



Département de Métallurgie  
Mémoire de Projet de Fin d'Etudes  
pour l'obtention du diplôme d'Ingénieur d'état en Génie des Matériaux  
**Présenté et soutenu par :**  
***Abdessamad ALI RABAH et Salim ABDI.***  
***Dirigé par :***  
***Mr B. Demri      Professeur, ENP***

Modélisation de la dynamique moléculaire et  
étude expérimentale du comportement corrosif  
des dépôts de cuivre sur l'acier X52 élaboré  
par projection à arc électrique.

**Soutenu devant le jury composé de :**

Mr A. Kasser	Président	Docteur, E.N.P
Mr M.Laribi	Examineur	Professeur, E.N.P
Mr H.Yousfi	Examineur	Professeur, E.N.P
Mlle D. Mansour	Co-encadreur	Docteur, DTD
Mr Y.Salah	Invité	Algérie Métallisation.

Juin 2018

10 Rue des Frères OUDEK, El-Harrach 16200, Alger.





Département de Métallurgie  
Mémoire de Projet de Fin d'Etudes  
pour l'obtention du diplôme d'Ingénieur d'état en Génie des Matériaux

**Présenté et soutenu par :**

***Abdessamad ALI RABAH et Salim ABDI.***

***Dirigé par :***

***Mr B. Demri      Professeur, ENP***

Modélisation de la dynamique moléculaire et  
étude expérimentale du comportement corrosif  
des dépôts de cuivre sur l'acier X52 élaboré  
par projection à arc électrique.

**Soutenu devant le jury composé de :**

Mr A. Kasser	Président	Docteur, E.N.P
Mr M.Laribi	Examineur	Professeur, E.N.P
Mr H. Yousfi	Examineur	Professeur, E.N.P
Mlle D. Mansour	Co-encadreur	Docteur, DTD
Mr Y.Salah	Invité	Algérie Métallisation.

Juin 2018

10 Rue des Frères OUDEK, El-Harrach 16200, Alger.

## *Dédicaces*

*À nos très chers parents ;*

*À nos sœurs et nos frères ;*

*À toutes nos familles ;*

*À tous nos amis et collègues ;*

*À tous ceux qui nous sont chers ;*

*Nous dédions ce travail.*

*Abdessamad  
& Salim.*

## REMERCIEMENTS

Louange, au seul et unique dieu, en premier et en dernier lieu; pour tout ce dont je suis conscient et tout ce que j'acquis.

Nous remercions nos parents pour leur patience, leurs innombrables sacrifices et pour leur incessant soutien depuis ma naissance.

Nous tenons tout d'abord à remercier, Mr B.Demri, Professeur de l'ENP, pour avoir assuré la direction de ce travail.

A Mlle D.Mansour, Notre co-encadreur au CRD, nous exprimons notre gratitude pour son aide et ses conseils précieux qui ont largement contribué à l'avancée de ce travail.

Nous adressons également nos remerciements à Mr Salah ancien Maître de conférences à l'ENP et responsable de l'unité Algérie Métallisation pour son aide et son encouragement.

Nous également remercions le personnel de cette unité Algérie Métallisation pour leur contribution à l'avancée de ce travail.

Nous adressons également nos remerciements à Mr A. Kasser qui nous a fait l'honneur de présider le jury.

Nous exprimons notre sincère reconnaissance à Mr H.Yousfi et Mr M. Laribi qui nous ont fait l'honneur de bien vouloir juger ce travail.

Nous adressons aussi nos remerciements à tous les membres du DTD de SONATRACH de BOUMERDES, techniciens et personnels administratifs avec qui nous avons eu le plaisir de travailler.

Notre reconnaissance va à tous ceux qui nous ont aidés de près ou de loin pour que cet œuvre soit achevé; qu'ils trouvent ici l'expression de notre gratitude.

**Abdessamad ALI RABAH et Salim ABDI.**

## ملخص:

في هذه الدراسة ، قمنا برش الحبيبات النحاسية على صفيحة من الحديد الصلب س52 من خلال عملية الرش الحراري بالقوس الكهربائي في الظروف الاعتيادية. تم فحص الطبقة النحاسية باستخدام مجهر ضوئي بالتركيز على سطح الطلاء النحاسي والواجهات النحاسية / الحديدية. أجريت دراسات التآكل على المساحات النحاس / الصلب حيث أظهرت هذه الأخيرة أن الركائز الحديدية المغطاة بالنحاس لم تظهر أي زيادة معنوية في مقاومة التآكل مقارنة بمفعول تغير الحرارة ويرجع ذلك أساسا إلى الكثافة العالية للعيوب الناتجة عن الرش الحراري.

كما تم إجراء محاكاة ديناميكية جزيئية باستخدام ديناميكية الجزيئات باستخدام الجهد الذري ريكس اف من أجل التحقق من تأثير تغيير معاملات الرش الحراري على البنية المجهرية للطلاء ، ولإعطاء رؤى حول التآكل النحاسي في اولى لحظاته. وقد أظهرت النتائج أهمية تغيير درجة الحرارة وسرعة الجسيمات النانوية على البنية المجهرية. كما اظهرت بعض الخواص الميكانيكية الواعدة للطلاءات ذات البنية النانوية.

**الكلمات المفتاحية:** النحاس ، الحديد ، الرش الحراري ، القوس الكهربائي ، دينامية الجزيئات ، الصلابة ، تآكل ، ريكس اف ، وبنيات النانو.

## Abstract:

In this study, Copper coatings were deposited on usual steel X52 substrates by the wire arc thermal spraying process in standard conditions. The coatings were investigated using an optical microscope by focusing on the surface of the Copper coatings and the Cu/steel interfaces. Corrosion studies were performed on the Cu/steel coating. These investigations demonstrate that Copper covered steel substrates showed no significant increase in the resistance to corrosion by comparing to the effect of the variation of temperature mainly due to the high density of defects resulting from thermal spraying.

Molecular Dynamics simulations were also performed with ReaxFF interatomic potential in order to investigate the effect of varying the thermal spraying parameters on the microstructure of the coating, and to give insights on the ab-initio corrosion of Copper. Results have shown the significance of varying the Temperature and velocity of the projected nanoparticle's microstructure and the promising mechanical properties of nanostructured coatings.

**Key words:** Copper, steel, thermal spraying, wire-arc, molecular dynamics, hardness, corrosion. ReaxFF, nanostructures.

## Résumé:

Dans cette étude, les revêtements de cuivre ont été déposés sur des substrats d'acier X52 par le procédé de projection thermique à l'arc électrique dans les conditions standard. Les revêtements ont été étudiés en utilisant un microscope optique en se concentrant sur le profil des revêtements de cuivre et les interfaces Cu / acier. Des études de corrosion ont été réalisées sur le revêtement Cu / acier. Ces études démontrent que les substrats en acier revêtu en cuivre n'ont montré aucune augmentation significative de la résistance à la corrosion en comparant à l'effet de la variation de température en raison de la densité élevée des défauts résultant lors de la projection thermique.

Des simulations de Dynamique Moléculaire ont été également réalisées avec le potentiel interatomique ReaxFF afin d'étudier l'effet de la variation des paramètres de projection thermique sur la microstructure du revêtement, et de donner un aperçu de la corrosion ab-initio du cuivre. Les résultats ont montré l'importance de la variation de la température et la vitesse de la nanoparticule projetée sur la microstructure du revêtement ainsi que les propriétés mécaniques prometteuses des revêtements nanostructurés.

**Mots clés:** Cuivre, acier, projection thermique, arc électrique, dynamique moléculaire, dureté, corrosion, ReaxFF, nanostructures.

# TABLE DES MATIERES

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES FIGURES

LISTE DES SIGLES

LISTE DES ABREVIATIONS

INTRODUCTION GÉNÉRALE.....	13
1 LA PROJECTION THERMIQUE.....	15
1.1 Introduction générale au traitement de surface par projection thermique .....	16
1.2 Principes et techniques de projection thermique .....	17
2 La projection par arc électrique.....	20
2.1 Pourquoi la projection par arc ?.....	24
2.2 Paramètres de la projection thermique .....	24
2.2.1 Paramètres de l'arc électrique .....	24
2.2.2 Fils.....	25
2.3 Pré traitement pour projection.....	26
2.3.1 Substrat.....	26
2.4 Les modifications chimiques des particules projetées en vole .....	27
2.4.1 La caractérisation des gouttelettes métalliques .....	27
2.5 Principe de base de formation du dépôt .....	29
2.6 Les caractéristiques finales du dépôt formé .....	30
2.6.1 Adhérence.....	32
2.6.2 Contrainte résiduelle :.....	33
3 LA CORROSION.....	34
3.1 Introduction .....	35
3.2 Importance de l'étude de la corrosion .....	35
3.3 Aspect thermodynamique de la corrosion .....	35
3.3.1 Intérêt des diagrammes dans les équilibre thermodynamique .....	35
3.3.2 Diagramme E-pH.....	35
3.4 Formes de corrosion des structures de surface revêtu non polie dans les milieux chlorures .....	36
3.4.1 La corrosion uniforme ou généralisée .....	37
3.4.2 La corrosion localisée.....	37
3.5 Métaux actifs et métaux passifs.....	39
3.6 Mécanismes de dépassivation (rupture du film passif) .....	39
3.6.1 Dépassivation par pénétration d'anions.....	40
3.6.2 Dépassivation due aux défauts du film.....	40
3.6.3 Dépassivation par adsorption d'anions.....	40
3.7 La corrosion du cuivre .....	40
3.7.1 Diagramme de Pourbaix pour un système Cu/H <sub>2</sub> O .....	41
3.7.2 Mécanisme de dissolution du cuivre en milieu chlorure .....	43
3.7.3 Diagramme potentiel/pH pour un système Cu/H <sub>2</sub> O/Cl <sup>-</sup> .....	44
3.8 Corrosion du Fer.....	45
3.8.1 Réaction du fer pur Fe avec les anions chlorures Cl <sup>-</sup> dans les solutions aqueuses .....	45
3.8.2 Réaction du fer pur Fe avec les cations ferriques Fe <sup>3+</sup> dans les solutions aqueuses.....	45
4 LA SIMULATION DE LA DYNAMIQUE MOLÉCULAIRE.....	47
4.1 Introduction .....	48
4.2 Comparaison entre les expériences réelles et les simulations de dynamique moléculaire.....	51
4.3 La procédure de la simulation de Dynamique Moléculaire.....	52
4.3.1 Initialisation.....	53
4.3.2 Potentiel interatomique.....	53
4.3.3 Le calcul de la force .....	57
4.3.4 Intégration des équations du mouvement .....	57

4.3.5	Le calcul des moyennes temporelles et ça convergence vers les résultats expérimentaux.....	59
4.3.6	Les ensembles.....	59
5	MÉTHODES EXPÉRIMENTALES.....	61
5.1	Essaie de perte de masse : .....	62
5.1.1	Méthode et mesures.....	62
5.1.2	Conditions expérimentales .....	62
5.1.3	Milieux d'étude .....	62
5.1.4	La préparation des échantillons .....	63
5.1.5	Procédure expérimentale .....	63
5.2	Mesure de la microdureté .....	64
5.3	Microscopie optique .....	64
5.4	Simulation de la dynamique moléculaire de la projection thermique .....	65
5.5	Logiciel de simulation et potentiel interatomique .....	66
5.6	Configuration du premier ensemble de simulations .....	66
5.6.1	Variation des paramètres .....	68
5.6.2	Choix des valeurs des paramètres à variés .....	69
5.7	Les relations utilisées pour l'analyse des résultats de simulation.....	70
5.7.1	Le taux d'aplatissement latéral et en hauteur:.....	70
5.7.2	Analyse avec le nombre de Reynolds (Re).....	70
5.7.3	Le nombre de Weber .....	72
5.7.4	Analyse avec le paramètre de Sommerfeld (K).....	73
5.7.5	Analyse avec les profils de densité atomique :.....	74
5.8	Simulation de dynamique moléculaire de la Corrosion de Cuivre dans un milieu chlorure.....	75
5.8.1	Logiciel de simulation et potentiel interatomique .....	75
5.8.2	Configuration du deuxième ensemble de simulations .....	76
5.8.3	Présentation des résultats de la simulation des interactions entre les molécules d'eau et de chlorure.....	78
5.8.4	Relations pour l'analyse des résultats de simulation :.....	79
6	RÉSULTATS ET INTERPRÉTATIONS .....	80
6.1	Observation visuelle .....	81
6.1.1	Echantillons non revêtus à 22°C.....	81
6.1.2	Echantillons revêtus à 50°C.....	82
6.2	Observation avec microscope optique.....	82
6.2.1	Morphologie du revêtement avant l'immersion .....	82
6.2.2	Observation après immersion .....	84
6.3	Essaie de perte de masse.....	88
6.4	Analyse de la microdureté : .....	90
6.5	Résultats des simulations de la projection thermique :.....	91
6.5.1	Évaluation de la précision de la simulation:.....	91
6.5.2	Analyse avec les taux d'aplatissement:.....	92
6.5.3	Influence du diamètre initial sur les taux d'aplatissement: .....	98
6.5.4	Analyse avec le nombre de Reynolds:.....	99
6.5.5	Analyse avec le nombre de Webers:.....	102
6.5.6	Analyse avec le paramètre Sommerfeld: .....	102
6.5.7	Analyse avec les profils de densité atomique selon z :.....	103
6.5.8	La conception factorielle: .....	103
6.6	Résultats des simulations de la corrosion de Cuivre dans un milieu chlorure.....	106
6.6.1	Évaluation de la précision de la simulation .....	106
6.6.2	Analyse avec les profils de densité:.....	108
6.6.3	Analyse par le déplacement quadratique moyen MSD: .....	110
	CONCLUSION ET RECOMENDATION.....	112
	ANNEXE .....	115
	RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	119

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1-1 :Méthodes de génération de jets et de flammes utilisés dans la projection thermique .....	18
Tableau 5-1 :Dimension et nombre d'atomes de la nanoparticule et substrat de Cu. ....	67
Tableau 5-2 :Configuration initiale des seize simulations. ....	68
Tableau 5-3 :Viscosité du cuivre en fonction de la température. ....	71
Tableau 5-4 :Dimension et nombre d'atomes de la nanoparticule de Cu.....	77
Tableau 5-5 :Configuration initiale des quatre simulations. ....	77
Tableau 7-1:La résolution d'une conception factorielle fractionnaire par rapport à son nombre de variables.....	116

# LISTE DES FIGURES

Figure 1-1 :Place de la projection thermique dans les traitements de surface .	17
Figure 1-2 : classification des méthodes de projection thermique selon le type de la source énergétique et la forme de la matière projeté.	19
Figure 2-1 : représentation schématique de la technique de projection par arc électrique.	21
Figure 2-2 :Distribution de la taille des gouttelettes de cuivre pour les gouttelettes provenant du fil d'anode (en haut) et du fil cathodique (en bas) avec atomisation régulière à buse secondaire et avec une pression d'alimentation de 280 kPa pour le flux de gaz primaire et secondaire	26
Figure 2-3 :Distribution bidimensionnelle de la vitesse des gouttelettes Al à une distance axiale de 5cm de la buse secondaire (capuchon)	27
Figure 2-4 :Mouvement possible de matière liquide à l'intérieur d'une particule liquide résultant de l'action des forces de cisaillement induites par le gaz à grande vitesse autour de la particule.	29
Figure 2-5 :Coupe d'un revêtement réalisé par projection thermique	30
Figure 2-6 :Porosité (a) et teneur en oxydes (b) dans le revêtement Al pour différents débits de gaz d'atomisation pour trois configurations différentes: standard (std), haute vitesse du cap (HV), et buse de type Laval (c-d)	31
Figure 2-7 :Comparaison entre les vitesses calculées et mesurées des particules de différentes tailles	31
Figure 2-8 :Teneur en oxyde dans le revêtement d'acier chromé déposée en utilisant de l'air (colonne de droite), du CO <sub>2</sub> (au centre) et du CO <sub>2</sub> avec enveloppe (à gauche)	32
Figure 2-9 :Formation des contraintes résiduelles de traction	33
Figure 2-10 :Formation des contraintes résiduelles de compression	33
Figure 3-1 :représentation de la corrosion uniforme ou généralisée	37
Figure 3-2 :représentation de la corrosion localisée	37
Figure 3-3 :Représentation de la corrosion galvanique.	38
Figure 3-4 :Mécanisme de dépassivation induite par des anions. a) pénétration d'anions. b) défauts du film. c) adsorption d'anions	39
Figure 3-5 :Diagramme de Pourbaix du système Cu/H <sub>2</sub> O, à 25 °C et pour des concentrations de 10 <sup>-6</sup> mol.L <sup>-1</sup>	42
Figure 3-6: Diagramme E-pH du système Cu/H <sub>2</sub> O/Cl à T = 25 °C et pour des concentrations de 10 <sup>-4</sup> mol.L <sup>-1</sup> . Les lignes a et b indiquent le domaine de stabilité de l'eau.	44
Figure 3-7 :Schéma récapitulatif de la corrosion par piqure de l'acier revêtu en cuivre.	46
Figure 4-1 :Domaine d'application des simulations de Dynamique Moléculaire.	49
Figure 4-2 :Image montrant une seule structure d'un STGB CFC Sigma5 (310) avant et après la relaxation des contraintes thermiques	49
Figure 4-3 :Image d'une dislocation formée près d'une contrainte maximale	50
Figure 4-4 :Schéma simplifié pour un algorithme de dynamique moléculaire	52
Figure 4-5 :Distributions de vitesses des particules dans des températures différentes.	53
Figure 4-6:Comparaison entre les courbes d'énergie relative pour les liaisons Cl-Cu extraites de CuClFe-H <sub>2</sub> O.ff et les calculs DFT	56
Figure 4-7:L'erreur globale de simulation en fonction du temps total d'intégration	57
Figure 5-1 :Configuration initiale de la simulation	57
Figure 5-2 :Dimension de la cellule unitaire de simulation.	68
Figure 5-3 :Diamètre initial, hauteur et largeur de la nanoparticule.	70

Figure 5-4 :Graph de fonction de la viscosité d'une nanoparticule de Cuivre.....	72
Figure 5-5 :Graph de fonction de la tension superficielle d'une nanoparticule de Cuivre.....	73
Figure 5-6 :Des simulations montrent l'impact d'une particule de nickel fondu d'un diamètre variant à un température de 1600 °C avec une vitesse de 73 m / s sur un plaque en acier inoxydable initialement à une température de 290 °C .....	74
Figure 5-7 : a) b) c) d) représentent des images des simulations 1 2 3 4 respectivement à l'itération 15000 .....	77
Figure 5-8 :Les coefficients de diffusion des solutés Cl <sup>-</sup> et Cl dans le mélange eau-méthanol de fraction molaire d'eau variable. Les carrés sont les résultats de la simulation et les triangles sont les résultats expérimentaux tirés des références mentionnées dans .....	78
Figure 6-1 Dans l'observation visuelle nous allons concentrer sur le changement de couleur et la rugosité de surface. Sur l'ensemble nous remarquons un état de surface très dégradé avec des changements de couleurs très remarquables (vers le marron foncé) et un détachement partielle de la couche de cuivre. ....	81
Figure 6-3 :Deux captures micrographique de l'échantillon 03 avec un grossissement de x500 avant immersion. ....	83
Figure 6-4 :Deux captures micrographique de l'échantillon 03 avec un grossissement de x500.....	84
Figure 6-5 :Perte de masse moyenne en fonction de la temperature.....	89
Figure 6-6 : L'effet de la température et du revêtement sur le diagramme de pareto. ....	90
Figure 6-7 :La température instantanée en fonction du nombre d'itération pour la simulation N°2. ....	91
Figure 6-8 : L'énergie totale instantanée en fonction du nombre d'itération pour simulation N°2. ....	92
Figure 6-9 :Image de la forme de nanoparticule : a) avant l'impact, b) après l'impact à T=600, c) après l'impact à T=900, d) après l'impact à T=1200. ....	92
Figure 6-10 :Taux d'aplatissement latéral en fonction de la température.....	94
Figure 6-11 :Taux d'aplatissement en hauteur en fonction de la température. ....	94
Figure 6-12 :Effet d'ombrage pour un substrat rigoureux. ....	96
Figure 6-13 :Taux d'aplatissement latéral en fonction de la vitesse de nanoparticule.....	97
Figure 6-14 :Taux d'aplatissement en hauteur en fonction de la vitesse de nanoparticule.....	97
Figure 6-15 :Variation des taux d'aplatissement latéral par rapport au nombre de Reynolds. ....	101
Figure 6-16 :Variation des taux d'aplatissement en hauteur par rapport au nombre de Reynolds.....	101
Figure 6-17 :Variation des taux d'aplatissement latéral par rapport au nombre de Weber.....	102
Figure 6-18 :Profile de densité atomique du substrat et nanoparticule avant l'impact à T=600°C.....	104
Figure 6-19 :Profile de densité atomique du substrat et nanoparticule après l'impact à T=900°C.....	104
Figure 6-20 :Précision de la ligne de régression sur son approximation des résultats de simulations. ....	105
Figure 6-21 :Diagramme de Pareto pour les effets des paramètres d'entrés sur le taux d'aplatissement latéral.....	106
Figure 6-22 :La température instantanée en fonction du nombre d'itération pour simulation N°1 .....	107

Figure 6-23 :L'énergie totale instantanée en fonction du nombre d'itération pour simulation N°2. ....	108
Figure 6-24 :L'énergie totale instantanée en fonction du nombre d'itération pour simulation N°3. ....	108
Figure 6-25 :Profile de densité atomique du substrat de Cu à températures variantes. ..	109
Figure 6-26 :Profile de densité atomique du substrat de Cu dans la présence de différentes concentrations de Cl. ....	109
Figure 6-27 :Déplacement quadratique moyen de Cuivre a T=370K et C(Cl) variant ...	110

# LISTE DES SIGLES

Symboles	Grandeur	Unités
a	Accelération	m/s <sup>2</sup>
d	Diamètre	Nm
V	Tension	Volt
F	Force	N
slpm	The standard litre per minute.	
M	Masse	Kg
K	Constante de boltzmann $1.38064852 \times 10^{-23}$	m <sup>2</sup> kg s <sup>-2</sup> K <sup>-1</sup>
Nf	degrés de liberté	/
T	Température	°C ou K
Φ	fonction de la séparation interatomique	Kcal/mol
F <sub>ij</sub>	densité locale des électrons	Kcal/mol
E	Energie ou champ électrique	Kcal/mol ou MeV/cm
BO' <sub>ij</sub>	Ordre de liaison	/
N	nombre de particules	/
v(t)	Vitesse instantannée	Å/fs
r(t) ou x <sub>n</sub>	Position instantannée	Å
< A >	moyen d'ensemble	SI
$\bar{A}$	Moyen temporelle	SI
τ	constant de temps	Fs
μ ou η	viscosité	Pa.s
L	diamètre effectif	Å
H	la hauteur	Å
D ou D0	diamètre initial	Å
Re	nombre de Reynolds	/
ρ	la masse volumique	kg/m <sup>3</sup>
We	nombre de Weber	/
γ	tension superficielle	N/m
K	paramètre de Sommerfeld	/
ρ(z)	profils de densité atomique	/
MSD	déplacement quadratique moyen	Å <sup>2</sup>
H/D	Taux d'aplatissement en hauteur	/
L/D	Taux d'aplatissement latéral	/
t	temps	s
X <sub>i</sub>	Réacteur	Mole
E	Potentiel Electrochimique	V/ENH
F	Nombre de faraday	C·mol <sup>-1</sup>
φ	Flux de l'espèce électroactive	mol.L <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup>
D	coefficient de diffusion de l'espèce électroactive	cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>
C	concentration de l'espèce active en solution	mol.L <sup>-1</sup>
Hv	Dureté Vickers	Hv

# LISTE DES ABREVIATIONS

Abréviation	Description
HVOF	La projection par carburant à haute vitesse d'oxygène
HVAF	La projection par carburant à haute vitesse d'air
VPS	La projection par plasma sous vide
MD	Molecular Dynamics
STGB	Symmetric tilt grain boundary
DFT	théorie de la fonctionnelle du densité
.ff	Fichier ReaxFF
FLOPS	opérations en virgule flottante par seconde
NVE	Ensemble microcanonique
NVT	ensemble canonique
NPT	L'ensemble à T et P constante
ReaxFF	Reactive force field
ADF	Logiciel de modélisation
H/D	Taux d'aplatissement en hauteur
L/D	Taux d'aplatissement latéral
FITS	Résultats approximatifs numériquement
std	Standard
HV	Haute Vitesse
pH	Potentiel Hydrogène
e	électron
X	Elément chimique
$\nu$	Coefficient stœchiométrique
ENH	Electrode normale d'hydrogène

# INTRODUCTION GENERALE

La corrosion constitue un enjeu économique, environnemental et sécuritaire important et affecte de nombreuses structures, particulièrement les matériaux métalliques. C'est l'une des principales causes de l'altération et de la destruction de la plupart des installations et des équipements. Les phénomènes de corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs qui interviennent non pas individuellement, mais en relation plus ou moins complexes les uns avec les autres : la nature et la structure du matériau, les traitements de surface (mécaniques, chimiques, électrochimiques...), l'environnement et ses caractéristiques chimiques, la température, les microorganismes, le régime hydrodynamique auquel est soumis le matériau, les contraintes qui lui sont imposées... Le milieu agressif constitue un environnement particulièrement favorable à la détérioration des matériaux métalliques. Des facteurs inhérents au milieu peuvent influencer sur leur déroulement et peuvent également être une source de variations importantes des cinétiques de corrosion : forte teneur en ions (chlorure, sulfate, nitrate, ammonium, carbonate...), oxygène dissous, pH, aération, conditions hydrodynamiques. Le cuivre est souvent utilisé pour leur propriété de résistance à la corrosion. Cependant, ce métal n'est pas totalement immunisé contre la corrosion et des dégradations par piqûres sont fréquemment observées. Les endommagements de nombreuses installations causés par la corrosion, la mise hors service de certaines d'entre elles et leur coût de fonctionnement ainsi que la pollution des eaux si le matériau est utilisé dans les canalisations justifient les efforts déployés pour la prévention et la lutte contre la détérioration des matériaux métalliques. En effet, les problèmes de corrosion sont de mieux en mieux pris en compte et maîtrisés, évoquant ce sujet, notre travail s'inscrit dans l'étude d'un revêtement de cuivre réalisé par projection thermique.

Une des méthodes de projection thermique est la projection par arc électrique. Le cuivre a été projeté par cette technique sur un substrat (en forme de plaque) d'acier X52 dans des conditions normales.

Dans notre travail, nous avons fait une modélisation à l'échelle atomique par une nouvelle technique qui s'appelle la Dynamique Moléculaire (MD). Le but est de comprendre à l'échelle atomique l'évolution structurale de la surface métallique exposée pendant la corrosion dans un milieu aqueux, car l'initiation de la corrosion et la détermination du comportement du système est contrôlée par le régime électronique qui signifie que même si l'évolution complète de la corrosion peut aller jusqu'à des échelles importants, l'initiation et l'effet de l'environnement avoisinant à des échelles très réduites sont les clés pour comprendre le phénomène réel, une telle réduction d'échelle est abordable par cette technique. Les résultats ont été traités et présentés par une technique statistique qui s'appelle la conception d'expérience. Une optimisation du processus par cette technique a été également proposée pour des prochaines applications chez « Algérie Métallisation ». Nous visons par cette étude d'introduire cette nouvelle technique de simulation utilisée dans les recherches scientifiques récentes au personnel intéressé dans notre département.

Afin de renforcer l'étude, un essai de perte de masse avec des analyses micrographique et de profil de la microdureté ont été mis en place en variant la température afin d'étudier l'effet de cette variation sur la corrosion. Les échantillons ont été mis dans une solution de chlorure ferrique, une solution qui est très agressive afin d'accélérer le mécanisme de corrosion.

Le but principal de ce travail est d'évaluer la résistivité du revêtement de cuivre projeté par arc électrique en variant la température. Ainsi, une simulation de dynamique moléculaire a été faite pour donner le détail nécessaire afin de proposer des recommandations et des remèdes pour éviter des résultats non souhaitables du comportement d'un tel revêtement.

# 1. LA PROJECTION THERMIQUE.

## 1.1 Introduction générale au traitement de surface par projection thermique

Dans le domaine des revêtements et traitements de surface, pris au sens large, les notions de surface et d'interface ont un rôle majeur, en fonction de leurs caractéristiques, ces deux notions conditionnent les propriétés fonctionnelles d'une pièce en services : résistance à la fissuration, à la corrosion, à la fatigue mécanique au choc thermique, à l'usure et au frottement, dureté, aspect extérieur. La science des surfaces a connu un important essor au cours de ces dernières décennies. Bien que conscient, depuis longtemps, des différences entre les propriétés surfaciques et volumiques, ce n'est que depuis peu de temps qu'elles sont réellement prises en compte de mises à profit. Le développement de nouvelles méthodes de caractérisation, qui sont devenues de plus en plus sensibles et performantes, a permis de faire d'énormes progrès sur la connaissance des surfaces, notamment, en permettant d'établir des relations entre les caractéristiques d'une surface et les propriétés d'emploi (adhésion tribologie, fatigue de contact, corrosion ... ) [1].

Ainsi, la projection thermique ou revêtement par projection thermique, est l'une des technologies de traitement de surface, est une notion utilisée pour le groupe de procédés dans lesquels des matériaux métalliques, céramiques et certains polymères sous forme de poudre, de fil ou de tige sont introduits dans une torche ou un pistolet avec lesquels ils sont chauffés jusqu'à leur point de fusion. Les gouttelettes de matière fondues ou presque fondues résultantes sont accélérées dans un courant gazeux et projetées sur la surface à revêtir (c'est-à-dire le substrat). Lors de l'impact, les gouttelettes s'écoulent en fines particules lamellaires adhérant à la surface, se chevauchant et s'entrecroisant lorsqu'elles se solidifient. L'épaisseur totale du revêtement est généralement générée lors de plusieurs passages du dispositif de revêtement [2].

Apparue, dès le début du siècle dernier, la projection thermique a joué un rôle très important dans l'évolution de la science des surfaces depuis près de 100 ans. Dans les années 1920, la projection thermique (appelée successivement shoopage de nom de son inventeur le Docteur Shoop puis métallisation) avait essentiellement des applications pour la protection contre la corrosion et pour la décoration. Son utilisation s'est développée, après la seconde guerre mondiale suite aux pénuries de métaux et de pièces de rechanges. Les industriels de l'époque ont utilisé la projection thermique pour restaurer les côtes initiales de pièces mécanique usées. Au cours des années qui ont suivi, le champ d'application de la projection thermique s'est de plus diversifié, avec entre autres, l'apparition du canon à détonation (fin des années 1950) qui a permis des avancées dans le domaine de l'usure et du frottement et avec celle des premiers systèmes de projection à la torche plasma (dans les années 1960) qui ont été très utilisés dans l'industrie aéronautique [1].

Les applications industrielles majeures concernent les industries aéronautique, navale, automobile, biomédicale, mécanique ...

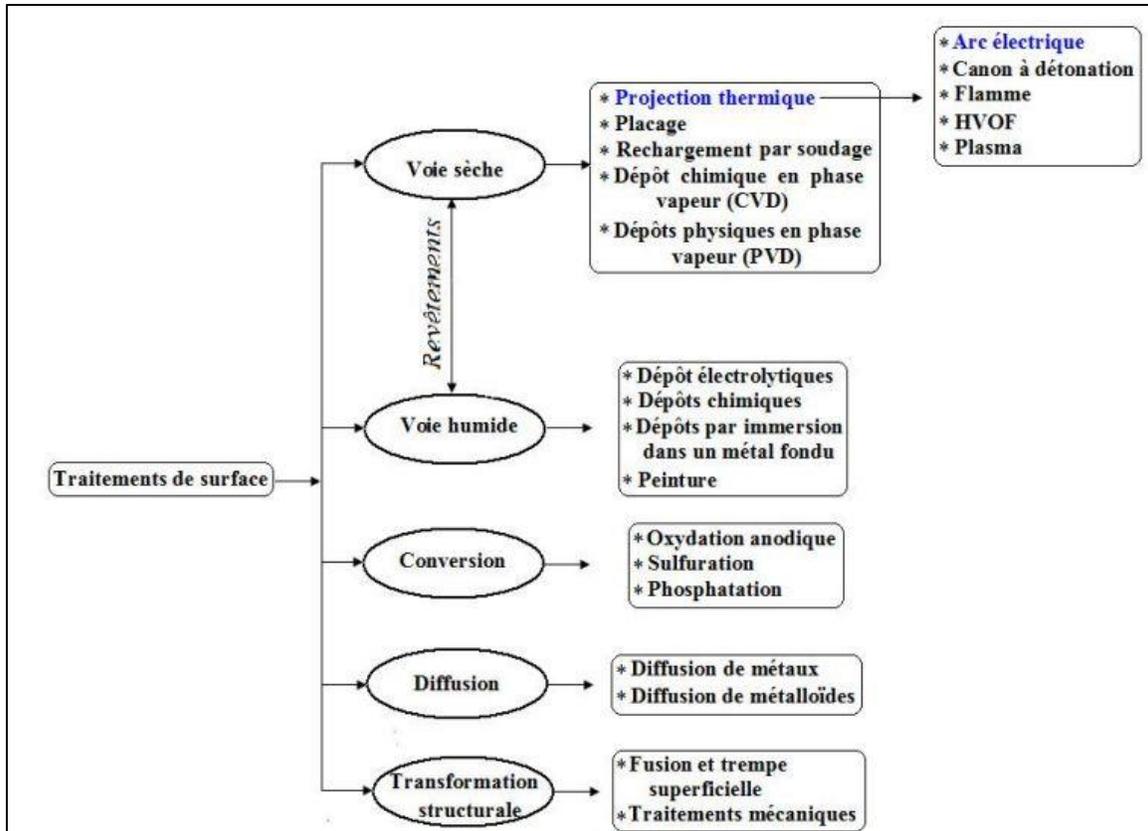


Figure 1-1 : Place de la projection thermique dans les traitements de surface [3].

## 1.2 Principes et techniques de projection thermique

Suivant sa définition, la projection thermique est un processus dans lequel des particules fondues, semi-fondues ou solides sont déposées sur un substrat. Par conséquent, la technique de projection est une moyenne de création d'un « flux » de particules. Des revêtements peuvent être réalisés si les particules peuvent se déformer plastiquement à l'impact avec le substrat, ce qui ne peut se produire que si elles sont fondues ou solides et suffisamment rapides [4].

Ainsi, une classification académique des techniques de projection est basée sur la manière dans laquelle nous générons tels flux. Le tableau 1-1 montre quelques méthodes de génération de flux de gaz [4].

Tableau 1-1 : Méthodes de génération de jets et de flammes utilisés dans la projection thermique [4].

Energy input to gas	Variation	Spray technique
Electric discharge	DC arc	AS, APS, VPS
	Pulsing arc	Torches described by Vollrath <i>et al.</i> (1992) or by Whitterspoon <i>et al.</i> (2004)
	HF (RF) glow discharge <sup>a</sup>	RF plasma spraying (Mailhot <i>et al.</i> , 1998; Bouyer <i>et al.</i> , 2003) <sup>b</sup>
Combustion	Continuous	HVOF, FS
	Explosive	D-gun <sup>TM</sup>
Decompression of gas	—	CGSM

A l'échelle industriel, Les techniques de projection sont classifiées aussi bien selon les besoins techniques et économiques, ces besoins génèrent les axes autour desquels les techniques de projection sont développés, nous citons ici les grands familles [4]:

- ❖ Projection par élévation de l'énergie cinétique des particules projetées par jet ou feux de haute vitesse mais avec des particules à bas température. Le temps de vol (time of flight) est court et les particules frappent la surface sans d'être fondus. Exemples de cette famille sont : la projection par carburant à haute vitesse d'oxygène (HVOF), la projection par carburant à haute vitesse d'air (HVAF), D-gun, super D-gun, la méthode de projection à froid.
- ❖ Projection à atmosphère (entourant le jet ou la flamme) contrôlée. Utilisé lorsqu'un risque de modification de la composition chimique (exemple : oxydation) ou des propriétés physiques due à l'atmosphère entourant le jet est présent. Exemples de cette famille sont : la projection par plasma sous vide (VPS), la projection plasma par atmosphère contrôlé (CAPS), la projection par plasma inert (IPS), la projection par plasma sous-eau. Ces techniques sont adaptées aux matériaux a oxydation rapide :
  - Métaux à grande affinité à l'oxygène come le Ti et Ta.
  - Les alliages qui s'oxydent lors de la projection dans une atmosphère d'air et qui doivent former un revêtement sans oxydes.
- ❖ Productivité élevée avec augmentation de débit du produit projeté. Les jets ou les flammes dans ces techniques sont généralement plus volumineux par rapport aux autres techniques. Cette famille de techniques peut être subdivisée en celle qui produit des revêtements de :
  - Faible qualité, comprenant des techniques telles que la projection à arc électrique et la projection à flamme et qui sont principalement utilisées pour projeter des métaux (Mo, Ni) ou des alliages (NiCr, NiAl) sur de grandes surfaces;
  - Haute qualité, qui comprend des techniques telles que la projection plasma à haute puissance (HPPS), la projection de plasma stabilisé à l'eau (WSP) ou la projection à « trois-cathode-plasma » avec injection axiale de poudre, représentée par des torches Triplex ou Axial III, et qui sont utilisés

principalement pour projeter des oxydes ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ) sur de grandes surfaces.

- ❖ Projection pour des revêtements nanostructurés permettant d'obtenir de petits grains cristallins ( $d < 100 \text{ nm}$ ) à l'intérieur du revêtement. Cette famille de techniques gardent la taille des grains (par conséquent l'épaisseur des revêtements) relativement faible en utilisant des poudres très fines (agglomérées ou non) ou des précurseurs pour former des suspensions liquides ou de solutions qui se transforment avec la projection dans le matériau de revêtement souhaité.

Donc, nous constatons que généralement les techniques de projection thermiques se développent (comme les autres techniques de traitement de surface) suivant ces trois principes :

- ❖ L'augmentation de l'énergie cinétique des particules.
- ❖ L'amélioration de la productivité de projection.
- ❖ Le meilleur contrôle d'atmosphère de projection [5].

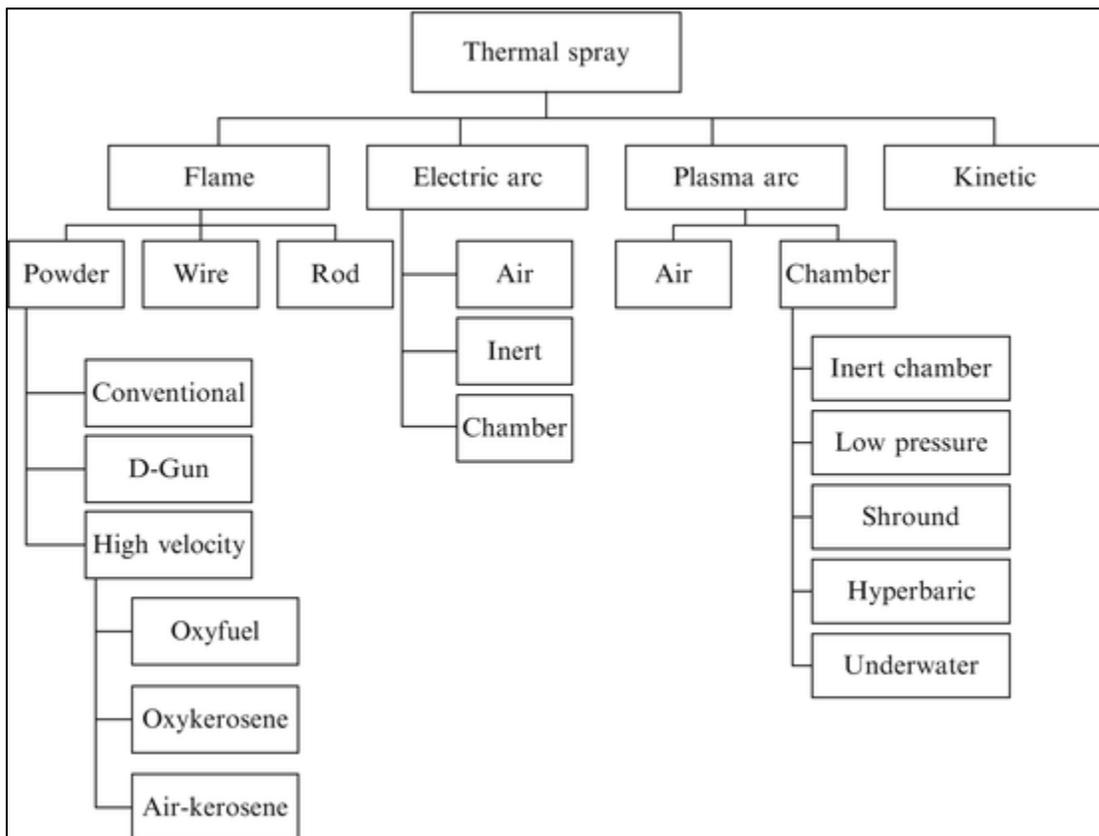


Figure 1-2 : Classification des méthodes de projection thermique selon le type de la source énergétique et la forme de la matière projeté[6].

# LA PROJECTION PAR ARC ELECTRIQUE.

## 1.3 La projection par arc électrique

Dans les procédés de projection par arc électriques, la matière première en forme de fil est fondue au moyen d'un arc électrique à fort courant. La masse fondue formée à l'extrémité du fil est propulsée par un gaz d'atomisation, le plus souvent de l'air comprimé, à la surface du substrat. En raison du principe du procédé, seuls les matériaux électriquement conducteurs disponibles en forme de fil peuvent être appliqués. Il existe des pistolets de projection à arc-fil dont l'arc produit une étincelle entre un fil alimenté en permanence et une électrode non consommatrice qui sert également comme une buse pour le gaz d'atomisation [6]. Cependant, dans les industries, seule la projection à arc à double fil a été largement acceptée. Dans les pistolets correspondants, deux fils, qui agissent comme des électrodes, sont continuellement alimentés l'un vers l'autre sous un angle défini et consommés par fusion à leurs extrémités (figure 2-1). La différence de potentiel entre les deux fils est généralement comprise entre 15 et 50 V. Afin de maintenir l'oxydation du matériau projeté aussi faible que possible, la tension la plus basse assurant un traitement stable est appliquée, car la surchauffe de la matière première augmente avec la tension[7].

Le sur-chauffage et l'oxydation de la masse fondue au bout du fil déterminent la viscosité de la matière fondue et l'énergie de surface. La taille des gouttelettes atomisées dépend de ces paramètres ainsi que le type et le débit du gaz atomiseur et de la conception de la buse. L'oxydation en vol des particules projetées dépend principalement de la surface spécifique dépendant de la taille des gouttelettes et de la teneur en oxygène dans le jet de projection. Même pour l'utilisation de gaz inertes comme l'azote ou l'argon, l'entraînement des gaz atmosphériques dans le jet de projection à expansion libre entraîne une oxydation considérable [8].

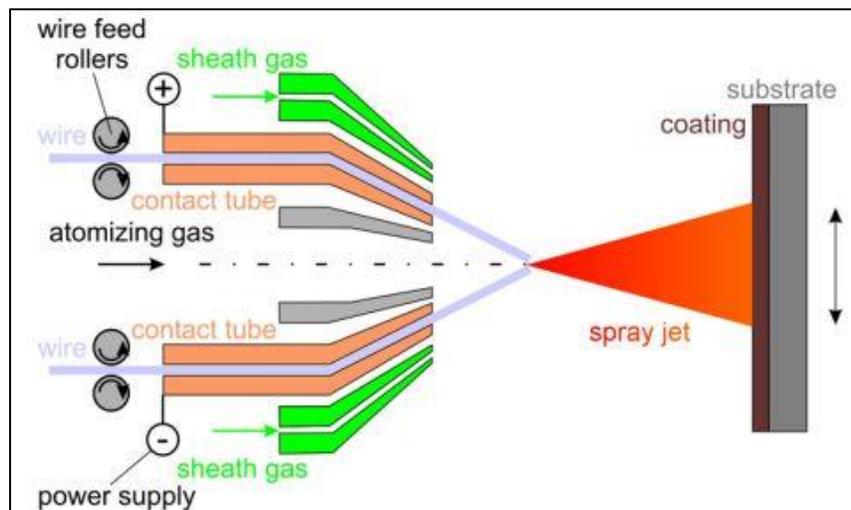


Figure 2-1 : Représentation schématique de la technique de projection par arc électrique [6].

Pour l'utilisation de gaz d'atomisation inertes en combinaison avec des enveloppes inertes (figure 2-1, vert), c'est-à-dire un jet de gaz de protection entourant le jet de projection, l'oxydation des gouttelettes peut être maintenue basse. Le gaz de gaine peut également être utilisé pour minimiser la divergence du jet de projection, ce qui est particulièrement

important pour une projection excessive minimisée pendant le revêtement de petits composants. Des revêtements de haute qualité de métaux ayant une forte affinité pour l'oxygène, tels que les alliages de titane, ne sont obtenus que si le procédé de projection à l'arc est réalisé dans une enceinte fermée à une atmosphère inerte contrôlée[7].

Dans le but de produire des revêtements avec une force de liaison maximale, le flux de gaz d'atomisation reste faible afin de produire de grosses gouttelettes qui ne s'oxydent pas autant que de petites gouttelettes et fournissent une chaleur élevée pour des interactions métallurgiques localisées formant des zones de diffusion microscopiques. Cependant, la porosité et la rugosité sont relativement élevées pour la projection de grosses gouttelettes. Des revêtements à haute densité structurés fins sont obtenus pour des flux de gaz d'atomisation élevés et par conséquent de petites gouttelettes atomisées [7].

## 1.4 Pourquoi la projection par arc ?

Parmi les procédés de projection thermique, la projection à l'arc présente des efficacités énergétiques et des taux de dépôt remarquables. Par conséquent, ce procédé est particulièrement intéressant du point de vue économique, si les exigences dépendant de l'application sur la qualité du revêtement peuvent être satisfaites. De plus, un équipement robuste et mobile permettant une application sur site est disponible. La projection à l'arc est appliquée pour le revêtement de grandes surfaces de structures en acier et en béton avec des revêtements à base d'aluminium ou de zinc anticorrosion et pour la réparation (sur site) de composants endommagés. En raison des avantages économiques par rapport aux procédés de projection alternatifs et à la force de liaison élevée, les couches de liaison comme le  $Ni_5Al$  sont souvent traitées à l'arc. Les cibles de projection de zinc sont produites par projection à l'arc avec de l'argon comme gaz d'atomisation [7].

En raison de la nécessité de fournir le matériau de revêtement en forme de fil électriquement conducteur, le choix des matériaux de revêtement est plutôt limité, mais les fils fourrés permettent une extension significative du spectre de matériau pouvant être produit, par ex. par addition de phases dures comme matériau de remplissage pour la fabrication de revêtements anti-usure[8].

## 1.5 Paramètres de la projection thermique

Dans ce paragraphe, nous allons citer les paramètres conventionnelles puis en entame ce qu'on a utilisé comme paramètres dans notre étude.

### 1.5.1 Paramètres de l'arc électrique

- Puissance électrique: est généralement dans la gamme 5-10 kW;
- Température de l'arc: peut atteindre 6100 K avec un courant d'arc de 280 A;
- Tension d'arc: typiquement dans la gamme 20-40 V - une tension croissante correspond à l'augmentation de la taille des gouttelettes projetées[4].

## 1.5.2 Fils

- Matériaux: tous les matériaux conducteurs d'électricité sont applicables. Ce sont traditionnellement des métaux, tels que Zn, Al ou Mo et des alliages comme NiCr, NiAl ou NiCrAl, mais les fils fourrés sont également largement utilisés. Les fils fourrés sont composés de deux phases, à savoir une gaine et une charge, telles qu'une charge WC-W<sub>2</sub>C à l'intérieur d'une gaine de Co et, typiquement, la gaine correspond à environ 50% de la composition totale. Les matériaux composites peuvent également être déposés par une combinaison d'un arc électrique et d'une projection HVOF. La poudre est projetée par HVOF et le fil par un arc. Un exemple d'un tel composite est un revêtement projeté en utilisant un fil NiCr et une poudre de SiC.
- Diamètre: typiquement 1,6-5,0 mm.
- Vitesse des particules: les particules fondues formées de fils peuvent atteindre des vitesses allant jusqu'à 150 m/s. Ces vitesses sont similaires à celles observées lors de l'utilisation du processus HVOF dans la technique Sonarc [4].

## 1.5.3 Principaux paramètres du processus

- La vitesse de dépôt est comprise entre 50 et 1000 g / min. Certains fabricants 11 «annoncent» des taux de dépôt atteignant 3300 g / min;
- Distance de projection: 50-170 mm;
- Projeter de l'air dans l'atmosphère, mais une torche de projection d'arc peut être installée dans le vide ou dans des atmosphères réactives ou inertes;
- Le gaz d'atomisation est généralement de l'air mais peut être de l'azote ou un mélange d'oxygène et de gaz combustible (selon la technique de Sonarc);
- La pression du gaz d'atomisation est comprise entre 0,2 et 0,7 MPa;
- Le débit de gaz d'atomisation est compris dans la gamme «large» 20 à 1300 slpm.
- Traitement post-projection par recuit au four peut être appliqué afin d'améliorer les densités et les forces de liaison des revêtements [4].

Dans notre cas, les paramètres qui ont été utilisés pour la projection sont les suivants :

- ✓ Pression d'air dans le moteur : 3.8 bars
- ✓ Pression d'air dans la buse : 3 bars
- ✓ Vitesse d'avance des fils : 0.06 m/s
- ✓ Tension de générateur : 30V
- ✓ Intensité de générateur : 100A
- ✓ Distance de projection : 110 – 140 mm
- ✓ Angle de tir : 90°.

Couche projeté = 0.5mm (0.25 pour sur chaque surface).

## 1.6 Pré traitement pour projection

### 1.6.1 Substrat

Dans le cas de la projection thermique, l'état physico-chimique de la surface du substrat joue un rôle très important sur la structure des lamelles, la formation du dépôt et, par conséquent, son adhérence. Cette propriété est un critère de qualité important, car il est en effet inutile de réaliser un revêtement aux propriétés remarquables, si celui-ci n'adhère pas à son substrat [9], une telle propriété peut être améliorée en traitant la pièce thermiquement pour activer une inter-diffusion entre le cuivre et l'acier dans l'interface acier/cuivre.

### 1.6.2 Préparation du substrat

Les substrats peuvent être des métaux, céramiques, composites, verres, bois, plastiques, etc. Tous ces matériaux ont des températures de fusion ou de décomposition très différentes, donc des différents taux d'oxydation générant des couches d'oxyde minces (<50 nm) à épaisses (>100 nm). Cela signifie qu'avec la plupart des procédés de projection, à l'exception de la projection à froid et de la projection à l'arc, la température du substrat doit être contrôlée pendant la projection [6].

Comme c'est déjà mentionné, la préparation de substrat avant la projection est une étape primordiale pour maintenir une bonne adhésion du revêtement. Cette préparation comprend généralement trois étapes [6]:

- ❖ *Le nettoyage de la surface* pour éliminer la contamination, en particulier par l'huile ou par la graisse. Le rinçage au solvant ou le dégraissage à la vapeur sont des procédés couramment utilisés pour éliminer l'huile, la graisse et d'autres composés organiques. Pour les matériaux poreux, une cuisson est parfois nécessaire.
- ❖ *Le grenailage* pour fournir des aspérités ou des irrégularités pour améliorer l'adhérence du revêtement et pour fournir une surface efficace plus importante. La rugosité du substrat dans la plupart des cas est obtenue par grenailage, il est également possible d'utiliser des jets d'eau avec des pressions comprises entre 200 et 400 MPa. la rugosité permet également de diminuer les contraintes résiduelles générées au sein du dépôt en empêchant leur addition par la séparation des grains écrasés, notamment pour les contraintes parallèles au substrat qui tendent à provoquer le décollement des dépôts [5].  
En contrepartie, cependant, le sablage crée des contraintes de compression dans le substrat au voisinage de la surface sablée. Le grenailage ou le dégrossissage au jet d'eau induit également une contrainte de compression pouvant atteindre 2 000 MPa dans les dixièmes de mm sous la surface rugueuse du substrat. Cette contrainte contribue à la répartition finale des contraintes dans le revêtement et le substrat. Certains substrats (par exemple des composites, des plastiques) nécessitent des préparations spéciales telles que le décapage à l'acide [5].
- ❖ Une deuxième étape de nettoyage après grenailage est nécessaire pour éliminer le plus possible les résidus de grenaille en soufflant des jets d'air comprimé, en

utilisant des bains à ultrasons ou les deux. Toute particule de gravier (généralement faite d'un matériau abrasif) incrustée dans la surface du substrat créera un défaut, qui est considérablement amplifié par une exposition à une variation de température dans la plupart des cas en raison de l'écart de dilatation entre le substrat et les matériaux abrasifs. Bien sûr, l'avantage du jet d'eau est qu'il ne reste aucun résidu de grain.

## 1.7 Les modifications chimiques des particules projetées en vol

Avant de présenter les modifications chimiques des particules lors de la projection, il est important de montrer et de comprendre les morphologies résultantes pour la projection de cuivre à Algérie Métallisation.

### 1.7.1 La caractérisation des gouttelettes métalliques

Ici, nous allons présenter la distribution de taille, la vitesse, et la température des particules dans leurs trajet vers le substrat (i.e. après avoir les projetées et avant d'être impacter sur le substrat), c'est important de corrélér entre les effets de ces paramètres sur la morphologie finale.

### 1.7.1.1 La distribution de taille des gouttelettes de cuivre en vol

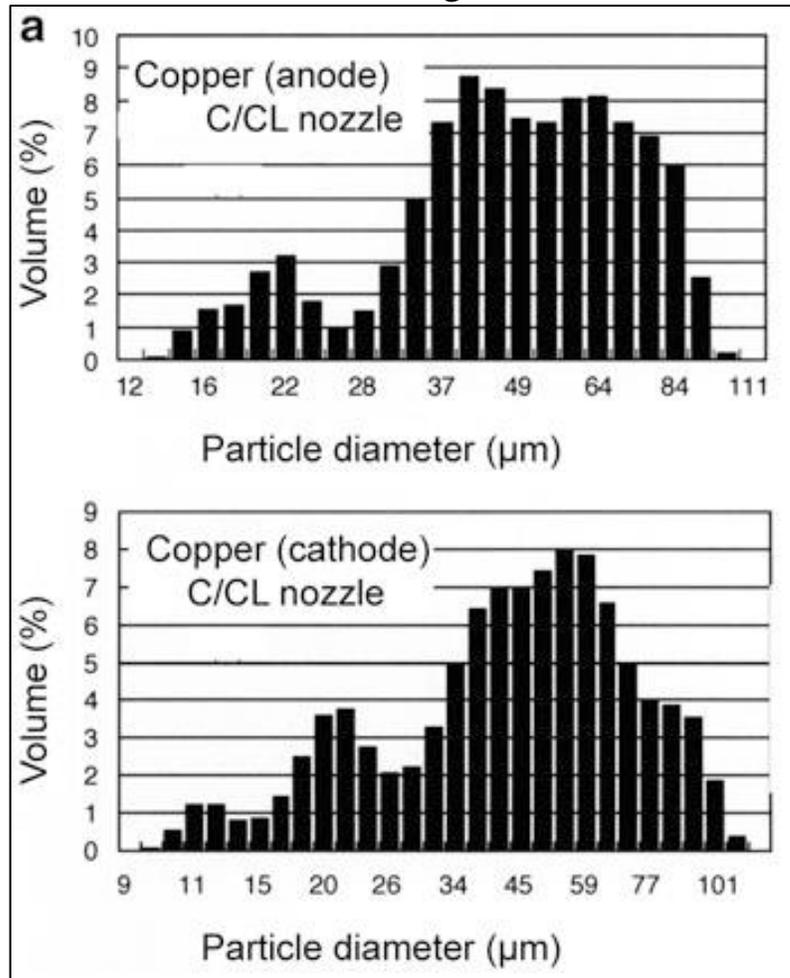


Figure 0-2 : Distribution de la taille des gouttelettes de cuivre pour les gouttelettes provenant du fil d'anode (en haut) et du fil cathodique (en bas) avec atomisation régulière à buse secondaire et avec une pression d'alimentation de 280 kPa pour le flux de gaz primaire et secondaire [10].

### 1.7.1.2 La distribution de la vitesse des gouttelettes de cuivre en vol

La vitesse des gouttelettes augmente avec le débit et la vitesse du gaz d'atomisation en raison de la forte traînée du gaz sur les gouttelettes et par le fait de la petite taille des particules.

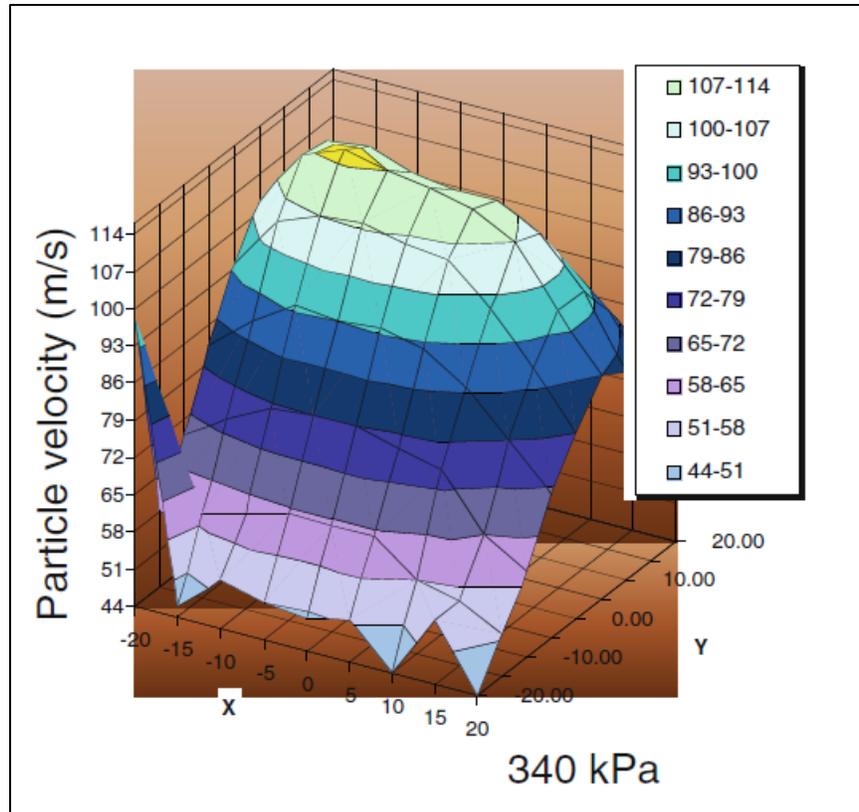


Figure 0-3 : Distribution bidimensionnelle de la vitesse des gouttelettes Al à une distance axiale de 5cm de la buse secondaire (capuchon) [10].

### 1.7.1.3 La variation de la température des gouttelettes de cuivre en vol

Les températures des gouttelettes ne sont pas vraiment affectées par la dynamique des fluides car toutes les gouttelettes ont initialement une température qui est supérieure à la température de fusion du matériau.

Concernant les modifications de la composition chimique, ce phénomène qui se passe principalement en vol, peut être principalement liée aux propriétés du jet et de flamme considérés comme gaz de travail lors de la projection:

- haute température;
- l'activité chimique.

Une température élevée conduit à la fusion et à l'évaporation des particules injectées ou introduites dans les gaz. L'évaporation peut modifier la composition chimique initiale des particules par des phénomènes d'évaporation sélective. Cet effet a été observé lors de la projection plasma atmosphérique de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_x$ , ce qui a donné des revêtements ayant la composition  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{5.6}$  (Pawłowski et al., 1990) [11].  $\text{CuO}$  a été évaporé plus intensément que  $\text{BaO}$  et  $\text{Y}_2\text{O}_3$  lors du traitement. Par conséquent, les auteurs ont utilisé un excès de cet oxyde afin d'obtenir la composition chimique désirée dans les revêtements par

projection. L'intensité d'évaporation des molécules  $dN/dt(s)$  pour une surface propre peut être exprimée par l'équation d'Hertz-Knudsen:

$$\frac{dN}{dt(s)} = (2\pi\mu kT)^{-0.5}(p' - p) \quad (1)$$

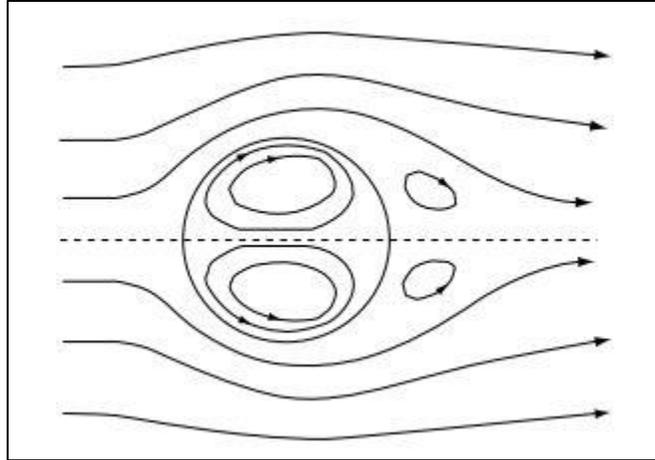
La pression de vapeur  $p'$ , étant une propriété élément / composé, dépend fortement de la température. Deux autres phénomènes observés lors de la projection peuvent être liés à la haute enthalpie du gaz utilisé pour la projection:

- décarburation;
- réduction (La réduction est également provoquée par l'action de gaz réducteurs, tels que l'hydrogène).

Les activités chimiques du jet ou de la flamme générée dans les processus de projection peuvent résulter des gaz autour. En fait,  $N_2$  ou les hydrocarbures sont chimiquement actifs. En général, leurs affinités avec les matériaux projetés sont considérablement plus petites que celles de l'oxygène. L'oxygène (dans l'air) pénètre dans un jet ou une flamme par leur mélange turbulent avec l'atmosphère ouverte. En effet, la teneur en gaz de travail Ar chute à 50% en volume à une distance de 34 mm de la sortie de la torche, suite à la mesure faite par Fiszdon et al (1976) [12]. L'oxydation, qui concerne les particules de métal et d'alliage, est un processus dépendant du temps. La cinétique de ce processus, exprimée comme l'évolution de la masse initiale  $\Delta m$  au moment de l'exposition  $t$ , figuré généralement en deux types fondamentaux (Perrin et Scharff, 1999) [13]:

- linéaire :  $\Delta m \sim t$ , caractéristique des métaux alcalins avec un film d'oxyde non continu;
- parabolique :  $\Delta m \sim t^{0.5}$ , caractéristique des métaux tels que Fe, Ni ou Cu avec un film d'oxyde continu.

Le temps d'exposition dans la flamme ou le jet, estimé à partir des vitesses typiques des particules et des distances de projection, varie d'une fraction de milliseconde à légèrement au-dessus de 1ms, ce qui est très court. De plus, le matériau liquide à l'intérieur d'une particule fondue peut se déplacer sous l'action des forces de cisaillement résultant du flux de gaz à grande vitesse autour de la particule (figure 2-3).



*Figure 0-4 : Mouvement possible de matière liquide à l'intérieur d'une particule liquide résultant de l'action des forces de cisaillement induites par le gaz à grande vitesse autour de la particule[14].*

Un tel mouvement de convection du liquide explique bien le taux relativement élevé d'oxydation, car le mouvement du liquide «balaie» constamment du liquide « frais » à la surface de la particule. Ce liquide frais est alors disponible pour l'oxydation en vol (Neiseret et al, 1998) [14]. Les études d'oxydation menées par différents auteurs soulignent la difficulté fondamentale d'éviter la contamination par l'oxygène, en vol, des particules. L'oxydation en vol peut être caractérisée par :

- la formation d'oxydes métastables, qui a été observée lors de la projection plasma de l'acier inoxydable par Syedet al. (2003) [15];
- présence de sous-microns, inclusion sphérique d'oxydes et de métaux dans les dépôts projetés (confirmant la formation d'oxydes à l'état liquide), observée lors de la projection à grande vitesse d'acier doux par Neiseret al. (1998) [14].

## 1.8 Principe de base de formation du dépôt

La projection thermique consiste à fondre et à accélérer un matériau afin qu'il puisse s'étaler sous forme de gouttelettes sur un substrat et y former un dépôt par empilements successifs, cela est réalisé par l'impact, la déformation et la solidification rapide des particules sur le substrat.

La source d'énergie doit donc être suffisamment puissante pour fournir l'énergie nécessaire à la fusion rapide du matériau et délivrer un jet gazeux susceptible de véhiculer les particules.

Le revêtement présente une structure lamellaire [9] comportant éventuellement des oxydes, des microporosités, des fissurations inter et intra lamellaires, des zones de contact entre lamelles et avec le substrat plus ou moins parfaites. La manière dont les gouttelettes s'étalent et se solidifient influe sur les caractéristiques du dépôt et notamment sur sa porosité. Par ailleurs, la formation des lamelles peut s'accompagner d'un

phénomène d'éclaboussure à l'impact et /ou à la fin de la phase d'étalement. Les mécanismes d'étalement et de solidification des particules sont relativement complexes, car ils dépendent de l'énergie cinétique et thermique des gouttelettes, de leur viscosité et de leur mouillabilité vis à vis du matériau substrat, de la nature et de l'état de surface du substrat ainsi que de sa température. Le phénomène d'éclaboussure peut être réduit en diminuant la taille des gouttelettes et/ou leur vitesse d'impact en jouant sur le débit du gaz d'atomisation ou sur la géométrie des buses.

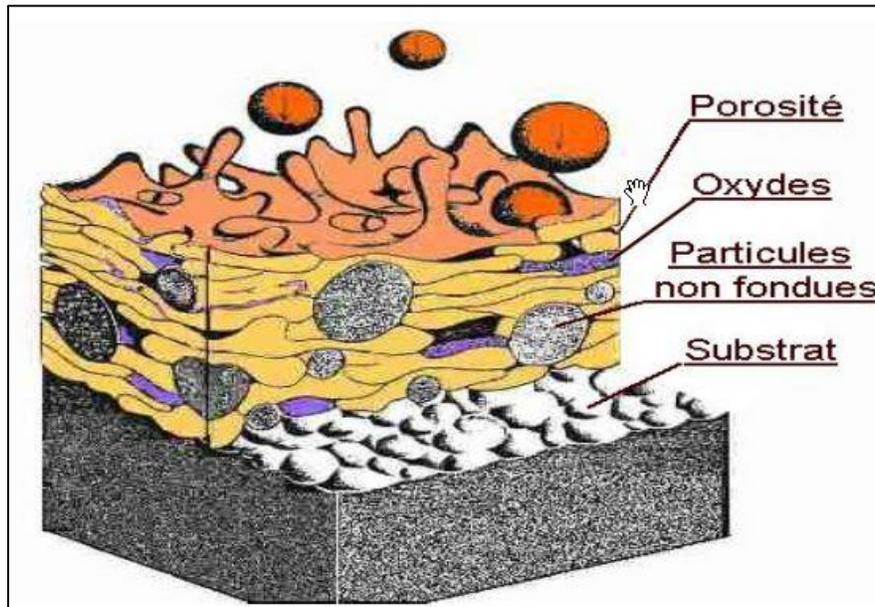


Figure 0-5 : Coupe d'un revêtement réalisé par projection thermique [16].

## 1.9 Les caractéristiques finales du dépôt formé

Les principales caractéristiques du revêtement sont la porosité et la teneur en oxyde ou le changement de la composition élémentaire du revêtement. D'autres caractéristiques sont la rugosité de surface, l'adhérence et les valeurs fonctionnelles telles que la dureté. Cependant, la teneur en oxyde dans les revêtements réalisés par projection à l'air augmente en diminuant la taille des particules en raison de l'augmentation du rapport surface / masse des petites particules et de l'augmentation de la convection interne.

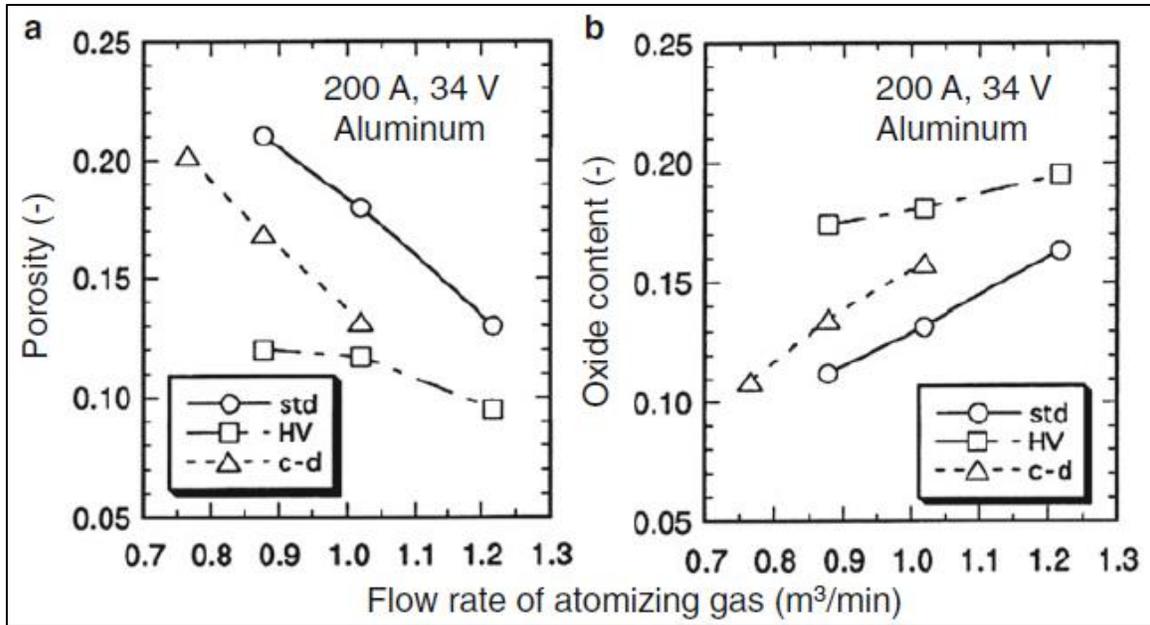


Figure 0-6 : Porosité (a) et teneur en oxydes (b) dans le revêtement Al pour différents débits de gaz d'atomisation pour trois configurations différentes: standard (std), haute vitesse du cap (HV), et buse de type Laval (c-d) [10].

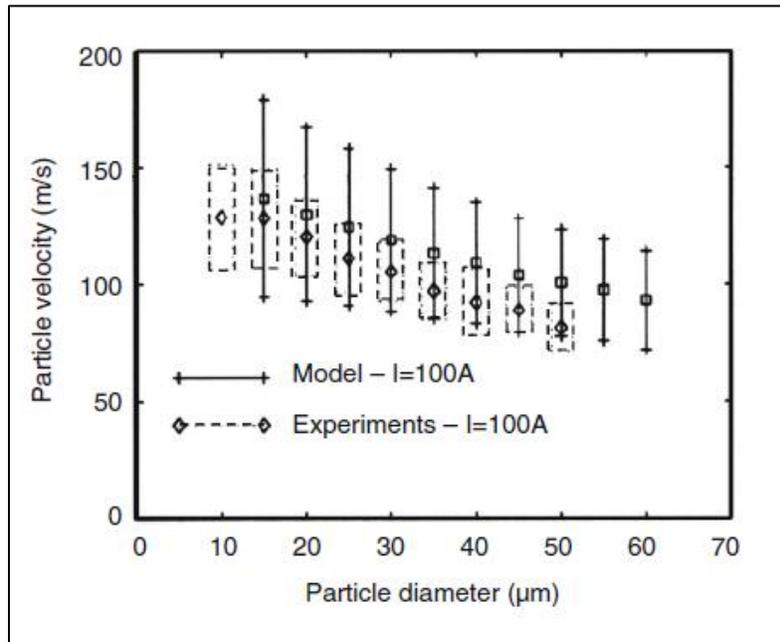


Figure 0-7 : Comparaison entre les vitesses calculées et mesurées des particules de différentes tailles [10].

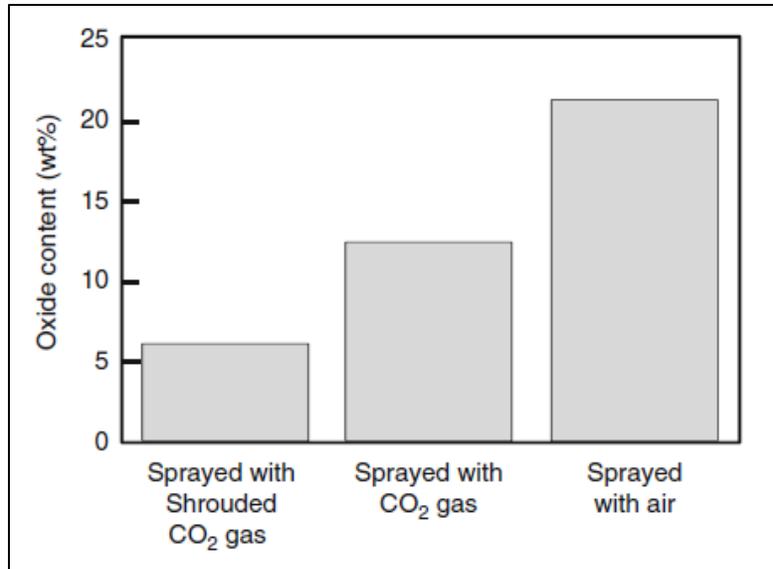


Figure 0-8 : Teneur en oxyde dans le revêtement d'acier chromé déposée en utilisant de l'air (colonne de droite), du CO<sub>2</sub> (au centre) et du CO<sub>2</sub> avec enveloppe (à gauche) [10].

### 1.9.1 Adhérence

Plusieurs mécanismes interviennent sur l'adhérence du dépôt au substrat tels que la diffusion, les réactions chimiques, des forces électrostatiques, l'accrochage mécanique, etc.[9]. Cependant, dans le cas des dépôts élaborés par projection à l'arc, l'adhérence est générée essentiellement par trois types de liaisons :

a) l'accrochage mécanique

Lorsque les surfaces sont rugueuses, l'accrochage est essentiellement de type mécanique quand la rugosité doit être adaptée à la taille des particules projetées[17].

b) Les liaisons chimiques

L'interaction par les forces de van de Waals.

c) Les liaisons métalliques

Ce sont des interactions métallurgiques qui se réalisent par diffusion réalisée par les lacunes présentes dans une lamelle en train de solidifier, et les réactions chimiques entre une lamelle et un substrat.

En considérant la solidification rapide des particules et la microstructure lamellaire des dépôts, l'accrochage mécanique est le mécanisme principal d'adhérence. Le comportement mécanique du dépôt et en particulier son adhésion/cohésion dépendent de la morphologie des lamelles, des aires de contact réel entre les lamelles ainsi que de la rugosité du substrat [18].

## 1.9.2 Contrainte résiduelle :

### 1.9.2.1 Introduction

Les contraintes résiduelles sont par définition les contraintes qui existent dans une pièce mécanique en l'absence de toute sollicitation extérieure. Leur origine est variée : elles peuvent être le résultat d'un traitement mécanique, thermique ou chimique. A l'échelle de la pièce, leur somme est nulle pour garder l'équilibre mécanique [19].

### 1.9.2.2 Origine des contraintes résiduelles

Les contraintes résiduelles dans les revêtements projetés thermiquement sont principalement le résultat de l'accumulation des contraintes générées par chacune des particules projetées. Elles peuvent se présenter sous forme de contraintes de traction ou de compression. La présence de ces contraintes résiduelles peut influencer les performances d'un revêtement suivant l'application pour laquelle il est destiné.

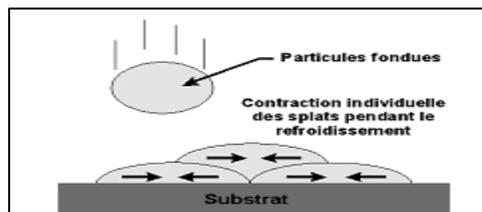


Figure 0-9 : Formation des contraintes résiduelles de traction [20].

Les contraintes résiduelles de traction sont le résultat de la contraction individuelle des particules (rétrécissement) pendant le refroidissement (figure 2-9). Ce rétrécissement est d'autant plus apparent quand les particules sont déposées dans un état fondu.

Les contraintes résiduelles de compression sont le résultat de l'impact de particules solides ou semi-solides avec le substrat (figure 2-10). Les contraintes de compression sont produites par écrouissage (effet de grenailage) car les particules non-fondues heurtant la surface déplacent le matériau dans la zone impactée.

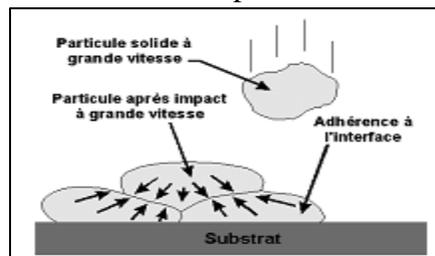


Figure 0-10 : Formation des contraintes résiduelles de compression [20].

Les contraintes de cisaillement résultent toujours des autres contraintes résiduelles, qu'elles soient compressives ou de traction. Les contraintes de cisaillement sont des contraintes parallèles à l'interface substrat/revêtement (figure 2-11). Les contraintes de cisaillement peuvent également contribuer au délaminage de l'interface.

# LA CORROSION.

## 1.10 Introduction

Les matériaux métalliques sont souvent en contact avec un milieu agressif liquide ou gazeux. La tendance générale des systèmes à acquérir un état plus stable se manifeste alors par le phénomène de corrosion [21].

On entend par corrosion la détérioration d'un métal sous l'action du milieu ambiant. Le processus de corrosion peut se dérouler selon plusieurs voies : chimique (en atmosphère sèche), biochimique (en présence de bactéries) ou électrochimique (en solution). La corrosion peut être aggravée par des influences mécaniques quand le métal subit une abrasion, une traction, un frottement ...etc. [21].

## 1.11 Importance de l'étude de la corrosion

L'importance de l'étude de la corrosion est double. La première est économique, elle concerne la réduction des pertes de matériel qui résultent de détérioration ou des ruptures soudaines de tubulures, de réservoirs, de pièces métalliques de machines, de coques de navires, des structures marines etc. La seconde est la conservation appliquée premièrement aux ressources de métal dont les réserves mondiales sont limitées et dont la destruction implique des pertes correspondantes d'énergie et de réserves d'eau accompagnant la production et la fabrication des structures métalliques[22].

## 1.12 Aspect thermodynamique de la corrosion

### 1.12.1 Intérêt des diagrammes dans les équilibre thermodynamique

Dans une solution, il peut s'établir une succession d'équilibres entre différentes espèces et le calcul de leurs concentrations peut être relativement complexe. Pour résoudre ce problème, les chimistes ont établi de nombreux diagrammes d'équilibres thermodynamiques. Leur utilisation permet de prévoir les réactions thermodynamiquement possibles lorsque l'on met en présence différents réactifs ou solutions et de connaître les espèces prédominantes une fois les équilibres établis. La diagrammatique s'intéresse à l'élaboration et l'utilisation des diagrammes pour la prévision de réactions ou des valeurs des concentrations d'espèces chimiques en équilibre[23].

### 1.12.2 Diagramme E-pH

Les diagrammes potentiel-pH [24] présentent l'évolution du potentiel thermodynamique de couples redox en fonction du pH pour différentes valeurs du logarithme décimal des concentrations des espèces dissoutes. L'établissement du diagramme potentiel-pH d'un élément s'effectue à partir des données thermodynamiques (énergies potentielles chimiques standard) des différents composés mis en jeu dans les réactions de l'élément avec l'eau ou ses ions (ions, oxydes, hydroxydes, espèces solubles ou gazeuses).

On rappelle :

- ❖ Que le potentiel thermodynamique d'un couple redox décrit par l'équilibre : (nomenclature)

$$\sum_{i=1}^k v_{Ri} X_i = \sum_{i=1}^k v_{oi} X_i + ne \quad (2)$$

Est exprimé en V/ ENH par la relation de Nernst :

$$E_{th,O/R} = E^{\circ}_{O/R} + \frac{p}{n} \lg \left( \frac{\prod_i a_i^{v_{oi}}}{\prod_i a_i^{v_{Ri}}} \right) \quad (3)$$

Dans laquelle  $E_{th,O/R}$ , le potentiel thermodynamique standard du couple redox, est calculé à partir des potentiels chimique standard des espèces mises en jeu selon :

$$E^{\circ}_{O/R} = \frac{\sum_{i=1}^k v_{oi} \mu_i^{\circ} - \sum_{i=1}^k v_{Ri} \mu_i^{\circ}}{nF} \quad (4)$$

- ❖ Que les constantes des équilibres chimiques

$$K = \frac{\prod_i a_i^{p_i}}{\prod_i a_i^{r_i}} = \exp \left( \frac{\sum_i r_i \mu_i^{\circ} - \sum_i p_i \mu_i^{\circ}}{RT} \right) \quad (5)$$

Les activités  $a_i$  des espèces  $i$  ont pour expression  $a_{c,i} = \{c_i\}$  dans le cas d'espèces en solution idéale,  $a_{x,i} = \{P_i\}$  lorsque ce sont des gaz parfaits. Elles sont prises égales à l'unité lorsqu'elles correspondent au solvant ou à des solides purs et seuls dans leur phase.

## 1.13 Formes de corrosion des structures de surface revêtu non polie dans les milieux chlorures

Les causes de la corrosion sont multiples et complexes et elles résultent d'interactions chimiques et /ou physiques entre le matériau et son environnement[25]. La corrosion peut présenter des aspects très divers regroupés en deux grandes familles:

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

Nous présentons par la suite les formes de corrosion susceptibles de se produire dans notre cas:

### 1.13.1 La corrosion uniforme ou généralisée

C'est la forme la plus classique de corrosion, mais pas toujours la plus importante en termes économiques ou sécuritaires. La corrosion uniforme (figure 3.1) se caractérise par l'existence de plusieurs processus électrochimiques individuels qui se produisent uniformément sur toute la surface considérée. Elle se traduit en diminution d'épaisseur par unité de temps (ou en perte de poids par unité de surface, et par unité de temps) si les produits de corrosion sont solubles, ou par un dépôt uniforme s'ils ne le sont pas. La corrosion uniforme peut être réduite ou évitée par un choix convenable du matériau, la modification du milieu ou la protection cathodique.

Ce type de corrosion peut être détecté longtemps avant qu'un ennui vienne interrompre la vie de l'équipement ou de la structure.

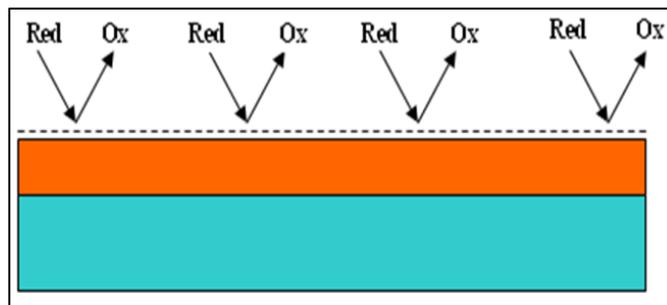


Figure 0-1 : Représentation de la corrosion uniforme ou généralisée

### 1.13.2 La corrosion localisée

La corrosion localisée est la forme la plus insidieuse. Elle survient sur une partie du métal qui représente un lieu spécifiquement anodique, clairement distingué, dont la surface est très faible devant le reste de la structure métallique qui constitue la zone cathodique (figure 3-2).

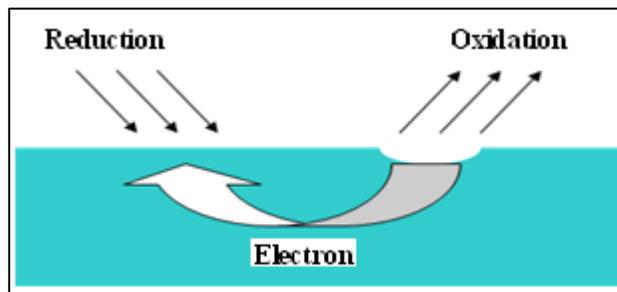


Figure 0-2 : Représentation de la corrosion localisée.

Ici nous distinguons :

### a) Corrosion Galvanique

La corrosion galvanique peut se définir simplement par l'effet résultant du contact de deux métaux (figure 3-3) ou alliages différents dans un environnement corrosif conducteur : on utilise aussi le terme de bimétallisme. Dans chaque solution, il est possible d'établir une série galvanique, c'est-à-dire un classement des différents métaux et alliages en fonction de ce potentiel mesuré. Lors d'un couplage entre deux métaux ou alliages différents, il va s'établir un courant électronique entre eux résultant du court-circuit formé. On observe généralement un accroissement de la corrosion de l'alliage le moins noble et diminution ou suppression de la corrosion de l'alliage le plus noble. La différence de potentiel indique le sens de la menace, mais pas son ampleur, ce n'est donc pas le seul facteur à prendre en compte. La conduction électrique du milieu, la température sont aussi des facteurs importants.

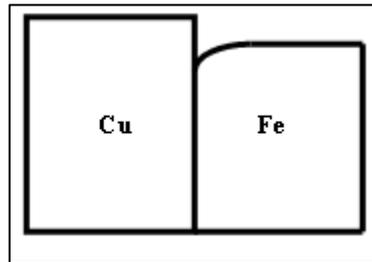


Figure 0-3 : Représentation de la corrosion galvanique.

### b) Corrosion Caverneuse

Cette forme d'attaque est généralement associée à la présence de petits volumes de solution stagnante dans des interstices, sous des dépôts et des joints, ou dans des cavernes ou crevasses, par exemple sous les écrous et têtes de rivets. C'est aussi le cas des joints en matériau souple, poreux ou fibreux (bois, plastique, caoutchouc, ciment, amiante, tissus,...). La corrosion caverneuse se rencontre surtout sur les métaux et alliages dont la tenue dépend de la stabilité du film passif, car ces films sont instables en présence de concentrations élevées en  $\text{Cl}^-$  et  $\text{H}^+$ . Le mécanisme de base à l'origine de la corrosion caverneuse des alliages passivables en milieux chlorurés aérés est une acidification progressive du milieu dans la caverne avec l'apparition de conditions locales du milieu très agressives qui détruisent la passivité. La réaction de dissolution dans la crevasse est alors favorisée et la réaction de réduction de l'oxygène se localise sur les surfaces proches de la crevasse.

### c) Corrosion par piqûres

Cette forme de corrosion est particulièrement insidieuse. L'attaque se limite à des piqûres, très localisées et pouvant progresser très rapidement en profondeur, alors que le reste de la surface reste indemne. Les solutions les plus agressives contiennent des chlorures, bromures, hypochlorites. Les iodures et les fluorures sont beaucoup moins actifs. La présence de sulfures et d' $\text{H}_2\text{S}$  exacerbe les problèmes de corrosion par piqûres en

abaissant systématiquement les critères de résistance. La présence d'un cation oxydant ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ , ...) permet la formation des piqûres même en absence d'oxygène. Les aciers inoxydables sont particulièrement sensibles à la corrosion par piqûres, mais d'autres métaux comme le fer passif, le chrome, le cobalt, l'aluminium, le cuivre... et leurs alliages y sont aussi sensibles [24].

## 1.14 Métaux actifs et métaux passifs

Les métaux passifs possèdent en surface une couche mince d'oxyde, le film passif, qui sépare le métal de l'électrolyte, contrairement aux métaux actifs qui conservent un contact direct avec la solution. La plupart des métaux et des alliages résistant bien à la corrosion sont à l'état passif comme les alliages d'aluminium [23].

A cause de la faible épaisseur (2-3 nm) des films passifs, on ne peut pas appliquer les techniques habituelles d'analyse chimique et de diffraction aux rayons X pour déterminer leur composition et leur structure. De plus, sur un métal exposé à un milieu corrosif, le film passif se régénère sans cesse, la vitesse de dissolution du film étant égale à la vitesse de corrosion du métal. En fait, cette capacité d'auto régénération est peut-être la propriété la plus importante des films passifs [23].

## 1.15 Mécanismes de dépassivation (rupture du film passif)

Le mécanisme de dépassivation anodique induite par des anions agressifs, responsable de l'amorçage de piqûres, reste malheureusement mal cerné. Généralement, plusieurs causes peuvent être à l'origine d'une perte locale de passivité d'un métal exposé à un milieu agressif. Voici trois mécanismes théoriques représentés schématiquement dans la figure (3-4) et pouvant expliquer ce comportement :

- pénétration d'anions dans le film passif,
- dépassivation due aux défauts du film,
- dissolution du film stimulée par l'adsorption d'anions.

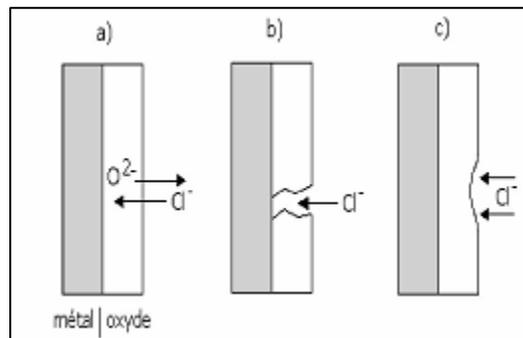


Figure 0-4 : Mécanisme de dépassivation induite par des anions. a) pénétration d'anions. b) défauts du film. c) adsorption d'anions [23].

### 1.15.1 Dépassivation par pénétration d'anions

Sous l'effet du champ électrique, les anions agressifs pénètrent dans le film passif en échangeant des positions du réseau cristallin avec les ions  $O^{2-}$ . D'une part, suite à cet échange, certaines propriétés du film sont modifiées : augmentation de sa conductivité et favorisation de sa dissolution, par exemple. D'autre part, les anions agressifs pénétrant plus facilement en certains lieux comme les défauts de structure (dislocations, micropores, etc.), préfèrent à l'attaque son caractère local.

Cette explication est soutenue par deux arguments : premièrement, l'analyse de surface révèle la présence de chlorures dans les films formés sur des alliages fer-chrome en milieu chlorures; deuxièmement, suite à l'application d'un potentiel de piqûre constant, la dépassivation n'a lieu qu'après un certain temps (durée d'amorçage des piqûres) correspondant à la migration des anions agressifs dans le film de la surface extérieure vers l'interface film-métal (figure 3-4-a).

### 1.15.2 Dépassivation due aux défauts du film

Certains auteurs attribuent la dépassivation anodique aux défauts préexistants dans le film, tels que les pores, formés lors de sa croissance. Ces défauts forment comme un couloir menant l'électrolyte directement à l'interface film-métal, ce qui entraîne une dissolution locale et rapide du métal (figure 3-4-b). Ceci est justifié par le fait que les piqûres s'amorcent plus difficilement sur les métaux de grande pureté ayant un film passif qui contient très peu d'inclusions.

La stabilité du système peut être déterminée soit par la vitesse de repassivation aux niveaux des défauts, ou bien le phénomène de dépassivation. La présence d'anions agressifs supprimerait alors la reformation du film aux endroits où la surface métallique entre en contact avec l'électrolyte.

### 1.15.3 Dépassivation par adsorption d'anions

Cette théorie stipule que la dépassivation anodique résulte d'une dissolution accélérée du film passif suite à l'adsorption d'anions agressifs (figure 3-4-c). Il y a là un phénomène dit «autocatalytique» : l'adsorption d'anions en un lieu accélère la dissolution et amincit donc le film, ainsi le champ électrique qui y règne augmente et accélère à son tour la dissolution. Vu la faible épaisseur du film passif, ce modèle diffère peu du premier qui considère l'échange de position entre les ions  $O^{2-}$  et  $Cl^-$ , sauf qu'ici l'échange se fait entre les ions  $OH$  et  $Cl^-$  [23].

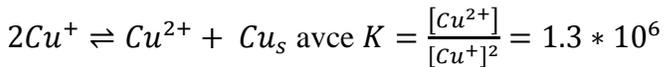
## 1.16 La corrosion du cuivre

Le cuivre est un métal de transition de numéro atomique 29, de configuration électronique à l'état fondamental  $[Ar] 3d^{10} 4s^1$  et de masse molaire 63,546 g.mol<sup>-1</sup>. Le cuivre existe sous trois degrés d'oxydation : 0, +1 et +2. C'est l'un des métaux les plus anciennement connus et utilisé par l'homme. Sa malléabilité, la fiabilité des contacts qu'il permet ainsi

que sa bonne conductivité électrique et thermique sont les raisons essentielles de l'emploi généralisé de cuivre dans l'industrie électrique et chimique. Le cuivre en solution aqueuse est en équilibre avec les espèces  $Cu^+$  (degré d'oxydation + I) et  $Cu^{2+}$  (degré d'oxydation +II) selon les équilibres suivants :

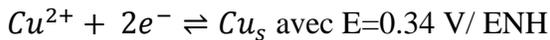


Les potentiels standards indiquent que  $Cu^+$  est instable et se dismute selon la réaction suivante :



D'après la valeur de la constante d'équilibre K, l'ion  $Cu^+$  est majoritaire aux faibles concentrations (jusqu'à  $Cu^+ \approx 10^{-7} \text{ mol. L}^{-1}$ ). Aux concentrations plus importantes, l'ion  $Cu^{2+}$  est prépondérant.

Ainsi, les seules espèces stables sont  $Cu^{2+}$  et Cu métal auxquelles correspond l'équilibre rédox :



Les domaines d'existence de ces différents composés peuvent être déterminés à partir des diagrammes potentiel-pH qui sont d'excellents guides pour connaître les domaines d'existence thermodynamiques des espèces chimiques.

### 1.16.1 Diagramme de Pourbaix pour un système Cu/H<sub>2</sub>O

Le cuivre est certes moins noble que l'or et le platine du point de vue des potentiels rédox, mais le diagramme d'équilibre potentiel-pH établi par Pourbaix [24] pour le système Cu/H<sub>2</sub>O (figure 3-5) montre l'existence de domaines d'immunité et de passivation compris dans le domaine de stabilité de l'eau.

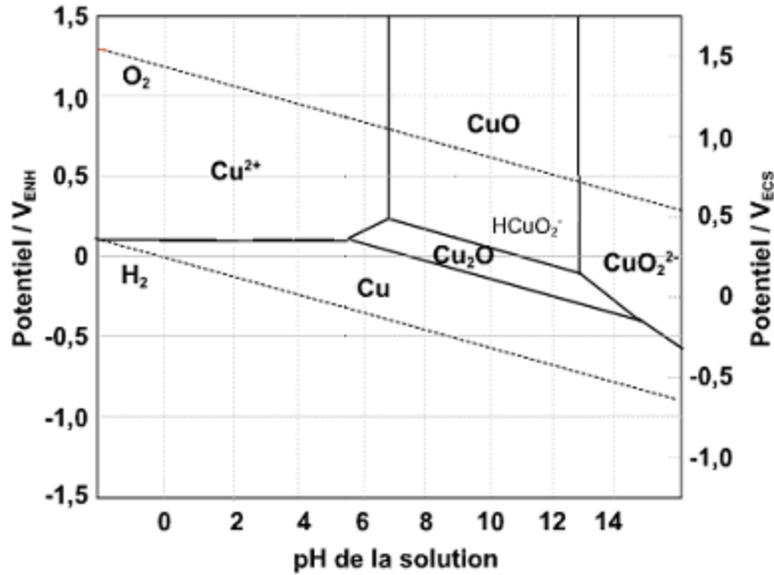
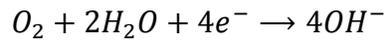


Figure 0-5 : Diagramme de Pourbaix du système  $\text{Cu}/\text{H}_2\text{O}$ , à  $25^\circ\text{C}$  et pour des concentrations de  $10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ .

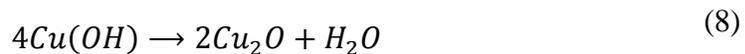
Cependant, sa vitesse de corrosion n'est pas nulle dans la plupart des milieux aqueux à cause de la présence d'oxygène. En effet, on voit sur la figure (3-5) que l'oxygène dissous peut oxyder le cuivre. Les réactions suivantes auront lieu :



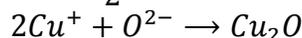
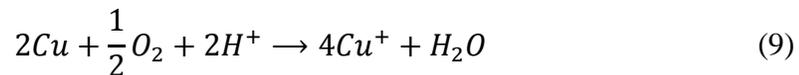
La réaction globale sera alors la formation de l'hydroxyde cuivreux en première étape :



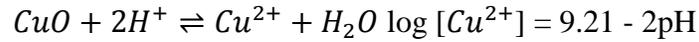
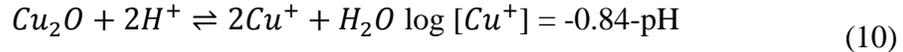
Suivie d'une étape de déshydratation pour former la cuprite  $\text{Cu}_2\text{O}$ .



C'est la présence d'oxygène dissous qui augmente suffisamment le pouvoir oxydant de l'eau et favorise donc la corrosion. En effet, le potentiel d'oxydoréduction du couple  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  est plus positif que celui du couple  $\text{Cu}/\text{Cu}^+$ . Donc, les réactions suivantes auront lieu :



Le diagramme potentiel-pH montre que le film d'oxyde passif est stable en solution aqueuse dans le domaine de pH compris entre 6 et 14, pour lequel le cuivre est protégé contre la corrosion. À pH < 5, le diagramme potentiel-pH indique l'absence de composés insolubles et donc l'absence de films protecteurs. Les concentrations des ions  $Cu^+$  et  $Cu^{2+}$  dans des solutions aqueuses sont exprimés en fonction du pH[26] :



Le cuivre est alors mis à nu et devient sensible à la corrosion.

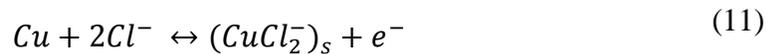
Les différentes études déjà réalisées sur la corrosion du cuivre en milieu neutre montrent que celle-ci conduit essentiellement à la formation d'ions cuivriques  $Cu^{2+}$  en solution, et de deux oxydes  $CuO$  et  $Cu_2O$ . Les couches passivantes en milieux neutre et alcalin sont constituées soit d'une couche simple d'oxyde de cuivre(I), soit d'une couche duplexe d'oxyde cuivreux et d'oxyde cuivrique plus ou moins hydraté[27], [28], ce deuxième oxyde ne se forme que sur une couche de  $Cu_2O$  d'épaisseur suffisante.

## 1.16.2 Mécanisme de dissolution du cuivre en milieu chlorure

### 1.16.2.1 Réactions anodiques

Le mécanisme de dissolution du cuivre dans les milieux chlorures est de nature relativement complexe, dans ce rapport nous allons vous présenter brièvement un des modèles proposé par Bacarella et Griess [29] pour décrire le phénomène.

La dissolution du cuivre en milieu chlorure a été largement étudiée. En fait, des études ont montrés que les mécanismes de la dissolution ne dépendent pas du pH[28], [30], [31] These Bacarella et Griess [29] ont montré que la dissolution du cuivre n'est pas contrôlée par l'activation mais déterminée par la vitesse de diffusion de  $CuCl_2^-$  soluble selon le mécanisme suivant [29] :



Les indices i et s représentent respectivement les concentrations à l'interface cuivre-solution et en solution. L'étape (11) est contrôlée par la diffusion de  $CuCl_2^-$  de l'interface vers la solution.

Quel que soit le système, la diffusion obéit aux lois de Fick. La première équation de Fick permet de calculer le flux de matière à la surface de l'électrode et à une distance x de celle-ci :

$$\phi = -D \text{grad}(c) = -D \frac{\delta C(x)}{\delta x} \quad (13)$$

Avec :

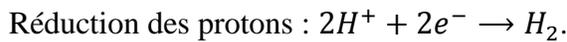
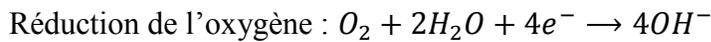
$\phi$  : Flux de l'espèce électroactive ( $\text{mol.L}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ),

D : coefficient de diffusion de l'espèce électroactive ( $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ )

C : concentration de l'espèce active en solution ( $\text{mol.L}^{-1}$ ).

### 1.16.2.2 Réactions cathodiques

Dans les zones cathodiques, deux réactions à considérer sont [these khiati]:



### 1.16.3 Diagramme potentiel/pH pour un système Cu/H<sub>2</sub>O/Cl<sup>-</sup>

La présence de certaines espèces dans le milieu peut modifier le comportement du cuivre à la corrosion. Les ions chlorures favorisent la destruction du film passif et rendent possible la corrosion du cuivre même à des pH basiques.

En milieu chlorure, le diagramme E-pH a été tracé par Bianchi et al (1973) [32].

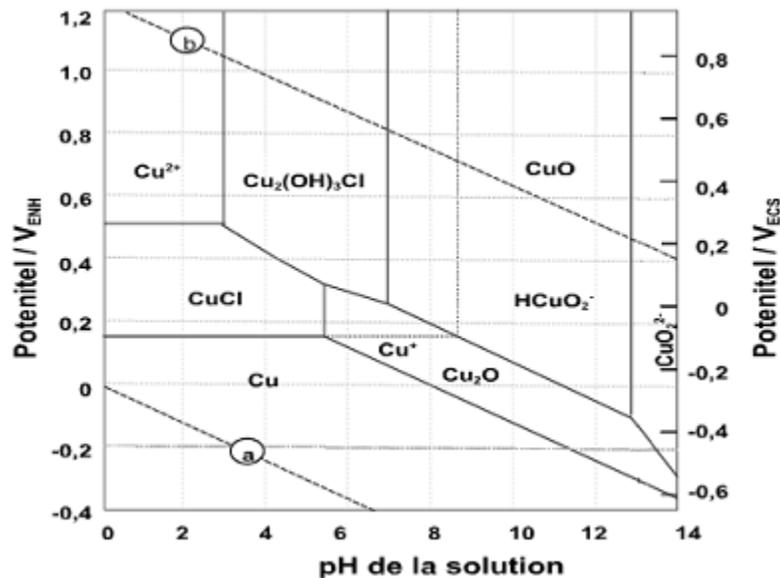


Figure 0-6: Diagramme E-pH du système Cu/H<sub>2</sub>O/Cl à T = 25 °C et pour des concentrations de 10<sup>-4</sup> mol.L<sup>-1</sup>. Les lignes a et b indiquent le domaine de stabilité de l'eau[32].

## 1.17 Corrosion du Fer

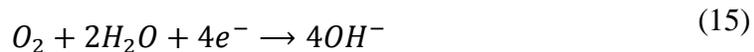
Dans cette partie, on considère que l'influence des ions  $Cl^-$  et  $Fe^{3+}$  de la solution.

### 1.17.1 Réaction du fer pur Fe avec les anions chlorures $Cl^-$ dans les solutions aqueuses

Les réactions anodiques à l'intérieur d'une piqure:

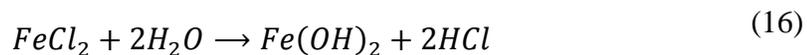


Les électrons cédés par l'anode s'écoulent vers la cathode où ils sont déchargés dans la réaction cathodique –vue précédemment–:



À la suite de ces réactions, l'électrolyte enfermé dans la piqure gagne une charge électrique positive contrairement à l'électrolyte entourant la fosse, qui devient chargé négativement.

La fosse chargée positivement attire les ions négatifs du chlore  $Cl^-$  augmentant l'acidité de l'électrolyte selon la réaction:

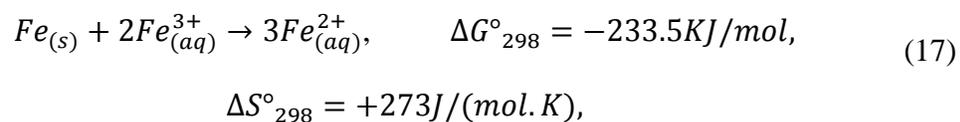


Le pH de l'électrolyte à l'intérieur de la fosse diminue de 6 à 2-3, ce qui provoque une accélération supplémentaire du processus de corrosion.

Un grand rapport entre les potentiels des deux zones (anodique et cathodique) favorise l'augmentation du taux de corrosion. Des produits de corrosion  $Fe(OH)_3$  se forment autour de la fosse, ce qui entraîne une séparation supplémentaire de son électrolyte[33].

### 1.17.2 Réaction du fer pur Fe avec les cations ferriques $Fe^{3+}$ dans les solutions aqueuses

Afin de comprendre les processus qui se produisent dans le système pareil, nous devons connaître le caractère thermodynamique de la réaction suivante :



La constante d'équilibre K pour cette réaction:

$$\log K = -\frac{\Delta G^\circ_{298}}{2.3RT} = \frac{-233.5 \cdot 10^3}{2.3 \cdot 8.314 \cdot 298} = 41, \quad (18)$$

$$K = \frac{a_{Fe^{2+}}^3}{a_{Fe^{3+}}^2} = 10^{41}. \quad (19)$$

$a_{Fe^{2+}}$  et  $a_{Fe^{3+}}$  sont les activités des cations ferreux et ferriques, respectivement, dans une solution;  $T = 298K$  ;  $R = 8.314J/(mol.K)$  .

Ces données montrent que le fer n'est pas résistant à l'eau en présence des cations  $Fe^{3+}$  dissous d'un point de vue thermodynamique, ainsi, si la concentration des cations  $Fe^{3+}$  dans une solution est élevée, le fer métallique se dissout jusqu'à une dissolution complète. Une augmentation de la température diminuera la résistance du fer aux cations ferriques  $Fe^{3+}$ , comme  $\Delta S_{298}^\circ > 0$  pour la réaction (17) [34].

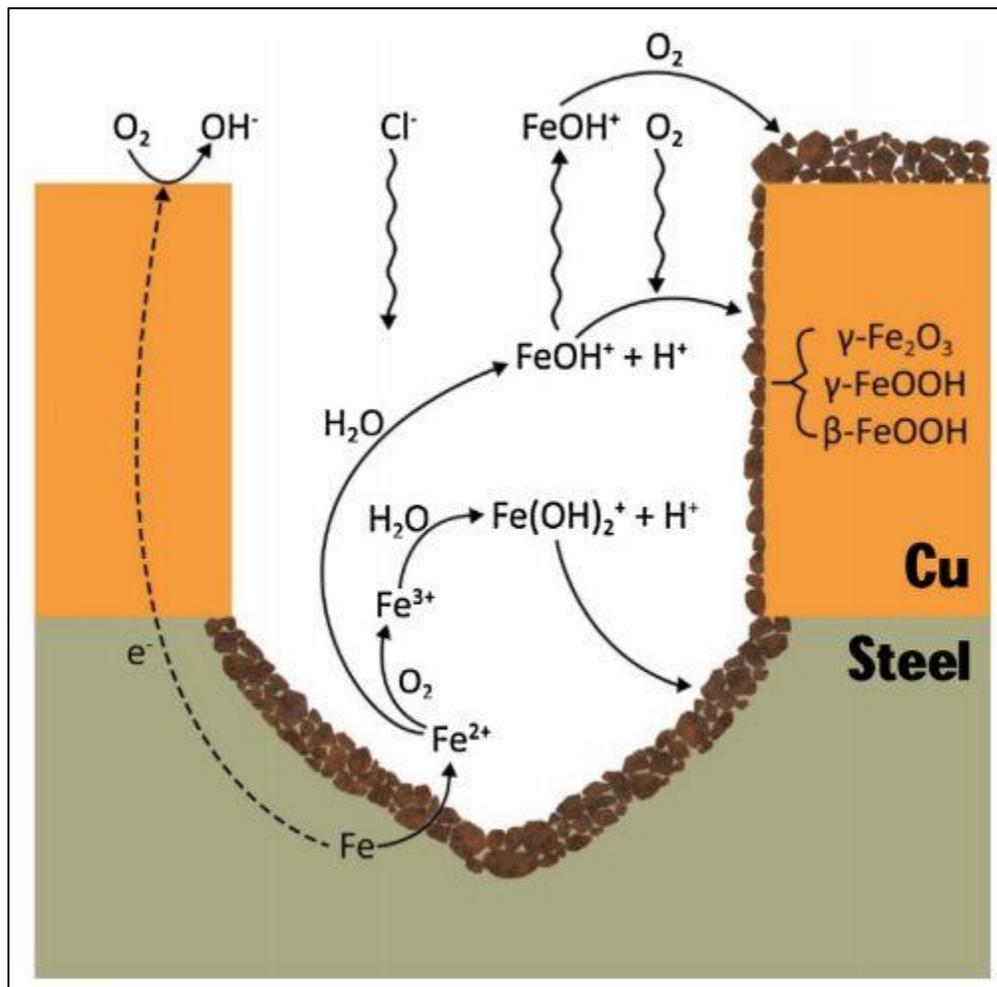


Figure 0-7 :Schéma récapitulatif de la corrosion par piqure de l'acier revêtu en cuivre[35].

LA SIMULATION DE LA  
DYNAMIQUE  
MOLECULAIRE.

## 1.18 Introduction

Les simulations basées sur la dynamique moléculaire, dites Molecular Dynamics (MD), impliquent la résolution numérique des équations de mouvement classiques ( $F = ma$ ) pour chaque atome dans un matériau défini. Le résultat est un descriptif très détaillé de l'évolution temporelle du matériau, nous obtenons la position, la vitesse et la force de chaque atome en fonction du temps. La force totale agissant sur un atome provient de son interaction avec d'autres atomes et les effets des champs externes. Un modèle précis pour décrire ces interactions est essentiel dans toute simulation de dynamique moléculaire. Ainsi, les simulations à échelles moléculaire sont utilisées comme une « expérience » computationnelle dont on a besoin de définir un système, comme c'est déjà mentionné, on le laisse à évoluer pendant le temps de simulations, et on fait les observations au cours de son évolution, en ce sens, on peut considérer la simulation de dynamique moléculaire comme un outil puissant pour prévoir les résultats ou remplacer une expérience réelle, qui peut être coûteuse et/ou dangereuse. La figure (4-1) montre les échelles de temps et de taille auxquelles elle s'applique.

Les exemples des paramètres qu'on peut extraire des simulations de dynamique moléculaire sont :

- La majorité des propriétés mécaniques aux différentes conditions,
- Les propriétés reliées à la dynamique des fluides,
- Le paramètre de la maille et l'énergie interatomique d'un cristal,
- L'énergie de la formation et de la propagation des dislocations dans un cristal (figure 4-3)
- L'énergie emmagasinée dans un joint de grain ainsi que sa structure relaxée thermiquement (figure 4-2)
- L'évolution d'une fissure dans un cristal

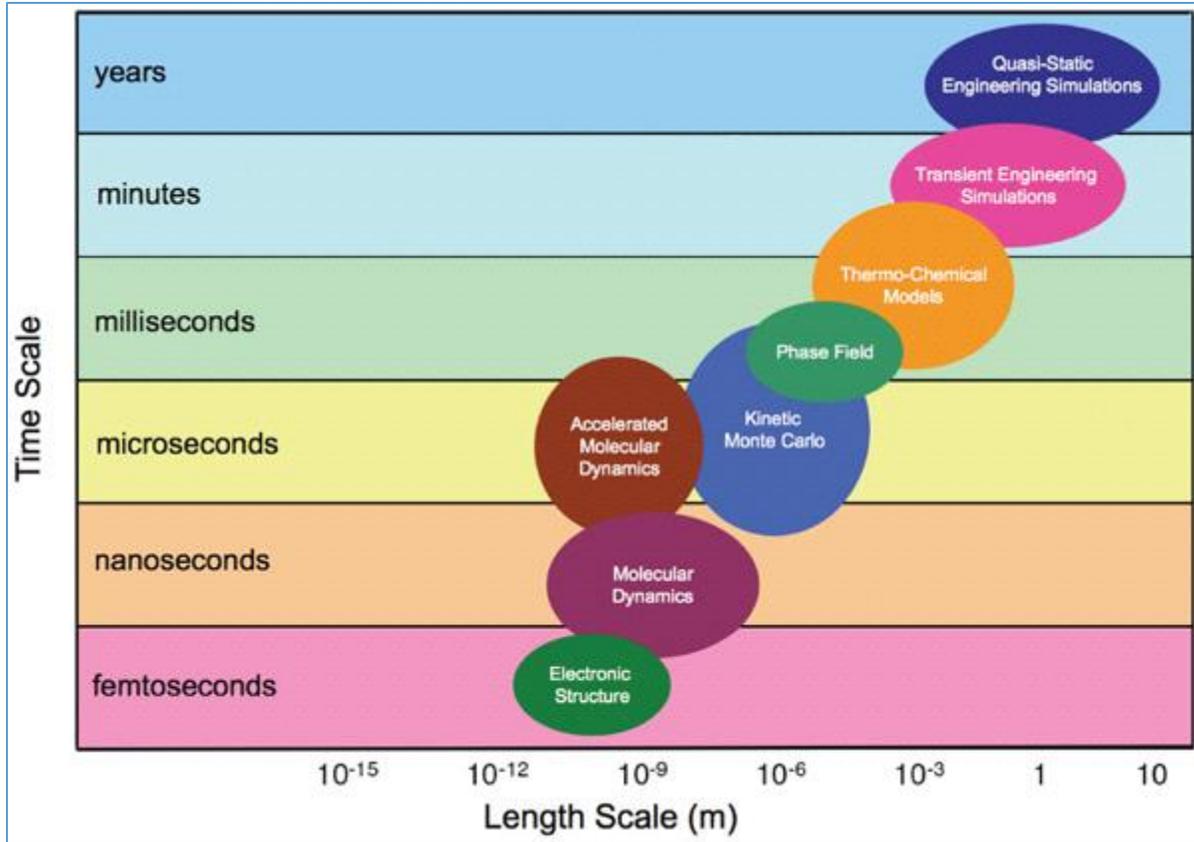


Figure 0-1 :Domaine d'application des simulations de Dynamique Moléculaire.

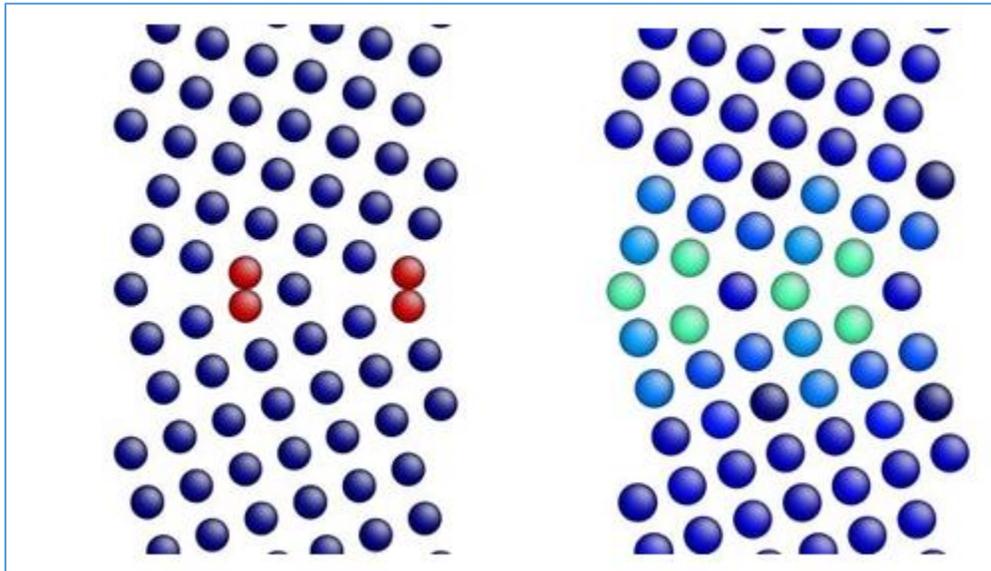


Figure 0-2 :Image montrant une seule structure d'un STGB CFC Sigma5 (310) avant et après la relaxation des contraintes thermiques [1].

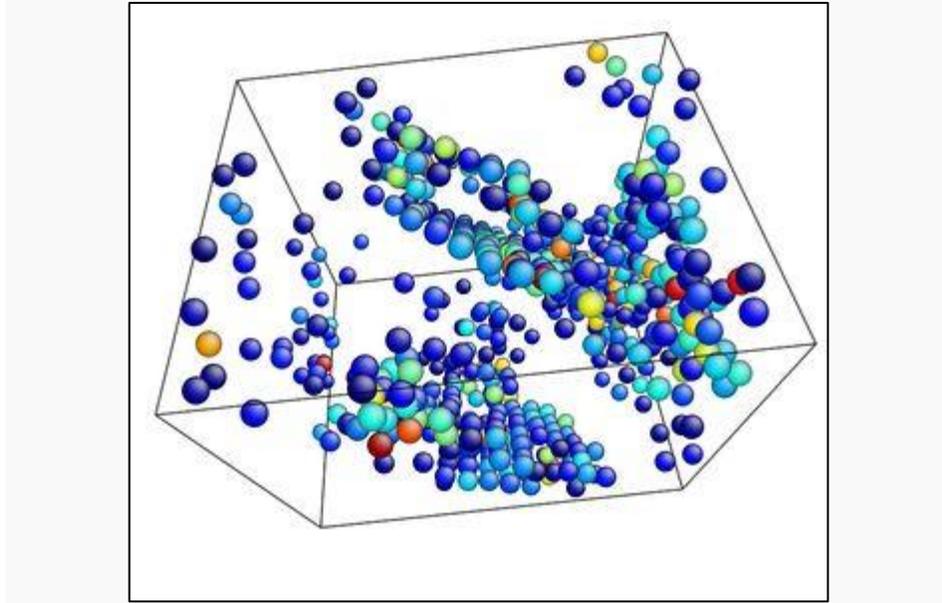


Figure 0-3 : Image d'une dislocation formée près d'une contrainte maximale [2]

Comparé à d'autres techniques de simulation en science et génie des matériaux, les simulations de dynamique moléculaire présentent plusieurs avantages:

1. On peut l'utiliser pour comprendre l'origine du comportement des matériaux au niveau moléculaire et aux premiers moments de son apparition,
2. Les seuls paramètres d'entrés dans la simulation sont le potentiel interatomique utilisé pour calculer les forces sur les atomes et la configuration initiale; toutes les autres propriétés et processus sont dérivés de la simulation. Par exemple, on ne peut pas saisir la température de fusion, ou le caractère des plans de glissement qui seront activés pendant la déformation d'un cristal, on ne peut pas décrire comment une dislocation peut s'apparaître ou se déplacer, ou comment les phonons interagissent entre eux ou avec d'autres défauts. Par conséquent, ces phénomènes sont naturellement captés par MD faisant de cette approche une technique de puissance dans la science des matériaux en général.
3. Les résultats des simulations de dynamique moléculaire peuvent être utilisés comme des paramètres pour d'autres simulations dans ce qu'on appelle la modélisation multi-échelle des matériaux. Par exemple, on peut les utiliser pour connaître exactement l'effet du changement de la forme d'un nano-indenteur sur la réponse locale d'une petite région du matériau utilisé pour cet essai, ces résultats peuvent être représentés comme une fonction de densité de contrainte qui peuvent être utilisée dans des simulations d'éléments finis pour modéliser la contrainte et la déformation à l'extérieur de cette région.

Les chercheurs qui sont intéressés par les simulations basés sur la dynamique moléculaire doivent d'abord avoir une connaissance qui lui permet l'interprétation des études basées sur la dynamique moléculaire rapportées dans la littérature, ils doivent connaître les opportunités et les limites de la dynamique moléculaire comme outil pour la recherche scientifique et technique, et ils doivent comprendre le compromis entre la complexité / la

possibilité de réaliser un tel modèle et la dépense de calcul. L'un des objectifs de ce projet est de répondre à ces exigences en détail et d'augmenter l'intérêt de cette méthode dans les études de la recherche dans la science des matériaux en Algérie [36].

## 1.19 Comparaison entre les expériences réelles et les simulations de dynamique moléculaire

Les simulations de dynamique moléculaire sont similaires aux expériences réelles, c'est par ce que les procédures d'une simulation et d'une expérience réelles sont similaires. Nous procédons dans une expérience réelle comme suit :

On prépare un échantillon du matériau qu'on souhaite étudier, puis on procède par mesurage par des instruments dédiés à cette fonction (par exemple, un thermomètre, un manomètre ou un viscosimètre), et on mesure la propriété que nous cherchons pendant un certain intervalle de temps. Si les mesures sont sujettes à un bruit statistique (comme le sont la plupart des mesures), plus nous référons les mesures, plus cette mesure devient précise.

Dans une simulation de Dynamique Moléculaire, on suit exactement la même approche. Premièrement, on prépare un échantillon : on choisit un système modèle constitué de particules et on résout les équations de Newton pour ce système jusqu'à ce que les propriétés du système se stabilisent avec le temps (l'équilibration de système). Après l'équilibration, on effectue les mesures. En fait, parmi les erreurs les plus courantes qui peuvent être commises lors « d'une expérience informatique » sont très similaires aux erreurs qui peuvent être faites dans des expériences réelles (par exemple, une mauvaise préparation d'échantillon, une mesure est trop courte, un système qui subit des changements irréversibles pendant l'expérience).

Dans cette technique, nous pouvons mesurer toute quantité présentable par ces paramètres (position, temps, force). Par exemple, une définition pratique de la température dans un système (classique) à plusieurs corps utilise l'équipartition de l'énergie sur tous les degrés de liberté qui entrent quadratiquement dans l'hamiltonien du système. En particulier pour l'énergie cinétique moyenne par degré de liberté, on a :

$$\left\langle \frac{1}{2} m v \alpha^2 \right\rangle = \frac{1}{2} kT \quad (20)$$

Dans une simulation, on utilise cette équation comme une définition opérationnelle de la température.

En pratique, on mesure l'énergie cinétique totale du système et on la divise par le nombre de degrés de liberté  $N_f$  ( $= 3N-3$  pour un système de  $N$  particules à impulsion totale fixe). Lorsque l'énergie cinétique totale d'un système fluctue, la température instantanée fluctue par la suite :

$$T = \sum_{i=1}^N \frac{m_i v_i^2}{k_b N_f} \quad (21)$$

Les fluctuations relatives de la température seront de l'ordre  $(N_f)^{-1/2}$ . Comme  $N_f$  est typiquement de l'ordre de  $10^2$ - $10^3$ , les fluctuations statistiques de la température sont de l'ordre de 5-10%. Pour obtenir une estimation précise de la température, il faut faire la moyenne de nombreuses fluctuations. C.à.d. il faut simuler pour des durées relativement plus longues pour que les résultats de simulations convergent vers les valeurs extraites des expériences réelles d'un matériau (hypothèse Ergodique discuté dans 4.3.5) [36]–[38].

## 1.20 La procédure de la simulation de Dynamique Moléculaire

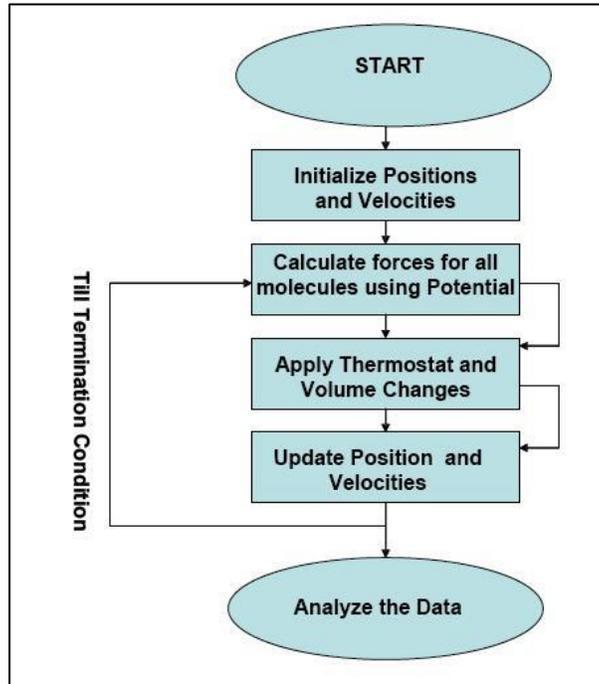


Figure 0-4 : Schéma simplifié pour un algorithme de dynamique moléculaire [36].

Le processus de toute simulation de dynamique moléculaire est illustré dans (figure 4-4) et expliqué en détail comme suit:

- 1) On introduit les paramètres spécifiant les conditions de l'essai (par exemple, température initiale, nombre de particules, densité, pas de temps, potentielle interatomique).
- 2) On initialise le système (c'est-à-dire qu'on sélectionne les positions initiales et les vitesses).
- 3) On calcule les forces sur toutes les particules.
- 4) On intègre les équations du mouvement de Newton. Cette étape et la précédente constituent le cœur de la simulation. Les étapes de 1 à 4 sont répétées jusqu'à ce que nous arrivons à calculer l'évolution temporelle du système pendant la durée souhaitée.
- 5) Après l'achèvement de la boucle centrale, On calcule et affiche les moyennes des quantités mesurées, et on arrête la simulation.

Dans la suite, nous détaillons chaque étape :

### 1.20.1 Initialisation

Pour démarrer la simulation, on doit assigner des positions et des vitesses initiales à toutes les particules du système. Les positions des particules doivent être compatibles avec la structure que nous visons à simuler. Dans tous les cas, les particules ne doivent pas être positionnées à des positions qui entraînent un chevauchement des noyaux atomiques ou moléculaires. Après cela, on assigne aux particules des vitesses directionnelles aléatoires qui correspondent à leur vibration à la température souhaitée [36].

L'initialisation des vitesses atomiques est effectuée en sélectionnant des vitesses aléatoires à des directions aléatoires pour chaque atome afin de simuler le comportement réel de l'ensemble des atomes à une température spécifique. Généralement, la grandeur de la vitesse pour chaque atome est sélectionnée selon la distribution de Maxwell-Boltzmann en utilisant l'équation :

$$f_v(v_x, v_y, v_z) = \frac{m^{3/2}}{2\pi kT} \exp\left[\frac{-m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2kT}\right] \quad (22)$$

La distribution des atomes selon leurs vitesses est généralement représentée par celle de la figure (4-5).

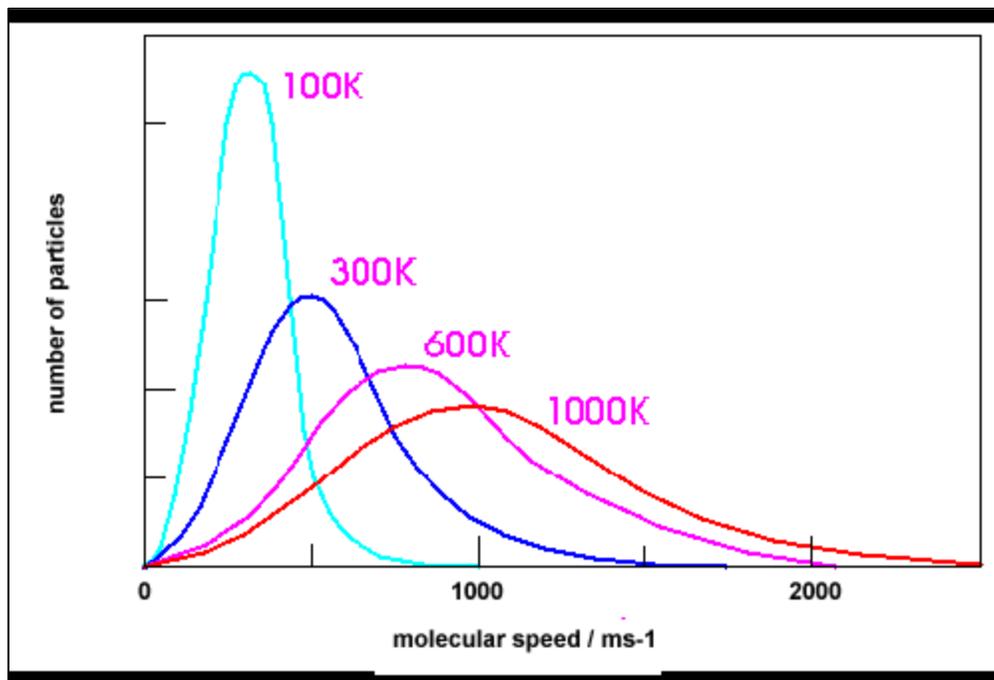


Figure 0-5 :Distributions de vitesses des particules dans des températures différentes.

### 1.20.2 Potentiel interatomique

Les paramètres mentionnés précédemment tels que le choix des atomes, le type de réseau cristallin et la température ne suffisent pas car une simulation de dynamique moléculaire nécessite la définition d'une fonction de potentielle, ou une description des termes par lesquels les particules de la simulation vont interagir. En chimie et en biologie, on parle généralement de champ de force et en physique des matériaux on parle d'un potentiel

interatomique. Les potentiels peuvent être définis à plusieurs niveaux de précision; ceux qui sont le plus utilisés en physique sont basés sur la mécanique moléculaire et intègrent un traitement mécanique classique des interactions particule-particule qui peut reproduire des changements structuraux et conformationnels mais qui ne peuvent généralement pas reproduire des réactions chimiques.

La réduction d'une description entièrement quantique à un potentiel classique implique deux approximations principales. Le premier est l'approximation de Born-Oppenheimer, qui indique que la dynamique des électrons est très rapide qu'on peut considérer qu'ils réagissent instantanément au mouvement de leurs noyaux. En conséquence, ils peuvent être traités séparément. Le second traite les noyaux, beaucoup plus lourds que les électrons, comme des particules ponctuelles qui suivent la dynamique newtonienne classique. Dans la dynamique moléculaire classique, l'effet des électrons est approché comme une surface d'énergie potentielle, représentant habituellement l'état fondamental, à l'exception de ces considérations, l'atome d'hydrogène est traité séparément par autres technique mentionné dans les recherches en relation.

Lorsque des niveaux de détail plus précise sont nécessaires, des potentiels basés sur la mécanique quantique sont utilisés; Certaines méthodes tentent de créer des potentiels hybrides classiques / quantiques où la majeure partie du système est traitée classiquement mais une petite région est traitée comme un système quantique, subissant habituellement une transformation chimique[39]–[41].

### 1.20.2.1 Le potentiel interatomique de la méthode intégrée de l'atome modifié (MEAM)

Pour étudier des métaux dans des milieux chimiquement non-réactif, on utilise un potentiel MEAM (Modified Embedded Atom Method) qui est un potentiel multi-corps largement utilisé pour les solides métalliques. Ce potentiel définit l'énergie totale d'un système comme la somme des potentiels des paires en fonction de la séparation interatomique entre chaque atome et ses voisins ainsi que la densité électronique locale qui prend en compte l'effet du gaz d'électrons sur la variation du potentiel interatomique. Ce potentiel est utilisé uniquement pour étudier la propriété physique et mécanique des métaux, et on le définit comme suit :

$$E_{total} = \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N \Phi_{ij}(r_{ij}) + \sum_i^N F_{ij}(n_i) \quad (23)$$

Où  $\Phi_{ij}$  est la fonction de la séparation interatomique entre chaque atome et ses voisins, et  $F_{ij}$  est la fonction qui décrit la variation de la densité locale des électrons dans le réseau cristallin[42].

### 1.20.2.2 Le potentiel interatomique du champ de force réactive (ReaxFF)

Contrairement aux modèles de champ des forces atomiques qui sont utilisés dans des simulations MD non réactives [43], [44], ReaxFF permet de modéliser des réactions

chimiques incluant la rupture et la formation de liaisons, où l'ordre de liaison est déterminé empiriquement à partir des distances interatomiques.

Contrairement aux calculs utilisés dans la mécanique quantique (QM) coûteux, ReaxFF traite implicitement la liaison chimique, ce qui va économiser la simulation tout en gardant une efficacité computationnelle significative. En d'autres termes, ReaxFF combine entre la MD non réactive et la chimie quantique [45]; par conséquent, l'approche ReaxFF-MD est bien adaptée pour étudier des systèmes complexes tels que les interfaces métal-électrolyte.

L'énergie du système,  $E_{system}$ , est calculée en utilisant les différentes contributions énergétiques partielles selon:

$$E_{system} = E_{bond} + E_{over} + E_{under} + E_{val} + E_{tor} + E_{Elp} + E_{H\_bond} + E_{vdWaals} + E_{Coulomb} \quad (24)$$

Où  $E_{bond}$  est l'énergie associée à la formation de liaisons atomiques;  $E_{over}$  et  $E_{under}$  sont, respectivement, les énergies de pénalité de sur-coordination et de sous-coordination;  $E_{tor}$  est l'énergie associée aux termes d'angle de torsion; et  $E_{Elp}$  et  $E_{H\_liaison}$  sont respectivement les énergies de paires-individuels et des énergies de liaison hydrogène.  $E_{vdWaals}$  et  $E_{Coulomb}$  sont les termes utilisés pour traiter les interactions non alliées, à savoir les interactions de van der Waals et de Coulomb. Les composantes,  $E_{vdWaals}$  et  $E_{Coulomb}$ , sont calculés pour tous les paires atomique, tandis que tous les autres termes d'énergie sont calculés pour l'ordre de liaison entre les particules  $i$  et  $j$  [43], [46], [47].

L'hypothèse fondamentale de l'approche ReaxFF est que l'ordre de liaison (en anglais Bond Order) entre une paire d'atomes,  $BO'_{ij}$ , peut être obtenu directement à partir de la distance interatomique,  $r_{ij}$ , selon la relation montrée dans l'équation (25) Le calcul des ordres de liaison permet de distinguer les différentes contributions, par ex. sigma, pi et les doubles liaisons pi.

$$BO'_{ij} = BO_{ij}^{\sigma} + BO_{ij}^{\pi} + BO_{ij}^{\pi\pi} = \exp \left[ p_{bo1} \cdot \left( \frac{r_{ij}}{r_0^{\sigma}} \right)^{p_{bo2}} + p_{bo3} \cdot \left( \frac{r_{ij}}{r_0^{\pi}} \right)^{p_{bo4}} + p_{bo5} \cdot \left( \frac{r_{ij}}{r_0^{\pi\pi}} \right)^{p_{bo6}} \right] \quad (25)$$

Les trois paires de paramètres dans l'équation (25), à savoir  $p_{bo1} - p_{bo2}$ ,  $p_{bo3} - p_{bo4}$ ,  $p_{bo5} - p_{bo6}$ , correspondent respectivement aux ordres de la liaison  $\sigma$ , de la première liaison  $\pi$  et de la seconde liaison  $\pi$  ou de la liaison  $\pi\pi$ . Les ordres de liaison ont été donnés par une relation générale entre l'ordre de liaison et la distance interatomique, qui ont été mises à jour en continu pendant la simulation. L'expression d'ordre de liaison comprend un ensemble de paramètres qui ont été ajustés pour s'adapter à des relations telles que celle entre le volume et l'énergie pour les cristaux avec des nombres de coordination de quatre, six et huit et douze. Toutes les autres interactions non alliées (répulsion de Pauli à courte portée et dispersion à longue distance) sont inclus dans le terme de van der Waals ( $E_{vdWaals}$ ). L'énergie de Coulomb ( $E_{Coulomb}$ ) du système a été prise en compte pour tous les paires atomiques. Un potentiel de Coulomb filtré a été utilisé pour ajuster le chevauchement entre les atomes qui étaient proches les uns des autres. Les charges atomiques ont été calculées en utilisant une distribution de charge dépendant de la géométrie déterminée en utilisant la méthode d'égalisation de l'électronégativité (EEM) développée par Mortier *et al.* [46] dans

lequel les charges atomiques individuelles changent dynamiquement avec le temps. Cette fonctionnalité permet à ReaxFF de décrire le transfert de charge dans les réactions chimiques. Les détails sur la mise en œuvre de cette méthode peuvent être trouvés dans [48]. Les termes qui ne dépendent pas de l'ordre de liaison ( $E_{\text{Coulomb}}$  et  $E_{\text{vdWaals}}$ ) ont été filtrés par une fonction bien définie pour éviter une répulsion excessive sur de courtes distances. Une description détaillée des termes individuels peut être trouvée dans [48].

Dans ce projet nous avons utilisé le potentiel suivant « CuClFe-H2O.ff: (Cu/Fe/Cl/H/O) » qu'est une extension de: A.C.T. van Duin, V.S. Bryantsev, M.S. Diallo, W.A. Goddard, O. Rahaman, D.J. Doren, D. Raymond, and K. Hermansson Développement et validation d'un champ de force réactive ReaxFF pour les interactions cation Cu / Fe/ eau et les phases condensées métal Cu-Fe / oxyde métallique / hydroxyde métallique [49, p. 11].

Ce potentiel interatomique de ReaxFF reproduit avec un très bon degré de précision les énergies entre les atomes qui sont extraits des calculs de la mécanique quantique de la théorie de la fonctionnelle de la densité. (Figure 4-6) Montre une comparaison entre les courbes d'énergie relative pour les liaisons Cl-Cu extraites de CuClFe-H2O.ff et les calculs DFT.

Notons que la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) est une méthode computationnelle de modélisation quantique utilisée en physique, en chimie et en science des matériaux pour étudier la structure électronique (principalement l'état fondamental) des systèmes à plusieurs corps, en particulier les atomes, les molécules et phases condensées. Cette méthode nécessite un nombre important de calculs où le nombre maximum d'atomes qui peuvent être inclus dans une seule simulation (ou calcul) peut aller jusqu'à une centaine d'atomes seulement, ce qui nécessite l'utilisation des ordinateurs petaFLOPS ( $10^{15}$  FLOPS) qui peuvent exécuter un nombre important de calculs dans un intervalle de temps considérablement réduit.

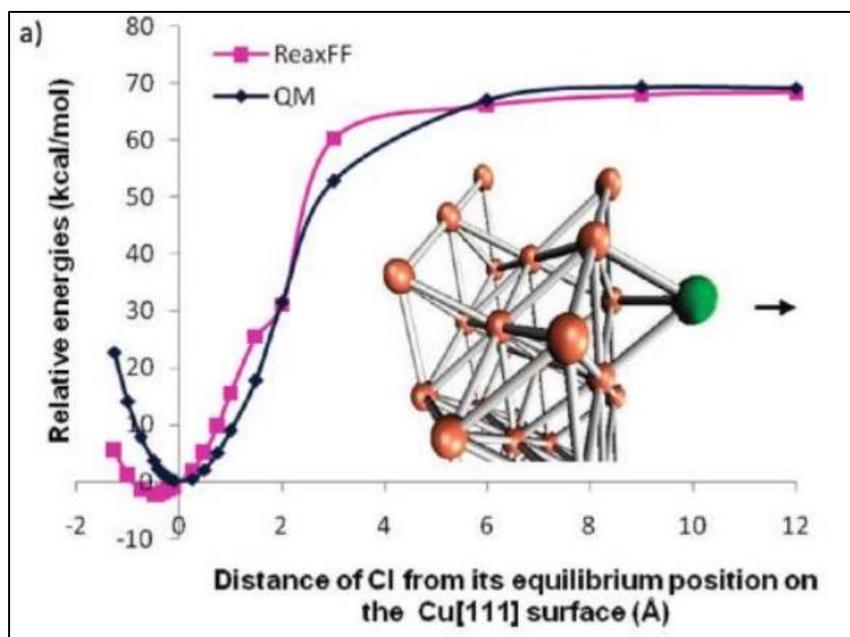


Figure 0-6 Comparaison entre les courbes d'énergie relative pour les liaisons Cl-Cu extraites de CuClFe-H2O.ff et les calculs DFT[50]

### 1.20.3 Le calcul de la force

Ce qui vient par la suite est considéré comme la partie la plus importante, en terme de quantité de nombre d'itération de calcul, de la MD, ici nous faisons un calcul massive pour trouver tous les forces agissant sur chaque particule. D'ailleurs, on doit prendre en considération la contribution de chaque particule sur ces voisins en termes de force. Si on ne considère que l'interaction entre une particule et la particule voisine la plus proche, cela implique que, pour un système de particules de nombre  $N$ , on doit évaluer  $N^{3/2}$  paires atomiques [36]. Ce qui signifie que si on n'utilise pas un algorithme avancée pour évaluer efficacement les effets des voisins, nous serons obligé de calculer un nombre de force égale à  $N^2$ .

Il existe des techniques communes pour accélérer la simulation grâce à une évaluation efficace des voisins qui consiste à ajouter une distance de coupure. Cette condition booléenne accélère le calcul. Car les forces agissant sur un atome de référence par un autre atome sont considérées dans le calcul des forces que si la distance interatomique entre les deux est inférieure à la distance de coupure imposée par cette distance de coupure. Cette distance doit être inférieure à la moitié de la distance qui caractérise la cellule unitaire de simulation afin d'éviter tout calcul répétitif [37].

### 1.20.4 Intégration des équations du mouvement

Après avoir calculé toutes les forces agissant sur les particules, on peut intégrer les équations du mouvement de Newton. On utilise couramment l'algorithme de Verlet qui est précis, rapide et économique en termes de consommation d'énergie. Cet algorithme est non seulement l'un des plus simples, mais aussi généralement il est le meilleur.

L'algorithme de Verlet est dérivé de l'expansion de Taylor des coordonnées d'une particule dans un temps donné  $t$ , donnant la vitesse et la position de la particule comme suivant :

$$v(t) = \frac{r(t + \Delta t) - r(t - \Delta t)}{2\Delta t} + o(\Delta t^2) \quad (26)$$

$$r(t + \Delta t) \approx 2r(t) - r(t - \Delta t) + \frac{f(t)}{m}\Delta t^2 \quad (27)$$

Les simulations de dynamique moléculaire sont généralement appliquées aux grands systèmes. L'évaluation énergétique prend du temps et elle occupe une grande partie de la mémoire. Pour générer des ensembles statistiques corrects, la conservation de l'énergie est également importante. Ainsi, les critères de base pour un bon intégrateur pour les simulations de dynamique moléculaires sont les suivants:

- Il doit être rapide, dans le l'idéale il ne prend qu'une seule évaluation énergétique par pas de temps.
- Il ne doit pas dépasser le seuil de la capacité maximal de la mémoire de l'ordinateur.
- Il doit permettre l'utilisation d'un pas de temps relativement long.
- Il doit montrer une bonne conservation de l'énergie [36].

Comme discuté ci-dessus, les algorithmes d'intégration imposent une erreur de troncature lorsque la simulation dure trop longtemps, par opposition à une erreur d'arrondissement lorsque la simulation est trop courte dans le temps, c'est à dire qu'à une période de temps simulation courte la mesure ne sera correcte, (figure 4-7) représente l'erreur globale de simulation en fonction du temps total d'intégration. Pour minimiser cette erreur, les simulations doivent être effectuées dans l'ordre de quelques picosecondes à quelques nanosecondes. Ce choix est affecté par le choix du pas de temps qui doit être dix fois inférieur au temps général où le plus petit mouvement des atomes peut être enregistré, donc pour une simulation précise qui ne rend compte que du mouvement des atomes par opposition à leurs états électroniques, un pas de temps de 1 à 5 femto secondes doit être choisi.

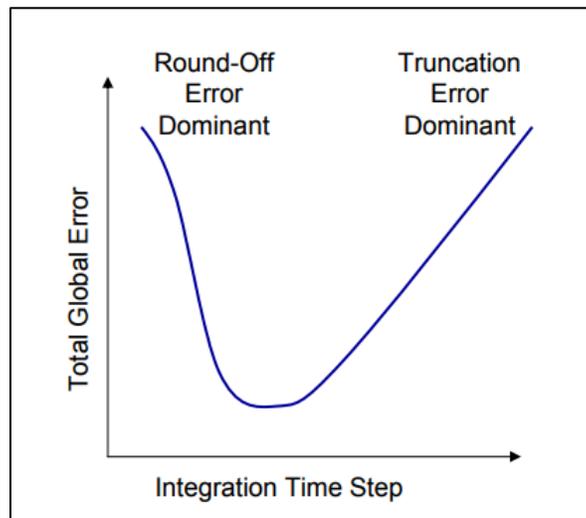


Figure 0-7 : L'erreur globale de simulation en fonction du temps total d'intégration [37].

## 1.20.5 Le calcul des moyennes temporelles et leur convergence vers les résultats expérimentaux

Comme cité précédemment, les propriétés extraites des simulations de dynamique moléculaire sont considérées comme des moyennes temporelles  $\bar{A}$ , ce qui signifie que l'approximation d'une certaine propriété se converge vers une valeur stable lors de la simulation (qui consiste à un nombre défini de particules) pour des longues durées. Tandis que ceux extraits des expériences réelles sont considérés comme des moyennes d'ensemble  $\langle A \rangle$  qui prennent la moyenne d'un grand nombre de particules calculée en unité de moles où 1 mole =  $6.023 \times 10^{23}$  particules.

Généralement, les valeurs d'une propriété extraite d'une expérience réelle est proche d'une valeur précise lorsqu'on répète l'expérience. L'hypothèse Ergodique dérivé de la thermodynamique statistique démontre que les deux moyennes citées précédemment se convergent vers une valeur exacte lorsque la simulation de dynamique moléculaire est infinie dans le temps ainsi que la répétition des expériences réelles est infini [37].

$$\langle A \rangle = \bar{A} \text{ si } \tau \rightarrow +\infty \quad (28)$$

## 1.20.6 Les ensembles

Bien que l'intégration des équations du mouvement de Newton permette l'exploration du mode d'énergie constante d'un système, on peut maintenir constante la température et la pression du système pendant la simulation de dynamique moléculaire, pour imiter les conditions expérimentales. Il existe plusieurs méthodes pour contrôler la température et la pression. En fonction des variables d'état (par exemple, l'énergie E, le volume V, la température T, la pression P et le nombre de particules N), différents ensembles statistiques peuvent être générés. Une variété de propriétés structurales, énergétiques et dynamiques peut alors être calculée à partir des moyennes ou des fluctuations de ces quantités sur l'ensemble généré.

Tous les ensembles définis en mécanique statistique peuvent être générés pour des atomes simulés en dynamique moléculaire, les ensembles les plus utilisés sont:

### 1.20.6.1 L'ensemble NVE

L'ensemble à énergie constante et à volume constant (NVE), également connu sous le nom d'ensemble microcanonique, est obtenu en résolvant l'équation de Newton sans aucun contrôle de température et de pression. L'énergie est conservée lorsque cet ensemble est généré. Cependant, à cause des erreurs de troncature durant le processus d'intégration, il y a toujours une légère déviation d'énergie. Seulement  $r(t)$  et  $v(t - 1/2t)$  sont connus à chaque pas de temps. Ainsi, les énergies potentielles et cinétiques à chaque pas de temps sont également un demi-pas de synchronisation. Bien que la différence entre les énergies cinétiques à un demi-pas d'écart soit faible, cela contribue également à la fluctuation de l'énergie totale. Les simulations à énergie constante ne sont pas recommandées pour l'équilibrage d'une structure à une température précise car, sans le flux d'énergie facilité par

les méthodes de contrôle de la température, la température désirée ne peut pas être atteinte[51].

### 1.20.6.2 L'ensemble NVT

L'ensemble à température constante et à volume constant (NVT), également appelé ensemble canonique, est obtenu en contrôlant la température par échelonnage direct pendant l'étape d'initialisation et par couplage température-bain pendant la phase de collecte des données où le système peut échanger l'énergie avec le bain de chaleur afin d'atteindre un équilibre thermique à la température désirée. Le volume est également maintenu constant tout au long de la simulation où les vecteurs de la cellule unitaire de simulation sont maintenus constants. Les ensembles NVT peuvent être appliqués à des simulations de dynamique moléculaire en utilisant un grand nombre d'algorithmes disponibles qui stabilisent la température à un certain degré de précision.

### 1.20.6.3 Le thermostat de Berendsen

Le thermostat de Berendsen est un algorithme permettant de redimensionner les vitesses des particules pour contrôler la température de simulation. Le système du thermostat de Berendsen est faiblement couplé à un bain de chaleur avec une température prédéfinie. Le thermostat supprime les fluctuations de l'énergie cinétique du système et ne peut donc produire des trajectoires cohérentes avec l'ensemble canonique. La température du système est corrigée de sorte que la déviation décroisse exponentiellement avec un certain constant de temps ( $\tau$ ). L'équation générale de ce thermostat est

$$\frac{dT}{dt} = \frac{T_0 - T}{\tau} \quad (29)$$

Le schéma est largement utilisé en raison de l'efficacité avec laquelle il détend un système à une température cible (bain). Dans certains cas, les systèmes sont initialement équilibrés en utilisant le schéma de Berendsen, tandis que les propriétés sont calculées en utilisant le thermostat connu de Nosé-Hoover, qui génère correctement des trajectoires cohérentes avec un ensemble [52].

### 1.20.6.4 L'ensemble NPT

L'ensemble à température constante et à pression constante (NPT) permet de contrôler à la fois la température et la pression. Les vecteurs de la cellule unitaire peuvent changer et la pression est ajustée en ajustant le volume. C'est l'ensemble de choix lorsque la pression, la température et les densités sont importants dans la simulation. Cet ensemble peut également être utilisé pendant l'équilibrage pour atteindre la température et la pression désirées avant de passer à l'ensemble à volume constant ou à énergie constante lorsque la collecte de données commence.

**METHODES  
EXPERIMENTALES.**

## 1.21 Essai de perte de masse :

### 1.21.1 Méthode et mesures

La méthode de perte de masse est d'une mise en œuvre simple et ne nécessite pas un appareillage important ; la vitesse de corrosion est déterminée après 2h d'immersion de douze échantillons à deux différentes températures, six échantillons à 22°C et le reste à 50°C.

La vitesse de corrosion est calculée par la formule suivante :

$$V = \Delta M / S \cdot t \text{ (mg/h.cm}^2 \text{ )}^* \quad (30)$$

Où,  $\Delta M$  ( $M_1 - M_2$ ) représente la différence entre la masse initiale  $M_1$  et la masse finale  $M_2$  après un temps  $t$  égal à 2h.  $S$ , est la surface du métal exposée à la solution d'étude.

### 1.21.2 Conditions expérimentales

#### 1.21.3 Milieux d'étude

Nous avons testé la résistance d'un revêtement de cuivre sur des coupons en acier X52 dans un milieu de chlorure ferrique ( $\text{FeCl}_3$ ) avec une concentration de 0.65 mol/L.

Le chlorure de fer(III), également appelé chlorure ferrique ou perchlorure de fer, est un sel de fer de formule chimique  $\text{FeCl}_3$ . C'est un composé très hygroscopique, qui émet des vapeurs dans l'air humide sous l'effet de l'hydrolyse. La réaction de dissolution dans l'eau est très exothermique et forme une solution acide marron. Ce liquide corrosif est utilisé pour traiter les eaux usées et les eaux d'adduction. Il est également utilisé pour des attaques métallographiques sur des cuivreux (notamment ceux présents dans les circuits imprimés) ainsi que l'acier inoxydable.

Le chlorure de fer(III) anhydre est un acide de Lewis (qui réagit avec les bases de Lewis pour former des composés stables) assez puissant, utilisé comme catalyseur dans des réactions de chimie organique. La forme hexahydratée, jaune, est la forme commerciale la plus courante du chlorure ferrique. Sa structure est :  $[\text{FeCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Le chlorure ferrique est l'un des réactifs les plus utilisés pour l'attaque des métaux. Il est notamment très utilisé pour attaquer le cuivre, cette attaque met en œuvre une réaction d'oxydo-réduction :



Suivi de :



### 1.21.4 La préparation des échantillons

Avant de faire l'émersion, l'échantillon en forme d'une plaque d'acier X52 d'une épaisseur de 2.5mm, a été revêtu sur ces deux surfaces par application d'une couche de cuivre par projection thermique dans l'atelier « Algérie Métallisation », l'épaisseur totale de la couche été d'environ 0.5mm. Après, l'échantillon a été découpé par une micro tronçonneuse en des petits carrés de taille 3x3 cm environ.

Dans notre étude, on a utilisé douze échantillons pour mesurer et valider les résultats du test d'émersion.

Remarque : Les échantillons n'ont subi aucun traitement supplémentaire, c'est également le but recherché.

### 1.21.5 Procédure expérimentale

Après avoir préparé les pièces pour les mesures de la masse initiale (rinçage à l'eau distillée, séchage, détermination des dimensions de chaque coupon en utilisant un pied à coulisse), on procède à la pesée des coupons, les valeurs des mesures effectués seront représenter dans un tableau dans le chapitre suivant. La préparation de la solution électrolytique est l'étape suivante, en deux Erlenmeyer de 500mL chacun on a préparé une solution composé des ions ( $\text{Fe}^{3+} + 3\text{Cl}^-$ ) par introduction de 53g de poudre de chlorure ferrique en 500 mL de l'eau désilé ensuite agitation jusqu'à arriver à la dissolution complète de la poudre dans l'eau.

Après avoir préparé la solution et effectué tous les mesures nécessaires, les coupons ont ensuite suspendus (pour que le total de la surface soit immergé et en contact de la solution) dans les deux Erlenmeyers, soit six coupons pour chaque Erlenmeyer, l'introduction est faite d'une manière aseptique à l'aide d'une pince stérile afin d'éviter la pollution ou la contamination des éprouvettes par les bout des doigts ou par des corps étrangers, la suspension des éprouvettes est faite par un matériau inerte et résistant à l'agressivité du milieu et à la température considéré à savoir, du téflon. La reproduction des essais de corrosion est difficilement obtenue; il est donc indispensable de multiplier le nombre des coupons pour un même essai élémentaire. Dans chaque essai sont suspendues trois éprouvettes non revêtus et trois éprouvettes revêtues. Les Erlenmeyers sont refermé, l'essai de corrosion à durée 2 heures en imposant pour l'un des Erlenmeyer une température de 22 et pour l'autre une température 50 °C.

Après l'achèvement de la durée d'immersion, les éprouvettes sont retirées avec soin à l'aide d'une pince stérile sans gratté le revêtement, des observations visuelles sont faites immédiatement après retrait (**comité des techniciens IFP, 1969**), on rince les éprouvettes à l'eau distillée puis à l'éthylène.

L'étude de mesure de la perte du poids a été réalisé a l'aide d'une balance numérique de marque KERN et de type ALS220-N. les mesures ont été prises avec une incertitude de 0.1 mg à la fin de la durée de corrosion et le rinçage.

## 1.22 Mesure de la microdureté

La mesure de la microdureté correspond en pratique à celle de la résistance à la pénétration locale du matériau considéré. La dureté renseigne sur l'évolution des propriétés des pièces métalliques et elle permet d'apprécier la résistance mécanique et la résistance à l'abrasion. Les méthodes de microdureté, permettent la mesure de la dureté des couches minces ou superficielles.

### 1.22.1 Principe :

Un pénétrateur suffisamment dur pour ne pas être déformé par le matériau à essayer et de forme pyramidale à base carrée, est enfoncé dans le métal par l'action d'une force constante appliquée dans des conditions bien définies. La longueur de la diagonale de l'empreinte laissée par la pyramide est ensuite mesurée, grâce à un microscope micrométrique lié à la machine et la microdureté est lue directement sur le tableau de la dureté Vickers.

La relation appliquée pour cette mesure est la suivante :

$$Hv = 1.8544. P/d^2 \quad (33)$$

(Hv :dureté Vickers, P : charge appliquée en Kg, D : diamètre de l'empreinte de la pyramide).

La valeur de la dureté obtenue par cette relation n'est pas constante et dépend de la charge appliqué donc du choix de la gamme de charges.

Procédure : dans notre étude, la dureté par indentation latéral est mesurée. L'essai de la dureté Vickers est fait par pénétration à l'aide d'un duromètre de marque SHIMADZU MICRO HARDNESS TESTER.

L'éprouvette de l'acier est placée sous l'objectif du microduromètre et une observation de la microstructure de la vue latéral est faite afin de choisir un endroit représentatif sur la surface. La charge choisie est enfoncée sur la surface et les diagonales de l'empreinte obtenue sont mesurées à l'aide des réglottes du microduromètre. La dureté est directement lue sur le tableau de la dureté Vickers.

## 1.23 Microscopie optique

Les micrographies présentées dans ce travail ont été obtenues grâce à un microscope métallographique OPTIKA M-789 avec des grossissements qui varie de 50 à 500. Outre sa grande facilité d'utilisation, l'avantage de ce microscope optique, est de permettre l'observation de grandes surfaces et de collecter ainsi une information globale sur l'aspect de la surface observée avec un grandissement qui varie de 10x à 500x. L'acquisition des données se fait par une caméra numérique de marque Optikaview2 reliée à un ordinateur.

## 1.24 Simulation de la dynamique moléculaire de la projection thermique

Les propriétés macroscopiques des revêtements par projection thermique tels que la dureté, la porosité, la rugosité de surface et la résistance mécanique dépendent de leur microstructure. Dans l'ensemble, bien que la recherche dans le domaine des projections thermiques progresse, il existe encore de nombreuses zones inexplorées qui pourraient mener à des améliorations de cette technologie. En dehors des approches expérimentales pour étudier les projections thermiques [53], les approches de modélisation sont également évidentes dans la littérature, à savoir la dynamique des fluides computationnelle [54], la simulation de Monte-Carlo [55], l'hydrodynamique des particules lisses [56] et des méthodes d'éléments finis [57] ont été appliquées pour étudier les procédés de projection thermique. Des modèles analytiques de solidification de gouttelettes sur des surfaces planes ont également été proposés, mais ils ne sont pas capables d'expliquer les phénomènes que pour une gamme limitée de matériaux et de conditions [58]. De plus, les tendances récentes dans les revêtements céramiques thermiquement projeté montrent que l'accent est mis sur la production de revêtements avec des nanostructures ou des microstructures plus fines [59], afin de tirer parti des propriétés potentielles des matériaux de revêtement épais. Ainsi, il est nécessaire de comprendre les surfaces, les inter-couches et les interfaces à un niveau atomistique dans le processus de la projection thermique. Puisque la relation entre les conditions de traitement, les caractéristiques des particules et les propriétés de revêtement résultantes est hautement non linéaire et pourrait ne pas être complètement révélée par des études expérimentales, la modélisation atomistique peut jouer un rôle important dans la conception et le fonctionnement des procédés de projection thermique. Une compréhension précise du revêtement par projection thermique nécessite un aperçu des aspects structurels, dynamiques, énergétiques et rhéologiques dans un cadre atomique plutôt que dans le cadre du continuum [60]. Les progrès du calcul moderne et la littérature existante dans le domaine des mécanismes d'impact des particules solides indiquent également que la modélisation atomistique est une excellente approche pour compléter les résultats expérimentaux. Une telle modélisation peut permettre de mieux comprendre la physique sous-jacente, le transfert de chaleur et d'autres mécanismes importants qui, à leur tour, peuvent être utilisés pour guider la conception des paramètres des processus de projection thermique. De plus, il est essentiel de comprendre la variabilité d'un processus de projection thermique en temps réel pour fabriquer des revêtements ayant un fini qu'on peut déterminer. La simulation de dynamique moléculaire (MD) est un outil intermédiaire pour combler l'écart entre les premiers principes, les méthodes macroscopiques et les éléments finis, et est la méthode de choix lorsque les propriétés à étudier sont observables dans l'échelle de temps accessible aux simulations.

Afin de comprendre les aspects fondamentaux des procédés de projection thermique et l'influence des paramètres de traitement sur les mécanismes de formation de revêtement, on étudie le dépôt d'une seule nanoparticule de Cuivre sur un substrat de Fer.

## 1.25 Logiciel de simulation et potentiel interatomique

Les simulations ont été effectuées sur le logiciel de modélisation ADF qui est un logiciel commercial développé par la société SCM[61]. Ce logiciel est disponible pour les étudiants sur une licence d'étudiant qui dure un mois et qui fonctionne pour un nombre limité de processeurs. Ce logiciel est largement utilisé pour les simulations de dynamique moléculaire, de Monte Carlo et de la théorie de la densité fonctionnelle (DFT).

On a utilisé le modèle ReaxFF dans le logiciel de modélisation ADF qui est généralement adapté à l'étude des interactions chimiques et est également valable pour l'étude des propriétés physiques des matériaux.

L'interaction interatomique est modélisée à l'aide d'un potentiel ReaxFF CuClFe-H<sub>2</sub>O.ff pour le cuivre et le fer qui a été discuté dans 3.1.1.2 il fournit une description raisonnable des propriétés du matériau à haute température et permet la modélisation des interactions entre le chlore, cuivre, fer et l'eau.

Pour analyser les résultats de la simulation et distinguer les atomes de la particule des atomes du substrat, le système de visualisation du logiciel de modélisation ADF est utilisé.

## 1.26 Configuration du premier ensemble de simulations

Le premier ensemble de la simulation est constitué d'une seule nanoparticule de cuivre de forme sphérique qui a été placée initialement au-dessus d'un substrat de fer comme montré dans la figure (5-1) les dimensions et le nombre d'atomes pour la nanoparticule et le substrat sont mentionnés dans le tableau 5-1. Les dimensions et la forme de la cellule unitaire de simulation peuvent être exprimées sous forme de matrice de trois dimensions et sont montrées dans (figure 5-1) Dans le modèle MD actuel, l'orientation cristallographique du réseau cristallin de cuivre dans la nanoparticule est suivant le plan (001) qui a la même orientation du substrat qui consiste à une feuille mince de fer austénitique (CFC) avec 10\*(001) plans cristallins, le substrat devrait avoir une surface parfaitement lisse à l'échelle atomique. La taille du substrat est choisie suffisamment grande pour accommoder le flux massique latéral et vertical de la particule sur le substrat lors de l'impact. La température dans cette feuille est contrôlée et corrigée par un thermostat de Berendsen[62] pour maintenir la couche à une température de 298 K en utilisant une constante d'amortissement de 5 femto-secondes (fs) tandis que la température de la nanoparticule est initialement constante et maintenue par un thermostat de Berendsen ensuite elle varie au contact. Les conditions aux limites périodiques ont été utilisées le long des trois dimensions. Cette considération des conditions aux limites garantit que le processus de déformation n'est affecté par aucune dynamique artificielle. Les simulations ont été effectuées sous vide parfait sans tenir compte de l'effet de l'air ou du gaz ambiant sur le vol et la déposition de la nanoparticule pour examiner l'effet de la vitesse, température et de la taille de la nanoparticule dans le processus naturel de formation d'un dépôt projeté thermiquement. L'évolution dans le temps a été fixée à 0,25 fs avec un nombre d'itérations égal à 15000 et de sorte que le temps de simulation total est d'environ 4 picosecondes (ps). Le temps de

calcul pour une seule simulation était d'environ 24h, durée moyenne pour un ordinateur portable de 6 GO de Ram et un processeur Intel(R) Core(TM) I5-4200 @ 1.6 – 2.3 Ghz.

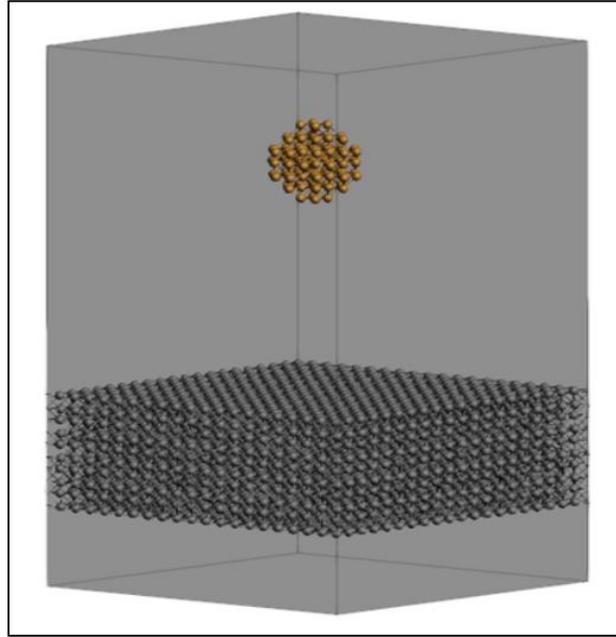


Figure 0-1 : Configuration initiale de la simulation.

Tableau 0-1 : Dimension et nombre d'atomes de la nanoparticule et substrat de Cu.

Simulation N°:	Diamètre initial de la particule (Å)	largeur du substrat (Å)	longueur du substrat (Å)	hauteur du substrat (Å)	Nombre d'atomes dans la nanoparticule	Nombre d'atomes dans le substrat
1	18,75	51,05	51,05	28,13	372	4000
2						
3						
4	25,01				534	
5						
6						
7	18,75				372	
8						
9						
10	25,01				534	
11						
12						
13	18,75				372	
14						
15						
16	25,01				534	

Lattice vectors (Angstrom):		Volume: 208513.6 Angstrom <sup>3</sup>
51.0531096	0.0	0.0
0.0	51.0531096	0.0
0.0	0.0	80

Figure 0-2 : Dimension de la cellule unitaire de simulation.

### 1.26.1 Variation des paramètres

Dans le premier ensemble de simulation, l'effet de la taille des particules, l'influence de la vitesse et de la température des particules sur la microstructure du revêtement ont été variées dans les simulations et étudiés de manière systématique. Les paramètres étudiés sont également répertoriés dans le tableau (5-2) :

Tableau 0-2 : Configuration initiale des seize simulations.

Simulation N° :	Diamètre initial de la particule (Å)	Température de la particule (°C)	Vitesse de la particule (m/s)
1	18,75	600	500
2		900	
3		1200	
4	25,05	600	
5		900	
6		1200	
7	18,75	900	500
8			1000
9			1500
10	25,05		500
11			1000
12			1500
13	18,75	900	1000
14		1200	
15	25,05	900	
16		1200	

Les simulations N° {2-6} et {13-16} comprennent une configuration d'expériences factorielles complètes pour trois paramètres :

- la vitesse des particules = (500 et 1000) m / s
- la température des particules = (900 et 1200) °C
- le diamètre des particules = (18,75 et 25.05) Å

Cette configuration a pour but de définir un modèle numérique qui décrit la variation du taux d'aplatissement latéral discuté dans le chapitre 5.7.1 en fonction de ces paramètres. On a utilisé cette configuration aussi pour assurer la validité, la répétabilité et la possibilité pour encore développer en plus ces simulations. La conception factorielle est discutée dans l'annexe. Par conséquent, un total de seize combinaisons de paramètres différents a été utilisé pour justifier les résultats présentés dans ce projet 42[63]. 47[64] .44 [65] . 43et45 [60].

## 1.26.2 Choix des valeurs des paramètres à variés

Les propriétés du revêtement telles que la résistance à l'usure, la résistance à l'oxydation et à la corrosion, la conductivité thermique, la conductivité électrique et l'autolubrification dépendent fortement des propriétés du dépôt, qui dépend largement des paramètres de projection. Une projection thermique est effectuée en utilisant les étapes suivantes:

- Les particules sont chauffées avec un arc électrique à haute température dans une gamme de 3000 vers 15 000 °C pour les faire fondre,
- Les particules fondues sont accélérées dans un courant gazeux (300-3000 m / s) et propulsées à grande vitesse (50-1000 m / s) sur la surface à revêtir,
- Les particules partiellement ou complètement fondues s'aplatissent en frappant la surface du substrat (normale ou inclinée) sous la forme de disques ou d'éclaboussures, puis se refroidissent (typiquement à 100-600 °C /s) et coalescent pour donner le revêtement désiré [63].

Pour le choix de la température et de la vitesse de la particule, il faut considérer les deux phénomènes significatifs impliqués dans une expérience de projection thermique en général:

1. Si la température des particules projetés est inférieure à (mais proche de) la température de fusion, une vitesse d'impact élevée est utilisé.
2. A des températures supérieures au point de fusion, la viscosité de la nanoparticule liquide diminue significativement. Pour des températures supérieures à la température de fusion des particules,  $\mu(T)$  suit la relation :

$$\mu(T) = \mu_0 \cdot \exp\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (34)$$

Où E est l'énergie d'activation et  $\mu_0$  est la viscosité au point de fusion. Par conséquent, une vitesse relativement plus faible est nécessaire pour éviter les éclaboussures.

3. Le choix de diamètres faibles de particules résulte du fait que les particules plus grandes ont un plus grand nombre d'atomes et que leurs simulations consommeraient donc plus de temps, ceci est possible seulement dans un centre de calcul avec des processeurs petaFLOPS afin de réduire le temps de calcul [64].

## 1.27 Les relations utilisées pour l'analyse des résultats de simulation

### 1.27.1 Le taux d'aplatissement latéral et en hauteur:

Le taux d'aplatissement latéral est considéré comme un indicateur quantitatif, deux paramètres, le taux d'aplatissement latéral et le taux d'aplatissement en hauteur sont utilisés dans ce travail et leur variation avec les paramètres de projection tels que le diamètre et la vitesse de particule est analysée et discutées dans le chapitre 6.5.4 Ces paramètres ont été largement utilisés pour caractériser la réponse mécanique et la déformabilité des particules lors de l'impact, puisque le flux massique joue un rôle important durant la période d'évolution microstructurale [63]. Le taux d'aplatissement latéral  $f_L$  et le taux d'aplatissement en hauteur  $f_H$  sont définis comme:

$$f_L = \frac{2\sqrt{\left(\frac{A}{\pi}\right)}}{D} = \frac{L}{D} \quad (35)$$

$$f_H = \frac{H}{D} \quad (36)$$

Où  $D$  est le diamètre initial,  $H$  la hauteur et  $A$  la zone avec un diamètre effectif  $L$  de la particule aplatie comme indiqué dans la figure (5-3) Le taux d'aplatissement en hauteur prend en compte l'étendue de la pénétration verticale (sous-surface) possible dans le substrat en raison de l'impact de la particule.

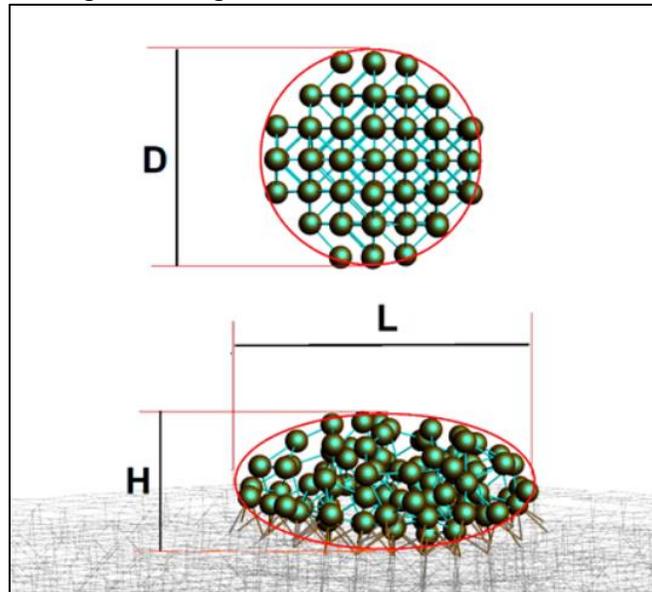


Figure 0-3 : Diamètre initial, hauteur et largeur de la nanoparticule.

Diamètre initial, hauteur et largeur de la nanoparticule

### 1.27.2 Analyse avec le nombre de Reynolds (Re)

La dimension du nombre de Reynolds joue un rôle important dans la prévision des tendances du comportement d'un fluide. Le nombre de Reynolds, noté  $Re$ , est utilisé pour

déterminer si l'écoulement du fluide est laminaire ou turbulent. C'est l'un des principaux paramètres de contrôle dans tous les écoulements visqueux où un modèle numérique est sélectionné en fonction du nombre de Reynolds pré-calculé.

Conformément à une suggestion dans l'article [62], le nombre de Reynolds a également été utilisé pour caractériser la performance du processus de projection thermique. Le nombre de Reynolds donne des bonnes prédictions si la particule est sujette à l'oxydation durant son vol ou non, le nombre de Reynolds peut être exprimé comme suit:

$$Re = \frac{\rho V D_0}{\eta} \quad (37)$$

où V est la vitesse d'impact (m / s), D<sub>0</sub> est le diamètre de la particule (mètre) avant l'impact, η est la viscosité du cuivre, et ρ est la masse volumique du cuivre qui a été supposée constante et d'une valeur de ρ = 8900 kg/m<sup>3</sup>.

La viscosité du cuivre à une température particulière est calculée à partir des relations et des graphes représentés dans [65], les résultats sont présentés dans le tableau 5-3.

*Tableau 0-3 :Viscosité du cuivre en fonction de la température.*

T (°C)	viscosité du cuivre (sous une pression de 1 atm générée par l'azote pur) (*10 <sup>-3</sup> Pa.S)
600	6,39
900	4,48
1200	0,9

Selon le travail de Shimizu et al [60], la viscosité d'une petite nanoparticule dépend fortement de ses dimensions plutôt que de sa température, Shimizu a proposé une fonction indiquant que la viscosité d'une nanoparticule peut être purement exprimée en fonction de son diamètre, la fonction considère que la viscosité devrait être proche de 0 lorsque d ≈ 0 et devrait être proche de ses valeurs macroscopiques lorsque d > 10 nm. (Figure 5-4) présente la viscosité nous avons proposée en fonction du diamètre de particule.

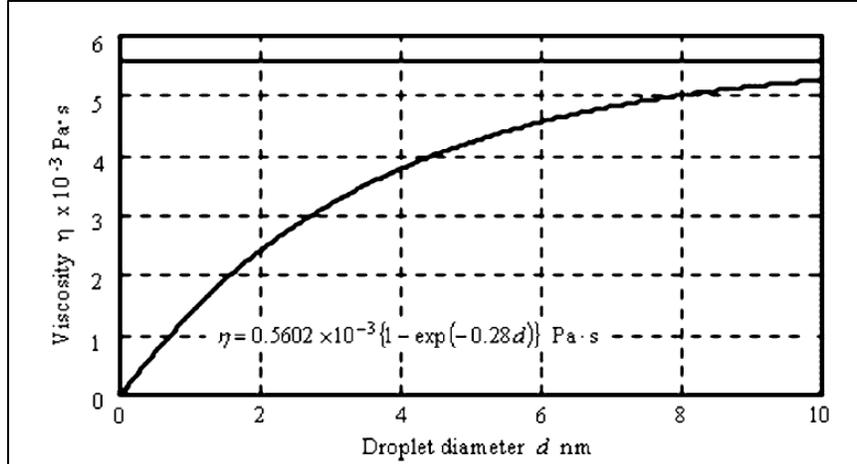


Figure 0-4 : Graph de fonction de la viscosité d'une nanoparticule de Cuivre.

La fonction proposée pour étudier la viscosité est:

$$\eta = 0.5602 \cdot 10^{-3} \cdot \{1 - \exp(-0.28 d)\} \quad (38)$$

Cette fonction est utilisée dans ce projet pour mesurer avec précision la viscosité de la nanoparticule car il s'avère que l'utilisation des valeurs macroscopiques de la viscosité du cuivre dans les températures mentionnées ci-dessus donne des résultats suggérant que la particule va rebondir plutôt que de s'aplatir en déposant sur le substrat.

La fonction  $\eta(D_0)$  donne une valeur de  $0.2357 \times 10^{-3}$  Pa.S pour  $D_0 = 1.875$  nm et  $0.3341 \times 10^{-3}$  PaS pour  $D_0 = 2.505$  nm.

### 1.27.3 Le nombre de Weber

Le nombre de Weber est le rapport entre la force d'inertie et la force de tension de surface, le nombre de Weber indique la dominance entre l'énergie cinétique et la tension superficielle. Il peut être exprimé comme:

$$We = \frac{\rho V^2 D_0}{\gamma} \quad (39)$$

Où  $\gamma$  est la tension superficielle de la nanoparticule de cuivre. Selon le travail de Shimizu et al [60], la tension superficielle d'une petite nanoparticule aussi dépend fortement de ses dimensions, Shimizu a proposé une fonction en supposant que la tension superficielle d'une nanoparticule peut être purement exprimée en fonction de son diamètre. Sa fonction considère que la tension superficielle devrait être proche de 0 lorsque  $d = 0$  et devrait être aussi proche de ses valeurs macroscopiques lorsque  $d > 10$  nm. (Figure 5-5) montre le graph de cette fonction.

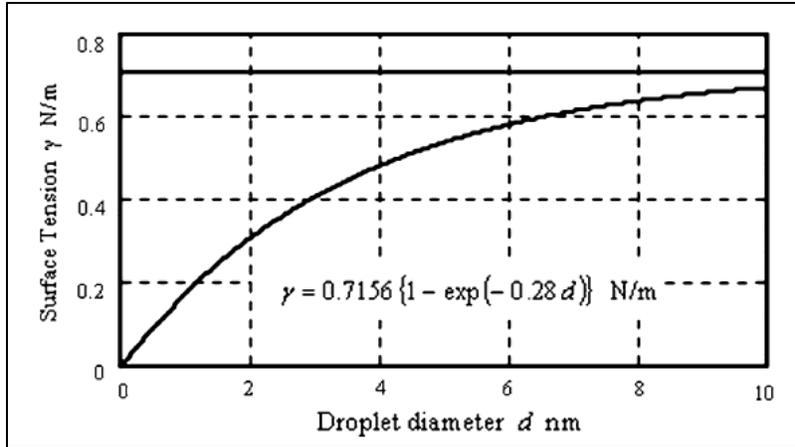


Figure 0-5 : Graph de fonction de la tension superficielle d'une nanoparticule de Cuivre [60].

La fonction proposée est:

$$\gamma = 0.7156 \cdot \{1 - \exp(1 - 0.28 D_0)\} \quad (40)$$

La fonction  $\gamma(D_0)$  donne une valeur de 0,292283 N/m pour  $D_0= 1.875$  nm et 0,360343 N/m pour  $D_0= 2.505$  nm.

Le nombre de Weber est utilisé pour le calcul de paramètre de Sommerfeld pour certaines simulations et peut également indiquer si l'impact est similaire pour des nanoparticules de différentes tailles sont projetés à des vitesses variés.

#### 1.27.4 Analyse avec le paramètre de Sommerfeld (K)

Immédiatement après l'impact d'une nanoparticule liquide, l'onde de compression émise à partir du point d'impact crée une instabilité le long de la ligne de contact entre la gouttelette, le substrat et l'atmosphère environnante, rompant le fluide de sorte que de minuscules gouttelettes sont éjectées à quelques millimètres de substrat. L'observation de ce comportement dans différentes conditions de projection a été corrélée avec le paramètre de Sommerfeld K, qui caractérise l'écoulement des fluides. Ce choix est valable car dans les premières centaines de nanosecondes suivant l'impact, aucune solidification ne se produit. La (figure 5-6) montre l'impact de la variation de la vitesse d'impact sur l'écoulement de fluide d'une particule de nickel fondu.

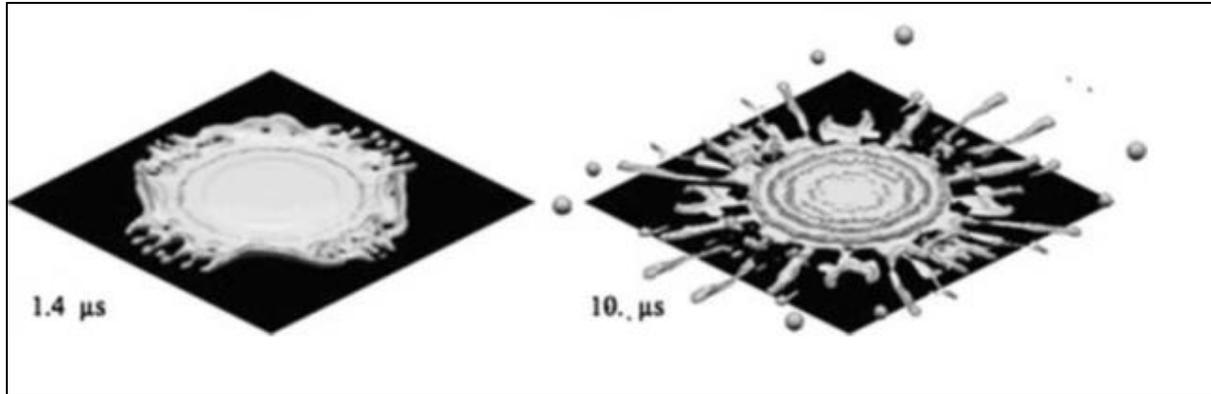


Figure 0-6 : Des simulations montrent l'impact d'une particule de nickel fondu d'un diamètre variant à une température de 1600 °C avec une vitesse de 73 m / s sur un plaque en acier inoxydable initialement à une température de 290 °C [66].

Le paramètre de Sommerfeld K est défini comme :

$$K = \sqrt{We\sqrt{Re}} \quad (41)$$

Où We et Re sont respectivement le nombre de Weber et le nombre de Reynolds.

Le paramètre de Sommerfeld est utilisé pour étudier le comportement de l'impact de la nanoparticule liquide sur une surface sèche, la caractérisation du comportement des particules projetées selon K est bien défini pour les processus de projection thermique comme suivant [64] :

- $K < 3$  : Si la déformation est faible et que l'énergie résiduelle est suffisante, la gouttelette retrouvera sa forme sphérique, sous l'effet de la force de tension superficielle, et quittera la surface: un rebondissement se produit.
- $K$  entre 3 et 57,7; Si la déformation de la gouttelette due à l'impact est très importante, l'énergie n'est pas assez élevée pour que la gouttelette retrouve une forme sphérique et quitte le substrat: c'est un dépôt.
- $K > 57,7$  : Si la déformation de la gouttelette est trop importante, la force de tension superficielle ne sera pas suffisante pour maintenir la cohésion de la particule, au moins au début de l'impact. Une partie de cette dernière se brise en plusieurs gouttelettes qui doivent quitter la surface: c'est le phénomène des éclaboussures.

### 1.27.5 Analyse avec les profils de densité atomique

D'après ce qu'on a trouvé dans la littérature [50], [67], le profil de densité atomique  $p(z)$  peut être utilisé pour caractériser le comportement de la nanoparticule lors de l'impact. Les pics dans ce profil représentent le nombre des atomes qui ont des positions selon  $z$  qui sont dans un intervalle précis donc les pics représentent principalement un ordre ou des plans cristallins et dans le cas étudié ce sont les plans (001).

# 1.28 Simulation de dynamique moléculaire de la Corrosion de Cuivre dans un milieu chlorure

À ce jour, il existe une compréhension limitée des processus à l'échelle atomique associés à la corrosion aqueuse des surfaces métalliques. En particulier, au niveau atomistique, le détail mécaniste de la séquence des étapes qui conduit à la dissolution du métal actif et à l'initiation et à la croissance de la fosse est encore mal compris. La corrosion est un phénomène physico-chimique complexe, impliquant un transfert de charges couplé entre espèces ioniques. Afin de comprendre le mécanisme de corrosion, des recherches approfondies ont été effectuées dans les régimes macroscopiques et microscopiques, tels que le diagramme de Pourbaix. Cependant, comme discuté la littérature [68] l'initiation de la corrosion et la détermination du comportement du système est commandée par le régime électronique qui implique une échelle atomique et picoseconde.

Même si l'évolution complète de la corrosion peut aller jusqu'à des secondes et des mètres, l'initiation et l'effet de l'environnement avoisinant sont déterminés très tôt, ce qui peut être abordé par des simulations d'échelle atomique [69].

Cette méthode de simulation a été largement utilisée dans l'étude de la corrosion des métaux et en particulier de la corrosion du cuivre. Parmi les articles existants, Michael D et coll. ont étudié l'effet des couches d'oxyde natif sur les propriétés de traction des films minces de cuivre en utilisant la dynamique moléculaire [70], et Byoungseon Jeon et al qui ont utilisé la dynamique moléculaire réactive dans l'étude Interaction ionique du chlorure avec des surfaces d'oxyde de cuivre dans un milieu aqueux [70] Byoungseon Jeon a aussi donnée des Perspectives atomistiques sur la corrosion aqueuse du cuivre dans des pH différents [69].

Dans cette partie, une étude de la dynamique moléculaire réactive des phénomènes de corrosion aqueuse due à l'interaction du cuivre avec des ions chlorure est étudiée. Simulant différentes concentrations de chlore dans l'eau pur et les températures de la solution, le processus de corrosion a été étudié systématiquement.

L'objectif de cette partie est de comprendre le mécanisme de base de la corrosion aqueuse. L'interaction des substrats de cuivre en milieu aqueux a été étudiée pour comprendre comment évoluent les premiers stades de la corrosion. En outre, il est important d'évaluer ce qui augmente le taux de corrosion.

## 1.28.1 Logiciel de simulation et potentiel interatomique

Les simulations ont été aussi effectuées sur le logiciel de modélisation ADF en utilisant le modèle ReaxFF qui est parfaitement adapté à l'étude des interactions chimiques et notamment la dégradation chimique des métaux.

L'interaction interatomique est modélisée à l'aide d'un potentiel ReaxFF CuClFe-H2O.ff aussi.

## 1.28.2 Configuration du deuxième ensemble de simulations

Le deuxième ensemble de simulations est constitué de nanoparticules de cuivre de forme cubique qui ont été émergées dans des solutions (chaque cube dans une solution) à différentes concentrations de chlorure d'hydrogène (HCl) allant de zéro jusqu'à 25M. Les dimensions et le nombre d'atomes dans la nanoparticule ainsi que la taille initiale de la cellule unitaire de simulation pour chaque simulation sont mentionnés dans le tableau(5-4) Dans le modèle MD actuel, le réseau cristallin de cuivre dans la nanoparticule a été orienté le long de la direction z de la cellule unitaire d'une façon que toutes les surfaces extérieures qui sont en contact avec la solution ont l'indice de Miller de la famille (001), ces surfaces extérieures ont été choisies pour faciliter la comparaison de nos résultats avec d'autres résultats existants sur le Nickel [71][52] et le Fer[72]. La superficie totale des surfaces extérieures est approximativement  $3037 \text{ \AA}^2$ .

Après l'insertion de cette nanoparticule dans la cellule unitaire, les molécules d'eau ont été insérées à des positions au hasard dans le vide qui restait, le nombre de molécules d'eau a été soigneusement choisi pour avoir une densité de solution d'environ 1 g / ml. La densité actuelle de la solution et le nombre d'atomes de l'eau et de chlorure d'hydrogène pour chaque simulation est mentionné dans le tableau 5-5.

Un thermostat de Berendsen a été utilisée pour maintenir la température de l'eau à une température de 298 K pour la simulation numéro 1 et 370 K pour les simulations 2 à 4 en utilisant une constante d'amortissement de 5 fs. Les conditions aux limites périodiques ont été utilisées le long des 3 dimensions. Les simulations ont été effectuées dans l'ensemble canonique NVT pour garder le volume de la cellule constant et donc la densité de la solution constante. La figure (5-7) présente la configuration des simulations 1 à 4 à l'itération 15000. L'évolution dans le temps a été fixée à 0,5 fs (femtoseconde) avec un nombre d'itérations égal à 40000 et de sorte que le temps de simulation total soit d'environ 20 picosecondes. Le temps de calcul pour une seule simulation était d'environ 30h, durée moyenne dans un ordinateur portable de configuration cité en 5.6.

Dans la durée des 20 picosecondes initiales, les étapes initiales de la corrosion du cuivre sont apparues dans certaines simulations, mais il n'y avait aucune indication d'une désorption réussie des cations cuivre  $\text{Cu}^+$  pendant ce temps, c'est pourquoi une simulation supplémentaire avec un champ électrique externe de 20 MeV / Cm a été réalisée pendant 10 picosecondes. Cette simulation a été faite avec la même configuration que la simulation N°3.

L'application du champ électrique a été utilisée dans le travail d'Hossein pour étudier la corrosion du fer dans l'eau pure [70] et le champ électrique a été ajouté dans la simulation dans la suite de modélisation ADF en utilisant la caractéristique (eregime.in).

Tableau 0-4 : Dimension et nombre d'atomes de la nanoparticule de Cu.

Simulation N° :	Paramètre de la maille de Cu calculé dans ReaxFF(Å)	largeur de la particule(Å)	Longueur de la particule(Å)	Hauteur de la particule(Å)	Nombre d'atomes de cuivre	Dimensions de la cellule de simulation(Å)
1	3,61	22,5	22,5	22,5	512	30,5*30,5*30,5
2						
3						
4						

Tableau 0-5 : Configuration initiale des quatre simulations.

Simulation N°	Nombre de molécules d'eau	Densité de la solution (g/ml)	Nombre de molécules de chlore	Concentration de chlore dans l'eau	Température(K)
1	538	0,99	0	0	298
2	538	0,99	0	0	370
3	532	1	98	10M	370
4	521	0,98	237	25M	370

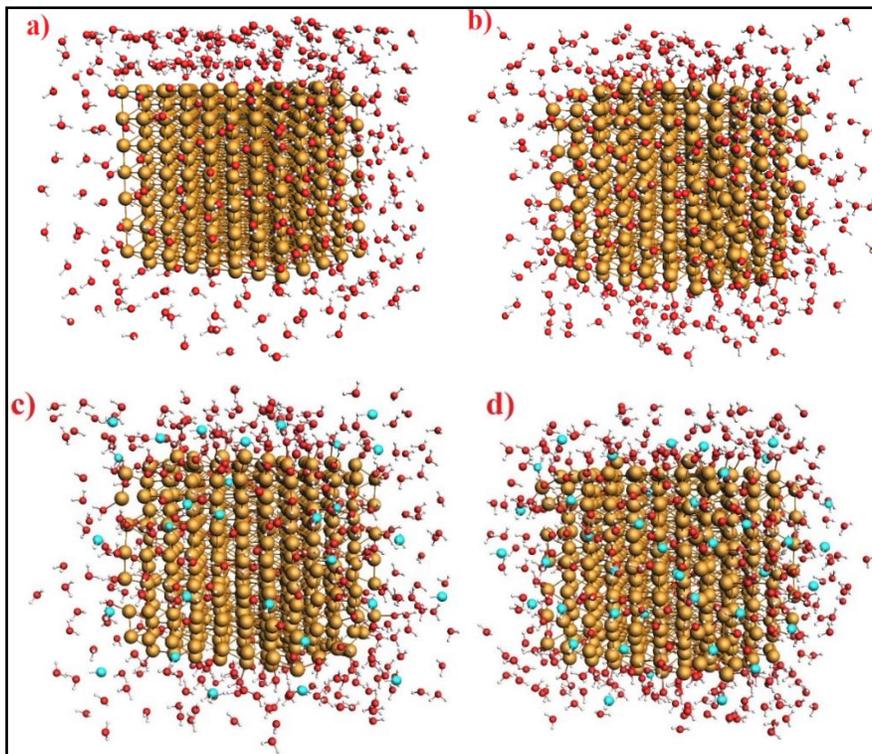


Figure 0-7 : a) b) c) d) représentent des images des simulations 1 2 3 4 respectivement à l'itération 15000.

### 1.28.3 Présentation des résultats de la simulation des interactions entre les molécules d'eau et de chlorure

Avant de simuler la corrosion aqueuse du cuivre, il est important de comprendre les interactions naturelles entre le chlore et l'eau dans le système Cl-eau à l'échelle atomique et de vérifier que le comportement de ce précédent est en agrément avec son comportement à l'échelle macroscopique. Ainsi le travail de Snehasis *et al* [73] est mentionné dans cette partie où sont discutés les simulations de dynamique moléculaire de système eau-méthanol-chlore et le potentiel interatomique utilisé.

Dans leur travail, Snehasis *et al* [73] ont construit les simulations de dynamique moléculaire du système susmentionné en utilisant un modèle d'interaction multi-site où chaque particule de soluté consiste en un seul site d'interaction, l'interaction entre les sites atomiques de deux molécules ou entre un soluté et un site atomique est exprimée. En utilisant un potentiel adapté de Leonard-James (LJ) avec une troncature sphérique à  $0,5L$  où  $L$  est la longueur de la cellule unitaire. La cellule élémentaire de la simulation a été construite et des molécules d'eau ont été ajoutées avec une densité estimée de  $1\text{ g / ml}$ , puis le méthanol a été ajouté avec des compositions indiquées par sa fraction molaire (ou atomique) allant de 0 à 1 en plusieurs étapes. Le système a été équilibré à  $298\text{K}$  pendant  $400\text{ ps}$  puis les simulations ont continué à  $1-1,2\text{ ns}$  en utilisant le système NVE. Un algorithme de Leap-Frog a été utilisé pour l'intégration du temps avec une durée de  $1\text{ fs}$ .

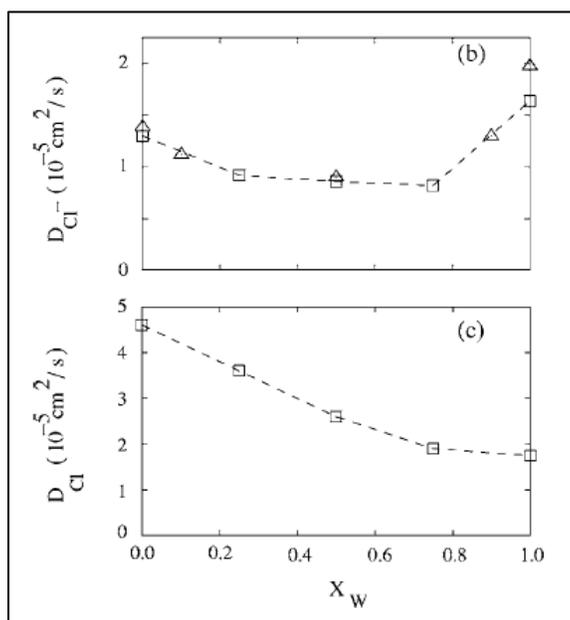


Figure 0-8 : Les coefficients de diffusion des solutés  $Cl^-$  et  $Cl$  dans le mélange eau-méthanol de fraction molaire d'eau variable. Les carrés sont les résultats de la simulation et les triangles sont les résultats expérimentaux tirés des références mentionnées dans [71].

On voit que lorsqu'on augmente la fraction molaire de l'eau, le coefficient de diffusion de  $Cl^-$  diminue et le coefficient de diffusion de l'anion  $Cl^-$  diminue pour atteindre un minimum à 0,75 puis remonte à nouveau. Ces résultats sont en accord avec les résultats expérimentaux pour les systèmes Cl-eau et le fait que les coefficients de diffusion des solutés ioniques et neutres changent plutôt différemment avec la composition indique qu'à

part les interactions solvant-solvant, les interactions soluté-solvant jouent également un rôle important dans la détermination de la dynamique des molécules de soluté.

Le papier de recherche [71] comprend plus de détails sur l'interaction Cl<sup>-</sup> avec les hydroxydes OH<sup>-</sup> et les protons H<sup>+</sup>. Ils concluent que l'addition d'hydroxydes à différentes fractions atomiques a un effet supprimeur sur le mouvement de Cl<sup>-</sup> alors que l'addition de X = 0,1 de protons augmente son mouvement, aussi l'addition de X = 0,25 de protons diminue son mouvement global dû à la recombinaison stable des protons avec les anions de chlore pour former du HCl. Ceci est également cohérent avec les résultats obtenus de la recherche expérimentale et mentionné sur ce document.

En conclusion, le système Cl-eau simulé en dynamique moléculaire utilisant un potentiel interatomique adéquat est très précis et représentatif du système réel. Un modèle des étapes initiales de la corrosion du cuivre dans ce système est donc possible.

## 1.28.4 Relations pour l'analyse des résultats de simulation

### 1.28.4.1 le déplacement quadratique moyen (MSD)

En mécanique statistique, le déplacement quadratique moyen (MSD) est une mesure de la déviation de la position d'une particule par rapport à une position de référence dans le temps (à t=0) [71].

$$MSD = \langle (x - x_0)^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N (x_n(t) - x_n(0))^2 \quad (42)$$

Le coefficient de diffusion est calculé à partir de ce déplacement quadratique moyen en utilisant l'équation :

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle (x - x_0)^2 \rangle}{6t} \quad (43)$$

# RESULTATS ET INTERPRETATIONS

## 1.29 Observation visuelle

Dans l'observation visuelle nous allons concentrer sur le changement de couleur et la rugosité de surface. Sur l'ensemble nous remarquons un état de surface très dégradé avec des changements de couleurs très remarquables (vers le marron foncé) et un détachement partielle de la couche de cuivre.

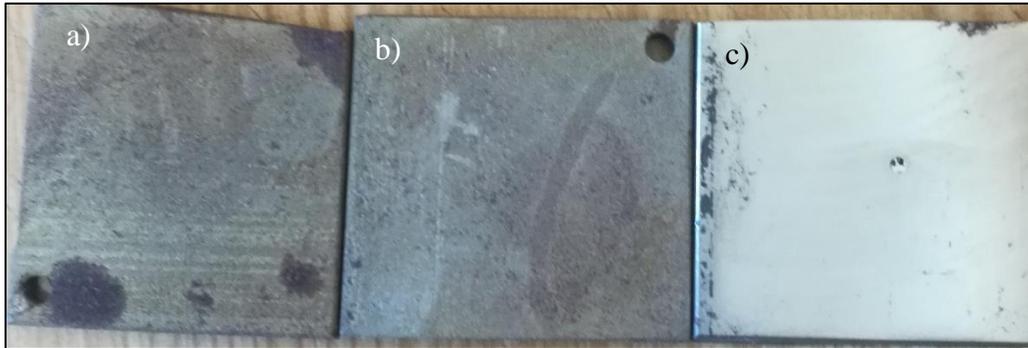


Figure 0-1 Coupon d'acier non revêtus ;a) corrodé à 50°C ;b) corrodé à 22°C ;c) Echantillon témoin.

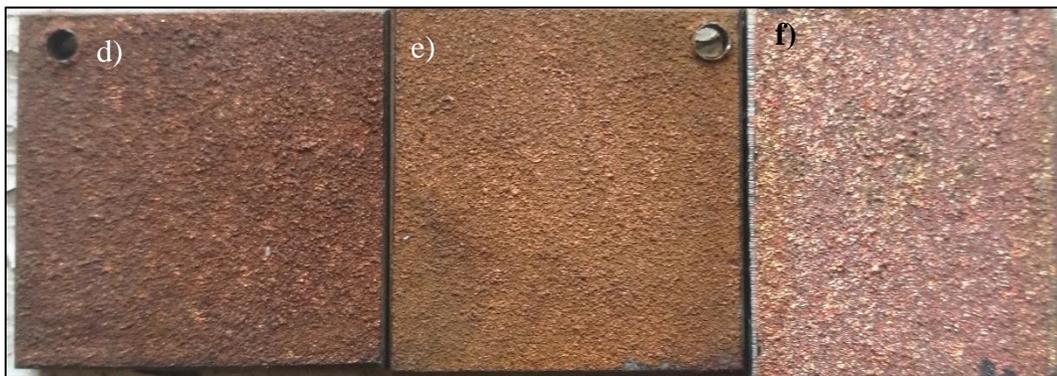


Figure 0-2 : Coupon d'acier revêtus ;a) corrodé à 50°C ;b) corrodé à 22°C ;c) Echantillon témoin.

- Des zones qui commencent à changer de couleur pour devenir marron ou brun foncé, donc un signe de formation de couche d'oxyde de cuivre protectrice contre la corrosion.
- Un détachement du revêtement est remarquable dans certain régions, cela est dû à la faible adhésion de la couche de cuivre.

### 1.29.1 Echantillons non revêtus à 22°C

- Etat de surface rigoureuse avec des petites piqures visuelles à l'œil nu, cela est dû à la présence du chlore dans la solution.
- Apparition d'une couleur gris vert sur toute la surface avec peu de tache en couleur rouge brique (couleur de la rouille) signifiant qu'une concentration importante en  $Fe_2Cl$  est en surface.

### 1.29.2 Echantillons revêtus à 50°C

- Une couleur marron sombre ou rouge foncé signe de formation des produits CuO, donc une cinétique de formation d'une protectrice est plus rapide à une température de 50°.
- Un détachement de surface plus fort.

### 1.29.3 Echantillons non revêtus à 50°C

- La rouille est bien présente dans la surface, donc la température à bien accélérer la corrosion.
- Un état de surface plus rigoureux.

## 1.30 Observation avec microscope optique

### 1.30.1 Morphologie du revêtement avant l'immersion

Avant de présenter l'effet de la corrosion sur le revêtement en cuivre et le substrat en acier, il est important de présenter et de comprendre les morphologies résultantes pour le revêtement en cuivre à « Algérie métallisation ». Comme discuté dans 2.7.1 la méthode de projection thermique par arc électrique donne une distribution élevée à des tailles relatives, des vitesses et des températures d'arrivée des particules. Ainsi, on s'attend à ce que le revêtement présente une distribution non uniforme de son épaisseur et de sa densité de défauts. Pour étudier cela, un microscope optique a été utilisé pour capturer les images métallographiques de la vue latérale du revêtement en utilisant le grossissement maximal de 500. Les captures (a). (b). (c) montrent ces images et démontrent quelques propriétés différentes du revêtement qui ont été détectées. D'après les captures (a) et (b), il est montré que l'épaisseur du revêtement varie fortement entre différentes positions (X1, X2, X3), la variation locale de l'épaisseur est également très visible sur la figure 1 entre X1 et X2 qui confirme l'existence d'un effet d'ombrage comme une raison de l'écoulement faible de la masse pendant le dépôt de cuivre. Le cercle C1 présente le dépôt d'une particule de cuivre solide et une structure dense autour de lui, les cercles C2 et C3 présentent des régions sombres, lorsque nous changeons de focus dans ces régions, nous voyons une couleur brune foncée indiquant que ces régions sont des porosités. La porosité entre le revêtement et le substrat qui peut affecter ses propriétés d'adhésion. Bien qu'une mesure quantitative de ces porosités ne soit pas possible en raison de données insuffisantes et des limitations de matérielle, les porosités étaient apparentes dans la plupart des régions étudiées lors de la prise de ces images micrographiques.

Dans les figures montrées ci-dessous, des formes elliptiques sont dessinées pour distinguer les zones où un détachement local est présent. Ce phénomène est dû principalement aux contraintes résiduelles. Plus de détail sera présenter dans le tableau 6-1.

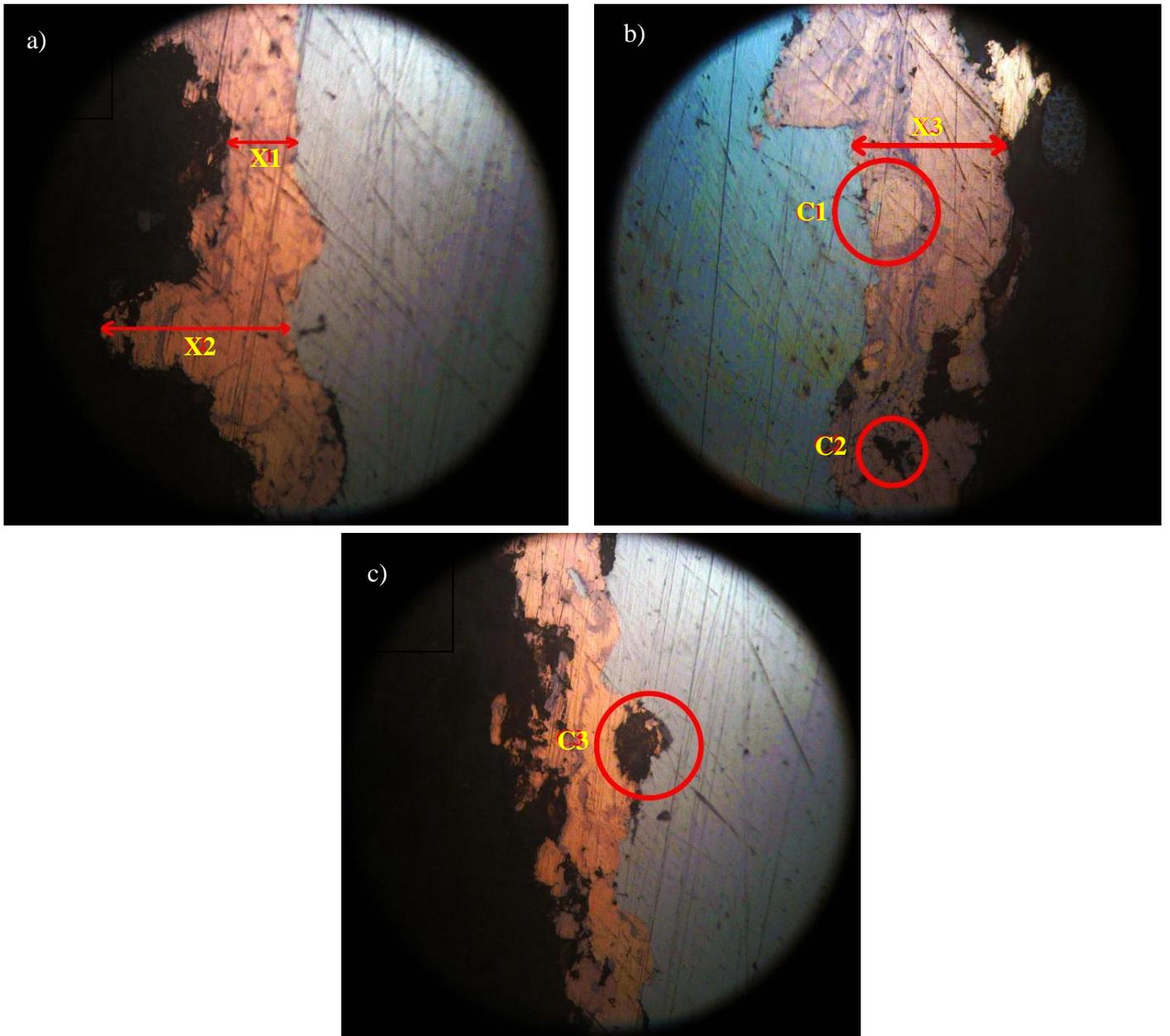


Figure 0-1 : Deux captures micrographiques de l'échantillon 03 avec un grossissement de x500 avant immersion.

### 1.30.2 Observation après immersion

Nous présentons ici quelques images de profil prises par le microscope optique d'un échantillon revêtu et corrodé à 22°C dans une solution de chlorure ferrique. On a négligé l'observation des échantillons mis à 50°C pour la raison de la forte dégradation observée déjà visuellement.

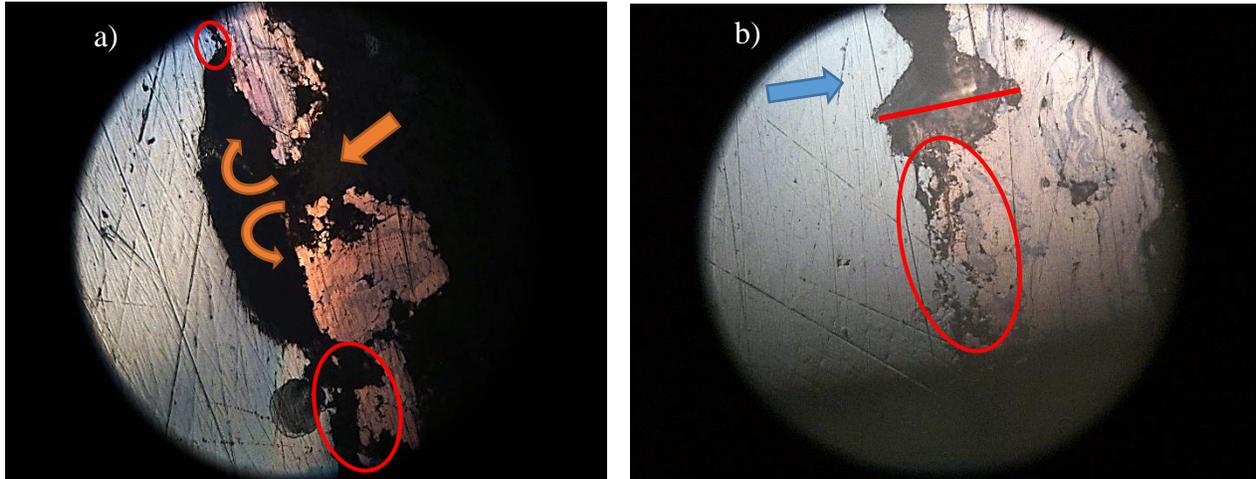


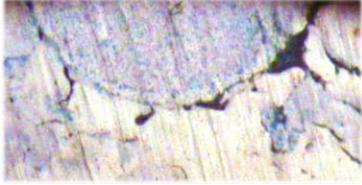
Figure 0-2 :Deux captures micrographique de l'échantillon 03 avec un grossissement de x500.

La micrographie (a) présente un détachement d'une partie du revêtement et pénétration du fluide (représenté par des flèches orange) ; ainsi une corrosion par piqûre est présente et une dégradation très forte du substrat, une corrosion galvanique est aussi présente dans l'interface. Dans un assemblage de deux matériaux, la règle dit que le matériau le moins noble joue le rôle d'une anode, tandis que le plus noble joue le rôle de la cathode. Dans la micrographie (a) sur la figure (6-4) nous observons le phénomène très clairement, le cuivre est plus noble, donc le matériau qui se dissout pour former des ions est l'acier. Étant donné que le milieu est trop agressif, donc 2h suffira pour montrer une telle dégradation remarquant que la corrosion électrochimique est d'une cinétique dominante en comparant aux autres mécanismes de corrosion [23] Résultat de ce phénomène, un détachement rapide du revêtement accompagné d'une grande perte de masse du matériau le moins noble.

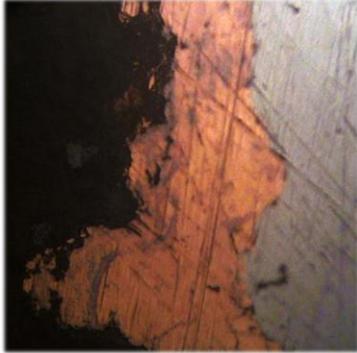
Sur la micrographie (b), on a le même phénomène mais nous observons ici qu'une large cavité est apparente, la largeur (représentée par un triangle rouge) de cette cavité est de 0.3mm ce qui est énorme, cela peut être expliqué par le fait qu'une particule très dure (ex. un grain utilisé dans la préparation du substrat) a été emprisonné pendant la projection, après polissage, ce grain a été enlevé en raison de sa forte dureté, on peut vérifier cette hypothèse par le fait qu'une faible pénétration de la solution est dans la zone entourée par une ellipse rouge.

Dans le tableau suivant sont données des captures micrographiques présentant les principaux défauts rencontrés avant et après le test d'immersion.

Table 0-1 :Défauts structural.

Défaut microstructural	Remaques	Taille approximative en micro-mètre (équivalent de 1 cm dans l'image micrographique)	Image métallographique des défauts
Particule entièrement solidifiée avant l'impact.	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Effet important des contraintes résiduelles.</li> </ul>	20	
Particule partiellement solidifiée avant l'impact.	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Une deformation plastique de la prticule après impact.</li> <li>- Induction d'une pororsité</li> </ul>	10	
Porosité externe.	Un site parfait pour avoir une corrosion caverneuse car le cuivre est sensible au variation du pH [hand book of corrosion].	10	
Porosités internes.	Elle va diminuer la résistance à l'abrasion du revêtement.	10	

<p>Porosités interfaciales.</p>	<p>Effet des contraintes résiduelles et inclusion d'air.</p>	<p>10</p>	
<p>détachement local du / revêtement</p>	<p>/</p>	<p>10</p>	

<p>Variation d'épaisseur locale</p>	<p>/</p>	<p>40</p>	
<p>Structure lamellaire du dépôt</p>	<p>La structure idéale pour une projection thermique par arc électrique d'un cuivre pure.</p>	<p>10</p>	
<p>-Particule oxydé en vol. - particule partiellement solidifiée avant l'impact dans le côté droit de la particule oxydé.</p>	<p>- induction d'une porosité, puisque la viscosité des particules solide et faible</p>	<p>10</p>	

## 1.31 Essai de perte de masse

Nous présentons par la suite les résultats de cette expérience, puis nous donnons des commentaires sur les résultats obtenus :

Dans cette expérience nous avons utilisés des échantillons à des dimensions montrées comme suivant, en remarquant qu'on a pris deux valeurs pour chaque côte (car les échantillons ont une forme de parallélépipède irrégulier) afin que la mesure soit précise:

Table 0-2 : Dimensions des échantillons.

Echantillon N°:	Température (°C)	Revêtement Cuivre	x1(mm)	x2(mm)	y1(mm)	y2(mm)	z1(mm)	z2(mm)
1	50	Oui	31,19	31,57	29,53	29,67	3,1	3,1
2			28,36	28,5	29,56	29,64	2,9	3
3			26,5	27,57	30,37	30,01	3,12	3,07
4		Non	29,74	30,49	28,63	30,68	2,42	2,41
5			32,04	32,16	29,71	30	2,45	2,54
6			30	29,35	29,99	29,91	2,48	2,47
7	22	Oui	29,7	29,55	30,34	30,25	3,11	3,08
8			30,13	29,74	28,71	28,7	3,25	3,16
9			27,49	27,38	29,92	29,91	3,18	3,15
10		Non	17,93	20,11	29,49	29,35	2,48	2,47
11			19,86	19,56	29,06	29,05	2,43	2,42
12			11,37	11,98	32,78	32,85	2,68	2,69

Sachant que « x » représente la longueur, « y » la largeur et « z » l'épaisseur. Dans la suite, nous présentons les calculs effectués :

Table 0-3 : Résultats des calculs de l'essai d'immersion.

Echantillon N°:	Température (°C)	Revêtement Cuivre	Superficie (cm <sup>2</sup> )	M1(g)	M2(g)	ΔM(g)	perte de masse (mg/cm <sup>2</sup> )	vitesse de corrosion (cm/ans)
1	50	Oui	18,57696	22,4465	21,9119	0,5346	28,77758	14,16245
2			16,83056	20,2875	19,9582	0,3293	19,5656	9,628913
3			16,32373	19,4361	19,0345	0,4016	24,60222	12,10761
4		Non	17,86121	19,1804	18,7008	0,4796	26,85149	13,21455
5			19,16691	20,584	20,0832	0,5008	26,12836	12,85868
6			17,77533	19,1631	18,7041	0,459	25,82231	12,70806
7	22	Oui	17,94979	21,607	21,1889	0,4181	23,29275	11,46318
8			17,18568	20,9929	20,6709	0,322	18,73653	9,220897
9			16,41436	20,1756	19,8414	0,3342	20,36022	10,01997
10		Non	11,19137	12,2048	11,9342	0,2706	24,17935	11,8995
11			11,45348	12,0501	11,7351	0,315	27,50256	13,53497
12			7,662303	13,6933	13,5648	0,1285	16,77042	8,253306

Le but de cette expérience est de comparer l'influence de la température, et pour simplifier la lecture, nous présentons les chiffres en un schéma :

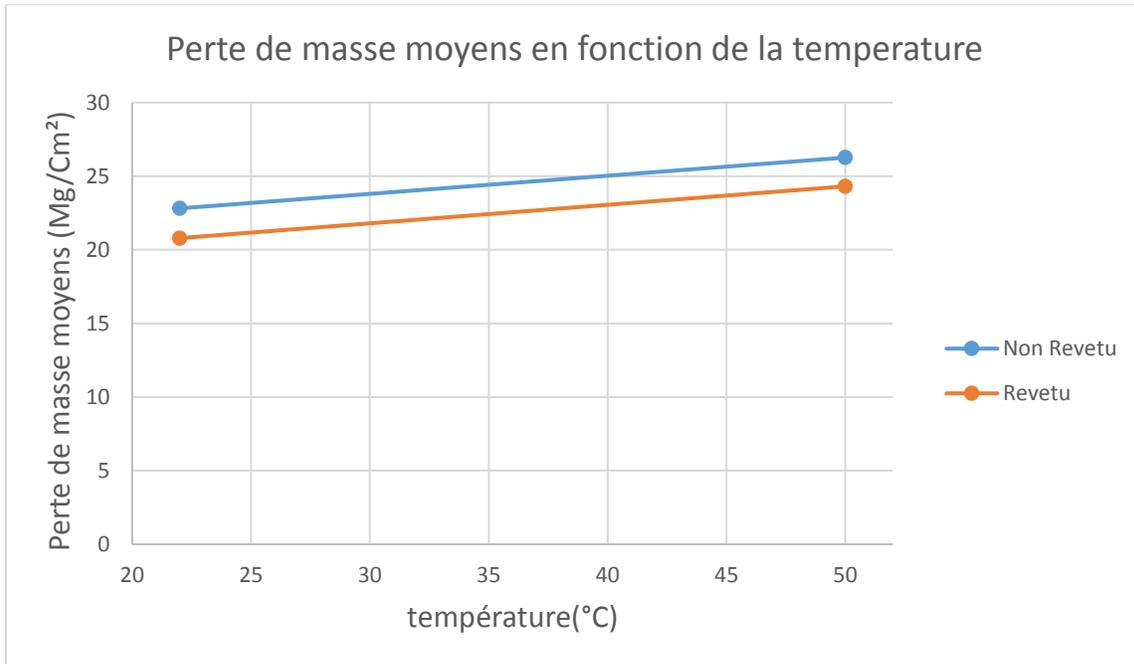


Figure 00-3 : Perte de masse moyenne en fonction de la temperature.

A partir des quatre résultats qui sont les moyennes des trois répétitions, la perte de masse en fonction de la température et de l'existence ou non du revêtement est tracé, on voit que l'augmentation de la température a conduit à l'augmentation de la perte de masse, cette augmentation a une valeur d'environ 0,35 mg / cm<sup>2</sup>. L'existence d'un revêtement a conduit à une diminution de la perte de masse et cette diminution était d'environ 0,2 mg / cm<sup>2</sup> ce qui indique que le revêtement n'a pas d'impact significatif sur la réduction de la perte de masse. On peut également le remarquer sur le diagramme Pareto du modèle factoriel complet construit en utilisant les 4 résultats moyens de la perte de masse en fonction de la température et l'existence ou non du revêtement (figure 6-5).

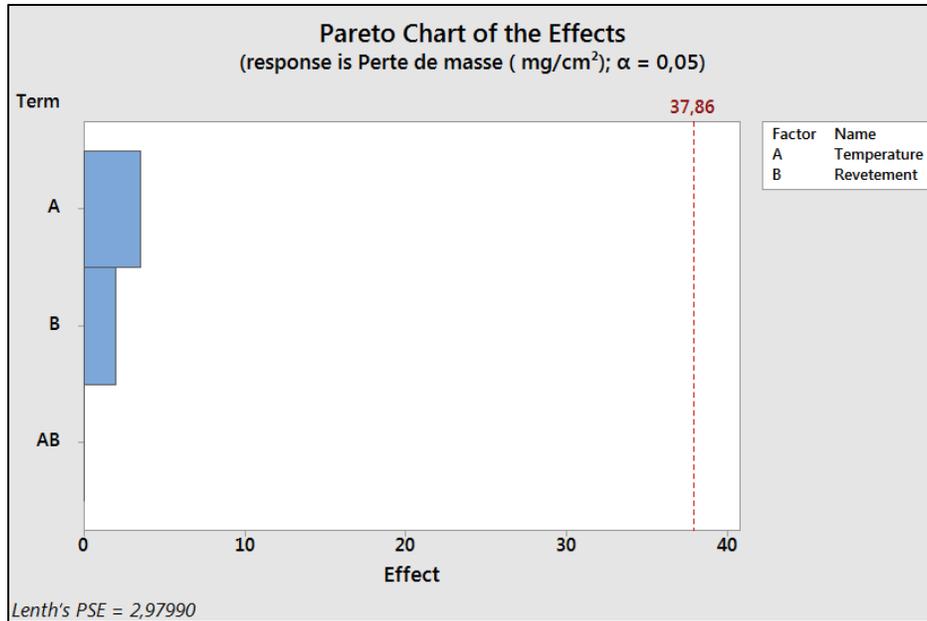


Figure 0-4 : L'effet de la température et du revêtement sur le diagramme de pareto.

## 1.32 Analyse de la microdureté

Comme c'est déjà mentionné dans le chapitre mentionnant l'expérience, l'indentation a été appliquée sur la section du profil de l'échantillon non immergé afin de donner une idée générale sur la génération des contraintes résiduelles lors de l'impact. Le tableau suivant donne les valeurs trouvées après l'analyse :

Table 0-4 : Profil de la microdureté après la projection.

Point d'indentation	Revêtement (sur le cuivre pure)	Acier près de l'interface	Acier loin de l'interface 1	Acier loin de l'interface 2
Dureté Vickers (Hv)	82	172	165	167

Ce qui nous intéresse dans ce tableau est la diminution de l'augmentation de la dureté, cela est due principalement à une génération des contraintes résiduelles après l'impact des particules, voir le paragraphe 2.9.2.

## 1.33 Résultats des simulations de la projection thermique

### 1.33.1 Évaluation de la précision de la simulation

Avant d'interpréter les résultats des simulations effectuées, une évaluation de la précision des simulations demeure nécessaire.

Tout d'abord, la température du substrat a été contrôlée par un thermostat de Brendsen pour la maintenir constante pendant la simulation, (figure 6-7) présente la température moyenne du substrat en fonction du nombre d'itération pour la deuxième simulation, ceci est important car si la température constamment fluctue pendant les 15 000 itérations, les paramètres de sortie calculés tels que les taux d'aplatissement ne vont pas représenter précisément l'effet de variation des paramètres d'entrée car ils seront confondus avec l'effet de la température variable du substrat. La stabilisation de la température par le thermostat de Brendsen montre un rééchelonnement rapide du premier et elle garantit qu'il n'y a pas d'inexactitudes liées à la température du substrat. Les fluctuations mineures des propriétés comme la pression et la température sont proportionnelles à  $N^{1/2}$  en remarquant que le nombre des atomes simulés est assez grand pour voir ces fluctuations.

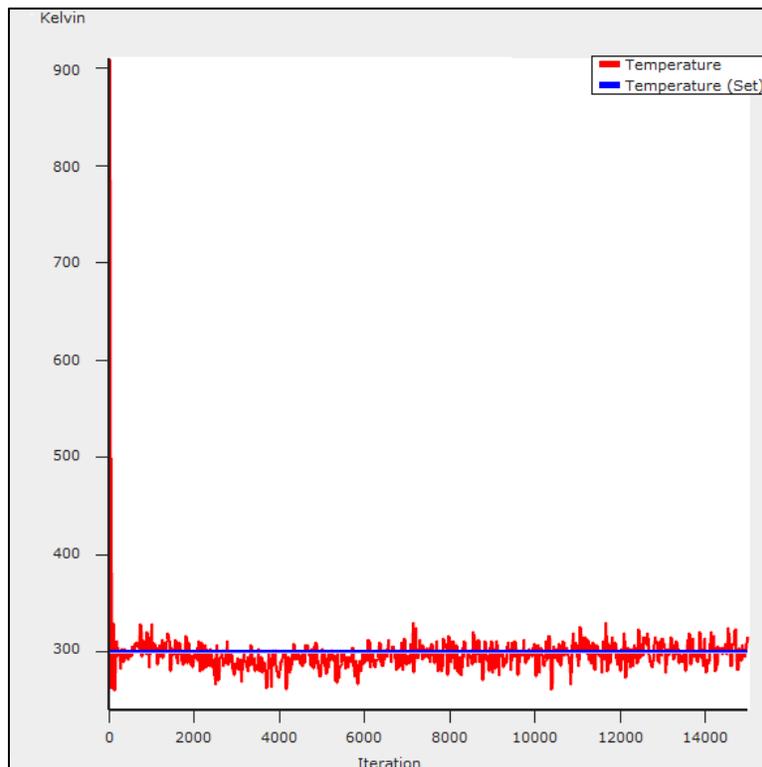
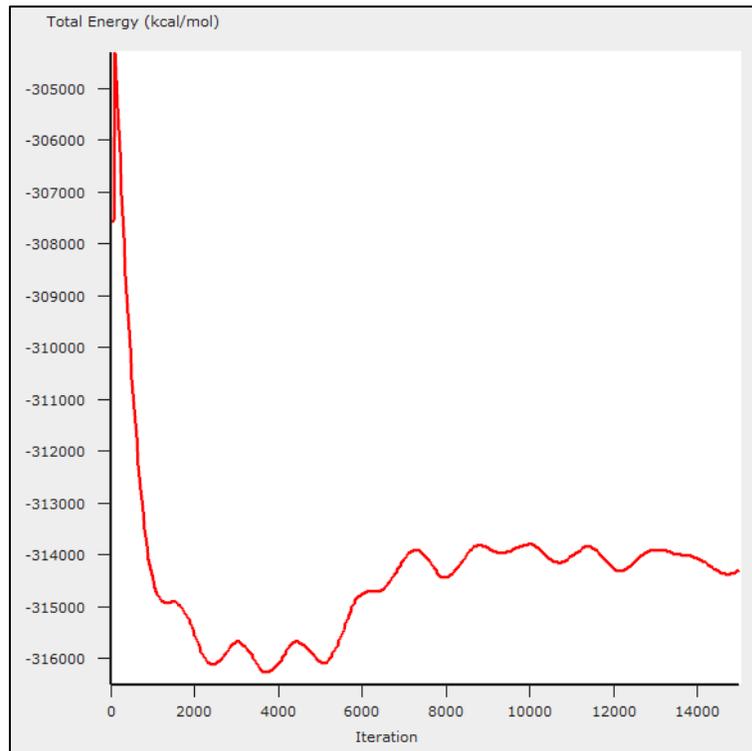


Figure 0-5 : La température instantanée en fonction du nombre d'itération pour la simulation N°2.

Le deuxième test concerne la conservation de l'énergie lorsque la nanoparticule est finalement déposée sur le substrat et que la structure résultante est stable, ce qui assure la précision de l'algorithme de Verlet utilisé pour intégrer les équations du mouvement. La figure (6-8) représente l'énergie totale en fonction du nombre d'itération dans la deuxième simulation. De l'itération 0 à 2000 une baisse soudaine de l'énergie est liée à la stabilisation initiale de la nanoparticule cristalline et du substrat, il est important de ne pas projeter la nanoparticule pendant cette période car les deux structures mentionnées ne sont pas encore stables, ce qui entraînera un calcul erroné des paramètres de sortie. La collision a commencé à l'itération 5000 et cela se reflète sur l'énergie totale où sa valeur absolue a diminué en raison de la diminution de l'énergie cinétique de la nanoparticule lors de l'impact, une énergie totale stable est alors notée de l'itération N°7000 à 15000.



*Figure 00-6 : L'énergie totale instantanée en fonction du nombre d'itération pour simulation N°2.*

### 1.33.2 Analyse avec les taux d'aplatissement

Dans ce qui suit, l'évolution microstructurale des nanoparticules individuelles frappant le substrat est décrite, tableau (6-5) représente les résultats des seize simulations. Sur la base de ces résultats, l'influence des paramètres : la température initiale, la taille et la vitesse de projection des nanoparticules sur les morphologies de revêtement sont analysées.

Table 0-5 : Résultats des taux d'aplatissement pour les seize simulations.

Simulation N° :	Diamètre initial de la nanoparticule (Å)	Température de la nanoparticule (°C)	Vitesse de la nanoparticule (Km/s)	H/D	L/D
1	18,75	600	0,5	0,578475336	1,358744
2	18,75	900	0,5	0,538135593	1,419492
3	18,75	1200	0,5	0,527472527	1,593407
4	25,01	600	0,5	0,514403292	1,419753
5	25,01	900	0,5	0,483050847	1,427966
6	25,01	1200	0,5	0,436548223	1,629442
7	18,75	900	0,5	0,592727273	1,374545
8	18,75	900	1	0,551569507	1,439462
9	18,75	900	1,5	0,494845361	1,505155
10	25,01	900	0,5	0,579831933	1,390756
11	25,01	900	1	0,515837104	1,443439
12	25,01	900	1,5	0,497326203	1,513369
13	18,75	900	1	*	1,53876
14	18,75	1200	1	*	1,69543
15	25,01	900	1	*	1,56125
16	25,01	1200	1	*	1,71561

### 1.33.2.1 Influence de la température sur les taux d'aplatissement:

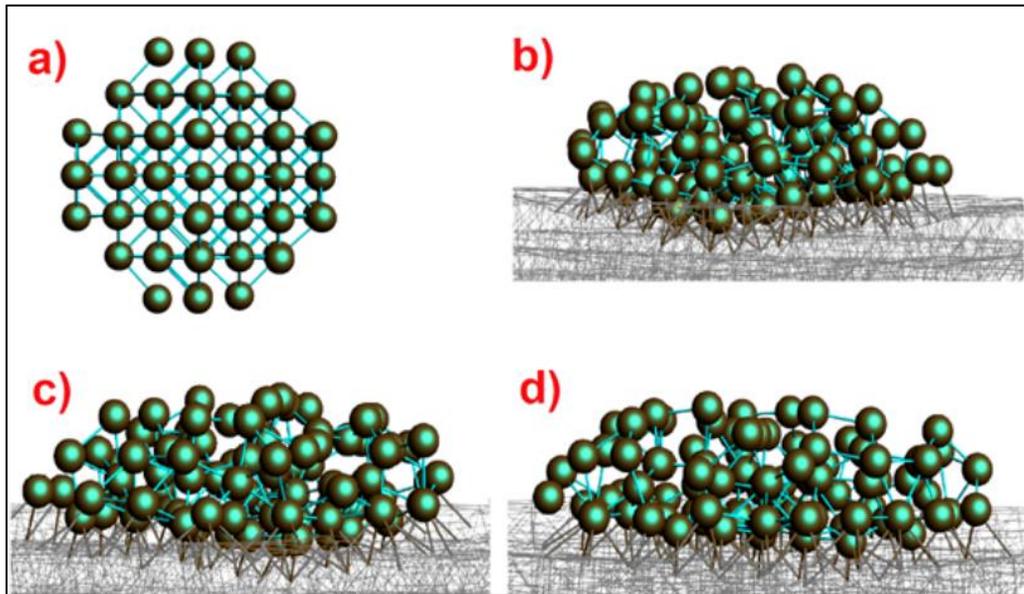


Figure 0-7 : Image de la forme de nanoparticule : a) avant l'impact, b) après l'impact à  $T=600$ , c) après l'impact à  $T=900$ , d) après l'impact à  $T=1200$ .

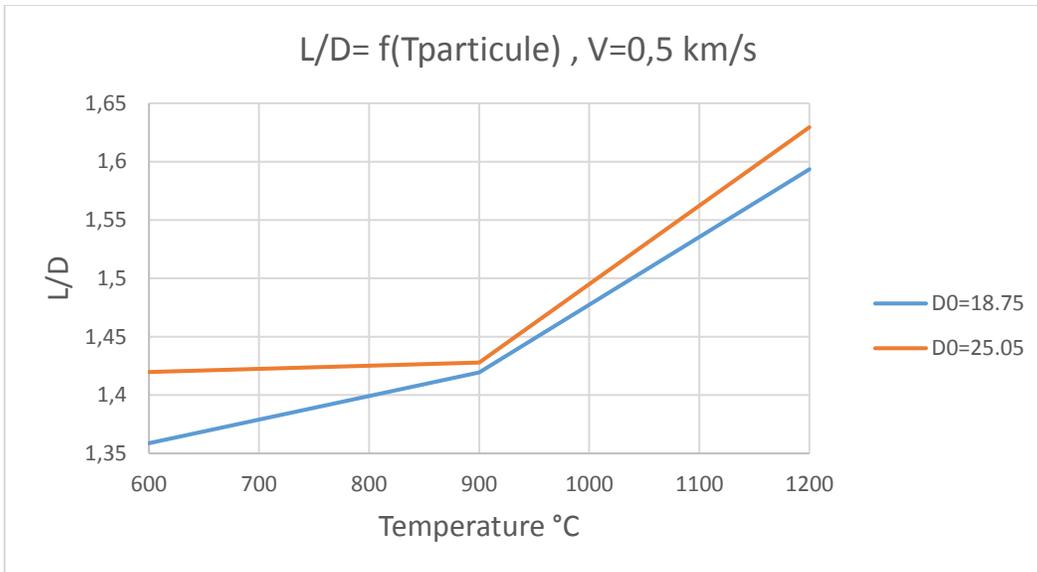


Figure 0-8 : Taux d'aplatissement latéral en fonction de la température.

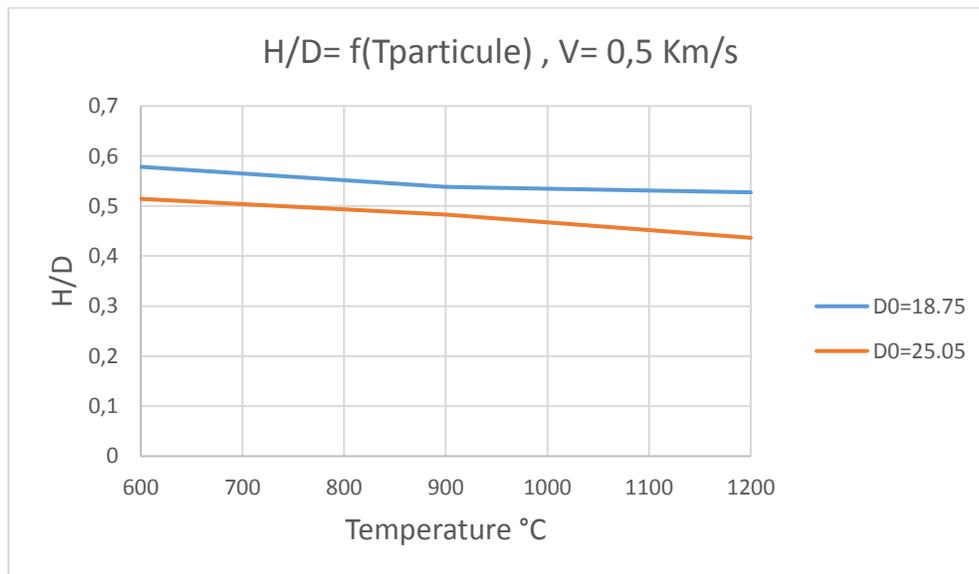


Figure 0-9 : Taux d'aplatissement en hauteur en fonction de la température.

La température maximale des nanoparticules aux premiers stades de la projection thermique dans laquelle les nanoparticules sont chauffées avec une flamme ou un arc à haute température est une propriété clé pour estimer si une nanoparticule est fondue ou non pendant l'impact. Dans le premier ensemble de simulations de dynamique moléculaire discuté dans la partie théorique, la température de la nanoparticule avant l'impact est réglée pour être constante tout au long de son trajet en vol, elle atteint le substrat avec la même température que celle du processus de chauffage, ceci est fait en imposant un thermostat de Brendsen sur la nanoparticule pour le maintenir constant, et aussi pour tenir compte du fait que la température de la nanoparticule pendant son vol dépend de son énergie cinétique où une nanoparticule plus rapide transporte systématiquement plus d'énergie cinétique de translation, donc pour bien mesurer la température actuel de la nanoparticule, il faut qu'on soustraire la vitesse de vol de la vitesse de la nanoparticule ( $V_{\text{nanoparticule}} - V_{\text{vol}}$ ) afin d'avoir

une vitesse de fluctuation qui indique avec précision la température actuel dans la nanoparticule. Par conséquent, on suppose sans risque que la température maximale des nanoparticules est la température initiale des nanoparticules lors de l'impact.

L'influence de la température initiale des nanoparticules sur sa déformabilité est étudiée à l'aide des simulations de 1 à 6 et montrées sur la figure (6-9).

Avec l'augmentation de la température, le taux d'aplatissement latéral augmente et le taux d'aplatissement en hauteur diminue. Cette propagation latérale plus importante sur la surface du substrat lisse indique clairement une déformabilité croissante. A des températures plus élevées, une variation de la pente du taux d'aplatissement latéral est visible sur la figure (6-10) en comparant l'aplatissement des nanoparticules en b) c) et d), celui-ci est nettement plus étalé par rapport aux autres, ceci indique que le comportement d'aplatissement a changé et cela coïncide avec le fait que la nanoparticule est complètement fondue à 1200 °C. De plus, la température de transition dans les simulations est de l'ordre du point de fusion du cuivre (1055 °C) calculé à partir d'expériences réelles, suggérant que les microstructures finales dans les simulations qui ont une température de 1200 °C sont principalement formées par une solidification rapide (trempe) plutôt que par une déformation mécanique.

Notamment, la fluidité et la propagation latérale de la nanoparticule entièrement fondue s'est améliorée avec des vitesses plus élevées, en comparant le taux d'aplatissement latéral entre les simulations 3 et 14 ainsi que les simulations 6 et 16 où la nanoparticule était à une température de 1200 °C, où sa taille a été maintenue constante avec une vitesse qui varie entre 500 et 1000 m/s, ce rapport augmente à des vitesses plus élevées, et le maximum enregistré était pour les simulations 14 et 16, où la nanoparticule était déposée à haute température et à haute vitesse.

La figure (6-11) indique que contrairement au taux d'aplatissement latéral, le taux d'aplatissement en hauteur ne montre pas une baisse de la pente entre 900 et 1200 °C, mais plutôt une pente stable pour des températures comprises entre 600 et 1200 °C. Ceci est dû au fait que ce taux d'aplatissement peut être sujette à des erreurs de calculs, car un calcul absolument précis de la hauteur de la nanoparticule post-impact n'est pas possible où on ne peut pas bien estimer l'effet de la déformation sous-surface. Etant donné que le degré de propagation sous la surface de la nanoparticule est critique pour influencer l'aplatissement global, il est suggéré que le taux d'aplatissement latéral soit utilisé comme mesure plus appropriée que le taux d'aplatissement en hauteur pour évaluer les mécanismes de déformation globaux.

De plus, la propagation massive sous la surface de substrat semble diminuer avec l'augmentation de la température des nanoparticules. Le rapport de la hauteur de la nanoparticule après impact au-dessous la surface à celle au-dessus de la surface est estimé visuellement à 25%, 15% et 7% pour les nanoparticules de température 600, 900 et 1200°C respectivement à une vitesse de 500 m / s. Ceci est dû au fait que la nanoparticule est facilement déformée et déposée à des températures plus élevées, en particulier lorsqu'elle atteint le substrat à l'état complètement fondu. Par conséquent, l'impact des nanoparticules sur le substrat peut être moins endommageant à des températures plus élevées car il contribue à une moindre déformation plastique de ce dernier, et différentes microstructures avec des défauts de réseau décroissants devraient être observées pour des températures plus

élevées. La recherche a également montré que l'aplatissement de la nanoparticule projeté est en corrélation avec la porosité globale du revêtement, car le dépôt continu de nanoparticules plates les unes sur les autres réduit les écarts entre ces nanoparticules qui forment le revêtement, le dépôt de nanoparticules plus plates peut améliorer la densité globale de la structure. En outre, à des températures initiales plus basses, l'aplatissement des nanoparticules est faible, ce qui entraîne une forte rugosité de surface. Une telle rugosité est connue pour améliorer l'effet d'ombrage pendant la projection, en particulier, lorsque les nanoparticules entrantes ont des angles d'injection spécifiques, cela conduit à la formation de structures poreuses. Cet effet est bien illustré dans (figure 6-12) [74], [75].

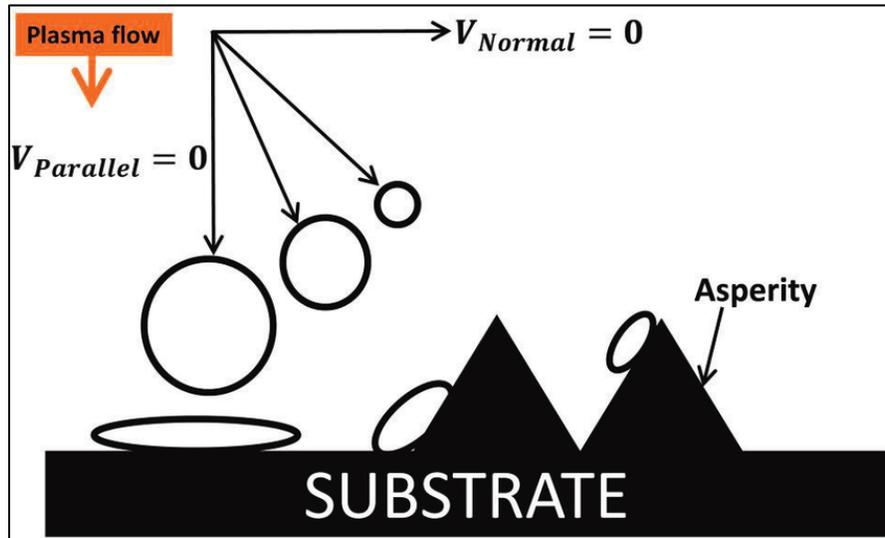


Figure 00-10 : Effet d'ombrage pour un substrat rigoureux.

En conclusion, le choix d'une température élevée dans les procédés de projection thermique peut produire des microstructures plus denses avec une excellente adhérence en introduisant moins de défauts à la surface du substrat.

### 1.33.2.2 Influence de la vitesse sur les taux d'aplatissement

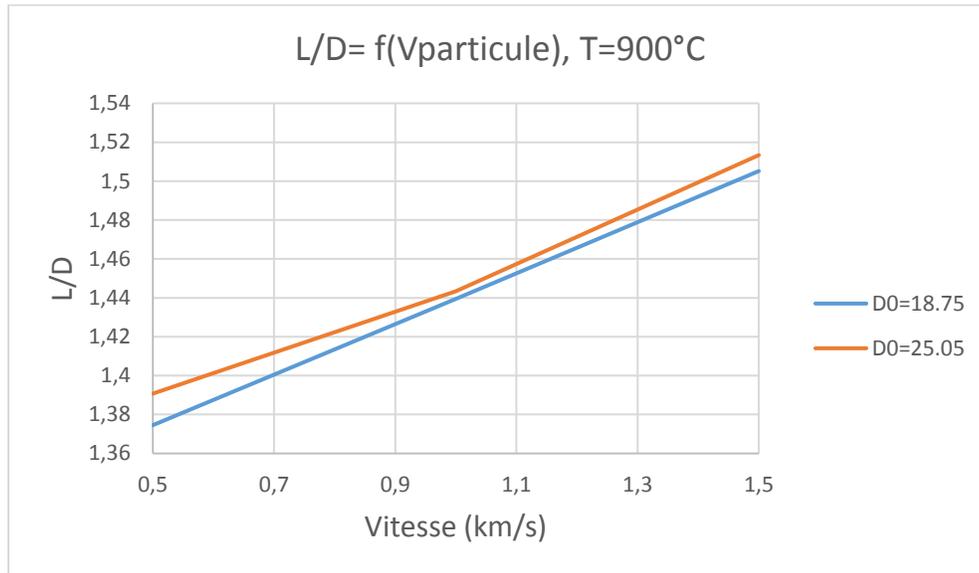


Figure 0-11 :Taux d'aplatissement latéral en fonction de la vitesse de nanoparticule.

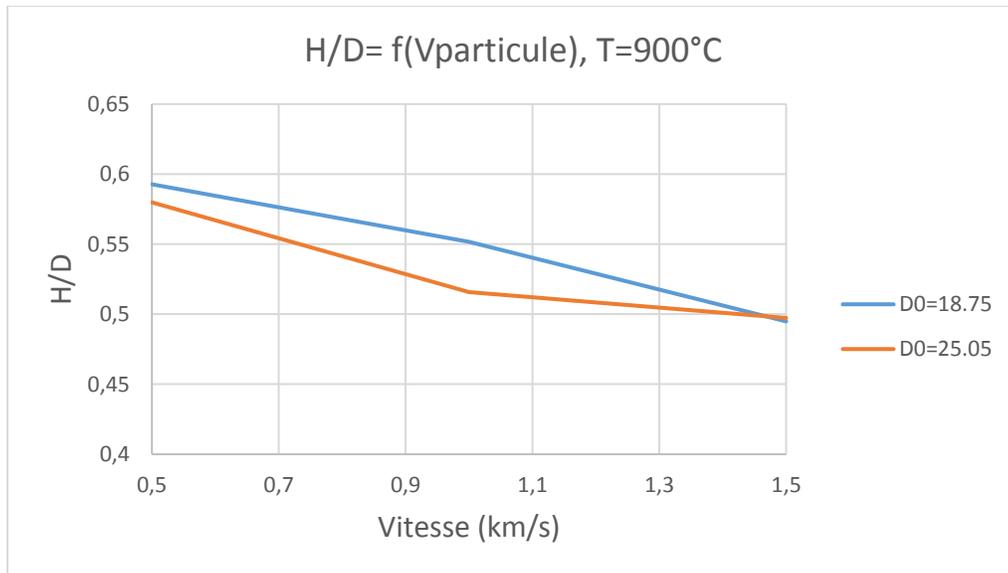


Figure 00-12 :Taux d'aplatissement en hauteur en fonction de la vitesse de nanoparticule.

L'influence de la vitesse de projection sur la morphologie du revêtement est également étudiée en projetant la nanoparticule à des vitesses différentes de l'ordre de 0.5 à 1.5 km/s à température constante en dessous du point de fusion du cuivre 900 °C. (Simulations 7-12).

Comme la montre la (figure 6-14), le taux d'aplatissement en hauteur diminue lorsque la vitesse augmente. Cependant une comparaison des pentes pour les nanoparticules de  $D=18,75(\text{Å})$  et  $D=25,05(\text{Å})$  indique que la taille de celle-ci peut affecter le mécanisme d'aplatissement. Pour des nanoparticules de tailles relativement plus élevées, une pente presque horizontale à des vitesses plus élevées indique que le taux d'aplatissement est à son

minimum, ce qui montre qu'une vitesse critique est atteinte, alors que des tailles plus petites ont montré une ligne stable et ils n'ont pas révélé l'existence d'une vitesse critique au voisinage des vitesses de projection à 1,5 km/s.

D'autre part, la figure (6-13) révèle que le taux d'aplatissement latéral a évolué linéairement avec la vitesse pour deux tailles différentes de nanoparticules, indiquant que un aplatissement plus fort s'est produit après l'impact pour des vitesses plus élevées, et que les effets non linéaires sont négligeables pour l'expansion latérale. Cette augmentation peut être justifiée par le fait que les nanoparticules fluidiques (à une température inférieure au point de fusion) sont plus visqueuses, et lorsqu'elles sont dirigées à une vitesse plus faible, leur aplatissement est obstrué par les forces d'inertie qui doivent être surmontées. Pour surmonter les forces d'inertie, une vitesse d'impact supérieure est nécessaire pour un meilleur aplatissement. L'énergie cinétique des nanoparticules projetées se transforme en deux principales composantes, la première est sa transformation en chaleur, le second est la déformation, au sens verticale, du substrat. Par conséquent, à la vitesse de projection la plus faible de et 0,5 km/s, la nanoparticule elle-même est affectée par la déformation plastique, tandis qu'à des vitesses croissantes, la refusions est plus dominante, entraînant une réduction des défauts du réseau dans la configuration finale. De plus, la faible vitesse des nanoparticules entraîne une mobilité de masse limitée et provoque un revêtement de surface incomplet, ce qui signifie que lors du dépôt de multiples nanoparticules, une structure poreuse sera créée, provenant des vides formés entre les nanoparticules et le substrat. Ceci est mentionné dans la littérature comme un effet d'ombrage [73].

En conclusion, la modification de la vitesse d'impact reflète sur les microstructures observées qui est étroitement liée aux propriétés mécaniques de la nanoparticule et de la surface du substrat, telles que la dureté. Une vitesse d'impact plus élevée améliore le processus d'aplatissement et réduit l'effet d'ombrage. Ainsi, elle améliore la qualité de la couche déposée si elle est inférieure à sa valeur critique comme le démontrent les résultats sur le taux d'aplatissement en hauteur, sinon des vitesses plus élevées augmenteraient la densité des défauts sans améliorer le degré d'aplatissement ou la densité [76],[77].

### 1.33.3 Influence du diamètre initial sur les taux d'aplatissement

Dans la technologie de projection thermique, l'accent est fortement mis sur la production de revêtements nanostructurés, car ils offrent des propriétés mécaniques plus intéressantes, telles qu'une haute résistance et une haute ductilité combinées. C'est pourquoi il est important d'étudier l'influence de la variation du diamètre initial de la nanoparticule sur son comportement d'aplatissement après impact et la microstructure globale du revêtement.

Sur la base des taux d'aplatissement latéral et verticale en fonction de la température, respectivement les (figures 6-11 et 6-10) on constate le taux d'aplatissement latéral augmente et le taux d'aplatissement en hauteur diminue proportionnellement à l'augmentation du diamètre des nanoparticules. On peut déduire que la déformation dans la direction horizontale devient plus grande en proportion avec le diamètre de la nanoparticule en raison d'un écoulement de masse et d'une déformabilité améliorés pour les grosses nanoparticules. Cela ne permet pas de conclure que les nanoparticules de plus

grande taille conviennent mieux aux technologies de revêtement par projection, car nos simulations supposent que la température de la nanoparticule reste constante tout au long de son vol, cette hypothèse est seulement appropriée pour la mesurer de la température et la vitesse sur les taux d'aplatissement. D'autre côté, dans des expériences réelles, la température des nanoparticules chute rapidement avant l'impact sur le substrat, ce qui signifie que les nanoparticules sont plus susceptibles d'atteindre la surface à des températures inférieures à leur point de fusion. La recherche a montré que la réduction de la taille des nanoparticules de cuivre a conduit à leur refusions complète et à leur solidification au cours de leur impact plutôt que à leur déformation plastique, ce qui signifie que la diminution de la taille des nanoparticules donnera des microstructures avec moins de défauts sur la surface et moins de porosité.

De plus, les résultats sur le taux d'aplatissement en hauteur en fonction de la vitesse de la nanoparticule (figure 6-14) ont montrés que la taille de cette dernière peut modifier son comportement d'aplatissement. Pour la nanoparticule de diamètre 25.05 (Å), la pente du taux d'aplatissement en hauteur diminue lorsque la vitesse est augmentée, ce qui signifie qu'un aplatissement minimal, ou en d'autres termes, une vitesse critique est proche de la valeur de 1,5 km/s, ce changement de pente n'est pas remarqué pour la nanoparticule de diamètre 18,75 (Å) donc sa vitesse critique ou le taux d'aplatissement en hauteur est à son minimum et est loin de 1,5 km/s. En conséquence, une plus petite nanoparticule peut être projetée à des vitesses plus élevées permet d'améliorer encore le degré d'aplatissement sans augmenter la densité des défauts.

Nous concluons par dire qu'en termes des propriétés mécaniques, l'utilisation d'un procédé de projection thermique capable de projeter de petites nanoparticules peut améliorer la densité et l'adhérence du revêtement projeté donc un procédé bien développé doit être utilisé.

### 1.33.4 Analyse avec le nombre de Reynolds

Les résultats sur les nombres de Reynold et Weber ainsi que sur le paramètre de Sommerfeld des seize simulations sont présentés dans le tableau 6-6.

*Table 0-6 : Résultats des nombres de Reynolds, Weber et paramètre de Sommerfeld pour les seize simulations.*

Simulation No :	Diamètre initial de la nanoparticule (Å)	Température de la nanoparticule °C	Vitesse de la nanoparticule Km/s	Re	We	K
1	18,75	600	0,5	3,627717391	*	*
2	18,75	900	0,5	3,627717391	*	*
3	18,75	1200	0,5	3,627717391	14,27341	3,702104
4	25,01	600	0,5	3,372560606	*	*
5	25,01	900	0,5	3,372560606	*	*
6	25,01	1200	0,5	3,372560606	15,44285	3,640506
7	18,75	900	0,5	3,627717391	*	*
8	18,75	900	1	7,255434783	*	*
9	18,75	900	1,5	10,88315217	*	*
10	25,01	900	0,5	3,372560606	*	*
11	25,01	900	1	6,745121212	*	*
12	25,01	900	1,5	10,11768182	*	*
13	18,75	900	1	7,255434783	*	*
14	18,75	1200	1	7,255434783	57,09364	7,404209
15	25,01	900	1	6,745121212	*	*
16	25,01	1200	1	6,745121212	61,77142	7,281012

L'oxydation des nanoparticules en vol se produit lorsque la phase gazeuse (habituellement celle utilisée pour l'atomisation et la projection du métal en fusion) diffuse dans la surface de la nanoparticule partiellement ou entièrement fondue pendant son vol vers le substrat. La consommation macroscopique des espèces gazeuses à la surface des nanoparticules peut être calculée en utilisant le coefficient de transfert de masse, ce coefficient est calculé à partir des facteurs intrinsèques à l'agent oxydant ainsi que des facteurs liés à la nanoparticule. Parmi les facteurs liés à la nanoparticule est le nombre de Reynolds [62], [78].

Par conséquent, le nombre de Reynolds peut également être utilisé pour caractériser la performance du processus. Shimizu et al ont proposé que l'oxydation survenant durant le temps en vol des nanoparticules projetées soit purement contrôlée par diffusion et relativement faible pour les nanoparticules avec un nombre de Reynolds <20 alors que les nanoparticules ayant un nombre de Reynolds supérieur à 20 présentent un degré élevé d'oxydation. On peut conclure à partir des résultats présentés dans le tableau 6-5 que les nanoparticules projetées ne s'oxydent pas même à des températures et des vitesses plus élevées, ceci est dû au fait que le nombre de Reynolds est inversement proportionnel à la

viscosité, et la viscosité au niveau nanométrique est largement contrôlée par la taille de la nanoparticule en non pas sa température ou sa vitesse. La viscosité calculée en utilisant la fonction proposée par Shimizu pour des nanoparticules de  $D = 1,875 \text{ (Å)}$  et  $2,505 \text{ (Å)}$  est respectivement de  $0,2357 \times 10^{-3} \text{ Pa.S}$  et  $0,3341 \times 10^{-3} \text{ Pa.S}$ , le diamètre critique de la nanoparticule pour un nombre de Reynolds supérieur à 20 est de 10 nm.

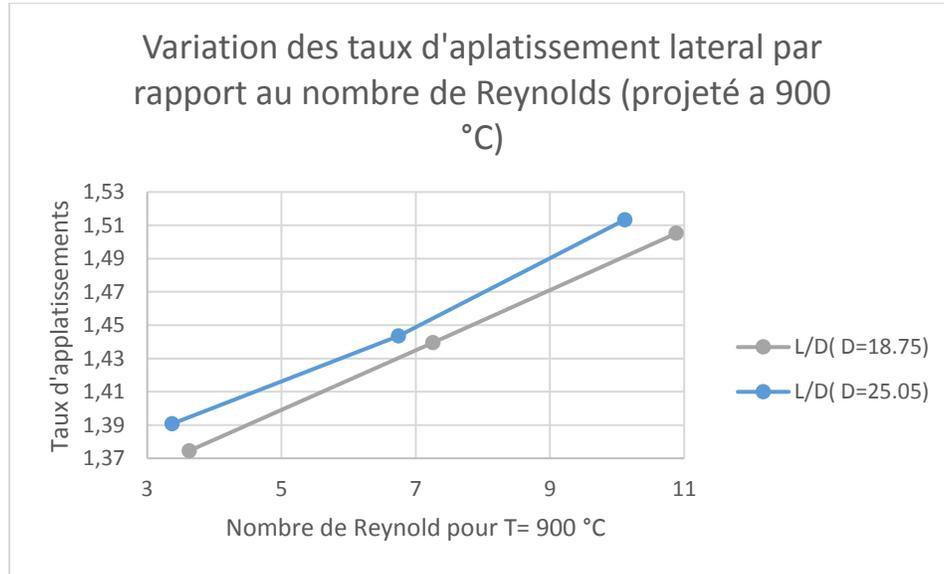


Figure 0-13 :Variation des taux d'aplatissement latéral par rapport au nombre de Reynolds.

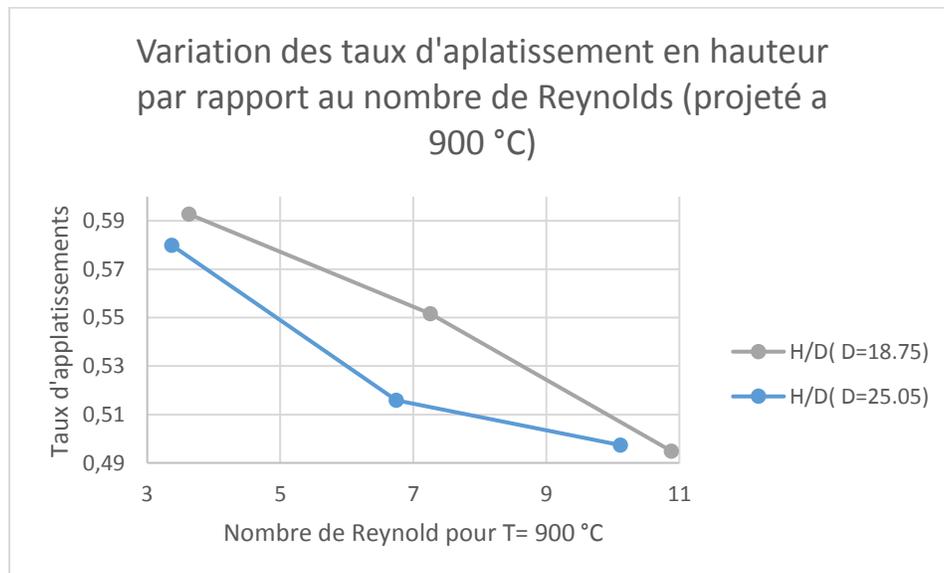


Figure 0-14 :Variation des taux d'aplatissement en hauteur par rapport au nombre de Reynolds.

Les figures (6-15) et (6-16) donnent les taux latéraux et en hauteur d'aplatissement en fonction du nombre de Reynolds des nanoparticules impactantes. La figure (6-15) montre que le taux d'aplatissement latéral augmente linéairement avec le nombre de Reynolds pour différents diamètres de nanoparticules, tandis que le taux d'aplatissement en hauteur

diminue avec l'augmentation du nombre de Reynolds en raison de la propagation verticale accrue dans le substrat. Le taux d'aplatissement maximal - d'un point de vue mécanique des fluides - est atteint lorsque les nanoparticules de projection ont un certain nombre de Reynolds (de l'ordre de 9-11) et que cette plage de nombre de Reynolds peut donc être considérée comme plus favorable pour la projection thermique de cuivre sur le fer austénitique dans les cas où un aplatissement maximal est souhaitable. Une application industrielle est possible lorsqu'un revêtement très fin est nécessaire - ainsi un aplatissement maximal peut donner une fine couche de revêtement plate avec peu de passes, cette plage de nombre de Reynolds peut être utilisée pour une projection à 900 °C. Pour des revêtements plus épais et rugueux, un système de projection de nanoparticules moins aplati peut être utilisé.

### 1.33.5 Analyse avec le nombre de Webers

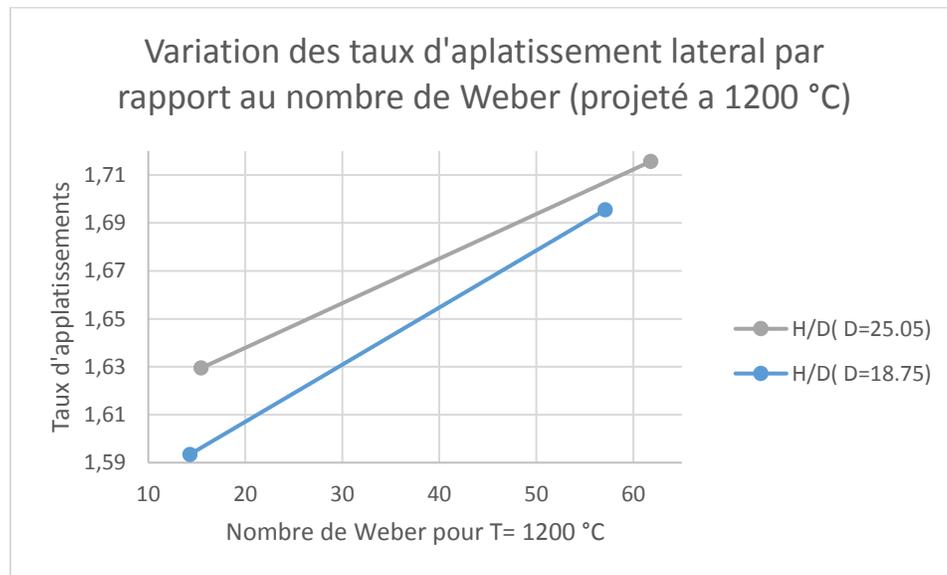


Figure 0-15 : Variation des taux d'aplatissement latéral par rapport au nombre de Weber.

Les calculs du nombre de Weber et le paramètre K de Sommerfeld n'ont été utilisés que pour des simulations dans lesquelles la température de la nanoparticule était supérieure au point de fusion du cuivre. La figure (6-17) présente le taux d'aplatissement latéral en fonction du nombre de Weber. Le taux d'aplatissement latéral augmente proportionnellement au nombre de Weber et la différence due au diamètre des nanoparticules diminue avec l'augmentation du nombre de Weber, ce résultat est en accord avec les résultats obtenus à partir de simulations dans [60]. Cette différence décroissante à des nombres de Weber élevés indique que les nanoparticules de tailles différentes auront des résultats similaires concernant sa forme après solidification lorsque des vitesses plus élevées sont utilisées.

### 1.33.6 Analyse avec le paramètre Sommerfeld

Les calculs pour le paramètre de Sommerfeld  $K$  pour les simulations 3, 6, 14 et 16 montrent que pour toutes les simulations les nanoparticules vont déposer sur le substrat sans aucun comportement de rebondissement ou d'éclaboussement. Ce résultat est également supporté par les simulations mentionnées où les nanoparticules ont été aplaties et déposées sans rupture et sans détachement. Ceci indique que pour le dépôt de nanoparticules, l'utilisation d'une vitesse élevée et d'une température élevée pour la projection conduira à un revêtement optimal, ce qui n'est pas le cas pour les nanoparticules de plus grandes tailles. Et afin d'étudier dans quelle mesure nos simulations sont bien précises dans une perspective de mécanique des fluides, des calculs supplémentaires de  $K$  ont été effectués où la température et la vitesse de la nanoparticule ont été maintenues respectivement à 1200 m/s et 1500 m/s et la taille de la nanoparticule était varié. Des valeurs macroscopiques de la viscosité et de la tension de surface ont été utilisées pour le calcul du nombre de Reynolds et de Webers respectivement pour des nanoparticules de tailles supérieures à 10 nm utilisées dans 5.7.2 et 5.7.3 Les résultats sont présentés dans le tableau (6-6) Cela signifie que des éclaboussures se produiront probablement pour des nanoparticules de cuivre de tailles supérieures à 1  $\mu\text{m}$  projetées à l'état fondu à une vitesse de 1500. Des simulations multi échelle qui utilise des résultats de dynamique moléculaire et l'implémente dans des simulations de dynamique des fluides computationnels peuvent être utilisées pour enquêter avec précision sur ce comportement d'éclaboussement sans avoir besoin d'une puissance de calcul importante.

Table 0-7: Paramètre de Sommerfeld pour des nanoparticules de différentes tailles projetés à  $T=1200\text{ }^\circ\text{C}$  et  $V=1500\text{ m/s}$ .

Diamètre de la nanoparticule ( $\mu\text{m}$ )	0,025 (Å)	0,1 (Å)	0,5 (Å)	1 (Å)
K	7,281012	17,6169	34,14886	57,43131

### 1.33.7 Analyse avec les profils de densité atomique selon $z$

Les profils des densités atomiques  $\rho(z)$  avant impact sont représentés sur la figure (6-18) Ces profils représentent des pics élevés de 40 à 60 (Å) représentant les plans cristallographiques (100) dans le substrat de fer et des pics de faibles amplitudes de 80 à 100 (Å) représentant les mêmes plans de la nanoparticule de cuivre. La figure (6-19) montre les profils des densités atomiques  $\rho(z)$  juste après l'impact de la nanoparticule. Les profils noir et rouge représentent cette densité pour les simulations avec  $D0 = 18,75$  (Å),  $T = 900\text{ }^\circ\text{C}$  et pour  $V = 500\text{ m/s}$  et  $V = 1500\text{ m/s}$  respectivement, le profil bleu est un profil de référence pour les plans de fer avant impact. En comparant les profils noir et rouge au profil bleu pour  $z = 55$  à  $57$  (Å) on constate une augmentation nette de ces pics indiquant que l'impact de la nanoparticule a affecté au moins les deux premiers plans cristallins, cette énergie d'impact et ensuite convertis en chaleur et complètement consommés par la nanoparticule projetée avec  $V = 1500\text{ m/s}$  pour la refondre complètement, ceci est indiqué

par la diminution constante ou stable du nombre d'atomes de  $z = 57$  à  $z = 60$  (Å); alors que pour la nanoparticule projeté à  $V = 500\text{m/s}$ , le choc a généré une chaleur insuffisante pour le refondre complètement, ce qui est indiqué par la diminution instable du nombre d'atomes de  $z = 57$  à  $z = 60$  (Å) qui représente des pics où il existe des plans cristallins. Cette conclusion confirme que pour des vitesses plus élevées contribueront à la refonte complète de la nanoparticule projetée et contribueront ainsi à un meilleur aplatissement et à une microstructure plus uniforme.

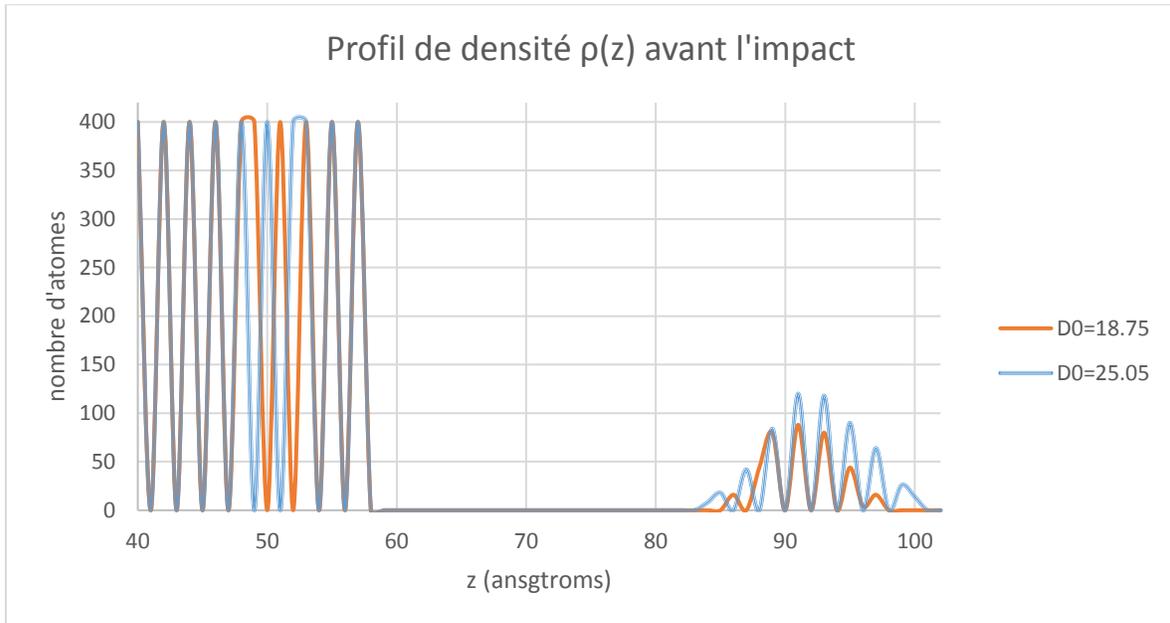


Figure 00-16 : Profil de densité atomique du substrat et nanoparticule avant l'impact à  $T=600^\circ\text{C}$ .

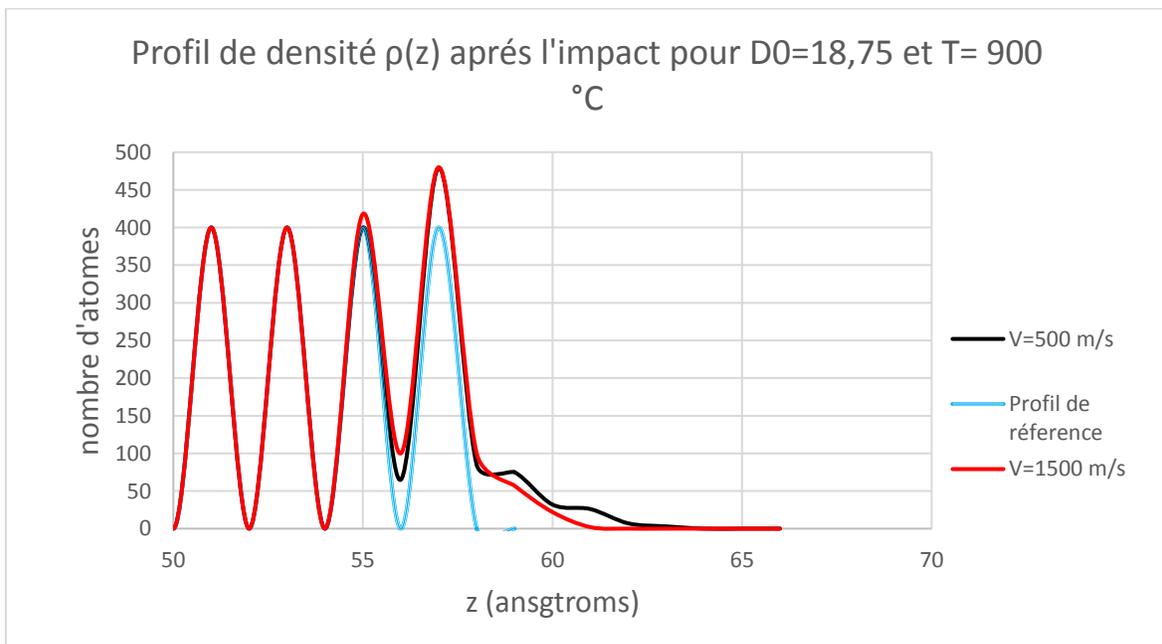


Figure 00-17 : Profil de densité atomique du substrat et nanoparticule après l'impact à  $T=900^\circ\text{C}$ .

### 1.33.8 La conception factorielle

Une quantification de l'influence de la taille, de la vitesse et de la température de la nanoparticule sur son comportement d'aplatissement a été faite pour assurer la validité et la répétabilité de ces simulations dans des futurs projets. Un modèle factoriel complet avec les 3 facteurs et le taux d'aplatissement latéral a été construit en utilisant les simulations N° 2, 3, 5,6 et 13 à 16, le choix des valeurs discrètes des variables d'entrée est le suivant :

- La vitesse des nanoparticules = (entre 500 et 1000) m / s
- La température des nanoparticules = (entre 900 et 1200) °C
- Le diamètre des nanoparticules = (entre 18,75 et 25.05) Å

#### 1.33.8.1 L'équation de régression

Le modèle a été construit en utilisant le logiciel de statistique commercial Minitab 7.0. Le modèle a donné une valeur de R au carré de 85% indiquant que les données de simulations sont proches de la droite de régression ajustée pour le modèle. La figure (6-20) montre la ligne de régression et l'efficacité d'ajustement pour les données de simulations :

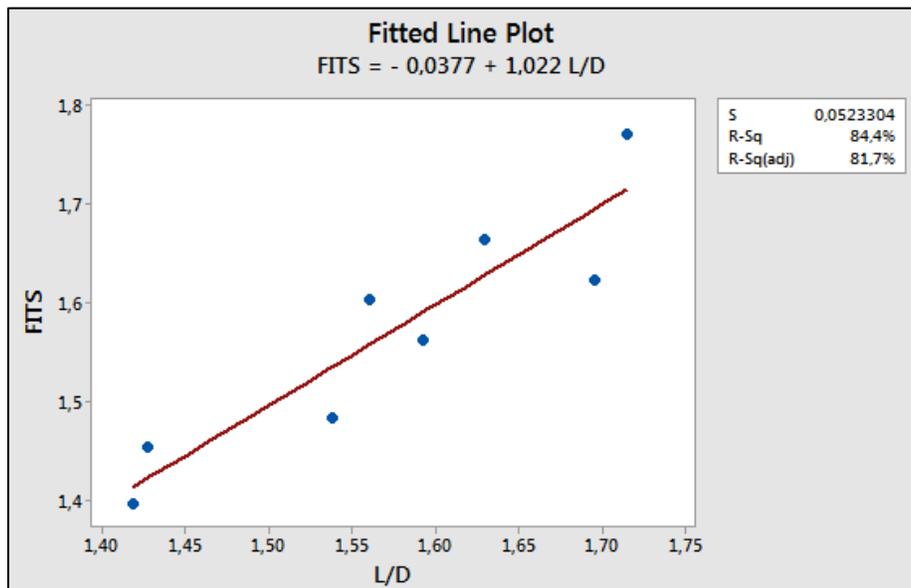


Figure 00-18 :Précision de la ligne de régression sur son approximation des résultats de simulations.

L'équation de régression pour le taux d'aplatissement latéral de la nanoparticule déposée en fonction des 3 paramètres variés est:

$$\begin{aligned} \frac{L}{D} = f(D0, T, V) = & 1,259 - 0,02841 D0 + 0,000064 T - 0,000279 V \\ & + 0,000031 D0 \times T + 0,000033 D0 * V + 0,0000001T * V \\ & - 0,000000015 D0 * T * V \end{aligned} \quad (44)$$

Où D0, T, V sont variés entre leurs valeurs la plus basse et la plus élevée définies précédemment.

Le tableau 6-7 présente les valeurs calculées en utilisant cette équation de régression (FITS) et les valeurs des données de simulations.

Table 0-8: Résultats numérique des valeurs approchés par l'équation de régression Et résultats simulations.

StdOrder	D0	T	V	L/D	FITS
1	18,75	900	500	1,419492	1,39535
2	25,01	900	500	1,427966	1,453192
3	18,75	1200	500	1,593407	1,561738
4	25,01	1200	500	1,629442	1,663713
5	18,75	900	1000	1,53876	1,483663
6	25,01	900	1000	1,56125	1,60254
7	18,75	1200	1000	1,69543	1,622863
8	25,01	1200	1000	1,71561	1,771788

### 1.33.8.2 Le diagramme de Pareto

Le diagramme de Pareto qui donne les effets relatifs des variables d'entrée et de leurs interactions est présenté en détail dans l'annexe:

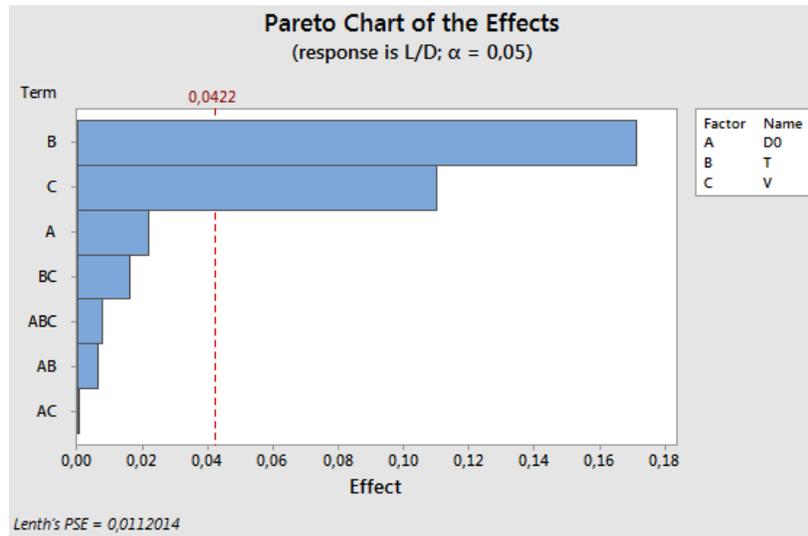


Figure 00-19 : Diagramme de Pareto pour les effets des paramètres d'entrés sur le taux d'aplatissement latéral.

Ce diagramme indique que la variation de la température a le plus grand effet sur le taux d'aplatissement latéral car l'augmentation de la température entraîne la fusion de la nanoparticule. L'effet du changement de la taille est montré pour être minimal sur les taux latéraux d'aplatissement. Et enfin, les effets relatifs du second et du troisième ordre des interactions factorielles (AB, AC, BC, ABC) et relativement très faibles par rapport aux effets fondamentaux des variables d'entrés (ABC), ce qui signifie que le modèle construit peut prédire de façon fiable le taux d'aplatissement des valeurs des variables d'entrée qui sont dans le domaine défini. Par exemple: le taux d'aplatissement latéral pour  $D0 = 21 \text{ \AA}$ ,  $T = 1000^\circ\text{C}$  et  $V = 700 \text{ m/s}$  devrait être = 1,52 à partir de cette équation.

# 1.34 Résultats des simulations de la corrosion de Cuivre dans un milieu chlorure

## 1.34.1 Évaluation de la précision de la simulation

Avant d'étudier les simulations effectuées et d'analyser la corrosion de Cuivre dans le milieu chlorure, il faut aussi faire une évaluation de la précision des simulations.

Premièrement, la température globale a été contrôlée par un thermostat de Brendsen pour la maintenir constante pendant la simulation, la figure (6-22) représente la température totale moyenne en fonction du nombre d'itération pour la simulation 1, Les fluctuations mineurs de la température représentées dans cette figure sont aussi dû au nombre des atomes car l'amplitude de ces fluctuations est proportionnelle à  $N^{1/2}$ . Ces fluctuations peuvent augmenter l'erreur dans les calculs, mais pour les éliminer il faut qu'on augmente le nombre d'itérations vers 200000 ou plus, ce qui n'est pas possible avec la configuration indiquée précédemment du PC utilisé car le temps de simulations sera estimé d'être dans le voisinage de 7 jours. Donc toutes les propriétés et calculs ont été effectués à des itérations qui correspondent à des fluctuations minimaux afin de maximiser la précision.

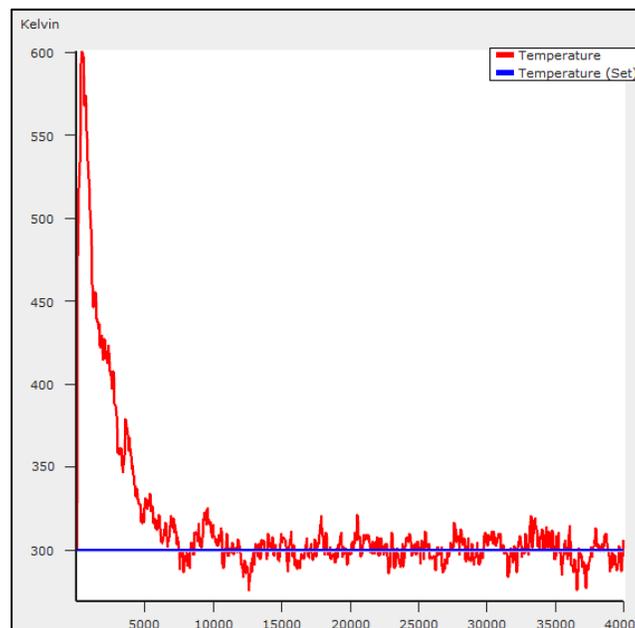


Figure 00-20 : La température instantanée en fonction du nombre d'itération pour simulation N°1

Deuxièmement, concernant la conservation de l'énergie globale, cela devrait montrer une allure stable avec le temps, ce qui assure la précision de l'algorithme de Verlet utilisé pour intégrer les équations du mouvement. Les figures (6-23) et (6-24) montrent l'énergie totale en fonction du nombre d'itération dans les simulations 2 et 3 respectivement.

On constate que l'énergie global se stabilise sans aucune fluctuation pour la simulation 2 où le système est composé de l'eau et du cuivre seulement, mais pour la stabilisation de celle-ci dans la simulation 3 qui consiste de l'eau de l'HCl et du cuivre les fluctuations sont apparent ce qui indique que ce système est plus réactive que l'autre.

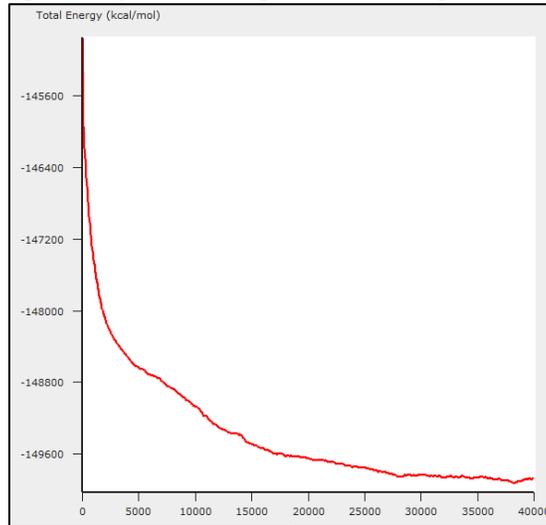


Figure 00-21 :L'énergie totale instantanée en fonction du nombre d'itération pour simulation N°2.

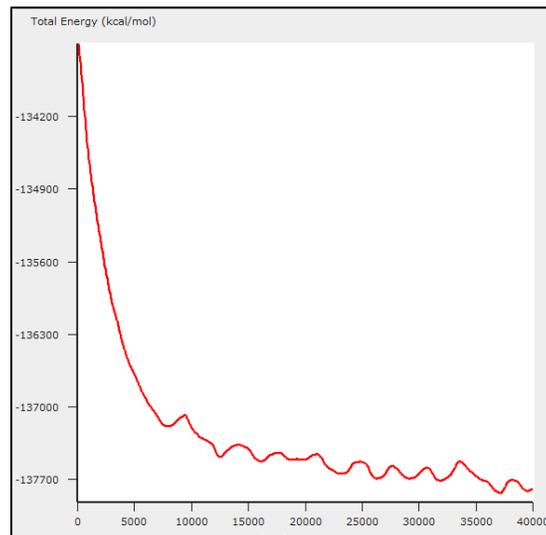


Figure 00-22 :L'énergie totale instantanée en fonction du nombre d'itération pour simulation N°3.

### 1.34.2 Analyse avec les profils de densité

Les profils de densité atomique sont discutés dans la partie théorique des simulations de dynamique moléculaire de la projection thermique.

Afin d'étudier l'étendue de la désorption Cu +, la distribution de densité du Cu a été étudiée et est représentée sur la figure (6-25) Ces données de distribution de densité sont

moyennées par surface et tracées le long de l'axe z normal à la surface xy du substrat. Le substrat Cu initial est situé entre [8, 22] Å et le diagramme de densité de Cu montre une orientation bien ordonnée [100] pour une température de 298 K. Cependant, à une température de 370K, la surface libre est déformée par l'agitation thermique de l'eau et les courbes de densité sont déformées, l'amplitude de la distorsion dépend de cette agitation thermique et c'est clairement représenté sur la figure (6-25).

Cependant, la figure (6-26) ce qui représente les profils de densité atomique du cuivre à T=370K et des concentrations variables de Cl<sup>-</sup>, cette figure montre que la distorsion augmente lorsque Cl<sup>-</sup> est ajoutée à la solution et cette distorsion augmente également avec l'augmentation de la concentration du Cl<sup>-</sup>. La distorsion ajoutée est apparente aux extrémités des courbes ce qui indique que certains atomes de cuivre ont quitté leur positions initiales dans les mailles cristallines, mais la distorsion globale n'indique pas une désorption complète des cations Cu<sup>+</sup> du substrat de cuivre et ceci est probablement dû à la durée insuffisante de ces simulations (20 ps comparé à 150 ps pour la simulation de corrosion de fer utilisant la dynamique moléculaire réactive avec un champ électrostatique ajouté pour accélérer la corrosion dans[72])

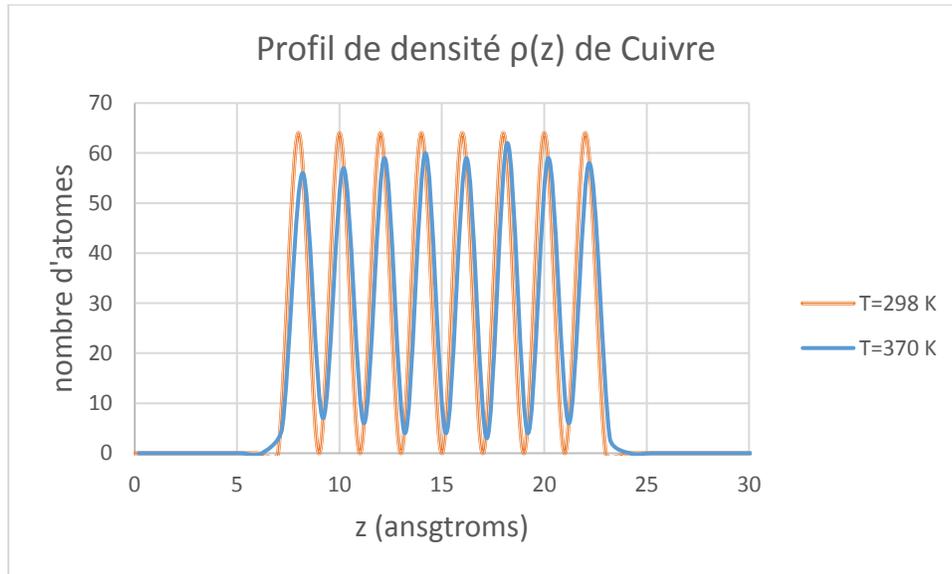


Figure 00-23 : Profil de densité atomique du substrat de Cu à températures variantes.

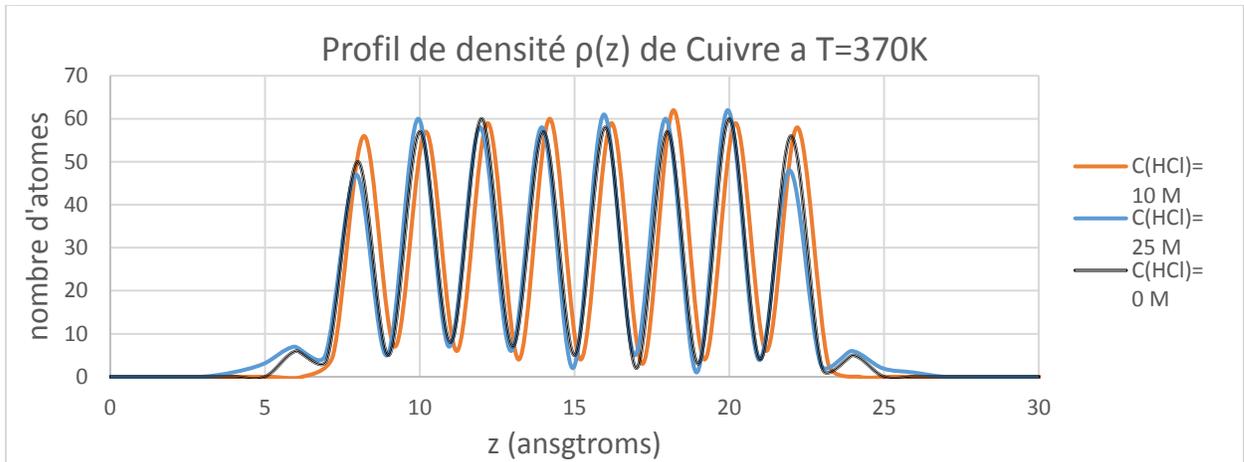


Figure 00-24 : Profil de densité atomique du substrat de Cu dans la présence de différentes concentrations de Cl.

### 1.34.3 Analyse par le déplacement quadratique moyen MSD

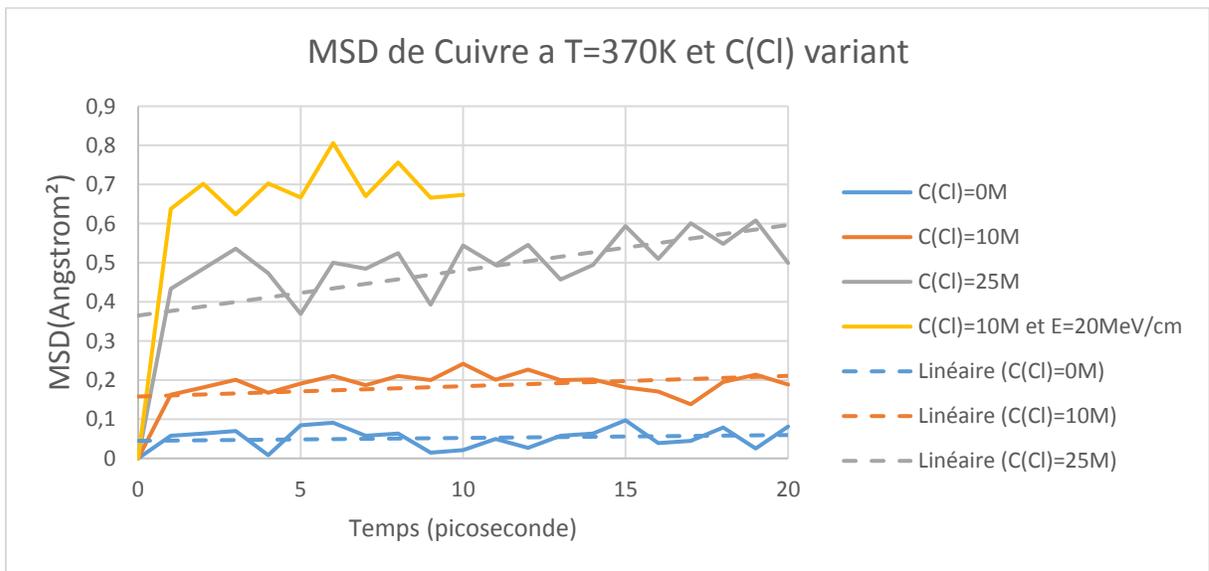


Figure 00-25 : Déplacement quadratique moyen de Cuivre a T=370K et C(Cl) variant.

Afin d'étudier la possibilité de corrosion des substrats Cu pendant le temps de simulation de 20 ps à 10 ps pour le cas de la simulation avec un champ électrique externe, le déplacement quadratique moyen du cuivre a été étudié. (Figure 6-27) présente le MSD du cuivre pour les simulations entre 2 à 4, des ajustements linéaires ont été ajoutés pour indiquer les pentes moyennes de ces MSD. Les lignes bleues pleines et en points correspondent au système de cuivre-eau pure, ces lignes n'indiquent aucune augmentation de la MSD dans le temps, ce qui signifie que les nanoparticules de cuivre ont resté dans leur configuration initiale dans la premier 20 ps et la fluctuation de la ligne continue (fluctuations dans l'ordre de  $0,1 \text{ \AA}^2$ ) est due à l'agitation thermique où les nanoparticules d'eau étaient à leur température d'ébullition et exerçaient une pression supplémentaire sur les six surfaces libres du substrat de cuivre. Les lignes rouges, grise et jaunes (solides et en points) correspondent au système Cuivre-Eau avec une concentration supplémentaire de

HCl de 10M et 25M et de 25M plus  $E=20\text{MeV/cm}$  respectivement, les ajustements linéaires de ces courbes en lignes pointillés indiquent qu'avec des concentrations croissantes de  $\text{Cl}^-$ , la pente de la MSD de Cuivre augmente, ce qui correspond à une perturbation plus élevée d'un réseau cristallin de cuivre parfait. Par conséquent, l'addition de  $\text{Cl}^-$  a affecté le comportement du système dans les 20 premières picosecondes, l'addition du champ électrique extérieur a augmenté l'effet du  $\text{Cl}^-$  sur le MSD de Cuivre, mais l'ampleur de cette effet était d'environ  $0.7 (\text{Å})^2$  ce qui n'indique pas si des cations des cuivre ont quitté la surface de Cuivre au cours des 10 et 20 premiers picosecondes pour les simulations 5 et 2 à 4 respectivement.

# CONCLUSION ET RECOMMENDATION.

Ce travail nous a permis de faire une caractérisation métallurgique, physique et électrochimique de la corrosion de l'acier X52 revêtu en cuivre projetée thermiquement par la méthode de l'arc électrique. Le traitement de surface a été fait au sein de l'entreprise «Algérie Métallisation». Ses caractérisations et l'étude de ses comportements vis-à-vis de la corrosion électrochimique dans la division de technologie et développement de SONATRACH et le département de métallurgie à l'ENP. En même temps, nous avons fait une étude numérique atomistique dans la suite de modélisation ADF de la projection thermique de Cuivre sur le Fer ainsi que ça corrosion dans un milieu aqueux en utilisant les simulations basées sur la dynamique moléculaire avec un potentiel interatomique ReaxFF.

L'observation micrographique du dépôt a révélé une structure lamellaire typique des dépôts projetés thermiquement. La structure est hétérogène, avec des différents défauts micro structurels générés pendant le processus de projection.

La caractérisation microscopique des coupons revêtues et non revêtues, avant et après les essais de perte de masse, ont révélés une corrosion localisée des dépôts contrairement au substrat qui a subi une corrosion uniforme et sévère. Il s'est avéré que ces dépôts sont plus ou moins incapables de protéger l'acier à des températures de 22 et 50 °C dans des milieux agressifs (Chlorure Ferrique), qui provoque le plus souvent des attaques très localisées. Cette corrosion a été surtout concentrée au niveau des hétérogénéités et des défauts (pores, inclusions d'oxydes et fissures) de surface du dépôt et aux endroits où l'épaisseur est fine.

Les simulations de dynamique moléculaire de la projection thermique et de la corrosion aqueuse du cuivre ont montré une stabilisation de la température et de l'énergie globale qui sont acceptables, donc les simulations peuvent être utilisées pour développer des conclusions sur ces phénomènes. Ceci est dû à la précision de l'algorithme de Verlet pour la conservation de l'énergie globale ainsi que la précision de « CuClFe-H2O.ff » dans la reproduction de résultats de mécanique quantique sur ces espèces atomiques.

Les résultats sur les simulations de dynamique moléculaire montrent un aperçu atomistique sur les technologies de projection thermique (notamment la variation de la taille de la nanoparticule projeté), c'est pourquoi nous recommandons l'utilisation de ce type de simulations dans d'autres projets futurs du département de métallurgie à l'ENP.

# Recommandation

Les paramètres de projection influent fortement sur la résistance à la corrosion des dépôts en Cuivre. Pour cette raison une optimisation soignée des paramètres de projection permet de réaliser des dépôts compacts, homogènes et de bonne qualité, dans la suite nous proposons les recommandations suivantes :

- Un bon conditionnement du milieu dont lequel on fait la projection du cuivre sur l'acier.
- L'ajustement des paramètres de projection pour diminuer la taille des particules projetées et augmenter leur vitesse en vol afin d'avoir des structures denses et homogènes ;
- La réalisation de post-traitement dans le cas où la structure du dépôt est dense et non détaché localement pour homogénéiser la structure et créer une couche résultante d'une diffusion inter-faciale.

Les simulations de dynamique moléculaire de la projection thermique de cuivre sur un substrat de fer ont révélé l'avantage potentiel de réduire la taille de la particule pulvérisée pour obtenir des structures homogènes, denses et fines. C'est pourquoi nous recommandons une extension de cette étude où la taille de la nanoparticule est augmentée pour vérifier l'étendue de ces résultats.

Les simulations de la dynamique moléculaire de la corrosion aqueuse du cuivre n'ont révélé aucun détachement des ions cuivre de la surface libre de l'échantillon de cuivre simulé, c'est pourquoi une augmentation du temps de simulation demeure nécessaire pour étudier ce phénomène en visualisant des résultats de détachement de ions de cuivre avec la configuration utilisée dans ce projet.

# ANNEXE

# 1 La conception des expériences (DOE)

La conception des expériences (DOE ou conception expérimentale) est la conception de toute tâche qui vise à décrire ou expliquer la variation de l'information dans des conditions bien déterminé. Le terme est généralement associé à des expériences dans lesquelles la conception introduit des conditions qui affectent directement la variation, mais peut également se référer à la conception de quasi-expériences, dans lesquelles les conditions naturelles qui influencent la variation sont sélectionnées pour l'observation.

Dans sa forme la plus simple, une expérience (en laboratoire ou par simulation) vise à prédire le résultat en introduisant un changement des conditions préalables, qui est représenté par une ou plusieurs variables indépendantes, également appelées «variables d'entrée» ou «variables prédictives». On suppose généralement que le changement d'une ou de plusieurs variables indépendantes entraîne un changement dans une ou plusieurs variables dépendantes, également appelées «variables de sortie» ou «variables de réponse». La conception expérimentale peut également identifier des variables de contrôle qui doivent être maintenues constantes pour éviter que des facteurs externes n'affectent les résultats (ceci peut être fait par plusieurs méthodes et le plus facile est de randomiser les expériences avant de les faire). La conception expérimentale implique non seulement la sélection de variables indépendantes, dépendantes et de contrôles appropriés, mais aussi la planification de la progression de l'expérience dans des conditions statistiquement optimales compte tenu des contraintes des ressources disponibles. Il existe plusieurs approches pour déterminer l'ensemble des points de conception (combinaisons uniques des paramètres des variables indépendantes) à utiliser dans l'expérience.

Les principales préoccupations dans la conception expérimentale comprennent l'établissement de la validité, la fiabilité et la reproductibilité. Par exemple, ces préoccupations peuvent être partiellement résolues en choisissant soigneusement la variable indépendante et en la faisant varier dans un domaine bien connu, en réduisant le risque d'erreur de mesure et en s'assurant que la documentation de la méthode est suffisamment détaillée. Les préoccupations connexes comprennent la réalisation de niveaux appropriés de puissance statistique et de sensibilité[79].

## 2 La conception factorielle

En statistique, une expérience factorielle complète est une expérience dont la conception consiste en deux ou plusieurs facteurs, chacun avec des valeurs possibles discrètes ou «niveaux», et dont les unités expérimentales prennent toutes les combinaisons possibles de ces niveaux pour tous ces facteurs. Une conception factorielle complète peut également être appelée une conception entièrement croisée. Une telle expérience permet au chercheur d'étudier l'effet de chaque facteur sur la variable de réponse, ainsi que les effets des interactions entre les facteurs sur la variable de réponse.

Si le nombre de combinaisons dans un plan factoriel complet est trop élevé pour être réalisable sur le plan logistique, un plan factoriel fractionnaire peut être réalisé, dans lequel certaines des combinaisons possibles (habituellement au moins la moitié) sont omises. La résolution ou la précision de la conception factorielle peut être évaluée par une table de résolution qui montre la résolution d'une conception fractionnaire par rapport à son nombre

de variables indépendantes, elle est montrée sur (figure 7-1) La conception factorielle complète et la conception à résolution V sont plus précises et sont donc utilisées pour construire des modèles très précise où les variables d'entrée varient dans le domaine (ou conditions) qu'on souhaite connaître. D'autre part, les conceptions à faible résolution ont tendance à confondre les variables (ce qui signifie qu'un effet sur la variable de sortie peut être affecté à plusieurs variables d'entrée ou plusieurs interactions entre ces variables sans connaître l'amplitude de contribution de chacune des variables d'entrée sur cet effet), ces conceptions sont donc utilisées pour filtrer ou rechercher un optimum dans le domaine de travail des variables d'entrée [80].

Tableau 0-1: La résolution d'une conception factorielle fractionnaire par rapport à son nombre de variables

		Number of Factors													
		2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Number of Runs	4	$2^2$	$2^{3-1}$												
	8		$2^3$	$2^{4-1}$	$2^{5-2}$	$2^{6-3}$	$2^{7-4}$								
	16			$2^4$	$2^{5-1}$	$2^{6-2}$	$2^{7-3}$	$2^{8-4}$	$2^{9-5}$	$2^{10-6}$	$2^{11-7}$	$2^{12-8}$	$2^{13-9}$	$2^{14-10}$	$2^{15-11}$
	32				$2^5$	$2^{6-1}$	$2^{7-2}$	$2^{8-3}$	$2^{9-4}$	$2^{10-5}$	$2^{11-6}$	$2^{12-7}$	$2^{13-8}$	$2^{14-9}$	$2^{15-10}$
	64					$2^6$	$2^{7-1}$	$2^{8-2}$	$2^{9-3}$	$2^{10-4}$	$2^{11-5}$	$2^{12-6}$	$2^{13-7}$	$2^{14-8}$	$2^{15-9}$
	128						$2^7$	$2^{8-1}$	$2^{9-2}$	$2^{10-3}$	$2^{11-4}$	$2^{12-5}$	$2^{13-6}$	$2^{14-7}$	$2^{15-8}$

Full Factorial Design

Resolution IV Design

Resolution V (or Higher) Design

Resolution III Design

Comme le but de ce projet est d'évaluer l'effet des facteurs principaux et les interactions de second ordre entre ces facteurs, il est important d'appliquer un plan factoriel complet pour améliorer la précision. Cela signifie essentiellement qu'aucune confusion des facteurs ou des interactions entre eux ne se produira dans leurs effets calculés.

### 3 Avantages des expériences factorielles

De nombreuses expériences examinent l'effet d'un seul facteur ou variable. Comparées à de telles expériences à un facteur-à-un-temps (OFAT), les expériences factorielles offrent plusieurs avantages :

- Les conceptions factorielles sont plus efficaces que les expériences OFAT. Ils fournissent plus d'informations à un coût similaire ou inférieur. Ils peuvent trouver des conditions optimales plus rapidement que les expériences OFAT.
- Les conceptions factorielles permettent d'examiner des facteurs supplémentaires sans ajouter un coût supplémentaire.
- Lorsque l'effet d'un facteur est différent pour différents niveaux d'un autre facteur, il ne peut pas être détecté par un plan d'expérience OFAT. Des conceptions

factorielles sont nécessaires pour détecter de telles interactions. L'utilisation de l'OFAT lorsque des interactions sont présentes peut conduire à de graves malentendus sur la façon dont la réponse change avec les facteurs.

- Les conceptions factorielles permettent d'estimer les effets d'un facteur à plusieurs niveaux des autres facteurs, ce qui conduit à des conclusions valables pour toute une gamme de conditions expérimentales[81].

## 4 Analyse

Une expérience factorielle peut être analysée en utilisant ANOVA (Analysis of Variance) ou analyse de régression. D'autres outils d'analyse exploratoire utiles pour les expériences factorielles comprennent les diagrammes des effets principaux, les diagrammes d'interaction, les diagrammes de Pareto et les diagrammes de probabilité normale des effets estimés.

Lorsque les facteurs sont continus, les plans factoriels à deux niveaux supposent que les effets sont linéaires. Si un effet quadratique est attendu pour un facteur, une expérience plus compliquée doit être utilisée, telle qu'une conception composite centrale. L'optimisation des facteurs pouvant avoir des effets quadratiques qui est l'objectif principal de la méthodologie de surface de réponse [79].

### 4.1 Diagramme de Pareto

C'est un type de diagramme qui contient des barres dans l'ordre décroissant représentant l'effet des variables d'entrée pour communiquer l'effet relatif de la variation d'un paramètre d'entrée dans la sortie résultante, L'objectif du diagramme de Pareto est de organisé en ordre d'importance l'ensemble de facteurs.

REFERENCES  
BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Z. Khiati, « Inhibition de la corrosion du cuivre en milieux chlorure et sulfate neutres par une nouvelle molécule dérivée de 1,2,4-triazole. », phdthesis, Université Paris 6 - Pierre et Marie Curie ; Université des Sciences et de la Technologie d'Oran (Algérie), 2013.
- [2] C. Robert et J. Tucker, « Thermal Spray Coatings », in *Thermal Spray Technologies*, vol. 5A, ASM International, 1994, p. 412.
- [3] P. Proner, « Revêtement par projection thermique ». Technique de l'ingénieur.
- [4] L. Pawlowski, *The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings*, Deuxième. Villeneuve d'Ascq, France: John Wiley é Sons, Ltd.
- [5] F. AHNIA, « Etude du comportement en milieu marin de couches Aluminium /Acier réalisées par projection à l'arc électrique », Mémoire de Magister, Ecole Nationale Polytechnique, Alger, 2010.
- [6] J. Heberlein, « New developments in wire arc spraying, Werkstoffe Werkstofftechnische Anwendungen », in *Werkstofftechnische Kolloquium*, vol. 4, Aachen: Chemnitz, 2000, p. 10-20.
- [7] A. Wank, « Basics of Thermal Spray Technology I Processes », p. 20.
- [8] T. McKechnie et P. Y.K. Liaw, « VPS Forming of Refractory Metals and Ceramics for Space Furnace Containment Cartridges », *Therm. Spray Coat.*, p. 297-302, 1993.
- [9] S. Nourouzi, « Contribution à l'étude du procédé arc-fil pour la réalisation de dépôts métalliques durs résistants à l'usure abrasive », Thèse de doctorat, Université de Limoges, 2004.
- [10] P. L. Fauchais, J. V. R. Heberlein, et M. Boulos, *Thermal Spray Fundamentals: From Powder to Part*. Springer US, 2014.
- [11] L. Powlowski et A. Hill, « Properties of plasma sprayed YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub> high-temperature superconductors, in Thermal Spray », *TF Bernecki*, p. 641-646.
- [12] J. Fiszdon et W. Gauk, « Mesures des paramètres du jet de plasma pour plasmatron de projection », *Htes Tempér*, vol. 13, p. 11-15, 1976.
- [13] R. Perrin et J.-P. Scharff, *Chimie Industrielle*. Paris, France: Dunod, 1999.
- [14] R. . Neiser et M. . Smith, « Oxidation in wire HVOF-sprayed steel », *J Therm Spray Technol*, 1998.
- [15] A. . Syed et P. Denoijen, « In flight oxidation of metallic particles in plasma spraying, in Thermal Spray », p. 985-992, 2003.
- [16] S. . Asar, « Co-projection d'alumine et d'acier inoxydable par plasma d'arc », Thèse de doctorat, Université de Limoges, 2004.
- [17] G. Jandin et Z. Liao, « Correlations between operating condition microstructure and mechanical properties of twin wire arc sprayed steel coating. », p. 298-305, 2003.
- [18] S. Valette, « Influence de la préoxydation d'un acier sur l'adhérence de son revêtement en alumine déposé par voie plasma thermique », Thèse de doctorat, Université de Limoges, Paris, France, 2004.
- [19] C. Richard, « Étude des caractéristiques mécaniques de revêtements projetés par procédés thermiques », Thèse de l'UTC, Compiègne, 1992.
- [20] A. Kherraf, « Propriétés mécaniques et biomécaniques de dépôts obtenus par projection thermique «Application de l'Emission Acoustique» », Thèse de doctorat, UNIVERSITE DE BATNA, 2014.

- [21] D. Landolt, *Corrosion et chimie de surface des matériaux*, Première. presses polytechniques et universités romandes, 1993.
- [22] H. Uhlig, *Corrosion et protection*, Première. Paris, France: Dunod, 1970.
- [23] J.-P. Diard, L. G. Bernard, et Claude, *Cinétique électrochimique*, 1ère édition. Hermann.
- [24] M. Pourbaix, *Atlas d'équilibres électrochimiques*. Gauthiers-Villars, 1963.
- [25] O. Blahcen, « Corrosion cours et exercices ». Université de Biskra, 2014.
- [26] M. Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibria*. Pergamon Press, Oxford, 1966.
- [27] H. H. Strehblow et B. Titze, *The investigation of the passive behaviour of copper in weakly acid and alkaline solutions and the examination of the passive film by ESCA and ISS*, vol. 25. Elsevier, 1980.
- [28] M. V. Vazquez, S. R. de Sanchez, E. J. Calvo, et D. J. Schiffrin, « The electrochemical reduction of hydrogen peroxide on polycrystalline copper in borax buffer », *J. Electroanal. Chem.*, vol. 374, n° 1, p. 179-187, août 1994.
- [29] A. L. Bacarella et J. C. Griess, « The Anodic Dissolution of Copper in Flowing Sodium Chloride Solutions Between 25° and 175°C », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 120, n° 4, p. 459-465, janv. 1973.
- [30] E. Geler et D. S. Azambuja, « The electrochemical behavior of brass in 0.1 M HCl solution », *J. Braz. Chem. Soc.*, vol. 8, n° 2, p. 165-168, 1997.
- [31] A. Srivastava et R. Balasubramaniam, « Electrochemical impedance spectroscopy study of surface films formed on copper in aqueous environments », *Mater. Corros.*, vol. 56, n° 9, p. 611-618.
- [32] G. Bianchi et P. Longhi, « Copper in sea-water, potential-pH diagrams », *Corros. Sci.*, vol. 13, n° 11, p. 853-864, janv. 1973.
- [33] F.-Y. Ma, « Corrosive Effects of Chlorides on Metals », in *Pitting Corrosion*, Prof. Nasr Bensalah, 2012, p. 140-177.
- [34] A. Groysman, *Corrosion for Everybody*. Springer Netherlands, 2010.
- [35] T. Standish *et al.*, « CORROSION OF COPPER-COATED STEEL HIGH LEVEL NUCLEAR WASTE CONTAINERS UNDER PERMANENT DISPOSAL CONDITIONS », *Electrochimica Acta*, vol. 211, p. 331-342, sept. 2016.
- [36] Daan Frenkel et Berend Smit, *Understanding Molecular Simulation, Second Edition\_ From Algorithms to Applications*. Elsevier Inc, 2001.
- [37] Akira Satoh, *Introduction to Practice of Molecular Simulation Molecular Dynamics, Monte Carlo, Brownian Dynamics, Lattice Boltzmann and Dissipative Particle Dynamics*. Elsevier Inc, 2011.
- [38] Massobrio, C et Bernasconi, M, *Molecular Dynamics Simulations of Disordered Materials From Network Glasses to Phase-Change Memory Alloys*, vol. 215. 2015.
- [39] Michael P. Allen et Dominic J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*. Oxford University Press, 2017.
- [40] Richard LeSar et D.W. Brenner, *Introduction to Computational Materials Science*, vol. 217. Cambridge University Press, 2013.
- [41] D.W. Brenner, *The art and science of an analytical potential*, vol. 217. Wiley, 2000.
- [42] Kunio TAKAHASHI et Chikara NARA, « Calculation of surface energy and simulation of reconstruction for Si(111) 3×3, 5×5, 7×7, and 9×9 DAS structure », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 151, n° 3-4, p. 299-301, 2000.

- [43] G.O.A. Janssens et B.G. Baekelandt, « Reactivity indices and fluctuation formulas in density functional theory: Isomorphic ensembles and a new measure of local hardness », *Chem. Phys. Lett.*, vol. 99, n° 8, 1995.
- [44] H. Zhang et E. Iype, « Molecular dynamics study on thermal dehydration process of epsomite ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) », *Energy Technol.*, vol. 40, n° 14, p. 1157-1166, 2014.
- [45] O. Assowe et O. Politano, « Reactive Molecular Dynamics of the Initial Oxidation Stages of Ni(111) in Pure Water: Effect of an Applied Electric Field », *J. Phys. Chem.*, vol. 116, n° 48, p. 11796-11805, 2012.
- [46] W.J. Mortier et S.K. Ghosh, « Electronegativity-equalization method for the calculation of atomic charges in molecules », *J Am. Chem. Soc.*, vol. 108, n° 15, p. 4315-4320, 1986.
- [47] Anthony K Rappe et William A Goddard III, « Charge equilibration for molecular dynamics simulations », *Am. Chem. Soc.*, vol. 95, n° 6, p. 3358-3363, 1991.
- [48] adri C. T. van Duin et siddharth Dasgupta, « ReaxFF: A Reactive Force Field for Hydrocarbons », *J. Phys. Chem. A*, vol. 105, p. 9396, 2001.
- [49] A. C. T. van Duin *et al.*, « Development and Validation of a ReaxFF Reactive Force Field for Cu Cation/Water Interactions and Copper Metal/Metal Oxide/Metal Hydroxide Condensed Phases », *J. Phys. Chem. A*, vol. 114, n° 35, p. 9507-9514, sept. 2010.
- [50] Jeremy Q. Broughton et Farid F. Abraham, « A comparison of the fcc(111) and (100) crystal-melt interfaces by molecular dynamics simulation », *Chem. Phys. Lett.*, vol. 71, n° 3, p. 456-459, 1980.
- [51] Kerson Huang, *Statistical Mechanics, 2nd Edition*. Wiley, 1987.
- [52] H. J. Berendsen et J. P. M. Postma, « Molecular dynamics with coupling to an external bath », *J. Phys. Chem. A*, vol. 81, n° 8, p. 3684-3690, 1984.
- [53] Christopher C. Berndt, « Measurement and Analysis of Adhesion Strength for Thermally Sprayed Coatings », *Journal Therm. Spray Technol.*, vol. 3, n° 1, p. 75-104, 1994.
- [54] W.L. Oberkampf, « WHAT ARE VALIDATION EXPERIMENTS? », *Exp. Tech.*, vol. 25, n° 3, p. 35-40, 2001.
- [55] J. Mostaghimi et S. Chandra, « Proceedings of the 29th International conference on Metallurgical Coatings and Thin Films (ICMCTF) », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 163-164, p. 1-760, 2002.
- [56] M.Y. Zhang, « Simulations of Droplet Spreading and Solidification Using an Improved SPH Model », *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 51, n° 13-14, p. 3410-3419, 2008.
- [57] R. Ghafouri-Azar, « Modeling development of residual stresses in thermal spray coatings », *Comput. Mater. Sci.*, vol. 35, n° 1, p. 13-26, 2006.
- [58] J.-P. Delplanque et R. Rangel, « An improved model for droplet solidification on a flat surface », *J. Mater. Sci.*, vol. 32, n° 6, p. 1519-1530, 1997.
- [59] L. Pawlowski, « Suspension and Solution Thermal Spray Coatings », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 203, n° 19, p. 2807-2829, 2009.
- [60] S. Goel et X. Luo, « Wear mechanism of diamond tools against single crystal silicon in single point diamond turning process », *Tribol. Int.*, vol. 57, p. 272-281, 2013.

- [61] « ADF Modeling Suite: making computational chemistry work for you », *Software for Chemistry & Materials*. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.scm.com/>. [Consulté le: 10-juin-2018].
- [62] J. Shimizu et E. Ohmura, « Molecular Dynamics Simulation of Flattening Process of a High-Temperature, High-Speed Droplet—Influence of Impact Parameters », *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 16, n° 5-6, p. 722–728, 2007.
- [63] SauravGoel et Nadimul HaqueFaisal, « Atomistic investigation on the structure–property relationship during thermal spray nanoparticle impact », *Comput. Mater. Sci.*, vol. 84, p. 163-174, 2014.
- [64] Escure, C et Vardelle, M, « Experimental and Theoretical Study of the Impact of Alumina Droplets on Cold and Hot Substrates », *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 23, n° 2, p. 185-221, 2003.
- [65] Geng Hong-Xia et Geng Hao-Ran, « Variations for Pure Cu Melt Viscosity with Different Atmospheres », *Chin. Phys. Lett.*, vol. 20, n° 7, 2003.
- [66] Sanjeev Chandra et Pierre Fauchais, « Formation of Solid Splats During Thermal Spray Deposition », *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 18, n° 2, p. 148-180, 2008.
- [67] Jeremy Q. BROUGHTON et Farid F.Abraham, « RAPID COOLING OF SILICON (111)-MELT INTERFACES BY MOLECULAR DYNAMICS », *J. Cryst. Growth*, vol. 75, n° 3, p. 613-622, 1986.
- [68] D. D. Macdonald, « Some Advantages and Pitfalls of Electrochemical Impedance Spectroscopy », *CORROSION*, vol. 46, n° 3, p. 229-242, 1990.
- [69] Byoungseon Jeon, « Atomistic insights into aqueous corrosion of copper », *J. Phys. Chem.*, vol. 134, n° 23, p. 4706, 2011.
- [70] Michael D. Skarlinski1 et David J. Quesnel, « Effect of native oxide layers on copper thin-film tensile properties: A reactive molecular dynamics study », *J. Appl. Phys.*, vol. 118, n° 23, p. 5306, 2015.
- [71] Omar Assowe Dabar et Olivier Politano, « A Reactive Force Field Molecular Dynamics Simulation Study of Corrosion of Nickel », *Defect Diffus. Forum*, vol. 145, n° 39, p. 323-325, 2012.
- [72] HosseinDorMohammadi et QinPang, « Atomistic simulation of initial stages of iron corrosion in pure water using reactive molecular dynamics », *Comput. Mater. Sci.*, vol. 145, p. 126-133, 2018.
- [73] Snehasis Chowdhuri et Amalendu Chandra, « Dynamics of ionic and hydrophobic solutes in water-methanol mixtures of varying Composition Citation », *J. Chem. Phys.*, vol. 123, n° 23, p. 4501, 2005.
- [74] K. Bobzin et N. Bagcivan, « Modeling and Simulation of Microstructure Formation for Porosity Prediction in Thermal Barrier Coatings Under Air Plasma Spraying Condition », *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 975, n° 18, 2009.
- [75] Matilda Backholm, « Roughness of glancing angle deposited titanium thin films: an experimental and computational study », *Nanotechnology*, vol. 23, n° 38, 2012.
- [76] John A. Thornton, « Influence of substrate temperature and deposition rate on structure of thick sputtered cu coatings », *J. Vac. Sci. Technol.*, vol. 12, n° 4, p. 830, 1975.

- [77] John A. Thornton, « Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings », *J. Vac. Sci. Technol.*, vol. 11, n° 4, p. 666, 1974.
- [78] D. Kolman et K. Voleník, « Modeling of Oxidation during Plasma Spraying of Iron Particles », *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 22, n° 3, p. 437–450, 2002.
- [79] Montgomery, Douglas, *Design and Analysis of Experiments (8th ed.)*. Wiley, 2013.
- [80] Oehlert, Gary, *A First Course in Design and Analysis of Experiments*. W. H. Freeman, 2000.
- [81] George, Box, *Improving Almost Anything (Revised ed.)*. John Wiley & Sons, 2006.