

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 Thelidji – Laghouat –

Faculté de TECHNOLOGIE



MEMOIRE

Présentée pour l'obtention le Diplôme de Master

En : Génie Mécanique

Spécialité : Maintenance Industrielle

Sujet

**Influence d'un Traitement de Boruration Sur La
Résistance à La Corrosion D'un Acier XC38 avec différent
condition**

Réalisé Par :

❖ OUBBA ABDELBAKI

❖ AYMEN MERAYAK

Devant le jury composé de :

Mr. NOUREDDINE Mostapha	MCB	Univ. Laghouat	Président
Mr. BENSMAN Belkacem	MCB	Univ. Laghouat	Examineur
Mr. MANSOURI Tahar	MAB	Univ. Laghouat	Encadreur
Mr. BARKAT Med Radwan	Ingénieur de labo	Univ. Laghouat	Co-Encadreur

2023/2024

الحمد لله
الذي هدانا لهذا
ما كنا لنهتدي لولا
هدى الله لنا

Dédicace

Afin d'être reconnaissant envers ceux qui m'ont appuyés et encouragés à effectuer ce projet de recherche, je dédie ce modeste travail avec un énorme bonheur et une extrême joie.

A la femme qui m'a toujours poussé, qui n'a jamais cessé de prier à mon égard et qui m'encourage toujours pour faire le meilleur de moi : à ma chère mère que Dieu la garde.

A l'homme qui a souffert sans me laisser souffrir, qui n'a jamais dit non à mes exigences et qui est le précieux cadeau du Dieu : à mon cher père

BEN SALEM OBBA

A moi-même pour toutes les années que j'ai souffertes, pour toute l'énergie que je l'ai perdue pour voir ce fruit.

A tous les membres de ma famille et plus précisément mes frères et ma sœur que Dieu leur donne la santé, le bonheur et la réussite.

.En ce jour mémorable, pour moi ainsi que pour vous, recevez ce travail en signe de ma vive reconnaissance et ma profonde estim

ABDELBAKI OUBBA

Dédicace

Ce travail est pour satisfaire la soif d'une femme qui m'a toujours poussé et encouragé pour faire de moi une étoile dans le ciel : a ... ma mère que Dieu nous la garde; A mon père pour tous ses efforts, pour le bien de notre famille à qui je souhaite une longue et joyeuse vie.

A mes frères.

A mes chers neveux et nièces.

A mes amies proches.

A mes camarades de la promotion 2023 /2024.

A tous mes enseignants qui m'ont aidé et orienté durant mes années d'études.

A tous ceux que j'estime, et à tous ceux qui me connaissent.

AYMEN MERAYAK

Remerciement

Je remercie tout d'abord Mr MANSOURI TAHAR et Mr redouane berkat pour m'avoir proposée ce thème, pour m'avoir orientée dans mes recherches scientifiques appliquées, pour ses critiques, ses conseils très précis sur mes travaux et pour avoir relu, corrigé et commenté ce manuscrit.

J'adresse également mes remerciements à tous mes enseignants sans exception pour m'avoir guidée tous ces années, et

Enfin, j'exprime mes plus profonds remerciements à mes parents, à mes frères, mes sœurs et ma famille respectives et à tous mes collègues sans exception, pour leurs soutiens et leurs encouragements

Liste des figures

CHAPITER I

Figure I.1. Corrosion du fer en milieu acide (par exemple HCl).....	05
Figure I-2 : Un exemple de corrosion chimique, d'oxydation à haute température du tube de chaudière marine.....	06
FigureI.3: Corrosion par effets de crevasses ou corrosion caverneuse.....	07
Figure I.4. Corrosion localisée.....	07
Figure I.5. Corrosion par piqûres.....	08
Figure I.6. Dissolution sélective.....	08
FigureI.7 : corrosion inter granulaire.....	09
Figure I.8 : Corrosion érosion.....	09
Figure I.9 Corrosion uniforme	11
FigureI.10 : Corrosion sous contrainte.....	11
Figure I.11 : corrosion fatigué	12

CHAPITER II

Figure II.01: Diagramme de phase du système Fer-Bore	18
Figure II.02: Réseau cristallin du borure de fer FeB	19
Figure II.03: Réseau cristallin du borure de fer Fe ₂ B	19
Figure II.04 : Réseau cristallin du borure de fer Fe ₂ B.....	21
Figure II.05 : Différentes morphologies des couches bourrées	25
Figure II.06 : Couches des borures formées sur deux aciers borures à 1000°C pendant 8 heures. (a) Acier au carbone AISI 1018 (formation de la couche Fe ₂ B). (b) Acier AISI 316 (formation du double couche Fe ₂ B et FeB)	26
Figure II. 07: Représentation schématique montrant la détermination de l'épaisseur moyenne des couches borurée	27

CHAPITER III

Figure III-1 Scie a ruban de découpage	31
Figure III-2. Site de découpage.....	31
Figure III-3. Polisseuse.....	32
Figure III-4. Poudre de boruration- creuset cylindrique.....	32
Figure III-5 a) Disposition des échantillons à l'intérieur du creuset.....	33
Figure III-5 b) creuset préparé avant et après traitement	33
Figure III-6. Four CARBOLIT.....	34
Figure III-7. L'échantillon enrobé pour analyse métallographique.....	35

Listes des figures

Figure III-8: Le cycle de l'essai de l'oxydation effectué.....	36
Figure III-9: l'échantillon pondent technique est l'immersion.....	37
Figure III-10:balance électronique.....	37
Figure III-11 Dureté Vickers	39
Figure III-12 Les sites testés par microdurté.....	39
Figure III-13. Mécroscopie optique de type LIECA DMLM	40
Figure III-14 Appareille de mesure de la dureté (LGP).....	41

CHAPITER IV

Figure IV.1 : Microstructure d'acier XC38 reçus par graphie optique.....	43
Figure IV-2 couche de borure après traitement de boruration avec température de 950C° et temps de 2 heures.....	44
Figure IV-3 couche de borure après traitement de boruration avec température de 950C° et temps de 4 heures.....	45
Figure IV-4 couche de borure après traitement de boruration avec température de 950C° et temps de 6 heures.....	45
Figure IV-5 couche de borure après traitement de boruration avec température de 950C° et temps de 8 heures.....	46
Figure IV-6 : L'échantillon en milieu aqueux.....	47
figureIV-7 en milieux sec par de cycle thermique	51
Figure IV.9 : la variation de la micro dureté de l'acier XC38 bourré en fonction de temps.....	51
Figure IV.10: la variation de la micro dureté l'acier XC38 bourré en fonction de la zone.....	52

Liste des tableaux

Tableau II.1 : Phases formées dans la couche borurée de certains métaux de transition et les valeurs de micro dureté correspondantes	16
Tableau II .2: La solubilité du bore dans le fer à différentes températures.....	17
Tableau II.3: Les propriétés physico-chimiques et mécaniques des borures du fer	20
Tableau –III. 1 : intervalles de composition chimique de l’acier (XC38).....	30
Tableau IV.1 : épaisseurs des couches de borures pour chaque état microstructurale.....	46
Le tableau -IV.2. Perte de masse Δm de l’acier au carbone (XC38) sans boruration et les échantillons boruré en fonction du temps.....	48
Le tableau -IV.3. Taux de corrosion de l’acier au carbone (XC38) sans boruration et les échantillons boruré en fonction du temps	49

Sommaire

Dédicace

Dédicace _____

Remerciement

Introduction générale..... 1

Chapitre I : La corrosion

I.1. Introduction.....	4
I.2. définition de la corrosion	4
I.3. Nature électrochimique de la corrosion aqueuse (Corrosion de l'acier).....	4
I.4. Les types de corrosion:	6
I.4.1 La corrosion électrochimique:	6
I.4.2 La corrosion chimique :	6
I.5. Les différentes formes de corrosion aqueuse.....	7
I.5.1. Corrosion par effets de crevasses ou corrosion caverneuse.....	7
I.5.2. Corrosion localisée.....	7
I.5.3. Corrosion par piquer	8
I.5.4. Dissolution sélective	8
I.5.5. Corrosion inter granulaire :	8
I.5.6. Corrosion érosion ou corrosion cavitation.....	9
I.5.7. Corrosion galvanique	9
I.5.8. Corrosion uniforme.....	10
I.5.9. Corrosion sous contrainte	11
I.5.10. Corrosion fatigué	11
I.6. Les méthodes d'évaluation de la résistance à la corrosion	12
I.7. Les facteurs de la corrosion :	12
Références bibliographiques de chapitre (I).....	14

Chapitre II LA BOURURATION

II. Introduction	15
II.1. Principe de boruration	15
II.2. diagramme d'équilibre Fer_Bore.....	17
II.3. la structure cristalline des borures de fer	18
II.3.1. le borure de fer FeB	18
II.3.2. le borure de fer Fe ₂ B.....	19
II.4. caractéristiques des borures FeB et Fe ₂ B	19
II.5. Mécanisme de formation des couches borures	20
II.6. Les procédés de boruration.....	21
II.6.1 La boruration par voie liquide	21
II.6.2. la boruration par voie gazeuse	22
II.6.3. la boruration par voie solide	23
II.8. Influence des éléments d'addition sur la boruration.....	26
II.9 Mesure de l'épaisseur des couches borures	27
Références bibliographiques de chapitre (II)	29

Sommaire

Chapitre III Technique Expérimentale

Introduction	30
III-1. Le matériau étudié.....	30
III-2. Préparation des échantillons pour la boruration.....	30
III-2.1. Découpage.....	30
III-2.2. Polissage des échantillons.....	31
III-2.3. Procédure de boruration des échantillons	32
III-3. Etude métallographique	34
III-4. La gravimétrie	35
III-5. La micro dureté	38
III-6 Appareillages des caractérisations	40
III-6.1. Le microscope optique (MO).....	40
III-6.2. La duromètre	41
Références bibliographiques de chapitre (III)	42

Chapitre IV RESULTATS ET DISCUSSION

IV. Introduction	43
IV-1 Analyses métallographiques	43
IV-1-1 Étude la microstructure en état reçu de l'acier XC38 0.39%C	43
IV-1-2 Étude de morphologie de la couche de borure	44
IV-2 Étude de gravimètre (perte de masse).....	46
IV-2-1 en milieu aqueux	46
IV-2-2 En milieu sèche	50
IV.3 Évolution de la micro dureté de couche borure en fonction de temps	51
Références bibliographiques de chapitre (IV).....	53
Conclusion générale	54

Introduction générale

Introduction générale

Dans le domaine de l'industriel, les équipes de maintenance est confrontée des problèmes difficile et indésirable, celui de la corrosion des surfaces métalliques, qui entraîne une dégradation et usure ou la fatigue ...ect[1].

Malgré le développement de la technologie et la recherche des nombreuses recherches, il s'agit toujours d'un problème majeur et persistant, car il est difficile de s'en débarrasser complètement, ce qui nous cause diverses formes de dommages, qui conduisent parfois à la panne des appareils et augmentent les coûts et durée de production, en plus de l'apparition la pollution et la contamination [2].

La corrosion apparaît sous de nombreuses formes et a été classée en plusieurs types et formes, Heureusement, les chercheurs dans ce domaine ont trouvé de nombreuses solutions qui réduisent ce problème, Parmi eux se trouve le traitement thermochimique, dont nous parlerons dans ce mémoire.

Le traitement thermo-chique de la boruration est un processus de diffusion qui consiste à introduire des atomes de bore à travers la surface en vue de formation de couches protectrices. Le procédé de diffusion de bore peut s'effectuer dans un milieu solide [4] liquide [5], ou gazeux [3]. La boruration il est considéré comme un processus importants pour protéger les surfaces contre la corrosion, l'usure et pour améliorer la dureté [3]. Généralement dans la boruration dans un milieu solide les chercheurs son utilise des poudre qui constituer une source de bore, un diluent et un activateur.

Pour cela notre étude est répartie en quartes chapitres et une conclusion générale, nous l'avons structuré comme suit :

Le premier chapitre est consacré à une mise au point bibliographique sur la corrosion et les différentes types et nature da la corrosion

Dans le deuxième chapitre nous avons présenté un étude bibliographique sur les revêtements et la lutte pour protection des métaux contre les facteurs conduisant à la détérioration,

Le troisième chapitre est consacré à l'explication le matériaux et le produit que nous avons utilisons dans cette travaille, avec l'explication de tous les protocoles et la technique

Introduction générale

expérimentale, et l'évaluation de la variation de la résistance à la corrosion et la microdureté avant et après le traitement de boruration,

Le quatrième chapitre est consacré à la calcul et l'interprétation des résultats obtenus par les expériences que nous avons réalisées dans notre travail.

Enfin nous avons clôturé ce mémoire par une conclusion générale qui résume l'ensemble des résultats obtenus.

Références de l'introduction générale

- [1] Dearnley, P.A. Bell, T. Engineering The Surface With Boron Based Materials, The Institute of Metals and the Wolfson Institute for Surface Engineering. (1985)
- [2] Durning, Evert D.D., ed. Corrosion atlas: a collection of illustrated case histories, "Forward", Elsevier, 2018.
- [3] Holmberg, K. Matthews, A. Coatings Tribology: Properties, mechanisms, techniques and applications in surface engineering, 2 ed., Elsevier, UK, 2009
- [4] Mu, D. Yang, C. Shen, Jiang, B. H. Oxidation resistance of borided pure cobalt, Journal of Alloys and Compounds (2009)
- [5] Taktak, S. Some mechanical properties of borided AISI H13 and 304 steels, Article Materials and Design (2006)

Chapitre I : La corrosion

I.1. Introduction

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

Le problème de la corrosion a pris de nos jours une importance considérable, étant donnée l'utilisation de plus grande des métaux et alliages dans la vie moderne.

L'étude de la corrosion se situe à croisée de divers domaines :

Electrochimie, physique du solide, métallurgie, chimie, physique, thermodynamique Outre son intérêt scientifique interdisciplinaire, elle répond à un enjeu industriel important [1].

I.2. définition de la corrosion

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

En effet, la plupart des métaux se rencontre naturellement dans les minerais sous forme d'oxydes, de sulfates, de sulfures, de carbonates ou de chlorures. Une fois réduits à l'état métallique, ils ont tendance à revenir à l'état d'oxyde naturel qui est leur forme thermodynamiquement stable [2].

Il existe deux grandes familles de corrosion : [3]

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

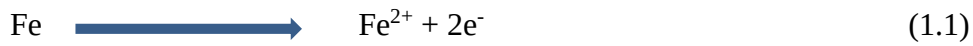
- La corrosion aqueuse : est de nature électrochimique.

Nous nous bornerons à étudier le deuxième.

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

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

La corrosion électrochimique de l'acier peut être décrite de manière simplifiée, l'acier se dissout selon la réaction suivante : [4 ,5]



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

En solution désaérée, la réaction cathodique est la suivante :



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

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



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

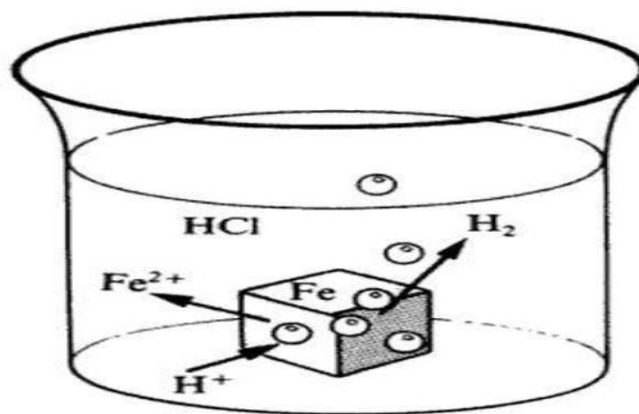


Figure I.1. Corrosion du fer en milieu acide (par exemple HCl) [4-5].

I.4 Les types de corrosion:

Selon le processus et le mécanisme de corrosion, il existe deux types de corrosions, la corrosion électrochimique et la corrosion chimique

I.4.1 La corrosion électrochimique:

La corrosion électrochimique est un processus de destruction causé par une réaction électrochimique entre le métal et le milieu de conductivité ionique, avec une génération de courant. Elle s'appelle la corrosion électrochimique parce qu'elle présente les caractéristiques générales d'une réaction électrochimique (achevée par la réaction d'une cellule des électrodes).

- Une réaction anodique dans laquelle le métal perd des électrons (oxydation).
- Une réaction cathodique dans laquelle l'oxydant obtient des électrons (réduction).

I.4.2 La corrosion chimique :

La corrosion chimique est la destruction causée par une réaction chimique pure directe entre le métal et le non-électrolyte. C'est à dire l'oxydant interagit directement avec les atomes de la surface métallique pour générer des produits de corrosion et le transfert d'électrons se produit directement entre le métal et l'oxydant sans génération de courant, par exemple, la corrosion chimique qui se produit lors de l'oxydation à haute température (Figure I-2)[6]

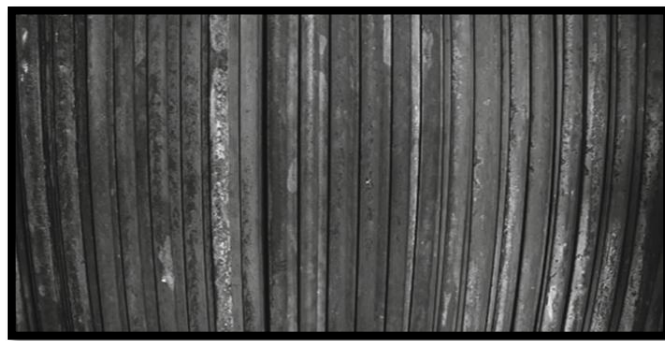


Figure I-2 : Un exemple de corrosion chimique, d'oxydation à haute température du tube de chaudière marine.

I.5. Les différentes formes de corrosion aqueuse

La corrosion peut affecter le métal par une multitude de moyens qui dépendent de sa nature et des conditions environnementales. Il existe une large classification des diverses formes de corrosion dans lesquelles trois types principaux ont été identifiés : [7,8].

I.5.1. Corrosion par effets de crevasses ou corrosion caverneuse

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

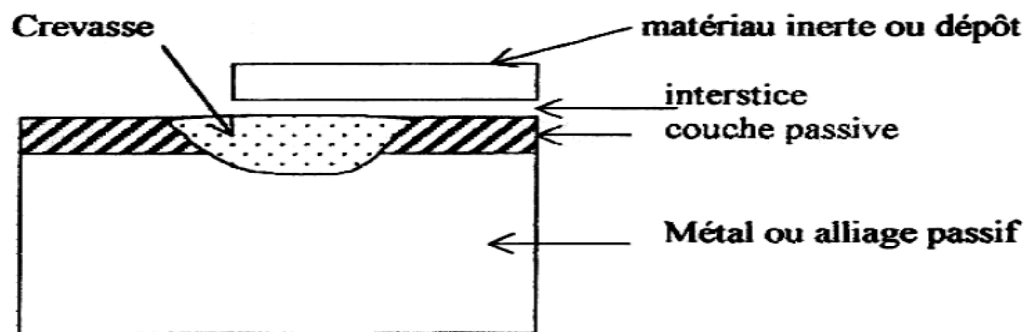


Figure I.3: Corrosion par effets de crevasses ou corrosion caverneuse [7-8].

I.5.2. Corrosion localisée

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

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



Figure I.4. Corrosion localisée [7-8]

I.5.3. Corrosion par piquer

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

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

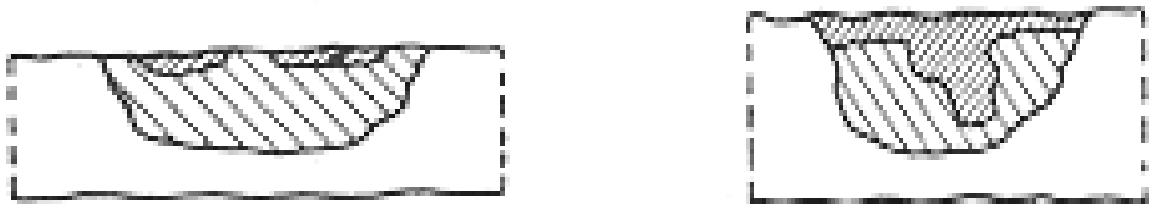


Figure I.5. Corrosion par piqûres [7-8]

I.5.4. Dissolution sélective

Un composant d'un alliage (habituellement les plus actifs) est sélectivement enlevé d'un alliage.

Exemple : Délignification des laitons (Cu-Zn).

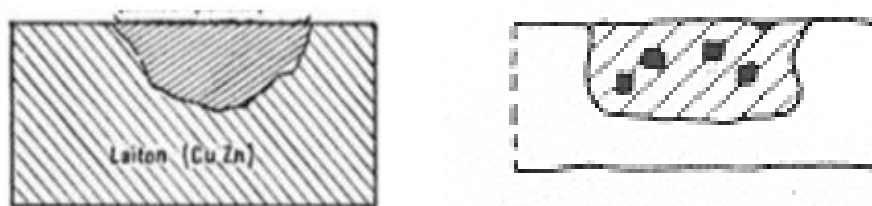


Figure I.6. Dissolution sélective [7-8].

I.5.5. Corrosion inter granulaire :

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

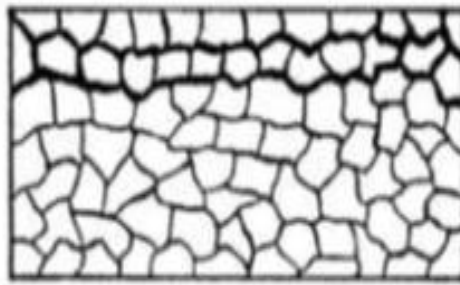


Figure I.7 : corrosion inter granulaire [7-8]

I.5.6. Corrosion érosion ou corrosion cavitation

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

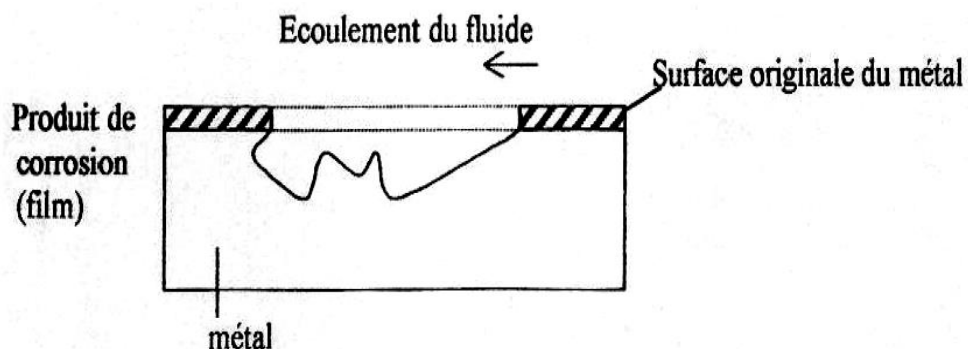


Figure I.8 : Corrosion érosion [7-8].

I.5.7. Corrosion galvanique

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

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

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

L'électrolyte $\longrightarrow$ H_2SO_4

Anode $\longrightarrow$ Zn

Cathode $\longrightarrow$ Cu

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

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

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

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

Les conditions de cette corrosion :

- Métaux de nature différente (potentiel différent).
- Présence d'un électrolyte.
- Continuité électrique entre les deux métaux [9].

I.5.8. Corrosion uniforme

C'est le phénomène de corrosion le plus simple et le mieux connu. Il se traduit par une réaction chimique ou électrochimique qui se produit uniformément sur toute la surface considérée. La corrosion uniforme survient dans le cas d'un environnement homogène (absence de gradient de température, de pression ou de concentration le long de l'interface) et lorsque le métal lui-même présente vis-à-vis de cet environnement un comportement suffisamment homogène. Cette homogénéité de comportement peut être le fait soit d'une homogénéité intrinsèque du matériau due à l'absence d'inclusion ou de défaut structural, soit au non sélectivité de l'environnement vis-à-vis de ces défauts. Dans le cas de processus de corrosion électrochimique, en toute zone de la surface, il y a alternance aléatoire et régulière entre sites anodiques et cathodiques. Pour la corrosion sèche, la phase gazeuse corrosive attaque uniformément la surface [10].



Figure I.9 Corrosion uniforme [10].

I.5.9. Corrosion sous contrainte

Elle est provoquée par l'effet combiné de tensions mécaniques statiques à l'intérieur du métal et d'une attaque du milieu. C'est le cas de la fragilisation hydrogène de certains aciers en présence de H_2S , ou celui de la fissuration des aciers inoxydables austénitiques par l'ion chlorure [10].



Figure I.10 : Corrosion sous contrainte[10].

I.5.10. Corrosion fatigué

La corrosion dans les conditions de charges cycliques est la réduction considérable de la résistance à la fatigue du métal considéré. Dans ce cas, la courbe de fatigue peut ne pas présenter de limite d'endurance et diminuer vers les très faibles contraintes de façon monotone; cette diminution est due à l'effet combiné des facteurs électrochimiques et des facteurs mécaniques [11].

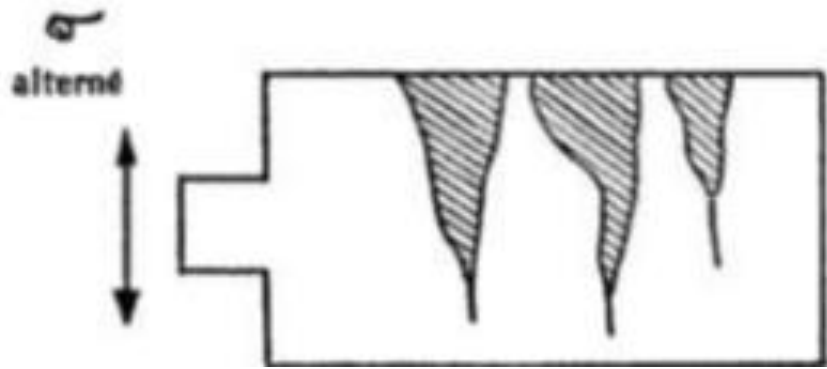


Figure I.11 : corrosion fatigué [11].

I.6. Les méthodes d'évaluation de la résistance à la corrosion

L'évaluation de la résistance à la corrosion des matériaux est réalisée au moyen de plusieurs méthodes qui apportent des informations complémentaires. Les principales sont les méthodes électrochimiques, elles sont souvent associées à des analyses de surface et à des mesures du relargage ionique dans les milieux qui ne seront pas présentées dans ce chapitre [12].

I.7 Les facteurs de la corrosion :

Les phénomènes de corrosion impliquent un grand nombre de facteurs qui dépendent à la fois des propriétés du métal et de l'environnement, ces facteurs peuvent être d'origine interne ou externe et peuvent être classés en quatre groupes principaux:

a) Facteurs du milieu corrosif

- Concentration du réactif
- Teneur en oxygène
- Ph du milieu
- Température
- Pression

b) Facteurs métallurgiques

- Composition de l'alliage
- Procédés d'élaboration
- Impureté

- Traitement thermique
- Traitement mécanique

c)Facteurs définissant les conditions d'emploi

- Etat de surface
- Forme des pièces
- Emploi d'inhibiteur
- Procédés d'assemblage

d)Facteurs dépendant du temps

- Vieillissement
- Mécaniques
- Modification des revêtement sprotecteurs

Références bibliographiques de chapitre (I)

[1] : **W.HARZALLAH** préparation et caractérisation de dépôts composites électro déposés en présence d'inhibiteurs Organiques PAR UNIVERSITE MOHAMED KHIDER DE BISKRA.

[2] : Helie M., Matériaux métalliques - Phénomènes de corrosion, Université d'Evry – Val d'Essonne

[3] : **A. Chekkat** ; « Etude de l'efficacité inhibitrice de la corrosion sur l'acier, le cuivre, et L'aluminium dans un milieu aqueux par (2- Benzylamino éthanol) » ; Thèse de magister. Ecole militaire polytechnique, Alger (2006).

[4]: Stern M., Geary A., A theoretical analysis of the shape of polarization curves, Journal of the Electrochemical Society, 104 (1) 56-63, 1957

[5] : Vu N. T., Contribution à l'étude de la corrosion par carbonatation du béton armé : approche expérimentale et probabiliste, Thèse de doctorat en Génie Civil, Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions, INSA Toulouse, 2011

[6]
Fang,Zhigang,JingyiCao,andYongGuan.CorrosionControlTechnologiesforAluminumAlloyVesse l.Springer Singapore(2020):2

[7] : Landolt Dieter, Corrosion et chimie de surface des métaux, Traité des matériaux - Tome 12 - Presses polytechniques et universitaires romandes, 1993

[8]: ASTM C8 76-91, "Standard Test Method for Half-cell potentials of reinforcing steel in concrete", Annual Book of ASTM Standards, vol. 04.02, 1991

[9] : **D.Willim,Jr, Calliste**, Science et génie des matériaux, Modulo Editeur,2001, pp505_520.

[10] : ROPITAL François, Corrosion et dégradation des matériaux métalliques: Compréhension des phénomènes et applications dans l'industrie pétrolière et des procédés, Éditions TECHNIP, 2009.

[11] : **S.MARMI** « Effet des inclusions de sulfures sur la corrosion des aciers au carbone », Mémoire Magister en physique, Département de physique, Université de Biskra, 2003.

[12] : **B.GROSGOGEAT, P.COLON** Société Francophone de Biomatériaux Dentaires
Date de création du document 2009_2010.

Chapitre II : LA BOURIRATION

II.Introduction

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

II.1.Principe de boruration

La boruration est un procédé de diffusion thermochimique, qui se fait dans le domaine de températures (800-1050°C) durant des temps allant de 0,5 à 10 h en utilisant un agent qui libère du bore à l'état atomique. La conséquence d'un tel traitement est la formation des borures qui possèdent d'intéressantes propriétés physico-chimiques, mécaniques et tribologiques [2].

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

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

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

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

Le traitement de boruration donne lieu à des couches superficielles riches en bore. Les couches borurées possèdent des épaisseurs comprises entre 40 et 250 µm et présentent une bonne résistance à la corrosion dans certains acides comme : le HCl, H₃PO₄, H₂SO₄, HNO₃ et HClO₄ [3].

II.2.diagramme d'équilibre Fer_Bore

La diffusion du bore dans le fer forme une solution solide, dont la nature reste un sujet de controverse entre chercheurs, suite aux différentes investigations donnant des résultats parfois contradictoires. Cependant, la majorité des résultats obtenus montre que le bore se dissout dans les sites interstitiels de la phase γ et en substitution dans la phase α [4]. Toutefois le bore est très peu soluble dans le fer comme indiqué dans le tableau :

Tableau II .2: La solubilité du bore dans le fer à différentes températures [4].

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

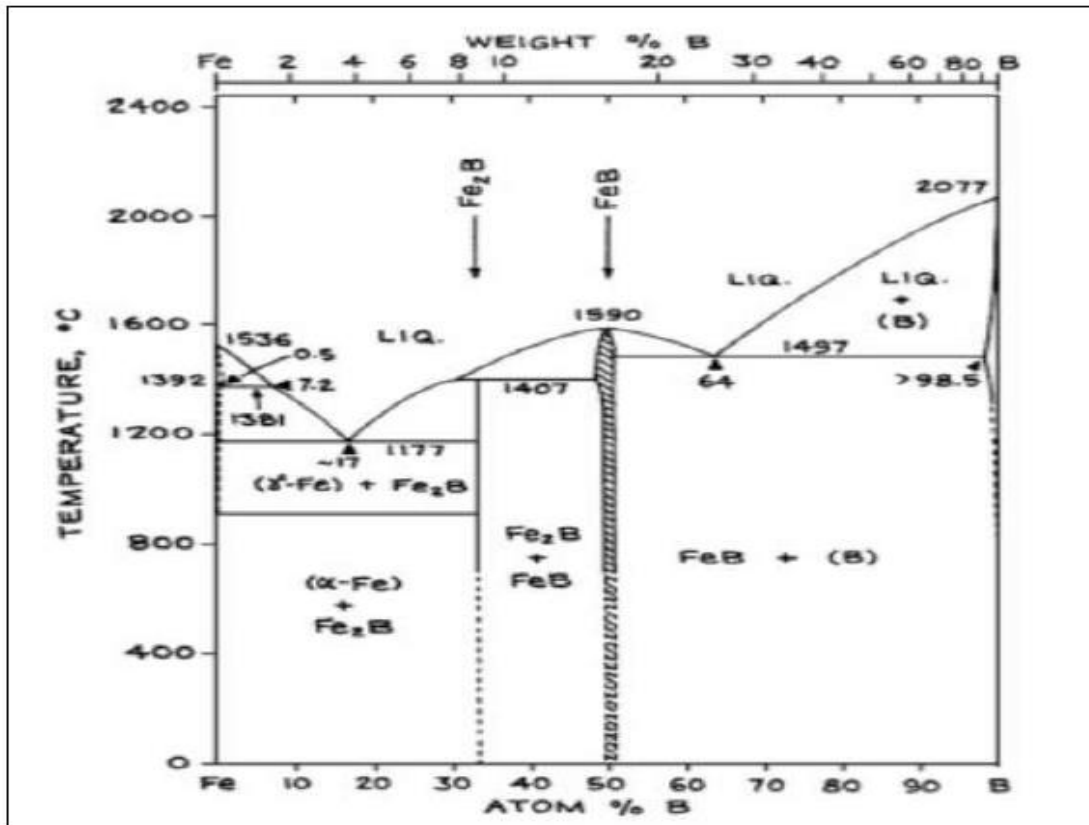


Figure II.01: Diagramme de phase du système Fer-Bore [4].

Le diagramme d'équilibre binaire Fe-B présenté dans la **figure II.01** montre la présence de deux types de borures de fer :

- Fe_2B avec un pourcentage en masse de 8,83%
- FeB avec un pourcentage en masse de 16,23%

II.3.la structure cristalline des borures de fer

II.3.1.le borure de fer FeB

Le borure FeB cristallise dans le système orthorhombique. La maille élémentaire est composée de quatre atomes de fer et de quatre atomes de bore. Ces derniers occupent les centres des prismes trigonaux ; on peut dire que ces atomes sont arrangés en des chaînes en zig-zig comme le montre la **figure II.02**.

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

$$a = 0,4053 \text{ nm} ; b = 0,5495 \text{ nm} ; c = 0,2946 \text{ nm}$$

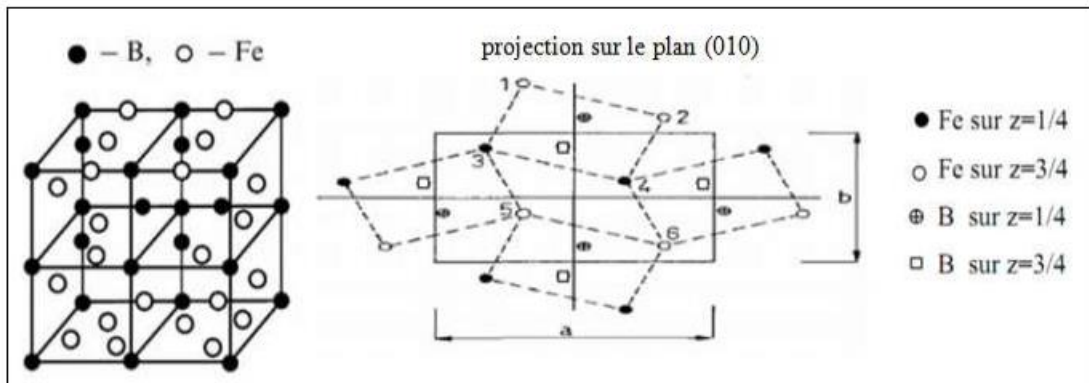


Figure II.02: Réseau cristallin du borure de fer FeB [5, 6].

II.3.2. le borure de fer Fe_2B

Le borure Fe_2B cristallise selon un réseau quadratique centré (**Figure II.03**). La maille élémentaire est composée de douze atomes. Les paramètres de maille ont les valeurs suivantes :

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

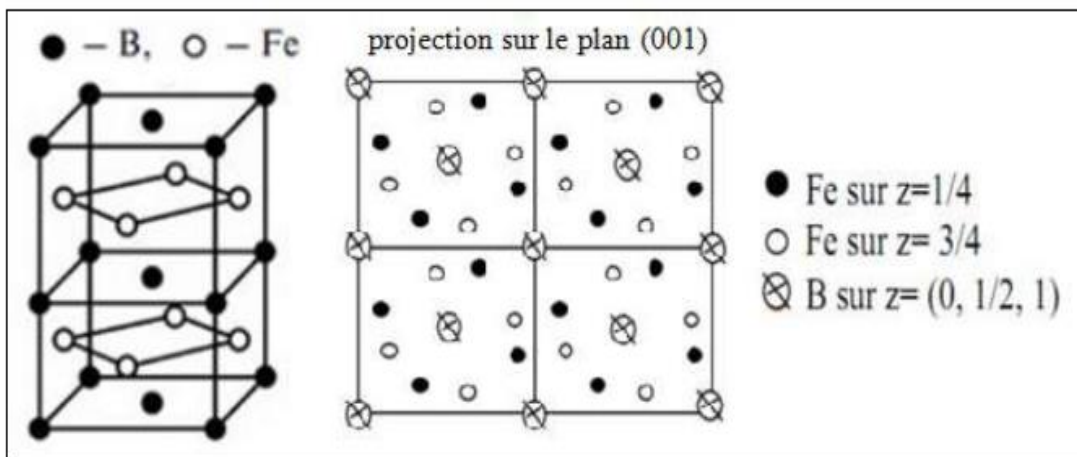


Figure II.03: Réseau cristallin du borure de fer Fe_2B [5, 6].

II.4. caractéristiques des borures FeB et Fe_2B

Les principales caractéristiques physico-chimiques et mécaniques des borures de fer FeB et Fe_2B sont regroupés dans le **tableau II.2** :

Tableau II.3: Les propriétés physico-chimiques et mécaniques des borures du fer [2].

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

II.5.Mécanisme de formation des couches borures

Le procédé de boruration comprend quatre étapes [2] :

- Un milieu de réaction qui peut libérer du bore à l'état atomique à partir d'une source en bore.
- Le contact des atomes du bore avec la surface du substrat et la formation des liaisons chimiques avec les atomes du substrat à travers le phénomène d'absorption ;
- Le début de germination des borures métalliques sous forme d'aiguilles ;
- Fin de croissance de ces aiguilles en donnant naissance à une couche compacte et continue.

La formation des borures de fer FeB et 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. Généralement une concentration élevée en bore dans le milieu de la boruration conduit à la formation de la double couche ($\text{FeB} + \text{Fe}_2\text{B}$).

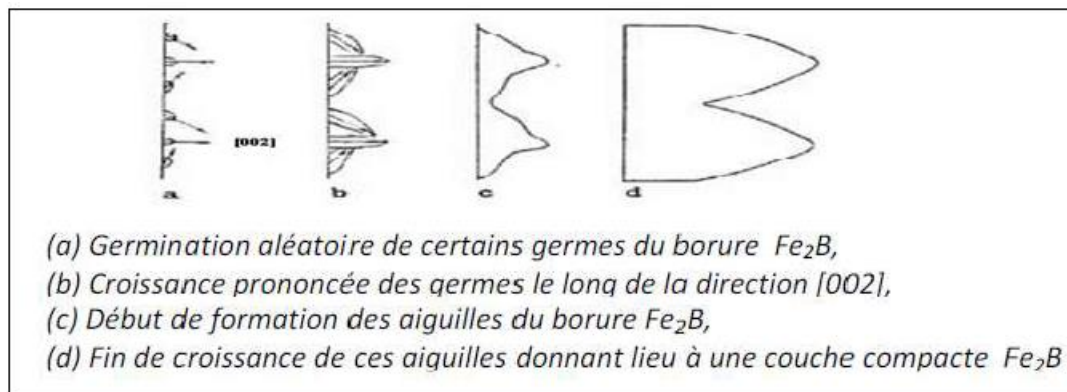


Figure II.04 : Réseau cristallin du borure de fer Fe_2B [2].

II.6. Les procédés de boruration

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

II.6.1 La boruration par voie liquide

Pour ce type de boruration, le traitement des pièces se fait dans un milieu liquide. La libération du bore vers la surface de la pièce traitée nécessite la réduction chimique du composé porteur de bore. Cette réduction peut s'effectuer soit par voie électrochimique sous l'application d'une tension, ou par voie chimique par addition d'un agent réducteur au bain de boruration [2].

a- La boruration électrochimique dans des sels fondus

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

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

b- La boruration chimique dans des sels fondus

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

La source de bore est le plus souvent constituée de $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (Borax). Cependant l'agent réducteur peut être un carbure (B_4C ou SiC), un métal pur (Al ou Si) ou un ferro-alliage (Fe- Si, Fe-Mn,...). On peut également incorporer des chlorures ou des carbonates de métaux alcalins aux sels de boruration afin d'améliorer les propriétés physico-chimiques des couches bourrées, ce qui réduit les coûts du traitement de boruration [2].

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 ($\text{FeB}+\text{Fe}_2\text{B}$).

II.6.2.la boruration par voie gazeuse

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

La décharge anormale est la technique utilisée, où l'intensité du courant appliqué croît avec la tension qui chute dans l'espace entourant la cathode (le substrat), ce qui donne lieu à des espèces ionisées qui sont accélérées vers la surface du substrat, provoquant ainsi un échauffement qui conduit à l'implantation des atomes du bore à la surface du substrat [2].

Les composés utilisés dans ce procédé sont les suivants :

❖ Le diborane (B_2H_6)

Le mélange de diborane –hydrogène ($\text{B}_2\text{H}_6\text{-H}_2$) permet d'obtenir des couches de borure de qualité satisfaisante. En raison de la toxicité et de l'inflammabilité du diborane, ce procédé est moins utilisé dans l'industrie.

❖ Composés organiques à base du bore

Les composés les plus utilisés sont le tri méthyle de bore $(\text{CH}_3)_3\text{B}$ et le tri éthyle 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 bourrées de qualité réduite [2].

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

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

II.6.3. la boruration par voie solide**➤ La technique des poudres**

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

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

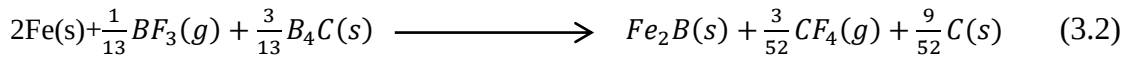
- 5% B_4C , 90% SiC , 5% NaBF_4 .
- 5% B_4C , 90% SiC , 5% KBF_4 .
- 50% B_4C , 45% SiC , 5% KBF_4 .
- 85% B_4C , 15% Na_2CO_3 .
- 95% B_4C , 5% Na_2CO_3 .
- 84% B_4C , 16% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$.

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

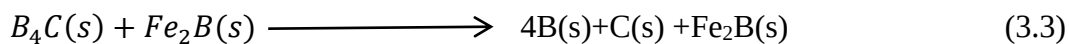
- ❖ Au début du traitement, l'activateur NaBF_4 se décompose thermiquement selon la réaction chimique (3.1) :



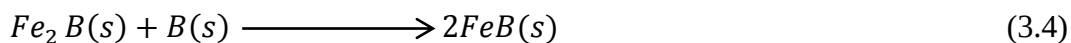
- ❖ Le gaz BF_3 ainsi dégagé permet de réagir avec le fer contenu dans l'acier et le carbure de bore B_4C suivant la réaction chimique (3.2) :



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



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



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

❖ La technique des pâtes

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

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

- d'un constituant solide contenant une source riche en bore (carbure de bore, Ferro bore, bore amorphe), un activateur (cryolite ou fluoro borate) et un diluant inerte (alumine ou carbure de silicium)
- d'un liant liquide de nature organique (méthyle cellulose, nitrocellulose dissoute dans l'acétate de butyle) [2].

II.7.Morphologie des couches borurées

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

Kunst et Schaaber ont développé un système d'évaluation représenté dans la **figure II.05**. Ils ont proposé un classement des couches borurées selon leur morphologie et leur nature microstructurale.

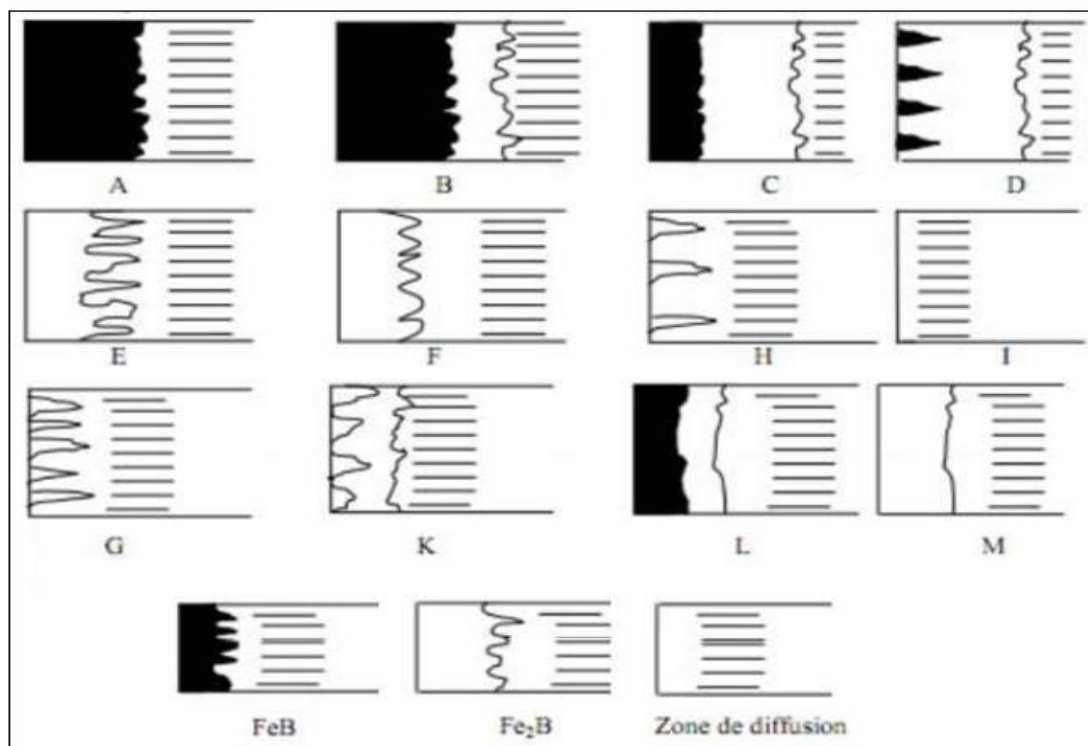


Figure II.05 : Différentes morphologies des couches borurées [2].

Les différents types des couches borurées sont caractérisés comme suit :

A : couche monophasée, exclusivement FeB.

B : couche biphasée formée de Fe₂B et FeB.

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

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

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

F : couche monophasée, exclusivement Fe_2B , moins dentée.

G : couche Fe_2B , avec des aiguilles ayant des épaisseurs variables.

H : couche Fe_2B , ayant des aiguilles isolées.

I : zone de diffusion (exempte de borures).

K : couche dégénérée.

L : couche biphasée de FeB et de Fe_2B , avec une morphologie plane.

M : couche monophasée formée de Fe_2B , avec une morphologie plane.

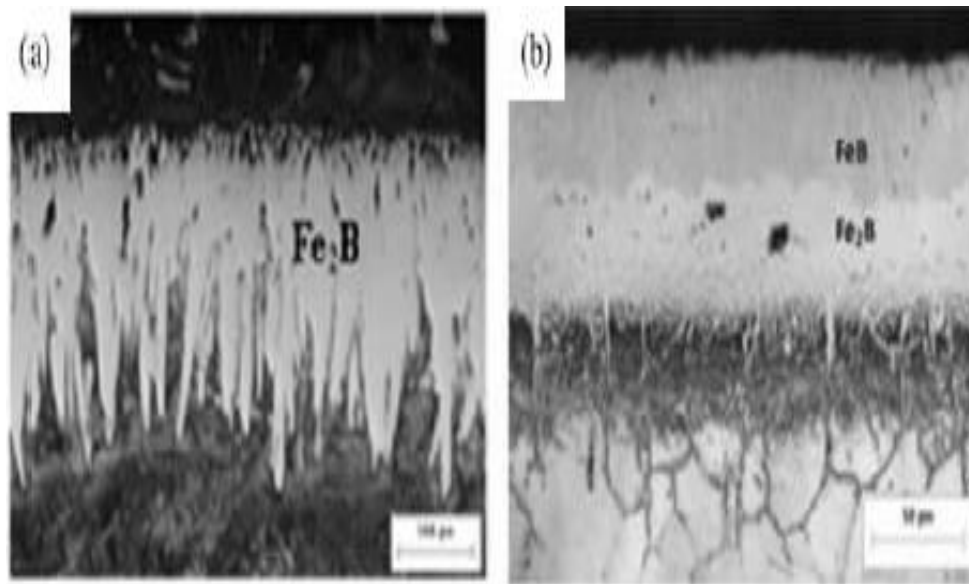


Figure II.06 : Couches des borures formées sur deux aciers borures à 1000°C pendant 8 heures.

(a) Acier au carbone AISI 1018 (formation de la couche Fe_2B). (b) Acier AISI 316 (formation du double couche Fe_2B et FeB) .

II.8. 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 modifient la morphologie et les propriétés des couches borures. De ce fait, ces éléments entrent en compétition avec le bore et ils peuvent avoir une influence directe sur la cinétique de boruration [2].

Le carbone

Vu que la solubilité du carbone est négligeable dans les borures, le carbone est rejeté au cœur du substrat lors de la croissance de la couche bourrée entraînant la formation d'une sous-couche riche en carbone et en boro carbure $\text{Fe}_3(\text{B},\text{C})$ et $\text{Fe}_{23}(\text{B},\text{C})_6$. L'augmentation de la teneur en carbone réduit ainsi l'épaisseur de la couche borure.

Le chrome

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

Le manganèse

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

Le nickel

Sa faible solubilité dans les borures entraîne une ségrégation dans les couches sous-adjacentes à Fe_2B . Les aciers au nickel présentent des couches borurées à dureté réduite. La diminution de la dureté n'est pas observée sur les aciers au nickel-chrome. Ce qui est dû à la formation des borures complexes suivants : $(\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Cr})\text{B}$ et $(\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Cr})_2\text{B}$.

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.9 Mesure de l'épaisseur des couches borures

La méthode consiste à mesurer sur un microscope optique ou sur le MEB, les longueurs des aiguilles et de prendre la longueur moyenne de ces aiguilles comme étant la valeur de l'épaisseur moyenne de la couche borurée à l'endroit sélectionné (**Figure II.07**).

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

La formation des couches bourrées provoque une augmentation du volume de la pièce traitée, qui correspond à environ 25 à 30% de l'épaisseur de la couche obtenue. C'est pourquoi, il faut tenir compte de ce changement dimensionnel lors de l'utilisation industrielle de ces pièces bourrées [2].

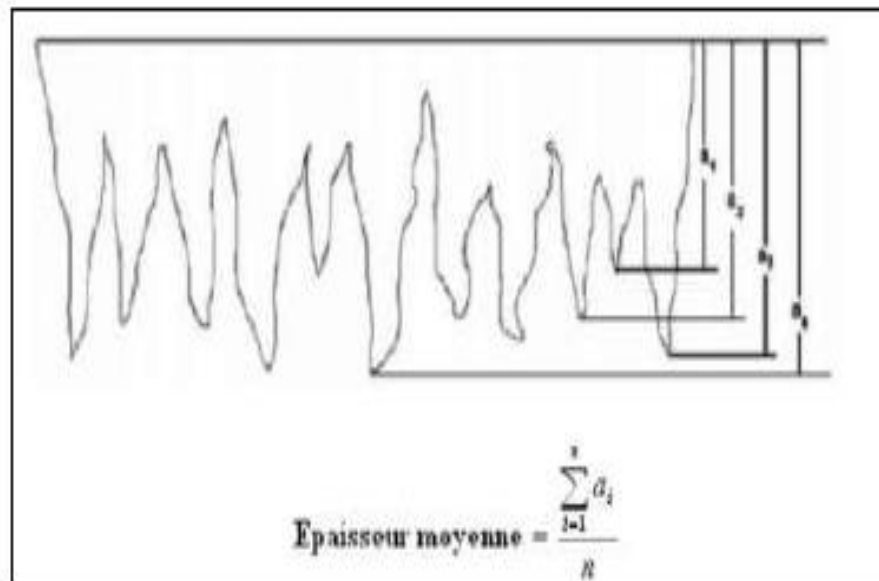


Figure II. 07: Représentation schématique montrant la détermination de l'épaisseur moyenne des couches borurée [2].

Références bibliographiques de chapitre (II)

- [1]: **X. An, J. Cawley, W.M. Rainforth and L. Chen:** SpectrochimicaActa-Part B, 2003, 58, 689-698.
- [2] : **Z.NAIT ABDELLAH,** Caractérisation physico-chimique, calculs thermodynamiques des phases et simulation de la cinétique de croissance des couches de borures formées sur des substrats métalliques, Thèse, (2012).
- [3]: **H. Okamoto,** J. Phase Equilibria 25 (2004), p. 297. P.A. Deamley, T. Bell, Surf. Eng., 1(3) (1985), p. 203.
- [4]: **A.S. Pomel'nikova, M. N. Shopko, and M. A. Stepovich,** Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques 5 (2) (2011), p. 298.
- [5]: **C.M. Brakman, A.W.J. Gommers and E.J. Mittemeijer, J. Mater. Res** 4(6) (1989), p. 1354.
- [6]: **A.K. Sinha, Boronizing,** Heat treatment- ASM International Handbook, Vol. 4 (1991), p. 437.

Chapitre III : Technique Expérimentale

Introduction

Dans ce chapitre nous allons présenter le matériau étudié et tout les appareils avec les différentes techniques expérimentales pour la réalisation d'une couche de bore sur un acier au carbone de type (XC38) comme la préparation des échantillons et le traitement thermochimique de boruration avec des temps différents et température constante, ensuite nous allons examiner la croissance de cette couche par le microscope optique (MO). La variation de la résistance à la corrosion entre l'échantillon non boruré et les échantillons borurés va être réalisée par la méthode de la gravimétrie en milieu aqueux et en un autre milieu sec, enfin, nous évaluerons la dureté entre le borure et le substrat.

III-1. Le matériau étudié

Le matériau utilisé dans ce travail est un acier au carbone de type (XC38). Cet acier est obtenu par la société Sonatrach (D-M-LAGHOUAT), selon la norme AFNOR c'est un acier composé essentiellement de 0.35% de carbone, cet acier appelé aussi (C35), et est un acier hypoeutectoïde ($C \leq 0.8\%$) de structure ferrito-perlitique.

Après analyse de spectrométrie au niveau de l'entreprise (ALPHA PIPE-GHARDAIA) les compositions chimiques de cet acier sont présentées dans le Tableau-III. 1.

Tableau –III. 1 : Intervalles de composition chimique de l'acier (XC38).

Elément	C	Mn	S	Pb	s	Cu	Cr	Ni	Fe
Poids%	0,39	0,68	0,025	0,205	0.025	0.18	0,19	0,26	balance

III-2. Préparation des échantillons pour la boruration

III-2.1. Découpage

Les échantillons destinés à la boruration et l'étude de la résistance à la corrosion ont été préparés par coupe d'une tige de l'acier XC38 qui a été obtenue par Sonatrach (DML-LAGHOUAT). Le découpage a été réalisé par (**scie à ruban**) dans le laboratoire pédagogique de génie mécanique. Figure III-1. La Figure III-2 représente des morceaux de l'acier pendant le découpage. À la fin de l'opération de découpage nous avons eu des échantillons sous forme cubique avec les dimensions presque: $1 \times 1 \times 1 \text{ cm}^3$.



Figure III-1 Scie a ruban de découpage



Figure III-2. Site de découpage

III-2.2. Polissage des échantillons

Tous les échantillons subissent un polissage sur polisseuse la marque (SINTCO) Figure III-3, avec du papier abrasif en carbone de silicium de granulométrie (220, 600, 800, 1200), cette préparation de surface avant la boruration et utilisée pour nettoyer les échantillons, cette opération très essentielle pour obtenir une boruration homogène à travers tout la surface des échantillons.

L'opération de polissage est effectuée sous courant d'eau évitant ainsi l'échauffement des échantillons. La durée de polissage est Just quelque minute (5-8min)



Figure III-3. Polisseuse

III-2.3. Procédure de boruration des échantillons

La poudre de boruration utilisée pour le traitement des échantillons dans ce travail est une poudre équivalente à la poudre (kabor 2), constituée 5% de fluoroborate sodium (NaBF_4) comme activateur, et de 5% carbure de bore (B_4C) comme source de Bor et de 90% carbure de silicium (SiC) comme diluant



Figure III-4. Poudre de boruration- creuset cylindrique

Les échantillons sont placés dans un creuset cylindrique en acier inoxydable Figure III-5 b) de façon à permettre un contact intime entre les échantillons et la poudre de boruration pour assurer suffisamment d'élément diffusant autour de tous les échantillons, et d'obtenir une couche de boruration homogène ayant une épaisseur régulière à travers toutes les surfaces des échantillons traités, la Figure III-5 a) montrer Disposition des échantillons à l'intérieur du creuset

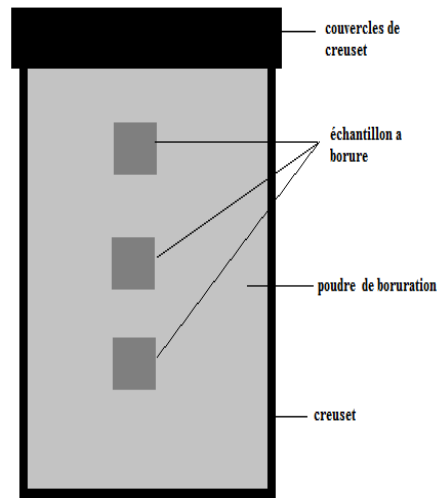


Figure III-5 a) Disposition des échantillons à l'intérieur du creuset



Figure III-5 b) Creuset préparé avant et après traitement

Les échantillons ont été borures dans un four (Vecstar Ltd) Figure III-6, le traitement de boruration effectué à température constante 950 C, avec des différent de temps de traitement 2, 4,6 et 8 heurs, Après la fin de boruration, le creuset retirées du four et refroidies à l'air.



Figure III-6. Four CARBOLIT

III-3. Etude métallographique

Après le traitement thermochimique de boruration de métal que nous étudie, nous allons vérifier l'existence de la couche de Borure dans la surface de métal. Avant de pouvoir être observés les échantillons doit subir une préparation standard, Dans un premier temps l'échantillon est monté à froid dans une résine Figure III-7. L'étape suivante consiste à polir ces échantillons désormais enrobés par papier abrasif à partir 220° jusqu'à 1200° pour montrer l'état de surface lisse (l'état miroir) en finition avec polissage par pâte diamant.

Pour révéler la structure, notamment les joints de grain général, on effectue une attaque chimique sur la surface que nous allons étudier, chaque métal a une attaque chimique spécifique. La solution utilisée dans l'attaque chimique des aciers au carbone appelé (NITAL) cette solution est un mélange de 1 à 5 % de l'acide nitrique HNO_3 et le reste c'est méthanol

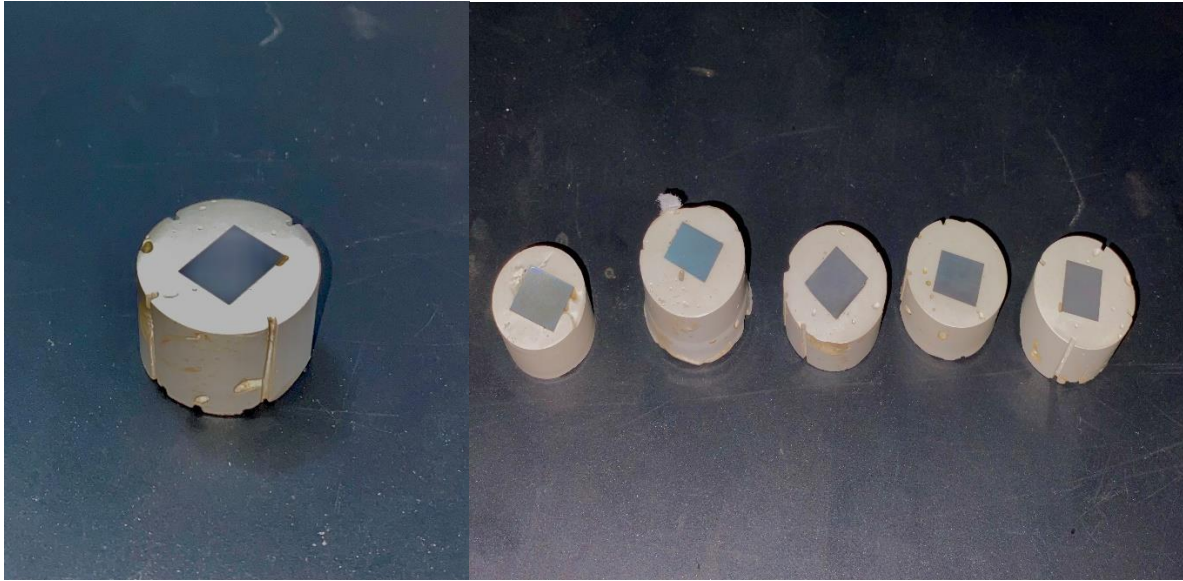


Figure III-7. L'échantillon enrobé pour analyse métallographique

Dans cette étude nous allons utiliser le microscope optique (MO) .

III-4. La gravimétrie

Cette méthode présente l'avantage d'être d'une mise en oeuvre simple, de ne pas nécessiter un appareillage important, mais ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion[1]. Son principe repose sur la mesure de la perte de poids (Δm) subie par un échantillon de surface S , pendant le temps t d'immersion dans une solution corrosive et dans un milieu sec, le temps d'immersion dans un milieu aqueux est vingt-quatre heures avec une température constante, et le temps dans un milieu sec (cycle thermique) est six heures avec une température de 1000°C figure III-8 .

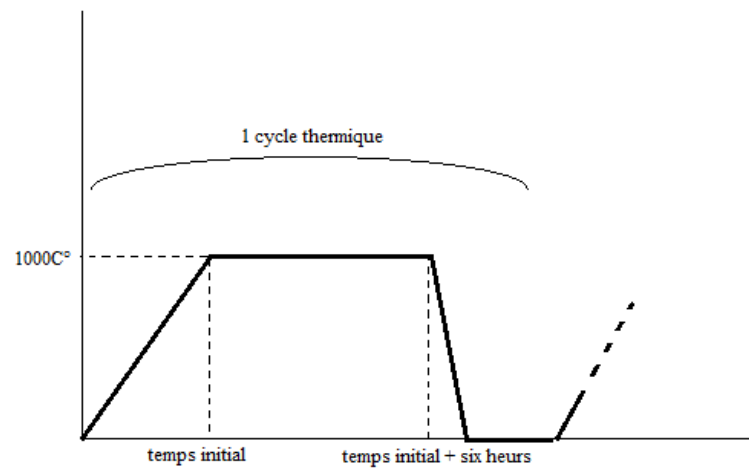


Figure III-8: Le cycle de l'essai de l'oxydation effectué.

La vitesse de corrosion et le taux de corrosion est donnée par relation suivante [2-3]. .

$$\tau = [(m_i - m_f) / (t \cdot S)] \cdot 365$$

où

m_i : masse de l'échantillon avant l'essai en (g).

m_f : masse de l'échantillon après l'essai en (g).

S : surface de l'échantillon en (cm²).

t : temps d'immersion en (jour).

Les études de corrosion ont pour but, de façon générale, de déterminer quantitativement de la dégradation d'un matériau au cours du temps bien déterminé. La méthode la plus simple, et la moins coûteuse est celle de la gravimétrie.

Le principe de cette technique est l'immersion de l'échantillon à étudier, après sapesée, pendant une durée bien définie dans le milieu corrosif considéré, figure III.9. Ensuite, l'échantillon est retiré de la solution de test et un examen visuel de sa surface a été effectué.



Figure III-9: l'échantillon pendent technique est l'immersion.

Les produits de corrosion ont été enlevés à l'aide d'une brosse en nylon, puis l'échantillon a été rincé à l'eau distillée, séché à l'aide d'un séchoir électrique et ensuite repesé par une balance électronique de précision 10^{-3} , trois chiffres après la virgule Figure III-10



Figure III-10: balance électronique

L'utilité de mesurer la masse perdue consiste en l'évaluation du taux de corrosion qui se définit comme une perte de poids par unité de surface et de temps et est exprimé en (g/cm².an).

L'efficacité de boruration est évaluée par l'intermédiaire de la mesure des taux de corrosion d'un échantillon avec boruration et un autre sans boruration. L'efficacité de boruration E (%) est calculée par la relation suivante [2-3]. :

$$E(\%) = [1 - (\tau_{ca} / \tau_{cb})] * 100$$

La solution utilisée dans notre étude est une solution de l'acide sulfurique H₂SO₄, selon la fiche technique de cet acide, la pureté P= 95-97%, la densité D= 1.84 kg/l et la masse molaire M= 98.08 g.mol⁻¹, comme montre la figure III-11 on utilise dans notre travail deux différentes concentrations 1 mol/L

Pour préparer la concentration 1 mol /L on ajoute 277.4 ml de H₂SO₄ dans 722.4 ml de l'eau distillée, puis agitée dans une fiole afin d'avoir une solution homogène.

III-5. La micro dureté

La dureté d'un matériau est la résistance qu'il oppose à la pénétration d'un corps plus dur. Les essais de dureté sont particulièrement utilisés pour caractériser les matériaux métalliques, cette essais simples et rapides et de permettre de réaliser un contrôle qualité du matériau en ayant une première approche des caractéristiques mécaniques statistiques (résistance, rigidité). Il existe un grand nombre d'essais possibles, mais généralement les essais le plus utilisés Brinell, Rockwell, Vickers, très complémentaires, Symboles de dureté dans ces essais est respectivement HB, HR, HV [4]

L'essai que nous utilise dans notre teste pour évaluer la dureté des couche des borures c'est l'essai de (Vickers HV Figure III-12). Cet essai consiste à appliquer dans le matériau un pénétrateur diamant en forme de pyramide à base carrée d'angle au sommet 136°, sous l'action d'une charge F maintenue pendant 15 secondes, et à mesurer la diagonale (d) d'une empreinte après enlèvement de la charge.

La dureté Vickers est proportionnelle au rapport F/S. L'équation exprimer la valeur de la dureté de Vickers est : [4]

$$HV = \frac{2F \sin\left(\frac{136^\circ}{2}\right)}{g d^2} = \frac{0,189 F}{d^2}$$

- HV : la valeur de la dureté de Vickers
- F : force appliquée (Newton)
- d : valeur de diagonales de l'empreinte (mm)
- g : accélération terrestre (9,80665 m.s⁻²)

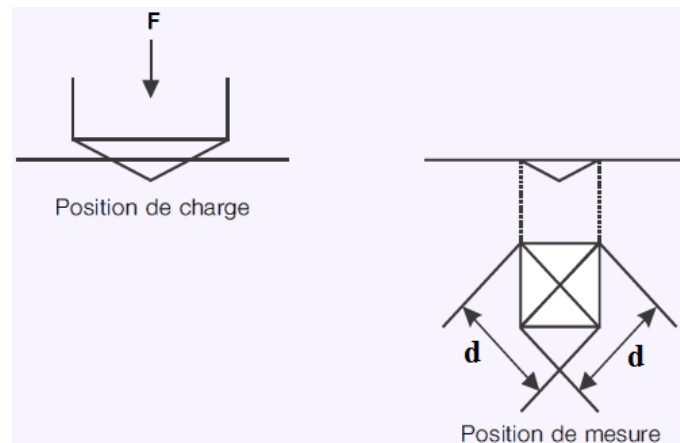


Figure III-11 Dureté Vickers [9]

Le test de la microdureté ont été dans la surface borure et les trois zone ;

- La couche borure
- Le substrat
- La zone intermédiaire entre la couche et le substrat

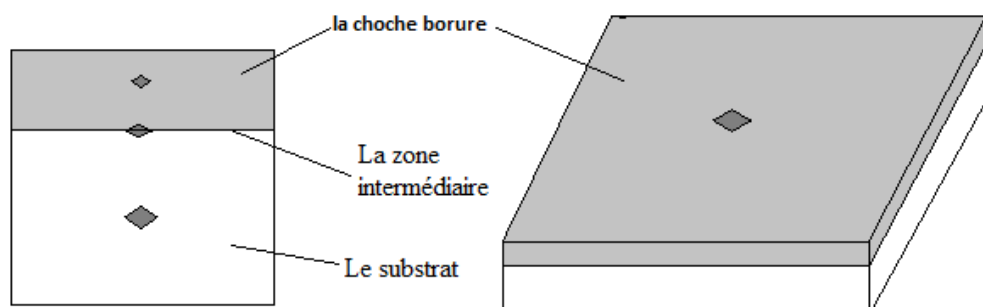


Figure III-12 Les sites testés par microdureté

III-6 Appareillages des caractérisations

III-6.1. Le microscope optique (MO)

Le microscope optique est essentiellement constitué de deux composants optiques. L'objectif et l'oculaire. Cet ensemble solidaire d'un tube est pointé sur l'objet ou préparation posé sur une table ou platine dotée d'organes permettant le positionnement de l'objet dans son plan, généralement par deux mouvements de translation et/ou un mouvement de rotation. La mise au point est assurée par deux dispositifs de translation parallèle à l'axe optique : les mouvements rapide et lent

La liaison de ces divers éléments, ainsi que leur stabilité, sont assurées par une monture mécanique, le statif, pour lequel on peut souvent distinguer un pied et une potence. L'éclairage de l'objet est assuré par un ensemble condenseur et source, celle-ci étant le plus souvent aujourd'hui également solidaire du statif (et logée dans son pied). Cet éclairage peut prendre différentes formes suivant le type d'observation que nécessite l'objet. [5]

Étude microscopique est effectuée par microscope optique de type (LIECA DMLM) de laboratoire de génie mécanique, cette microscope équipé avec une caméra et relié avec un micro-ordinateur pour obtenu une image numérique (FigureIII-13)



Figure III-13. Méicroscope optique de type LIECA DMLM (LGP)

III-6.2. La duromètre

La marque de duromètre que nous utilisons dans notre travail est la marque de **INNOVATEST** (Figure II-14), ce duromètre équipé par micro-ordinateur pour montrer des photos des empreintes plus claires et précises. Et précise que notamment dans les essais de microdureté, cet appareil est disponible pour les trois tests de la dureté (Brinell, Rockwell, Vickers) [6]



Figure III-14 Appareille de mesure de la dureté (LGP)

Références bibliographiques de chapitre (III)

- [1] Tajudeen, Asimi, F. A. Akanfe, and A. Adebayo Masaudat. "Waste To Wealth: A Case Study Of Chemical Conversion Of Carbide Waste To Laboratory Chemicals." Technology (ICONSEET) 4.25 (2019): 191-196.
- [2] Lebrini, Mounim. Synthèses et études physicochimiques de nouveaux thiadiazoles inhibiteurs de corrosion de l'acier en milieu acide. Diss. Lille 1, 2005.
- [3] ASTM, D. "792, Annual book of ASTM standards. 8.02." Conshohocken, PA: American Soc. Te 2004.
- [4] Duramin - Appareil de test de microdureté Bien plus qu'un simple test de dureté
- [5] G, BOUCHO .Microscopie optique . Article technique de l'ingénieur (1999)
- [6] EMILE MAURIN Technique avance, 5 Caractéristiques Mécaniques 5.5 Essais mécanique

Chapitre IV :
RESULTATS ET DICCUSSION

IV. Introduction

Notre étude a été principalement basée sur l'influence du traitement de boruration sur la résistance à la corrosion avec différent temps de traitement.

Dans ce chapitre, nous discuterons les 'étude et les analyse des résultats obtenus dans le travail expérimental expliqué dans le troisième chapitre.

Dans un premier temps, nous discuterons les résultats apportés par l'analyse métallographique par (MO). Ensuite nous allons analyser les résultats des deux méthodes de teste de corrosion (la méthode de perte de masse en milieu aqueux, et en milieu sèche) pour l'évaluation de l'amélioration de la résistèrent de corrosion par boruration, enfin en vas vérifier l'augmentation de la dureté par la méthode de dureté Vickers HV

IV-1 Analyses métallographies

IV-1-1 Étude la microstructure en état reçu de l'acier XC38 0.39%C

L'acier XC38 que, fait objet de notre étude présente, est un acier hypoeutectoïde, à l'état reçu, la structure de l'acier hypoeutectoïde est une structure ferrito—perlitique, la figure IV.1 montre bien l'existence de les grains perlite avec une couleur foncé et grains ferritique avec une couleur blanche, la photo métallographie de figure IV-1, réalisée à l'aide du microscope optique.

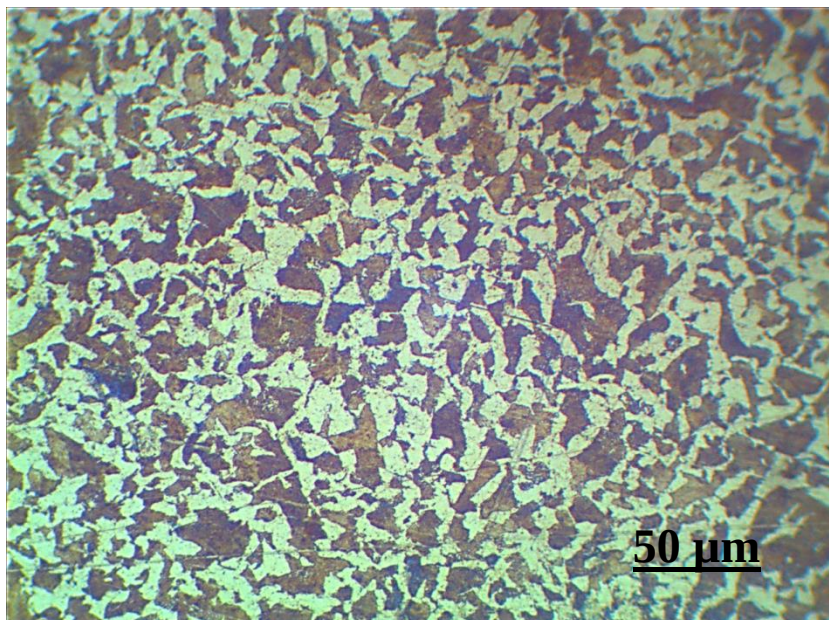


Figure IV.1 :Microstructure d'acierXC38 reçus par graphie optique

IV-1-2 Étude de morphologie de la couche de borure

Les photos métallographiques des couches de borure, réalisée à l'aide du microscope optique, dans chaque traitement effectué on peut distinguer facilement la couche borurée formée du reste du substrat par la différence de coloration. La couche borurée obtenue a une forme aciculaire (dentelée) avec une orientation perpendiculaire à la surface des échantillons traités, cette forme aciculaire est caractéristique aux couches de borures réalisées sur les aciers au carbone [1].

L'estimation de l'épaisseur moyenne de la couche de borure formée sur la surface par la méthode proposée par Kunst [2], et qui à mesurer par un microscope optique ou à balayage les longueurs des deux aiguilles (plus profonde et le moins profonde) et de prendre la longueur moyenne de ces deux aiguilles comme une valeur moyenne de l'épaisseur de la couche borurée à cet endroit.

La valeur moyenne de l'épaisseur de la couche de borures obtenue sur cet acier, après un traitement de boruration avec température de 950°C et temps de 2 heures figure IV-2 est $76,04\text{ }\mu\text{m}$

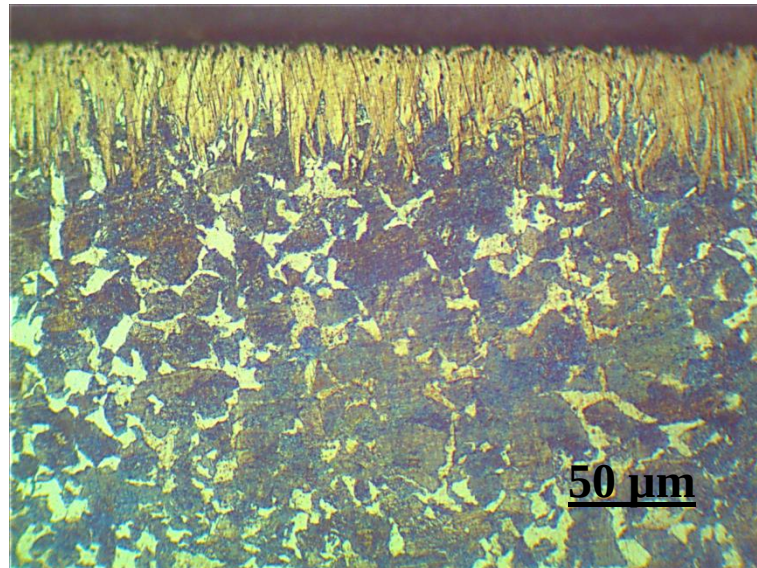


Figure IV-2 couche de borure après traitement de boruration avec température de 950°C et temps de 2 heures

Dans le cas traitement de boruration avec température de 950°C et temps de 4 heures figure IV-3, la valeur moyenne de l'épaisseur de la couche de borures est $146,03\text{ }\mu\text{m}$

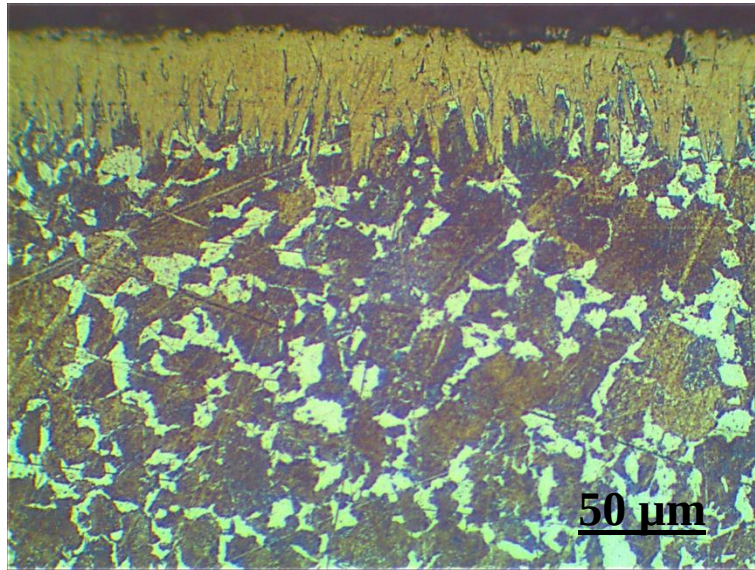


Figure IV-3 couche de borure après traitement de boruration avec température de 950C° et temps de 4 heures

Dans le cas traitement de boruration avec température de 950C° et temps de 6 heures figure IV-4 La valeur moyenne de l'épaisseur de la couche de borures est 160,19 μm

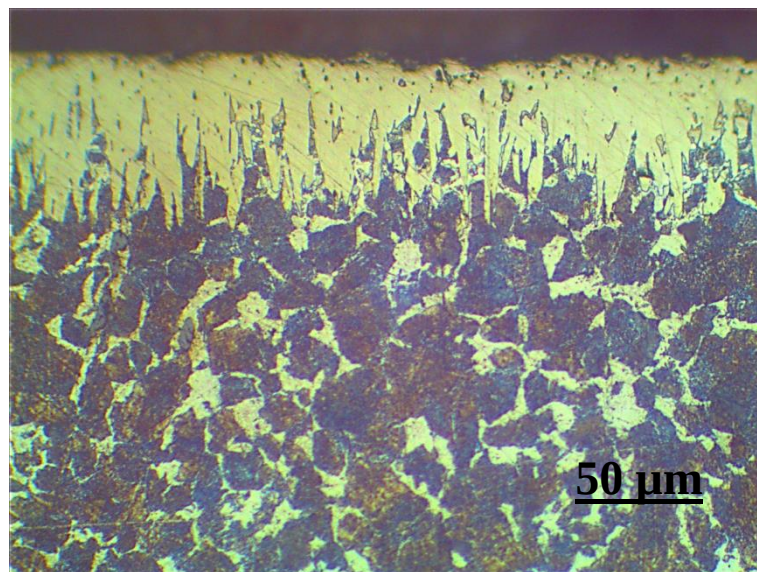


Figure IV-4 couche de borure après traitement de boruration avec température de 950C° et temps de 6 heures

Dans le dernier cas le traitement de boruration avec température de 950C° et temps de 8 heures figure IV-5 La valeur moyenne de l'épaisseur de la couche de borures est 219,84 μm

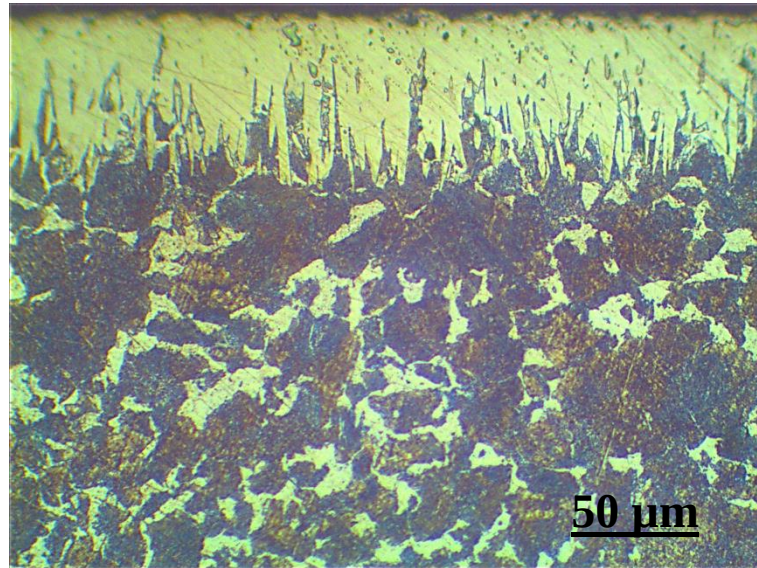


Figure IV-5 couche de borure après traitement de boruration avec température de 950C° et temps de 8 heures

Le tableau IV.1. Montre les épaisseurs moyennes des couches borurées pour chaque état microstructurale de l'acier XC38.

Tableau IV.1 : épaisseurs des couches de borures pour chaque état microstructurale

Traitement	2h	4h	6h	8h
Epaisseur (μm)	76,04	156,03	160,19	219,84

A partir de ces résultats nous remarquons qu'une augmentation du temps de traitement de boruration est augmenté la croissance des couches de borure.

IV-2 Étude de gravimètre (perte de masse)

IV-2-1 en milieu aqueux

Dans cette partie de l'étude, nous avons effectué des mesures gravimétriques de l'acier au carbone de type (XC38) sans boruration et les échantillons boruré avec différents temps allant de 2h à 8h (figure IV6), nous mesurons cette perte de masse toutes les 24 heures pendant 20 jours.

Le tableau IV.2 représente les valeurs de surface et la masse de chaque échantillon (avec et sans boruration), et la perte de masse en fonction du temps, la concentration de l'acide sulfurique H_2SO_4 est 1 mol/L

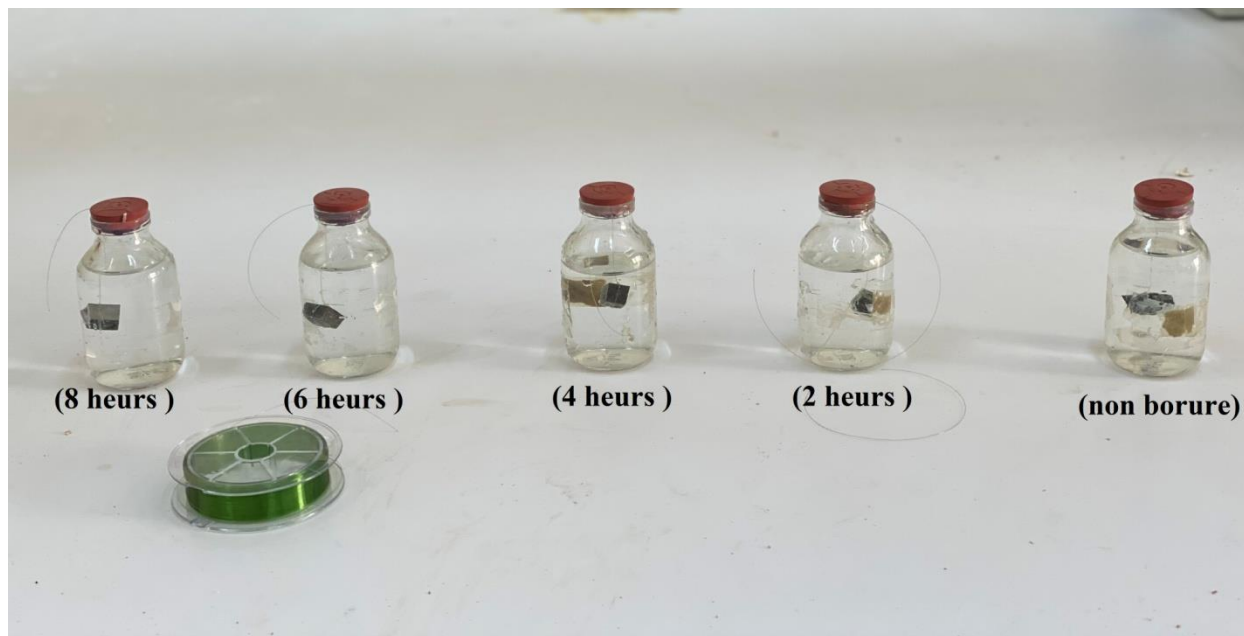


Figure IV-6 : L'échantillon en milieu aqueux

dans le figure IV-6 , nous plaçons l'échantillon au centre du flacon contenant l'acide afin d'étudier chaque échantillon

Le tableau -IV.2. Perte de masse Δm de l'acier au carbone (XC38) sans boruration et les échantillons boruré en fonction du temps

Temps par jour	Sans boruration		2 heures		4 heures		6 heures		8 heures	
	S= 6,419 cm ²		S= 8,397 cm ²		S=6,943 cm ²		S=6,55 cm ²		S= 7,329cm ²	
	Mi=8,776 g		Mi=12,766g		Mi=9,582g		Mi=8,943g		Mi=10,146g	
	Mf	ΔM	Mf	ΔM	Mf	ΔM	Mf	ΔM	Mf	ΔM
1	8,772	0.004	12,762	0.004	9,58	0.002	8,942	0.001		0.002
2	8,769	0.007	12,762	0.004	9,58	0.002	8,941	0.002	10,144	0.002
3	8,765	0.011	12,762	0.004	9,579	0.003	8,941	0.002	10,144	0.002
4	8,76	0.016	12,761	0.005	9,579	0.003	8,94	0.003	10,144	0.002
5	8,76	0.016	12,761	0.005	9,579	0.003	8,94	0.003	10,144	0.002
6	8,759	0.017	12,76	0.006	9,579	0.003	8,939	0.004	10,144	0.003
7	8,756	0.020	12,758	0.008	9,578	0.004	8,939	0.004	10,143	0.003
8	8,731	0.045	12,757	0.009	9,578	0.004	8,939	0.004	10,143	0.003
9	8,684	0.092	12,755	0.011	9,578	0.004	8,939	0.004	10,143	0.003
10	8,639	0.137	12,753	0.013	9,577	0.005	8,938	0.005	10,143	0.004
11	8,596	0.180	12,752	0.014	9,577	0.005	8,938	0.005	10,142	0.004
12	8,536	0.240	12,75	0.016	9,574	0.008	8,938	0.005	10,142	0.004
13	8,449	0.327	12,747	0.019	9,571	0.011	8,936	0.007	10,142	0.004
14	8,367	0.409	12,743	0.023	9,568	0.014	8,933	0.010	10,142	0.005
15	8,241	0.535	12,739	0.027	9,563	0.019	8,93	0.013	10,141	0.006
16	8,093	0.683	12,734	0.032	9,558	0.024	8,753	0.19	10,14	0.006
17	7,897	0.879	12,728	0.038	9,55	0.032	8,917	0.026	10,14	0.007
18	7,678	1.098	12,723	0.043	9,541	0.041	8,91	0.033	10,139	0.010
19	7,339	1.437	12,709	0.057	9,534	0.048	8,901	0.042	10,136	0.015
20	6,874	1.902	12,687	0.079	9,526	0.056	8,892	0.051	10,131	0.024

S : surface de l'échantillon en cm

Mi : la masse de l'échantillon avant l'immersion dans la solution en g

Mf : la masse de l'échantillon après une période d'immersion bien déterminé en g

ΔM : Mi- Mf en g

A partir résultat obtenu par l'étude de perte de masse on remarque que la corrosion de l'échantillon non borure est une corrosion uniforme (corrosion générale) par contre on remarque que le type de corrosion est une corrosion par pique dans les échantillons borure.

Dans le même cadre on remarque la présence de la pique dans l'échantillon borure avec temps de 2 heures après 8 jours, et dans l'échantillon borure avec temps de 4 heures après 11 jours, et l'échantillon borure avec temps de 6 heures après 13 jours, et dans l'échantillon borure avec temps de 8 heures après 18 jours

Le tableau VI.3 représente les valeurs de taux de corrosion dans chaque cas échantillon borure et échantillon non borure en fonction du temps dans la concentration 1mol/L de l'acide sulfurique H_2SO_4

Le tableau -IV.3. Taux de corrosion de l'acier au carbone (XC38) sans boruration et les échantillons boruré en fonction du temps

taux par jour	Sans boruration	2 heures	4 heures	6 heures	8 heures
1	0,227	0,173	0,105	0,055	0,099
2	0,199	0,087	0,052	0,055	0,050
3	0,208	0,058	0,052	0,037	0,033
4	0,227	0,054	0,039	0,042	0,025
5	0,181	0,043	0,031	0,033	0,0120
6	0,161	0,043	0,026	0,037	0,025
7	0,162	0,049	0,030	0,032	0,021
8	0,319	0,048	0,026	0,028	0,020
9	0,581	0,053	0,023	0,025	0,016
10	0,779	0,056	0,026	0,028	0,020
11	0,930	0,055	0,023	0,025	0,020
12	1,137	0,058	0,035	0,023	0,016
13	1,430	0,063	0,044	0,030	0,015
14	1,661	0,071	0,052	0,040	0,017
15	2,028	0,078	0,066	0,048	0,019
16	2,427	0,087	0,078	0,661	0,018
17	2,940	0,097	0,099	0,085	0,020
18	3,468	0,103	0,120	0,102	0,027
19	4,301	0,130	0,133	0,123	0,040
20	5,407	0,172	0,147	0,142	0,060

L'efficacité de la boruration déterminée après 20 jours d'immersion, La valeur de l'efficacité de la boruration elle est donnée par la relation suivante:

$$E (\%) = \left[1 - \frac{\tau_{AB}}{\tau_{SB}}\right] 100\%$$

Où : τ_{SB} et τ_{AB} représentent respectivement les valeurs du taux de corrosion en absence et en présence de la boruration.

L'efficacité de la boruration dans l'amélioration de la résistance de corrosion dans les quatre traitements (2, 4, 6 et 8 heurs est :

$$E_{2h} (\%) = \left[1 - \frac{0,172}{5,407}\right] 100 = 96,90\%$$

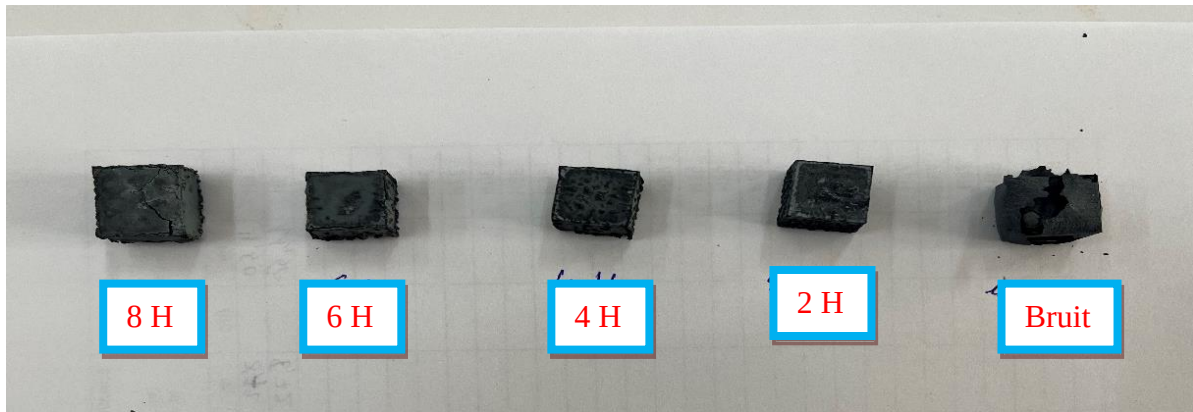
$$E_{4h} (\%) = \left[1 - \frac{0,147}{5,407}\right] 100 = 97,30\%$$

$$E_{6h} (\%) = \left[1 - \frac{0,142}{5,407}\right] 100 = 97,40\%$$

$$E_{8h} (\%) = \left[1 - \frac{0,060}{5,407}\right] 100 = 98,90\%$$

IV-2-2 En milieu sèche

Dans l'étude de perte de masse en milieux sec par de cycle thermique de 6 heurs et température de 100C°, en remarque que le échantillons est soumis a un dégradation générale figure (IV 7)avec des temps différant, dans lequel on remarque que l'échantillon non borure est corrodé après 2 cycles (12 heurs), et l'échantillon borure pendant 2 heurs est corrodé après 6 cycles (36 heurs),et l'échantillon borure pendant 4 heurs est corrodé après 8 cycles (48 heurs),et l'échantillon borure pendant 6 heurs est corrodé après 8 cycles (48 heurs),et l'échantillon borure pendant 8 heurs est corrodé après 9 cycles (54 heurs),



figureIV-7 en milieux sec par de cycle thermique

IV.3 Évolution de la micro dureté de couche borure en fonction de temps

La figure IV.6 montrant la variation de la micro dureté l'acier XC38 bourré en fonction de temps, pour que la dureté soit très élevée après le traitement de boruration, presque sept fois la valeur de la dureté dans l'échantillon non borure. Nous remarquons dans cette figure avec augmentation de temps la valeur du duret sur la couche de bore augment.

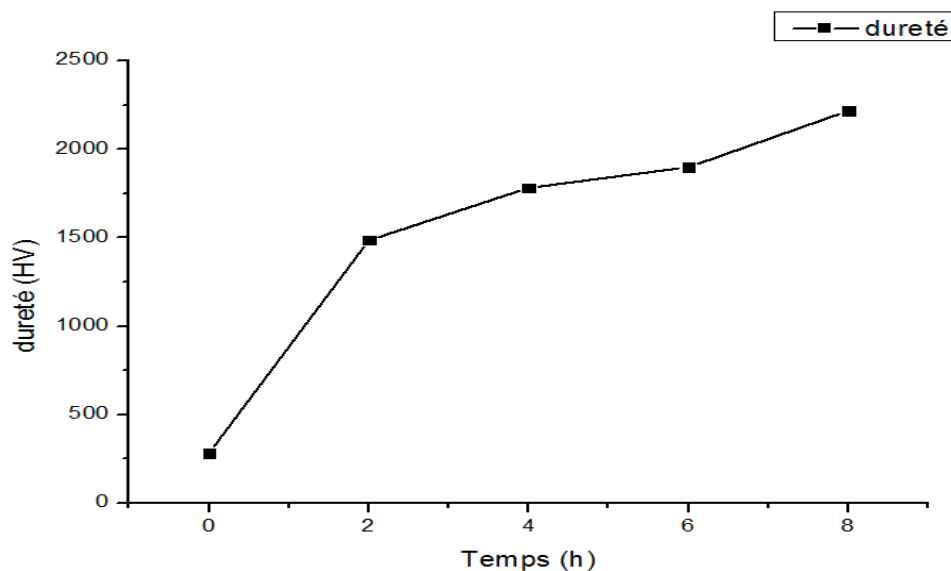


Figure IV.9 :La variation de la micro dureté de l'acier XC38 bourré en fonction de temps

Montrant la variation de la micro dureté l'acier XC38 bourré en fonction de la zone, Nous remarquons dans cette figure la dureté plus alvier dans la couche bourré à 8h, 2218 HV. Avec déplacement ver le substrat la dureté diminue quelle que soit le temps.

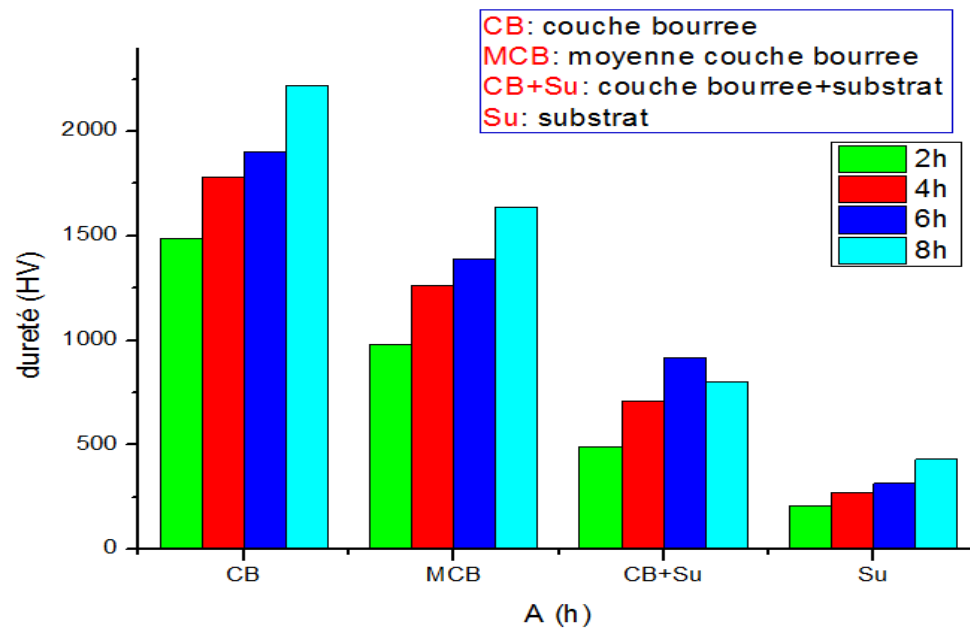


Figure IV.10:La variation de la micro dureté l'acier XC38 bourré en fonction de la zone

Références bibliographiques de chapitre (IV)

- [1] **O. Allaoui, N. Bouaouadja, G. Saindarnan.**Characterization of boronized layers on, XC38 steel.Article Surface end Coatings Techenology (2006)
- [2] **H. Kunst , O. Schaaber**, “Observations on surface boronization of steel”,Harterei-TechnischeMittenlungen, Volume 22, 1967, pp. 275-292

Conclusion Générale

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif principal de ce travail est l'étude de l'action boruration sur la dureté et la résistance à corrosion de l'acier au carbone de type (XC38) dans un milieu aqueux l'acidesulfurique H_2SO_4 avec une concentrations 1mol/L, et dans un milieu sèche.

Les revêtements et les traitements thermochimiques des métaux sont des procédures utilisés pour les protéger et augmenter leurs caractéristiques mécaniques et leur durée de vie.

Après le traitement thermochimique (boruration) d'un acier au carbone (XC38) par la technique des poudre, la poudre utilisée dans cette traitement de boruration est équivalente de la boudier Ekabor constituée 5%de ($NaBF_4$), et de 5% (B_4C) et de 90% (SiC), avec température de $950C^\circ$ et pendant différent temps de traitement (2, 4, 6, et 8 heures), et après l'analyse des résultats obtenues grâce aux techniques expérimentale nous allons conclure nos résultats par les points suivent:

➤ L'analyse métallographique par microscope optique (MO) révèle que La couche borurée obtenue à une forme aciculaire (dentelée) sur toute la surface de l'acier au carbone XC38 avec un seul borure Fe_2B dans tous les traitements

➤ L'augmentation de la moyenne de l'épaisseur de la couche de borure est directement proportionnelle avec augmentation du temps de traitement

➤ L'épaisseur de la couche forme sur l'échantillon traite pendant 2 heures est $76.04 \mu m$, et dans l'échantillon traite pendant 4 heures est $156.03 \mu m$, et dans l'échantillon traite pendant 6 heures est $160.19 \mu m$, et dans l'échantillon traite pendant 8 heures est $219.84 \mu m$,

➤ la corrosion de l'échantillon non borure est une corrosion uniforme (corrosion générale) par contre on remarque que le type de corrosion est une corrosion par piqure dans les échantillons borure.

➤ La présence de la piqure dans l'échantillon borure avec temps de 2 heures après 8 jours, et dans l'échantillon borure avec temps de 4 heures après 11 jours, et l'échantillon borure avec temps de 6 heures après 13 jours, et dans l'échantillon borure avec temps de 8 heures après 18 jours.

➤ L'efficacité de la boruration après 20 jours d'immersion dans l'amélioration de la résistance de corrosion dans l'échantillon borure est :

- le temps de 2 heures est 96,90%,
- le temps de 4 heures est 97,30%,

Conclusion générale

- le temps de 6 heures est 97,40%,
 - le temps de 8 heures est 98,90%.
- La dureté sur la couche de borure est très élevée par rapport le substrat est varie d'un cas à l'autre.
- Non borure est 267 HV.
 - le temps de 2 heures est 980 HV.
 - le temps de 4 heures est 1262 HV.
 - le temps de 6 heures est 1390HV.
 - le temps de 2 heures est 1630 HV.