

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
جامعة عمّارثايجي بالأغواط
UNIVERSITE AMAR TELIDJI LAGHOUAT



كلية العلوم
FACULTE DES SCIENCES
قسم علوم المادة
Département Des Sciences De La Matière

Mémoire de MASTER

Domaine : Sciences de la matière
Filière : Chimie
Option : Chimie des molécules et matériaux inorganiques

Par:
NOUAR Djelloul
THEME

Etude de l'effet de traitement thermique vis-à-vis de la corrosion d'acier X70

Soutenu publiquement devant le jury composé de:

<i>Mr. BENHORMA Hadj Aissa</i>	PROFESSEUR	<i>Président</i>
<i>Mr. KRIBAA Bakhti</i>	M.A.A	<i>Examineur</i>
<i>Mr. DOULACHE Merzak</i>	M.A.A	<i>Examineur</i>
<i>Mr. FERHAT Mahmoud</i>	M.C.B	<i>Rapporteur</i>

Année Universitaire 2015/2016



Dédicace

*Je dédie ce modeste travail
À Mes parents
Et
À ma Famille
À toute la Famille universitaire
À tous mes amis*

Nouar djelloul

Remerciements

Ce période de mémoire aura été pour moi une période très riche d'un point de vue technique et humain.

Ce travail a été réalisé en trois parties, la première concernant le traitement thermique effectué au niveau des Laboratoires de recherche de Chimie et de Physicochimie des Matériaux. La partie portant sur l'étude de corrosion de l'acier réalisé au sein du Laboratoire de Mécanique et les analyses par MEB ont été effectués au niveau du Laboratoire de Science et Génie des Matériaux à l'université de Bab Ezzouar.

Toutes mes reconnaissances vont à Monsieur **MAHMOUD FERHAT**, ce fut un réel plaisir de bénéficier à la fois de ses connaissances scientifiques et techniques mais aussi de ses qualités d'écoute et pédagogiques, Monsieur **MAHMOUD FERHAT** m'a constamment aidée et conseillée. Pour son entière disponibilité, pour sa raison de consolider quelque chose à la science.

Je remercie chaleureusement **Mr. BENHORMA HADJ AISSA** chef d'équipe de recherche, de m'avoir accueillie et d'avoir mis à ma disposition le matériel nécessaire à la caractérisation électrochimique et de m'avoir honoré en acceptant de juger ce travail et de présider le jury.

Mes sincères remerciements vont également à Monsieur **KRIBAA Bakhti** et Monsieur **DOULACHE Merzak** d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Je remercie Monsieur **SAIDAT BOUBAKEUR**, directeur de laboratoire de physicochimie, de m'avoir accueillie au sein de son laboratoire.

Je remercie également **Mme. SOUAD BENARRACHE** responsable du laboratoire des analyses DRX, pour m'avoir accueilli dans son laboratoire.

Aussi un grand merci à **Pr. KAMEL TAIBI** responsable au Laboratoire de Science et Génie des Matériaux de Bab Ezzouar pour les analyses par MEB.

Un grand merci à Monsieur **MOHAMMED ALI DJERIDANE** Ingénieur au Laboratoire DML- SONATRACHE de Laghouat pour la fourniture et la préparation de l'électrode de travail.

Nous exprimons notre profonde gratitude à nos enseignants de tout notre cursus universitaire pour leurs encouragements ainsi que leurs compréhensions.

Sommaire

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

Chapitre I-Mise au point bibliographique

Introduction	3
I) Alliage fer-carbone	3
I-1. Diagramme d'équilibre fer-carbone	3
I-2. Les aciers à haut limite d'élasticité	6
I-2-1. Le Rôle des éléments d'addition	6
I-3. Présentation de la norme API	7
I-3-1. Composition chimique de l'acier API	7
I-4. Le soudage	8
I-4-1. Les différentes zones d'un joint de soudures.....	9
II) Diagramme d'équilibre thermodynamique	10
III) La corrosion d'acier	11
III-1. Les types de corrosion	12
III-2. Les formes de corrosion	13

Chapitre II-méthodes d'étude

Introduction	15
I) Méthodes d'analyses électrochimiques	15
I-1. Suivi du potentiel en circuit ouvert	15
I-2. Courbe de polarisation $I = f(E)$	15
I-2-1. Equation de butler-volmer	16
I-2-2. Méthode de Tafel	17
I-2-3. Détermination des paramètres électrochimiques d'un voltamogramme dans la zone anodique	19
II) Métallographie	20
II-1. Préparation des surfaces	21

II-1-1.Le polissage	21
a) Plissage mécanique	21
b) Polissage électrolytique	22
c) Polissage chimique	22
d) Polissage ionique	22
II-1-2. Conservation	22
II-2. Attaque chimiques	23
II-3. L'analyse de la structure micrographique	24
II-3-1. Microscope électronique à balayage (MEB)	24
II-3-2. Diffraction des RX	25
III) Traitements thermique	27
III-1. La trempe	27
III-2. Le Revenu	28
III-2-1. Types de revenu	28
III-3. La Recuit	29
III-3-1. Types de recuit	29

Chapitre III- partie expérimentale d'étude

I) Découpage	31
II) Les Traitements thermiques	32
II-1.Cycle d'un traitement thermique	32
III) Les Analyses métallographique	33
III-1. Enrobage	34
III-2. Polissage	34
III-3. Attaque chimique	35
III-4. Examen métallographique	36
IV) les Analyses DRX	37
V) Electrochimie	38
VI) LE MEB	39

Chapitre IV-résultats et discussion

I) Analyse métallographique et l'étude de l'effet des traitements thermiques	41
II) Effet du traitement thermique sur le comportement électrochimique de l'acier X70 en milieu H ₂ SO ₄ 1N	48
II-1.Effet des traitements thermiques sur le domaine actif	50
II-2.Effet des traitements thermiques sur le domaine passif	53
III) L'observation par MEB	57
Conclusion	60
Référence bibliographique	62

Liste des figures

Figure I.1	Transformation allotropique du fer.	4
Figure I-2	Diagramme d'équilibre Fe-C _m .	5
Figure I-3	Le soudage dans son contexte industriel.	8
Figure I-4	Zones d'un cordon de soudure.	9
Figure I-5	Présentation schématique des différentes parties constitutives d'un joint soudé.	10
Figure I.6	Diagramme de stabilité thermodynamique du fer à 25°C.	10
Figure II.1	Schéma de principe d'un montage à 3 électrodes, ET : électrode de travail, ER : électrode de référence et CE : contre électrode.	16
Figure II.2	Les étapes réactionnelles d'une réaction d'électrode.	16
Figure II.3	Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel.	19
Figure II.4	Détermination des paramètres électrochimiques dans la zone anodique.	19
Figure II.5	Image par microscope optique d'une pièce polie.	20
Figure II.6	Géométrie expliquant la loi de Bragg par analogie à la réflexion.	26
Figure II-7	Microscope optique.	26
Figure II-8	photo représente le MEB.	26
Figure II-9	Zone de traitement thermique.	30
Figure III-1	Tronçonneuse.	31
Figure III-2	schéma cordon de soudure.	31
Figure III-3	échantillon utilisé comme électrodes de travail.	32
Figure III-4	four tubulaire programmable.	32
Figure III-5	Enchantions après traitement thermique.	33
Figure III-6	Cycle du traitement thermique.	33
Figure III-7	L'enrobage en résine à froid.	34
Figure III-8	Polissage par papier 2000.	34
Figure III-9	Polissage de finition par la feutrine et l'alumine.	35
Figure III-10	Micrographie par microscope optique après le polissage de finition.	35
Figure III-11	Les solutions mères de préparation.	36
Figure III-12	Solution d'attaque chimique (solution nitale).	36
Figure III-13	Microscope optique.	36
Figure III- 14	Photo diffractomètre de rayons X Philips.	37
Figure III-15	Porte échantillon de diffractomètre des rayons X.	37
Figure III-16	Dispositif expérimental des techniques électrochimiques.	38
Figure III-17	Variation de potentiel libre en fonction du temps en milieu H ₂ SO ₄ à 25C° pour l'acier X70.	39
Figure III-18	Microscope électronique à balayage (MEB).	39
Figure IV-1	Diffractogramme pour l'échantillon sans traitement thermique.	42
Figure IV-2	Micrographie pour l'échantillon sans traitement thermique.	42
Figure IV-3	Diffractogramme pour le traitement thermique de 450°C.	43
Figure IV-4	Micrographie pour le traitement thermique de 450°C.	43
Figure IV-5	Diffractogramme pour le traitement thermique de 500°C	44
Figure IV-6	Micrographie pour le traitement thermique de 500°C.	44
Figure IV-7	Diffractogramme pour le traitement thermique de 550°C.	45
Figure IV-8	Micrographie pour le traitement thermique de 550°C.	45
Figure IV-9	Diffractogramme pour le traitement thermique de 600°C.	46

Figure IV-10	Micrographie pour le traitement thermique de 600°C.	46
Figure IV-11	Diffractogramme pour le traitement thermique de 650°C.	47
Figure IV-12	Micrographie pour le traitement thermique de 650°C.	47
Figure IV-13	Les courbes de polarisation cyclique pour les différents échantillons étudiés.	49
Figure IV-14	Coubes de polarisation dans le domaine actif d'acier X70 dans la solution H ₂ SO ₄ 1N à différentes traitement thermique.	50
Figure IV-15	Courbe de variations du courant de corrosion en fonction de chaque traitement thermique.	52
Figure IV-16	Le domaine prés passivation, le domaine de passivation et le domaine de Trans- passivation.	54
Figure IV-17	Courbe de variations du courant de corrosion et la longueur de filme passive en fonction de chaque traitement thermique.	56
Figure IV-18	Les micrographies MEB pour le l'échantillon sans traitement thermique.	57
Figure IV-19	Les micrographies MEB pour le l'échantillon de traitement thermique 450 °C a différents grossissement.	57
Figure IV-20	Les micrographies MEB pour le l'échantillon de traitement thermique 500 °C.	58
Figure IV-21	Les micrographies MEB pour le l'échantillon de traitement thermique 550 °C.	58
Figure IV-22	Les micrographies MEB pour le l'échantillon de traitement thermique 600 °C.	59
Figure IV-23	Les micrographies MEB pour le l'échantillon de traitement thermique 650 °C.	59

Liste des tableaux

Tableaux I.1	Composition chimique essentielles de l'acier API (X70).	7
Tableau II.1	grosseur de grain des papiers abrasifs.	21
Tableau II.2	Réactifs d'attaque chimique.	23
Tableau IV.1	Résume les composés obtenus par les diffractogrammes DRX pour chaque traitement thermique.	48
Tableau IV.2	Paramètres électrochimiques obtenus par polarisation linéaire de l'acier X70 dans H ₂ SO ₄ 1N à différentes traitement thermique.	51
Tableau IV.3	Paramètres électrochimiques obtenus par polarisation de l'acier X70 dans H ₂ SO ₄ 1N dans le domaine anodique à différents traitements thermiques.	55

Liste des abréviations

β_a : Pente anodique de Tafel.

β_c : Pente cathodique de Tafel.

CE : contre électrode.

DRX : diffraction des rayons X.

DML : Direction Maintenance de Laghouat.

ET : électrode de travail.

ER : électrode de référence.

E_{piq} : potentiel de piquêre.

E_{RP} : potentiel de repassivation.

E_{flade} : potentiel de flade.

E_{corr} : potentiel de corrosion.

E_{pp} : potentiel de passivation.

ECS : Electrode au calomel saturé.

i_{corr} : Densité de courant de corrosion.

I_{pp} : Densité de courant de passivation.

MB : Métal de base.

MEB : microscope électronique à balayage.

pH : Potentiel d'hydrogène.

R : Constante des gaz parfaits.

R_p : Résistance à la polarisation.

T : température.

TT : traitement thermique.

ZAT : Zone affecté thermiquement.

ZF : Zone fondue.

Introduction générale

Dans le monde industriel les aciers sont des matériaux utilisés dans plusieurs domaines tel que l'industrie naval, ferroviaire, automobile construction bâtiment et industrie pétrolières, sont les aciers qui occupe la part du lion environ 95% , le soudage d'acier a beaucoup d'avantage dans l'industrie et la mise en forme des installations, mais il a aussi des points faibles qui rendent l'assemblage fragile, car la zone fondue de la soudure et la zone affectée thermiquement ZAT n'ont pas les mêmes caractéristiques structurales et mécaniques du métal de base. Ils sont très corrodables du point de vue électrochimique et ce sont des zones fragiles par la modification structurale avec création des contraintes mécaniques.

En raison de la soudure procédée, la microstructure et les propriétés mécaniques de zone soudée différent notablement de celles du métal de base. Par conséquent, le comportement à la corrosion de la zone soudée devrait être différent des autres zones dans les milieux corrosifs.

L'objectif de notre travail c'est une contribution à l'étude de l'effet des traitements thermiques vis-à-vis de la corrosion d'un cordant de soudure de l'acier X70, très utilisé dans les installations de transport et de stockage des hydrocarbures, ces installations sont souvent sujettes à un milieu chimiquement agressif et sous contraintes mécaniques élevées. Dans les pipelines la formation et la rupture d'un film passif sont souvent produites.

La littérature révèle généralement que le métal de base (MB) à une plus grande résistance à la corrosion par rapport aux autres zones .Cela rend l'activité de la dissolution anodique de la ZAT et de la zone fondue (ZF) supérieure à celle du métal de base. Ce comportement peut être lié à des transformations métallurgiques à travers les différentes zones.

En outre, la structure de la couche, produit de corrosion, joue un rôle indispensable dans le l'univers de l'acier, la couche de produit de corrosion protège la surface via la formation d'un film passif.

Notre démarche consiste à faire un traitement thermique à différentes températures, choisies selon le diagramme de phase Fe-C, pendant une durée de 2H. L'analyse DRX nous a permis d'identifier les différentes phases formées après traitement. En deuxième étape, une étude cinétique à travers le tracé des courbes de polarisations cycliques nous a permis de mesurer la vitesse de corrosion ainsi que la détermination de différentes grandeurs thermodynamiques relatives aux bonnes conditions de résistance à la corrosion. Enfin une analyse plus approfondie à l'aide de la microscopie à balayage nous a permis de suivre la croissance du film passif en fonction du traitement thermique dans le milieu acide sulfurique H_2SO_4 1N.

Ce manuscrit s'articule autour de quatre chapitres ; le premier chapitre est une synthèse bibliographique concernant les aciers et le diagramme binaire de fer-carbone, quelques aspects de la soudure et de la corrosion seront relatés.

Le second chapitre porte sur les méthodes d'étude utilisées lors de ce projet tel que les techniques électrochimiques et la caractérisation métallurgiques.

Le troisième chapitre concerne l'aspect expérimental, les opérations découpage, soudage et enrobage seront traitées. Les différents traitements thermiques ainsi que l'analyse micrographique (microscope optique, le MEB, DRX....) font partie de ce chapitre.

Le dernier chapitre regroupe l'ensemble des résultats obtenus, une étude exhaustive qui corrèle l'aspect électrochimie à l'aspect métallurgie est présentée.

Une conclusion générale et des perspectives closent ce mémoire.

Chapitre I :

Mise au point bibliographique

Introduction :

Comme tous les matériaux de construction, l'acier tend à se dégrader superficiellement lorsqu'il est soumis à des milieux corrosifs comme le sol, l'air et le milieu marin.

La corrosion est la détérioration des matériaux par interaction physico-chimique avec leur environnement, entraînant des modifications de propriétés du métal souvent accompagné d'une dégradation fonctionnelle de ce dernier (altération de ses propriétés mécaniques, électriques, etc.). Les mécanismes mis en jeu sont divers et conduisent à des formes différentes de corrosion.

Dans ce chapitre on peut présenter quelques notions principales sur les alliages fer-carbone, la zone de soudure et la corrosion.

I) Alliage fer-carbone :

L'acier est un alliage à base de fer additionné d'un faible pourcentage de carbone (de 0,008 à environ 2,14 % en masse). La teneur en carbone a une influence sur les propriétés de l'acier. Au-delà de 2,14 %, les inclusions de carbone sous forme graphite fragilisent la microstructure et on parle de fonte. Entre ces deux valeurs, l'augmentation de la teneur en carbone a tendance à modifier la résistance mécanique.[2]

I-1. Diagramme d'équilibre fer-carbone :

Les diagrammes d'équilibre sont des documents de base sous forme graphique qui servent à déterminer les domaines d'existence des différentes phases d'équilibre rencontrées dans un alliage, ils indiquent la composition des phases et la structure de l'alliage en fonction de la température et la concentration.

Les propriétés des alliages dépendent de leurs structures, ce qui rend l'utilisation de diagramme de phase nécessaire pour une bonne compréhension des alliages et des conditions de leurs traitements thermique.

Le fer existe sous deux formes allotropiques différentes, c'est-à-dire avec deux formes cristallines : CC et CFC.

Entre la température ambiante et 912 °C, les atomes de fer sont disposés suivant un réseau cubique centré (CC) : on l'appelle le fer α .

A des températures au-dessus de 912°C et jusqu'à 1394°C, ses atomes sont disposés suivant un réseau cubique à face centré (CFC), on l'appelle le fer γ .

Au-dessus de 1394°C et jusqu'au point de fusion 1538°C, le fer a structure cubique centré (CC) on l'appelle le *fer δ*.

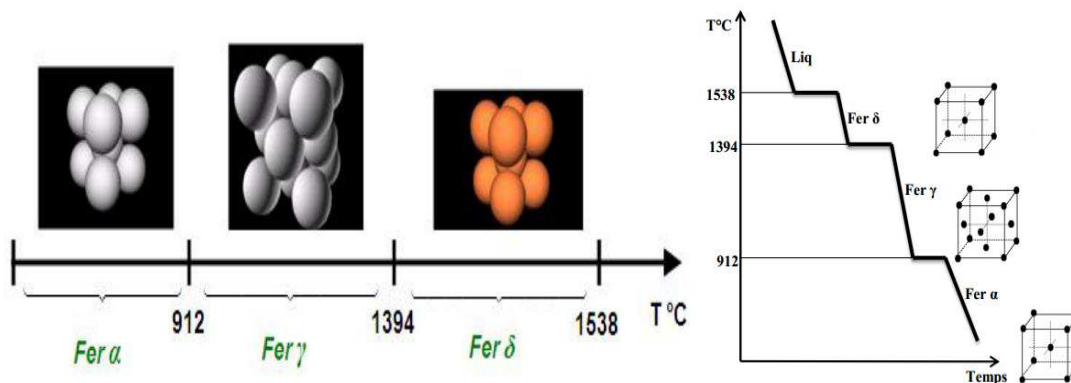


Figure I.1 : Transformation allotropique du fer.

Diagramme fer-carbone à cémentite (Fe_3C) appelé diagramme métastable :

Le diagramme d'équilibre représenté sur la figure I-2 est le diagramme fer-cémentite qui traduit la composition de phases et la structure des alliages dont la concentration varie du fer pur à la cémentite (6.67%C). Les phases susceptibles d'être présentes dans les alliages binaires fer-cémentite sont les suivantes :

- ❖ **La ferrite** : La ferrite est une solution solide d'insertion de carbone dans le fer α , son réseau cristallin est cubique centré (CC) où les vides sont de dimensions relativement faible.
- ❖ **L'austénite** : L'austénite est une solution solide d'insertion de carbone dans le fer γ , son réseau cristallin est cubique à face centrée (CFC) où les vides sont plus ou moins grands ce qui permet au carbone une grande solubilité dans le fer.
- ❖ **La cémentite** : La cémentite est un composé chimiquement défini entre le fer et le carbone avec une teneur de 6.67% en carbone, La cémentite se présente sous forme de lamelles ou de globules dans la perlite ou d'aiguilles dans les fontes blanche. Elle est très dure et très fragile.
- ❖ **la perlite** : Agrégat ayant une structure de lamelles alternées de ferrite et de Cémentite. Ce constituant contient 0.8%C, La perlite est dure, résistante et assez ductile.

Points et lignes caractéristiques :

Les points A(1538) ; N (1394) ; G (912) sont les points de transformation allotropique du fer pur

- AB : liquidus qui marque le début de la cristallisation du fer δ .
- BC : liquidus qui marque le début de la cristallisation de l'austénite γ à partir du liquide.
- CD : liquidus qui marque l'apparition de la cémentite primaire à partir du liquide.

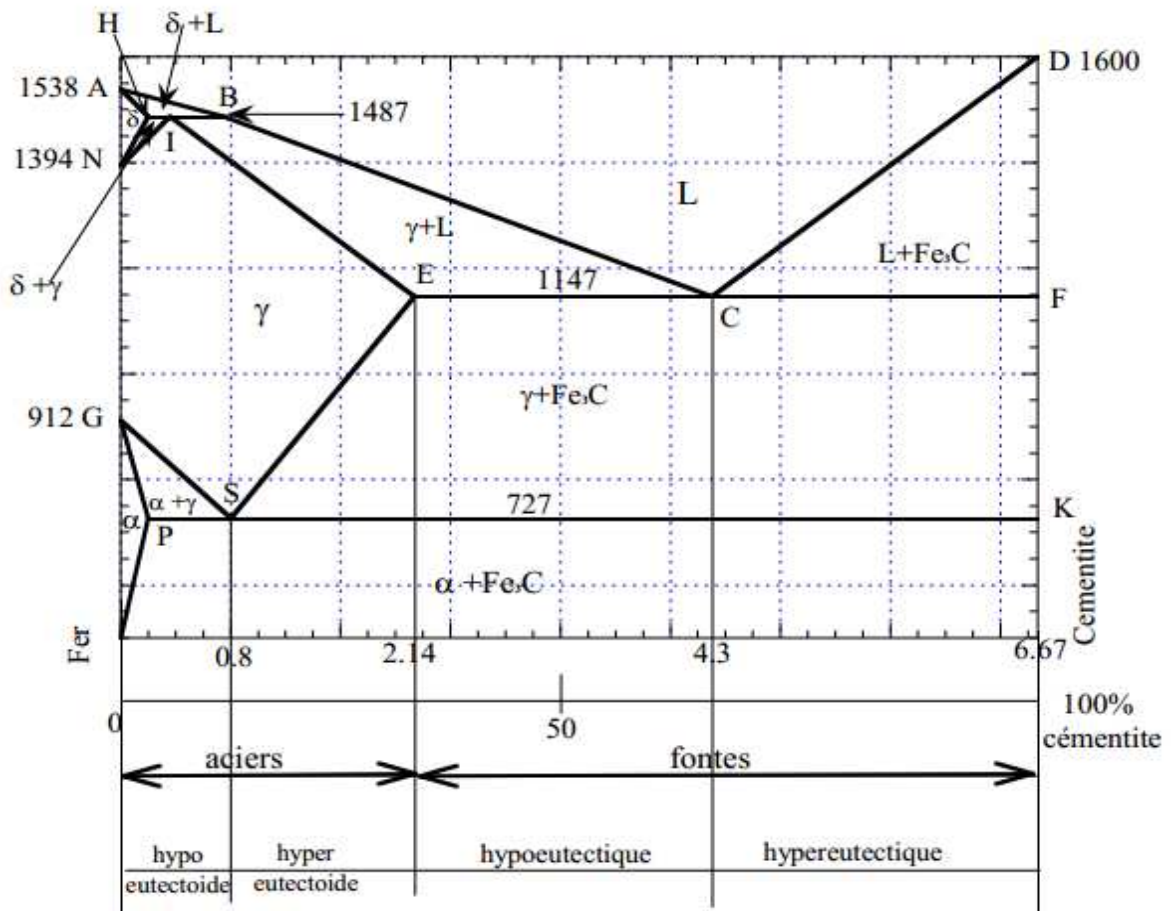


Figure I-2 : Diagramme d'équilibre Fe-C_m.

AH : solidus limitant l'existence du liquide (au-dessus) et les cristaux de la ferrite δ (au-dessous).

HIB : palier de transformation péritectique.

ECF : solidus qui correspond à la cristallisation de l'eutectique.

H : 0.10 % C marque la limite de solubilité du carbone dans le fer δ .

E : 2.14 % C marque la limite de solubilité du carbone dans le fer γ .

P : 0.02 % C marque la limite de solubilité du carbone dans le fer α . [32]

I-2. Les aciers à haut limite d'élasticité :

Les aciers faiblement alliés à haute limite élastique (HSLA) sont un groupe d'aciers à faible teneur en carbone qui utilisent un peu d'éléments d'alliage pour élever les limites d'élasticité. Ces aciers ont des meilleures propriétés mécaniques et améliorent parfois la résistance à la corrosion que les aciers au carbone graphitent lamellaire. D'ailleurs, la haute limite élastique des aciers HSLA peut être obtenue à basse teneur en carbone, la soudabilité des aciers HSLA est comparable ou meilleur à celui des aciers doux [2].

I-2-1. Le Rôle des éléments d'addition :

Les éléments essentiels sont le vanadium, le niobium, l'aluminium et le titane qui se combinent préférentiellement avec le carbone et/ou l'azote pour former une fine dispersion des particules précipitant dans la matrice. [5]

Vanadium :

La précipitation des carbonitrides du vanadium dans la ferrite peut développer une augmentation significative de la contrainte.

Titane :

Il a un rôle important, Les carbure de titane exercent un effet durcissant, par le contrôle de la coalescence du grain austénitique.

Niobium :

L'addition de 0.03-0.05% de Nb augmente la limite d'élastique par la combinaison entre le durcissement par précipitation et le raffinement des grains .il est un élément plus efficace dans le raffinement du grain que le vanadium, parce que le carbure de niobium est plus stable dans l'austénite.

L'aluminium :

Il est un élément pour fixer l'azote et de contrôler la croissance du grain austénitique durant le réchauffage.

I-3. Présentation de la norme API :

Le but de ce distinctif est de fournir des normes pour les tuyaux pouvant être utilisés dans le transport de gaz, d'eau et d'huile dans l'industrie Péroline et du gaz naturel. Désignations tubes et les tuyaux de qualité proviennent de la spécification API 5L (API : American pétrole Institute).

La désignation X suivi de la limite d'élasticité minimale spécifiée de la tuyauterie en acier, mesurée en kilolitres par pouce carre (Ksi abrégée).

Grande couverte par cette spécification sont X42, X46, X52, X60, X65, X70, X80. la composition chimique et les propriétés mécanique des classes qui font l'objet d'un accord entre l'acheteur et le manufacturer doivent être compatibles avec les exigences correspondantes a le cahier de charge. Ce cahier des charge d'exigence stabilise deux niveaux de spécification Product (LSIP1 LSIP2) désignation de ces deux PSL (Product spécification level) définir des niveaux de différent standard technique.[7][13]

I-3-1. Composition chimique de l'acier API :

Tableaux I.1 : composition chimique essentielles de l'acier API (X70). [45]

Élément	C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	S	Cu
% d'élément	0.125	1.680	0.270	0.051	0.040	0.021	0.005	0.045

Élément	Ti	Nb	Al	P
% d'élément	0.003	0.033	0.038	0.012

I-4. Le soudage :

Le soudage est une opération qui consiste à réunir deux ou plusieurs parties constitutives d'un assemblage, de manière à assurer la continuité entre les parties à assembler ; soit par chauffage, soit par intervention de pression, soit par l'un et l'autre.

Le soudage est un assemblage définitif exécuté sur des pièces métalliques qui s'impose pour diverses raisons : dimensionnelles, structurelles, constructive, de poids, économique ou d'autres.

L'assemblage par soudage occupe une place importante dans l'univers de la construction des bateaux, des trains, des avions, des fusées, de l'automobile, des ponts tuyaux, des réservoirs et tant d'autres structures qui ne sauraient être construites sans le recours au soudage. De nombreux aciers d'usage général et notamment des tôles et profilés, sont mis en œuvre par soudage [1].

Le soudage est un procédé qui se caractérise par une grande complexité de phénomènes physico-chimique et des paramètres qui rentrent en jeu. Dans le soudage, la liaison atomique réalisée au niveau du joint nécessite l'intervention d'une source d'énergie extérieure qui crée une élévation de la température dans les pièces. Les sources d'énergie utilisées sont de type électrique, chimique (combustion), mécanique (friction) ou optique (Laser). [7]



Figure I-3 : Le soudage dans son contexte industriel.

I-4-1. Les différentes zones d'un joint de soudures :

Cette opération peut être assimilée à une opération locale d'élaboration métallurgique et à une opération locale de traitement thermique donnant une structure cristalline dépendant à la fois de la composition chimique élaborée et du traitement thermique. Ainsi réalisée, la soudure se décompose en plusieurs zones.

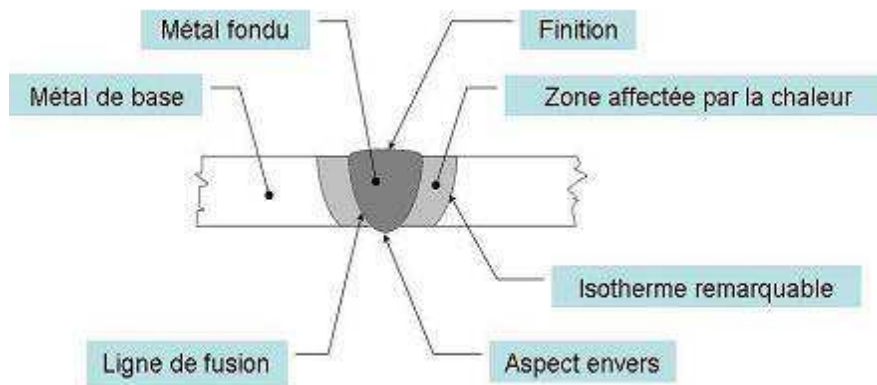


Figure I-4 : Zones d'un cordon de soudure.

La zone fondue : (nommée ZF) zone où l'état liquide a été atteint et dans laquelle la composition chimique a été fusionner. La structure métallurgique obtenue après solidification, dépend du cycle de refroidissement. On distingue au sein de cette zone des gradients de concentration de la partie la plus chaude vers la moins. Il est donc possible d'examiner la composition d'une soudure ainsi que les variations de dureté.

La zone affectée thermiquement : (nommée ZAT) zone se trouvant en bordure de la zone fondue sur une largeur plus ou moins grande ayant été soumise à l'élévation de température sans être portée à la fusion. Le chauffage, la composition chimique et la vitesse de refroidissement de cette zone génèrent des modifications plus ou moins importantes de la structure métallurgique. [11]

La zone de liaison : cette zone, située à la frontière entre la zone fondue et la zone affectée thermiquement, correspond à la surface sur laquelle la solidification du métal fondu a commencé.

Le métal de base : au-delà de la zone affectée thermiquement, l'élévation de, température est insuffisante pour engendrer une quelconque transformation structurale. Cette zone est aussi dite non affectée. [33]

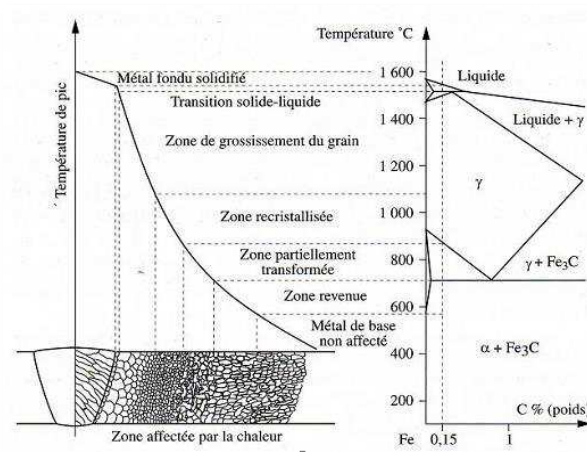


Figure I-5 : Présentation schématique des différentes parties constitutives d'un joint soudé.

II) Diagramme d'équilibre thermodynamique :

Le professeur Pourbaix a établi pour nombreux métaux des diagrammes basés sur les tentions d'équilibre des réactions électrochimiques en fonction du pH de la solution. Ces diagrammes indiquent les limites thermodynamiques de stabilité du métal considéré par rapport à ses ions dans le milieu et aux produits de réaction, en fonction du pH et de la tension. Ces diagrammes sont établis généralement à 25°C.[14]

La figure I.6 représente un diagramme potentiel-pH simplifié du fer. Par convention, ce diagramme de Pourbaix a été établi pour une température de 25° C et une concentration des espèces dissoutes de 10⁻² mol.L⁻¹.

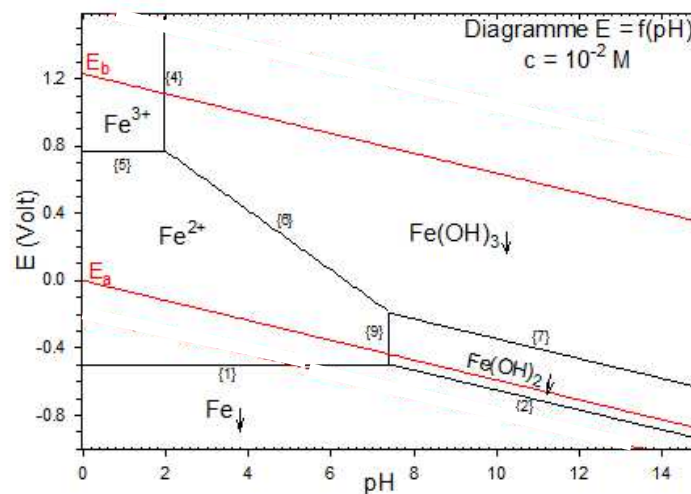
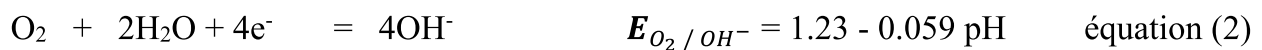


Figure I.6 : Diagramme de stabilité thermodynamique du fer à 25°C.

On constate qu'en milieu acide et neutre le fer peut réagir avec les protons avec un dégagement d'hydrogène, alors qu'en milieu alcalin il résiste mieux à la corrosion car les oxydes formés ne se dissolvent pas facilement par réaction avec les ions OH⁻.

En effet, en milieu neutre ou acide le fer se corrode facilement alors qu'il résiste mieux dans un milieu alcalin comme par exemple le béton.

Sur le diagramme de la figure I.6 sont aussi représentées les deux droites correspondant aux équations (1) (droite E_a) et (2) (droite E_b). Le domaine compris entre ces deux droites correspond au domaine de stabilité de l'eau.



Le diagramme potentiel-pH met en évidence plusieurs domaines :

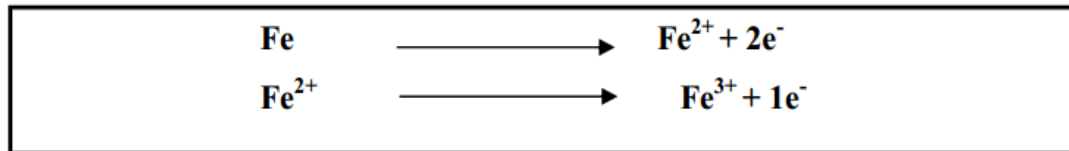
- Des zones de corrosion, on est dans une zone de stabilité d'espèces solubles du fer (Fe⁺²).
- Des zones de passivité, on est dans une zone de stabilité d'un de ses oxydes.
- Des zones d'immunité, le métal ne réagit pas, on est dans une zone de stabilité du fer (Fe). [15]

III) La corrosion d'acier :

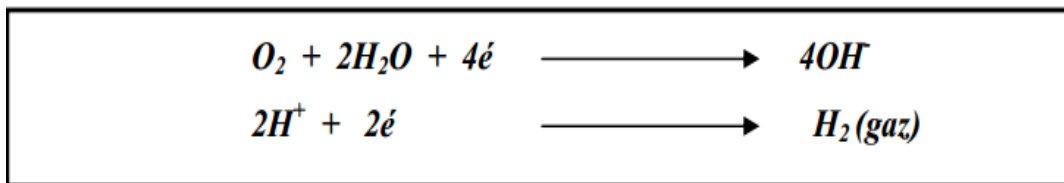
La corrosion concerne tous les métaux qui ont tendance, sous certaines conditions, à retourner à leur état d'énergie le plus bas, c'est à dire sous forme oxydée. Pour l'acier, la corrosion se traduit par la formation de rouille. Ce produit composé d'oxydes plus ou moins hydratés ne se forme qu'en présence d'oxygène et d'eau à température ordinaire. Cette corrosion est dite aqueuse et c'est la forme la plus fréquente en construction métallique.

La corrosion est un phénomène électrochimique : ce qui signifie qu'il se crée des piles à la surface de l'acier, dans lesquelles une des électrodes, l'anode, se consomme au bénéfice de l'autre, la cathode, qui reste intacte. L'électrolyte est constitué par l'eau, plus ou moins conductrice et oxygénée. En pratique, ces piles se forment dès qu'il y a hétérogénéité à la surface de l'acier et qu'il se crée des zones anodiques et des zones cathodiques. [36]

La corrosion de l'acier, en solution aqueuse aérée requiert deux réactions électrochimiques élémentaires : l'oxydation de l'acier (assimilée ici à celle du fer) d'une part et la réduction d'espèces oxydantes (oxygène dissous) présentes au sein de la solution d'autre part :



Dans l'eau pure, les réactions cathodiques associées sont :



Les couches de produits de corrosion formés lors de la dégradation de l'acier dans de l'eau aérée agissent comme une relative barrière de diffusion vis-à-vis de l'oxygène et de l'eau. [16]

III-1. Les types de corrosion :

❖ Corrosion chimique :

Il s'agit d'une réaction purement chimique entre la surface d'un matériau et un gaz ou un liquide non électrolyte. Par exemple, l'oxydation de l'acier ordinaire à haute température par l'oxygène de l'air est une corrosion chimique.

❖ Corrosion électrochimique :

C'est une réaction électrochimique entre la surface d'un matériau et un liquide électrolyte.

❖ Corrosion biochimique :

C'est l'attaque bactérienne des matériaux métalliques, en particulier dans les canalisations enterrées et les réservoirs. [16][32]

III-2. Les formes de corrosion :

Plusieurs formes de corrosion peuvent être dénombrées, caractérisées par des modifications de propriétés physiques du métal.

❖ Corrosion Uniforme :

Elle est caractérisée par une réaction chimique ou électrochimique se produisant uniformément sur toute la surface considérée. [37]

❖ Corrosion par piqûres :

La corrosion par piqûres est caractérisée par une attaque très localisée en certains points de la surface et provoque des piqûres. Cette forme de corrosion est produite par certains anions, notamment les halogénures (chlorures...), sur les métaux protégés par un film d'oxyde mince. Elle induit typiquement des cavités de quelques dizaines de micromètres de diamètre. La corrosion par piqûres affecte en particulier les métaux ou les alliages passivés (aciers inoxydables, les alliages d'aluminium). [16][32]

❖ Corrosion inter granulaire :

Ce type de corrosion se manifeste aux joints de grains. Ce phénomène peut provoquer des fissures qui affaiblissent les caractéristiques mécaniques du métal. Certains aciers inoxydables et alliages (fer, chrome, nickel) sont très affectés par ce mode de corrosion qui réduit de façon catastrophique leur résistance mécanique. Ce type de corrosion est un phénomène microscopique (invisible dans les étapes initiales).

Chapitre II :
Méthode d'étude

Introduction :

Ce chapitre présente un exposé de l'ensemble des techniques expérimentales employées dans cette étude.

Les techniques électrochimiques sont utilisées pour étudier l'interface électrodes/électrolytes. Les techniques d'études micrographiques permettent de déterminer l'effet de différents traitements thermiques sur la microstructure.

I) Méthodes d'analyses électrochimiques :**I-1. Suivi du potentiel en circuit ouvert :**

Potentiel d'abandon, de repos ou encore libre, le potentiel en circuit ouvert (OCP : Open Circuit Potential) est la grandeur électrochimique mesurable la plus immédiate.

Cette technique simple, qui consiste à suivre le potentiel en fonction du temps d'immersion dans le milieu est la seule mesure qui n'entraîne absolument aucune perturbation de l'état du système étudié. Elle est mesurée par rapport à un potentiel de référence, dans ce cas celui de l'électrode au calomel saturée Hg/Hg₂Cl₂/KCl (2 électrodes sont nécessaires seulement). Le suivi du potentiel en circuit ouvert apporte des informations préliminaires sur la durée d'immersion nécessaire à l'établissement d'un régime stationnaire nécessaire à l'utilisation des autres techniques électrochimiques (polarisation linéaire et les impédances électrochimique). L'équilibre du système électrochimique est atteint lorsque le potentiel est constant en fonction du temps. [17]

I-2. Courbe de polarisation $I = f(E)$:

Les courbes intensités -potentiel (I-E) représentent l'évolution de l'intensité de courant de l'électrode de travail soumise à une différence de potentiel, représentée par une courbe $I = f(E)$, qui est la somme des courants des réactions électrochimiques se produisant à la surface de l'électrode. Nous imposons, grâce au potentiostat liée à un ordinateur et son logiciel permettant la programmation d'un protocole de balayage, une différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence et on mesure la densité de courant traversant l'électrode de travail et le contre électrode (ou électrode auxiliaire). [15]

Le tracé des courbes de polarisation il renseigne sur la cinétique de l'étape la plus lente il peut donc être exploité pour mesurer la vitesse de corrosion. Elle permet de déterminer d'une façon précise d'autres paramètres électrochimiques d'un métal au contact d'un électrolyte pour savoir : le courant de corrosion (i_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes de Tafel, la résistance de polarisation (R_p). Elle donne des mesures rapides et sa mise en œuvre est relativement simple. [9]

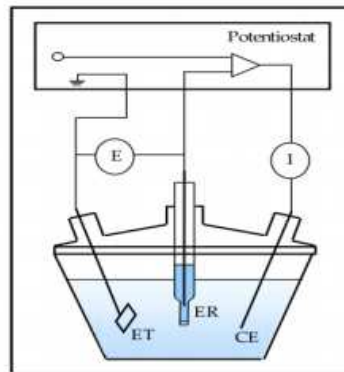


Figure II.1 : Schéma de principe d'un montage à 3 électrodes, ET : électrode de travail, ER : électrode de référence et CE : contre électrode.

L'étape la plus lente se compose de différentes réactions élémentaires (transfert de charge, transport de matière, adsorption des espèces sur l'électrode...).[34]

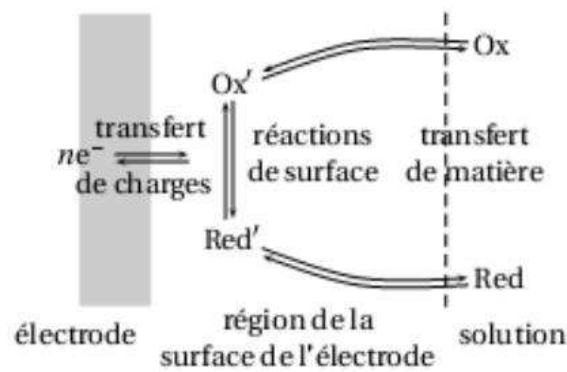


Figure II.2 : les étapes réactionnelles d'une réaction d'électrode. [35]

I-2-1. Equation de butler-volmer :

L'équation complète suivant le modèle de Butler-Volmer en absence de transfert de matière s'écrit :

$$i = i_0 \exp \left(\frac{\alpha nF}{RT} \eta \right) - i_0 \exp \left(- \frac{(1-\alpha)nF}{RT} \eta \right).$$

Où

n : nombre d'électrons mis en jeu.

I : le courant global ($A.cm^{-2}$).

α : coefficient de transfert électronique ($0 < \alpha < 1$).

η : surtension appliquée à l'électrode η (V).

I_0 : le courant de corrosion ($A.cm^{-2}$).

R : constante des gaz parfaits ($8,314 J.mol^{-1}.K^{-1}$).

T : température (K).

F : constante de Faraday ($96450 C$). [18]

I-2-2. Méthode de Tafel :

En tout point de la courbe de polarisation, le courant global est la somme des courants anodiques (I_a) et cathodique (I_c) des réactions partielles.

$$i = i_a + i_c .$$

$$i_a = i_0 \exp \left(\frac{\alpha nF}{RT} \eta \right) .$$

$$i_c = - i_0 \exp \left(- \frac{(1-\alpha)nF}{RT} \eta \right).$$

Il s'agit d'une méthode d'extrapolation basée sur l'équation $E = f(I)$ de Butler- Volmer. Cette technique utilise des portions de la courbe de polarisation situées loin de l'équilibre où le système est fortement polarisé, c'est-à-dire les portions pour lesquelles les surtensions η supérieurs à 100 mV (domaine anodique) et η inférieurs -100 mV (domaine cathodique).

Cette technique permet de séparer les deux processus anodique et cathodique donnés par la loi de Butler – Volmer. Les coefficients de Tafel anodique β_a et cathodique β_c définis comme suit :

$$\beta_a = \frac{RT}{\alpha nF} \quad , \quad \beta_c = \frac{RT}{(1-\alpha)nF} .$$

la relation devien :

$$i = i_0 \exp \left(\frac{\eta}{\beta_a} \right) - i_0 \exp \left(-\frac{\eta}{\beta_c} \right).$$

Lorsque $\frac{\eta}{\beta_a} \gg 1$ l'équation devient :

$$i = i_a = i_0 \exp \left(\frac{\eta}{\beta_a} \right).$$

Le logarithme donne :

$$\eta = \beta_a [\text{Ln}(i) - \text{Ln}(i_0)].$$

En passant au logarithme en base dix et en définissant les constantes de Tafel anodique a_a et b_a on obtient l'équation de Tafel d'une réaction anodique .aussi appelée droite de Tafel anodique :

$$\eta = a_a + b_a \log(i).$$

$$a_a = -2,303 \beta_a \ln i_0.$$

$$b_a = 2,303 \beta_a.$$

De façon analogue pour le domaine de Tafel cathodique lorsque $\frac{\eta}{\beta_c} \ll 1$:

$$i = i_c = -i_0 \exp \left(-\frac{\eta}{\beta_c} \right).$$

$$\eta = \beta_c [\text{Ln}(i_0) - \text{Ln}(|i|)].$$

Ceci permet d'exprimer les constant de Tafel cathodique a_c et b_c de l'équation de Tafel d'une réaction cathodique :

$$\eta = a_c + b_c \log(|i|).$$

$$a_c = -2,303 \beta_c \ln i_0.$$

$$b_c = 2,303 \beta_c.$$

L'extrapolation d'une courbe de polarisation expérimentale .mesurée dans le domaine de Tafel au potentiel réversible .révélé la densité du courant d'échange i_0 l'inverse de la pente de ces droite donne les coefficients de Tafel β_c et β_a . [19][20]

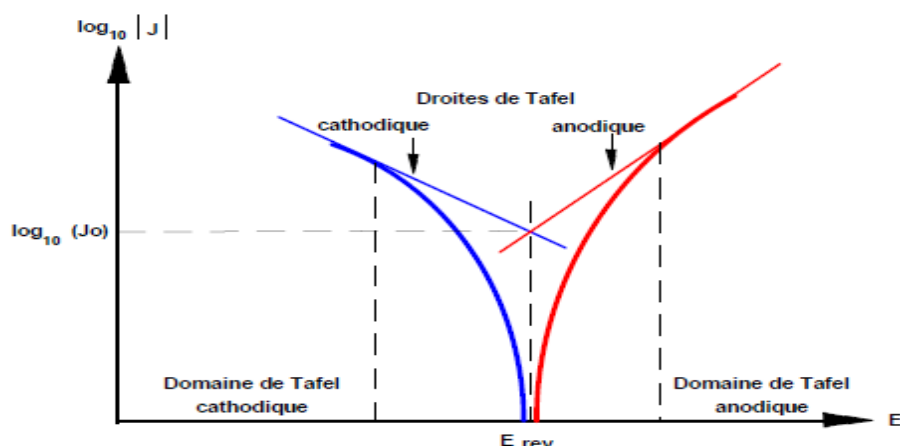


Figure II.3 : Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel.

I-2-3. Détermination des paramètres électrochimiques d'un voltamogramme dans la zone anodique :

Ce sont des méthodes basées sur l'extrapolation pour déterminer le potentiel de passivation et le courant de passivation l'étendu de pallier de passivation le potentiel de repassivation le potentiel de pique et le potentiel de flade. [21][22][28][27][30]

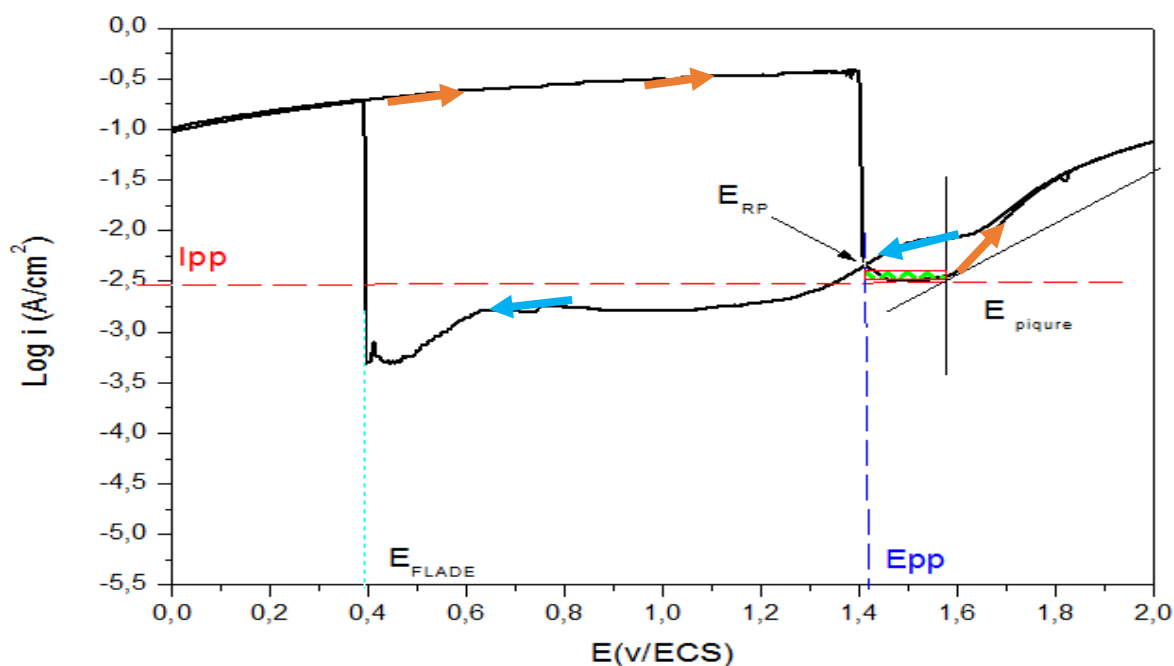


Figure II.4 : Détermination des paramètres électrochimiques dans la zone anodique.

II) Métallographie :

Métallographie Est la discipline scientifique qui examine et détermine la constitution et la structure des constituons de la surfaces d'un métal, alliage et matériau.

En 1863, Henry Clifton Sorby est le premier qui a policer et fait l'attaque chimique sous microscope optique d'un métal correctement, ces travaux ne sont pas assez facile puisque pour avoir une très bonne observation microscopique il faut faire un très bonne polissage vers une surface d'aspect miroir. sa passe par un polissage grossier vers le polissage de la finition.

[1][23]

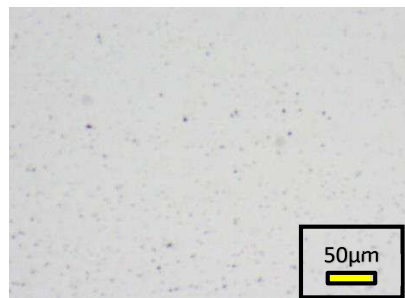


Figure II.5 : Image par microscope optique d'une pièce policé.

La connaissance des matériaux passe par l'évaluation de la forme, de la distribution, de la quantité et de l'identité des constituants (phases) qui les composent. Les outils élémentaires d'auscultation sont essentiellement les rayonnements électromagnétiques et les particules de la matière, ce qui a donné naissance à deux méthodes principales : la microscopie optique et la microscopie électronique. [23][29]

Echelles d'observation :

Une pièce mécanique d'une dimension de l'ordre du mètre est en général constituée de grains métalliques de l'ordre de 10 µm, qui eux-mêmes résultent d'un empilement de mailles cristallines

Élémentaires de quelques dixièmes de nanomètre. Comme tous les éléments de structure concourent aux propriétés et à la valeur d'usage de la pièce, leur observation doit recouvrir en dimension linéaire plusieurs puissances de 10 : les instruments d'observation doivent donc avoir des grossissements de 10^{-1} à 10^6 . [4]

Le premier instrument d'observation est l'œil, qui permet d'examiner des pièces mécaniques jusqu'à des dimensions de l'ordre de quelques dixièmes de millimètre ; on appelle

macroscopie l'observation à l'œil (au besoin aidé d'une loupe simple) depuis l'échelle du mètre jusqu'à environ 0,04 mm.

Au-delà, on utilise des instruments optiques et électroniques : c'est le domaine de la microscopie, qui permet d'examiner des objets de 0,1 mm à environ 1 nm. [24][31]

II-1. Préparation des surfaces :

Les principaux caractères d'un objet métallique industriel sont : sa santé (continuité du matériau), sa propreté (absence de matière étrangère nuisible) et son homogénéité physique (en structure) et chimique.

II-1-1. Le polissage :

Pour les surfaces préparées, la finesse du polissage, c'est-à-dire la micro géométrie de surface, est liée à la dimension des éléments de structure à détecter. Un élément de quelques dixièmes de millimètre tolère un dégrossissage au papier, ou un meulage fin ; par contre, les éléments plus fins exigent un polissage miroir (appelé poli *spéculaire*).

a) Polissage mécanique :

La micro-géométrie souhaitée peut être obtenue par enlèvement mécanique de microporeux avec des outils très fins : les abrasifs.

Pour des raisons de rendement (rapidité et qualité de polissage), on utilise d'abord des abrasifs gros, puis des abrasifs de plus en plus fins. Les abrasifs plus fins que 10 μm sont donc utilisés en poudre dispersée dans un liquide ou dans une pâte, mais alors le rendement de coupe de ces abrasifs libres devient très faible ; ils ont en effet plus tendance à rouler qu'à couper, et leur maintien est assuré par un tissu ou un velours.

Donc il y a le pré-polissage suivi par le polissage est finalement le plissage de finition.

Tableau II-1 : grosseur de grain des papiers abrasifs.

Granulométrie US-standard	60	80	120	180	360	400	600	800	1200	1500	2000	4000
Grosseur de grain (μm)	260	200	160	76	39	35	26	22	14	10	8	5

b) Polissage électrolytique :

Le polissage électrolytique est fondé sur la dissolution anodique de la surface de l'échantillon plongé dans un électrolyte approprié, et sous un potentiel et un courant déterminés.

c) Polissage chimique :

La dissolution du métal se fait comme par polissage électrolytique, mais sans passage de courant extérieur ; les solutions de polissage sont alors plus sophistiquées pour s'ajuster aux potentiels de dissolution des différentes phases et constituants de structure, de manière à obtenir un nivellement de la surface, sans attaque si possible.

d) Polissage ionique :

Il s'effectue par bombardement d'ions argon produits par une décharge de 6 kV environ entre une anode et une plaque cathode percée d'un orifice laissant passer des ions Ar^+ , sous vide d'environ 10^{-2} Pa. L'échantillon de quelques cm^2 , placé sur une platine en rotation-translation, est ainsi abrasé sous incidence presque rasante, pendant quelques heures. Il en résulte une surface peu ondulée, exempte d'écrouissage et de pollution.

*Applications :

- détection des microfissures et microporosités $< 0,1 \mu\text{m}$.
- possibilité d'attaque ionique sous incidence normale.
- réalisation de lames très minces de grande surface pour examen au MET.
- les échantillons peuvent être conducteurs ou non (céramiques), ou multicouches.

II-1-2. Conservation :

Toute surface d'acier cassée ou attaquée chimiquement rouille très rapidement et nécessite soit un rinçage neutralisant, soit une passivation avec HNO_3 concentré (attaque macrographique).

Déjà pendant le polissage, elles doivent être nettoyées avec du coton sous l'eau courante ou bien par immersion dans un bain d'alcool agité par ultrasons. [31]

II-2. Attaque chimiques :

Pour réveiller une structure d'une surface en exerce un attaque chimique sélective, donc chaque alliage a sont solution d'attaque chimique déterminé dans des tableaux comme le suivant :

Tableau II-2 : Réactifs d'attaque chimique.

Métaux et alliage	Réactifs (composition)	Durée et température d'attaque
Cuivre et laitons.	HNO ₃ 14N (densité 1,40)..... 10 à 50 cm ³ . H ₂ O..... 100 cm ³ .	quelques minutes 20 °C.
	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ 10 g. H ₂ O..... 100 cm ³ .	1 min 90°C.
Aluminium et ses alliages.	réactif de Tucker : HCl 12N (densité 1,18) 45 cm ³ . HNO ₃ 14N (densité 1,40)..... 15 cm ³ . HF (à 48 %).....15 cm ³ . H ₂ O..... 25 cm ³ .	10 à 30 s 20 °C.
Nickel et ces alliages.	eau régale : HNO ₃ 14N (densité 1,40)25 cm ³ . HCl 12N (densité 1,18) 75 cm ³ .	1 à 10 min 20 °C.
Acier au carbone et acier alliés	HCl 12N (densité 1,18) 50 cm ³ . H ₂ O..... 50 cm ³ .	15 à 60 min 70-80°C.
	HNO ₃ 14N (densité 1,40) 10 à 30 cm ³ . H ₂ O..... 100 cm ³ .	30 min 20°C.
	réactif cuivrique de Oberhoffer : FeCl ₃ 30 g CuCl ₂ 1 g SnCl ₂ 0,5 g HCl 12N (densité 1,18) 50 cm ³ C ₂ H ₅ OH (densité 0,95) 500 cm ³ H ₂ O..... 500 cm ³	30 s à 2 min 20 °C.
	réactif Nital : HNO ₃ 14N (densité 1,40) 1 à 3 cm ³ . C ₂ H ₅ OH (densité 0,95) 100 cm ³ .	5 s à 2 min 20 °C.
	réactif au picrate de sodium : NaOH (densité 1,33)..... 25 g	

	H ₂ O..... 75 cm ³ . acide picrique..... 2g.	10 min 50 °C.
Acier spéciaux	réactif de Murukami: K ₃ [Fe(CN) ₆] 10g. KOH (densité 1,33) 10 g. H ₂ O.....100 cm ³ .	35s à 5 min 20 -50 °C.
	réactif à l'eau régale glycinée : HNO ₃ 14N (densité 1,40) 10 cm ³ HCl 12N (densité 1,18) 20 à 40 cm ³ . glycérol 20 à 40 cm ³ .	30 s à 20 min 20 °C.
Titane et ces alliages	HF 48 %..... 10 cm ³ . HNO ₃ 14 N (densité 1,40) 5 cm ³ . H ₂ O..... 85 cm ³ .	10 s 20 °C.

II-3. L'analyse de la structure micrographique :

L'analyse de la structure d'un matériau se fait au moyen d'un outil d'exploration (particules ou rayonnements) qui extrait des informations que l'on analyse ensuite en termes de topographie (image), de cristallographie (maille élémentaire) et d'analyse élémentaire (éléments chimiques et ions). Suivant les résultats à atteindre et suivant les propriétés des particules et rayonnements émis, les systèmes canaliseurs et détecteurs sont très variés et ont donné naissance à des appareils nombreux plus ou moins sophistiqués. Tous les systèmes utilisant des particules côté excitation et côté émission nécessitent des enceintes à vide poussé ; certains détecteurs exigent en plus des températures très basses (azote, hélium liquide).

II-3-1. Microscope électronique à balayage (MEB) :

Il utilise un fin faisceau d'électrons, émis par un canon à électrons. Des lentilles électromagnétiques permettent de focaliser le faisceau d'électrons sur l'échantillon. L'interaction entre les électrons et l'échantillon provoque la formation d'électrons secondaires de plus faible énergie. Ils sont amplifiés puis détectés et convertis en un signal électrique. Ce processus est réalisé en chaque point de l'échantillon par un balayage du microscope. L'ensemble des signaux permet de reconstruire la typographie de l'échantillon et de fournir une image en relief. [43]

II-3-2. Diffraction des RX :

La diffraction de rayons X permet la détermination des phases minérales micro et polycristallines des matériaux.

Principe de la méthode :

L'état cristallin est caractérisé par la répartition tri-périodique dans l'espace d'un motif atomique. Cette répartition ordonnée constitue des plans parallèles et équidistants que l'on nomme plans réticulaires $\{h,k,l\}$. Les distances inter-réticulaires sont de l'ordre de **0.15 Å - 15 Å** et dépendent de la disposition et du diamètre des atomes dans le réseau cristallin. Elles sont constantes, caractéristiques du cristal et peuvent être calculées grâce à la diffraction de rayons X. Un faisceau de rayons X monochromatique et parallèle qui frappe un cristal est diffracté dans une direction donnée par chacune des familles des plans réticulaires à chaque fois que la condition ou loi de Bragg est réalisée :

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

n : ordre de la diffraction.

λ : Longueur d'onde du faisceau de rayons X.

d : distance de deux plans réticulaires.

θ : Angle d'incidence des rayons X.

Les directions des faisceaux diffractés dépendent des dimensions du réseau cristallin ; par exemple, pour un système cubique de paramètre a , la distance interréticulaire d est égale à :

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

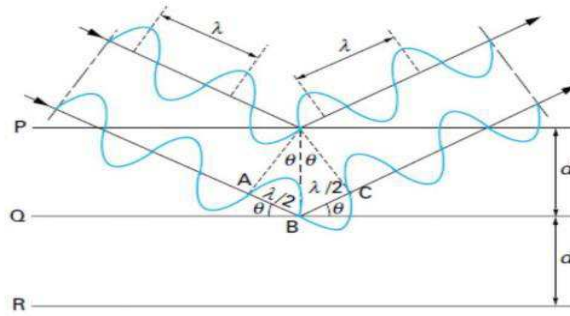


Figure II.6 : Géométrie expliquant la loi de Bragg par analogie à la réflexion.

-Aujourd'hui La méthode de diffraction est utilisée pour :

- * Déterminer la composition chimique de la poudre en comparant le spectre obtenu avec ceux contenus dans une base de données.
- * Etudier les paramètres cristallins a , b , c , α , β , γ .
- * Les positions atomiques et le groupe d'espace.
- * Evolution en température des paramètres de l'échantillon.
- * Déceler la présence d'impuretés. [44]

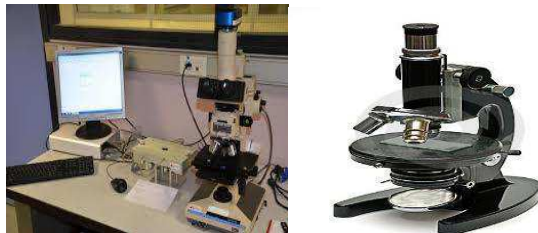


Figure II-7 : Microscope optique.



Figure II-8 : photo représente le MEB.

III) Traitements thermique :

Un traitement thermique est une opération ou une succession d'opérations pendant laquelle (lesquelles) un alliage métallique, à l'état solide, est soumis à un ou plusieurs cycles thermiques.

Les traitements thermiques ont pour but de donner à la pièce traitée les propriétés les plus convenables pour sa mise en œuvre et son emploi. D'une manière générale les traitements thermiques ne modifient pas la composition chimique mais apporte des modifications du point de vue **constitution** (état du carbone, forme allotropique), **structure** (taille de grain, répartition des constituants) et état de contrainte.

Un traitement thermique comporte obligatoirement :

1. Un chauffage ;
2. Un maintien pendant un temps à la température de traitement ;
3. Un refroidissement (retour à la température ambiante).

Les aciers ont un caractère le plus frappant est celui d'être aptes à acquérir, grâce à des traitements thermiques variés, toutes une gamme de propriétés très différentes. [12]

III-1. La trempe :

Est un traitement thermique qui permet l'augmentation de la dureté, de la résistance à la rupture et de la tenue à l'usure, cependant elle fait diminuer la résilience et l'allongement avec l'apparition des tensions internes.

Le cycle opératoire de la trempe comporte :

1. Un chauffage à une température d'austénisation ;
2. Un maintien à cette température pour une austénisation complète ;
3. Un refroidissement brusque (rapide) dans un milieu réfrigérant (eau, huile).

NB :

-La trempe n'est pas un traitement thermique final elle est suivie d'un revenu.

-La température de chauffage est déterminée en fonction de la composition chimique de l'acier et de ses dimensions. [6]

III-2. Le Revenu :

Le revenu est le traitement qui suit généralement la trempe. En effet, une pièce trempée est très dure et cassante (fragile). Le revenu permet alors de diminuer la fragilité de la pièce, tout en lui conservant sa dureté, et de réduire les tensions internes provoquées par le refroidissement rapide lors de la trempe. Le revenu permet donc de maintenir la dureté et d'augmenter la résistance aux chocs de la pièce qui a été trempée.

Ce traitement consiste à chauffer la pièce à des températures plus basses que celles de la trempe. Le cycle opératoire du revenu est comme suite :

1. Chauffage à une température $T \in [250, 680^\circ\text{C}]$;
2. Maintien à cette température ;
3. Refroidissement (la vitesse de refroidissement n'a aucune influence sur la structure). [6]

III-2-1. Types de revenu :**Revenu à basses températures :**

Température voisine à 250°C , ce type de revenu est utilisé pour diminuer les contraintes internes, augmenter la résistance et améliorer la ductilité, cependant la dureté n'est pas altérée. Il est appliqué aux outils de coupe, aux instruments de mesure en acier au carbone et faiblement alliés.

Revenu à températures intermédiaires :

Effectué aux températures comprises entre 350°C et 500°C avec un refroidissement à l'eau, il permet d'augmenter la limite élastique et la résistance à la fatigue. Il est appliqué aux aciers à ressorts.

Revenu à haute température :

Effectué aux températures comprises entre 500 et 680°C , appliqué aux aciers de construction, il crée le meilleur compromis entre la résistance et la ductilité (plasticité).

NB : Une trempe suivi d'un revenu à haute température est appelé traitement d'amélioration.

III-3. La Recuit :

Le recuit est un traitement qui a tendance à rapprocher l'acier de son état d'équilibre sur le plan physico-chimique. Il a pour but de réduire les contraintes internes dans le métal. Ces contraintes peuvent provenir d'un laminage, d'un étirage, d'un soudage ou d'un autre traitement thermique (trempe, revenu). Le recuit permet de rendre l'acier plus mou, donc plus facile à usiner.

Le cycle opératoire du recuit comprend les étapes suivantes :

1. Chauffage jusqu'à une température dite de recuit (qui dépend du type de recuit).
2. Maintien isotherme à la température de recuit ou à des oscillations autour de cette température.
3. Un refroidissement très lent (à l'air calme).[6]

III-3-1. Types de recuit :

Il existe différents types de recuit qui se distinguent par leurs températures de chauffage et de maintien.

- **Recuit d'homogénéisation** : dit aussi de diffusion, il est appliqué aux aciers de coulée (moulage), pour lesquels le refroidissement a entraîné l'hétérogénéité chimique.
- **Recuit de détente (ou de relaxation)** : Ce traitement est utilisé pour éliminer les tensions des pièces soudées et refroidies rapidement ou des produits fabriqués à froid. Le recuit est obtenu en traitant thermiquement la pièce à une température donnée pendant un certain laps de temps, puis en la refroidissant lentement jusqu'à revenir au seuil de température ambiante. Les paramètres temps et température dépendent de la nature de l'alliage. Il est également très utile pour détendre les contraintes emmagasinées pendant la mise en service de l'outil.
- **Recuit d'adoucissement** : dit aussi recuit complet, il s'applique pièces traitées thermiquement, il détruit les effets des traitements thermiques antérieurs, il provoque une structure favorable pour l'usinage ou la déformation à froid.
- **Recuit de régénération** : dit aussi recuit d'affinage, il affine les grains du métal et s'applique aux pièces forgées.

- Recuit de recristallisation :

C'est un recuit destiné à faire recristalliser un acier pour obtenir un grain plus fin, On l'utilise également pour régulariser les effets des contraintes provoquées par la déformation à froid à une température inférieure, les parties extérieures des pièces ainsi façonnées étant plus écrouies qu'à cœur. Dans ce cas, la structure cristalline du métal a été d'autant plus modifiée que les contraintes de déformation ont été plus importantes. Ce traitement est absolument nécessaire entre chaque opération de déformation importante. La recristallisation s'accompagne généralement d'une réduction de la résistance et de la dureté d'un matériau, ainsi qu'une augmentation simultanée de la ductilité. [8]

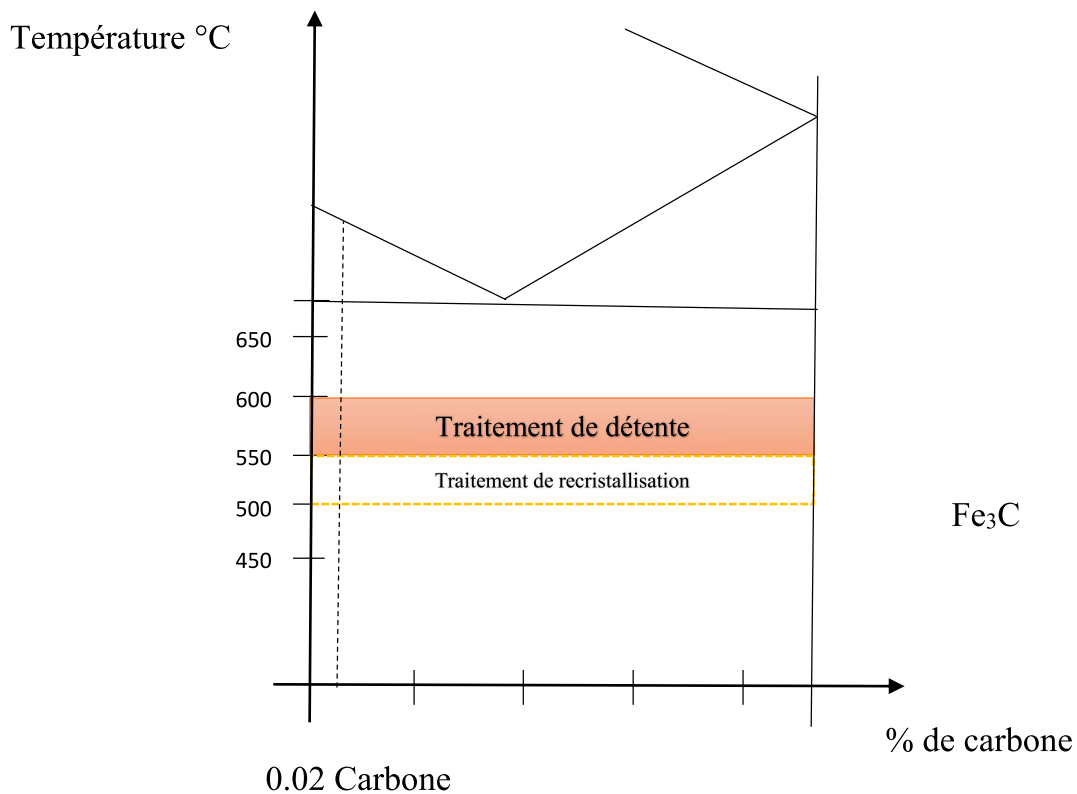


Figure II-9 : Zone de traitement thermique.

Chapitre III :
Partie expérimentale
d'étude

Ce travail a été réalisé en trois parties, la première concernant le traitement thermique effectué au niveau des Laboratoires de recherche de Chimie et de Physicochimie des Matériaux. La partie portant sur l'étude de corrosion de l'acier réalisé au sein du Laboratoire de Mécanique et les analyses par MEB ont été effectués au niveau du laboratoire de mécanique des matériaux à l'université de Bab Ezzouar.

I) Découpage :

Le découpage a été effectué par une Tronçonneuse type Buehler ABAASIMET 2.



Figure III-1 : Tronçonneuse.

La figure III-2 représente un Cordon de soudure de pipeline X70.



Figure III-2 : schéma cordon de soudure.

L'acier est, ensuite découpé en deux selon une coupe transversale suivie par un second découpage horizontale pour obtenir six échantillons, cinq échantillons passant pour les différents traitements thermiques.

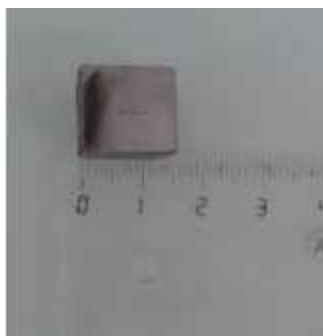


Figure III-3 : échantillon utilisé comme électrodes de travail.

II) Les Traitements thermiques :

Les traitements thermiques ont été effectués par un four tubulaire programmable de mark (Nabertherm).



Figure III-4 : four tubulaire programmable.

II-1.Cycle d'un traitement thermique :

Les échantillons en subir dans le four des températures (450-500-550-600-650), avec un maintien pondant 2 heures, suivie par un refroidissement a l'aire libre.

- Chauffage : L'échauffement à des températures supérieures aux températures.
- Maintien : Maintient à une température définie (450-500-550-600-650) pendant 2h.
- Refroidissement : Refroidissement lent à l'aire.

Comme référence, Un échantillon a été laissé sans subir un traitement thermique.

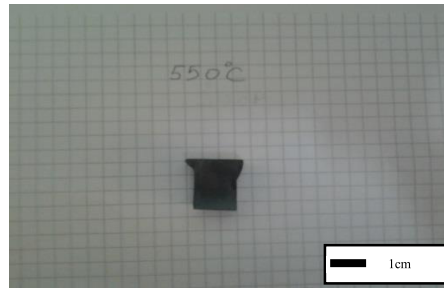


Figure III-5 : Echantillon après traitement thermique.

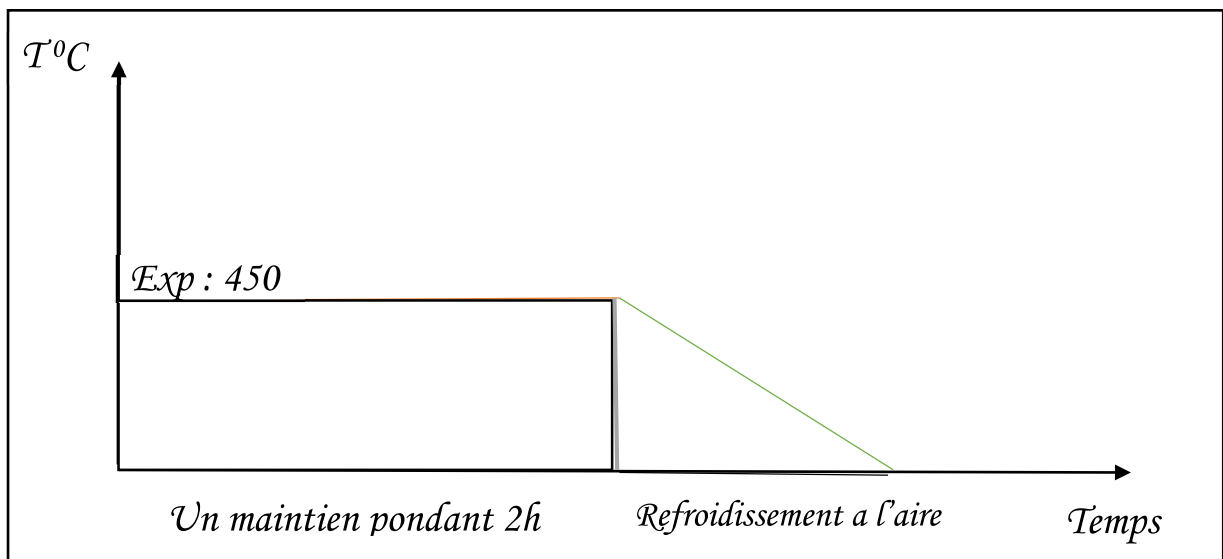


Figure III-6 : Cycle du traitement thermique.

III) Les Analyses métallographique :

Il est nécessaire de bien connaître l'état de la microstructure de la surface des échantillons, des essais micrographiques ont été réalisés pour savoir l'effet des différents traitements thermiques sur la surface de chaque échantillon.

Les échantillons ont été polis et passent par l'attaque chimique par la solution nitale. Par un microscope optique des photos ont été récolte pour chaque échantillon, afin de détermine l'effet de traitement thermique sur la microstructure (les joints du grain, microfissures, microporosités).Suives par des analyses DRX.

III-1. Enrobage :

L'enrobage est réalisé en résine à froid afin découvrir que la partie opposée à la soudure ils permettent d'obtenir des échantillons de taille standard pour faciliter le polissage en particulier pour les petits échantillons et pour garder une seule surface en contact avec l'électrolyte pour les essais électrochimiques. Après l'opération d'enrobage, nous obtenons un cylindre de résine durci, qui entoure nos échantillons.



Figure III-7 : L'enrobage en résine à froid.

III-2. Polissage :

Le polissage a été effectué par une polisseuse (minitech 233), Le polissage passe par le polissage grossier vers le polissage de finition, le polissage grossier avec des papiers abrasif de (180-360-600-800-1200-1500-2000) suivie par un polissage de finition par la feutrine et l'alumine a but d'avoir un aspect miroir de notre échantillons.



Figure III-8 : Polissage par papier 2000.



Figure III-9 : Polissage de finition par la feutrine et l'alumine.

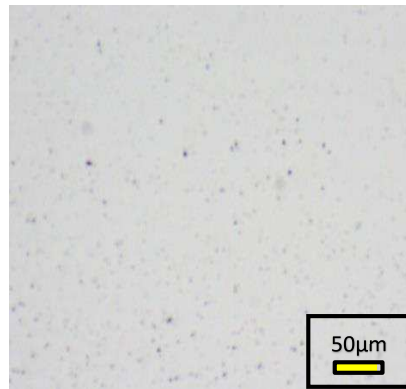


Figure III-10 : micrographie par microscope optique après le polissage de finition.

III-3. Attaque chimique :

Les examens métallographiques nécessitent au préalable une attaque chimique convenable à chaque nuance pour mettre en exactitude la morphologie structurale. Cette opération donne une différence de nuance entre les différentes phases (l'orientation cristallographique de chaque phase). Le réactif chimique utilisé dans notre cas (aciers X70) est la solution Nital dont la composition est 4 % (4 ml d'acide nitrique et 96 ml d'éthanol) ; le pourcentage optimal pour nous c'été 4%, une fois exposée sur la surface de l'échantillon à un temps de maintien respecté, l'opération doit être suivie d'un rinçage à l'eau distillé et enfin le séchage.

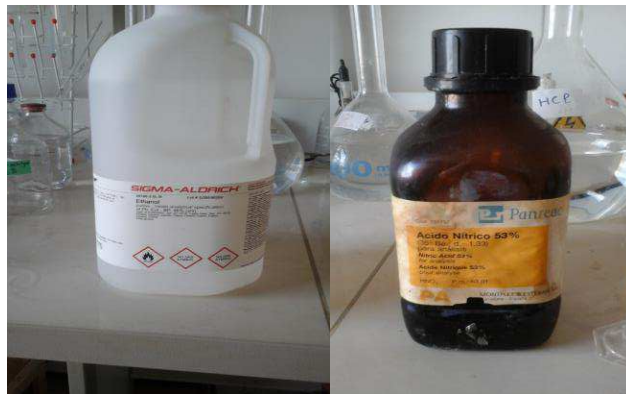


Figure III-11 : Les solutions mères de préparation.



Figure III-12 : Solution d'attaque chimique (solution nitale).

III-4. Examen métallographique :

Pour la caractérisation des morphologies des surfaces des échantillons, un microscope optique a été utilisé.



Figure III-13 : Microscope optique.

IV) les Analyses DRX :

Il s'agit d'un diffractomètre de la compagnie PHILIPS, il est composé d'une source de rayons X, d'un porte échantillon et d'un détecteur à rayon X qui enregistra l'intensité lumineuse diffractée en fonction de l'angle de diffraction. L'acquisition des données se fera sur l'ordinateur grâce à un logiciel réalisé. Les mesures de diffractions sont effectuées en sein de laboratoire de diffraction des rayons X par un diffractomètre θ - 2θ Phillips assisté par le logiciel d'acquisition X'PERT. Les rayons X sont émis par une anode de Cu $k\alpha=1.54060\text{\AA}$. Les paramètres opératoires pour tous les échantillons sont 40 kV et 50 mA avec un pas de 0.02° et un temps de fixation de 1seconde pour chaque pas. Le balayage est effectué sur une plage 2θ de (20° - 130°) avec rotation et un temps totale de 1heure :31min.

La Figure III- 14 représente un diffractomètre de rayons X Philips et la figure III-15 représente le Porte échantillon de diffractomètre des rayons X.



Figure III- 14 : photo diffractomètre de rayons X Philips.



Figure III-15 : Porte échantillon de diffractomètre des rayons X.

V) Electrochimie :**Solution électrolytique :**

Cette étude est réalisée dans un milieu acide sulfurique naturellement aéré, Une solution d'acide sulfurique H_2SO_4 (1N) préparée au laboratoire par : prélèvement de 27 (ml) de la solution commerciale d'acide sulfurique ($M= 98,08$ g/mol, Pureté 97% et $d=1.84$). Le volume ainsi prélevé est mis dans une fiole jaugée (1 L), puis le volume est complété avec de l'eau distillée, de ce fait une solution 0.5 M d'acide sulfurique est obtenue.

Dispositif expérimental :

Les études de polarisation ont été effectuées dans une cellule à double parois en verre pyrex de 500 ml, avec trois électrodes comprenant l'acier (X70) comme électrode de travail, une électrode auxiliaire (platine) et une électrode de référence au calomel saturé. Les électrodes utilisées pour les mesures électrochimiques sont immergées dans une solution électrolytique (H_2SO_4 1N), et connectées à un Potentiostat modèle (PGP 201) de marque voltalab radiomètre analytique, relié à un ordinateur qui permet l'acquisition des données (la figure III. 16).



Figure III-16 : Dispositif expérimental des techniques électrochimiques.

Les données sont traitées grâce au logiciel (Volta Maser 4). Les courbes de polarisation Potentiodynamique anodiques et cathodiques, sont enregistrées à une vitesse de balayage de 0.5 mV /min, Les pentes de Tafel cathodiques (β_c) et anodiques (β_a) et les densités de courant

de corrosion sont obtenues graphiquement par l'intersection des droites de Tafel anodique et cathodique extrapolées au potentiel de corrosion.

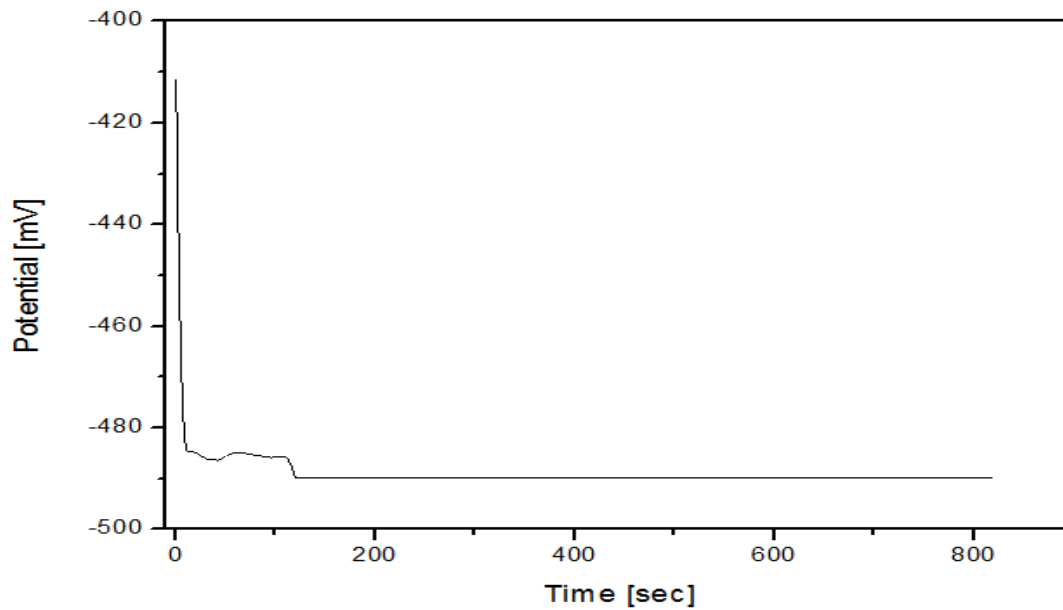


Figure III-17 : Variation de potentiel libre en fonction du temps en milieu H₂SO₄ à 25°C° pour l'acier X70.

VI) LE MEB :



Figure III-18 : microscope électronique à balayage (MEB).

Un microscope électronique à balayage du mark (JEOL-JSM-6360) Figure III-18 permet l'observation micrographique sous le faisceau électronique, pour la haute résolution (du micromètre au nanomètre).

Les échantillons ont été polis et passent par l'attaque chimique par la solution H_2SO_4 1N pendant 12 h, afin de déterminer l'effet de corrosion sur la microstructure de la surface et pour déterminer la forme de corrosion et la morphologie des produits de corrosion.

Les caractéristiques techniques suivantes sont respectées pour avoir une très haute optimisation :

- émission froide (le gaz de l'azote).
- à 25 kV la résolution garantie sur site de 1 nm.
- la dimension d'échantillons jusqu'à 40 mm de diamètre.
- gamme de tensions d'accélération vaste : de 0.1 kV à 30 kV.

Chapitre IV :
Résultats et discussion

Ce chapitre est consacré au comportement électrochimique de l'acier X70 et l'effet des différents traitements thermiques vis-à-vis de la corrosion dans le milieu H₂SO₄ (1N), par l'étude des courbes de polarisation cyclique, associés aux analyses de surface (microscope optique, DRX, MEB).

I) Analyse métallographique et l'étude de l'effet des traitements thermiques :

Il est nécessaire de bien connaître l'état de la microstructure de la surface des échantillons, des essais micrographiques ont été réalisés pour savoir l'effet des différents traitements thermiques sur chaque échantillon.

Les échantillons sont attaqués par la solution nital 4% de sorte que les répartitions des grains peuvent être observées, les photos micrographiques des figures (IV-1, IV-3, IV-5, IV-7, IV-9, IV-11) montrent que la structure est constituée essentiellement de ferrite (blanc) et de la perlite et une faible quantité de précipités dus à la dissolution des éléments d'addition (foncé), pour confirmer la présence de ferrites et de la cémentite en utilisant la diffraction des rayons X. La cémentite n'est pas uniformément répartie.

Les photos micrographiques représentent une nette diversité micrographique entre les différents échantillons. Les spectres DRX révèle l'apparition de nouveau composé selon le traitement thermique, néanmoins sur tous les spectres obtenus nous avons les pics correspondant à la ferrite et la cémentite à des intensités plus ou moins intense.

- **Échantillon sans traitement thermique :**

La figure IV-1 présente le diffractogramme de l'échantillon et la figure IV-2 présente la micrographie de l'échantillon ; la microstructure de ce dernier présente une morphologie homogène de la structure avec une faible quantité de perlite. L'analyse par diffraction des rayons X montre la présence des deux phases Ferrite et Fe₃C, il est à noter l'apparition d'un nouvel composé (AlN) aux angles $2\theta = 82, 99$ et 116° , ce dernier il est très difficilement distingué par la micrographie optique (quantité très faible).

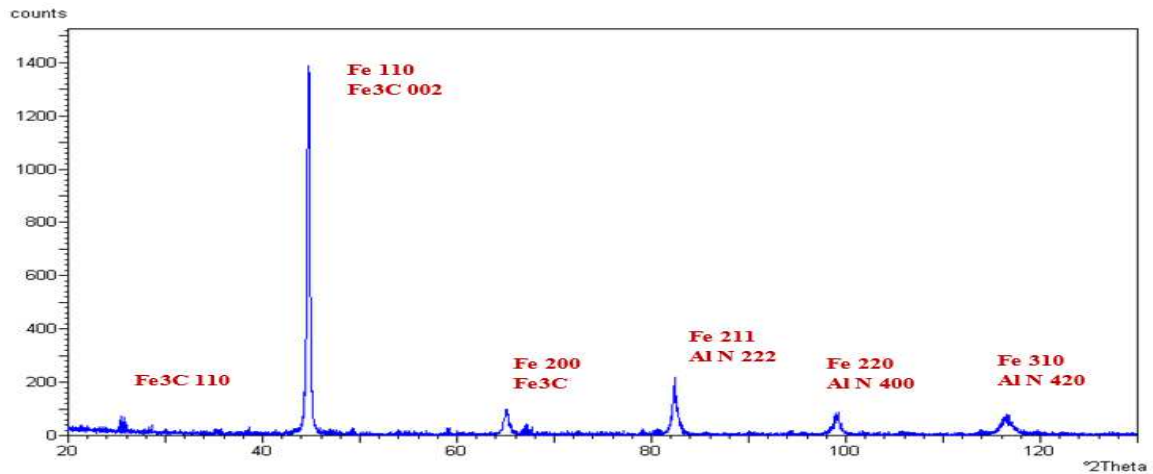


Figure IV-1 : Diffractogramme pour l'échantillon sans traitement thermique.



Figure IV-2 : Micrographie pour l'échantillon sans traitement thermique.

- **Échantillon traité thermiquement à 450 (°C) :**

La figure IV-3 et la figure IV-4 présentent respectivement le diffractogramme et la micrographie de l'échantillon après avoir traité thermiquement à 450°C pendant un temps de maintien de 2 heures.

L'analyse par diffraction des rayons X montre la présence d'une seule phase (matrice de Fe), avec des intensités des pics supérieures à ceux de l'acier sans traitement thermique. D'autre part on constate l'absence totale des composés Fe₃C et AlN.

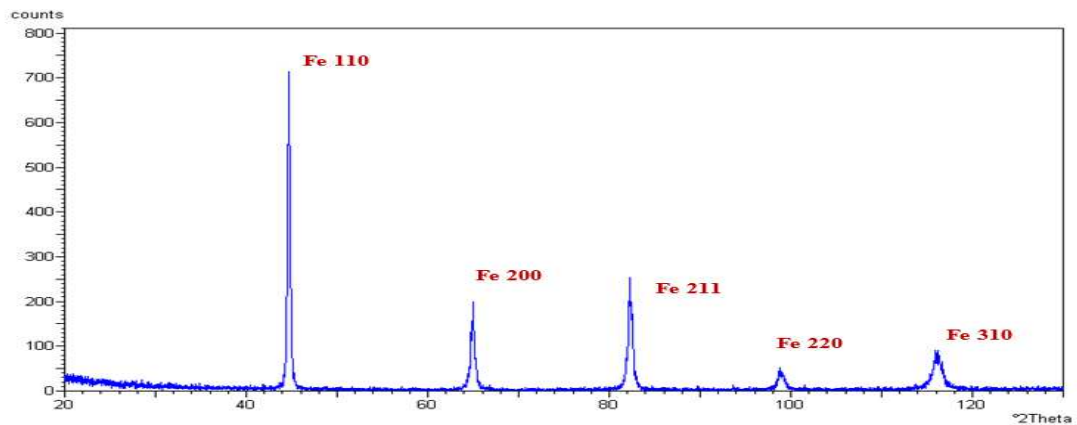


Figure IV-3 : Diffractogramme pour le traitement thermique de 450°C.

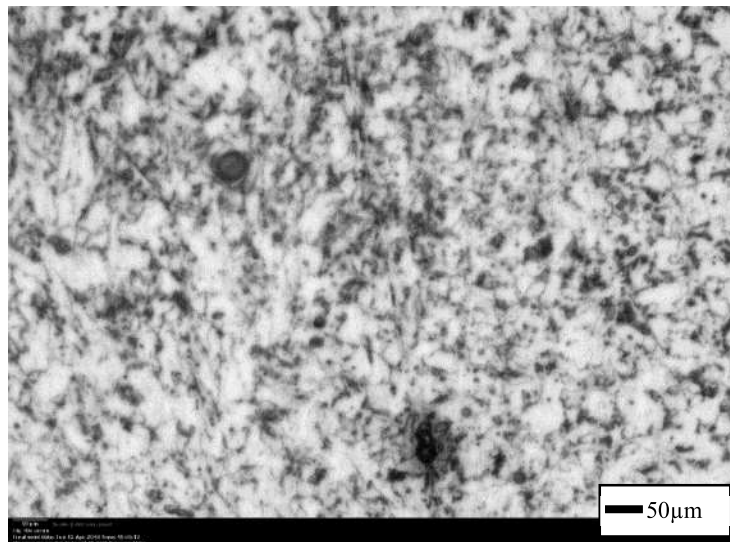


Figure IV-4 : Micrographie pour le traitement thermique de 450°C.

- **Échantillon traité thermiquement à 500 (°C) :**

Comme le confirme l'analyse par diffraction des rayons X de la figure IV-5 et analyse micrographique figure IV-6, une augmentation de la température de traitement thermique de 450°C à 500°C pendant le même temps de maintien de 2 heures modifiait nettement la micrographie par une augmentation des tailles de grains, l'analyse par diffraction des rayons X montre l'apparition des phases Fe_3C et (AlN) aux angles $2\Theta = 82, 99$ et 116° .

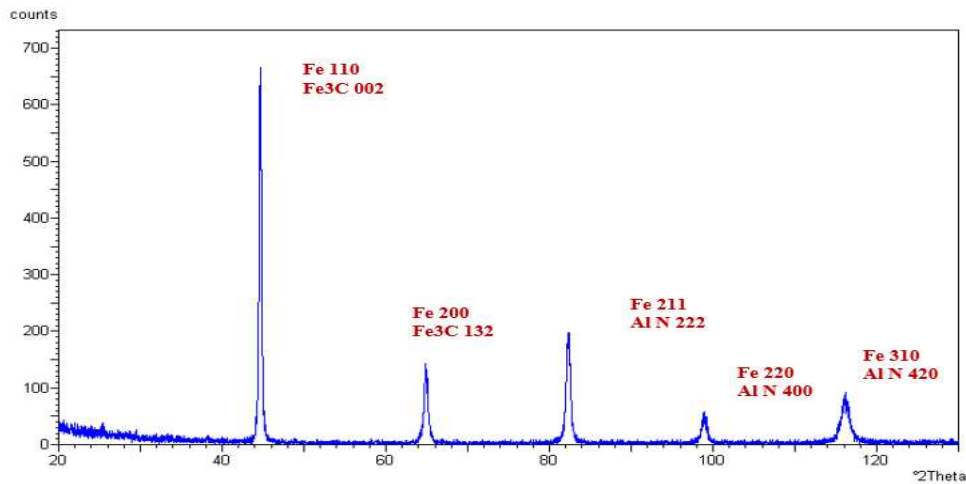


Figure IV-5 : Diffractogramme pour le traitement thermique de 500°C.

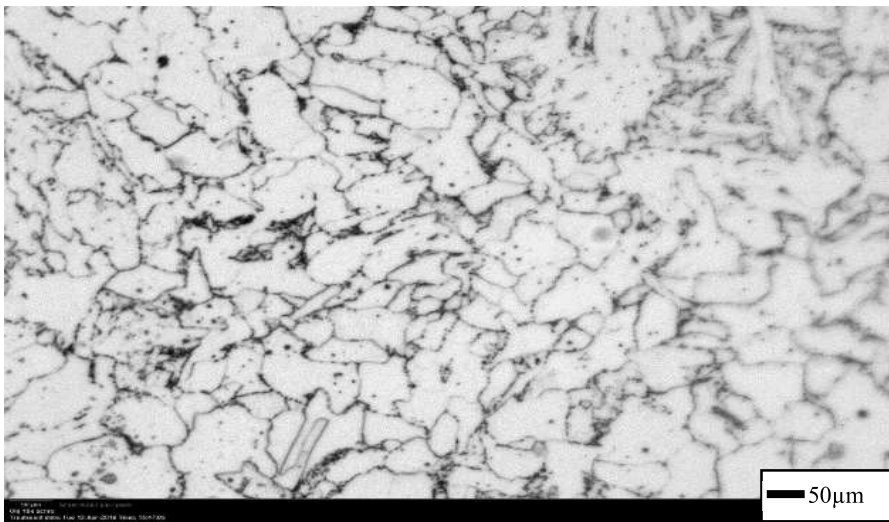


Figure IV-6 : Micrographie pour le traitement thermique de 500°C.

- **Échantillon traité thermiquement à 550 (°C) :**

Le diffractogramme de figures figure IV-7 montrent bien la présence de nouvelles phases telles que (Al_3Nb) et (Nb_3Al) avec une apparition des précipités de carbure de niobium (NbC) et mise à part la phase (AlN) . Ainsi que la micrographie montre bien la modification de la morphologie et la répartition du grain.

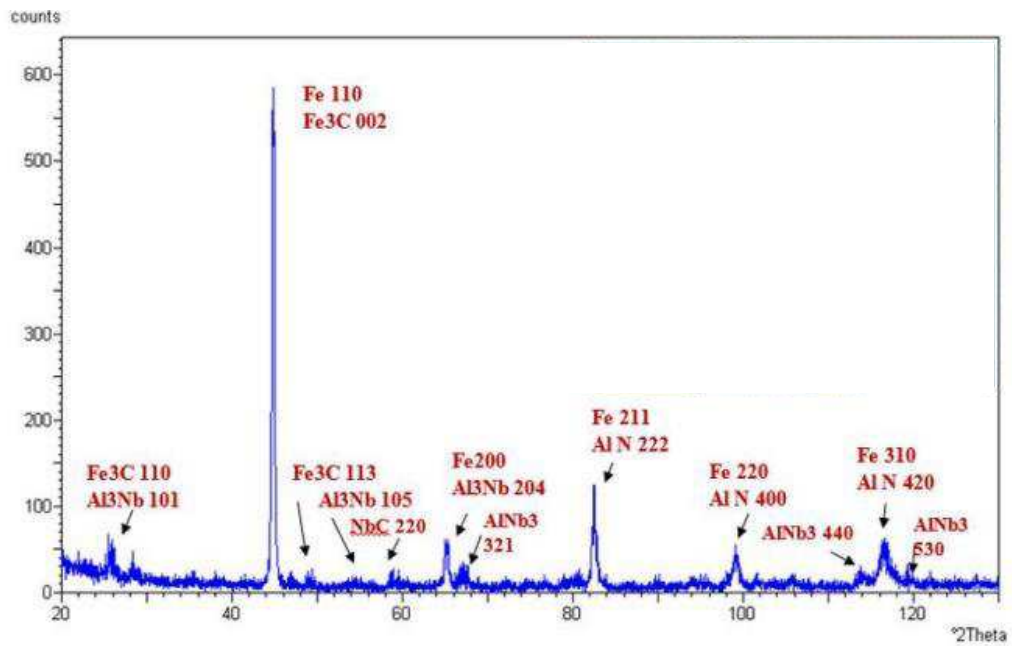


Figure IV-7 : Diffractogramme pour le traitement thermique de 550°C.

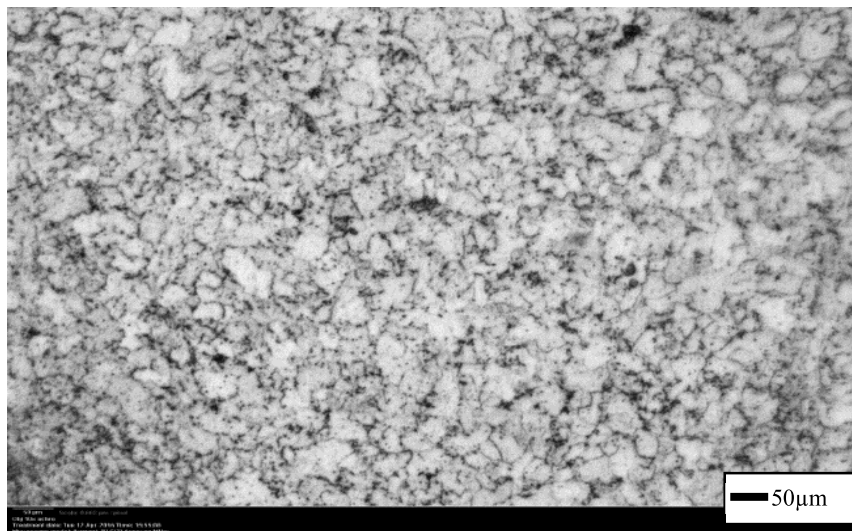


Figure IV-8 : Micrographie pour le traitement thermique de 550°C.

- **Échantillon traité thermiquement à 600 (°C) :**

La figure IV-9 et la figure IV-10 présentent respectivement le diffractogramme et la micrographie de l'échantillon après avoir subi un traitement thermique de 600°C pendant un temps de maintien de 2 heures.

Le diffractogramme présente les phases telles que (Al₃Nb) avec les précipités de carbure de niobium (NbC) mise à part la phase (AlN). La micrographie de l'échantillon montre bien l'évolution de la morphologie et la répartition du grain.

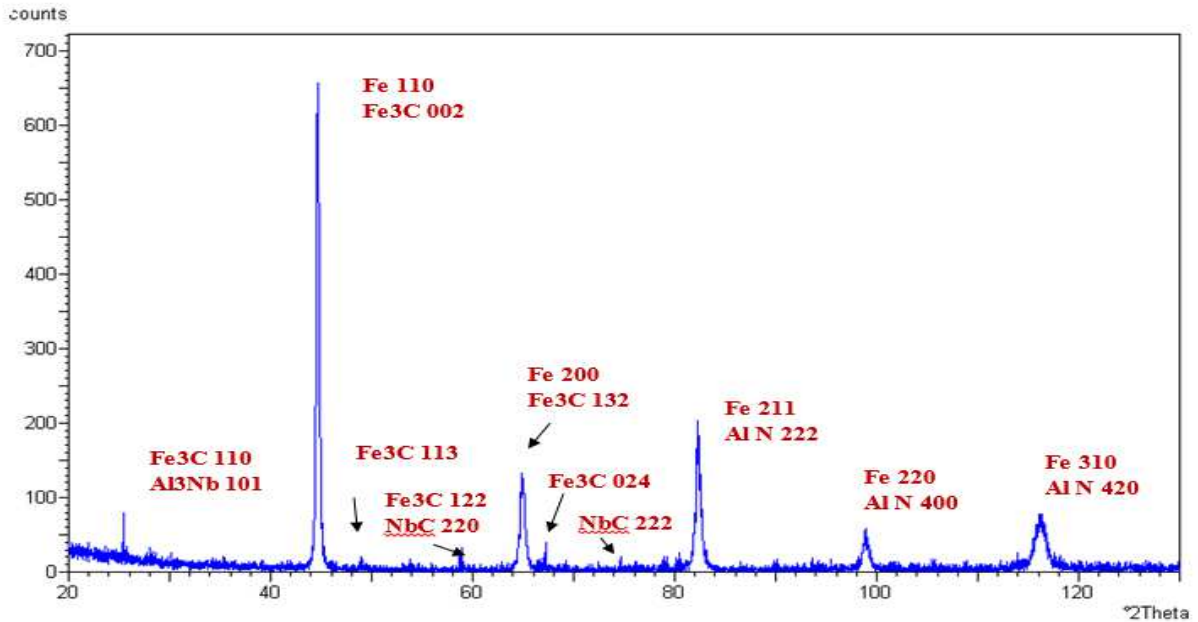


Figure IV-9 : Diffractogramme pour le traitement thermique de 600°C.

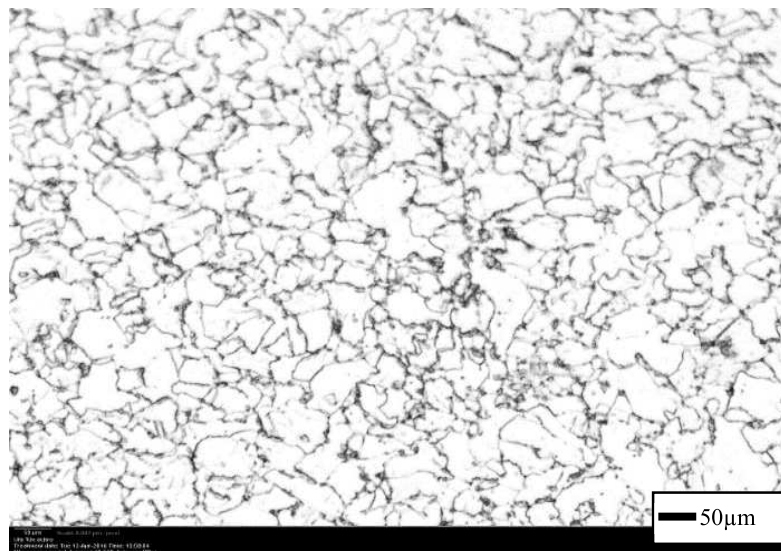


Figure IV-10 : Micrographie pour le traitement thermique de 600°C.

- Échantillon traité thermiquement à 650 (°C) :

La figure IV-11 présente le diffractogramme de l'échantillon qui a traité thermiquement à 650°C, l'analyse par diffraction des rayons X présentent des précipités de carbure de niobium (NbC) et mise à part la phase (AlN).

La figure IV-12 présente la micrographie de l'échantillon qui a traité thermiquement à 650°C, la morphologie et la répartition du grain elle est distinctive.

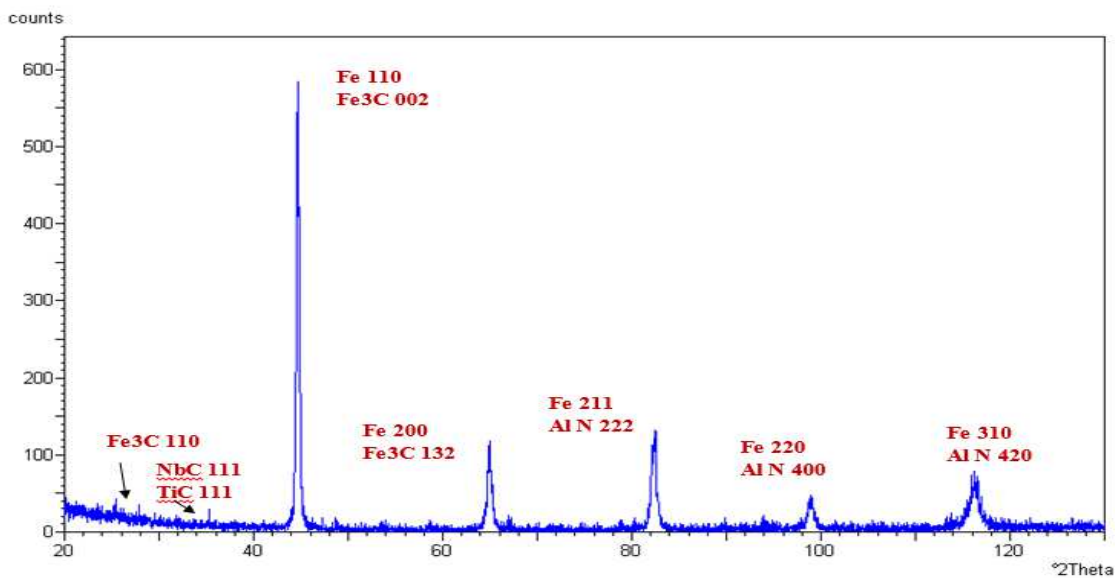


Figure IV-11 : Diffractogramme pour le traitement thermique de 650°C.

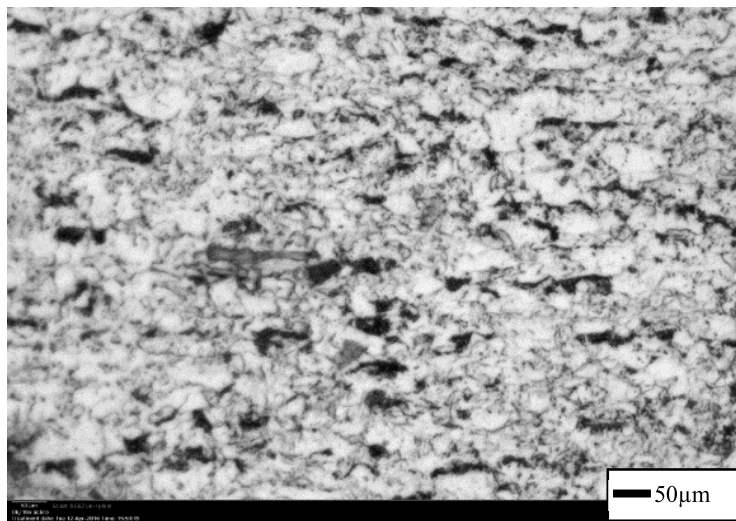


Figure IV-12 : Micrographie pour le traitement thermique de 650°C.

Tableau IV.1 : Résume les composés obtenus par les diffractogrammes DRX pour chaque traitement thermique.

Traitement thermique	Les composés obtenus par la DRX
Sans TT	Fe ; Fe ₃ C ; AlN.
TT 450	Fe
TT 500	Fe ; Fe ₃ C ; AlN.
TT 550	Fe ; Fe ₃ C ; AlN ; NbC ; Al ₃ Nb ; AlNb ₃ .
TT 600	Fe ; Fe ₃ C ; AlN ; NbC ; Al ₃ Nb.
TT 650	Fe ; Fe ₃ C ; AlN ; NbC ; TiC.

II) Effet du traitement thermique sur le comportement électrochimique de l'acier X70 en milieu H₂SO₄ 1N :

En raison de la soudure procédée, la microstructure et les propriétés mécaniques de zone soudée diffèrent notablement de celles du métal de base. Par conséquent, le comportement à la corrosion de la zone soudée devrait être différent des autres zones en milieux corrosifs.

Pour étudier l'effet de traitement thermique sur le comportement électrochimique du métal plongé dans un milieu électrolytique. Des essais électrochimiques ont été donc réalisés en milieu d'acide sulfurique 1N sur les échantillons.

Après le tracé du potentiel libre, l'électrode de travail est polarisée dans une plage de potentiel avec une large gamme. On impose, en programmant le logiciel, un balayage Potentodynamique autour du potentiel de corrosion à une vitesse de 0.5 mV/sec. La plage de potentiels choisie est comprise dans l'intervalle [-800,2000] mV/ECS. Les courbes de polarisation cyclique pour les différents échantillons sont représentées sur la figureIV-13.

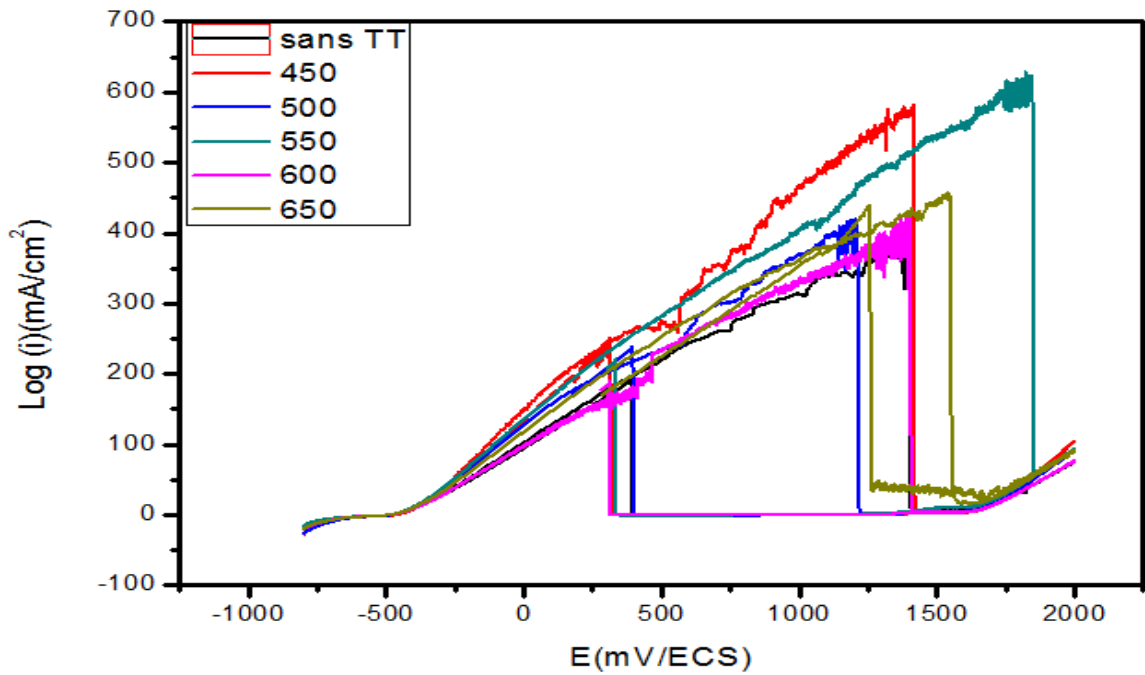


Figure IV-13 : Les courbes de polarisation cyclique pour les différents échantillons étudiés.

Les métaux passifs possèdent en surface une couche mince d'oxyde, film passif, qui sépare le métal de l'électrolyte contrairement aux métaux actifs, qui conservant un contact direct avec la solution, l'épaisseur du film passif atteint typiquement 2 à 3 nm. [20]

La courbe de polarisation d'un métal passivant comporte trois domaines de potentiel :

- Le domaine actif.
- Le domaine passif.
- Le domaine transpassif.

II-1. Effet des traitements thermiques sur le domaine actif :

Les courbes de polarisation pour le domaine actif obtenues dans un milieu H_2SO_4 1N pour les différents traitements thermiques sont présentées dans la figure IV-14.

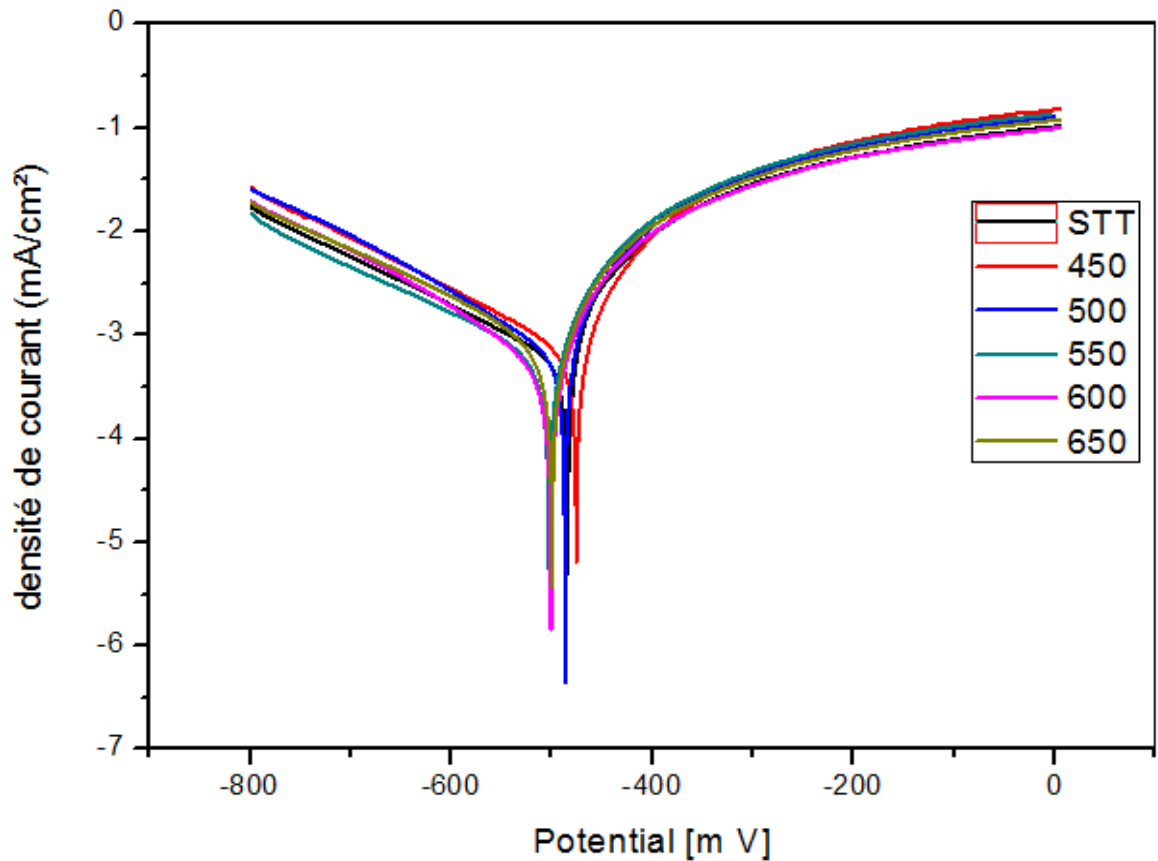
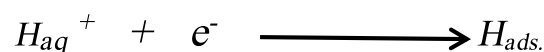


Figure IV-14 : courbes de polarisation pour le domaine actif d'acier X70 dans la solution H_2SO_4 à différents traitements thermiques.

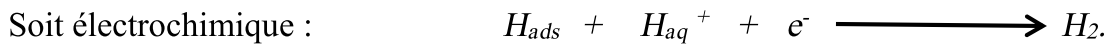
Le domaine cathodique s'étend dans un intervalle de $[-800 \text{ à } E_{\text{corr}}]$ (mV/ECS), la réaction de réduction de l'hydrogène produit par l'acide, on admet généralement que cette réaction nécessite deux étapes successives.

La première est la réaction dite de décharge (ou réaction de Volmer) :



La seconde étape diffère cependant pourrait être :

Soit purement chimique : $H_{ads} + H_{ads} \longrightarrow H_2.$



Le domaine anodique qui s'étale dans une plage de potentiel se présente un accroissement continu du courant en fonction du potentiel correspondant à une oxydation progressive du fer, élément de base de l'acier X70, selon la réaction suivante :



Les valeurs des densités du courant de corrosion (i_{CORR}), potentiels de corrosion de l'acier (E_{CORR}), les pentes de Tafel cathodique (β_c) et anodique (β_a) en fonction des différents traitements thermiques sont données dans le tableau IV.1.

Tableau IV.2 : Paramètres électrochimiques obtenus par extrapolation des droites de Tafel de l'acier X70 dans H₂SO₄ 1N à différentes traitement thermique.

Traitement thermique	E_{corr} (mV/ECS)	I_{corr} (mA/cm ²)	R_p (Ω/cm ²)	β_a (mV/dec)	β_c (mV/dec)
Sans traitement thermique	-483	1.2982	21,62	94	204
450	-475	0.7323	20,89	60	232
500	-485	1.0215	20.11	73	293
550	-501	0.588	29,12	60	217
600	-500	0.4450	43.58	57	156
650	-498	1.3750	27,07	104	376

A la lumière des paramètres électrochimiques regroupés dans le tableau IV.1 et la figure IV-14 Nous pouvons conclure ce qui suit :

- ✚ Les courbes cathodiques et anodiques présentent un large domaine de linéarité aux fortes surtensions, indiquant que la loi de Tafel est vérifiée.
- ✚ Dans notre cas, les courbes cathodiques présentent une partie linéaire (droite de Tafel) indiquant que la réaction de réduction de l'hydrogène à la surface de l'acier se fait selon un mécanisme d'activation pure.
- ✚ Les courbes de polarisation montrent que les échantillons qui ont subi les traitements thermiques de 550⁰C, 600⁰C, 650⁰C représentent des valeurs de E_{CORR} très voisines.

- ✚ Les valeurs de β_a sont de même ordre et ceci quel que soit la température de traitement thermique ; indiquant un seul type de réaction anodique, i.e. la réaction d'oxydation du fer, métal de base de l'acier.
- ✚ Les valeurs de β_c sont de même ordre pour les différents traitements thermiques, ce qui suggère que le mécanisme de la réaction de réduction d'hydrogène reste inchangé. Bien que la cinétique est affectée légèrement par le traitement thermique.

La figure IV-15 représente la variation de la densité de courant de corrosion en fonction des différents traitements thermiques. La vitesse de corrosion diminue généralement avec l'augmentation de la température de TT jusqu'à la température de TT 600°C, sauf à 500°C où la densité de courant augmente. A la température de 650°C une élévation brusque de la densité de courant de corrosion a été constatée. Ce comportement peut être attribué à la formation de nouveaux précipités à certaines températures de TT, ces derniers sont révélés par les diffractogrammes des RX, ainsi à TT de 550°C et 600°C l'apparition de la phase Al_3Nb provoque la diminution de la vitesse de corrosion ; il est à noter que ces deux températures appartiennent au domaine de traitement thermique. La température de 500 °C correspond à la limite inférieure du domaine de TT, d'après le DRX les phases formées ressemblent à ceux du STT, ce qui explique des vitesses de corrosion assez élevées. Le saut d' I_{corr} constaté à 650°C peut être expliqué par la formation d'un nouveau composé le TiC . Les valeurs minimales de I_{corr} ont été relevées aux TT de 550 et 600 °C, à ces deux températures les DRX ont révélés la formation d'un précipité Al_3Nb , ce dernier semble jouer le rôle d'aire cathodique.

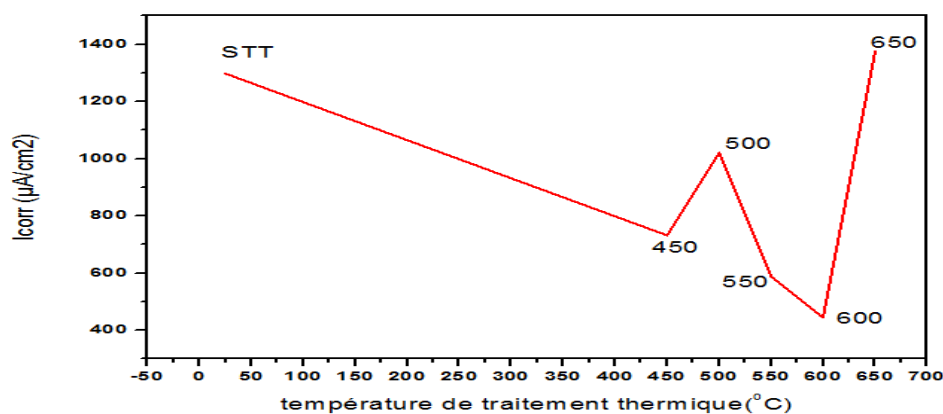


Figure IV-15 : courbe de variations du courant de corrosion en fonction de chaque traitement thermique.

II-2.Effet des traitements thermiques sur le domaine passif :

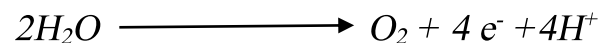
La figure IV-16 présente des oscillations importantes du courant avant le potentiel de passivation, dues à une séquence cyclique de dissolution et la précipitation de la couche de sel ferreux.

On suppose qu'un équilibre dynamique entre la dissolution et la formation du sel de sulfate ferreux est établi à l'interface entre l'électrode et la solution. Le phénomène d'oscillations peut faire l'objet d'une étude plus détaillée. [26]

Après cette compétition entre la dissolution et la formation d'un sel de sulfate ferreux, une région passive est observée après une passivation primaire, le potentiel de passivation (E_{pp}) a mentionné sur figure IV-16.

Après ce potentiel, la région passive commence, ce qui correspond à la formation de l'oxyde de fer ou d'un film d'hydroxyde, les courbes de polarisation cycliques dans tous les cas montrent la transition active-passive.

Ensuite, une région transpassive correspond à la dissolution du film d'hydroxyde de fer (on note que cette dissolution n'est pas totale) dû à l'oxydation de l'eau suivant la réaction suivante :



Pendant le balayage de potentiel en arrière vers les potentiels négatifs, la polarisation cyclique montre la tendance à la repassivation. [30]

La figure IV-16 montre trois zones distinctes ; domaine actif, domaine passif et domaine transpassif, dans le domaine passif la couche formée est affectée par le traitement thermique, puisque la longueur du palier de passivation change, ainsi que le courant de passivation.

Une activation a lieu à un potentiel appelé EF (potentiel Flade) à ce potentiel le film passif est atteint sa dissolution totale.

L'échantillon (TT 500) représente le potentiel de passivation (E_{pp}) le plus électronégatif ; avec le domaine le plus large de passivation ($\Delta E=396mV$).

Pour L'échantillon (TT 550) représente le potentiel de passivation (E_{pp}) le plus électropositif, correspondant au plus faible palier de passivation.

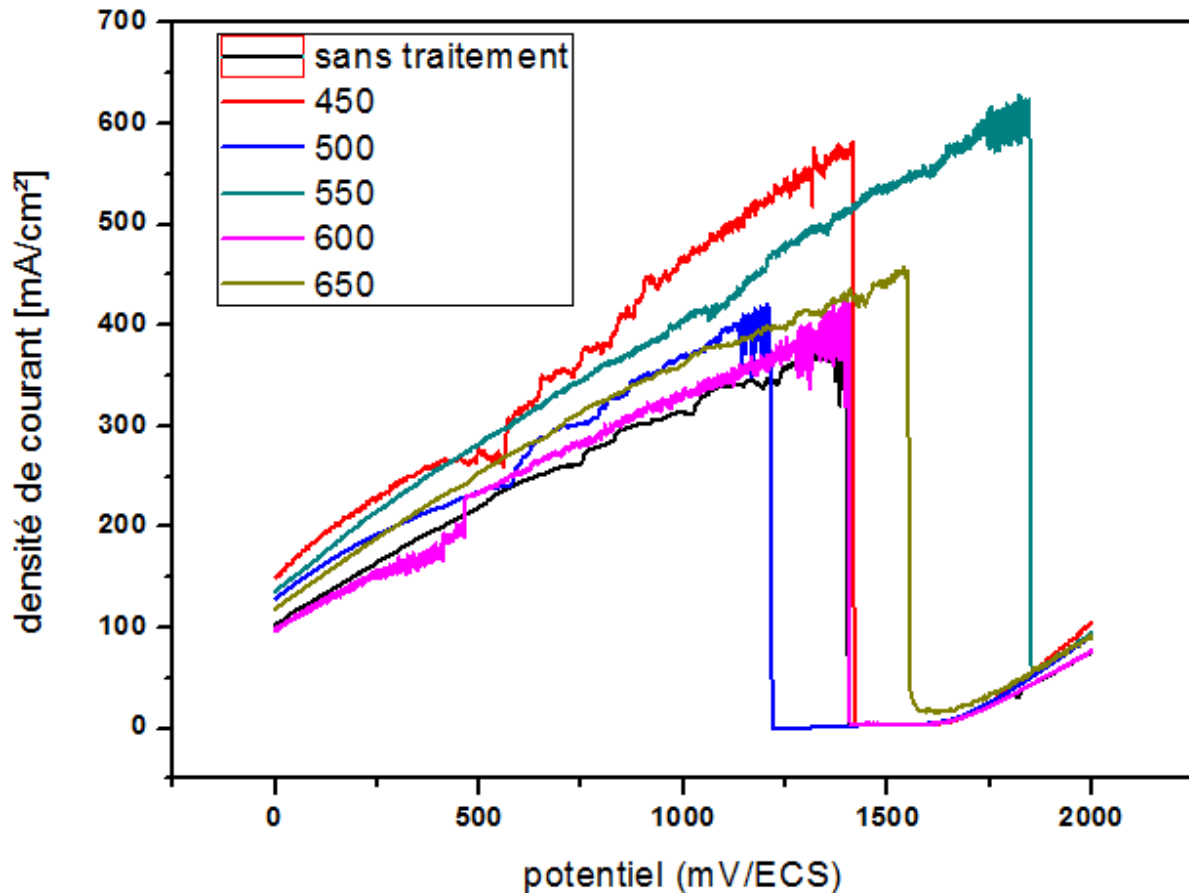


Figure IV-16 : Le domaine prés passivation, le domaine de passivation et le domaine de Trans- passivation

On constate à (TT 550) un courant de passivation (I_{pp}) le plus élevé cela suppose que le film a complètement détruit d'après les résultats DRX le composé $AlNb_3$ n'apparaît qu'à TT 550, ce composé gêne la formation du film passif. On constate que le courant de passivation (I_{pp}) est 100 fois le courant de corrosion I_{corr} .

Les potentiels de piqûre pour tous les échantillons amorcent par des valeurs proches.

Pour les voltammogrammes de polarisation cyclique des échantillons (sans traitement thermique, TT 450, TT500, TT650) la densité du courant augmente lors de balayages de retour, donc toutes ces voltammogrammes de polarisation cyclique indiquent le phénomène des hystérésis positives c'est-à-dire l'endommagement du film passif.

Pour les échantillons (TT550 ; TT600) le potentiel de repassivation représente d'hystérésis négative, la densité de courant de corrosion n'augmente pas. [25]

Les paramètres de corrosion des échantillons obtenus à partir des courbes de polarisation cyclique figure IV-13 sont rassemblés dans le Tableau IV.2.

Tableau IV-3 : Paramètres électrochimiques obtenus par polarisation de l'acier X70 dans H₂SO₄ 1N dans le domaine anodique à différents traitements thermiques.

Traitement thermique	E _{pp} (mV)	I _{pp} (mA/cm ²)	E _{piq} (mv)	Longueur du film (mv)	E _{RP} (mv)	E _{flade} (mV)
Sans traitement thermique	1406	0.3051	1665	140	1413	391
450	1416	0.3000	1697	210	1456	314
500	1220	0.3257	1671	396	1221	400
550	1849	58.16	1860	22	/	332
600	1408	0.3766	1676	189	/	310
650	1552	14.87	1706	141	1556	1257

Les variations des densités de courant de corrosion et les longueurs des paliers passivent en fonction de chaque traitement thermique sont représentés dans la figure IV-17.

La densité de courant de corrosion pour le traitement thermique de (600 °c) dénudent la valeur la plus basse, à l'autre main l'étendu du domaine passif pour le traitement thermique de (500 °c) représentent le plus long domaine passif, mais ou même temps une valeur de la densité de courant de corrosion élevée par rapport l'échantillon (TT600).

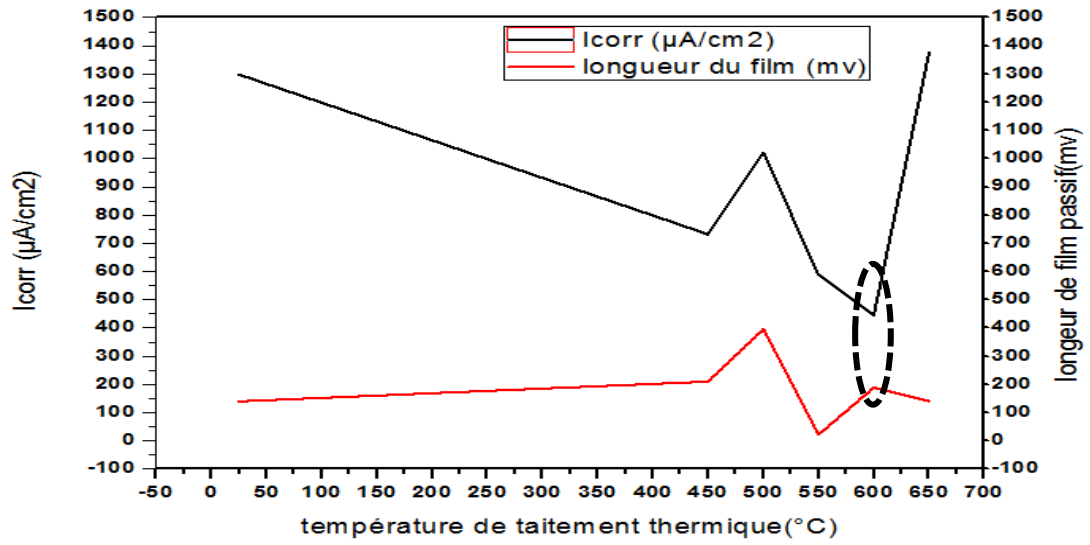


Figure IV-17 : Courbe de variations du courant de corrosion et l'étendu du domaine passif en fonction de chaque traitement thermique.

III) L'observation par MEB :

Après avoir attaqué les échantillons par la solution H_2SO_4 1N pendant 12 heures les micrographies par MEB sont représentés sur les figures (de la figure IV-18 à figure IV-23).

La figure IV-18 montre la microstructure MEB pour le l'échantillon qui n'est pas traité thermiquement a différents grossissements, comme la figure IV-18 indique, la microstructure montre que la couche protectrice est répartie d'une façon homogène.

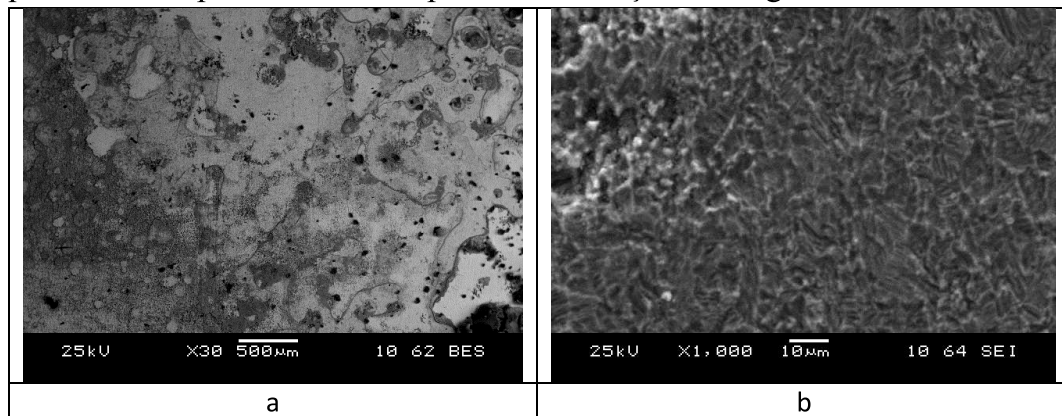


Figure IV-18 : Les micrographies MEB pour le l'échantillon sans traitement thermique.

La figure IV-19 montre la microstructure MEB pour le l'échantillon de traitement thermique $450^{\circ}C$ à différents grossissements, la formation de film passif n'est pas totale car le temps d'Attaque chimique n'était pas suffisant pour la croissance totale du film et la densité et nettement plus basse par rapport (TT $650^{\circ}C$, TT $500^{\circ}C$).

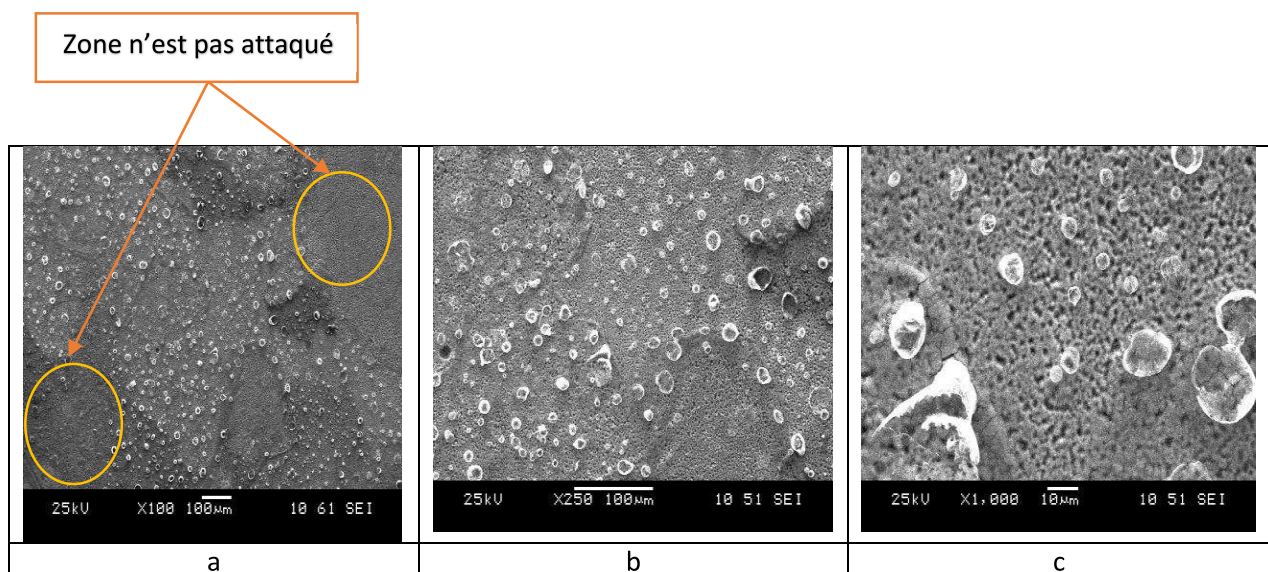


Figure IV-19 : Les micrographies MEB pour le l'échantillon de traitement thermique $450^{\circ}C$ à différents grossissement.

La figure IV-20 montre la microstructure MEB pour le l'échantillon de traitement thermique 500°C ; les zones de précipités gênent la disposition homogène du film passif.

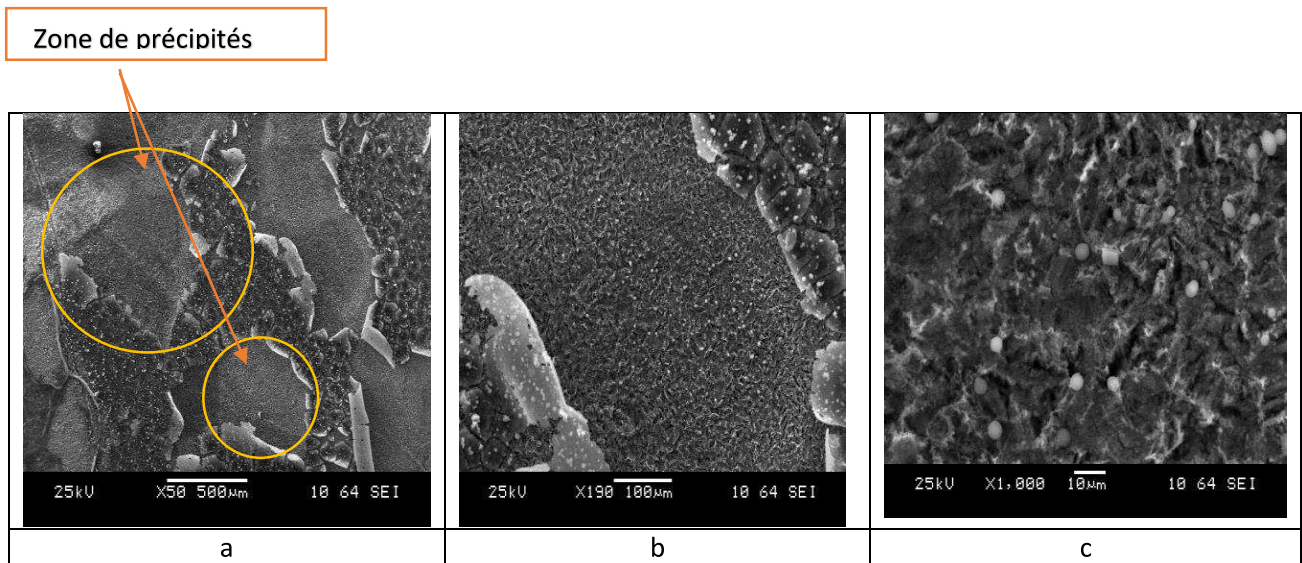


Figure IV-20 : Les micrographies MEB pour le l'échantillon de traitement thermique 500 °C.

La figure IV-21 montre la microstructure MEB pour le l'échantillon de traitement thermique 550 °C à différents grossissements, Comme la figure IV-21 représente le film passif n'est pas totalement formé .conformément avec les résultats électrochimiques.

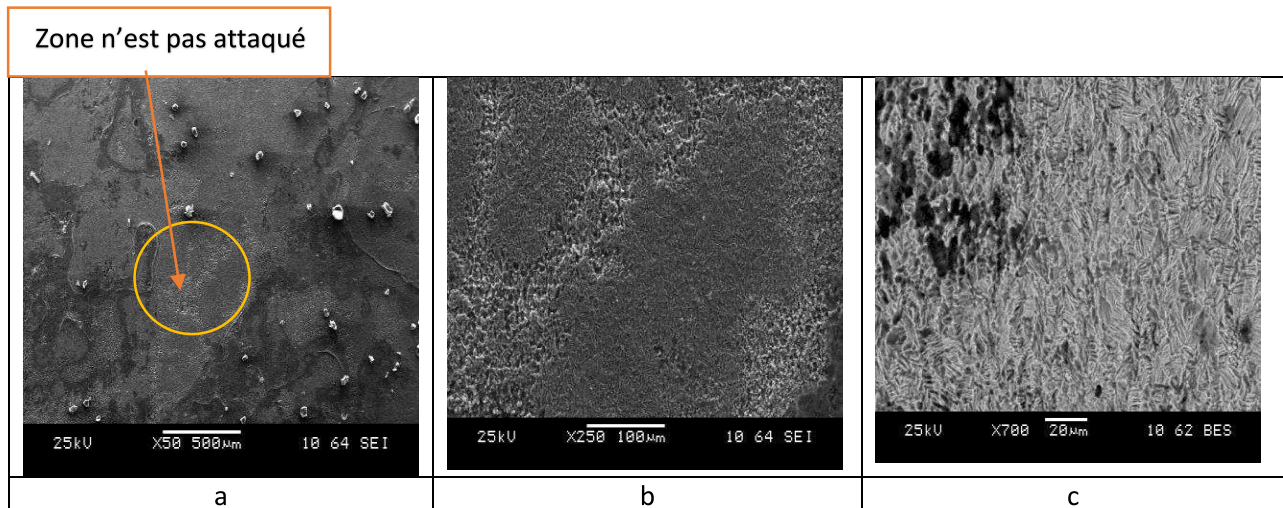


Figure IV-21 : Les micrographies MEB pour le l'échantillon de traitement thermique 550 °C.

La figure IV-22 montre la microstructure MEB pour le l'échantillon de traitement thermique 600 °C à différents grossissements, la comparaison de la figure IV-22 avec les autres figures révèle que la microstructure de traitement thermique 600 °C diffère avec les autres microstructures, la germination et la croissance des zones vides (n'est pas attaquée) est très lente la vitesse de croissance elle est différente.

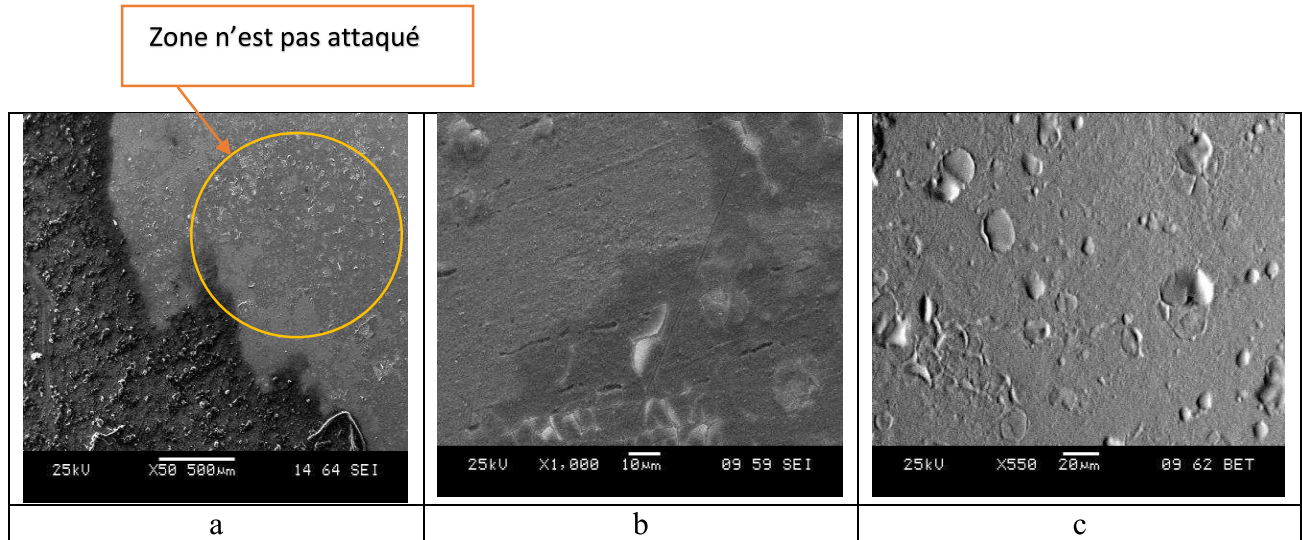


Figure IV-22 : Les micrographies MEB pour le l'échantillon de traitement thermique 600°C.

La figure IV-23 montre la microstructure MEB pour le l'échantillon de traitement thermique 650 °C à différents grossissements, Comme la Figure IV-23 représente, les zones de précipités gênent la disposition homogène du film passif. D'après le résultat DRX le composé TiC n'apparait qu'à TT650, ce composé gêne la formation du film passif.

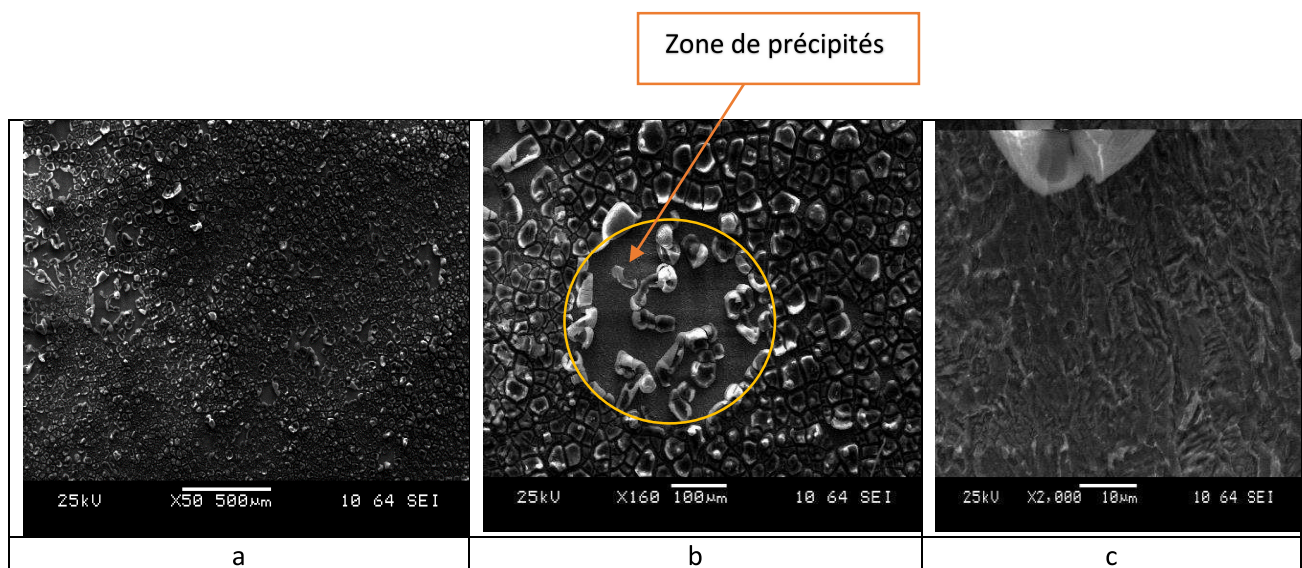


Figure IV-23 : Les micrographies MEB pour le l'échantillon de traitement thermique 650 °C.

Conclusion générale

Le soudage est une opération indispensable lors de la mise en service des pipelines, que ce soit les oléoducs ou les gazoducs. Néanmoins cette opération peut affecter les propriétés mécanique et chimique de l'acier utilisé. Ainsi le métal soudé subit une fusion suivie d'un refroidissement brusque, cette opération crée des dislocations et des contraintes internes qui peuvent affecter les propriétés de l'acier dans la zone de soudure. Pour cela un traitement thermique est souvent nécessaire afin de palier à ce problème.

Le traitement thermique consiste à fournir de l'énergie sous forme de chaleur, dans le but de faciliter la dissolution des éléments d'addition pour réduire ces dispersions et d'éliminer les contraintes résiduelles ; dans certains cas la formation de nouveaux composés lors du traitement thermiques améliorent les propriétés mécaniques.

Dans le présent travail, une étude systématique a été entamée dans l'objectif d'améliorer la résistance à la corrosion via le traitement thermique. Pour ce faire nous avons pris comme matériau l'acier X70 utilisé pour fabriquer le pipeline, le milieu d'attaque est une solution H_2SO_4 1N. Les températures de traitement thermiques sont choisies d'après l'analyse du diagramme Fe-C, elles varient de 450 à 650°C pour une durée de 2H. Plusieurs techniques ont été utilisées à commencer par le traitement thermique suivi par l'étude des courbes de polarisation cyclique, associés aux techniques d'analyse de surface (microscope optique, DRX, MEB).

Il ressort de cette étude plusieurs résultats que nous résumons comme suit :

D'après les différents types de traitements thermiques du joint soudé de l'acier X70, les tests métallographiques révèlent une nette variation dans la microstructure, les essais électrochimiques ont montré que la résistance à la corrosion en milieu H_2SO_4 est fortement influencée par le traitement thermique.

L'analyse DRX a permis d'identifier la présence, du composé Al_3Nb aux traitements thermiques de 550°C et 600°C, le précipité $AlNb_3$ à la température de 550°C et le précipité TiC à la température de traitement de 650°C. Ces composés ont un rôle influant vis-à-vis du comportement électrochimique.

L'étude électrochimique montre qu'un traitement thermique de 600°C abaisse considérablement la densité de courant de corrosion, où nous enregistrons la plus faible vitesse de corrosion.

Le traitement thermique de 550°C altère considérablement la formation du film passif ; effectivement nous constatons une forte augmentation de la densité de courant de passivation (I_{pp}) ; on attribue ce comportement à l'absence du composé $AlNb_3$ à cette température de traitement.

Les courbes anodiques cycliques révèlent, une hystérésis positive sur l'acier non traité et aux températures de TT, 450, 500 et 650°C, et une hystérésis négative aux températures de TT, 550 et 600°C. Une hystérésis positive est généralement attribuée à forte sensibilité de l'acier à subir une corrosion par piqûre.

Il ressort des micrographies MEB que les zones des précipités gênent la formation du film passif, ainsi la vitesse de la croissance de la couche protectrice varie avec la température du traitement thermique.

Il ressort de cette étude que le traitement thermique de 600°C pendant 2H, offre les meilleures conditions de résistance à la corrosion en milieu H_2SO_4 1N ; puisqu'à cette température de traitement nous obtenons la plus faible vitesse de corrosion, et un large domaine de passivation. A ce traitement l'acier offre les meilleures conditions à l'utilisation de la protection anodique.

Ce travail offre plusieurs perspectives :

- L'effet de la durée de traitement thermique peut apporter des réponses complémentaires.
- La technique de la spectroscopie d'impédance électrochimique peut être utilisée afin d'estimer l'épaisseur du film passif.
- D'autres milieux d'attaque peuvent être envisagés pour une vision plus globale du traitement thermique.

- [1]ASM internationale HANDBOOK, Métallographie and Microstructures, volume 9, année 2004.
- [2]Benarrache souad, caractérisation d'un coudront de soudure d'un acier pipeline X60, Laghouat, 2013.
- [3]G, Murry, Métallurgie Métaux • Alliages • Propriétés, Paris, Dunod, 2^{ème} édition, 2010.
- [4]J Pokorny ; Annick POKORNY, Métallographie, Techniques de l'Ingénieur.
- [5]Abd.laiouret, Y.rezzag, Effet de traitements thermiques sur les caractéristiques mécaniques et structurales d'un acier X70, Mémoire d'ingénieur d'état en génie mécanique, Laghouat ,2005.
- [6]N.Brahimi, A.Moknine, B.Hadjdjilani, Influence du traitement thermique sur les propriétés et structure des aciers au carbone,licence d'enseignement technique, Laghouat.
- [7]Zouidj abelkacem, Mécanique et microstructurale d'un cordon soudure pour un acier x60 destine à l'installation des hydrocarbures, Mémoire de master en génie mécaniques, Laghouat ,2012.
- [8]R, Langevin, guide d'auto apprentissage pour les opérateurs de traitement thermique, bibliothèque et Archives nationales du Québec, 2015.
- [9] D.Devilliers, M.Chemla, Cinétique électrochimique dans les systèmes inorganiques, Technique d'ingénieur. Paris ,2015.
- [10]Z.Amy, caractérisation de l'acier inoxydable x5crni18-10 et étude de son oxydation à température, Mémoire de magistère, Tizi-Ouzou ,2013.
- [11]B.Rachid, Analyse des propriétés et caractéristique des aciers des tubes et leur influence sur la fiabilité des gazoducs, thèse de doctorat, Boumerdes ,2010.
- [12]Ivan Hrivnak, Review of the Metallurgy of Heat Treatment of Welded Joints,Elsevier Applied Science Publishers Ltd, England, 1985.
- [13]Leonardo Barbosa Godefroid, Microstructure and Mechanical Properties of Two API Steels for Iron Ore Pipelines, Materials Research. 2014.

- [14] A.S. Benmebarek, Évaluation du pouvoir inhibiteur d'une substance naturelle vis-à-vis de la corrosion d'un alliage de fer en milieu acide, Mémoire de master, Laghouat, 2015.
- [15] A. Habchi, Etude de l'effet de la température sur la corrosion de l'acier XC52 en présence du sulfure et leur sel correspondant dans un milieu H₂SO₄ 20%, Mémoire de master, Ouargla, 2013.
- [16] Naïma Boudieb, Evaluation des performances des peintures par des techniques électrochimiques, mémoire de magister, Boumerdes, 2007.
- [17] F. Constantin, Étude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion utilisés dans les liquides de refroidissement, Thèse doctorat, (2011).
- [18] Jean Besson, Précis de thermodynamique et cinétique électrochimiques, ellipses, Grenoble, 1984.
- [19] Christophe Aronica, thermodynamique et cinétique électrochimiques (des modèles aux pratiques expérimentales), ellipses, Paris, 2010.
- [20] Dieter Landolt, Corrosion et chimie des surfaces des métaux, traité des matériaux, Paris, 1993.
- [21] William Stephen, An introduction to electrochemical corrosion testing for practicing engineers and scientists, USA, 1994.
- [22] Mariano Innucci, How to determine pitting and repassivation potentials, about corrosion, 2014.
- [23] S. Bordbar, M. Alizadeh, S. Hashemi, Effects of microstructure alteration on corrosion behavior of welded joint in API X70 pipeline steel, Science Direct, 2012.
- [24] M. Alizadeh, S. Bordbar, The influence of microstructure on the protective properties of the corrosion product layer generated on the welded API X70 steel in chloride solution, Science Direct, 2013.
- [25] A. Rauf, E. Mahdi, Evaluating Corrosion Inhibitors With The Help Of Electrochemical Measurements Including Electrochemical Frequency Modulation, International journal of electrochemical science, 2012.

- [26] M. Ferhat, A. Benchettara, S.E Amara, D. Najjar, Corrosion behaviour of Fe-C alloys in a Sulfuric Medium, *J. Mater. Environ. Sci(JMES)* ,2014.
- [27] R.Ittah, E. Amsellem and D. Itzhak, Pitting Corrosion Evaluation of Titanium in NH₄Br Solutions by Electrochemical Methods, *International journal of electrochemical science*, 2013.
- [28] M. Emran, Corrosion Characterisation and Passivation Behavior of Fe_{68.6}Ni_{28.2}Mn_{3.2} Alloy in Acidic Solution, *International journal of electrochemical science*, 2014.
- [29] D. CLOVER, B. KINSELLA, B. PEJCIC and R. DE MARCO, The influence of microstructure on the corrosion rate of various carbon steels, *Journal of Applied Electrochemistry*, 2005.
- [30] M. Kazazi, A. Afshar, M. Sajjadnejad, The Inhibition Effect Of Polyethylenimine (PEI) On Pitting Corrosion Of 304 Austenitic Stainless Steel In 3.5% Nacl Solution, *International Journal of ISSI*, vol10, 2013.
- [31] J.W. Sowards, T.S. Weeks, J.D. McColskey, The influence of simulated fuel-grade ethanol on fatigue crack propagation in pipeline and storage-tank steels, *Science Direct*, 2013.
- [32] F.dabosi, G.beranger, B.baroux, *Corrosion localisée*, France, 1994.
- [33] R.bouزيد, *Analyses des propriétés et caractéristique des aciers des tubes et leurs influences sur la fiabilité des gazoducs*, thèse de doctorale, boumerdes, 2010.
- [34] H.Ayoub, *Caractérisation électrochimique de matériaux d'électrodes d'un dispositif capteur pour le diagnostic clinique du dysfonctionnement sudomoteur*, these de doctorat, l'universite pierre et marie curie, 2011.
- [35] I.Ichchou, *Étude électrochimique de l'inhibition classique ou par des monocouches auto-assemblées d'un dérivé de la thiourée, vis-à-vis de la corrosion en milieu acide de l'acier au carbone XC38*, mémoire de magister, Ouargla ,2011.
- [36] M.Barbalat, *Apport des techniques électrochimiques pour l'amélioration de l'estimation de l'efficacité de la protection cathodique des canalisations enterrées*, thèse de doctorat, ÉCOLE DOCTORALE Gay Lussac, 2012.
- [37] K.Meddahi, *contribution a l'étude de l'incompatibilité entre un inhibiteur de corrosion et un inhibiteur de dépôt*, mémoire de magister,boumerdés ,2014.
- [38] N.Mouats, *Etude Electrochimique Des Derives De L'acide 2-Nitrophenyl Sulfonyl Acetique*, Mémoire De Magister, Skikda, 2010.
- [39] S.BOUKERCHE, *Comportement électrochimique et électrique du cuivre dans un milieu acide (HNO₃)*, Mémoire De Magister, Annaba.

- [40] S.SOUHILA, Synthèse et caractérisation d'inhibiteurs bi-fonctionnels : application à la corrosion des aciers de construction, Mémoire De Magister, Sétif, 2010.
- [41] Abd.Amara, Étude du comportement des aciers API 5L X60 sollicités par contraintes mécaniques et milieu de sol Algérien Simulé, thèse de doctorat, Tlemcen, 2014.
- [42] Ch.SELLES, Valorisation d'une plante médicinale à activité antidiabétique de la région de Tlemcen : *Anacyclus pyrethrum* L'Application de l'extrait aqueux à l'inhibition de corrosion d'un acier doux dans H₂SO₄ 0.5M, thèse de doctorat, Tlemcen, 2012.
- [43] H.Paqueton, J .RUSTE, Microscopie électronique à balayage, Techniques Ingénieur, 2014.
- [44] C.GRESSUS, Microscopie Analyse et caractérisation, Techniques de l'ingénieur, 1995.
- [45] O.Bouledroua, M.Oulde Mberek, M. Hadje Milaini , qualification d'un acier API 5L X70 : étude expérimentale et validation numérique , Nature et technologie , 2015.

Résumé

Ce travail a pour objectif l'étude de l'influence du traitement thermique sur le comportement, vis-à-vis de la corrosion, d'un cordon de soudure de l'acier X70. Différentes températures de traitement thermique ont été choisies d'après le diagramme de phase Fe-C. L'étude électrochimique a été effectuée dans un milieu H_2SO_4 1N, nous avons utilisé la technique de la polarisation cyclique afin de déterminer les paramètres cinétiques et des grandeurs thermodynamiques. L'analyse de la surface de l'acier et de ces produits de corrosion a été réalisée à l'aide des spectres DRX associés à la microscopie optique et MEB. Les résultats obtenus révèlent que le composé Al_3Nb identifié par DRX se comporte comme un site favorable aux réactions cathodique, et le précipité $AlNb_3$ gêne la formation du film passif. Les micrographies MEB mettent en évidence la croissance du film passif en milieu H_2SO_4 ; cette croissance est étroitement dépendante de la température du traitement thermique.

Mots-clés : traitement thermique - polarisation cyclique - H_2SO_4 - acier X70- MEB -DRX –microscope optique.

ملخص

هذا العمل يهدف الى دراسة أثر المعالجة الحرارية على تآكل مفصل لحام الفولاذ من الصنف X70 ، أنواع مختلفة من المعالجة الحرارية تم اختيارها بناء على مخطط الاتزان الحراري حديد-كربون، تم اجراء الدراسة الكهروكيميائية في وسط محلول حمض الكبريتيك H_2SO_4 بتركيز 1 نظامي، استخدمنا الاستقطاب دوري لتحديد المعلومات الحركية والترمودناميكية، تحاليل سطح الفولاذ ونواتج تآكله بالأشعة السينية وبملاحظة ميكرو ضوئية وبمجهر المسح الإلكتروني. أظهرت النتائج أن المركب Al_3Nb الذي حدد بالأشعة السينية يعمل كموقع ملائم لتفاعلات الكاثودية المركب $AlNb_3$ يعرقل تشكيل شريط حماية، تحليل المجهرية بواسطة مجهر المسح الإلكتروني تبرز تشكيل طبقة واقية في وسط محلول حمض الكبريتيك H_2SO_4 هذا النمو يعتمد بشكل وثيق على درجة حرارة المعالجة الحرارية.

الكلمات الأساسية: المعالجة الحرارية - الاستقطاب دوري - H_2SO_4 - الفولاذ X70 - مجهر المسح الإلكتروني -الأشعة السينية- مجهر ضوئي.

Summary

This work aims to study the influence of heat treatment on the behavior vis-a-vis corrosion of a weld seam of X70 steel. Different heat treatment temperatures were selected according to the phase diagram of Fe-C. The electrochemical study was carried out in an environment of the sulfuric acid solution H_2SO_4 with the concentration of 1N; we used the technique of cyclic polarization to determine the kinetic parameters and thermodynamic quantities. The analysis of the surface of the steel and corrosion products was performed using XRD spectra associated with optical microscopy and SEM. The results reveal that the compound identified by XRD Al_3Nb acts as a favorable site for cathodic reactions and the $AlNb_3$ cramp the formation of the passive film. The SEM micrographs show the growth of the passive film in H_2SO_4 solution; this growth is closely dependent on the heat treatment temperature.

Keywords: heat treatment - cyclic polarization - H_2SO_4 - steel X70- SEM -DRX -optical microscope.