

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
جامعة عمار ثليجي – الأغواط –
Université Amar Telidji – Laghouat –
Faculté de TECHNOLOGIE
Département de Génie Mécanique



THÈSE

Présentée pour l'obtention du grade de DOCTORAT

Spécialité : Génie Mécanique

Option : Métallurgie Physique

Par : TASSI Hocine

Thème

**Etude de la résistance à la corrosion de l'acier X70 après
transformation en dual-phase et boruration**

Devant le jury :

Mr. BENHORMA Hadj Aissa	Pr	Univ - Laghouat	Président
Mr. RAYANE Karim	MCA	Univ - Laghouat	Examineur
Mr. ALLAOUI Laid Abdelkrim	MCA	ENS - Laghouat	Examineur
Mr. BADJI Riad	Pr	CRTI – Cheraga-Alger	Examineur
Mr. ZIDELMEL Sami	MCA	Univ - Laghouat	Directeur de thèse
Mr. ALLAOUI Omar	Pr	Univ - Laghouat	Co-Directeur de thèse

Année universitaire: 2021/2022.

Dédicace

Je dédie cette thèse a :

La mémoire de ma très chère grand-mère.

A mes chers parents en témoignage de tout mon amour.

A mes chers sœurs et à leurs enfants.

A toute ma famille.

A tous mes amis.

TASSI Hocine

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoires du Département de Génie des Procédés de l'Université de Laghouat sous la direction de Monsieur le Professeur **ALLAOUI Omar**.

En premier lieu ; je remercie tout d'abord ALLAH le grand puissant qui m'a donné la force et l'aide afin de pouvoir accomplir ce travail.

Je tiens à remercier sincèrement Monsieur **ZIDELMEL Sami** Maitre de Conférences A à l'Université de Laghouat, pour avoir dirigé cette thèse et pour son accueil au long de ce travail, sa manière originale et vivante d'appréhender le travail de recherche et sa passion quotidienne. Je le remercie pour son enthousiasme et sa disponibilité

Je tiens aussi à remercier Monsieur **ALLAOUI Omar**, Professeur à l'Université de Laghouat co-directeur de cette thèse, pour l'aide scientifique précieuse et tous les conseils qu'il a pu me fournir pendant la durée de cette thèse.

Je remercie vivement le Professeur Monsieur **BONHORMA Hadj Aissa** de l'Université de Laghouat, qui m'a fait le plaisir et l'honneur de présider le jury de thèse. Comme je remercie les membres de jury composé de Monsieur **RAYANE Karime** Maitre de Conférences A à l'Université de Laghouat et Monsieur **ALLAOUI Laid Abdelkrim** Maitre de Conférences A à Ecole Normale Supérieure de Laghouat et Monsieur **BADJI Riad** Directeur de recherche CRTI à Cheraga -Alger d'avoir examiné mon travail et participé au jury. Je remercie aussi Monsieur **BENCHATTI Ahmed** professeur à l'Université de Laghouat.

Mes remerciements vont également à tous mes amis et toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin, à la réalisation de ce travail.

Enfin, je remercie également toute ma famille, qui m'a toujours soutenue.

Chapitre I: Les aciers Dual-Phases

Fig I.1: Durcissement de la solution-solide de la ferrite.	5
Fig I.2: acier micro-alliés ferrito-perlitique.	6
Fig I.3: acier perlitiques de construction laminés.	7
Fig I.4: acier de ferrite aciculaire.	8
Fig I.5: Evolution de la résilience en fonction de la température pour un acier de ferrite aciculaire.	9
Fig I.6: Schéma d'illustration d'une microstructure dual-phase	10
Fig I.7 : Un diagramme schématique montrant la production d'un acier dual-phase	11
Fig I.8: Résistance à la traction et l'allongement total des aciers dual-phase comparés à d'autres aciers faiblement alliés	12
Fig I.9: Structure Dual-phase obtenue après recuit intercritique à la température 800 °C.....	13
Fig I.10: Micrographie, obtenue en microscopie électronique à transmission, montrant les dislocations dans l'interface ferrite/martensite.	14
Fig I.11: Pourcentage de martensite dans un acier dual-phase à 1.5%Mn en fonction de la concentration en carbone et la température intercritique.....	15
Fig I.12: 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.	17
Fig I.13: Allures des courbes de traction : a) acier ferrito-perlitique b) un acier dual-phase...	18

Chapitre II : Recherche bibliographique sur la boruration

Fig II.1: Diagramme d'équilibre du système binaire Fe-B.	28
---	----

Liste des Figures

Fig II.2: Réseau cristallin du borure de fer FeB.	29
Fig II.3: La structure de la phase borurée FeB (projection sur le plan (010)).	30
Fig II.4: Réseau cristallin du borure de fer Fe ₂ B.	30
Fig II.5: La structure de Fe ₂ B (projection sur le plan cristallographique (001))	31
Fig II.6: Les différentes morphologies des couches borurées..	32
Fig II.7: Couches de borures formées sur deux aciers borurés à 1000°C pendant 8 heures	33
Fig II.8: Représentation schématique montrant la détermination de l'épaisseur moyenne des couches borurées.....	34

Chapitre III : Généralités sur la Corrosion

Fig III.1: Corrosion générale (rouille) d'une pièce en acier.....	48
Fig III.2: Exemple de la corrosion galvanique.	49
Fig III.3: Corrosion par piqûres.....	49
Fig III.4: Corrosion au niveau des joints de grains d'une structure métallique.....	50
Fig III.5: Corrosion par érosion.....	50
Fig III.6: Exemple de la corrosion sous contrainte.....	51
Fig III.7: Corrosion caverneuse d'un acier allié sous un joint	52
Fig III.8: Corrosion sélective du laiton (Cu-Zn).....	52
Fig III.9: Diagramme potentiel-pH du fer (T = 25°C).....	53

Chapitre IV : Techniques expérimentales

Fig IV.1: Four électrique à moufles utilisé pour les traitements thermiques.	59
---	----

Liste des Figures

Fig IV.2: Le cycle thermique DQ appliqué à l'acier API X70.....	59
Fig IV.3: Le cycle thermique IQ appliqué à l'acier API X70.	60
Fig IV.4: Le cycle thermique SQ appliqué à l'acier API X70.	61
Fig IV.5: Le cycle thermomécanique appliqué a l'acier API X70.	61
Fig IV.6: Disposition des échantillons dans le ciment à l'intérieur du creuset avant introduction dans le four.....	63
Fig IV.7: Microscope optique.....	64
Fig IV.8: Microscope électronique à balayage (TESCAN).....	65
Fig IV.9: préparation des électrodes de travail.....	66
Fig IV.10: descriptive du montage électrochimique.	68
Fig IV.11:Potentiostat de type Voltalab 40 (PGZ 301).....	68
Fig IV.12:Liste des méthodes disponibles.....	69
Fig IV.13: Schéma de suivi du potentiel (OCP).....	70
Fig IV.14:Représentation schématique de droites de Tafel.....	71

Chapitre V : Résultats et Interprétations

Fig V.1: Structure ferrito-perlitique de l'acier API X70 à l'état reçu.	74
Fig V.2: La micrographie optique de l'acier API X70 qui a subi un traitement thermique DQ à la température 760° C.....	75
Fig V.3: La micrographie optique de l'acier API X-70 qui a subi un traitement IQ.	76
Fig V.4: La micrographie optique de l'acier API X70 qui a subi un traitement SQ.....	77

Liste des Figures

Fig V.5: Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier API X70 a l'état reçu dans différents milieux corrosifs.....	78
Fig V.6: Courbes de Polarisation potentiodynamique de l'acier API X-70 traité à température 800 °C pour différents traitements thermiques dans la solution de 1M H_3PO_4	79
Fig V.7: Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier API X-70 pour différents traitements thermiques à température 800°C dans les milieux: a) H_2SO_4 b) HCl c) $NaCl$	81
Fig V.8: Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier API X-70 à différents traitements thermiques dans la solution de 1M HCl : a) DQ b) SQ c) IQ	85
Fig V.9: Micrographie par MEB de l'acier DP, après le traitement DQ à la température 800 °C :	87
Fig V.10: Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier DP X70 pour traitement DQ sans et avec laminage dans la solution de 1M H_2SO_4 : a) $T=760^\circ C$ b) $T=800^\circ C$	89
Fig V.11: Micrographie par MEB des couches de borures formées sur l'acier API X-70	91
Fig V.12: Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier API X70 avant et après boruration a une température 760°C dans la solution H_3PO_4 :	94
Fig V.13: Micrographies par MEB de l'acier API X-70 a l'état reçu corrodé dans les solutions: (a) H_2SO_4 (b) HCl (c) H_3PO_4 (d) $NaCl$	97
Fig V.14: Micrographies par MEB d'échantillons corrodés dans une solution 1M de H_3PO_4 pour différents traitements thermiques à $T=760^\circ C$: (a) IQ (b) DQ (c) SQ	99
Fig V.15: Micrographies par MEB d'échantillons corrodés dans une solution 3.5% de $NaCl$ pour différents traitements thermiques à $T=800^\circ C$: (a) IQ (b) DQ (c) SQ	100
Fig V.16: Micrographies par MEB d'échantillons boruré selon le protocole (DQ) à $T=800^\circ C$ corrodée dans les milieux: a) HCl b) H_3PO_4 c) H_2SO_4 d) $NaCl$	101

Chapitre II : Recherche bibliographique sur la boruration

Tableau II.1: Phases présentes et les duretés des borures de certains métaux de transition.....	23
Tableau II.2: Quelques compositions chimiques des sels fondus utilisés dans les procédés électrochimiques de boruration	24
Tableau II.3: Quelques compositions chimiques des sels fondus utilisés dans les procédés thermochimiques de boruration.	25
Tableau II.4: Paramètres de boruration par la technique des poudres en fonction du milieu ..	27
Tableau II.5: La solubilité du bore dans le fer à différentes températures.....	28
Tableau II.6: Les propriétés physico-chimiques et mécaniques des borures du fer	31
Tableau II.7: Quelques exemples d'utilisation industrielle des pièces borurées.	39

Chapitre III : Généralités sur la Corrosion

Tableau III.1: Principaux facteurs de corrosion	55
---	----

Chapitre IV : Techniques expérimentales

Tableau IV.1: Composition chimique de l'acier API X70.	58
Tableau IV.2: Caractéristiques mécaniques de l'acier API X70 à l'état reçu.	58
Tableau IV.3: Solutions corrosives utilisées dans les essais électrochimiques.	66

Chapitre V : Résultats et Interprétations

Tableau V.1: paramètres électrochimiques de l'acier API X-70 à l'état reçu dans différents milieux corrosifs.	78
Tableau V.2: paramètres électrochimiques de l'acier API X-70 à différents traitements thermiques a température 800°C dans la solution de 1M H ₃ PO ₄	80
Tableau V.3: paramètres électrochimiques de l'acier API X-70 pour différents traitements thermiques à température 800°C dans différents milieux corrosifs.	82
Tableau V.4: Fraction volumique de la martensite à différentes températures	83
Tableau V.5: paramètres électrochimiques de l'acier API X-70 dans la solution de 1M HCL	85
Tableau V.6: Paramètres électrochimiques de l'acier API X-70 à l'état reçu et différents traitements thermiques (DQ, IQ, SQ) dans différents milieux corrosifs.	86
Tableau V.7: paramètres électrochimiques de l'acier API X-70 pour taritement DQ à température 760°C avec et sans laminage dans les solutions acides HCl H ₃ PO ₄	88
Tableau V.8: paramètres électrochimiques de l'acier API X-70 avec et sans laminage dans différents milieux corrosifs.....	90
Tableau V.9: Les épaisseurs de couche de boruration.....	92
Tableau V.10: Paramètres électrochimiques de l'acier API X-70 a l'état reçu, DP a la.....	94
Tableau V.11: Le rapport entre la vitesse de corrosion avant et après boruration en (%)	95
Tableau V.12: Paramètres électrochimiques de l'acier API X70 boruré dans différents milieux corrosifs utilisés.....	96

SOMMAIRE

Inrtroduction générale.....	1
-----------------------------	---

Chapitre I: Les aciers Dual-Phases

I.1 Introduction	4
I.2 Classification des aciers HSLA	4
I.2.1. Les aciers HSLA résistants à la corrosion atmosphérique	4
I.2.2. Les aciers micro-alliés ferrito-perlitique.....	5
I.2.3. Les aciers perlitiques de construction laminés	7
I.2.4. Les aciers de ferrite aciculaire	8
I.2.5. Les aciers de forme d'inclusion contrôlée	9
I.2.6. Les aciers à double phase (dual phase)	10
I.3. Généralités sur les aciers Dual-Phases.....	11
I.3.1. Production des aciers Dual Phases	11
I.3.2. Principales propriétés et applications	12
I.4. La microstructure des aciers Dual-Phases (DP)	13
I.4.1. La ferrite	14
I.4.2. La martensite	14
I.5. Propriétés mécaniques typiques des aciers Dual Phases.....	15
I.6. La relation entre microstructure et propriétés des aciers dual-phases ...	19
Références bibliographiques.....	20

Chapitre II : Recherche bibliographique sur la boruration

II.1. Introduction.....	22
II.2. Le traitement de boruration.....	22
II.3. Les différents types de boruration.....	23
II.3.1. La boruration par voie liquide	23
II.3.1.1. La boruration électrochimique dans des sels fondus.....	24
II.3.1.2. La boruration chimique dans des sels fondus.....	24
II.3.2. La boruration par voie gazeuse	25
II.3.3. La boruration par voie solide	26
II. 3 .3 .1 .Technique des pâtes	26
II.3.3.2. La technique des poudres.....	27
II.4. Diagramme d'équilibre binaire Fer-Bore.....	28
II.5. La structure cristalline des borures de fer.....	29
II.5.1. Le borure de fer FeB	29
II.5.2. Le borure de fer Fe ₂ B	30
II.6. Les principales caractéristiques des borures de fer	31
II.7. Morphologie des couches borurées.....	32
II.8. Mesure de l'épaisseur des couches borurées	34
II.9. Influence des éléments d'addition sur la boruration	34
II.9.1. Le carbone	35
II.9.2. Le chrome	35
II.9.3. Le manganèse	35
II.9.4. Le nickel.....	35

II.9.5. Le molybdène	35
II.10. Matériaux susceptibles à la boruration.....	36
II.10.1. Les métaux ferreux	36
II.10.2. Les métaux non ferreux.....	37
II.10.3. Les cermets	37
II.11. Applications industrielles de la boruration	38
Références bibliographiques.....	40

Chapitre III : Généralités sur la corrosion

III.1 INTRODUCTION	44
III.2 Définition	44
III.3 Différents modes de corrosion	45
III.3.1 Corrosion chimique.....	45
III.3.2 Corrosion électrochimique	45
III.3.3 Corrosion bactérienne	47
III.3.4 La corrosion en présence d'une sollicitation mécanique	47
III.4 Différentes formes de corrosion	47
III.4.1 Corrosion uniforme ou généralisée.....	47
III.4.2 Corrosion localisée	48
III.4.2.1 Corrosion galvanique	48
III.4.2.2 Corrosion par piquêre	49
III.4.2.3 Corrosion inter granulaire	50
III.4.2.4 Corrosion par érosion	50
III.4.2.5 Corrosion sous contrainte.....	51

III.4.2.6 Corrosion caverneuse.....	51
III.4.2.7 Corrosion sélective	52
III.5 Diagramme de Pourbaix (potentiel – pH)	52
III.6 Cinétique de corrosion	54
III.6.1 Méthode électrochimique	54
III.6.2 Méthode de perte de masse.....	54
III.7 Facteurs de corrosion	55
Références bibliographiques.....	56

Chapitre IV : Techniques expérimentales

IV.1. Matériau utilisé	58
IV.2. Description des traitements thermiques	58
IV.2.1. Traitement thermique (DQ) Direct Quenching	59
IV.2.2. Traitement thermique (IQ) Intermediate Quenching.....	60
IV.2.3. Traitement thermique (SQ) Step Quenching.....	60
IV.2.4. Traitements thermomécaniques.....	61
IV.3. Description du procédé de boruration par la technique des poudres.....	62
IV.4. Préparation métallographique	63
IV.5. Technique d'analyse	64
IV.5.1. Observation en Microscopie optique	64
IV.5.2. Observation en Microscope électronique à balayage.....	65
IV.6. Essai de corrosion	65
IV.6.1. Préparation de l'électrode et l'électrolyte	65
IV.6.2. Etude électrochimique	67

IV.6.3. Technique électrochimique.....	70
Références bibliographiques.....	72
 Chapitre V : Résultats et Interprétations	
V.1. Structure de l'acier API X70 à l'état initial.....	74
V.2 Développement des microstructures dual phase	74
V.3 Etude électrochimique de l'acier API X70 dans les milieux 1M de HCL, H ₂ SO ₄ , H ₃ PO ₄ et 3.5% de NaCl	77
V.3.1. A état initial	77
V.3.2 Effet de la morphologie sur la corrosion.....	79
V.3.3 Effet de la quantité de la martensite sur la vitesse de corrosion ...	83
V.3.4 Effet de la déformation plastique sur la vitesse de corrosion	87
V.4 Effet de la morphologie sur la boruration	90
V.5 Effet de la boruration sur la résistance à la corrosion	92
V.6 Analyse de la surface de l'acier API X-70 après corrosion	97
V.6.1 Etat initial	97
V.6.2 avant boruration	98
a) en milieu acide 1M de H ₃ PO ₄	98
b) en milieu basique 3.5 % de NaCl	98
V.6.3 Après boruration.....	101
Références bibliographiques.....	102
CONCLUSION.....	103

ملخص

في هذه الدراسة ، تمت دراسة بعض الخواص الكهروكيميائية قبل وبعد تشكيل البوريدات على فولاذ ثنائي الطور API X70 مع أشكال مختلفة من المارتينسيت. تم تطبيق المعالجات الحرارية للتبريد المباشر (DQ) والتبريد المتوسط (IQ) والتبريد التدريجي (SQ) في درجات حرارة التلدين بين الحرج (IAT) 760 و 800 درجة مئوية من أجل الحصول على محتوى مختلف وأشكال المارتينسيت. تم إجراء تكوين البوريدات على الفولاذ API X70 في وسط صلب باستخدام مسحوق يتكون من 5% B_4C كمصدر بورون ، و 5% $NaBF_4$ كمنشط و 90% SiC كمخفف عند 950 درجة مئوية لمدة 4 ساعات. تم التحقق من سلوكيات التآكل لصلب API X70 باستخدام طريقة استقراء تسمى طافيل في مختلف الاوساط بنسبة 5% من محلول حمض الكبريت (H_2SO_4) , حمض كلور الماء (HCl)، حمض الفوسفور (H_3PO_4) و 3.5% من محلول كلوريد الصوديوم ($NaCl$). مقاومة التآكل للفولاذ البوروني (BDP) أعلى مقارنة بالفولاذ غير البوروني (DP).

الكلمات المفتاحية : صلب ثنائي الطور, البوررة , مقاومة التآكل

Résumé

Dans la présente étude, certaines propriétés électrochimiques avant et après la formation de borures sur l'acier API X70 dual phase (DP) avec différentes proportions et morphologies de martensite ont été étudiées. Des traitements thermiques de trempe directe (DQ), de trempe intermédiaire (IQ) et de trempe étagée (SQ) ont été appliqués à des températures de recuit intercritique (IAT) de 760 ° C et 800 ° C afin d'obtenir différentes proportions et morphologies de martensite. La formation de borures sur l'acier API X70 (DP) a été effectuée avec un mélange contenant 5% de B_4C comme source de bore, 5% de $NaBF_4$ comme activateur et 90% de SiC comme diluant à une température de 950 ° C pendant 4 h. Les comportements de corrosion de l'acier API X70 (DP) ont été étudiés avec la méthode d'extrapolation de Tafel dans des solutions 5% d'acide sulfurique (H_2SO_4), acide chlorhydrique (HCl), acide phosphorique (H_3PO_4) et 3.5% de chlorure de sodium ($NaCl$). La résistance à la corrosion de l'acier boruré (BDP) est plus élevée que celle de l'acier non boruré (DP).

Mots clés : Acier dual-phase, Boruration, Résistance à la corrosion.

Abstract

In the present study, some electrochemical properties before and after the formation of borides on the API X70 dual phase (DP) steel with different martensite morphologies were investigated. Direct Quenching (DQ), Intermediate Quenching (IQ) and Step Quenching (SQ) heat treatments have been applied at an Intercritical Annealing Temperatures (IAT) of 760 °C and 800 °C in order to obtain different content and morphologies of martensite. The formation of borides on the API X70 (DP) steel was carried out in solid medium with a powder consisting of 5 % B_4C as boron source, 5% $NaBF_4$ as activator and 90% SiC as dilluent at 950 °C for 4 h. The corrosion behaviours of API X70 (DP) steel were investigated with Tafel extrapolation method in a 5 wt. % sulfuric acid (H_2SO_4), hydrochloric acid (HCl), phosphoric acid (H_3PO_4) and 3.5% sodium chloride ($NaCl$) solutions. The corrosion resistance of boronized (BDP) steel is higher compared with that of non boronized (DP) steel.

Keywords: Dual-phase steel, Boronizing, Corrosion resistance.

Introduction générale

INTRODUCTION GENERALE

Les aciers Dual-Phases (DP), constitués majoritairement d'une phase ductile, la ferrite et d'une phase dure, la martensite, occupent une place importante en tant que matériaux destinés à l'industrie automobile. Ces aciers présentent un bon compromis entre la résistance mécanique et la ductilité. Une bonne résistance à l'endommagement est exigée pour leur utilisation en tant que des pièces de structures et de renfort pour l'automobile. La morphologie, la proportion et la distribution de la phase martensitique varient considérablement en fonction des types de traitement thermique et de la composition chimique. La différence de l'état microstructural initial des échantillons avant d'atteindre le domaine intercritique ($\alpha+\gamma$) peut être tenu pour responsable des différences observées dans la morphologie et la distribution de la martensite. Beaucoup de travaux ont été consacrés durant les dernières années pour étudier l'influence de la morphologie de la martensite sur les propriétés mécaniques.

Une statistique effectuée par la Commission des Communautés Européennes montre que plus de 60 % des défaillances des structures métalliques industrielles sont dues aux phénomènes de corrosion [1]. De ce fait, on comprend que la recherche de solutions « anti-corrosion » reste tout à fait d'actualité. Dans l'industrie pétrolière et spécialement la production du pétrole et du gaz, la corrosion interne des canalisations constitue un sérieux problème. En matière de protection, les traitements de surface constituent un moyen de protection contre la corrosion métallique.

La boruration des matériaux ferreux est généralement effectuée entre 840 et 1050 ° C. La diffusion du bore dans l'acier entraîne la formation de borures de fer (FeB et ou Fe₂B) et l'épaisseur de la couche de borure est déterminée par la température et la durée du traitement. Elle possède d'excellentes propriétés telles qu'une dureté élevée (1400-3000 HV), un très faible coefficient de frottement.

Introduction générale

L'objectif principal de la présente étude est d'évaluer le comportement à la corrosion de l'acier Dual Phase API X70 dans différents milieux corrosifs de 1M de HCl, H_2SO_4 , H_3PO_4 et 3.5% NaCl par rapport à la variation de la proportion et de la morphologie des constituants de phase développés par différents chemins de recuit intercritique. L'étude aidera à concevoir des programmes de traitement thermique appropriés pour générer les combinaisons souhaitées de la microstructure, conduisant ainsi à de meilleures propriétés de corrosion. Les données de corrosion ont été obtenues par les techniques électrochimiques d'extrapolation de Tafel et de polarisation linéaire. La résistance à la corrosion des échantillons borurés est comparée à celle des aciers dual phase non borurés.

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

Le premier chapitre est consacré à une étude de l'acier dual-phases qui fait l'objet de cette étude, nous nous intéressons aux aspects de transformations de phases et les propriétés mécaniques.

Le deuxième chapitre est consacré à l'étude bibliographique sur la boruration comme traitement thermochimique pour améliorer les propriétés de corrosion.

Le chapitre troisième est consacré à une étude bibliographique sur les phénomènes de la corrosion comprenant les différents types et les formes de corrosion.

Le quatrième chapitre comprend les principales caractéristiques du matériau de notre étude et les traitements thermiques et thermochimiques réalisés pour obtenir des aciers DP avec et sans boruration. Ensuite de faire des essais de corrosion pour déterminer la vitesse de corrosion par la méthode d'extrapolation de Tafel.

Le cinquième chapitre présente les résultats obtenus avec leurs discussions.

Finalement, on termine cette étude par une conclusion générale.

Références bibliographiques

- [1] PROCACCIA, H., et al. Fiabilité des structures des installations industrielles. Théorie et applications de la mécanique probabiliste. 1996.

Chapitre I :

Les aciers dual-phases

I.1 Introduction:

Depuis les années 60, la production des aciers HSLA et leur utilisation pour une large gamme d'applications ont gagné une grande importance. Comparés aux aciers au carbone, les aciers HSLA offrent non seulement une haute limite élastique, mais aussi les propriétés de travail tel que la formabilité et la soudabilité. Probablement le facteur qui a accéléré l'adoption des aciers HSLA était la réduction du coût par le biais de la facilité de fabrication et la diminution en poids. La première accentuation sur le durcissement par précipitation a donné un chemin à l'étude du raffinement du grain. A cause de la faible quantité du carbone des aciers HSLA, leur excellente soudabilité est devenue le premier motif pour le changement. [1-2]

I.2 Classification des aciers HSLA :

Les aciers à haute limite élastique incluent beaucoup de catégories standards conçues pour fournir des propriétés (la limite d'élasticité, la dureté, la formabilité et la résistance à la corrosion atmosphérique) destinées aux besoins industrielles.

Ces aciers ne sont pas considérés comme des aciers alliés, quoique leurs propriétés désirées soient réalisées par l'utilisation de petites additions d'éléments d'alliage.

Les aciers HSLA sont classifiés comme une catégorie d'acier séparée, qui est semblable à l'acier doux laminé avec des propriétés mécaniques augmentées obtenues par une légère addition judicieuse des éléments de micro-alliage et, peut-être, des techniques de traitement spéciales. Les aciers HSLA peuvent être divisés en six catégories [3]:

I.2.1. Les aciers HSLA résistants à la corrosion atmosphérique :

Les premiers aciers HSLA développés étaient les aciers résistants à la corrosion. Ces aciers contiennent de cuivre et d'autres éléments qui augmentent la résistance à la corrosion, le durcissement de la solution-solide, et un certain affinement de grain de la microstructure de ferrite. L'effet de durcissement de plusieurs éléments d'alliage est montré dans la **Figure I.1**.

Le vanadium et/ou le niobium peuvent améliorer la limite d'élasticité de ces aciers ; l'addition du niobium également améliore la dureté. Une normalisation ou un laminage et un refroidissement commandés peuvent également affiner la taille de grain (et améliorer ainsi la dureté et la limite d'élasticité). Cependant, si la normalisation ou le refroidissement accéléré sont employés pour affiner la taille de grain, l'effet du carbone et des éléments de micro-alliage contenus sur la trempabilité et le potentiel pour des transformations indésirables à la bainite supérieur et à la ferrite de Widmanstätten doivent être considérées.

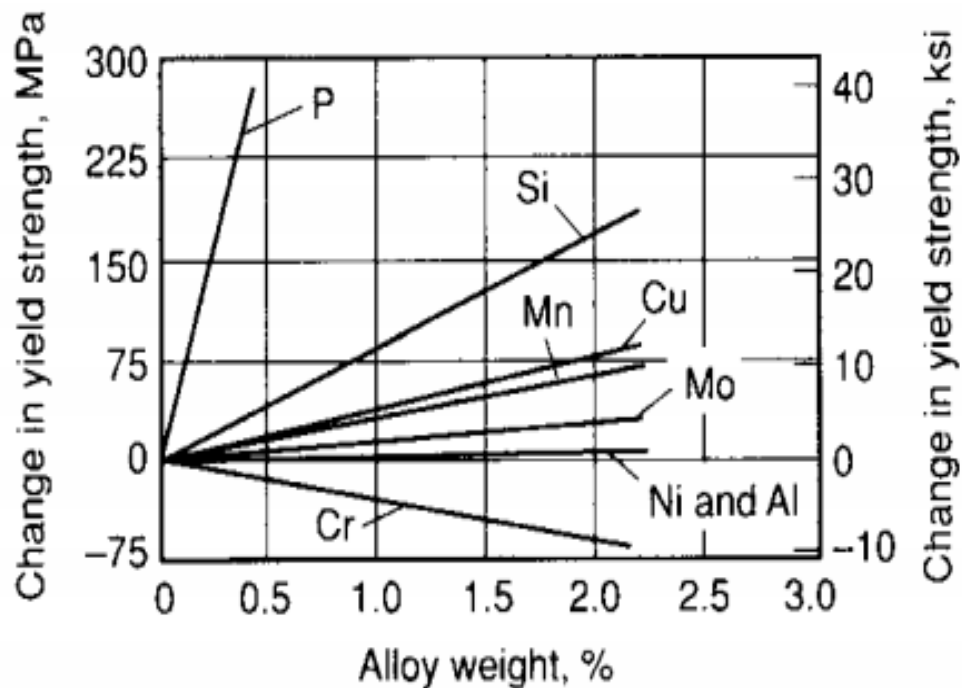


Fig I. 1: Durcissement de la solution-solide de la ferrite. [3]

I.2.2. Les aciers micro-alliés ferrito-perlitique :

Ces aciers emploient des additions des éléments de micro-alliage tels que le niobium et le vanadium pour augmenter la limite d'élasticité d'acier laminé à chaud sans teneur élevée de carbone et/ou de manganèse. Les propriétés des matériaux structuraux ont résulté de la découverte qu'une très petite quantité de niobium et de vanadium ($< 0.10\%$) renforcent les aciers de carbone-manganèse sans interférer le traitement suivant.

La teneur de carbone a pu être réduite ainsi pour améliorer la soudabilité et la dureté parce que les effets de durcissement du niobium et du vanadium ont compensé la réduction de la dureté en raison de la réduction du taux de carbone.

Le développement des procédés de laminage couplés à la composition chimique a produit la limite d'élasticité élevée accompagnés d'un abaissement progressif du taux de carbone. Beaucoup de la classe des aciers HSLA micro-alliés ont le contenu de carbone bas que 0.06% ou même s'abaisse, pourtant peut encore développer des limites d'élasticité de 485 MPa. La haute limite élastique est réalisée par les effets combinés de la taille de grain fin développé pendant le laminage à chaud et de la précipitation durcissant cela est dû à la présence du vanadium, du niobium, et du titane.

Les divers types des aciers micro-alliés ferrito-perlite incluent :

- Les Aciers micro-alliés au vanadium.
- Les Aciers micro-alliés au niobium.
- Les Aciers micro-alliés au niobium-molybdène.
- Les Aciers micro-alliés au niobium-vanadium.
- Les Aciers micro-alliés au vanadium-azote.
- Les Aciers micro-alliés au titane.
- Les Aciers micro-alliés au niobium-titane.
- Les Aciers micro-alliés au vanadium-titane.

Ces aciers peuvent également inclure d'autres éléments pour la résistance à la corrosion et le durcissement de la solution solide, ou augmenter la trempabilité (si des produits de transformation autres que la ferrite-perlite sont désirés).

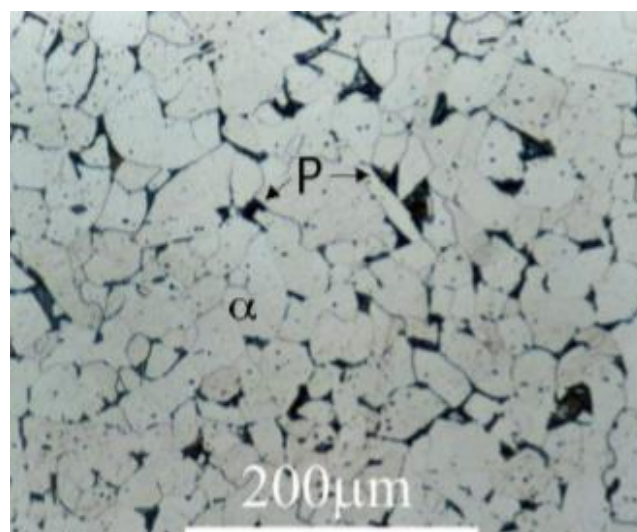


Fig I. 2: acier micro-alliés ferrito-perlitique. [4]

I.2.3. Les aciers perlitiques de construction laminés :

Les aciers perlitiques de construction laminés sont un groupe spécifique d'aciers HSLA ayant des propriétés mécaniques augmentées (et, dans certains cas, la résistance à la corrosion atmosphérique) sont obtenus par l'addition des quantités modérées d'un ou plusieurs éléments de micro-alliage autres que le carbone. Certains de ces aciers sont des aciers de carbone-manganèse et diffèrent des aciers au carbone ordinaires seulement en ayant un plus grand contenu de manganèse. D'autres aciers de construction perlitiques contiennent un peu d'éléments d'alliage, qui sont ajoutés pour augmenter la formabilité, la dureté, et la résilience. : Les aciers perlitiques de construction laminés sont caractérisés par des limites ; d'élasticités dans la gamme de 290 à 345 MPa dans la Figure I.3. Ils ne sont pas prévus pour la trempe et ne devraient pas être soumis à un tel traitement. Pour certaines applications, ils peuvent être recuits, normalisés, ou soumis à un effort relaxé, processus qui peuvent changer les propriétés mécaniques.

Les inconvénients de base de ces aciers est que la microstructure perlitique augmente la température de transition mais n'améliore pas la limite d'élasticité.



Fig I. 3: acier perlitiques de construction laminés. [4]

I.2.4. Les aciers de ferrite aciculaire :

Une autre approche au développement des aciers HSLA est d'obtenir une microstructure de ferrite aciculaire très fine et de haute résistance, au lieu de la microstructure polygonale habituelle de ferrite, pendant la transformation de refroidissement des aciers à ultra bas carbone ($< 0.08\% \text{ C}$) avec la trempabilité suffisante (par des additions de manganèse, de molybdène, et/ou de bore). Le niobium peut également être employé pour le durcissement par précipitation et l'affinement de grain. La différence principale entre la structure de la ferrite aciculaire (désignée également sous le nom de la bainite à faible teneur en carbone) et celle de la ferrite polygonale est que l'ancien est caractérisé par une densité de dislocation élevée, et les grains fins fortement ovales qui ne sont pas exhibés en ferrite polygonale.

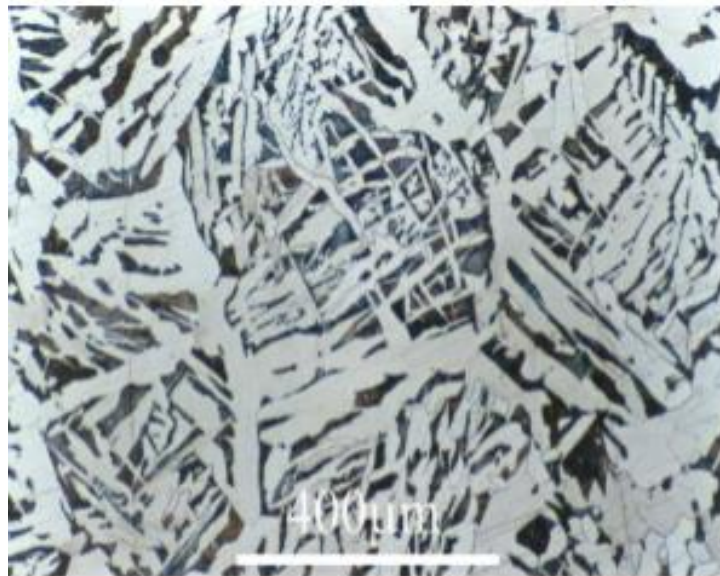


Fig I. 4: acier de ferrite aciculaire. [4]

Les aciers de ferrite aciculaire peuvent être obtenus par trempage ou, de préférence, par le refroidissement à l'air avec les alliages appropriés pour la trempabilité. L'avantage principal de ce type d'acier HSLA est la combinaison peu commune de haute limite d'élasticité (415 à 690 MPa), de la résilience élevée. Une application importante de ces aciers est le pipeline. Les propriétés d'un acier de ferrite aciculaire laminé sont récapitulées dans la **Figure I.5**. L'application principale de l'acier de ferrite aciculaire implique les canalisations d'hydrocarbures dans des conditions arctiques. Cette application exige une combinaison de dureté supérieure, de haute résistance, d'excellente résistance à la fissuration induite par l'hydrogène.

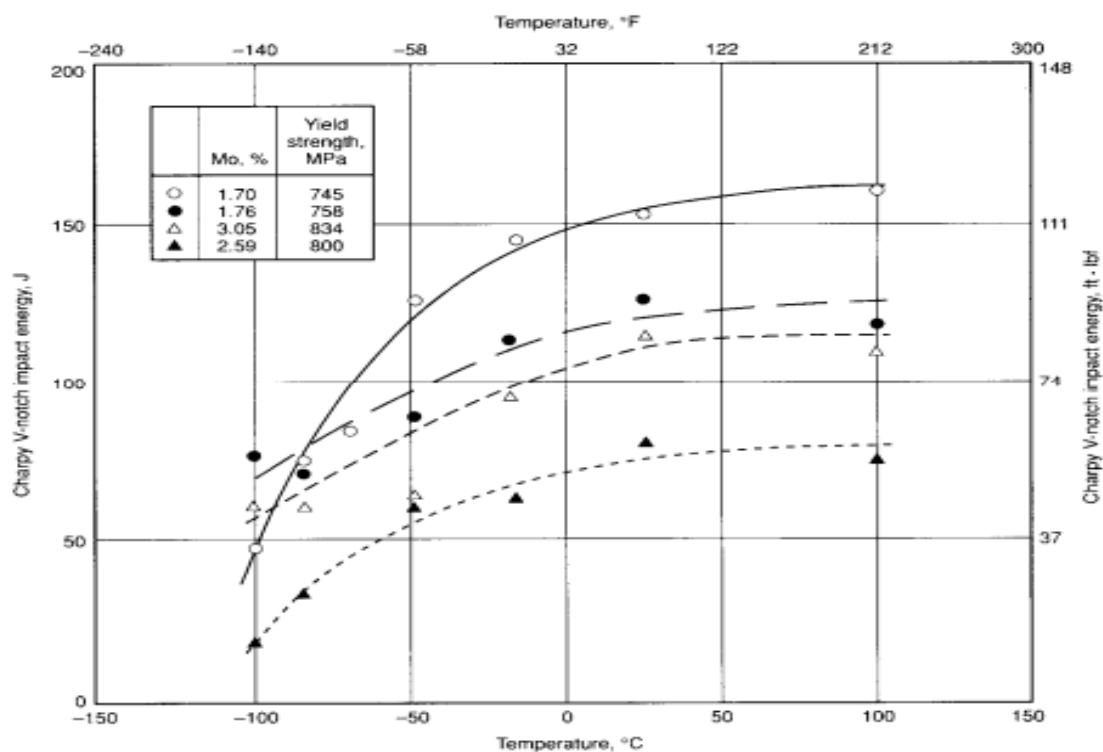


Fig I. 5: Evolution de la résilience en fonction de la température pour un acier de ferrite aciculaire.

La résilience et la limite d'élasticité d'un acier laminé de 25 mm à une structure bainitique à ultra bas carbone. Les teneurs nominales des éléments d'alliage a inclus 0.024 à 0.027% C, 0.92 à 1.00% Mn, 3.54 à 3.63% Ni, et 0.050 à 0.055% Nb.

En réponse à ces besoins, les chercheurs ont développé un acier de ferrite aciculaire dur pour le pipeline par l'optimisation du contenu de carbone et de niobium, l'addition du bore, et/ou l'application du refroidissement en ligne accélérée.

I.2.5. Les aciers de forme d'inclusion contrôlée :

Un développement important dans les aciers HSLA micro-alliés est l'utilisation du contrôle de la forme d'inclusion. Les inclusions de sulfure, qui sont plastique aux températures de laminage et ainsi s'allongent et aplatissent pendant le laminage, affectent défavorablement la ductilité dans (par l'épaisseur) la direction transversale courte.

L'objectif principal du contrôle de la forme d'inclusion est de produire des inclusions de sulfure avec la plasticité négligeable même aux températures de laminage les plus élevées.

I.2.6. Les aciers à double phase (dual phase) :

Ces aciers ont une microstructure de ferrite polygonale (de 80 à 90%) et des îles de martensite de 10 à 20% dispersées dans toute la matrice de ferrite. le terme de dual-phase se rapporte à la prédominance dans la microstructure de deux phases, la ferrite et la martensite comme le montre la **Figure I.6**. Ces aciers ont une basse limite d'élasticité et une résistance à la traction approximativement de 550 MPa. Ces aciers dual-phase sont utilisés dans l'industrie automobile. [5][6]

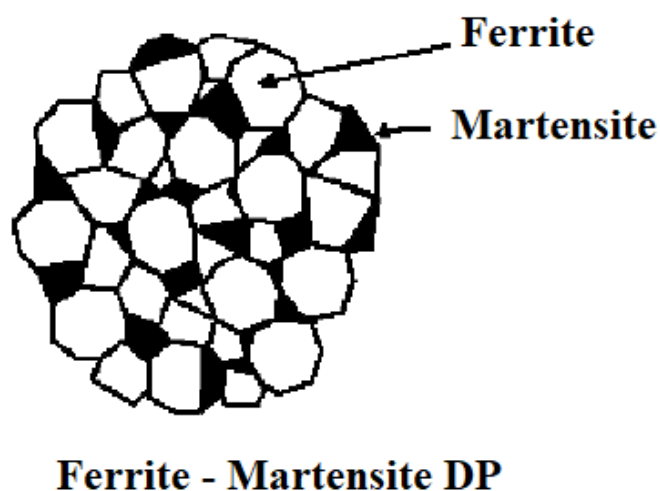


Fig I. 6: Schéma d'illustration d'une microstructure dual-phase.[7]

Les aciers Dual Phase (DP) constituent plus de 50% du poids des pièces de structures d'automobiles récentes. Ils sont constitués majoritairement d'une phase ductile, la ferrite et d'une phase dure, la martensite. Ces aciers présentent un bon compromis entre la résistance mécanique et la ductilité. Une bonne résistance à l'endommagement est exigée pour leur utilisation en tant que des pièces de structures et de renfort pour l'automobile.

Les aciers DP ont été développés dans les années 1970, la raison de ce développement est la nécessité d'un nouveau acier à haute résistance, sans réduire la formabilité ou augmenter le coût. La demande pour les aciers DP ne cesse d'augmenter. Les matériaux qui peuvent combiner entre une grande résistance et une bonne formabilité et de réduire ainsi le poids des véhicules ce qui conduit à des produits qui ont des avantages environnemental et économique. [8]

I.3. Généralités sur les aciers Dual-Phases

Pour les dernières décennies, des efforts ont été faits pour remplacer la perlite par martensite dans la microstructure des aciers au carbone. Dans les sections suivantes, il sera montré que la présence de martensite dans la microstructure peut avoir un effet bénéfique sur les propriétés mécaniques. Les aciers dual-phase présentent une microstructure formée par des particules de phase dure (essentiellement de martensite ayant parfois de petites quantités de bainite) noyées dans une matrice ferritique ductile. En raison de leur microstructure de type composite, les aciers dual-phase présentent intéressantes caractéristiques mécaniques qui sont attrayants pour l'industrie, en particulier le secteur automobile.

I.3.1. Production des aciers Dual Phases

La microstructure d'un acier Dual-phase est développée par un chauffage à l'intérieur d'un intervalle de température intercritiques ($\alpha+\gamma$). Au cours du processus de recuit intercritique, l'acier de microstructure (ferrite-perlite) est d'abord chauffé à la température intercritique (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.

La **Figure I.7** présente Les transformations de l'austénite en martensite se produit lors du refroidissement ultérieure accélérée.

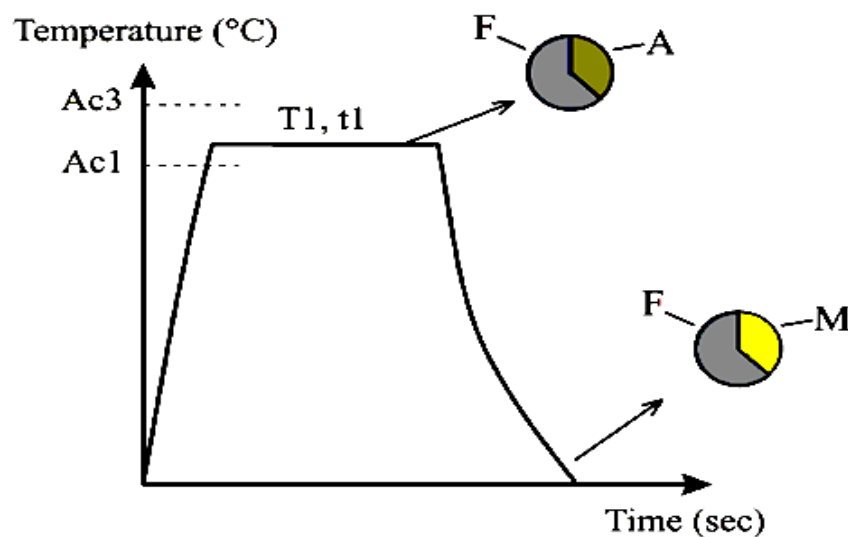


Fig I. 7 : Un diagramme schématisant la production d'un acier dual-phase [9].

I.3.2. Principales propriétés et applications

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'écrouissage initial élevé et la ductilité relativement élevée sont les propriétés mécaniques intéressantes des aciers dual-phase par rapport aux aciers (HLE) conventionnelle. 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.

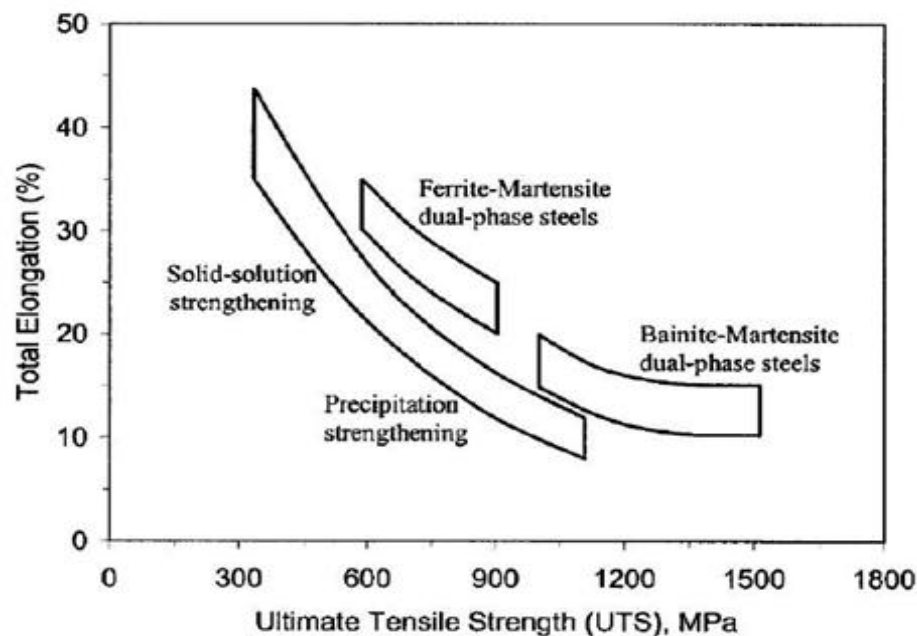


Fig I. 8: Résistance à la traction et l'allongement total des aciers dual-phase comparés à d'autres aciers faiblement alliés [10].

La **Figure I.8** 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.8** 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.

I.4. La microstructure des aciers Dual-Phases (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 (trempe) pour que l'austénite intercritique se transforme en martensite. La **Figure I.9** montre une microstructure vue par microscope électronique à balayage d'un échantillon chauffé à 800 °C [11].

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.

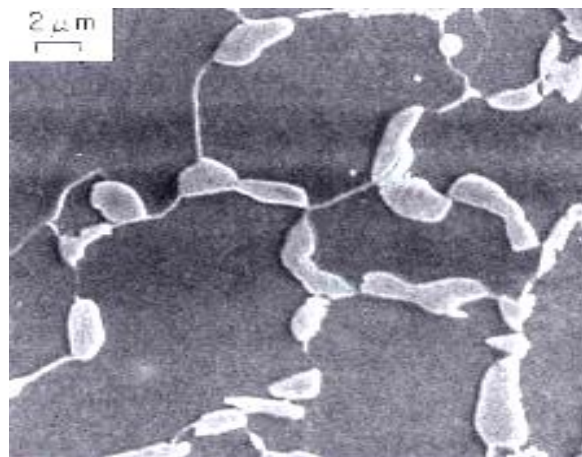


Fig I. 9: Structure Dual-phase obtenue après recuit intercritique à la température 800 °C [11]

Les aciers DP 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 continu. 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.10** pour un acier dual-phase laminé à chaud. La densité de dislocations est relativement faible à l'intérieur de grains ferritiques, mais la densité de dislocation dans la ferrite est très grande à proximité de l'interface ferrite / martensite.

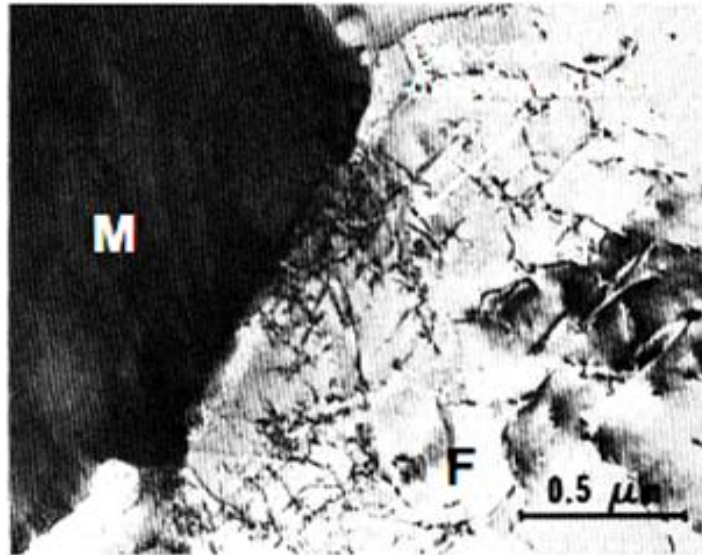


Fig I. 10:Micrographie, obtenue en microscopie électronique à transmission, montrant les dislocations dans l'interface ferrite/martensite. [12]

I.4.1. La ferrite :

Deux types de ferrite peuvent être identifiés dans l'acier DP : la ferrite intercritique 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 epitaxiale ou d'épitaxie. [12]

I.4.2. 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 intercritique, il se transforme en austénite et de ferrite, dont les structures cristallines respectives sont cubiques à face centrée (CFC) et cubique centré (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 de 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 centré (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.

I.5. Propriétés mécaniques typiques des aciers Dual Phases

La **Figure I.11** 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.

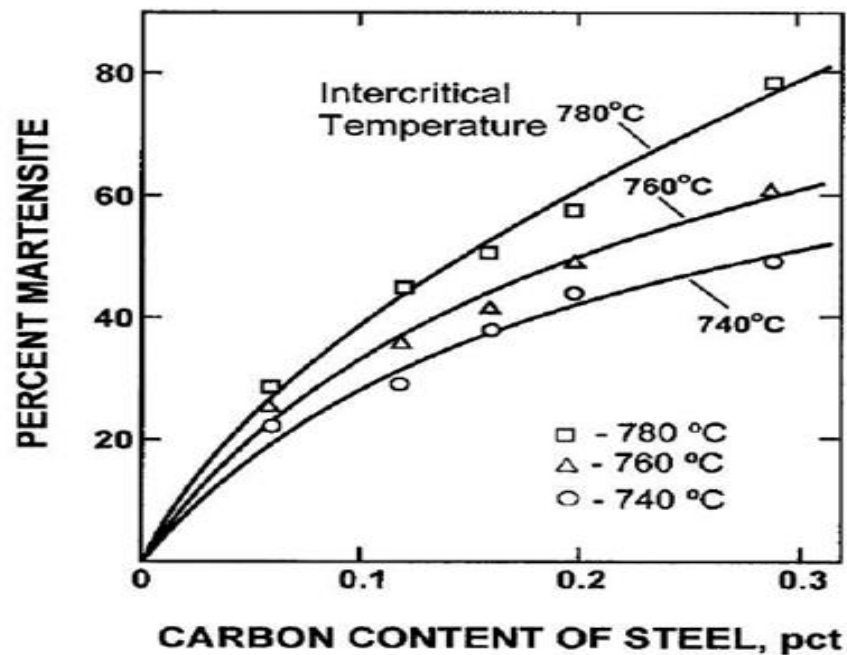


Fig I. 11: Pourcentage de martensite dans un acier dual-phase à 1.5%Mn en fonction de la concentration en carbone et la température intercritique [14]

Une observation importante à la **Figure I.11**, 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.12** 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 équilibre 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 :

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

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

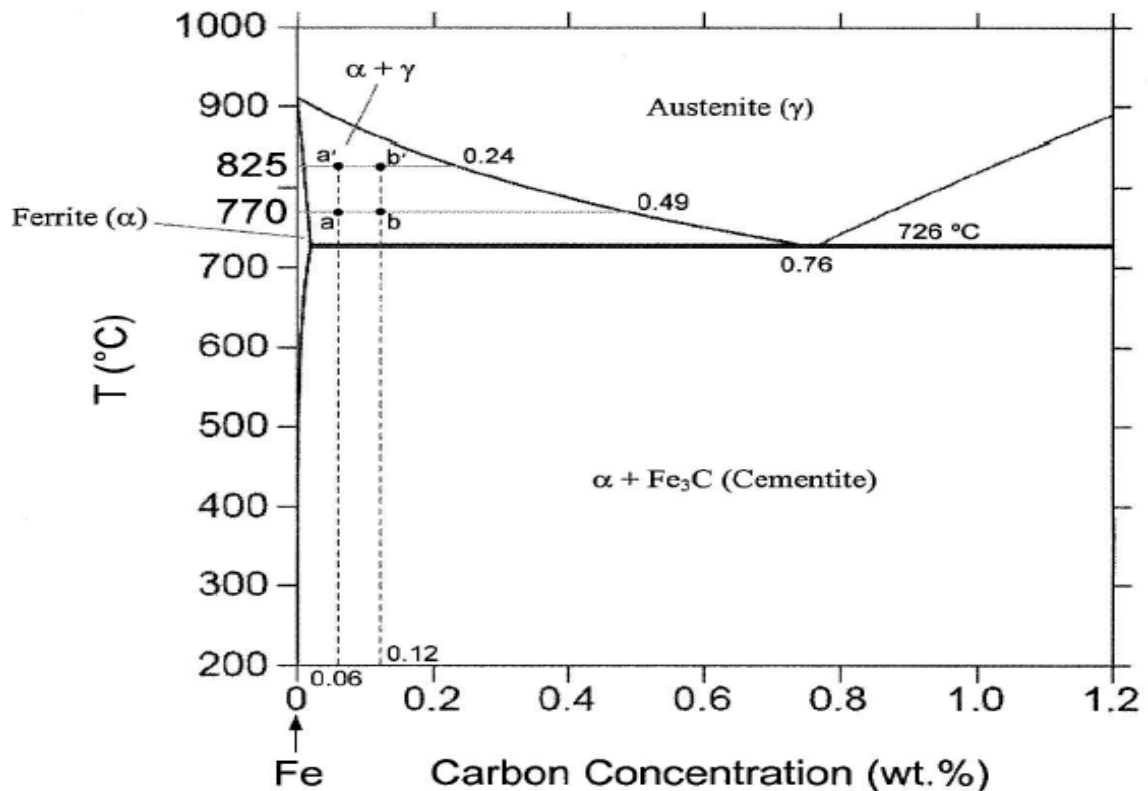


Fig I. 12:diagramme Fe-C montrant l'effet de la concentration en carbone dans l'acier et la température intercritique sur la quantité de l'austénite formée.

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 de d'un refroidissement rapide) pour les deux aciers avec 0.06% et 0.12% de carbone. Durant l'observation à la **Figure I.12** on a remarqué que pour la formation d'une quantité fixe en austénite (par exemple 22%) dans des aciers à différents concentration de carbone, l'acier ayant une concentration en carbone inférieure doit être recuit à température intercritique supérieur.

I.5.1. Absence de palier élastique dans les aciers Dual-Phases

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.13** [15-16]. 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 [17].

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.

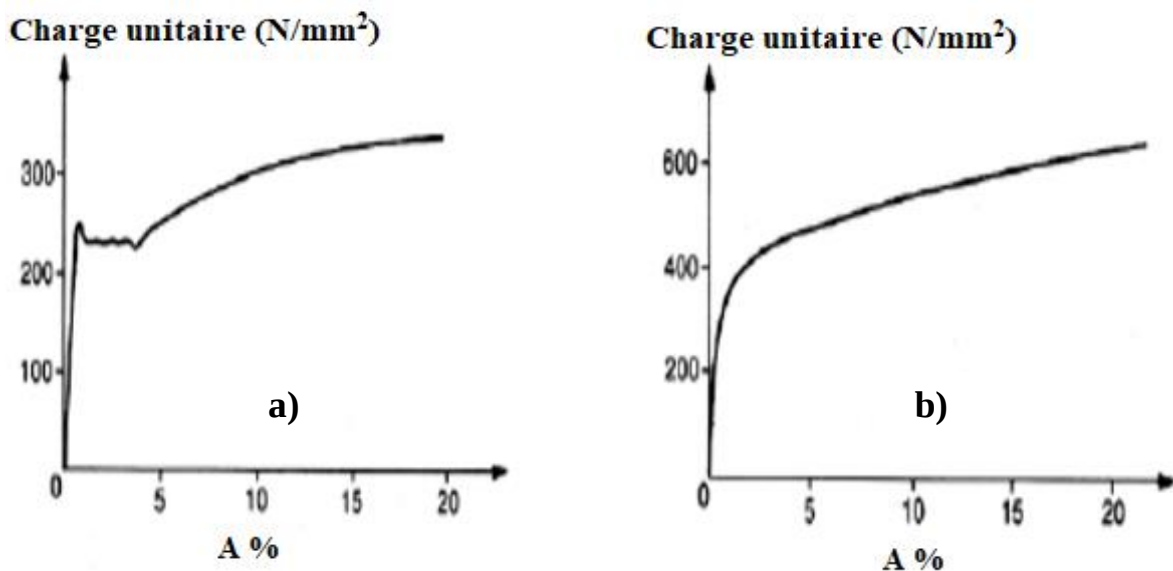


Fig I. 13:Allures des courbes de traction : **a)** acier ferrito-perlitique **b)** un acier dual-phase.

Les aciers Dual Phase ne présentent pas de crochet ni de palier de traction, comme le montre **Figure I.13**. 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 CFC / CC 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.6. La relation entre microstructure et propriétés des aciers dual-phases :

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. [18]

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 :

$$\sigma_{DP} = \sigma_M \cdot V_M + (1 - V_M) \cdot \sigma_F$$

Où :

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. [19]

Références bibliographiques

- [1] KORCHYNSKY, Michael. Proceeding of international conference on technology and application of HSLA steels, Philadelphia, October 1983.
- [2] GRAY, J. Malcolm; SUBRAMANIAN, S. V.; KAY, D. Property improvements in bars and forgings through microalloying and inclusion engineering. HSLA Steels, Technology and Applications, 1983, 967-979.
- [3] AGGEN, G., ALLEN, Michael. ASM Handbook Volume I Properties and Selection: Irons, Steels, and High-Performance Alloys. 2018.
- [4] http://cml.postech.ac.kr/2008/Steel_Microstructure/SM2.html. Consulté le 01/06/2021.
- [5] BAÏLON, Jean-Paul; DORLOT, Jean-Marie. Des matériaux, 3eme édition. Presses inter Polytechnique, 2000.
- [6] ZUIDEMA, Blake K., et al. New High Strength Steels Applied to the Body Structure of ULSAB-AVC. Society of Automotive Engineers 2001, 984-992.
- [7] TAIRA, Tadaaki. Development of super tough acicular ferrite steel for line pipe. In: ASM International Conference 3-6 Oct. 1983. 1983.
- [8] AKSOY, M.; ESIN, A. Improving the mechanical properties of structural carbon steel by dual-phase heat treatment. Journal of materials engineering, 1988, 10.4: 281-287.
- [9] ANDRADE-CAROZZO, Victor, " Influence du niobium sur les microstructures et les propriétés d'aciers multiphasés à effet TRIP/Effect of niobium additions on the microstructures and properties of TRIP-assisted multiphase steels 2005. PhD Thesis. UCL,
- [10] MAZINANI, Mohammad. Deformation and fracture behaviour of a low-carbon dual-phase steel, 2006. PhD Thesis. University of British Columbia.

- [11] HANCE, Brandon Michael. The influence of deformation-induced residual stresses on the post-forming tensile stress/strain behavior of dual-phase steels. 2005. PhD Thesis. University of Pittsburgh.
- [12] LIEDL, U.; TRAJNT, S.; WERNER, E. A. An unexpected feature of the stress–strain diagram of dual-phase steel. *Computational Materials Science*, 2002, 25.1-2: 122-128.
- [13] STEELS, RWK Honeycombe. Microstructure and properties. Edward Arnold, London, 1990.
- [14] SPEICH, G. R. Physical metallurgy of dual-phase steels. *Fundamentals of dual-phase steels*, 1981, 3-45.
- [15] MURRY, Guy. Aciers. généralités. *Techniques de l'ingénieur. Matériaux métalliques*, 1993, M300: M300. 1-M300. 30.
- [16] FRANÇOIS, Dominique. Lois de comportement des métaux: Élastoplasticité. Viscoplasticité. *Techniques de l'ingénieur. Matériaux métalliques*, 2005, M4152.
- [17] SOLER, Michel. Etude du vieillissement d'un acier a Bake-Hardening: évolution des propriétés mécaniques de traction-correlation avec la microstructure. 1998. PhD Thesis. Lyon, INSA.
- [18] DORLOT, Jean Marie; BAILON, Jean Paul; MASOUNAVE, Jacques. Des matériaux, 2ème édition revue et augmentée, pp13, p467. 1986.
- [19] SHEN, H.-P.; LEI, T.-C. A new expression for the strength of martensite plus ferrite dual-phase steels. *American Society for Metals*, 1984, 341-350.

Chapitre II :

Etude bibliographique sur la boruration

II.1. Introduction

La boruration est un traitement thermochimique de surface qui est connu depuis 1895 d'après les travaux de Moisson, et qui a connu son application industrielle vers les années 70 dans plusieurs pays [1]. Ce traitement qui peut être appliqué à une large gamme de matériaux (alliages ferreux, alliages non ferreux à base de Ni, Ti, Co,... et cermets) [2,3] a fait l'objet de beaucoup de recherches pour améliorer les propriétés des surfaces de ces matériaux traités sur le plan mécanique, physico-chimique et tribologique. C'est pour ça les traitements de surface tels que la boruration, la nitruration, la cémentation sont appliquées pour satisfaire ces exigences sur le plan industriel.

II.2. Le traitement 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 borurant qui libère du bore à l'état atomique. La conséquence d'un tel traitement est la formation des borures qui possèdent d'intéressantes propriétés physico-chimiques, mécaniques et tribologiques [4].

Ce 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 certains acides comme le HCl, H_3PO_4 , H_2SO_4 , HNO_3 et HClO_4 [5-6].
- Une dureté très élevée de l'ordre de 1800 HV pour Fe_2B et 2100 HV pour FeB .
- une grande résistance au phénomène d'endommagement du type usure adhésive.

Le tableau II.1 montre les phases formées dans la couche borurée et les valeurs de micro-dureté lors de la boruration de certains métaux de transition [7].

Tableau II. 1: Phases présentes et les duretés des borures de certains métaux de transition [7].

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

II.3. Les différents types de boruration

L'apport de bore atomique à la surface du substrat s'effectue soit par un processus chimique, soit par un processus électrochimique entre la surface traitée et un milieu qui peut être solide (poudre ou pâte), liquide ou gazeux.

II.3.1. La boruration par voie liquide

La libération de bore naissant à 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 une tension appliquée soit par voie chimique par l'addition d'un agent réducteur au bain de boruration. [8]

II.3.1.1. La boruration électrochimique dans des sels fondus

Les électrolytes les plus utilisés dans ce procédé sont généralement à base de tétra borate de sodium (connu sous le nom borax: $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) ou de tétra fluoroborate de potassium (KBF_4). Du borax pur ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) et du tétra fluoroborate de potassium pur (KBF_4) ont été utilisés avec succès. Toutefois, des fluorures et des chlorures alcalins sont généralement ajoutés aux composés de base, dans le but d'améliorer les propriétés physico-chimiques des bains de boruration (température du liquidus, viscosité, conductivité électrique,...).

Tableau II. 2: Quelques compositions chimiques des sels fondus utilisés dans les procédés électrochimiques de boruration [9]

Milieu de boruration	Température de boruration (°C)	Temps de boruration (h)	Densité de courant (A/cm^2)	Épaisseur de la couche borurée (μm)
100 % $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	800 - 1000	2 - 6	0.1 - 0.3	60 - 450
(100-60)% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ +(0-40) % B_2O_3	950	4	0.20	320
80% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ + 10% NaCl	800 - 950	2 - 4	0.20	50 - 300
90% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ + 10% NaOH	600 - 700	2 - 6	0.20	15 - 50
100 % KBF_4	600 - 850	0.5 - 2	0.05 - 0.70	5 - 75
90%(75% KF +25% LiF)+10% KBF_4	700 - 850	0.5 - 4	0.02 - 0.03	10 - 70

II.3.1.2. 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 borurées ce qui réduit les coûts du traitement de boruration [8]. 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 ($\text{FeB}+\text{Fe}_2\text{B}$).

Tableau II. 3: Quelques compositions chimiques des sels fondus utilisés dans les procédés thermochimiques de boruration [9].

Milieu de boruration	Temperature de boruration (°C)	Temps de boruration (h)	Densité de courant (A/cm ²)	Epaisseur de la couche borurée (µm)
100 % Na ₂ B ₄ O ₇	800 - 1000	2 - 6	0.1 - 0.3	60 - 450
(100-60) % Na ₂ B ₄ O ₇ + (0-40) % B ₂ O ₃	950	4	0.20	320
80 % Na ₂ B ₄ O ₇ + 10% NaCl	800 - 950	2 - 4	0.20	50 - 300
90% Na ₂ B ₄ O ₇ + 10% NaOH	600 - 700	2 - 6	0.20	15 - 50
100 % KBF ₄	600 - 850	0.5 - 2	0.05 - 0.70	5 - 75
90% (75%KF+25%LiF) +10% KBF ₄	700 - 850	0.5 - 4	0.02 - 0.03	10 - 70

II.3.2. La boruration par voie gazeuse

La boruration en milieu gazeux est basée sur la décomposition thermique des composés volatils à base du bore. Ce procédé fournit un meilleur contrôle de l'atmosphère gazeuse. De plus, il est applicable pour les grandes pièces. Malgré ces avantages, ce procédé est coûteux et son utilisation commerciale est limitée. Il n'est pas répandu dans l'industrie, car il utilise des gaz très toxiques et explosifs, de plus les agents de boruration gazeuse sont très sensibles aux moindres traces d'humidité.

Les composés utilisés dans ce procédé sont à base de bore qui sont:

a) Le diborane (B₂H₆):

Le diborane est utilisé sous forme d'un mélange « diborane-hydrogène » afin obtenir des couches borurées de qualité satisfaisante [10]. Le rendement de transfert de bore du milieu gazeux au substrat peut être amélioré par l'incorporation d'un dispositif de bombardement ionique dans l'enceinte de boruration [11]. Toutefois, le diborane reste peu utilisé en raison de sa toxicité et de son inflammabilité.

b) Les halogénures de bore (BF_3 , BCl_3 ou BBr_3):

La boruration avec les halogénures du bore s'accompagne souvent d'une corrosion importante de surfaces des pièces traitées, ce qui conduit généralement à des couches non compactes [12].

c) Les composés organiques du bore :

Les composés les plus utilisés sont le triméthyl de bore $(\text{CH}_3)_3\text{B}$ et le triéthyl de bore $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{B}$. Ces composés sont très riches en carbone, leur utilisation provoque couramment la cémentation des aciers traités, ce qui conduit à des couches borurées de qualité réduite. [13].

II.3.3. La boruration par voie solide

La boruration en milieu solide peut se faire par deux différentes techniques : la technique des pâtes et la technique des poudres.

II. 3 .3 .1 .Technique des pâtes

La technique des pâtes est surtout utilisée dans le cas de la boruration partielle ou dans le cas des pièces de grandes dimensions qui sont difficiles à traiter par les autres techniques. Dans ce procédé, les pièces ou les parties de pièces à borurer sont couvertes par la pâte de boruration puis chauffées par induction, par effet Joule ou placées dans des fours conventionnels [7].

Les pâtes de boruration se composent, le plus souvent, de deux constituants essentiels :

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

II.3.3.2. La technique des poudres

Le traitement de boruration est effectué en utilisant une source du bore à l'état solide. Ce traitement est la plus utilisée dans le domaine industriel, elle consiste à emballer les pièces à traiter dans des caisses en acier contenant le mélange de poudres, puis à les chauffer dans des fours à moufles. Les produits les plus utilisés dans ce traitement sont les poudres de bore, les poudres de ferrobore et les poudres des carbures de bore. Les travaux de développement et d'optimisation de ces poudres ont montré que l'addition des fluoroborates augmente considérablement l'efficacité des poudres et abaisse la température de traitement [14].

Les paramètres de boruration et la composition chimique des mélanges recommandés pour la technique des poudres sont rassemblés dans le Tableau II.4

Tableau II. 4: Paramètres de boruration par la technique des poudres en fonction du milieu [9]

Milieu de boruration	Temperature de boruration (°C)	Temps de boruration (h)	Epaisseur de la couche borurée (µm)	Borures obtenus
100 % B amorphe dans une atmosphère de H ₂	850 - 900	2 - 5	30 - 130	FeB+Fe ₂ B
100 % B amorphe dans une atmosphère de H ₂ + HCl	850 - 900	2 - 5	40 - 300	FeB+Fe ₂ B
75 % B amorphe + 25% Al ₂ O ₃	950 - 1050	2 - 5	45 - 330	FeB+Fe ₂ B
33 % B amorphe + 65% Al ₂ O ₃ + 2% NH ₄ Cl	850 - 900	2 - 5	100	FeB+Fe ₂ B
50 % B amorphe + 49% Al ₂ O ₃ + 1% NH ₄ F HF	815	6 - 24	120	FeB+Fe ₂ B
60 % Ferrobore + 32% Al ₂ O ₃ + 2% BaF ₂	900	8	180	FeB+Fe ₂ B
(8-22) % B ₄ C + (92-78) % Na ₂ B ₄ O ₇ sous vide	900 - 1000	3 - 9	25 - 190	FeB+Fe ₂ B
4.75 % B ₄ C + 5% KBF ₄ + 90.25 % SiC	900	4	100	FeB+Fe ₂ B
100 % B ₄ C	950 - 1000	2 - 6	50 - 300	FeB+Fe ₂ B
98-99 % B ₄ C + 1-2 % AlF ₃	800 - 1000	2 - 6	60 - 300	FeB+Fe ₂ B
50% B ₄ C + 43% Al ₂ O ₃ + 3% KBF ₄	970	3 - 4	100 - 140	FeB+Fe ₂ B
40-70 % source de bore [B amorphe, ferrobore, nickel-bore] +1-5 % activateur (NH ₄ Cl, NaF, KBF ₄ , AlF ₃) + diluant inerte (Al ₂ O ₃ , MgO, SiC)	950 - 1050	3 - 5	70 - 250	FeB+Fe ₂ B
Ekabor 1, Ekabor 2, Ekabor 3	900	4 - 12	100 - 200	FeB+Fe ₂ B ou Fe ₂ B

II.4. Diagramme d'équilibre binaire Fer-Bore

La Figure II.1 représente le diagramme d'équilibre Fer-Bore et qui montre les phases de borures susceptible de se former lors de la boruration du fer [15]. Il y a d'abord saturation du fer par le bore à l'état atomique pour une solution solide du bore dans le fer suivi de la formation des deux borures de fer FeB et Fe_2B .

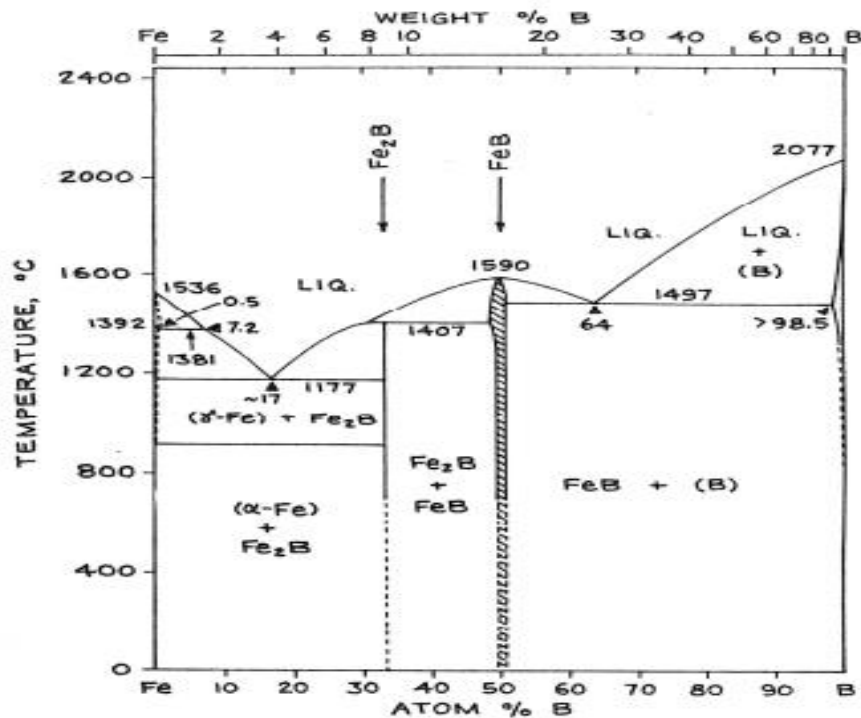


Fig II. 1: Diagramme d'équilibre du système binaire Fe-B. [16,17]

On sait que le type de solution solide du bore dans le fer reste un sujet de controverse entre chercheurs, suite aux différentes investigations donnant des résultats parfois contradictoires. Cependant la majorité des résultats obtenus montre que le bore se dissout dans les sites interstitiels de la phase γ et en substitution dans la phase α . Toutefois le bore est très peu soluble dans le fer comme indiqué dans le Tableau II.5 [15].

Tableau II. 5: La solubilité du bore dans le fer à différentes températures [15].

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

- La solubilité du bore dans le fer est très faible, elle est de l'ordre de 2 ppm dans la ferrite à 710 °C comme valeur minimale, et de 210 ppm comme valeur maximale dans l'austénite à 1149 °C.
- Au-delà des limites de solubilité du bore dans le fer, le bore et le fer forment ensemble les borures stables Fe_2B et FeB .

Le borure Fe_2B : C'est un composé chimique formé entre le fer et le bore pour une concentration atomique en bore de 33,33 %. Ce même borure Fe_2B forme avec le fer un eutectique à 1149 °C (Figure II.1).

Le borure FeB : Ce composé chimique correspond à une concentration atomique en bore de 50 %. Ce deuxième borure FeB n'est stable que sur une gamme de composition chimique extrêmement étroite (Figure II.1).

- En plus des deux borures stables Fe_2B et FeB , le bore et le fer forment ensemble une phase métastable Fe_3B . [18,19]
- Dans le système Fe-B-C, avec les borures suscités, il y a formation de borocarbures du type $\text{Fe}_3(\text{B},\text{C})$ et $\text{Fe}_{23}(\text{B},\text{C})_6$.
- Dans les aciers alliés, apparaissent aussi des borures de la forme $(\text{Fe},\text{M})_2\text{B}$ et $(\text{Fe},\text{M})\text{B}$ où M représente l'élément d'alliage dans l'acier (Cr, Ni, Mn, Mo,...).

II.5. La structure cristalline des borures de fer

La structure des borures de fer a été étudiée pour la première fois par Kiessling et al en 1945. [20]

II.5.1. Le borure de fer FeB

Le borure FeB cristallise dans le système orthorhombique (figure II.2).

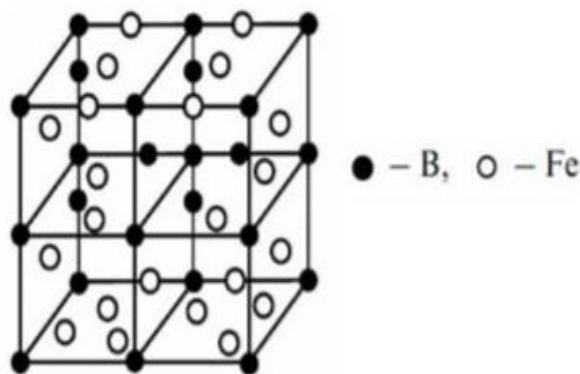


Fig II. 2: Réseau cristallin du borure de fer FeB . [21]

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 II.3. La distance inter-atomique B-B est de l'ordre de 0.177 nm.

Les paramètres de maille de la phase FeB ont les valeurs suivantes :

$$a = 0.4053 \text{ nm}$$

$$b = 0.5495 \text{ nm}$$

$$c = 0.2946 \text{ nm}$$

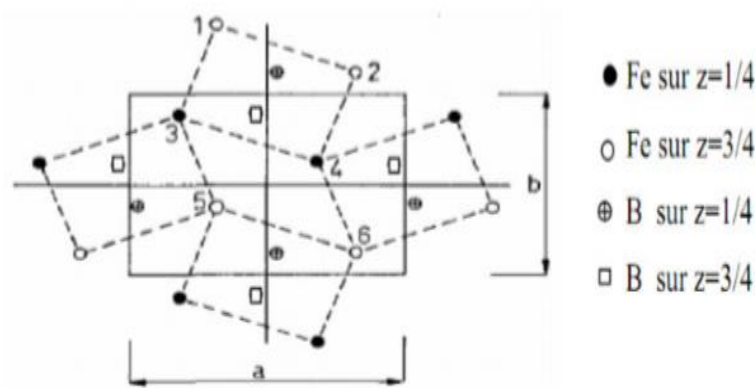


Fig II. 3: La structure de la phase borurée FeB (projection sur le plan (010)). [22]

II.5.2. Le borure de fer Fe_2B

Le borure Fe_2B cristallise selon un réseau quadratique centré (figure II.4).

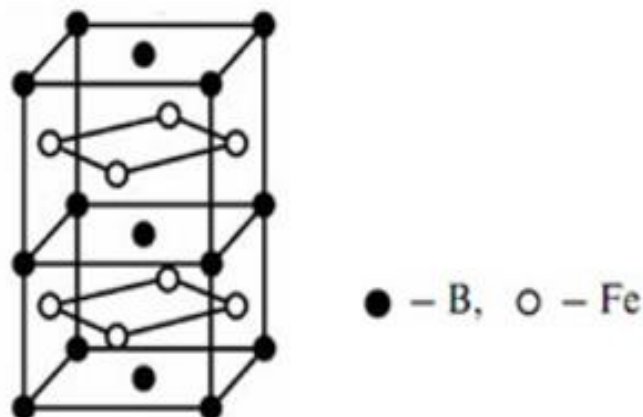


Fig II. 4: Réseau cristallin du borure de fer Fe_2B . [21]

La maille élémentaire est composée de douze atomes. L'arrangement des quatre atomes de bore est décrit dans la figure II.5. Les paramètres de maille ont les valeurs suivantes

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

La formation de FeB et de Fe₂B 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. [23,24]

Généralement une concentration élevée en bore dans le milieu de la boruration conduit à la formation de la double couche (FeB + Fe₂B) [25].

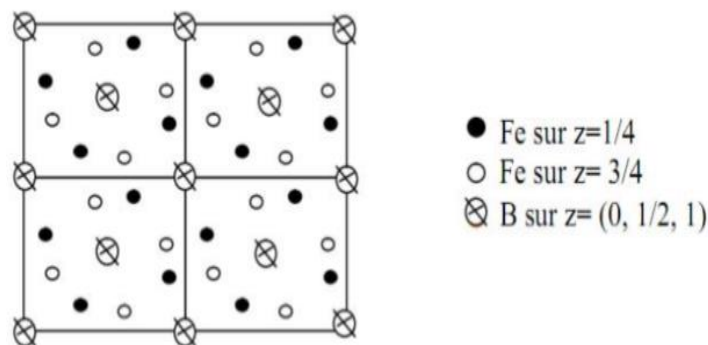


Fig II. 5: La structure de Fe₂B (projection sur le plan cristallographique (001)) [22]

II.6. Les principales caractéristiques des borures de fer

Les principales caractéristiques physico-chimiques et mécaniques des borures de fer Fe₂B et FeB sont regroupés dans le tableau II.6

Tableau II. 6: Les propriétés physico-chimiques et mécaniques des borures du fer [4,6,26]

Propriété	Fe ₂ B	FeB
Température de Fusion (°C)	1390	1550
Température de Curie (°C)	472	325
Teneur en bore (% en masse)	8,83	16,23
Structure cristalline	Quadratique centré	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 à 800°C	8,6 dans la gamme de 200-600
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 KIC (MPa ^{1/2})	3.3	2.7

II.7. Morphologie des couches borurées

Selon le milieu et les conditions de boruration, les couches borurées obtenues peuvent être monophasées (constituées du borure Fe_2B uniquement) ou biphasées (constituées des deux borures FeB vers l'extérieur de la surface et Fe_2B vers l'intérieur).

Le choix entre la réalisation d'une couche monophasée et une autre biphasée se fait sur la base des conditions de sollicitations des pièces traitées. Pour une bonne résistance à l'usure abrasive sans choc, la couche biphasée est préférée à cause du borure FeB qui est plus dur que le borure Fe_2B , alors que la couche monophasée est plus souhaitée dans les sollicitations à chocs.

Après de nombreux travaux de recherches de boruration dans différents milieux et dans des conditions très variées, Kunst et Shaaber [14] ont réussi à classer les couches borurées en fonction de leurs qualités.

La Figure II.6 présente les différents types des couches borurées qui peuvent être obtenues après un traitement de boruration.

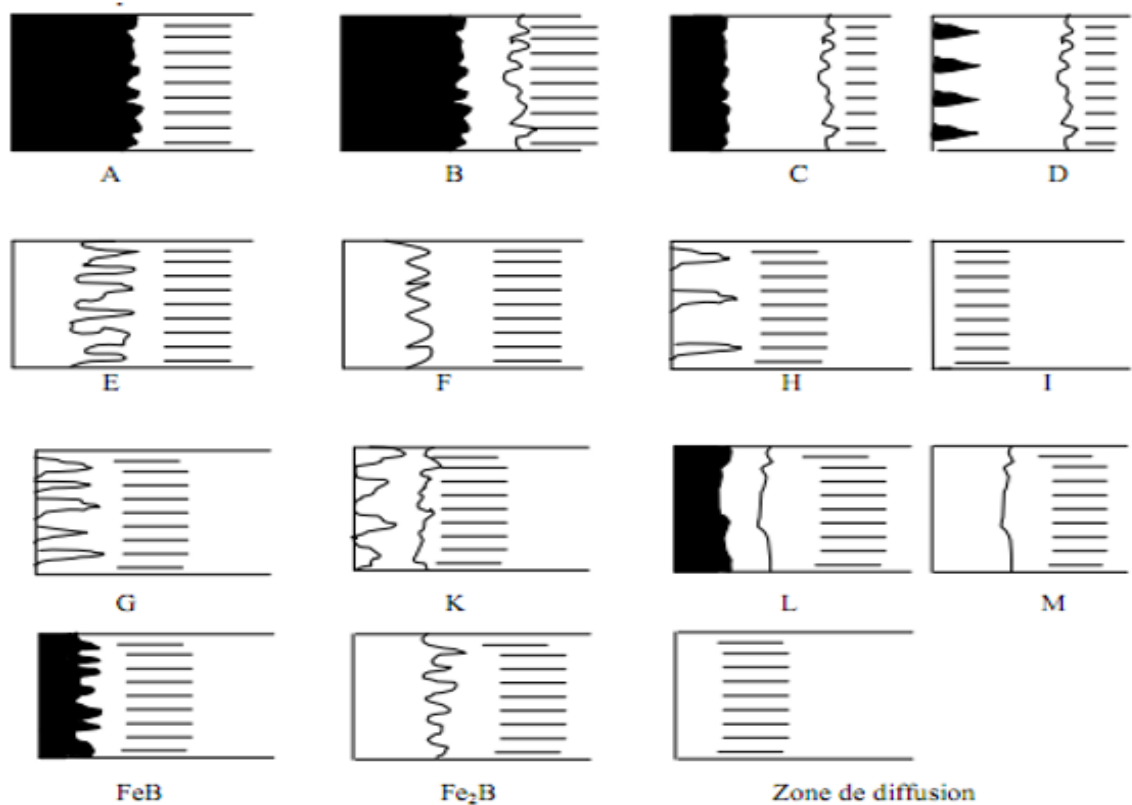


Fig II. 6: Les différentes morphologies des couches borurées. [14].

Les différents types de couches sont caractérisés comme suit :

Couche A : Couche monphasée de FeB.

Couche B : Couche à deux phases FeB et Fe₂B.

Couche C : Couche à deux phases FeB plus mince que dans B.

Couche D : Couche à deux phases, mais seulement des dents de FeB isolés.

Couche E : Couche monphasée de Fe₂B fortement dentelée.

Couche F : Couche monphasée de Fe₂B moins fortement dentelée.

Couche G : Couche dentelée de Fe₂B.

Couche H : Couche dentelée de Fe₂B très isolée.

Couche I : Zone de diffusion. Couche K : Couche dégénérée.

Couche L : Couche à deux phases FeB et Fe₂B non dentelée.

Couche M : Couche monphasée Fe₂B non dentelée.

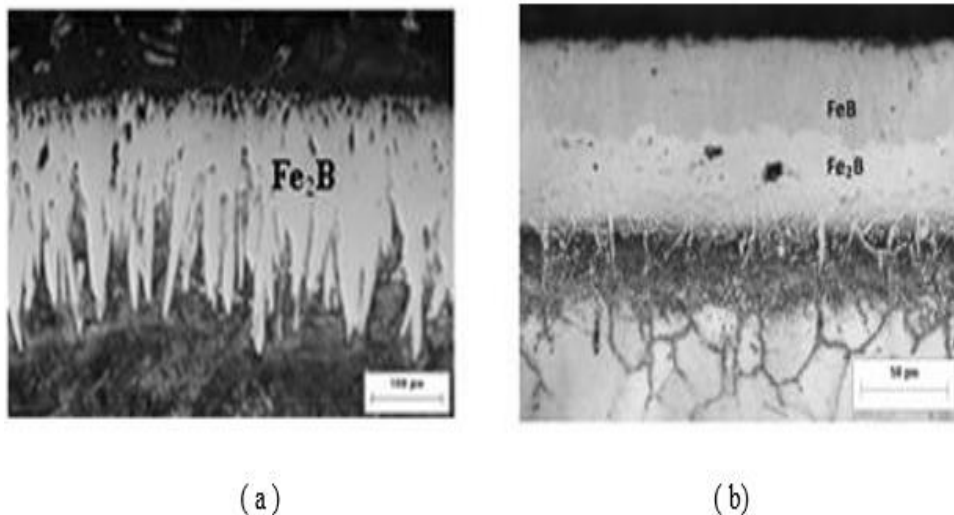


Fig II. 7: Couches de borures formées sur deux aciers borurés à 1000°C pendant 8 heures :

a) Acier au carbone AISI 1018 (formation de la couche Fe₂B) [27].

b) Acier AISI 316 (formation de la double couche (Fe₂B + FeB) [28].

La figure II.7 (a) : montre la formation de la couche monphasée constituée du borure de fer Fe₂B dans le cas de la boruration de l'acier au carbone AISI 1018 à 1000°C durant 8 heures [27]. On observe une interface en dents de scie (de type E).

La figure II.7 (b) : met en évidence la présence d'une double couche formée par boruration sur l'acier inoxydable 316 L à la température de 1000°C durant 8 heures [28]. La couche extérieure est constituée par la phase FeB, tandis que la couche ci-dessous représente la phase Fe₂B où les interfaces des couches sont planes.

II.8. Mesure de l'épaisseur des couches borurées

La mesure de l'épaisseur des couches borurées est rendue délicate par la présence d'une morphologie en dents de scie des couches borurées de (type E ou B). La longueur des aiguilles des borures dépend de la composition chimique de l'acier. La morphologie en dents de scie disparaît dans le cas où l'acier contient une grande concentration en éléments d'alliage (de type M ou L).

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 (voir Figure II.8).

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 borurées 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 borurées.

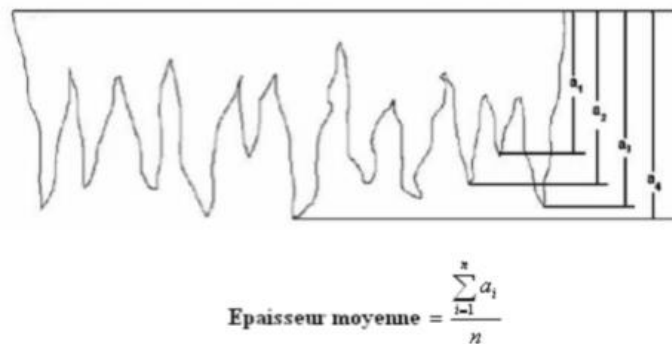


Fig II. 8: Représentation schématique montrant la détermination de l'épaisseur moyenne des couches borurées.

II.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 borurées [29]. De ce fait, ces éléments entrent en compétition avec le bore et ils peuvent avoir une influence directe sur la cinétique de boruration.

II.9.1. 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 de borure entraînant la formation d'une sous couche riche en carbone et en borocarbure $\text{Fe}_3(\text{B}, \text{C})$ et $\text{Fe}_{23}(\text{B}, \text{C})$ [6]. L'augmentation de la teneur en carbone réduit ainsi l'épaisseur de la couche de borure.

II.9.2. 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 borurée /substrat) et modifie ses propriétés.

II.9.3. Le manganèse

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

II.9.4. 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 : $(\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Cr})\text{B}$ et $(\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Cr})_2\text{B}$.

II.9.5. 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 $(\text{Fe}, \text{Mo})\text{B}$ et $(\text{Fe}, \text{Mo})_2\text{B}$. Ces composés entravent la croissance de la couche borurée obtenue, leur dureté est proportionnelle à la teneur en molybdène.

II.10. Matériaux susceptibles à la boruration

D'après la littérature une large gamme de matériaux peut être borurée avec succès. Parmi ces matériaux, on peut citer les métaux ferreux, les métaux non ferreux et les cermets.

II.10.1. Les métaux ferreux

Quel que soit leur mode d'obtention (aciers laminés, aciers de coulée, aciers frittés,...), les aciers au carbone, les aciers alliés et les fontes grises ont fait l'objet de traitement de boruration dans plusieurs travaux. Toutefois, il faut signaler que les teneurs du silicium (Si) et de l'aluminium (Al) doivent être inférieures à 1 % et 0,3 % respectivement. Cette limitation de teneur est imposée par l'insolubilité de ces deux éléments dans les couches borurées formées, ce qui conduit à la formation d'une couche très riche en ces deux éléments en dessous de la couche borurée.

La sous-couche riche en aluminium et en silicium est généralement très molle, ce qui représente un support inadéquat pour les couches borurées connues pour leur dureté très élevée. Ce phénomène peut conduire à la détérioration des couches borurées dans le cas de la soumission à des charges très importantes.

Les aciers rapides aussi, ne sont pas recommandés à la boruration à cause des problèmes causés par les traitements de durcissement qui vont suivre la boruration. En effet, ces traitements s'effectuent à des températures au-dessus de la température de fusion des couches borurées.

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

Par conséquent, sauf impératif d'utiliser un acier présentant des caractéristiques élevées dans la masse, il sera doublement avantageux de choisir un acier au carbone ou peu allié (par exemple l'acier 35CrMo4). De cette manière, on paiera l'acier moins cher et on pourra faire une couche plus épaisse et moins fragile, sans compter le gain sur l'usinage. En résumé, les aciers les plus couramment employés sont:

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

II.10.2. Les métaux non ferreux

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

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

Les travaux de Chatterjee-Fischer et Schaaber [30] sur la boruration de plusieurs métaux non ferreux (Titane et ses alliages, Tantale et le Nickel et ses alliages) ont montré que les couches borurées obtenues sur ces matériaux se caractérisent par leurs propriétés mécaniques exceptionnelles (à titre d'exemple, la dureté obtenue sur les alliages de titane ou de tantale est de l'ordre de 3000 HV).

II.10.3. Les cermets

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

Les travaux de Goeuriot et al. [31] ont montré que la boruration peut être bénéfique aux cermets à condition que la teneur en liant de cobalt ne dépasse pas les 6 %, car au delà de cette limite, le processus de boruration devient très difficile.

II.11. Applications industrielles de la boruration

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

Subrahmanyam et al. [32] ont montré que la boruration augmente considérablement la résistance à l'usure adhésive et abrasive des aciers mi-durs. De leur côté, Eyre et Morri [33] ont trouvé que les aciers au carbone et les fontes grises borurés ont une bonne résistance à l'usure adhésive. Dans une étude comparative entre la boruration et d'autres traitements superficiels (nitruration, vanadisation, carburation,...), Habig [34] a montré que la boruration confère aux aciers la meilleure résistance à l'usure adhésive à long terme.

Fichtl [35] juge que la boruration est devenue un traitement conventionnel de durcissement superficiel comme la nitruration et la carburation et qu'elle est appliquée régulièrement dans les industries textile, pétrolière et chimique (guide-fils, tuyaux, brûleurs, becs d'injection,...).

Pour ce qui est de la résistance aux milieux corrosifs, Bazille [36] a trouvé que la boruration confère aux aciers une bonne résistance à la plupart des acides y compris l'acide chlorhydrique. Tsipa et al. [37] ont montré que les aciers borurés résistent bien à l'acide naphthénique à haute température (650°C) sous des conditions oxydantes aussi bien en phase liquide qu'en phase vapeur. Une bonne tenue dans les milieux basiques ayant un pH variant entre 12 et 14 (exemple : KOH dans l'industrie textile) a été reportée par Lisnikova et Freïd [38].

Enfin, la boruration réduit considérablement l'attaque des aciers par le zinc fondu; ainsi, en Grande Bretagne, des bacs de galvanisation des aciers fabriqués en titane ont été remplacés avec succès par des aciers mi-durs borurés [39].

Le tableau II.7 présente quelques exemples d'utilisation des pièces borurées dans l'industrie.

Tableau II. 7: Quelques exemples d'utilisation industrielle des pièces borurées [40].

Branche de l'industrie	Application
Construction mécanique	Mandrins, tambours, disques de freins, lamelles d'embrayage. Buses à vapeur surchauffée. Glissières, douilles de guidage, plaque-filière, plaques d'appui. Pignons coniques, bagues de paliers. Pistons de pompe. Poulies conductrices. Poinçons d'emboutissage, outils d'estampage, canons de perçage. Moules. Rouleaux marqueurs, rouleaux transporteurs. Herses, socs de charrue.
Industrie automobile	Engrenages, culbuteurs, soupapes, pignons.
Industrie du bâtiment	Eléments de transport et d'utilisation du béton. Moules à briques de construction.
Industrie chimique	Corps, moteurs et chemises de pompes. Bacs destinés à contenir de la cryolite, du zinc ou de l'aluminium fondus. Conduites d'alimentation en zinc fondu. Moules ou filières à céramique.
Industries textile et plastique	Buses, plaques de buses, guide-fils, tubes. Molettes de coupe, vis de boudineuses, cylindres.

Références bibliographiques

- [1] BAZILLE, P., La Boruration, Revue de Mécanique, Matériaux et Electricité, 1977, 336: 26-32.
- [2] CHATTERJEE-FISCHER, Ruth; SCHAABER, O. Boriding of steel and non-ferrous metals. In: Proceedings of the 16th International Heat Treatment Conference, Stratford-upon-Avon. 1976.
- [3] GOEURIOT, P.; THÉVENOT, F. Boruration des aciers et cermets: le traitement «Borudif». Matériaux & Techniques, 1985, 73.4-5: 217-222.
- [4] SINHA, Anvil Kumar. Boriding(Boronizing). ASM International, ASM Handbook., 1991, 4: 437-447.
- [5] PETROVA, Roumiana S.; SUWATTANANONT, Naruemon. Surface modification of ferrous alloys with boron. Journal of electronic materials, 2005, 34.5: 575-582.
- [6] SIMSEK, Mithat, et al. Boronizing Effect on the Corrosion Behaviour of Chilled Cast Iron and AISI 1050 Steel. High Temperature Materials and Processes, 2010, 29.4: 241-246.
- [7] DEARNLEY, P. A.; BELL, T. Engineering the surface with boron based materials. Surface Engineering, 1985, 1.3: 203-217.
- [8] ALLAOUI, O.; BOUAOUADJA, N.; SAINDERNAN, G. Characterization of boronized layers on a XC38 steel. Surface and Coatings Technology, 2006, 201.6: 3475-3482.
- [9] ALLAOUI, Omar. Boruration sans électrolyse des aciers dans des sels fondus et caractérisation des couches borurées obtenues. 1995. Thèse de doctorat. Alger, Ecole Nationale Polytechnique.
- [10] CASADESUS, P.; FRANTZ, C.; GANTOIS, M. Boriding with a thermally unstable gas (diborane). Metallurgical Transactions A, 1979, 10.11: 1739-1743.

- [11] CASADESUS, P.; FRANTZ, C.; GANTOIS, M. A structural Study of Boride Films Produced by Ion Bombardment on Iron and Carbon Steels. *Mem. Sci. Rev. Metall.*, 1979, 76.1: 9-21.
- [12] PCHELKINA, M. A.; LAKHTIN, Yu M. Boronizing in a boron trichloride atmosphere. *Metal Science and Heat Treatment of Metals*, 1960, 2.7: 397-398.
- [13] ZHIGACH, A. F., et al. Surface impregnation of steel with boron from the gas phase. *Metal Science and Heat Treatment of Metals*, 1959, 1.4: 47-50.
- [14] KUNST, H.; SCHAABER, O. Observations on surface boronization of steel, *Harterei Technische Mittellungen*, 1967, 22: 275-292
- [15] OKAMOTO, H. B-Fe (boron-iron). *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 2004, 25.3: 297.
- [16] BUSBY, Paul E.; WARGA, Mary E.; WELLS, Cyril. Diffusion and solubility of boron in iron and steel. *JOM*, 1953, 5.11: 1463-1468.
- [17] McBride C. C., Spretnak J. W., Rudolph S., A study of the Fe-Fe₂B system, *Transactions of the ASM*, 1987, 46: 499-524
- [18] PALUMBO, Mauro, et al. Thermodynamic analysis of glass formation in Fe-B system. *Calphad*, 2001, 25.4: 625-637.
- [19] USLU, I., et al. Evaluation of borides formed on AISI P20 steel. *Materials & design*, 2007, 28.1: 55-61.
- [20] KIESSLING, Roland. The borides of some transition elements. *Acta Chemica Scandinavica* (Denmark) Divided into *Acta Chem. Scand.*, Ser. A and Ser. B, 1950, 4.
- [21] POMEL'NIKOVA, A. S.; SHIPKO, M. N.; STEPOVICH, M. A. Features of structural changes due to the formation of the boride crystal structure in steels. *Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, 2011, 5.2: 298-304.
- [22] BRAKMAN, C. M.; GOMMERS, A. W. J.; MITTEMEIJER, E. J. Boriding of Fe and Fe-C, Fe-Cr, and Fe-Ni alloys; boride-layer growth kinetics. *Journal of Materials Research*, 1989, 4.6: 1354-1370.

- [23] CAMPOS, I., et al. Use of fuzzy logic for modeling the growth of Fe₂B boride layers during boronizing. *Surface and Coatings Technology*, 2006, 201.6: 2717-2723.
- [24] CAMPOS, I., et al. Effect of boron paste thickness on the growth kinetics of Fe₂B boride layers during the boriding process. *Applied Surface Science*, 2005, 243.1-4: 429-436.
- [25] KEDDAM, M. A kinetic model for the borided layers by the paste-boriding process. *Applied surface science*, 2004, 236.1-4: 451-455.
- [26] MELÉNDEZ, E., et al. Structural and strength characterization of steels subjected to bonding thermochemical process. *Materials Science and Engineering: A*, 1997, 234: 900-903.
- [27] CAMPOS-SILVA, Ivan, ORTIZ-DOMÍNGUEZ, M., VILLAVELAZQUEZ, C., et al. Growth kinetics of boride layers: a modified approach. In : *Defect and Diffusion Forum*. Trans Tech Publications Ltd, 2007. p. 79-86.
- [28] CAMPOS-SILVA, I., et al. Formation and kinetics of FeB/Fe₂B layers and diffusion zone at the surface of AISI 316 borided steels. *Surface and Coatings Technology*, 2010, 205.2: 403-412.
- [29] SAMSONOV, G. V.; EPIK, A. P. *Coatings of High-Temperature Materials*. Plenum press. 1966. New York.
- [30] CHATTERJEE-FISCHER, R, *Technologie des couches borurées à multiples composants à propriétés spéciales*, *Traitement Thermique*, 1982, 169 : 41-47.
- [31] GOEURIOT, Patrice, et al. Boruration des cermets WC-Co et WC-Co-Ni. *Thin Solid Films*, 1986, 205: 13-18.
- [32] SUBRAHMANYAM, J.; GOPINATH, K. Wear studies on boronized mild steel. *Wear*, 1984, 95.3: 287-292.
- [33] EYRE, T. S.; MORRI, J. The metallurgy and wear characteristics of boride coatings. *Heat Treatment of Metals*, 1978, 5.4: 103-105.
- [34] HABIG, K.-H. Wear protection of steels by boriding, vanadizing, nitriding, carburising, and hardening. *Materials & Design*, 1980, 2.2: 83-92.

- [35] FICHTL, W. Boronizing and Its Practical Applications. *Revue Internationale des Hautes Temperatures et des Refractaires*, 1980, 17.1: 33-43.
- [36] Bazille P., La Boruration, dans les traitements thermiques superficiels de diffusion, influence sur les propriétés mécaniques, 1975, Journées de Printemps du GAMI, Lyon, France.
- [37] TSIPAS, D. N.; NOGUERA, H.; RUS, J. Corrosion behaviour of boronized low carbon steel. *Materials chemistry and physics*, 1987, 18.3: 295-303.
- [38] LESNIKOVA, K. P.; FREID, M. H. The Effect of Boriding on Corrosion Resistance of Carbon Steels. *Zashch. Met.*, 1980, 16.2: 163-164.
- [39] BIDDULPH, R. H. Boronizing for erosion resistance. *Thin Solid Films*, 1977, 45.2: 341-347.
- [40] GOEURLOT, Patrice; THEVENOT, F.; DRIVER, J. H. Nouveau procédé industriel de boruration des aciers et cermets" Borudif". *Traitements thermiques*, 1983, 176: 47-48.

Chapitre III :

Généralités sur la corrosion

III.1 INTRODUCTION

La corrosion peut être définie comme une dégradation physique d'un matériau et l'altération de ses propriétés chimiques sous l'influence de son milieu environnant. L'importance de la corrosion n'est plus à démontrer. En effet, elle peut affecter de nombreuses matériaux, en particulièrement, les aciers qui constituent les matériaux de base dans la construction de nombreuses structures sont fortement exposés à la corrosion qu'ils soient au contact d'atmosphères humides, immergés en eau douce ou saline, implantés dans les sols ou en présence de solutions plus ou moins agressives.

Les différentes formes de corrosion sont les résultats d'une attaque d'un matériau par un milieu agressif. Ce phénomène cause de grandes pertes économiques en provoquant la destruction des matériaux métalliques (exemple : le coût de la corrosion est estimé annuellement aux U.S.A à 30 milliards de dollars [1]). L'intérêt économique et la complexité du phénomène de corrosion exigent l'acquisition de profondes connaissances théoriques et pratiques sur la corrosion des métaux.

La corrosion ne s'étudie pas isolément, car elle fait intervenir plusieurs principes rattachés à la chimie, à l'électrochimie, à la métallurgie, à la physique et à la thermodynamique. Toutes ces sciences sont nécessaires pour comprendre totalement ce phénomène. Ainsi la corrosion est l'affaire de chacun, quelle que soit sa formation [2].

III.2 Définition:

Le mot 'corrosion' provient du mot latin 'corrodere' qui signifie 'gnawing to pieces' ou 'rongement en morceaux'. Au contact d'un environnement extérieur (air, eau, humidité..) les métaux oxydables utilisés à grande échelle dans l'industrie subissent une dégradation sensible des propriétés physicochimiques et esthétiques. C'est le phénomène de corrosion. Actuellement, il n'est guère de domaine d'activité industrielle qui ne soit confronté à ce problème. La corrosion ne concerne pas un domaine isolé des sciences, mais elle fait intervenir plusieurs disciplines telles que les principes de chimie fondamentale, d'électrochimie, de métallurgie, de physique et de thermodynamique. La gamme très vaste des moyens mis en œuvre pour lutter contre la corrosion reflète bien l'ampleur de ce problème et prouve combien la connaissance et la maîtrise des processus physiques et chimiques aux interfaces sont des éléments-clés pour y faire face [3].

La corrosion au sens large du mot, peut s'exprimer comme la détérioration d'un matériau suite à des interactions physicochimiques avec l'environnement où il se trouve. Ce phénomène implique une consommation de matériau ou une dissolution d'un de ses composants. Elle traduit en fait le retour des métaux à leur état thermodynamique le plus stable c'est la forme naturelle d'oxydes, de sulfures ou de carbonates des différents métaux [4].

III.3 Différents modes de corrosion

D'une manière générale, la corrosion peut être classée quatre types :

La corrosion chimique.

La corrosion électrochimique.

La corrosion bactérienne.

La corrosion en présence d'une sollicitation mécanique.

III.3.1 Corrosion chimique

C'est une réaction hétérogène entre une phase solide (le métal) et une phase liquide ou gazeuse. Lorsque le réactif est gazeux, la corrosion est dite sèche. Si le réactif est liquide, il est en général accompagné d'une corrosion électrochimique. L'attaque d'un métal par un autre métal liquide, par un sel fondu ou par une solution non aqueuse peut être considérée comme une corrosion chimique. Donc on peut dire que la corrosion chimique est l'attaque du métal par son environnement. Elle est généralement rencontrée dans les industries produisant ou utilisant les acides. [5]

III.3.2 Corrosion électrochimique

La corrosion électrochimique est le type le plus fréquent mais aussi le plus dangereux pour les métaux [6]. Elle se produit lorsqu'il existe une hétérogénéité, soit dans le métal, soit dans le réactif, conduisant à la formation d'une pile électrochimique et passage d'un courant de l'anode vers la cathode dans le réactif. L'anode est attaquée.

La tendance d'un métal à se corroder dans un électrolyte conducteur implique deux réactions distinctes :

- La dissolution du métal, au cours de laquelle les atomes du réseau métallique passent en solution cédant des charges négatives [7].
- Nature électrochimique de la corrosion aqueuse

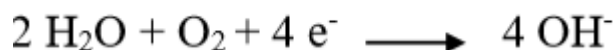
La corrosion aqueuse est le résultat de deux réactions électrochimiques simultanées :

a) réaction anodique : passage du métal en solution ou oxydation, dans le cas du fer :

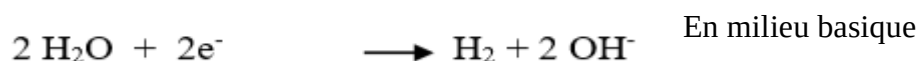


b) réaction cathodique : plusieurs réactions sont possibles

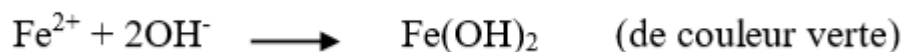
➤ Réduction de l'oxygène dissout dans l'eau



➤ Réduction de protons avec dégagement d'hydrogène



Lorsque les concentrations en ions ferreux et en hydroxyde le permettent, les produits des deux demi-réactions réagissent entre eux pour former un hydroxyde ferreux insoluble :



Plus tard, sous l'action de l'oxygène dissout, ce composé peut ensuite s'oxyder :

- Pour former un composé mixte Fe II / Fe III : Fe_3O_4 (magnétite)
- Ou évoluer en espèce Fe III : $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (hydroxyde ferrique) de couleur brun foncé, Fe_2O_3 (oxyde ferrique ou ferrite), $\alpha\text{-FeOOH}$ ou $\gamma\text{-FeOOH}$ (respectivement goethite et lépidocrocite) de couleur rouge – brun

III.3.3 Corrosion bactérienne

La corrosion biochimique peut être définie comme un phénomène dans lequel les bactéries jouent un rôle primordial, soit en accélérant un processus déjà établi, soit en créant un terrain favorable à son établissement.

En effet on peut considérer que les bactéries ne jouent qu'un rôle d'accélérateur de la corrosion électrochimique en empêchant la polarisation de se produire par:

- Fixation de l'hydrogène cathodique (bactéries sulfato-réductrices).
- Transformation de sels ferreux en hydroxyde ferrique (ferro-bactéries).

La lutte contre cette forme de corrosion est à l'heure actuelle essentiellement d'ordre biologique, elle est réalisée par injection de produits bactéricides dans les milieux corrosifs [5]

III.3.4 La corrosion en présence d'une sollicitation mécanique

Ce type de corrosion englobe les usures faisant intervenir les contraintes comme caractéristiques mécaniques des matériaux. Elle a souvent lieu lorsque le matériau est en présence d'une sollicitation mécanique extérieure ou intérieure tels que les frottements, l'érosion, l'abrasion, les vibrations....etc. [8]

III.4 Différentes formes de corrosion

Selon la nature de l'attaque, la corrosion peut présenter des aspects très divers regroupés en deux grandes familles:

- la corrosion uniforme ou généralisée.
- La corrosion localisée.

III.4.1 Corrosion uniforme ou généralisée

Ce type de corrosion le plus simple et le plus rencontré dans la pratique, mais c'est le moins dangereux, car le métal est attaqué sur toute la surface avec la même vitesse de corrosion. La corrosion uniforme se traduit en diminution d'épaisseur par unité de temps ou en perte de poids par unité de surface, et par unité de temps [1].

L'acier, par exemple, se corrode à une vitesse relativement uniforme dans l'eau de mer. [9]



Fig III. 1: Corrosion générale (rouille) d'une pièce en acier. [10]

III.4.2 Corrosion localisée

La corrosion localisée est la forme la plus insidieuse. Elle survient sur une partie du métal qui représente un lieu spécifiquement anodique, clairement distingué, dont la surface est très faible devant le reste de la structure métallique qui constitue la zone cathodique.

On distingue plusieurs types de corrosion localisée que nous pouvons classer comme suit:

III.4.2.1 Corrosion galvanique

Appelée aussi corrosion bimétallique qui se produit lorsque deux métaux sont en contact dans un environnement assurant un milieu électrolytique formant ainsi une pile électrochimique accélérant la corrosion de l'un des deux métaux, le métal ou l'alliage le moins noble fera office d'anode pendant la réaction de corrosion [11].

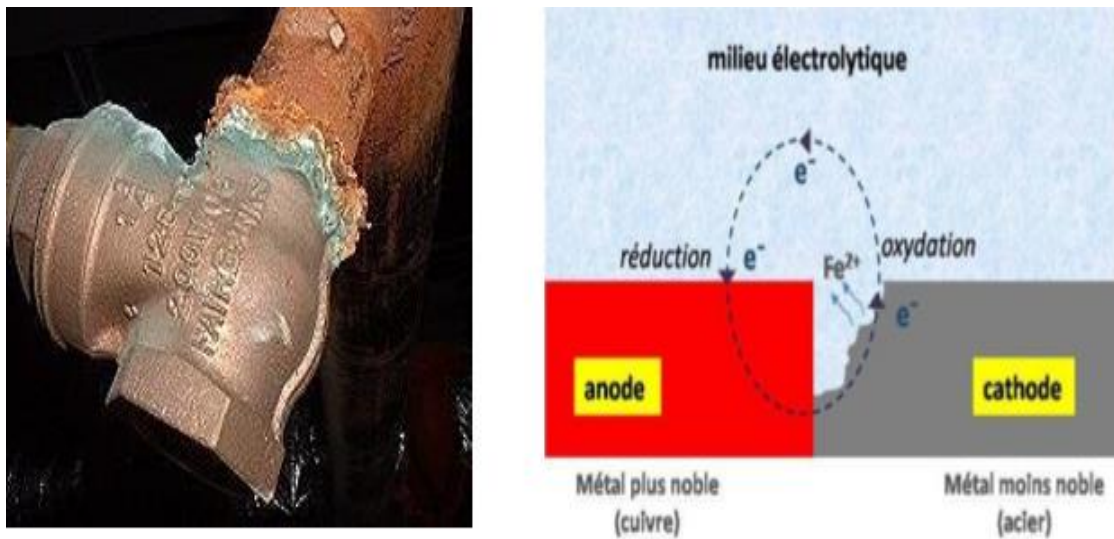


Fig III. 2: Exemple de la corrosion galvanique. [12]

III.4.2.2 Corrosion par piquêre

La corrosion par piqures se traduit par la formation, sur la surface du métal, de cavités aux formes irrégulières dont le diamètre et la profondeur varient suivant plusieurs paramètres propres au métal, au milieu et conditions de service (Figure III.3) [13]. Elle est produite généralement par la présence d'anions agressifs notamment les halogénures et plus particulièrement les chlorures, sur des métaux protégés par des films d'oxyde très minces [14].

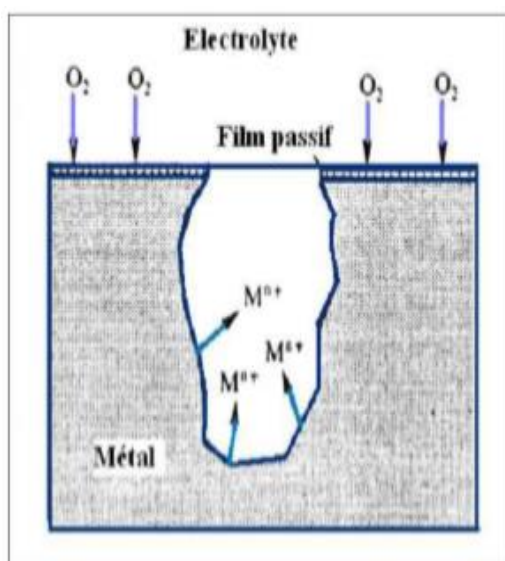


Fig III. 3: Corrosion par piquêres. [15]

III.4.2.3 Corrosion inter granulaire

Elle se manifeste par une attaque localisée aux joints de grains de matériaux. Elle peut être liée à la structure atomique et à la composition des joints de grains en absence de précipitation (corrosion intergranulaire hors précipitation) ou à la décoration des joints de grains par une précipitation (corrosion intergranulaire liée à la précipitation d'une seconde phase) [16].

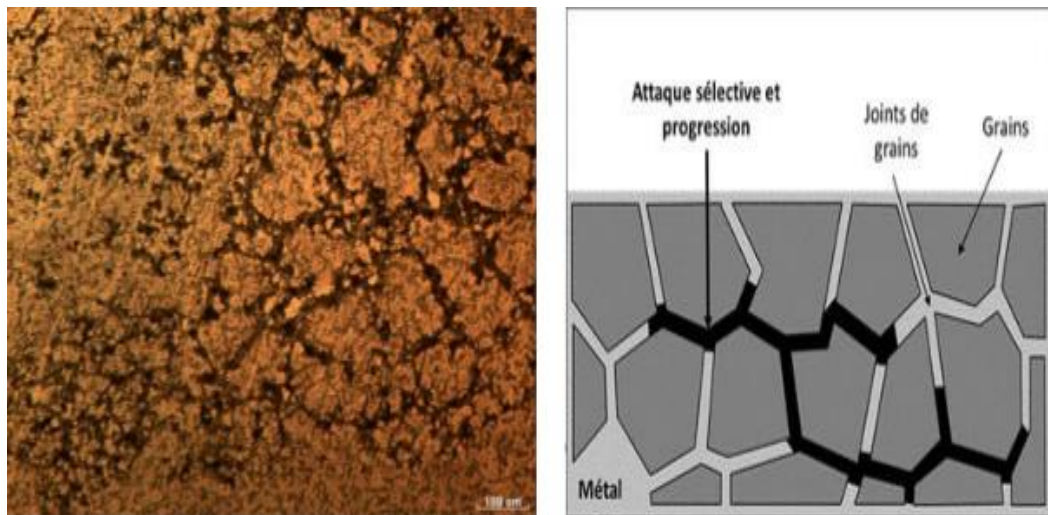


Fig III. 4: Corrosion au niveau des joints de grains d'une structure métallique [12]

III.4.2.4 Corrosion par érosion

Cette forme est produite par l'écoulement d'un fluide corrosif sur une surface métallique. Elle est résulté de l'action commune d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique [14].

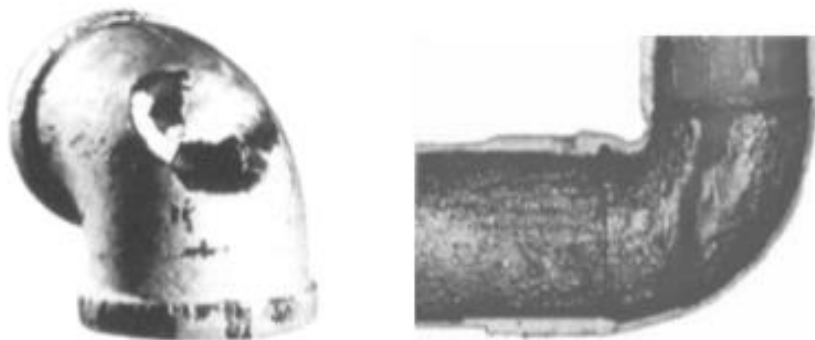


Fig III. 5: Corrosion par érosion.

III.4.2.5 Corrosion sous contrainte

Ce type de corrosion est défini comme un processus de développement de fissures sous l'action combinée d'une contrainte mécanique et d'un milieu corrosif [1]. Elle est influencée par certains facteurs métallurgiques

- Composition du métal.
- Orientation des grains.
- Composition et répartition des précipités.
- Dislocations, traitement thermique.



Fig III. 6: Exemple de la corrosion sous contrainte

III.4.2.6 Corrosion caverneuse

La corrosion caverneuse ou corrosion par crevasses est une forme de corrosion par aération différentielle (différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux parties d'une structure) créant ainsi une pile électrochimique [17]. On observe une attaque sélective du métal dans les fentes et autres endroits peu accessibles à l'oxygène [18]. La première recommandation pour éviter la corrosion caverneuse est d'optimiser la conception de votre pièce de façon à éviter toute caverne artificielle. Une caverne artificielle peut être créée par un joint mal fixé, une soudure non abrasée ou mauvaise, des dépôts, des interstices entre deux tôles etc... [19].



Fig III. 7: Corrosion caverneuse d'un acier allié sous un joint [20].

III.4.2.7 Corrosion sélective

Cette forme de corrosion est due à l'oxydation d'un composant de l'alliage, conduisant à la formation d'une structure métallique poreuse. Cette corrosion ne se produit que si la teneur en éléments préférentiellement soluble (qui s'oxyde) dépasse un certain seuil. Le cas le plus connu sous cette forme de corrosion est le cas de la dézincification des laitons [21].

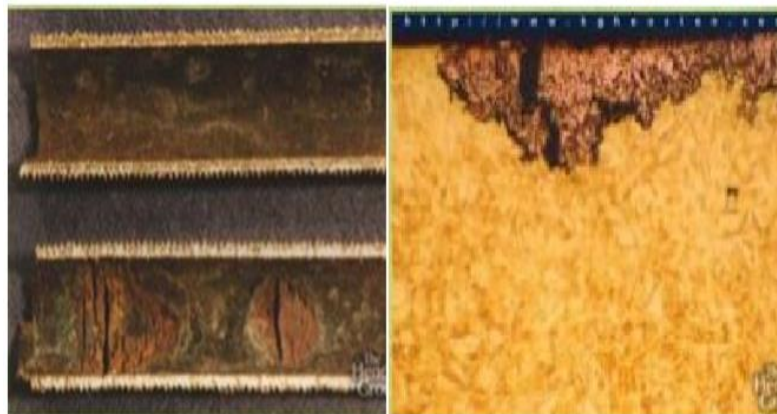


Fig III. 8: Corrosion sélective du laiton (Cu-Zn) [2].

III.5 Diagramme de Pourbaix (potentiel – pH) :

Les diagrammes de Pourbaix sont des diagrammes d'équilibre électrochimique qui indiquent les potentiels en fonction du pH de la solution. Ces diagrammes permettent de prévoir des informations relatives à la stabilité des espèces chimiques et aux équilibres thermodynamiques qui peuvent se manifester entre elles.

- ❖ En milieu acide ($\text{pH} < 4$) ; la présence de Fe^{2+} est élevée ; l'hydroxyde ferreux est dissous. Le taux de corrosion est important et ne dépend pratiquement que de la vitesse de diffusion de l'hydrogène et de l'oxygène.
- ❖ En milieu neutre ($4 < \text{pH} < 10$) le taux de corrosion est pratiquement indépendant du pH car il se forme en surface de l'hydroxyde ferreux, soluble mais continuellement renouvelable par la corrosion sous – jacente. La surface du fer est donc toujours en contact avec un film de solution alcaline saturée d'hydroxyde ferreux hydraté dont le pH est environ 9.5 quel que soit le pH du milieu.
- ❖ En milieu basique ($\text{pH} > 10$) le fer se passive surtout en présence d'oxygène et la vitesse de corrosion diminue.

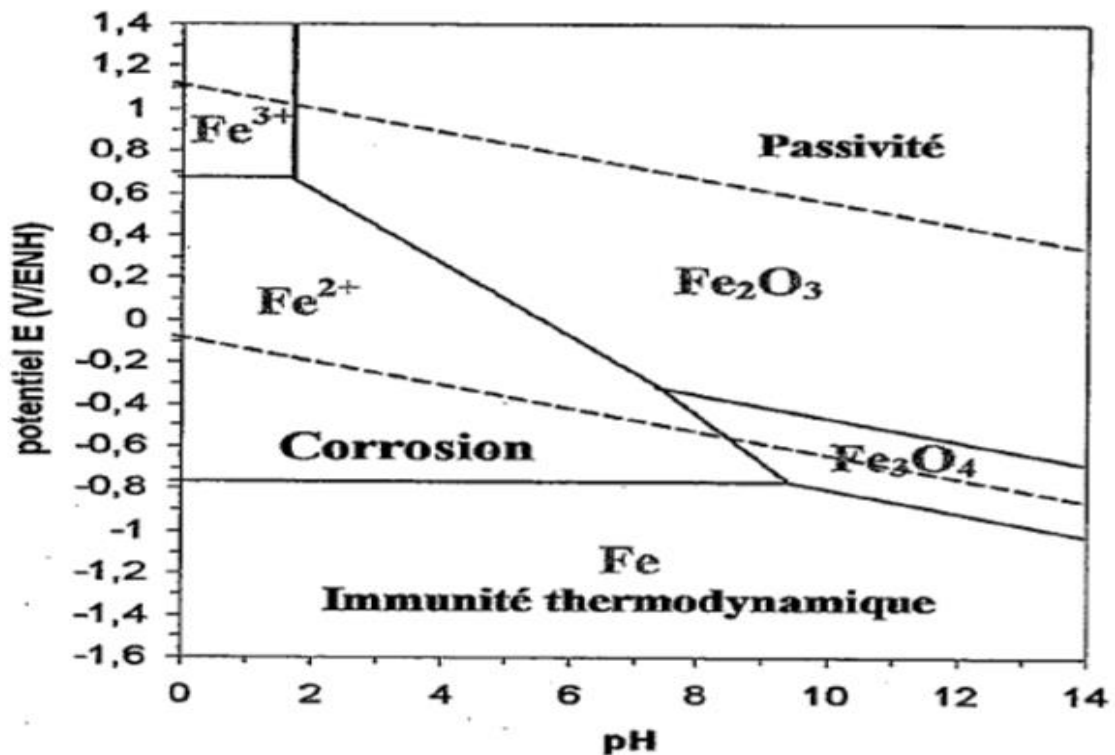


Fig III. 9: Diagramme potentiel-pH du fer ($T = 25^\circ\text{C}$) [22]

A partir de diagramme potentiel-pH du fer, on distinguera 3 domaines :

- **domaine d'immunité** : Le fer reste à l'état métallique (Fe), c'est-à-dire la corrosion du fer est impossible dans ce domaine de potentiel et PH.
- **domaine de corrosion** : dans ces conditions de potentiel et de PH, le fer se soluble sous forme d'ions Fe^{2+} et Fe^{3+}
- **domaine de passivation** : formation d'une couche d'oxyde du fer (Fe_2O_3 , Fe_3O_4) à la surface et la protège de la corrosion.

III.6 Cinétique de corrosion

La vitesse de corrosion peut être déterminée soit par la méthode électrochimique ou par la méthode de perte de masse.

III.6.1 Méthode électrochimique :

Cette méthode est basée sur le phénomène de polarisation électrochimique pour déterminer un courant de corrosion. Les courbes de polarisation sont obtenues par deux méthodes lesquelles utilisent un montage électrochimique qui comprend trois électrodes (une électrode de travail, une électrode de référence (calomel saturé "ECS") et une électrode auxiliaire). La première méthode est appelée 'potentiocinétique'. Elle consiste à appliquer un potentiel variable à l'électrode de travail par rapport à l'électrode de référence et à mesurer l'intensité de courant qui s'établit après un certain temps dans le circuit électrique entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire. Par contre dans la deuxième méthode dite 'intensiocinétique', c'est le courant qui doit être imposé et la variation de potentiel de l'échantillon sera mesurée pour chaque valeur de courant.

A partir de courbe de polarisation, on peut calculer le taux de corrosion qui est relié au courant de corrosion (i_{corr}) et donné par la relation suivante :

$$\text{Taux de corrosion (MPA)} = 0,1286 i_{corr} * (P_{eq} / d * A)$$

Où: i_{corr} est la densité de courant ($\mu A / cm^2$), P_{eq} est le poids équivalent du métal en grammes, d est la densité du métal en g/cm^3 et A représenté la surface exposée de l'échantillon en cm^2 . Le taux de corrosion est couramment exprimé en MPA (millimètre par année).

III.6.2 Méthode de perte de masse :

La méthode de perte de masse est une méthode simple et la plus ancienne de mesure de la corrosion, et qui se base sur la construction réelle du système. Cette méthode consiste à immerger des échantillons dans un milieu corrosif pendant un temps donné et à mesurer la masse des échantillons avant et après chaque essai afin de calculer la perte de masse. La variation de masse est donnée par la relation suivante :

$$\dot{m} = \frac{m_0 - m_1}{A \cdot t}$$

Où : m_0 et m_1 : les masses avant et après l'essai (respectivement) en mg. A : la surface exposée en cm^2 . t : le temps d'exposition dans la solution en année. A partir de la valeur de m ($mg/cm^2 \cdot an$).

III.7 Facteurs de corrosion:

D'un point de vue thermodynamique la plupart des métaux purs n'est pas stable. Lorsqu'ils sont en contact avec l'atmosphère, ils forment une couche superficielle d'oxyde plus ou moins protectrice. Ainsi, la fragilisation de cette couche superficielle conduit à la corrosion sans frein du métal selon plusieurs critères comme la nature et constitution du milieu agressif, la température, le pH, et les inhomogénéités de la structure réticulaire du métal, entre autres paramètres [23].

Ces facteurs peuvent être de type externe ou interne et sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau III. 1: Principaux facteurs de corrosion. [24]

Critère de classement	Facteurs
Facteurs relatifs au milieu et définissant le mode d'attaque	- Concentration du réactif. - Teneur en oxygène, en impuretés, en gaz dissous ($\text{CO}_2, \text{NH}_3, \text{H}_2\text{S}$). - Acidité du milieu, salinité, résistivité. - Température, pression. - Présence de bactéries.
Facteurs métallurgiques	- Composition d'alliage, hétérogénéités cristallines. - Procédés d'élaboration. - Impuretés dans l'alliage, inclusions. - Traitement thermiques, mécaniques. - Additions protectrices.
Facteurs définissant les conditions d'emploi	- Etat de surface, défauts de fabrication. - Forme des pièces. - Sollicitations mécaniques. - Emploi d'inhibiteurs. - Procédés d'assemblage (couples galvaniques, soudures, ect...). - Couche d'oxydes superficiels. - Force électromotrice extérieure (électrolyse).
Facteurs dépendants du temps	- Vieillessement. - Tensions mécaniques internes ou externes. - Température-modalité d'accès de l'oxygène ou autre gaz dissous. - Modification des revêtements protecteurs. - Apparition d'un dépôt (calcaire ou autre).

Références bibliographiques

- [1] FONTANA, Mars Guy, et al. Corrosion engineering. McGraw-hill, 2018.
- [2] LAMOUREUX, J. J. Précis de Corrosion, Sciences des matériaux, 2^{em} édition, Masson ,Canada , 1994.
- [3] BEN MOUHOUB, Chabha. Elaboration électrochimique de matériaux composites à base de films de polypyrrole et de nanoparticules d'oxyde de cérium (PPy/CeO₂) application du fer contre la corrosion. 2015. PhD Thesis. Université Mouloud Mammeri.
- [4] L'AMOREUX, J. J. Précis de corrosion, Edit. Beau chemin, Itée, 1994.
- [5] Rouibah, K. Contribution à l'Etude du Comportement Electrochimique du Couple Galvanique Acier au Carbone/Anodes de Zinc dans l'Eau de Mer Naturelle. 2003.Mémoire de Magistère, USTHB, Algiers.
- [6] FLICK, W. Corrosion Inhibition, An Industrial guide second, Edit. Noyes publication, USA, 1993.
- [7] BERNARD, J., et al. Métallurgie générale» édition Masson. 1991.
- [8] SMITH, C. A. The Corrosion Story: Part 3: Zinc, Lead and Aluminium. Anti-Corrosion Methods and Materials, 1977,24.2: 13-15.
- [9] UHLIG, Herbert; VOELTZEL, Jacques. Corrosion et protection. Paris: Dunod, 1970.
- [10] ROPITAL, François. Corrosion et dégradation des matériaux métalliques. 2009.
- [11] DAMMARIE, F.; GOUBARD, F.; GRIESMAS, P. La chimie aux capes préparation méthodique aux épreuves écrites, Edit. 2001.
- [12] BENSABRA, Dr H. Cours de corrosion et protection des métaux. Université de Jijel, 2016, 3-4.

- [13] VARGEL, C. Ingénieur Conseil en Corrosion de l'aluminium. Corrosion de l'aluminium. Dunod, 1998.
- [14] SERGHINI IDRISSE, Malika. Etude du comportement électrochimique de l'acier C38 et l'acier inoxydable UR45N dans différents milieux. 2016. PhD Thesis. Université Mohammed V Rabat, Maroc.
- [15] MAURICE, V.; YANG, W. P.; MARCUS, P. X-Ray photoelectron spectroscopy and scanning tunneling microscopy study of passive films formed on (100) Fe-18Cr-13Ni single-crystal surfaces. Journal of the Electrochemical Society, 1998, 145.3: 909.
- [16] L. DOCROS, « Le soudage manuel à l'arc électrique », Edition J. -B. Baillière et Fils, Paris, 1971, p. 5.
- [17] ASMA.MANSRI. Composites à base de copolymères et de bentonite pour la rétention des polluants et pour l'inhibition de la corrosion, 2016. PhD Thesis. Université de Mohamed Boudiaf, Oran.
- [18] MAILLET, Anaïs. Interactions argilite de Tournemire/fer métal en contexte in situ: résultats à 10 ans de contact. 2012. PhD Thesis. Poitiers.
- [19] STAINLESS EUROPE , l'acier inoxydable et la corrosion. FR-93212, 2010.Arcelor Mittal la Plaine Saint Denis -Paris.
- [20] CAI, Baoping, et al. An experimental study of crevice corrosion behaviour of 316L stainless steel in artificial seawater. Corrosion science, 2010, 52.10: 3235-3242.
- [21] PHILIBERT, J., et al. Métallurgie: du minerai au matériau 2nde édition. Edité par DUNOD, Paris, 2002, 1-1177.
- [22] POURBAIX, M. Atlas d'équilibre électrochimique à 25 C, Gautier. 1963. 312-313.
- [23] KETCHAM, S. J.; SHAFFER, I. S. Exfoliation Corrosion of Al Alloys. Localized Corrosion--Cause of Metal Failure, ASTM. 1972, 3-16
- [24] LAIDI, Babouri. Comportement à la corrosion de l'alliage binaire Cu-Zn en milieu NaCl 3% et son inhibition par le Carbonate de cerium-Characterisation de surface. 2015. PhD Thesis. Université du 20 Août 1955 Skikda.

Chapitre IV :

Techniques

Expérimentales

Cette partie a pour but de présenter les méthodes expérimentales électrochimiques stationnaires (extrapolation de Tafel) et méthodes d'analyse de surfaces utilisées dans cette étude pour la caractérisation des échantillons. Une description de matériau, des traitements thermiques et thermochimiques, les milieux d'études et les différents montages et appareillages utilisés pour le test électrochimique. La méthode d'analyse de surface utilisée permet d'apporter des informations souvent complémentaires aux résultats issus des techniques électrochimiques.

IV.1. Matériau utilisé

Le matériau utilisé dans la présente étude est un acier à haute limite élastique de nuance API X70 qui a été produit par la société, ENSIDER Annaba, en Algérie. Cet acier est destiné à la fabrication des pipelines par la société SPA-PIPEGAZ Ghardaïa. La composition chimique de cet acier est donnée dans le tableau (IV.1) :

Tableau IV. 1: Composition chimique de l'acier API X70.

Elements	Fe	C	Mn	Si	S	Nb	V	Ti	Al
X 70	Balance	0.07	1.52	0.043	0.039	0.045	0.048	0.003	0.035

Les propriétés mécaniques de l'acier API X70 données par le laboratoire des essais mécaniques de la société PIPEGAZ Ghardaïa, sont groupées dans le tableau IV.2

Tableau IV. 2: Caractéristiques mécaniques de l'acier API X70 à l'état reçu.

	HV	Re _{0.2} (MPa)	Rm (MPa)	A (%)
X70	230	538	665	30

IV.2. Description des traitements thermiques

Les traitements thermiques ont été effectués dans un four électrique à moufles de marque Nabertherm comme le montre la Figure IV.1. Pour développer une structure dual-phase (ferrite+Martensite) avec différentes morphologies et fractions volumiques de la phase martensitique, nous avons effectué trois traitements thermiques :



Fig IV. 1: Four électrique à moufles utilisé pour les traitements thermiques.

IV.2.1. Traitement thermique (DQ) : Direct Quenching

- Chauffage à (760°C - 800 °C) pendant 30 minutes.
- Refroidissement à l'eau.

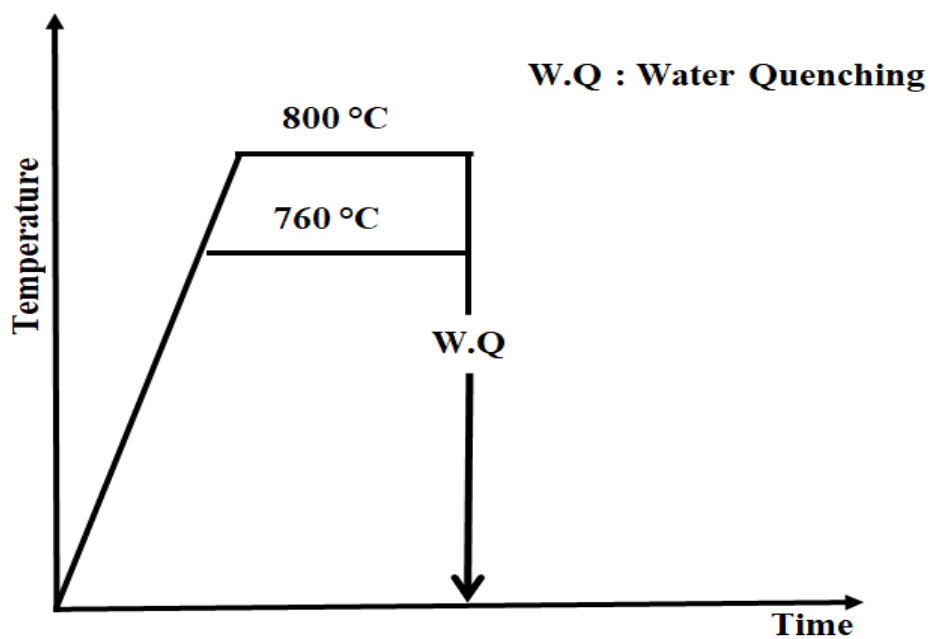


Fig IV. 2: Le cycle thermique DQ appliqué à l'acier API X70.

IV.2.2. Traitement thermique (IQ) : Intermediate Quenching

- Chauffage à 940 °C pendant 30 minutes.
- Refroidissement à l'eau.
- Chauffage à la température intercritique (760°C -800 °C) pendant 30 min.
- Refroidissement à l'eau.

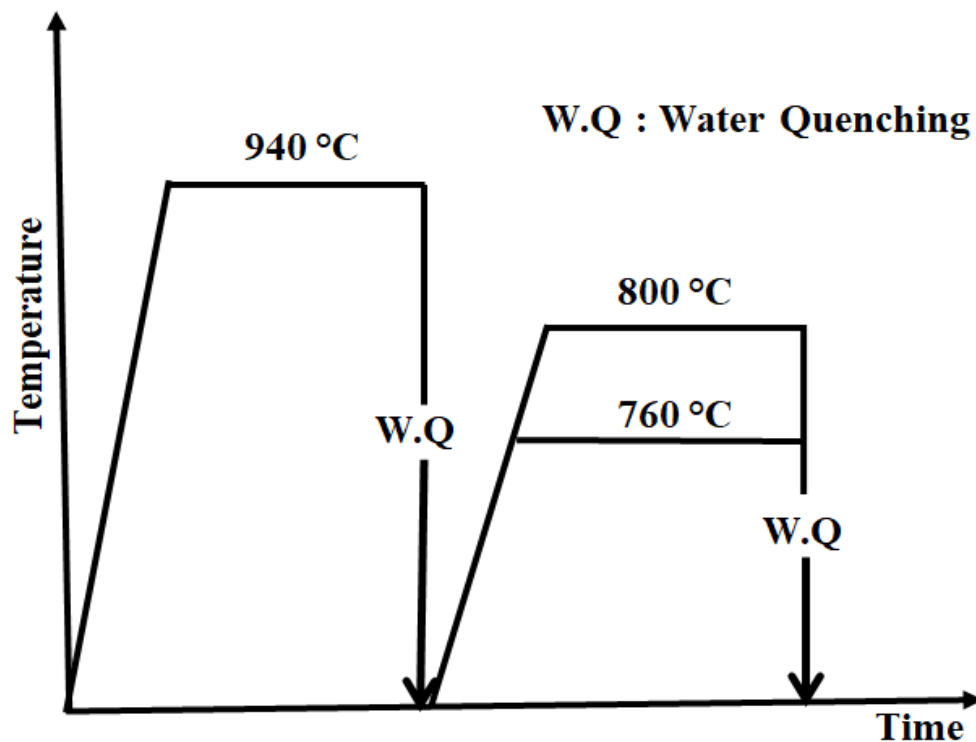


Fig IV. 3: Le cycle thermique IQ appliqué à l'acier API X70.

IV.2.3. Traitement thermique (SQ) : Step Quenching.

- Chauffage à 940 °C pendant 30 minutes.
- Refroidissement jusqu'à la température intercritique(760°C -800 °C) pendant 30 min.
- Refroidissement à l'eau.

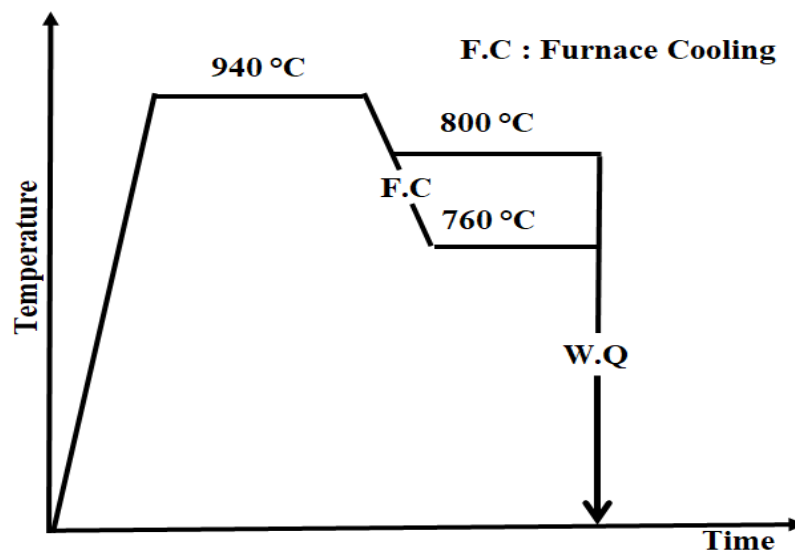


Fig IV. 4: Le cycle thermique SQ appliqué à l'acier API X70.

IV.2.4. Traitements thermomécaniques:

Le traitement thermomécanique appliqué sur l'acier API-X70 a été effectué par laminage au centre de recherche et de développement métallurgique du Caire (Egypte). Le laminage des échantillons a été fait sur un laminoir de type quatre (modèle 051 deux de FENN) ayant deux cylindres d'appui et deux cylindres de travail de diamètres respectifs 320 mm et 100 mm. La vitesse de laminage linéaire a été maintenue constante à 10 m/min dans toutes les expériences. Aucun chauffage antérieur des cylindres n'a été fait avant le laminage des échantillons.

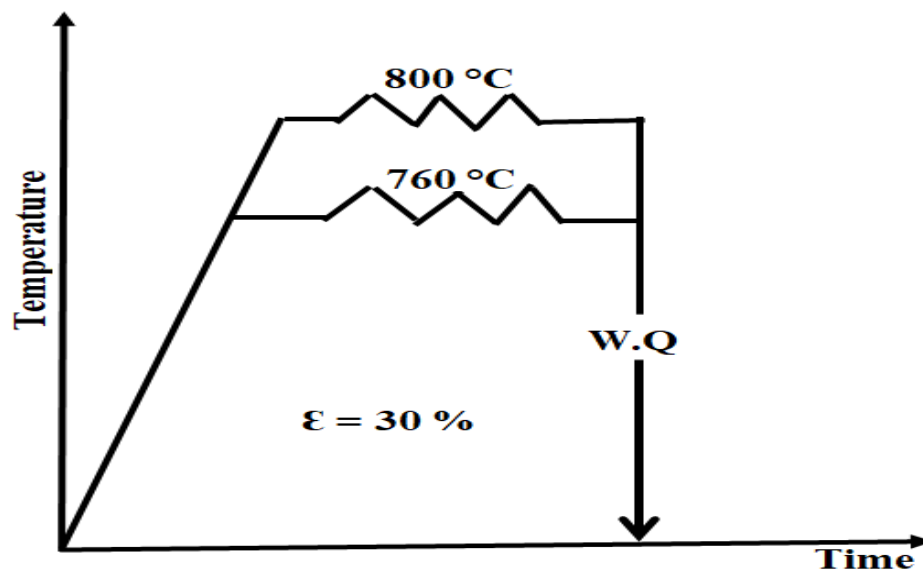


Fig IV. 5: Le cycle thermomécanique appliqué à l'acier API X70.

IV.3. Description du procédé de boruration par la technique des poudres

Les traitements de boruration en milieu solide ont été effectués dans un four électrique à moufle, juste avant boruration, tous les échantillons à borurer qui ont été affectés par le traitement thermique ont subi un pré-polissage aux papiers abrasifs de carbure de silicium ayant une granulométrie allant de 180 jusqu'à 1200. Cette préparation de surface permet d'obtenir une boruration homogène à travers toute la surface de l'échantillon.

Pour réaliser le traitement de boruration à une seule opération, tous les échantillons traités (DQ, IQ, SQ) à borurer sont mis dans un creuset en acier inoxydable de telle sorte qu'ils soient entièrement entourés d'une couche assez épaisse du ciment de boruration (Figure IV.6). Cette disposition est adoptée pour s'assurer que la couche de boruration serait homogène à travers toute la surface des échantillons traités. Le creuset utilisé est d'une capacité approximative de 300 ml qui contient un mélange de poudre de 5% B_4C comme source de bore, 5% de $NaBF_4$ comme activateur et 90% SiC comme diluant puis introduit dans un four à une température de 950 °C pendant 4 heures.

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.

Après boruration, les échantillons sont tirés du creuset et nettoyés après le refroidissement à l'air libre. Il faut signaler que le nettoyage des échantillons ne pose aucune difficulté.

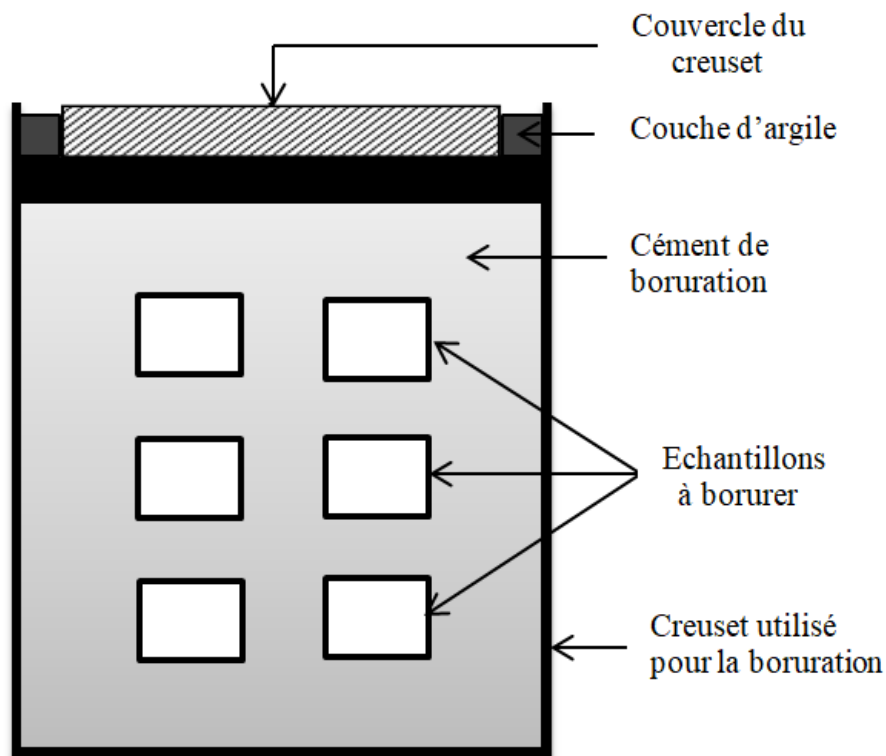


Fig IV. 6: Disposition des échantillons dans le ciment à l'intérieur du creuset avant introduction dans le four.

IV.4. Préparation métallographique :

- **Découpage et enrobage des échantillons**

Les échantillons ont été découpés, à l'aide d'une tronçonneuse accompagné d'un lubrifiant, à partir des tôles à des petits morceaux d'environ 10 à 15mm de côté, ils sont ensuite enrobés pour pouvoir maintenir les échantillons d'une façon correcte durant les opérations de préparation de surface.

- **Polissage :**

Pour mettre en évidence la microstructure des échantillons après traitement thermochimique, un protocole standard a été appliqué, les échantillons sont polis mécaniquement aux papiers abrasif de carbure de silicium ayant une granulométrie allant de 180 jusqu'à 1200 μm .

Le polissage de finition a été réalisé sur un tissu en feutre très fin lubrifié par une pâte diamantée à 3 μm jusqu'à disparition des rayures et en suite obtenir une surface à état miroir.

- **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.

IV.5. Technique d'analyse

IV.5.1. Observation en Microscopie optique :

La microstructure des échantillons a été analysée par un microscope optique équipé d'une caméra haute résolution de type LIECA DMLM de laboratoire de génie des procédés à l'université de Laghouat et relié à un micro-ordinateur permet une observation de la section droite de l'échantillon.



Fig IV. 7: Microscope optique.

IV.5.2. Observation en Microscope électronique à balayage :

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique d'imagerie basée sur le principe d'interaction électrons-matière. Elle permet d'explorer la surface de l'échantillon avec une haute résolution. Les échantillons sont observés au Microscope électronique à balayage de type TESCAN VEGA3 de laboratoire de génie des procédés à l'université de Laghouat piloté par un micro-ordinateur a été utilisé pour obtenir des images sur des sections droites des échantillons.

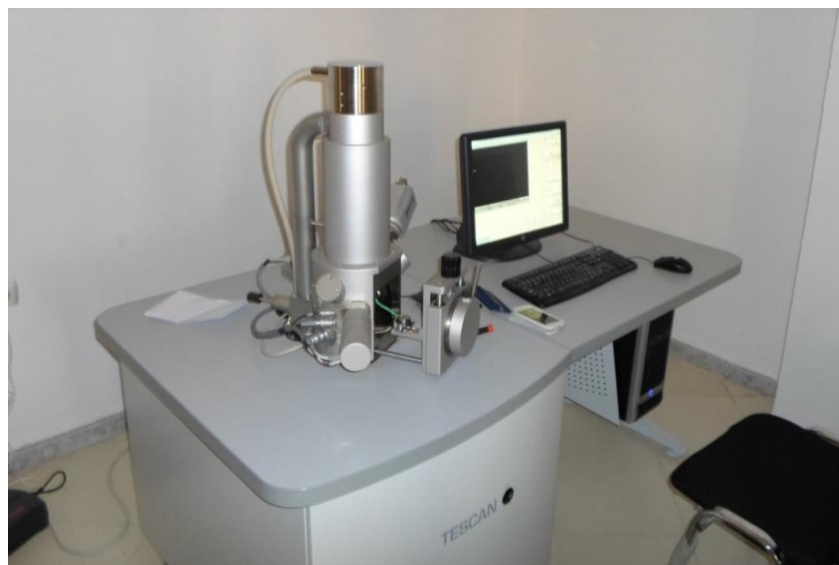


Fig IV. 8:Microscope électronique à balayage (TESCAN)

IV.6. Essai de corrosion:

IV.6.1. Préparation de l'électrode et l'électrolyte :

- **Electrode de travail.**

L'électrode de travail utilisée pour les essais électrochimiques, est préparée à partir de l'acier API X70. Un fil électrique de cuivre gainé est soudé sur l'une des bases de l'échantillon. Ensuite, l'échantillon est recouvert enrobage isolant électriquement et inerte chimiquement qui permet de protéger le contour de l'échantillon des attaques latérales.

La surface exposée à la solution est de 1cm^2 une forme rectangulaire. Avant chaque expérience, la surface est polie au papier abrasif au carbure de silicium de grade de 180, 400, 600, 800 et 1200, ensuite rincée avec l'acétone puis lavée à l'eau distillée et séchée.



Fig IV. 9: préparation des électrodes de travail.

- **Electrolyte**

Pour évaluer le comportement électrochimique de l'acier API X70 à différents milieux corrosifs, nous avons préparé des solutions chimiques à partir des réactifs analytiques et de l'eau distillée. Les milieux et la concentration des solutions utilisées dans notre travail sont présentés dans le Tableau IV.3.

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 entre 25° et 27° C. Le pH et la conductivité ionique varient avec la composition chimique des solutions. Ces deux grandeurs sont mesurées directement après la préparation de la solution au moyen d'un pH-mètre et conductimètre et thermomètre.

Tableau IV. 3: Solutions corrosives utilisées dans les essais électrochimiques.

Milieu	solution	Molarité	PH
Milieux Acides	H_2SO_4	1 M	0.48
	H_3PO_4	1 M	1.32
	HCl	1 M	0.57
Solution aqueuse de NaCl	$\text{H}_2\text{O} + 35 \text{ g/l NaCl}$	--	8.25

IV.6.2. Etude électrochimique:

- **Le montage électrochimique :**

Les essais de corrosion électrochimique ont été réalisés à l'aide d'un dispositif constitué du Potentiostat-Galvanostat de type Voltalab 40 (PGZ 301) relié à un système d'acquisition des données équipé d'un logiciel volta master 4. Les électrodes de cellule sont reliées directement au potentiostat.

- **Cellule**

La cellule utilisée pour les essais électrochimiques est une cellule en verre (PYREX) a été adaptée pour contenir des électrodes et la solution qui ont été choisis pour notre étude. Après avoir rempli la cellule par la solution, nous y plaçons trois électrodes :

- 1- L'électrode de travail (ET) est constituée de l'un des échantillons X70 enrobé dans une résine de façon à laisser une surface libre.
- 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. Elle doit être placée le plus près possible de l'électrode de travail afin de limiter les erreurs de mesures dues à la chute ohmique.
- 3- La collecte du courant est assurée par l'électrode auxiliaire (EA) et appelé aussi contre-électrode composée d'un fil de platine de surface 0.785 cm^2 . Le platine est un bon conducteur électrique et il est suffisamment inerte chimiquement.

Dans toutes les expériences électrochimiques nous avons travaillé dans des solutions aérées. Avant chaque expérience, la cellule est rincée à l'eau distillée et séchée.

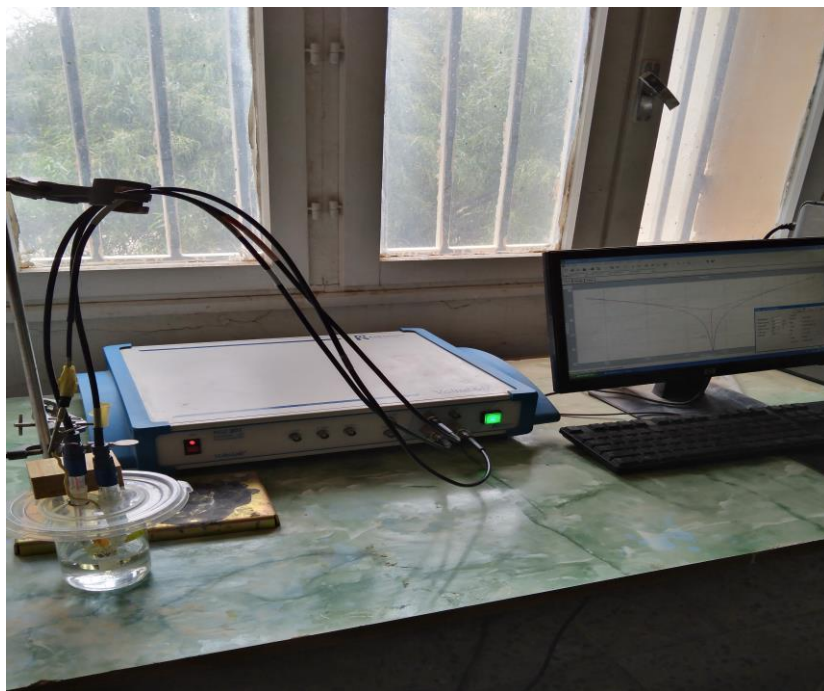


Fig IV. 10: Descriptive du montage électrochimique.

- **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- Galvanostat.



Fig IV. 11: Potentiostat de type Voltalab 40 (PGZ 301)

- **Volta Master4**

Volta Master 4 est un logiciel spécialement pour tous les modèles des appareils volta Labé, le volta Master 4 offre de nombreuses méthodes de calculer, (Voltamétrie, Impédance, Electrochimique, Pulses analytiques Corrosion, Etude des batteries) (**Figure IV.12**), tous les méthodes sont très souple et facile et sont commandés par une ordinateur; La figure montre interface de volta master 4

Ce logiciel nous permet d'utiliser d'un chaîne de méthode dans d'une même opération.

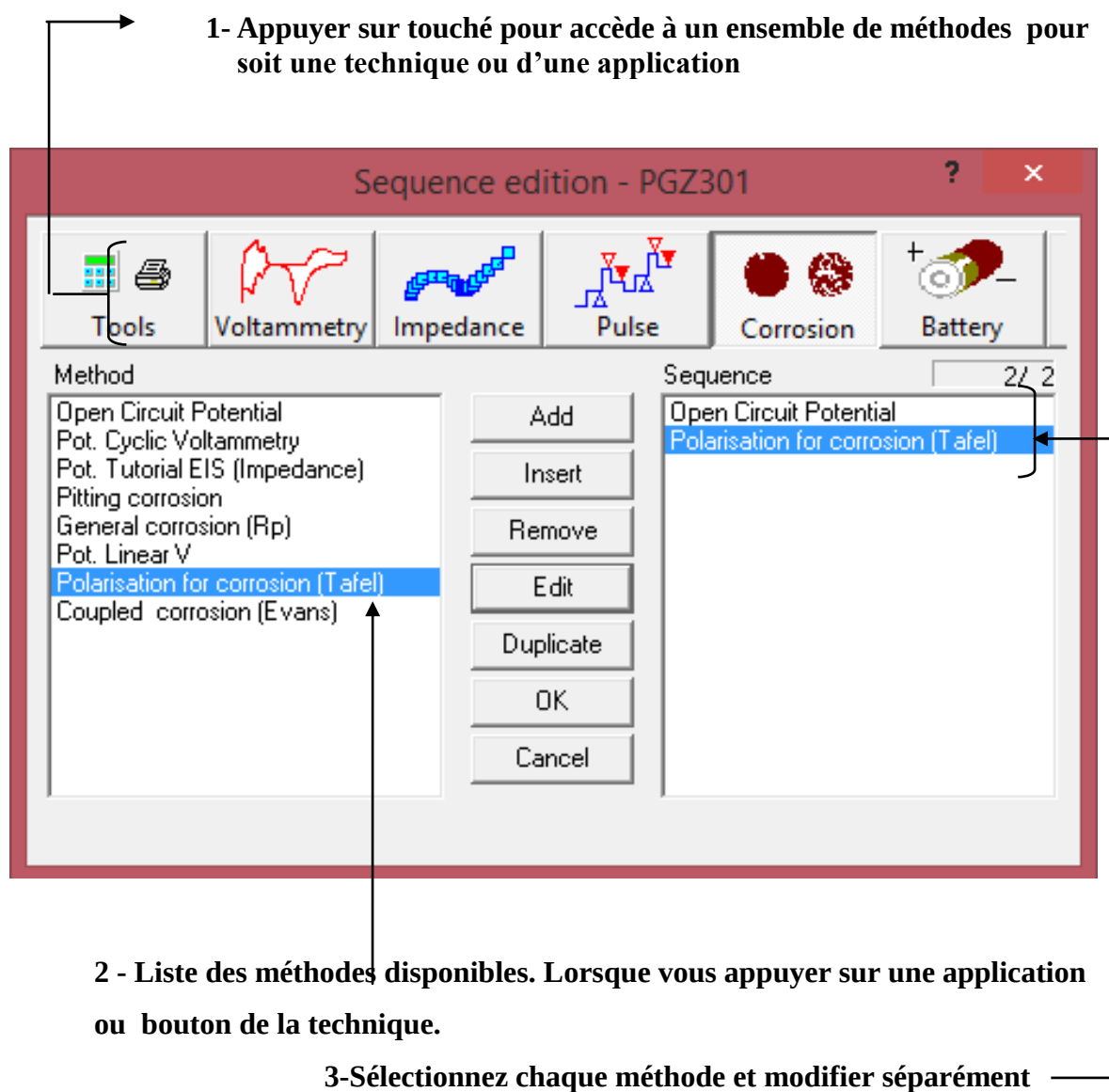


Fig IV. 12: Liste des méthodes disponibles

IV.6.3. Technique électrochimique :

Les méthodes électrochimiques d'étude du phénomène de corrosion peuvent être classées en deux grandes catégories :

- Méthodes stationnaires (Suivi de potentiel à circuit ouvert, droit de Tafel, polarisation cyclique, ect). Ces techniques permettent de donner des informations liées à la cinétique du système étudié.
- Méthodes non- stationnaires dites transitoires.

Dans ce cas-là, nous avons utilisé la méthode stationnaire.

▪ Suivi de potentiel à circuit ouvert (OCP)

L'intérêt du suivi du potentiel libre en fonction du temps est de comprendre le comportement de la surface du matériau au contact d'un milieu corrosif (corrosion, formation d'une couche passive,...) et pour déterminer le temps nécessaire à l'obtention d'un régime stationnaire afin de tracer les courbes de potentiodynamiques. Le potentiel en circuit ouvert est la seule mesure électrochimique qui n'apporte absolument aucune perturbation à l'état du système sous étude [1]. Cette mesure est effectuée entre l'électrode de travail et l'électrode de référence [2].

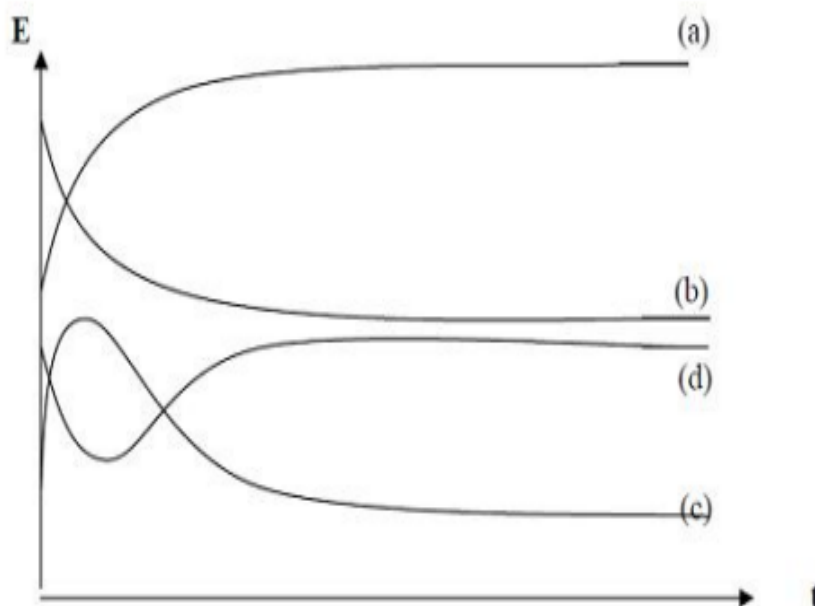


Fig IV. 13: Schéma de suivi du potentiel (OCP) [3].

- a) Le potentiel devient plus cathodique, il y a formation d'un film protecteur, dit film de passivation.
- b) Le potentiel devient de moins en moins noble, ou plus négatif, il y a attaque du métal.
- c) le potentiel devient plus noble puis se déplace vers des valeurs plus négatives.
- d) le potentiel devient d'abord plus négatif, puis tend vers des valeurs plus positives, il y a attaque du métal suivie de passivation.

Pour tous les essais électrochimiques, un temps d'immersion de 30 minutes est suffisant pour la stabilisation de l'essai qui correspond au potentiel libre de l'échantillon.

▪ Courbe de polarisation (Droite de Tafel)

Si on représente une courbe de polarisation expérimentale en coordonnées $\log |i|$ (la densité du courant) = $f(E)$, l'intersection des droites anodique et cathodique, extrapolées au potentiel de corrosion E_{corr} , donne la valeur de la densité du courant de corrosion i_{corr} (A.cm^{-2}) comme il est présenté sur la **Figure IV.14**.

Les études de polarisation potentiodynamique ont été effectuées à partir du potentiel cathodique (-300 mV) vers le potentiel anodique (+300 mV) par rapport au potentiel de corrosion (E_{corr}) à une vitesse de balayage de 1 mV/s.

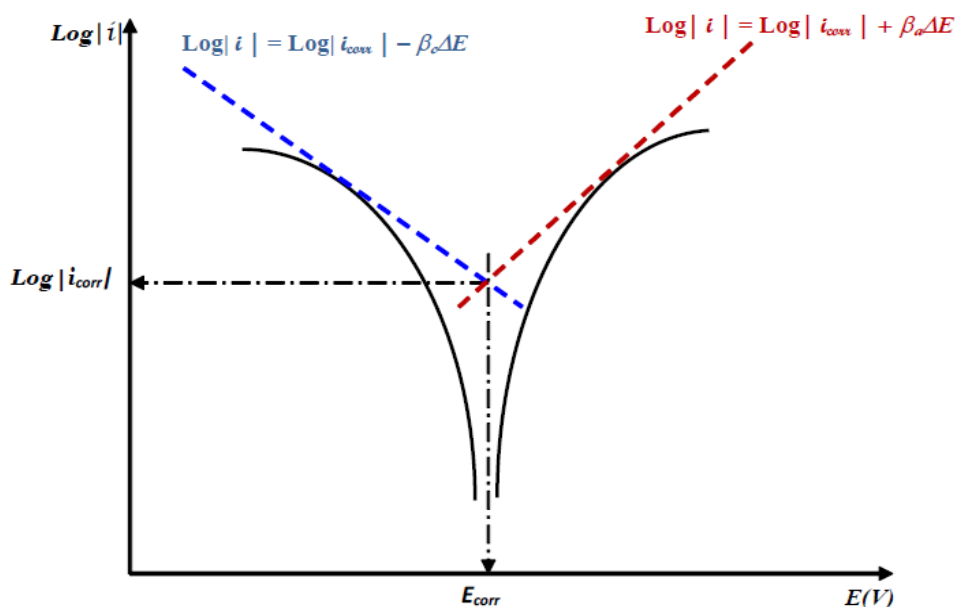


Fig IV.14 : Représentation schématique de droites de Tafel.

Références bibliographiques

- [1] MILAZZO, G. Electrochimie', tome 2. Applications Industrielles', Dunod, Paris, 1969.
- [2] CONSTANTIN, Florina. Etude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion utilisés dans les liquides de refroidissement. 2011. PhD Thesis. Université de Pitești. Romania.
- [3] ROCHAIX, Colombe. Electrochimie: thermodynamique, cinétique. Nathan., 1996.

Chapitre V :

Résultats et

Interprétations

Cette partie est consacrée pour étudier l'effet de la morphologie de la phase martensitique sur la vitesse de corrosion de l'acier API X-70 avant et après la boruration dans les milieux corrosifs suivants de 1M : (acide sulfurique H_2SO_4 , acide phosphorique H_3PO_4 , acide chlorhydrique HCl) et 3.5% chlorure de sodium $NaCl$.

A partir des essais électrochimiques, la vitesse de corrosion, le potentiel de corrosion et le courant de corrosion ont été déterminés par la méthode d'extrapolation de Tafel.

V.1. Structure de l'acier API X70 à l'état initial

La **Figure V.1** représente une micrographie optique de l'acier API X-70 à l'état reçu dont la microstructure est constituée de ferrite en couleur claire et la perlite en couleur sombre.

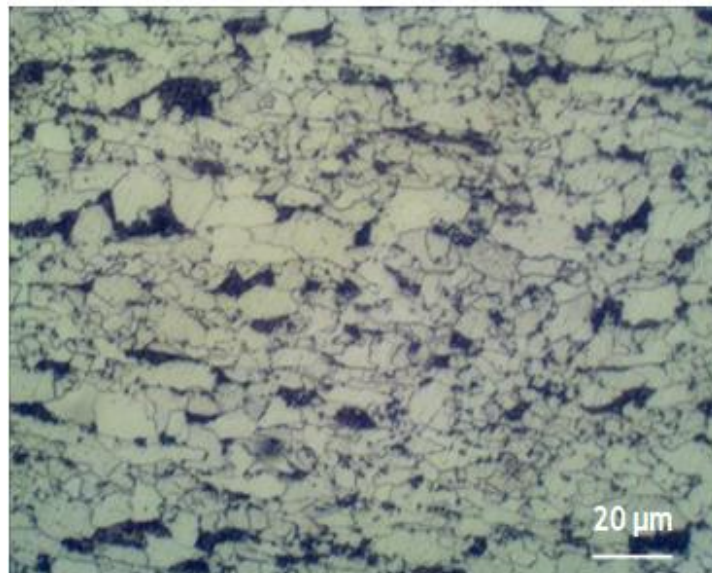


Fig V. 1: Structure ferrito-perlitique de l'acier API X70 à l'état reçu.

V.2 Développement des microstructures dual phase

Les différents traitements thermiques (DQ), (IQ), (SQ) produisent des microstructures dual-phase ferrite-martensite (la présence de martensite dans tous les traitements est due au traitement de trempe à partir de la phase austénite), mais la morphologie, la proportion et la distribution de la phase martensitique varient considérablement en fonction des types de traitement thermique. La différence de l'état microstructural initial des échantillons avant d'atteindre le domaine intercritique ($\alpha+\gamma$) peut être tenu pour responsable des différences observées dans la morphologie et la distribution de la martensite.

La **Figure V.2** représente une structure dual-phase obtenue par traitement DQ, caractérisée par une microstructure qui consiste en une dispersion d'une martensite dure dans une matrice ferritique ductile, obtenue par trempe à l'eau à partir 760 °C. Le chauffage dans le domaine ($\alpha+\gamma$), la ferrite demeure essentiellement inchangée, et la perlite se décompose en austénite riche en carbone. Du moment que la martensite se transforme sans diffusion, elle hérite la quantité du carbone de l'austénite fixée par la température intercritique donc la fraction volumique de la martensite augmente avec l'augmentation de la température intercritique. Lorsque la structure initiale (ferrite + perlite) est réchauffée dans le domaine intercritique, l'austénite germine à l'intérieur des colonies de perlite. Pendant ce temps, l'austénite germine aussi sur les joints de grains de ferrite-ferrite. Par la suite, cette austénite se transforme en îlots de martensite après trempe à l'eau [1-2].

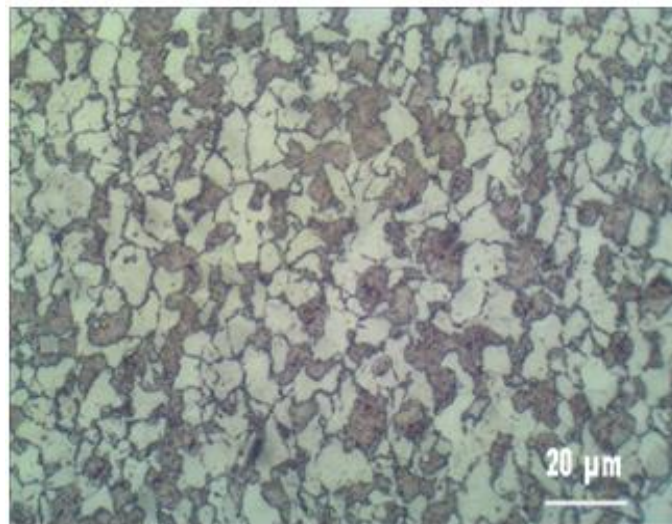


Fig V. 2: La micrographie optique de l'acier API X70 qui a subi un traitement thermique DQ à la température 760°C.

La **Figure V.3** montre une microstructure dual phase (DP) qui est composée de ferrite polygonale entourée d'un réseau de martensite sombre, en particulier le long des joints de grains ferrite / ferrite. Un certain nombre d'études intéressantes ont révélé que la répartition significative du manganèse entre l'austénite et la ferrite se produit pendant le processus de recuit. La concentration du manganèse dans l'austénite contribue essentiellement à la trempabilité de l'acier à proximité de l'interface ferrite-austénite. Le manganèse est considéré comme un élément d'alliage important qui augmente la trempabilité de l'austénite et favorise la formation de la martensite.

Pendant le recuit intercritique, le manganèse dans la ferrite se déplace jusqu'au joint de grain et diffuse dans l'austénite, en formant une zone riche en manganèse au niveau du joint de grain austénitique qui présente une trempabilité plus élevée que celle du centre de l'austénite. Après trempe à l'eau, le joint de grain riche en manganèse se transforme en martensite. [3]

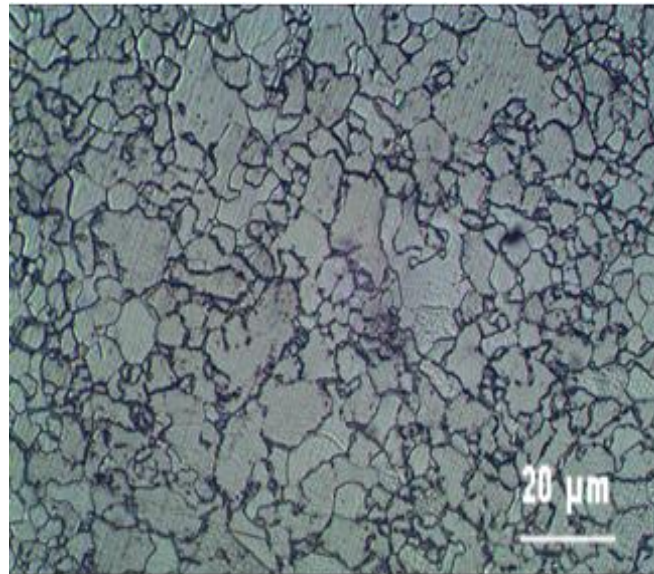


Fig V. 3: La micrographie optique de l'acier API X-70 qui a subi un traitement IQ.

La **Figure V.4** illustre une micrographie optique (ferrite + Martensite) de l'acier X70 qui a subi le traitement thermique SQ. Cette microstructure présente une morphologie en bande avec une distribution non uniforme des phases. Dans le cas du traitement thermique SQ, la phase initiale avant recuit dans le domaine biphasé est la phase austénite. Selon Thompson & Howell, la structure en bandes apparaît après un refroidissement relativement lent depuis le domaine austénitique [4]. Après refroidissement au four de la température 950 °C jusqu'aux températures intercritiques dans le domaine ($\alpha+\gamma$), la ferrite germe au niveau des joints de grains de l'austénite et se développe à l'intérieur des grains d'austénite, qui résulte à avoir deux régions distinctes de ferrite et d'austénite [5-6]. Lors de la trempe, les régions d'austénite non transformée se transforment en martensite en gardant la même disposition, en conduisant à une microstructure Dual-Phase en bandes alternées entre la ferrite et la martensite après trempe à partir du domaine ($\alpha+\gamma$).

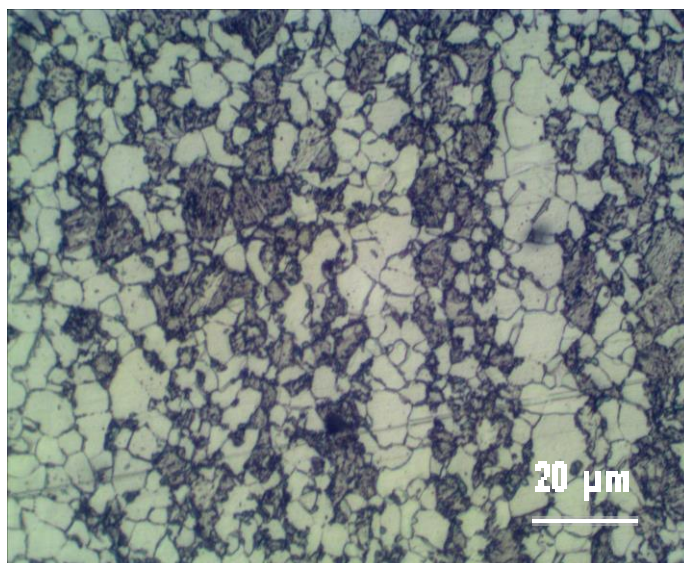


Fig V. 4: La micrographie optique de l'acier API X70 qui a subi un traitement SQ.

V.3 Etude électrochimique de l'acier API X70 dans les milieux 1M de HCl, H₂SO₄, H₃PO₄ et 3.5% de NaCl :

V.3.1. A état initial

La **Figure V.5** représente les courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier dual-phase API X70 à l'état reçu à différents milieux corrosifs de 1M HCl, H₂SO₄, H₃PO₄ et 3.5 % de NaCl. Les paramètres électrochimiques déterminés à partir des courbes de polarisation dans cette enquête étaient le potentiel de corrosion (E_{corr}), le courant de corrosion (I_{corr}) et la vitesse de corrosion. Les résultats des études de polarisation par corrosion de l'acier à l'état reçu sont présentés dans le **tableau V.1**. D'après les résultats obtenus, on remarque que pour la structure ferrito-perlitique, l'acide sulfurique H₂SO₄ est plus agressif que les autres acides utilisés dans notre étude. La vitesse de corrosion la plus élevée égale **9.677** mm/an pour la solution H₂SO₄, par contre, la vitesse de corrosion la plus basse est de **0.118** mm / an pour la solution NaCl.

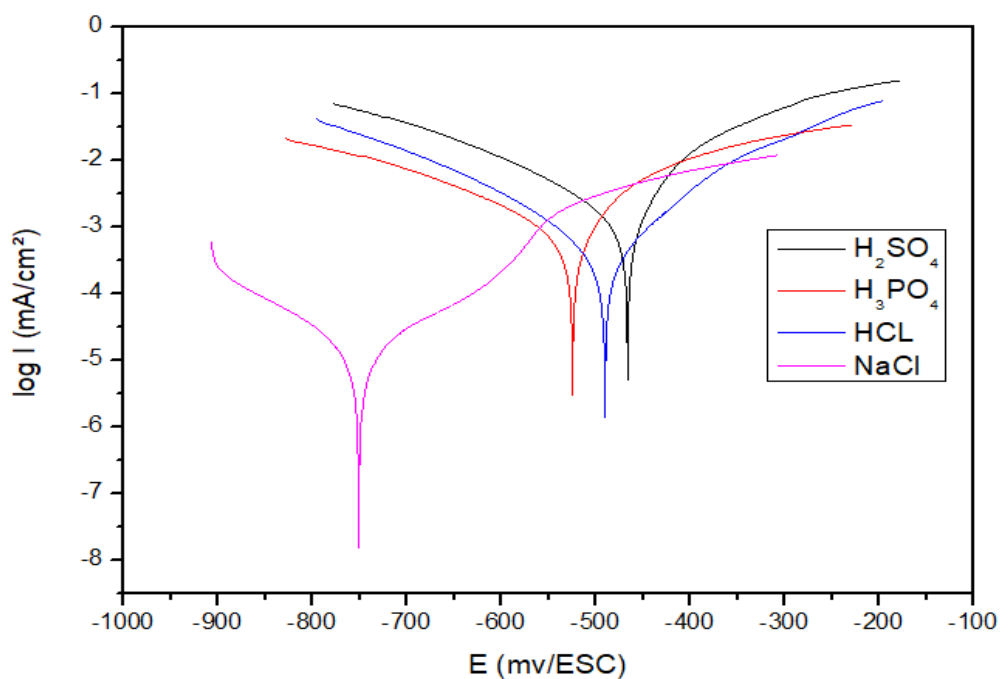


Fig V. 5: Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier API X70 à l'état reçu dans différents milieux corrosifs.

Tableau V. 1: paramètres électrochimiques de l'acier API X-70 à l'état reçu dans différents milieux corrosifs.

Milieu	Paramètre de corrosion	Etat reçu
H ₂ SO ₄	I _{corr} (mA/cm ²)	0.827
	Vitesse de corrosion (mm/an)	9.677
	E (I=0) (mV)	-465.9
H ₃ PO ₄	I _{corr} (mA/cm ²)	0.464
	Vitesse de corrosion (mm/an)	5.427
	E (I=0) (mV)	-524.3
HCl	I _{corr} (mA/cm ²)	0.241
	Vitesse de corrosion (mm/an)	2.820
	E (I=0) (mV)	-490
NaCl	I _{corr} (mA/cm ²)	0.0101
	Vitesse de corrosion (mm/an)	0.118
	E (I=0) (mV)	-750.5

V.3.2 Effet de la morphologie sur la corrosion :

Les courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier dual-phase API X-70 avec différentes proportions et morphologies de la phase martensitique dans la solution de 1M H_3PO_4 sont données à la **Figure V.6**. Les paramètres mesurés dans cette enquête étaient le potentiel de corrosion (E_{corr}), le courant de corrosion (I_{corr}) et la vitesse de corrosion. Les résultats des études de polarisation par corrosion de l'acier DP sont présentés dans le **tableau IV.2**. D'après les résultats obtenus, pour la température intercritique égale à 800 °C, la vitesse de corrosion la plus basse est de **2.872 mm / an** qui provient de l'échantillon (IQ) suivie d'échantillons (SQ) dont la vitesse de corrosion est de **3.700 mm / an**. Enfin, la vitesse de corrosion le plus élevé est de **3.882 mm / an** pour l'échantillon (DQ).

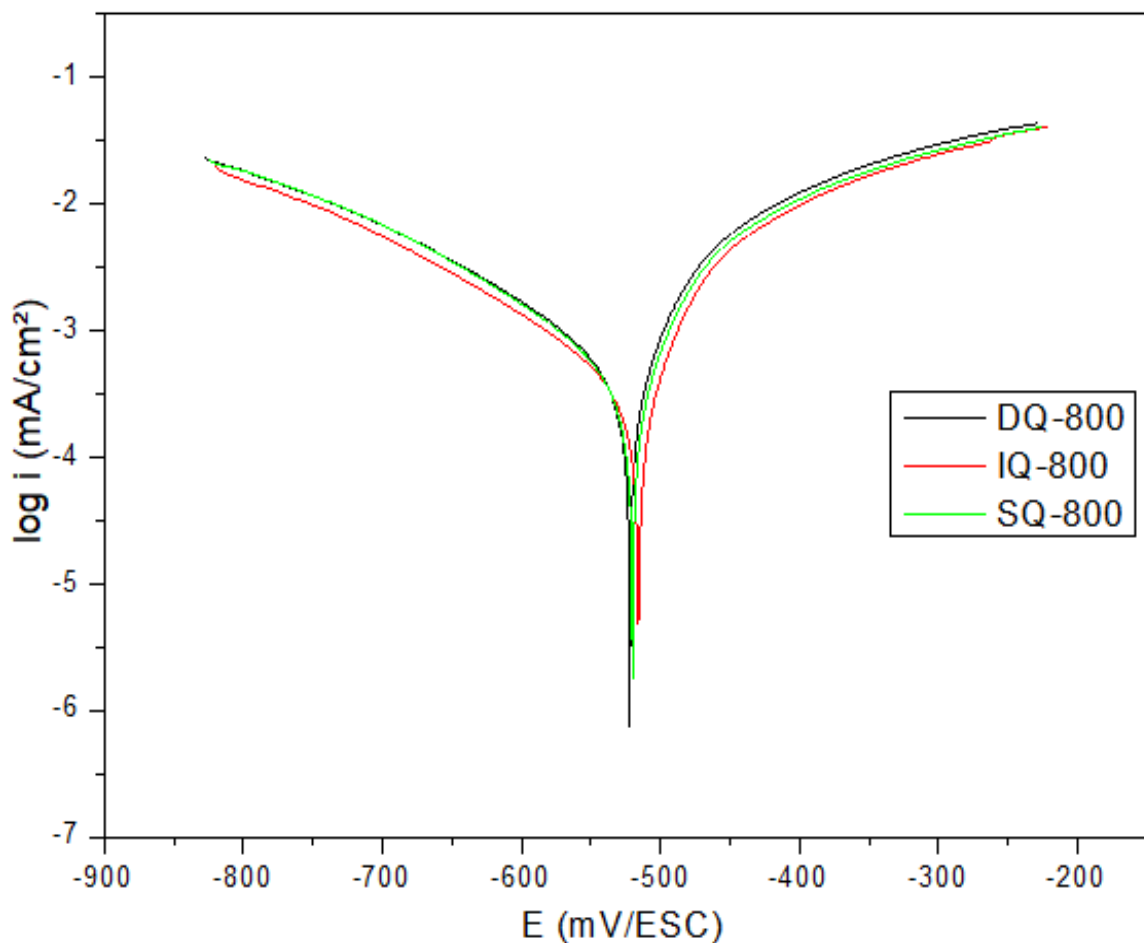
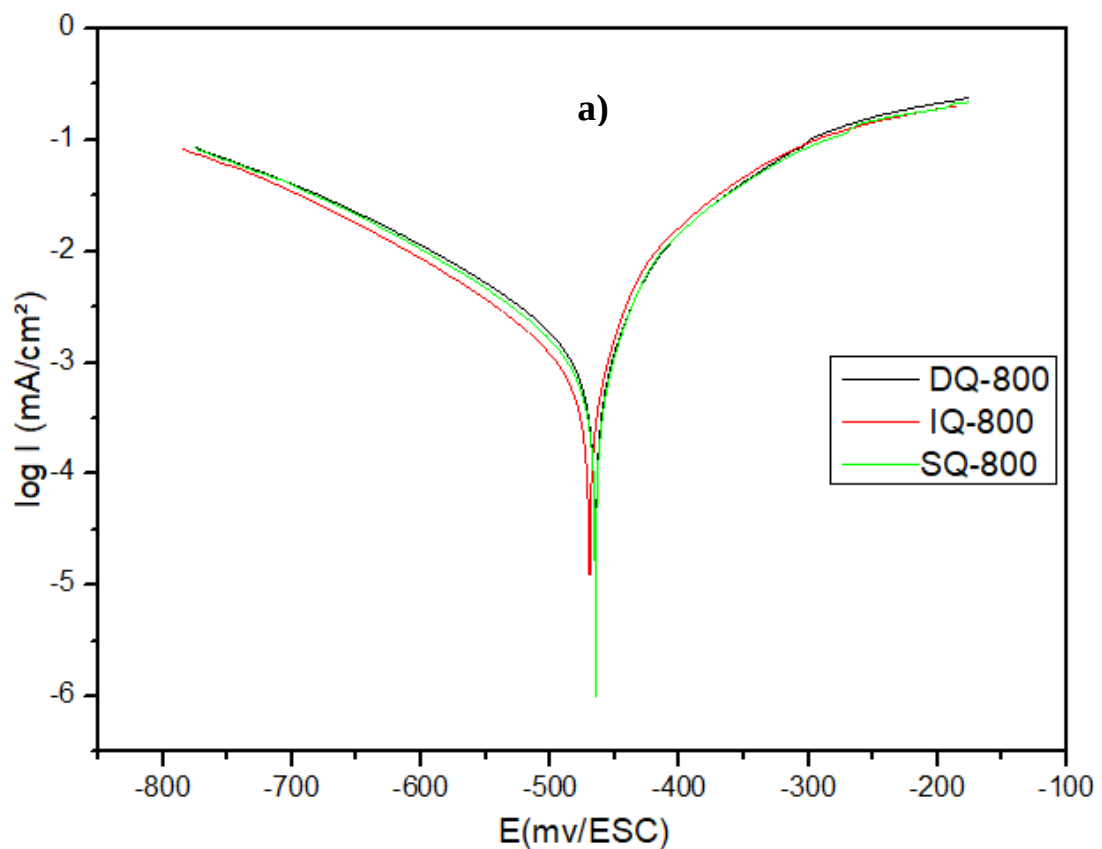


Fig V. 6: Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier API X-70 traité à température 800 °C pour différents traitements thermiques dans la solution de 1M H_3PO_4 .

Tableau V. 2: paramètres électrochimiques de l'acier API X-70 à différents traitements thermiques a température 800°C dans la solution de 1M H₃PO₄.

Milieu	Paramètre de corrosion	Traitement thermique		
		DQ	SQ	IQ
H ₃ PO ₄	I _{corr} (mA/cm ²)	0.331	0.316	0.245
	Vitesse de corrosion (mm/an)	3.882	3.700	2.872
	E (I=0) (mV)	-522	-520	-515.5

Les courbes de Tafel obtenues à partir des tests de polarisation potentiodynamique à différents traitements thermiques (DQ, IQ, SQ) dans les milieux de 1M H₂SO₄, HCl et 3.5 % NaCl sont présentées dans la **Figure V.7** .Les valeurs associées aux paramètres électrochimiques déterminées par ces courbes sont indiquées dans le tableau V.3



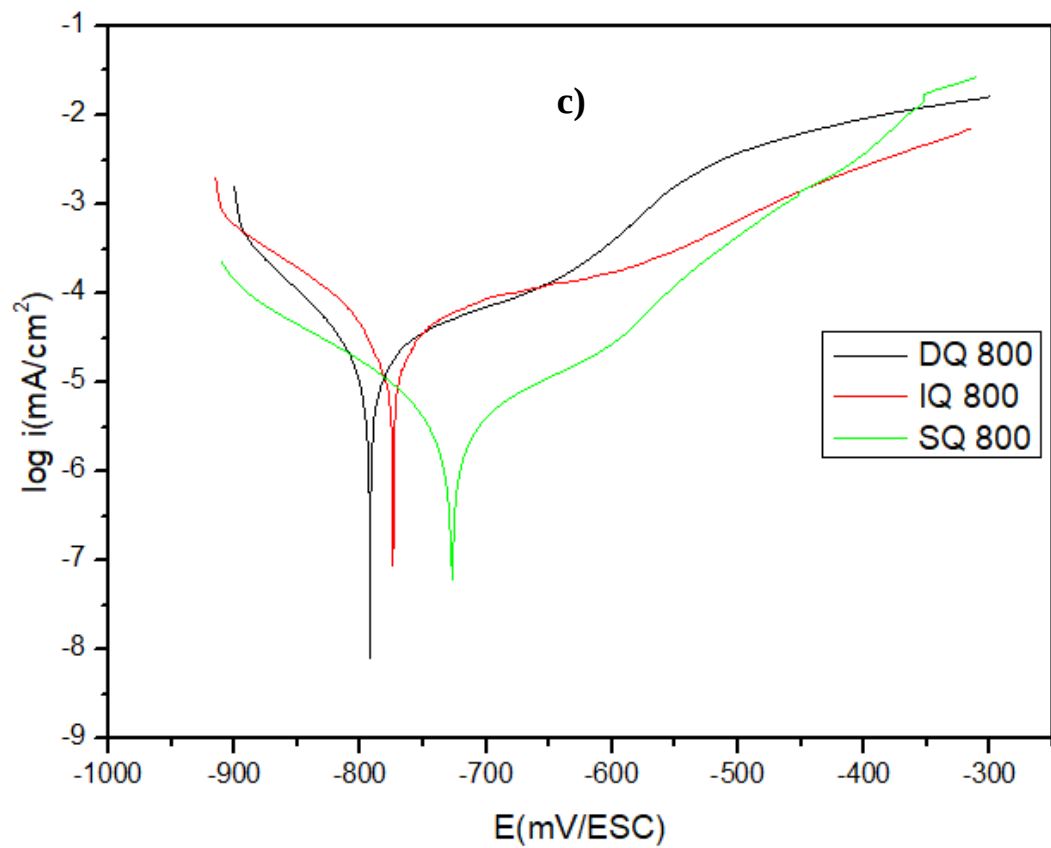
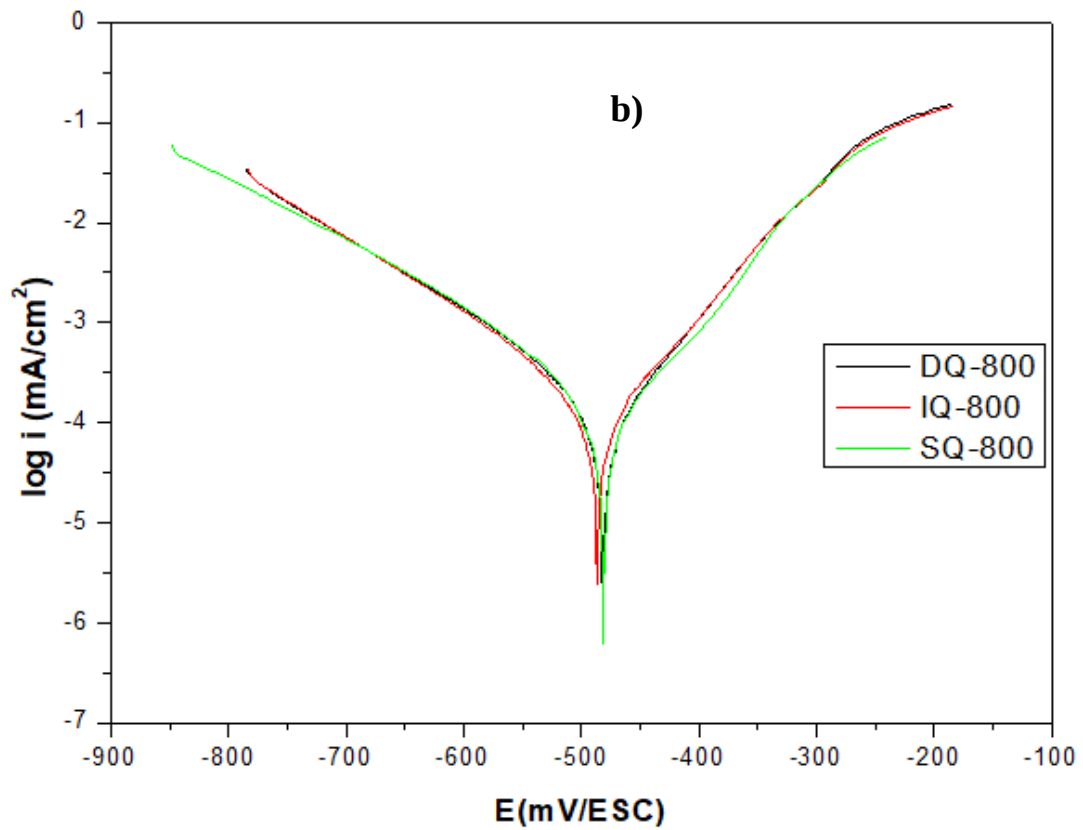


Fig V. 7: Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier API X-70 pour différents traitements thermiques à température 800°C dans les milieux: a) H_2SO_4 b) HCl c) NaCl

Tableau V. 3: paramètres électrochimiques de l'acier API X-70 pour différents traitements thermiques à température 800°C dans différents milieux corrosifs.

Milieu	Paramètre de corrosion	Traitement thermique à 800 °C		
		DQ	SQ	IQ
H ₂ SO ₄	I _{corr} (mA/cm ²)	0.846	0.708	0.604
	Vitesse de corrosion (mm/an)	9.898	8.288	7.068
	E (I=0) (mV)	-465.1	-465	-469.7
H ₃ PO ₄	I _{corr} (mA/cm ²)	0.331	0.316	0.245
	Vitesse de corrosion (mm/an)	3.882	3.700	2.872
	E (I=0) (mV)	-522	-520	-515.7
HCl	I _{corr} (mA/cm ²)	0.086	0.079	0.079
	Vitesse de corrosion (mm/an)	1.014	0.928	0.926
	E (I=0) (mV)	-481.8	-480.7	-486.2
NaCl	I _{corr} (mA/cm ²)	0.0153	0.002	0.023
	Vitesse de corrosion (mm/an)	0.178	0.030	0.270
	E (I=0) (mV)	-792.4	-727.4	-773.8

A partir des résultats représentés dans le **tableau V.3**, on observe que les valeurs de courant de corrosion et la vitesse de corrosion dépendent des morphologies de la phase de martensite. Pour les acides qu'on a utilisés à la température inter-critique égale à 800 °C, le traitement thermique (IQ) présente de meilleures propriétés de corrosion exprimé par sa plus faible vitesse de corrosion et sa valeur de courant de corrosion suivi par le traitement thermique (SQ) et enfin le traitement thermique (DQ). Par contre le traitement thermique (SQ) présente de meilleures propriétés de corrosion suivi par le traitement thermique (DQ) et enfin le traitement thermique (IQ) dans la solution NaCl.

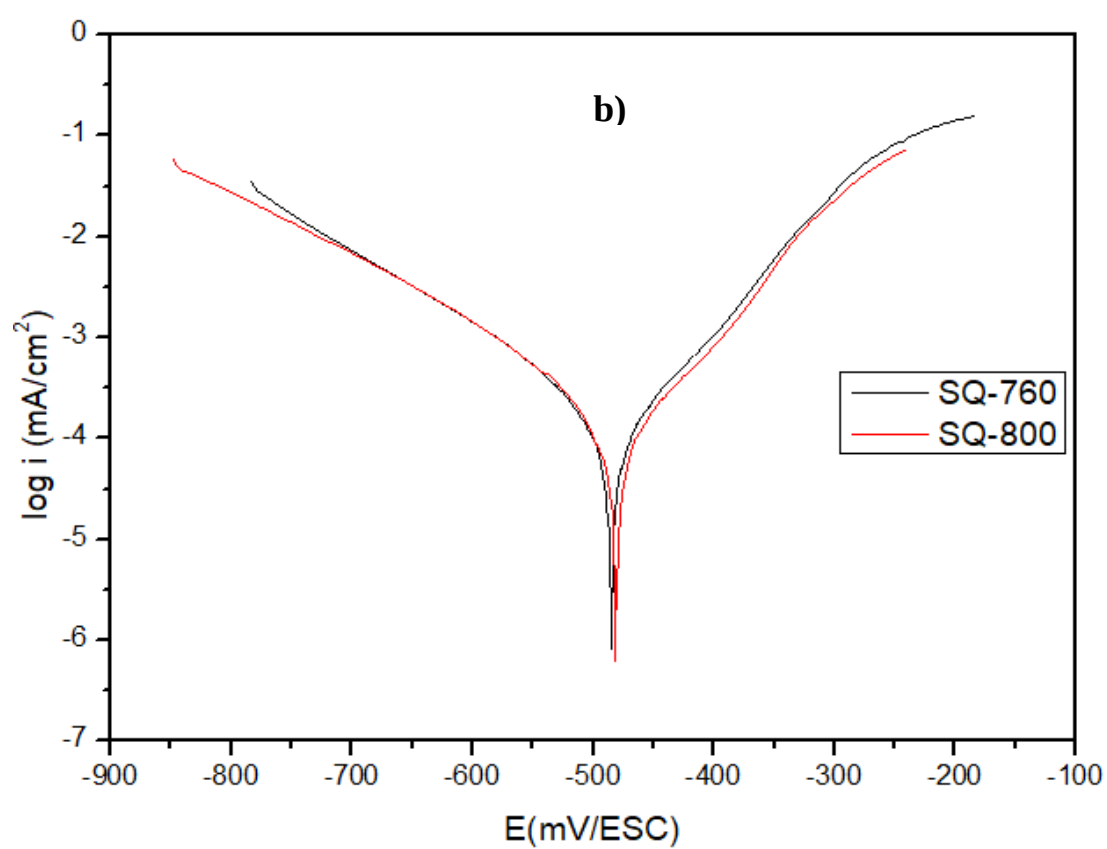
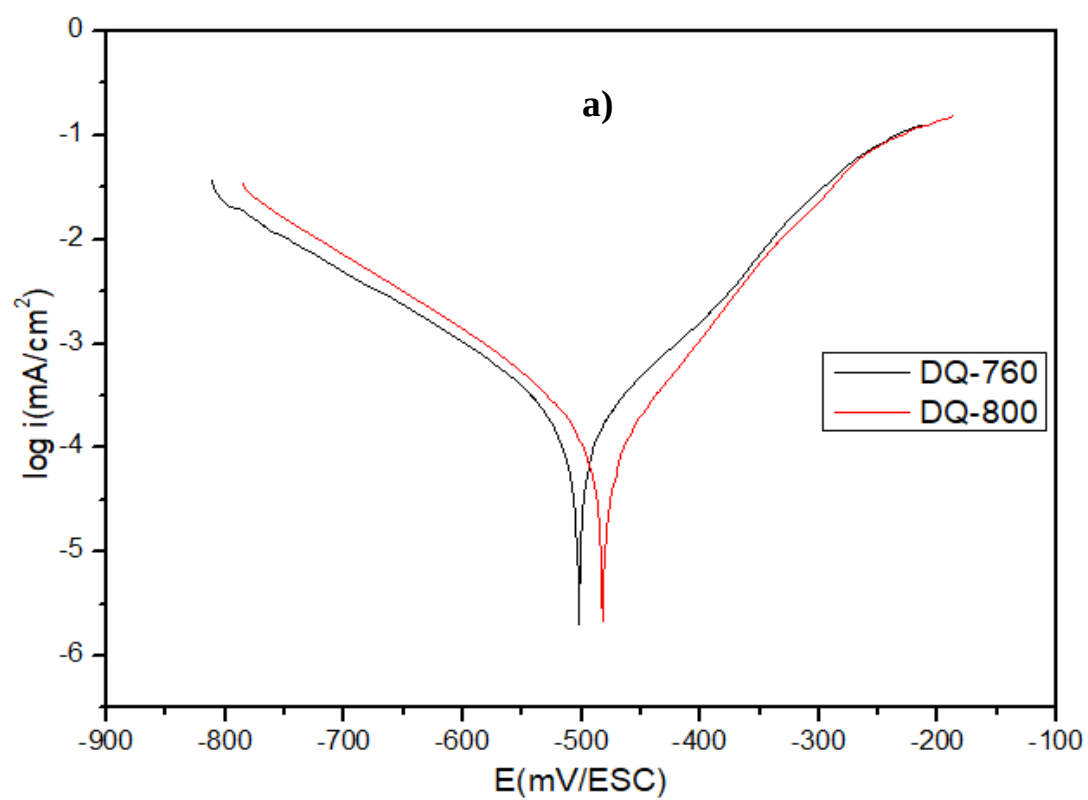
Pour une température égale à 760°C et quel que soit le milieu corrosif utilisé, le traitement thermique (SQ) présente de meilleures propriétés de corrosion. Suivi par le traitement thermique (DQ) et enfin le traitement thermique (IQ) dans les solutions H_2SO_4 , H_3PO_4 et NaCl.

V.3.3 Effet de la quantité de la martensite sur la vitesse de corrosion

Comme on le voit dans le **tableau V.4**, suite à l'augmentation de la quantité de la martensite provoquée par l'augmentation de la température intercritique, la quantité de la ferrite diminue. Une telle modification de la proportion des phases conduit à une modification du rapport entre les zones cathodique (martensite) et les zones anodiques (ferrite).

Tableau V. 4: Fraction volumique de la martensite à différentes températures

Températures intercritique (°C)	760	800
Fraction volumique de la martensite V_m (%)	26	45



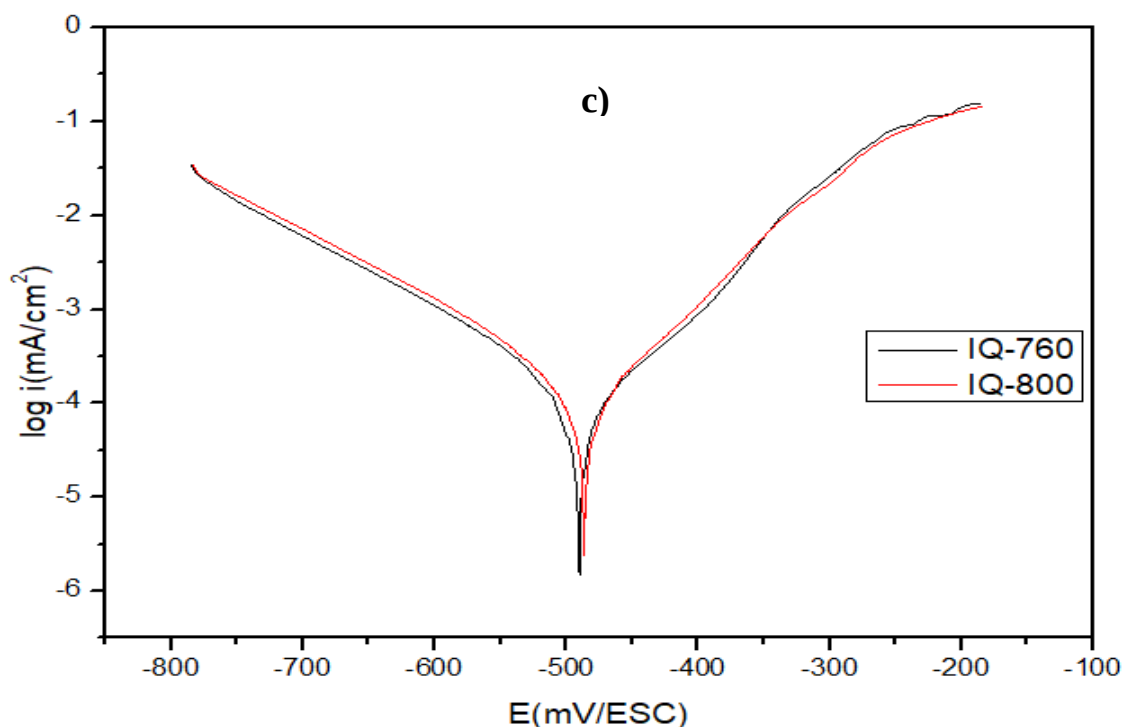


Fig V. 8: Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier API X-70 à différents traitements thermiques dans la solution HCl: a) DQ b) SQ c) IQ

Tableau V. 5: paramètres électrochimiques de l'acier API X-70 dans la solution de 1M HCl

Paramètre de corrosion	Traitement thermique					
	DQ		SQ		IQ	
	760 °C	800 °C	760 °C	800 °C	760 °C	800 °C
I_{corr} (mA/cm ²)	0.110	0.086	0.061	0.079	0.072	0.079
Vitesse de corrosion (mm/an)	1.288	1.014	0.720	0.928	0.847	0.926
$E(I=0)$ (mV)	-502.2	-481.8	-484.6	-480.7	-490.3	-486.2

A partir des résultats représentés dans le **tableau V.5** et la **Figure V.8** on observe que le potentiel de corrosion est presque le même en milieu HCl. La vitesse de corrosion dans le traitement thermique DQ diminue avec l'augmentation de la température, par contre dans les traitements thermiques SQ et IQ, la vitesse de corrosion augmente avec l'augmentation de la température.

Donc on peut dire que l'augmentation de la fraction volumique de la martensite joue un rôle sur les propriétés de corrosion.

Le **tableau V.6** regroupe les valeurs des paramètres électrochimiques déterminées à partir des courbes de polarisation différents traitements thermiques (DQ, IQ, SQ) dans différents milieux corrosifs utilisés.

Tableau V. 6: Paramètres électrochimiques de l'acier API X-70 à l'état reçu et différents traitements thermiques (DQ, IQ, SQ) dans différents milieux corrosifs.

Milieu	Paramètre de corrosion	Traitement thermique						Etat reçu
		DQ		SQ		IQ		
		760°	800°	760°	800°	760°	800°	
H ₂ SO ₄	I _{corr} (mA/cm ²)	0.657	0.846	0.543	0.708	0.792	0.604	0.827
	Vitesse de corrosion (mm/an)	7.687	9.898	6.360	8.288	9.270	7.068	9.677
	E (I=0) (mV)	-460.8	-465.1	-455.6	-465	-461.8	-469.7	-465.9
H ₃ PO ₄	I _{corr} (mA/cm ²)	0.340	0.331	0.278	0.316	0.783	0.245	0.464
	Vitesse de corrosion (mm/an)	3.979	3.882	3.261	3.700	9.157	2.872	5.427
	E (I=0) (mV)	-523.2	-522	-527	-520	-510.8	-515.7	-524.3
HCl	I _{corr} (mA/cm ²)	0.110	0.086	0.061	0.079	0.072	0.079	0.241
	Vitesse de corrosion (mm/an)	1.288	1.014	0.720	0.928	0.847	0.926	2.820
	E (I=0) (mV)	-502.2	-481.8	-484.6	-480.7	-490.3	-486.2	-490
NaCl	I _{corr} (mA/cm ²)	0.0125	0.0153	0.008	0.002	0.025	0.023	0.0101
	Vitesse de corrosion (mm/an)	0.147	0.178	0.102	0.030	0.299	0.270	0.118
	E (I=0) (mV)	-799.5	-792.4	-839.3	-727.4	-812.5	-773.8	-750.5

V.3.4 Effet de la déformation plastique sur la vitesse de corrosion

La structure Dual-Phase des échantillons traités suivant le traitement thermique DQ à température 800 °C avec et sans déformation plastique par laminage de l'acier API X-70 est montrée dans la **Figure V.9**. Nous constatons que les particules de la martensite sont devenues plus fibreuse (allongées) avec l'application de la déformation par laminage de 30% de réduction ainsi que l'affinement du grain ferritique. La densité de défauts cristallins (les joints de grain, les bandes de déformation, etc.) augmente avec la déformation dans la région non recristallisée. Ces défauts agissent comme sites de germination pour la ferrite pendant un subséquent refroidissement.

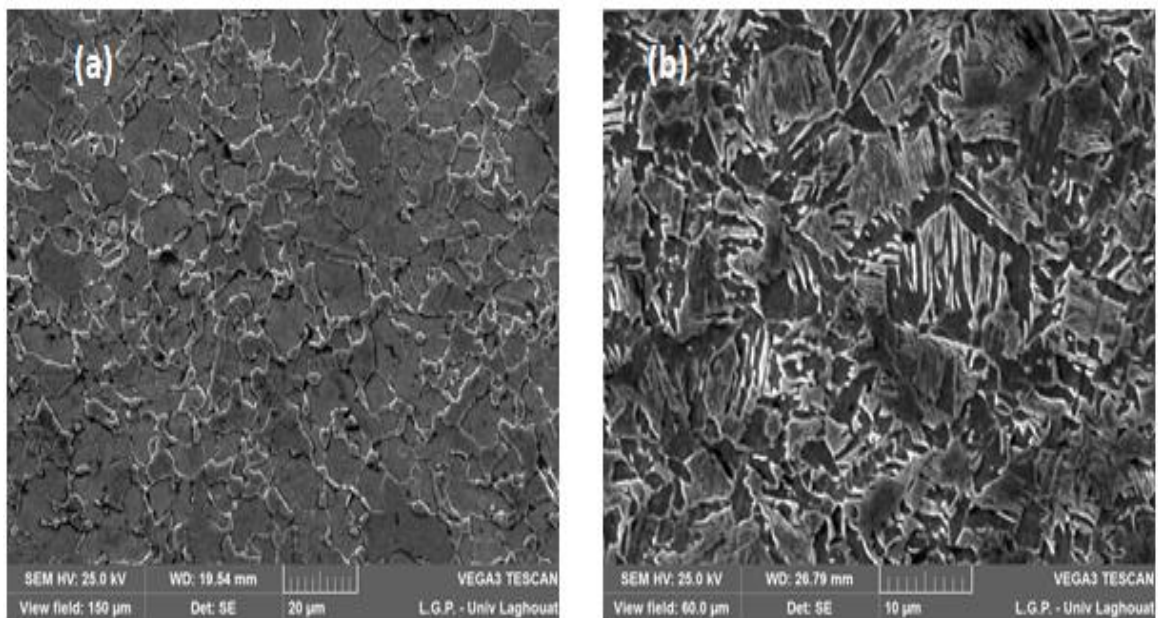


Fig V. 9: Micrographie par MEB de l'acier DP, après le traitement DQ à la température 800 °C :

(a) : sans laminage (b) : avec laminage (30%) de réduction

Les courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier dual-phase API X70 sous le traitement thermique DQ à la température 760°C avec et sans laminage dans les solutions acides H_3PO_4 et HCl sont données à la **Figure V.10**. Les paramètres électrochimiques mesurés dans cette étude sont le potentiel de corrosion (E_{corr}), le courant de corrosion (I_{corr}) et la vitesse de corrosion. Les résultats des études de polarisation par corrosion de l'acier API X70 suivant le traitement thermique DQ à température 760 °C avec ou sans laminage sont présentés dans le **Tableau.V7**.

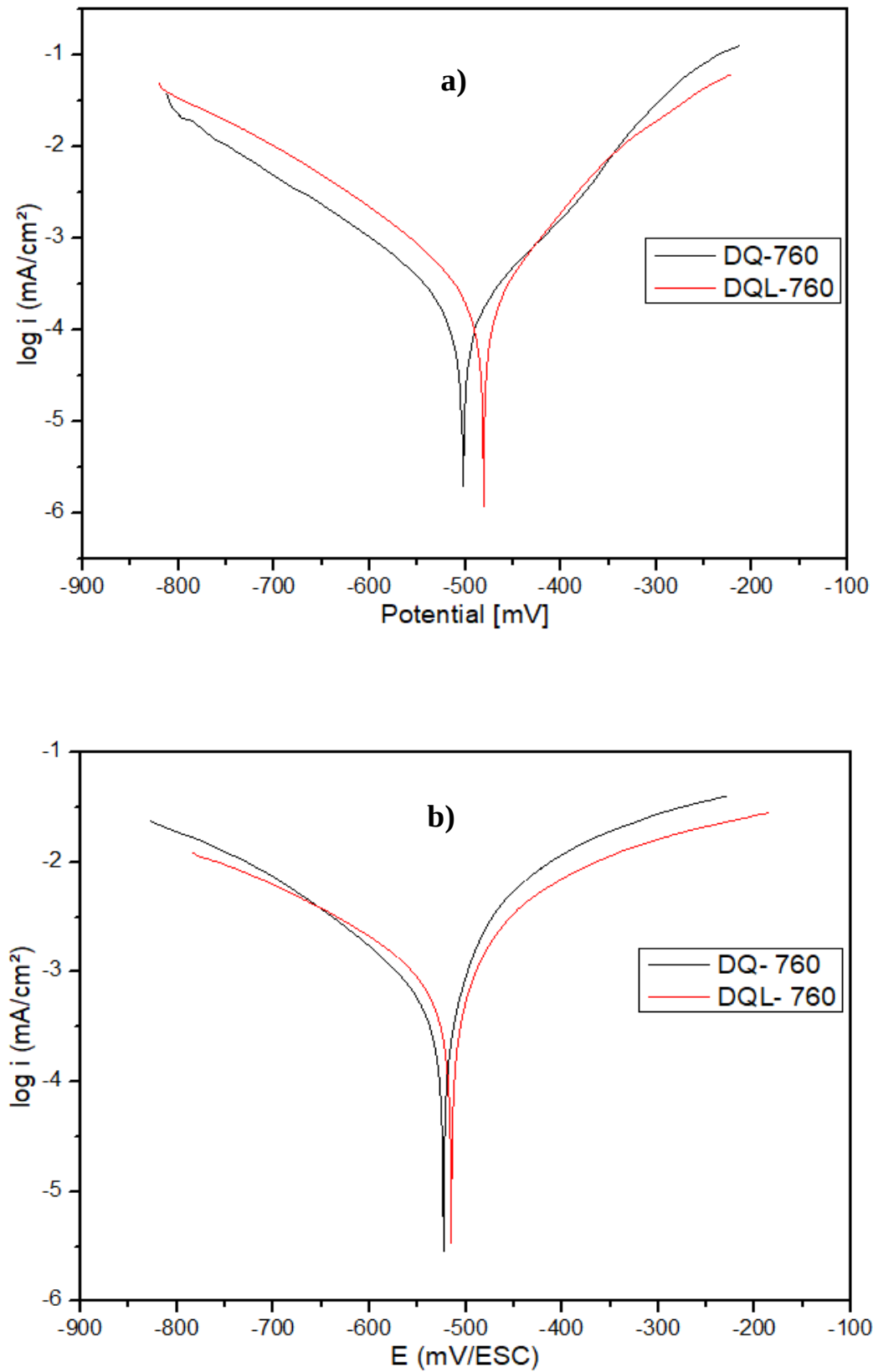


Fig V. 10: Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier DP X70 pour traitement DQ à température 760°C avec et sans laminage dans les solutions : a) HCl b) H_3PO_4

Tableau V. 7: paramètres électrochimiques de l'acier API X-70 pour traitement DQ à température 760°C avec et sans laminage dans les solutions acides HCl et H₃PO₄.

Milieu	Paramètre de corrosion	Température = 760 °C	
		DQ	DQL
H ₃ PO ₄	I _{corr} (mA/cm ²)	0.340	0.450
	Vitesse de corrosion (mm/an)	3.979	5.270
	E (I=0) (mV)	-523.2	-515.1
HCl	I _{corr} (mA/cm ²)	0.110	0.145
	Vitesse de corrosion (mm/an)	1.288	1.703
	E (I=0) (mV)	-502.2	-480.6

A partir des résultats représentés dans le **tableau V.7** et la **Figure V.10** on observe que le potentiel de corrosion est déplacé vers les valeurs positive et une augmentation de courant cathodique avec l'application de la déformation plastique (laminage). Puisque le traitement DQL produit une structure fibreuse fine, on peut qualifier de manière qualitative que la zone interfaciale entre la ferrite et la martensite est beaucoup plus importante pour l'échantillon traité laminé DQL par rapport à l'échantillon DQ, ce qui donne une vitesse de corrosion et un courant de corrosion plus élevé pour l'échantillon traité laminé DQL. Parce que, les mélanges de phase finement répartis dans les échantillons DQL conduisent à plus de cellules de corrosion qui accélèrent la vitesse de corrosion. La valeur actuelle sera augmentée en raison de la plus grande interface entre la ferrite et la martensite. Les résultats de cette étude concluent que le courant de corrosion et la vitesse de corrosion des aciers (DP) avec structure ferrite-martensite dépendent de la morphologie des constituants de la phase.

Le **tableau V.8** regroupe les valeurs des paramètres électrochimiques déterminées à partir des courbes de polarisation de l'acier X70 avec et sans laminage dans différents milieux corrosifs utilisés

Tableau V. 8: paramètres électrochimiques de l'acier API X-70 avec et sans laminage dans différents milieux corrosifs.

Milieu	Paramètre de corrosion	DQ		DQL	
		760°	800°	760°	800°
H ₂ SO ₄	I _{corr} (mA/cm ²)	0.657	0.846	0.539	0.828
	Vitesse de corrosion (mm/an)	7.687	9.898	6.314	9.693
	E (I=0) (mV)	-460.8	-465.1	-468.6	-464.9
H ₃ PO ₄	I _{corr} (mA/cm ²)	0.340	0.331	0.450	0.321
	Vitesse de corrosion (mm/an)	3.979	3.882	5.270	3.764
	E (I=0) (mV)	-523.2	-522	-515.1	-509.8
HCl	I _{corr} (mA/cm ²)	0.110	0.086	0.145	0.190
	Vitesse de corrosion (mm/an)	1.288	1.014	1.703	2.227
	E (I=0) (mV)	-502.2	-481.8	-480.6	-477.8
NaCl	I _{corr} (mA/cm ²)	0.0125	0.0153	0.008	0.002
	Vitesse de corrosion (mm/an)	0.147	0.178	0.102	0.030
	E (I=0) (mV)	-799.5	-792.4	-839.3	-727.4

V.4 Effet de la morphologie sur la boruration :

La **Figure V.11** représente des micrographies par microscope électronique à balayage de l'acier API X-70 à l'état reçu boruré, ainsi que les structures (BDP) avec différentes morphologies à température 760 °C ont révélé que les couches de borures formés à la surface du substrat ont une morphologie en scie de type Fe₂B.

Pendant la boruration, la diffusion et l'absorption subséquente des atomes de bore à travers la matrice sont contrôlées par la température et la durée du processus. De plus, la composition chimique de l'acier est un autre paramètre important et joue un rôle majeur dans la diffusion du bore.

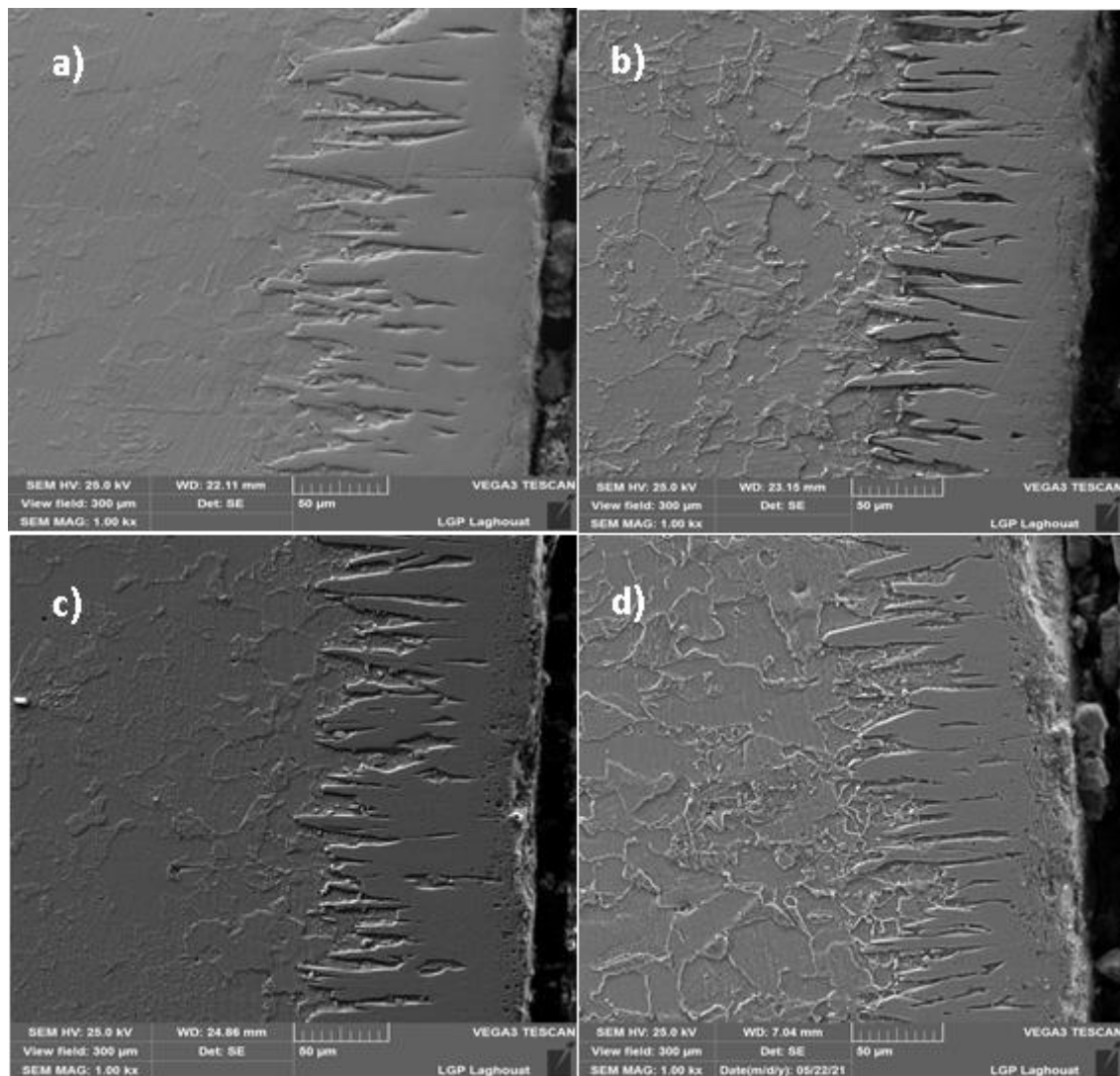


Fig V. 11: Micrographie par MEB des couches de borures formées sur l'acier API X-70 :

a) Etat reçu b) DQ c) IQ d) SQ à la température 760 °C.

Le **tableau V.9** regroupe les valeurs comparatives des épaisseurs des couches de borures formées sur la surface du substrat de l'acier API X-70 avec différentes morphologies. Nous constatons que les valeurs des épaisseurs diffèrent d'un traitement à un autre. Nous pouvons conclure que la morphologie initiale (après le traitement thermique) affecte la cinétique du phénomène de boruration.

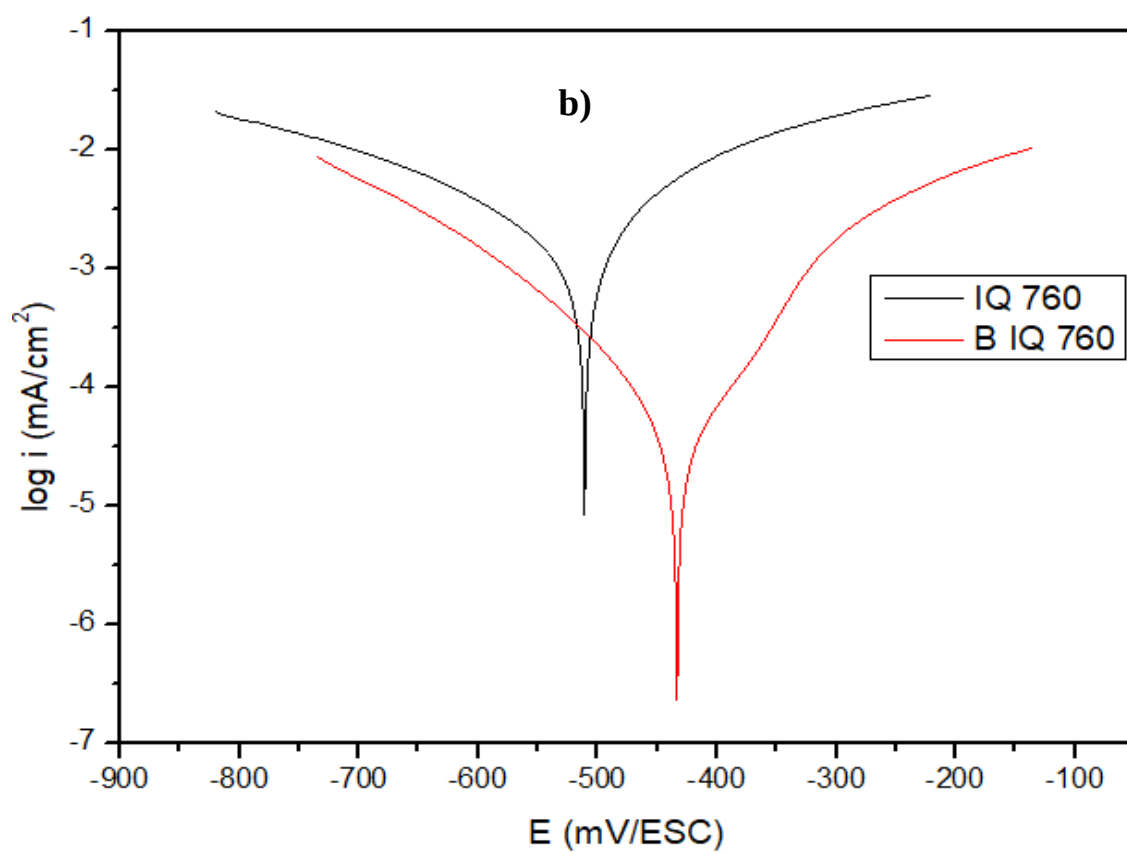
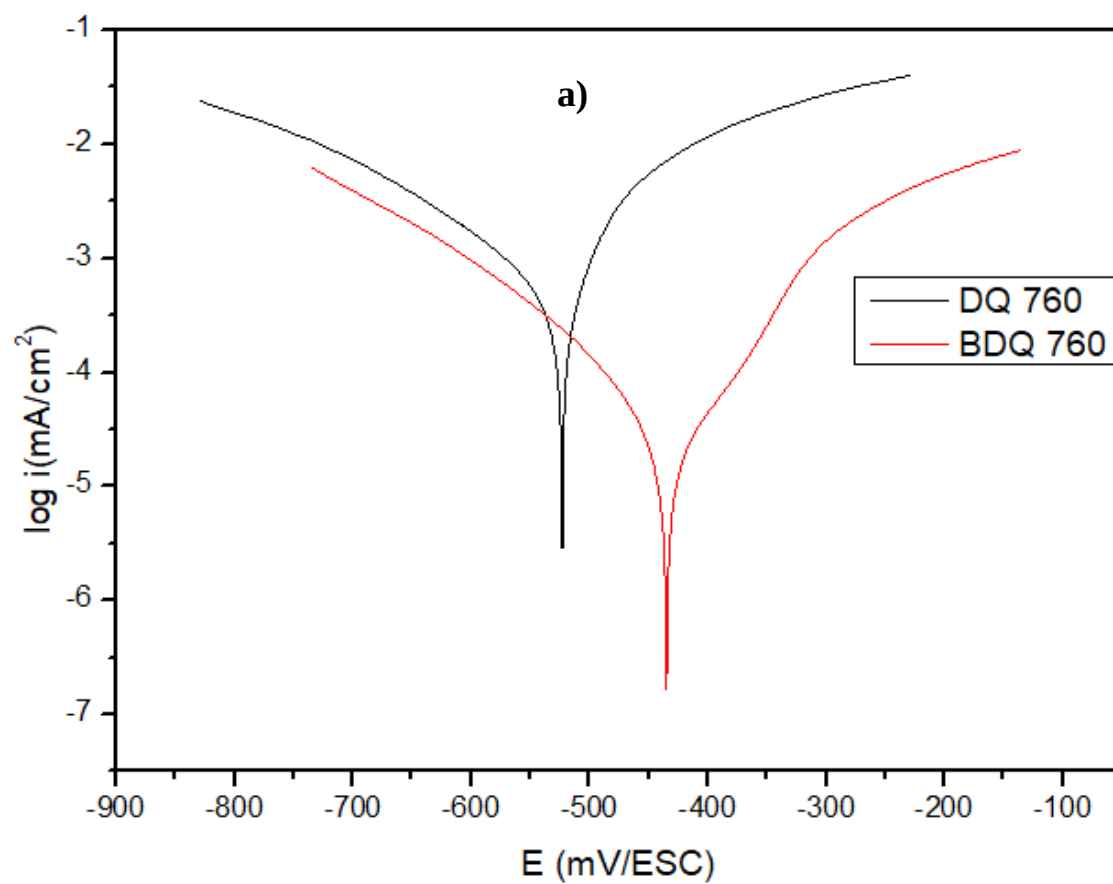
Tableau V. 9: Les épaisseurs de couche de boruration.

	Boruration à T=950°C durant 4 heures						
Traitement	BDQ		BIQ		BSQ		Etat reçu boruré
	760°C	800°C	760°C	800°C	760°C	800°C	
Epaisseur (µm)	121	118	117	115	134	-	131

V.5 Effet de la boruration sur la résistance à la corrosion :

La résistance à la corrosion des aciers borurés (BFP) et (BDP) dans une solution de 1M H_3PO_4 a été étudiée par des courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier API X-70 comme le montre la **Figure V.12**. Les résultats des expériences la densité de courant de corrosion (I_{corr}) et la vitesse de corrosion des aciers borurés (BFP), (BDP) et non borurés (FP), (DP) sont montrés dans le **tableau V.10**. Les paramètres mesurés dans cette étude ont été dérivés de la polarisation cathodique et anodique obtenue expérimentalement (E vs log I) courbes utilisant des méthodes d'extrapolation droite de Tafel. La vitesse de corrosion de l'échantillon boruré (BIQ) est de **0.288** mm / an et ne représente que **31 fois** de la quantité correspondante pour l'échantillon (IQ). La vitesse de corrosion plus élevée indique une corrosion plus sévère. La résistance à la corrosion de l'acier dual phase boruré (BDP) est plus élevée, la valeur (I_{corr}) est plus faible et donc la vitesse de corrosion est plus faible comparé aux aciers (DP) avec la même structure (BSQ-SQ, BDQ-DQ et BIQ -IQ). Comme il ressort de ces résultats, le processus de boruration augmente la résistance à la corrosion des aciers (DP). Alors que la vitesse de corrosion varie entre **3.261** et **9.157** mm/an dans les aciers non borurés (DP), la vitesse de corrosion dans les échantillons borurés (BDP) varie entre **0.136** et **0.288** mm/an.

D'après les résultats obtenus, la vitesse de corrosion la plus basse est de **0.136** mm / an, provenant de l'échantillon BSQ suivis par des échantillons BDQ et BIQ dont les vitesses de corrosion sont respectivement de **0.169** mm / an et **0.288** mm / an. Nous avons observé que les valeurs de la vitesse de corrosion actuelles de tous les aciers (BDP) dépendent de la porosité de la surface des couches borurées.



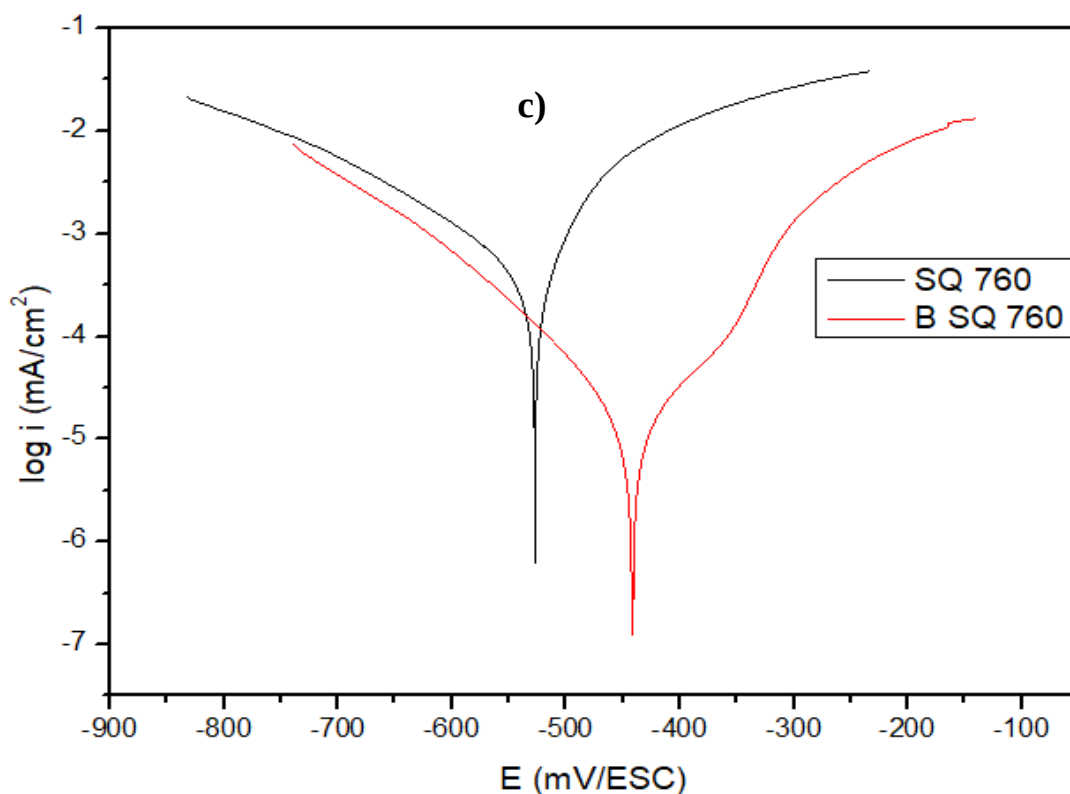


Fig V. 12: Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier API X70 avant et après boruration a une température 760°C dans la solution H_3PO_4 :

a) Traitement DQ b) Traitement IQ c) Traitement SQ

Tableau V. 10: Paramètres électrochimiques de l'acier API X-70 a l'état reçu, DP à la température 760°C avant et après boruration dans la solution 1M H_3PO_4 .

	Paramètre de corrosion	Etat reçu		IQ 760 °C		DQ 760 °C		SQ 760 °C	
		Avant	Après	Avant	Après	Avant	Après	Avant	Après
H_3PO_4	I corr (mA/cm ²)	0.464	0.022	0.783	0.024	0.340	0.014	0.278	0.011
	Vitesse de corrosion (mm/an)	5.427	0.260	9.157	0.288	3.979	0.169	3.261	0.136
	E (I=0) (mV)	-524.3	-431	-510.8	-433.3	-523.2	-434.7	-527	-441.7

Afin de bien exploiter les résultats qui ont été obtenus après les essais électrochimiques dans le but de faciliter la comparaison entre l'acier boruré et non boruré. On a calculé le rapport entre la vitesse de corrosion avant et après la boruration dans différents milieux corrosifs et on l'a regroupé dans le **tableau V.11**

On prend comme un exemple le traitement (DQ) a température 760° C :

- L'échantillon boruré (BDQ) résiste à la corrosion **23 fois** mieux que l'échantillon non boruré (DQ) dans la solution H_3PO_4 .
- D'autre part, l'échantillon boruré (BDQ) résiste à la corrosion **4 fois** mieux que l'échantillon non boruré (DQ) dans la solution HCl.
- Pour ce qui est de la solution H_2SO_4 , l'échantillon boruré (BDQ) résiste à la corrosion **22 fois** mieux que l'échantillon non boruré (DQ).
- Pour la solution NaCl, l'échantillon boruré (BDQ) résiste à la corrosion **5 fois** mieux que l'échantillon non boruré (DQ) .

Tableau V. 11: Le rapport entre la vitesse de corrosion avant et après boruration (en %)

Milieu	Etat reçu	Traitement thermique					
		DQ		IQ		SQ	
		Température					
		760°C	800°C	760°C	800°C	760°C	800°C
H ₃ PO ₄	21	23	33	31	14	24	-
HCl	14	4	2	8	10	3	-
H ₂ SO ₄	22	22	36	23	24	20	-
NaCl	3	5	6	7	8	2	-

Le tableau V.12 regroupe les valeurs des paramètres électrochimiques obtenues à partir des courbes de polarisation de l'acier API X70 DP boruré (BDQ, BSQ, BIQ) aux différents milieux corrosifs utilisés.

Tableau V. 12: Paramètres électrochimiques de l'acier API X70 boruré dans différents milieux corrosifs utilisés.

		Boruration a T=950°C durant 4 heures						
Milieu	Paramètre de corrosion	BDQ		BSQ		BIQ		Etat reçu boruré
		760°C	800°C	760°C	800°C	760°C	800°C	
H ₂ SO ₄	I .corr (mA/cm2)	0.030	0.023	0.026	-	0.034	0.025	0.037
	Vitesse de corrosion (mm/an)	0.355	0.276	0.311	-	0.408	0.294	0.438
	E (I=0) (mV)	-437.3	-440.9	-416.7	-	-440.2	-424.6	-445.4
HCl	I .corr (mA/cm2)	0.025	0.030	0.019	-	0.009	0.007	0.016
	Vitesse de corrosion (mm/an)	0.303	0.362	0.223	-	0.107	0.091	0.191
	E (I=0) (mV)	-442.7	-467.2	-417.6	-	-427.9	-432.2	-427.8
H ₃ PO ₄	I .corr (mA/cm2)	0.014	0.010	0.011	-	0.024	0.017	0.022
	Vitesse de corrosion (mm/an)	0.169	0.118	0.136	-	0.288	0.199	0.260
	E (I=0) (mV)	-434.7	-428.7	-441.7	-	-433.3	-458.5	-431
NaCl	I .corr (mA/cm2)	0.002	0.0025	0.0038	-	0.0033	0.0028	0.003
	Vitesse de corrosion (mm/an)	0.030	0.029	0.045	-	0.039	0.033	0.036
	E (I=0) (mV)	-747.9	-742.3	-730.1	-	-749.3	-754.3	-749.6

V.6 Analyse de la surface de l'acier API X-70 après corrosion:

Afin de pouvoir analyser l'état de surface de l'acier API X-70 par MEB avant et après la boruration, les échantillons ont été les immergés dans les différents milieux d'étude.

V.6.1 Etat initial :

La **Figure V.13** illustre des micrographies par MEB, des surfaces de l'acier API X-70 à l'état reçu corrodée dans les milieux acides de 1M de HCl , H_3PO_4 , H_2SO_4 et un milieu basique 3.5% de NaCl . La **Figure V.13.a** montré que la surface de de l'acier API X-70 corrodée dans le milieu agressif de H_2SO_4 dont la de la corrosion est généralisée et plus sévère. La **Figure V.13.b** et la **Figure V.13.c** montrent que la surface de l'acier API X-70 corrodée dans le milieu HC le H_3PO_4 respectivement dont la corrosion est généralisée sur toute la surface. La **Figure V.13.d** montre clairement que la surface de l'acier API X-70 corrodée dans un milieu basique de 3.5% NaCl , subi une corrosion par piqûre. La sévérité de la corrosion est la moindre sur la surface de l'acier API X-70 corrodée dans NaCl par rapport aux celle corrodée dans les milieux acides. Ces observations sont conformes aux résultats du test de polarisation utilisés pour estimer les vitesses de corrosion.

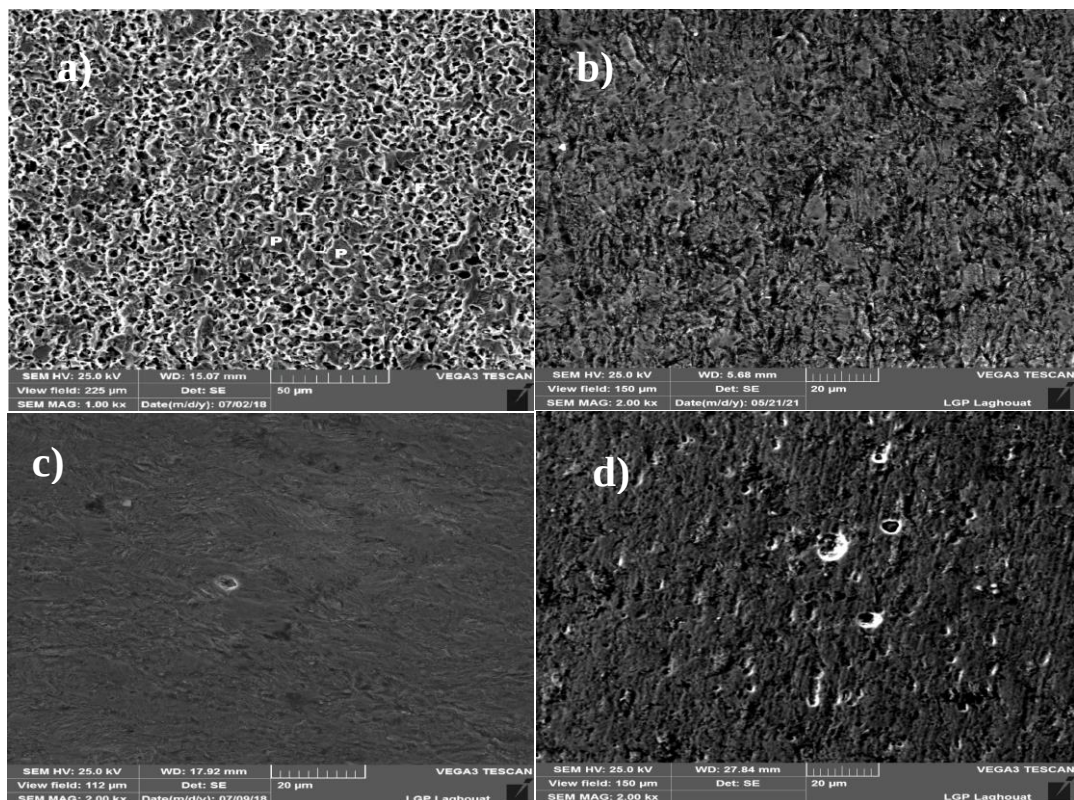


Fig V. 13: Micrographies par MEB de l'acier API X-70 a l'état reçu corrodé dans les solutions:

a) H_2SO_4 b) HCl c) H_3PO_4 d) NaCl

V.6.2 avant boruration

a) en milieu acide 1M de H_3PO_4 :

Après un test de polarisation potentiodynamique, les échantillons de l'acier API X-70 qui a subi un traitement thermique a différent morphologie ont été observés sous microscope électronique à balayage pour les produits de corrosion par une solution 1M de H_3PO_4 comme indiqué dans la **Figure V.14**. A première vue, le mode de corrosion est généralisé et les produits de corrosion sont repartis sur toute la surface. Les **Figure V.14 a et b et c** montrent les surfaces corrodées d'échantillons qui a subi un traitement thermique (IQ) et (DQ) et (SQ), respectivement à la température intercritique $760^\circ C$. Selon la Fig V.14, nous constatons que lorsqu'on effectue un essai de corrosion pour un acier dual phase (ferrite +martensite), c'est la phase ferritique ductile qui se dégrade le plus par rapport à la phase martensitique dure. Alors que la phase ferritique agit comme une anode et la phase martensitique agit comme une cathode. La sévérité des piqûres est la plus faible à la surface de l'échantillon qui a subi un traitement thermique (SQ). Ces observations sont cohérentes avec les résultats des tests de polarisation potentiodynamique utilisés pour estimer les vitesses de corrosion.

b) en milieu basique 3.5 % de NaCl:

Après les essais potentiodynamiques, les échantillons d'acier API X-70 DP ont été observés sous microscope électronique à balayage pour les produits de corrosion par une solution 3.5% de NaCl comme indiqué dans la **Figure V.15**. La présence des ions chlorures atteste de l'effet néfaste des ions Cl^- ce qui a conduit à un type de corrosion par piqûres pour tous les échantillons sauf que la différence se présente au niveau de la taille et la répartition des piqûres. La **Figure V.15 a** montré la surface corrodée de l'échantillon qui a subi un traitement thermique (IQ) dans laquelle un grand nombre de piqûres peu profondes sont observés sur toute la surface. Les **Figures V.15 b et c** montrent les surfaces corrodées d'échantillons qui a subi un traitement thermique (DQ) et (SQ), respectivement. Les piqûres de l'échantillon (DQ) sont de plus de taille grande par rapport à l'échantillon (SQ). La sévérité des piqûres est la plus faible à la surface de l'échantillon (SQ). Ces observations sont cohérentes avec les résultats des tests de polarisation utilisés pour estimer les vitesses de corrosion.

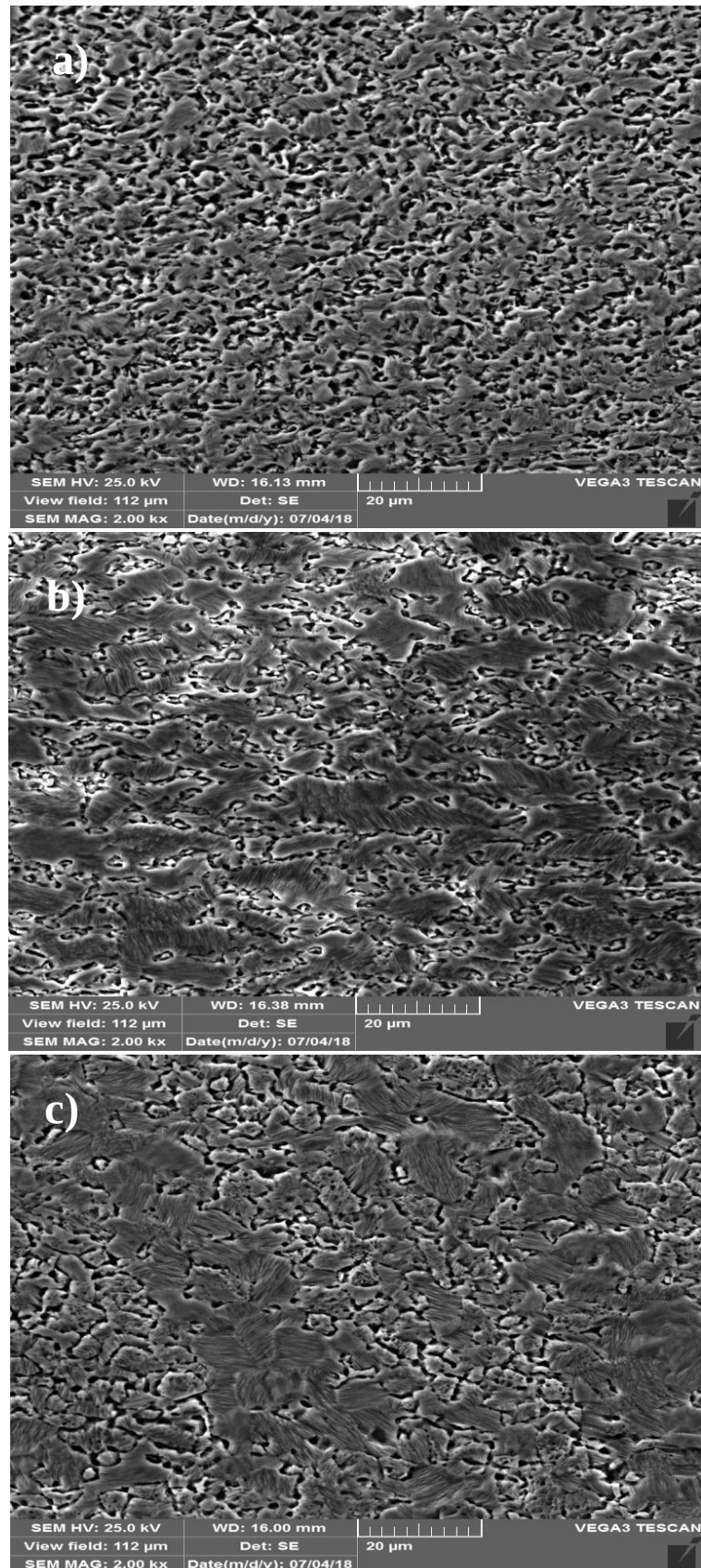


Fig V. 14: Micrographies par MEB d'échantillons corrodés dans une solution 1M de H_3PO_4 pour différents traitements thermiques à $T=760^\circ\text{C}$: (a) IQ (b) DQ (c) SQ

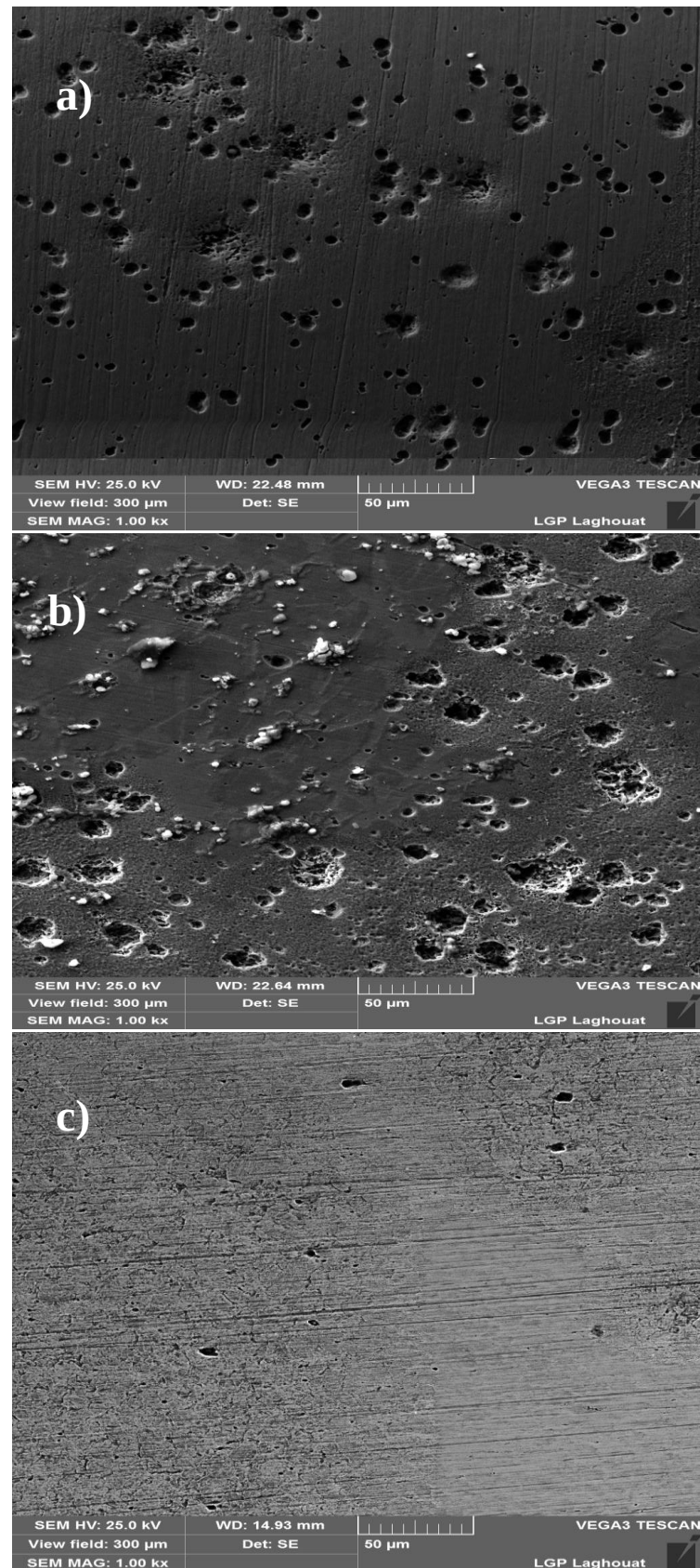


Fig V. 15: Micrographies par MEB d'échantillons corrodés dans une solution 3.5% de NaCl pour différents traitements thermiques à $T=800^{\circ}\text{C}$: a) IQ b) DQ c) SQ

V.6.3 Après boruration

La **Figure V.16** illustre des micrographies par microscope électronique à balayage des surfaces de l'acier API X-70 boruré et traité selon le protocole (BDQ) à température intercritique 800°C , corrodée dans les milieux de 1M de HCl et H_2SO_4 H_3PO_4 et 3.5% NaCl. Les **Figure V.14 a et b et c et d** montrent les surfaces corrodées d'échantillons (BDQ) subi un type de corrosion localisée par piqûres. La formation d'une couche de borure sur la surface de l'acier conduit à une bonne résistance à la corrosion.

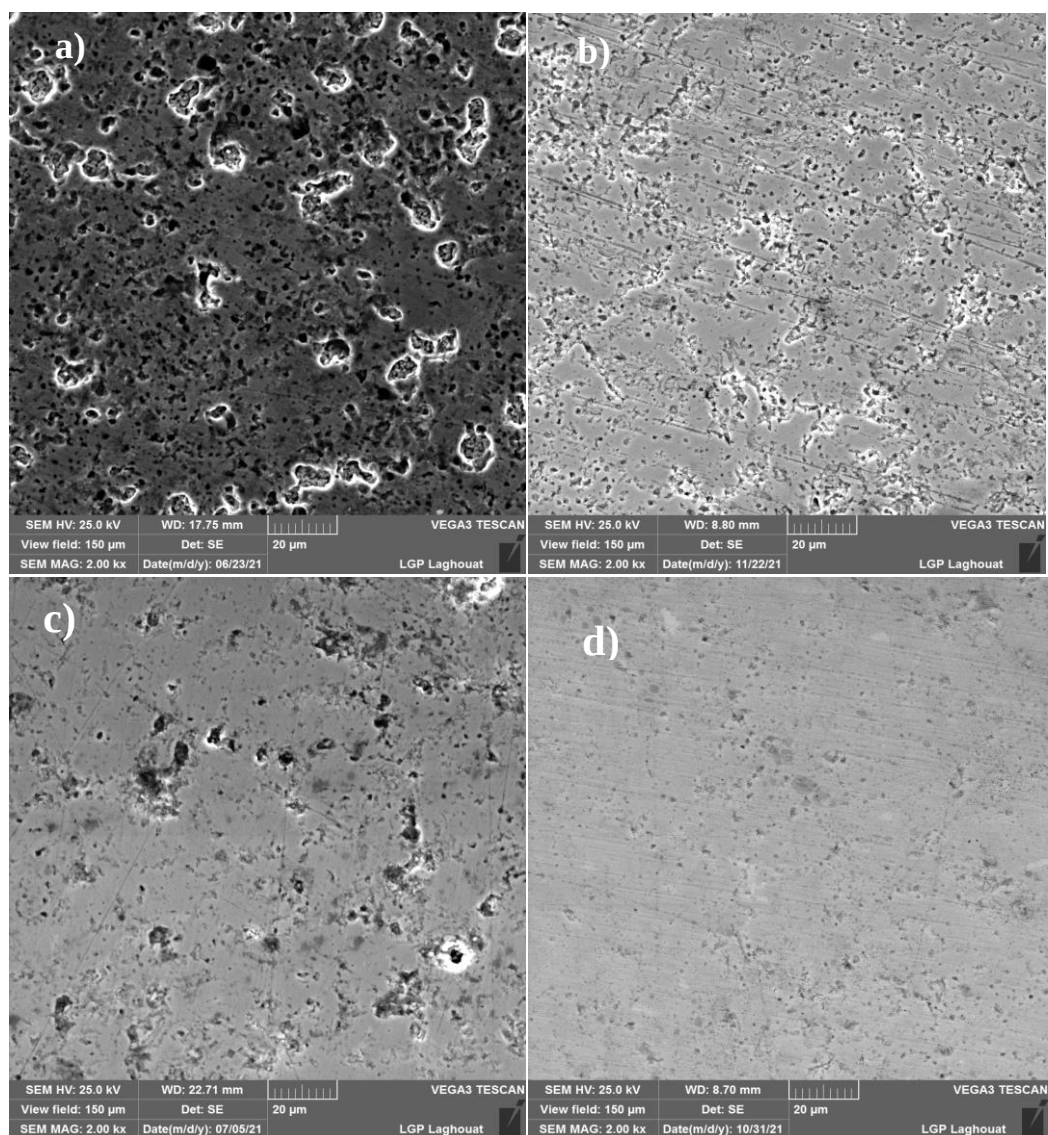


Fig V. 16: Micrographies par MEB d'échantillons boruré selon le protocole (DQ) à $T = 800^{\circ}\text{C}$ corrodée dans les milieux: a) HCl b) H_3PO_4 c) H_2SO_4 d) NaCl.

Références bibliographiques

- [1] HU, Yueyue, et al. Effect of initial microstructures on the properties of Ferrite-Martensite Dual-Phase pipeline steels with Strain-Based design. *Materials Research*, 2012, 15.2: 317-322.
- [2] RUDNIZKI, J., et al. Phase-field modeling of austenite formation from a ferrite plus pearlite microstructure during annealing of cold-rolled dual-phase steel. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2011, 42.8: 2516-2525.
- [3] NOURI, A.; SAGHAFIAN, H.; KHEIRANDISH, Sh. Effects of silicon content and intercritical annealing on manganese partitioning in dual phase steels. *Journal of Iron and Steel Research, International*, 2010, 17.5: 44-50.
- [4] THOMPSON, S. W; HOWELL, P. R. Factors influencing ferrite/pearlite banding and origin of large pearlite nodules in a hypoeutectoid plate steel. *Materials Science and Technology*, 1992, 8.9: 777-784.
- [5] KREBS, Benoit, et al. Banded structure in Dual Phase steels in relation with the austenite-to-ferrite transformation mechanisms. *Journal of materials science*, 2011, 46.21: 7026-7038.
- [6] ERDOGAN, M. The effect of new ferrite content on the tensile fracture behaviour of dual phase steels. *Journal of Materials Science*, 2002, 37.17: 3623-3630.

Conclusion

CONCLUSIONS

Dans cette étude, le comportement à la corrosion de l'acier dual phase API X70 a été étudiée dans quatre solutions de 1M de H_2SO_4 , HCl, H_3PO_4 et 3.5% NaCl avant et après le traitement de boruration. Cette étude a permis de faire les conclusions suivantes :

- 1- La microstructure antérieure avant d'atteindre la température de recuit intercritique est responsable de la variation de la morphologie de martensite dans l'acier dual phase. Les traitements (DQ, IQ et SQ) produisent une martensite uniformément répartie dans la ferrite, une ferrite polygonale entourée d'un réseau de martensite et une microstructure ferrite-martensite en bande, respectivement.
- 2- Les résultats de cette étude concluent que la résistance à la corrosion de l'acier dual phase API X-70 dépend de la morphologie et la fraction des constituants des phases.
- 3- La structure en bande qui correspond au traitement thermique (SQ) résiste mieux à la corrosion que les autres traitements thermiques (IQ) et (DQ) dans les différents milieux corrosifs (1M de H_2SO_4 , HCl, H_3PO_4 et 3.5% NaCl).
- 4- Après le chauffage à la température inter-critique égale à 800 °C, le traitement thermique (IQ) présente de meilleures propriétés de corrosion (résistance à la corrosion) dans les milieux acides utilisés de 1M de H_2SO_4 , HCl, H_3PO_4 .
- 5- L'épaisseur des couches des borures formées sur la surface du substrat de l'acier dépend de la structure initiale qui affecte les propriétés de corrosion après boruration.
- 6- Le traitement de boruration améliore la résistance à la corrosion de l'acier dual phase quel que soit la morphologie.

Perspectives

Ce travail de thèse ouvre plusieurs perspectives, nous en citons quelques-unes :

- 1-Faire une étude d'usure pour l'acier API X70 qui subit les différents traitements thermiques (SQ DQ IQ) avant et après le traitement de boruration.
- 2- Une étude sur le comportement mécanique en fatigue de l'acier API X70 avant et après le traitement de boruration sous des charges cycliques.