 20-35%, respectivement, présentent une combinaison supérieure de résistance et la ductilité quand ils sont comparés avec les autres aciers.

Ce compromis provient de leur microstructure constituée d'une phase dure (martensite) dispersée dans une matrice ferritique ductile. Ils ont une remarquable aptitude à la répartition des déformations permettant une bonne emboutissabilité. Ce niveau élevé de résistance mécanique obtenu sur pièces se traduit par une excellente tenue à la fatigue et une bonne capacité d'absorption d'énergie.

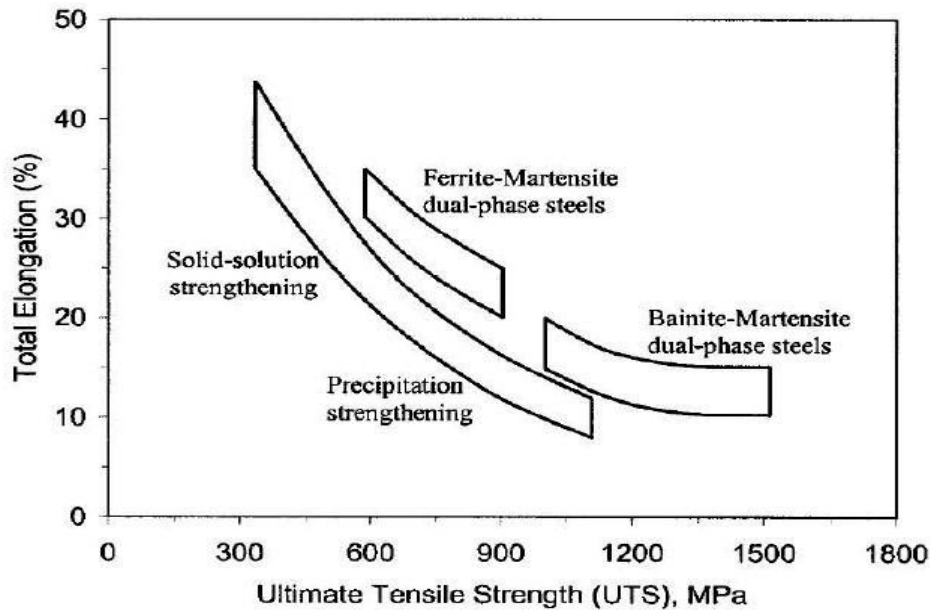


Figure I.10: Résistance à la traction et l'allongement total des aciers dual-phase comparés à d'autres aciers faiblement alliés [17].

I.9.Revenu de la martensite

Le revenu est le processus dans lequel la microstructure se rapproche de l'équilibre sous l'influence de l'activation thermique. L'acier Dual-phase est soumis au traitement de revenu afin d'améliorer ses propriétés mécaniques et de formabilité. Différents changements se produisent dans la microstructure, qui ont un impact significatif sur son comportement mécanique. Au cours du revenu, la martensite se décompose suivant ces étapes

1. Première étape de revenu (100-200°C)

Cette étape est associée à l'apparition de carbure de transition epsilon, qui précipite uniformément dans la phase martensitique.

2. Deuxième étape de revenu (200 à 350°C).

Cette étape de revenu comporte la transformation d'austénite résiduelle, en général dans la plage de température de 200 à 300°C

3. Troisième étape de revenu (250 à 600°C)

La troisième étape de revenu est associée à la précipitation dans la phase martensitique du carbure Fe_3C , le plus stable des différents carbures de fer. La précipitation de la cémentite commence généralement dans la plage de température de 200 à 300°C ; en même temps, le carbure de transition se dissout et fournit les atomes de carbone pour la croissance des particules de cémentite. À 500-600°C, la sphéroïdisation des particules de cémentite devient importante.

4. Quatrième étape de trempe (400 à 600°C)

Si les éléments carburugenes sont présents (Cr, Mo, W, V) une nouvelle étape de revenu peut se produire. Dans cette étape, les particules de cémentite se dissolvent et sont remplacés par les carbures des éléments d'alliage plus stables. En conséquence, la dureté peut augmenter lors du revenu à ces températures, ce qui entraîne un « durcissement secondaire » [18].

I.10 Le revenu des aciers Dual-phase

Le revenu des aciers Dual-phase est complexe en nature, en raison de sa microstructure type composite et répartition des contraintes. Le revenu est influencé par le carbone interstitiel, le carbone dans les joints de grain, la distribution spécifique des dislocations et des contraintes résiduelles, et probablement par le carbone libéré de la martensite en raison du revenu. Habituellement, le revenu des aciers Dual-phase est une combinaison de ces effets prévus pour chacune des différentes phases. Il Ya des effets synergiques qui peuvent être attribués à la présence des deux phases. [19]Le Schéma d'ensemble des différents phénomènes de vieillissement des aciers Dual-phase est montré dans la **Figure I.11**.

I.11 Le processus de vieillissement peut être divisé à trois étapes principales

1. Les dislocations sont piégées dans la ferrite par les atomes de carbone interstitiels,
2. L'étape de précipitation : le carbone interstitiel excessif, non utilisé par le piégeage, Commence à former des carbures de transition, tels que le carbure,
- 3.étape du revenu de la martensite : en raison de la formation des carbures sa transition dans la martensite, le volume de la martensite diminue. Les contraintes internes, présentés dans la ferrite due à la transformation martensitique, sont réduites.

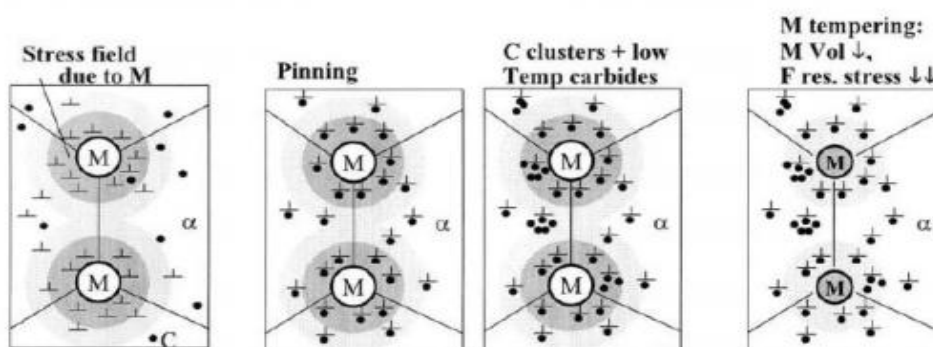


Figure I.11: schéma représentant les processus impliqués dans le revenu des aciers Dual-phase [20]



La corrosion

II.1. Introduction

La corrosion est le phénomène suivant lequel les métaux ont tendance, sous l'action d'agents atmosphériques ou de réactifs chimiques, à retourner à leur état original d'oxyde, carbonate, plus stable par rapport au milieu considéré, et ainsi à subir une détérioration de leurs propriétés.

Le problème de la corrosion a pris de nos jours une importance considérable, étant donnée l'utilisation de plus grande des métaux et alliages dans la vie moderne. L'étude de la corrosion se situe à croisée de divers domaines :

Electrochimie, physique du solide, métallurgie, chimie, physique, thermodynamique Outre son intérêt scientifique interdisciplinaire, elle répond à un enjeu industriel important [21].

II.2. définition de la corrosion

La corrosion désigne l'altération d'un matériau par réaction chimique avec un oxydant (le dioxygène et le cation H^+ en majorité). La corrosion des métaux est un phénomène naturel.

En effet, la plupart des métaux se rencontre naturellement dans les minerais sous forme d'oxydes, de sulfates, de sulfures, de carbonates ou de chlorures. Une fois réduits à l'état métallique, ils ont tendance à revenir à l'état d'oxyde naturel qui est leur forme thermodynamiquement stable [22].

Il existe deux grandes familles de corrosion : [23]

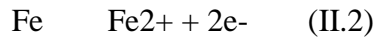
- La corrosion sèche : c'est l'attaque d'un métal par un gaz. C'est un phénomène d'oxydo-réduction avec transfert d'électrons ;
- La corrosion aqueuse : est de nature électrochimique.

Nous nous bornerons à étudier le deuxième.

Après une description globale des différents types de corrosion aqueuse, nous nous intéresserons aux mécanismes sous-jacents.

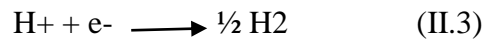
II.3. Nature électrochimique de la corrosion aqueuse (Corrosion de l'acier)

La corrosion électrochimique de l'acier peut être décrite de manière simplifiée, l'acier se dissout selon la réaction suivante : [24,25]



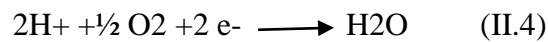
Quand le fer se corrode, la vitesse est généralement contrôlée par la réaction cathodique, qui en principe est beaucoup plus lente (contrôle cathodique).

En solution désaérée, la réaction cathodique est la suivante :



Cette réaction est assez rapide dans les acides mais elle est lente dans les milieux aqueux neutres ou basiques.

La réaction cathodique peut être accélérée par l'oxygène dissous suivant la réaction suivante : (processus appelé dépolariation)



Le processus électrochimique peut s'écrire sous la forme suivante :

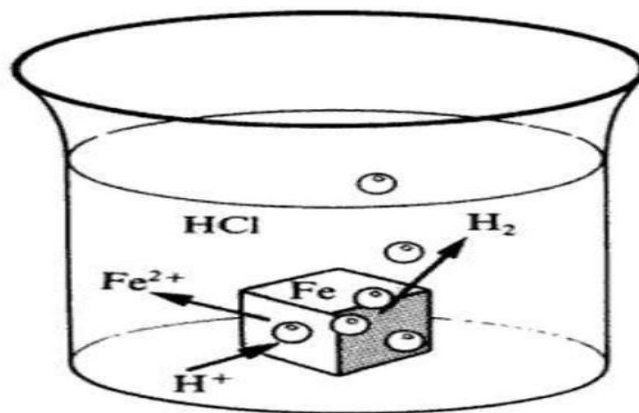
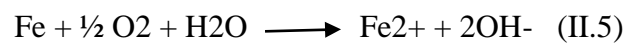


Figure II.1: Corrosion du fer en milieu acide (par exemple HCl) [24-25].

II.4. Les différentes formes de corrosion aqueuse

La corrosion peut affecter le métal par une multitude de moyens qui dépendent de sa nature et des conditions environnementales. Il existe une large classification des diverses formes de corrosion dans lesquelles trois types principaux ont été identifiés : [26,27].

II.4.1. Corrosion par effets de crevasses ou corrosion caverneuse

Elle présente de grandes analogies avec la corrosion par piqures. Elle se rencontre dans des zones confinées de faible volume et où le milieu est stagnant, telles que les interstices entre deux plaques rivées, les zones sous dépôts ou les joints. Le mécanisme de l'attaque est avant tout lié à une modification locale de la composition du milieu.

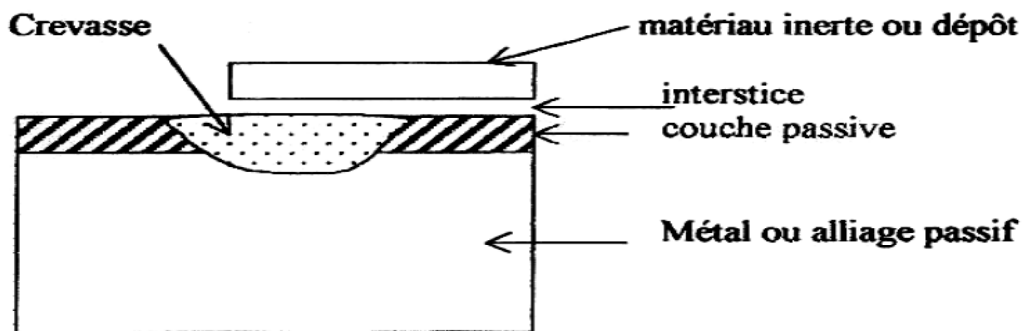


Figure II.2 : Corrosion par effets de crevasses ou corrosion caverneuse [26-27].

II.4.2. Corrosion localisée

Dans ce cas le métal est mis en présence d'un environnement présentant un comportement sélectif qui peut avoir des origines multiples tant au niveau du matériau qu'au niveau de l'environnement :

Exemple : Corrosion par crevasse ; corrosion bimétallique ; corrosion inter granulaire.



Figure II.3: Corrosion localisée [26-27]

II.4.3. Corrosion par piquer

Elle se caractérise par une attaque très localisée et est généralement associée à une rupture locale du film passif qui se produit souvent en présence de chlorures, ou à une passivation incomplète dans le cas d'une quantité insuffisante d'inhibiteur de corrosion par exemple. La quantité de métal corrode est très faible mais cette forme d'attaque peut parfois conduire à des perforations rapides des pièces affectées.

Exemple : Corrosion par Piqûre des métaux passifs tels que les aciers inoxydables, alliages d'aluminium, etc., en présence des ions spécifiques, par exemple ions Cl^- .

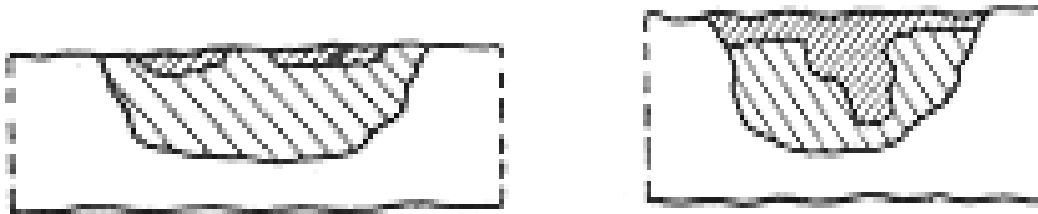


Figure II.4. Corrosion par piqûres [26-27]

II.4.4. Dissolution sélective

Un composant d'un alliage (habituellement les plus actifs) est sélectivement enlevé d'un alliage. Exemple : Dészincification des laitons (Cu-Zn).

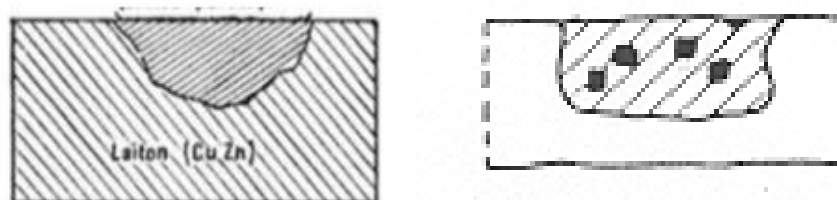


Figure II.5. Dissolution sélective [26-27].

II.4.5. Corrosion inter granulaire :

Cette forme de corrosion se manifeste par une attaque localisée aux joints de grains du matériau. Les cas les plus fréquents de corrosion inter granulaire concernent les aciers inoxydables.

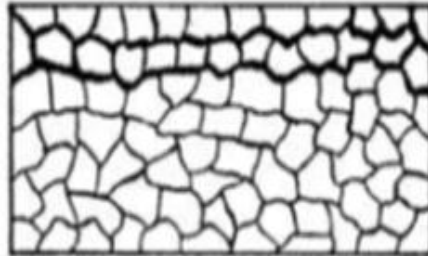


Figure II.6 : corrosion inter granulaire [26-27]

II.4.6. Corrosion érosion ou corrosion cavitation

Elle correspond à une dégradation de la surface sous l'effet de l'impact de particules, de gouttelettes, d'un jet, ou sous l'action d'un écoulement turbulent au voisinage d'un défaut de surface, et conduit à un amincissement local qui revêt souvent l'aspect d'une pique allongée.

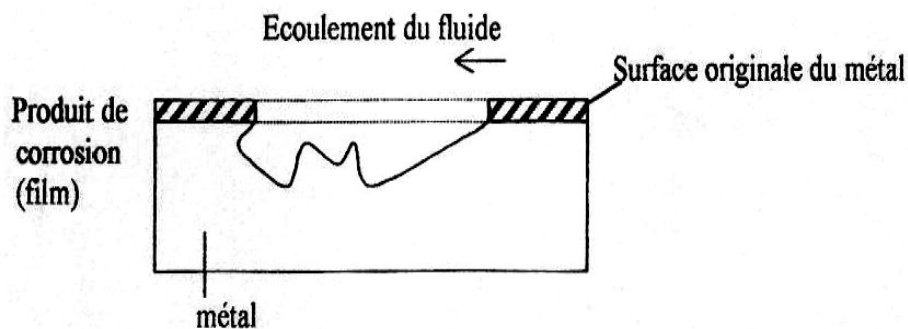


Figure II.7 : Corrosion érosion [26-27].

II.4.7. Corrosion galvanique

Elle est due à un contact entre des matériaux de nature différente exposés au même milieu conducteur appelé électrolytique. Cette situation est appelée « couplage galvanique ».

La corrosion galvanique fonctionne comme une pile qui constituée de deux électrodes planes plongées dans une solution électrolyte qui est en général une solution diluée d'acide.

Les deux électrodes sont reliées extérieurement par un circuit électrique qui assure la circulation des électrons.

L'électrolyte \longrightarrow H₂SO₄

Anode \longrightarrow Zn

Cathode \longrightarrow

L'anode en Zn est oxydée : $\text{Zn} \longrightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$

Sur la cathode en cuivre il y a réduction des H⁺ : $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2$

Donc la réaction globale est : $\text{Zn} + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2 + \text{H}_2$

Cette pile produit de l'électricité en consommant du zinc (moins noble) par rapport au cuivre (plus noble).

Les conditions de cette corrosion :

- Métaux de nature différente (potentiel différent).
- Présence d'un électrolyte.
- Continuité électrique entre les deux métaux [28].

II.4.8. Corrosion uniforme

C'est le phénomène de corrosion le plus simple et le mieux connu. Il se traduit par une réaction chimique ou électrochimique qui se produit uniformément sur toute la surface considérée. La corrosion uniforme survient dans le cas d'un environnement homogène (absence de gradient de température, de pression ou de concentration le long de l'interface) et lorsque le métal lui-même présente vis-à-vis de cet environnement un comportement suffisamment homogène. Cette homogénéité de comportement peut être le fait soit d'une homogénéité intrinsèque du matériau due à l'absence d'inclusion ou de défaut structural, soit au non sélectivité de l'environnement vis-à-vis de ces défauts. Dans le cas de processus de corrosion électrochimique, en toute zone de la surface, il y a alternance aléatoire et régulière entre sites anodiques et cathodiques. Pour la corrosion sèche, la phase gazeuse corrosive attaque uniformément la surface [29].

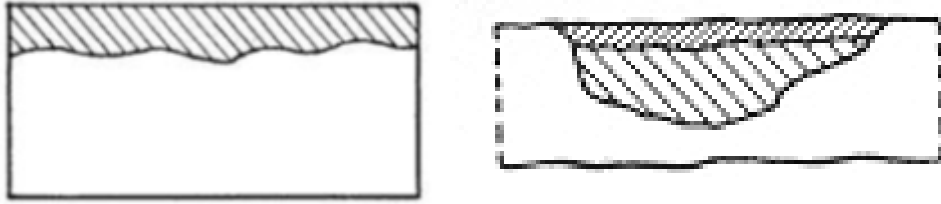


Figure II.8. Corrosion uniforme [29].

II.4.9. Corrosion sous contrainte

Elle est provoquée par l'effet combiné de tensions mécaniques statiques à l'intérieur du métal et d'une attaque du milieu. C'est le cas de la fragilisation hydrogène de certains aciers en présence de H_2S , ou celui de la fissuration des aciers inoxydables austénitiques par l'ion chlorure [29].

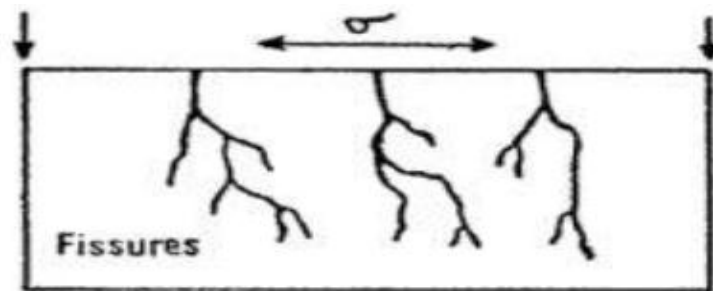


Figure II.9 : Corrosion sous contrainte[29].

II.4.10. Corrosion fatigué

La corrosion dans les conditions de charges cycliques est la réduction considérable de la résistance à la fatigue du métal considéré. Dans ce cas, la courbe de fatigue peut ne pas présenter de limite d'endurance et diminuer vers les très faibles contraintes de façon monotone; cette diminution est due à l'effet combiné des facteurs électrochimiques et des

facteurs

mécaniques

[30].



Figure II.10 : corrosion fatiguée [30].

II.5. Les méthodes d'évaluation de la résistance à la corrosion

L'évaluation de la résistance à la corrosion des matériaux est réalisée au moyen de plusieurs méthodes qui apportent des informations complémentaires. Les principales sont les méthodes électrochimiques, elles sont souvent associées à des analyses de surface et à des mesures du relargage ionique dans les milieux qui ne seront pas présentées dans ce chapitre [31].

II.5.1. Matériel électrochimique

Les essais se font dans un milieu artificiel dont la composition peut être variable. Le plus souvent il s'agit d'une salive artificielle dont le seul élément organique est l'urée.

La cellule électrochimique à double paroi est maintenue, par l'intermédiaire d'un bain thermostat, à une température constante et définie (37°C) (figure II.11) [31].

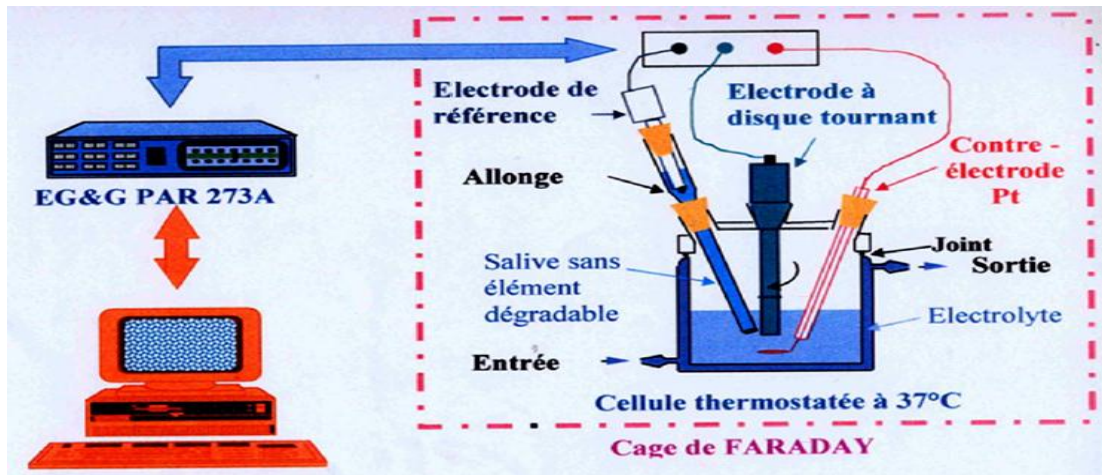


Figure II.11 : cellule électrochimique [31].

Classiquement trois électrodes sont utilisées :

- **l'électrode de travail** : il s'agit de l'échantillon à étudier, entouré d'un cylindre en poly tétra fluoro éthylène. L'ensemble échantillon-cylindre constitue l'embout de l'électrode à disque tournant afin de travailler sous un régime d'agitation dynamique reproductible assurant l'homogénéisation de la solution.
- **l'électrode de référence** : les tensions sont mesurées par rapport à une électrode de référence. Celle la plus souvent utilisée en laboratoire est saturée en chlorure de potassium (ECS). Elle est immergée dans une allonge qui communique avec l'électrolyte de la cellule par l'intermédiaire d'un fritté.
- **l'électrode auxiliaire**: un fil de platine est utilisé comme contre-électrode dans les études où des perturbations en tension ou en courant sont imposées au système.

Le montage fait intervenir un potentiostat qui permet d'imposer un potentiel à l'électrode de travail, géré par des microprocesseurs. Des logiciels spécifiques assurent le pilotage des séquences expérimentales, l'acquisition et le traitement des données numériques.

II.5.2. Principales méthodes des électrochimiques

A l'exclusion du potentiel de corrosion qui peut également être mesuré in vivo, les mesures sont réalisées in vitro.

La validité des résultats obtenus est fortement dépendante des conditions expérimentales dans lesquelles les matériaux dentaires sont testés (nature de l'électrolyte, intervalle de

potentiel choisi, vitesse de balayage, degré de polissage de l'échantillon) et il est nécessaire d'en tenir compte dans l'interprétation des résultats [31].

II.5.3. Potentiel de corrosion

Le potentiomètre est une méthode qui consiste à suivre l'évolution du potentiel à l'abandon (ou potentiel de corrosion : E_{corr}) en fonction du temps. C'est la tension d'un métal ou d'un alliage métallique mesurée par rapport à une électrode de référence lorsque aucun courant ne s'écoule de ou vers cet échantillon. L'unité de mesure est le V/réf [31].

C'est les potentiel mixte pris par un métal plongeant dans un électrolyte qui est le milieu corrosif. C'est une grandeur cinétique qui dépend de l'élément métallique, mais aussi des paramètres du milieu corrosif. On peut accéder à sa valeur par la loi Butler-Volmer ou sous certaines conditions par la loi de Tafel appliquée au système métal électrolyte [32].

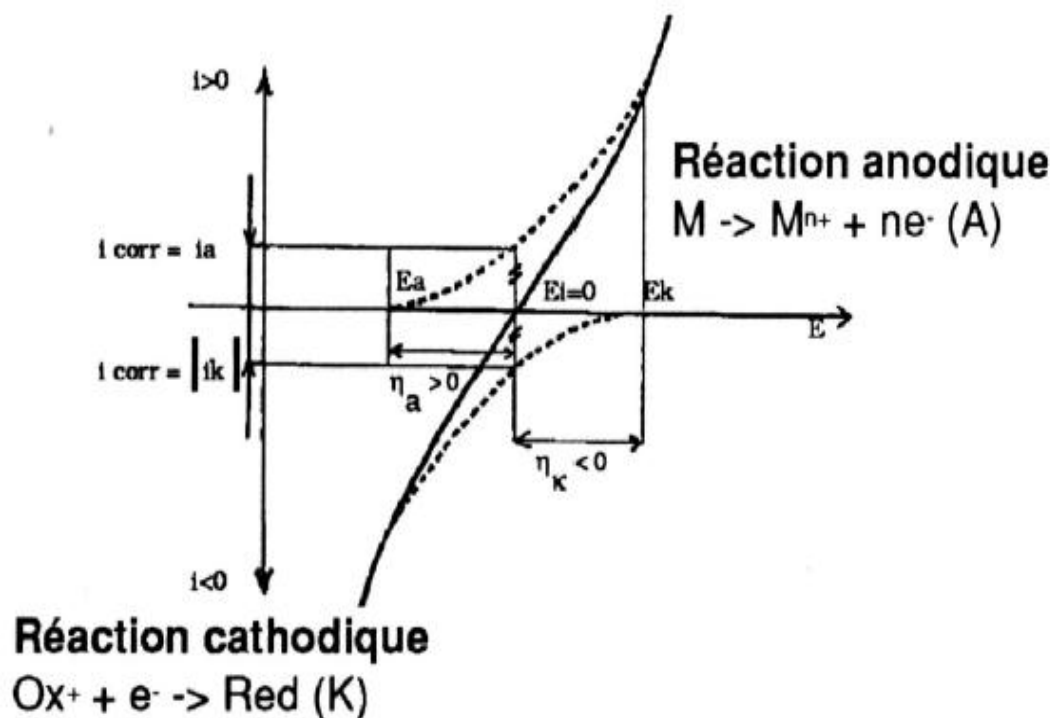


Figure II.12 : Courbe de polarisation : principe de construction [31]

A titre d'exemple, il est présenté la représentation schématique de comportement électrochimique d'un matériau passivable (fig.II.13)

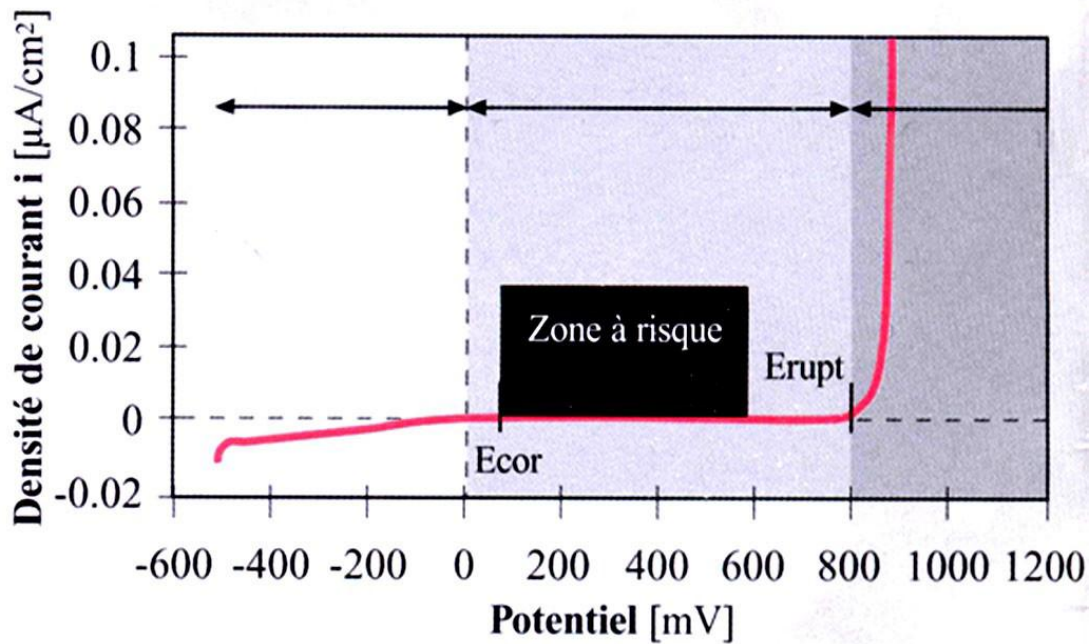


Figure II.13 : Courbe de polarisation : exemple [31]

II.5.4. Courant de corrosion

Il est déterminé graphiquement à partir de courbe $\log i = f(E)$, il est exprimé en intensité, l'unité de mesure est l'A/cm². Dans la plupart des cas de corrosion end buccale, il peut être considéré que la corrosion est contrôlée par le transfert de charge et que les concentrations à l'interface sont voisines de celles au cœur de la solution. La valeur de l'intensité du courant de corrosion i_{corr} peut alors être obtenu en extrapolant la droite de Tafel, cathodique et/ou anodique, jusqu'au potentiel de corrosion E_{corr} (figure II.14) [31].

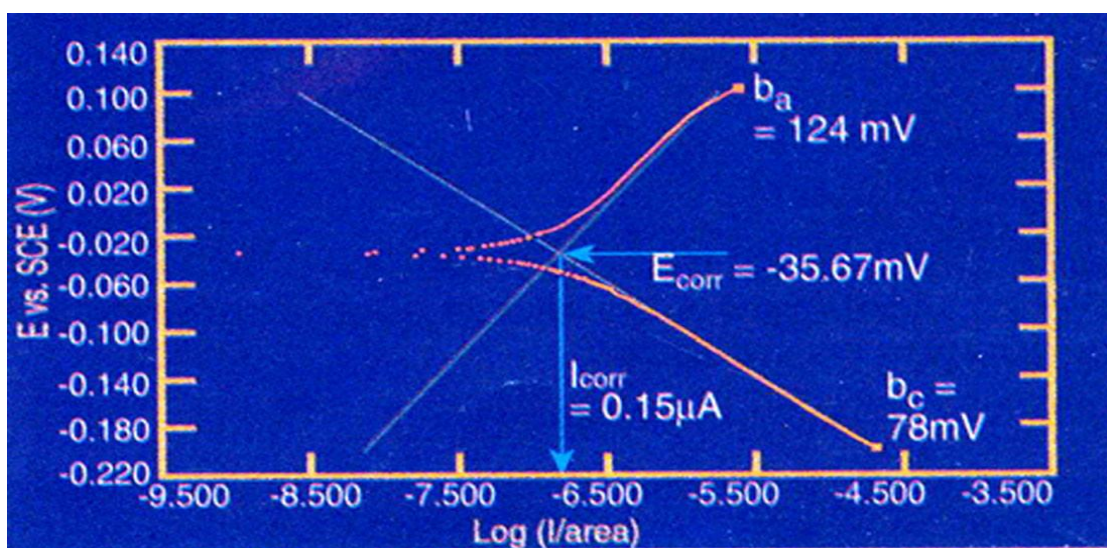
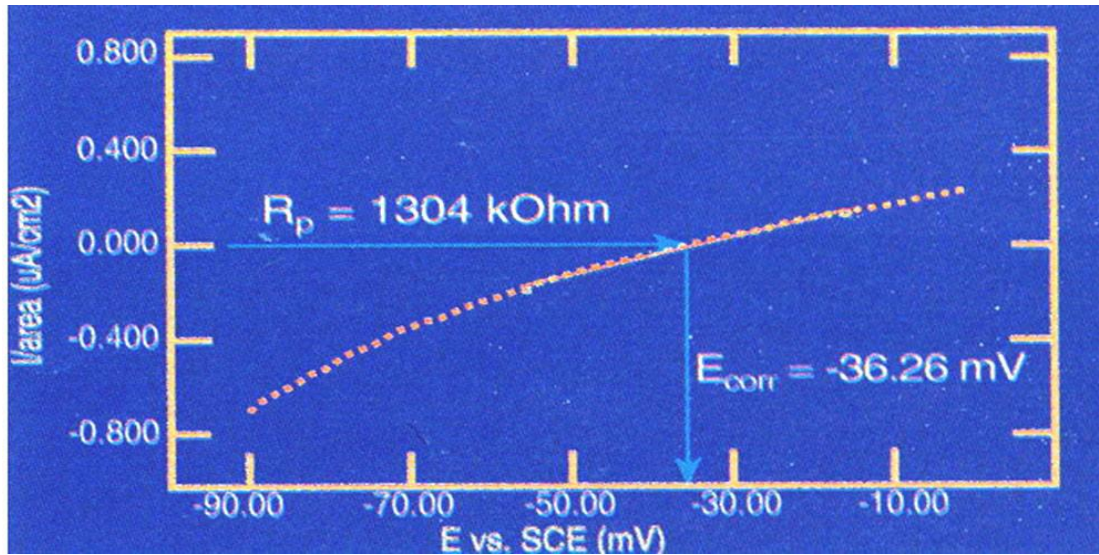


Figure II.14 : Détermination de l'intensité du courant de corrosion [31]

II.5.5. Résistance de polarisation

Aucune condition cinétique particulière n'est requise pour déterminer la résistance de polarisation qui est déterminée à partir de la courbe $E=f(i)$ au voisinage immédiat du potentiel de corrosion de l'échantillon à + ou - 50mV (**figure II.15**). [31]



La résistance de polarisation est la pente $\Delta E/\Delta i$ de la courbe de polarisation, l'unité de mesure est l' Ω/cm^2 .

La résistance de polarisation est inversement proportionnelle au courant de corrosion. Plus la valeur de la résistance de polarisation est élevée, plus l'intensité du courant de corrosion est faible [31].

II.5.6 Détermination du potentiel et de l'intensité du courant de couplage galvanique

Prenons l'exemple deux alliages A et B avec $E_{\text{corr A}} < E_{\text{corr B}}$. Dans ce cas, l'alliage A est l'anode et l'alliage B est la cathode, traçons la partie anodique de la courbe de polarisation de l'alliage A et la partie cathodique de la courbe de polarisation de l'alliage B (tracé d'Evans), à l'intersection de ces deux courbes (**figure II.16**) :

- Les courants anodiques et cathodiques sont égaux en valeur absolue, le courant obtenu donne la valeur du courant de court-circuit ou courant de couplage galvanique

- Les deux métaux prennent un potentiel commun, appelé potentiel de couplage galvanique [31].

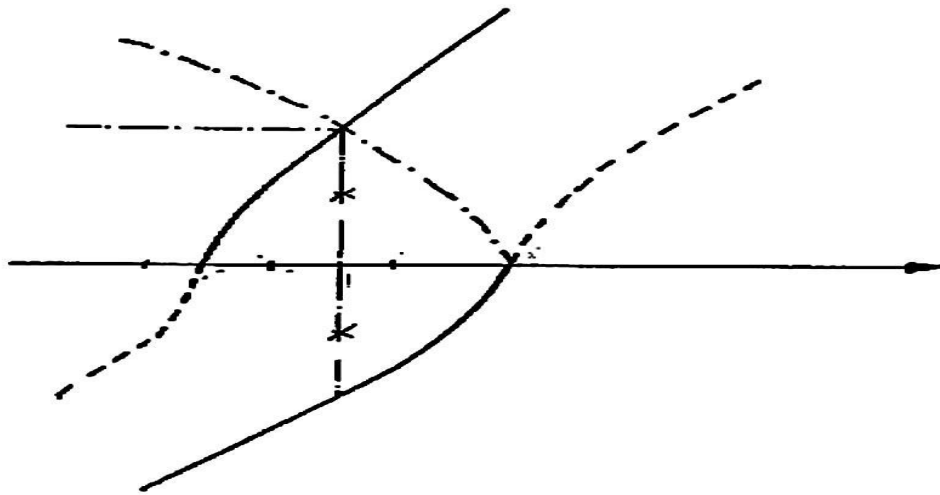


Figure II.16 : Détermination du potentiel et de l'intensité du courant de couplage galvanique [31].

La résistance à la corrosion constitue donc un critère de choix aussi important que les propriétés métallurgiques et physiques des alliages.

II.6. Facteurs de corrosion

Le phénomène de corrosion dépend d'un nombre de facteurs généralement en relation les uns avec les autres. Ces facteurs peuvent être d'origine interne ou externe, à savoir :

- facteurs relatifs au milieu et définissant le mode d'attaque : PH, teneur en O₂, teneur en impuretés, etc.
- facteurs métallurgiques : composition chimique du matériau (alliage métallique), traitements thermiques, etc.
- facteurs définissant les conditions d'emploi (du service) : état de surface, forme des pièces, sollicitation, etc.
- facteur dépendant du temps : vieillissement, mode de diffusion d'oxygène ou d'autres gaz (CO₂), modification des revêtements protecteur (peintures) [33].



La boruration

III.1 Introduction

La boruration est un traitement Thermochimique pour métaux ferreux, qui résulte en une surface de Borure de Fer très dure et résistante à l'usure. Le traitement est idéal pour les pièces qui sont exposées simultanément à de l'usure abrasive et adhésive, avec des exigences de résistance à la corrosion élevées. En principe tous les métaux ferreux sont applicables à la boruration, il est cependant important de noter que la teneur de silicium doit être max. 1 % et celle de l'aluminium doit être $< 0,005$ %. Les grands avantages d'une Boruration sont une obtention d'une dureté de surface qui est 3 x plus élevé que dans l'état non traitée et 2 x plus dur que la Nitruration ou une trempe. La résistance contre le soudage à froid (frottement/grippage des matériaux) sera moins bonne. La résistance à la corrosion reste raisonnable dans les milieux alcalins et acides non oxydants, et bonne résistance à la cavitation. Les applications typiques sont des robinets-vannes dans l'industrie chimique, vis, têtes de spin, outils de soufflage dans l'industrie du verre, vannes rotatives de dosage et plaques d'usure [34].

III.2 Principe de boruration

La boruration est un procédé de diffusion thermochimique, qui se fait dans le domaine de températures (800-1050°C) durant des temps allant de 0,5 à 10 h en utilisant un agent qui libère du bore à l'état atomique. La conséquence d'un tel traitement est la formation des borures qui possèdent d'intéressantes propriétés physico-chimiques, mécaniques et tribologiques [35].

La boruration a fait l'objet de plusieurs applications industrielles telles que : le traitement des pièces employées dans l'industrie pétrolière et l'automobile. Ce procédé de boruration peut être effectué sur les alliages ferreux (aciers et fontes) et les alliages non-ferreux.

La boruration est aussi réalisable sur des substrats à base de métaux de transition tels que : nickel, cobalt, molybdène, tantale, tungstène et titane. Le tableau III.1 montre les phases formées dans la couche borurée et les valeurs de micro dureté lors de la boruration de certains métaux de transition.

Tableau III.1 : Phases formées dans la couche borurée de certains métaux de transition et les valeurs de micro dureté correspondantes [30].

Substrat	Phases présentes	Valeurs de microdureté Vickers
Fer	FeB	1900-2100
	Fe ₂ B	1800-2000
Cobalt	CoB	1850
	Co ₂ B	1500-1600
Nickel	Ni ₄ B ₃	1600
	Ni ₂ B	1500
	Ni ₃ B	900
Molybdène	Mo ₂ B	1660
	MoB ₂	2400-2700
Titane	TiB	2500
	TiB ₂	3370
Tungstène	W ₂ B	2700
	WB	2700
	W ₂ B ₅	2700
Niobium	Nb ₂ B ₂	2600-3000
	NbB ₄	2600-3000
Tantale	Ta ₂ B	3200-3500
	TaB ₂	2500

Le traitement de boruration donne lieu à des couches superficielles riches en bore. Les couches borurées possèdent des épaisseurs comprises entre 40 et 250 μm et présentent une bonne résistance à la corrosion dans certain acide comme : le H₂SO₄ [5].

III.3 diagramme d'équilibre Fer-Bore

La diffusion du bore dans le fer forme une solution solide, dont la nature reste un sujet de controverse entre chercheurs, suite aux différentes investigations donnant des résultats parfois contradictoires. Cependant, la majorité des résultats obtenus montre que le bore se dissout dans les sites interstitiels de la phase γ et en substitution dans la phase α [36]. Toutefois le bore est très peu soluble dans le fer comme indiqué dans le tableau :

Tableau III.2: La solubilité du bore dans le fer à différentes températures [36].

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

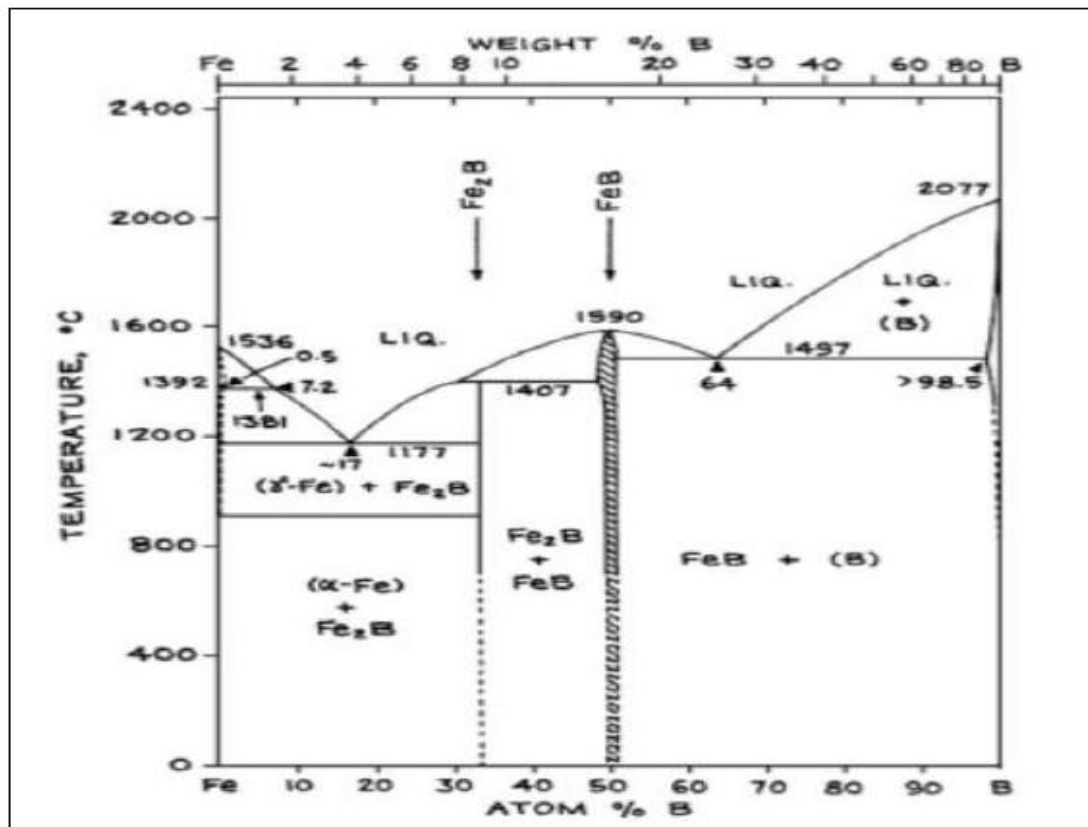


Figure III.1: Diagramme de phase du système Fer-Bore [36].

Le diagramme d'équilibre binaire Fe-B présenté dans la **figure III.1** montre la présence de deux types de borures de fer :

- Fe₂B avec un pourcentage en masse de 8,83%
- FeB avec un pourcentage en masse de 16,23%

III.4 la structure cristalline des borures de fer

III.4.1 le borure de fer FeB

Le borure FeB cristallise dans le système orthorhombique. La maille élémentaire est composée de quatre atomes de fer et de quatre atomes de bore. Ces derniers occupent les centres des prismes trigonaux ; on peut dire que ces atomes sont arrangés en des chaînes en zig-zig comme le montre la **figure III.2**.

La distance interatomique B-B est de l'ordre de 0,177 nm, et les paramètres de maille ont les valeurs suivantes :

$a = 0.4053 \text{ nm}$; $b = 0.5495 \text{ nm}$; $c = 0.2946 \text{ nm}$

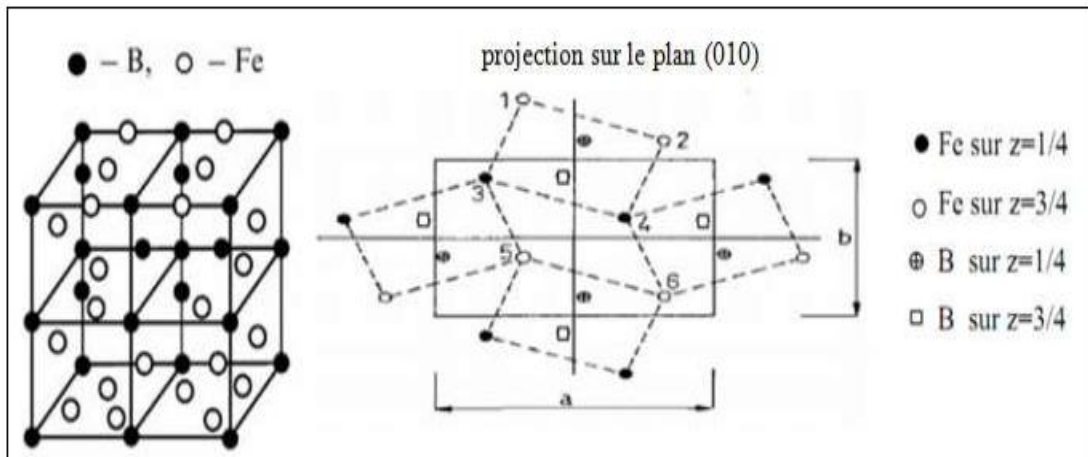


Figure III.2: Réseau cristallin du borure de fer FeB [37, 38].

III.4.2 le borure de fer Fe₂B

Le borure Fe₂B cristallise selon un réseau quadratique centré (Figure III.3). La maille élémentaire est composée de douze atomes. Les paramètres de maille ont les valeurs suivantes :

$a = b = 0.5078 \text{ nm}$ et $c = 0.4249 \text{ nm}$.

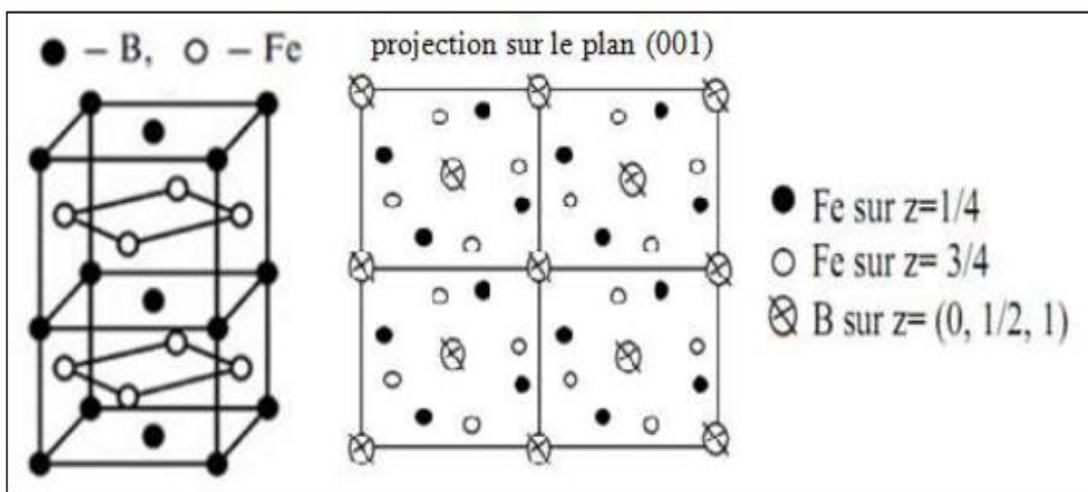


Figure III.3 : Réseau cristallin du borure de fer Fe₂B [37, 38].

III.5 caractéristiques des borures FeB et Fe₂B

Les principales caractéristiques physico-chimiques et mécaniques des borures de fer FeB et Fe₂B sont regroupés dans le tableau III.2 :

Tableau III.3 : Les propriétés physico-chimiques et mécaniques des borures du fer [30].

Propriété	Fe ₂ B	FeB
Température de Fusion (°C)	1390	1550
Température de Curie (°C)	742	325
Teneur en bore (% en masse)	8.83	16.23
Structure cristalline	Quadratique centrée	Orthorhombique
Paramètre du réseau (nm)	a=0.5078, c=0.4249	a=0.4053, b=0.5495, c=0.2946
Densité (g/cm ³)	6.75	7.43
Coefficient de dilatation thermique (10 ⁻⁶ /°C)	7,65-9,2 aux environs de 800°C	23 dans la gamme de 200-600°C
Microdureté (HV)	1800-2000	1900-2100
Module d'élasticité (GPa)	590	285-295
Résistivité électrique (μΩ. cm)	10	20
Conductibilité thermique (W/m°C)	20-30	10-20
Ténacité K _{IC} (MPa ^{1/2})	3.3	2.7

III.6 Mécanisme de formation des couches borures

Le procédé de boruration comprend quatre étapes [35] :

- a) Un milieu de réaction qui peut libérer du bore à l'état atomique à partir d'une source en bore.
- b) Le contact des atomes du bore avec la surface du substrat et la formation des liaisons chimiques avec les atomes du substrat à travers le phénomène d'absorption ;

- c) Le début de germination des borures métalliques sous forme d'aiguilles ;
- d) Fin de croissance de ces aiguilles en donnant naissance à une couche compacte et continue.

La formation des borures de fer FeB et Fe_2B dépend de plusieurs paramètres tels que la durée de traitement, la température du traitement, la concentration en bore et la composition chimique de la surface du substrat. Généralement une concentration élevée en bore dans le milieu de la boruration conduit à la formation de la double couche ($FeB + Fe_2B$).

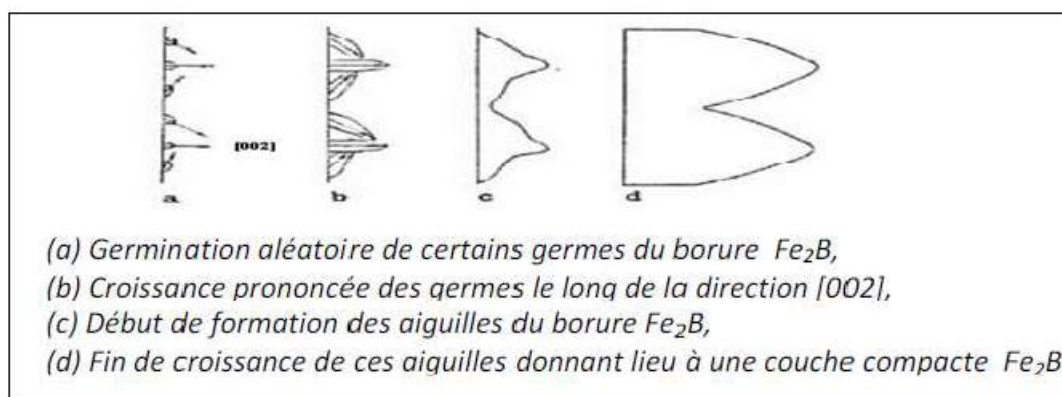


Figure III.04 : Réseau cristallin du borure de fer Fe_2B [35].

III.7 Les procédés de boruration

Le traitement de boruration sur les pièces peut s'effectuer par trois voies : solide, liquide et gazeuse.

III.7.1 La boruration par voie liquide

Pour ce type de boruration, le traitement des pièces se fait dans un milieu liquide. La libération du bore vers la surface de la pièce traitée nécessite la réduction chimique du composé porteur de bore. Cette réduction peut s'effectuer soit par voie électrochimique sous l'application d'une tension, ou par voie chimique par addition d'un agent réducteur au bain de boruration [35].

a-La boruration électrochimique dans des sels fondus

Pour ce type de traitement, les électrolytes les plus utilisés sont à base de tétra borate de sodium $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (Borax) et le tétra fluoro borate de potassium KBF_4 .

La composition chimique du bain électrolytique est choisie en fonction de la température d'utilisation. Par exemple, les électrolyses à base de $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ sont utilisés dans l'intervalle de température 850-1050°C, tandis que les électrolytes à base KBF_4 sont utilisés dans la gamme de température de 600-850°C. Dans les deux cas, la boruration électrolytique donne lieu à des couches borurées de type biphasée ($\text{FeB} + \text{Fe}_2\text{B}$).

b- La boruration chimique dans des sels fondus

La boruration chimique s'effectue dans un bain de sels fondus. Ce procédé est basé sur la différence de potentiel électrochimique qui s'établit entre la pièce traitée et l'agent réducteur présent dans le bain de boruration.

La source de bore est le plus souvent constituée de $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (Borax). Cependant l'agent réducteur peut être un carbure (B_4C ou SiC), un métal pur (Al ou Si) ou un ferro-alliage (Fe- Si, Fe-Mn,...). On peut également incorporer des chlorures ou des carbonates de métaux alcalins aux sels de boruration afin d'améliorer les propriétés physico-chimiques des couches bourrées, ce qui réduit les coûts du traitement de boruration [35].

Selon la composition chimique du bain, le temps de traitement et la température de boruration on peut soit obtenir une couche monophasée (Fe_2B) ou bien biphasée ($\text{FeB}+\text{Fe}_2\text{B}$).

III.7.2 la boruration par voie gazeuse

Dans ce type de traitement, la boruration est basée sur la décomposition thermique des composés volatils à base du Bor.

La décharge anormale est la technique utilisée, où l'intensité du courant appliqué croît avec la tension qui chute dans l'espace entourant la cathode (le substrat), ce qui donne lieu à des espèces ionisées qui sont accélérées vers la surface du substrat, provoquant ainsi un échauffement qui conduit à l'implantation des atomes du bore à la surface du substrat [35].

Les composés utilisés dans ce procédé sont les suivants :

- ❖ Le diborane (B_2H_6)

Le mélange de diborane –hydrogène ($B_2H_6-H_2$) permet d'obtenir des couches de borure de qualité satisfaisante. En raison de la toxicité et de l'inflammabilité du diborane, ce procédé est moins utilisé dans l'industrie.

❖ Composés organiques à base du bore

Les composés les plus utilisés sont le tri méthyl de bore $(CH_3)_3B$ et le tri éthyl de bore $(C_2H_5)_3B$. Ces composés sont très riches en carbone, leur utilisation provoque couramment la cémentation des aciers traités, ce qui conduit à des couches bourrées de qualité réduite [35].

❖ Les halogénures du bore (BF_3 , BCl_3 ou BBr_3)

La boruration avec les halogénures du bore s'accompagne d'une corrosion importante des surfaces des pièces traitées. Ce qui engendre des couches borurées moins compactes et présentant des porosités

III.7.3 la boruration par voie solide

❖ La technique des poudres

Le traitement de boruration est effectué en utilisant une source du bore à l'état solide. La boruration avec du bore amorphe permet des avoir des couches minces et poreuses. Les produits les plus utilisés dans ce traitement sont les poudres de bore, les poudres de Ferro bore et les poudres des carbures de bore.

Les mélanges de poudres de compositions chimiques ci-dessous sont les plus utilisés à l'échelle industrielle [39] :

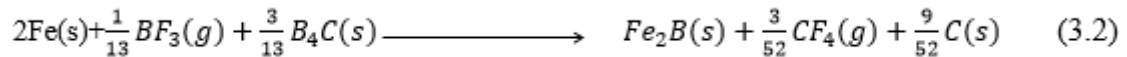
- 5% B_4C , 90% SiC , 5% $NaBF_4$.
- 5% B_4C , 90% SiC , 5% KBF_4 .
- 50% B_4C , 45% SiC , 5% KBF_4 .
- 85% B_4C , 15% Na_2CO_3 .
- 95% B_4C , 5% Na_2CO_3 .
- 84% B_4C , 16% $Na_2B_4O_7$.

Dans le cas où le mélange de poudre utilisé est formé de 5% B_4C , 90% SiC et 5% $NaBF_4$, le mécanisme de boruration est régi par les réactions chimiques suivantes :

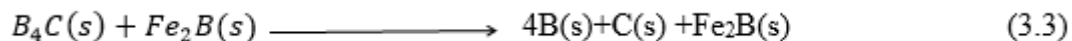
- ❖ Au début du traitement, l'activateur NaBF_4 se décompose thermiquement selon la réaction chimique (3.1) :



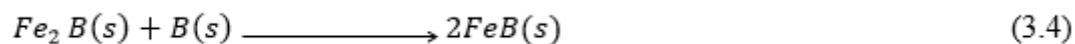
- ❖ Le gaz BF_3 ainsi dégagé permet de réagir avec le fer contenu dans l'acier et le carbure de bore B_4C suivant la réaction chimique (3.2) :



- ❖ Le carbure B_4C se décompose au contact du borure Fe_2B à la température de 600°C selon la réaction chimique (3.3):



- ❖ Le bore doit ensuite diffuser à travers la couche Fe_2B en direction du substrat. Le borure FeB peut aussi se former si la concentration en bore est de 16.23% en masse, selon la réaction chimique (3.4) [30] :



Lorsque la concentration en bore reste voisine de 9% en masse, la couche borurée est formée uniquement de Fe_2B . Pour limiter la formation de la couche FeB , on utilise en général un diluant inerte qui est le carbure de silicium (SiC).

- ❖ La technique des pâtes

Cette technique est surtout utilisée pour la boruration partielle des pièces. Les pièces à traiter sont couvertes d'une pâte à base du bore, puis chauffées dans un four sous une atmosphère d'argon.

Les zones à ne pas borurer, sont protégées par un dépôt électrolytique de cuivre qui empêche la diffusion du bore. Les pâtes de boruration se composent :

- d'un constituant solide contenant une source riche en bore (carbure de bore, Ferro bore, bore amorphe), un activateur (cryolite ou fluoro borate) et un diluant inerte (alumine ou carbure de silicium)
- d'un liant liquide de nature organique (méthyle cellulose, nitrocellulose dissoute dans l'acétate de butyle) [35].

III.8 Morphologie des couches borurées

La morphologie de la couche borurée, qu'elle soit monophasée ou biphasée, dépend de la composition chimique du substrat, de l'agent de boruration et des paramètres qui contrôlent le procédé utilisé.

Kunst et Schaaber ont développé un système d'évaluation représenté dans **la figure III. 5**. Ils ont proposé un classement des couches borurées selon leur morphologie et leur nature microstructurale.

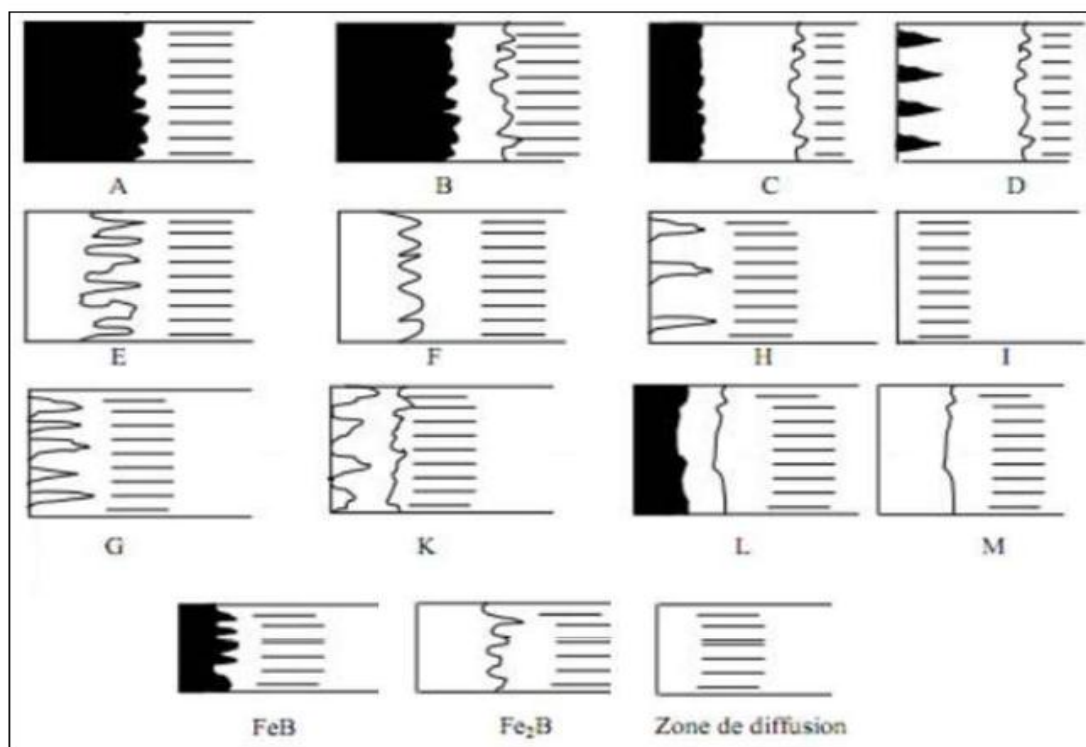


Figure III. 5 : Différentes morphologies des couches borurées [35].

Les différents types des couches borurées sont caractérisés comme suit :

A : couche monophasée, exclusivement FeB.

B : couche biphasée formée de Fe₂B et FeB.

C : couche biphasée, où l'épaisseur de la couche FeB est petite par rapport à celle de Fe₂B.

D : couche biphasée, la couche FeB se présente se forme d'aiguilles isolées.

E : couche monophasée, formée de Fe₂B dont la morphologie est en dents de scie.

F : couche monophasée, exclusivement Fe₂B, moins dentée.

G : couche Fe₂B, avec des aiguilles ayant des épaisseurs variables.

H : couche Fe₂B, ayant des aiguilles isolées.

I : zone de diffusion (exempte de borures).

K : couche dégénérée.

L : couche biphasée de FeB et de Fe₂B, avec une morphologie plane.

M : couche monophasée formée de Fe₂B, avec une morphologie plane.

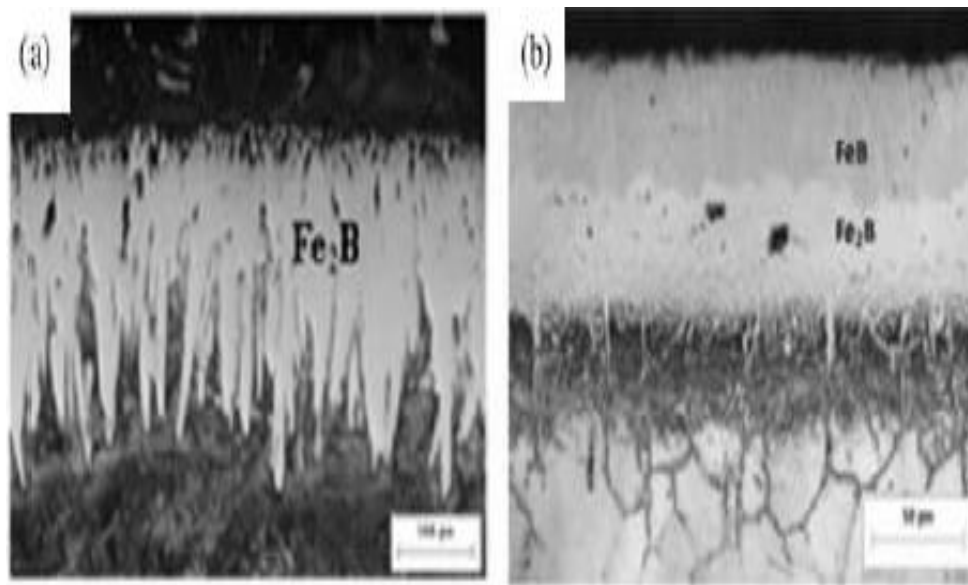


Figure III. 6 : Couches des borures formées sur deux aciers borures à 1000°C pendant 8 heures. (a) Acier au carbone AISI 1018 (formation de la couche Fe₂B). (b) Acier AISI 316 (formation du double couche Fe₂B et FeB) [40, 41].

III.9 Influence des éléments d'addition sur la boruration

La présence des éléments d'alliages (comme le carbone, le chrome, vanadium, molybdène, manganèse, nickel) dans le substrat modifie la morphologie et les propriétés des couches borures. De ce fait, ces éléments entrent en compétition avec le bore et ils peuvent avoir une influence directe sur la cinétique de boruration [35].

Le carbone

Vu que la solubilité du carbone est négligeable dans les borures, le carbone est rejeté au cœur du substrat lors de la croissance de la couche bourrée entraînant la formation d'une

sous-couche riche en carbone et en boro carbure $Fe_3(B, C)$ et $Fe_{23}(B, C)$ 6. L'augmentation de la teneur en carbone réduit ainsi l'épaisseur de la couche borure.

Le chrome

Cet élément présente une grande affinité pour le bore, il favorise donc la formation de la phase FeB au détriment de la phase Fe_2B pour des teneurs croissantes en chrome. Pour des aciers alliés au chrome, en plus des borures de fer, on peut avoir la formation de deux types de borures de chrome (CrB et Cr_2B). Le chrome réduit l'épaisseur des couches borurées, il aplanit l'interface (couche bourrée /substrat) et modifie ses propriétés.

Le manganèse

Le manganèse n'affecte pas les couches borurées, il se dissout dans le borure Fe_2B plutôt que dans le borure FeB .

Le nickel

Sa faible solubilité dans les borures entraîne une ségrégation dans les couches sous-adjacentes à Fe_2B . Les aciers au nickel présentent des couches borurées à dureté réduite. La diminution de la dureté n'est pas observée sur les aciers au nickel-chrome. Ce qui est dû à la formation des borures complexes suivants : $(Fe, Ni, Cr)B$ et $(Fe, Ni, Cr)_2B$.

Le molybdène

La substitution partielle du fer par du molybdène dans les deux borures FeB et Fe_2B entraîne la formation des complexes de type $(Fe, Mo)B$ et $(Fe, Mo)_2B$. Ces composés entravent la croissance de la couche borurée obtenue, leur dureté est proportionnelle à la teneur en molybdène.

III.10 Mesure de l'épaisseur des couches borures

La méthode consiste à mesurer sur un microscope optique ou sur le MEB, les longueurs des aiguilles et de prendre la longueur moyenne de ces aiguilles comme étant la valeur de l'épaisseur moyenne de la couche borurée à l'endroit sélectionné (**Figure III. 7**).

Ces mesures sont répétées à trois, quatre ou cinq endroits différents, leur valeur moyenne étant prise comme valeur de l'épaisseur de la couche borurée.

La formation des couches bourrées provoque une augmentation du volume de la pièce traitée, qui correspond à environ 25 à 30% de l'épaisseur de la couche obtenue. C'est pourquoi, il faut tenir compte de ce changement dimensionnel lors de l'utilisation industrielle de ces pièces bourrées [35].

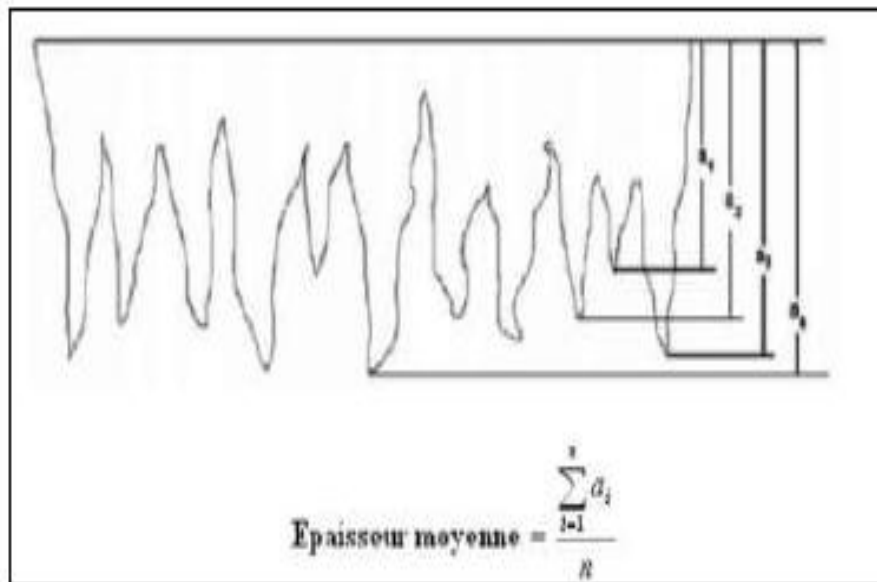


Figure III. 7 : Représentation schématique montrant la détermination de l'épaisseur moyenne des couches borurée [35].



Matériaux et technique expérimentales

Le but de ce chapitre est consacré La traitement de revenu, boruration et l'analyse électrochimique d'un acier a haute limite élastique de nuance X52, en commençant par la présentation de l'acier à étudier et traitement thermique.

IV.1. Matériau utilisé :

Le matériau utilisé dans la présente étude est un acier à haute limite élastique de nuance X52 selon la norme API, qui nous a été livré par la société Alpha pipe Ghardaia sous forme d'une tôle de 10 mm d'épaisseur. La composition chimique de cet acier est donne dans le tableau (IV.1).

Tableau IV.1 : composition chimique de l'acier X52

Eléments	Fe	C	Mn	Si	S	P	Nb	V	Ti	Al
X52	Balance	0.12	0.77	0.16	0.001	0.011	0.03	0.05	0.002	0.034

IV.2. Traitements thermiques et thermomécanique :

Les traitements thermiques que nous avons effectués au cours de cette étude, ont été faits à l'aide d'un four dont la température maximale est de 1100°C.



Figure. IV.1: Le four Nabertherm (Labo LGP).

IV.3. Développement d'une structure Dual phase :

Pour développer une structure Dual_phase (Ferrite + Martensite) avec différentes fractions volumiques de la phase martensitique, nous avons utilisé le traitement (DQ) Direct Quenching qui consiste en :

- Chauffage à (760°C_800°C) pendant 15 minutes
- Refroidissement à l'eau

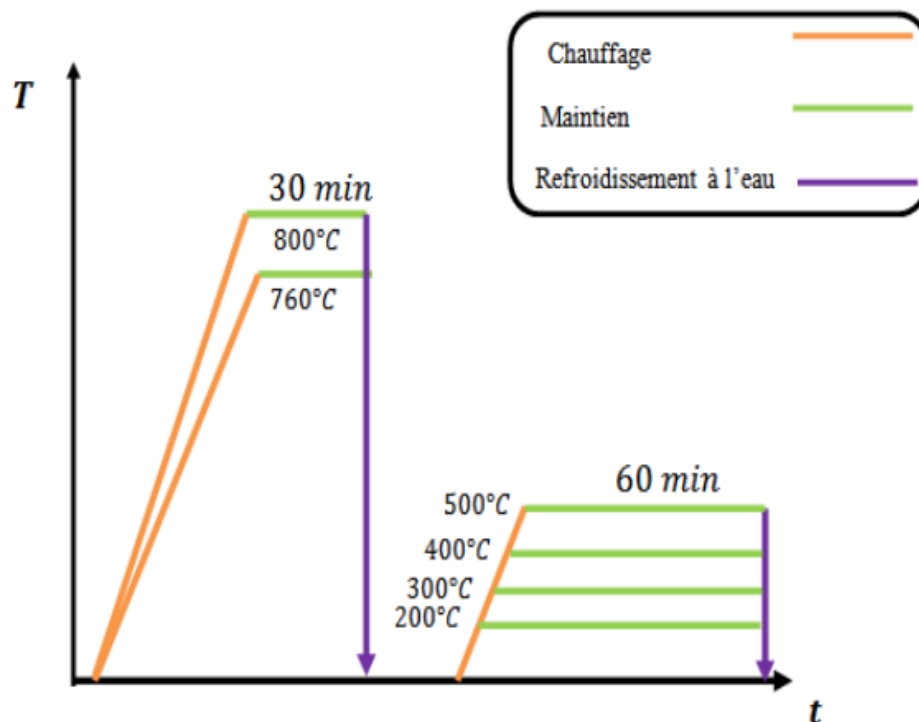


Figure IV.2 le cycle thermique DQ appliqué à l'acier X52 suivi d'un revenu.

IV.4 Traitement de revenu sur les aciers Dual-phase :

Le but du revenu est d'améliorer la ductilité et la ténacité des structures obtenues et cela se fait par l'élimination des contraintes internes et les dislocations induites par traitement de durcissement par trempe, tout en conservant les valeurs de limite d'élasticité et de résistance nécessaires pour l'emploi envisagé.

Pour voir l'effet du traitement thermique de revenu sur la variation de la microstructure et la dureté de l'acier dual-phase.

Dans notre cas, les températures de revenu sont les suivantes : 200, 300, 400, 500° C.

IV.5 Préparation des échantillons :

➤ Découpage :

Les échantillons ont été découpés, manuellement par une scie à métaux avec lubrification, à partir des tôles à des petits morceaux 10 à 15 mm de côté.

➤ Polissage :

Pour mettre en évidence la microstructure des échantillons après traitement thermique, un protocole standard a été appliqué. Les échantillons sont polis mécaniquement au papier abrasif de carbure de silicium, jusqu'à la granulométrie 2000.

La finition a été réalisée sur un drap en velours utilisant une pâte diamantée de $1\mu\text{m}$ jusqu'à l'obtention d'une surface miroir (polissage de finition a été fait chez le labo LPM, Département Science de la matière).



Figure IV.3 : la machine de polissage. (Labo LPM).

➤ Attaque chimique :

Les échantillons sont ensuite attaqués avec une solution de Nital (3% d'acide nitrique et 97% d'éthanol) pendant environ 20 secondes, de manière à révéler la microstructure et cela se manifeste par la disparition de l'état miroir, ensuite il faut rincer l'échantillon avec l'eau pour arrêter l'effet de l'attaque.

➤ **Microscope optique :**

Observation en microscope optique Les échantillons sont ensuite observés au microscope optique de type LIECA DMLM équipé d'une caméra haute résolution (sous un grossissement de 1000 fois)



Figure IV.4 : microscope optique (laboratoire de génie de mécanique)

IV.6. Traitement thermochimique (boruration) :

Les échantillons vont être borurés dans un creuset à la température de 950 °C pendant un temps de diffusion de 5h. Un mélange de poudre de 5% B₄C comme source de bore, 5% de NaBF₄ comme activateur et 90% SiC comme diluant.

IV.6.1. Préparation des échantillons :

- **Polissage :**

Pour prendre des meilleurs résultats pour la boruration, on a fait un polissage pour toutes les surfaces d'échantillon.

- **Préparation des creusets :**

Le traitement de boruration a été effectué dans une atmosphère ordinaire et pour assurer une bonne efficacité de la poudre de boruration, le couvercle du creuset a été protégé par une couche d'argile pour empêcher l'échappement des gaz actifs.

Les échantillons à borurer doivent être déposés dans le creuset de telle sorte qu'ils soient entièrement entourés d'une couche assez épaisse du ciment de boruration (Figure

VI.5). Cette disposition est adoptée pour s'assurer que la couche de boruration serait homogène à travers toute la surface des échantillons traités.

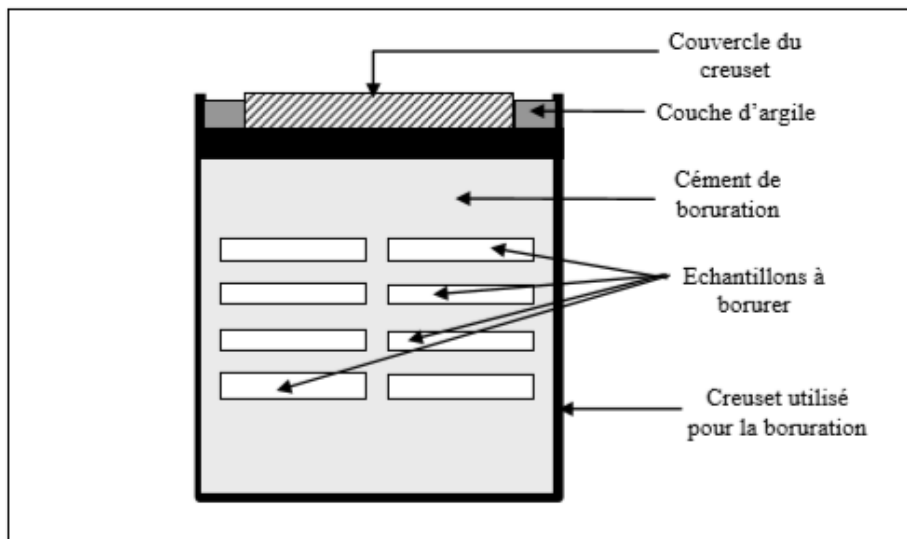


Figure IV.5 : Disposition des échantillons dans le ciment à l'intérieur du creuset avant introduction dans le four.

IV.7. Etude électrochimique :

IV.7.1. Préparation de l'électrode de travail :

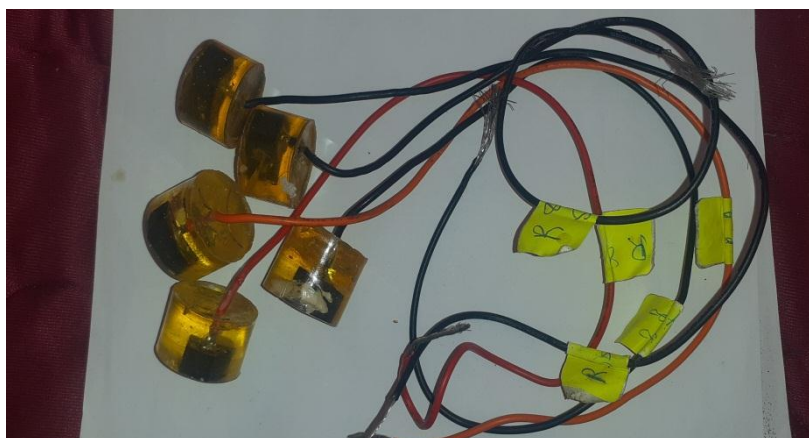
L'électrode de travail utilisée pour les essais électrochimiques, est préparée à partir de l'acier X52 borure il existe 10 échantillons. Un fil électrique est alors soudé sur l'une des basses de l'échantillon. Et puis, l'échantillon est recouvert enrobage isolant électriquement et inerte chimiquement qui permet de protéger le contour de l'échantillon des attaques latérales.



A : échantillon à l'état reçu, suivi d'un polissage de la surface



B : soudure du fil électrique sur la surface



C : recouvrement de la surface soudée par l'enrobage
Figure IV.6 : la préparation des électrodes de travail.

IV.7.2. Milieu d'attaque :

Les solutions chimiques considérées ont été préparées à partir de réactifs analytiques et de l'eau distillée de conductivité ionique est environ $1\mu\text{S}/\text{cm}$ et un PH est généralement entre 5,5 et 6,5. Le principal réactif utilisé est : Acide sulfurique : H_2SO_4 nous avons préparé une solution de 1M de H_2SO_4 .

Les résultats électrochimiques dépendent largement du PH et de la conductivité ionique des solutions et également de la température. Sauf indication contraire la température des solutions est égale à 25°C . Le PH et la conductivité ionique varient avec la composition chimique des solutions.

IV.7.3. Le montage électrochimique :

Les études électrochimiques ont été menées au moyen d'un montage électrochimique à trois électrodes que l'on peut avoir sur la **Figure IV.7**.



Figure IV.7 : descriptive du montage électrochimique.

Une cellule en verre ouverte a été adaptée pour contenir des électrodes et la solution à étudier. Dans tous les cas nous avons travaillé dans des solutions aérées. Après avoir rempli la cellule par la solution à étudier, nous y plaçons trois électrodes : une électrode de travail, une électrode de référence et une électrode auxiliaire.

1. l'électrode de travail (ET) est constituée de l'un des échantillons :



Figure IV.8 : les électrodes de travail.

2. l'électrode de référence (ER) est une électrode au calomel saturée Ag/Ag Cl constituée d'un fil de platine plongé dans une solution KCl :



Figure IV.9 : les électrodes de référence.

3. la collecte du courant est assurée par l'électrode auxiliaire (EA) composée d'une feuille de platine de 20cm^2 . Le platine est un bon conducteur électrique et il est suffisamment inerte chimiquement.



Figure IV.10 : les électrodes auxiliaire

IV.7.4. L'équipement électrochimique :

Le principe du voltamètre consiste à appliquer un potentiel à travers l'électrode auxiliaire vers l'électrolyte pour accélérer l'opération de corrosion, et enregistrer la densité de courant (vitesse de corrosion) à l'aide du potentiostat (Volta ab 40 PGZ 301 de marque EG&G). Le potentiel de balayage débute à (-1000 mv jusqu'à -100 mv) avec une vitesse de balayage est égale à 1mV/s (60 mV/mn)



Figure IV.11 : l'équipement électrochimique.

IV.7.5. Volta Master 4 :

Volta Master 4 est un logiciel spécialement conçu pour tous les modèles des appareils Volta Labé, le Volta Master 4 offre de nombreuses méthodes de calculer, (Voltamètre, Impédance, Electrochimique, pulses analytique corrosion, Etude des batteries) ; toutes les méthodes sont très souples et faciles et sont commandées par un ordinateur ; **la Figure IV.11** montre l'interface de Volta Master 4. Ce logiciel nous permet d'utiliser d'une chaîne de méthode dans d'une même opération.

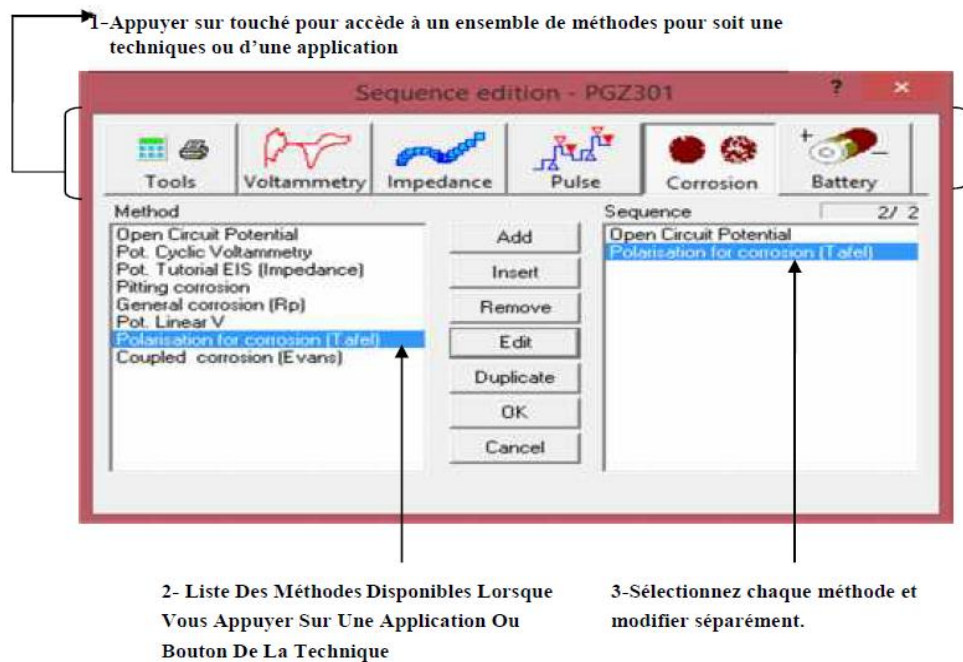


Figure IV.12 : liste des méthodes disponibles

IV.7.6. Technique électrochimique :

Si on représente une courbe de polarisation expérimentale en coordonnée $\log |i|$ (la densité du courant) = $f(E)$, l'intersection des droites anodique et cathodique, extrapolées au potentiel de corrosion, donne la valeur de la densité du courant de corrosion i_{corr} ($\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$) comme il est présenté sur la **Figure IV.13**. Les pentes des droites de Tafel sont déterminées en fonction des coefficients de Tafel suivant les équations :

$$\beta_a = \frac{RT}{m \cdot F} \quad ; \quad \beta_c = \frac{RT}{(1-a)nF}$$

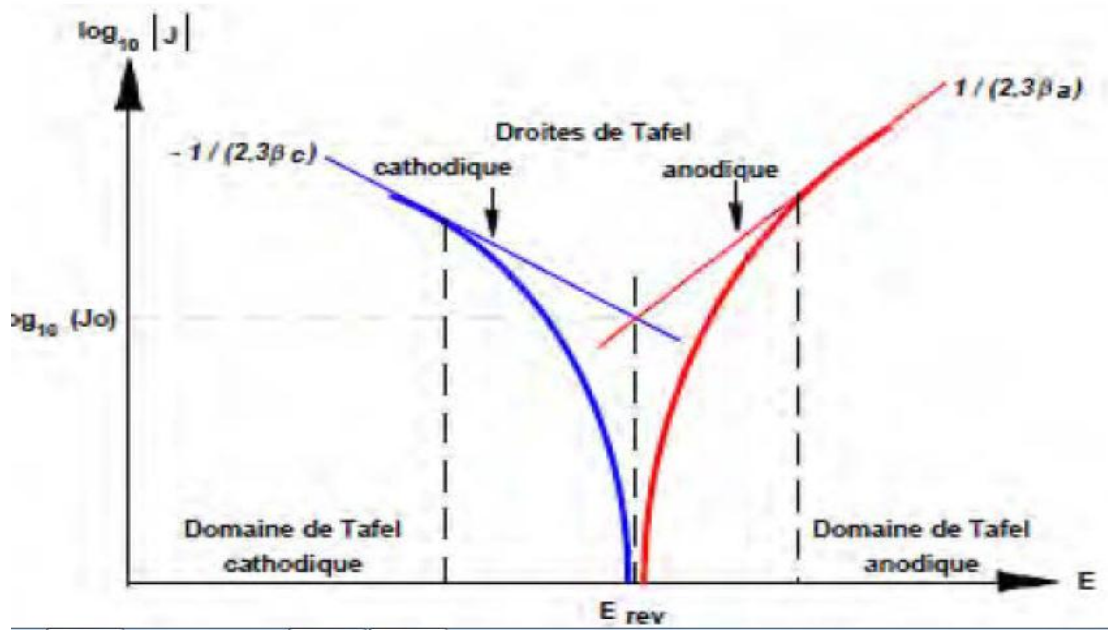


Figure IV.13 : représentation schématique droites de Tafel



Résultats et Interprétation

V.1. ETAT REÇU :

Notre étude a été principalement basée sur l'influence du traitement de revenu sur la microstructure et la dureté des aciers dual—phase avant et après boruration.

Le acier X52 qu'at fait objet de notre étude présente, à l'état reçu, une structure ferrito—perlitique comme le montre **Figure V.1a**.

Pour plus de détails, la **Figure V.1b** montre une micrographie par Microscope optique, la Perlite qu'est un constituant lamellaire (ferrite + cémentite) de l'acier X52 à l'état reçu.

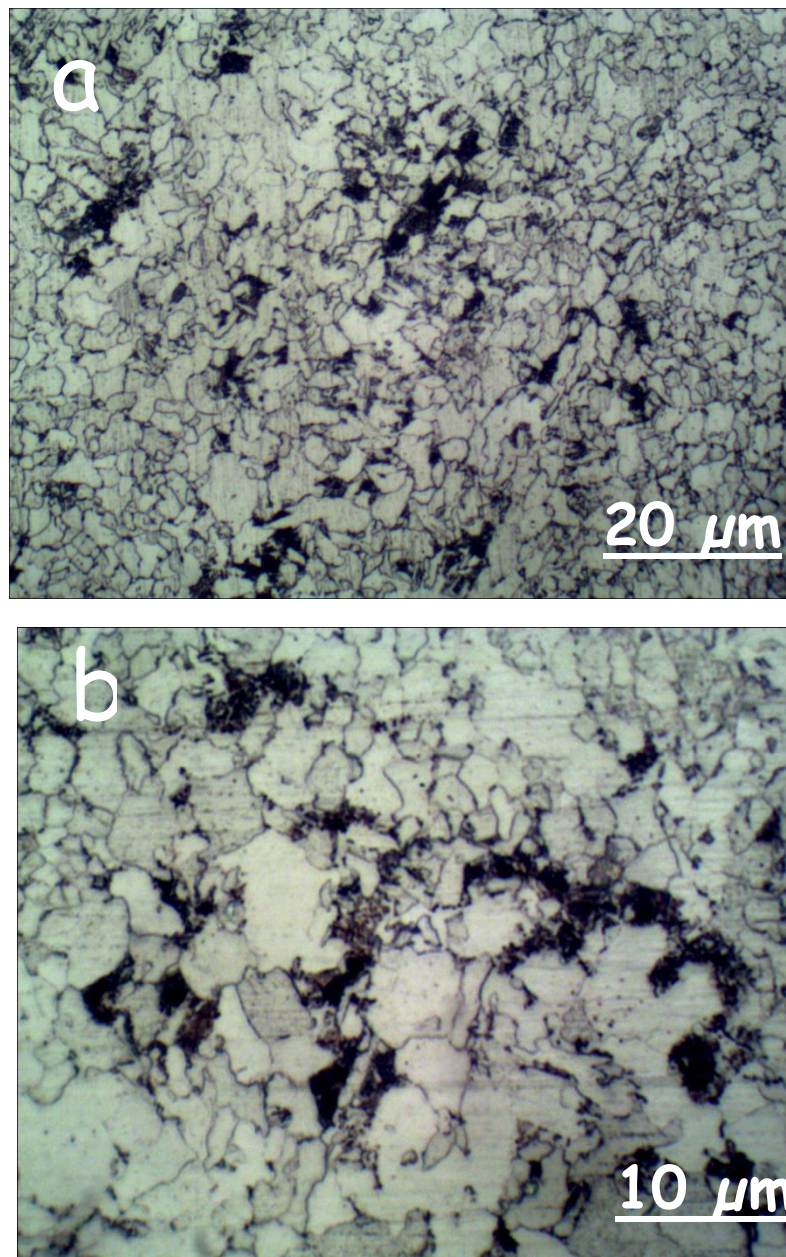


Figure V.1 : Micrographie optique d'un acier X52 reçu

Les propriétés mécaniques de ces aciers, données par le laboratoire des essais mécaniques de la société pipe gaz Ghardaïa, sont groupées dans le Tableau IV.1.

Tableau V.1 : Caractéristiques mécaniques de l'acier X52 à l'état reçu

	HV	Re _{0.2} MPa	Rm (MPa)	A (%)
X52	179	377	516	27

V.2. DEVELOPPEMENT D'UNE STRUCTURE DUAL-PHASE

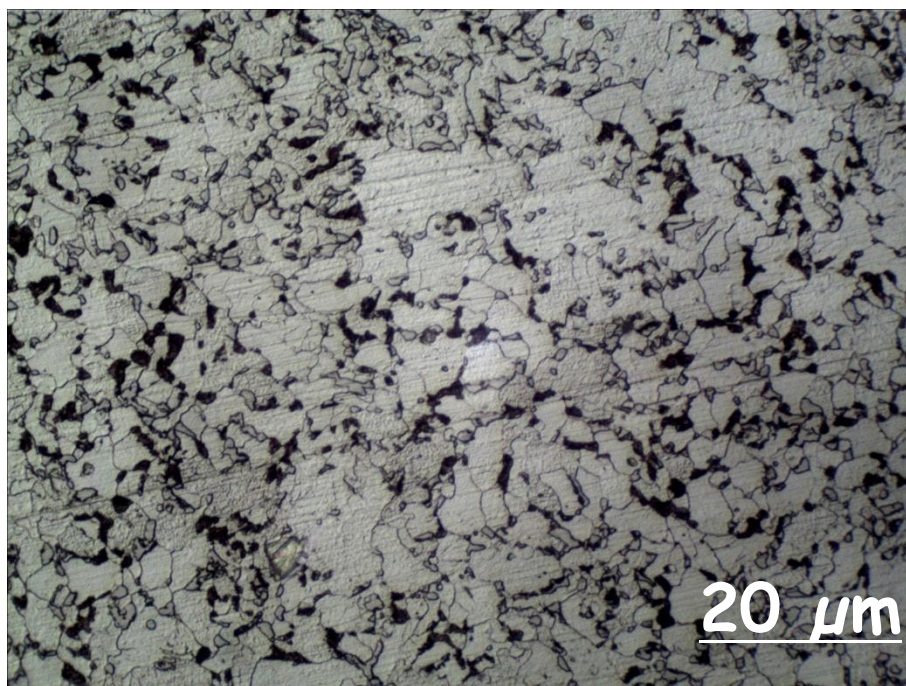
Les microstructures dual phase (DP) ont été développées par un traitement de recuit inter critique (DQ) avec deux températures différentes températures 760 et 800 °C. Il est évident que le traitement effectué a abouti à une microstructure duale phase (DP) ferrite-martensite (la présence de martensite est due au traitement de trempe à partir de la phase austénite). **La Figure V.2** montre les micrographies par MEB de l'acier API X52 soumis au traitement thermique (DQ) traités aux température de recuit inter critique (IAT) de 760°C et 800 °C. La microstructure (DQ) a montré une martensite fine uniformément répartie dans la matrice de ferrite. Nous constatons que plus la température de recuit augmente plus la proportion de la phase martensitique augmente comme le montre le Tableau V.2.

V.2.1 La proportion de la phase Martensitique :

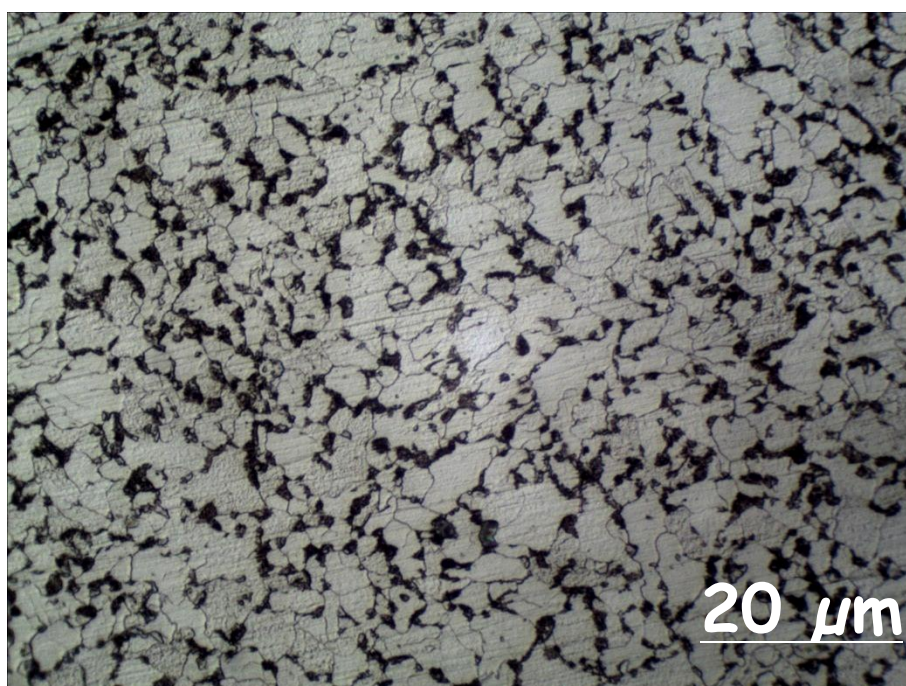
En utilisant la méthode des segments inverse pour calculer les proportions des phases présentes après trempe dont les températures intercritique sont 760 et 800 °C, le Tableau V.2 montre les proportions de la martensite dans l'acier X52.

Tableau V.2 : Fraction volumique de la martensite (Vm) à différentes températures

Températures intercritique (°C)	760	800
V _m (%)	34	55



(a)



(b)

Figure V.2 : les micrographies optiques de l'acier X52 à différents traitement thermique

(a) 760°C (b) 800°C

V.3 Evolution de la dureté en fonction de la proportion de la martensite

Les relations exacte microstructure / propriétés mécaniques dépendra de divers facteurs, notamment la composition chimique, historique des traitements, et la fraction volumique de la martensite et de sa distribution. La variation de la dureté de l'acier dual-phase X52 en fonction de la proportion de la martensite (liés aux différentes températures intercritiques est donnée par le tableau V.3 La tendance générale représentée sur ce tableau est que la dureté de acier dual- phase X52 augmente avec l'augmentation de la température intercritique ; c'est-à-dire avec l'augmentation de la fraction de volume de la martensite (phase très dure). Pour une température intercritique donnée.

Tableau V.3 : Les duretés HV10 de l'acier X52 après traitement DQ

X52	760 °C	800 °C
HV	170	187

V.4 Evolution de la microstructure en fonction de la température de revenu

La quantité des atomes de soluté à l'interface ferrite/martensite est insuffisante pour figer le grand nombre de dislocations. Donc, les atomes manquants doivent être fournis par diffusion des régions internes des grains ferritiques. Ceci est possible par traitement de revenu. Pour étudier l'influence du revenu sur les caractéristiques mécaniques (dureté) d'un acier dual-phase, des échantillons ont subi un revenu de 1 heure aux températures allant de 200 °C à 500°C à partir de différentes températures intercritiques. L'évolution de la microstructure de l'acier DP X52 au cours du traitement de revenu après traitement thermique DQ est donnée par la **Figure V.3**. Jusqu'à des températures de revenu de 200 °C, nous avons constaté qu'il n'y a pas de différence entre la microstructure de

l'échantillon qu'a subi un revenu à 200 °C et celle de l'échantillon fraîchement trempé, comme le montre la **figure V.3**. Cela est dû au réarrangement des dislocations par annulation de celle de signes opposés. Le carbone piégé dans la martensite lors de la trempe commence à diffuser qui permet la relaxation du réseau quadratique de la martensite et la diminution des contraintes internes. Avec l'augmentation de la température de revenu, selon Fang et al [42], on assiste à une précipitation de la cémentite sous deux formes distinctes Fe₂C et Fe₃C. Lorsque la température de revenu augmente à 300 °C, les carbures de fer ε commencent à précipiter et la martensite devient moins tétragonale, pendant ce temps, les contraintes résiduelles et la densité de dislocation diminue. À une température de revenu d'environ 400 °C, le carbure de fer ε est remplacé par la cémentite Fe₃C et la martensite perd sa tétragonalité. Lorsque la température de revenu est de 500 °C, la cémentite dans la martensite de revenu grossit et devient sphéroïdale [42,43]. Avec une augmentation de la température de revenu à 500 °C, la concentration du carbone dans la martensite de revenu diminue en raison de la diffusion des atomes de carbone vers la cémentite.

V.5 Evolution de la dureté en fonction de la température de revenu

D'après la **Figure V.4**, on constate que les courbes de dureté en fonction des températures de revenu ont la même allure. Plus la température de revenu augmente plus la dureté diminue. Quel que soit la température de revenu, la dureté des échantillons issus d'une température intercritique de 800 °C est supérieure à celle des échantillons issus d'une température intercritique de 760 °C. Cela est dû à la différence de proportion de martensite formée pour les deux températures.

Les aciers microalliés DP, avant tout revenu, présentent une élasticité continue qui a été généralement attribué aux dislocations mobiles introduites lors du refroidissement à partir de la température de recuit intercritique. Cependant, lorsque l'acier DP subi un revenu à 200, 300, 400 ou 500 °C, il a montré un comportement de l'élasticité discontinu et les paliers élastique sont développés. Ceci est dû à la diffusion d'atomes interstitiels de soluté à des dislocations libres générées lors du refroidissement à partir de la température de recuit intercritique [44].

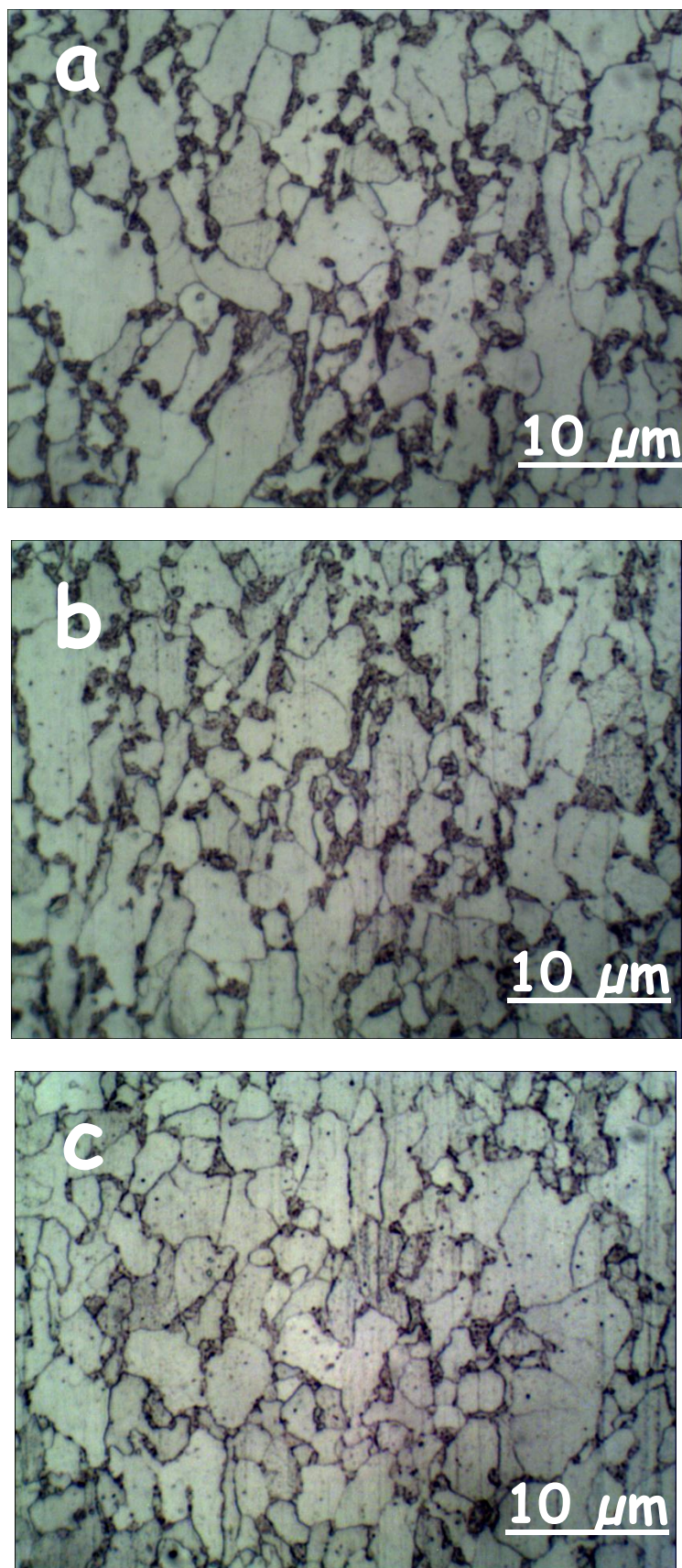


Figure V.3 : Evolution de la microstructure d'un acier DP au cours du revenu après DQT pour différentes températures a) $T= 200^{\circ}\text{C}$ b) $T= 300^{\circ}\text{C}$ c) $T= 400^{\circ}\text{C}$

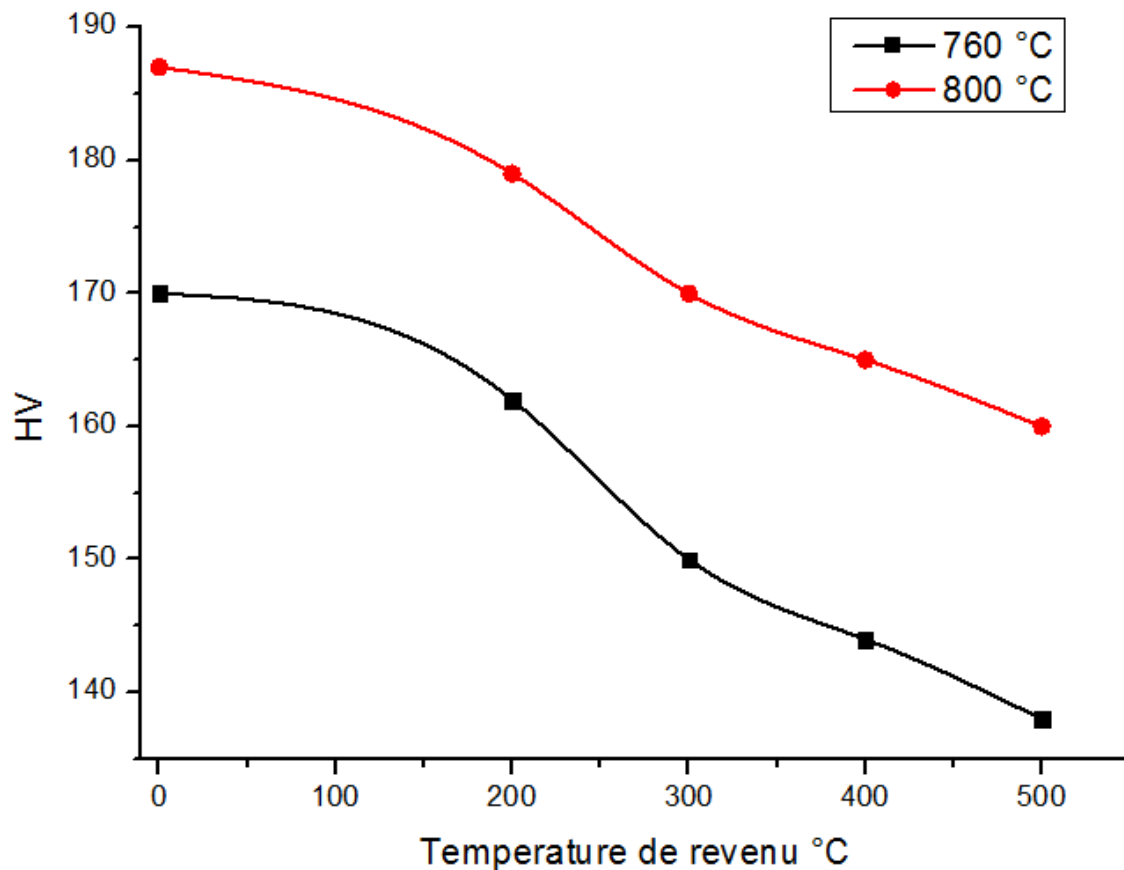


Figure V.4 : Evolution de la dureté en fonction des températures de revenu d'acier X52

V.6 Formation de la couche borurée

L'examen des échantillons par microscope de l'acier X52 à l'état reçu et dual phase avec différentes proportions de martensite ont révélé la formation des borures de type Fe_2B formés à la surface du substrat avec une morphologie de dents de scie à une profondeur variant entre **69.03** et **75.72** μm comme l'indique **la figure V.5**. La structure dent de scie des borures est avantageuse pour obtenir une bonne cohésion avec le matériau du substrat. La boruration est un processus contrôlé par la diffusion et elle fonctionne en introduisant des atomes de bore par diffusion dans une surface de substrat. Selon le diagramme d'équilibre fer-bore, la diffusion de bore dans le réseau cristallin de fer conduit généralement à la formation de deux types de borures de fer tels que FeB et Fe_2B . **Le tableau V.4**. Montre les épaisseurs des couches borurées pour chaque état microstructurale de l'acier X52. **La figure V.5** présent les épaisseurs des couches borurées en fonction des

températures intercritiques. La couche bourrée augment avec l'augmentation de la température intercritique, due au volume fraction de martensite.

Tableau V.4 : épaisseurs des couches de borures pour chaque état microstructurale

Traitement	DQ760	DQ800
Épaisseur (μm) G	96.33	100.69
Épaisseur (μm) P	41.73	50.74
Épaisseur Moyenne	69.03	75.72

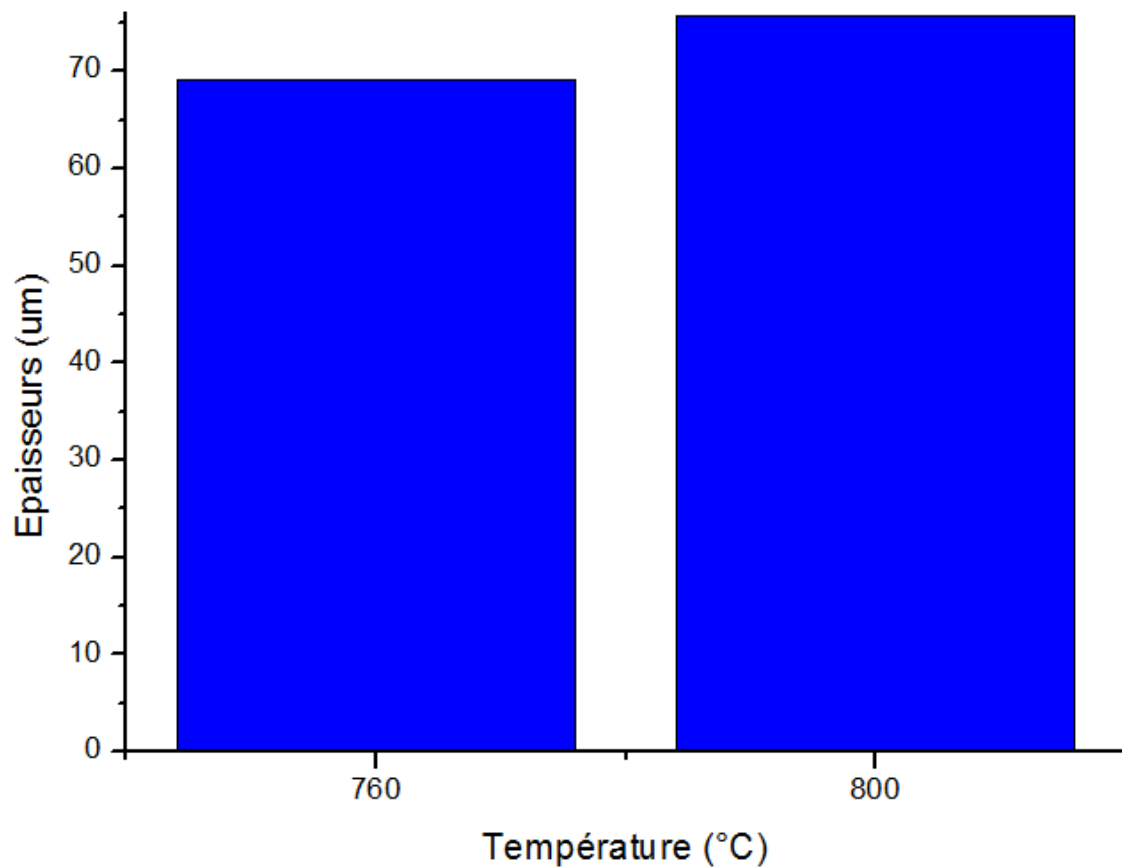


Figure V.5 : épaisseurs des couches de borures en fonction de température intercritique

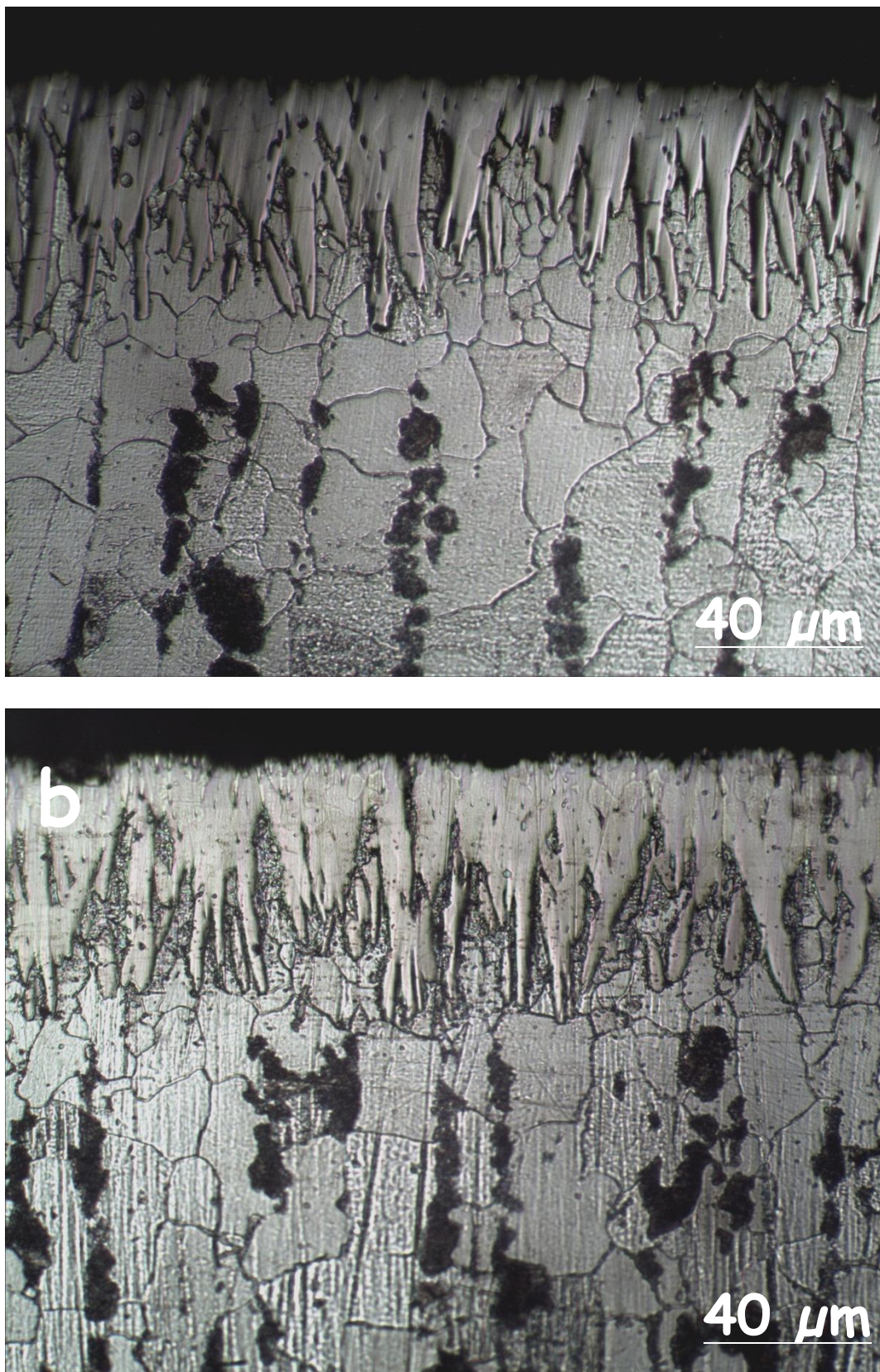


Figure V.6 : examens par microscopie optique d'une coupe de l'acier X52 borure
(a) DQ 760°C (b) DQ 800°C

V.7 Evolution de la couche borure en fonction de la température de revenu

L'examen des échantillons revenus par microscope de l'acier X52 ont révélé la formation des borures de type Fe_2B formés à la surface du substrat avec une morphologie de dents de scie à une profondeur variant entre 72 et 82 μm comme l'indique **Tableau V.4**

Tableau V.4 : les épaisseurs de couche de borures à différentes températures de revenu

Température de revenu °C		200	300	400	500
760 °C	Epaisseur (μm) G	94.82	101.95	103.86	100.90
	Epaisseur (μm) P	37.08	42.27	45.52	40.16
	Epaisseur Moy.	65.95	72.11	74.69	70.53
800 °C	Epaisseur (μm) G	95.69	105.95	107.95	102.26
	Epaisseur (μm) P	48.81	53.57	56.62	54.66
	Epaisseur Moy.	72.25	79.76	82.28	78.46

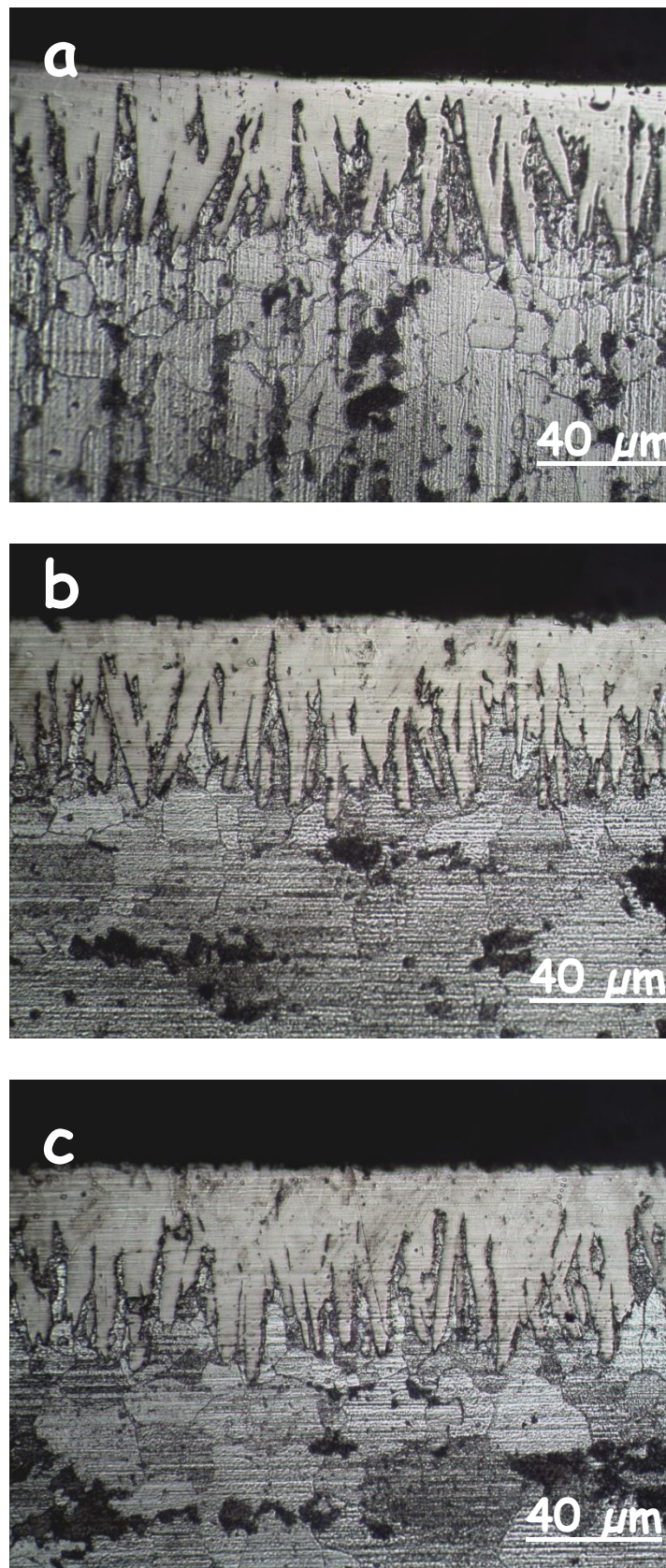


Figure V.7 : examens par microscopie optique d'une coupe de l'acier X52 borure à 800 °C pour différent température de revenu
(a) 200 °C (b) 300°C (c) 400°C



CONCLUSION

Conclusion

Conclusion

D'après l'analyse des résultats obtenus par le traitement de revenu et thermochimique de boruration, les conclusions qui peuvent être retiré de cette étude sont :

1. Lors du traitement de revenu, on assiste à un phénomène de précipitation qui fait changer la microstructure de l'acier dual phase.
2. Avec augmentation la température intercritique le volume fraction de martensite augmente.
3. La boruration utilisée à une température de 900 °C pendant 4 heures, nous a permis d'obtenir une seule couche de borures de type Fe₂B avec une morphologie en dents de scie.
4. la dureté diminue avec l'augmentation de la température de revenu.



Référence

Référence

Référence:

- [1] **Anazadeh, S.A. and Kheriandish, S.H.** Mater. Sci. Eng. Vol. 532(1), 2012, pp. 21-25.
- [2] **Gündüz, S.** Mater. Lett. Vol. 63(27), 2009, pp. 2381-2383.
- [3] : **Jean paulbailo** « des matériaux » 2éme édition, école polytechnique de Montréal
- [4] : [http : www.arcelorauto.com/default.htm](http://www.arcelorauto.com/default.htm).
- [5]:**kazaukimatsumoto, taddakitaira** « développent of super tough acicular ferrite steel for line pipe optimization of carbon and niobium content in low carbon steel » Oct 1983.
- [6]:**GERHAD KALWA. KONARD KAUP**(steels for pipeline) steel. Hand book for matériels research and engineering, Vol, 2, application
- [7]:**N.JOON KIM. G.THOMAS** « Evolution of multi phase and their influence on mechanical properties of low carbon steels » proceeding of international conférence on technology and application of HSLA steels. Oct 1983
- [8] : **V.ANDRADE CAROZZO**, Influence du Niobium sur les Microstructures et les propriétés d'Acier Multi phases à Effet TRIP, thèse de Doctorat, université de catholique de Louvain, Belgique (2005).
- [9] : **BRANDON MICHAEL HANCE**, the influence of déformation-induced résiduel stresses on the post-for ming tensile stress/strain behaviour of dual phase steels, these de doctorat, université de pittsburg (USA) 2005.
- [10]: **G. Speich, A. Schwoeble,G. Huffman.** Tempering of Mn and Mn-Si-V Dual-Phase Steels. Metallurgical and Materials Transactions A. 14 (1983) 1079-1087.
- [11] : **LIEDL U, TRAI NT S., WERNER E.A.**, Computational Materials Science, Vol. 25 (2002), pp.122-128.
- [12]: **M F ASHBY.** Engineering Materials 2. Butterworth- Heinemann, 1998.
- [13]:**R.W.K.HONEYCOMBE** Steels: Microstructure and Properties, E. Arnold, London, 1990.
- [14] :**G.MURRY**, Techniques de l'Ingénieur, Vol. MB4, M300 (1993), pp. 1-29
- [15] Dominique Francois, Techniques de l'Ingénieur, Vol. MB1, Dossier M4152 (2005), pp.123.

Référence

- [16] :**M.SOLER** Thèse de doctorat, Etude du vieillissement d'un acier à bake-hardening : évolution des propriétés mécaniques de traction - corrélation avec la microstructure. INSA Lyon, 1998.
- [17] **M.MAZINANI**, Deformation and Fracture Behaviour of a low-carbon Dual- Phase steel, these de doctorat, université de Columbia (2006).
- [18]: **Mohammad Mazinani**, Deformation and Fracture Behaviour of a low-carbon Dual-Phase steel, these de doctorat, université de Columbia (2006)
- [19] **Murry G.**, Techniques de l'Ingénieur, Vol. MB4, M300 (1993), pp. 1-29
- [20] **Irain PUSHKAREVA**, (Evolution microstructurale d'un acier Dual phase .Optimisation de la résistance a l'endommagement) Thèse de doctorat, Ecole des Mines de Nancy, Novembre 2009
- [21] : **W.HARZALLAH**préparation et caractérisation de dépôts composites électro déposés en présence d'inhibiteurs Organiques PAR UNIVERSITE MOHAMED KHIDER DE BISKRA.
- [22] : **Materiauxmetalliques** - Phenomenes de corrosion, Universite d'Evry – Val d'Essonne
- [23] : **A. Chekkat** ; « Etude de l'efficacité inhibitrice de la corrosion sur l'acier, le cuivre, et L'aluminium dans un milieu aqueux par (2- Benzylamino éthanol) » ; Thèse de magister. Ecole militaire polytechnique, Alger (2006).
- [24]: Stern M., Geary A., A theoretical analysis of the shape of polarization curves, Journal of the Electrochemical Society, 104 (1) 56-63, 1957
- [25] : Vu N. T., Contribution à l'etude de la corrosion par carbonatation du beton arme : approche experimentale et probabiliste, These de doctorat es Genie Civil, Laboratoire Materiaux et Durabilite des Constructions, INSA Toulouse, 2011
- [26] : Landolt Dieter, Corrosion et chimie de surface des metaux, Traite des materiaux - Tome 12 - Presses polytechniques et universitaires romandes, 1993
- [27]: ASTM C8 76-91, "Standard Test Method for Half-cell potentials of reinforcing steel in concrete", Annual Book of ASTM Standards, vol. 04.02, 1991
- [28] : **D.Willim,Jr, Calliste**, Science et génie des matériaux, Modulo Editeur,2001, pp505_520.

Référence

- [29] : ROPITAL François, Corrosion et dégradation des matériaux métalliques: Compréhension des phénomènes et applications dans l'industrie pétrolière et des procédés, Éditions TECHNIP, 2009.
- [30] : **S.MARMI** « Effet des inclusions de sulfures sur la corrosion des aciers au carbone », Mémoire Magister en physique, Département de physique, Université de Biskra, 2003.
- [31] :**B.GROSGOGEAT, P.COLON** Société Francophone de Biomatériaux Dentaires Date de création du document 2009_2010
- [32] : **W.HAZALLAH**préparation et caractérisation de Dépôts composites Electro déposés en présence d'inhibiteurs Organiques par WAHIBA HAZALLAH Université Mohamed khider de Biskra.
- [33] :**Dr .H. BENSABRA**_ Département de Génie des Procédés_ Université jjel.
- [34]:**X. An, J. Cawley, W.M. Rainforth and L. Chen**: SpectrochemicaActa-Part B, 2003, 58, 689-698.
- [35] : **Z.NAIT ABDELLAH**, Caractérisation physico-chimique, calculs thermodynamiques des phases et simulation de la cinétique de croissance des couches de borures formées sur des substrats métalliques, Thèse, (2012).
- [36]: **H. Okamoto**, J. Phase Equilibria 25 (2004), p. 297. P.A. Deamley, T. Bell, Surf. Eng., 1(3) (1985), p. 203.
- [37]: **A.S. Pomel'nikova, M. N. Shopko, and M. A. Stepovich**, Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques 5 (2) (2011), p. 298.
- [38]:**C.M. Brakman, A.W.J. Gommers and E.J. Mittemeijer, J. Mater. Res** 4(6) (1989), p. 1354.
- [39]:**A.K. Sinha, Boronizing**, Heat treatment- ASM International Handbook, Vol. 4 (1991), p. 437.
- [40] : **I. Campos-Silva, M. Ortiz-Domínguez, C. VillaVelázquez, R. Escobar, N. López**, Defect and Diffusion Forum Vol. 272 (2007), p. 79.
- [41] :**C. Tapia-Quintero, M.Y. Jiménez-Reyes, Surf. Coat. And Technol.** I. Campos-Silva, M. Ortiz-Domínguez, O. Bravo-Bárcenas, M.A. Doñu-Ruiz, D. BravoBárcenas, 205 (2010), p. 403.

Référence

[42] **X. Fang, P. Evans, R. Underhill**, Journal of Materials Processing Technology 132 (2003) 215–218

[43] **RWK Honeycombe, Bhadeshia HKDH**. Steels Microstructure and Properties.

2nd ed. **London: Edward; 1995.**

[44] **Gündüz S**. Static strain ageing behaviour of dual phase steels. Mater Sci Eng A 2008; 486/1-2:63–71