



## DOCTORAL THESIS

3rd Cycle Doctoral (D-LMD)

Presented by

**Gougue Sliman**

With a view to obtaining the doctoral diploma in 3rd Cycle Doctoral (D-LMD)

Branch: Mechanical Engineering

Specialty: Materials

### **Topic**

**Effect of boriding treatment on the corrosion resistance X52 steel in various aggressive environments.**

Supported, on 21 /09/ 2023, before the jury composed of:

Last and first name	Grade	Institution of affiliation	Designation
Mr Aidaoui Lakhdar	Professeur	Université de Djelfa	President
Mr Zidelmel Sami	MCA	Université de Laghouat	Supervisor
Mr Rouibah Abdelkader	MCA	Université de Djelfa	Co-Supervisor
Mr Allaoui Omare	Professeur	Université de Laghouat	Examiner
Mr Moussaoui Mustafa	MCA	Université de Djelfa	Examiner



Département : Génie Mécanique

N° d'Ordre : . .... / 2023

Autorisation de Soutenance N° ...../2023

## THESE DE DOCTORAT

Doctorat 3<sup>ème</sup> Cycle (D-LMD)

Présentée par

**Gougue Sliman**

En vue de l'obtention du diplôme de Docteur en 3<sup>ème</sup> Cycle D-LMD

Filière : Génie Mécanique

Spécialité : Matériaux

**Thème**

### **Effet du traitement de boruration sur la résistance à la corrosion d'un acier X52 dans divers milieux agressifs.**

Soutenue publiquement, le 21 /09/2023, devant le jury composé de :

Nom et Prénom	Grade	Etablissement de rattachement	Désignation
Mr Aidaoui Lakhdar	Professeur	Université de Djelfa	Président
Mr Zidelmel Sami	MCA	Université de Laghouat	Directeur de thèse
Mr Rouibah Abdelkader	MCA	Université de Djelfa	Co Directeur de thèse
Mr Allaoui Omare	Professeur	Université de Laghouat	Examineur
Mr Moussaoui Mustafa	MCA	Université de Djelfa	Examineur

## **Dédicaces**

Je dédie ce modeste travail

À mes parents en témoignage de tout mon amour.

À toute ma famille.

À tous mes collègues et amis.

## REMERCIEMENTS

Avant tout, je remercie DIEU le tout-puissant de m'avoir donné le courage, la volonté de mener à bien ce modeste travail.

Je remercie Directeur du Laboratoire du Département de Génie des Procédés l'Université de Laghouat, pour m'avoir permis d'utiliser les appareils Comme Microscope optique, Microscope électronique à balayage, Four électrique, Machine de polissage.....et remerciez-le pour les conseils qu'il m'a donnés.

Je remercie aussi le Directeur des Laboratoires de Développement en Mécanique et Matériaux de l'Université de Djelfa d'avoir mené à bien ce modeste travail.

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

Je tiens aussi à remercier Monsieur **Rouibah Abdelkader** à l'Université de Djelfa co-directeur de cette thèse, pour l'aide scientifique précieuse et tous les conseils qu'il m'a fournis pendant la durée de cette thèse.

Je remercie vivement le Professeur Monsieur **Aidaoui Lakhdar** de l'Université de Djelfa, qui m'a fait le plaisir et l'honneur de présider le jury de thèse. Je remercie aussi les membres de jury composé de Monsieur **Allaoui Omare** Professeur A à l'Université de Laghouat et Monsieur **Moussaoui Mustafa** Maître de Conférences de l'Université de Djelfa, d'avoir examiné mon travail et participé au jury.

## الملخص

إشباع الفولاذ بالبور هي معالجة سطحية حرارية كيميائية تُطبق على نطاق واسع على المعادن لزيادة الصلابة ومقاومة التآكل، وتحسين مقاومة التآكل في بعض الأوساط التآكلية. في دراستنا، تشكلت بعض الخصائص الكهروكيميائية لطبقات البور على الحالة الأولية للفولاذ X52 وحالة ثنائي الطور (DP) بنسب وأشكال مختلفة من المارتينزيت. تم تطبيق المعالجات الحرارية التبريد المباشر أو السريع (DQ) والتبريد المرحلي (IQ) والتبريد التدريجي (SQ) في درجات حرارة (IAT) من 760 درجة مئوية و 800 درجة مئوية. الخليط يحتوي على 5%  $B_4C$  كمصدر بورون، 5%  $NaBF_4$  كمنشط و 90%  $SiC$  كمخفف عند درجة حرارة 950 درجة مئوية لمدة 4 ساعات. تمت دراسة سلوكيات التآكل لفولاذ X52 باستخدام طريقة استقراء Tafel في محاليل: حمضية، قاعدية وملحية. مقاومة التآكل للفولاذ المعالج بالبورون أعلى من مقاومة الفولاذ الغير معالج وهذا في المحاليل الحمضية.

**الكلمة المفتاحية:** فولاذ API X52 - البنية المجهريّة ثنائي الطور - إشباع بالبور - مقاومة التآكل.

## Résumé

La boruration est un traitement thermochimique de surface très appliqué aux métaux pour augmenter la dureté et résistance à l'usure, améliorer la tenue à la corrosion dans certains milieux agressifs. Dans notre étude, certaines propriétés électrochimiques des couches borurées formées sur de l'acier X52 état initiale et état dual phase (DP) avec différentes proportions et morphologies de martensite. Des traitements thermiques de trempe directe ou rapide (DQ), de trempe intermédiaire (IQ) et de trempe étagée (SQ) ont été appliqués à des températures de recuit intercritique (IAT) de 760°C et 800°C. La formation de borures sur l'acier X52 a été effectuée avec un mélange contenant 5% de  $B_4C$  comme source de bore, 5% de  $NaBF_4$  comme activateur et 90% de  $SiC$  comme diluant à une température de 950°C pendant 4 h. Les comportements de corrosion de l'acier X52 ont été étudiés avec la méthode d'extrapolation de Tafel dans des solutions : acides, alcalines et salines la résistance à la corrosion de l'acier boruré est plus élevée que celle de l'acier non boruré dans les solutions acide.

**Mots clés:** Acier API X52 – structure dual phase- boruration – résistance à la corrosion.

## Abstract

Borurization is a thermochemical surface treatment very applied to metals to increase hardness and wear resistance, improve corrosion resistance in some aggressive media. In our study, some electrochemical properties of borurized layers formed on X52 steel initial state and dual phase state (DP) with different proportions and morphologies of martensite. Direct or rapid quench (DQ), intermediate quench (IQ) and stepped quench (SQ) heat treatments were applied at intercritical annealing (IAT) temperatures 760°C and 800°C. Boride formation on X52 steel was performed with a mixture containing 5%  $B_4C$  as the boron source, 5%  $NaBF_4$  as activator and 90%  $SiC$  as diluent at 950°C for 4 h. The corrosion behaviour of X52 steel was studied with the Tafel extrapolation method In solutions: acid, alkaline and saline The corrosion resistance of borurized steel is higher than that of non-borurized steel in acid solutions.

**Keywords:** API X52 steel – dual phase structure – boriding – corrosion resistance.

## Liste des Abréviations

$\sigma_{Dp}$	: Contrainte de l'acier Dual_phase
$\sigma_M$	: Contrainte de martensite
$\sigma_F$	: Contrainte de ferrite
$(I - V_M)$	: Fraction volumique de la ferrite
$V_M$	: Fraction volumique de la martensite
<b>K</b>	: Constant = $3.45 \cdot 10^6$ . Pour la vitesse de corrosion c'est en mm par an.
$\Delta g$	: Perte de poids. $m_0$ et $m_1$ : les masses avant et après l'essai (respectivement) en (mg).
$\rho$	: Densité des métaux ( $g/cm^3$ ).
<b>A</b>	: Surface exposée en ( $cm^2$ ).
<b>T</b>	: Temps d'exposition dans la solution (h).
<b>icorr</b>	: Densité de courant de corrosion ( $A/cm^2$ ).
<b>Peq</b>	: Poids équivalent du métal (g).
<b>d</b>	: Densité du métal ( $g/cm^3$ ).
<b>Icorr</b>	: Potentiel de corrosion
<b>Ecorr</b>	: Potentiel de corrosion
<b>Ba</b>	: Pente de anod
<b>Bc</b>	: Pente de cathode
<b>RP</b>	: Résistance de corrosion
<b>V corr</b>	: Vitesse de corrosion

## Sommaire

Introduction Générale.....	1
<b>Chapitre I: Aciers dual-phases</b>	
I.1 Introduction:.....	4
I.2 Classification des aciers HSLA : .....	4
I.3 Aciers Dual- phase.....	7
I.3.1 Introduction.....	7
I.3.2 Développement de la structure dual phase .....	7
I.3.3 Relation entre microstructure et propriétés des aciers Dual- phase.....	8
I.3.4 Production des acier Dual phase .....	9
I.3 .5 Microstructure des aciers Dual- phase (DP) .....	9
I.3 .6 propriétés mécaniques typiques des aciers Dual- phase....	13
I.3 .7 Absence de palier élastique dans les aciers Dual- phase .....	15
I.3.8 propriétés et application.....	16
<b>Chapitre II : Traitement de boruration</b>	
II.1. Introduction .....	18
II.2. Définition de la boruration.....	19
II.3. Procédés de boruration.....	19
II.3.1 Boruration en milieu solide .....	19
II.3.1.1 Boruration dans des poudres .....	20
II.3.1.2 Boruration avec des pâtes .....	21
II.3.2 Boruration en milieu gazeux.....	22
II.3.3 Boruration en milieu liquide.....	23
II.4 Caractéristiques des couches FeB et Fe <sub>2</sub> B.....	23
II.5 Avantages de traitement de boruration .....	24
II.5.1 Résistance à la corrosion des aciers exposés à la boruration.....	24
II.5.2 Dureté .....	25
II.6 Applications industrielles de la boruration .....	25
II.7 Diagramme d'équilibre binaire Fer-Bore.....	26
II.8 Influence des éléments d'addition sur la boruration.....	28
II.9 Structure cristalline des borures de fer .....	29
II.9.1 Borure de fer FeB .....	29
II.9.2 Borure de fer Fe <sub>2</sub> B .....	30
II.10 Morphologie des couches borurées .....	31

## Chapitre III : Notions de Corrosion

III.1 Introduction .....	33
III.2 Définition de la corrosion.....	33
III.3 Mécanisme de corrosion.....	34
III.4 Facteurs de corrosion.....	34
III.4.1 Facteurs métallurgiques.....	34
III.4.2 Facteurs relatifs au milieu .....	34
III.4.3 Facteurs dépendants du temps.....	35
III.4.4 Facteurs définissant les conditions d'emploi .....	35
III.5 Différents modes de corrosion.....	35
III.5.1 Corrosion chimique .....	35
III.5.2 Corrosion électrochimique .....	36
III.5.3 Corrosion bactérienne.....	37
III.5.4 Corrosion en présence d'une sollicitation mécanique.....	38
III.6 Morphologie de la corrosion .....	38
III.6.1 Corrosion généralisée ou uniforme .....	38
III.6.2 Corrosion localisée .....	39
III.6.2.1 Corrosion par piqûres .....	39
III.6.2.2 Corrosion caverneuse .....	39
III.6.2.3 Corrosion galvanique .....	40
III.6.2.4 Corrosion intergranulaire .....	41
III.6.2.5 Corrosion sélective .....	41
III.6.2.6 Corrosion –érosion .....	42
III.6.2.7 Corrosion sous contraintes .....	42
III.7 Diagramme de Pourbaix (potentiel – pH) .....	43
III.8 Cinétique de corrosion.....	44
III.8.1 Méthode de perte de masse .....	44
III.8.2 Méthode électrochimique .....	45
III.8.2.1 Matériel électrochimique.....	45
III.8.2.2 Principales méthodes des électrochimiques .....	46
III.9 Protection contre la corrosion.....	47
III.9.1 Protection cathodique .....	48
III.9.2 protection anodique .....	49
III.9.3 Protection par courant impose.....	49

III.9.4 Utiliser une peinture résistante à la corrosion .....	49
III.9.5 Traitements thermiques .....	50
<b>Chapitre IV: Technique expérimentale</b>	
IV.1 Introduction.....	52
IV.2 Matériaux utilisé .....	52
IV.3. Traitements thermiques.....	52
IV.4. Développement d'une structure Dual_phase .....	53
IV .5 Préparation des échantillons .....	55
IV.6. Traitement thermochimique (boruration) .....	56
IV.6.1. Préparation des échantillons .....	56
IV.7 Etude électrochimique .....	57
IV.7.1 Préparation de l'électrode de travail .....	57
IV.7.2 Milieu d'attaque .....	58
IV.7.3 Montage électrochimique.....	58
IV.8 L'équipement électrochimique .....	60
IV.9 Volta Master 4 : .....	61
IV.10 Technique électrochimique .....	62
IV.11 Observations Microscope.....	63
IV.11.1 Observations Microscopie optique: .....	63
IV.11.2 Observations Microscope électronique .....	63
<b>Chapitre V: Résultats et interprétation</b>	
V.1 Introduction .....	64
V.2 Structure de L'acier X52 a l'état initial.....	64
V.3 Propriétés de corrosion de l'acier X52 a l'état initial.....	64
V.3.1 Analyse de la surface de l'acier API X-52 après corrosion .....	67
V.4 protection les acier par traitement de boruration: .....	68
V.4.1 Développement des microstructures dual phase: .....	68
V.4.1.1 Effet de la quantité de la martensite sur la vitesse de corrosion .....	71
V.4.2 traitement électrochimique (boruration): .....	72
V.4.2.1 Formation de la couche borurée .....	72
V.5 Propriétés de corrosion l'acier X52 en milieu acide 1M de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	74
V.5.1 Propriétés de corrosion l'état initial avant et après boruration.....	74
V.5.2 Propriétés de corrosion l'état duale phase avant et après boruration .....	75
V.5.2 .1 l'état DQ760 et DQ800 .....	75

V.5.2 .2 l'état IQ760 et IQ800 .....	76
V.5.2 .3 l'état SQ760 et SQ800.....	77
V.5.3 Analyse de la surface de l'acier API X-52 après corrosion .....	78
V.6 Propriétés de corrosion l'acier X52 en milieu acide 1M de HCL.....	81
V.6.1 Propriétés de corrosion l'état initial avant et après boruration.....	81
V.6.2 Propriétés de corrosion l'état duale phase avant et après boruration .....	82
V.6.2 .1 l'état DQ760 et DQ800 .....	82
V.6.2 .2 l'état IQ760 et IQ800 .....	83
V.6.2 .3 l'état SQ760 et SQ800.....	84
V.6.3 Analyse de la surface de l'acier API X-52 après corrosion .....	85
V.7 Propriétés de corrosion l'acier X52 en milieu basique 3.5 % de NaCl.....	88
V.7.1 Propriétés de corrosion l'état initial avant et après boruration.....	88
V.7.2 Propriétés de corrosion l'état duale phase avant et après boruration .....	89
V.7.2 .1 l'état DQ760 et DQ800 .....	89
V.7.2 .2 l'état IQ760 et IQ800 .....	90
V.7.2 .3 l'état SQ760 et SQ800.....	91
V.7.3 Analyse de la surface de l'acier API X-52 après corrosion .....	92
V.8 Propriétés de corrosion l'acier X52 en milieu basique 1M de NaOH.....	95
V.8.1 Propriétés de corrosion l'état initial avant et après boruration.....	95
V.8.2 Propriétés de corrosion l'état duale phase avant et après boruration .....	96
V.8.2 .1 l'état DQ760 et DQ800 .....	96
V.8.2 .2 l'état IQ760 et IQ800 .....	97
V.8.2 .3 l'état SQ760 et SQ800.....	98
V.8.3 Analyse de la surface de l'acier API X-52 après corrosion .....	99
Conclusions générale .....	102
Références bibliographiques .....	104

## Liste des figures

### **Chapitre I: Aciers dual-phases**

Figure I.1: Domaine relevant des aciers HLE parmi les aciers à haute et très haute résistance dans un plan allongement à rupture / résistance à la rupture. ....	5
Figure I.2: Profil Temps-Température contrôlé lors de l'opération de laminage d'une tôle (opération de contrôle de la taille des grains). ....	6
Figure I.3: Microstructure de Dual_phase. ....	8
Figure I.4: Un diagramme schématique montrant la production d'un acier Dual-Phase. ....	9
Figure I.5: Microstructure d'un acier ferrite -martensitique Dual Phase (0,06% C, 1,5% Mn; trempé l'eau partir de 760°C). Ferrite en foncé et Martensite en clair e.....	10
Figure I.6: Micrographie, obtenue en microscopie électronique à transmission, montrant les dislocations dans l'interface ferrite/martensite .....	11
Figure I.7: Paramètres de maille quadratique de la phase martensitique en fonction de la teneur en carbone .....	12
Figure I.8: Pourcentage de martensite dans un acier dual-phase à 1.5%Mn en fonction de la concentration en carbone et la température intercritique .....	13
Figure I.9: diagramme Fe-C montrant l'effet de la concentration en carbone dans l'acier et la température intercritique sur la quantité de l'austénite formée.....	15
Figure I.10: Absence de palier élastique dans les aciers Dual- phase.....	16
Figure I.11: Résistance à la traction et l'allongement total des aciers dual-phase comparés à d'autres aciers faiblement alliés .....	17

### **Chapitre II : Traitement de boruration**

Figure II. 2: Réseau cristallin du borure de fer FeB.....	30
Figure II. 3: Réseau cristallin du borure de fer Fe <sub>2</sub> B.....	30
Figure II. 4 : Réseau cristallin du borure de fer Fe <sub>2</sub> B.....	31
Figure II.5: Différentes morphologies des couches borurées.....	32

### **Chapitre III : Notions de Corrosion**

Notions de corrosion .....	32
Figure III.1: Corrosion du fer en milieu acide (par exemple HCl).....	37
Figure III.2: Corrosion uniforme.....	38
Figure III.3: Corrosion par piqûres.....	39
Figure III.4: Corrosion caverneuse.....	40
Figure III.5: Corrosion galvanique.....	40
Figure III.6: Corrosion intergranulaire .....	41

Figure III.7: Corrosion sélective .....	41
Figure III.8: Corrosion –érosion.....	42
Figure III.9: Corrosion sous contrainte .....	42
Figure III.10: Diagramme potentiel-PH du fer (T = 25°C).....	43
Figure III.11: cellule électrochimique .....	46
Figure III.12: Traitements thermiques et thermochimiques. ....	51

#### **Chapitre IV: Technique expérimentale**

Figure IV.1: Four électrique à moufles utilisé pour les traitements.....	52
Figure IV.2: Cycle thermique DQ appliqué à l'acier X52. ....	53
Figure IV.3: Cycle thermique IQ appliqué à l'acier X52.....	54
Figure IV.4: Cycle thermique SQ appliqué à l'acier X52.....	54
Figure IV.5: Machine de polissage. ....	55
Figure VI.6: Poudre de bore et l'échantillon dans le creuset. ....	56
Figure IV.7: Echantillon à l'état reçu, suivi d'un polissage de la surface. ....	57
Figure IV.8: Soudure du fil électrique sur la surface.....	57
Figure IV.9: Recouvrement de la surface soudée par l'enrobage. ....	58
Figure IV.10: L'électrode de travail. ....	59
Figure IV.11: L'électrode de référence. ....	59
Figure IV.12: L'électrode auxiliaire. ....	59
Figure IV.13: Descriptive du montage électrochimique.....	60
Figure IV.14: l'équipement électrochimique.....	60
Figure IV.15: Liste des méthodes disponibles.....	60
Figure IV.16: Représentation schématique droites de Tafel.....	62
Figure IV.17: Microscope optique (laboratoire de génie des procédés). ....	63
Figure IV.18: Microscope électronique à balayage (TESCAN) (Laboratoire de recherche de génie des procédés). ....	63

#### **Chapitre V: Résultats et interprétation**

Figure V.1: Structure ferrito-perlitique de l'acier X52 à l'état reçu par microscope optique..	64
Figure V.2: Structure ferrito-perlitique de l'acier X52 à l'état reçu par MEB.....	65
FigureV.3: Courbe de Tafel de l'acier X52 à l'état reçu dans les quatre solutions (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .HCl, NaCl et NaOH).....	66
Figure V.4: Micrographies par MEB de l'acier X52 a l'état reçu corrodé par les solutions	

(a) HCl (b) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (c) NaCl (d) NaOH. ....	67
Figure V.5: Micrographie optique d'une microstructure dual phase pour différents traitements thermiques a) (DQ 760) b) (IQ 760) c) (SQ 760). ....	69
Figure V.6: Micrographie optique d'une microstructure dual phase pour différents traitements thermiques a) (DQ 800) b) (IQ 800) c) (SQ 800). ....	70
Figure V.7 : Rapport de corrosion entre la ferrite et la martensite. ....	71
Figure V.8 : Examens d'une coupe de l'acier X52 borure par microscope optique (x500) (a) initial. (b) DQ 760°C . (c) DQ 800°C. (d) IQ760 . (e) IQ800. (f) SQ760. (g) SQ 80.....	73
<b>Propriétés de corrosion l'acier X52 en milieu acide 1M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	
Figure V.9 : Courbes de Tafel de l'acier DP X52 a l'état initial boruré. ....	74
Figure V.10 : Courbes de Tafel de l'acier DP X52 a l'état DQ. ....	75
Figure V.11 : Courbes de Tafel de l'acier DP X52 a l'état IQ.....	76
Figure V.12 : Courbes de Tafel de l'acier DP X52 a l'état SQ.....	77
Figure V.13: Micrographies par MEB de l'acier X52 corrodé dans la solution H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . ....	80
<b>Propriétés de corrosion l'acier X52 en milieu acide 1M de HCL</b>	
Figure V.14 : Courbes de Tafel de l'acier DP X52 a l'état initial boruré. ....	81
Figure V.15 : Courbes de Tafel de l'acier DP X52 a l'état DQ. ....	82
Figure V.16 : Courbes de Tafel de l'acier DP X52 a l'état IQ.....	83
Figure V.17 : Courbes de Tafel de l'acier DP X52 a l'état SQ.....	84
Figure V.18 : Micrographies par MEB de l'acier X52 corrodé dans la solution HCL .....	87
<b>Propriétés de corrosion l'acier X52 en milieu basique 3.5 % de NaCl</b>	
Figure V.19 : Courbes de Tafel de l'acier DP X52 a l'état initial boruré.. ....	88
Figure V.20 : Courbes de Tafel de l'acier DP X52 a l'état DQ. ....	89
Figure V.21 : Courbes de Tafel de l'acier DP X52 a l'état IQ.....	90
Figure V.22 : Courbes de Tafel de l'acier DP X52 a l'état SQ.....	91
Figure V.23 : Micrographies par MEB de l'acier X52 corrodé dans la solution NaCl. ....	94
<b>Propriétés de corrosion l'acier X52 en milieu basique 1M de NaOH</b>	
Figure V.24 : Courbes de Tafel de l'acier DP X52 a l'état initial boruré. ....	95
Figure V.25 : Courbes de Tafel de l'acier DP X52 a l'état DQ. ....	96
Figure V.26 : Courbes de Tafel de l'acier DP X52 a l'état IQ.....	97
Figure V.27 : Courbes de Tafel de l'acier DP X52 a l'état SQ.....	98
Figure V.28 : Micrographies par MEB de l'acier X52 corrodé dans la solution NaOH.....	101

## Liste des tableaux

### **Chapitre II : Traitement de boruration**

Tableau II.1: Compositions chimiques des mélanges et paramètres de boruration utilisés dans la technique de la boruration dans des poudres.....	21
Tableau II.2: Compositions chimiques des mélanges et paramètres de boruration utilisés dans la technique de boruration dans des pâtes .....	22
Tableau II.3: Composés utilisés dans la boruration en milieu gazeux .....	23
Tableau II.4: Propriétés physico-chimiques et mécaniques des borures de fer.....	24
Tableau II.5: Quelques exemples d'applications industrielles des pièces borures.....	26
Tableau II.6: la solubilité du bore dans le fer à différentes températures .....	27

### **Chapitre IV: Technique expérimentale**

Tableau IV.1 : Composition chimique de l'acier X52.....	52
---	----

### **Chapitre V: Résultats et interprétation**

Tableau V.1: Propriétés de corrosion de l'acier X52 a l'état reçu. ....	66
Tableau V.2: Fraction volumique de la martensite à différentes températures.....	71
Tableau V.3: Présente les épaisseurs de couche. ....	72

#### **Propriétés de corrosion l'acier X52 en milieu acide 1M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**

Tableau V.4: Propriétés de corrosion de l'acier X52 a l'état initial.....	74
Tableau V.5: Propriétés de corrosion de l'acier X52 a l'état DQ. ....	75
Tableau V.6: Propriétés de corrosion de l'acier X52 a l'état IQ.....	76
Tableau V.7: Propriétés de corrosion de l'acier X52 a l'état SQ.....	77

#### **Propriétés de corrosion l'acier X52 en milieu acide 1M de HCL**

Tableau V.8: Propriétés de corrosion de l'acier X52 a l'état reçu. ....	81
Tableau V.9: Propriétés de corrosion de l'acier X52 a l'état DQ. ....	82
Tableau V.10: Propriétés de corrosion de l'acier X52 a l'état IQ.....	83
Tableau V.11: Propriétés de corrosion de l'acier X52 a l'état SQ.....	84

#### **Propriétés de corrosion l'acier X52 en milieu basique 3.5 % de NaCl**

Tableau V.12: Propriétés de corrosion de l'acier X52 a l'état reçu. ....	88
Tableau V.13: Propriétés de corrosion de l'acier X52 a l'état DQ. ....	89
Tableau V.14: Propriétés de corrosion de l'acier X52 a l'état IQ.....	90
Tableau V.15: Propriétés de corrosion de l'acier X52 a l'état SQ.....	91

#### **Propriétés de corrosion l'acier X52 en milieu basique 1M de NaOH**

Tableau V.16: Propriétés de corrosion de l'acier X52 a l'état reçu. ....	95
Tableau V.17: Propriétés de corrosion de l'acier X52 a l'état DQ. ....	96

Tableau V.18: Propriétés de corrosion de l'acier X52 a l'état IQ.....	97
Tableau V.19: Propriétés de corrosion de l'acier X52 a l'état SQ.....	98

# **Introduction Générale**

### Introduction Générale

La localisation géographique des ressources naturelles (pétrole et gaz naturel) en Algérie est très éloignée des centres de consommation situés dans les zones industrialisées. Ainsi, ils doivent être transportés sur de longues distances par des pipelines. La construction de ces infrastructures (canalisations) sur des centaines, voire des milliers de kilomètres, doit répondre à certaines exigences telles que les propriétés mécaniques adéquates, la soudabilité et la sécurité. Pour ces raisons, l'acier API X52 est largement utilisé comme matériaux de pipeline par SONATRACH (société algérienne d'hydrocarbures) dans l'industrie pétrolière en raison de leurs propriétés interdépendantes (une limite élastique élevée, une bonne ductilité, une excellente soudabilité et leur stabilité chimique contre plusieurs milieux agressifs)[1,2].

Par conséquent, l'étude de la microstructure et des propriétés mécaniques des aciers de pipeline est un aspect important requis pour la compréhension des mécanismes de rupture de la fissuration par corrosion sous contrainte [3].

Les aciers dual phase (DP) ont un mélange de microstructures ferritiques (ductiles) et martensitiques (dures et fragile). Dans la recherche du développement de cette microstructure, de nombreux traitements thermiques dans la région des phases ( $\alpha + \gamma$ ) ont été effectués suivis d'un refroidissement rapide [4]. Les aciers DP présentent des caractéristiques mécaniques uniques, notamment une bonne combinaison de haute résistance et de formabilité. Ces propriétés mécaniques rendent les aciers DP attractifs pour de nombreuses applications. Pour les mêmes conditions de recuit intercritique, la microstructure (DP) peut avoir plusieurs morphologies qui contrôlent directement les propriétés mécaniques des aciers dual phase (ferrite-martensite).

Dans les installations pétrolières, notamment les oléoducs et les gazoducs, la corrosion est un phénomène naturel qui ne peut être évité mais qui peut être contrôlé et réduit. C'est un problème majeur qui limite généralement les applications des aciers pour pipelines dans l'industrie, lorsqu'ils sont exposés à des solutions agressives telles que les chlorures et les acides [5]. La corrosion des aciers de pipeline représente un gros problème en raison du coût élevé et du temps passé à remplacer, réparer et entretenir les pièces corrodées. A cet effet, la dégradation par corrosion continue de susciter l'intérêt de plusieurs chercheurs.

En plus de leur combinaison incomparable de propriétés mécaniques, la résistance à la corrosion des aciers (DP) est d'une importance cruciale à des fins structurelles et de construction. La corrosion des aciers (DP) a été rapportée par Bhagavathi et al. [6] montrant que la microstructure et les conditions d'essai affectent directement la résistance à la corrosion de l'acier dual phase. Ils ont rapporté que les aciers DP sont plus résistants à la corrosion que l'acier ferrite-perlite. Des recherches sur l'effet du comportement à la corrosion sur la microstructure dual phase ont été réalisées par Trejo et al. [7], et Zhang et al. [8]. D'après leurs études, ils ont découvert que la microstructure dual phases a une bonne résistance à la corrosion. Osario et al. [9] ont également étudié le comportement à la corrosion électrochimique de l'acier à faible teneur en carbone par trois différents traitements thermiques en effectuant un test de polarisation.

La boruration est un traitement thermochimique qui consiste à enrichir la surface de l'acier en bore afin de former des couches de borure à haute température. La boruration est un traitement de durcissement thermochimique de surface prometteur appliqué dans plusieurs domaines de l'ingénierie afin d'améliorer leur résistance à l'usure, et à la corrosion [10,11]. Actuellement, plusieurs procédés de boruration sont disponibles pour le traitement des matériaux ferreux. La technique de boruration des poudres consiste à conditionner les pièces nettoyées dans un mélange de poudre de boruration (source de bore + diluant + activateurs) en le chauffant pendant quelques heures selon l'épaisseur de couche de borure souhaitée. Le procédé de boruration des poudres présente des avantages importants : une manipulation aisée, la possibilité de modifier la composition de la poudre, un équipement minimal et les économies de coûts qui en résultent. Plusieurs études ont montré que les couches de borures formés sur les aciers assurent une bonne résistance à la corrosion contre différents acides HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaOH et NaCl.

Le but de cette étude est de comparer la résistance à la corrosion de l'acier X52 avant et après un traitement thermochimique de boruration sous différent état microstructurale dans différentes solutions agressives.

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

**Le premier chapitre** est consacré à l'étude de généralités sur les aciers DP (Dual-Phase) qui fait l'objet de cette étude nous analysons les résultats de la bibliographie sur les aciers Dual Phase, en nous intéressant aux aspects de transformations de phases et les propriétés mécaniques.

## Introduction Générale

---

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

**Le troisième chapitre** est réservé à l'étude de notion de corrosion, les différents types des corrosions, cinétique de corrosion et Protection contre la corrosion.

**Le quatrième chapitre** les principales caractéristiques du matériau de notre étude et les traitements thermiques et thermochimiques réalisés pour obtenir des aciers DP avec et sans boruration.

**Le cinquième chapitre** présente les résultats obtenus avec leurs discussions. Finalement, on termine cette étude, par une conclusion générale.

# **Chapitre I**

## **Aciers dual-phases**

## I.1 Introduction:

Depuis les années 60, la production des aciers HLE (haute limite élastique) et leur utilisation pour une large gamme d'applications ont gagné une grande importance. Comparés aux aciers au carbone, les aciers HLE offrent non seulement une haute limite élastique, mais aussi les propriétés de travail tel que la formabilité et la soudabilité. Probablement le facteur qui a accéléré l'adoption des aciers HLE était la réduction du coût par le biais de la facilité de fabrication et la diminution en poids. La première accentuation sur le durcissement par précipitation a donné un chemin à l'étude du raffinement du grain. A cause de la faible quantité du carbone des aciers HLE, leur excellente soudabilité est devenue le premier motif pour le changement [12].

## I.2 Classification des aciers HLE :

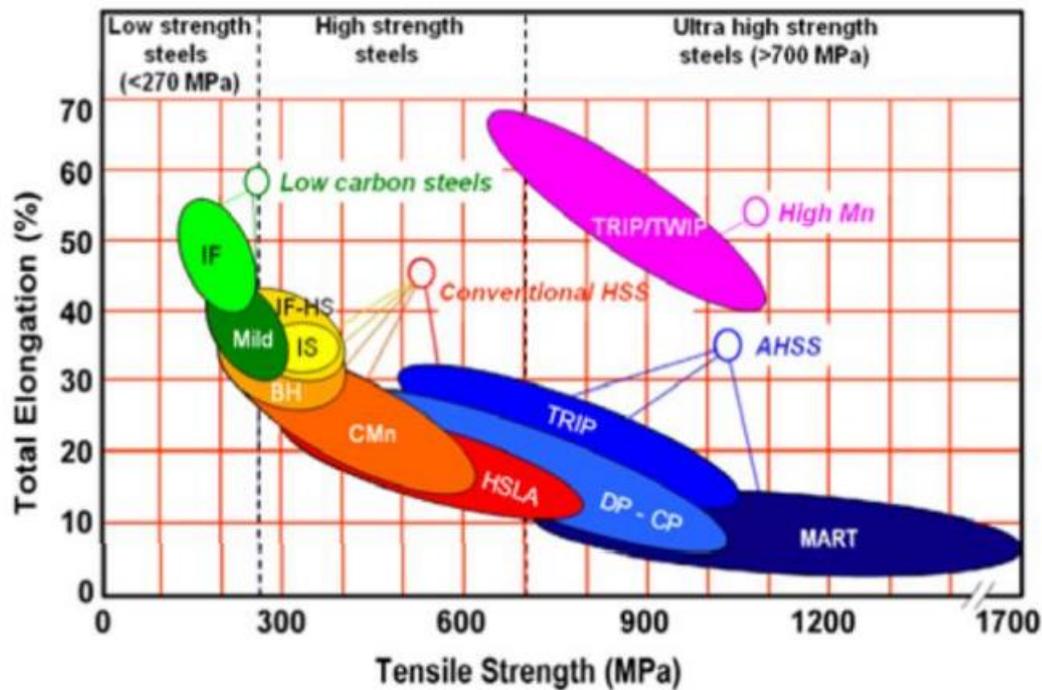
Il existe de nombreuses catégories standards d'aciers à haute limite élastique qui sont spécifiquement conçues pour répondre aux exigences industrielles en termes de propriétés telles que la limite d'élasticité, la dureté, la formabilité et la résistance à la corrosion atmosphérique. Bien que ces aciers n'appartiennent pas à la catégorie des aciers alliés, leurs propriétés souhaitées sont obtenues grâce à de petites quantités d'éléments d'alliage ajoutées.

Les aciers HLE sont une catégorie distincte d'acier qui ressemble à l'acier doux laminé, mais avec des propriétés mécaniques améliorées grâce à une légère augmentation stratégique des éléments de micro-alliage et, éventuellement, à des techniques de traitement spécifiques. On peut diviser les aciers HLE en six catégories [13]:

- \* Les aciers HLE résistants à la corrosion atmosphérique.
- \* Les aciers micro-alliés ferrito-perlitique.
- \* Les aciers perlitiques de construction laminés.
- \* Les aciers de ferrite aciculaire.
- \* Les aciers de forme d'inclusion contrôlée.
- \* Les aciers à double phase (dual phase).

L'utilisation croissante d'aciers à haute résistance et à très haute résistance dans l'industrie automobile conduit à l'adoption de nuances qui combinent des niveaux élevés de résistance et de formabilité. Les aciers Dual Phase, par exemple, possèdent une microstructure multiphasée (ferrite-martensite) qui combine les avantages d'une matrice ductile pour la formabilité avec ceux d'une seconde phase dure pour la résistance.

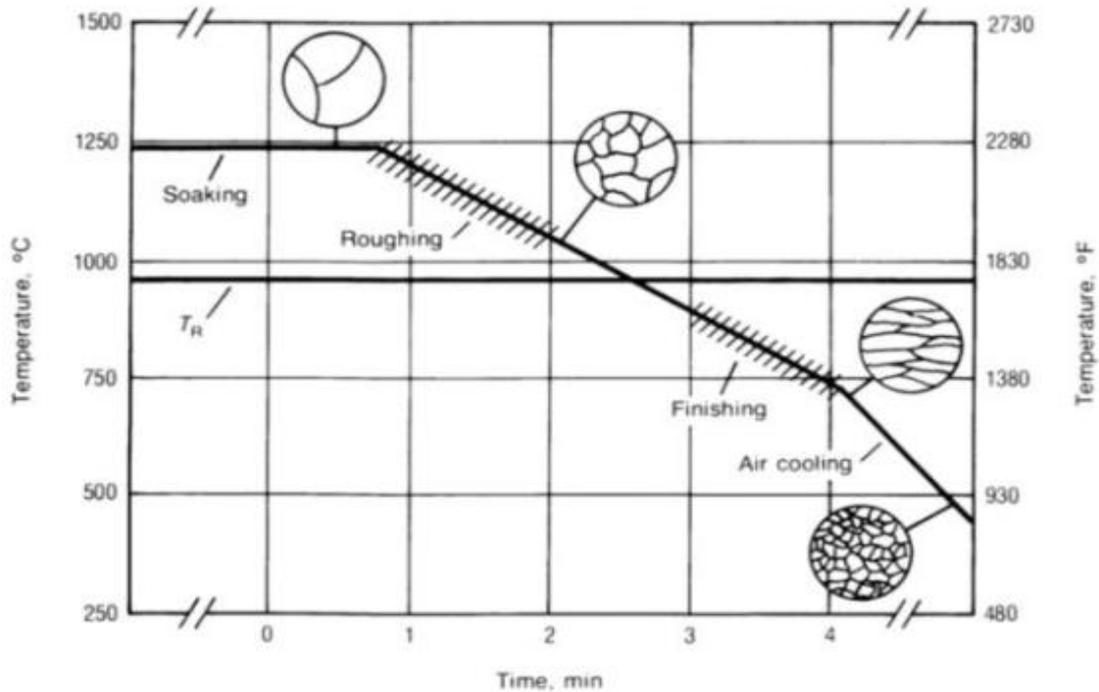
Pour obtenir des niveaux élevés de résistance tout en maintenant une formabilité adéquate, on utilise fréquemment des aciers HLE dont la microstructure est principalement ferritique. Cette gamme d'aciers sera étudiée en détail dans l'ensemble du document. [14].



**Figure I.1:** Domaine relevant des aciers HSLA parmi les aciers à haute et très haute résistance dans un plan allongement à rupture / résistance à la rupture.

Les aciers micro-alliés HSLA (High Strength - Low Alloyed), également connus sous le nom d'aciers HLE en France, sont des aciers à faible teneur en carbone dans lesquels de petites quantités d'éléments d'addition tels que le niobium, le vanadium, le titane, le cuivre, l'aluminium, etc., seuls ou en combinaison, sont ajoutées pour obtenir des propriétés mécaniques significatives (une limite d'écoulement plastique supérieure à 275 MPa). Bien que l'utilisation du niobium comme élément de micro-alliage remonte aux années 1940, le terme "micro-allié" a été introduit en 1965 avec le développement du laminage contrôlé des tôles (Grumbach, 2000). Le principal objectif de l'ajout de ce micro-alliage est de renforcer la ferrite en affinant les grains, en favorisant la précipitation et, dans une moindre mesure, en formant une solution solide. Le durcissement par solution solide dépend principalement de la composition de l'alliage. Quant au durcissement par affinement de grain et/ou précipitation, il dépend à la fois de la composition de l'alliage et des conditions thermomécaniques du processus de fabrication, notamment du laminage.

Il convient de souligner que de petites quantités d'éléments tels que le niobium (et dans une moindre mesure le vanadium ou le titane) entraînent une réduction significative du phénomène de recristallisation pendant le laminage, ce qui permet d'obtenir une microstructure particulièrement fine. (Figure I.2).



**Figure I.2:** Profil Temps-Température contrôlé lors de l'opération de laminage d'une tôle (opération de contrôle de la taille des grains).

Les aciers HLE modernes présentent une faible teneur en carbone, inférieure à 0,25 wt-% et parfois aussi basse que 0,03-0,06 wt-%. La teneur en Mn ne dépasse généralement pas 1,5-2 wt-%. Des éléments de micro-alliage tels que le titane, le niobium et le vanadium sont présents en faible quantité, soit moins de 0,1 wt-%, et jouent un rôle important dans la formation de nitrures et/ou de carbures, ainsi que dans l'effet de solution solide. Les microstructures obtenues se composent principalement de ferrite renforcée par des précipités, et parfois de perlite, de bainite et d'îlots de martensite en fonction de la teneur en carbone et des conditions de refroidissement. La taille de grain obtenue est fine et homogène, inférieure à 10  $\mu\text{m}$ . L'utilisation de micro-alliages permet d'atteindre des limites d'écoulement deux à trois fois plus élevées que celles des aciers C-Mn. Ainsi, l'un des principaux avantages de ces nuances réside dans la possibilité d'obtenir des propriétés mécaniques élevées avec de faibles niveaux de carbone, ce qui garantit une excellente soudabilité (grâce à une faible valeur de carbone équivalent qui caractérise la trempabilité des aciers lors du soudage). [15].

En effet, lorsqu'il s'agit d'augmenter les propriétés de résistance des aciers, on peut opter pour des niveaux de carbone et/ou de manganèse plus élevés, mais cela a un impact sur la soudabilité. L'affinement des grains offre non seulement des caractéristiques élevées, mais améliore également la ténacité. Une maîtrise adéquate de la propreté de ces aciers, en réduisant les niveaux de soufre et de carbone, contribue également à cette ténacité élevée. Comparés aux aciers à faible teneur en carbone composés de ferrite et de perlite, la dispersion fine de carbures dans une matrice principalement ferritique garantit une ténacité élevée, la présence de perlite ayant un impact significatif sur celle-ci. [15].

Les aciers HLE sont largement employés dans divers secteurs industriels tels que la construction mécanique, le transport (automobile, naval) et l'énergie (pétrole, gaz, etc.). [15].

### **I.3 les aciers Dual- phase**

#### **I.3.1 Introduction**

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

Les aciers à double phase se distinguent par un remarquable compromis entre résistance et emboutissabilité. Cette ductilité est attribuée à la microstructure qui est une combinaison de phases très dures (martensite ou bainite) dispersées dans une matrice ferritique, comme illustré dans la figure I.3.

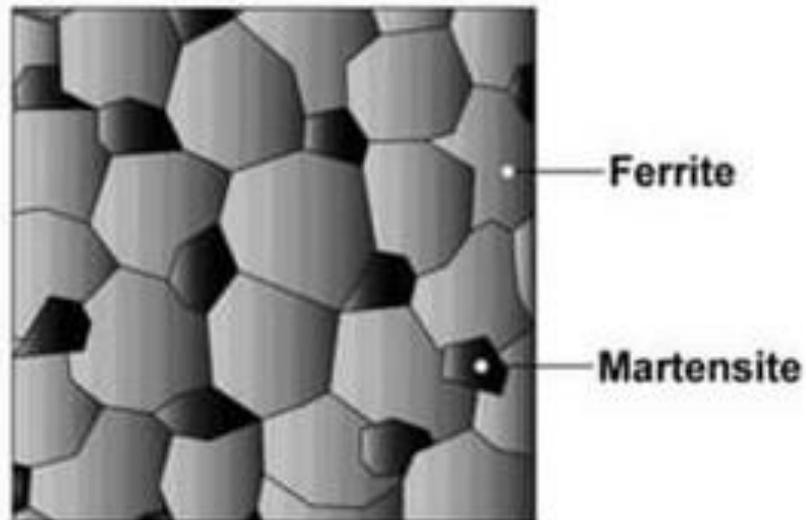
L'industrie automobile utilise ces aciers. [16].

#### **I.3.2 Le développement de la structure dual phase**

On utilise deux techniques différents pour développer cette structure. Avec la première, on réchauffe l'acier dans le domaine inter critique (entre les températures  $A_1$  et  $A_3$ ) ; en effet, dans ce domaine de température, la ferrite demeure essentiellement inchangée, et la perlite se transforme en austénite, riche en carbone. Finalement, par trempe, l'austénite se transforme en martensite. Avec la seconde technique, on obtient une structure mixte de ferrite et de martensite en trempant directement l'acier à la sortie du laminoir. Dans ce cas, il

faut parfaitement contrôler la température de fin de laminage pour que la microstructure soit composée de ferrite et d'austénite ; on doit toutefois améliorer la trempabilité des aciers Dual\_phase par de faibles additions de Cr (0.5%) et de Mo (0.4%) [16].

### Ferrite-Martensite DP



**Figure I.3:** la microstructure de Dual\_phase [17].

#### I.3.3 la relation entre microstructure et propriétés des aciers Dual- phase

Plusieurs efforts ont été faits pour décrire la relation entre la microstructure et les propriétés mécaniques des aciers Dual\_phase, souvent en utilisant des modèles basés sur les matériaux composites [18].

Récemment, de larges programmes de recherche ont été effectués sur la contrainte des aciers Dual\_phase (martensite + ferrite) ayant une haute résistance et une bonne formabilité. La formule utilisée pour la contrainte de ces aciers est simplement la loi des mélanges donnée par :

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

Ou :

$\sigma_{Dp}$ ,  $\sigma_M$ ,  $\sigma_F$  : sont respectivement les contraintes à la traction de l'acier Dual\_phase, la martensite, et la ferrite.

$V_M$  : la fraction volumique de la martensite.

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

Il est clair à partir de cette équation que la contrainte des aciers Dual\_phase varie linéairement avec la fraction volumique de la martensite si les valeurs de la contrainte des deux constituants sont constantes [19-20].

### I.3.4 Production des acier Dual phase

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

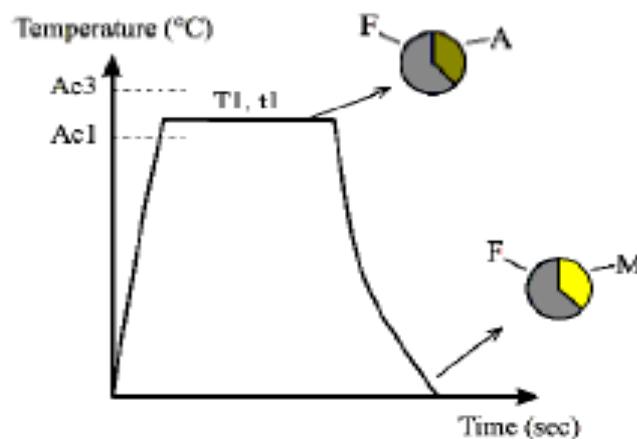


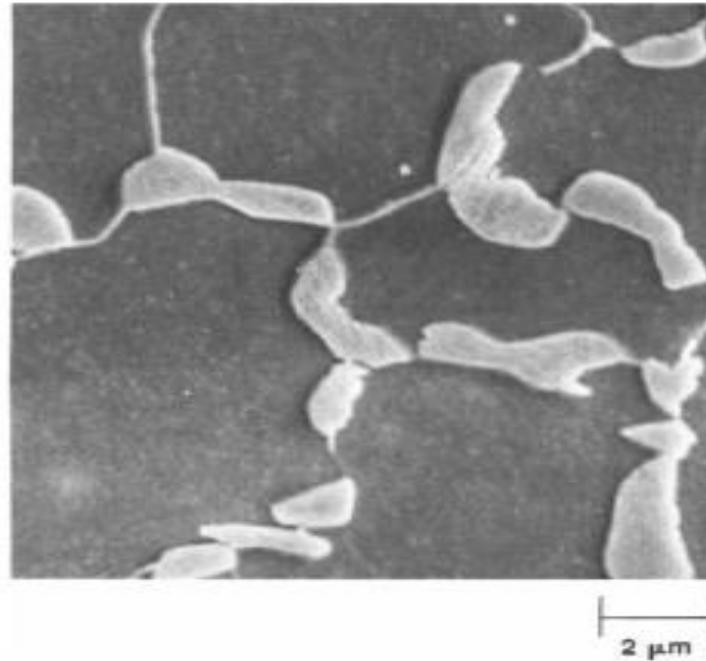
Figure I.4: Un diagramme schématisant la production d'un acier Dual-Phase [17].

### I.3.5 la microstructure des aciers Dual- phase (DP)

La microstructure de l'acier DP est constituée d'une phase ductile, la ferrite et d'une phase dure, la martensite. Avec le procédé de recuit intercritique, l'acier est généralement chauffé à une température intercritique (à la fois  $\alpha$  et  $\gamma$  sont stable), tenue pendant un certain temps pour former la quantité désirée de l'austénite, puis ensuite refroidi rapidement (trempé) pour que l'austénite intercritique se transforme en martensite.

la figure II.6 montre une microstructure vue par microscope électronique à balayage d'un échantillon chauffé à 760°C [21].

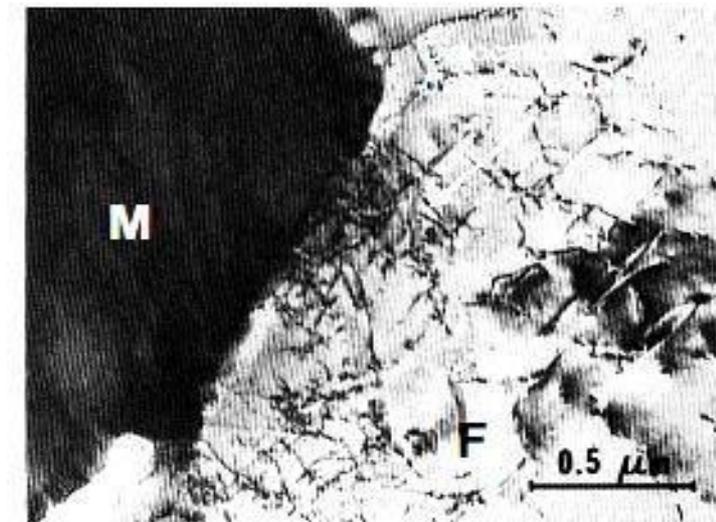
Notez que les îles martensite (gris clair) sont beaucoup plus petites que les grains de ferrite (gris foncé) , et que les îles de martensite sont situées aux joints de grains de ferrite.



**Figure I.5:** Microstructure d'un acier ferrite -martensitique Dual Phase (0,06% C, 1,5% Mn; trempé l'eau partir de 760°C). Ferrite en foncé et Martensite en clair e [22].

Les aciers Dual phase sont caractérisés par une grande densité de dislocation mobile dans la ferrite, et cette caractéristique microstructurale est sans doute en grande partie responsable du comportement d'élasticité continue. Divers auteurs ont montré des exemples de forte densité de dislocation près de l'interface ferrite / martensite par microscope électronique à transmission [21].

Un exemple particulièrement illustratif est donné à la figure I.6 pour un acier Dual-Phase laminé à chaud. La densité de dislocation est relativement faible à l'intérieur de grains Ferritiques, mais la densité de dislocation dans la ferrite est très grande proximité de l'interface ferrite / martensite.



**Figure I.6:** Micrographie, obtenue en microscopie électronique à transmission, montrant les dislocations dans l'interface ferrite/martensite [23].

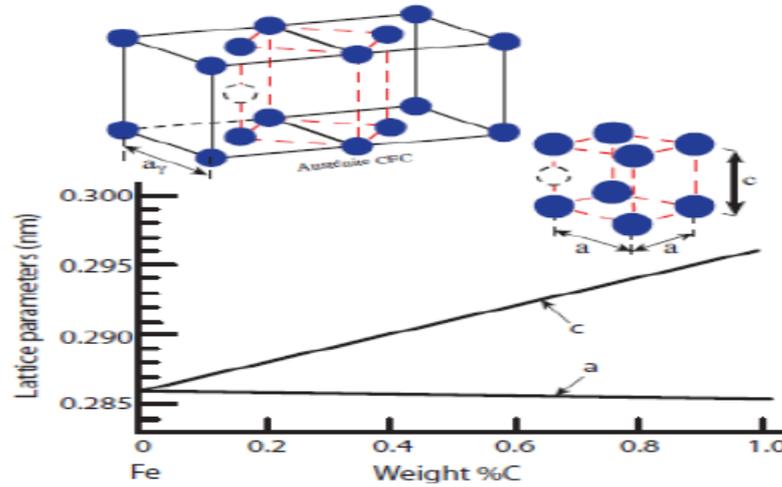
#### **A) La ferrite**

Dans l'acier DP, on peut identifier deux types de ferrite : la ferrite intercritique proeutectoïde, qui se forme pendant le maintien dans la plage de température ( $\alpha+\gamma$ ), et la ferrite formée pendant le refroidissement. Cette dernière, connue sous le nom de ferrite épitaxiale ou d'épitaxie, se développe à partir de la ferrite proeutectoïde lors du processus de refroidissement. [23].

#### **B) La martensite**

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

mère sont les mêmes. Par rapport aux microstructures formées lors du refroidissement lent, la martensite a une structure fine et est beaucoup plus dure. Pour cette raison, la transformation martensitique est un phénomène important qui peut être utilisé pour améliorer de manière significative les propriétés mécaniques du métal.



**Figure I.7:** Paramètres de maille quadratique de la phase martensitique en fonction de la teneur en carbone [24].

## B) 1 - Morphologies de martensite

L'observation en microscopie optique montre deux principales morphologies de martensite, à savoir, la martensite en lattes et la martensite en plaques (plaquettes). Le type qui se forme dépend de la teneur en carbone de l'acier [25].

### B -1 -a) Martensite en lattes

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

Elle est formée dans les aciers à bas et moyens carbones. La structure de martensite en lattes est caractérisée par sa forme d'aiguille et regroupée dans des colonies d'orientation cristalline semblable (similaire) [25].

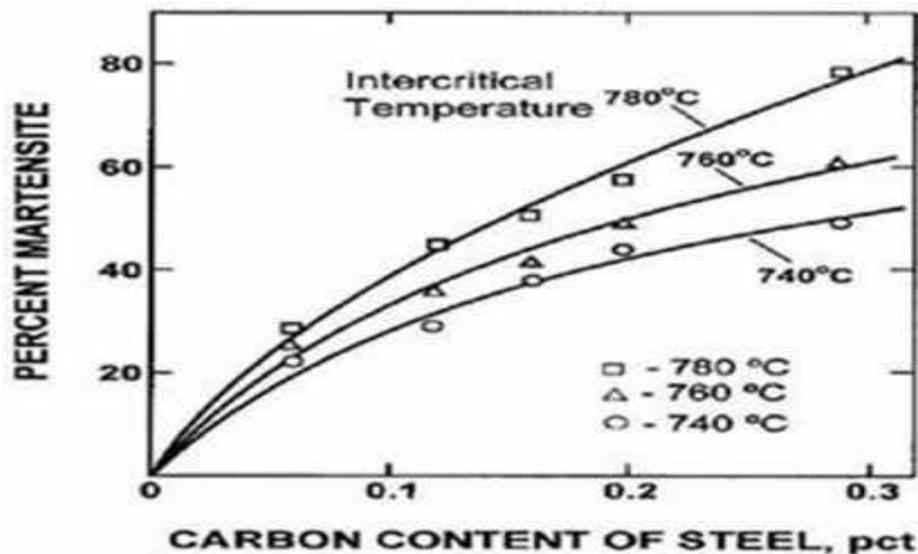
Ces lattes sont longues, avec des épaisseurs de l'ordre de 0.2  $\mu\text{m}$ . Leur croissance est stoppée aux joints de grains de l'austénite. Ces lattes contiennent une forte densité de dislocation.

### B- 1 -b) Martensite en plaquettes

C'est la forme de martensite dans les aciers dont la teneur en carbone est élevée. Contrairement à la martensite en lattes, qui se forme en colonies, la martensite en plaquettes ne se forme pas regroupée. La croissance des plaquettes se produit à l'intérieur du grain d'austénite en suivant des directions spécifiques, alignées avec les plans d'accouplement et délimitées par les joints de grains. [26].

### II.3 .6 propriétés mécaniques typiques des aciers Dual- phase

La figure I.8 illustre la quantité de martensite (formé à partir d'austénite au cours d'un refroidissement rapide) dans un acier dual-phase à 1, 5% de Mn en fonction de la concentration en acier au carbone pour différentes températures de recuit intercritique.



**Figure I.8:** Pourcentage de martensite dans un acier dual-phase à 1.5%Mn en fonction de la concentration en carbone et la température intercritique[26].

Une observation importante à la figure I.9 c'est que la même quantité en martensite peut être produite avec différentes concentrations de carbone. La relation entre la quantité de phase austénite (et sa concentration en carbone) formée au cours du recuit à une température intercritique et la concentration en carbone totale de l'acier peut être comprise à l'aide du diagramme de phase fer-carbone. Dans la figure I.9, deux aciers avec 0.06 % et 0.12 % de carbone et deux différentes températures intercritique, à savoir 770°C et 825°C, sont représentés comme des exemples possibles.

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

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

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

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

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

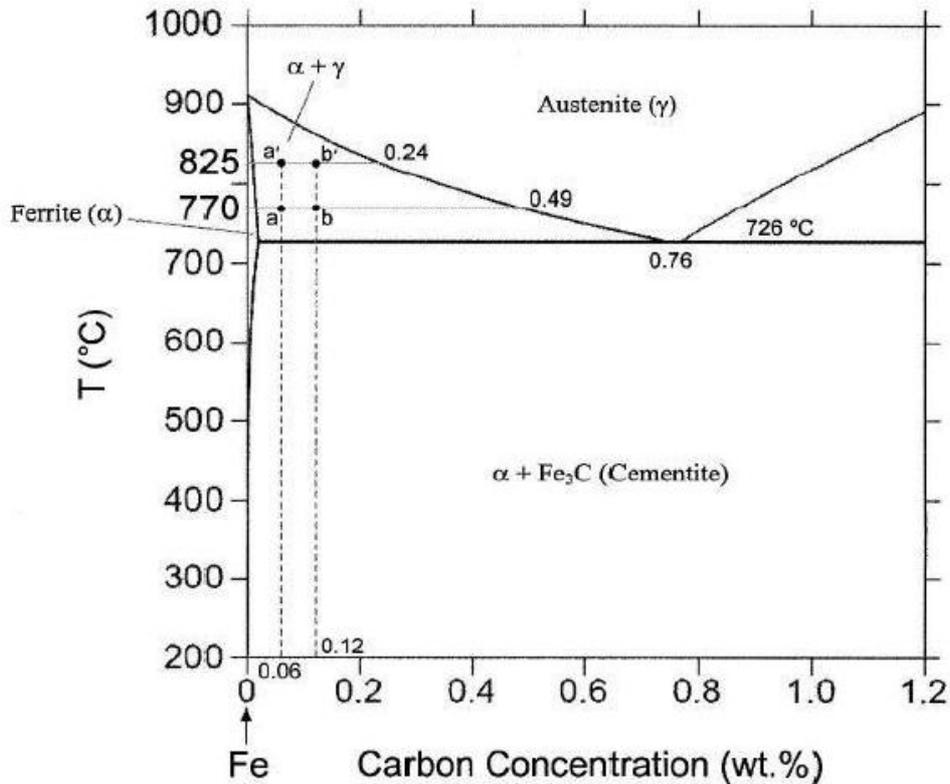
Où 0,015 est la concentration de carbone (en% M.) de la phase de ferrite à cette température. Comme on peut le remarquer, une augmentation de la concentration en carbone de l'acier à partir de 0.06% à 0.12% conduit à une augmentation de la quantité de l'austénite (et de la martensite après refroidissement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

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

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

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

Où 0,010 % est la concentration de carbone en ferrite à 825 ° C. Il est clairement visible qu'une augmentation de la température intercritique de 770°C à 825°C entraîne une augmentation dans le pourcentage de l'austénite (ou de la martensite formée à partir d'austénite lors d'un refroidissement rapide) pour les deux aciers avec 0.06% et 0.12% de carbone. Une autre observation à la figure I.9 est que pour la formation d'une quantité fixe en austénite (par exemple 22%) dans des aciers à différentes concentrations de carbone, l'acier ayant une concentration en carbone inférieure doit être recuit à température intercritique supérieur.



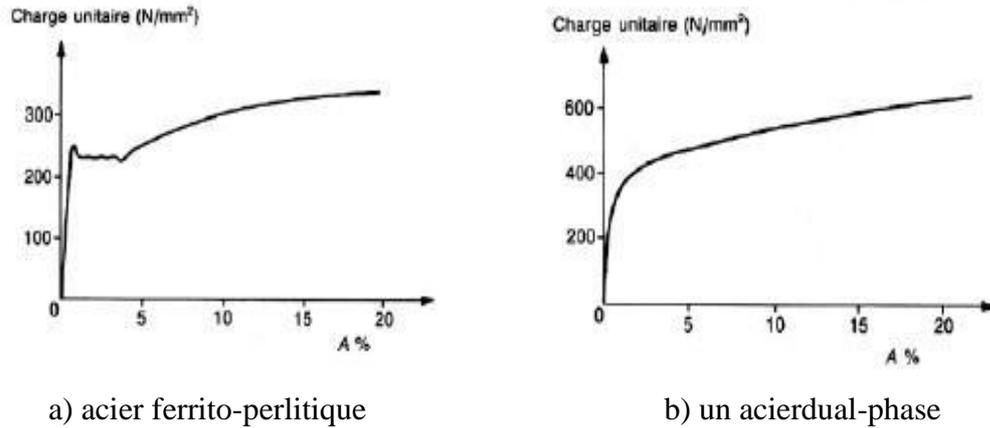
**Figure I.9:** diagramme Fe-C montrant l'effet de la concentration en carbone dans l'acier et la température intercritique sur la quantité de l'austénite formée [26].

### I.3.7 Absence de palier élastique dans les aciers Dual- phase

Lors d'un essai de traction sur un acier doux, on observe un crochet suivi d'un palier de traction, schématisés sur la figure I.10 [26-27]. Ce crochet de limite d'élasticité est la conséquence du blocage des sources de dislocations et de l'ancrage des dislocations par leurs atmosphères à l'état initial, avant toute sollicitation [28].

Lorsqu'on atteint la haute limite d'élasticité HLE, ces sources sont activées où les dislocations se détachent de leurs atmosphères et le matériau s'adoucit brutalement, ce qui engendre l'apparition du crochet de traction. La déformation plastique est localisée sous forme de bandes, appelées bandes de Piobert-Lüders. Ces bandes de déformation s'étendent ensuite au reste de l'éprouvette.

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



**Figure I.10:** Absence de palier élastique dans les aciers Dual- phase [26-27].

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

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

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

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

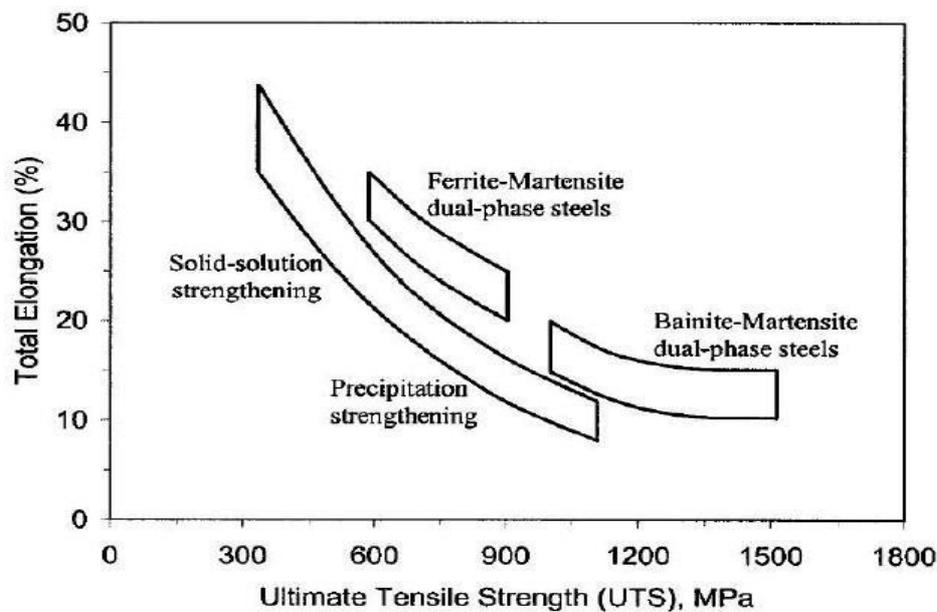
### I.3.8 propriétés et application

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

Le comportement de l'élasticité continu, le taux d'écrouissage initial élevé et la ductilité relativement élevée sont les propriétés intéressantes mécaniques des aciers dualphase par rapport aux aciers (HLE) conventionnels. L'utilisation des aciers dual-phase dans les applications automobiles offre des avantages énormes, principalement en raison de la

nécessité dans ce secteur pour une amélioration de la sécurité et le poids réduit des véhicules. la figure I.11 montre la résistance à la traction et l'allongement total des aciers dual phase (ferrite- martensite) et (bainite-martensite) par rapport aux aciers faiblement alliés durcis par solution solide et par précipitation. Comme on peut le remarquer dans la figure I.11 les aciers dual- phase (ferrite-martensite) avec résistance à la traction et allongement total de l'ordre de 600-900 MPa et 20-35%, respectivement, présentent une combinaison supérieure de résistance et la ductilité quand ils sont comparés avec les autres aciers.

Ce compromis résulte de la microstructure de ces aciers, qui comprend une phase dure (martensite) dispersée dans une matrice ferritique ductile. Cela leur confère une capacité exceptionnelle à répartir les déformations, ce qui favorise une bonne emboutissabilité. Cette résistance mécanique élevée se traduit par une excellente résistance à la fatigue et une capacité notable d'absorption d'énergie sur les pièces fabriquées.



**Figure I.11:** Résistance à la traction et l'allongement total des aciers dual-phase comparés à d'autres aciers faiblement alliés [29].

Et dans le chapitre suivant, nous parlerons de la protection de l'acier par le traitement de boruration, ce qui est le but de notre étude.

## **Chapitre II**

### **Traitement de boruration**

## II.1. Introduction

De nos jours, dans de nombreuses applications industrielles, divers traitements thermiques et thermochimiques sont largement utilisés pour modifier les surfaces des matériaux d'ingénierie et leur conférer des caractéristiques spécifiques intéressantes. L'un de ces traitements thermochimiques est le processus de boruration. Ce traitement implique l'introduction d'atomes de bore à travers la surface des matériaux traités afin de former des couches de borures à leur surface. Les couches ainsi formées présentent généralement des caractéristiques particulièrement attrayantes, notamment en termes de propriétés de fluage [30-31], de dureté [31-32] et de résistance à l'usure [32-33]. Lorsque des composants en acier sont soumis à un traitement de boruration, cela conduit à la formation d'une couche de borures monophasée (Fe<sub>2</sub>B) ou biphasée (FeB/Fe<sub>2</sub>B) par la diffusion du bore à haute température dans le substrat. Les propriétés mécaniques et chimiques des aciers borurés peuvent être influencées par divers facteurs, tels que la température de boruration, la durée du traitement, la composition chimique et la quantité de bore présente à la surface des matériaux. [34].

Jusqu'à présent, de nombreuses recherches ont été menées sur le comportement physique, mécanique et chimique des couches de borure, et plusieurs publications ont abordé ce sujet [35-36]. Ces études mettent en évidence de nombreux avantages de ces couches, tels qu'une dureté élevée, une résistance accrue à l'usure, une résistance élevée à la traction, une résistance élevée au fluage [37-38] et une excellente résistance à la corrosion dans des milieux acides [36]. Cependant, l'un des inconvénients des couches de borure réside dans leur fragilité [35-36-39], probablement due à la dureté élevée des phases de borure de fer et à l'écart significatif de dureté entre ces phases et le métal de base [36]. Les contraintes résiduelles résultant des importantes différences de coefficients de dilatation thermique et de conductivités thermiques entre les phases FeB et Fe<sub>2</sub>B peuvent également influencer la fragilité des couches de borure et leur adhérence [36].

Toutefois, pour intégrer les couches de borure dans des applications industrielles, une caractérisation multidisciplinaire mécanique, physique et chimique est préalablement nécessaire. Dans la littérature, de nombreux auteurs ont étudié les propriétés nano-mécaniques (module d'élasticité, ténacité, dureté) des matériaux à base de borure [40-41]. Cependant, la recherche sur le comportement en fluage des couches de borure a été limitée jusqu'à présent. Les études actuelles [42-43-44] se sont principalement concentrées sur l'évaluation du comportement en fluage par indentation d'autres matériaux tels que les alliages de magnésium [45], les aciers au chrome [46] et

les alliages péritectiques [47]. Plusieurs recherches scientifiques ont également été menées pour analyser la résistance à l'usure par glissement des matériaux contenant du bore [47-48]. Dans l'ensemble, il a été conclu que la boruration améliore la résistance à l'usure et les propriétés de friction des aciers pour différentes vitesses de glissement et charges [47-48]. D'autre part, étant donné l'existence de nombreux domaines d'application industrielle où les matériaux doivent être protégés non seulement contre l'usure et la corrosion, mais également contre une combinaison des deux, tels que les outils utilisés dans l'industrie pétrolière et gazière [49-50-51].

## II.2. Définition de la boruration

La boruration est un procédé de diffusion du bore dans l'acier ou dans d'autres métaux, à partir d'un milieu d'apport solide, liquide ou gazeux. Elle est rattachée à la catégorie des couches de conversion diffuse, au même titre que la carburation ou la nitruration, la diffusion de bore est rendue possible par la haute température du substrat, typiquement 950°C [52-53].

La boruration est un procédé thermochimique qui permet de former des couches extrêmement résistantes à la corrosion ainsi qu'à l'usure abrasive et adhésive [54]. Les couches borurées présentent une dureté d'environ 2000 HV, tandis que les traitements thermochimiques classiques tels que la nitruration, la cémentation, la carbo-nitruration, etc., ne permettent d'atteindre qu'une dureté d'environ 800 à 1100 HV. [55].

Ce traitement consiste à former des borures composés de FeB et/ou Fe<sub>2</sub>B à la surface des pièces traitées [55-56]. Le milieu de boruration peut être solide (poudre ou pâte), gazeux, ou liquide [57-58].

## II.3. Procédés de boruration

Le milieu de boruration peut être solide (poudre ou pâte), liquide ou gazeux [59-60].

### II.3.1 Boruration en milieu solide

On peut utiliser des sources solides comme moyen de boruration [61-62], ont effectué une étude sur les conditions de la boruration employant les substances solides (poudre). La boruration avec les substances solides a beaucoup d'applications industrielles en raison de sa propreté et simplicité. Les trois composés essentiels dans cette boruration sont : une source riche en bore, un activateur qui sert à déposer les atomes de bore sur les surfaces et un diluant inerte.

### II.3.1.1 Boruration dans des poudres

Cette technique consiste à emballer les pièces dans des caisses en acier remplies de poudre de boruration (bore amorphe, ferrobore) et introduites dans des fours à moufle [53-63]. En raison de sa simplicité et de la propreté des pièces qu'elle produit, la boruration dans des poudres est la technique la plus utilisée dans l'industrie [64].

Les poudres les plus utilisées sont :

#### a- Bore amorphe et ferrobore

Pour l'addition de bore ou de ferrobore, on utilise du chlorure d'ammonium avec ou sans diluant. L'utilisation de bore amorphe nécessite une atmosphère d'hydrogène et doit être exempt de tout bore cristallisé [65-66]. La présence d'aluminium et de silicium dans le ferrobore conduit à la formation de couches de qualité médiocre [55].

Actuellement, ces méthodes sont délaissées en raison de l'impossibilité de produire industriellement du ferrobore très pur, ainsi que du coût relativement élevé du bore amorphe [63-67].

#### b- Carbure de bore

Le carbure de bore, tout en étant suffisamment riche en bore pour être utilisé comme agent de boruration[53], n'est pas plus coûteux que le ferrobore si on considère la teneur en bore, et sa composition reste plus stable dans le temps. Les recherches fondamentales menées par l'Institut, combinées aux travaux de développement industriel de la Société, ont permis d'optimiser la nature de l'activateur, qui est un fluoroborate contenu dans des poudres et des granulés à base de carbure de bore [55].

Les longues durées et les températures élevées de traitement avec le carbure de bore ont produit des couches biphasées, composées de  $Fe_2B$  et de  $FeB$  [61-68]. Ces couches ont un inconvénient, si  $FeB$  est présent dans une couche, des efforts considérables se produisent entre les deux phases intermétalliques qui provoquent des fissures lorsqu'on applique des contraintes mécaniques [64].

Les paramètres de boruration et la composition chimique des mélanges recommandés pour la technique des poudres sont rassemblés dans le tableau II.1.

Milieu de boruration	Température de boruration (°C)	Temps de boruration (h)	Épaisseur de la couche borurée (µm)	Borures obtenus
<b>100% B amorphe dans une atmosphère de H<sub>2</sub></b>	<b>850-900</b>	<b>2-5</b>	<b>30-130</b>	<b>FeB+Fe<sub>2</sub>B</b>
<b>75% B amorphe+25%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>950-1050</b>	<b>2-5</b>	<b>45-330</b>	<b>FeB+Fe<sub>2</sub>B</b>
<b>33% B amorphe + 65% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> +2% NH<sub>4</sub>Cl</b>	<b>850-900</b>	<b>2-5</b>	<b>100</b>	<b>FeB+Fe<sub>2</sub>B</b>
<b>100%B<sub>4</sub>C</b>	<b>950-1000</b>	<b>2-6</b>	<b>50-300</b>	<b>FeB+Fe<sub>2</sub>B</b>
<b>98-99%B<sub>4</sub>C+1-2%AlF<sub>3</sub></b>	<b>800-1000</b>	<b>2-6</b>	<b>60-300</b>	<b>FeB+Fe<sub>2</sub>B</b>
<b>Ekabor 1,Ekabor 2, Ekabor 3</b>	<b>900</b>	<b>4-12</b>	<b>100-200</b>	<b>FeB+Fe<sub>2</sub>B</b> <b>Ou Fe<sub>2</sub>B</b>

**Tableau II.1:** Compositions chimiques des mélanges et paramètres de boruration utilisés dans la technique de la boruration dans des poudres [68].

### II.3.1.2 Boruration avec des pâtes

Cette technique est utilisée pour une boruration partielle ainsi que dans le cas de grosses pièces qui sont difficiles à traiter par la technique des poudres [53-69]. Les pièces à borurer sont couvertes de pâte de boruration puis chauffées par induction ou par effet Joule ou enfoncées dans des fours conventionnels [70].

Pour les surfaces qui ne doivent pas être borurées, l'application d'un dépôt électrolytique de cuivre ou d'autres substances empêchant la diffusion du bore et inhibant la corrosion à haute température permet un durcissement localisé.

Les pâtes sont constituées d'une substance solide contenant une quantité significative de bore (carbure de bore, ferrobore, bore amorphe), d'un activateur (cryolite ou fluoroborates) et d'un diluant inerte (alumine ou carbure de silicium), le tout mélangé à un diluant liquide organique (méthyl cellulose ou nitrocellulose dissoute dans l'acétate de butyle) [53]. Les paramètres de boruration usuellement utilisés dans la technique des pâtes sont présentés dans le tableau II.2.

Milieu de boruration	Température de boruration (°C)	Temps de boruration (h)	Épaisseur de lacouche borurée (µm)	Borures obtenus
50 % B <sub>4</sub> C +50% Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub> +liant	1200	2-3 min.	35-125	FeB+Fe <sub>2</sub> B
45 % B <sub>4</sub> C +55% Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub> +liant	950	4	120	FeB+Fe <sub>2</sub> B
80 % B <sub>4</sub> C +20% Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub>	800-1050	2-4	30-250	FeB+Fe <sub>2</sub> B
40-60 % B <sub>4</sub> C +60-40 % NaF	1100	0,15	90-120	FeB+Fe <sub>2</sub> B
84 % B <sub>4</sub> C +16% Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	950-1100	-	20-70	Fe <sub>2</sub> B
90-95 % B <sub>4</sub> C +10-5 %MgF	950-1100	-	15-60	Fe <sub>2</sub> B
95 %B +5%MgF	950	1,5	85	Fe <sub>2</sub> B
60 %B +40% Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	750-950	0 ,5-2	15-200	FeB+Fe <sub>2</sub> B

**Tableau II.2:** Compositions chimiques des mélanges et paramètres de boruration utilisés dans la technique de boruration dans des pâtes [55-64].

La boruration avec des pâtes est technologiquement simple [61], l'épaisseur de la pâte ayant une influence considérable sur la qualité et l'épaisseur de la couche borurée [71-72-73]. Généralement l'état de surface était mauvais du fait du collage de la pâte sur la pièce [53-74].

### II.3.2 Boruration en milieu gazeux

La boruration en milieu gazeux se base sur la décomposition thermique de composés volatils de bore [67]. Moisson a été l'un des premiers à utiliser la boruration en milieu gazeux.

Cette méthode semble particulièrement adaptée car elle évite l'utilisation de bains de sels qui sont souvent polluants, ainsi que le besoin de nettoyer la pièce après le traitement [55]. Elle est caractérisée par une meilleure répartition du bore en raison de la circulation du gaz.

Les composés organiques les plus utilisés sont le triméthyle de bore (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>B et le triéthyle de bore (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>B. Ces composés étant riches en carbone (une couche de borure avec un taux en carbone élevé). Leur utilisation provoque une cémentation (carburation) des aciers traités. Ceci qui a pour effet de réduire la qualité des couches superficielles [62-75].

Les halogénures provoquent des corrosions, ce qui conduit en général à des couches non compactes [59]. Dans la pratique on évite d'employer le diborane car il est très toxique et explosif.

Ce processus a été appliqué principalement sur des matériaux avec des points de fusion plus élevés. Il est employé seulement dans des cas spéciaux (par exemple technologie de l'espace) car il est très coûteux [64].

Le tableau II.3, présente les composés gazeux employés pour la boruration, les propriétés les plus importantes de ces gaz sont énumérées dans le tableau II.3.

Nature du gaz de boruration	% de bore en masse	Température (°C)		Remarques
		de fusion	d'ébullition	
<b>Trifluorure de bore (BF<sub>3</sub>)</b>	<b>15,95</b>	<b>-128,8</b>	<b>-101</b>	<b>Formation d'halogénure de fer provoquant des corrosions conduisant à des couches peu compactes</b>
<b>Trichlorure de bore (BCl<sub>3</sub>)</b>	<b>09,23</b>	<b>-107,3</b>	<b>13</b>	
<b>Tribromure de bore (BBr<sub>3</sub>)</b>	<b>04,32</b>	<b>-46</b>	<b>90,01</b>	
<b>Diborane (B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>)</b>	<b>39,08</b>	<b>-165,5</b>	<b>-92,5</b>	<b>Produit extrêmement toxique et explosif</b>
<b>Bore triméthyl (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>B</b>	<b>19,35</b>	<b>-161,5</b>	<b>-20</b>	<b>Provoque une cémentation</b>
<b>Bore triéthyl (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>B</b>	<b>11,04</b>	<b>-95</b>	<b>95</b>	<b>Donne lieu à des couches borurées de mauvaise qualité</b>

**Tableau II.3:** Composés utilisés dans la boruration en milieu gazeux [75].

### II.3.3 Boruration en milieu liquide

Dans ce cas, la boruration peut être effectuée avec les substances liquides employées comme une source de bore en sel fondu, avec et sans électrolyse.

La libération de bore naissant à la surface de la pièce traitée nécessite la réduction chimique du composé porteur de bore. Cette réduction peut s'effectuer soit par voie électrochimique sous une tension appliquée soit par voie chimique par l'addition d'un agent réducteur au bain de boruration.

### II.4 Caractéristiques des couches FeB et Fe<sub>2</sub>B

En raison des variations de volume spécifique et de coefficient de dilatation thermique entre le borure et le substrat, il est généralement préférable d'avoir un revêtement de type unique (Fe<sub>2</sub>B) plutôt qu'une couche à deux phases avec FeB pour les applications industrielles [77].

Les principales caractéristiques physico-chimiques et mécaniques des borures de fer  $Fe_2B$  et  $FeB$  sont regroupées dans le tableau II.4.

Propriété	$Fe_2B$	$FeB$
Température de fusion ( $^{\circ}C$ )	1390	1550
Température de curie ( $^{\circ}C$ )	742	325
Teneur en bore (% en masse)	8,83	16,23
Structure cristalline	Quadratique centrée	Orthorhombique
Paramètre du réseau (nm)	a=0,5078, c=0,4249	a=0,4053, b=0,5495
Densité ( $g/cm^3$ )	6,75	7,43
Coefficient de dilatation thermique ( $10^{-6}/^{\circ}C$ )	7,65-9,2 aux environs de $800^{\circ}C$	dans la gamme de $200-600^{\circ}C$
Microdureté (HV)	1800-2000	1900-2100
Module d'élasticité (GPa)	590	285-295
Résistivité électrique ( $\mu\Omega.cm$ )	10	20
Conductibilité thermique ( $W/m^{\circ}C$ )	20-30	10-20
Ténacité $K_{IC}$ ( $MPa^{1/2}$ )	3.3	2.7

**Tableau II.4:** Propriétés physico-chimiques et mécaniques des borures de fer [78].

## II.5 Avantages de traitement de boruration

Le procédé de boruration présente plusieurs avantages distincts par rapport aux autres traitements thermo-chimiques. Les deux principaux avantages sont la résistance accrue à la corrosion et la dureté élevée des pièces soumises à la boruration.

### II.5.1 Résistance à la corrosion des aciers exposés à la boruration

La boruration apporte une amélioration significative à la résistance à la corrosion et à l'érosion des matériaux ferreux lorsqu'ils sont exposés à des acides dilués et à des milieux alcalins non oxydants. [79].

Il est important de souligner que les aciers borurés présentent une résistance à la corrosion supérieure à celle des aciers traités par nitruration ou cémentation [80]. Plusieurs études ont évalué la résistance à la corrosion des aciers borurés. Le comportement de corrosion de l'acier faiblement allié exposé à la boruration par électrolyse de sel fondu a été examiné en le plongeant en

immersion continue dans des solutions contenant 10% en volume de HCl, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub> et HClO<sub>4</sub> pendant 48 heures à température ambiante. La présence de couches de FeB / Fe<sub>2</sub>B à la surface de l'acier faiblement allié réduit la vitesse de corrosion, comme en témoigne la perte de poids des échantillons. [81].

Les aciers soumis au processus de boruration présentent une résistance à la corrosion nettement supérieure à celle des aciers non protégés.

Quelle que soit la méthode utilisée pour évaluer la résistance à la corrosion des aciers borurés, il a été démontré que la présence de couches de borure réduit considérablement l'effet corrosif dans les milieux acides. Par exemple, les résultats des mesures électrochimiques de résistance à la corrosion dans une solution désaérée de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> indiquent que la vitesse de corrosion de l'acier boruré AISI 1018 est 100 fois inférieure à celle de l'acier au carbone non boruré. De plus, pour les aciers AISI 4340 et AISI 304 soumis à la boruration, la vitesse de corrosion était respectivement trois fois et huit fois plus faible que celle des aciers non borurés [31].

La résistance à la corrosion des aciers recouverts de borure est étroitement liée à la présence de porosité et de microfissures dans le revêtement. Si le revêtement présente des pores ou des fissures, cela facilite l'infiltration d'éléments corrosifs dans le matériau de base. Par conséquent, si le matériau de base n'est pas intrinsèquement résistant à la corrosion, des dommages dus à la corrosion pourraient se produire rapidement [80].

### II.5.2 La dureté

Plusieurs études ont examiné et comparé les effets de la nitruration, de la carburation et de la boruration sur les aciers. Les résultats obtenus pour les aciers borurés montrent une augmentation plus importante de la dureté superficielle par rapport à la cémentation et à la nitruration. Par exemple, les mesures de dureté Vickers (HV) réalisées près de la surface de l'acier 1010 exposé aux procédés de nitruration, de carburation et de boruration (pendant 4 heures) étaient respectivement d'environ 360, 780 et 1420 HV [80]. La combinaison d'une dureté de surface élevée et d'un faible coefficient de frottement de la couche borurée contribue de manière significative à la lutte contre les principaux mécanismes d'usure tels que l'adhérence, l'oxydation, l'abrasion et la fatigue de surface [82].

## II.6 Les applications industrielles de la boruration

Les pièces actuellement revêtues de borure ont trouvé leur utilisation dans une vaste gamme d'applications industrielles en raison des multiples avantages offerts par les couches de borure. Les outils et pièces revêtus de borure sont employés pour le formage à chaud des métaux et des verres, ainsi que dans l'industrie textile. La boruration trouve des applications diverses dans différents secteurs industriels, comme indiqué dans le Tableau II.5 [79].

Branche de l'industrie	Applications
Construction mécanique	Tambours, disques de freins, lamelles d'embrayage, buses à vapeur surchauffée, mandrins, glissières, plaques-filières, douilles de guidage, plaques d'appui, Bagues de paliers, plaque de criblage, pistons de pompe, poinçon d'emboutissage, Poulies conductrices, canon de perçage, outils d'estampage, moules ou filières à céramique; Rouleaux marqueurs, rouleaux transporteurs. Pales de ventilateurs, herses, socles de charrue.
Industrie automobile	Culbuteurs, engrenages, soupapes
Industrie du bâtiment	Eléments de transport et d'utilisation du béton, guides chaînes-scie de tronçonneuses
Industrie chimique	Bacs destinés à contenir de l'acide, de la cryolite, du zinc ou aluminium fondus .moteurs et chemises de pompes,
Industrie textile et plastique	plaques de buses, guides fils, tubes, vis de boudineuses, molettes découpe, cylindres

Tableau II.5: Quelques exemples d'applications industrielles des pièces borures.

## II.7 Diagramme d'équilibre binaire Fer-Bore

La Figure II.1 représente le digramme d'équilibre Fer-Bore et qui montre les phases de borures susceptible de se former lors de la boruration du fer [83]. Il y a d'abord saturation du fer par le bore à l'état atomique pour une solution solide du bore dans le fer suivi de la formation des deux borures de fer FeB et Fe<sub>2</sub>B.

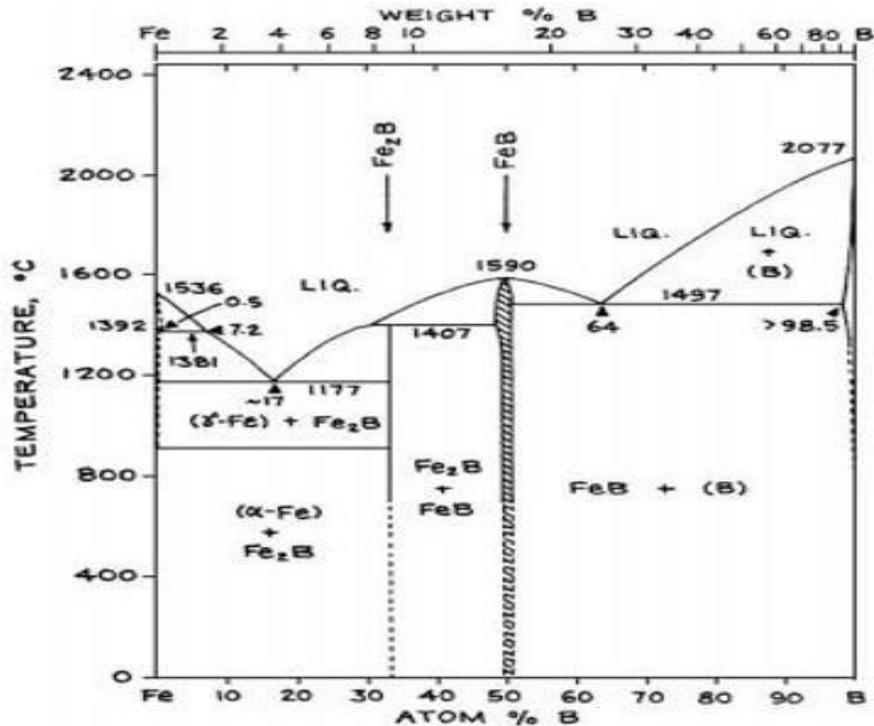


Figure II.1: Diagramme d'équilibre du système binaire Fe-B [84].

Le type de solution solide du bore dans le fer continue d'être un sujet de débats parmi les chercheurs en raison des résultats parfois contradictoires obtenus à partir de différentes études. Néanmoins, la majorité des résultats indiquent que le bore se dissout dans les sites interstitiels de la phase  $\gamma$  et se substitue dans la phase  $\alpha$ . Cependant, il est important de noter que le bore présente une solubilité très faible dans le fer, comme illustré dans le Tableau II.6 [84].

Température (°C)	Bore en solution ppm (par masse)
710 ( $\alpha$ )	2
906 ( $\alpha$ )	82
906 ( $\gamma$ )	21
1149 ( $\gamma$ )	210

Tableau II.6: la solubilité du bore dans le fer à différentes températures [84].

La solubilité du bore dans le fer est très faible, elle est de l'ordre de 2 ppm dans la ferrite à 710°C comme valeur minimale, et de 210 ppm comme valeur maximale dans l'austénite à 1149°C.

Au-delà des limites de solubilité du bore dans le fer, le bore et le fer forment ensemble les borures stables  $\text{Fe}_2\text{B}$  et  $\text{FeB}$ .

**Le borure  $\text{Fe}_2\text{B}$  :** C'est un composé chimique formé entre le fer et le bore pour une concentration atomique en bore de 33,33 %. Ce même borure  $\text{Fe}_2\text{B}$  forme avec le fer un eutectique à  $1149^\circ\text{C}$  Figure II.1.

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

En plus des deux borures stables  $\text{Fe}_2\text{B}$  et  $\text{FeB}$ , le bore et le fer forment ensemble une phase métastable  $\text{Fe}_3\text{B}$  [85.86].

Dans le système Fe-B-C, avec les borures suscités, il y a formation de borocarbures du type  $\text{Fe}_3(\text{B,C})$  et  $\text{Fe}_{23}(\text{B,C})_6$ .

Dans les aciers alliés, apparaissent aussi des borures de la forme  $(\text{Fe,M})_2\text{B}$  et  $(\text{Fe,M})\text{B}$  où M représente l'élément d'alliage dans l'acier (Cr, Ni, Mn, Mo,...etc).

## II.8 Influence des éléments d'addition sur la boruration

La morphologie et les propriétés des couches de borure sont altérées par la présence d'éléments d'alliage tels que le carbone, le chrome, le vanadium, le molybdène, le manganèse et le nickel dans le substrat. Par conséquent, ces éléments entrent en concurrence avec le bore et peuvent avoir un impact direct sur la cinétique de la boruration [87].

### a. Le carbone

Étant donné que la solubilité du carbone dans les borures est négligeable, le carbone est rejeté vers le cœur du substrat pendant la croissance de la couche de borure, ce qui entraîne la formation d'une sous-couche riche en carbone et en borocarbure, tels que  $\text{Fe}_3(\text{B,C})$  et  $\text{Fe}_{23}(\text{B,C})_6$ . L'augmentation de la teneur en carbone réduit par conséquent l'épaisseur de la couche de borure. [87].

### b. Le chrome

En raison de son fort affinité avec le bore, la présence de chrome favorise la formation de la phase  $\text{FeB}$  au détriment de la phase  $\text{Fe}_2\text{B}$ , particulièrement à mesure que la teneur en chrome augmente.

Dans le cas des aciers alliés au chrome, en plus des borures de fer, il est possible d'observer la formation de deux types de borures de chrome (CrB et Cr<sub>2</sub>B). La présence de chrome réduit l'épaisseur des couches de borure, aplanit l'interface entre la couche de borure et le substrat, et modifie les propriétés de cette interface [87].

### c. Le manganèse

Le manganèse ne perturbe pas les couches de borure ; il se dissout préférentiellement dans le borure Fe<sub>2</sub>B plutôt que dans le borure FeB [87].

### d. Le nickel

En raison de sa faible solubilité dans les borures, le manganèse se sépare préférentiellement dans les couches situées en dessous du Fe<sub>2</sub>B. Les aciers au nickel montrent des couches de borure avec une dureté réduite. Cependant, cette diminution de la dureté n'est pas observée dans les aciers au nickel-chrome, grâce à la formation de borures complexes tels que (Fe, Ni, Cr)B et (Fe, Ni, Cr)<sub>2</sub>B [87].

### e. Le molybdène

L'ajout partiel de molybdène au lieu du fer dans les borures FeB et Fe<sub>2</sub>B conduit à la formation de complexes tels que (Fe,Mo)B et (Fe,Mo)<sub>2</sub>B. Ces composés entravent la croissance de la couche de borure formée, et leur dureté est directement liée à la quantité de molybdène présente [87].

## II.9 La structure cristalline des borures de fer

En 1945, Kiessling et ses collègues ont réalisé la première étude de la structure des borures de fer [88].

### II.9.1 Le borure de fer FeB

Le borure FeB présente une cristallisation dans le système orthorhombique. Sa maille élémentaire se compose de quatre atomes de fer et quatre atomes de bore. Les atomes de bore occupent les centres des prismes trigonaux, ce qui crée une disposition en chaînes en zigzag, comme illustré dans la figure II.02.

La distance entre les atomes de bore (B-B) est d'environ 0,177 nm, tandis que les paramètres de la maille ont les valeurs suivantes :

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

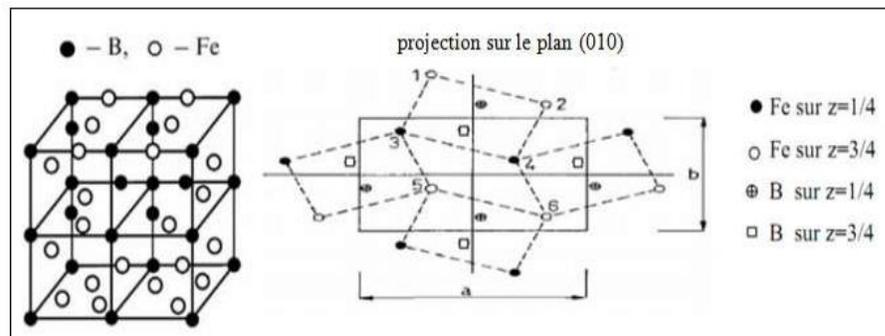


Figure II. 2: Réseau cristallin du borure de fer FeB [89,90].

### II.9.2 Le borure de fer Fe<sub>2</sub>B

Le borure Fe<sub>2</sub>B cristallise selon un réseau quadratique centré (Figure II.03). La maille élémentaire est composée de douze atomes. Les paramètres de maille ont les valeurs suivantes

$a = b = 0.5078$  nm et  $c = 0.4249$  nm.

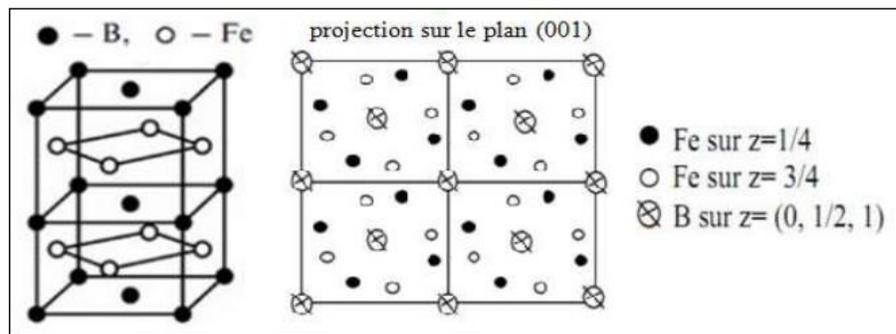
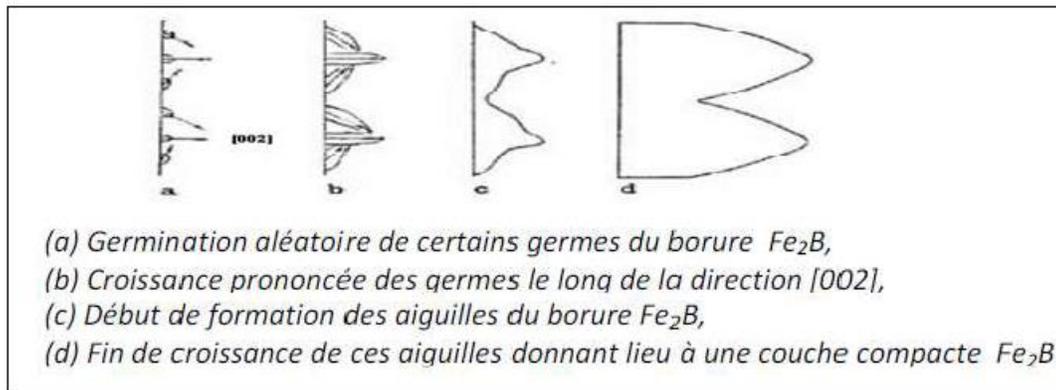


Figure II. 3: Réseau cristallin du borure de fer Fe<sub>2</sub>B [89, 90].

Le processus de boruration se décompose en quatre étapes [91]: a) L'utilisation d'un milieu réactif capable de libérer du bore sous forme atomique à partir d'une source de bore. b) La mise en contact des atomes de bore avec la surface du substrat et la formation de liaisons chimiques avec les atomes du substrat par absorption. c) L'amorçage de la croissance de borures métalliques sous forme d'aiguilles. d) La croissance ultérieure de ces aiguilles pour former une couche compacte et continue.

La formation des borures de fer FeB et Fe<sub>2</sub>B est influencée par divers paramètres, tels que la durée du traitement, la température, la concentration en bore et la composition chimique de la surface du substrat. En général, une concentration élevée de bore dans le milieu de boruration conduit à la formation d'une double couche composée de FeB et Fe<sub>2</sub>B.

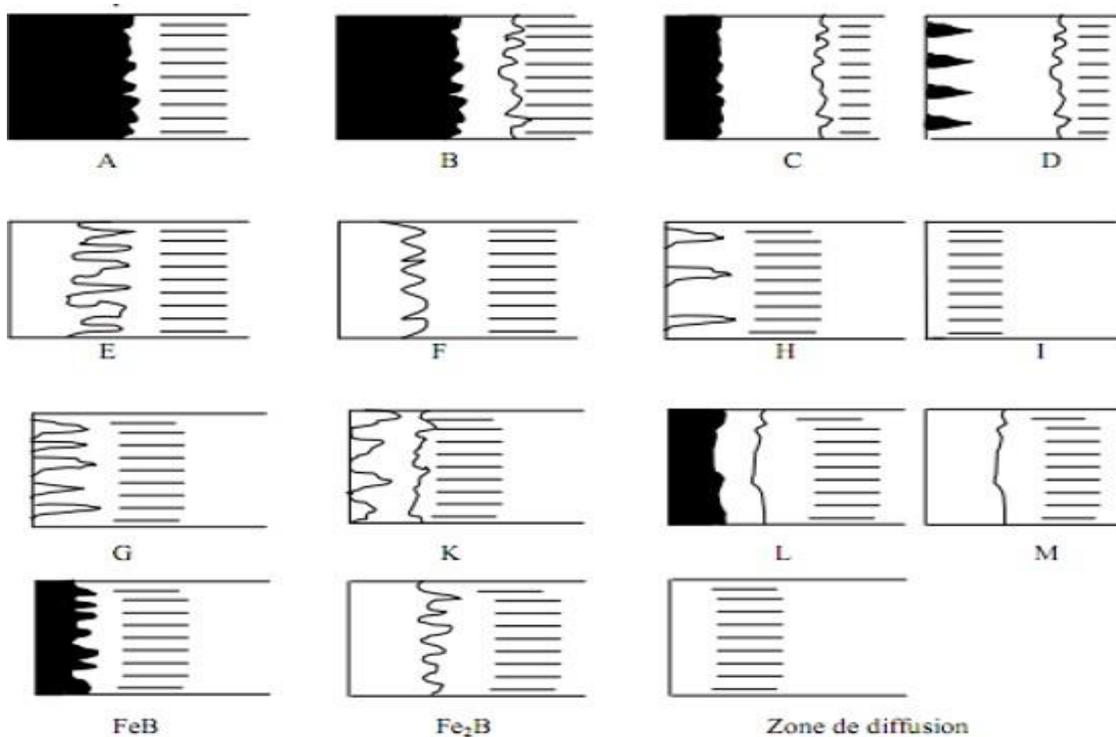


**Figure II. 4 :** Réseau cristallin du borure de fer Fe<sub>2</sub>B [91].

## II.10 Morphologie des couches borurées

Selon le milieu et les conditions de boruration, les couches borurées obtenues peuvent être monophasées (constituées du borure Fe<sub>2</sub>B uniquement) ou biphasées (constituées des deux borures FeB vers l'extérieur de la surface et Fe<sub>2</sub>B vers l'intérieur). Le choix entre la réalisation d'une couche monophasée et une autre biphasée se fait sur la base des conditions de sollicitations des pièces traitées. Pour une bonne résistance à l'usure abrasive sans choc, la couche biphasée est préférée à cause du borure FeB qui est plus dur que le borure Fe<sub>2</sub>B, alors que la couche monophasée est plus souhaitée dans les sollicitations à chocs. Après de nombreux travaux de recherches de boruration dans différents milieux et dans des conditions très variées [92], ont réussi à classer les couches borurées en fonction de leurs qualités.

La Figure II.5 présente les différents types des couches borurées qui peuvent être obtenues après un traitement de boruration.



**Figure II.5:** Les différentes morphologies des couches borurées. [92].

Les différents types de couches sont caractérisés comme suit :

Couche A : Couche monophasée de FeB.

Couche B : Couche à deux phases FeB et Fe<sub>2</sub>B.

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

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

Couche E : Couche monophasée de Fe<sub>2</sub>B fortement dentelée.

Couche F : Couche monophasée de Fe<sub>2</sub>B moins fortement dentelée.

Couche G : Couche dentelée de Fe<sub>2</sub>B.

Couche H : Couche dentelée de Fe<sub>2</sub>B très isolée.

Couche I : Zone de diffusion.

Couche K : Couche dégénérée.

Couche L : Couche à deux phases FeB et Fe<sub>2</sub>B non dentelées.

Couche M : Couche monophasée Fe<sub>2</sub>B non dentelée.

# **Chapitre III**

## **Notions de corrosion**

### III.1 Introduction

Domages ou perte de minéraux à leurs propriétés chimiques et physiques à la suite d'un milieu externe hostile appelé corrosion, un phénomène naturel connu depuis l'Antiquité et qui se produit lentement et calmement, un phénomène qui a tourmenté l'humanité depuis l'Antiquité et depuis que l'homme a commencé à satisfaire ses besoins en fabriquant les outils et l'équipement qu'il utilisait pour subvenir à ses besoins en abri et en nourriture....etc, où cet équipement a été exposé à la corrosion due au confinement de corps oxydés tels que l'oxygène, L'humidité, les polluants, les acides et autres sont appelés le milieu de l'aliment [93], de multiples formes de corrosion et des types accrues avec le progrès technique dans le monde en raison de la croissance rapide des types et des formes d'équipements, de fournitures, de dispositifs, de machines et de l'utilisation de divers métaux et matériaux dans l'industrie et les ont mis ensemble ainsi qu'au contact du milieu hostile et dans des conditions opérationnelles différentes et complexes, les scientifiques se sont intéressés à la corrosion depuis l'Antiquité comme l'étude scientifique a commencé au 19<sup>ème</sup> siècle Avec la découverte de l'analyse électro-eau par Nieholson Carlyle en 1830, la phase chimique suisse Auguste, la théorie électrochimique de la corrosion, achevée. U.R.EVANS la fin de 1920, et la taille saine du coût de la corrosion des métaux n'a été connue que le premier quart du 10<sup>ème</sup> siècle [94-95].

### III.2 Définition de la corrosion

La corrosion est connue sous plusieurs formes: la désintégration du métal due à son interaction avec le centre de la corrosion à laquelle il est exposé, et est également connue pour être endommagée dans le métal à la suite de sa réaction chimique ou chimique à l'atmosphère ou au milieu de la corrosion contrôlée, ou le processus inverse. Extraire le métal de ses matériaux, c'est-à-dire ramener le métal à son image originale libre fixe, qui était dans la nature avant son extraction, ou est une réaction chimique (Électrochimique pour les minéraux entourés de matériaux chimiques du sol ou de l'eau et ces minéraux se forment sans reproduction la fusion résultante du métal le plus actif [96], est soit chimiquement considérée comme une réaction de l'oxydation du métal et le processus de retour à l'un des composants du milieu de contact.

### III.3 Mécanisme de corrosion

La principale cause du processus de corrosion est le manque de stabilité ou de stabilité du métal [97], et en raison de la fourniture de la stabilité en énergie libre est l'énergie la moins libre, dont les minéraux ont tendance à revenir à leur état d'origine, qui était de revenir à leur état d'origine avant l'extraction [98]. La corrosion survient à la suite de réactions d'oxydation et de réduction à la suite de ce type de corrosion connue sous le nom de corrosion électrochimique.

La réaction générale de la corrosion électrochimique est :



Le **M** métallique, **Mn** ion métallique et **n** est le nombre d'électrons (-e). Une réaction d'anode est l'oxydation, et la réaction inverse est la réduction, c'est-à-dire la réaction de cathode [99-100-101].

### III.4 Facteurs de corrosion

Les métaux purs ne sont pas intrinsèquement stables et, lorsqu'ils entrent en contact avec l'atmosphère, ils forment une couche d'oxyde à la surface qui peut offrir une certaine protection. Cependant, si cette couche superficielle devient fragilisée, le métal est susceptible de subir une corrosion non maîtrisée, influencée par plusieurs facteurs tels que la composition du milieu agressif, la température, le pH et les variations de la structure cristalline du métal, parmi d'autres paramètres [102].

Ces facteurs peuvent être du type externe ou interne et sont résumés suivants [103] :

#### III.4.1 Facteurs métallurgiques

- Procédés d'élaboration.
- Hétérogénéités cristallines. composition d'alliage,
- Mécaniques, traitements thermiques
- Inclusions. impuretés dans l'alliage,
- Additions protectrices.

#### III.4.2 Facteurs relatifs au milieu

- Teneur en oxygène, en impuretés, en gaz dissous(CO<sub>2</sub>,NH<sub>3</sub>,H<sub>2</sub>S).
- Salinité, acidité du milieu, résistivité.
- Pression, température,

- Concentration du réactif.
- Présence de bactéries.

### III.4.3 Facteurs dépendants du temps

- Tensions mécaniques internes ou externes.
- Vieillessement.
- Température-modalité d'accès de l'oxygène ou autre gaz dissout.
- Apparition d'un dépôt (calcaire ou autre).
- Modification des revêtements protecteurs.

### III.4.4 Facteurs définissant les conditions d'emploi

- Forme des pièces.
- État de surface, défauts de fabrication.
- Sollicitations mécaniques.
- Procédés d'assemblage (couples galvaniques, soudures...etc).
- Emploi d'inhibiteurs.
- Croute d'oxydes superficiels.
- Force électromotrice extérieure (électrolyse).

## III.5 Différents modes de corrosion

### III.5.1 Corrosion chimique

Ce type de corrosion résulte d'une réaction chimique directe, Tous les types de corrosion observés comprennent un écoulement à travers le métal sur une distance perçue et la corrosion est causée par un ameublement chimique direct lorsque le métal entre dans une interaction chimique avec d'autres éléments tels que le chlore ou l'oxygène et d'autres pour être un composé riche en métal, et à titre d'exemple, l'interaction de l'acide chlorhydrique avec acier. La corrosion chimique directe est généralement propagée dans les installations pétrolières pendant le processus de production de pétrole par trois gaz [104].

#### a/ par l'oxygène gazeux O<sub>2</sub>:

L'oxygène est un élément essentiel de la corrosion dans les solutions ioniques car il est facteur

oxydant commun et sa présence affecte le phénomène de corrosion.

**b/ Par sulfure d'hydrogène gazeux H<sub>2</sub>S:**

Le gaz hédrogène se trouve dans les processus de production de pétrole et est considéré comme un acide faible, où le gaz H<sub>2</sub>S a la capacité de produire des ions hédrogènes.

**c/ par dioxyde de carbone CO<sub>2</sub>:**

Le dioxyde de carbone se combine avec l'eau et l'acide carbonique.

**III.5.2 Corrosion électrochimique**

La forme la plus courante et la plus dangereuse de corrosion pour les métaux est la corrosion électrochimique [97]. Elle se produit lorsque des hétérogénéités sont présentes, soit dans le métal lui-même, soit dans le milieu réactif, créant ainsi une pile électrochimique et permettant le passage d'un courant de l'anode vers la cathode à travers le réactif. C'est l'anode qui subit l'attaque.

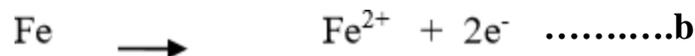
La propension d'un métal à subir une corrosion dans un électrolyte conducteur est le résultat de deux réactions distinctes :

-La dissolution du métal, qui se produit lorsque les atomes constituant le réseau métallique se dissolvent dans la solution, libérant des charges négatives [105].

- Nature électrochimique de la corrosion aqueuse

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

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

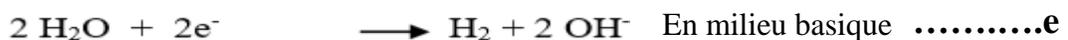


**réaction cathodique :** plusieurs réactions sont possibles

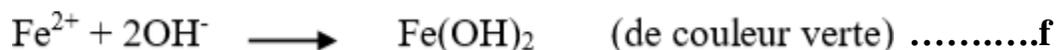
\*Réduction de l'oxygène dissout dans l'eau



\*Réduction de protons avec dégagement d'hydrogène



Lorsque les concentrations en ions ferreux et en hydroxyde le permettent, les produits des deux



demi-réactions réagissent entre eux pour former un hydroxyde ferreux insoluble :

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

Pour former un composé mixte Fe II / Fe III : Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (magnétite)

Ou évoluer en espèce Fe III : Fe(OH)<sub>3</sub> (hydroxyde ferrique) de couleur brun foncé, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (oxyde ferrique ou ferrite), α-FeOOH ou γ- Fe OOH (respectivement goethite et lépidocrocite) de couleur rouge – brun.

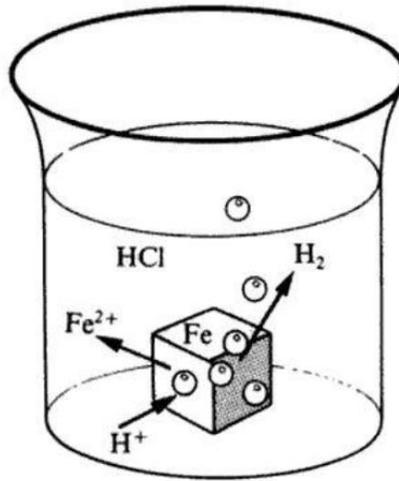


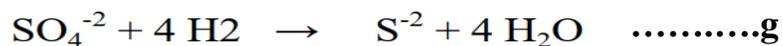
Figure III.1: Corrosion du fer en milieu acide (par exemple HCl) [105].

### III.5.3 Corrosion bactérienne

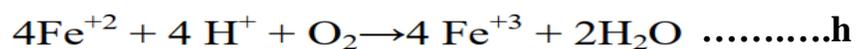
La corrosion biologique est l'attaque des métaux par des bactéries, on peut alors avoir une formation de composés, tels que le dioxyde de carbone, l'anhydride sulfureux, ou des acides organiques qui détériorent le métal.

La recherche sur l'acte de bactérie sur la corrosion a montré qu'il existe deux types de bactérie.

Elle Active les interactions simplifiées et les renvoie à leur utilisation dans leurs paramètres



En attendant que d'autres activent les interactions d'ascenseur comme le bactérie réduit du grand, les ions plus grand sous la forme de la fierté basée sur la frontière, qui devient une couche protectrice qui ralentit la continuité de l'interaction et la bactérie active dans L'oxygène a un impact sur les réactions de corrosion telles que bactérie limité qui renvoie



### III.5.4 La corrosion en présence d'une sollicitation mécanique

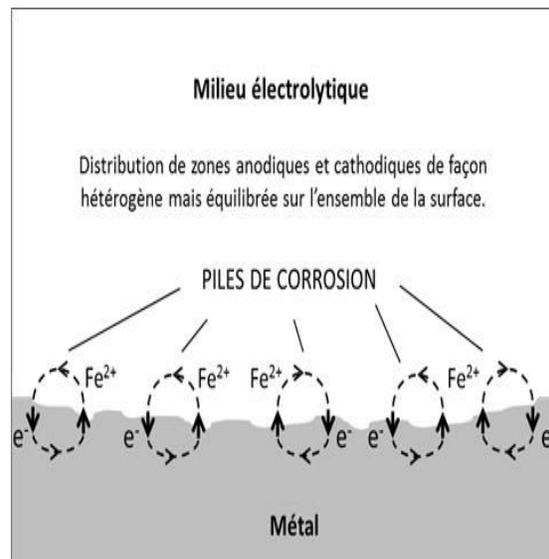
Ce type de corrosion englobe les phénomènes d'usure qui sont influencés par les contraintes et les propriétés mécaniques des matériaux. Elle se produit généralement lorsque le matériau est soumis à des sollicitations mécaniques externes ou internes, telles que le frottement, l'érosion, l'abrasion, les vibrations, et ainsi de suite [106].

## III.6 Morphologie de la corrosion

Deux grandes catégories de corrosion, la corrosion généralisée et la corrosion localisée, regroupent les principaux types de corrosion en fonction de leur forme et de leurs sites d'attaque. [107-108-109].

### III.6.1 Corrosion généralisée ou uniforme

Cette forme de corrosion se caractérise par une vitesse de corrosion presque la même sur tous les points de la surface. En général, le métal passe en solution ou reste auprès de la surface constituant de diverses formes de produits de corrosion. Le fait que les propriétés mécaniques intrinsèques du métal ne s'altèrent pas donne à cette forme un caractère moins néfaste. On la trouve généralement sur les métaux exposés aux milieux acides.



**Figure III.2:** Corrosion uniforme [109].

### III.6.2 Corrosion localisée

La corrosion localisée est une conséquence directe de la corrosion uniforme, qui se produit par le couplage galvanique entre des zones hétérogènes. Il suffit alors qu'une petite anode et une grande cathode soient présentes pour générer des vitesses de pénétration locales très élevées. Ces hétérogénéités locales peuvent être préexistantes dans le matériau lui-même ou dans l'environnement corrosif. Contrairement à la corrosion uniforme, on peut clairement distinguer les zones anodiques et cathodiques (voir figure III.2). Ce type de corrosion ne peut être évalué par des mesures de perte de poids ou de diminution d'épaisseur. Des observations métallographiques et des mesures électrochimiques doivent donc être réalisées à cet effet.

Différentes formes de corrosion localisée sont distinguées et schématisées comme suit :

#### III.6.2.1 Corrosion par piqûres

Certaines parties du métal se corrodent, d'autres restent inertes, il s'agit donc d'une corrosion localisée pouvant aboutir à des perforations du métal. Cette forme est la plus néfaste, elle peut causer des catastrophes. Typiquement elle induit des cavités de quelques dizaines de micromètres de diamètre.

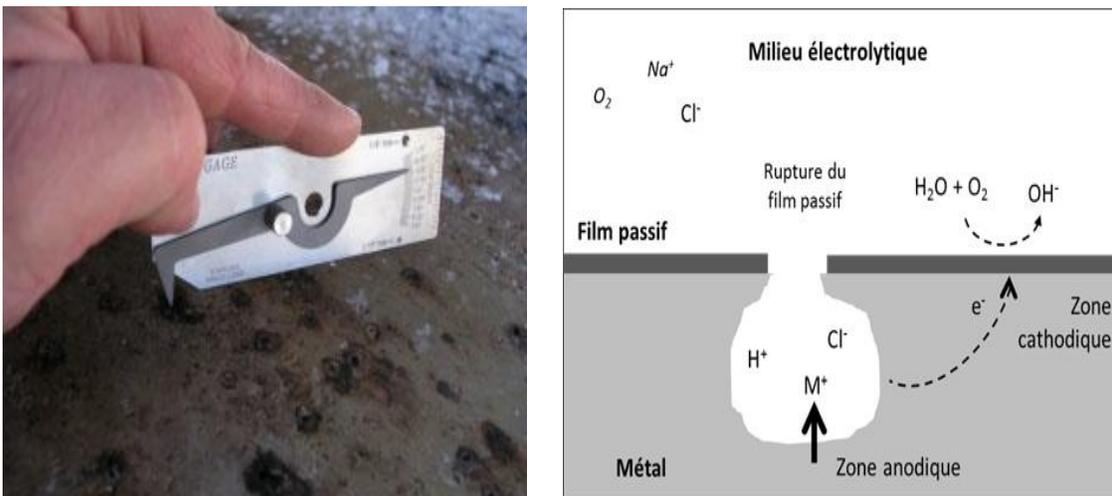


Figure III.3: Corrosion par piqûres [109].

#### III.6.2.2 Corrosion caverneuse

Causée essentiellement par une différence d'aire dans une structure qui favorise la création d'une pile électrochimique. Le métal subit donc une attaque féroce dans les endroits peu accessibles à l'oxygène et dans les fentes. Comme le cas de la corrosion par piqûres, cette forme de corrosion est très dangereuse.

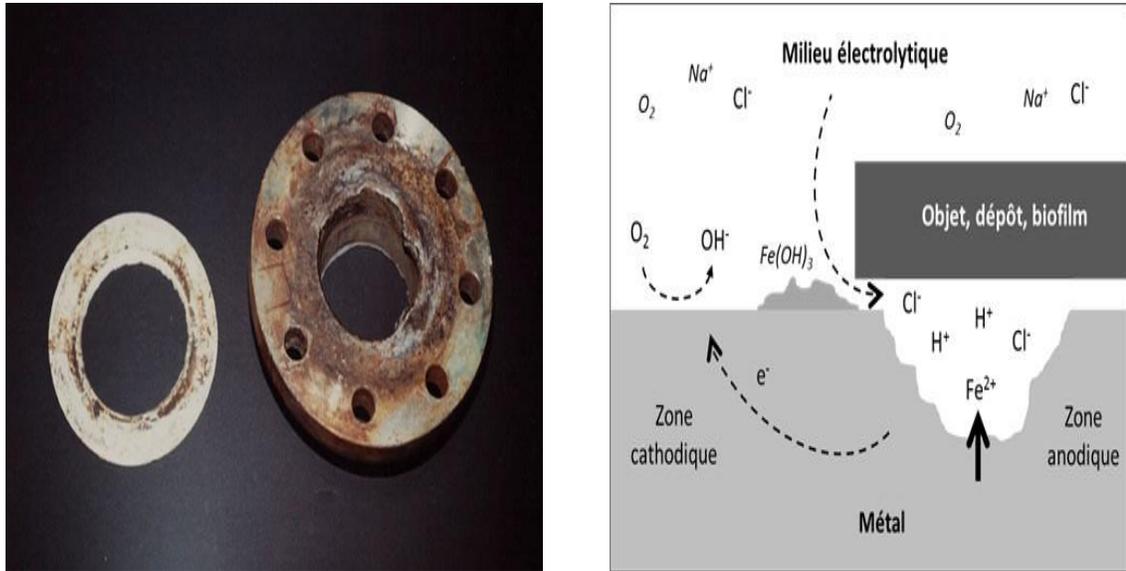


Figure III.4: Corrosion caverneuse [109].

### III.6.2.3 Corrosion galvanique

Dans le cas d'une hétérogénéité métallique il s'établit une pile électrochimique d'où la dégradation du métal constituant l'anode.

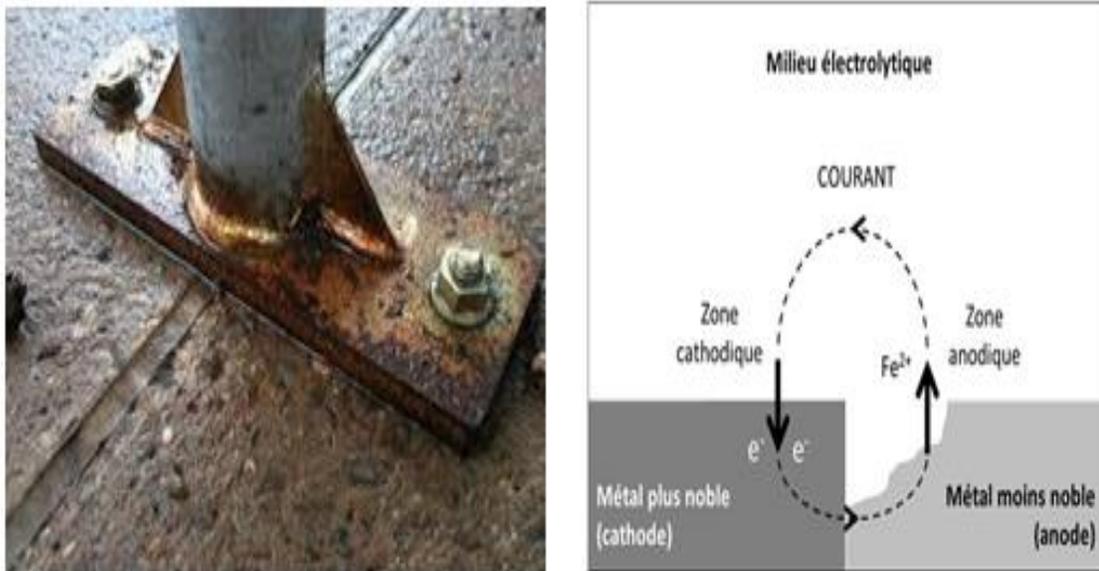


Figure III.5: Corrosion galvanique [109].

### III.6.2.4 Corrosion intergranulaire

Cette forme est pratiquement invisible à l'œil nu. Elle se localise le plus souvent sur les joints de grains du métal, elle conduit donc à sa décohésion et les caractéristiques mécaniques se trouvent gravement touchées. L'origine de cette corrosion est souvent attribuée aux phases précipitant lors d'un traitement thermique.

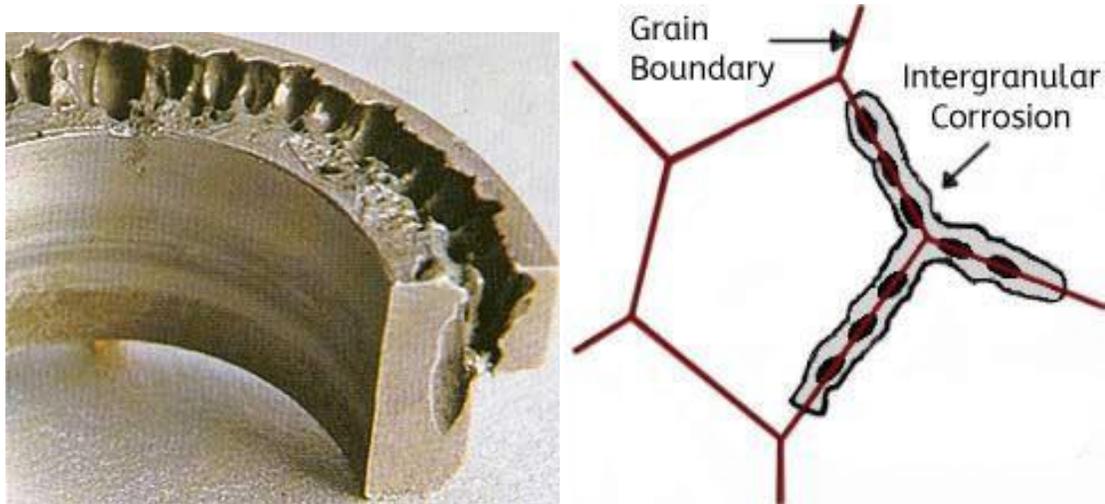


Figure III.6: Corrosion intergranulaire [109].

### III.6.2.5 Corrosion sélective

Lorsque l'oxydation de l'un des constituants de l'alliage aboutit à une structure poreuse, on dit que la corrosion est sélective.

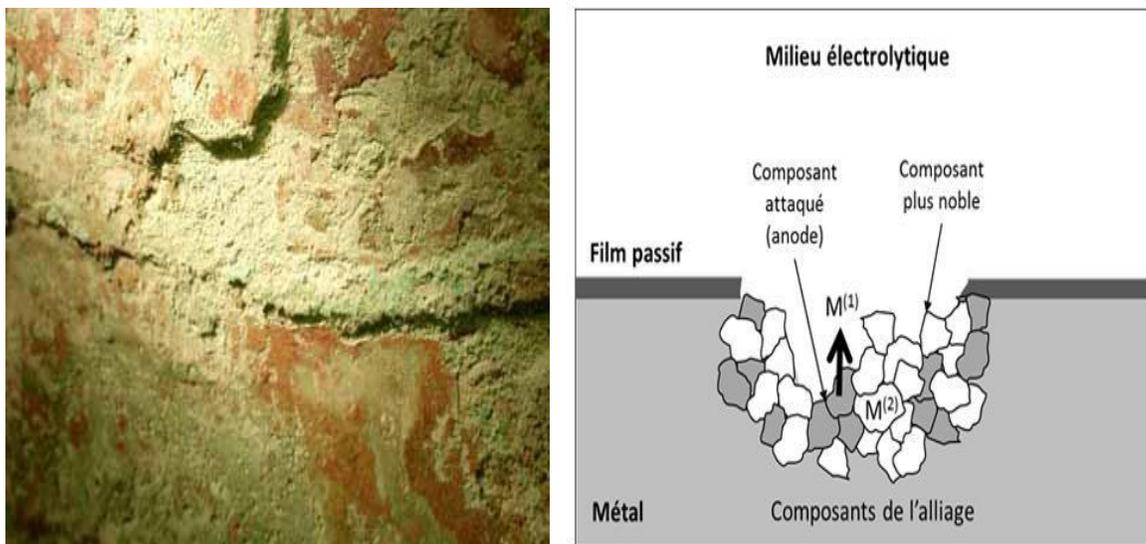


Figure III.7: Corrosion sélective [109].

### III.6.2.6 Corrosion –érosion

Les métaux se trouvant dans des conditions d'écoulement rapide d'un fluide dans les canalisations par exemple subissent une dégradation mécanique : c'est l'enlèvement mécanique de la matière. La réaction chimique s'ajoute à ce transport de matière en constituant le phénomène de corrosion-érosion.

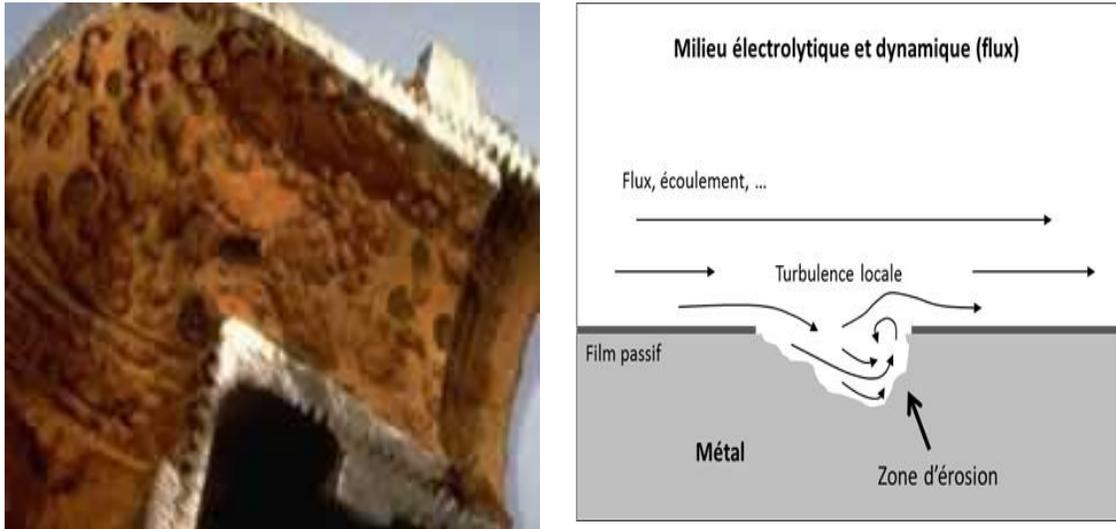


Figure III.8: Corrosion –érosion [109].

### III.6.2.7 Corrosion sous contraintes

La progression d'une petite fissure, résultat d'une dissolution du métal, sous l'action d'une contrainte conduit à la dangereuse affectation du métal particulièrement ses propriétés mécaniques, et dans le cas où cette progression est rapide elle peut provoquer la fracture totale du métal.

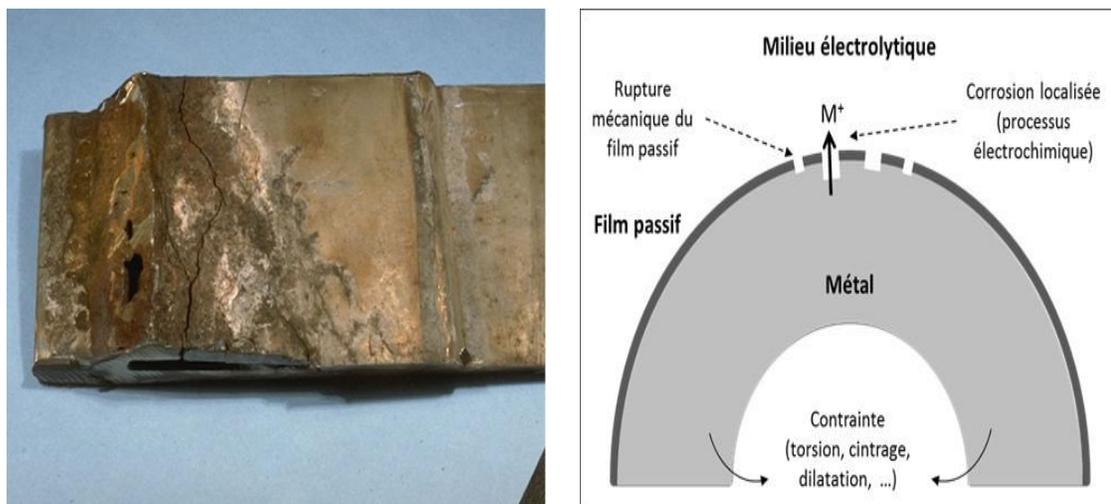


Figure III.9: Corrosion sous contrainte [109].

### III.7 Diagramme de Pourbaix (potentiel – pH)

Les diagrammes de Pourbaix sont des représentations graphiques des équilibres électrochimiques qui présentent les potentiels en fonction du pH de la solution. Ils offrent des informations prédictives sur la stabilité des espèces chimiques et les équilibres thermodynamiques qui peuvent se former entre elles.

\*Lorsque le milieu est acide ( $\text{pH} < 4$ ), la concentration de  $\text{Fe}^{2+}$  est élevée, ce qui entraîne la dissolution de l'hydroxyde ferreux. Dans de telles conditions, le taux de corrosion est élevé et dépend principalement de la vitesse de diffusion de l'hydrogène et de l'oxygène.

\*Dans un environnement neutre ( $4 < \text{pH} < 10$ ), le taux de corrosion est pratiquement indépendant du pH car une couche d'hydroxyde ferreux, soluble mais constamment renouvelée par la corrosion sous-jacente, se forme à la surface. Ainsi, la surface du fer est toujours en contact avec un film de solution alcaline saturée d'hydroxyde ferreux hydraté, dont le pH est d'environ 9,5, indépendamment du pH de l'environnement.

\*Dans un environnement basique ( $\text{pH} > 10$ ), le fer se passive principalement en présence d'oxygène, ce qui entraîne une diminution de la vitesse de corrosion.

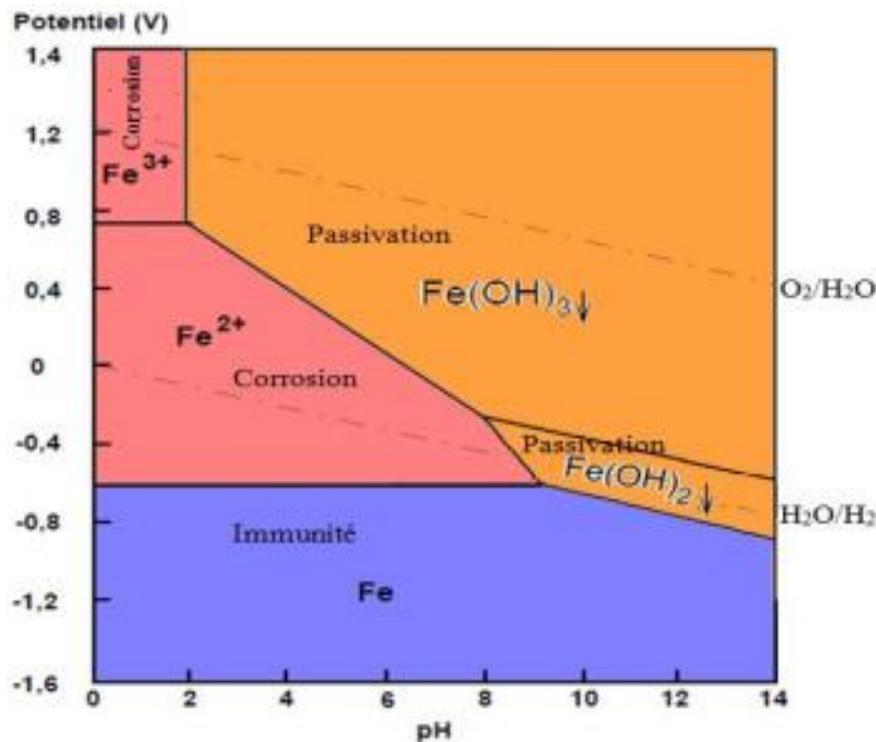


Figure III.10: Diagramme potentiel-PH du fer ( $T = 25^\circ\text{C}$ ) [110].

À partir de diagramme potentiel-PH du fer, on distinguera 3 domaines :

**domaine d'immunité** : le fer reste à l'état métallique (Fe), c'est-à-dire la corrosion du fer est impossible dans ce domaine du potentiel et PH.

**domaine de corrosion** : dans ces conditions du potentiel et de PH, le fer dissout sous forme d'ions  $Fe^{2+}$  et  $Fe^{3+}$

**domaine de passivation** : formation d'une couche d'oxyde du fer ( $Fe_2O_3$ ,  $Fe_3O_4$ ) à la surface et la protège de la corrosion.

### III.8 Cinétique de corrosion

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

#### III.8.1 Méthode de perte de masse

Un moyen simple de mesure du taux de corrosion d'un métal, l'échantillon est exposé au milieu de corrosion. (milieu acide, eau de mer...) et la perte de poids des matériaux est mesurée en fonction du temps. Cependant, cette méthode n'est pas approuvée, car il existe des processus corrosifs à la surface du métal, il est très difficile de mesurer la perte de poids comme la corrosion par piqûres, il est donc difficile de se fier aux mesures de perte de poids.

##### a) Avantages de cette méthode :

- est facile à réaliser.
- est exempte de complications.
- Ne nécessite pas de matériel spécial

##### b) Inconvénients de cette méthode :

L'un des inconvénients de cette méthode est qu'elle n'est pas adaptée à la mesure de la vitesse de corrosion de tous les métaux, notamment ceux qui sont soumis à la corrosion par piquet ou lacunes. C'est parce que le domaine de la transmission de masse et dans ce cas, il est en constante évolution en plus de ces lacunes. il peut être suffisamment profond pour contenir certains électrolytes, ce qui affecte la précision des résultats.

pour calculer la vitesse en utilisant la relation suivante [111] :

$$V_{\text{corr}} = \frac{K \cdot \Delta g}{\rho \cdot A \cdot T} \dots\dots\dots 2$$

Ou :

**K**: constant =  $3.45 \cdot 10^6$ . Pour la vitesse de corrosion c'est en mm par an.

**Δg**: Perte de poids.  $m_0$  et  $m_1$ : les masses avant et après l'essai (respectivement) en (mg).

**ρ**: densité des métaux ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ).

**A**: la surface exposée en ( $\text{cm}^2$ ).

**T**: le temps d'exposition dans la solution (h).

### III.8.2 Méthode électrochimique

Cette méthode repose sur le phénomène de polarisation électrochimique pour déterminer le courant de corrosion. Les courbes de polarisation sont obtenues en utilisant deux méthodes qui utilisent un montage électrochimique comprenant trois électrodes : une électrode de travail, une électrode de référence (calomel saturé "ECS") et une électrode auxiliaire. La première méthode, appelée "potentiocinétique", consiste à appliquer un potentiel variable à l'électrode de travail par rapport à l'électrode de référence, puis à mesurer l'intensité du courant qui s'établit dans le circuit électrique entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire après un certain laps de temps. En revanche, dans la deuxième méthode, appelée "intensiocinétique", c'est le courant qui est imposé et la variation de potentiel de l'échantillon est mesurée pour chaque valeur de courant.

#### III.8.2.1 Matériel électrochimique

Les expérimentations sont menées dans un environnement artificiel où la composition peut varier. En général, il s'agit d'une solution de salive artificielle contenant uniquement de l'urée comme élément organique.

La cellule électrochimique à double paroi est maintenue à une température constante et prédéterminée ( $25^\circ\text{C}$ ) à l'aide d'un bain thermostatique, comme illustré dans la figure III.11 [112].

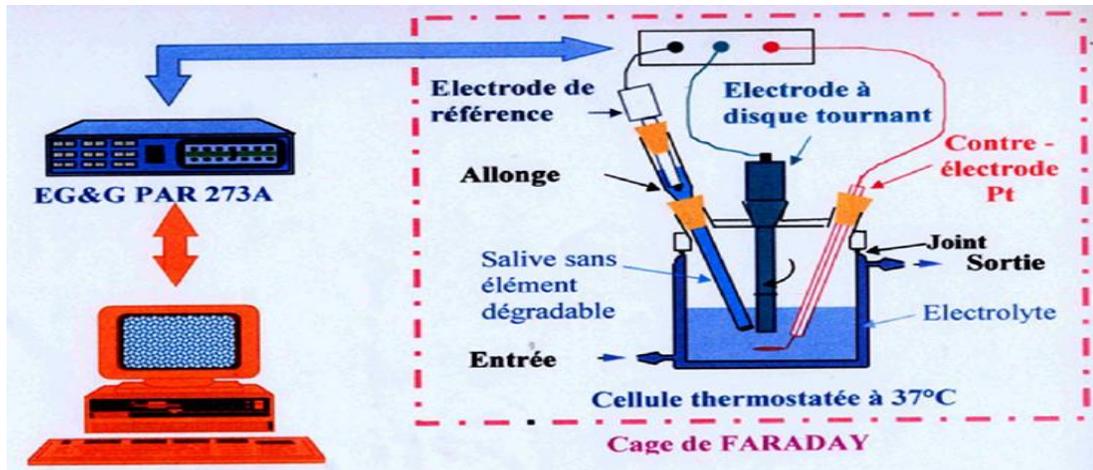


Figure III.11: cellule électrochimique [112].

Classiquement trois électrodes sont utilisées:

\* **l'électrode de travail** : il s'agit de l'échantillon à étudier, entouré d'un cylindre en poly tétra fluoro éthylène. L'ensemble échantillon-cylindre constitue l'embout de l'électrode à disque tournant afin de travailler sous un régime d'agitation dynamique reproductible assurant l'homogénéisation de la solution.

\* **l'électrode de référence** : Les tensions sont mesurées en référence à une électrode de référence. La plus couramment utilisée en laboratoire est une électrode saturée en chlorure de potassium (ECS). Cette électrode est immergée dans une extension qui est en communication avec l'électrolyte de la cellule grâce à un ferrite.

\* **l'électrode auxiliaire** : Dans les études où des perturbations en tension ou en courant sont appliquées au système, un fil de platine est utilisé comme contre-électrode. Un potentiostat est utilisé pour contrôler le potentiel appliqué à l'électrode de travail grâce à des microprocesseurs. Des logiciels spécifiques assurent le pilotage des séquences expérimentales, l'acquisition et le traitement des données numériques.

### III.8.2.2 Principales méthodes des électrochimiques

L'interprétation des résultats doit prendre en compte les conditions expérimentales dans lesquelles les matériaux dentaires sont testés, car la validité des résultats obtenus dépend grandement de ces conditions. Cela inclut la nature de l'électrolyte, l'intervalle de potentiel choisi, la vitesse de balayage et le degré de polissage de l'échantillon. [112-113].

Le taux de corrosion est relié au courant de corrosion (  $i_{corr}$  ) par la relation suivante :

$$\text{Taux de corrosion} = \frac{0.1286 * i_{corr} * p_{eq}}{d * A} \dots\dots\dots 3$$

Ou:

$i_{corr}$  : la densité de courant de corrosion (A/cm<sup>2</sup>).

$P_{eq}$  : le poids équivalent du métal (g).

$d$  : la densité du métal (g/cm<sup>3</sup> ).

$A$ : représenté la surface exposée de l'échantillon (cm<sup>2</sup>).

### III.9 Protection contre la corrosion

La corrosion est définie comme un dommage métallique résultant d'une réaction chimique ou électrochimique, la principale cause de l'érosion des métaux et la différence de taux de corrosion entre un métal et un autre en raison de l'origine des minéraux ou des fondamentalistes. La plupart des minéraux, en particulier le fer, ne se trouvent pas dans la nature en tant que métal pur, mais sont aveugles à la forme de composés chimiques tels que les acacias et le carbonate, communément appelés minerais infusés. Lors de l'extraction de minéraux à partir de ces matériaux, une mesure d'énergie doit donc être faite. Le métal sera forcé d'être dans une situation différente de celle de la nature, il aura donc recours à quitter le nouvel état et à revenir à l'original, c'est-à-dire brute.

La corrosion, les dommages et les méthodes de protection contre celle-ci constituent un problème d'ingénierie qui devrait augmenter avec le développement rapide et continu des industries de l'ingénierie [114].

Les effets de la corrosion sont généralement sur deux types, le premier étant l'endommagement ou la perte de métal, comme avec la corrosion du fer ou de l'acier. Le deuxième type est l'érosion locale qui modifie la surface extérieure du métal et ses propriétés, ce qui entraîne par la suite des dommages mécaniques tels qu'une fracture, une défaillance ou un effondrement. Des exemples de ce dernier type comprennent la corrosion locale dans les équipements, dont l'apparition constitue un risque grave, par exemple la fuite de gaz toxiques ou de liquides sains provenant de réservoirs et de tuyaux, ainsi que la rupture de pièces mécaniques de moules et de jointes mécaniques [115].

Tous les pays du monde, en particulier les pays industriels, prennent les mesures nécessaires pour prévenir ou protéger la corrosion des pièces pendant leurs étapes de production, lorsqu'elles sont stockées ou pendant leur travail dans divers endroits tels que les pièces automobiles, les navires, les pièces de construction [116].

Les processeurs métalliques peuvent être divisés en deux parties, les processeurs de surface et les traitements thermiques de surface. Les traitements des métaux de surface comprennent le traitement de la surface du métal avec des solutions alcalines ou acides dans le but de nettoyer la surface du métal et de la rendre ensuite résistante à la corrosion, soit en rendant la surface du métal inactive (passive), soit recouverte d'une couche protectrice de métal, de plastique ou peinture résistante à la corrosion. Ou par la protection anodique et cathodique...etc.

### III.9.1 Protection cathodique

Le principe de la protection cathodique des métaux est de coller une anode à l'extérieur du métal à protéger de la corrosion, c'est-à-dire de faire passer un courant continu. Ainsi, toute la surface du métal devient une cathode, ce qui entrave le processus de corrosion, l'anode extérieure peut être une anode galvanique de l'anode de sacrifice ou il peut s'agir d'une anode de courant projeté, où l'anode de courant est affectée par la source du courant externe continu. L'anode actuelle est définie comme une anode stable ou une anode insoluble. La protection cathodique par le courant appliqué est bien meilleure que le reste des types d'anodes, en raison de sa faible consommation, durabilité, résistance et durabilité. La protection cathodique est l'une des méthodes les plus importantes utilisées pour protéger les métaux de la corrosion dans différents environnements, par exemple, lorsqu'il est immergé dans l'eau, souterrain ou installé dans du béton, mais dans la corrosion atmosphérique, la protection cathodique ne peut pas être utilisée. La protection cathodique modifie la tension du milieu corrosif et transforme la surface à protéger en cathode, en formant un circuit électrique, ce qui signifie que les électrons sont toujours acquis et non perdus [104-117-118].

### **III.9.2 protection anodique**

La protection anodique est une méthode de corrosion, qui a été développée plus nettement que la protection cathodique, mais qui est utilisée à des fréquences plus basses, c'est-à-dire que la protection anode recouvre ou obscurcit le pôle anode dans les systèmes de la corrosion au lieu du pôle cathodique dans le protecteur cathodique. La protection anodique convient aux métaux résistants à l'acier inoxydable où leurs efforts sont déplacés vers la zone inactive, c'est-à-dire convertis en électrodes positives [104-117-118].

### **III.9.3 La protection par courant impose**

La méthode implique l'utilisation d'un redresseur, offrant la possibilité de régler la tension (ou le courant) selon les besoins spécifiques. Cela permet d'optimiser le système et de protéger de grandes surfaces. Toutefois, la protection par courant imposé nécessite une connexion électrique et nécessite un entretien régulier. Pour protéger des structures enterrées telles que des conduites de gaz ou des câbles haute tension, on utilise généralement des anodes en fer-silicium ou en graphite. Pour préserver les armatures en béton, les réacteurs chimiques ou les navires, on utilise des anodes en titane revêtues d'oxydes de métaux nobles [104-117-118].

### **III.9.4 Utiliser une peinture résistante à la corrosion**

Le processus de peinture est considéré à partir des routes publiques et l'une des méthodes les plus importantes utilisées pour protéger la surface du métal de la corrosion, que le processus de peinture comprend la formation d'un film protecteur à la surface du métal, qui empêche le contact de la surface du métal au milieu du mangeur et l'humidité, ce qui conduit au contrôle de la corrosion. L'une des qualités de ce film est d'être un matériau isolant, avec une résistance électrique élevée, entraînant la désintégration ou la disparition du courant de corrosion.

#### **A. Peinture métallique**

Le revêtement métallique est effectué par le processus de peinture électrique par immersion et les processus de propagation en tant que peinture métallique en aérosol d'acier est un processus qui le coûte et chiffré dans une fonderie pour votre métal. Le coût dépend du fait que le zinc occupe une place avancée dans la paillette métallique pour l'effort du pôle central [119-120].

**B. Peintures organiques**

Les exemples (Urethane) résistants à la corrosion, qui sont des matériaux ajoutés au centre de la corrosion (liquide) pour empêcher la corrosion sur la paroi du récipient contenant le liquide, où il arrête le travail de corrosion. Parce qu'elles entravent les interactions de l'anode, de la cathode ou des deux, les peintures laissent une tache isolante sur la paroi du bol [121-122].

**C. Peintures inorganiques**

Ce type de peinture est recouvert d'une couche de verre ou de porcelaine en le faisant fondre sur des surfaces métalliques dans le but de protéger les surfaces de la corrosion. Ce couvercle est un phénomène courant de corrosion et de contrôle élevé, et le choix du type de couvercle dépend du type d'application, du type de métal à couvrir, des moyens consommés en plus du type de liaison entre les métaux couverts et le couvercle lui-même [123].

**III.9.5 les traitements thermiques**

Les traitements thermiques de surface des métaux comprennent le chauffage de la surface du métal à une température à partir critique supérieure, puis le refroidissement à la température ambiante pendant une période de temps en fonction de la profondeur de la couche de surface requise pour le métal à mesurer et comprennent des traitements thermiques de surface [124].

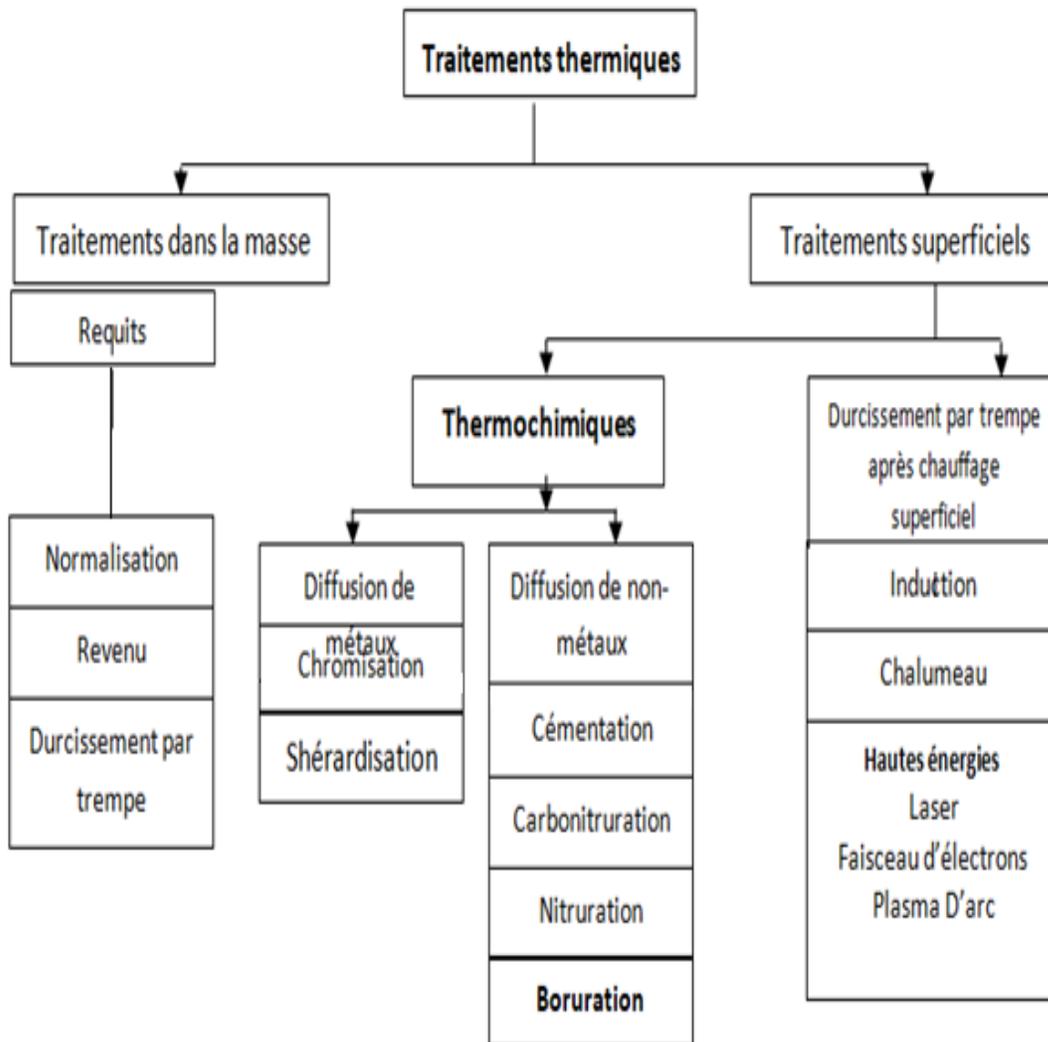


Figure III.12: Traitements thermiques et thermochimiques.

# **Chapitre IV**

## **Technique expérimentale**

## IV.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons la partie expérimentale de notre étude portant sur l'analyse électrochimique d'un acier à haute limite élastique de nuance X52. Nous utiliserons la méthode électrochimique de la droite de Tafel pour mesurer la vitesse de corrosion. Nous commencerons par présenter l'acier étudié ainsi que les traitements thermiques appliqués.

## IV.2 Matériaux utilisé

Dans cette étude, le matériau choisi est un acier à haute limite élastique X52 fourni par la société Pipe Gaz Ghardaia en Algérie. Il a été fourni sous forme de plaques d'une épaisseur de 10 mm, spécifiquement utilisées dans la fabrication de pipelines. La composition chimique détaillée de cet acier est présentée dans le tableau IV.1.

**Tableau IV.1** : Composition chimique de l'acier X52.

Elements	Fe	C	Mn	Si	S	P	Nb	V	Ti	Al
X 52	Balance	0.12	0.77	0.16	0.001	0.011	0.03	0.05	0.002	0.034

Dans cette expérience, nous avons utilisé quatre (04) solutions, et chaque solution contient vingt et un (21) échantillons, dont sept (07) traitements thermiques et sept(07) traitements thermochimiques et sept (07) sont observés avant l'expérience de corrosion, Le nombre total d'échantillons est de quatre-vingt-quatre (84) échantillons.

## IV.3. Traitements thermiques

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



**Figure IV.1:** Four électrique à moufles utilisé pour les traitements.

#### IV.4. Développement d'une structure Dual\_phase

Pour développer une structure Dual\_phase (Ferrite + Martensite) avec différentes température et fraction volumique de la phase martensitique.

##### a. Traitement (DQ) : Direct Quenching (trempe directe)

- Chauffage à (760°C).
- Attends 15 minutes.
- Refroidissement rapide dans l'eau.

Les mêmes étapes pour une température de 800°C.

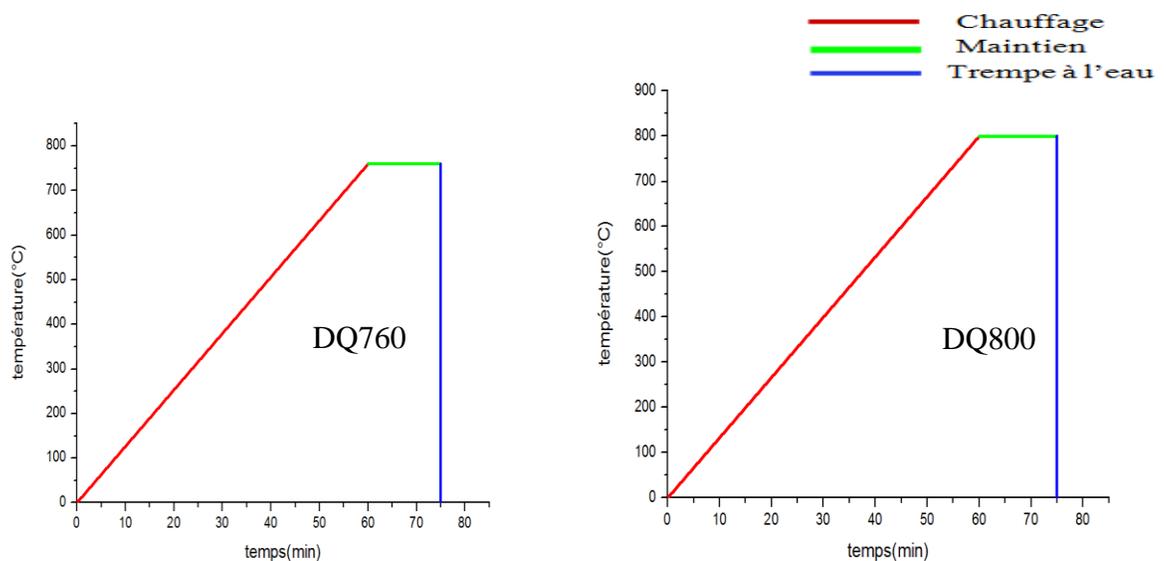


Figure IV.2: Le cycle thermique DQ appliqué à l'acier X52.

##### b. Traitement (IQ) : Inter médiate Quenching (trempe intermédiaire)

- Chauffage à 940 °C pendant 15 minutes.
- Refroidissement à l'eau.
- Chauffage à (760°) pendant 15 min.
- Refroidissement à l'eau.

Les mêmes étapes pour une température de 800°C.

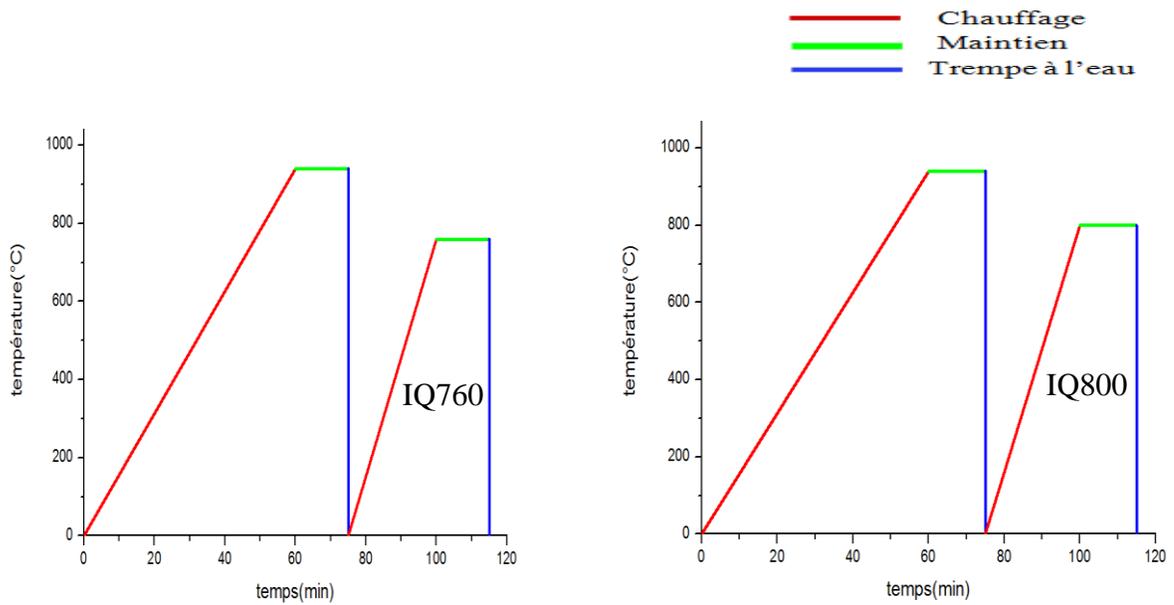


Figure IV.3: Le cycle thermique IQ appliqué à l'acier X52.

**c. Traitement (SQ) : Step Quenching (trempe étagée)**

- Chauffage à 940 °C pendant 15 minutes.
- Refroidissement au four jusqu'à la température (760°C ) pendant 15 min.
- Refroidissement à l'eau.

Les mêmes étapes pour une température de 800°C.

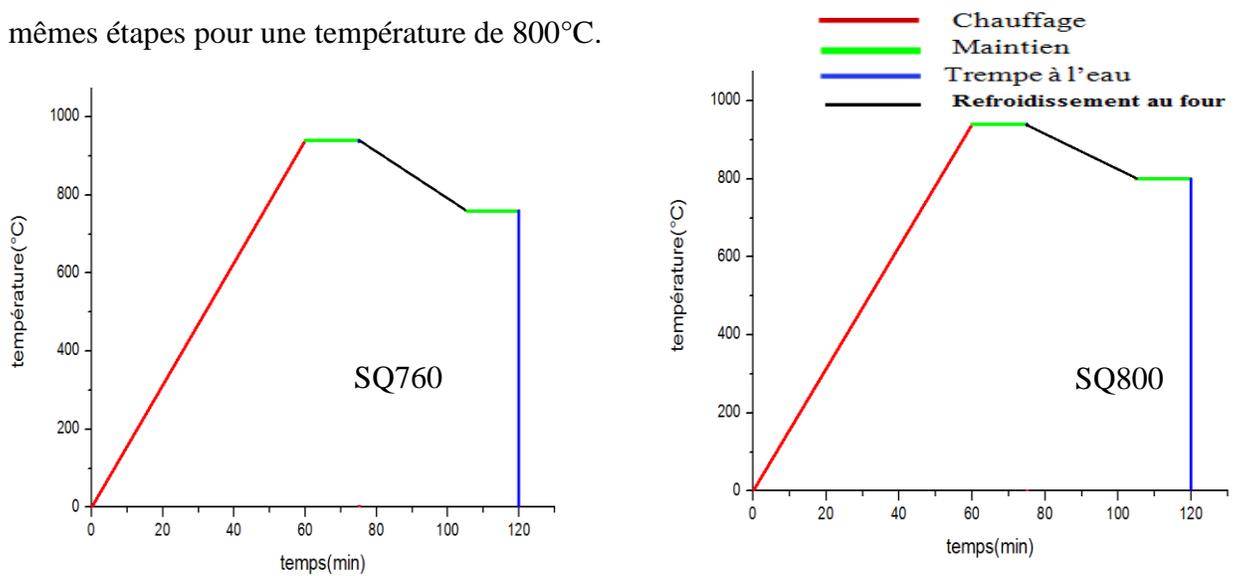


Figure IV.4: Le cycle thermique SQ appliqué à l'acier X52.

## IV .5 Préparation des échantillons

Les échantillons destinés pour les tests de la résistivité vis-à-vis la corrosion sont des carré préparés de l'acier XC52, fourni par la société, Pipe gaz Ghardaia, en Algérie.

### 1/ Découpage:

Les échantillons ont été découpés, à l'aide d'une tronçonneuse, à partir des tôles à des petits morceaux carré d'environ 09 à 10 mm de côté.

### 2/ Polissage:

Avant chaque expérience électrochimique, il est essentiel de prétraiter la surface de l'électrode de travail. Cette électrode doit être polie à l'aide d'un papier abrasif au carbure de silicium. Le papier abrasif utilisé possède différentes finesses, allant de 80 à 1500  $\mu\text{m}$ , afin d'obtenir une surface de l'électrode de travail d'état miroir. Pendant ce processus, un jet d'eau est utilisé pour refroidir l'acier et éviter d'endommager la surface de l'électrode. Après le polissage, l'échantillon d'acier est soigneusement lavé à l'eau distillée, puis dégraissé à l'aide d'acétone, suivi d'un dernier rinçage à l'eau distillée. Pour effectuer le polissage final, une étape de finition a été réalisée par Laboratoire de recherche de génie des procédés.



Figure IV.5: la machine de polissage.

### 3/ Attaque chimique:

Les échantillons sont ensuite attaqués avec une solution de Nital (4% d'acide nitrique et 96% d'éthanol) pendant environ quelques secondes, de manière à révéler la microstructure et cela se manifeste par la disparition de l'état miroir, ensuite il faut rincer l'échantillon avec l'eau pour arrêter l'effet de l'attaque.

## IV.6. Traitement thermochimique (boruration)

Les échantillons vont être borurés dans un creuset à la température de 950°C pendant un temps de diffusion 4h. Le mélange des poudres est composé de : 5% B<sub>4</sub>C (source de Bore), +15 % NaBF<sub>4</sub> (activateur)+ 90% SiC (dulia).

### IV.6.1. Préparation des échantillons

#### 1/ Polissage

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

#### 2/Préparation des creusets

Nous mettons la poudre de bore préparé dans les creusets, puis on va placer les échantillons ensuite on a rempli le creuset et le fermer.

Nous utilisons l'argile pour jointer le couvercle de creuset, nous laissons sécher, après mettons dans le four à la température de 950°C. Après 4h, nous éteignons le four et attendons jusqu'à le refroidir.



Figure IV.6: la poudre de bore et l'échantillon dans le creuset.

## IV.7 Etude électrochimique

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

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



**Figure IV.7:** échantillon à l'état reçu, suivi d'un polissage de la surface.



**Figure IV.8:** soudure du fil électrique sur la surface.



**Figure IV.9:** recouvrement de la surface soudée par l'enrobage.

### IV.7.2 Milieu d'attaque

Les solutions chimiques considérées ont été préparées à partir de réactifs analytiques et de l'eau distillée de conductivité ionique est environ  $1 \mu\text{S}/\text{cm}$  et un pH est généralement entre 5,5 et 6,5. Nous avons préparé 4 solutions de 1 M de Acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Acide chlorhydrique HCL hydroxydes sodium NaOH et Eau salle NaCl.

Les résultats électrochimiques dépendent largement du pH et de la conductivité ionique des solutions et également de la température. Sauf indication contraire la température des solutions est égale à  $25^\circ \text{C}$ .

1 M de Acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Le pH=0.3

1 M de Acide chlorhydrique HCL Le pH=0.1

Eau salle  $\text{H}_2\text{O} + 35 \text{ g/l NaCl}$  Le pH=8.2

1 M de hydroxydes sodium NaOH Le pH=13.9

Le pH et la conductivité ionique varient avec la composition chimique des solutions.

### IV.7.3 Le montage électrochimique

Les études électrochimiques ont été menées au moyen d'un montage électrochimique à trois électrodes que l'on peut voir sur la **Figure IV.13**.

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

- a. L'électrode de travail (ET) est constituée de l'un des échantillons :



**Figure IV.10:** L'électrode de travail.

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



**Figure VI.11:** L'électrode de référence.

- c. La collecte du courant est assurée par l'électrode auxiliaire (EA) composée d'une feuille de platine de 20 cm<sup>2</sup>. Le platine est un bon conducteur électrique et il est suffisamment inerte chimiquement.



**Figure IV.12:** L'électrode auxiliaire.



**Figure IV.13:** descriptive du montage électrochimique.

### IV.8 L'équipement électrochimique

Le principe du voltamètre consiste à appliquer un potentiel à travers l'électrode auxiliaire vers l'électrolyte pour accélérer l'opération de corrosion, et enregistrer la densité de courant (vitesse de corrosion) à l'aide du potentiostat (Voltalab 40 PGZ 301 de marque EG&G). Le potentiel de balayage débute à (-1000 mv jusqu'à 1000 mv) avec une vitesse de balayage est égale à 2mV/s (120mV/mn).

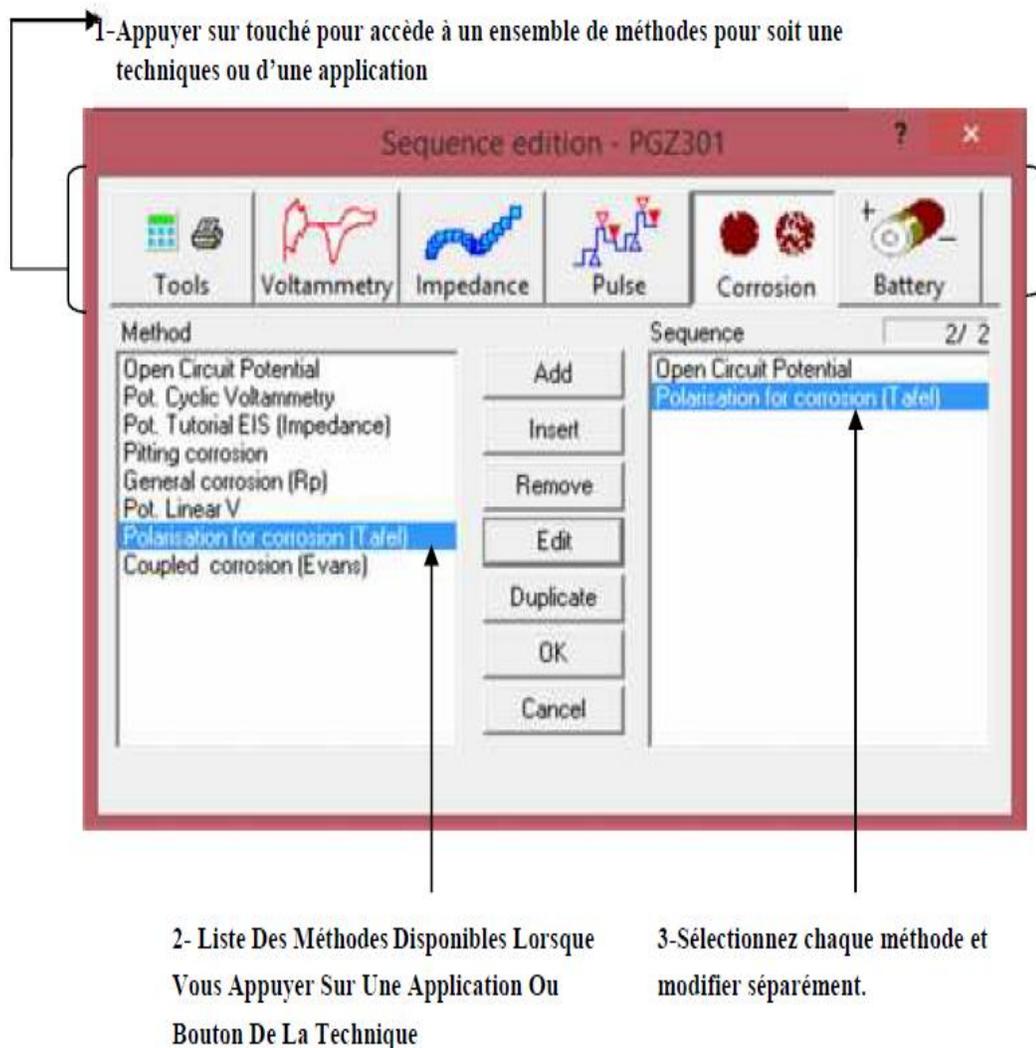


**Figure IV.14:** l'équipement électrochimique.

### IV.9 Volta Master 4 :

Volta Master 4 est un logiciel spécialement conçu pour tous les modèles des appareils Volta Labé, le Volta Master 4 offre de nombreuses méthodes de calculer, (Tools, Voltamètre, Impédance, pulses, analytique corrosion, Etude des batteries); toutes les méthodes sont très souples et faciles et sont commandées par un ordinateur ; la **Figure IV.15** montre l'interface de Volta Master 4.

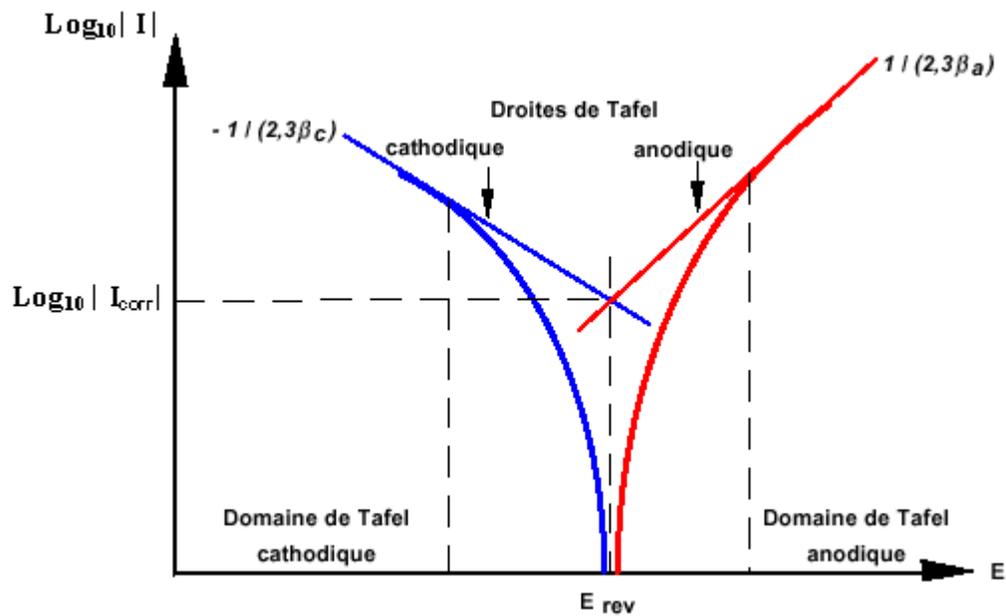
Ce logiciel nous permet d'utiliser d'une chaîne de méthode dans d'une même opération.



**Figure IV.15:** Liste des méthodes disponibles.

**IV.10 Technique électrochimique**

Si on représente une courbe de polarisation expérimentale en coordonnée  $\log |i|$  (la densité du courant) =  $f(E)$ , l'intersection des droites anodique et cathodique, extrapolées au potentiel de corrosion, donne la valeur de la densité du courant de corrosion  $i_{corr}$  ( $A.cm^{-2}$ ) comme il est présenté sur la **Figure IV.16**. Les pentes des droites de Tafel sont déterminées en fonction des coefficients de Tafel suivant les équations :



**Figure IV.16:** représentation schématique droites de Tafel.

$$\beta_a = \frac{RT}{a.n.F} \dots\dots\dots 4$$

$$\beta_c = \frac{RT}{(1-a)nF} \dots\dots\dots 5$$

## IV.11 Observations Microscope

### IV.11.1 Observations Microscopie optique:

Les échantillons sont ensuite observés au microscope optique de type LIECA DMLM équipé d'une caméra haute résolution (sous un grossissement de 500 fois).



**Figure IV.17:** microscope optique (laboratoire de génie des procédés).

### IV.11.2 Observations Microscope électronique à balayage

Les échantillons sont observés au microscope électronique à balayage de type **TESCAN VEGA3**. Est un microscope électronique qui permet de visualiser des objets en relief.



**Figure IV.18:** Microscope électronique à balayage (**TESCAN**) (Laboratoire de recherche de génie des procédés).

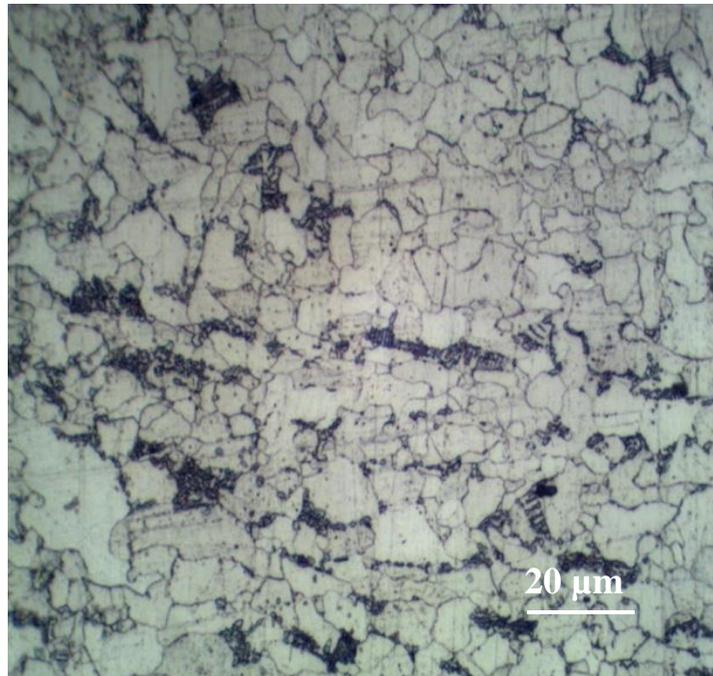
**Chapitre V :**  
**Résultats et interprétation**

## V.1 Introduction

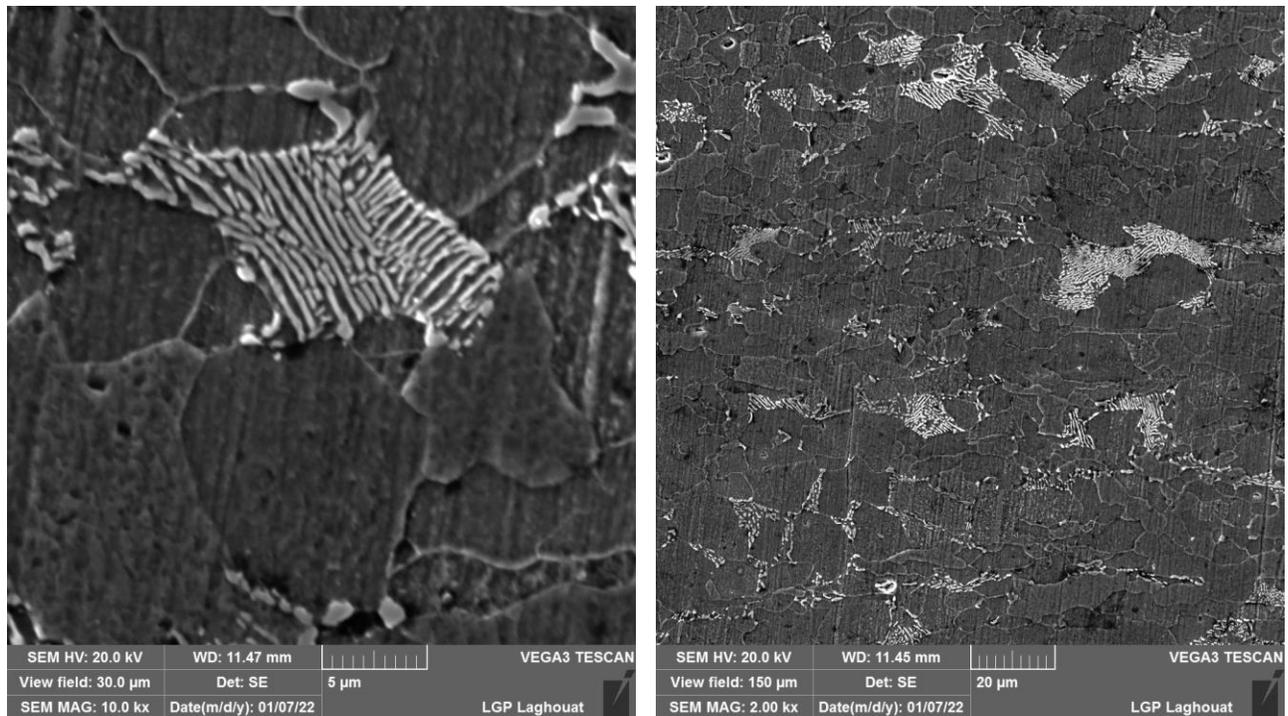
Cette partie est consacrée à étudier l'effet de la morphologie de la phase martensitique sur la vitesse de corrosion de l'acier API X-52 avant et après la boruration dans les milieux corrosifs suivants de 1M : acide sulfurique  $H_2SO_4$ , acide chlorhydrique  $HCl$  et Hydroxide de sodium  $NaOH$ . et Eau salée 3.5%  $NaCl$ . ce chapitre contient la partie expérimentale de notre étude et les discussions des résultats. Les paramètres mesurés dans cette étude sont le courant de corrosion ( $I_{corr}$ ), le potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ), et pente de anode ( $Ba$ ), et pente de cathode ( $BC$ ), et résistance de corrosion ( $RP$ ) et en fin la vitesse de corrosion ( $V_{corr}$ ).

## V.2 Structure de L'acier X52 a l'état initial

La Figure V.1 montre la micrographie optique de l'acier X52 à l'état reçu dont la microstructure est constituée de ferrite en couleur clair et la perlite en couleur noire.



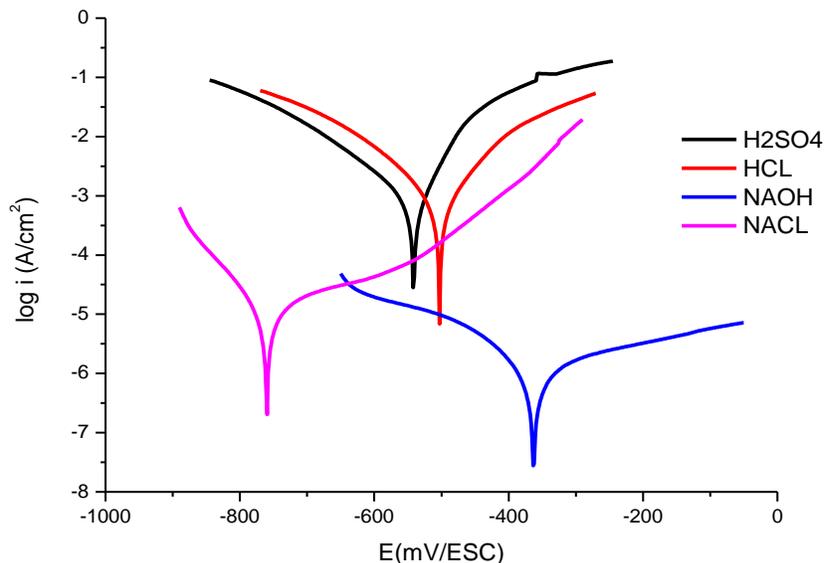
**Figure V.1:** Structure ferrito-perlitique de l'acier X52 à l'état reçu par microscope optique. Pour plus de détails, la Figure V.2 montre une micrographie par MEB, la Perlite qu'est un constituant lamellaire (ferrite + cémentite) de l'acier X52 à l'état reçu.



**Figure V.2:** Structure ferrito-perlitique de l'acier X52 à l'état reçu par MEB.

### V.3 Propriétés de corrosion de l'acier X52 a l'état initial

Les courbes de polarisation de acier X52 de structure ferrito-perlitique dans différentes solutions de 1M de  $H_2SO_4$ , HCl, NaOH et NaCl sont données à la Figure V.3. Les paramètres mesurés dans cette étude sont le courant de corrosion ( $I_{corr}$ ), le potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ), et pente de anode (Ba), et pente de cathode (BC) et résistance de corrosion (RP) et la vitesse de corrosion ( $V_{corr}$ ). Les résultats des études de polarisation par corrosion de l'acier X52 sont présentés dans le Tableau V.1. D'après les résultats, la vitesse de corrosion la plus basse est de  $6.15 \cdot 10^{-3} \text{ mm / an}$  qui provient de la solution NaOH. Par contre, la vitesse de corrosion la plus élevée est de  $5.885 \text{ mm / an}$  pour la solution HCL.



**FigureV.3:** Courbe de Tafel de l’acier X52 à l’état reçu dans les quatre solutions (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> .HCl, NaCl et NaOH).

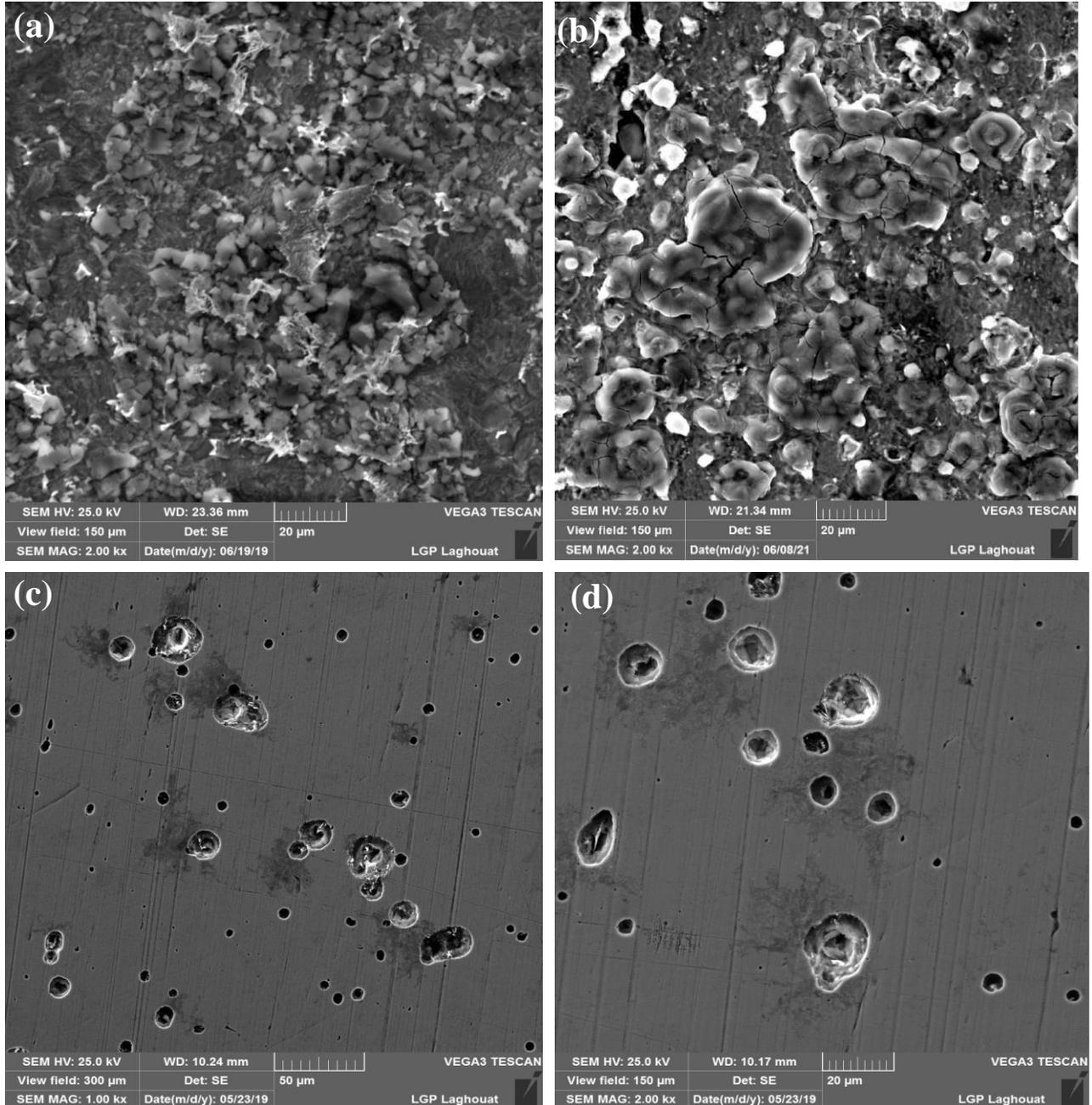
**Tableau V.1:** Propriétés de corrosion de l’acier X52 a l’état reçu.

Etate	Initial					
Paramètres de corrosion	icorr (mA /Cm2)	E corr (mV)	Ba (mV)	BC (mV)	RP (Ohm.cm2)	V corr (mm/an)
Solution						
<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	0.4548	-541.4	45.9	-69.8	21.09	<b>5.319</b>
<b>HCL</b>	0.5032	-502.8	68.1	-74.6	24.93	<b>5.885</b>
<b>NAACL</b>	0.008	-759.9	139.7	-71.5	19990	<b>0.0945</b>
<b>NaOH</b>	0.00526	-362.7	114.2	-74.4	27150	<b>0.00615</b>

Nous remarquons que la solution HCL est plus corrosive pour l’acier X52 à l’état initial par rapport aux autres solutions et nous remarquons que la solution NaOH résiste à la corrosion plus 900 fois que la solution HCL.

### V.3.1 Analyse de la surface de l'acier API X-52 après corrosion

La Figure V.4 montre des images par MEB de l'acier X52 corrodé dans la solution 1M de  $H_2SO_4$ , HCl, NaCl et NaOH.



**Figure V.4:** micrographies par MEB de l'acier X52 a l'état reçu corrodé par les solutions (a)  $H_2SO_4$  (b) HCl (c) NaCl (d) NaOH.

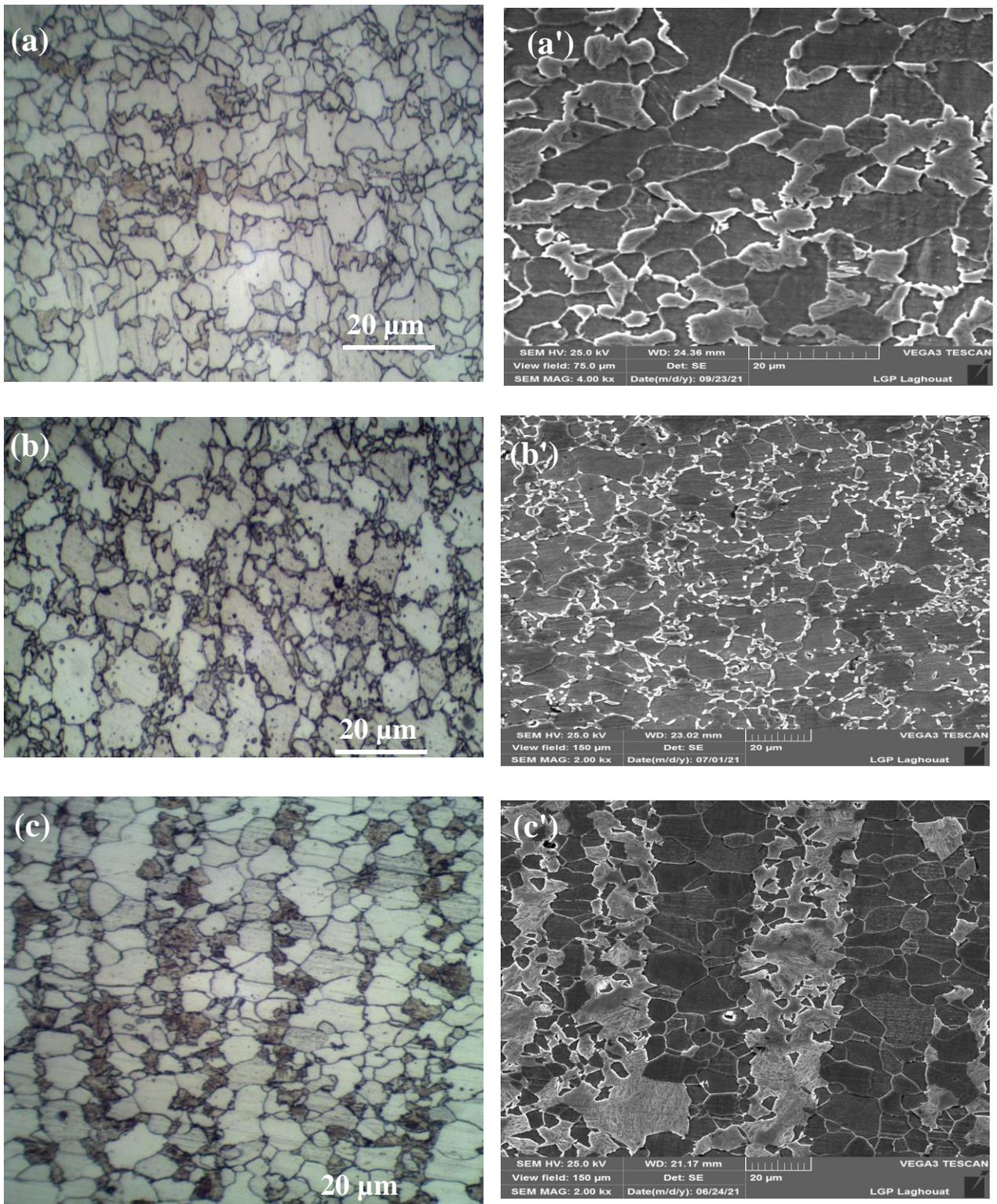
La figure V.4 montre des micrographies par MEB des surfaces de l'acier X52 à l'état initial, corrodée dans  $H_2SO_4$ , HCl, NaCl et NaOH. La figure V.4(a et b) montre la surface de l'acier X52 corrodée dans 1 M de HCl, et  $H_2SO_4$  dont la corrosion est généralisée et plus sévère. La figure V.4(c et d) montre la surface de l'acier X52 corrodée dans 3.5 % de NaCl et 1M NaOH dont le type de corrosion est par piqûre. La sévérité de la corrosion est la moindre sur la surface de l'acier X52 corrodée dans 3.5 % de NaCl et 1M NaOH par rapport à celle corrodée dans  $H_2SO_4$  et HCl. Ces observations sont conformes aux résultats du test de polarisation utilisés pour estimer les vitesses de corrosion.

## V.4 protection les acier par traitement de boruration:

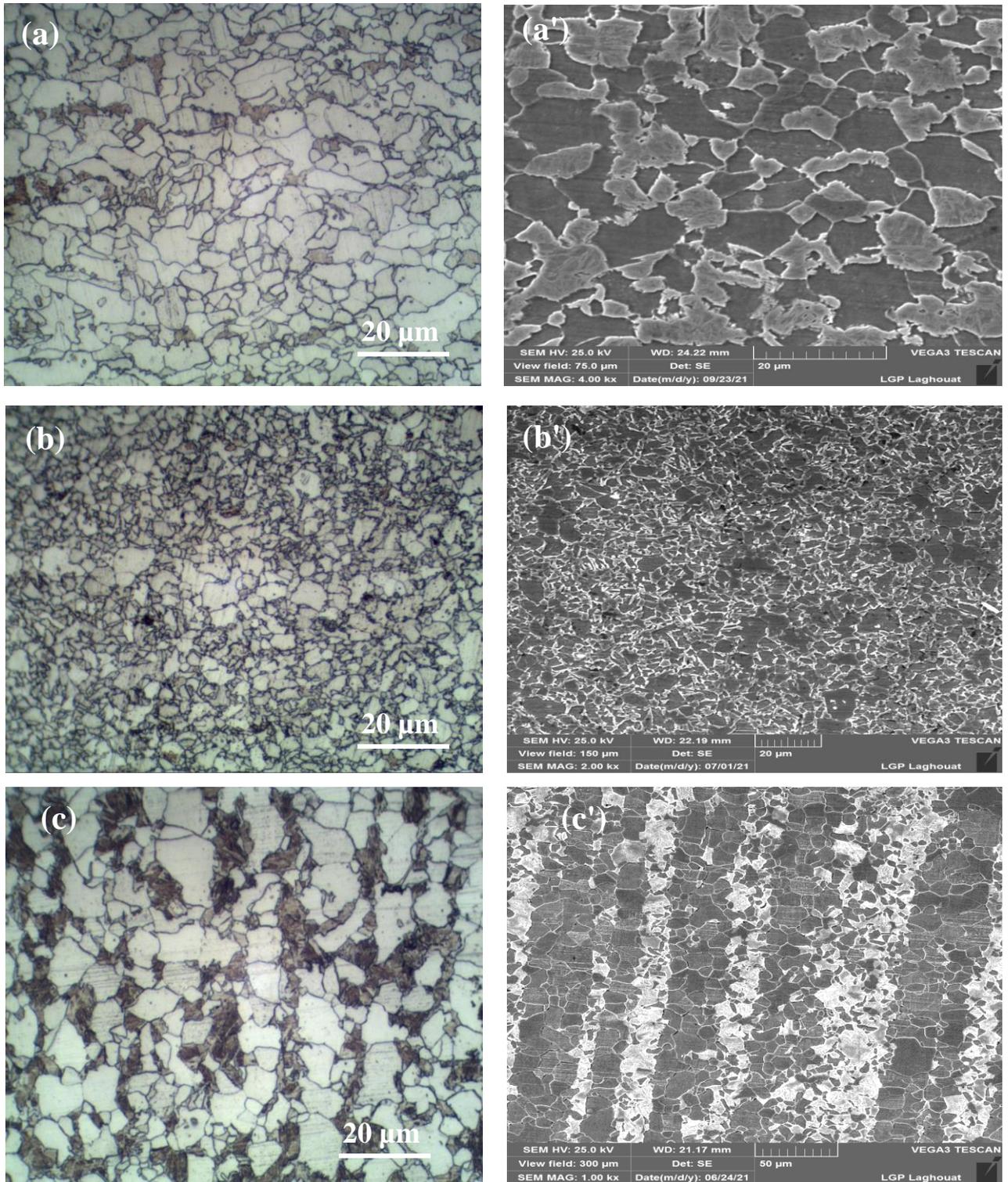
### V.4.1 Développement des microstructures dual phase:

Les microstructures dual phase (DP) ont été développées par trois traitements de recuit intercritique différents, à savoir (DQ), (IQ) et (SQ) pour deux températures de recuit 760 et 800 °C. Il est évident que tous les traitements ont abouti à des microstructures dual phase (DP) ferrite- martensite (la présence de martensite dans tous les traitements est due au traitement de trempe à partir de la phase austénite); Cependant, la forme, la taille et la distribution de la phase de la martensite varient considérablement avec les types de traitement thermique.

La Figure V.5. montre les micrographies optiques de l'acier API X52 à différents traitement thermique (DQ), (IQ) et (SQ) traités à la température de recuit intercritique de 760°C et 800°C. La microstructure (DQ) a montré une martensite fine uniformément répartie dans la matrice de ferrite (Figure V.5 a.a' et Figure V. 6 a.a'), la microstructure (IQ) a montré une ferrite polygonale entourée par un réseau de martensite le long des joints de grains ferrite-ferrite (Figure V.5 b.b' et Figure V. 6 b.b'). alors que la microstructure (SQ) a révélé une répartition de phase ferrito-martensitique en bandes (Figure V.5 c.c' et Figure V. 6 c.c'), Les différences dans la microstructure des échantillons avant le traitement intercritique peuvent être responsables des différences observées dans les morphologies et les distributions de la martensite.



**Figure V.5:** microstructure dual phase pour différents traitements thermiques  
 micrographie optique (a) DQ 760 (b) IQ 760 (c) SQ 760.  
 micrographies par MEB (a') DQ 760 (b') IQ 760 (c') SQ 760.



**Figure V.6:** microstructure dual phase pour différents traitements thermiques  
 micrographie optique (a) DQ 800 (b) IQ 800 (c) SQ 800.  
 micrographies par MEB (a') DQ 800 (b') IQ 800 (c') SQ 800.

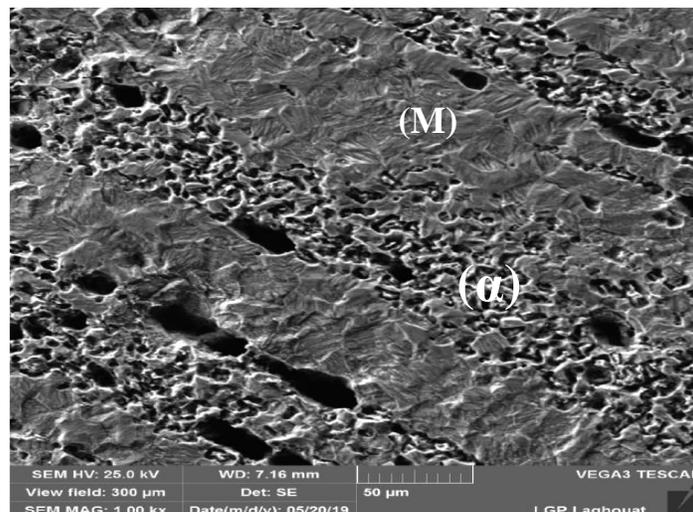
#### V.4.1.1 Effet de la quantité de la martensite sur la vitesse de corrosion

Comme on le voit dans le Tableau V.2, suite à l'augmentation de la quantité de la martensite provoquée par l'augmentation de la température intercritique, la quantité de la ferrite diminue. Une telle modification de la proportion des phases conduit à une modification du rapport entre les zones cathodique et anodiques. Ainsi, avec l'augmentation de la température intercritique de 760 °C à 800 °C et avec l'augmentation de la quantité de martensite, on a observé que la vitesse de corrosion la plus élevée est donnée à la température 760 °C, quelque soit le traitement thermique appliqué ou le milieu corrosif utilisé. Alors que l'augmentation de la température intercritique entraîne une réduction de la quantité de ferrite (anode) et une augmentation de la quantité de martensite (cathode), donc, la valeur  $I_{corr}$ . Et la vitesse de corrosion diminuer. La vitesse de corrosion de l'acier DP est influencée à la fois par la fraction volumique et la morphologie des phases constitutives.

**Tableau V.2:** Fraction volumique de la martensite à différentes températures.

Températures intercritique (°C)	760	800
Fraction volumique de la martensite $V_m$ (%)	24	43

Selon la Figure V.7, nous constatons que lorsque on effectue un essai de corrosion pour un acier dual phase (ferrite +martensite), c'est la ferritique ductile qui se dégrade le plus par rapport à la phase martensitique dure.



**Figure V.7 :** Rapport de corrosion entre la ferrite et la martensite.

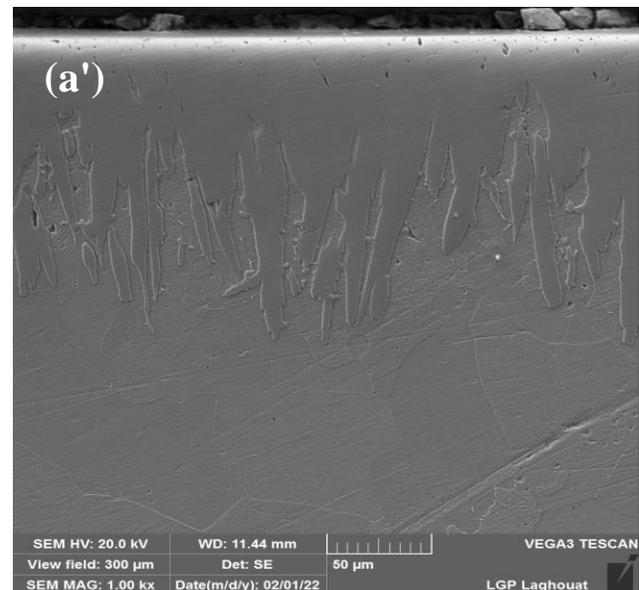
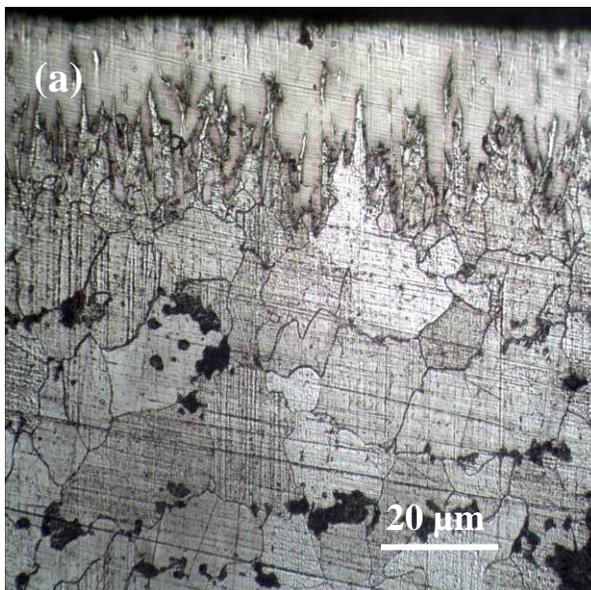
## V.4.2 traitement électrochimique (boruration):

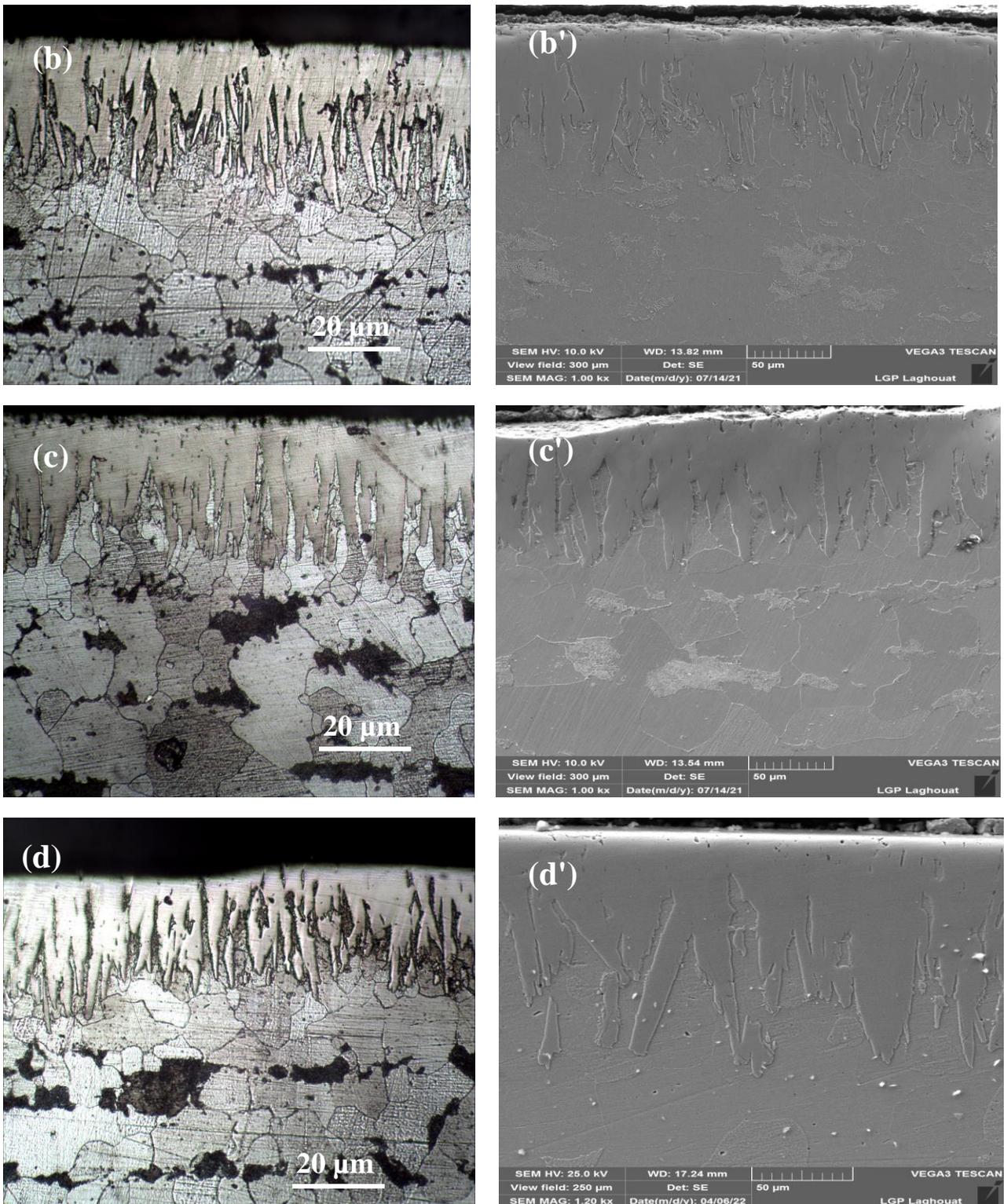
### V.4.2.1 Formation de la couche borurée

L'examen des échantillons par microscope électronique à balayage de l'acier X52 a l'état initial et dual phase avec différentes proportions de martensite ont révélé la formation des borures de type  $Fe_2B$  formés à la surface du substrat avec une morphologie de dents de scie à une profondeur variant entre 98.64 et 122.78  $\mu m$  comme l'indique la figure V.8. La structure dent de scie des borures est avantageuse pour obtenir une bonne cohésion avec le matériau du substrat. La boruration est un processus contrôlé par la diffusion et elle fonctionne en introduisant des atomes de bore par diffusion dans une surface de substrat. Selon le diagramme d'équilibre fer-bore, la diffusion de bore dans le réseau cristallin de fer conduit généralement à la formation de deux types de borures de fer tels que  $FeB$  et  $Fe_2B$ . Le tableau V.3. montre les épaisseurs des couches borurées pour chaque état microstructurale de l'acier X52.

**TableauV.3:** présente les épaisseurs de couche.

Traitement	Epaisseur ( $\mu m$ )
Initial	122.78
DQ	98.64
IQ	102.59
SQ	113.55





**Figure V.8 :** examens d'une coupe de l'acier X52 borure par microscope optique (a) initial. (b) DQ. (c) IQ. (d) SQ. micrographies par MEB (a') initial. (b') DQ. (c') IQ. (d') SQ.

## V.5 Propriétés de corrosion l'acier X52 en milieu acide 1M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

### V.5.1 Propriétés de corrosion l'état initial avant et après boruration

Les courbes de polarisation d'acier X52 l'état initial avant et après boruration 1 M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sont données à la Figure V.9. Les paramètres mesurés dans cette étude sont le courant de corrosion ( $i_{corr}$ ), le potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ), et pente de anode ( $B_a$ ), et pente de cathode ( $B_C$ ), et résistance de corrosion ( $R_P$ ) et la vitesse de corrosion ( $V_{corr}$ ). Les résultats des études de polarisation par corrosion de l'acier X52 sont présentés dans le Tableau V.4.

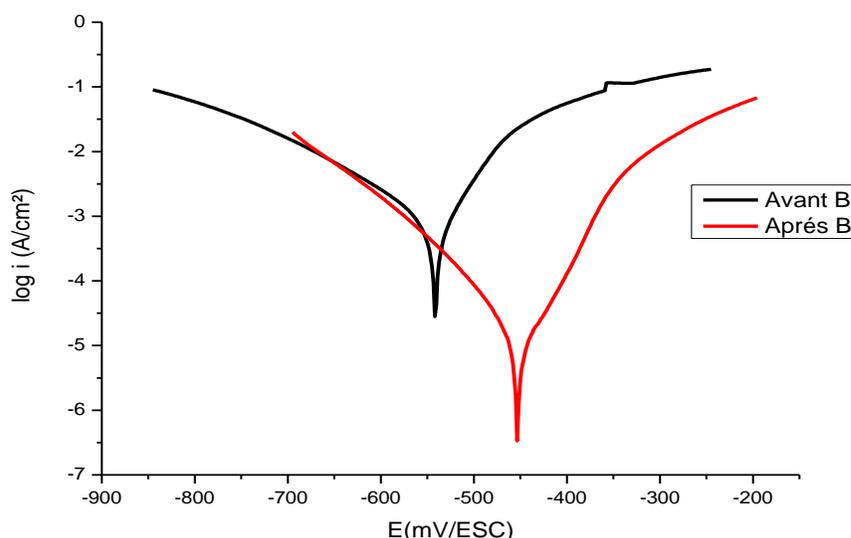


Figure V.9 : courbes de Tafel de l'acier DP X52 a l'état initial boruré.

Tableau V.4: Propriétés de corrosion de l'acier X52 a l'état initial.

Solution		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>					
Paramètre de corrosion		$i_{corr}$ (mA /Cm <sup>2</sup> )	$E_{corr}$ (mV)	$B_a$ (mV)	$B_C$ (mV)	$R_P$ (Ohm.cm <sup>2</sup> )	$V_{corr}$ (mm/an)
Etat reçu	Avant B	0.4548	-541.4	45.9	-69.8	21.09	<b>5.319</b>
	Après B	0.00583	-452.8	39.5	-35.6	943.3	<b>0.0682</b>

D'après les résultats, la vitesse de corrosion la plus basse est de 0.0682mm / an qui provient de l'état initial boruré. Par contre, la vitesse de corrosion la plus élevée est de 5.319 mm / an pour l'état initial non boruré .la boruration améliore de loin la résistance à la corrosion de l'acier X52

## V.5.2 Propriétés de corrosion l'état duale phase avant et après boruration

### V.5.2 .1 l'état DQ760 et DQ800

Les courbes de polarisation d'acier DP X52 l'état DQ760 et DQ800 avant et après boruration 1 M de  $H_2SO_4$  sont données à la Figure V.10. Les paramètres mesurés dans cette étude sont le courant de corrosion ( $I_{corr}$ ), le potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ), et pente de anode (Ba), et pente de cathode (BC), et résistance de corrosion (RP) et la vitesse de corrosion ( $V_{corr}$ ).

Les résultats des études de polarisation par corrosion de l'acier X52 sont présentés dans le Tableau V.5.

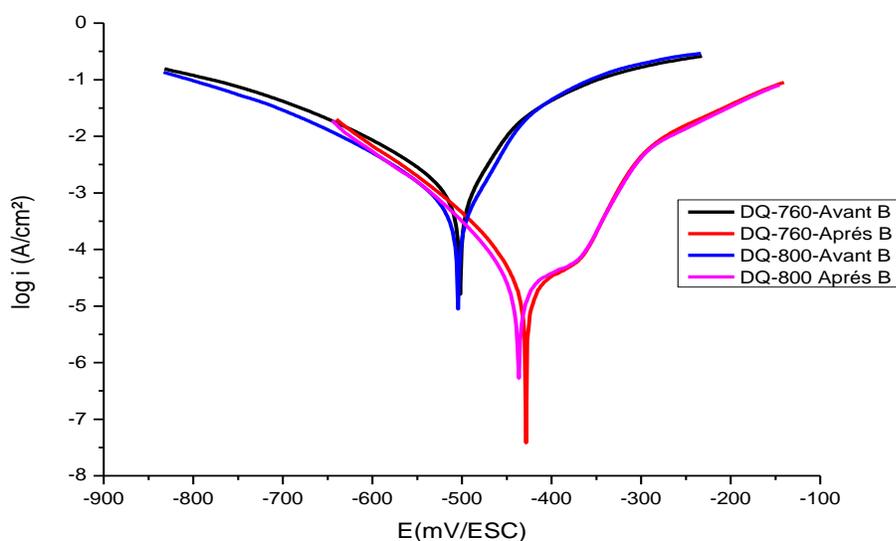


Figure V.10 : courbes de Tafel de l'acier DP X52 a l'état DQ.

Tableau V.5: Propriétés de corrosion de l'acier X52 a l'état DQ.

Solution		$H_2SO_4$						
traitement	Paramètre de corrosion	$i_{corr}$	$E_{corr}$	Ba	BC	RP	$V_{corr}$	
		(mA /Cm2)	(mV)	(mV)	(mV)	(Ohm.cm2)	(mm/an)	
DQ	760	Avant B	0.5054	-502.3	39.4	-59.8	16.15	<b>5.911</b>
		Après B	0.0272	-428.2	154.5	-57.4	625.9	<b>0.3181</b>
	800	Avant B	0.2266	-504.3	36.5	-48.1	29.36	<b>2.650</b>
		Après B	0.023	-436.4	156	-54.9	641.01	<b>0.2695</b>

la vitesse de corrosion la plus basse est de 0.2695mm / an qui provient de état DQ800 boruré. Par contre, la vitesse de corrosion la plus élevée est de 5.911mm / an pour état DQ760 non boruré. la boruration améliore de loin la résistance à la corrosion de l'acier X52

V.5.2 .2 l'état IQ760 et IQ800

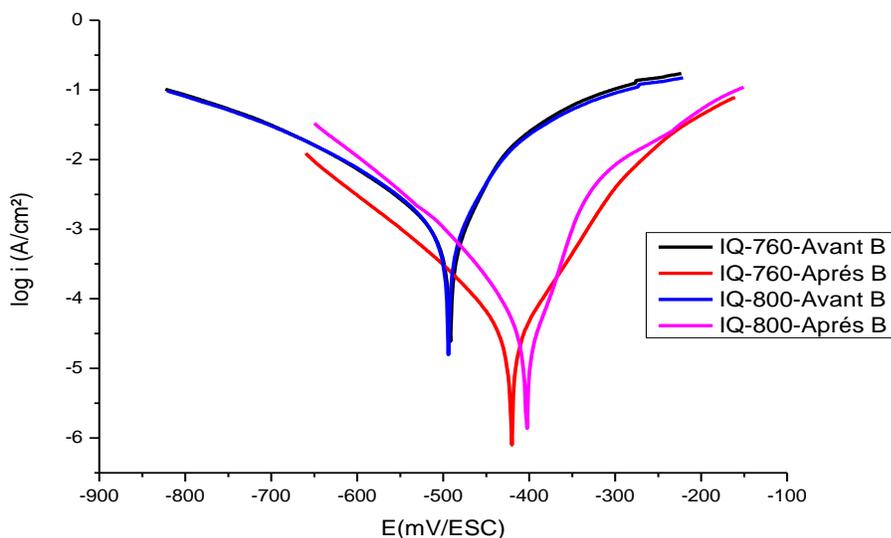


Figure V.11 : courbes de Tafel de l'acier DP X52 a l'état IQ.

Tableau V.6: Propriétés de corrosion de l'acier X52 a l'état IQ.

Solution		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>											
Paramètre de corrosion traitement		icorr (mA /Cm2)		E corr (mV)		Ba (mV)		BC (mV)		RP (Ohm.cm2)		V corr (mm/an)	
		IQ	760	Avant B	0.3923	-492.4	40.1	-60.5	20.90	<b>4.588</b>			
Après B	0.0206			-420.6	52.9	-59.4	460.2	<b>0.242</b>					
800	Avant B		0.4898	-493.7	45.3	-67.8	19.26	<b>5.729</b>					
	Après B		0.0091	-403	25.9	-27.3	356.93	<b>0.106</b>					

D'après les résultats, la vitesse de corrosion la plus basse est de 0.106mm / an qui provient de état IQ800 boruré. Par contre, la vitesse de corrosion la plus élevée est de 5.729 mm / an pour état IQ800 non boruré .la boruration améliore de loin la résistance à la corrosion de l'acier X52 .

V.5.2 .3 l'état SQ760 et SQ800

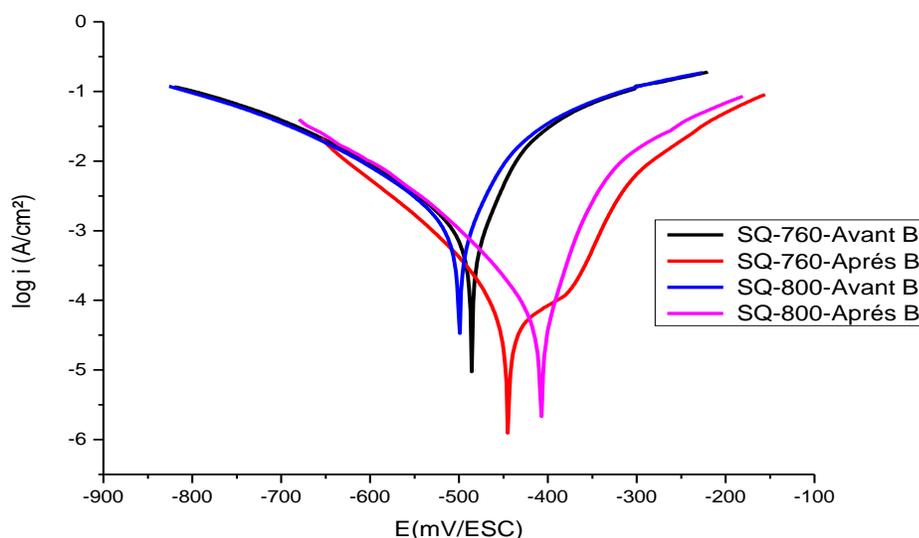


Figure V.12 : courbes de Tafel de l'acier DP X52 a l'état SQ.

Tableau V.7: Propriétés de corrosion de l'acier X52 a l'état SQ.

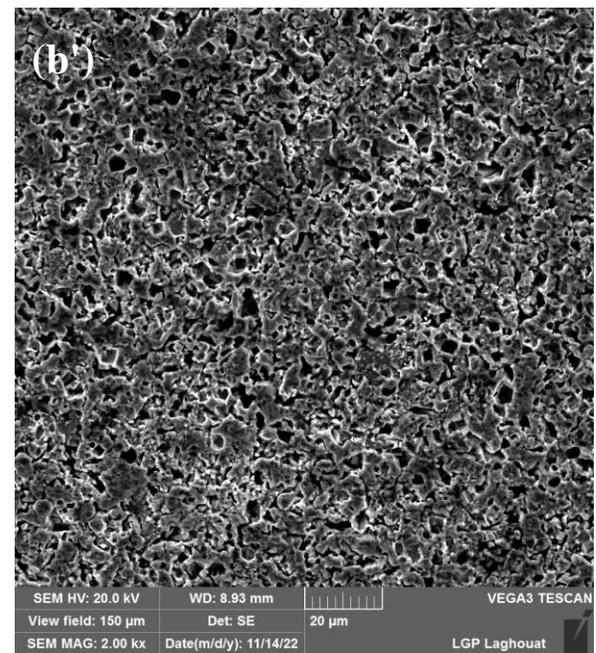
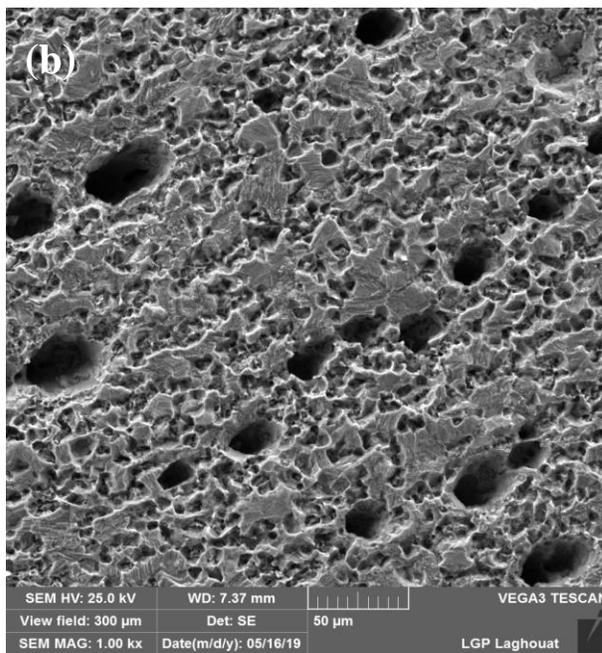
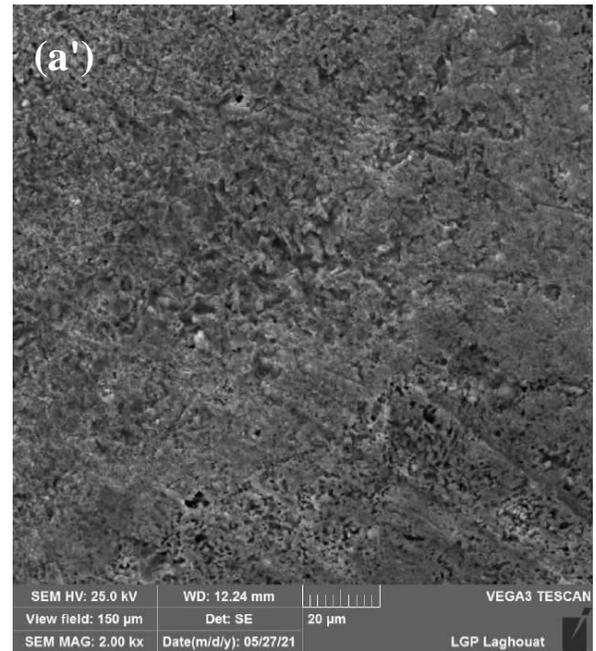
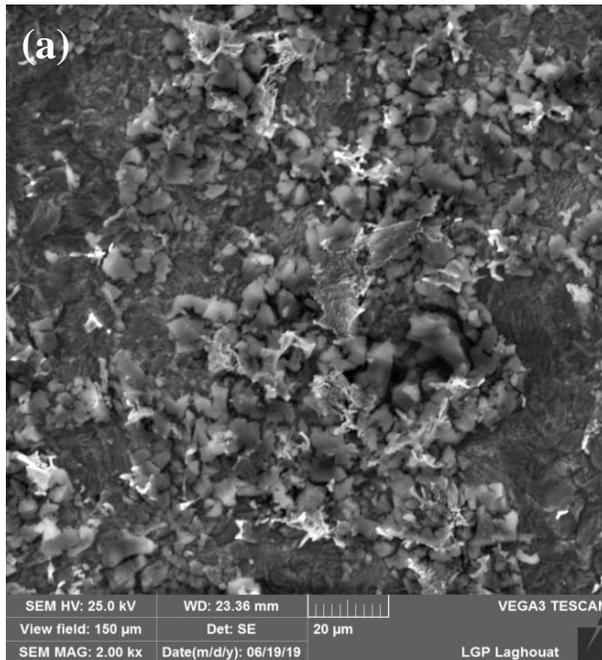
Solution		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>						
Paramètre de corrosion		icorr (mA /Cm2)	E corr (mV)	Ba (mV)	BC (mV)	RP (Ohm.cm2)	V corr (mm/an)	
traitement								
SQ	760	Avant B	0.7159	-485.7	43.3	-93.2	18.22	<b>8.373</b>
		Après B	0.0545	-444.5	175.7	-62.4	324.6	<b>0.6376</b>
	800	Avant B	0.8448	-499.5	48.3	-90.8	15.20	<b>9.880</b>
		Après B	0.0465	-407.6	32.2	-62.7	210.04	<b>0.544</b>

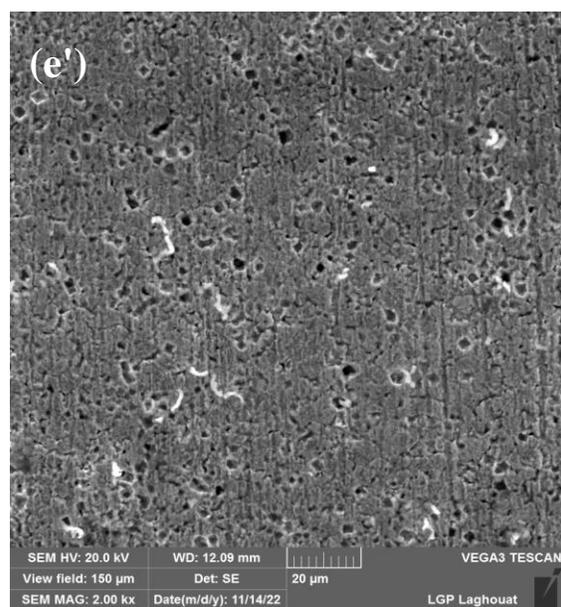
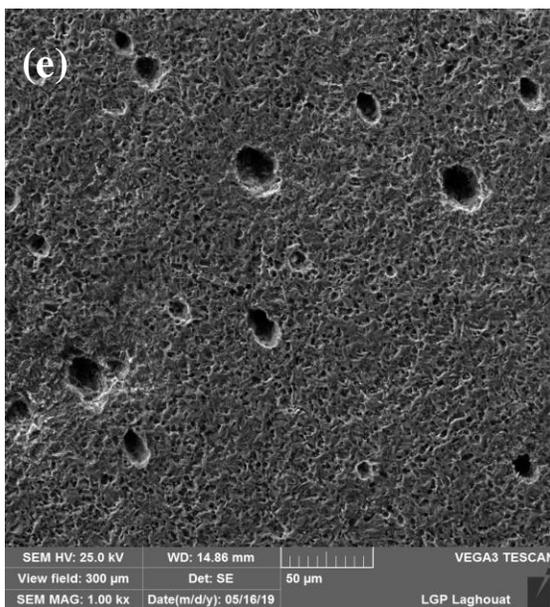
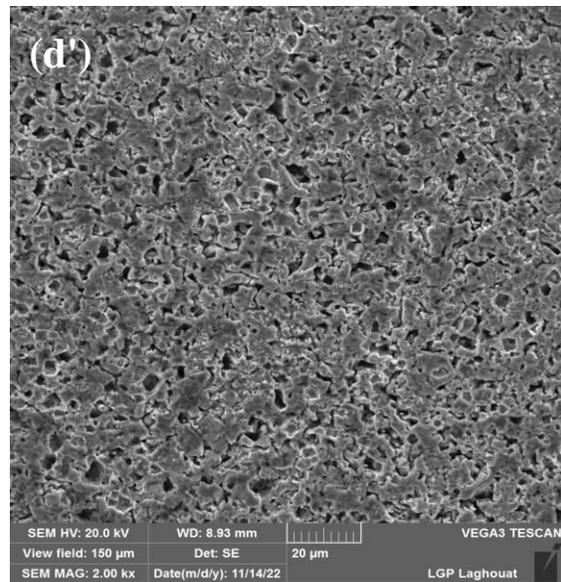
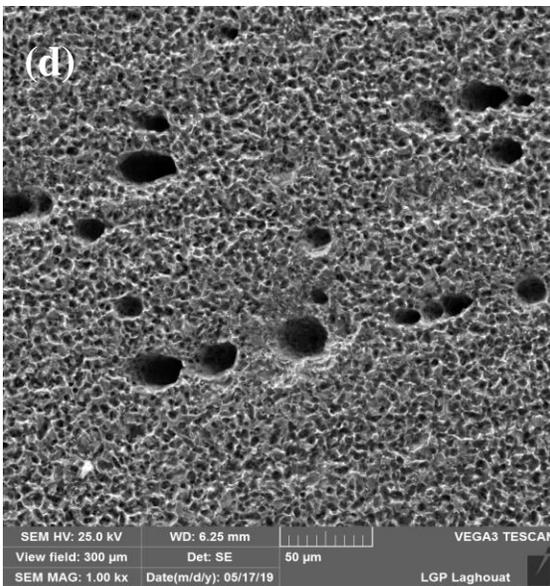
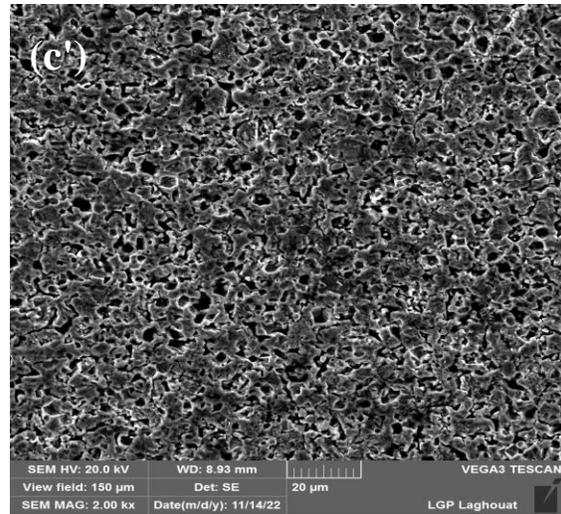
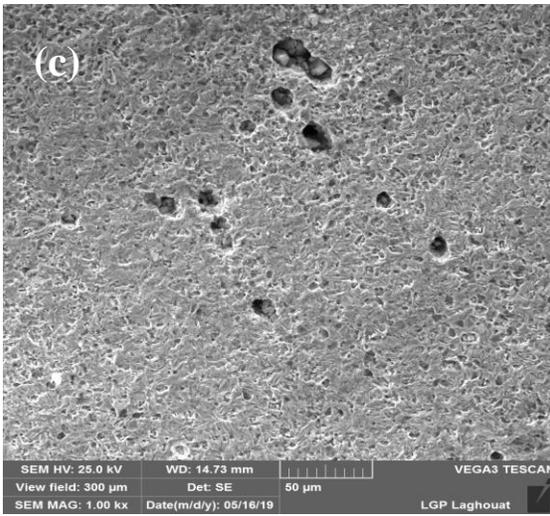
la vitesse de corrosion la plus basse est de 0.544 mm / an qui provient de état SQ800 boruré. Par contre, la vitesse de corrosion la plus élevée est de 9.880 mm / an pour état SQ800 non boruré .la boruration améliore de loin la résistance à la corrosion de l'acier X52.

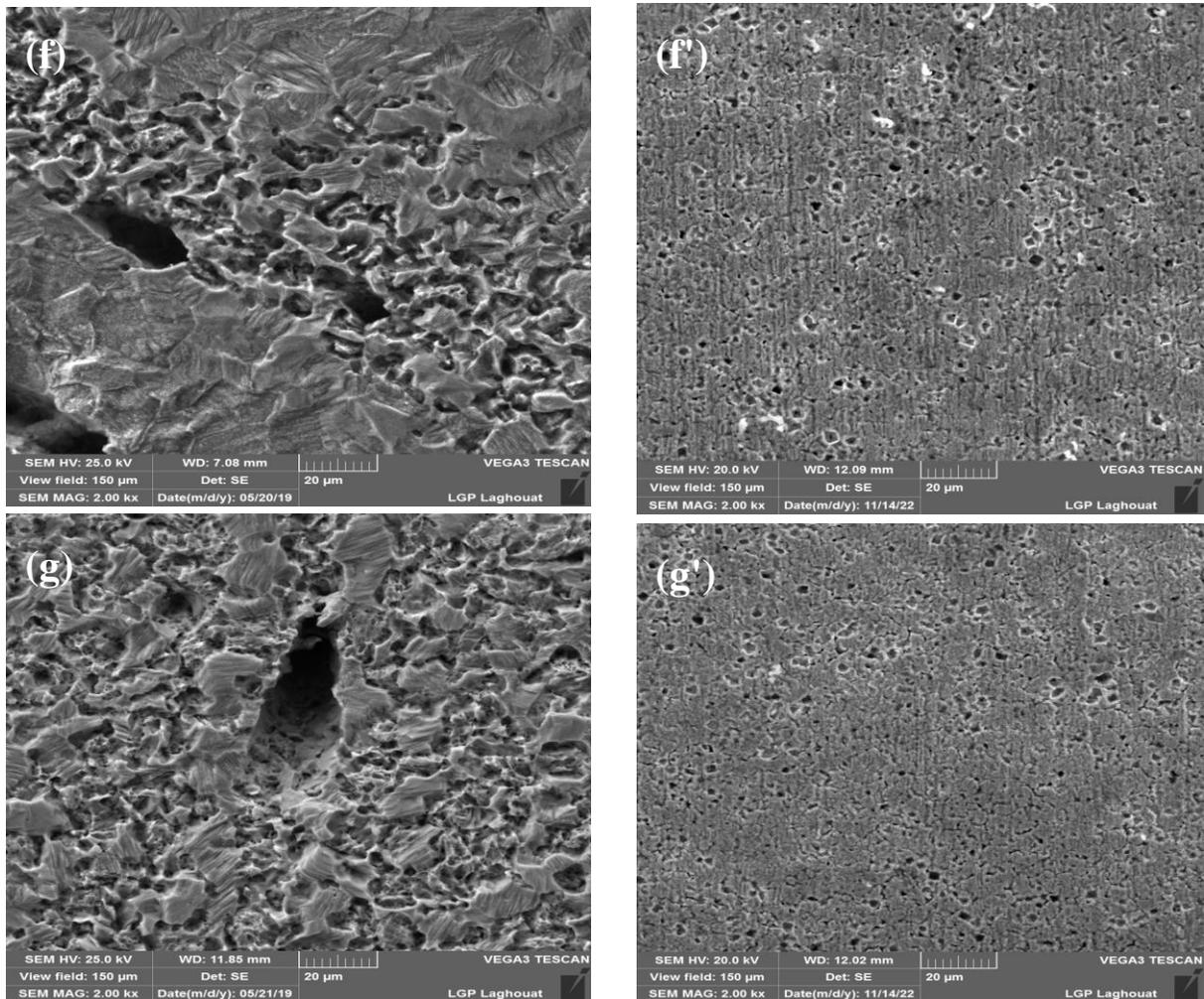
Pour le milieu acide 1M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nous remarquons état initiale boruré résiste à la corrosion **77** fois mieux que l'échantillon initial non boruré.

V.5.3 Analyse de la surface de l'acier API X-52 après corrosion

La Figure V.13 montre des images par MEB de l'acier X52 corrodé dans la solution 1M de  $H_2SO_4$  pour état initiale et état duale phase à deux températures 760°C et 800°C .avant et après boruration.







**Figure V.13:** les micrographies par MEB de l'acier X52 corrodé dans la solution  $H_2SO_4$ .  
 état non boruré (a) initiale (b) DQ760 (c) DQ800 (d) IQ760 (e) IQ800 (f) SQ760 (g) SQ800.  
 état boruré (a') initiale (b') DQ760 (c') DQ800 (d') IQ760 (e') IQ800 (f') SQ760 (g') SQ800.

\*Après un test de polarisation, les échantillons de l'acier API X-52 qui a subi corrosion ont été observés sous microscope électronique à balayage pour les produits de corrosion par une solution 1M de  $H_2SO_4$  comme indiqué à la Figure V.13. Les produits de corrosion de l'échantillon boruré sont beaucoup plus faibles que ceux de l'échantillon non boruré. La formation d'une couche de borure sur la surface de l'acier conduit une bon résistance à la corrosion .

## V.6 Propriétés de corrosion l'acier X52 en milieu acide 1M de HCL

### V.6.1 Propriétés de corrosion l'état initial avant et après boruration

Les courbes de polarisation d'acier X52 l'état initial avant et après boruration 1 M de HCL sont données à la Figure V.14. Les paramètres mesurés dans cette étude sont le courant de corrosion ( $i_{corr}$ ), le potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ), et pente de anode (Ba), et pente de cathode (BC), et résistance de corrosion (RP) et la vitesse de corrosion ( $V_{corr}$ ). Les résultats des études de polarisation par corrosion de l'acier X52 sont présentés dans le Tableau V.8.

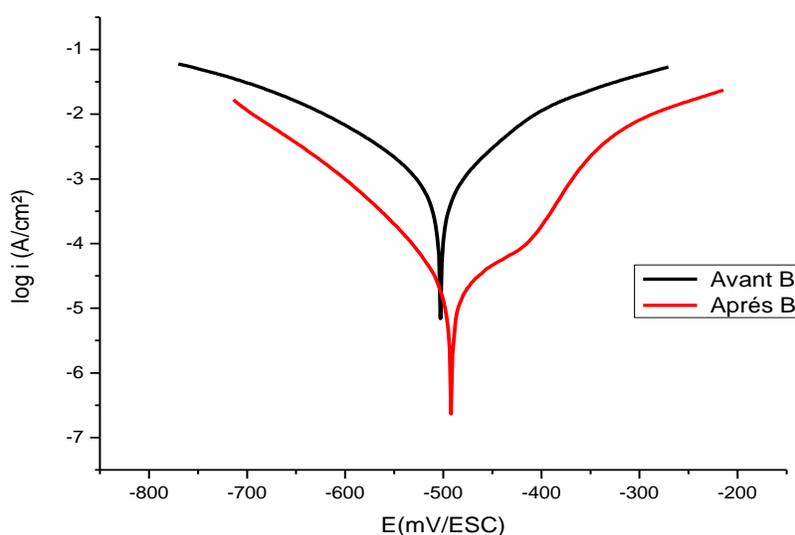


Figure V.14 : courbes de Tafel de l'acier DP X52 a l'état initial boruré.

Tableau V.8: Propriétés de corrosion de l'acier X52 a l'état reçu.

Solution		HCL					
Paramètre de corrosion		$i_{corr}$ (mA /Cm2)	$E_{corr}$ (mV)	Ba (mV)	BC (mV)	RP (Ohm.cm2)	$V_{corr}$ (mm/an)
Etat reçu	Avant B	0.5032	-502.8	68.1	-74.6	24.93	<b>5.885</b>
	Après B	0.0215	-492.2	119.4	-59.7	704.1	<b>0.2514</b>

D'après les résultats, la vitesse de corrosion la plus basse est de 0.2514mm / an qui provient de l'état reçu boruré. Par contre, la vitesse de corrosion la plus élevée est de 5.885 mm / an pour l'état initial non boruré. La boruration améliore de loin la résistance à la corrosion de l'acier X52

V.6.2 Propriétés de corrosion l'état duale phase avant et après boruration

V.6.2 .1 l'état DQ760 et DQ800

Les courbes de polarisation d'acier DP X52 l'état DQ760 et DQ800 avant et après boruration 1 M de HCL sont données à la Figure V.15. Les paramètres mesurés dans cette étude sont le courant de corrosion ( $I_{corr}$ ), le potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ), et pente de anode ( $B_a$ ), et pente de cathode ( $B_C$ ), et résistance de corrosion ( $R_P$ ) et la vitesse de corrosion ( $V_{corr}$ ). Les résultats des études de polarisation par corrosion de l'acier X52 sont présentés dans le Tableau V.9.

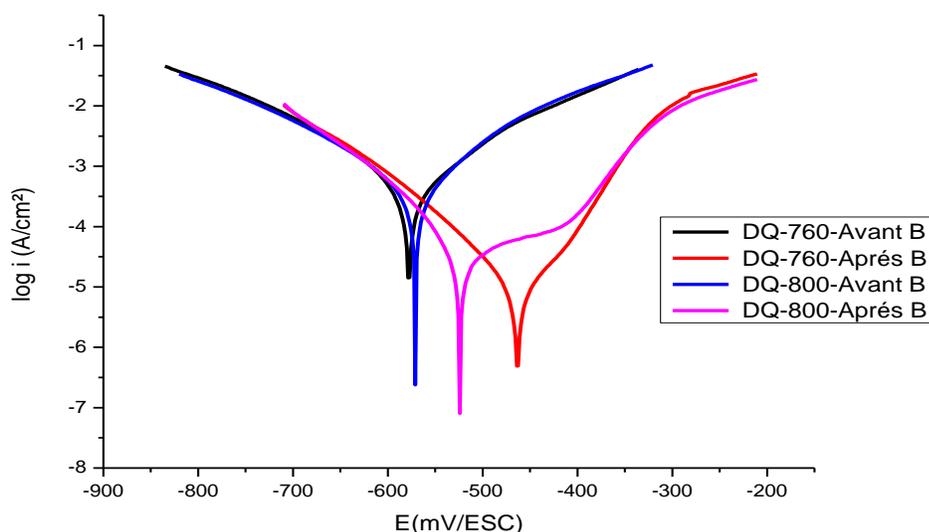


Figure V.15 : courbes de Tafel de l'acier DP X52 a l'état DQ.

Tableau V.9: Propriétés de corrosion de l'acier X52 a l'état DQ.

Solution			HCL					
Paramètre de corrosion			$i_{corr}$ (mA /Cm2)	$E_{corr}$ (mV)	$B_a$ (mV)	$B_C$ (mV)	$R_P$ (Ohm.cm2)	$V_{corr}$ (mm/an)
traitement								
DQ	760	Avant B	0.2463	-577.8	78.1	-67.2	49.88	<b>2.881</b>
		Après B	0.00854	-463.3	67.3	-63.7	1460	<b>0.0999</b>
	800	Avant B	0.2222	-571	64.5	-69.9	50.77	<b>2.598</b>
		Après B	0.0358	-523.6	204	-60.4	510.36	<b>0.419</b>

la vitesse de corrosion la plus basse est de 0.0999 mm / an qui provient de état DQ760 boruré. Par contre, la vitesse de corrosion la plus élevée est de 2.881 mm / an pour état DQ800 non boruré .la boruration améliore de loin la résistance à la corrosion de l'acier X52 .

V.6.2 .2 l'état IQ760 et IQ800

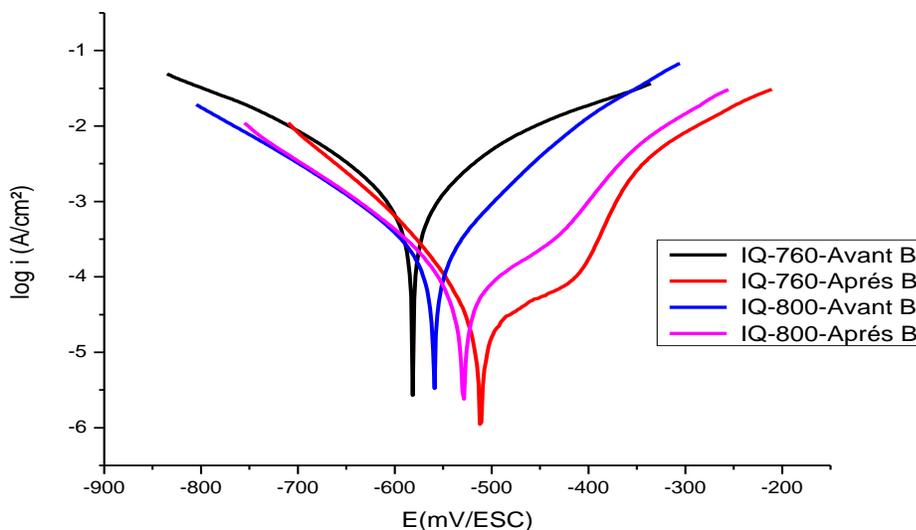


Figure V.16 : courbes de Tafel de l'acier DP X52 a l'état IQ.

Tableau V.10: Propriétés de corrosion de l'acier X52 a l'état IQ.

Solution		HCL						
traitement	Paramètre de corrosion	icorr	E corr	Ba	BC	RP	V corr	
		(mA /Cm2)	(mV)	(mV)	(mV)	(Ohm.cm2)	(mm/an)	
IQ	760	Avant B	0.5263	-581.4	78.1	-83.5	27.71	<b>6.155</b>
		Après B	0.0248	-511.3	156	-59.1	669.1	<b>0.290</b>
	800	Avant B	0.1251	-559.3	67.4	-84.1	105.75	<b>1.463</b>
		Après B	0.0509	-529.3	115.5	-73.9	310.7	<b>0.595</b>

D'après les résultats, la vitesse de corrosion la plus basse est de 0.290mm / an qui provient de état IQ760 boruré. Par contre, la vitesse de corrosion la plus élevée est de 6.155 mm / an pour état IQ760 non boruré .la boruration améliore de loin la résistance à la corrosion de l'acier X52 .

V.6.2 .3 l'état SQ760 et SQ800

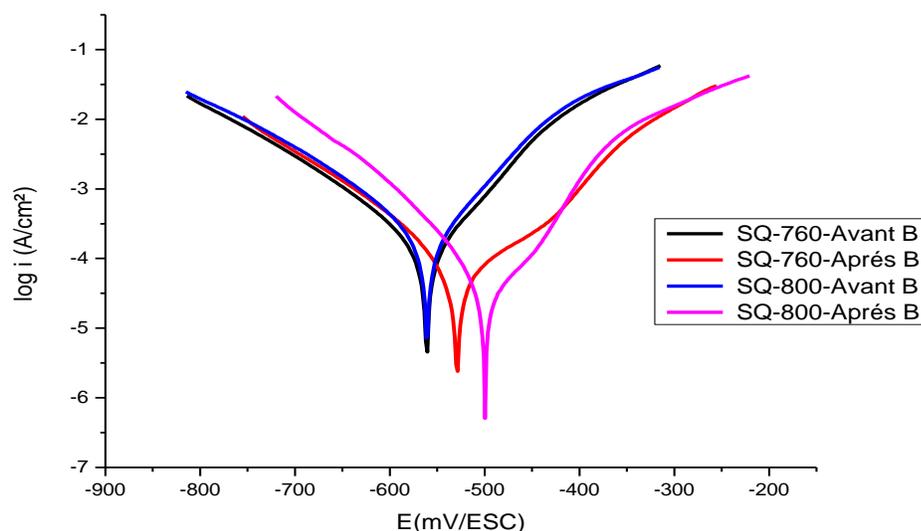


Figure V.17 : courbes de Tafel de l'acier DP X52 a l'état SQ.

Tableau V.11: Propriétés de corrosion de l'acier X52 a l'état SQ.

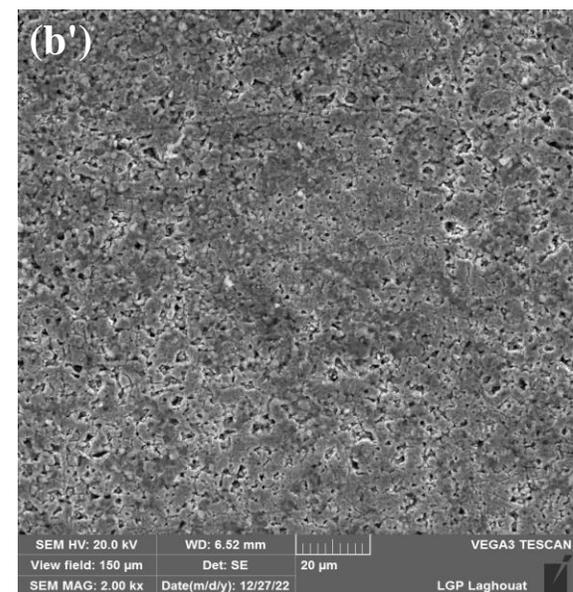
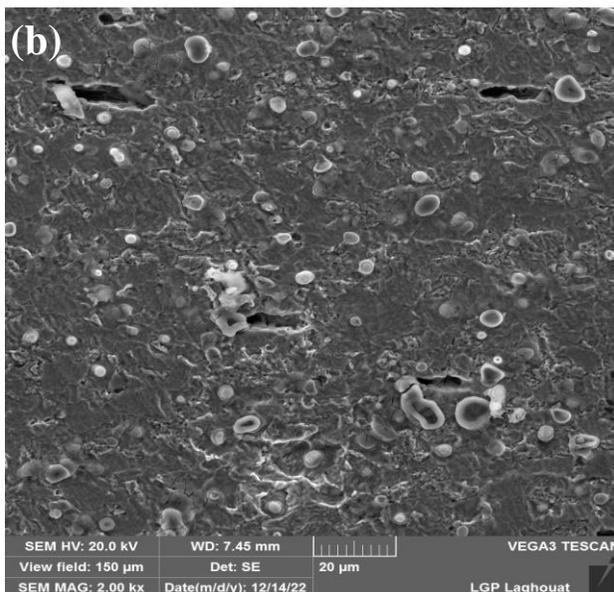
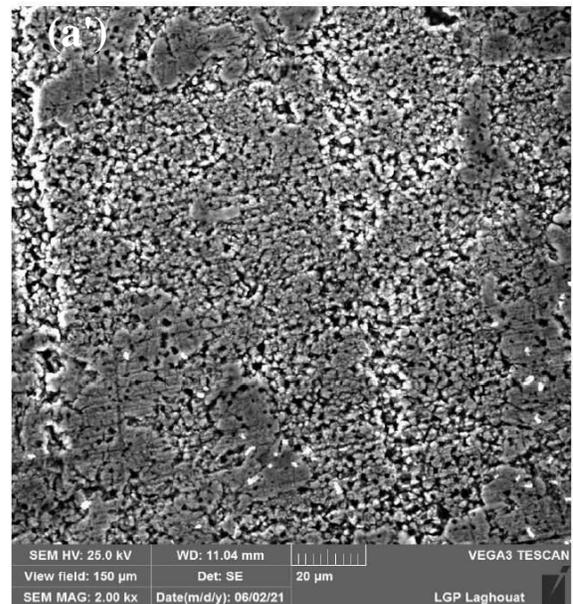
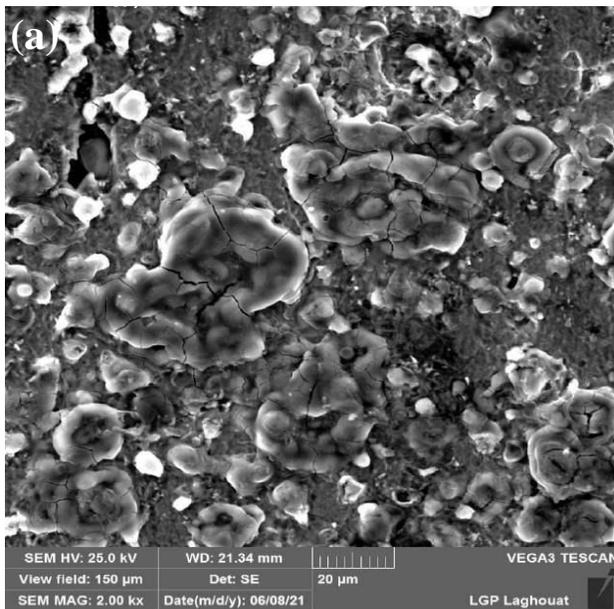
Solution			HCL					
Paramètre de corrosion		Paramètre de traitement	icorr (mA /Cm2)	E corr (mV)	Ba (mV)	BC (mV)	RP (Ohm.cm2)	V corr (mm/an)
Après B	0.0451	-536.7	132.1	-62.1	329.3	<b>0.527</b>		
800	Avant B	0.0122	-560.8	63.4	-72.5	95.74	<b>1.427</b>	
	Après B	0.023	-499.6	72.1	-45.7	396.9	<b>0.272</b>	

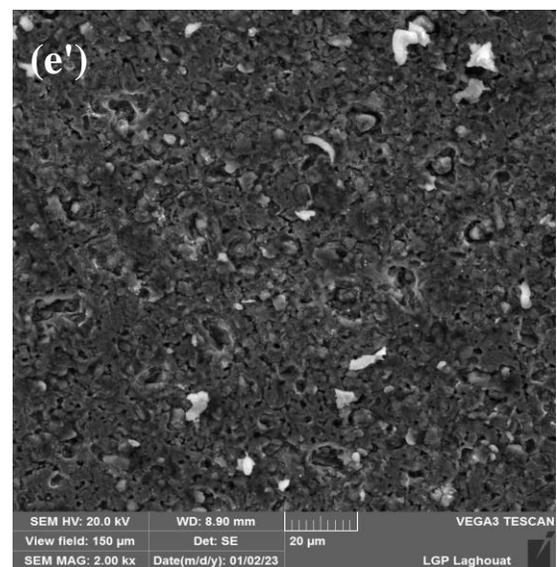
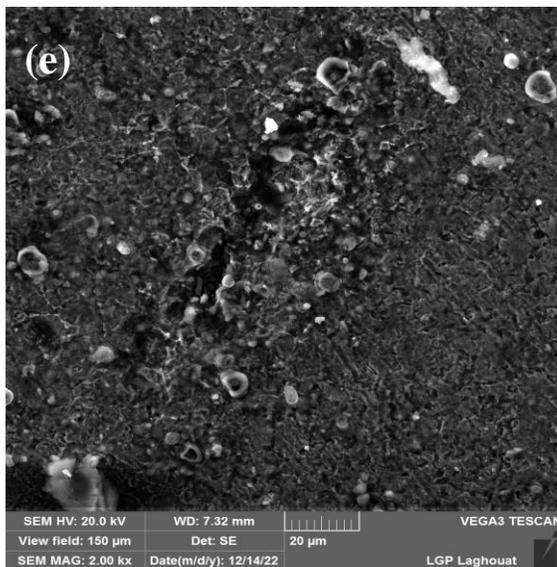
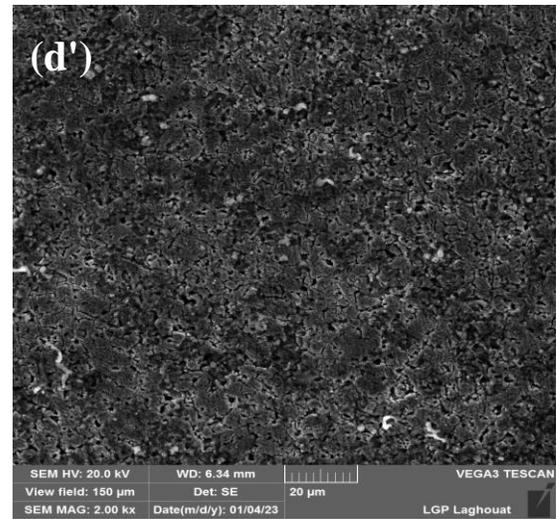
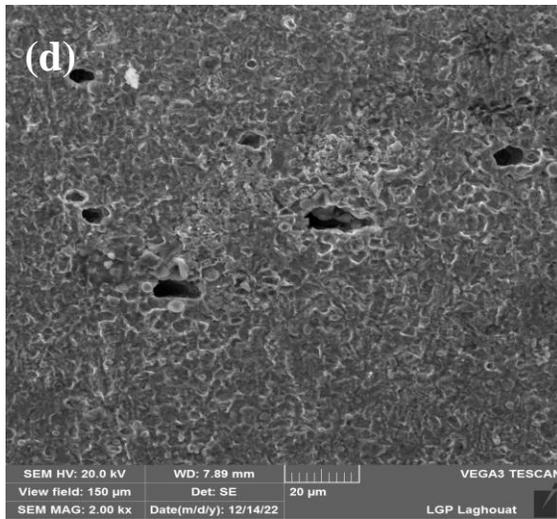
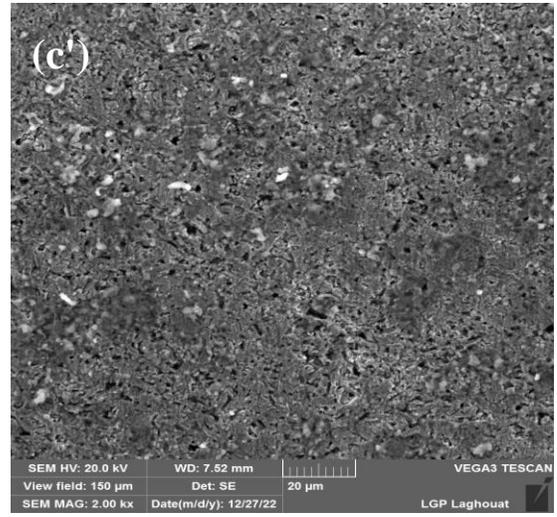
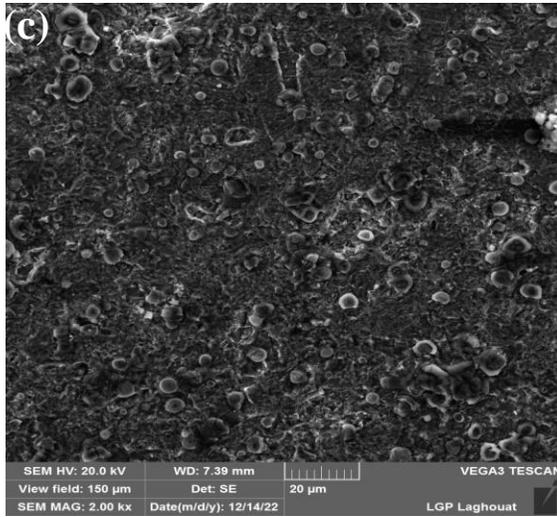
la vitesse de corrosion la plus basse est de 0.272mm / an qui provient de état SQ800 boruré. Par contre, la vitesse de corrosion la plus élevée est de 1.427 mm / an pour état SQ800 non boruré .la boruration améliore de loin la résistance à la corrosion de l'acier X52.

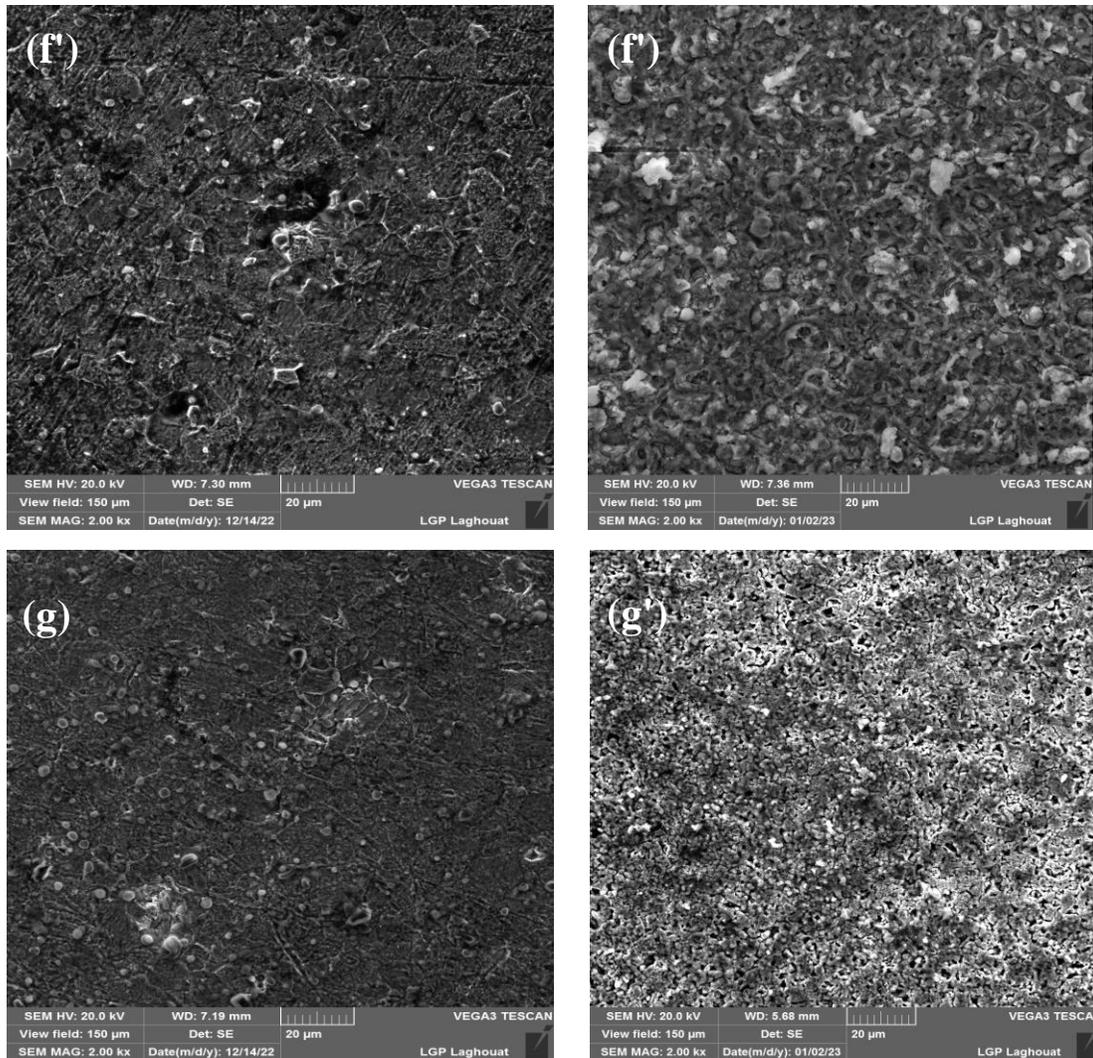
Pour le milieu acide 1M de HCL nous remarquons état initial boruré résiste à la corrosion **23** fois mieux que l'échantillon initial non boruré et état DQ760 boruré résiste à la corrosion **58** fois mieux que l'échantillon initial non boruré.

V.6.3 Analyse de la surface de l'acier API X-52 après corrosion

La Figure V.18 montre des images par MEB de l'acier X52 corrodé dans la solution 1M de HCL pour etat initiale et etat duale phase à deux températures 760°C et 800°C .avant et après boruration.







**Figure V.18** : les micrographies par MEB de l'acier X52 corrodé dans la solution **HCL**.

état non boruré (a) initiale (b) DQ760 (c) DQ800 (d) IQ760 (e) IQ800 (f) SQ760 (g) SQ800.

état boruré (a') initiale (b') DQ760 (c') DQ800 (d') IQ760 (e') IQ800 (f') SQ760 (g') SQ800.

\*les échantillons de l'acier API X-52 qui a subi un traitement thermique a différent morphologie ont été observés sous microscope électronique à balayage pour les produits de corrosion par une solution 1M de HCL comme indiqué à la Figure V.18 La sévérité produits de corrosion est la plus faible à la surface de l'échantillon qui a subi un traitement thermique (DQ). Ces observations sont cohérentes avec les résultats des tests de polarisation utilisés pour estimer les vitesses de corrosion. La formation d'une couche de borure sur la surface de l'acier conduit une bon résistance à la corrosion .

## V.7 Propriétés de corrosion l'acier X52 en milieu basique 3.5 % de NaCl

### V.7.1 Propriétés de corrosion l'état initial avant et après boruration

Les courbes de polarisation d'acier X52 l'état initial avant et après boruration 1 M de NaCl sont données à la Figure V.19. Les paramètres mesurés dans cette étude sont le courant de corrosion ( $i_{corr}$ ), le potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ), et pente de anode (Ba), et pente de cathode (BC), et résistance de corrosion (RP) et la vitesse de corrosion ( $V_{corr}$ ). Les résultats des études de polarisation par corrosion de l'acier X52 sont présentés dans le Tableau V.12.

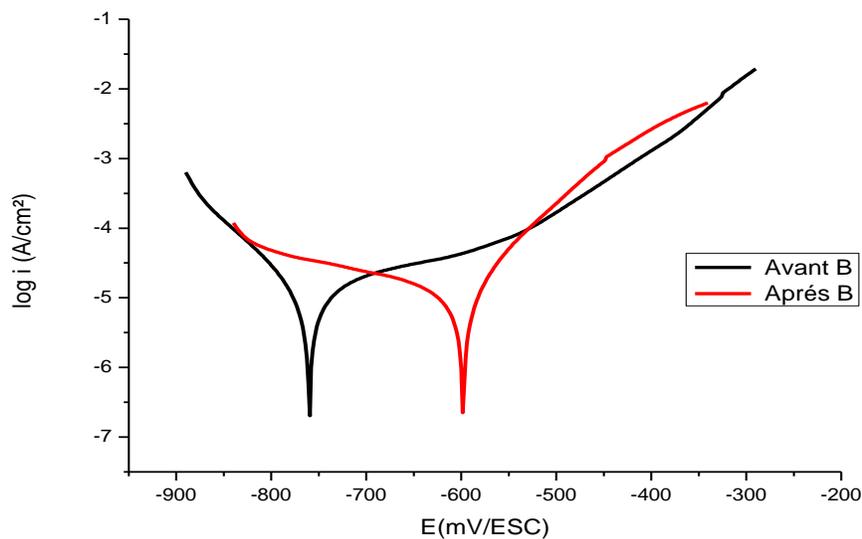


Figure V.19 : courbes de Tafel de l'acier DP X52 a l'état initial boruré..

Tableau V.12: Propriétés de corrosion de l'acier X52 a l'état reçu.

Solution		NaCl					
Paramètre de corrosion		$i_{corr}$ (mA /Cm2)	E corr (mV)	Ba (mV)	BC (mV)	RP (Ohm.cm2)	V corr (mm/an)
Etat reçu							
	Avant B	0.008	-759.9	139.7	-71.5	1990	<b>0.0945</b>
	Après B	0.00783	-598.1	59.7	-169.1	2030	<b>0.0916</b>

D'après les résultats, la vitesse de corrosion la plus basse est de 0.0916mm / an qui provient de l'état initial boruré. Par contre, la vitesse de corrosion la plus élevée est de 0.0945 mm / an pour l'état initial non boruré .la boruration améliore de loin la résistance à la corrosion de l'acier X52

V.7.2 Propriétés de corrosion l'état duale phase avant et après boruration

V.7.2 .1 l'état DQ760 et DQ800

Les courbes de polarisation d'acier DP X52 l'état DQ760 et DQ800 avant et après boruration 1 M de NaCL sont données à la Figure V.20. Les paramètres mesurés dans cette étude sont le courant de corrosion ( $I_{corr}$ ), le potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ), et pente de anode (Ba), et pente de cathode (BC ),et résistance de corrosion (RP ) et la vitesse de corrosion ( $V_{corr}$ ).. Les résultats des études de polarisation par corrosion de l'acier X52 sont présentés dans le Tableau V.13.

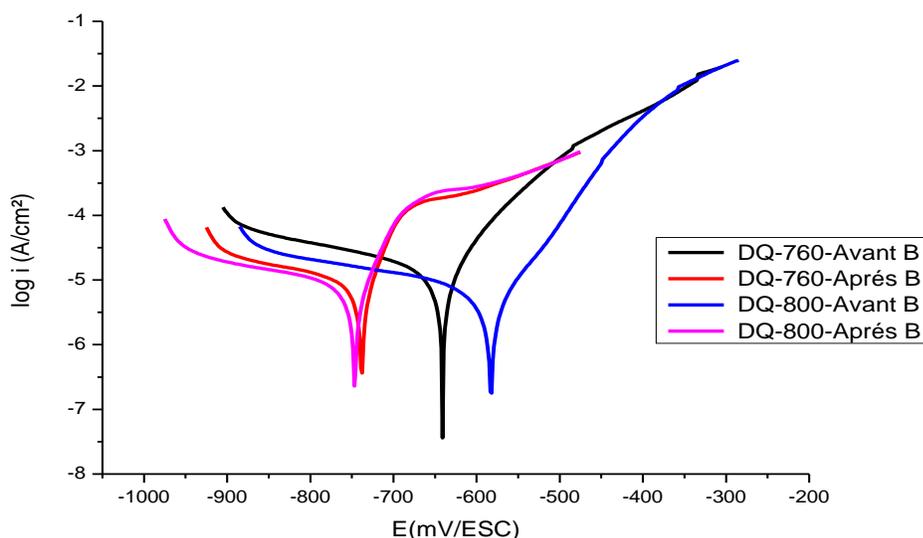


Figure V.20 : courbes de Tafel de l'acier DP X52 a l'état DQ.

Tableau V.13: Propriétés de corrosion de l'acier X52 a l'état DQ.

Solution			NaCL					
Paramètre de corrosion	traitement		$i_{corr}$ (mA /Cm2)	$E_{corr}$ (mV)	Ba (mV)	BC (mV)	RP (Ohm.cm2)	$V_{corr}$ (mm/an)
	DQ	760	Avant B	0.00846	-641	58.9	-157.3	1800
Après B			0.0035	-738.1	29.5	-71.1	2110	<b>0.041</b>
800		Avant B	0.0033	-582.7	63.2	-129.5	4250	<b>0.0388</b>
		Après B	0.00370	-746.5	35.7	-94.8	2580	<b>0.0432</b>

la vitesse de corrosion la plus basse est de 0.0388mm / an qui provient de état DQ800 non boruré. Par contre, la vitesse de corrosion la plus élevée est de 0.0989 mm / an pour état DQ760 non boruré

V.7.2 .2 l'état IQ760 et IQ800

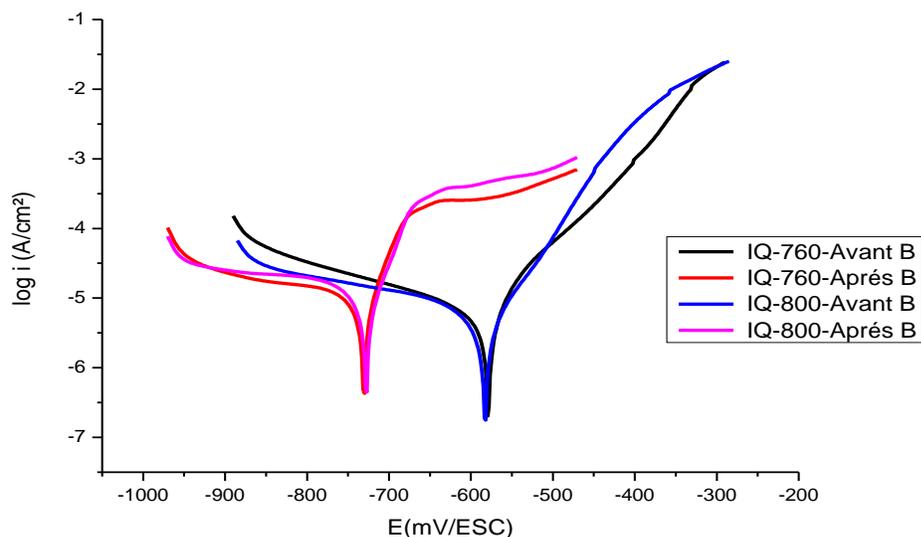


Figure V.21 : courbes de Tafel de l'acier DP X52 a l'état IQ.

Tableau V.14: Propriétés de corrosion de l'acier X52 a l'état IQ.

Solution		NaCL						
Paramètre de corrosion		icorr (mA /Cm2)	E corr (mV)	Ba (mV)	BC (mV)	RP (Ohm.cm2)	V corr (mm/an)	
traitement								
IQ	760	Avant B	0.00396	-578.9	54.8	-158.2	3560	<b>0.0463</b>
		Après B	0.00481	-730.7	32.6	-87.7	1850	<b>0.0562</b>
	800	Avant B	0.00371	-592.8	56.4	-106.8	3400	<b>0.0434</b>
		Après B	0.00385	-727.7	31.3	-55.8	1660	<b>0.0450</b>

D'après les résultats, la vitesse de corrosion la plus basse est de 0.0434mm / an qui provient de état IQ800 non boruré. Par contre, la vitesse de corrosion la plus élevée est de 0.0562 mm / an pour état IQ760 boruré .

V.7.2 .3 l'état SQ760 et SQ800

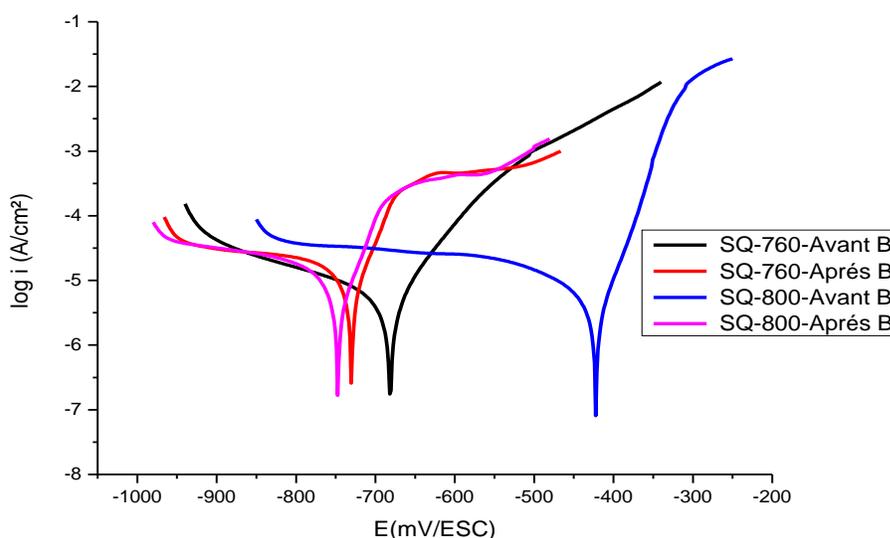


Figure V.22 : courbes de Tafel de l'acier DP X52 a l'état SQ.

Tableau V.15: Propriétés de corrosion de l'acier X52 a l'état SQ.

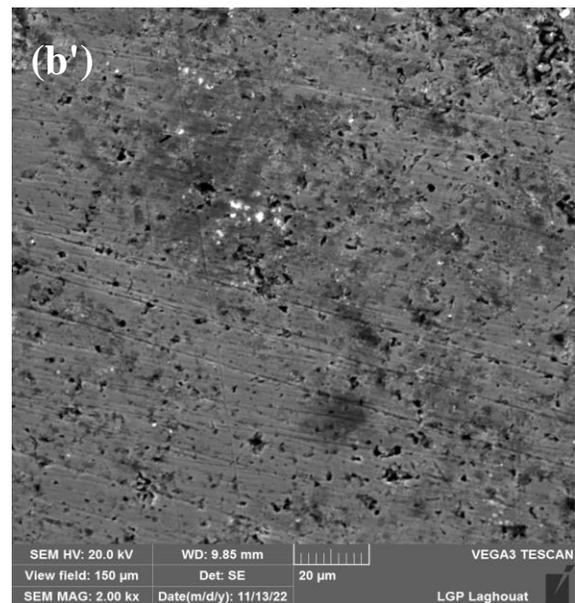
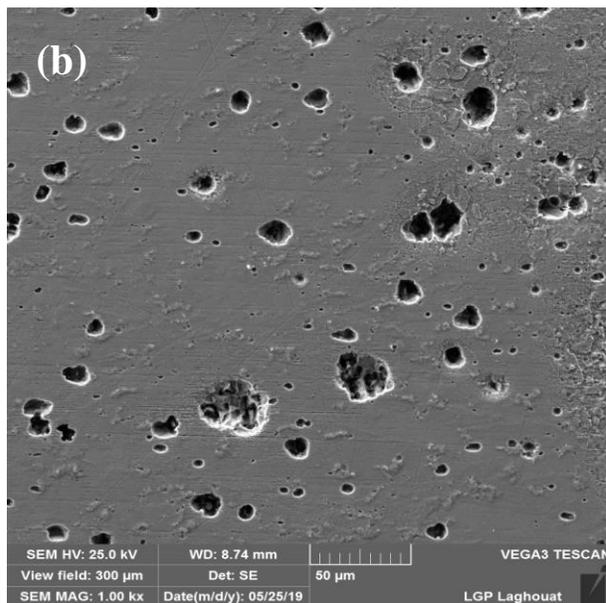
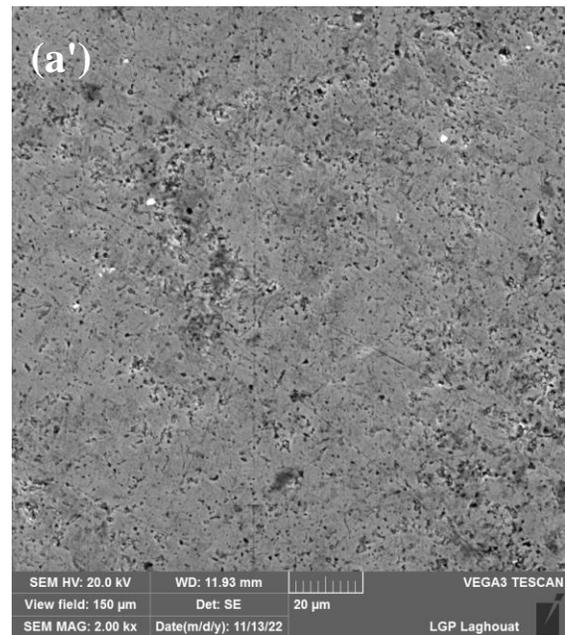
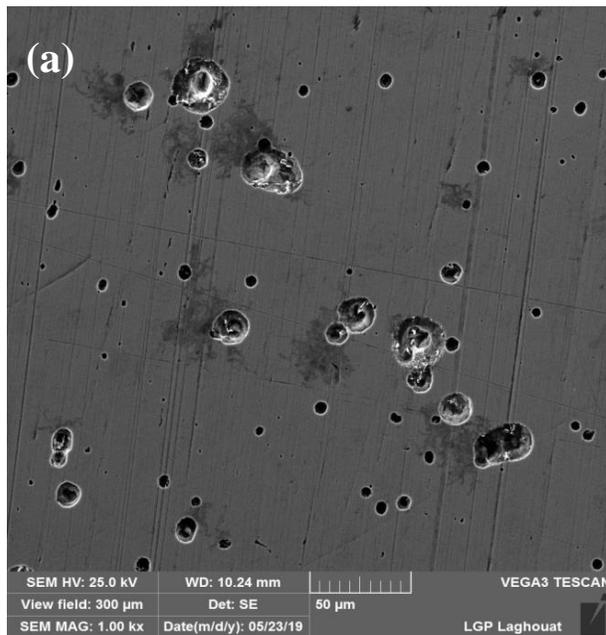
Solution			NaCL					
Paramètre de corrosion		traitement	icorr (mA /Cm2)	E corr (mV)	Ba (mV)	BC (mV)	RP (Ohm.cm2)	V corr (mm/an)
Après B	0.00471	-730.1	33.3	-63.6	1520	<b>0.0551</b>		
800	Avant B	0.00208	-422.3	31.5	-58.9	3360	<b>0.0243</b>	
	Après B	0.00235	-747.1	29.9	-40	2040	<b>0.0275</b>	

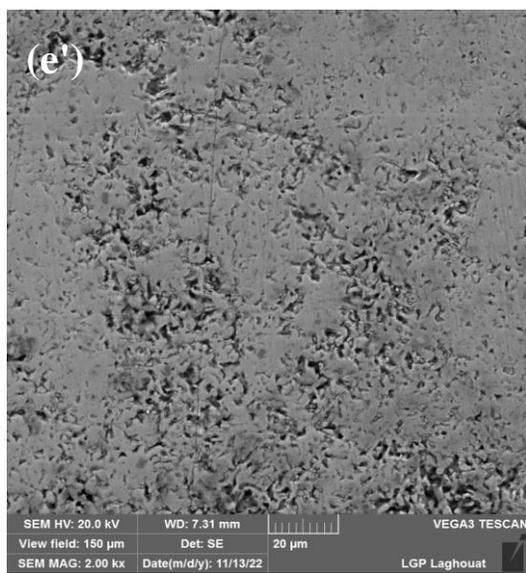
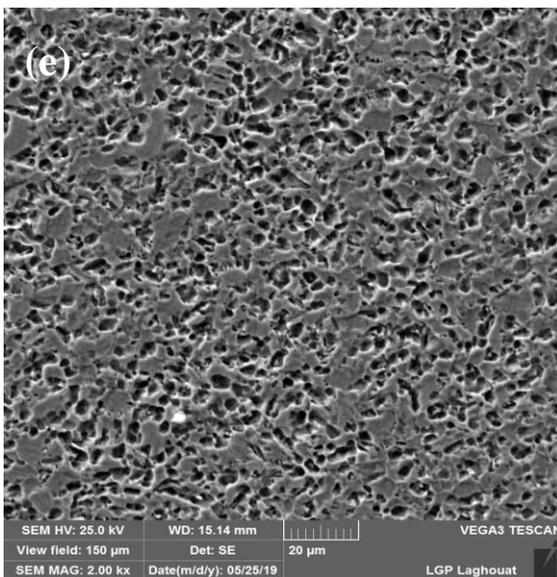
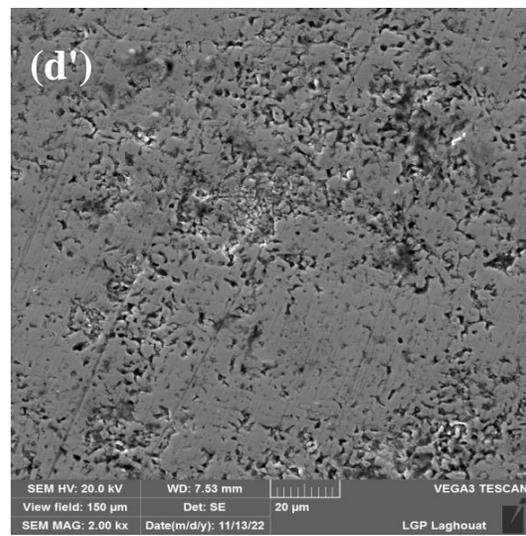
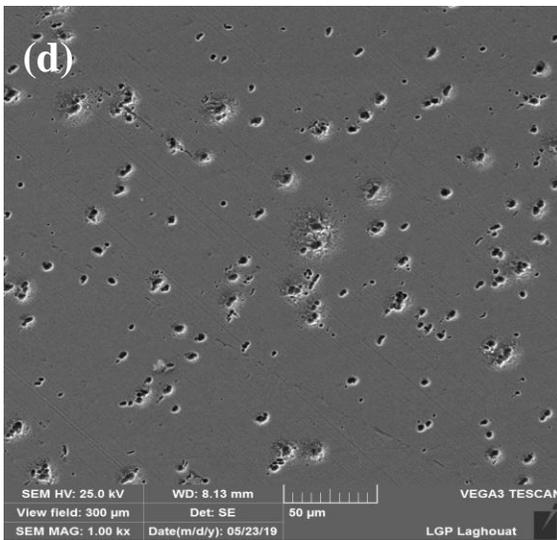
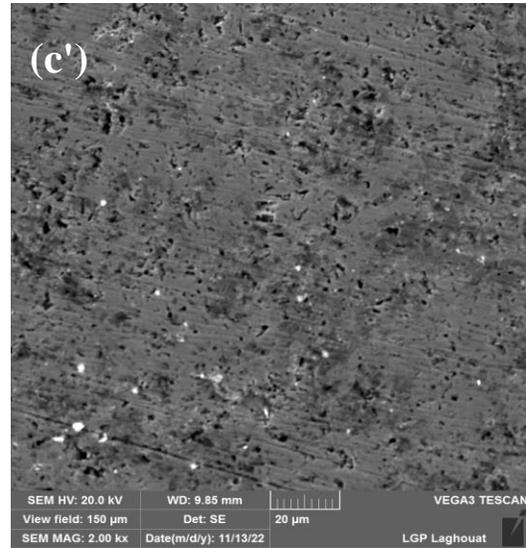
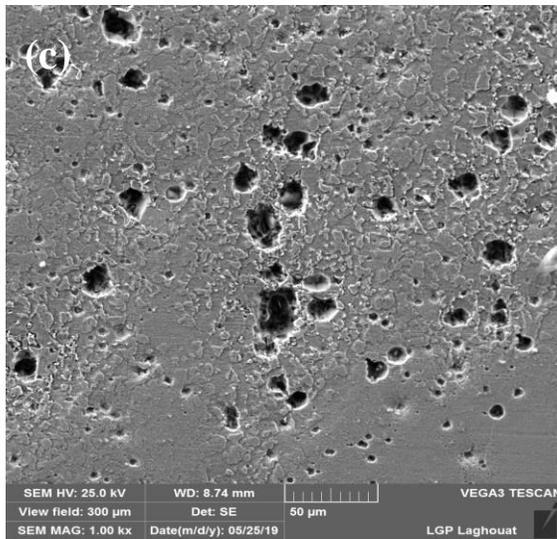
la vitesse de corrosion la plus basse est de 0.0243mm / an qui provient de état SQ800 non boruré. Par contre, la vitesse de corrosion la plus élevée est de 0.0551 mm / an pour état SQ760 boruré .

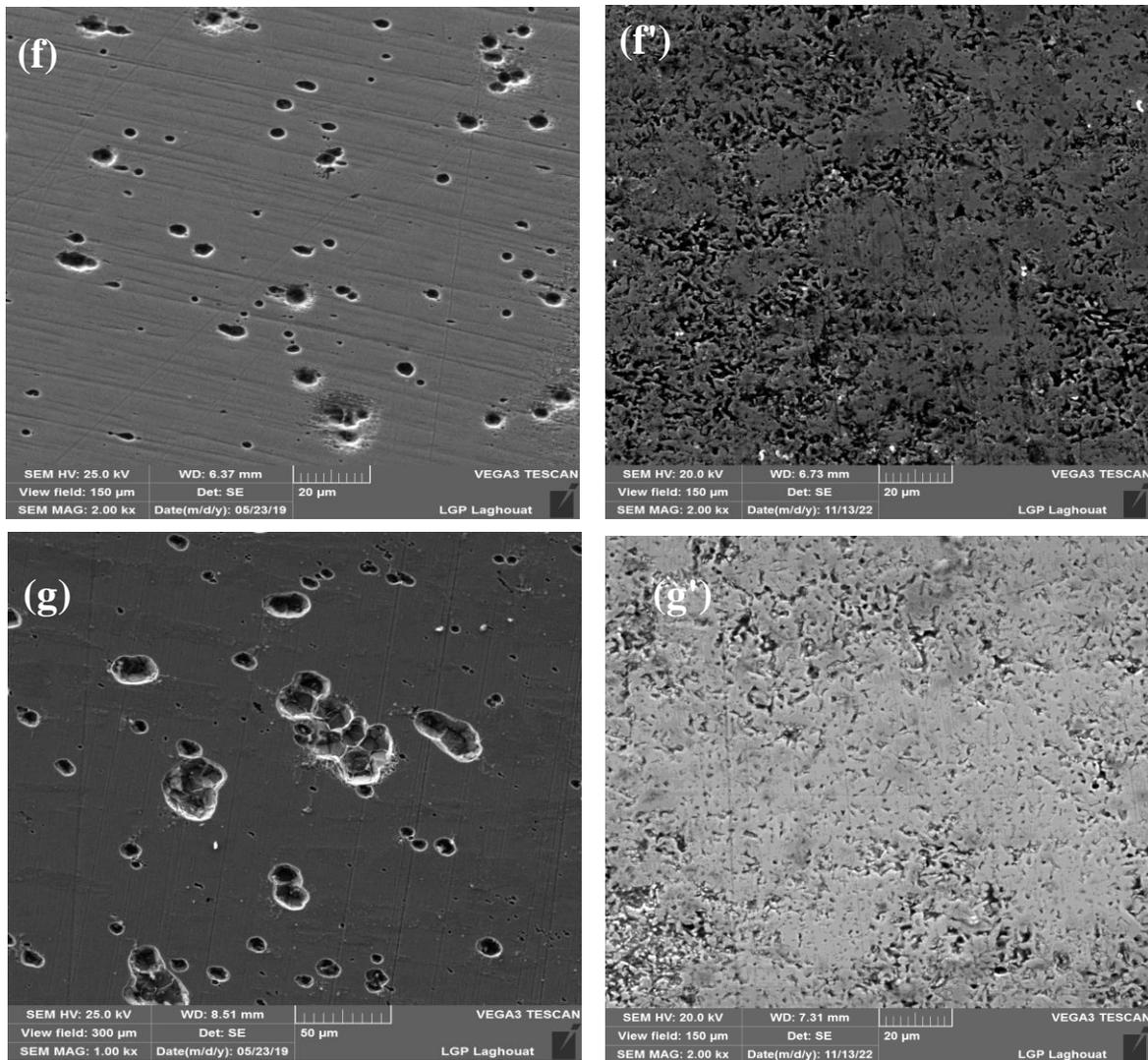
Pour le eau salée 3.5 % de NaCl nous remarquons état SQ800 avant boruré résiste à la corrosion environ 4 fois mieux que l'échantillon initial non boruré.

V.7.3 Analyse de la surface de l'acier API X-52 après corrosion

La Figure V.23 montre des images par MEB de l'acier X52 corrodé dans la solution 3.5 % de NaCl pour état initiale et état duale phase à deux températures 760°C et 800°C .avant et après boruration.







**Figure V.23 :** les micrographies par MEB de l'acier X52 corrodé dans la solution NaCl.  
 état non boruré (a) initiale (b) DQ760 (c) DQ800 (d) IQ760 (e) IQ800 (f) SQ760 (g) SQ800.  
 état boruré (a') initiale (b') DQ760 (c') DQ800 (d') IQ760 (e') IQ800 (f') SQ760 (g') SQ800.

\*Après un test de polarisation, les échantillons de l'acier API X-52 qui a subi un traitement thermique a différent morphologie ont été observés sous microscope électronique à balayage pour les produits de corrosion par milieu basique 3.5 % de NaCl comme indiqué à la Figure V.23. A première vue, nous constatons que lorsqu'on effectue un essai de corrosion pour un acier dual phase (ferrite +martensite), c'est la phase ferritique ductile qui se dégrade le plus par rapport à la phase martensitique dure. Alors que la phase ferritique agit comme une anode et la phase martensitique agit comme une cathode.

## V.8 Propriétés de corrosion l'acier X52 en milieu basique 1M de NaOH

### V.8.1 Propriétés de corrosion l'état initial avant et après boruration

Les courbes de polarisation d'acier X52 l'état initial avant et après boruration 1 M de NaOH sont données à la Figure V.24. Les paramètres mesurés dans cette étude sont le courant de corrosion ( $i_{corr}$ ), le potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ), et pente de anode (Ba), et pente de cathode (BC), et résistance de corrosion (RP) et la vitesse de corrosion ( $V_{corr}$ ). Les résultats des études de polarisation par corrosion de l'acier X52 sont présentés dans le Tableau V.16.

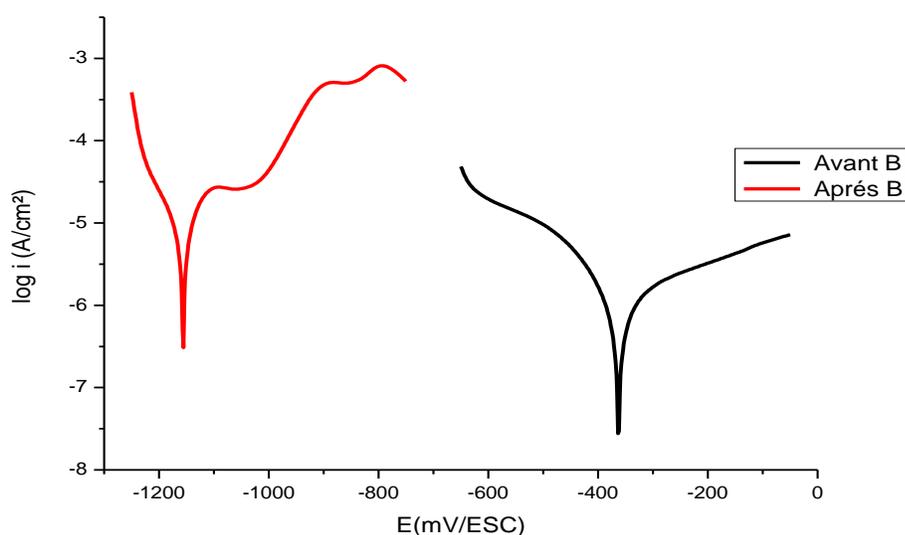


Figure V.24 : courbes de Tafel de l'acier DP X52 a l'état initial boruré.

Tableau V.16: Propriétés de corrosion de l'acier X52 a l'état reçu.

Solution		NaOH					
Paramètre de corrosion		$i_{corr}$ (mA /Cm2)	$E_{corr}$ (mV)	Ba (mV)	BC (mV)	RP (Ohm.cm2)	$V_{corr}$ (mm/an)
Etat reçu	Avant B	0.00526	-362.7	114.2	-74.4	27150	<b>0.00615</b>
	Après B	0.00675	-1156	75.7	-77.7	1810	<b>0.079</b>

la vitesse de corrosion la plus basse est de 0.00615mm / an qui provient de état reçu non boruré. Par contre, la vitesse de corrosion la plus élevée est de 0.079 mm / an pour état reçu boruré .la boruration améliore de loin la résistance à la corrosion de l'acier X52 .

## V.8.2 Propriétés de corrosion l'état duale phase avant et après boruration dans la solution NaOH

### V.8.2.1 l'état DQ760 et DQ800

Les courbes de polarisation d'acier DP X52 l'état DQ760 et DQ800 avant et après boruration 1 M de NaOH sont données à la Figure V.25. Les paramètres mesurés dans cette étude sont le courant de corrosion ( $i_{corr}$ ), le potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ), et pente de anode (Ba), et pente de cathode (BC), et résistance de corrosion (RP) et la vitesse de corrosion ( $V_{corr}$ ). Les résultats des études de polarisation par corrosion de l'acier X52 sont présentés dans le Tableau V.17.

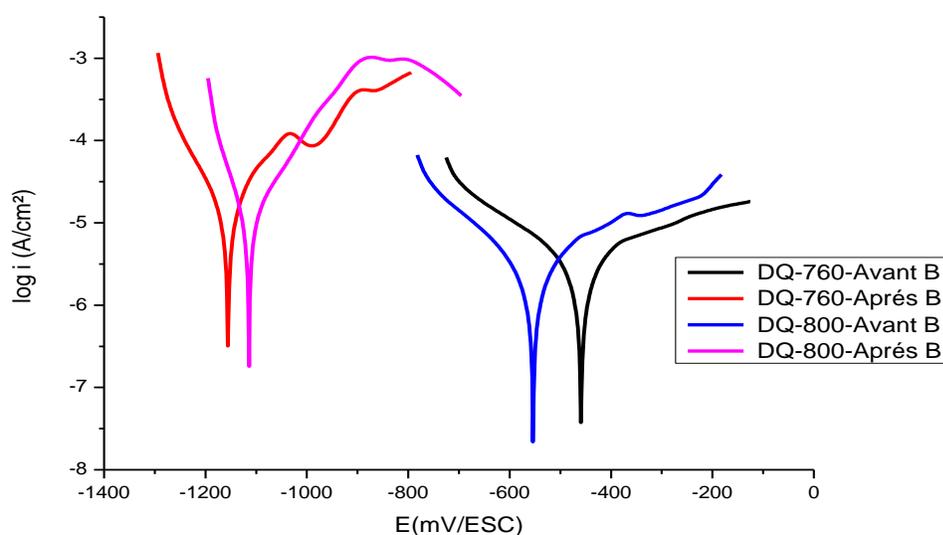


Figure V.25 : courbes de Tafel de l'acier DP X52 a l'état DQ.

Tableau V.17: Propriétés de corrosion de l'acier X52 a l'état DQ.

Solution		NaOH						
traitement	Paramètre de corrosion	$i_{corr}$	$E_{corr}$	Ba	BC	RP	$V_{corr}$	
		(mA /Cm2)	(mV)	(mV)	(mV)	(Ohm.cm2)	(mm/an)	
DQ	760	Avant B	0.00145	-459.1	114.2	-74.4	27150	<b>0.0165</b>
		Après B	0.0103	-1155.6	84.1	-84.9	1400	<b>0.1211</b>
	800	Avant B	0.0011	-553.7	101.7	-102.6	14080	<b>0.0137</b>
		Après B	0.00747	-1114.1	76.6	-52.3	1400	<b>0.0874</b>

D'après les résultats, la vitesse de corrosion la plus basse est de 0.0137mm / an qui provient de état DQ800 non boruré. Par contre, la vitesse de corrosion la plus élevée est de 0.1211 mm / an pour étatDQ760 boruré .

V.8.2 .2 l'état IQ760 et IQ800

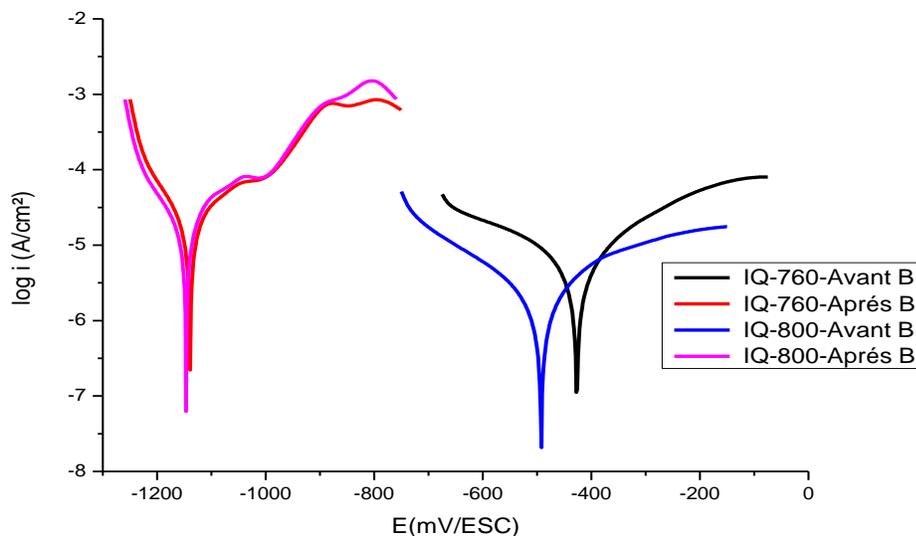


Figure V.26 : courbes de Tafel de l'acier DP X52 a l'état IQ.

Tableau V.18: Propriétés de corrosion de l'acier X52 a l'état IQ.

Solution		NaOH						
Paramètre de corrosion		icorr (mA /Cm2)	E corr (mV)	Ba (mV)	BC (mV)	RP (Ohm.cm2)	V corr (mm/an)	
IQ	760	Avant B	0.00224	-426.8	92.2	-99.6	6620	<b>0.0262</b>
		Après B	0.0147	-1139.2	113	-88.4	1010	<b>0.1726</b>
	800	Avant B	0.0009	-492.3	98.9	-107.8	17680	<b>0.0107</b>
		Après B	0.0114	-1146.5	78.6	-85.8	1080	<b>0.1375</b>

la vitesse de corrosion la plus basse est de 0.0107mm / an qui provient de étatIQ800 non boruré. Par contre, la vitesse de corrosion la plus élevée est de 0.1726 mm / an pour état IQ760 boruré .

## V.8.2 .3 l'état SQ760 et SQ800

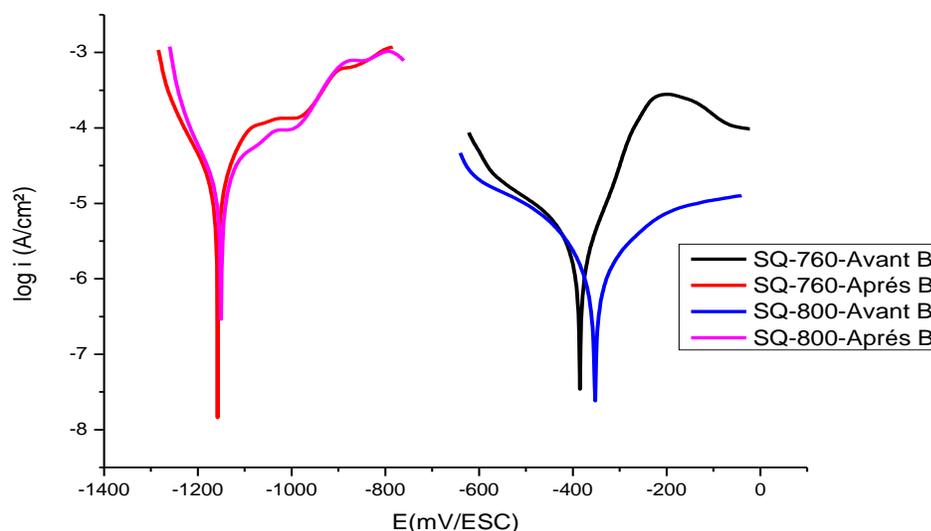


Figure V.27 : courbes de Tafel de l'acier DP X52 a l'état SQ.

Tableau V.19: Propriétés de corrosion de l'acier X52 a l'état SQ.

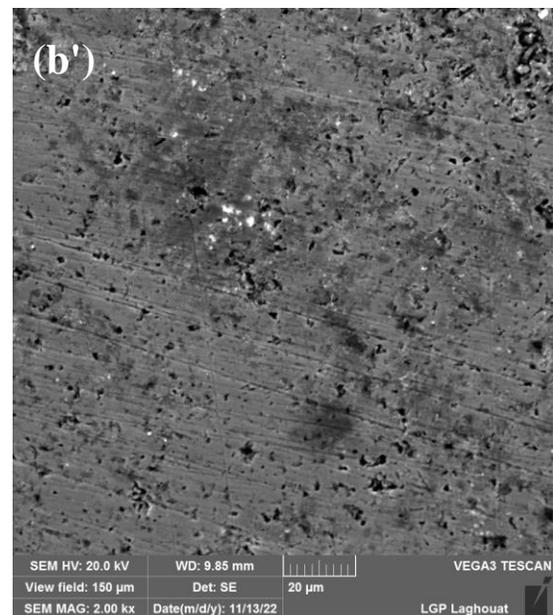
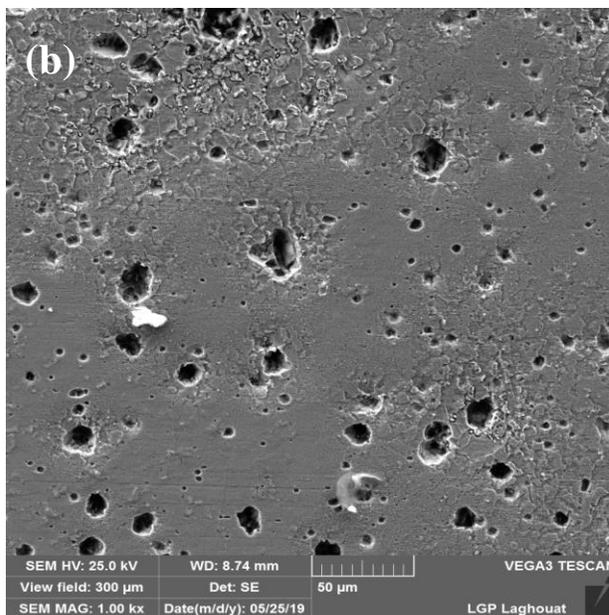
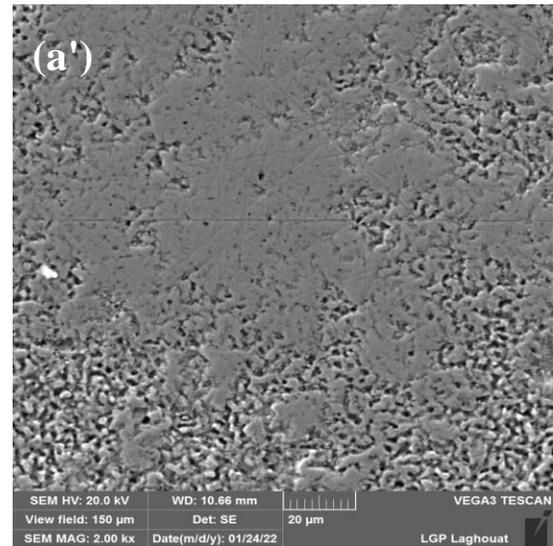
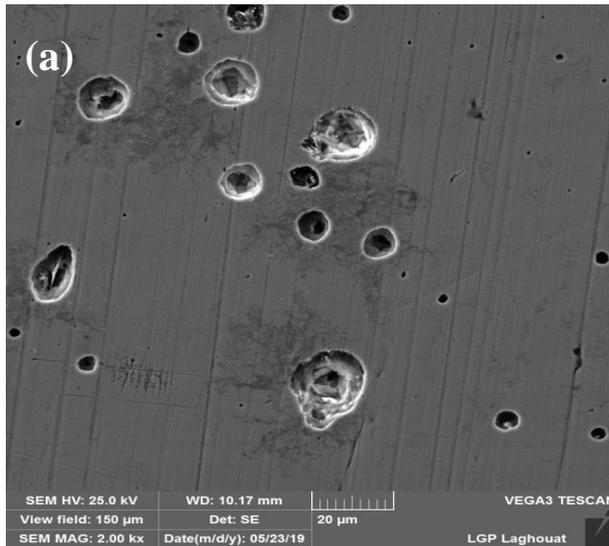
Solution			NaOH					
Paramètre de corrosion traitement			icorr	E corr	Ba	BC	RP	V corr
			(mA /Cm2)	(mV)	(mV)	(mV)	(Ohm.cm2)	(mm/an)
SQ	760	Avant B	0.00128	-384.6	62.5	-81.8	9360	<b>0.0150</b>
		Après B	0.0136	-1157.9	72.1	-80.2	946.98	<b>0.1594</b>
	800	Avant B	0.0007	-352.5	105.1	-90.7	23470	<b>0.00823</b>
		Après B	0.0129	-1150.2	86.5	-75.1	973.95	<b>0.1515</b>

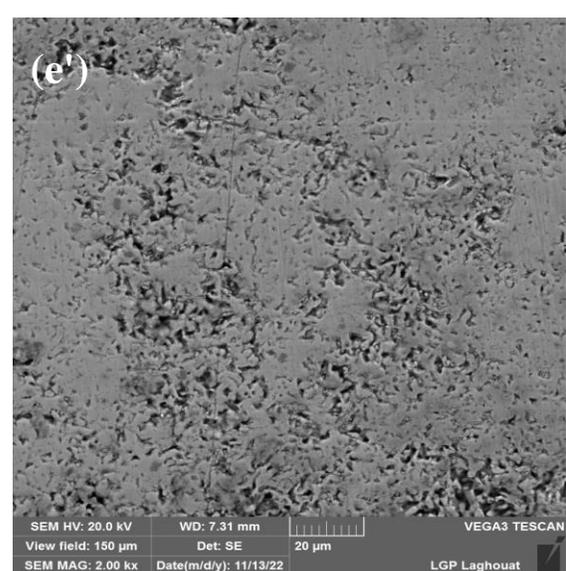
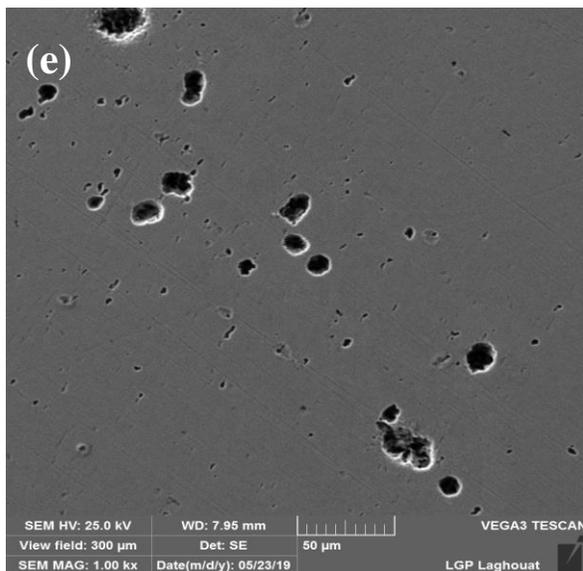
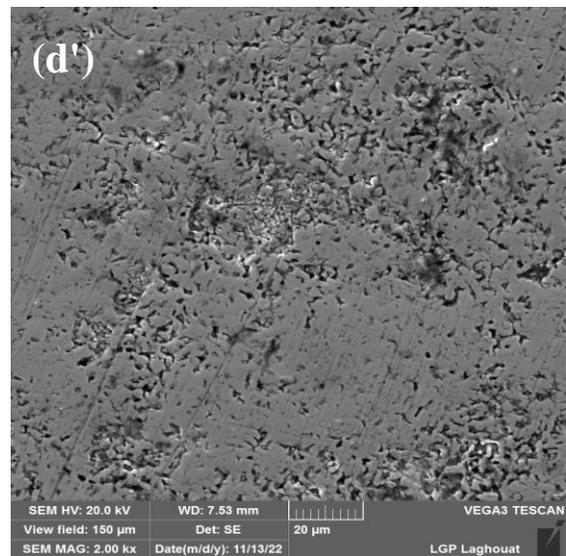
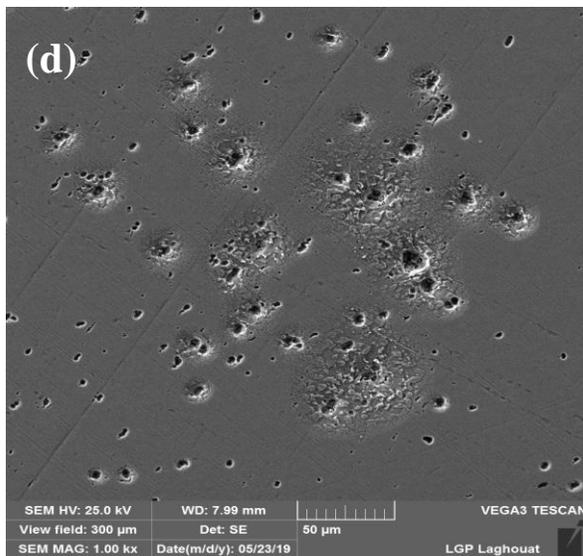
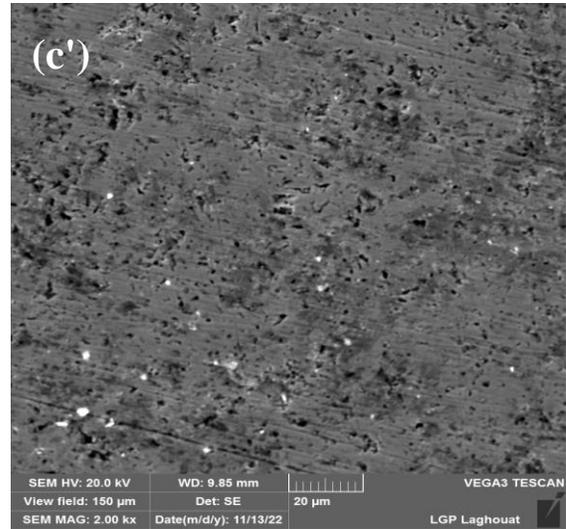
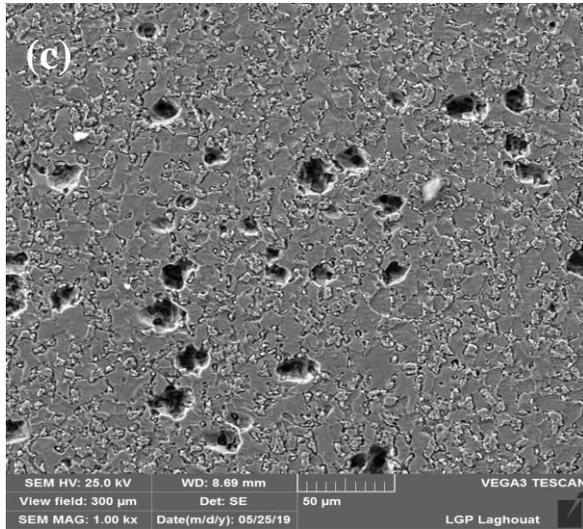
D'après les résultats, la vitesse de corrosion la plus basse est de 0.0082mm / an qui provient de état SQ800 non boruré. Par contre, la vitesse de corrosion la plus élevée est de 0.1594 mm / an pour état SQ760 boruré .

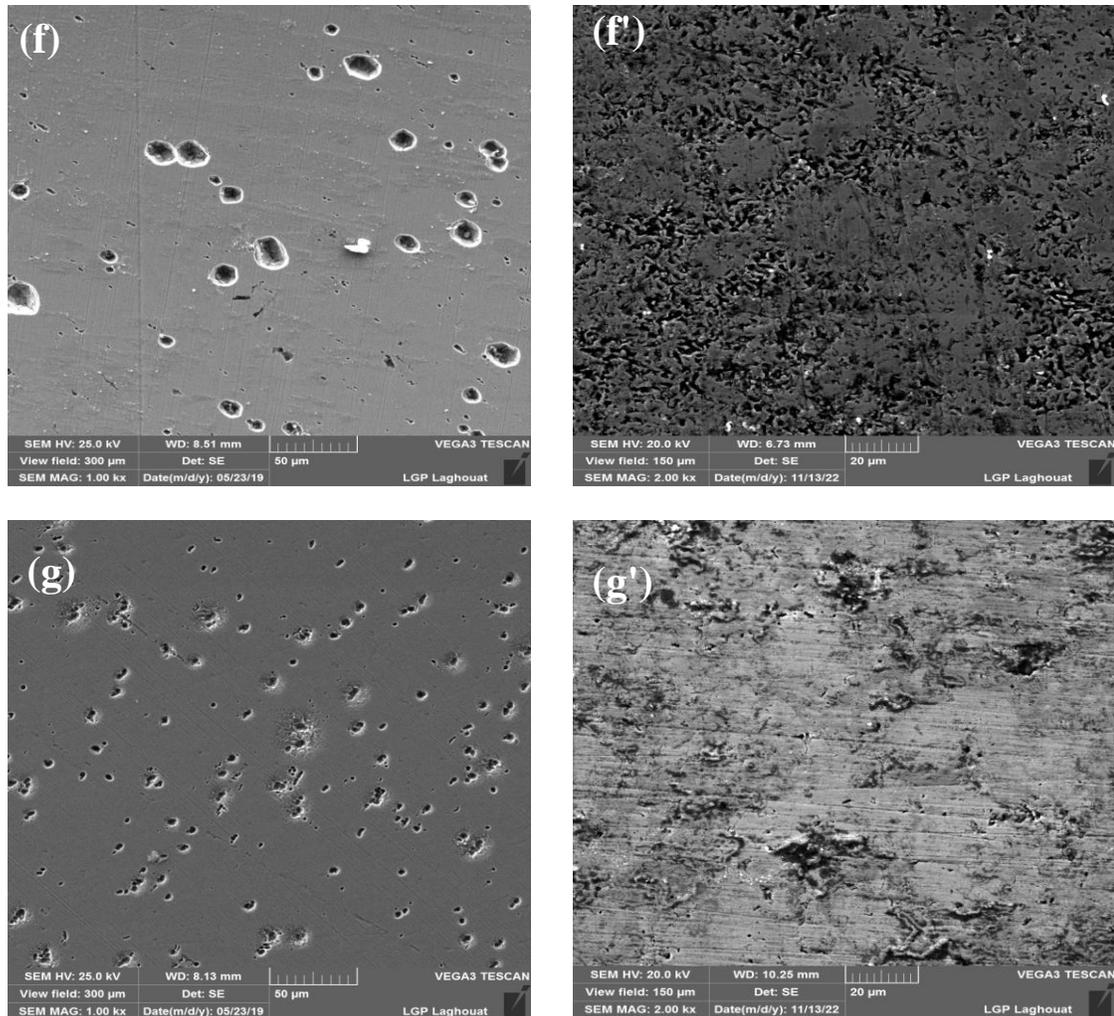
Pour le milieu basique 1M de NaOH nous remarquons état initial non boruré résiste à la corrosion mieux que les autre chantillon.

V.8.3 Analyse de la surface de l'acier API X-52 après corrosion

La Figure V.28 montre des images par MEB de l'acier X52 corrodé dans la solution 1M de NaOH pour état initiale et état duale phase à deux températures 760°C et 800°C .avant et après boruration.







**Figure V.28 :** les micrographies par MEB de l'acier X52 corrodé dans la solution **NaOH**.  
 état non boruré (a) initiale (b) DQ760 (c) DQ800 (d) IQ760 (e) IQ800 (f) SQ760 (g) SQ800.  
 état boruré (a') initiale (b') DQ760 (c') DQ800 (d') IQ760 (e') IQ800 (f') SQ760 (g') SQ800.

\*les échantillons de l'acier API X-52 qui a subi un traitement thermique a différentes morphologies ont été observés sous microscope électronique à balayage pour les produits de corrosion par milieu basique 1M de NaOH comme indiqué à la Figure V.28. A première vue, les produits de corrosion sont repartis sur toute la surface. nous constatons que lorsqu'on effectue un essai de corrosion pour un acier dual phase (ferrite + martensite), c'est la phase ferritique ductile qui se dégrade le plus par rapport à la phase martensitique dure. Alors que la phase ferritique agit comme une anode et la phase martensitique agit comme une cathode.

# **Conclusions générale**

### Conclusions générales

Le but de cette étude est connaître l'efficacité traitement thermique et thermochimique de boruration sur acier API X52 et comparer la résistance à la corrosion avant (état initial) et après (traitement thermique et thermochimique (boruration)) sous différent état microstructurale dans déférentes solutions agressives (acide, basique et salin).

D'après l'analyse des résultats obtenus par les essais de corrosion, les conclusions qui peuvent être retiré de cette étude sont :

1. En utilisant les différents procédés thermiques IQ, DQ et SQ, des microstructures dual phase avec une variété de morphologies de martensite ont été produites. La différence d'état microstructural initial avant d'atteindre le domaine intercritique ( $\alpha + \gamma$ ) est tenue responsable des différences observées dans la morphologie et la distribution de la martensite.
2. Il a été constaté que la variation de la morphologie de la martensite affecte directement la résistance à la corrosion en faisant varier le courant de corrosion et la vitesse de corrosion comme indiquer par les mesures de polarisation.
3. La résistance à la corrosion de la structure dual phase (ferrite – martansite) quel que soit la morphologie de la martensite est meilleure à celle de la structure état initial (ferrito- perlitique) de l'acier X52 dans les solutions acides et eau sali.
4. La technique de boruration en poudre utilisée à une température de 950 °C pendant 4 heures, nous a permis d'obtenir une monocouche de type Fe<sub>2</sub>B avec une morphologie en dents de scie.
5. Le processus de boruration a amélioré la résistance à la corrosion de l'acier dual phase de plusieurs fois par rapport à l'acier qui n'a pas subi de boruration dans solution acide.
6. Toute la surface de l'acier non boruré montre une détérioration évidente par les milieux corrosifs. Mais, la formation de couches de borure de fer développe une couche protectrice qui limite l'attaque corrosive.

### **Perspectives**

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

- \* Faire une étude de corrosion pour autres solutions acides et basiques.
- \* Faire une étude d'usure pour différents traitements thermiques avant et après la boruration.
- \* Etude le comportement mécanique par fatigue avant et après boruration sous des charges cyclique.

### Références bibliographiques

- [1] Aldana-Gonzalez, Jorge, et al. "Electrochemical evaluation of cephalothin as corrosion inhibitor for API 5L X52 steel immersed in an acid medium." *Arabian Journal of Chemistry* 12.8 (2019): 3244-3253.
- [2] Jevremović, Ivana, et al. "A novel method to mitigate the top-of-the-line corrosion in wet gas pipelines by corrosion inhibitor within a foam matrix." *Corrosion* 69.2 (2013): 186-192.
- [3] Olalla, V. Carretero, et al. "Analysis of the strengthening mechanisms in pipeline steels as a function of the hot rolling parameters." *Materials Science and Engineering: A* 604 (2014): 46-56.
- [4]. Park, Kyosun, et al. "Effect of the martensite distribution on the strain hardening and ductile fracture behaviors in dual-phase steel." *Materials Science and Engineering: A* 604 (2014): 135-141.
- [5] Singh, A. K., et al. "Green synthesis and corrosion inhibition study of 2-amino-N'-((thiophen-2-yl) methylene) benzohydrazide." *New Journal of Chemistry* 42.3 (2018): 2113-2124.
- [6] Bhagavathi, Lakshmana Rao, G. P. Chaudhari, and S. K. Nath. "Mechanical and corrosion behavior of plain low carbon dual-phase steels." *Materials & Design* 32.1 (2011): 433-440.
- [7] Trejo, David, et al. "Mechanical properties and corrosion susceptibility of dual-phase steel in concrete." *Cement and Concrete Research* 24.7 (1994): 1245-1254.
- [8] Zhang, Chunling, et al. "A study on the dual-phase treatment of weathering steel 09CuPCrNi." *Materials Letters* 58.9 (2004): 1524-1529.
- [9] Osório, W. R., et al. "Electrochemical corrosion response of a low carbon heat treated steel in a NaCl solution." *Materials and Corrosion* 60.10 (2009): 804-812.
- [10] Kartal, Güldem, O. Kahvecioglu, and Servet Timur. "Investigating the morphology and corrosion behavior of electrochemically borided steel." *Surface and Coatings Technology* 200.11 (2006): 3590-3593.
- [11] Pertek, A., and M. Kulka. "Microstructure and properties of composite (B+ C) diffusion layers on low-carbon steel." *Journal of Materials Science* 38 (2003): 269-273.
- [12] Gray, J. Malcolm, S. V. Subramanian, and D. Kay. "Property improvements in bars and forgings through microalloying and inclusion engineering." *HSLA Steels, Technology and Applications* (1983): 967-979.

## Références bibliographiques

---

- [13] Aggen, G., and M. Allen. "ASM Handbook Volume I Properties and Selection: Irons, Steels, and High-Performance Alloys." ASM International, The Materials Information Company (2018).
- [14] Bleck, Wolfgang, and Kriangyut Phiu-On. "Grain refinement and mechanical properties in advanced high strength sheet steels." The Joint International Conference of HSLA Steels 2005 and ISUGS 2005.
- [15] Jihed Zghal. Etude du comportement en fatigue à grand nombre de cycles d'un acier à haute limite d'élasticité HC360LA: Endommagement, plasticité et phénomènes dissipatifs associés. 2016. PhD Thesis. l'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers paris.
- [16] [http : www.arcelorauto.com/default.htm](http://www.arcelorauto.com/default.htm).
- [17] Taira, Tadaaki, et al. "Development of super-tough acicular ferrite steel for line pipe-- optimization of carbon and niobium content in low-carbon steel." HSLA Steels, Technology and Applications (1983): 723-731.
- [18] Dorlot, Jean Marie, Jean Paul Bailon, and Jacques Masounave. "Des matériaux, 2ème édition revue et augmentée, pp13, p467." (1986).
- [19] Joon, N. Thomas G « Evolution of multi phase and their influence on mechanical properties of low carbon steels » proceeding of international conférence on technology and application of HSLA steels. Oct 1983.
- [20] Andrade-Carozzo, Victor. " Influence du niobium sur les microstructures et les propriétés d'aciers multiphasés à effet TRIP/Effect of niobium additions on the microstructures and properties of TRIP-assisted multiphase steels. Diss. UCL., 2005.
- [21] Hance, Brandon Michael. The influence of deformation-induced residual stresses on the post-forming tensile stress/strain behavior of dual-phase steels. Diss. University of Pittsburgh, 2005.
- [22] Speich, G. R., A. J. Schwoeble, and G. P. Huffman. "Tempering of Mn and Mn-Si-V dual-phase steels." Metallurgical Transactions A 14 (1983): 1079-1087.
- [23] Liedl, U., S. Traint, and E. A. Werner. "An unexpected feature of the stress–strain diagram of dual-phase steel." Computational materials science 25.1-2 (2002): 122-128.
- [24] Jones, David RH, and Michael F. Ashby. Engineering materials 2: an introduction to microstructures and processing. Butterworth-Heinemann, 2012.

## Références bibliographiques

---

- [25] Steels, RWK Honeycombe. "Microstructure and properties." Edward Arnold, London (1990).
- [26] Murry, G. Techniques de l'Ingénieur, Vol. MB4, M300 (1993), pp. 1-29.
- [27] Dominique Francois, Techniques de l'Ingénieur, Vol. MB1, Dossier M4152 (2005), pp.123.
- [28] Soler, M. Thèse de doctorat, Etude du vieillissement d'un acier à bake-hardening : évolution des propriétés mécaniques de traction - corrélation avec la microstructure. INSA Lyon, 1998.
- [29] Mazinani, Mohammad. Deformation and fracture behaviour of a low-carbon dual-phase steel. Diss. University of British Columbia, 2006.
- [30] Khajuria, Akhil, et al. "Impression creep studies on simulated reheated HAZ of P91 and P91B steels." Int J Mod Manuf Tech 10.1 (2018): 50-56.
- [31] Akhtar, Modassir, et al. "Phase transformations and numerical modelling in simulated HAZ of nanostructured P91B steel for high temperature applications." Applied Nanoscience 8 (2018): 1669-1685.
- [32] Yu, L. G., et al. "FeB/Fe<sub>2</sub>B phase transformation during SPS pack-boriding: Boride layer growth kinetics." Acta Materialia 53.8 (2005): 2361-2368.
- [33] Culha, O., M. Toparli, and Tevfik Aksoy. "Estimation of FeB layer's yield strength by comparison of finite element modeling with experimental data." Advances in Engineering Software 40.11 (2009): 1140-1147.
- [34] Yu, L. G., K. A. Khor, and G. Sundararajan. "Boriding of mild steel using the spark plasma sintering (SPS) technique." Surface and Coatings Technology 157.2-3 (2002): 226-230.
- [35] Xu, C. H., J. K. Xi, and W. Gao. "Improving the mechanical properties of boronized layers by superplastic boronizing." Journal of materials processing technology 65.1-3 (1997): 94-98.
- [36] Kulka, M., N. Makuch, and A. Piasecki. "Nanomechanical characterization and fracture toughness of FeB and Fe<sub>2</sub>B iron borides produced by gas boriding of Armco iron." Surface and Coatings Technology 325 (2017): 515-532.
- [37] Akhtar, Modassir, et al. "Evolution of microstructure during welding simulation of boron modified P91 steel." Physics of Metals and Metallography 120 (2019): 672-685.

## Références bibliographiques

---

- [38] Akhtar, Modassir. "Metallurgical characterisation of simulated heat affected zone in boron modified P91 steel." National Institute of Technology, Warangal (2017).
- [39] Venkataraman, B., and G. Sundararajan. "The high speed sliding wear behaviour of boronized medium carbon steel." *Surface and Coatings Technology* 73.3 (1995): 177-184.
- [40] Campos-Silva, I., et al. "Interfacial indentation test of FeB/Fe<sub>2</sub>B coatings." *Surface and Coatings Technology* 206.7 (2011): 1809-1815.
- [41] Makuch, N., et al. "Growth kinetics and some mechanical properties of two-phase boride layers produced on commercially pure titanium during plasma paste boriding." *Thin solid films* 626 (2017): 25-37.
- [42] Khajuria, Akhil, Raman Bedi, and Rajneesh Kumar. "Investigation of impression creep deformation behavior of boron-modified P91 steel by high-end characterization techniques." *Manufacturing Engineering: Select Proceedings of CPIE 2018*. Springer Singapore, 2019.
- [43] Mahmudi, R., and A. Rezaee-Bazzaz. "Superplastic indentation creep of Sn–Pb–Sb peritectic." *Materials Letters* 59.13 (2005): 1705-1708..
- [44] Khajuria, Akhil, Rajneesh Kumar, and Raman Bedi. "Characterizing creep behaviour of modified 9Cr1Mo steel by using small punch impression technique for thermal powerplants." *Journal of Mechanical and Mechanics Engineering* 4 (2018).
- [45] Zhang, Yaocheng, et al. "Study on the indentation creep behavior of Mg-4Al-RE-0.8 Ca magnesium alloy." *Journal of Materials Engineering and Performance* 24 (2015): 4290-4296.
- [46] Kamta, P. Nogning, et al. "Indentation creep analysis of T22 and T91 chromium based steels." *Materials Science and Engineering: A* 652 (2016): 315-324.
- [47] Taktak, Sukru. "Tribological behaviour of borided bearing steels at elevated temperatures." *Surface and Coatings Technology* 201.6 (2006): 2230-2239.
- [48] Sharma, Sumitra, et al. "Microstructural characterization, mechanical properties and corrosion behaviour of pulsed current GTA welded bimetallic joints between superalloy C-276 and stabilized austenitic stainless steel grade 321." *Materials Research Express* 6.1 (2018): 016532.
- [49] Campos-Silva, I., et al. "Tribocorrosion and cytotoxicity of FeB-Fe<sub>2</sub>B layers on AISI 316 L

## Références bibliographiques

---

steel." *Surface and Coatings Technology* 349 (2018): 986-997.

[50] Sun, Yong, and Vipul Rana. "Tribocorrosion behaviour of AISI 304 stainless steel in 0.5 M NaCl solution." *Materials Chemistry and Physics* 129.1-2 (2011): 138-147.

[51] Tekin, K. C., and U. Malayoglu. "Assessing the tribocorrosion performance of three different nickel-based superalloys." *Tribology letters* 37 (2010): 563-572.

[52] Keddami, M. "Computer simulation of monolayer growth kinetics of Fe<sub>2</sub>B phase during the paste-boriding process: Influence of the paste thickness." *Applied Surface Science* 253.2 (2006): 757-761.

[53] Bouaziz S, Boruration thermochimique d'un acier C38 dans un bain de sels Borax-SiC, thèse de magister, ENSET Oran ,(1999).

[54] Campos-Silva, I., et al. "Formation and kinetics of FeB/Fe<sub>2</sub>B layers and diffusion zone at the surface of AISI 316 borided steels." *Surface and Coatings Technology* 205.2 (2010): 403-412.

[55]. Bouaziz, S. Realisation d'une boruration thermochimique dans un bain de sels (Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> – SiC) de l'acier inoxydable utilisé comme implant, these de doctorat , ENSET d'Oran,(2010).

[56] D'Ans, P. "Contribution à la mise au point d'une démarche rationnelle de sélection des traitements de surface, illustrée dans le cas des dispositifs de fonderie de l'aluminium, these de doctorat." Université Libre de Bruxelles, Bruxelles (2009).

[57] Genel, Kenan, et al. "Boriding response of AISI W1 steel and use of artificial neural network for prediction of borided layer properties." *Surface and coatings technology* 160.1 (2002): 38-43.

[58] Meléndez, E., et al. "Structural and strength characterization of steels subjected to bonding thermochemical process." *Materials Science and Engineering: A* 234 (1997): 900-903.

[59] Campos-Silva, I., et al. "Formation and kinetics of FeB/Fe<sub>2</sub>B layers and diffusion zone at the surface of AISI 316 borided steels." *Surface and Coatings Technology* 205.2 (2010): 403-412.

[60] Bindal, Cuma, and A. Hikmet Üçisik, J. Aust, Characterization of borides formed on impurity controlled chromium-based low alloy steels , *Ceramic Soc.* 34,(1998), 287-892

[61] Keddami, M. "A kinetic model for the borided layers by the paste-boriding process." *Applied Surface Science* 236.1-4 (2004): 451-455.

## Références bibliographiques

---

- [62] Kunzt, H., Schaaber, O. Observations on surface boronization of steel, *Harterei Technische Mittellungen*, 1967, 22: 275-292.
- [63] Keddou, M., and S. M. Chentouf. "A diffusion model for describing the bilayer growth (FeB/Fe<sub>2</sub>B) during the iron powder-pack boriding." *Applied Surface Science* 252.2 (2005): 393-399.
- [64] Vonmatuschka, A. Graf, Trausner, N., et Ziese, J. Borieren im Wirbelbett. *HTM Journal of Heat Treatment and Materials*, 1988, vol. 43, no 1, p. 21-26.
- [65] Newkirk, A. *Metallo-B Compounds and Boranes*, R M Adams (New York, London Sydney: Interscience publishers, (1964).
- [66] Permyakov, V. G., et al. "Boriding of tool steels in commercial boron carbide." *Metal Science and Heat Treatment* 16 (1974): 160-162..
- [67] Allaoui, Omar. Boruration sans électrolyse des aciers dans des sels fondus et caractérisation des couches borurées obtenues. Diss. Alger, Ecole Nationale Polytechnique, 1995.
- [68] Brakman, C. M., A. W. J. Gommers, and E. J. Mittemeijer. "Boriding of Fe and Fe-C, Fe-Cr, and Fe-Ni alloys; boride-layer growth kinetics." *Journal of Materials Research* 4.6 (1989): 1354-1370.
- [69] Mebarek, B. Simulation numérique de la cinétique de boruration. Diss. thèse de magister, ENSET d'Oran, 2008.
- [70] Campos, I., et al. "Kinetic study of boron diffusion in the paste-boriding process." *Materials Science and Engineering: A* 352.1-2 (2003): 261-265.
- [71] Campos, I., et al. "Effect of boron paste thickness on the growth kinetics of polyphase boride coatings during the boriding process." *Applied Surface Science* 252.6 (2006): 2396-2403.
- [72] Campos, I., et al. "Evaluation of the corrosion resistance of iron boride coatings obtained by paste boriding process." *Surface and Coatings Technology* 201.6 (2006): 2438-2442.
- [73] Meléndez, E., et al. "Structural and strength characterization of steels subjected to bonding thermochemical process." *Materials Science and Engineering: A* 234 (1997): 900-903.
- [74] Campos, I., et al. "Effect of boron paste thickness on the growth kinetics of Fe<sub>2</sub>B boride layers during the boriding process." *Applied Surface Science* 243.1-4 (2005): 429-436.

## Références bibliographiques

---

- [75] ANTONI, Laurent, and Alain GALERIE. "Corrosion sèche des métaux. Cas industriels: oxydation, carburation." *Techniques de l'ingénieur. Corrosion vieillissement M4224* (2002): M4224-1.
- [76] Graf A, Boronizing, Hayden and Son Inc, Philadelphia, ISBN 85501 640x. (1980).
- [77] Ozbek, Ibrahim, and Cuma Bindal. "Mechanical properties of boronized AISI W4 steel." *Surface and Coatings Technology* 154.1 (2002): 14-20.
- [78] Nait Abdellah, Zahra. *Caractérisation physico-chimiques, calculs thermodynamiques des phases et simulation de la cinétique de croissance des couches de borures sur des substrats métalliques*. Diss. UMMTO, 2012.
- [79] Sinha, Anvil Kumar. "Boriding(Boronizing)." *ASM International, ASM Handbook*. 4 (1991): 437-447.
- [80] Atık, Enver, Umut Yunker, and Cevdet Meriç. "The effects of conventional heat treatment and boronizing on abrasive wear and corrosion of SAE 1010, SAE 1040, D2 and 304 steels." *Tribology International* 36.3 (2003): 155-161.
- [81] Kartal, Güldem, O. Kahvecioglu, and Servet Timur. "Investigating the morphology and corrosion behavior of electrochemically borided steel." *Surface and Coatings Technology* 200.11 (2006): 3590-3593.
- [82] Taktak, Sukru. "Tribological behaviour of borided bearing steels at elevated temperatures." *Surface and Coatings Technology* 201.6 (2006): 2230-2239.
- [83] Okamoto, H. "B-Fe (boron-iron)." *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* 25.3 (2004): 297-298.
- [84] Okamoto, H. *Phase Equilibria* 25 (2004), p. 297. P.A. Deamley, T. Bell, *Surf. Eng.*, 1(3) (1985), p. 203.
- [85] Palumbo, Mauro, et al. "Thermodynamic analysis of glass formation in Fe-B system." *Calphad* 25.4 (2001): 625-637.
- [86] Uslu, I., et al. "Evaluation of borides formed on AISI P20 steel." *Materials & design* 28.1 (2007): 55-61.
- [87] Chatterjef-Fischer. *Technologie des couches borurées à multiples composants à propriétés*

## Références bibliographiques

---

spéciales, Traitement Thermique, 1982, 169 : 41-47.

[88] Kiessling, Roland, et al. "The Borides of Some Transition Elements." *Acta Chemica Scandinavica* 4 (1950): 209-227.

[89] Pomel'nikova, A. S., M. N. Shipko, and M. A. Stepovich. "Features of structural changes due to the formation of the boride crystal structure in steels." *Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques* 5.2 (2011): 298-304.

[90] Brakman, C. M., A. W. J. Gommers, and E. J. Mittemeijer. "Boriding of Fe and Fe–C, Fe–Cr, and Fe–Ni alloys; boride-layer growth kinetics." *Journal of Materials Research* 4.6 (1989): 1354-1370.

[91] Nait Abdellah, Zahra. Caractérisation physico-chimiques, calculs thermodynamiques des phases et simulation de la cinétique de croissance des couches de borures sur des substrats métalliques. Diss. UMMTO, 2012.

[92] Kunst, Helmut, and Otto Schaaber. "Beobachtungen beim Oberflaechenborieren von Stahl II." *Haererei Technische Mitteilungen* 22 (1967): 1-25.

[93] Alagha, Mohamed, Corrosion dans les installations et ses effets négatifs, Al-Aqsa University Journal (Natural Sciences Series) 2006, 10 (SE), 122-146.

[94] A, Bloum. thèse de master. Université de ouargla. Etude de l'efficacité de la perforation de l'extrait de plante Pistacia atlantica la consommation d'acier XC52 au milieu de l'eau alpine quand 40°C. (2013).

[95] .Amer. Kh. Chimie partielle. (2004). thèse de magister. Université de amar telidj laghouat.

[96] Handbook, A. S. M. Corrosion: Fundamentals. Testing, and Protection, 2003, vol. 13, p. 712-720.

[97] Charng, T., and F. Lansing. "Review of corrosion causes and corrosion control in a technical facility." *TDA progress report* 42.69 (1982): 145-156.

[98] Rajeev, P., A. O. Surendranathan, and Ch SN Murthy. "Corrosion mitigation of the oil well steels using organic inhibitors—a review." *J. Mater. Environ. Sci* 3.5 (2012): 856-869.

[99] Stern, Milton, and Al L. Geary. "Electrochemical polarization: I. A theoretical analysis of the shape of polarization curves." *Journal of the electrochemical society* 104.1 (1957): 56.

## Références bibliographiques

---

- [100] tru Vu, Ngoc. Contribution à l'étude de la corrosion par carbonatation du béton armé: approche expérimentale et probabiliste. Diss. Toulouse, INSA, 2011.
- [101] Ibn sasy shima. thèse de magester, university of Qasdy merbah ouargla. The effect inhibition for sulform compound and salt salfrlm on the X52 carbon steel in acidic media %20 , (2011)
- [102] Flick, Ernest W. "Corrosion Inhibitors: an Industrial Guide." Noyes Publications(USA), 1993, (1993): 341.
- [103] Ketcham, S. J., and I. S. Shaffer. "Exfoliation Corrosion of Al Alloys." Localized Corrosion--Cause of Metal Failure, ASTM. 1972, 3-16 (1972).
- [104] Laidi, Babouri. Thesis. Université du 20 Août 1955 Skikda. Comportement à la corrosion de l'alliage binaire Cu-Zn en milieu NaCl 3% et son inhibition par le Carbonate de cerium- Caractérisation de surface. 2015.
- [105] Bernard, J., et al. "Métallurgie générale» édition Masson." (1991).
- [106] Smith, C. A. "The Corrosion Story: Part 3: Zinc, Lead and Aluminium." Anti-Corrosion Methods and Materials 24.2 (1977): 13-15.
- [107] Bil Nimmo and Garth Hinds (2003) "Beginners Guide to Corrosion", Book Document of NPL Corrosion Group from various source material pp. 1-10.
- [108] Nestor oerez (2004) "Electrochemical and corrosion Engineering", Book Aspen Publishers University of Puer ,University of Puer to Rico 3,829.
- [109] <http://www.accoast.fr/technique-et-formation>; La corrosion des matériaux métalliques en eau de mer, consulté le 19/04/2017.
- [110] Pourbaix, M. "Atlas d'équilibre électrochimique à 25 C, Gautier." (1963).
- [111] Popov, Branko N., and B. N. Popov. "Basics of corrosion measurements." Corrosion Engineering 865 (2015): 181-237.
- [112] Grosogeat, B., and P. Colon. "La corrosion." Société Francophone de Biomatériaux Dentaires (2009).
- [113] Stern, Milton. "The Mechanism of Passivating-Type Inhibitors." Journal of the Electrochemical Society 105.11 (1958): 638.

## Références bibliographiques

---

- [114] Tretheweyk.R. and Chaberlain, J. "Corrosion for Science andEngineering" 2nd ed., printed in Singapore, 1996- 422.
- [115] Mcarthur, H."Motor Vehicle Corrosion", Corrosion Prevention and Control, Vol.28, No.3, 1981.
- [116] Haverty, H.P. "The Technology of Automotive Corrosion Protection A complete Concept", Corrosion Prevention and Control, Vol.33, No.5, 1985.
- [117] Hussain, Rana M. Cathodic protection of storage tank. Ph. D. dissertation, 2012.
- [118] Hejwowski, T., and A. Weroński. "The effect of thermal barrier coatings on diesel engine performance." Vacuum 65.3-4 (2002): 427-432.
- [119] Shaw,Barbara . handbook volume 13a: corrosion: fundamentals, testing and protection. D. Stephen, Asm International, Materials Park,
- [120] Landolt, Dieter. "Traité de matériaux vol 12: Corrosion et chimie des surfaces des métaux." Presses universitaires et polytechniques romaines (1993).
- [121] Kutz, Myer. Myer Kutz Associates. Handbook of enviornmental degradation of materials, William Andrew, 2005.
- [122] Revie, R. Winston. Corrosion and corrosion control: an introduction to corrosion science and engineering. John Wiley & Sons, 2008.
- [123] Bentiss, F., et al. "The corrosion inhibition of mild steel in acidic media by a new triazole derivative." Corrosion science 41.4 (1999): 789-803.
- [124] Bolton, William. Engineering Materials: Volume 3. Vol. 3. Elsevier, 2014.