

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou

Faculté du Génie de la Construction

Département de Génie Mécanique



Mémoire de Fin d'Etude

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de Master Académique en Génie Mécanique

Option : Génie Des Matériaux

Thème

**Etude comparative d'un revêtement d'aluminium sur
un acier décarburé, acier au carboneXC38 et sur un
acier austénitique 304L**

Proposé et dirigé par :

Melle MENDIL.S

Présenté et Réalisé par :

Mansouri Abdelmalek,

Mansouri Mohamed

Devant le jury d'examen composé de :

Mr Ahmed salhi

Mr Ahmed ali abdellah

Mme mohellebi fadila

2018/2019

Sommaire

Chapitre I : Généralités Sur les aciers et leur comportement à l'oxydation

I.Introduction.....	1
I.1 Définition	2
I.2 Diagramme d'équilibre Fer-Carbone (Fe-C).....	2
I.3 Variation allotropique du fer.....	4
I.4 Classification des aciers.....	5
I.4.1 Classification selon leur composition chimique	5
I.4.1.1 Les aciers au carbone d'usage général	5
I.4.1.2 Les aciers de traitements thermiques.....	5
I.4.1.3 Aciers non alliés :	5
I.4.1.4 Aciers alliés :	5
I.4.2 Classification selon leur domaine d'utilisation.....	6
I.4.2.1 Aciers à outils :	6
I.4.2.2 Aciers inoxydables	6
I.4.2.2.1 Influence des éléments d'addition	7
I.5 Introduction.....	8
I.6 Type d'oxydation	8
I.6.1 L'oxydation sèche (par des gaz à haute température).....	8
I.6.2 L'oxydation humide ou corrosion (électrochimique ou aqueuse)	8
I.6.2.1 corrosion uniforme	8
I.6.2.2 Corrosion localisée	9
I.6.2.3 corrosion par piquûre.....	9
I.6.2.4 Corrosion sélective.	10
I.6.2.5 Corrosion inter granulaire.....	10
I.6.2.6 corrosion sous contrainte.	11
I.6.2.7 Corrosion fatigue	12
I.6.2.8 Corrosion érosion	12
I.7 L'oxydation à Haute température.....	12
I.8 Facteurs d'influence sur l'oxydation :	16

I.8.1	Les paramètres extérieurs.....	16
I.8.2	Le mode de croissance de la couche.....	16
I.8.3	La composition du métal ou de l'alliage.....	17
I.9	Résistance à l'oxydation des aciers.....	17
I.10	L'oxydation dans l'aluminium	17
I.11	Paramètre de corrosion et leur Quantification:	20
I.11.1	Vitesse de la corrosion	20
I.11.2	Effet de la température	20
I.11.3	Effet de l'acidité	20
I.11.4	Mesure du potentiel libre.....	21
I.11.5	Mesure d'impédance électrochimique	21
I.11.6	Mesure du courant de corrosion par la méthode des droites de Tafel.....	21

Chapitre II :la calorisation des aciers

II.1.	Introduction et définition	24
II.2.	Propriétés physiques du fer et d'aluminium	24
II.2.1.	Température de fusion	25
II.2.2.	Coefficient de dilatation linéique.....	25
II.2.3.	Propriétés thermique.....	25
II.3.	Méthodes de Calorisation	25
II.3.1.	Calorisation en caisse ou calorisation en phase gazeuse	25
II.3.2.	Calorisation en phase liquide.....	26
II.4.	Mécanisme de calorisation	26
II.5.	Morphologie de la couche intermétallique.....	26
II.6.	Influence du carbone de l'acier.....	27
II.7.	Influence de la couche d'alumine à la surface de l'aluminium lors du processus de calorisation.....	30
II.8.	Résistance à l'oxydation des aciers calorisés	31

Chapitre III. Matériaux d'étude et techniques expérimentales

III.1. Introduction	33
III.2. Matériau d'étude	33
III.3. Procédure d'élaboration	33
III.3.1. Préparation des échantillons à caloriser	33
III.3.2. Préparation de la surface des échantillons.....	33
III.3.3. Préparation des bains de calorisation à l'aluminium pur	35
III.3.4. Immersion échantillons dans les bains d'aluminium	36
III.3.5. Récupération des échantillons calorisés du four	37
III.3.6. Enrobage.....	37
III.3.7. Polissage mécanique.....	37
III.3.8. Polissage de finition	38
III.3.9. Attaque chimique	39
III.3.10. Attaque électrolytique	39
III.4. Techniques de caractérisation	40
III.4.1. Microscopie Optique	40
1.1.1.1 III.4.2. Microscope Electronique à Balayage(MEB).....	41
1.1.1.2 La Microscopie Electronique à Balayage est basée sur le principe d'interaction électrons- matière, capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon avec des agrandissements importants.....	41
III.4.2.1. Imagerie par électrons secondaires (SE)	41
III.4.2.2. Imagerie par électrons rétrodiffusés (BSE).....	41
III.4.2.3. Imagerie par EDS-X.....	42
III.4.3. Diffraction de rayons X (DRX).....	42
III.4.4. Essai de Nano-indentation.....	42
III.4.5. Caractérisation électrochimique	45

III.4.5.1. Définition d'un électrolyte	47
III.4.5.2. Les électrodes utilisées.....	47

Chapitre IV : Résultat et discussions

IV.1. Introduction.....	48
IV.2. Matières premières	48
IV.2.1. Composition chimique des aciers de base.....	48
IV.2.2. Micrographies des aciers de base.....	49
IV.2.3. Composition chimique de l'aluminium utilisée	51
IV.2.4. Analyse de l'aluminium du bain de calorisation par diffraction des rayons X.....	51
IV.3. Analyse par Microscopie Optique.....	52
VI.3.1. Micrographies des échantillons calorisés à 700°C à l'aluminium pur pendant 5min, 10min, 30min, 60min et 90min	52
IV.4. Analyse par Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	56
IV.4.1. Analyse de l'acier XC38 calorisé à l'aluminium pur pendant 30, 60 et 90min à 700°C	56
IV.4.1.1. Mesure des épaisseurs des couches formées après calorisation pour l'acier XC38	58
IV.4.2. Analyse de l'acier inox 304L calorisé à l'aluminium pur pendant 30, 60 et 90min à 700°C	60
IV.4.2.1. Mesure des épaisseurs des couches formées après calorisation pour l'acier 304L	63
IV.5. Caractérisation mécanique : Mesure de la Nanoindentation Berkovich.....	66
IV.5.1. Evolution de la limite d'élasticité Re.....	68
IV.6. Propriétés électrochimiques des couches intermétalliques	69
IV.6.1. Les paramètres électrochimiques	69
IV.6.2. Courbes de potentiel- densité de courant	69
IV.6.3. La résistance de polarisation.....	74
Conculision général	77

Listes des Figures

<i>Figure</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
I.1	Diagramme d'équilibre fer-carbone	3
I.2	Variation de la structure cristalline du fer en fonction de la température	4
I.3	Diagramme d'ELLINGHAM	11
I.4	Schématisation, selon Kofstad, de la réaction Métal-oxygène	12
I.5	Schéma simplifié de la corrosion par piqûre d'un alliage d'aluminium suivant VARGEL	15
I.6	Micrographies optiques représentant l'aspect de surface d'un alliage d'aluminium après piqûration dans un milieu contenant des chlorures	16
I.7	Détermination des paramètres électrochimiques par la méthode des droites de Tafel	18
I.8	exemple de courbe de tafel de un acier XC38	19
II.1	Morphologie de la couche intermétallique	27
II.2	Micrographie d'un acier calorisé à 700°C pendant 40 mn à l'aluminium pur	28
II.3	Epaisseur de la couche intermétallique d'un acier à faible et à moyenne teneur en carbone calories pendant 10, 20 et 30mn à 700°C dans des bains de calorisation différents. (a) Al pur et (b) Al -6%S	29
II.4	Micrographie d'un acier à 0,45%C calorisé à 750°C, et refroidit dans l'eau	30
II.5	Diagramme d'Arrhenius montrant les vitesses paraboliques d'oxydation des intermétalliques FeAl et Fe ₃ Al	32
III.1	Solution d'hydroxyde de sodium (NaOH 100g/l)	33
III.2	Solution de Chlorure d'Hydrogène (HCl à 20%)	33
III.3	Solution de Chlorure de potassium (KCl à 30g/l)	34
III.4	Creuset en graphite contenant l'aluminium du bain de calorisation	35
III.5	Four à moufle	36
III.6	Appareil d'enrobage, (b) : Echantillon enrobé	36
III.7	Polisseuse mécanique	37

III.8	Polisseuse de finition	38
III.9	Représentation schématique des divers effets d'une attaque chimique sur une surface métallique	38
III.10	Microscope Optique	40
III.11	Appareil indenteur de type « Berkovich »	42
III.12	Image montrant la géométrie de la pointe Berkovich	43
III.13	Courbe charge-décharge après un test de nanoindentation	43
III.14	Dispositif expérimental utilisé pour les mesures électrochimiques	45
III.15	Cellule électrochimique	46
III.16	Exemple d'une électrode de travail	47
III.17	(a) : Détermination de l'intensité de courant, (b) : détermination de la résistance de polarisation	48
IV.1	Micrographies optiques des aciers de base. (a) : acier décarburé, (b) : acier XC38 et (c) : acier 304L avec un grossissement de X100	50
IV.2	Diffractogramme de l'aluminium du bain	51
IV.3	Micrographies optiques des aciers décarburés (D04C) calorisés à 700°C dans un bain d'aluminium pur. (a) : 5min, (b) : 15min, (c) : 30min.	52
IV.4	Micrographies optiques des aciers XC38 calorisés à 700°C dans un bain d'aluminium pur. (a) : 5min, (b) : 15min, (c) : 30min, (d) : 60min et (e) : 90min	53
IV.5	Micrographies optiques des aciers 304L calorisés à 700°C dans un bain d'aluminium pur. (a) : 5min, (b) : 15min, (c) : 30min, (d) : 60min et (e) : 90min	54
IV.6	. Micrographies électroniques en mode électrons rétrodiffusés de l'acier XC38 calorisés à 700°C. (a) : 30min, (b) : 60min et (c) : 90min	56
IV.7	Micrographie électronique en mode électrons rétrodiffusés de l'acier XC38 calorisés à 700°C à 30min, montrant l'interface couche intermétallique/couche externe d'aluminium	57
IV.8	Micrographies électroniques en mode électrons rétrodiffusés de l'acier XC38 calorisés à 700°C. (a) : 30min et (b) le grossissement, (c) : 60min, et (d) le grossissement (e) : 90min. et (f) le grossissement	59
IV.9	Courbes présentant l'épaisseur des couches intermétalliques	60
IV.10	Micrographies électroniques en mode électrons rétrodiffusés de l'acier inox 304L calorisés à 700°C. (a) : 30min, (b) : 60min et (c) : 90min	61
IV.11	Micrographies électroniques en mode électrons rétrodiffusés de l'acier inox 304L calorisés à 700°C à 90min, avec un grossissement de 20 et 10 μm	62

IV.12	Micrographies électroniques en mode électrons rétrodiffusés de l'acier inox 304L calorisés à 700°C. (a) : 60min, (b) : 90min montrant les ramifications de la couche III (couche externe d'aluminium)	63
IV.13	Micrographies électroniques en mode électrons rétrodiffusés de l'acier 304L calorisés à 700°C. (a) : 30min, (b) : 60min et (c) : 90min.	64
IV.14	Epaisseurs des couches formées en fonction du temps de calorisation	65
IV.15	Courbes de pénétration d'indenteur dans les couches intermétalliques des aciers XC38 et 304L calorisés à 700°C pendant 30min.	66
IV.16	Courbes de polarisation $E=\log(I)$ de l'acier décarburé revêtu et non revêtu en aluminium.	70
IV.17	Courbes de polarisation $E=\log(I)$ de l'acier XC38 revêtu et non revêtu en aluminium	71
IV.18	Courbes de polarisation $E=\log(I)$ de l'acier inox 304L revêtu et non revêtu en aluminium	72
IV.19	Courbe de polarisation des aciers calorisés à 700°C pendant 30min	73
IV.20	Courbe de polarisation des aciers calorisés avec l'aluminium à 700°C pendant 30min	74

Liste des Tableaux		
Tableau	Titre	Page
I.1	Caractéristiques du fer	4
I.2	Classification des aciers selon leur composition chimique	5
I.3	<i>Composition chimique des aciers alliés</i>	6
I.4	Les classes d'aciers à outils	6
II.1	Propriétés physiques du fer et d'aluminium	24
IV.1	Acier décarburé de nuance NF EN 10209 DC04 EK, m	48
IV.2	Acier au carbone de nuance XC38	48
IV.3	Acier austénitique (inox) 304L	49

IV.4	Composition chimique de l'aluminium du bain de calorisation	51
IV.5	Pénétrations d'indenteur dans les couches intermétalliques formées à 700°C pendant 30min dans les deux aciers XC38 et 304L	67
IV.6	Evolution de la dureté et du module de Young des couches intermétalliques dans les deux aciers XC38 et 304L	68
IV.7	Evolution de la limite d'élasticité Re pour les couches intermétalliques des deux aciers XC38 et 304L	68
IV.8	Les paramètres électrochimiques de la corrosion des échantillons étudiés dans le milieu chlorure (3.5% NaCl)	75

INTRODUCTION GENERALE

Introduction Générale

Malgré le développement des nouveaux matériaux dans l'industrie et la vie quotidienne comme les polymères et les matériaux composites, nous pouvons dire avec certitude que les aciers en occupent encore une grande place parmi les matériaux et un rôle plus que indispensable dans l'industrie. Mais leur domaine d'utilisation est restreint par les températures élevées pour leur manipulation même si grâce à l'avancé de la technologie ce problème est moins important ce qui fait que la limite de leur utilisation dépend en majorité de l'atmosphère corrosive (la corrosion) qui réduit la durée de vie de la pièce. Et pour remédier à cela ils ont utilisé plusieurs méthodes la modification du substrat ou le revêtement de sa surface.

Ce revêtement de surface est un moyen efficace et économique utilisé pour obtenir des matériaux optimaux pour leurs utilisations, parmi ces méthodes la calorisation chaude est choisie. C'est un processus de revêtement de surface souvent employé et il consiste à recouvrir le métal par une fine couche de aluminium qui diffuse dans l'acier grâce à la température et la réaction réciproque et exacte, cela nous donne des matériaux qui développent des propriétés avantageuses pour son domaine d'utilisation comme la tenue au chaud, la résistance à l'usure et la résistance à la corrosion, la méthode consiste à immerger les aciers dans un bain d'aluminium en fusion maintenu à une température fixe. Cette immersion s'accompagne généralement de la dissolution du fer dans l'aluminium puis d'une diffusion de l'aluminium dans l'acier.

L'apport d'aluminium en surface accroît considérablement la résistance à l'oxydation du fer et de ses alliages tout en gardant de bonnes propriétés mécaniques au cœur. Il permet la formation d'une fine couche d'alumine, très compacte et réfractaire, qui ralentit l'oxydation.

Notre travail consacré sur l'étude de la calorisation concerne trois aciers (décarbure, inox 304L et XC48) dont la teneur en carbone est différente. Il s'agit de protéger l'acier contre l'oxydation en effectuant un dépôt d'aluminium sur le substrat d'acier. L'aluminium est choisi grâce à sa grande affinité à l'oxygène qui se traduit par la formation d'une fine couche

d'alumine en surface résistance aux agressions. De plus, cette étude permet de visualiser et d'expliquer la diffusion du fer dans l'aluminium et inversement, ainsi que l'effet du carbone contenu dans l'acier sur le phénomène de calorisation. Le matériau ainsi obtenu acquiert des propriétés remarquables vis-à-vis du comportement à l'oxydation.

Notre mémoire est divisé en quatre chapitres, le premier chapitre consiste à définir des généralités sur les aciers et explique le phénomène d'oxydation en se basant sur des références bibliographiques puis le deuxième chapitre est consacré à la calorisation et différents paramètres qui la régissent. Le troisième chapitre est consacré à la caractérisation et les différentes techniques expérimentales utilisées, tout cela nous a permis d'obtenir des résultats qui ont été regroupés dans le chapitre quatre et traité pour la compétition des différents mécanismes et les différents intermétalliques qui se forment après l'interdiffusion des aciers et l'aluminium. Ce manuscrit se termine par une conclusion générale et des perspectives.

CHAPITRE I :
GENERALITES SUR LES
ACIERS ET LEUR
COMPORTEMENT A
L'OXYDATION

Chapitre I : Généralités Sur les aciers et leur comportement à l'oxydation

I. Introduction

Depuis des temps anciens, l'acier a été un matériau dominant dans la vie de tous les jours et son utilisation était vaste (épaves bouclier, navire, chariot.....).et il est toujours aussi utilisé à l'heure actuelle surtout dans notre société industrialisée. Telle que : des structures de bâtiments, des voitures Etc., on peut dire que ses usages sont presque illimités.

L'acier est un alliage de fer et de carbone avec au maximum 2.14% de carbone, l'une de ses particularités est son pouvoir de se durcir grâce à un traitement de trempe ou d'améliorer ses propriétés avec l'ajout d'autres éléments d'alliage (Mn, Si, P, O, N,.....etc.). Mais sa capacité à être améliorée ne s'arrête pas là car avec des traitements de surface ou à cœur on peut aussi changer ses propriétés (résistance à la corrosion, duretéEtc.)[5]

Les aciers présentent des qualités très intéressantes car ils ont des propriétés fondamentales hautes (résistance aux efforts, dureté, résistance aux chocs) D'autre part leur coût d'élaboration reste relativement modéré et compétitif .malgré tous ses avantages .les aciers montrent des insuffisances qui limitent leurs utilisations et les rendent impropres à certains usages. Très souvent, la sollicitation mécanique est en cause ; parfois, c'est l'attaque par des réactifs chimiques ou simplement par l'atmosphère qui est responsable du phénomène de corrosion.

Mais ses inconvénients étaient résolus par diverses techniques soit en ajoutant des éléments métalliques pour réaliser des nuances inoxydables .soit par divers traitements de surfaces (peinture, zingage, galvanisation à chaud, calorisation,...etc.) on obtient ainsi des aciers divers adaptés à l'utilisation que l'on veut en faire.[1]

I.1 Définition

L'acier est un alliage de fer et de carbone contenant moins de 2.14% de carbone, comme le définit le diagramme d'équilibre Fer-Carbone (figure I.1). Il peut être répertorié selon cette teneur en carbone qui fixe son niveau de dureté maximale à l'état trempé. Un acier de haute teneur en carbone sera utilisé pour sa grande dureté alors qu'un acier de teneur plus faible est moins dur et plus malléable.[2]

Il contient généralement de petites quantités d'autres éléments que le fer et le carbone, incorporés, volontairement ou non, au cours de son élaboration. On peut également y ajouter des quantités plus importantes d'éléments d'alliage ; il est considéré alors comme un acier allié [2]

I.2 Diagramme d'équilibre Fer-Carbone(Fe-C)

Il est probable que l'alliage binaire du fer et du carbone soit le plus important de tous les systèmes d'alliages [3]. Les aciers et les fontes, matériaux structuraux essentiels dans toute société technologiquement avancée, sont essentiellement des alliages fer-carbone. La présente section est axée sur l'étude du diagramme d'équilibre de ce système et sur la formation de plusieurs microstructures possibles. La figure () représente le diagramme d'équilibre Fe-C. Il représente la composition des phases et la structure des alliages dont la concentration du fer et du carbone varie.

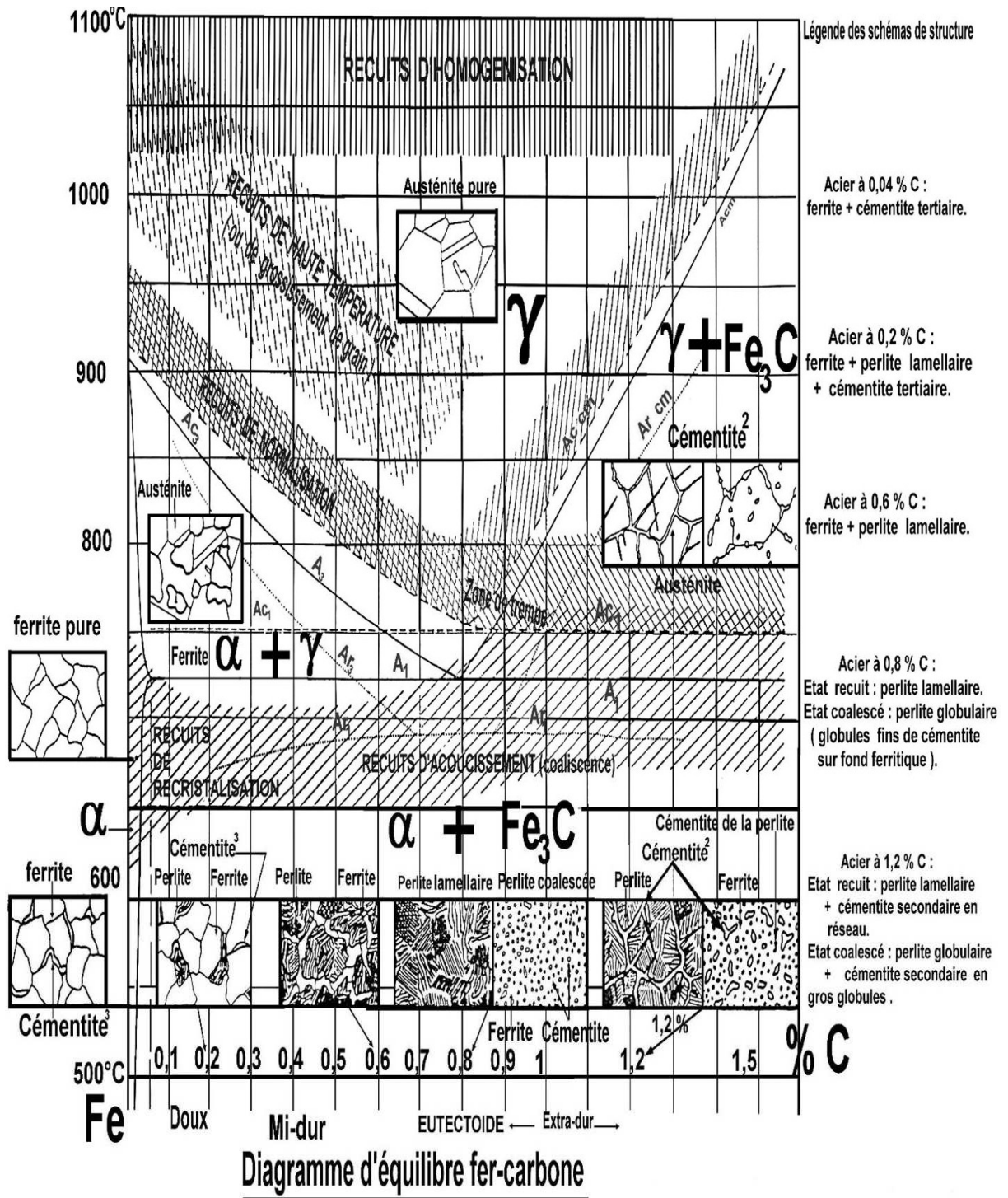


Figure --I-1.1 Diagramme d'équilibre fer-carbone [4]

I.3. Variation allotropique du fer

Le fer existe sous trois variétés allotropiques, le fer alpha, gamma et delta avec des structures cristallines : CC, CFC et CC respectivement. Il est doté des caractéristiques suivantes qui sont répertoriées dans le tableau (I..1) ce dessous :

Table 1.1 caractéristiques du fer[5]

Nombre atomique	Masse atomique (g/mole)	Rayon atomique (Å)	Masse volumique (g/cm ³)	Température de fusion (°C)
26	55.85	1.27 (dans le réseau CFC)	7.8	1539

À des basses températures jusqu'à 912°C, ses atomes sont disposés suivant un réseau cubique centré (CC) : On l'appelle alors Fer α . Le Fer α ne dissout pratiquement pas le carbone : 0.02%C au maximum à 723°C, moins de 0.01%C à 300°C.

À des températures supérieures à 912 °C et jusqu'à 1394°C le réseau cristallin est du type cubique à faces centrées (CFC) : on l'appelle Fer γ . Le fer γ dissout facilement le carbone : 0.8%C à 723°C, 2.14%C à 1147°C.

Au-dessus de 1394°C et jusqu'au point de fusion à 1538°C, le fer retrouve la structure cubique centrée du Fer α : on l'appelle alors Fer δ . Il dissout un peu mieux le carbone que le Fer α (0.07%C au maximum à 1493°C).

Jusqu'à 768°C point de Curie, le fer est ferromagnétique, au-delà il devient paramagnétique. Le caractère ferromagnétique se dit d'une substance qui peut prendre une forte aimantation.

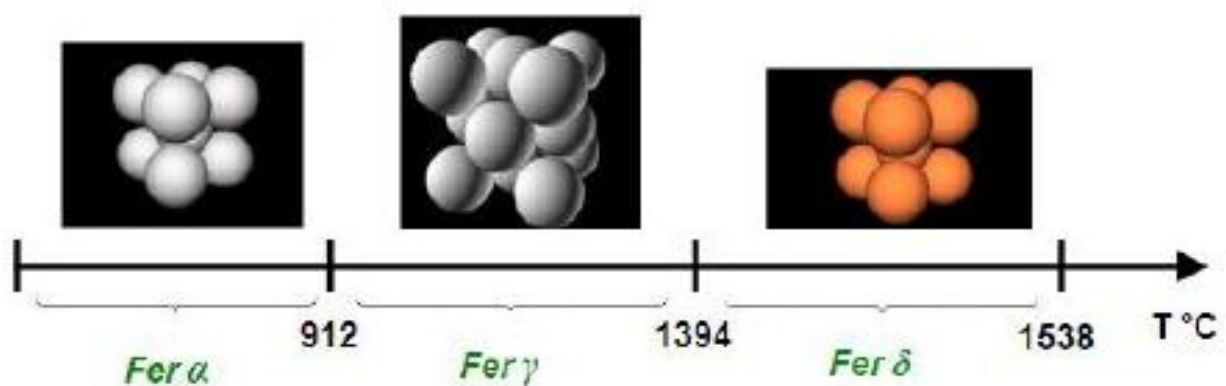


Figure I-2. Variation de la structure cristalline du fer en fonction de la température [5]

I.3 Classification des aciers

Du fait du nombre élevé d'éléments ajoutés au fer et de la gamme étendue de leur teneur, les aciers présentent un très grand nombre de nuances différentes [6]. On peut classer les divers types d'alliages à base de fer selon leur composition chimique ou selon leur domaine d'utilisation. L'adoption de cette dernière, nous permet de recenser quatre familles d'aciers

I.3.1 Classification selon leur composition chimique

On a désigné des alliages de fer et de carbone sous le nom aciers non alliés ou aciers au carbone, des alliages de fer plus ou moins carburés et d'autres éléments, en générale métalliques sous le nom d'acier alliés.

Table 2 classification des aciers selon leur composition chimique

Qualités	C (%)	Mn (%)	P (%)	Si (%)	S (%)	Allong (%)
Extra-doux	0.15	0.4	0.04	0.03	0.02	30
Doux	0.25	0.4	0.04 0.06	0.03 0.10	0.02 0.03	25
Mi- doux	0.35	0.4	0.06	0.15	0.03	20
Mi-dur	0.45	0.5	0.06	0.20	0.03	15
Dur	0.55	0.6	0.06	0.25	0.03	10
Extra-dur	0.65	0.7	0.06	0.3	0.03	5

I.3.1.1 Les aciers au carbone d'usage général

Les aciers au carbone d'usage général, utilisés tels quels, sans traitement ultérieur, constituent environ 85 % de la production des aciers. Ce sont des matériaux produits en très grande quantité et dont le prix est relativement bas. Outre le carbone, ces aciers contiennent des éléments d'addition (*manganèse, silicium...*) et des impuretés (*soufre et phosphore*) dont la présence découle de leur mode d'élaboration [7]

I.3.1.2 Les aciers de traitements thermiques

Les aciers alliés ou non alliés de traitements thermiques sont définis en fonction de leur composition. La composition chimique de ces aciers permet de déterminer les traitements qu'on peut leur appliquer en fonction des propriétés recherchées. [8]

I.3.1.3 Aciers non alliés :

Ces aciers sont, en effet, intermédiaires entre les aciers d'usage général de type A et les aciers fins de type XC ; on peut leur faire subir un traitement thermique mais les caractéristiques mécaniques obtenues peuvent être assez variables d'un lot à l'autre et même à l'intérieur d'un même lot. [7]

I.3.1.4 Aciers alliés :

On distingue deux grandes catégories d'aciers alliés

Aciers faiblement alliés : Ce sont des aciers dans lesquels aucun élément d'addition n'atteint la teneur de 5%.

Aciers fortement alliés : Dans ces aciers, au moins un élément d'addition atteint la teneur supérieure ou égale à 5% [18]

Table 3 composition chimique des aciers alliés

Elément allié	Ratio (%)	Observations
Carbone	0.2÷0.7	/
Silicium	0.1÷0.7 2÷4 (aciers spéciaux)	Ressorts tôles de transf.
Magnésium	0.3÷0.8 12÷14 (aciers très durs)	Vois ferries
S, P, Cu, Ni, Cr, V, Mo	<0.1	/

I.3.2 Classification selon leur domaine d'utilisation

I.3.2.1 Aciers à outils :

Ce sont des aciers utilisés pour la fabrication d'outils mécaniques tels que les mèches, outils de coupe, cisailles, marteaux, burins...etc. Les caractéristiques d'utilisation des aciers à outils sont semblables à celles des aciers alliés, mais elles exigent l'amélioration d'un certain nombre de propriétés : la dureté, la trempabilité ; la tenue à chaud, la ténacité, la résistance mécanique et la résistance aux chocs thermiques

Table 4 les classes d'aciers a outils [9]

Classes	Caractères Communs
Aciers à outils au carbone	Aciers d'usage general
Aciers à outils alliés pour travail à froid	Acier à haute résistance a l'usure
Aciers à outils alliés pour travail à chaud	Aciers résistant aux chocs thermiques
Aciers rapides	Aciers sur carburés

I.3.2.2 Aciers inoxydables

Les aciers inoxydables comprennent un ensemble de familles d'alliages à base de fer dont la principale propriété est la résistance à la corrosion généralisée. Toutefois, bien qu'on les qualifie d'inoxidables, ces aciers ne sont pas dans tous les cas totalement exempts d'une possibilité de corrosion. Le chrome est l'élément essentiel qui, à des teneurs supérieures à environ 12 %, rend l'acier inoxydable en favorisant, en milieu oxydant, la formation d'un film passif à sa surface. [7]

I.3.2.2.1 Influence des éléments d'addition

Les éléments d'addition (*éléments d'alliage*) sont en général des "métaux" surtout dans les aciers mais dans certains cas, ces éléments d'alliages peuvent être des "non métaux" ou des "gaz". En général, les éléments d'alliage améliorent les propriétés des aciers [8]. Les éléments d'addition dans les aciers sont nombreux (*une trentaine*), leur ajout à l'acier améliore ses propriétés on peut citer :

Manganèse : On l'utilise surtout pour améliorer les propriétés des aciers d'usage général et la trempabilité des aciers de traitements thermiques, et ce à un faible coût. Le manganèse se retrouve rarement seul comme élément d'alliage, car il entraîne plusieurs inconvénients : sensibilité à la surchauffe au cours de l'austénitisation, sensibilité qui provoque une croissance des grains ; augmentation de la fragilité au revenu ; diminution de la ductilité et de la résistance mécanique mesurées selon une direction perpendiculaire au laminage (*sens travers*).[19]

Nickel : Le nickel, qui ne forme pas de carbures, agit principalement sur les propriétés de la ferrite augmentation de la résistance mécanique et de la ténacité. Les aciers qui contiennent plus de 0.5% de nickel conservent une bonne résilience, même à des températures très basses (*aciers à 9 % de nickel utilisés pour les réservoirs cryogéniques*). Le nickel freine en outre la croissance des grains austénitiques (*aciers de cémentation*) et il exerce une action moyenne sur la trempabilité (*facteur d'augmentation de la trempabilité de 1,4/1 %Ni*).

Silicium : Le Silicium augmente par ailleurs la stabilité du revenu, mais il accroît la fragilité de l'acier. Cet élément améliore la résistance à l'oxydation à chaud et la résistance au fluage ; c'est pourquoi on peut le retrouver dans des aciers au chrome. On le retrouve également en présence de manganèse (*1,5 à 2 % de Si et 0,6 à 0,9 % de Mn*) dans les aciers manganosiliceux utilisés pour la fabrication des ressorts (*limite d'élasticité élevée*).

Chrome : Le chrome augmente considérablement la trempabilité (*facteur d'augmentation de la trempabilité de 3,2/1 % Cr*). Il améliore également la résistance au revenu et la tenue à chaud, grâce à la formation de carbures de chrome qui exercent un effet de durcissement par précipitation, durcissement qui pallie l'adoucissement de la martensite. Enfin, le chrome, qui joue un rôle de premier plan dans la résistance à la corrosion, est l'élément d'addition le plus important des aciers inoxydables. On emploie le chrome dans les généralement associée à un oxyde qui croît lentement grâce à un mécanisme contrôlé par la diffusion.

Comportements des aciers à l'oxydation

I.4 Introduction

La corrosion est un phénomène de dégradation et d'oxydation des métaux sous l'action du milieu corrosif. Elle entraîne des modifications dans les propriétés du métal et souvent une dégradation fonctionnelle du métal lui-même. Elle correspond au retour de la matière à son état le plus stable sous l'effet des réactions chimiques ou électrochimiques (réaction d'oxydoréduction). Il s'agit d'un phénomène naturel contre lequel faut être vigilant.[17]

I.5 Type d'oxydation

L'oxydation des aciers se produit lorsqu'une interaction de type physico-chimique intervient entre la surface de l'acier et son environnement. Il existe deux types d'oxydation :

I.5.1 L'oxydation sèche (par des gaz à haute température)

lorsqu'il s'agit d'un environnement sec, comme par exemple l'attaque d'un métal par un gaz qui se traduit par une réaction chimique d'oxydo-réduction entre le métal et un agent corrosif non métallique (O, Cl, F, SO₂, CO, CO₂, H₂O...), avec formation d'un composé (oxyde, chlorure, sulfure, fluorure...), en milieu gazeux.

I.5.2 L'oxydation humide ou corrosion (électrochimique ou aqueuse)

lorsqu'il s'agit d'un environnement liquide servant d'électrolyte : Il s'agit là encore d'une réaction d'oxydoréduction, mais avec des échanges d'électrons (à travers le métal) et d'ions (à travers un liquide polaire, généralement une solution aqueuse, jouant le rôle d'électrolyte). Le mécanisme de formation des produits de corrosion repose généralement sur les étapes qui se résument comme suit[18]:

-Epaississement de ce film assuré par la diffusion des espèces (cations métalliques et/ou anions) à travers la couche d'oxyde.

-Apparition de fissures ou microfissures dans le métal et/ou dans la couche d'oxyde.

La protection de l'acier est assurée par la formation après oxydation d'une couche d'oxyde protectrice, adhérente, stable, dense et à croissance lente. Une protection efficace est L'eau de mer est un milieu particulièrement agressif vis-à-vis de la des matériaux métalliques dont l'acier a toutefois l'inconvénient d'être sujet à la corrosion et l'objet d'étude depuis de nombreuses années. Il existe différents type de corrosion humide :

I.5.2.1 Corrosion uniforme

La corrosion peut être soit généralisée sur toute la surface du matériau qui joue le rôle à la fois d'anode et de cathode et on l'appelle corrosion uniforme, soit corrosion localisée dans le cas où la réaction de corrosion se déroule à un lieu spécifiquement anodique d'un matériau. En pratique, ce type de corrosion provient d'une hétérogénéité du matériau ou de l'environnement.

I.5.2.2 Corrosion localisée

C'est une corrosion qui se déroule en un lieu spécifiquement anodique d'une surface ou d'une structure métallique. Elle diffère de la corrosion uniforme car on distingue clairement les endroits anodiques et cathodiques. En pratique, la corrosion localisée provient d'une hétérogénéité du matériau ou de l'environnement. [33]. La corrosion localisée survient sur une partie du métal à un taux bien supérieur au reste de la surface; elle peut avoir plusieurs formes [33]. Ce phénomène est très important. Beaucoup de problèmes de corrosion surviennent bien qu'on ait choisi un métal qui convienne pour milieu donné dans lequel d'habitude il ne se corrode pas mais où il peut quand même être sujet à la corrosion localisée.

Les deux formes de corrosion les plus couramment rangées sont la corrosion par piqûres et la corrosion inter granulaire [34]. La corrosion localisée se produit parfois sur des matériaux en situation de corrosion active mais en général, elle constitue plutôt une maladie des matériaux passivables suite à des dégradations locales de la passivité [34]. La corrosion localisée englobe plusieurs classes, ainsi, les chercheurs [34] ont subdivisé ce type de corrosion en huit catégories.

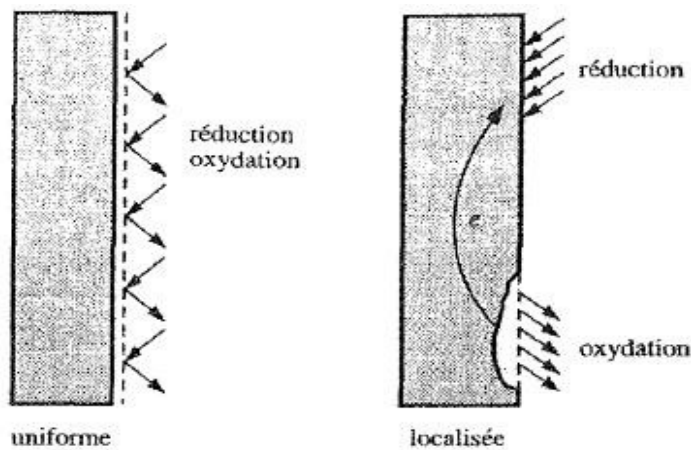


Figure I-3 corrosion uniforme et corrosion localisée d'un métal

I.5.2.3 corrosion par piquête.

Est une forme de corrosion localisée dans laquelle les pertes en métal se présentent sous forme de trous de section faible par rapport à la surface globale exposée. L'attaque se limite à des piquêtes très localisées et pouvant progresser très rapidement en profondeur. Les solutions les plus agressives contiennent des chlorures, bromures, hypochlorites. La présence de sulfures et d' H_2S exacerbe les problèmes de corrosion par piquête en abaissant systématiquement les critères de résistance, la présence d'un cation oxydant (Fe^{+3} , Cu^{+2} , Hg^{+2} ...). Permet la formation des piquêtes même en absence d'oxygène. Les aciers inoxydables sont particulièrement sensibles à la corrosion par piquêtes, mais d'autres métaux comme le fer passif. La corrosion par piquêtes produite par certains anions, notamment le chlorure, sur les métaux qui sont protégés par un film d'oxyde mince [33]. Elle introduit des cavités de quelques dizaines de micromètre de diamètre à l'intérieur du matériau à partir d'une ouverture de faible surface.

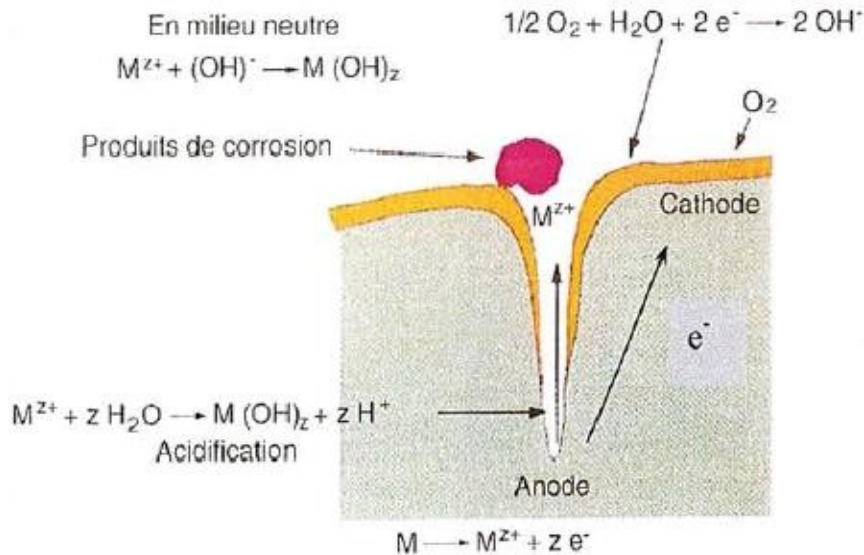


Figure I-4 Corrosion par piqûtes

I.5.2.4 Corrosion sélective.

C'est l'oxydation d'un composant de l'alliage conduisant à la formation d'une structure métallique poreuse. Les différents cas de corrosion sélective sont classés suivant la nature des alliages considérés; les deux plus fréquents sont les suivants:

- Délignification des laitons: corrosion sélective du zinc (ou corrosion de l'alliage puis redéposition du cuivre. le laiton prend la teinte rouge du cuivre. [36].
- Graphitisation des fontes : corrosion de fer, le graphite n'étant pas attaqué. Avec les fontes à graphite lamellaire, l'attaque progresse en profondeur sans dégradation visible à l'œil nu.

I.5.2.5 Corrosion intergranulaire.

C'est également une attaque localisée, par contre plus sélective, causée généralement par les traitements thermiques subits par le métal, qui se développe aux points de jonctions des grains de métal. Elle est invisible à l'œil nu, par contre, affecte considérablement la résistance mécanique du métal.

En effet, les points de jonctions constituent, des zones désordonnées par rapport au réseau cristallographique plus régulier des grains. Ils admettent de ce fait de nombreux défauts de structures (lacunes, dislocation), favorables à la précipitation de phases intermétalliques ou de composés métalliques tels que les carbures, ainsi qu'à la ségrégation d'impureté en solution solide. Sous prétexte, qu'ils sont chimiquement plus actifs, ils constituent une cible vulnérable lorsqu'ils sont exposés dans un milieu corrosif. A titre d'exemple ; on rencontre cette forme de corrosion dans les aciers inoxydables

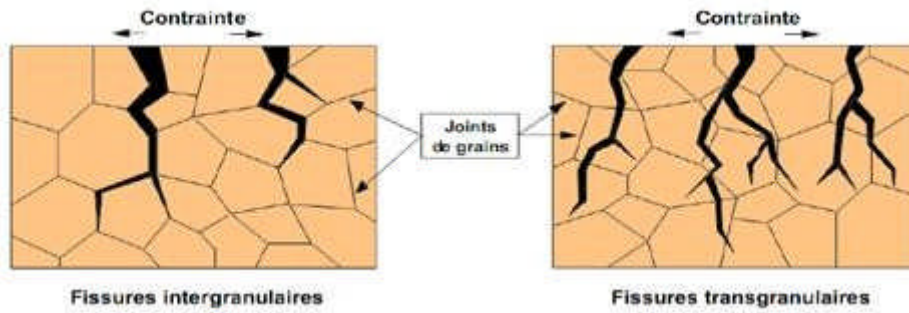


Figure I-5 Corrosion inter granulaire d'un acier inoxydable

I.5.2.6 Corrosion sous contrainte.

Comme son nom l'indique, la corrosion sous contrainte (CSC) résulte de l'action conjuguée d'une contrainte mécanique (résiduelle ou appliquée), et d'un milieu agressif vis à vis du matériau. Ce type de corrosion, particulièrement sournois et dangereux pour les installations, se caractérise par l'apparition de fissures inter ou transgranulaires dont la direction générale de propagation est perpendiculaire à la plus grande contrainte.

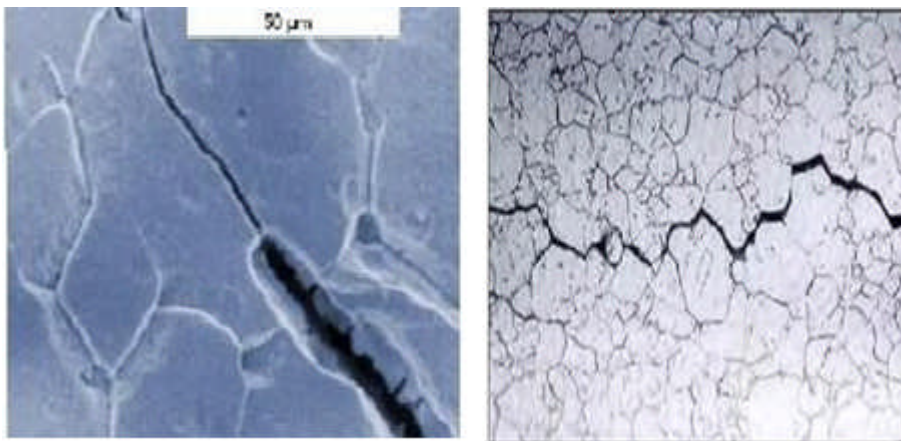


Figure I-6 Représentation schématique de fissures de CSC Observées au microscope [36]

I.5.2.7 Corrosion fatigue

La corrosion dans les conditions de charges cycliques est la réduction considérable de la résistance à la fatigue du métal considéré. Dans ce cas, la courbe de fatigue peut ne pas présenter de limite d'endurance et diminuer vers les très faibles contraintes de façon monotone; cette diminution est due à l'effet combiné des facteurs électrochimiques et des facteurs mécaniques. [37]

I.5.2.8 Corrosion érosion

Elle est à l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'un enlèvement mécanique de la matière; elle a souvent lieu sur des métaux exposés à l'écoulement rapide d'un fluide. [38]

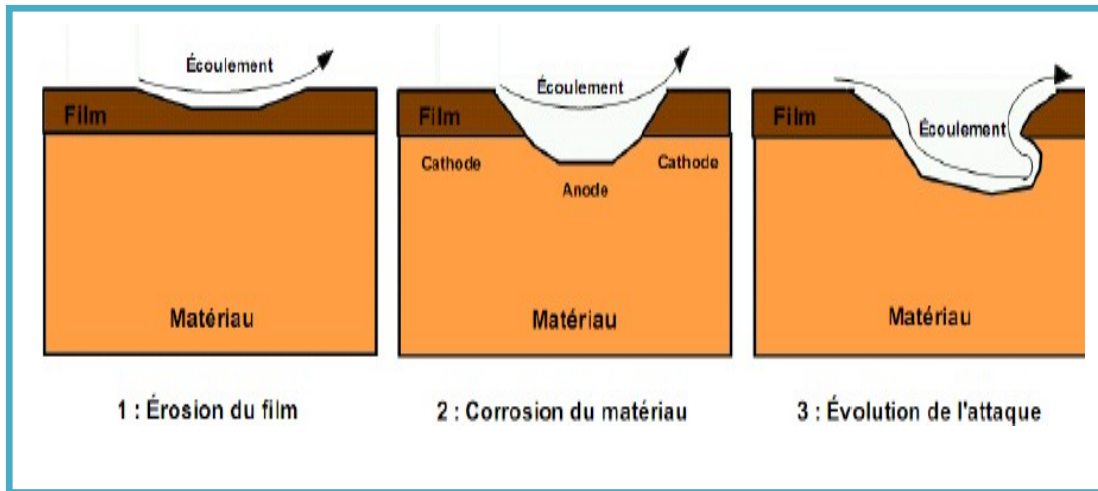
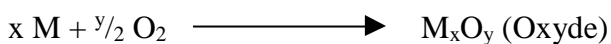


Figure I-7 Représentation schématique du phénomène de corrosion érosion.

I.6 L'oxydation à Haute température

Principe

L'oxydation est la réaction que nous attribuons à la mise en contact d'un métal M avec un gaz oxydant. Le contact de l'élément oxydant qui est l'oxygène avec le métal M dans les conditions normales de pression et de température implique la formation d'oxydes à la surface du métal M.

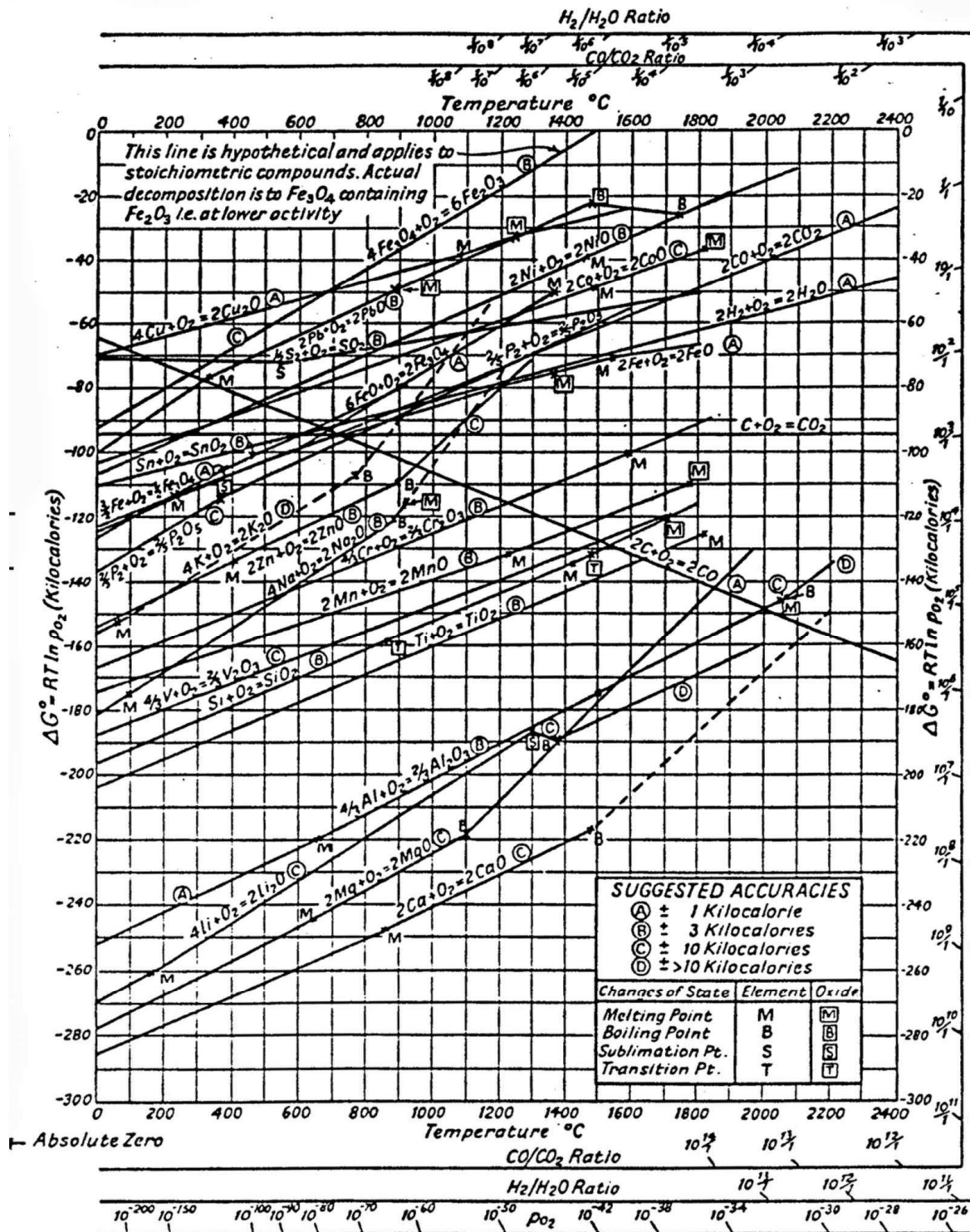


Si la vitesse d'oxydation est faible à température ordinaire (25°C), elle devient importante pour des températures supérieures à 500°C.

Les oxydes formés diffèrent suivant les constituants présents dans l'alliage. Comme pour la plupart des réactions chimiques, la prévision de la nature des produits de réaction se fait suivant deux points de vue complémentaires : la cinétique hétérogène et la thermodynamique. D'un point de vue cinétique, l'oxyde recouvrant l'alliage sera celui qui se forme le plus rapidement, suivant une loi cinétique logarithmique, linéaire, parabolique ou mixte.

Par contre les lois de la thermodynamique indiquent que cela devrait être le plus stable qui subsiste. Les diagrammes d'ELLINGHAM ($G^\circ = f(T)$) ou encore les diagrammes de phases permettent d'apporter un pronostic thermodynamique concernant l'oxyde susceptible de se former. La couche d'oxyde joue alors le rôle de barrière de diffusion entre la matrice métallique et l'oxygène de l'air. Cette barrière ne peut pas stopper totalement l'action oxydante, car les éléments de l'alliage ou l'oxygène peuvent diffuser, sous forme ionique, à

travers de cette couche plus ou moins protectrice. La formation de la couche d'oxyde sur un alliage a été schématisée par Kofstad (figure) [10]. la figure en dessous représente le diagramme d'ELLINGHAM :



The standard free energy of formation of metallurgically important oxides as a function of temperature (from Darken and Gurry³²).

Figure diagramme d'ELLINGHAM [10]

La formation d'une couche d'oxyde va définir la résistance à l'oxydation à haute température d'un alliage. La couche sera protectrice si elle est adhérente et elle constitue une barrière à la diffusion des atomes, des molécules ou des ions, donc caractérisée par une lente vitesse de croissance [21 ; 20].

Le problème d'adhérence entre la couche et le métal est à l'origine de l'effet néfaste de l'oxydation car un décollement de celle-ci remet la matrice métallique en contact direct avec l'oxygène et provoque une surconsommation de l'alliage. Une nouvelle oxydation peut appauvrir l'alliage en élément sollicité pour former la couche d'oxyde (par exemple : le chrome formant la chromine).

La figure suivante montre le mécanisme de la formation de la couche d'oxyde et la réaction métal-oxygène selon KOSTAND :

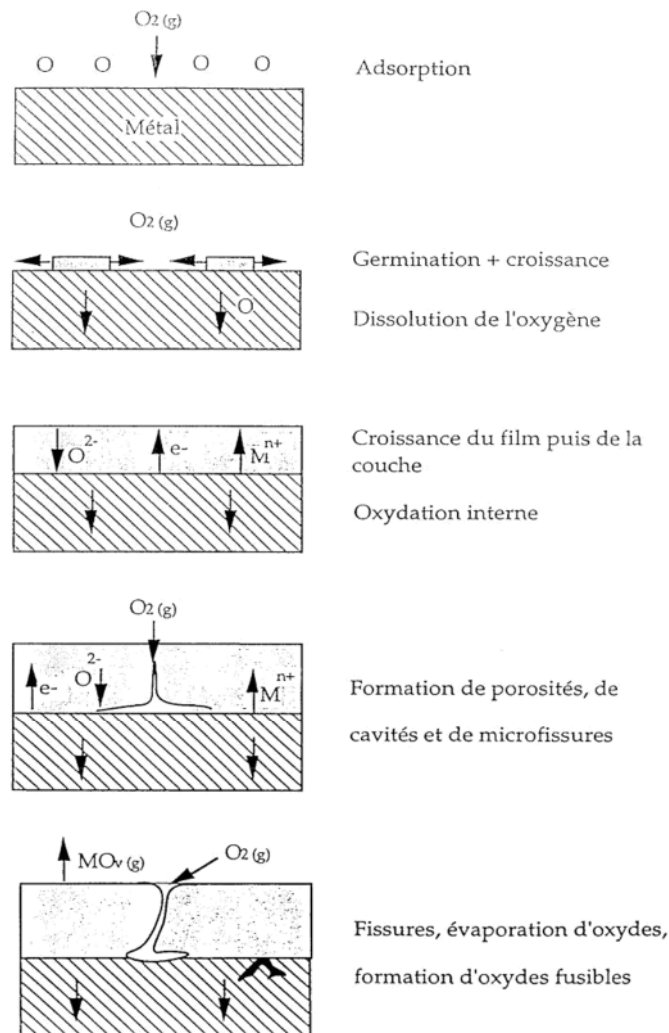


Figure-I-8 Schématisation, selon Kofstad, de la réaction Métal-oxygène [10].

Selon Kosfstad la réaction entre le métal et l'oxygène se divise en cinq étapes qui sont les suivantes :

- l'assimilation de l'oxygène par le métal
- début de la réaction entre le métal et l'oxygène (dissolution de l'oxygène)
- création et augmentation de la couche de corrosion
- la pénétration de l'oxygène à partir de porosité (qui se trouve au niveau de la couche de corrosion) vers le métal
- la continuité de la réaction d'oxydation et le dégagement des oxydes sous forme de vapeur

I.7 Facteurs d'influence sur l'oxydation :

L'oxydation d'un acier est dépendante des trois paramètres : environnement extérieur, la composition de l'alliage et le mode de croissance de la couche protectrice

I.7.1 Les paramètres extérieurs

Les conditions d'utilisation d'un métal font qu'il est instable sous l'effet du gaz environnant. Il va réagir, suivant la composition du gaz et les conditions de réaction, pour former des oxydes, des sulfures, carbures, nitrures ou encore des composés mixtes de réaction. Nous nous intéresserons surtout à l'action de l'oxygène ; les facteurs pris en compte seront principalement la température, la pression partielle d'oxygène et le temps. D'autres paramètres peuvent être pris en considération comme le taux d'humidité de l'air, la pression partielle d'azote, l'état de surface de la pièce (polissage).

I.7.2 Le mode de croissance de la couche.

Lors de l'oxydation, après la phase de germination, une fine couche recouvre le métal et le protège du gaz ambiant. Le phénomène d'oxydation se poursuit alors par diffusion suivant la théorie de WAGNER [11].

C'est une diffusion interne quand l'oxygène diffuse de l'extérieur vers le métal et une diffusion externe quand c'est un cation métallique de l'alliage qui diffuse vers l'interface externe. La diffusion peut se produire via des sites interstitiels, des lacunes et les joints de grains d'oxyde. Suivant l'alliage étudié, nous pouvons rencontrer une diffusion externe, interne ou mixte.

Plusieurs autres phénomènes peuvent aussi être considérés pour la compréhension du mécanisme de croissance de la couche : les contraintes de croissance ou thermiques, la formation des couches multiples, la formation des composés volatils...

I.7.3 La composition du métal ou de l'alliage.

La connaissance de la composition du substrat métallique est primordiale pour définir son mode d'oxydation. La chromine et l'alumine sont les oxydes les plus protecteurs contre la corrosion à haute température. Ils se forment à la surface des échantillons grâce à une réserve de l'élément constitutif de la couche au sein du substrat. Il existe des alliages chromino-formeurs (M-Cr-Ni ou M-Cr avec M = Fe, Co, Ni) formant une couche de Cr₂O₃ et des alliages alumino-formeurs (M-Cr-Al ou M-Al avec M = Fe, Co, Ni) formant une couche de Al₂O₃.

La composition de l'acier permet d'envisager thermodynamiquement l'oxyde susceptible de se former. Toutefois, les impuretés peuvent jouer un rôle sur la cinétique d'oxydation en favorisant la formation d'un oxyde différent.

Remarque : Nous pouvons aussi rencontrer un problème d'homogénéité dans l'acier. Celui-ci peut être à l'origine de variations dans les résultats obtenus sur deux échantillons étudiés sous les mêmes conditions d'oxydation.

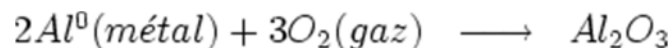
I.8 Résistance à l'oxydation des aciers

La dégradation des pièces mécaniques par l'oxydation, la fatigue, la corrosion, l'usure, le grippage débute toujours par la surface ; par conséquent la surface ; doit avoir des caractéristiques mécaniques particulières (dureté élevée, précontraintes de compression...). Un traitement de surface est préconisé dans le but d'améliorer les caractéristiques superficielles des aciers et concerne donc en toute généralité la résistance à la corrosion (sèche ou électrolytique), la conductibilité, les propriétés optiques, la résistance au frottement ou à l'usure par frottement.

Pour améliorer les propriétés superficielles des aciers, plusieurs méthodes de protection sont utilisées

I.9 L'oxydation dans l'aluminium

L'aluminium est naturellement recouvert d'une couche de protection, ou couche de passivation. Il s'agit d'une couche d'oxyde formée suivant la réaction :



La très forte réactivité de l'aluminium est due à une valeur élevée de l'énergie libre (1675kJ)La piqûration est provoquée par la rupture du film d'oxyde dans un milieu contenant par exemple des ions chlorure (Cl⁻). La piqûration est influencée par le milieu dans lequel se trouve l'aluminium : acide, nourriture. La composition de l'alliage peut également rentrer en ligne de compte. La présence de cuivre dans l'alliage peut par exemple être une cause de piqûration. Cependant, le milieu extérieur est le facteur dominant

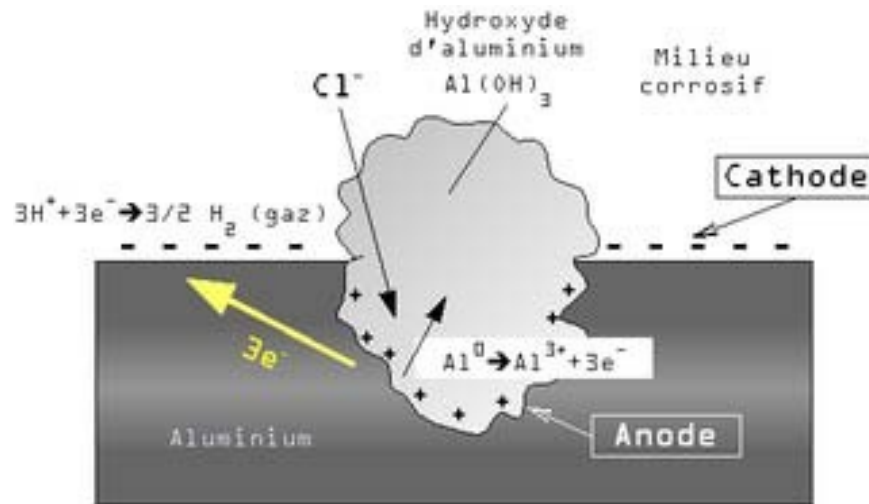


Figure I-9 Schéma simplifié de la corrosion par piqûre d'un alliage d'aluminium suivant VargelSchéma

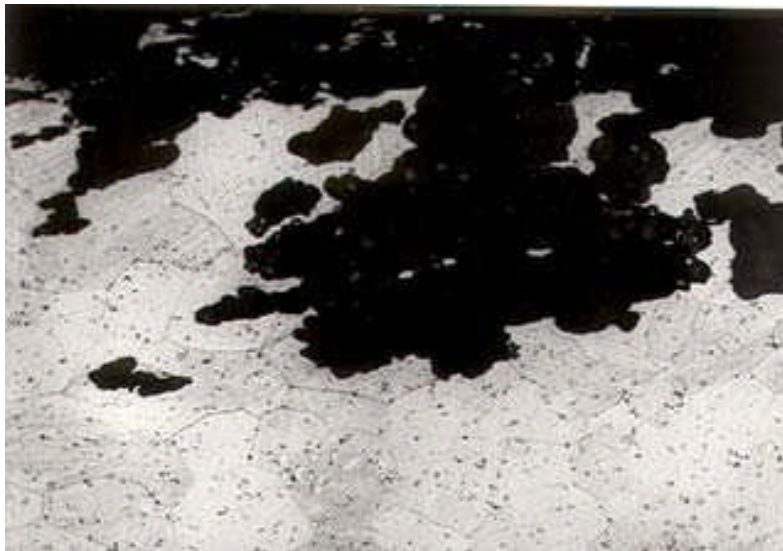
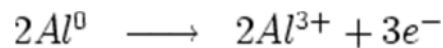
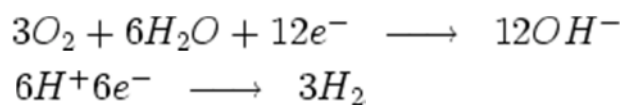


Figure I-10 Coupe d'une piqûre sur un alliage d'aluminium de la famille des 2000, Microscopie optique

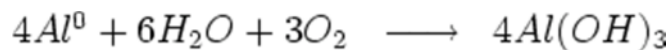
Après la rupture du film protecteur, l'aluminium nu devient une anode où se produit la réaction d'oxydation suivante :



À la cathode sur la surface du métal, nous avons les réactions suivantes :



Globalement, l'aluminium métal se dissout pour former de l'hydroxyde d'aluminium (souvent appelé par erreur alumine dans le langage courant) suivant la réaction :






Piqûre (gros plan)	Aspect de surface d'un alliage d'aluminium type 7000 avec des piqûres de corrosion (après décapage)	Aspect de surface d'un alliage d'aluminium type 7000 avec des piqûres de corrosion.
<p>(a)</p>  <p>Gros plan, la pustule d'hydroxyde d'aluminium est bien visible</p>	<p>(b)</p>  <p>Piqûre sans l'hydroxyde</p>	<p>(c)</p>  <p>Piqûres avec l'hydroxyde d'aluminium</p>

Figure I-11 a)Piqûre b) Aspect de surface d'un alliage d'Al avec piqûres de corrosion (après décapage)c) Aspect de surface d'un alliage d'Al avec des piqûres de corrosion

I.10 Paramètre de corrosion et leur Quantification :

I.10.1 Vitesse de la corrosion

La vitesse de corrosion d'un métal dans un milieu corrosif dépend à la fois des caractéristiques de ces deux paramètres. La température et le PH ont une influence directe sur la vitesse de corrosion, et une influence indirecte à travers la phase aqueuse. Les conditions de flux, le film formé à la surface du métal et la pression ont une influence directe à travers la pression partielle du CO₂. [38].

I.10.2 Effet de la température

Généralement, l'augmentation de la température accélère les phénomènes de corrosion car elle diminue les domaines de stabilité des métaux et accélère les cinétiques de réaction et de transport. L'importance de son influence diffère cependant en fonction du milieu corrosif dans lequel se trouve le matériau [38].

I.10.3 Effet de l'acidité

La susceptibilité du matériau à la corrosion est fonction du PH de l'électrolyte; une forte concentration en protons dans la solution augmente l'agressivité du milieu, ce qui modifie les équilibres des réactions chimiques et électrochimiques. La corrosion augmente avec la diminution du PH du milieu. [36]. La vitesse de corrosion est donnée par l'équation de Faraday. Elle permet de déterminer la perte de métal.

$$m = A \cdot I_{\text{corr}} \cdot t / n \cdot F \quad \text{(I.1)}$$

Avec :

m : perte de masse (gramme).

I_{corr}: intensité du courant de corrosion (A).

t : temps.

n : nombre de valence du métal (n = 2 pour le fer).

F : 96500 coulomb : nombre de Faraday (C).

A : nombre atomique de métal (A = 55,85, pour le fer (g)).

On exprime la vitesse de corrosion en perte d'épaisseur par année en millimètres (mm/an) ou en perte de masse par décimètre carré et par jour (mg/dm².d). Pour étudier la corrosion il est particulièrement important de connaître l'évolution des potentiels d'électrodes quand un courant circule entre l'anode et la cathode, c'est à dire de pouvoir mesurer la variation des potentiels de l'anode et de la cathode en fonction du courant (ou de la densité de courant) [38].

I.10.4 Mesure du potentiel libre

Cette mesure permet au potentiel de corrosion, E_{corr} , de l'électrode de travail de l'acier ou des anodes immergés dans la solution de NaCl à 3% en poids, d'atteindre l'état stationnaire et de fixer le domaine de polarisation potentiodynamique.

I.10.5 Mesure d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS), ou bien la dynamique de la spectroscopie d'impédance électrochimique (DEIS) soient des méthodes qui permet peut de séparée les contributions des différents phénomènes chimiques et électrochimiques se déroulant à l'interface métal solution. Les tracés des diagrammes d'impédances mettent en évidence les phénomènes élémentaires susceptibles de se produire sur la surface étudiée.[17]

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une méthode non stationnaire qui permet d'avoir des informations sur les étapes élémentaires qui constituent le processus électrochimique global. Son principe consiste à superposer au potentiel de l'électrode une modulation de potentiel sinusoïdale de faible amplitude et à suivre la réponse en courant pour différentes fréquences du signal perturbateur[17]

I.10.6 Mesure du courant de corrosion par la méthode des droites de Tafel

La méthode de Tafel consiste à polariser fortement (loin de l'équilibre) des deux côtés anodique ($\eta \gg 100 \text{ mV}$) et cathodique ($\eta \ll -100 \text{ mV}$) dans un domaine de potentiel de $\pm 300 \text{ mV} / E_{\text{lib}}$. Elle exprime une linéarité, dite droite de Tafel, entre la surtension, η , et le logarithme de la densité de courant, i [14]. Elle est en effet une méthode basée sur l'extrapolation de la loi de Butler-Volmer [15]. Pour des surtensions largement positives ou largement négatives, un ou l'autre des termes de l'équation devient prédominant :

- Pour $\eta < 0$ processus cathodique :
$$i = i_c = -i_0 e^{\frac{(-\alpha_c)nF\eta_c}{RT}}$$
- Pour $\eta > 0$ processus anodique :
$$i = i_a = i_0 e^{\frac{(1-\alpha_a)nF\eta_a}{RT}}$$

Ces relations peuvent être écrites sous forme d'équations de Tafel

$$\log|i| = \log i_{corr} + \frac{1}{b_c} \eta_c$$

$$\log i = \log i_{corr} + \frac{1}{b_a} \eta_a$$

$$b_a = \frac{2.3RT}{(\alpha_a)nF} \text{ et } b_c = \frac{2.3RT}{(\alpha_c)nF}$$

Sont les pentes des droites de Tafel anodique et cathodique respectivement.

Les équations permettent d'accéder à la valeur de la densité de courant de corrosion, i_{corr} , à l'intersection des droites de Tafel anodique et cathodique, extrapolées au potentiel de corrosion (Fig. II.10) [16]. Le coefficient de transfert peut être déterminé à partir de la valeur de la pente anodique ou cathodique. Pour les réactions contrôlées par la diffusion, la loi de Tafel est satisfaisante pour de faibles surtensions. Pour des surtensions élevées le flux de diffusion fixe l'intensité du courant. En milieu aqueux aéré, la réaction de réduction du dioxygène dissous est l'étape limitant avec une cinétique de diffusion. Dans ce cas, i_{corr} est déterminé à partir de la branche cathodique avec $i_{corr} = i_{lim,O_2}$

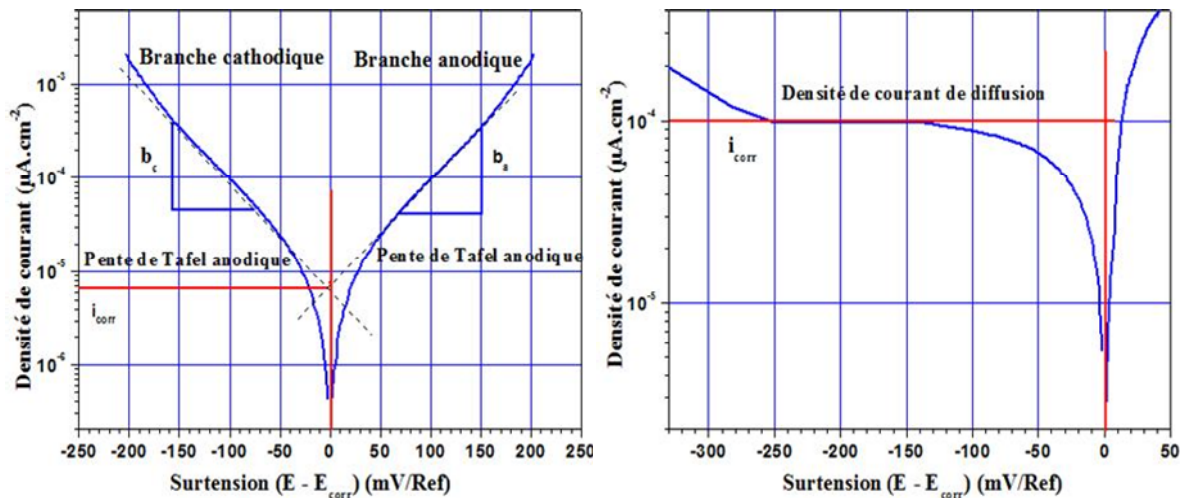


Figure I-12 Détermination des paramètres électrochimiques par la méthode des droites de Tafel

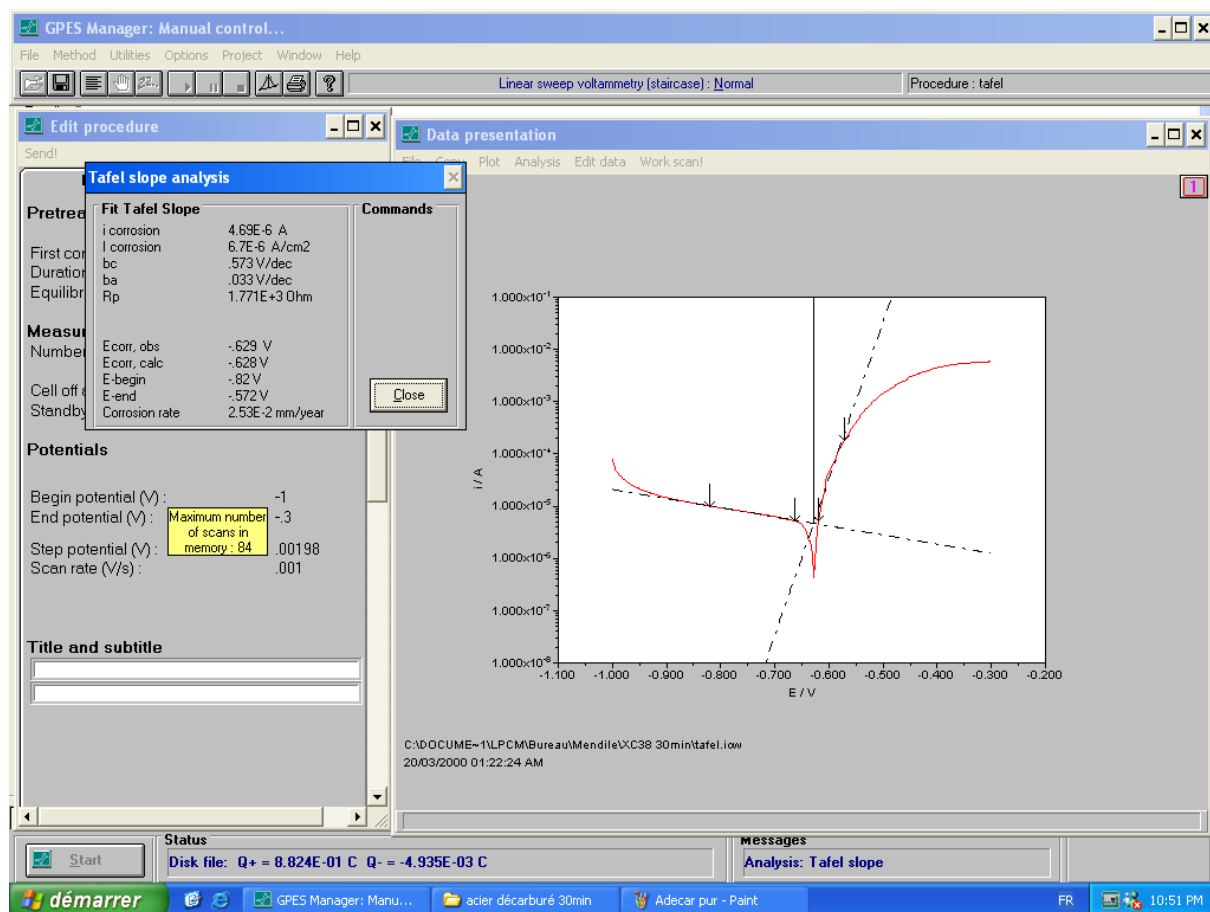


Figure I-13 : exemple de courbe de tafel de un acier XC38

CHAPITRE II : TECHNIQUE DE CALORISATION

II.1. Introduction et définition

La calorisation est un procédé thermochimique qui consiste à saturer la surface d'un acier en aluminium, autrement dit, c'est la diffusion superficielle de l'aluminium dans l'acier. On utilise l'aluminium pour ça faculté à développer une couche d'oxyde (Al_2O_3) qui est imperméable à l'oxygène (couche de passivation). Cela préserve le métal de l'oxydation et le protège dans les milieux corrosifs [22].

Le plus souvent, la calorisation s'effectue dans des mélanges de poudres. Les pièces sont enfermées dans une caisse remplie de ciment composé d'aluminium (25 à 75%) et de chlorure d'ammoniac (~1%) et le reste en alumine. La calorisation s'opère à 900°C ou 1050°C pendant 3 à 12 h.

Une autre méthode est aussi utilisée, elle consiste à immerger les aciers dans un bain d'aluminium en fusion. Nous avons focalisé nos tests en utilisant ce procédé dans lequel on plongeait l'acier dans un bain à 700°C ou 800°C pendant 45 à 90 min. Cette immersion s'accompagne généralement de la dissolution du fer dans l'aluminium [22].

II.2. Propriétés physiques du fer et d'aluminium

Les propriétés physiques du fer et d'aluminium ont une influence importante sur le processus de calorisation lors du contact entre les deux métaux [32]. Les différentes propriétés physiques du fer et d'aluminium sont répertoriées dans le tableau. II.1

Tableau. II.1. Propriétés physiques du fer et d'aluminium [32]

Propriétés	Symbole	Unité	Fer	Aluminium
Masse volumique	ρ	Kg.m^{-1}	7870	2698
Point de fusion (1013 mbar)	T_f	°C	1536	660.45
Capacité calorifique massique	C_p	J.Kg.K^{-1}	450 ($\text{Fe}\alpha$) 510 à 720 ($\text{Fe}\gamma$)	897
Conductivité thermique	λ	$\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$	75	237
Coefficient de dilatation linéique	α_l	$10^{-6}.\text{K}^{-1}$	12.6($\text{Fe}\alpha$) 23.4($\text{Fe}\gamma$)	23.1
Module d'Young	E	MPa	210000	69000

II.2.1. Température de fusion

L'écart important de température de fusion du fer et celle de l'aluminium est un avantage pour la réussite du processus de calorisation quand on envisage de réaliser une interaction solide/liquide. On dispose dans ce cas la, une plage de température importante (660-1536°C) pour réaliser une interaction entre l'acier solide et l'aluminium liquide

II.2.2. Coefficient de dilatation linéique

La différence de coefficient de dilatation linéique du fer et d'aluminium est importante à température ambiante, pour l'aluminium le coefficient de dilatation linéique est de $23,1 \cdot 10^{-6} \cdot K^{-1}$, et qu'il est de $12,6 \cdot 10^{-6} \cdot K^{-1}$ pour la ferrite (Fer α). Alors que pour des températures élevées, (supérieures à 900°C), les coefficients de dilatation sont proches, puisque celui de l'austénite (Fer γ) est égal à $23,4 \cdot 10^{-6} \cdot K^{-1}$.

Cette différence pour les températures inférieures à 900°C peut causer des contraintes mécaniques d'origine thermique au voisinage de l'interface pendant le refroidissement après l'établissement de la liaison entre les deux matériaux.

II.2.3. Propriétés thermique

Les propriétés thermiques semblent être d'une grande importance lorsqu'on envisage de mettre en contact le fer et l'aluminium, donc passer d'un chauffage à un refroidissement. La différence de conductivité thermique entre le fer ($75 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) et l'aluminium ($237 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) entraîne une forte difficulté de l'établissement de la liaison entre les deux matériaux d'une part. D'autre part, l'absorption et la diffusion de chaleur dans les deux matériaux est très différente, ce qui risque de poser des difficultés lors du chauffage, au moment de l'adhérence entre les deux matériaux

II.3. Méthodes de Calorisation

Dans le but d'améliorer les propriétés d'un acier et surtout sa résistance à l'oxydation à haute température, on se réfère Il existe différentes méthodes de Calorisation mais en distingue deux principale :

II.3.1. Calorisation en caisse ou calorisation en phase gazeuse

Son principe est simple, il consiste à introduire les pièces d'aciers à caloriser dans une caisse contenant un mélange ciment d'aluminium (Al), d'alumine (Al_2O_3) comme un diluant inerte et du chlorure d'ammonium (NH_4Cl) comme un diluant chloré pulvérulent. Le tout est porté à une température (900 à 1100) °C. L'aluminium diffuse dans l'acier et forme une

couche superficielle résistante à l'oxydation à haute température. Les travaux antécédents ont été réalisés à des températures supérieures à 900°C. En effet, le traitement thermochimique des aciers alliés à ces températures peut sévèrement dégrader leurs propriétés mécaniques telles que la résistance à haute température et au fluage [23]

Pour empêcher une telle dégradation, le processus de calorisation en caisse est nécessaire pour être conduit aux températures en-dessous de 700°C. Plus récemment, les études ont démontré que les aciers alliés peuvent être calorisés à températures aussi basses que 525°C.

II.3.2. Calorisation en phase liquide

Cette technique consiste à introduire les pièces à traiter dans un bain d'aluminium fondu saturé en fer (jusqu'à 6 à 8%), ajouté pour éviter la dissolution de pièces à traiter dans l'aluminium. L'opération s'effectue à partir de la température de 700°C, pour assurer la fusion totale de l'aluminium, pendant 45 à 90mn. L'épaisseur de la couche intermétallique formée atteint la valeur de 0,25 à 1,10 mm [24]

II.4. Mécanisme de calorisation

La calorisation ou Hot-Dip Coating (HDA) en anglais, implique essentiellement une réaction entre le solide Fe à la surface de l'acier et l'aluminium liquide. Le substrat d'acier à caloriser est immergé dans un bain d'aluminium fondu ou ses alliages. Le processus de revêtement se produit par mouillage, dissolution, inter-diffusion, puis la formation de composés intermétalliques. Il doit être apprécié que dans l'immersion à chaud dans un bain d'aluminium, il est difficile de rejoindre l'aluminium avec l'acier sans la formation de la couche intermétallique à la face du solide en raison de leur solubilité mutuelle limitée. Une surface propre du substrat assure un bon mouillage et authentifie mieux le contact avec l'aluminium.

L'aluminium a une bonne affinité avec l'oxygène. La présence d'oxyde de fer dans la masse fondue devient encore le problème pour le processus par immersion à chaud [25]. La couche intermétallique possède un caractère fragile. Cette couche se développe et se dissout en même temps que dans le bain d'aluminium fondu, qui est directement associée à la perte du substrat d'acier. Le taux de croissance de la couche intermétallique est étroitement lié à la température et au temps de maintien. L'épaisseur de la couche varie également en fonction de la composition chimique du bain de calorisation et du substrat d'acier [25].

II.5. Morphologie de la couche intermétallique

Dans la calorisation des aciers, la morphologie de la couche intermétallique est identifiée

dans de nombreuses études. Elle apparaît sous un profil de dents de scie qui constituent essentiellement le composé intermétallique Fe_2Al_5 de système cristallin orthorhombique formé à une température inférieure à 950°C [25].

L'épaisseur de la couche intermétallique varie avec la variation du bain de calorisation. Ceci est confirmé avec les travaux de **Gul Hameed Awan et al.** qui ont montré que l'épaisseur de la couche intermétallique semble épaisse dans l'aluminium pur et expose une croissance en profil de dents de scie. Son épaisseur atteint la valeur de $0,5\text{mm}$ à 700°C pendant 30mn. Avec une incorporation graduelle du silicium dans le bain d'aluminium, l'épaisseur de la couche intermétallique diminue et la morphologie devient de plus en plus plane (homogène), mais le rôle du silicium n'est pas encore mis en évidence [25-26].

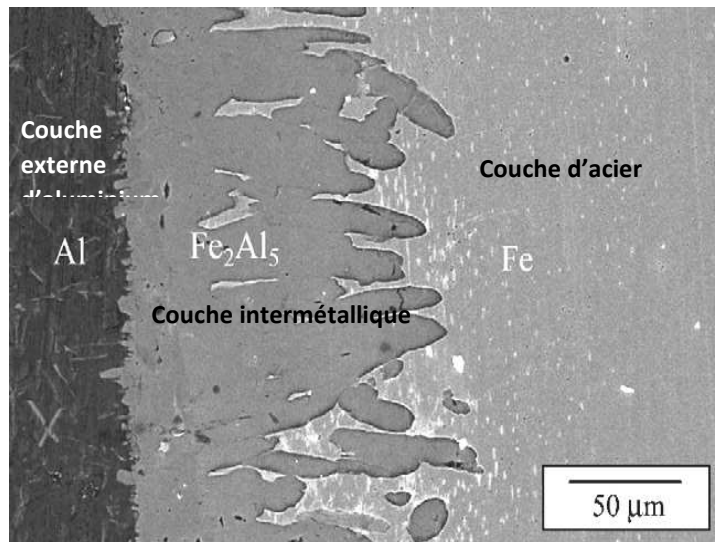


Figure. II.1. Morphologie de la couche intermétallique [22]

Des travaux antérieurs ont constaté que la croissance en dents de scie de la couche intermétallique n'est pas causée par la présence de la perlite accumulée au front de diffusion, mais ce profil reste une caractéristique de la diffusion de l'aluminium dans la calorisation à l'aluminium pur. Ils ont pu confirmer ce résultat en calorisant un acier à faible teneur en carbone dans un bain d'aluminium pur.

II.6. Influence du carbone de l'acier

L'influence du carbone sur la calorisation des aciers a fait l'objet de nombreux travaux. Cependant, ces études ont été basées sur l'influence de la teneur en carbone sur la croissance de la couche intermétallique. Il a été constaté que cette couche diminue avec l'augmentation

de la teneur en carbone contenue dans l'acier, ce qui explique que le carbone présente un front ou un obstacle empêchant ainsi l'avancement de la couche intermétallique vers le cœur de l'acier

Sung-Ha Hwang et ses auteurs ont montré que lorsque la concentration en carbone est élevée, la fraction en volume de la cémentite augmente et la ferrite proeutectoïde diminue dans la microstructure de l'acier [27].

Des études ont montré que le carbone se décompose graduellement en carbures sphériques pour diffuser dans la couche réactive. Son accumulation au niveau des dents de scie bénéficie ou bien incite à produire une couche intermétallique épaisse [28-29].

Le contact aluminium – carbone induit à la formation du carbure d'aluminium suivant cette réaction ;



Cette réaction nécessite une énergie de formation de $\Delta G_f = -163,16 \text{ KJ/mole}$ à 727°C .

Ce composé (Al_4C_3) est identifié au niveau de la couche intermétallique suite à la diffusion du carbone et l'aluminium vers cette couche réactive, comme le montre la figure.

II.2

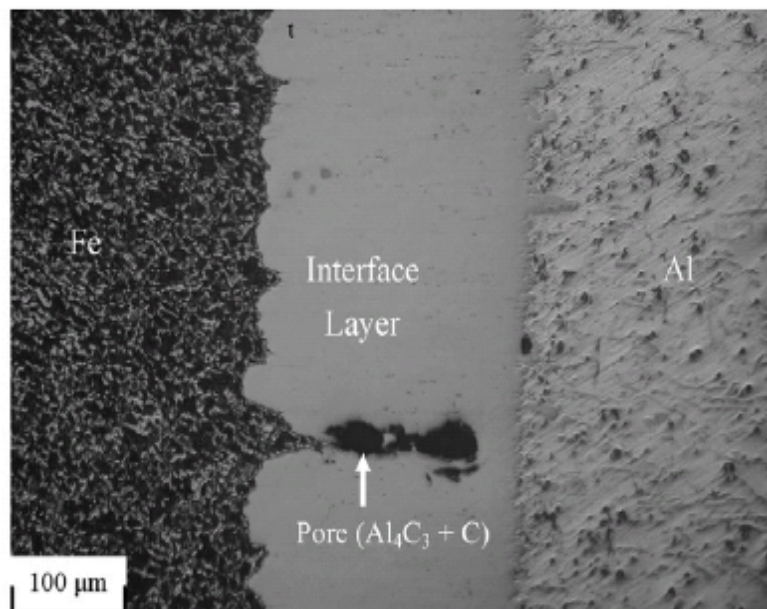


Figure. II.2 :micrographie de un acier calorise a 700c pendant 40min avec l'aluminium pur

Une étude sur l'influence du carbone de l'acier sur l'évolution de la couche intermétallique a été menée par Gul Hameed Awan et Faizul Hasan. Et cela dans différents bains de calorisation, le premier est à l'aluminium pur et le seconde à l'aluminium avec 6% de silicium (Al-6%Si). La figure suivante (fig. I.6) montre la croissance de la couche intermétallique dans ces différents bains de calorisation avec deux aciers à moyenne teneur et faible teneur en carbone [26].

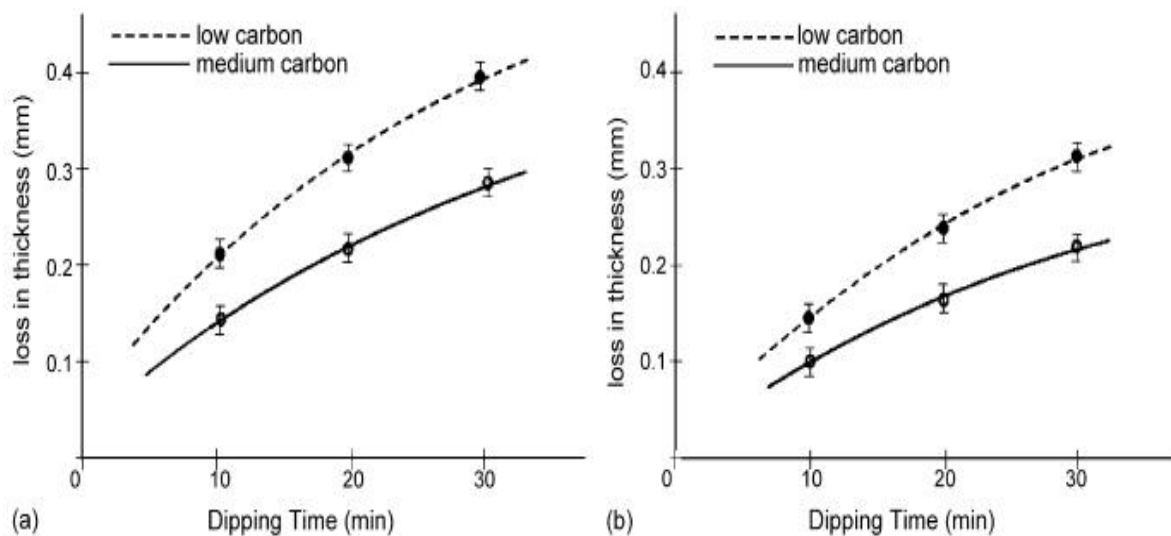


Figure II.3. Epaisseur de la couche intermétallique d'un acier à faible et à moyenne teneur en carbone calorises pendant 10, 20 et 30mn à 700°C dans des bains de calorisation différents.

(a) Al pur et (b) Al -6%Si

Dans ce cas, le résultat montre clairement que le taux de dissolution diminue quand la teneur en carbone augmente. L'épaisseur de la couche est plus importante dans le bain à l'aluminium pur en atteignant une valeur de l'ordre de 0,4 μ m. En revanche, une croissance faible dans le bain d'aluminium à 6% de silicium est observée.

Un autre résultat intéressant porte sur la conséquence de l'accumulation du carbone au niveau des dents de scie dans un acier à 0,45% de carbone calorisé à 750°C où son refroidissement est effectué dans l'eau (trempe dans l'eau). Dans cet échantillon, la phase martensitique est observée, elle est formée dans les régions où il y'a une forte concentration de la perlite.

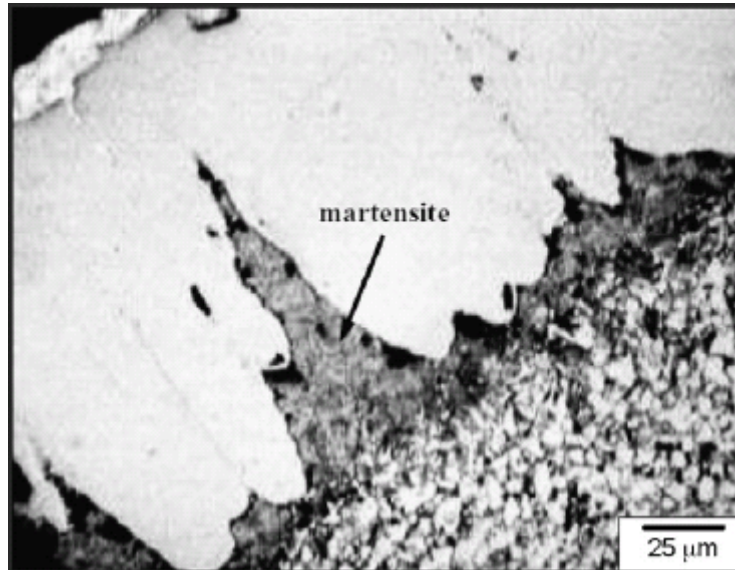


Figure. II.4. Micrographie d'un acier à 0,45%C calorisé à 750°C, et refroidi dans l'eau [22].

Cette figure montre clairement que ces régions sont composées de l'austénite qui est formée durant le traitement thermique de calorisation à 750°C et se sont transformées en phases martensitiques durant le refroidissement dans l'eau

II.7. Influence de la couche d'alumine à la surface de l'aluminium lors du processus de calorisation

La plupart des métaux et des alliages métalliques sont recouverts, à la température ambiante d'une couche d'oxydes à leur surface. Pour le fer par exemple, la couche d'oxyde qui porte le nom de rouille n'adhère pas à la surface du métal, si bien que le fer continue à rouiller. Dans le cas de l'aluminium, la surface exposée à l'air se couvre d'une fine couche naturelle d'oxyde d'alumine (Al_2O_3) qui le protège efficacement contre la corrosion. L'épaisseur de cette couche d'alumine est variable suivant les conditions de stockage (température, atmosphère). Le problème associé à la présence de cette couche à la surface des alliages d'aluminium réside dans la température de fusion élevée de l'alumine qui est de 2043°C. Lorsque l'on provoque la fusion de l'aluminium, la couche d'oxydes d'alumine se retrouve accumulée en surface et isole l'aluminium liquide, ce qui peut empêcher le mouillage d'une surface métallique, donc lorsqu'on plonge les aciers dans l'aluminium liquide pour calorisation [22]

Pour éliminer la couche d'alumine présente à la surface de l'aluminium avant l'introduction des aciers à caloriser, il est possible d'enlever mécaniquement une couche de

matière afin d'obtenir, très provisoirement, une surface nue dépourvue d'oxyde pour favoriser ainsi le mouillage de l'aluminium liquide sur la surface des aciers à caloriser

II.8. Résistance à l'oxydation des aciers calorisés

La bonne tenue à l'oxydation est liée à la formation de la couche d'alumine (Al_2O_3) qui assure la protection du substrat à haute température [30].

La cinétique d'oxydation de la couche intermétallique (d'aluminium) est liée à une croissance parabolique. Des études ont montré que le gain de masse d'un acier calorisé à 1100°C pendant 100 h est moins important que celui de l'acier non revêtu. Les analyses effectuées par Diffraction de Rayons X ont montrées que la surface de l'acier non revêtu est couverte par l'oxyde de fer (Fe_3O_4), alors que celle de l'échantillon calorisé est protégée par l'oxyde d'alumine (Al_2O_3). Et lorsque l'apport en l'aluminium est insuffisant pour former une couche compacte d' Al_2O_3 , au début de l'oxydation, permet néanmoins la poursuite de l'oxydation et la formation du protoxyde du fer FeO. L'interaction de deux oxydes FeO et Al_2O_3 conduit à la formation de la phase spinelle FeAl_2O_4 qui se trouve dispersée dans FeO. Très rapidement, les fissures de la couche d' Al_2O_3 se colmatent et l'interaction directe oxygène-substrat est supprimée et l'oxyde devient protecteur. Le contact fer-aluminium conduit à la formation des intermétalliques FeAl qui confèrent à l'acier une bonne tenue à l'oxydation aux hautes températures. En effet, des études ont montré que la résistance à l'oxydation des intermétalliques FeAl et Fe_3Al est plus importante en la comparant à celle de Fe_2Al_5 . La figure () montre les vitesses paraboliques d'oxydation des intermétalliques FeAl et Fe_3Al . Les valeurs des énergies d'activation calculées des deux composées sont respectivement 180 et 260 KJ/mole [31].

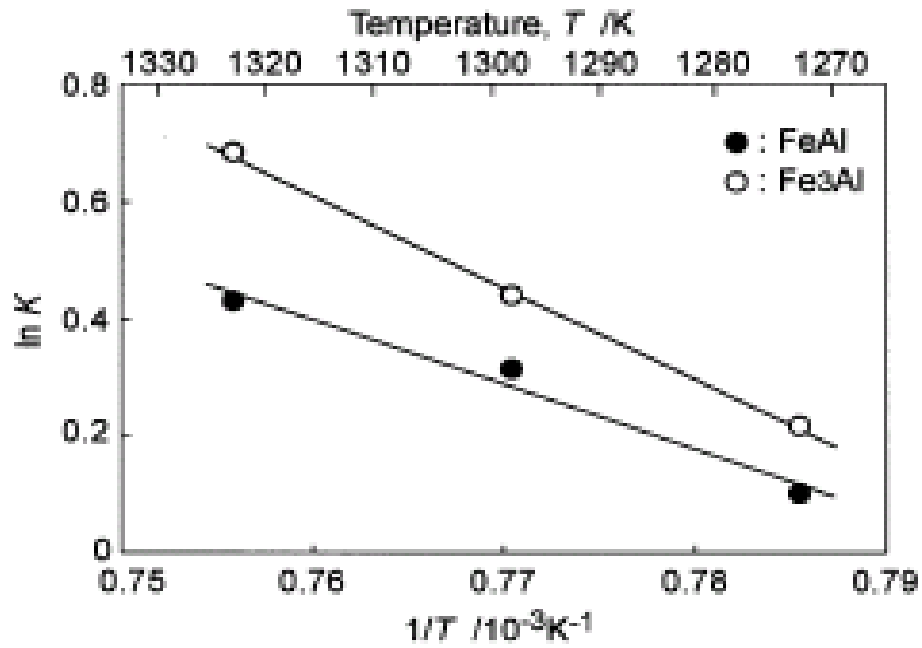


Figure. II.5. Diagramme d'Arrhenius montrant les vitesses paraboliques d'oxydation des intermétalliques FeAl et Fe₃Al [15]

**MATERIAUX D'ETUDE
ET TECHNIQUES
EXPERIMENTALES**

Chapitre III. Matériaux d'étude et techniques expérimentales

III.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous allons aborder la partie expérimentale qui consiste à la présentation des matières premières, la procédure expérimentale ainsi que les différentes techniques de caractérisation utilisées pour élaborer nos échantillons calorisés.

III.2. Matériau d'étude

Dans ce travail, nous avons utilisé trois nuances d'aciers, soit l'acier décarburé de nuance NF EN 10209 DC04 EK, utilisé notamment pour l'émaillage, l'acier au carbone ou faiblement allié de nuance XC38 et un acier austénitique (inox) de nuance 304L. Ces aciers ont été soumis au traitement thermique de calorisation à la température de 700°C pendant des temps différents de maintien, à savoir 5min, 15min, 30min, 60min et 90min.

III.3. Procédure d'élaboration

III.3.1. Préparation des échantillons à caloriser

Les différents échantillons d'acier sont découpés à l'aide d'une scie manuelle, en forme parallépipède pour les aciers XC38 et 304L, les aciers décarburés ont la forme d'une tôle fine en épaisseur. Ils ont ensuite subi un dressage pour leur mise en forme et un polissage mécanique à l'aide des papiers abrasifs de granulométrie décroissante de 80 à 4000. A l'issue de cette opération, ils sont nettoyés dans un bain à ultrason puis séchés.

Avant de procéder à l'opération de calorisation, les échantillons ont subi un traitement de surface à savoir le dégraissage, le décapage et le fluxage.

III.3.2. Préparation de la surface des échantillons

Dégraissage

Le dégraissage permet d'éliminer les corps gras qui s'accumulent sur la surface des échantillons. La solution est préparée à partir de 10g de soude (NaOH) dans 100ml d'eau distillée. L'homogénéisation se fait manuellement dans une fiole jaugée de 250ml.

L'opération se déroule à chaud dans une étuve à une température de 50°C. Les échantillons sont immergés dans un bûcher contenant cette solution préparée d'hydroxyde de sodium (NaOH) de concentration de 100g /l, pendant 5mn de maintien. Les échantillons sont retirés de l'étuve puis rincer avec de l'eau distillée.



Figure.III.1. Solution d'hydroxyde de sodium (NaOH à 100g/l)

Décapage :

Son principe consiste à éliminer les produits de surface indésirables, en particulier les oxydes. La procédure se fait par immersion des échantillons dans une solution de chlorure d'hydrogène (HCl) de concentration de 20% à température ambiante pendant 2mn suivie d'un rinçage à l'eau distillée. La solution est préparée à l'aide de 4,54ml de HCl, à 37% de pureté, dans 100ml d'eau distillée.



Figure.III.2. Solution de Chlorure d'Hydrogène (HCl à 20%)

Fluxage

Pour éviter la réoxydation des échantillons d'aciers, une opération de fluxage est effectuée. Pour cela, les échantillons sont immergés dans une solution saturée de chlorure de potassium (KCl) à 30g/l. L'opération se déroule à chaud, les échantillons sont immergés dans un bûcher contenant la solution saturée du sel préparée, et portés à une température de 90°C pendant 5mn de maintien, ensuite les échantillons sont retirés et séchés à l'air chaud. On observe la formation d'une couche mince (film d'un aspect blanchâtre) à la surface c'est la couche protectrice contre l'oxydation.



Figure.III.3. Solution de Chlorure de potassium (KCl à 30g/l)

III.3.3. Préparation des bains de calorisation à l'aluminium pur

Les bains de calorisation sont préparés par fusion de l'aluminium pur dans un creuset en graphite (**figure.III.4**) qui est porté à la température de 700°C avec une vitesse de chauffage de 10°C/mn. L'opération est réalisée dans un four à moufle (**figure.III.5**), qui permet de réaliser les traitements thermiques sous air et d'atteindre des températures élevées jusqu'à 1200°C.



Figure.III.4. Creuset en graphite contenant l'aluminium du bain de calorisation

III.3.4. Immersion échantillons dans les bains d'aluminium

A l'issue de l'opération de fusion de 700°C, les creusets seront sortis du four à l'aide de pinces spéciales et sont déposés avec précaution sur une brique réfractaire. Les échantillons y sont immergés dans le métal en fusion en prenant soin de les espacer suffisamment.

La vitesse d'immersion est un facteur très important ayant un impact certain sur la qualité du revêtement. En effet, une grande vitesse peut avoir un effet de piéger des résidus de sel de fluxage à la surface des échantillons d'acier, le flux n'ayant pas eu le temps de fondre, de se décomposer et d'attaquer les oxydes. Une vitesse trop lente conduit à un écoulement de flux à la surface des échantillons d'acier ce qui peut engendrer la mise à nu de ces derniers avec des risques de réoxydation. Après immersion complète, les échantillons y sont maintenus à de différentes durées qui sont de 5,15, 30, 60 et 90 min.

Remarque : avant d'émerger l'échantillon il faut prendre soin d'écarté la couche d'alumine du dessus du bain pour éviter le contact avec l'échantillon pour ne pas l'endommager.



Figure.III.5. Four à moufle

III.3.5. Récupération des échantillons calorisés du four

A la fin de l'opération de calorisation, les échantillons sont récupérés à l'aide d'une pince en acier inoxydable et refroidis à l'air ambiant après quoi ils sont soumis au polissage mécanique à l'effet de mettre en évidence les différentes couches de revêtement.

III.3.6. Enrobage

Cette opération consiste à entourer l'échantillon d'une résine (bakélite) pour faciliter sa manipulation et son polissage. Cette opération est réalisée à l'aide d'un appareil de marque Struers model Labo Press-1 (*Figure.III.6*) qui atteint une pression maximale de 25KN et une température de 150°C. Pour nos échantillons, nous avons utilisé deux sorte de bakélite une conductrice pour le (MEB) et une autre non conductrice pour microscope-optique. L'opération consiste à placer l'échantillon en premier au fond du porte échantillon, d'introduire par la suite une quantité suffisante de résine, de fixer la température qui est à 80°C ainsi que la pression à 25KN. Une fois le temps écoulé, on arrête le fonctionnement de l'appareil et on démarre le système de refroidissement. Après quelques minutes de refroidissement, l'échantillon enrobé de résine est récupéré et prêt a l'opération de polissage.

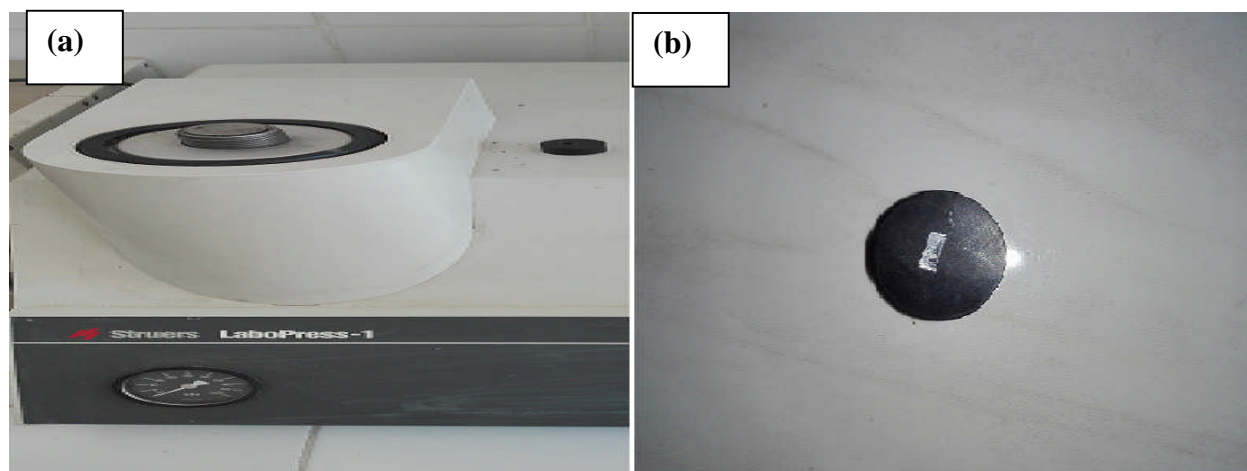


Figure. III.6. (a) : Appareil d'enrobage, (b) : Echantillon enrobé

III.3.7. Polissage mécanique

Cette opération est réalisée à l'aide d'une polisseuse mécanique de marque STRUERS (*figure. III.7*) ayant un disque tournant à 150 ou 300 tr/mn sur lequel est collé le papier abrasif. Cette étape consiste à rendre la surface des échantillons brillante et dénuée de toute rayure. Pour cela, la surface à polir est mise en contact avec du papier abrasif de granulométrie décroissante allant de 80 à 4000. L'opération est effectuée sous courant d'eau évitant ainsi l'échauffement des échantillons. La durée du polissage est d'environ 5 minutes pour chaque papier.



Figure. III.7. Polisseuse mécanique

III.3.8. Polissage de finition

Le polissage de finition est destiné à améliorer d'avantage l'état de la surface à analyser. Pour cela, on a utilisé une solution d'alumine en suspension, versée sur un feutre collé sur le disque tournant (*figure.III.8*). L'échantillon est ainsi frotté sur ce disque pendant un temps adéquat jusqu'à l'obtention d'une surface brillante ayant l'aspect d'un miroir.



Figure. III.8. Polisseuse de finition

III.3.9. Attaque chimique

Après le polissage de finition, la surface à analyser est directement lavée, séchée et attaquée par un réactif chimique approprié. Nous avons utilisé le NITAL, pour les aciers décarburés et au carbone XC38, qui est une solution alcoolique d'acide nitrique à 4%. Son rôle est de révéler les joints de grain et les différentes phases par attaque préférentielle. La durée de l'attaque est de 5 à 6 secondes puis l'échantillon est lavé à grande eau pour arrêter la réaction. *La figure. III.9* montre une représentation schématique des diverses actions du réactif sur la microstructure du matériau attaqué. Avec :

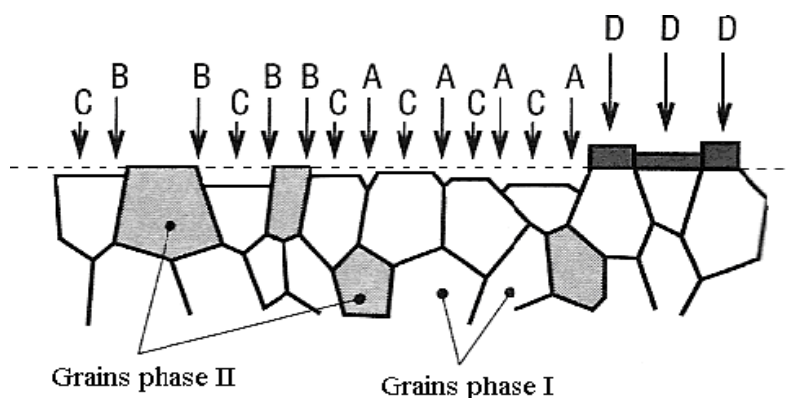



Figure.III.9. Représentation schématique des divers effets d'une attaque chimique sur une surface métallique.

Avec :

 A : dissolution des joints de grains d'une même phase

- ✚ **B** : dissolution des joints d'interphases
- ✚ **C** : dissolution des surfaces des grains en fonction de leur orientation cristallographique.
- ✚ **D** : formation d'une couche superficielle adhérente de produit de réaction et dont l'épaisseur est fonction de l'orientation du grain sur lequel elle se développe.

III.3.10. Attaque électrolytique

Le principe de l'attaque électrolytique est le même que celui de l'attaque chimique, la seule différence est que l'échantillon sert d'anode dans une cellule électrochimique ce qui produit l'enlèvement de matière à sa surface. La solution utilisée pour l'attaque est composée d'acide oxalique, elle est préparée à l'aide de 10g de l'acide oxalique dans 100ml d'eau distillée. La durée d'attaque est fixée à 10min sous une tension de 6V à température ambiante. Cette attaque permet la mise en évidence de la structure de l'acier inoxydable.

III.4. Techniques de caractérisation

III.4.1. Microscopie Optique

Pour mettre en évidence la microstructure et la morphologie des échantillons calorisés, on procède par l'observation au microscope métallographique. L'appareil utilisé est de type ZEISS Axio plan, assurant un grossissement allant jusqu'à 1000 fois et piloté à un microordinateur permettant d'observer et d'enregistrer les

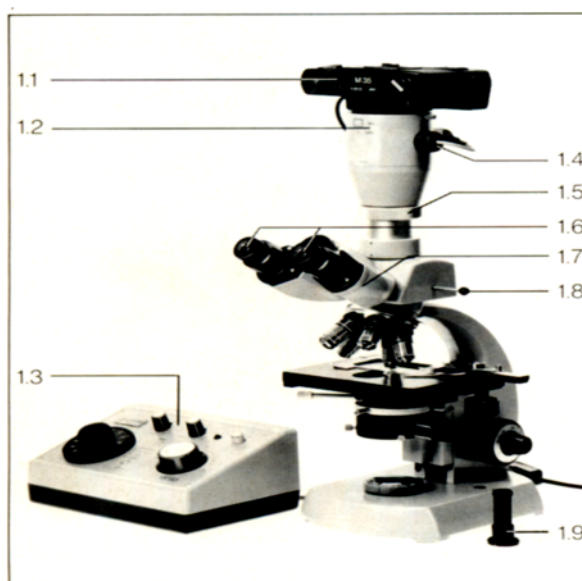


Figure.III.10. Microscope Optique

micrographies correspondantes. Les surfaces des échantillons à analyser ont été préalablement polies et attaquées. I

I est composé des accessoires suivants :

- 11 Chambre photographique
- 12 Commande d'exposition
- 13 Photo senseur

- 14 Bague de serrage du corps de base
- 15 Oculaires
- 16 Photo tube binoculaire incliné
- 17 Tirette de commutation
- 18 Corps de base avec obturation
- 19 loupe additionnelle

III.4.2. Microscope Electronique à Balayage(MEB) :La Microscopie Electronique à Balayage est basée sur le principe d'interaction électrons- matière, capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon avec des agrandissements importants.

Le microscope électronique à balayage utilisé dans ce travail est de type JEOL JSM-6060 équipé d'un spectromètre à dispersion d'énergie (EDS-X). Le filament du microscope est en tungstène et la tension appliquée est généralement de 20 KV. Le système d'analyse permet l'acquisition d'analyses ponctuelles et de cartographies élémentaires X.

Les observations des échantillons ont été effectuées très souvent en mode rétrodiffusé, ce qui permet de mieux visualiser les différentes phases par contraste chimique.

III.4.2.1. Imagerie par électrons secondaires (SE)

Les électrons secondaires ont une faible énergie. Ils ne proviennent que d'une couche superficielle, de quelques dizaines d'angströms d'épaisseur. La résolution est de l'ordre de 40Å pour un échantillon à éléments lourds, elle peut monter à 100Å et plus pour des éléments légers. Dans ce mode d'émission, un point de l'image est d'autant plus clair que le point correspondant de l'objet émet plus d'électrons. La meilleure résolution en électrons secondaires est obtenue avec des éléments lourds [2]. Ce mode nous renseigne sur la topographie de la surface des échantillons à étudier.

III.4.2.2. Imagerie par électrons rétrodiffusés (BSE)

Comme nous venons de le voir, un matériau soumis à un faisceau électronique réémet entre autres des électrons rétrodiffusés dont la quantité dépend de la nature chimique de l'élément émetteur. L'usage classique qui en est fait, dans un Microscope Electronique à Balayage, ou

MEB, est une image en contraste chimique : le faisceau balaye la surface de l'échantillon et l'intensité de rétrodiffusion est mesurée et représentée en échelle de gris sur une cartographie. Un point clair montrera un endroit de forte émissivité, donc de numéro atomique « élevé », un point sombre correspondra à une zone de numéro atomique moins élevé.

III.4.2.3. Imagerie par EDS-X





L'analyse EDS-X permet une caractérisation chimique des différentes phases. Le principe consiste à bombarder l'échantillon par un faisceau d'électrons d'énergie de l'ordre de 10 à 40 KeV. L'impact provoque l'émission de rayons X (raies K, L, M) caractéristiques des éléments constituant l'échantillon. La zone d'interaction dans laquelle sont émis les électrons et les photons forme un volume appelé poire d'interaction, dont la taille dépend de la tension d'accélération des électrons et du matériau étudié. La tension d'accélération du faisceau d'électrons incident est l'un des paramètres importants de la microanalyse.

III.4.3. Diffraction de rayons X (DRX)

La diffraction de rayons X est un phénomène de diffusion cohérente et élastique d'un mince faisceau monochromatique de photons X avec la matière. Son principe est basé sur la relation de **Bragg** :

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \dots \dots \dots (III.1)$$

Avec :

-  λ : longueur d'onde du faisceau incident.
-  θ : angle de diffraction (rad).
-  d_{hkl} : distance interréticulaire entre deux plans d'une famille (hkl).
-  n : ordre de diffraction (entier positif).

Les nombreuses optiques et porte-échantillons d'un diffractomètre peuvent permettre de réaliser les mesures suivantes : texture et contraintes résiduelles, réflectométrie sur couche mince, tomographie, diffusion aux petits angles (SAXS), épitaxie, micro-diffraction, étude d'échantillons toxiques ou sensibles à l'air.

III.4.4. Essai de Nano-indentation

La nanoindentation est une technique de caractérisation mécanique des matériaux. Cette technique suscite un intérêt considérable dans le domaine des revêtements, des films minces

et des micro-objets. Son principe consiste à mesurer la profondeur d'enfoncement d'un indenteur en diamant de forme pyramidale de géométrie connue dans un matériau dans le but d'obtenir ses propriétés élastoplastiques. L'appareil est présenté en **figure. III.11.**



Figure. III.11. Appareil indenteur de type « Berkovich »

La pointe utilisée sur notre appareillage est une pointe Berkovich (géométrie pyramidale à base triangulaire) comme le montre la figure.III.12. Nous pouvons appliquer une force normale comprise entre 0,3mN et 500mN.

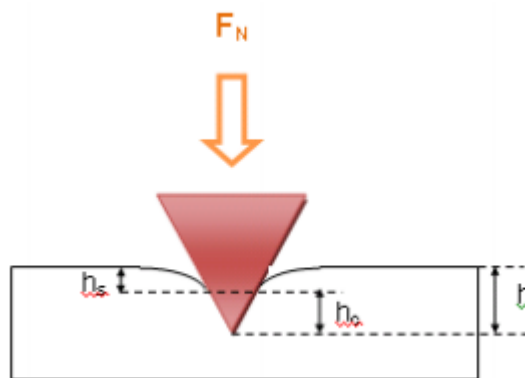


Figure.III. 12. Image montrant la géométrie de la pointe Berkovich

Durant un test d'indentation un système d'acquisition enregistre la force appliquée en fonction de la profondeur de pénétration de la pointe. Ces deux paramètres sont

continuellement mesurés lors d'une phase de charge et d'une phase de décharge. Le résultat est une courbe charge-déplacement comme le montre *la figure.III.13*.

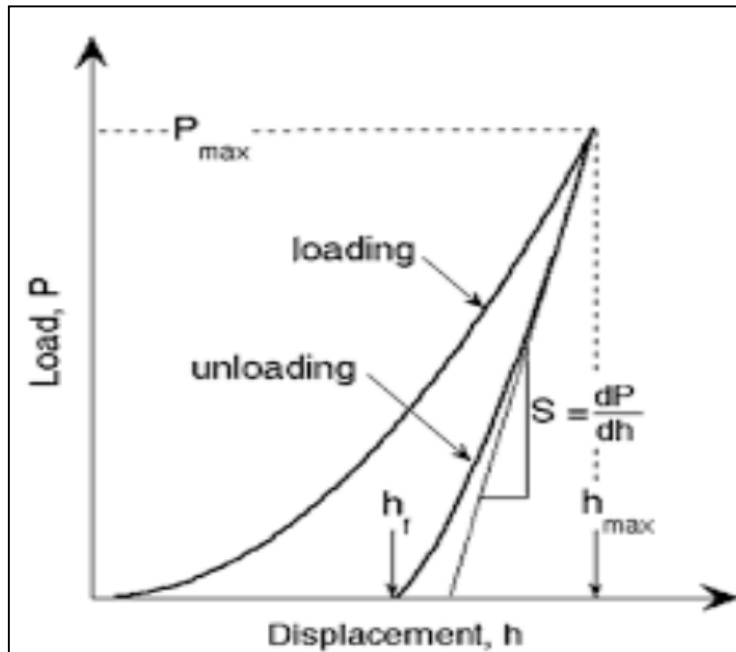


Figure.III.13. Courbe charge-décharge après un test de nanoindentation

La courbe montre une hystérésis entre les cycles de la charge et de la décharge. Ce résultat montre que le dépôt subit une déformation élastique et plastique en fonction de la charge, mais il reste déformé de façon plastique quand la charge est enlevée. Par conséquent, la courbe de la décharge permet de déduire des propriétés élastiques. Le module relatif E_{rel} dans lequel A_c est l'aire de projection d'indentation de la surface de dépôt, peut être trouvé par la relation suivante :

$$\frac{dF}{dd} = \frac{2 \cdot E_{ref} \cdot \sqrt{A}}{\sqrt{\pi}}$$

Ce module s'exprime par les modules de Young et de Poissons du matériau du dépôt et du matériau d'indentation de la façon suivante :

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i}$$

Les modules de Young et de Poissons du diamant sont égaux, leurs valeurs sont respectivement $E_i=1050\text{GPa}$ et $\nu=0.3$.

La surface de contact projetée « A_c » est déterminée à partir de la profondeur « h_c » et la géométrie de l'indenteur. La profondeur réelle de pénétration de l'indenteur à charge maximale est exprimée comme $h_c=h_{\max}-h_s$ où h_s est la contribution de la déformation élastique (*figure.III.13*). Celle-ci varie en fonction de la géométrie de l'indenteur et peut être exprimée par :

$$h_s = \varepsilon \frac{P_{\max}}{S}$$

Où ε est une constante géométrique de l'indenteur et vaut 1 dans le cas d'un indenteur cylindrique et 0.72 dans le cas d'un indenteur conique. Toutes les autres géométries prennent des valeurs comprises entre 0.72 et 1. La dureté se calcule à partir de la profondeur de contact, h_c déterminée à l'aide de la raideur S .

III.4.5. Caractérisation électrochimique

Dans le but d'étudier la résistance à la corrosion de nos aciers calorisés, nous avons opté dans cette partie pour la caractérisation électrochimique. Nous avons effectué le travail sur une cellule électrochimique à trois électrodes, électrode de travail, électrode de référence et la contre électrode. Pour se faire, on a utilisé le montage classique à trois électrodes contrôlé par un Potentiostat/Galvanostat, ce montage comme le montre *la figure.III.14* est composé essentiellement des éléments suivants :

- ✚ **Un Potentiostat /Galvanostat :** Model 273A (*EG&G Princeton Applied Research*).
- ✚ **Une cellule d'électrolyse :** en verre pyrex de 150 ml, dans laquelle sont immergées les trois électrodes.
- ✚ **Un électromètre :** dont le rôle est de relier la cellule électrochimique avec le Potentiostat/ Galvanostat.

L'ensemble est piloté par un microordinateur à l'aide d'un logiciel Power-Suite qui permet le contrôle des données en fonction du type de la technique choisie.

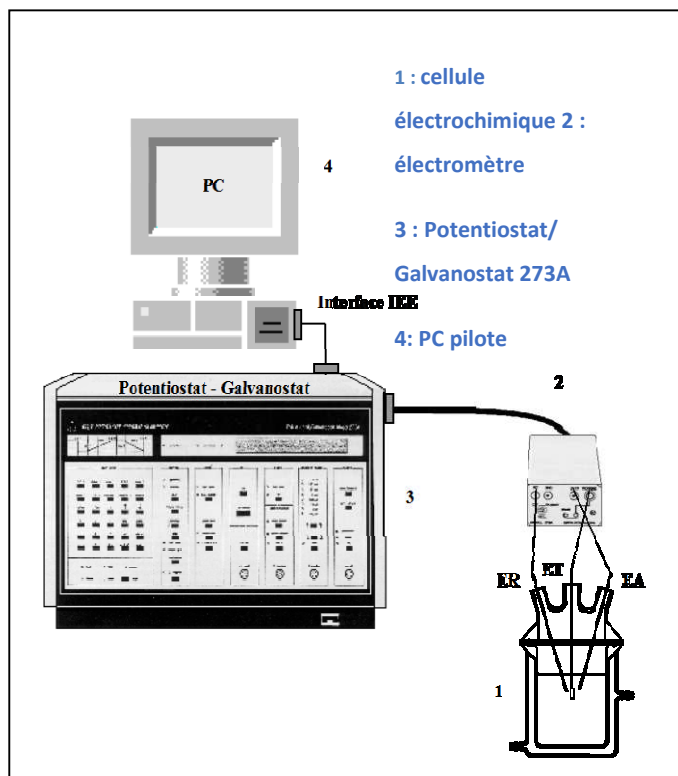


Figure.III.14. Dispositif expérimental utilisé pour les mesures électrochimiques

III.4.5.1. Définition d'un électrolyte

C'est une solution contenant des espèces chimiques ioniques (solutés) et/ou des gaz dissout, tel que l'oxygène, il est donc conducteur de l'électricité. On appelle espèces électrochimiquement actives, des ions ou des molécules qui peuvent être réduits par des électrons. Dans notre travail, notre choix est porté sur un électrolyte de NaCl contenant des ions chlorures à une concentration de 3.5%. L'opération s'est déroulée à température ambiante.

III.4.5.2. Les électrodes utilisées

Dans la cellule électrochimique présentée en **figure. III.15**, nous avons utilisé trois types d'électrodes, il s'agit :

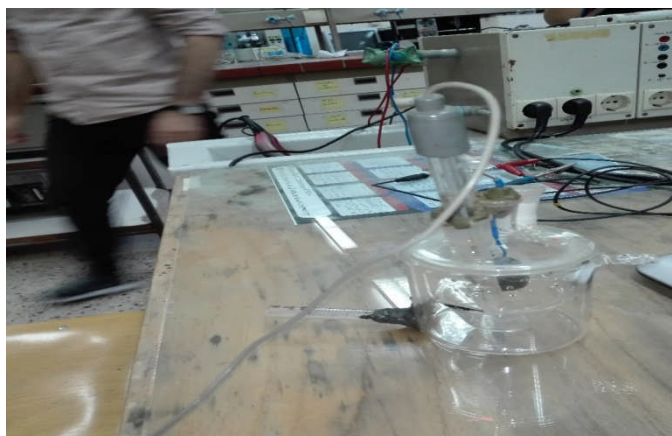


Figure.III.15. Cellule électrochimique

Electrode de travail

Dans notre travail, nous avons utilisé trois types d'électrodes, il s'agit des trois nuances d'aciers (acier décarburé, acier XC38 et acier inox 304L) avant et après calorisation. Ainsi que l'aluminium pur pour comparaison. Ces électrodes sont enrobées dans une résine isolante tout en faisant apparaître la surface de travail. Un fil conducteur en cuivre est lié à cet acier pour conduction. Un exemple d'une électrode de travail est présenté sur **la figure.III.16** ci-dessous.



Figure.III.16. Exemple d'une électrode de travail

Contre électrode

Elle assure le passage du courant dans le circuit. Elle peut être en platine, en carbone, Elle possède une large surface par rapport à l'électrode de travail afin de permettre une bonne répartition des lignes de courant. Dans notre cas, nous avons utilisé une contre électrode en platine (fil pour les dépôts et grille pour l'anodisation). Celle-ci est plongée dans un compartiment contenant un électrolyte support, la jonction avec le bain complet est effectuée grâce à un verre fritté permettant le passage du courant.

Electrode de référence

Une électrode de référence a un potentiel constant quelles que soient les conditions de mesure. Les électrodes de référence se différencient principalement par la nature de l'élément de référence. Il y'a plusieurs types d'électrodes de référence. La plus couramment employée est celle au calomel saturé, dans notre travail on a utilisé une électrode Ag/AgCl/KCl. Le potentiel standard de cette électrode est $E_{ECS} = 0.197V/ENH$ par rapport à une électrode normale à hydrogène dont le potentiel est égal à 0V. Pour avoir des résultats reproductibles, cette électrode doit contenir des cristaux de KCl (*en excès*) et plongée dans un verre fritté contenant de l'électrolyte support, afin d'éviter toute migration d'espèces étrangères à l'intérieure de l'électrode au cours de la manipulation, ce qui permet de garder toujours son potentiel constant.

Pour étudier le comportement électrochimique des couches intermétalliques formées, nous avons effectué le processus déjà cité pour calculer :

Le courant de corrosion

Le courant de corrosion ou l'intensité de courant est déterminée graphiquement à partir de la courbe $\log(i)=f(E)$, et exprimée en intensité, l'unité de mesure est l'A/cm². Ce courant de corrosion peut être mesuré à l'aide d'une cellule électrochimique (*figure.III.15*) équipée avec une électrode de référence (calomel ou hydrogène) et une électrode de travail qui polarise l'échantillon testé. Ces électrodes sont polarisées par un potentiostat. Le principe de la méthode consiste à balayer le potentiel de l'électrode de travail de -30mV à +30mV et à enregistrer le courant de corrosion. Une bonne résistance à la corrosion caractérise les matériaux à petit courant de corrosion [mémoire bait]

✚ Résistance de polarisation

La résistance de polarisation est déterminée à partir de la courbe $E=f(i)$ au voisinage immédiat du potentiel de corrosion de l'échantillon à +-50mV (*figure.III.16*). La résistance de polarisation est la pente $\Delta E/\Delta I$ de la courbe de polarisation, l'unité de mesure est Ω/cm^2 .

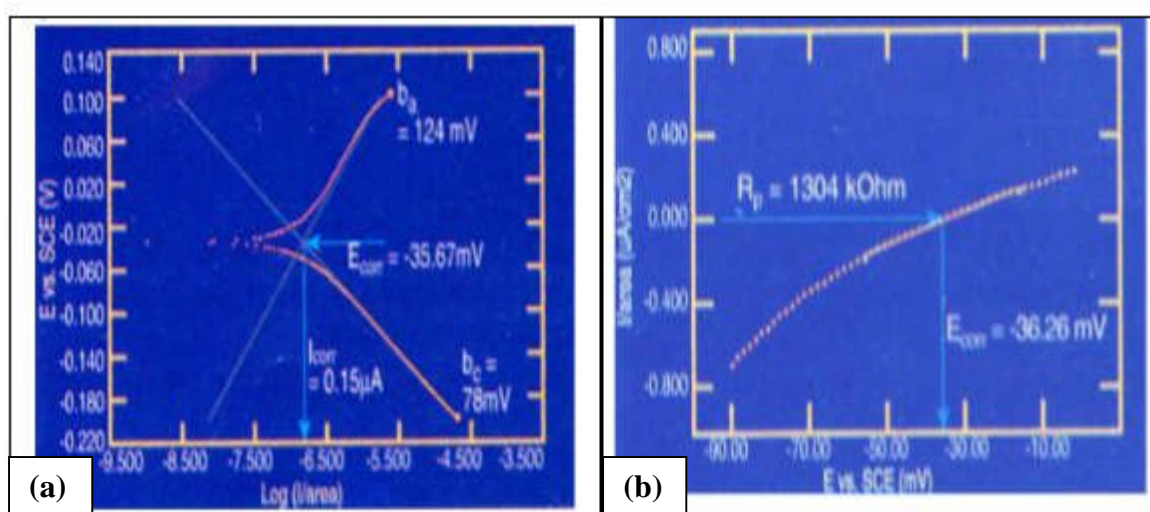


Figure.III.16. (a) : détermination de l'intensité de courant, (b) : détermination de la résistance de polarisation.

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Chapitre IV

Résultats et discussion

IV.1. Introduction

Dans ce chapitre, on présente les résultats obtenus lors de ce travail ainsi que leur interprétation.

IV.2. Matières premières

IV.2.1. Composition chimique des aciers de base

La composition chimique des aciers de base ainsi utilisé est réalisée par spectrométrie à émission optique pour l'acier décarburé au niveau de l'unité de L'ENIEM de Oued Aissi. Pour l'acier XC38 et 304L, leur composition chimique ont été identifiés en faisant recours à la bibliographie. Les trois tableaux IV.1, IV.2, et IV.3 qui suivent présentent la composition chimique des trois nuances d'aciers.

 **Tableau. IV.1. Acier décarburé de nuance NF EN 10209 DC04 EK, m**

%Fe	%C	%Si	%Mn	%Cr	%Ni	%Al	%Co	%Cu
99.5	0.078	0.090	0.21	0.026	0.004	0.041	0.005	0.010

 **Tableau. IV.2. Acier au carbone de nuance XC38**

%C	%S	%Mn	%P	%Si	%Fe
0.32-0.39	≤0.035	0.50-0.80	≤0.035	0.40 max	Reste

 **Tableau. IV.3. Acier austénitique (inox) 304L**

Elément	C	Si	Mn	P	S	Cr	N	Ni	Fe
%massique (%Wt)	0.030	1.00	2.00	0.045	0.030	17.5- 19.5	0.11	8.00- 10.00	reste
Ecart admissible en %Wt	+/- 0.005	+0.05	+/- 0.04	+0.005	+/- 0.005	+/-0.2	+/- 0.01	+/- 0.10	/

- D'après les résultats de l'analyse représentés dans *le tableau. IV.1* on constate que cette tôle d'acier utilisée pour la calorisation est une tôle décarburée qui est généralement utilisée pour l'émaillage. Les éléments d'additions tels que l'aluminium et le cobalt se présentent à l'état de trace. Cet acier est classé dans la famille des aciers ferritiques.
- *Le tableau. IV.2* présente la composition chimique de l'acier au carbone XC38, elle révèle la présence du carbone à 0.39%C max avec des éléments d'adition à l'état de trace ou de coulée tel que le Mn et le Si. Cet acier est classé dans la famille des aciers ferrito-perlitique ou les aciers aux carbone faiblement alliés.
- *Le tableau. IV.3* présente la composition chimique de l'acier austénitique de nuance 304L avec un taux de Chrome (19.5%) et de Nickel (10%) élevé, ce qui montre le caractère inoxydable de cet acier. Les autres éléments se trouvent à des taux faible tel que le Manganèse (à 2%) ainsi que le Silicium (à 1%). Le reste est et l'état de trace.

IV.2.2. Micrographies des aciers de base

L'analyse de ces trois aciers au microscope optique nous a permis d'avoir les micrographies suivantes représentées en *figure (IV.1)*.

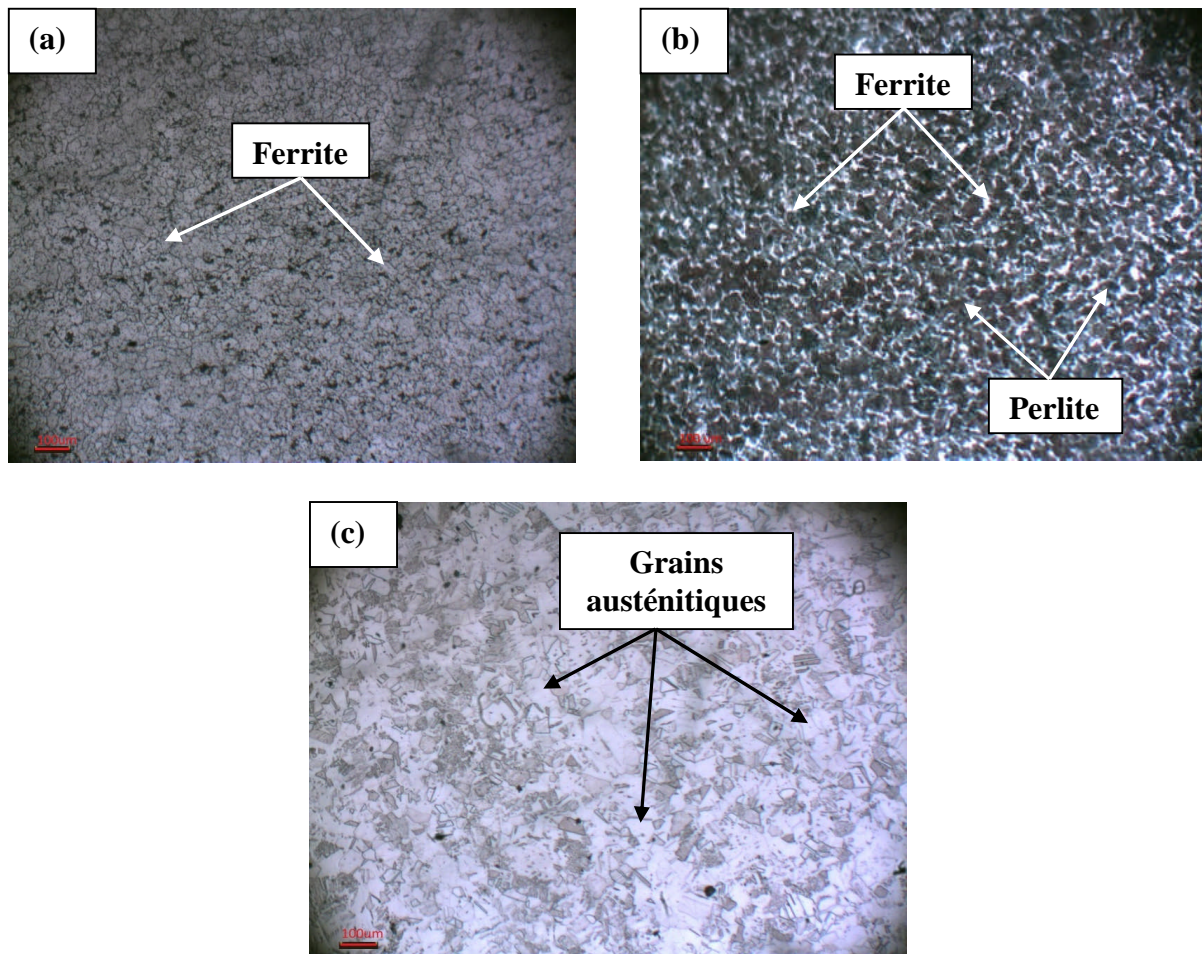


Figure .IV.1. Micrographies optiques des aciers de base. **(a)** : acier décarburé, **(b)** : acier XC38 et **(c)** : acier 304L avec un grossissement de X100.

IV.2.2.1. Acier décarburé

D'après la micrographie **(a)**, on observe la présence que des grains ferritiques en surface séparés par des joints de grains. Ce résultat prédit que la structure obtenue est complètement ferritique . Ce qui confirme la composition chimique .

IV.2.2.2. Acier au carbone XC38

La micrographie optique de l'acier XC38 présentée en **(b)** révèle la présence des grains de ferrite qui apparaissent en clair et des grains de perlite qui se présentent en sombre. Les grains

férritique et perlitiques sont séparés par des joints de grains. Dans ce cas la, on peut dire que cet acier appartient à la famille des aciers ferrito-perlitique

IV.2.2.3. Acier austénitique (inox) 304L

Sur la micrographie présentée en (c), on observe que de gros grains austénitiques en surface séparés par des joints de grains. Ce qui pense à dire que la structure obtenue est complètement austénitique.

IV.2.3. Composition chimique de l'aluminium utilisée

L'aluminium utilisé pour la technique de calorisation présente une pureté de 99,5%. Toutefois, des éléments d'addition sont présents avec de faibles pourcentages. Ils sont consignés dans le tableau (IV.4).

Tableau. IV.4. Composition chimique de l'aluminium du bain de calorisation

Eléments chimiques	Al	Fe	Si	Zn	Cu
Pourcentage massique (%)	99,5	0,25	0,20	0,03	0,02

De plus, cet aluminium a subi une analyse au rayon X afin de vérifier la présence ou l'absence de ces éléments.

IV.2.4. Analyse de l'aluminium du bain de calorisation par diffraction des rayons X

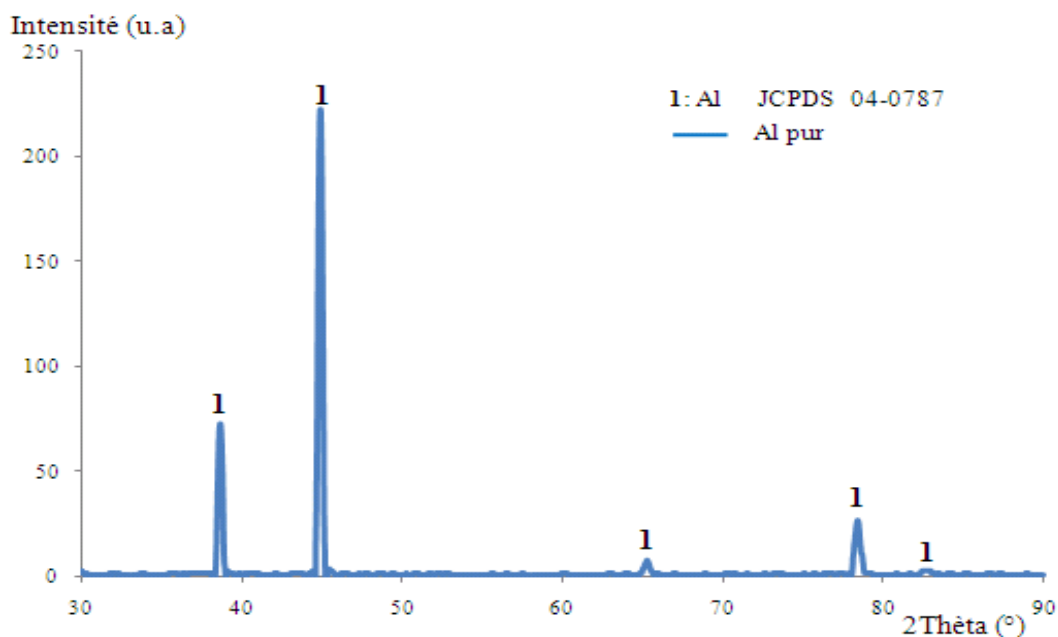


Figure. IV.2. Diffractogramme de l'aluminium

Le diffractogramme de rayons X de l'aluminium du bain sz calorisation (*figure IV.2*), révèle la présence des raies qui coïncident avec celles de la fiche JCPDS de l'aluminium (JCPDS 04-787, annexe). Mais il y'a absence totale de raies des autres éléments qualifiés d'éléments d'addition. C'est un résultat qui confirme les valeurs de la composition chimique car le diffractogramme de rayon X ne détecte que des taux supérieur à 3%.

Cet aluminium porté à 700°C permet d'obtenir un bain dans lequel sont immergés nos aciers et maintenus à différents temps.

Les échantillons calorisés sont analysés par les différentes techniques expérimentales décrites dans le chapitre III.

IV.3. Analyse par Microscopie Optique

VI.3.1. Micrographies des échantillons calorisés à 700°C à l'aluminium pur pendant 5min, 10min, 30min, 60min et 90min

Les microstructures des trois nuances d'aciers calorisés sont représentées sur *les figures .IV.3, IV.4 et IV.5* ci-dessous.

IV.3.1.1. Micrographies des aciers décarburés (DC04)

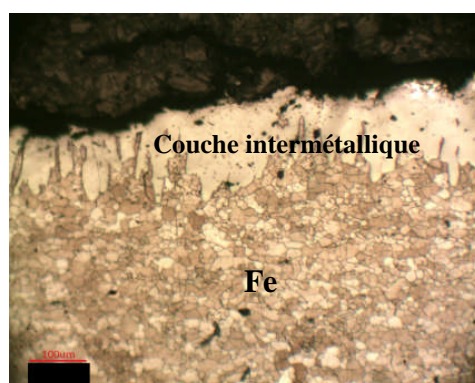
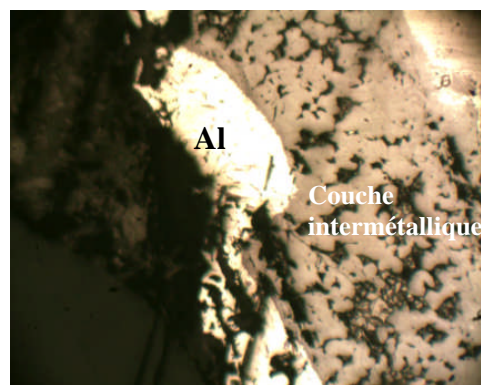
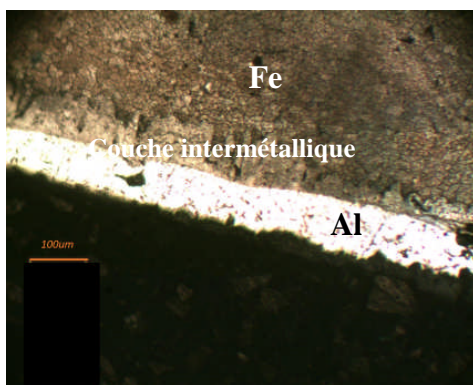


Figure. IV.3. Micrographies optiques des aciers décarburés (D04C) calorisés à 700°C dans un bain d'aluminium pur. (a) : 5min, (b) : 15min, (c) : 30min.

IV.3.1.2. Micrographies des aciers au carbone XC38

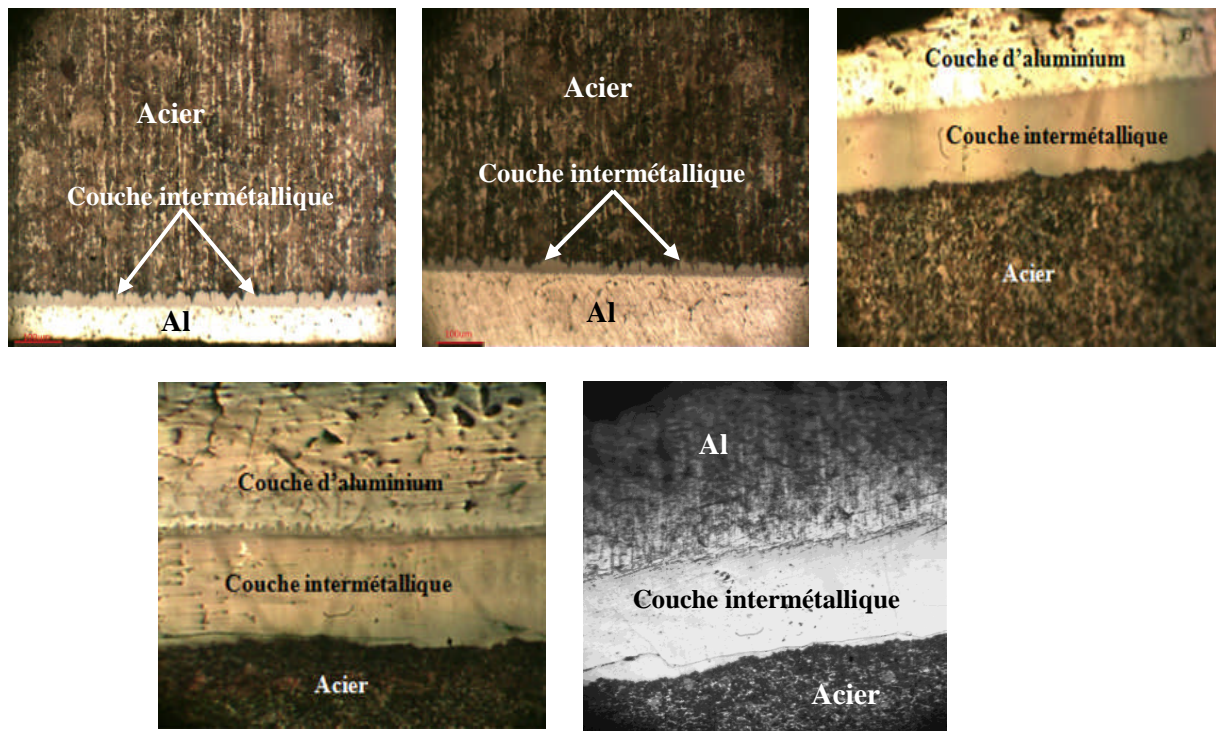


Figure. IV.4. Micrographies optiques des aciers XC38 calorisés à 700°C dans un bain d'aluminium pur. (a) : 5min, (b) : 15min, (c) : 30min, (d) : 60min et (e) : 90min.

IV.3.1.3. Micrographies optiques des aciers austénitiques (inox) 304L

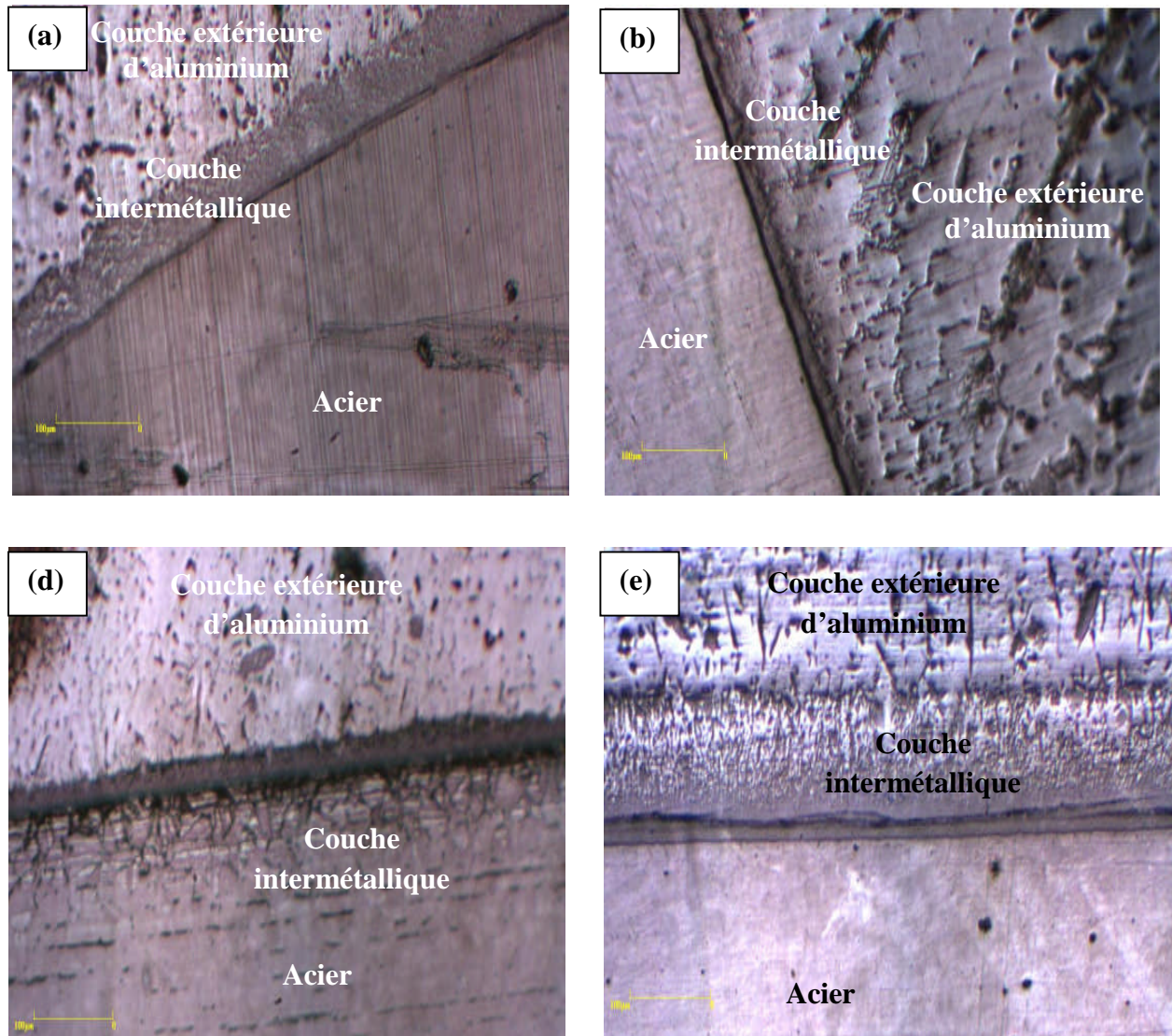


Figure. IV.5. Micrographies optiques des aciers 304L calorisés à 700°C dans un bain d'aluminium pur. (a) : 5min, (b) : 15min, (c) : 30min, (d) : 60min et (e) : 90min.

D'après les figures. IV.3, 4 et 5, on constat la formation de trois zones différentes qu'on peut identifier facilement en fonction de leur contraste, soit ; la couche extérieure riche en aluminium, la couche intermétallique et l'acier de base.

Dans le cas de l'acier décarburé

Dans le cas de l'acier décarburé en *figure. IV.3*, la croissance de la couche intermétallique se produit avec une forme irrégulière, elle apparaît sous un profil de dents de scie qui se développe et s'oriente perpendiculairement vers le substrat d'acier.

Dans le cas de l'acier XC38

Dans ce cas, comme le montre *la figure. IV.4*, la croissance de la couche intermétallique se produit aussi avec une forme irrégulière, en dent de scie, cette couche intermétallique a tendance à évoluer vers la phase ferritique en évitant la phase perlitique qui se trouve enveloppée ou localisée par la couche intermétallique.

L'avancement ou la croissance de la couche intermétallique dans l'acier fait pousser le carbone vers le cœur de l'acier provoquant ainsi une accumulation de la perlite au niveau des dents de scie. Cette partie de l'acier s'enrichit de plus en plus en carbone comme le montre la *figure. IV.6*

De plus, les micrographies révèlent la présence des crevasses, qui se présentent en couleur sombre sous forme de déformation de l'acier. Ce phénomène peut être attribué à la dissolution du fer dans l'aluminium.

Dans le cas de l'acier 304L

Dans le cas de l'acier 304L, la croissance de la couche intermétallique qui évolue en fonction du temps de calorisation se produit avec une forme rectiligne et homogène contrairement aux aciers précédents. Elle évolue perpendiculairement vers le cœur de l'acier avec la formation successive de deux couches à différentes épaisseurs I et II. Ces deux couches se détachent au bout de 5min de calorisation et se séparent par une ligne de fissuration qui se forme tout au long des deux couches. Cette ligne de fissuration se développe en fonction du temps de calorisation.

Au niveau de la couche II, on observe la formation des ramifications de même contraste que la couche II et qui se détachent de cette couche est bout de 15min de calorisation. Ces ramifications de forme géométriques variées se trouvent au bout de 60min noyées dans la couche externe d'aluminium.

IV.4. Analyse par Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

IV.4.1. Analyse de l'acier XC38 calorisé à l'aluminium pur pendant 30, 60 et 90min à 700°C

Les aciers calorisés sont soumis à l'analyse par Microscopie électronique à balayage en mode électrons rétrodiffusés. Les résultats d'analyse nous ont permis d'avoir les micrographies suivantes présentées en *figure.IV.6*.

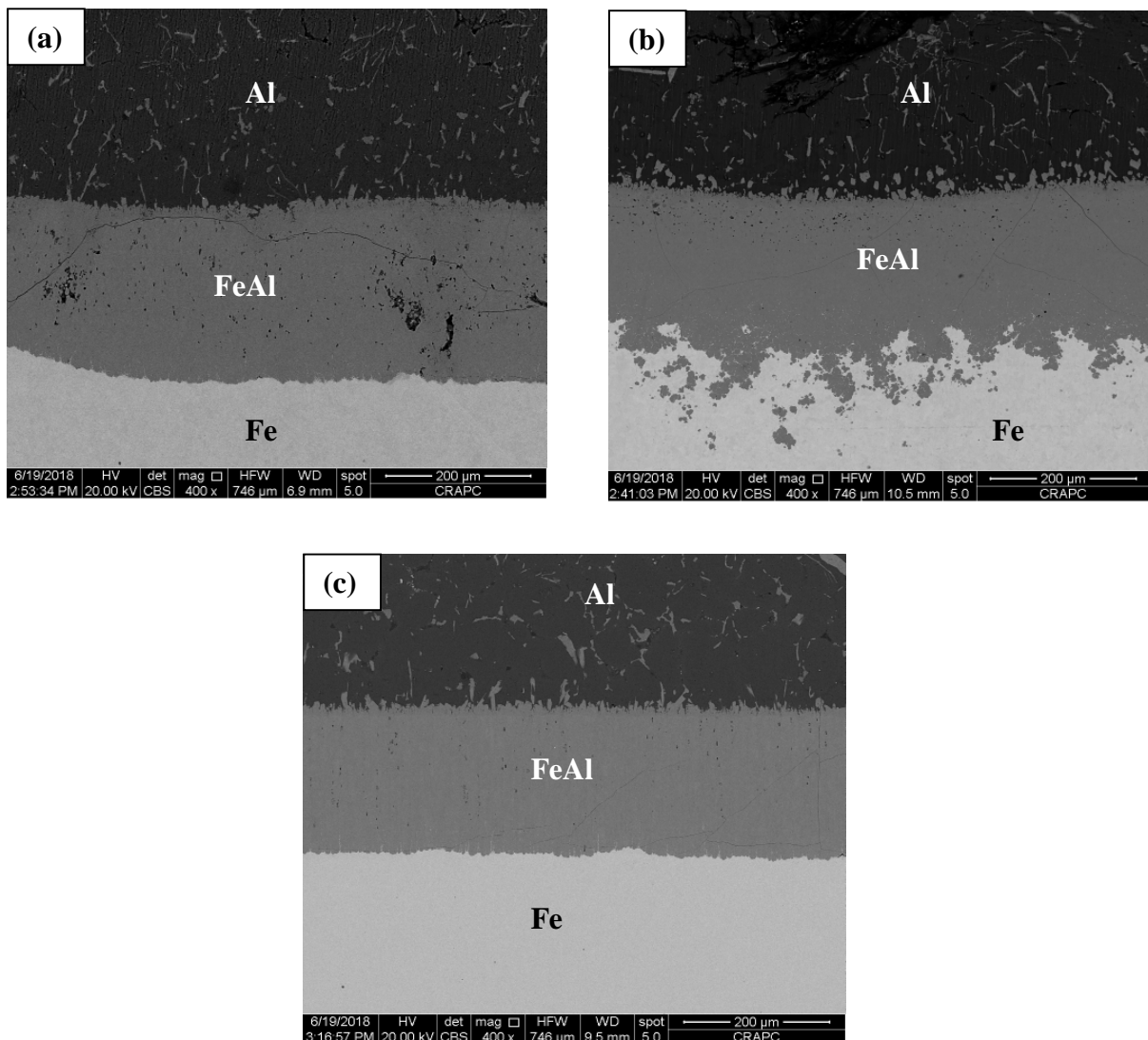


Figure. IV.6. Micrographies électroniques en mode électrons rétrodiffusés de l'acier XC38 calorisés à 700°C. (a) : 30min, (b) : 60min et (c) : 90min.

L'analyse au microscope électronique à balayage de cet acier en mode électrons rétrodiffusés révèle trois contrastes différents, selon que la phase est riche en fer ou en aluminium. En effet, le contraste clair correspond à la présence du fer alors que celui qui apparaît en sombre est significatif de la présence d'aluminium. Au niveau de la couche intermétallique, le contraste observé est nettement plus sombre que la phase du fer et plus claire que celle de l'aluminium, ce qui suggère que cette phase est composée d'un alliage du fer et d'aluminium, qui ne peut être que le composé intermétallique Fe_2Al_2 [22]. Cette combinaison intermétallique est formée suite à l'interdiffusion des deux éléments fer et aluminium.

A l'interface couche intermétallique/acier, la morphologie semble irrégulière avec un profil en dent de scie. Cette irrégularité est liée à la nature de la diffusion de l'aluminium dans l'acier, c'est une caractéristique de la diffusion de l'aluminium selon certains auteurs [Cité par 22].

Au niveau de l'interface couche intermétallique / couche extérieure d'aluminium, la morphologie est aussi irrégulière. A ce niveau, on observe une fine couche avec un contraste qui semble plus foncé que celui de la couche intermétallique comme le montre *la figure IV.7*. Cette couche ne peut être attribuée qu'un autre composé intermétallique riche en aluminium qui est FeAl_3 [22].

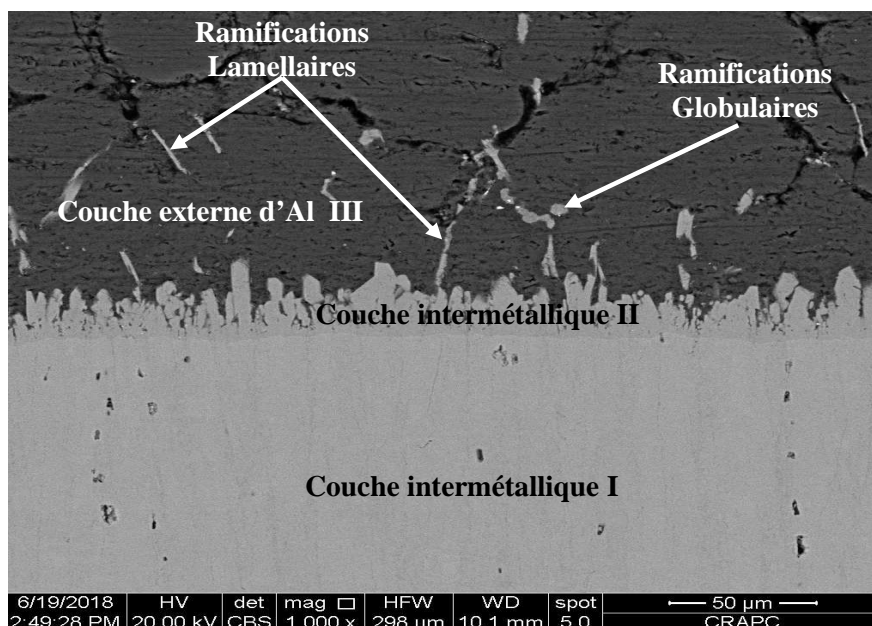


Figure. IV.7. Micrographie électronique en mode électrons rétrodiffusés de l'acier XC38 calorisés à 700°C à 30min, montrant l'interface couche intermétallique/couche externe d'aluminium

Au niveau de la couche externe d'aluminium, on constate des ramifications de même contraste que celui de la couche attribuée à l'intermétallique FeAl_3 , ces ramifications semblent riches en aluminium. Elles se détachent de l'interface couche intermétallique/couche externe d'aluminium probablement suite à l'agitation thermique et se trouvent noyées dans la matrices d'aluminium sous différentes formes géométriques (globulaires et lamellaires). Ce détachement est d'autant plus important que le temps de calorisation augmente comme le montre les micrographies de la *figure. IV.6*.

IV.4.1.1. Mesure des épaisseurs des couches formées après calorisation pour l'acier XC38

L'épaisseur des couches formées lors de la calorisation sont mesurées grâce au microscope électronique à balayage comme le montre les micrographies en *figure .IV.8*. En allant de la couche d'acier vers la couche externe d'aluminium, on observe l'existence de quatre contrastes différents. Ces contrastes sont attribués aux différentes couches formées qui se composent des intermétalliques FeAl . Ces couches sont ; la couche d'acier, la couche intermétallique I, la couche intermétallique II et la couche externe d'aluminium III.

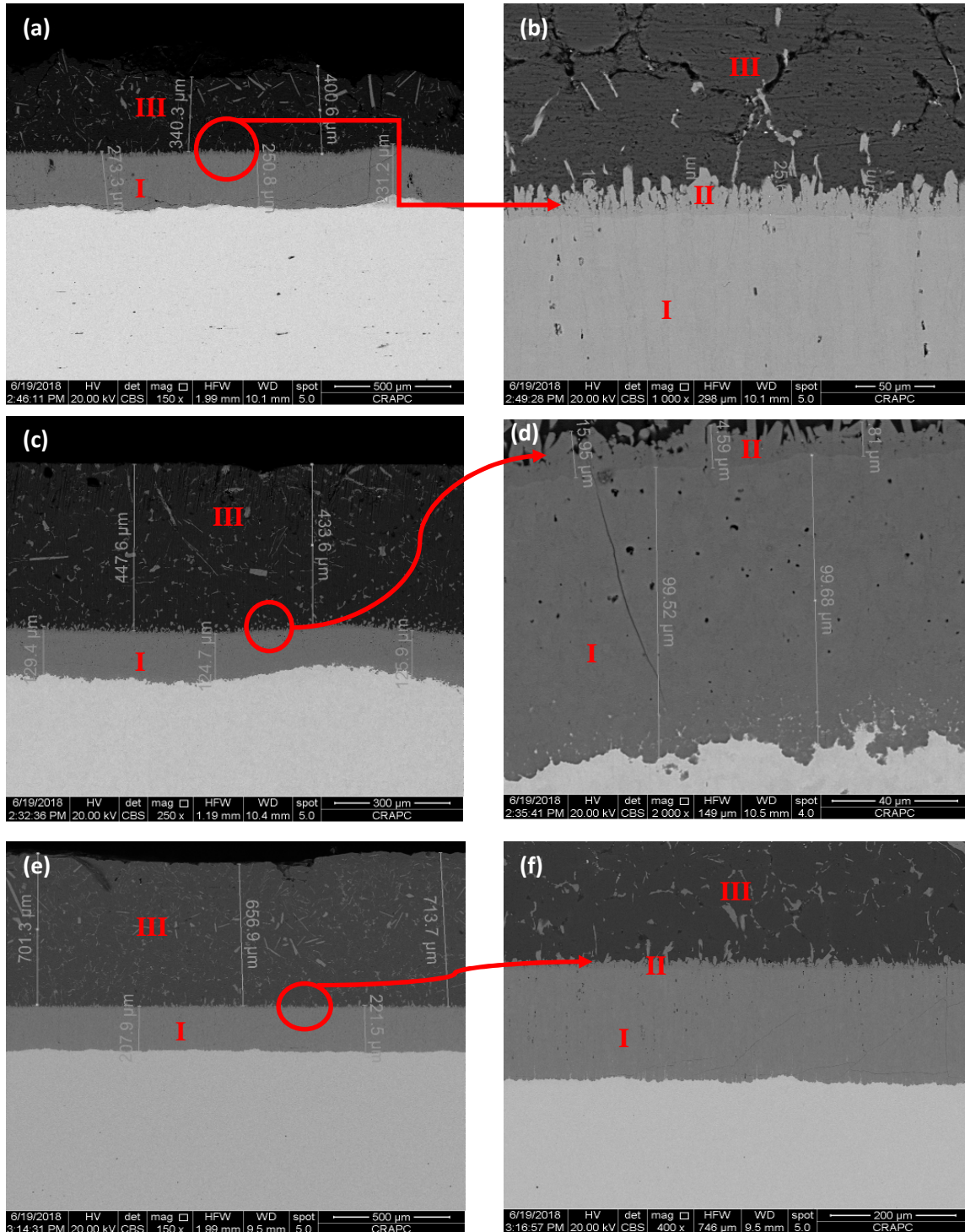


Figure. IV.8. Micrographies électroniques en mode électrons rétrodiffusés de l'acier XC38 calorisés à 700°C. (a) : 30min et (b) le grossissement, (c) : 60min, et (d) le grossissement (e) : 90min. et (f) le grossissement.

La mesure de l'épaisseur des couches formées nous a permis de tracer les courbes montrées en *figure.IV.9*.

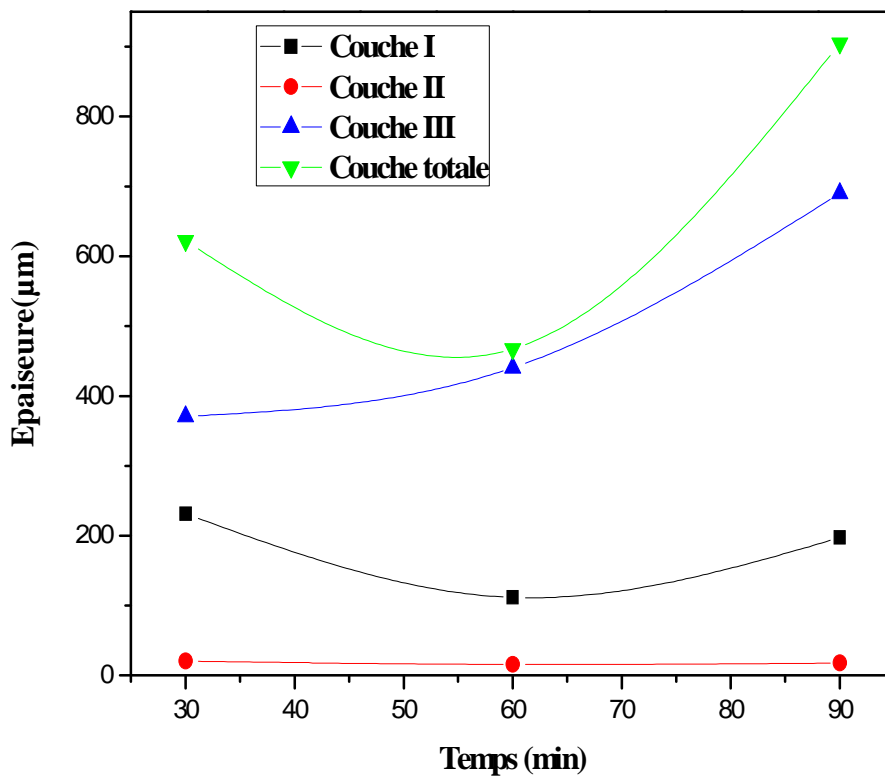


Figure. IV.9. Courbes présentant l'épaisseur des couches intermétalliques

L'épaisseur de la couche I présente une stabilité en fonction du temps de calorisation. Elle connaît une légère fluctuation vis-à-vis du temps. Cela prouve que la vitesse de diffusion des éléments est stable.

La couche I connaît une forte augmentation d'épaisseur au bout de 30min suite à la vitesse de diffusion qui est importante puis une stabilité suivie d'une diminution de son épaisseur. Ceci, est engendré par le ralentissement de la vitesse de diffusion à ce niveau. Par contre, l'épaisseur de la couche III connaît une augmentation continue en fonction du temps même si

il nous semble très difficile de contrôler son épaisseur car on ne peut contrôler le volume de l'aluminium déposé en surface.

IV.4.2. Analyse de l'acier inox 304L calorisé à l'aluminium pur pendant 30, 60 et 90min à 700°C

Les aciers 304L calorisés sont soumis à l'analyse par Microscopie électronique à balayage en mode électrons rétrodiffusés. Les résultats d'analyse nous ont permis d'avoir les micrographies suivantes présentées en *figure .IV.10*.

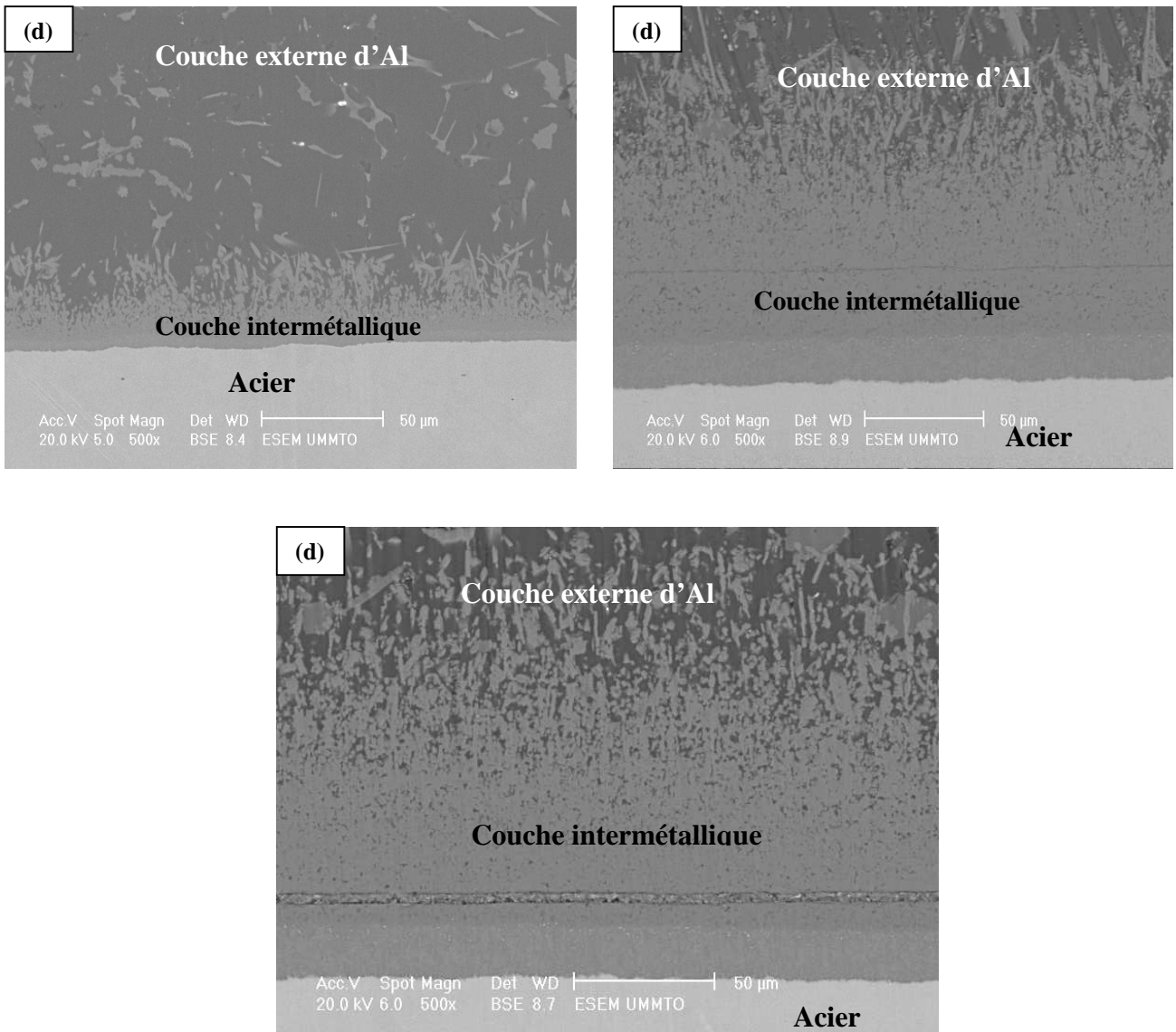


Figure. IV.10. Micrographies électroniques en mode électrons rétrodiffusés de l'acier inox 304L calorisés à 700°C. (a) : 30min, (b) : 60min et (c) : 90min.

- ✚ Les résultats d'analyse au MEB de cet acier 304L nous ont permis d'avoir les micrographies en mode électrons rétrodiffusés. On observe trois contrastes différents qui sont liés à trois intermétalliques formés à ce niveau. La couche I (*voir figure. IV.11*) apparaît avec un contraste clair suivi de la couche II (*voir figure. IV.11*) moins clair et la couche III qui est la couche externe d'aluminium.
- ✚ Après 60min de calorisation, on observe une fissuration à travers la couche II, cette fissuration augmente en fonction du temps de calorisation et elle est due probablement à la différence des coefficients de dilatation thermique entre les éléments constituant la couche II ainsi que la différence des coefficients de diffusion entre les éléments de la couche II qui engendrent un effet Kirkendall.
- ✚ A 90min de calorisation, la fissuration continue à évoluer uniformément comme le montre la *figure. IV.11* et apparaît sous forme d'une porosité importante avec un contraste brillant et similaire de la couche I et II.

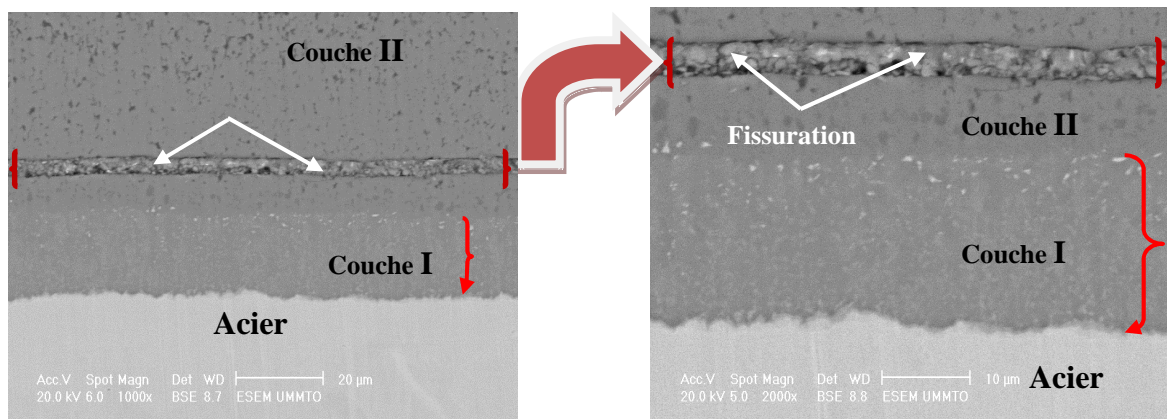


Figure. IV.11. Micrographies électroniques en mode électrons rétrodiffusés de l'acier inox 304L calorisés à 700°C à 90min, avec un grossissement de 20 et 10 µm.

- ✚ Cette porosité augmente de volume d'une manière continue et uniforme et se remplit à nouveau par diffusion des éléments constituant le substrat et d'aluminium. Ce qui engendre la formation des intermétalliques à ce niveau. Des analyses EDS ou pointés

d'analyses seront utiles pour quantifier la composition chimique à ce niveau et ainsi déterminer la nature des intermétalliques formés.

La *figure .IV.12* montre les micrographies en mode électrons rétrodiffusés des ramifications de la couche III qui est la couche externe d'aluminium.

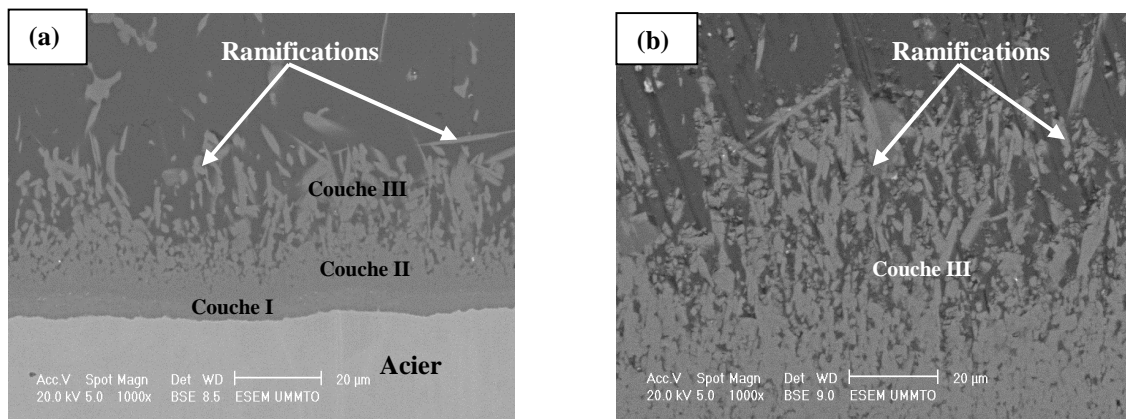


Figure. IV.12. Micrographies électroniques en mode électrons rétrodiffusés de l'acier inox 304L calorisés à 700°C. (a) : 60min, (b) : 90min montrant les ramifications de la couche III (couche externe d'aluminium)

- ✚ Comme dans le cas de l'acier XC38, ces ramifications sont issues de la couche II. Sous l'influence de l'agitation thermique du bain de calorisation, les intermétalliques constituant la couche II se détachent et se répartissent au niveau de la couche III (couche externe d'aluminium). Ces ramifications sont d'autant plus importantes que la durée de calorisation augmente, elles semblent plus importantes que dans le cas de l'acier XC38.

IV.4.2.1. Mesure des épaisseurs des couches formées après calorisation pour l'acier 304L

L'épaisseur des couches formées lors de la calorisation sont mesurées grâce au microscope électronique à balayage comme le montre les micrographies en *figure .IV.13*. En allant de la couche d'acier vers la couche externe d'aluminium, on observe l'existence de quatre contrastes différents comme dans le cas de l'acier XC38. Ces contrastes sont attribués aux différentes couches formées qui se composent des intermétalliques à base du fer, aluminium,

chrome et nickel. Ces couches sont ; la couche d'acier, la couche intermétallique I, la couche intermétallique II et la couche externe d'aluminium III.

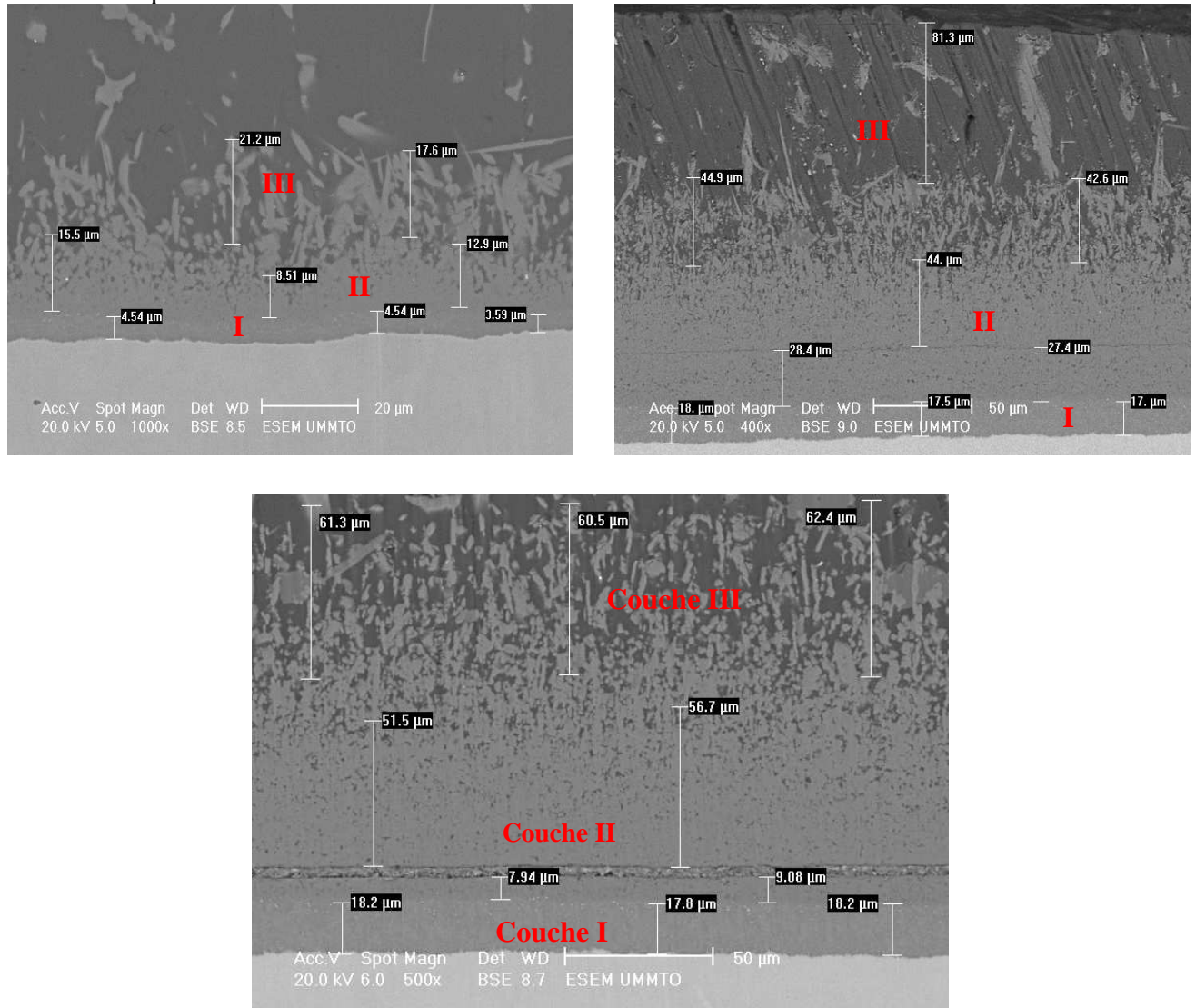


Figure. IV.13. Micrographies électroniques en mode électrons rétrodiffusés de l'acier 304L calorisés à 700°C. (a) : 30min, (b) : 60min et (c) : 90min.

La mesure de l'épaisseur des couches formées nous a permis de tracer les courbes montrées en *figure. IV.14*. Le graphe montre l'évolution des différentes couches formées après le traitement thermique de calorisation.

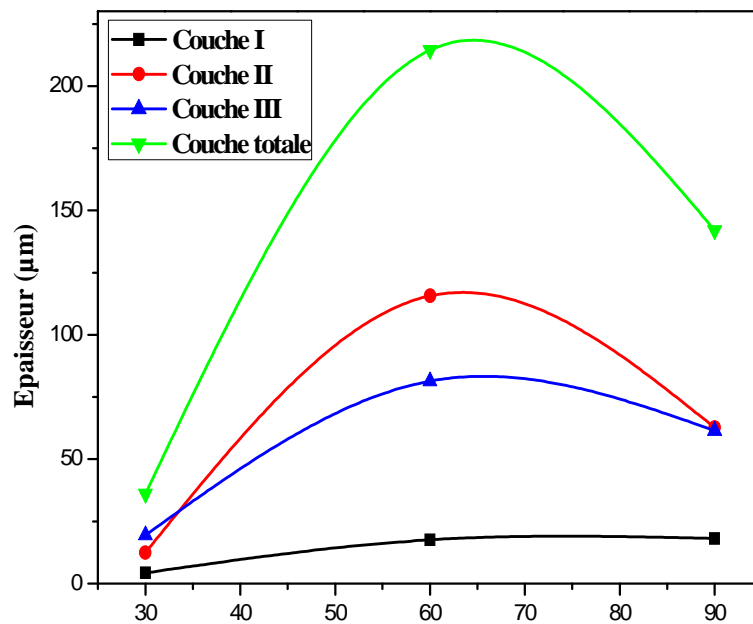


Figure. IV.14. Epaisseurs des couches formées en fonction du temps de calorisation

D'après les courbes, l'épaisseur de toutes les couches formées augmentent entre 30 et 60min de calorisation. Ceci est dû à la vitesse de diffusion, des éléments constituant l'acier, qui semble très importante entre 30 et 60min de temps. La couche II montre une épaisseur plus importante par rapport aux autres. C'est la couche la plus majoritaire qui s'est formée à ce niveau.

Au-delà de 60min de calorisation, l'épaisseur de toutes les couches tendent à se stabiliser puis à diminuer légèrement. Cela est causé par le ralentissement et la diminution de la vitesse de diffusion des éléments constituant l'acier.

IV.5. Caractérisation mécanique : Mesure de la Nanoindentation

La caractérisation mécanique est basée sur des mesure de la nanoindentation qui est réalisée à l'aide d'un indenteur de type Berkovich et de géométrie pyramidale à base triangulaire. Les conditions de travail sont une force de 200 mN avec une vitesse charge et décharge de 400 mN/min. Ces essais expérimentaux, couplés à un système d'acquisition qui enregistre les différents paramètres permettant l'identification des propriétés mécaniques de la couche intermétallique formée pour les aciers XC38 et 304L calorisés à 700°C pendant 30min. Nous notons que le contact entre l'indenteur et la couche intermétallique est supposé sans frottement.

La Figure IV.15 illustre l'évolution de la pénétration en fonction de la force appliquée au cours d'un cycle charge et décharge. Pour l'étude des propriétés mécaniques d'un revêtement, la profondeur d'indentation ne doit pas dépasser environ 10% de l'épaisseur de la couche, car au-delà, l'influence du substrat n'est plus négligeable.

Pendant l'essai, la courbe effort-pénétration obtenue présente une boucle d'hystérésis dont elle se compose de deux phases consécutives : une montée correspond au chargement et descente liée au déchargement.

La mesure de la force en fonction de la pénétration permet de déterminer la dureté et le module d'élasticité du matériau.

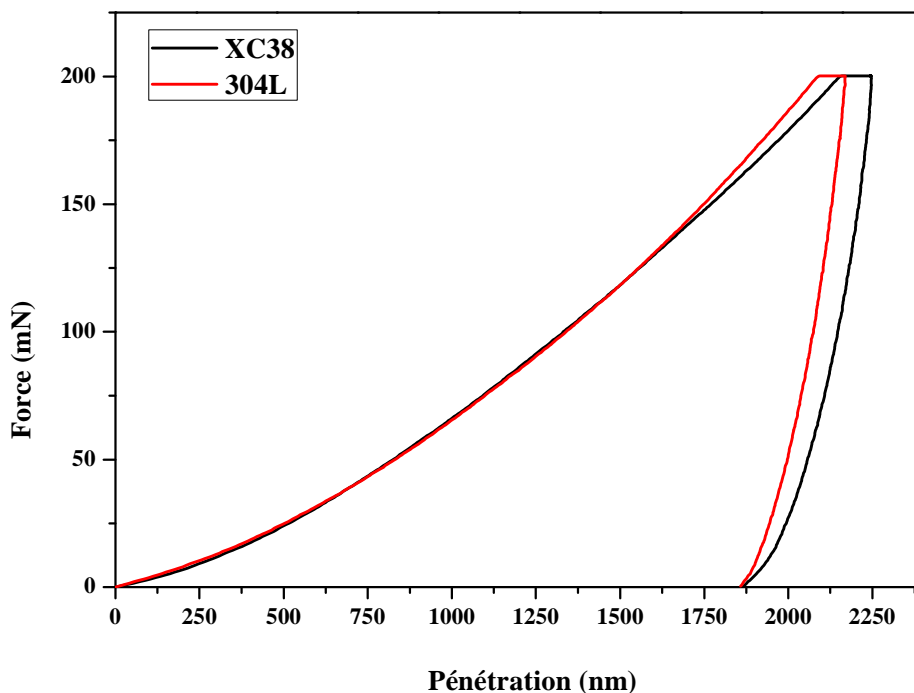


Figure. IV15. Courbes de pénétration d'indenteur dans les couches intermétalliques des aciers XC38 et 304L calorisés à 700°C pendant 30min.

Le cycle est défini comme suit : la charge évolue jusqu'à une valeur de l'ordre de $P_{max}=200mN$ puis elle s'abaisse progressivement jusqu'à $P=0mN$, la déformation plastique résiduelle ainsi enregistrée est déterminée pour une profondeur h_p (profondeur de l'empreinte).

La Figure. IV15 confirme la résistance des couches intermétalliques formées, lors de la calorisation des deux aciers XC38 et 304L à 700°C pendant 30min, aux contraintes mécaniques. La couche intermétallique FeAl formée dans le cas de la calorisation de l'acier 304L présente une pénétration de l'indenteur au sein de la couche moins profonde que celle formée dans l'acier XC38, ce qui implique une résistance importante de la couche intermétallique formée dans l'acier 304L par rapport à celle de l'acier XC38.

Tableau III .5. Pénétrations d'indenteur dans les couches intermétalliques formées à 700°C pendant 30min dans les deux aciers XC38 et 304L.

Couche intermétallique des aciers	Profondeur (nm)
XC38	2247.04
304L	2237.82

Il est bien indispensable de corréler les propriétés mécaniques et microstructurales, ceci dit qu'en raison de la présence des phases intermétalliques de type FeAl ainsi que des phases à base du chrome et Nickel, qui sont plus denses et homogènes et réparties uniformément au niveau de la couche, les propriétés mécaniques telles que le module de Young et la dureté deviennent extrêmement importantes (**Tableau III.6**).

Tableau III.6. Evolution de la dureté et du module de Young des couches intermétalliques dans les deux aciers XC38 et 304L.

Aciers	Dureté (H) MPa	Module de Young (E) GPa	Dureté Vickers (HV)
Couche intermétalliques de l'acier XC38 après calorisation	13961	274.14	1288
Couche intermétallique de l'acier 304L après calorisation	14279	300.19	1322.3
XC38 brut	250HB	207	/
304L brut	/	200	150-180

Par comparaison aux valeurs du module de Young et de dureté des aciers XC38 et 304L à l'état brut, on constate que l'introduction de l'aluminium après calorisation qui engendre la formation des intermétalliques fait évoluer les caractéristiques mécaniques des aciers.

IV.5.1. Evolution de la limite d'élasticité Re

La dureté Vickers est reliée aux caractéristiques contrainte-déformation du matériau. Il y a une relation entre la dureté Vickers et la limite d'élasticité Re selon la loi suivante [45]:

$$Hv = CRe \dots\dots\dots(1)$$

Avec C= 0,29 ou 0,3 (coefficient de poisson).

Tableau IV.7. Evolution de la limite d'élasticité Re pour les couches intermétalliques des deux aciers XC38 et 304L

Couches intermétalliques des deux aciers	Dureté (H) MPa	Limite élastique (Re) MPa
XC38	13961	4188.3
304L	14279	4283.7

Le Tableau. IV.7. illustre l'évolution de la limite d'élasticité en fonction de la nature des intermétalliques formés dans les deux aciers XC38 et 304L après calorisation. Cependant, nous constatons une nette augmentation de la limite élastique de la couche intermétallique des deux aciers. La limite élastique de la couche intermétallique de l'acier 304L est clairement plus importante en la comparant à celle de l'acier XC38.

IV.6. Propriétés électrochimiques des couches intermétalliques

Pour étudier le comportement électrochimique des couches intermétalliques des trois aciers calorisés, l'acier décarburé, l'acier XC38 et l'acier inox 304L, on a besoin d'un appareillage qui permet de contrôler et mesurer les potentiels et les courants électriques sur une interface électrochimique. On utilise une cellule électrochimique à trois électrodes: électrode de travail, de référence et contre électrode (ou électrode auxiliaire). Ce processus est effectué dans un milieu chlorure (NaCl à 3.5%) à température ambiante pour une immersion de 2 heures.

IV.6.1. Les paramètres électrochimiques

Afin de calculer les paramètres électrochimiques, nous traçons la courbe $E=f(\log(I))$ dans un repère semi-logarithmique, nous mettons en évidence des droites correspondant à η_a et η_c dont les pentes sont β_a et β_c . En descendant le demi plan (E, I_c) sur le demi plan (E, I_a) , et nous obtenons l'intersection des droites Tafel donnant I_{corr} et E_{corr} .

IV.6.2. Courbes de potentiel- densité de courant

Les Figures. IV.16, 17 et 18, présentent les courbes de polarisation potentiodynamiques $\text{Log } I=f(E)$, relatives aux échantillons étudiés ; l'acier décarburé revêtu et non revêtu (référence), l'acier XC38 revêtu et non revêtu (référence), et l'acier inox 304L revêtu et non revêtu (référence) respectivement. L'examen de ces courbes de polarisation $\log I=f(E)$ des figures ci-dessous montre l'évolution du courant en fonction du potentiel des échantillons étudiés revêtu et non revêtu.

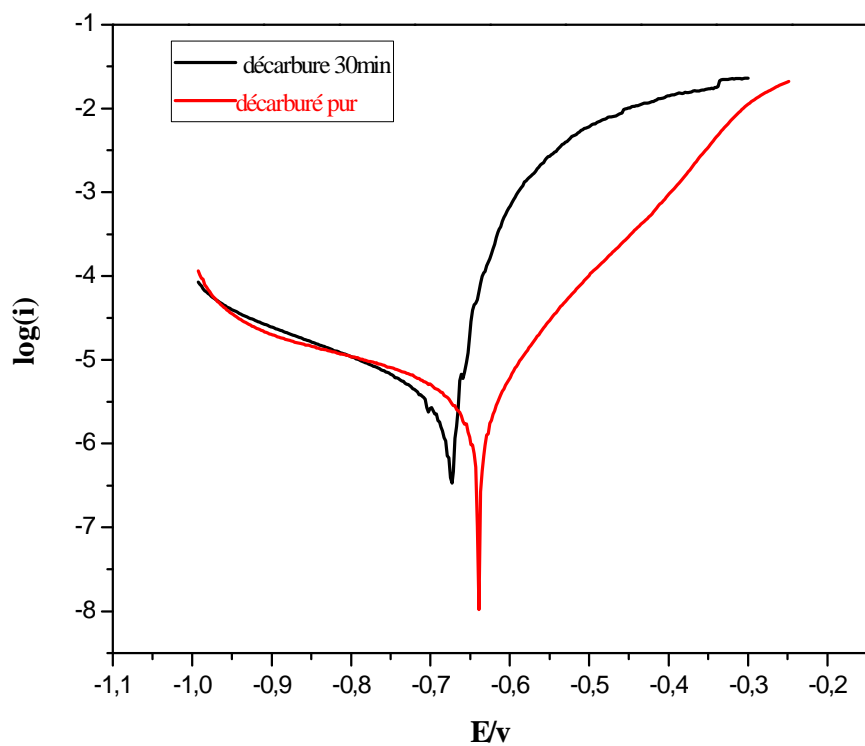


Figure. IV.16. Courbes de polarisation $E=\log(I)$ de l'acier décarbure revêtu et non revêtu en aluminium.

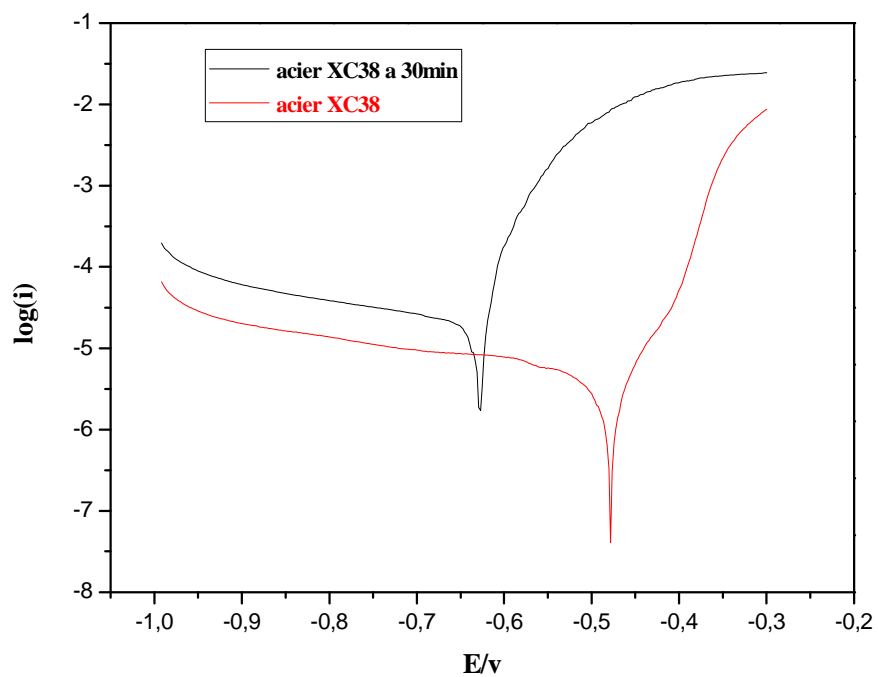


Figure. IV.17. Courbes de polarisation $E=\log(I)$ de l'acier XC38 revêtu et non revêtu en aluminium

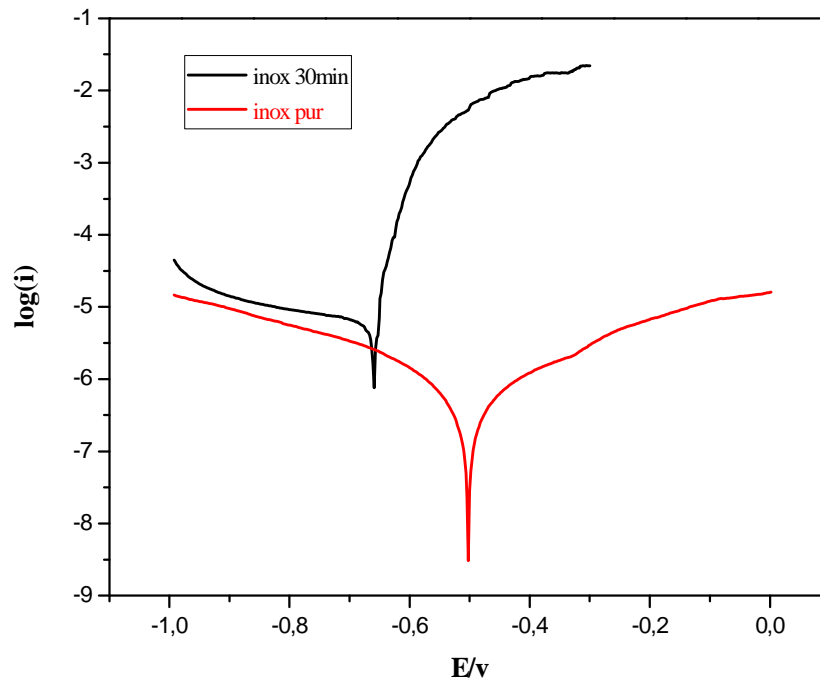


Figure. IV.18. Courbes de polarisation $E=\log(I)$ de l'acier inox 304L revêtu et non revêtu en aluminium

Les courbes de polarisation entre les aciers revêtus et non revêtus en aluminium montrent clairement un décalage des courbes cathodiques vers la gauche donc vers des potentiels plus faible des aciers calorisés par rapport aux aciers non revêtus. Cela explique une meilleur protection et passivation des couches intermétalliques FeAl formées qui présentent une très bonne résistance à la corrosion.

Pour étudier le comportement à la corrosion des différents aciers calorisés décarburé, XC38 et 304L, on a pu tracer les courbes de polarisation de chacun après calorisation et les superposer sur une seule courbe comme le montre la *figure .IV.19*.

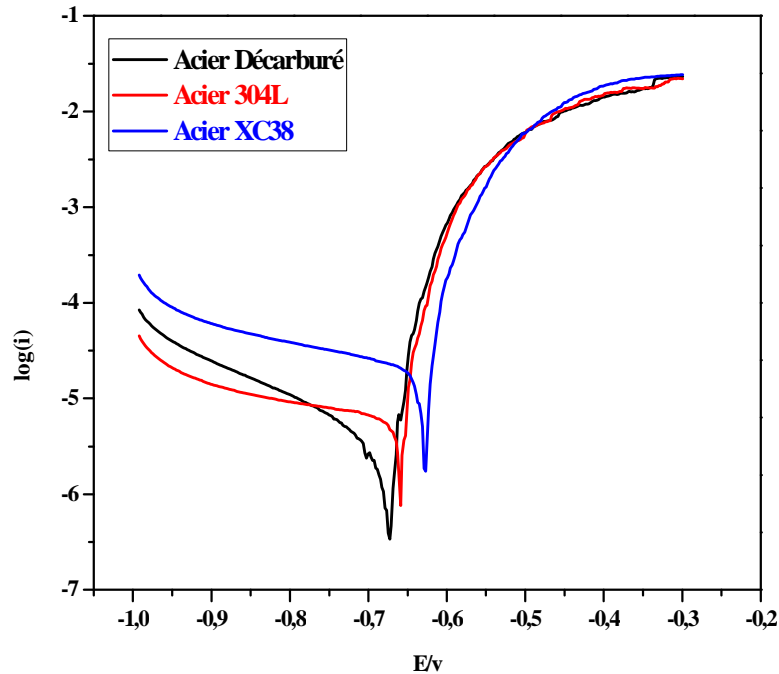


Figure. IV.19. Courbe de polarisation des aciers calorisés à 700°C pendant 30min.

La superposition des courbes de polarisation montre clairement que les intermétalliques formés dans l'acier décarburé de type FeAl présentent une meilleure protection vis-à-vis de la corrosion. Suivi des intermétalliques formés dans l'acier inox 304L de type FeAl avec l'introduction des éléments Cr et Ni. Les intermétalliques formés dans l'acier décarburé présente une protection plus faible par rapport aux intermétalliques précédents.

En introduisant la courbe de polarisation de l'aluminium parmi les autres courbes des aciers calorisés, en *figure.IV.20* on constate que les intermétalliques FeAl constituant l'acier décarburé ont une résistance à la corrosion plus importante de celle de Al_2O_3 formée sur la surface de l'aluminium. Les intermétalliques formés en surface de l'acier 304L ont presque le même comportement vis-à-vis de la corrosion avec l'alumine. Par contre, pour les intermétalliques formés dans l'acier XC38, l'alumine présente une meilleure protection vis-à-vis de ces intermétalliques.

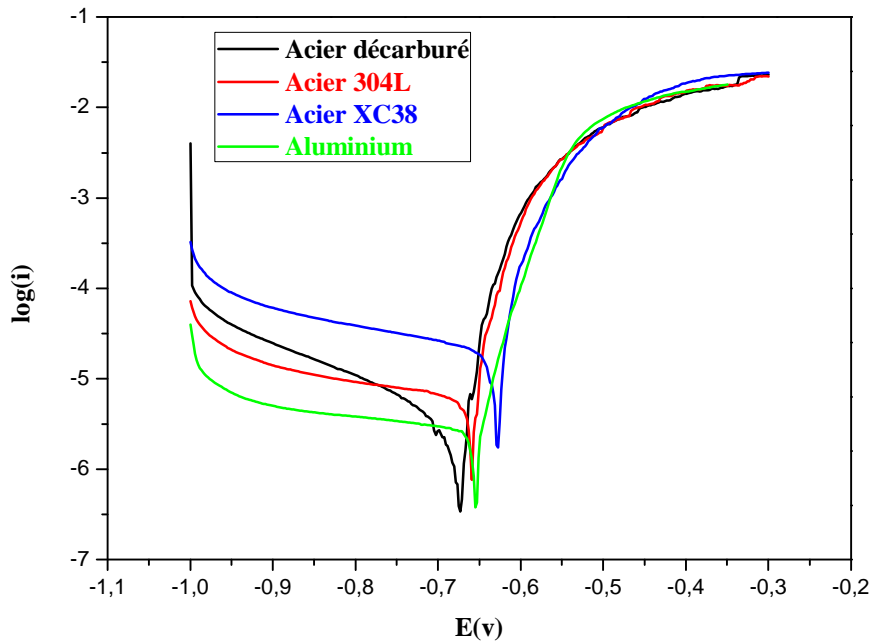


Figure. IV.20. Courbe de polarisation des aciers calorisés avec l’aluminium à 700°C pendant 30min.

IV.6.3. La résistance de polarisation

Le principe de mesure la résistance de polarisation consiste à tracer les courbes intensité-potentiel au voisinage du potentiel d’équilibre de l’échantillon. La mesure de la pente au voisinage du potentiel de corrosion permet de déduire la résistance de polarisation :

$$R_p = \Delta E / \Delta I \text{ [}\Omega \cdot \text{cm}^2\text{]} \dots\dots\dots (2)$$

La théorie électrochimique montre qu’en première approximation, cette résistance de polarisation (R_p) est inversement proportionnelle au courant de corrosion I_{corr} .

$$R_p = \Delta E / \Delta I = \beta_a \cdot \beta_c / 2.303(\beta_a + \beta_c) I_{corr} \dots\dots\dots (3)$$

Les paramètres électrochimiques des échantillons calorisés sont consignés dans le *tableau.IV.8* ci-dessous.

Tableau IV.8. Les paramètres électrochimiques de la corrosion des échantillons étudiés dans le milieu chlorure (3.5% NaCl)

Echantillons	E_{corr} (mV) (*10 ³)	I_{corr} (nA)	β_a (mV) (*10 ³)	β_c (mV) (*10 ³)	R_p (MOhm)
Acier décarburé non revêtu	-0.639	9.333e ⁻²	0.088	0.265	1.078e ⁻²
Acier décarburé revêtu	-0.678	6.736e ⁻²	0.151	0.025	2.389e ⁻³
Acier XC38 non revêtu	-0.478	1.152e ⁻²	0.057	0.201	4.344e ⁻³
Acier XC38 revêtu	-0.629	4.69e ⁺³	0.033	0.573	1.771e ⁻³
Acier 304L non revêtu	-0.502	1.164e ⁺²	0.193	0.227	1.637e ⁺¹
Acier 304L revêtu	-0.661	1.844e ⁺³	0.033	0.758	5.818e ⁻³

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

La calorisation et les revêtements métalliques de l'aluminium dans l'acier a été obtenu par le procédé de calorisation dans les bains d'aluminium pur en fusion principalement à la température de 700°C. Ce travail nous a permis de voir l'intérêt d'apport d'aluminium en surface des aciers, d'étudier la morphologie à l'interface, d'évaluer les caractéristiques mécaniques comme la dureté et le module de Young et de voir le comportement à la corrosion des aciers avant et après calorisation.

L'immersion de nos échantillons d'aciers dans le bain de calorisation provoque une dissolution du fer dans l'aluminium qui en effet, conduit à la formation des crevasses. Ces crevasses ou porosité sont dues aussi à la différence des coefficients de diffusion entre les éléments constituant le bain et les aciers qui engendre l'effet Kirkendall.

L'analyse par Microscopie optique et électronique nous a permis d'identifier la morphologie à l'interface.

Au niveau de l'interface couche intermétallique/acier, cette morphologie de la couche intermétalliques apparaît sous une forme irrégulière, elle est en profil de dents de scie qui se développe et s'oriente perpendiculairement vers le substrat d'acier XC38 et décarburé. Par contre dans le cas de l'acier 304L, la morphologie à ce niveau est uniforme et homogène.

À l'interface couche intermétallique/couche externe d'aluminium, la morphologie est irrégulière, elle est en profil de dents de scie dans le cas des trois aciers. À ce niveau, des ramifications, qui sont des phases intermétalliques, issues de la couche II se détachent et se trouvent noyées et dispersées dans la matrice d'aluminium.

La formation de la couche intermétallique est produite suite à l'interdiffusion des deux éléments fer et aluminium qui, en effet, forme des combinaisons intermétalliques FeAl et d'autres phases à base du Chrome et Nickel dans le cas de l'acier 304L. Ces intermétalliques sont identifiés dans ce travail par les couches I, II et III. Des analyses de diffractions de rayons X et pointés d'analyses seront utiles et souhaitables afin de mettre en évidence ces différentes phases qui apparaissent avec des contrastes différents.

Les épaisseurs des différentes couches formées I, II et III, qui correspondent aux différents intermétalliques formés, sont ainsi mesurées grâce à la microscopie électronique à balayage. Les épaisseurs connaissent des variations en fonction du temps de calorisation, ceci est dû à la vitesse de diffusion des éléments constituant les aciers et le bain de calorisation.

La mesure de la nanoindentation d'un point de vue mécanique, nous a permis d'évaluer la dureté et le module de Young ainsi que leur limite élastique des intermétalliques. En comparant les valeurs de ces paramètres à ceux des aciers brut, on constate une augmentation importante de ces paramètres. Ce qui affirme une évolution et une amélioration des caractéristiques mécaniques des phases intermétalliques FeAl dans le cas du XC38 et des intermétalliques FeAl à base de Chrome et Nickel dans le cas de l'acier 304L.

Des tests électrochimiques des intermétalliques ainsi que des aciers brut sont aussi réalisés en tenant compte des courbes de polarisations de Tafel, les résultats montrent une meilleure protection et résistance à la corrosion des intermétalliques formés.

En perspective, on envisage ;

- ✚ Réaliser des pointés d'analyses EDS et DRX pour identifier les différentes phases formées
- ✚ Réaliser des tests d'oxydation dans des solutions salines en utilisant l'absorption atomique.
- ✚ Développer un protocole plus fiable et sous atmosphère contrôlée pour mieux réussir la technique.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] : Afnor, Produits sidérurgique, Aciers pour construction, Recueil de normes françaises, 1988.
- [2] : Madeleine Durand-Charre : la microstructure des aciers et des fontes, Genèse et interprétation, SIRPE éditeur, Paris(2003)
- [3] : William D. Callister, Jr, Science et génie des matériaux, MODULO, Canada 2001
- [4] : Mir, métallographie et traitements thermiques des métaux, 3ième édition 1982.
- [5] : Colombier : les aciers à outils et leur traitement thermique(1971), pyc-édition, Paris.
- [6] : H.Hamadache ; Concepts Fondamentaux de la Mécanique Des Matériaux, éditions de l'université de Badji Mokhtar, 2007.
- [7] : Muriel Hantcherli, pour obtenir le grade de Docteur de l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne, 15 Avril 2010
- [8]: Taotsung shun, C.M. Wan, J.G. Byrne: A study of work hardening in austenitic Fe---Mn-C and Fe-Mn-Al-C alloys. ActaMetallurgicaetMaterialia: 40 (12), 3407-3412(1992).
- [9] : J.P. Bailon, JU-M-Dorlot, Des Matériaux, presses internationales polytechniques, 2007.
- [10]: P. Kofstad, High Temperature Corrosion, Elsevier Applied Science, London, 1988.
- [11]: C. Wagner, Journal of the Electrochemical Society, 99, 10, (1952) 369-380.
- [12] : J. Campbell : Solidification structure castings second édition(2003), pages 117-177.
Traitement de surface controlab 1985
- [13] : Yvette.D, les Adhérents « Émaillage des métaux », Techniques de l'ingénieur, 10 juin 2010.
- [14]: American Society for Metals, Metals Handbook 9th Edition, vol.13, Corrosion, (1987), P.30-33
- [15]: R. Geef, Instrumental *Methods in Electrochemistry* (vol. 2). New York : John Wiley & Sons, (1985)
- [16] : L. Jaubert, Thèse de doctorat, Etude de la corrosion uniforme d'aciers non alliés et inoxydables : utilisation conjointe de l'émission acoustique et des techniques électrochimiques, Univ. Lyon–France (2004)

- [17] : P. Mr ZAZI NACERT2SE DE DOCTORAT Influence des effets de vieillissement et du laminage à froid sur la microstructure, associés aux propriétés mécaniques et chimiques des alliages Aluminium-Magnésium 12 janvier 2012
- [18] : J.Campbell : solidification structure castings second édition (2003) page 117-177.
- [19] : CH.Harakiti (1998) thèse magistère université de Constantine.
- [20] : K. Messaoudi, A.M. Huntz, B. Lesage, Materials Science and Engineering, A247, 1-2 (1998) 248-262.
- [21] : C. Berthier, J.M. Lameille, M. Lenglet, D. Abida, J. Lopitiaux, E. Beucher, Materials Science Forum, 251-254, (1996) 89-95.
- [22] : tèse doctorat Md Mendil, contribution a l'étude de la calorisation dans les alliges a base de fer, 2016
- [23] : Tomohiro Sasaki, Takao Yakou. "Features of intermetallic compounds in aluminized steels formed using aluminium foil", Surface and Coatings Technology 201(2006) 2131 – 2139.
- [24] : R.Rajendran, S.Venkataswamy, U.Jaikrishna ,N.Gowrishankar, A.Rajadurai " Effect of process parameters in hot-dip aluminising of medium carbon steel".2000.
- [25] : Shigeaki Kobayashi, Takao Yakou. Control of intermetallic compound layers at interface between steel and aluminum by diffusion-treatment, Material Science and Engineering A 338 (2002).
- [26] : Gul Hameed Awen, Faiz ul Hasan. The morphology of coating/substrate interface in hot-dip-aluminised steels, Metallurgical and Materials Engineering A 472 (2008).
- [27] : Wang Deqing, Shi Ziyuan, Zou Longjiang. A liquid aluminum corrosion resistance surface on steel substrate, Applied Surface Science 214 (2003).
- [28] : Alain Cornet, Françoise Hlawka, propriétés et comportements des matériaux, Ellipses, Paris, 2003.
- [29] : Teng-Shih Shih, Shu-Hao Tu. "Interaction of steel with pure Al, Al-7Si and A356 alloys", Materials Science and Engineering A 454-455 (2007).

- [30] : S. Audisio, A. Kosem et H. Mazille. « Sur l'élaboration et la tenue comparative à l'oxydation et à la sulfuration de revêtements obtenus par Siliciuration, Calorisation et Aluminage », *Materials Science and Engineering*, 88 (1987) 29-36.
- [31] : Shigeaki Kobayashi, Takao Yakou. Control of intermetallic compound layers at interface between steel and aluminum by diffusion-treatment, *Material Science and Engineering A* 338 (2002).
- [32] : Guillaume sierra. « Etude métallurgique et mécanique de l'assemblage hétérogène acier/aluminium par les processus laser et TIG ». Thèse de doctorat de l'Ecole Doctorale : Information, Structures et Systèmes. Université Montpellier II, Décembre 2006.
- [33] : C.Y.Chao,L.F.Lin and D.D.Macdonald,*J.Electrochem.Soc.*,128 , 1187, 1981.
- [34]: D.A.Jones. principles and prevention of corrosion, Second Edition, United State Of Ammerica , Nevada: Printice-Hall, Inc. Simon and Schuster / A Viacom Company, Upper Saddle River, NJ 07458, 572 P, 1996.
- [35]: W. Ozgowicz, B. Grzegorzcyk Analysis of the Portevin -Le Chatelier effect in tin bronzes at elevated temperatures *Jornal of Achievements in Materials 2 and Manufacturing Engineering Vol 31 issue 2* 281-289,2008.
- [36] : M. Ashby, D. Jones, « Matériaux – Propriétés et applications », Dunod, Paris, 1998.
- [37] : Aballe A, Bethencourt M, Botana F.J, Marcos M, Sánchez-Amaya J.M Influence of degree of polishing of alloy AA5083 on its behaviour against localised alkaline corrosion *J Corros Sci* 46:1909, 2004.
- [38] : K. Jafarzadeh K, Shahrabi T, Oskouei A.A, Novel approach using EIS to study accelerated pitting corrosion of AA5083-H321 aluminium-magnesium alloy in NaCl solution *J. Appl Electrochem*, 2009, doi:10.1007/s10800-009-9867-5.