

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et
de la recherche scientifique

وزارة التعليم العالي
والبحث العلمي

Ecole Nationale Polytechnique



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات

Département de Métallurgie

**Projet de fin d'études pour l'obtention du diplôme
d'ingénieur d'état en Métallurgie**



Proposé et dirigé par :

Mr. B. DEMRI

Réalisé par :

Mr. BEDDEK Sofiane

Juin 2014

Ecole Nationale Polytechnique, Hacén Badi, B.P, El-Harrach, 16200 Alger
Tél: 021.52.53.01-03, Fax: 021.52.29.73, www.enp.edu.dz.

الملخص

تعتبر تغطية المعادن الغير قابلة للأكسدة بعازل، عن طريق القذف الحراري، غالبا الحل الأمثل من أجل تحسين خصائص هذه المعادن ضد قابلية الأكسدة . في إطار هذا البحث تم إنجاز الأغطية العازلة بواسطة القذف الحراري عن طريق القوس الكهربائي و ذلك بتغطية الفولاذ العادي (E33) بالنحاس لحمايته من الأكسدة في الوسط الغازي. ولهذا تمت معالجة العينات حراريا لمدة 5 ساعات في درجات حرارة مختلفة. الخصائص التي تمت دراستها تتعلق بالتركيبية الداخلية لهذه العوازل و قابلية الأكسدة. لدراسة هذه الخصائص، تمت الاستعانة بالتقنيات التالية DRX, MEB على العينات المعالجة حراريا في فرن دون هواء. كما قمنا أيضا بالدراسة الكيميائية لتلك العينات في الغاز المؤكسد (كبريتيد الهيدروجين H_2S) و مدى تأثيره على الفولاذ العادي و النحاس.

الكلمات المفتاحية : القذف الحراري، معدن غير قابل للتأكسد، القوس الحراري، قابلية الأكسدة، الدراسة الكيميائية، معالجة حرارية.

Résumé

Les revêtements en cuivre sont souvent utilisés pour améliorer la résistance à la corrosion dans divers milieux. Dans le présent travail, des dépôts de cuivre ont été réalisés sur un acier E33 par projection thermique arc-fil.

Les échantillons ont ensuite subi des traitements thermiques pendant 5h à différentes températures dans le but d'améliorer leurs propriétés mécaniques et physico-chimiques. Les échantillons ont été étudiés par microscopie optique et électronique (MEB). Les études effectuées sur la surface des échantillons ont montré que le revêtement est essentiellement constitué de cuivre en l'absence de traitement thermique. Lorsque les échantillons subissent un traitement thermique, l'oxygène est détecté dans le revêtement. Ces résultats sont confirmés par diffraction des rayons X (DRX) qui montrent la transformation de cuivre en phase amorphe. Par ailleurs, le traitement thermique accroît également la microdureté des dépôts. Les études de corrosion en milieu gazeux (H_2S) montrent d'une part la corrosion par piqure de l'acier et la passivation de cuivre qui a formé un film protecteur et protéger l'acier.

Mots clés: cuivre, acier, projection thermique, arc-fil, traitement thermique, MEB, DRX, microdureté, dureté, corrosion.

Abstract

Coatings of copper are often used to improve the corrosion resistance in several environments. In the present work, copper coatings were made on resual steel by arc thermal spray method.

The samples were then subjected to thermal treatments at different temperatures during 5h in order to improve their mechanical and physicochemical properties. The samples were then examined by optical and scanning electron microscopy (SEM). Studies on the

surface of the samples showed that the coating consists essentially of pure copper . When the samples are heat treated, oxygen is detected in the coating. These results are confirmed by X ray diffraction (XRD).this technic showed that the coating transforms into an amorphous phase Furthermore, the heat treatment also increases the microhardness of the deposits. Studies of corrosion in a gaseous medium (H₂S) show pitting corrosion of steel and copper passivation are formed and a protective film to protect the steel.

Keywords: copper, steel, thermal spraying, arc-wire, heat treatment, SEM, XRD, microhardness, hardness, corrosion.

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Dieu le tout puissant et miséricordieux, qui m'a donné la force et la patience d'accomplir mon projet de fin d'étude.

Mes sincères remerciements et ma profonde gratitude à Monsieur «B. Demri», mon encadreur, pour m'avoir dirigé, orienté, soutenu et dont les compétences intellectuelles, l'expérience, la modestie, la patience et la disponibilité ont grandement contribué à l'aboutissement de ce mémoire. Qu'il trouve ici l'expression de mon profond respect.

Je tiens à remercier Monsieur «A.Daimellah » professeur à E.N.P pour avoir accepté de présider le jury, ainsi que Mr « A. Dellali» et Mr « H.Yousfi» professeurs à E.N.P d'avoir examiné mon travail, pour leurs remarques judicieuses et leurs critiques enrichissantes qui vont valoriser mon mémoire.

Je souhaiterai également remercier tous mes enseignants du département de Génie des Matériaux de l'ENP, pour avoir participé à ma formation.

Finalement, Je tiens à remercier toute personne qui a participé de près ou de loin à l'exécution de ce modeste travail, et qui par leur compréhension et leur aide, j'ai pu accomplir mon travail de recherche.

Dédicaces

A ma mère qui est la plus chère au monde, que Dieu la protège, et que ce travail fasse qu'elle soit fière de moi.

A mes frères, ma sœur, ma femme que j'aime très fort, et à qui je souhaite tout le bonheur et la réussite du monde,

A tous mes amis chacun par son nom,

A tous les étudiants de 3ème année du Département de Métallurgie,

A tous ceux que j'aime et qui m'aiment, où qu'ils soient,

A tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin.

Sofiane

LISTE DES FIGURES

Chapitre I : Généralités sur les matériaux utilisés

<i>Fig I. 1 Diagramme d'équilibre Fe-C</i>	<i>3</i>
<i>Fig I. 2 Diagramme binaire fer cuivre.....</i>	<i>4</i>
<i>Fig I. 3 Corrosion bactérienne.....</i>	<i>7</i>
<i>Fig I. 4 Corrosion par piqûres</i>	<i>8</i>

Chapitre II : La projection thermique

<i>Fig II. 1 Place de la projection thermique dans les traitements de surface</i>	<i>17</i>
<i>Fig II. 2 Principe fondamental de la projection thermique</i>	<i>19</i>
<i>Fig II. 3 Schéma de principe d'un dispositif de projection à l'arc électrique [24]......</i>	<i>20</i>
<i>Fig II. 4 Schéma de principe d'un pistolet flamme-poudre</i>	<i>24</i>
<i>Fig II. 5 Principe de fonctionnement d'un pistolet flamme-fil</i>	<i>25</i>
<i>Fig II. 6 Représentation schématique de la projection plasma</i>	<i>26</i>
<i>Fig II. 7 Schéma du principe du procédé HVOF</i>	<i>27</i>
<i>Fig II. 8 Principe du fonctionnement d'un canon à détonation</i>	<i>28</i>
<i>Fig II.9 Illustration schématique de la coupe d'un dépôt en croissance réalisé par projection thermique</i>	<i>32</i>

Chapitre III : Techniques et méthodes expérimentales

<i>Fig III. 1 Micrographie de l'acier par MEB et spectre EDS correspondant.</i>	<i>40</i>
<i>Fig III. 2 Micrographie du cuivre par le MEB et l'EDS.....</i>	<i>41</i>
<i>Fig III. 3 Pistolet de projection à arc électrique « Arc spray 234 ».....</i>	<i>43</i>
<i>Fig III. 4 Microstructure de l'interface du dépôt de cuivre sur l'acier.....</i>	<i>44</i>
<i>Fig III. 5 Schéma de montage du four sous vide.</i>	<i>46</i>

<i>Fig III. 6 Courbe d'étalonnage du four sous vide.....</i>	<i>47</i>
<i>Fig III. 7 Polisseuse mécanique utilisée.....</i>	<i>48</i>
<i>Fig III. 8 Microstructure de l'interface de dépôt cuivre sur l'acier E33 et les lignes de calcul de l'épaisseur de revêtement.....</i>	<i>51</i>
<i>Fig III. 9 Pénétrateur de type Vickers et géométrie de l'empreinte.</i>	<i>52</i>
<i>Fig III. 10 Machine de microdureté utilisée dans notre étude.</i>	<i>53</i>
<i>Fig III. 11 Schéma explicatif de phénomène de corrosion gazeuse.....</i>	<i>55</i>
<i>Fig III. 12 Résumé les différentes étapes de mesure par analyse d'images.....</i>	<i>56</i>

Chapitre IV : Résultats expérimentaux et interprétations

<i>Fig IV. 1 (a) Micrographie à l'état brute de l'acier E33 attaqué par le Nétal ;(b) puis recuit à 550°C.....</i>	<i>57</i>
<i>Fig IV. 2 (a) Micrographie à l'état brute du dépôt de cuivre réalisé par projection thermique à température ambiante ; (b) puis recuit à 550°C.</i>	<i>58</i>
<i>Fig IV. 3 (a) Micrographie à l'état brute du dépôt Cu/Acier après polissage ; (b) puis recuit à 550°C.....</i>	<i>59</i>
<i>Fig IV. 4 Micrographie de l'interface de l'échantillon non recuit.....</i>	<i>60</i>
<i>Fig IV. 5 Micrographie de l'interface de l'échantillon recuit à 450°C pendant 5 heures sous vide.</i>	<i>60</i>
<i>Fig IV. 6 Micrographie de l'interface recuit à 550°C pendant 5 heures sous vide.</i>	<i>61</i>
<i>Fig IV. 7 Micrographie de l'interface de l'échantillon recuit à 650°C pendant 5 heures sous vide.</i>	<i>61</i>
<i>Fig IV. 8 Micrographie de l'interface de l'échantillon recuit à 800°C pendant 5 heures sous vide.</i>	<i>62</i>
<i>Fig IV. 9 Micrographie de l'interface de l'échantillon recuit à 550°C pendant 5 heures à l'air.....</i>	<i>63</i>
<i>Fig IV. 10 Micrographie de l'interface de l'échantillon recuit à 550°C pendant 5 heures à l'air.....</i>	<i>63</i>

<i>Fig IV. 11 Epaisseur de revêtement de cuivre mesuré par optikaview2.....</i>	<i>65</i>
<i>Fig IV. 12 Diagramme de la diffraction des rayons X de Cu/Acier non recuit</i>	<i>67</i>
<i>Fig IV. 13 Diagramme de diffraction des rayons X de l'échantillon Cu/Acier recuit à 450°C</i>	<i>69</i>
<i>Fig IV. 14 Diagramme de diffraction des rayons X de l'échantillon Cu/Acier recuit à 800°C</i>	<i>70</i>
<i>Fig IV. 15 Histogramme de la macrodureté des différents recuits.....</i>	<i>72</i>
<i>Fig IV. 16 Profil de la microdureté à l'interface de l'échantillon non recuit.....</i>	<i>73</i>
<i>Fig IV. 17 Histogramme de la microdureté des différents de l'échantillon recuits.....</i>	<i>74</i>
<i>Fig IV. 18 (a) Micrographies de l'acier E33 sans recuit après des essais de corrosion pendant 72 heures ;(b) essais de corrosion de cuivre pendant 72 heures.....</i>	<i>77</i>
<i>Fig IV. 19 (a) Micrographies de l'acier E33 sans recuit après des essais de corrosion pendant 72 heures ;(b) essais de corrosion de cuivre pendant 72 heures ;(c) corrosion de Cu/acier.....</i>	<i>78</i>
<i>Fig IV. 20 Diagramme de diffraction des rayons X de Cu après attaque par H₂S.....</i>	<i>79</i>
<i>Fig IV. 21 Diagramme de la diffraction des rayons X de l'acier E33 après attaque par le sulfure d'hydrogène H₂S.....</i>	<i>80</i>
<i>Fig IV. 22 Formes de corrosion après 72 heures d'attaque de H₂S.....</i>	<i>81</i>
<i>Fig IV. 23 Mise en évidence des piqûres par traitement d'images, échantillon de l'acier E33 sans recuit après des essais de corrosion pendant 72 heures.</i>	<i>82</i>

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre I : Généralités sur les matériaux utilisés

<i>Tableau I. 1 Les principaux facteurs de corrosion .</i>	6
<i>Tableau I. 2 Principales propriétés physiques et mécaniques du cuivre</i>	13
<i>Tableau I. 3 Potentiels d'équilibres standards mesurés par rapport à l'électrode à hydrogène</i>	15

Chapitre III : Techniques méthodes expérimentales

<i>Tableau III. 1 Composition des éléments chimiques de l'acier par EDS.</i>	40
<i>Tableau III. 2 Composition chimiques de cuivre pur par EDS.</i>	41
<i>Tableau III. 3 Conditions de projection.</i>	42
<i>Tableau III. 4 Paramètres de la diffraction.</i>	50

Chapitre IV : Résultats expérimentaux et interprétations

<i>Tableau IV. 1 Epaisseur de revêtement de cuivre mesuré par optikaview2.</i>	<i>66</i>
<i>Tableau IV. 2 calcule l'angle de diffraction 2θ.....</i>	<i>68</i>
<i>Tableau IV. 3 Macroducté moyenne HV_{10moy} des différents échantillon.....</i>	<i>71</i>
<i>Tableau IV. 4 La microducté moyenne $HV_{0.3moy}$ des différents échantillon recuits.....</i>	<i>74</i>
<i>Tableau IV. 5 Résultats de l'essai de corrosion de l'acier et de cuivre dans H_2S.....</i>	<i>76</i>
<i>Tableau IV. 6 Résultats du calcul de piqûres</i>	<i>82</i>

Sommaire

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

Chapitre I: Généralités sur les matériaux utilisés

I.1. Généralités sur les aciers.....	2
I.2. Aciers d'usage général.....	2
I.3. Les diagrammes fer carbone et fer cuivre.....	3
I.4. La corrosion des aciers.....	4
1.4.1. Introduction.....	4
1.4.2. Définition de la corrosion.....	5
1.4.3. Importance de la corrosion.....	5
1.4.4. Les facteurs de la corrosion.....	5
1.4.5. Environnements corrosifs.....	6
1.4.6. Les types de corrosion.....	6
1.4.6.1. Corrosion chimique.....	6
1.4.6.2. Corrosion biochimique.....	7
1.4.6.3. Corrosion électrochimique.....	7
1.4.7. Les formes de la corrosion.....	7
1.4.7.1. Corrosion uniforme.....	8
1.4.7.2. Corrosion par piqûres.....	8
1.4.7.3. Corrosion galvanique.....	9
1.4.7.4. Corrosion intergranulaire.....	9
1.4.7.5. Corrosion sélective.....	9
1.4.7.6. Corrosion caverneuse.....	9
1.4.7.7. Corrosion sous contraintes.....	10
1.4.8. La protection contre la corrosion.....	10
1.4.8.1. Choix du matériau.....	10
1.4.8.2. Protection par revêtement métallique.....	10
1.4.8.3. Protection par Revêtement non métallique.....	11
1.4.8.4. Protection anodique du métal par passivation.....	11
I.5. le cuivre et ses propriétés.....	11
1.5.1. Cuivres industriels non alliés.....	11
1.5.1.1. Définitions.....	11
1.5.1.2. Propriétés physiques et mécaniques du cuivre.....	12
1.5.1.3. Propriétés chimiques du cuivre.....	14
1.5.2. Le cuivre et l'oxygène.....	14
1.5.3. Résistance à la corrosion.....	14
1.5.3.1. Caractéristiques de base.....	14
1.5.3.2. Comportement vis-à-vis de la corrosion atmosphérique.....	15

Chapitre II: La projection thermique

II.1. Importance des traitements de surface.....	16
II.2. Historique et principe de la projection.....	18
II.3. Types de projection thermique.....	19
II.3.1. Projection arc électrique entre deux fils.....	19
II.3.1.1. Fils de la projection thermique.....	22
II.3.1.2. Avantages et inconvénients de la projection arc-fil.....	22

II.3.2. Projection thermique à la flamme	23
II.3.2.1. Projection flamme-poudre	24
II.3.2.2. Projection flamme-fil.....	25
II.3.3. Projection plasma	26
II.3.4. Projection hypersonique (HVOF: High Velocity Oxy Fuel).....	27
II.3.5. Canon à détonation	27
II.4. Préparation de substrat.....	28
II.4.1. Dégraissage	29
II.4.2. Rinçage après dégraissage.....	30
II.4.3. Décapage	30
II.4.4. Rinçage après décapage.....	31
II.5. Traitement des dépôts après la projection.....	31
II.6. Construction du dépôt.....	31
II.6.1. Phénomènes d'oxydation	33
II.6.1.1. Oxydation des gouttelettes en vol.....	33
II.6.1.2. Oxydation lors de la formation du dépôt	34
II.6.2. Caractéristiques du dépôt	34
II.7. Résistance à la corrosion.....	37

Chapitre III: Technique et méthodes expérimentales

III.1. Introduction	39
III.2. Matériaux utilisés	39
III.2.1. Substrat.....	39
III.2.2. dépôt de Cuivre	40
III.2.3. Préparation des échantillons.....	41
III.2.4. Condition opératoire d'élaboration des échantillons	42
III.2.5. Réalisation du dépôt.....	43
III.3. Traitement thermique des échantillons.....	44
III.4. Conception du four sous vide	44
III.4.1. Principe de fonctionnement	45
III.4.2. Etalonnage du four	46
III.5. Techniques de caractérisation microstructurale	47
III.5.1. Analyse métallographique.....	47
III.5.1.2. Microscopie optique	49
III.5.1.3. Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	49
III.5.1.4. Diffraction des rayons X	49
III.5.2. Contrôle de l'épaisseur de la couche déposée.....	50
III.6. Technique de caractérisations physique et mécanique des échantillons	51
III.6.1. Essai de Dureté Vickers	51
III.6.2. Essai de Micro dureté.....	53
III.7. Technique d'analyse chimique	54
III.7.1. Production de H ₂ S (sulfure d'hydrogène)	54
III.7.2. Analyse des piqûres de corrosion après attaque de H ₂ S	56

Chapitre IV: Résultats expérimentaux et interprétations

IV.1. Caractérisation microstructurale	57
IV.1.1. Caractérisation par microscopie optique.....	57
IV.1.1.1. Caractérisation micrographique des surfaces.....	57
IV.1.1.2. Caractérisation micrographique des interfaces	59
IV.1.1.3. Mesure de l'épaisseur de revêtement	64
IV.1.2. Résultats des analyses par diffraction des rayons X.....	67
IV.2. Propriétés physiques et mécaniques des dépôts	71
IV.2.1. Résultats de l'essai mécanique de macrodureté.....	71
IV.2.2. Résultats de l'essai mécanique de microdureté	72
IV.3. Réactivité chimique.....	75
IV.3.1. Caractérisations micrographiques des surfaces attaquées par H ₂ S.....	75
IV.3.2. Résultats des analyses par diffraction des rayons X des échantillons corrodés par H ₂ S	78
IV.3.3. Résultat d'analyse des piqûres de corrosion après attaque de H ₂ S.....	80
Conclusion générale	83

Références bibliographiques

ANNEXES

Introduction Générale

Introduction générale

Dans la plupart des industries, l'utilisation des pièces mécaniques est très souvent limitée par un endommagement superficiel due à l'une ou/et à l'autre des formes d'usure, de fatigue ou de corrosion.

Pour remédier à ce genre de dégradations, des traitements superficiels sont utilisés soit pour améliorer les propriétés en surface des matériaux ou alors en tant que moyens de rénovation et de récupération de ces pièces usées systématiquement, ces traitements génèrent des contraintes résiduelles qui participent au comportement global de la structure ainsi créée.

Parmi la diversité des traitements de surfaces utilisés, la technique de projection thermique a pour objectif la mise en place de couches protectrices ou le rechargement des matériaux endommagés.

Dans le cadre de ce travail, nous nous proposons d'abord d'élaborer par projection thermique un dépôt de cuivre sur un substrat en acier de nuance **E33** déposés par un pistolet à l'arc électrique, la deuxième partie consiste à faire des traitements de recuit à différentes températures dans un four sous vide sur les comportements métallurgiques des matériaux. Une troisième partie est consacrée à la caractérisation métallurgique et mécanique (structure métallurgique dureté, micro dureté...) de ce matériau puis une quatrième partie pour les tests de corrosion ainsi que leurs interprétations.

Cette étude sera terminée par une conclusion générale et des perspectives pour des éventuels travaux futurs.

Chapitre I:
Généralités sur les
matériaux utilisés

I.1. Généralités sur les aciers

Les aciers sont essentiellement des alliages de fer et de carbone qui contiennent en outre certains autres éléments introduits en faible quantité au moment de leur élaboration dans le but de modifier certaines de leurs propriétés. Dans tous les cas, la teneur en carbone des aciers est inférieure à 2,4 % pratiquement [1]. En fonction du nombre d'éléments d'alliages ajoutés au fer et de leur teneur, les aciers présentent un très grand nombre de nuances différentes. On peut classer les divers types d'alliages à base de fer selon leur composition chimique ou selon leur domaine d'utilisation. C'est cette dernière classification que nous adoptons ici et qui nous permet de considérer les quatre familles suivantes :

- a) Les aciers au carbone d'usage général.
- b) les aciers de traitement thermique
 - Alliés (faiblement alliés et fortement alliés)
 - Non alliés.
- c) Les aciers à outils.

I.2. Aciers d'usage général

Les aciers d'usage général ou les aciers de base non alliés sont constitués essentiellement de fer et de carbone avec de petites additions des éléments tels le manganèse et le silicium pour leur conférer des propriétés mécaniques requises [2].

Un des défauts majeurs des aciers ordinaires est l'altération par l'action de l'atmosphère et plus encore, par les divers produits au contact desquels ils peuvent se trouver.

La rouille est la première manifestation de cette altération, mais des attaques beaucoup plus profondes peuvent se produire par l'action de gaz ou de liquides plus réactifs.

Parmi les solutions proposées pour la protection contre la corrosion, on procède entre autre à des traitements de surface tels les revêtements, les procédés de diffusion, les peintures,....

I.3. Les diagrammes fer carbone et fer cuivre

Le diagramme d'équilibre fer-carbone de la figure (1.1) montre les différentes phases susceptibles d'être présentes aux températures d'étude [1]. On distingue sur ce diagramme :

- ✚ l'austénite γ : solution solide d'insertion de carbone dans le fer γ (c.f.c), pour $T > 800^\circ\text{C}$. L'acier est alors monophasé [3]. La nucléation de l'austénite intervient instantanément aux joints de grains des colonies de perlite et la croissance alors contrôlée par la diffusion du carbone. A haute température, la vitesse de croissance de l'austénite est extrêmement rapide [14] ;
- ✚ la ferrite α : solution solide d'insertion du carbone dans le fer α (phase c.c) ;
- ✚ la cémentite ou carbure de fer Fe_3C : de teneur égale à 6,67% en masse de C. Ce carbure est un composé interstitiel à maille orthorhombique. La cémentite est un carbure métastable, qui peut se décomposer en ferrite (ou austénite) et graphite selon :

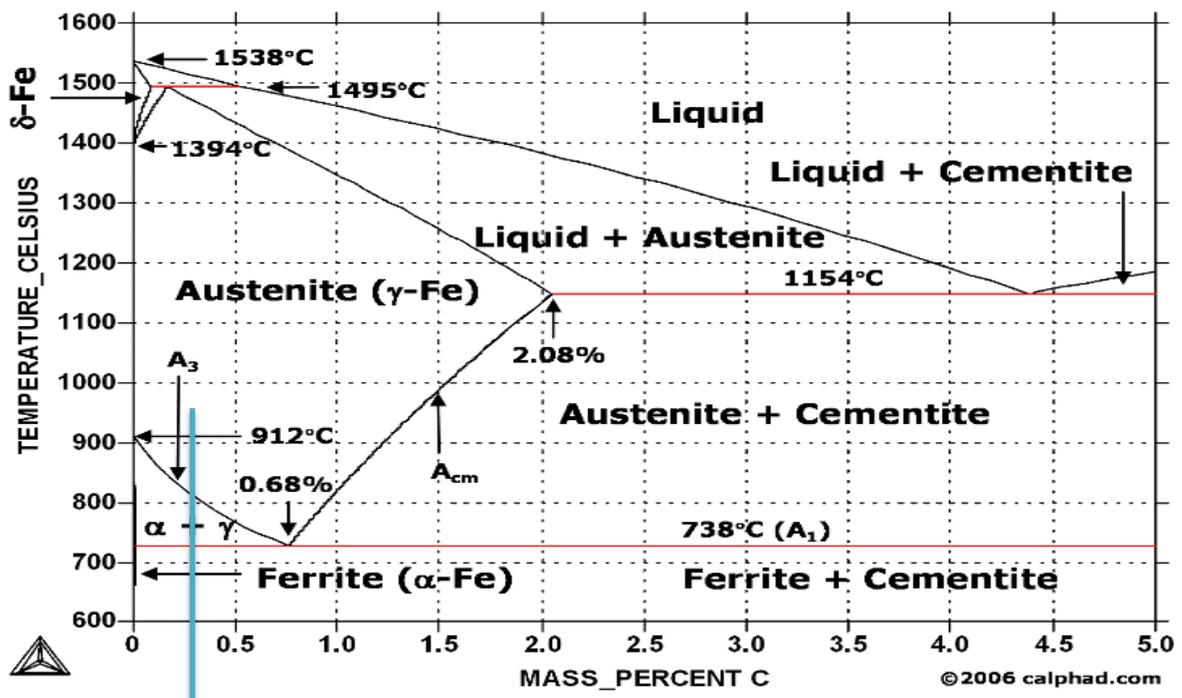


Fig I. 1 Diagramme d'équilibre Fe-C [4].

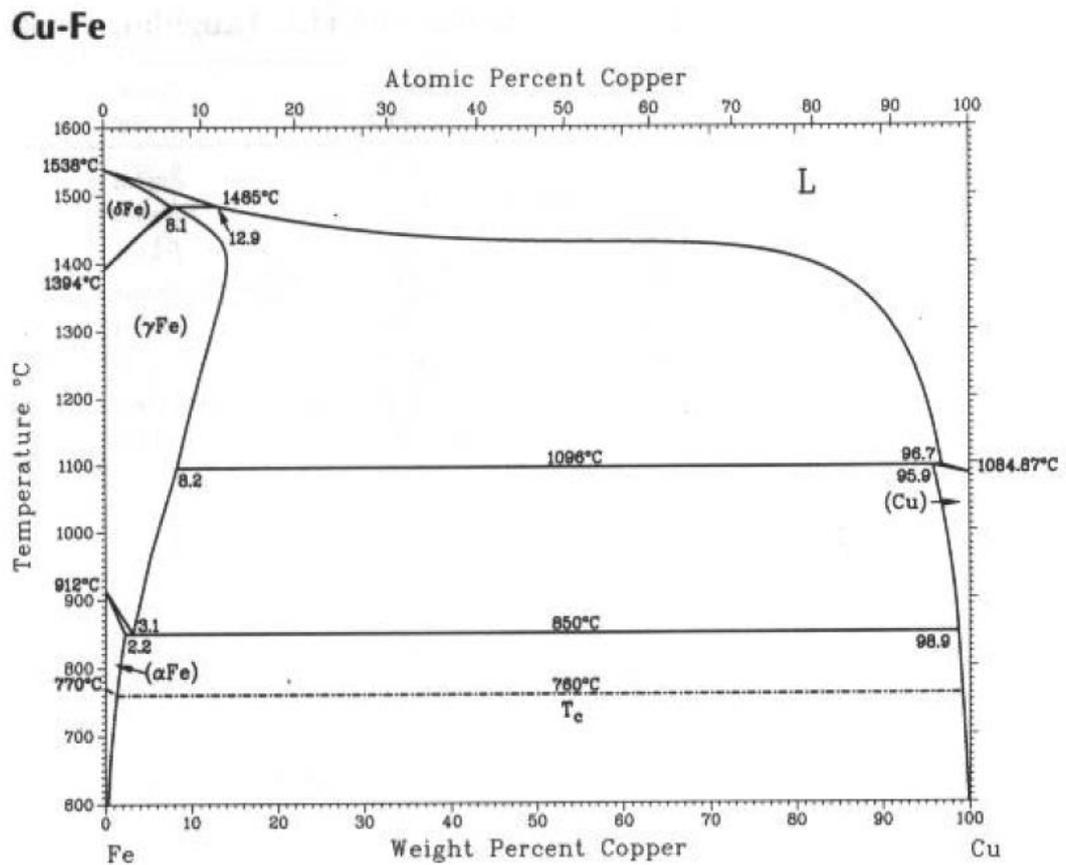


Fig I. 2 Diagramme binaire fer cuivre.

I.4. La corrosion des aciers

1.4.1. 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 [5].

Le but principal de ce travail est l'étude du comportement des aciers au carbone et de cuivre vis à vis de la corrosion gazeuse (sèche). Pour mieux comprendre la théorie de la corrosion sèche, il est nécessaire de rappeler les grandes lignes de celle-ci.

1.4.2. Définition de la corrosion

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. [5].

En général, quelque soit le type de corrosion, on a toujours en plus une corrosion électrochimique car on se trouve en atmosphère humide. Lorsqu'un métal se corrode en milieu aqueux, il constitue une double électrode, qui sera le siège de deux réactions électrochimiques (réaction de dissolution du métal et réaction de réduction de l'oxydant).

1.4.3. Importance 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 [2].

1.4.4. Les facteurs de la corrosion

Les phénomènes de la corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs et ils peuvent être classés en quatre groupes principaux (tableau I).

Tableau I. 1 Les principaux facteurs de corrosion [6].

Facteurs du milieu corrosif	Facteurs métallurgiques	Facteurs définissant les conditions d'emploi	Facteurs dépendant du temps
<ul style="list-style-type: none"> • Concentration du réactif • Teneur en oxygène • pH du milieu • Température • pression 	<ul style="list-style-type: none"> • composition de l'alliage • procédés d'élaboration • Impuretés • Traitement thermique • Traitement mécanique 	<ul style="list-style-type: none"> • Etat de surface • Forme des pièces • Emploi d'inhibiteur • Procédés d'assemblage 	<ul style="list-style-type: none"> • Vieillessement • Tensions mécaniques • Modification des revêtements protecteurs

I.4.5. Environnements corrosifs

Les environnements corrosifs rencontrés dans les installations pétrolières sont principalement

- ✚ L'hydrogène et l'H₂S sec ou humide à haute et basse température
- ✚ Les gaz de combustions (SO₂, SO₃, CO, CO₂, O₂...) à haute et basse température dans les fours et chaudières.
- ✚ Les acides naphthéniques et les acides polythioniques.
- ✚ L'eau de mer et l'eau recirculée (bactéries).

I.4.6. Les types de corrosion

La corrosion peut se développer suivant différents processus qui caractérisent chacun type de corrosion [7].

I.4.6.1. Corrosion chimique

Il s'agit d'une réaction purement chimique entre la surface d'un matériau et un gaz ou un liquide non électrolyte. Par exemple, l'oxydation de l'acier ordinaire à haute température par l'oxygène de l'air est une corrosion chimique [7].

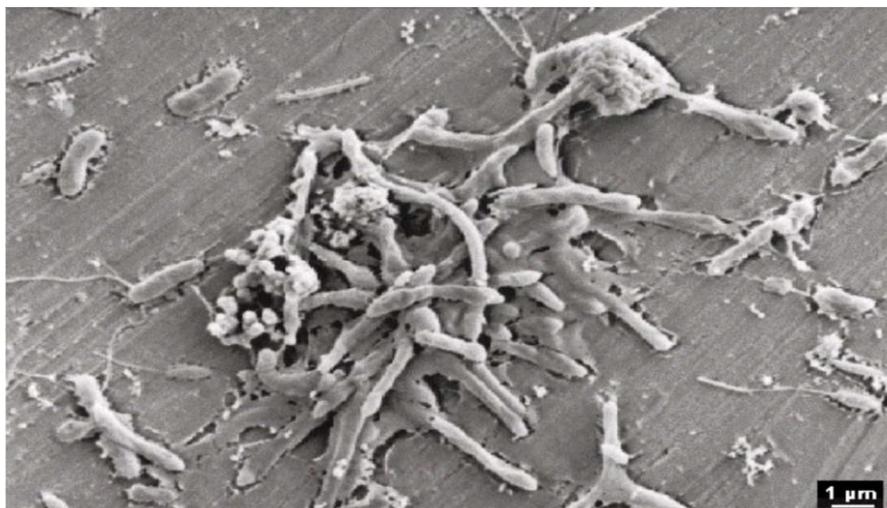


Fig I. 3 Corrosion bactérienne [7].

I.4.6.2. Corrosion biochimique

C'est l'attaque bactérienne des matériaux métalliques, en particulier dans les canalisations enterrées et les réservoirs. En effet, le métabolisme du développement de certaines bactéries provoque la formation d'acide sulfurique qui attaque le métal.

I.4.6.3. Corrosion électrochimique

C'est une réaction électrochimique entre la surface d'un matériau et un liquide électrolyte. Cette réaction est accompagnée de la formation de piles qui sont le siège de circulation de courant électrique [8].

I.4.7. Les formes de la corrosion

Plusieurs formes de corrosion peuvent être dénombrées, caractérisées par des modifications de propriétés physiques du métal [9].

I.4.7.1. Corrosion uniforme

La corrosion uniforme est une perte de matière plus ou moins régulière sur toute la surface. Le métal dans ce cas est dans l'état actif. Elle est aisément contrôlable par des mesures de perte de poids ou la diminution d'épaisseur du métal [9].

I.4.7.2. Corrosion par piqûres

La piqûration est un phénomène de corrosion très localisée qui se développe dans tous les milieux naturels, sous forme de cavités de profondeurs variables. Les conditions d'initiation et de propagation des piqûrations sont bien connues, même s'il s'agit d'un phénomène très complexe, dont le mécanisme n'est pas totalement déterminé. La piqûration est due aux hétérogénéités microscopiques du métal [1], elle affecte surtout les métaux passifs, protégés par un mince film d'oxyde, Elle est induite par des anions spécifiques [10].

Selon le schéma de la figure I.4. la corrosion va se développer si la piqure ne se repasse pas, donc si la vitesse de dissolution du métal permet de maintenir un environnement suffisamment agressif pour empêcher sa repassivation

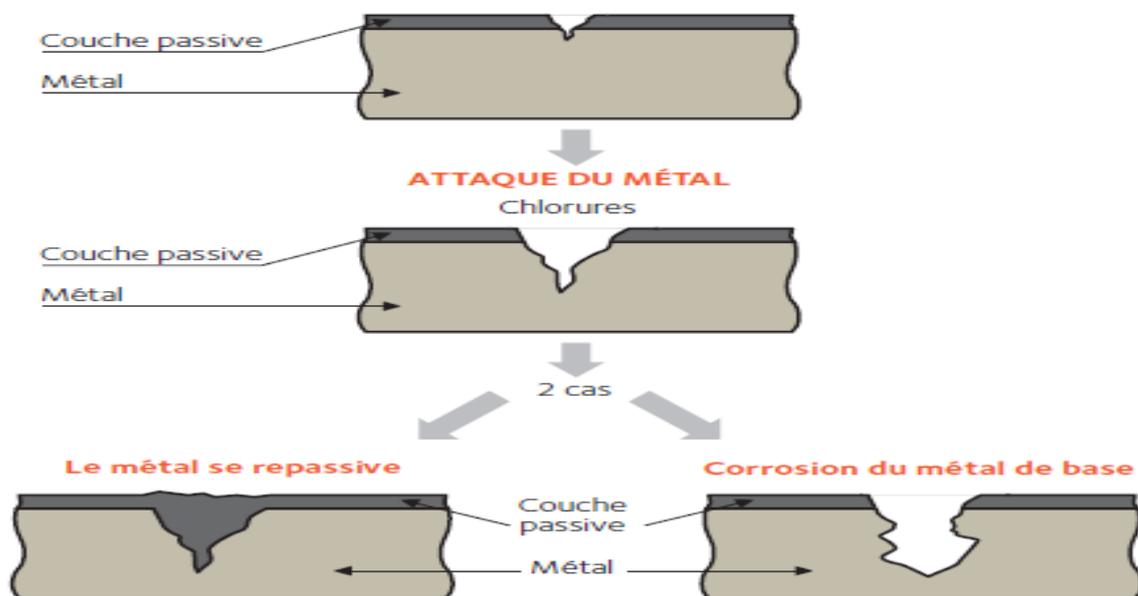


Fig I. 4 Corrosion par piqûres

I.4.7.3. Corrosion galvanique

Contrairement à certains types de corrosion tels que la corrosion intergranulaire, la corrosion par piqûre, la corrosion galvanique est largement indépendante des données métalliques des matériaux. Ce type de corrosion résulte du couplage électrique de deux métaux différents et immergés dans la solution.

La polarisation des surfaces métalliques par couplage galvanique a pour conséquence d'accroître la résistance à la corrosion de l'alliage le plus noble (la cathode) et de réduire la résistance à la corrosion de l'alliage le moins noble (l'anode). Elle résulte de la formation d'une pile qui conduit à une hétérogénéité de l'attaque.

I.4.7.4. Corrosion intergranulaire

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

I.4.7.5. Corrosion sélective

C'est un type de corrosion très dangereux parce qu'insoupçonné, la pièce corrodée ne semble pratiquement pas concernée, alors que sa résistance diminue considérablement. Elle consiste en la dissolution sélective d'un élément d'un alliage, les autres éléments restent non attaqués. Le métal devient poreux et perd sa résistance.

I.4.7.6. Corrosion caverneuse

La corrosion caverneuse est due à une différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux parties d'une structure créant ainsi une pile électrochimique. Cette attaque sélective du métal est observée dans les fissures et autres endroits peu accessibles à l'oxygène. Souvent, la corrosion caverneuse est associée à la présence de petits volumes de solution corrosive stagnante, dus à la présence de cavités, surfaces jointives ou dépôts discontinus.

I.4.7.7. Corrosion sous contraintes

La corrosion sous contrainte est une fissuration du métal qui résulte de l'action commune d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique. Le processus se déroule en deux phases successives :

- ❖ une phase d'initiation qui correspond à la formation d'un défaut local en surface (piqûre),
- ❖ une phase de propagation dans laquelle la piquûre devient fissure et progresse jusqu'à la rupture.

Ce processus dépend essentiellement de l'intensité des contraintes imposées, de la nature du matériau (composition chimique et structure), de l'état de surface du milieu corrosif et de la température.

I.4.8. La protection contre la corrosion

La corrosion est donc un phénomène qui dépend du matériau utilisé, de la conception de la pièce (forme, traitement, assemblage) et de l'environnement.

Le processus de corrosion peut également être ralenti en agissant sur la réaction chimique en elle-même.

I.4.8.1. Choix du matériau

La première idée est de choisir un matériau qui ne se corrode pas ou du moins qui se corrode moins vite dans l'environnement considéré. On peut utiliser des aciers dits inoxydables, des aluminiums, des céramiques, des polymères (plastiques), mais le choix du matériau doit aussi prendre en compte les contraintes de l'application, (résistance mécanique, esthétique, etc.),

Dans l'absolu, il n'existe pas de matériau réellement inoxydable.

I.4.8.2. Protection par revêtement métallique

On dépose une couche d'un autre métal résistant mieux à la corrosion. Ce dépôt peut être réalisé par :

- ✓ Electrolyse (chromage, nickelage, argenture, électrozingage,...),
- ✓ Immersion dans un bain de métal fondu (galvanisation dans le cas du zinc)
- ✓ Projection thermique (arc électrique, Projection flamme-poudre, Projection plasma)
- ✓ Le procédé de diffusion (La chromisation....)

I.4.8.3. Protection par Revêtement non métallique

En ce qui concerne ce type de revêtement on utilise en général une peinture primaire, puis une autre secondaire ayant un rôle beaucoup plus esthétique que protecteur. Ce type de revêtement organique protège le métal.

I.4.8.4. Protection anodique du métal par passivation.

Il s'agit ici de placer le métal dans sa zone de passivation, en lui faisant subir un traitement oxydant à l'aide d'un oxydant puissant, de façon à former un oxyde isolant, solide et qui recouvre bien le métal. Cette technique n'assure qu'une protection fragile par suite de la facile cassure de la couche superficielle qui remet le métal à nu.

I.5. le cuivre et ses propriétés

I.5.1. Cuivres industriels non alliés

I.5.1.1. Définitions

Les cuivres industriels non alliés peuvent, en général, être classés en trois grandes catégories qui sont, d'après la nomenclature française, Cu-a , Cu-b et Cu-c :

- ❖ Le cuivre Cu-a contenant de l'oxygène, existe sous forme de trois nuances normalisées dépendant du procédé d'affinage : Cu-a₁, Cu-a₂ et Cu-a₃. Le cuivre Cu-a₁, obtenu par affinage électrolytique, contient une teneur en cuivre supérieure ou égale à 99,90% en masse. C'est le cuivre le plus pur chargé en oxygène et aussi le plus couramment utilisé. Il a de hautes conductivités électrique et thermique et est destiné à des usages électriques (ou thermiques). Les deux autres nuances (Cu-a₂ : 99,90% de Cu et Cu-a₃ : 99,85% de Cu) sont obtenues par affinage thermique, seule la première étant de conductivité électrique garantie. Ces cuivres sont cependant moins utilisés que le cuivre Cu-a₁, en raison de présence d'un taux d'impuretés plus élevé.

- ❖ Le cuivre Cu-b, exempt d'oxygène et désoxydé au phosphore, contient au moins 99,90% en masse de cuivre et entre 0,013% et 0,050% (Cu-b₁) ou entre 0,004% et 0,012% (Cu-b₂) de phosphore. Ce cuivre présente de bonnes caractéristiques mécaniques (bonne soudabilité, meilleure tenue mécanique à température moyenne), mais sa conductivité électrique est limitée par rapport au cuivre Cu-a.
- ❖ Le cuivre Cu-c, exempt d'oxygène et de désoxydant résiduel, se présente sous forme de deux nuances qui se distinguent par leur niveau de pureté, Cu-c₁ (cuivre pur) qui comprend 99,95 % de cuivre et Cu-c₂ (cuivre extra pur) qui en comprend 99,99 %. Ce cuivre est utilisé pour des usages électriques (ou thermiques) et mécaniques (conductivité élevée et aussi bonne soudabilité) [11].

I.5.1.2. Propriétés physiques et mécaniques du cuivre

Le cuivre Cu-a₁ est un matériau diamagnétique de structure cristalline cubique à faces centrées (c.f.c.) ; son paramètre de maille est égal à 3,608Å à 18°C. Il a une température de fusion de 1084°C, une masse volumique variant entre 8,89.10³ et 8,92.10³ kg/m³ à 20°C (selon la teneur en oxygène) et une résistivité électrique variant entre 1,724 à 1,682 μΩ .cm à 20°C. Les propriétés essentielles de ce matériau sont ses conductivités électrique (C) et thermique, qui sont particulièrement élevées (respectivement de l'ordre de 101 % IACS et de 391 W/ (m.K) à 20°C) ; cette dernière est très influencée par la teneur en oxygène. Le coefficient de dilatation linéaire (de 20° à 300°C) est de 17,6.10⁻⁶ K⁻¹, c'est-à-dire 50% plus important que l'acier. Les propriétés mécaniques dépendent surtout de l'écrouissage et de la pureté du matériau [12].

Les principales propriétés physiques et mécaniques du cuivre sont résumées dans le tableau I.2.

Tableau I. 2 Principales propriétés physiques et mécaniques du cuivre [12].

Elément				
Cu (M=63,54 ;Z=29)				
Propriétés physiques				
Enthalpie de fusion	211850 J/Kg			
Température de fusion	1065° à 1083°C			
Coefficient de dilatation (en 10 ⁻⁶ K ⁻¹)	de -190° à 16°C		14,1	
	de 25° à 100°C		16,8	
	de 20° à 200°C		17,3	
	de 20° à 300°C		17,7	
Capacité thermique massique (en J/Kg.K)	20°C		386	
	100°C		393	
	200°C		403	
	900°C		528	
Conductivité thermique (en W/(m.K))	20°C		400	
	100°C		385	
	200°C		381	
	300°C		377	
Conductivité électrique (%IACS)	(état recuit)	20°C	100 à 102,5	
		100°C	76	
		200°C	58	
	(état écroui)	20°C	97	
Résistivité électrique ρ (en μΩ.Cm)	(état recuit)	20°C	1,724 à 1,682	
		100°C	2,27	
		200°C	2,95	
	(état écroui)	20°C	1,78 à 1,70	
Propriétés mécaniques				
Etat de livraison	Rp 0,2 (MPa)	Rm 5(MPa)	Allongement(A%)	Dureté VickersHV
Recuit	70	230	45	50
¼ dur	190	270	25	80
½ dur	250	300	14	100
4/4 dur	320	350	6	110
<i>L'état de recuit signifie 0% d'écrouissage</i> <i>¼ dur : 10% d'écrouissage</i> <i>½ dur : 25% d'écrouissage</i> <i>4/4 dur : 50% d'écrouissage</i> <i>Rp0,2 limite élastique à 0,2% d'allongement</i>				

I.5.1.3. Propriétés chimiques du cuivre

Le cuivre ne s'altère pas dans l'air sec à la température ambiante. Si on le chauffe, il s'oxyde, devient rouge brun (Cu_2O), puis noir (CuO). Cette oxydation se produit sans incandescence.

Il s'altère lentement dans l'acide chlorhydrique, et dissous rapidement dans l'acide nitrique et se décompose l'acide sulfurique concentré et chaud.

Bien qu'il ne se décompose pas l'eau, il se recouvre dans l'air humide, d'une couche imperméable de vert-de-gris qui le protège contre une corrosion éventuelle.

La fusibilité du cuivre est médiocre, il ne convient pas pour la fabrication d'objets moulés, car il se solidifie rapidement et donne une masse bulleuse.

C'est, après l'argent, le métal qui conduit le mieux la chaleur et l'électricité d'où son utilisation dans la confection de batteries de cuisine, chaudières à évaporer, cuves de brasseries, serpentins, fils et câbles pour lignes de transport d'énergie électrique... [13].

I.5.2. Le cuivre et l'oxygène

La solubilité de l'oxygène dans le cuivre est de 0,007% à 300°C et 0,01% à 950°C. Au-dessus de la saturation il y a formation de Cu_2O , qui s'isole au joint de grains et diminue la forgeabilité. En faible teneur, il améliore la conductibilité électrique ; il est nécessaire pour l'obtention de lingots. L'oxygène influence la solubilité de l'hydrogène ; l'expérience montre que le meilleur équilibre oxygène-hydrogène se situe aux environs de 0,00003% d'hydrogène et 0,045-0,055% d'oxygène. Lorsque l'on désire un minimum d'oxygène dans le cuivre, on désoxyde par perchage et l'on continue par incorporation d'éléments donnant des produits de réaction solides (phosphore, calcium, béryllium, etc.) [13].

I.5.3. Résistance à la corrosion

I.5.3.1. Caractéristiques de base

En général, les alliages à haute teneur en Cu ont une résistance à la corrosion analogue à celle du cuivre non allié qui présente une remarquable tenue dans de nombreux milieux corrosifs.

Le cuivre figure parmi les métaux les plus nobles, au sens thermodynamique, après les métaux précieux, comme l'indique le tableau I.3 où sont reportés les potentiels d'oxydoréduction standard (E°) des principaux métaux [14] :

Tableau I. 3 Potentiels d'équilibres standards mesurés par rapport à l'électrode à hydrogène [14].

Métal	E°	Métal	E°
Magnésium	-2,37 V	Etain	-0,14 V
Aluminium	-1,66 V	Plomb	-0,13 V
Titane	- 1,63V	Hydrogène	0 V
Zinc	-0,76 V	Antimoine	+0,15 V
Chrome	-0,74 V	Bismuth	+0,31 V
Fer	-0,45 V	Cuivre	+0,34 V
Cadmium	-0,40 V	Argent	+0,80 V
Cobalt	-0,28 V	Platine	+1,18 V
Nickel	-0,26 V	Or	+1,69 V

Dans les alliages, les éléments d'addition comme Ni, Al, Sn, As améliorent considérablement la *résistance* du *cuivre* à différents types de corrosion. D'autres comme Fe et Zn peuvent l'altérer ou l'améliorer suivant les cas.

I.5.3.2. Comportement vis-à-vis de la corrosion atmosphérique

Le cuivre a un degré élevé de la résistance à la corrosion atmosphérique, et est très utilisé dans les feuilles de toiture, gouttières et fils conducteurs, ainsi que dans les statues et les plaques de signalisation. La résistance du cuivre et de ses alliages est due au développement des couches protectrices de produits de corrosion, qui réduisent le taux d'attaque. La formation de ces couches protectrices, au cours du temps, donne aux toits de cuivre un aspect agréable du vert typique (la patine). Des efforts ont été faits pour produire cet effet artificiellement ou pour accélérer son formation [15,16].

Chapitre II :

La projection thermique

II.1. Importance des traitements de surface

L'exposition des matériaux à des conditions de travail diverses (d'ordre mécanique, thermique, chimique, électrochimique et autres) porte atteinte à leurs propriétés requises et conduit progressivement à leur dégradation. Pour cela les traitements de surface ont connus d'énormes progrès ces dernières années à cause de la diversité des propriétés superficielles qu'ils peuvent conférer à ces matériaux.

Ainsi la mise en place de couches protectrices, chimiquement inertes ou mécaniquement résistantes, peut donc, en consommant de faibles quantités d'une matière éventuellement chère modifier profondément les interactions entre les matériaux et les milieux environnants et allonger considérablement leur durée de vie. Ce rôle peut aussi bien curatif que préventif [17].

Les deux principales fonctions auxquelles répondent les traitements de surfaces sont la prévention de la corrosion et celle de l'usure. Il faut en ajouter un certain nombre d'autres qui conditionnent l'utilisation des pièces dans l'environnement où elles vont travailler [18], telles :

- ✚ L'amélioration de l'aspect ;
- ✚ La conductibilité électrique ;
- ✚ L'isolation électrique ;
- ✚ La conductibilité thermique ;
- ✚ L'amélioration des caractéristiques de glissement ;
- ✚ La soudabilité ;
- ✚ La modification des propriétés optiques ;
- ✚ L'isolation aux rayonnements ;
- ✚ L'anti-oxydation à haute température ;

Les techniques de traitements de surface se répartissent en quatre familles [19] :

- ❖ Les revêtements par voie sèche ou humide ;

- ❖ Les traitements de conversion (réaction superficielle entre le matériau d'apport et le substrat) ;
- ❖ Les traitements de diffusion (le matériau d'apport diffuse dans le substrat) ;
- ❖ Les transformations structurales (modification de la structure métallurgique du substrat).

La figure(II.1), suivante représente les principales techniques utilisées en traitement de surface.

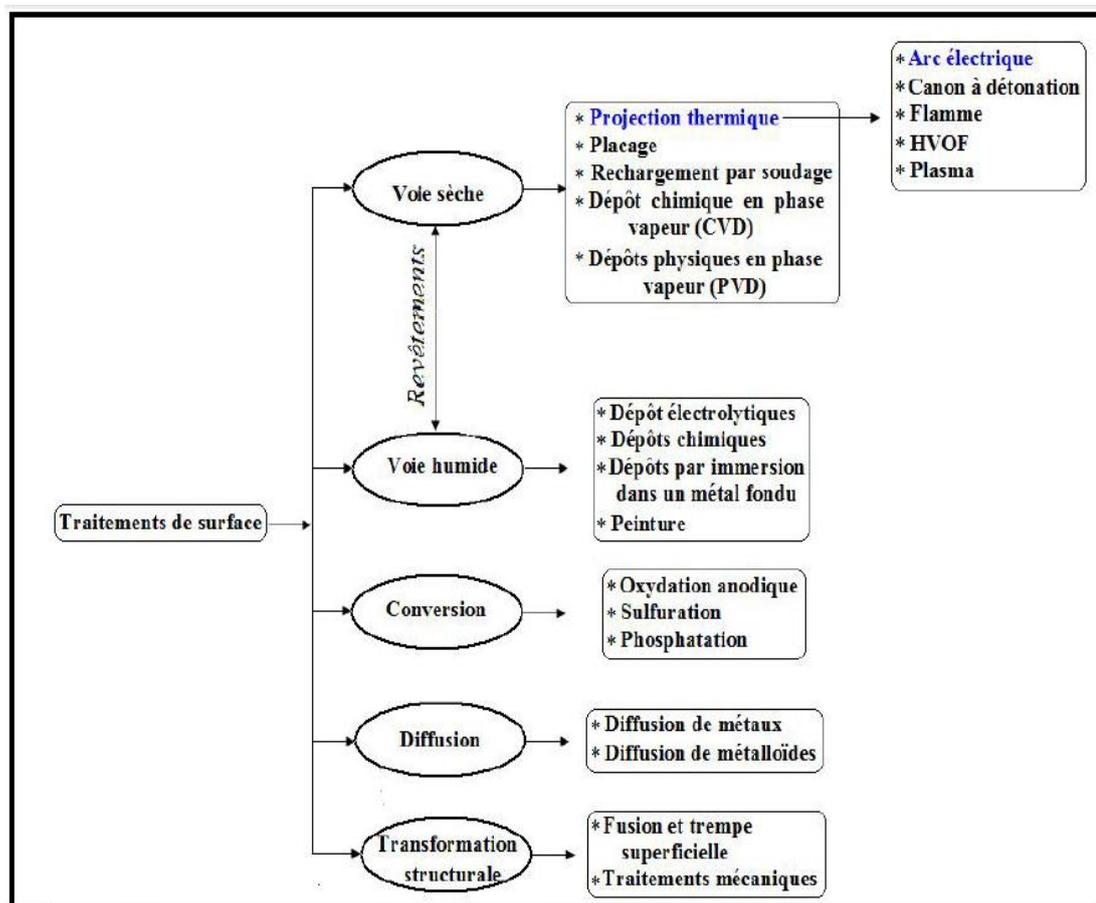


Fig II. 1 Place de la projection thermique dans les traitements de surface [18].

Parmi les traitements de surface cités, la projection thermique est la technique qui se réalise avec apport de matière. Elle peut conduire à des couches de quelques dixièmes à plusieurs dizaines de millimètres d'épaisseur [5].

II.2. Historique et principe de la projection

La technique de revêtement métallique, par projection thermique, fut conçue par le docteur SCHOOP en 1909, en examinant les traces laissées sur un mur par des balles de plomb d'une carabine [20].

Grâce à son bas point de fusion (327°C), le plomb pouvait fondre localement lors de l'impact, d'où l'idée de projeter des métaux liquides [20 – 21]. Le premier appareil à métalliser fut, en effet, basé sur ce principe.

Depuis les années 80, les problèmes d'économie de matière et d'énergie, qui se sont posés un peu partout dans le monde, ont donné aux revêtements une place prépondérante et les progrès enregistrés depuis, dans les appareils et matériaux utilisés, sont très importants.

L'industrie aéronautique durant de nombreuses années a été le véritable moteur du développement des techniques de projection thermique, notamment grâce à la torche à plasma. Ceci parce qu'à l'inverse du marché de l'infrastructure, caractérisé par l'emploi des quantités très importantes de matériaux à faible coût, l'industrie aéronautique met en œuvre à petite échelle des matériaux souvent stratégiques à très fortes plus-values, comme les superalliages à base de nickel ou de cobalt par exemple.

La projection thermique englobe l'ensemble des procédés permettant de transformer un matériau, initialement à l'état solide sous forme de fil ou poudre, à l'état fondu (liquide) ou pâteux (semi-liquide) par le biais d'une source de chaleur appropriée (flamme ou arc électrique). Le matériau est ensuite projeté sur la surface à revêtir. Cette projection est réalisée par un courant gazeux [22 — 23].

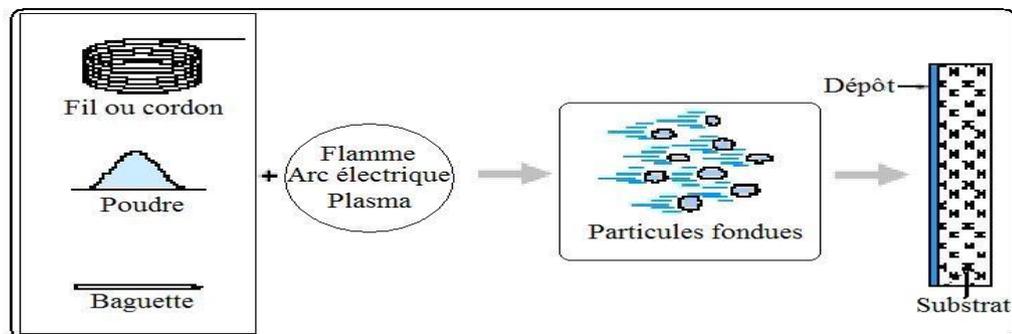


Fig II. 2 Principe fondamental de la projection thermique [18].

II.3. Types de projection thermique

Selon la nature du matériau projeté (poudre ou fil), le type de source d'énergie (flamme ou électricité) ainsi que la technologie utilisée, les processus de projection thermique sont généralement, scindés en trois classes : la projection à la flamme, la projection à l'arc électrique et la projection plasma [21 – 22].

II.3.1. Projection arc électrique entre deux fils

La projection arc-fil est une technique de revêtement de surface relativement économique qui compte de nombreuses applications industrielles. Elle est utilisée industriellement en Europe depuis 1945 [24].

Le principe consiste à créer un arc électrique entre deux fils ductiles consommables et à atomiser le matériau aussi fondu par un jet de gaz comprimé (généralement de l'air) qui le projette sur le substrat fig. (II.3). Les pistolets à arc électrique sont alimentés par des générateurs à courant continu avec des tensions d'arc comprises entre 25 et 40 V, pour des intensités de courant allant de 100 à 500 A. Ils sont essentiellement constitués de deux parties:

- La première sert à l'entraînement des fils ;
- La seconde assure la fusion et la projection du métal fondu ;

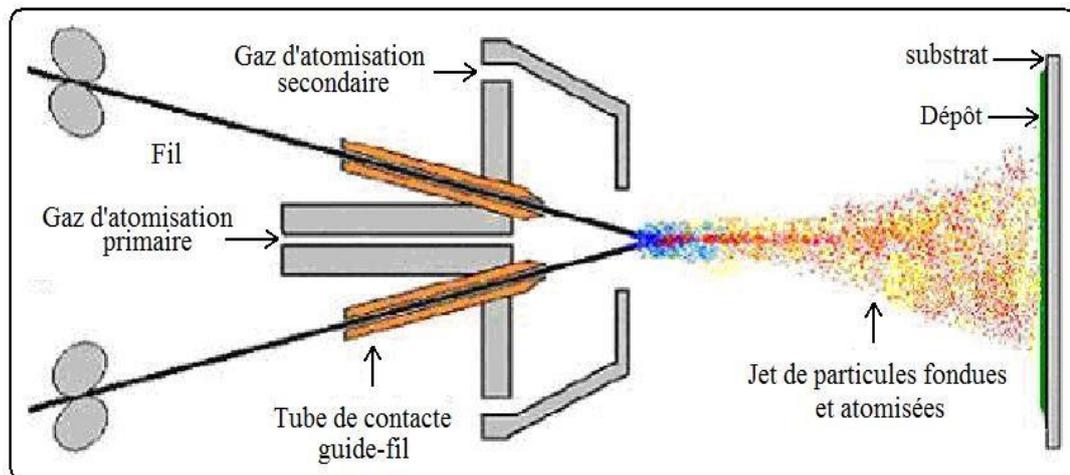


Fig II. 3 Schéma de principe d'un dispositif de projection à l'arc électrique [24].

Les fils sont conditionnés en bobines et sont tirés, au travers de gaines souples, par des molettes d'entraînement intégrées au pistolet et mues par des moteurs électriques. Dans le cas de fils très rigides ou de grandes distances entre le pistolet et les bobines (supérieures à 5m), il est nécessaire d'adjoindre à l'installation un système d'entraînement des fils par poussée à l'entrée des gaines. Ce type d'équipement est communément appelé « poussé-tiré ». A l'intérieur du pistolet, les fils sont guidés par deux tubes permettant, d'une part, le positionnement du fil avant son entrée dans la zone de fusion et, d'autre part, la transmission du courant électrique aux fils. Une buse située derrière le point d'intersection des fils, dirige un flux de gaz comprimé à grande vitesse sur l'extrémité des fils en fusion, et propulse le matériau atomisé sur le substrat la figure (II.4) représente le schéma de la tête d'un pistolet de projection Arc-Fil équipé d'un système de gaz d'atomisation secondaire.

L'utilisation d'un gaz d'atomisation secondaire (gaz de gainage) conduit à une meilleure canalisation du jet des particules et à l'augmentation de leurs vitesses à l'impact sur le substrat, ce qui améliore les propriétés du dépôt. Le gaz d'atomisation secondaire permet aussi de réduire l'entraînement de l'air ambiant et l'oxydation du dépôt [18].

En effet, l'air comprimé utilisé comme gaz d'atomisation ainsi que l'air ambiant provoquent une oxydation des gouttelettes métalliques surchauffées. L'inclusion d'oxydes

dans le dépôt métallique a pour effet de diminuer la ductilité du dépôt et d'augmenter la dureté du matériau, ce qui peut être un inconvénient pour certaines applications, en particulier celles qui nécessitent un ré-usinage, mais un avantage dans les cas où une résistance à l'usure est recherchée. Elle peut aussi affecter la cohésion du dépôt. Cette oxydation est diminuée en utilisant un gaz d'atomisation neutre (azote, par exemple).

L'application d'un courant électrique sur les fils génère un arc électrique qui permet de les fondre (température d'environ 6000°C). Les fils fondus sont alors pulvérisés grâce à un jet d'air comprimé et projetés sur le substrat pour former le dépôt.

La température atteinte et l'énergie cinétique élevée acquise par les particules grâce au jet d'air comprimé (vitesse égale à 250 m/s) permettent des projections avec des caractéristiques de dépôts performantes :

-  Porosité de 5 à 10% ;
-  Epaisseur des dépôts de 0,2 à 3 mm ;
-  Force d'accrochage : 20 à 40 MPa ;
-  Taux horaire de dépôt de 5 à 40 kg/h.

Les seuls freins à son utilisation résident dans la nature des matériaux à projeter qui doivent être conducteurs et le taux d'oxydation des dépôts relativement élevé en raison du transport des particules grâce à l'air comprimé (bien que l'utilisation de gaz neutre reste possible, au détriment du coût d'exploitation).

La plupart des matériaux métalliques tels que le zinc, le cuivre, l'aluminium, le bronze, l'acier ainsi que de nombreux alliages peuvent être projetés par cette technique. En raison d'une température d'arc élevée, la variété des matériaux métalliques déposés n'est limitée que par la fabrication des fils. Récemment, l'émergence de fils fourrés ductiles, composés d'une gaine métallique remplie de poudre de matériaux non ductiles a permis de projeter une gamme plus large de matériaux, ce qui rend cette technique concurrente de la projection à la torche à plasma ou à la flamme pour certaines applications et, en particulier, pour le revêtement de grandes surfaces.

Un autre intérêt de la technique de projection à l'arc réside dans son coût de mise en œuvre relativement faible par rapport aux procédés à la torche à plasma ou à la flamme en raison d'une conception particulièrement simple ne nécessitant qu'une maintenance réduite et l'utilisation de gaz courants comme l'air comprimé ou l'azote.

II.3.1.1. Fils de la projection thermique

Il existe deux types de fils pour la projection thermique par arc-fil :

- Pour les métaux purs ou certains alliages ductiles, on utilise des fils « pleins », uniquement constitués du matériau à déposer [24].
- Pour des alliages plus complexes ou des composites, on peut utiliser des fils « fourrés » constitués d'une enveloppe métallique ductile électriquement conductrice à l'intérieur de laquelle est introduite une poudre.

Ce type de fil est utilisé depuis les années 80 pour la réalisation de dépôts présentant une dureté élevée et une bonne résistance à l'usure. De tels dépôts peuvent être obtenus à partir d'aciers à forte teneur en carbone et d'alliages métalliques. Cependant, en raison de leur mauvaise plasticité, la fabrication de fils avec ces matériaux est généralement difficile et la technique du fil fourré s'avère nécessaire pour réaliser ce type de dépôt par arc-fil. En raison des limitations physiques des fils fourrés, il est pratiquement impossible de produire des dépôts par arc-fil contenant plus de 50 % en volume de particules céramique [24].

II.3.1.2. Avantages et inconvénients de la projection arc-fil

Les principaux avantages du procédé arc-fil sont les suivants [24] :

- ✓ Un procédé économique : la puissance électrique est de l'ordre de 5 à 10 kW et le gaz utilisé comme gaz d'atomisation est généralement de l'air comprimé ;
- ✓ Un taux de dépôt élevé : 5- 40 kg/h ;

- ✓ Un rendement énergétique important: 60 à 70 % de la puissance électrique fournie est utilisée pour fondre les fils ;
- ✓ Avec un fil plein le matériau projeté est complètement fondu ;
- ✓ Il n'est généralement pas nécessaire de refroidir le substrat ($T_{\text{substrat}} \# 100-200^{\circ}\text{C}$).

Les principaux inconvénients de la projection par arc électrique sont les suivants :

- ✚ Un jet de particules divergeant qui se traduit par une tache d'impact sur le substrat relativement large (25 à 50mm de diamètre à 100mm de la sortie torche) ;
- ✚ Des dépôts présentant une porosité (de l'ordre 10%) et une teneur en oxyde (jusqu'à 25%) relativement élevées par rapport aux dépôts obtenus avec les autres techniques de projection thermique ;
- ✚ Une perte des composants les plus volatils du fait de la température de l'extrémité des fils très au-delà de la température de fusion ;
- ✚ Des fluctuations élevées de tension ($\Delta V/V \# 0,6$) dues à une variation continue de la distance inter-électrode à cause de la différence de fusion entre le fil cathode et le fil anode, ce qui rend le procédé instable.

Les principaux paramètres de projection sont la tension et l'intensité du courant d'arc, la nature et la pression du gaz d'atomisation, la nature et la pression du gaz de gainage, la forme et le diamètre interne de la buse, la vitesse relative pistolet-substrat et la distance de tir [24].

II.3.2. Projection thermique à la flamme

Ce type de projection utilise l'énergie calorifique provenant de la combustion de gaz. Les températures varient entre 2350°C dans le cas de l'oxy-acétylène et 2800°C dans le cas du propane-oxygène.

II.3.2.1. Projection flamme-poudre

La projection flamme-poudre consiste à introduire une poudre à travers l'orifice central d'une buse-brûleur, la poudre fond et est entraînée par les gaz oxygène-carburant (généralement oxygène-acétylène ou oxygène-hydrogène) sur la pièce à revêtir comme illustré dans la figure (fig II.5). Ce système de projection est peu énergétique, par conséquent, la température de fusion de la poudre utilisée doit être inférieure de 0,6 à 0,7 par rapport à la température de flamme [26].

Les matériaux les plus utilisés sont des alliages dits «autofusibles» à base de nickel (Ni) ou de cobalt (Co), (alliés à des éléments tels que Cr, B, Si) et chargés éventuellement en carbures. Ce procédé permet des dépôts de quelques dixièmes de millimètre d'épaisseur, à des taux horaires de dépôt d'environ 2 à 3 kg/h, sans échauffement important du substrat [26].

La projection d'aciers, d'alliages à bas point de fusion, de céramiques ou de polymères est également possible.

En raison de la faible vitesse d'impact des particules (30 à 50 m/s), les revêtements réalisés par ce procédé ont une faible adhérence et contiennent un taux d'oxydes élevé ainsi qu'une forte porosité pouvant approcher les 20% [27,28].

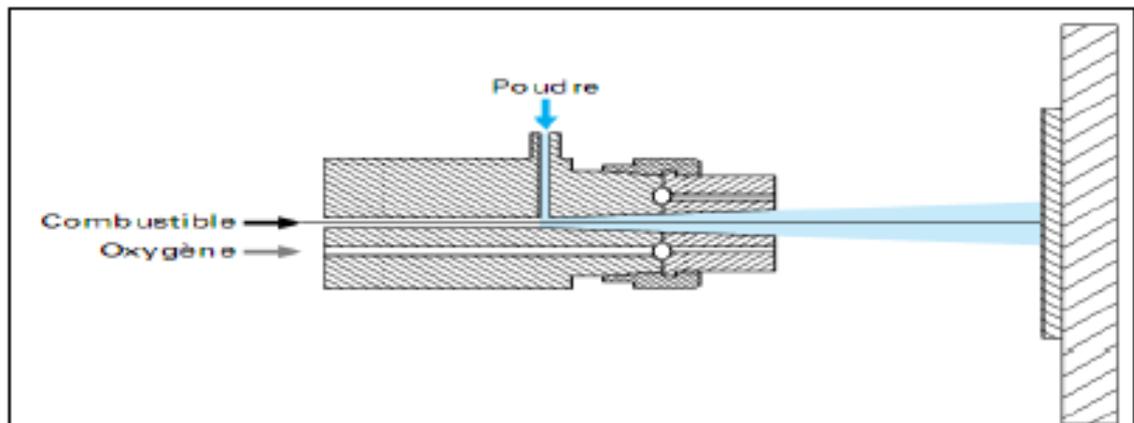


Fig II. 4 Schéma de principe d'un pistolet flamme-poudre [29].

II.3.2.2. Projection flamme-fil

Contrairement au procédé flamme-poudre, la flamme ne sert en projection flamme-fil qu'à fondre le métal d'apport, introduit sous forme de fil, de cordon, ou de baguette, en son centre. Une fois fondu, le matériau d'apport est projeté sur le substrat par un courant d'air comprimé.

Les pistolets de projection flamme-fil se composent de deux parties :

- ✓ Une partie chalumeau dans laquelle le matériau d'apport est fondu et pulvérisé;
- ✓ Une partie d'entraînement du fil.

La vitesse des particules est d'environ 150 m/s et la distance entre buse et substrat est comprise entre 100 et 200mm. Les épaisseurs déposées peuvent aller de quelques dixièmes de millimètre à quelques millimètres, à des taux horaires très variables suivant les matériaux, les diamètres de fil utilisés et les propriétés de dépôts recherchées : de 1 kg/h, pour certaines céramiques préparées sous forme de cordon souple ou de baguette, à plus de 30 kg/h pour des fils anticorrosion tels que le zinc.

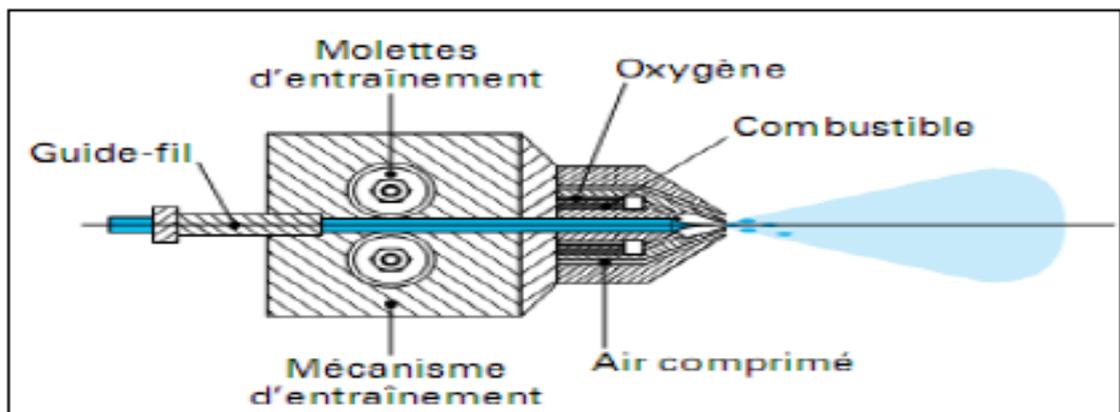


Fig II. 5 Principe de fonctionnement d'un pistolet flamme-fil [29].

Cette technique de projection permet de réaliser les grandes familles de dépôts suivantes :

- ✚ Métaux : Zn, Al, Cu, Sn, Pb, Ni, Mo, aciers ordinaires, aciers inoxydables;
- ✚ Alliages de base Zn, Cu, Ni ou Sn;
- ✚ Céramiques sous forme de cordon ou de baguette NiAl, NiCrBSi, $Al_2O_3-TiO_2$, Cr_2O_3 , ZrO_2-CaO .

La grande diversité des produits d'apport permet son utilisation dans tous les domaines industriels : automobile, aéronautique, infrastructure, sidérurgie, fonderie, papeterie, etc.

II.3.3. Projection plasma

Le procédé de projection plasma soufflé utilise comme source thermique un arc électrique éclatant entre une cathode et une anode dans un plasma gazeux.

L'arc électrique de forte intensité est généré entre deux électrodes pour ioniser des gaz dits plasmagènes : argon, hydrogène, hélium ou azote. Le milieu ainsi créé est électriquement neutre et constitué d'un mélange de molécules, ions, atomes et électrons appelé plasma thermique. Le flux gazeux, ainsi porté à très haute température (15000 à 20000°C), est étranglé dans une tuyère, et s'échappe de la buse à vitesse élevée. C'est à l'intérieur de ce jet de plasma à haute énergie que l'on injecte le matériau d'apport sous forme de poudre véhiculée par un gaz porteur. Les particules sont fondues et transportées par ce jet de gaz sur le substrat. Ce qui permet d'obtenir une bonne fusion et un bon étalement des particules à l'impact, qui elles, sont projetées à des vitesses de l'ordre de 200 à 250 m/s (Figure II.7) [30].

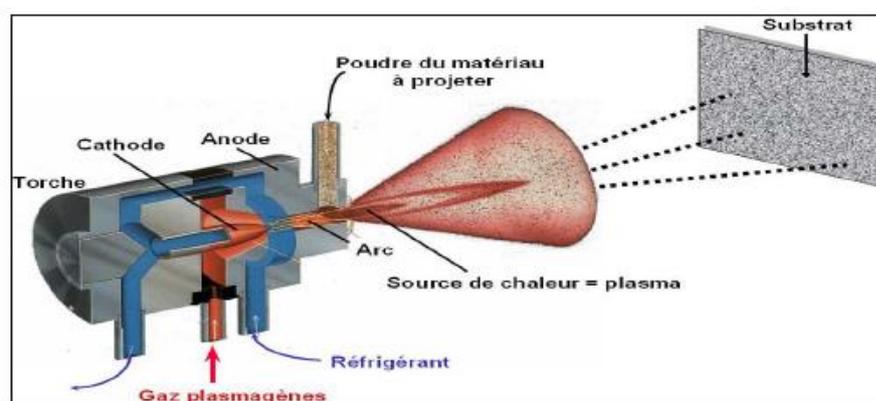


Fig II. 6 Représentation schématique de la projection plasma [30].

II.3.4. Projection hypersonique (HVOF: High Velocity Oxy Fuel)

Ce procédé utilise comme source de chaleur la combustion sous pression d'un carburant sous forme gazeuse (acétylène, hydrogène) ou liquide (kérosène) avec de l'oxygène de l'air en particulier pour le kérosène. Les gaz de combustion pénètrent dans la chambre de combustion à des pressions allant jusqu'à 1 MPa ce qui augmente la température de combustion [27].

La chambre est refroidie par une circulation d'eau. La flamme est accélérée dans une tuyère et acquiert à la sortie de celle-ci une vitesse supersonique. La poudre à projeter est soit propulsée sous pression dans l'axe du jet (injection en amont de la tuyère) soit injectée au voisinage en aval de la tuyère à une pression proche de la pression atmosphérique comme le montre la figure 1.8. La vitesse des particules peut atteindre 700 m/s et les dépôts réalisés présentent une bonne adhérence (de 70 à 100 MPa) et une faible porosité (2%) [28].

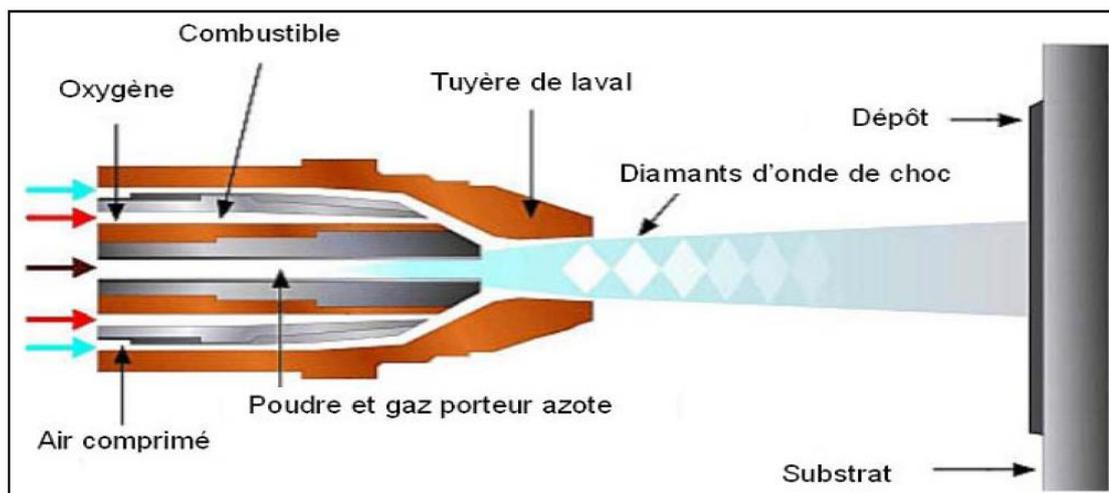


Fig II. 7 Schéma du principe du procédé HVOF [29].

II.3.5. Canon à détonation

Le principe de la projection par canon à détonation consiste à utiliser la détonation ou les ondes de choc résultant de l'explosion contrôlée d'un mélange oxygène / carburant pour

fondre et projeter la poudre du matériau sélectionné sur la pièce à revêtir. La figure (II.9) représente le principe du fonctionnement d'un canon à détonation.

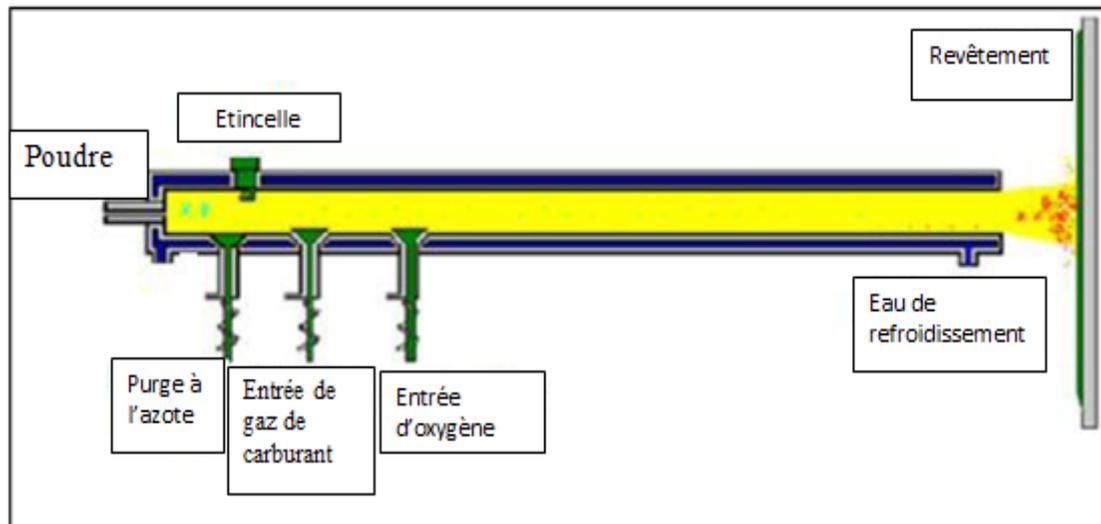


Fig II. 8 Principe du fonctionnement d'un canon à détonation [28].

Le régime de projection est discontinu. Les particules impactent dans un état plastique donc avec une très faible oxydation (moins de 0,1 % en poids). La densification est excellente compte tenu de la vitesse d'impact qui est de 950 m/s.

Ce procédé permet d'obtenir des dépôts de caractéristiques remarquables du point de vue de la compacité (porosité inférieure à 1 %), de l'adhérence (souvent supérieure à 80 MPa) et de la rugosité ($R_a = \pm 3$ mm). Les épaisseurs de dépôts sont limitées à 0,2 mm [27].

II.4. Préparation de 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 [24].

Les techniques de préparation de surface doivent permettre de nettoyer les matériaux et de modifier l'état géométrique de leur surface. La réalisation d'un dépôt par projection thermique impose de réaliser une série d'opérations indispensables dans un ordre bien établi [24] :

- ✚ Un dégraissage qui consiste à débarrasser la surface des films passivant et des graisses. C'est la première étape de préparation des pièces destinées à être revêtues. En effet, elle a pour conséquence la destruction et l'élimination de la plupart des impuretés (graisses, inclusions superficielles, etc.) généralement responsables de la mauvaise tenue des revêtements ;
- ✚ Un traitement mécanique appelé « sablage » ou projetage qui permet la création d'un état de surface rugueux. Après le nettoyage des pièces, il est nécessaire de créer une rugosité sur la surface à revêtir afin de permettre aux particules en fusion ou à l'état pâteux de venir épouser les rugosités de la surface et réaliser ainsi un bon accrochage mécanique. Outre la création d'une grande surface d'adhérence, 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.

En contrepartie, cependant, le sablage crée des contraintes de compression dans le substrat au voisinage de la surface sablée. Le sablage se fait généralement à l'aide de particules d'abrasifs, le plus souvent de l'alumine, entraînées par de l'air sous pression et dirigées sur le substrat. Un nettoyage ultérieur (par ultrasons et solvant par exemple) est indispensable pour éliminer les particules de sablage incrustées dans les creux et toute trace de graisse (introduite par exemple par l'air de sablage).

II.4.1. Dégraissage

Cette étape est capitale pour la suite. En effet, les traitements se faisant dans des milieux aqueux, il convient d'éliminer toute trace de corps gras [31]. Plusieurs moyens existent pour dégraisser les pièces.

- Le dégraissage alcalin : Il se fait dans des bains contenant du carbonate de sodium (Na_2CO_3) ou de la soude caustique (NaOH) additionnée de détergents et de tensio-actifs à une température comprise entre 60 et 80°C.
- Le dégraissage acide : Dans ce cas, on utilise des savons agissant en milieu acide [32]. Ces sont des liquides détergents, moussant, solubles dans l'eau. Elles s'emploient à des concentrations moyennes de 80 à 130 g/L [33]. Ils ont l'avantage de ne pas perturber le décapage en cas de mauvais rinçage et, de plus, d'initier le décapage.
- Le dégraissage à la vapeur de solvant : Dans ce procédé, on utilise des hydrocarbures et des solvants chlores [33], bien qu'ayant une action sur les peintures, n'est plus utilisé de nos jours pour des raisons de pollution de l'environnement et de sécurité [31].

II.4.2. Rinçage après dégraissage

Un rinçage à l'eau fait suite, en général, au dégraissage basique. Son rôle est d'éliminer de la surface de l'acier, le dégraissant chargé des produits de dégradation des huiles et graisses [33], et jouer le rôle de barrière antipollution entre deux opérations consécutives [32].

II.4.3. Décapage

Le décapage consiste à éliminer tous les oxydes pouvant recouvrir la surface des pièces. Ces oxydes peuvent provenir des traitements métallurgiques à chaud (calamine), des conditions de stockage de l'acier ou des pièces (rouille) ou de la mise en forme à chaud ainsi que des assemblages par soudure.

Il est réalisé soit par voie sèche, par sablage ou grenailage, soit par voie humide en milieu acide chlorhydrique ou acide sulfurique en présence d'inhibiteurs de corrosion.

- ✚ Décapage par voie sèche : Il est réalisé généralement par grenailage. Il consiste à projeter de la grenaille métallique sur les pièces en acier ou en fonte. L'action est purement mécanique et permet d'éliminer toutes traces de peinture, de sable de coulée

sur les pièces de fonderie ou les restants de laitier sur les cordons de soudure. Il est utilisé pour éliminer les pollutions de surface qui ne peuvent être éliminées par voie chimique.

- ✚ Décapage par voie humide : Il se fait par immersion des pièces dans un bain d'acide. Le plus utilisé est l'acide chlorhydrique dilué (concentration de 120 à 210 g/L). On l'emploie à température ambiante ou légèrement tiédie. Il a l'avantage de donner des chlorures de fer très solubles, un bon aspect de surface satiné et de ne provoquer qu'un faible risque de fragilisation du métal.

On peut utiliser l'acide sulfurique, mais celui-ci nécessite une température d'environ 70°C et une extraction rigoureuse de fumées [31].

II.4.4. Rinçage après décapage

Les pièces après décapage acide doivent être rincées pour éliminer avant fluxage l'acide chlorhydrique, les sels de fer et autres impuretés.

II.5. Traitement des dépôts après la projection

Les dépôts projetés thermiquement ont beaucoup de défauts (porosité, faible adhérence, phases métastables, rugosité de surface) qui peuvent être améliorés par des post traitements [24] :

- ❖ Traitement thermique qui inclut le chauffage au four, traitement laser et pressage isostatique à chaud (HIP), qui sert surtout à éliminer les phases métastables et améliorer les propriétés mécaniques ;
- ❖ Imprégnation avec les composés organiques et inorganiques ;
- ❖ Traitement mécanique, rectification et finition de la surface des dépôts.

II.6. Construction du dépôt

La formation du revêtement est obtenue par l'impact, la déformation et la solidification rapide des particules sur le substrat. Le revêtement présente une structure

lamellaire [24] 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 fig (II.9). 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.

La figure (II.9) représente une coupe d'un revêtement réalisé par projection thermique.

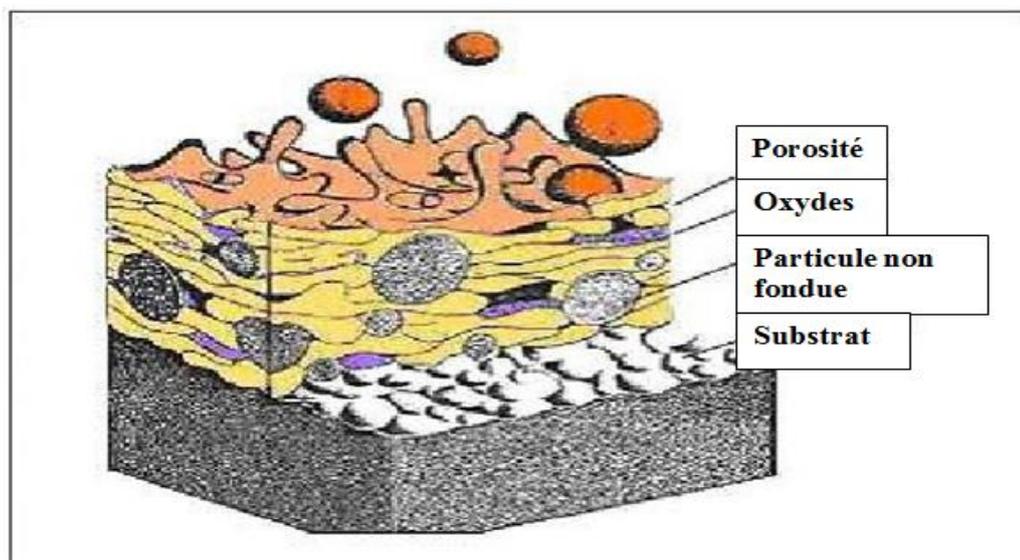


Fig II. 9 Illustration schématique de la coupe d'un dépôt en croissance réalisé par projection thermique [34].

Outre la porosité, une caractéristique des dépôts arc-fil est leur forte teneur en oxyde comparée à celles des dépôts réalisés par d'autres techniques de projection thermique.

II.6.1. Phénomènes d'oxydation

L'inclusion d'oxydes dans les dépôts tend généralement à dégrader leurs propriétés :

Ils présentent des lamelles moins fortement liées, une composition chimique hétérogène et des Contraintes internes résultant de la différence de coefficient de dilatation thermique entre oxydes et métaux.

Les phénomènes d'oxydation mis en jeu en projection arc-fil peuvent intervenir à différents stades du procédé [35] :

- ✓ oxydation des gouttelettes métalliques chauffées en vol,
- ✓ oxydation pendant la phase de formation des lamelles sur le substrat, - oxydation de la surface du dépôt lors de son refroidissement.

II.6.1.1. Oxydation des gouttelettes en vol

L'importance de l'oxydation des gouttelettes en vol dépend [24, 36] :

- ✚ De la nature du matériau projeté,
- ✚ De la température des gouttelettes,
- ✚ Du temps de séjour des particules en vol, donc de leur vitesse et de la distance de tir,
- ✚ De la quantité d'oxygène présente au voisinage des gouttelettes,
- ✚ De la cinétique des réactions d'oxydation,
- ✚ Des mécanismes de diffusion de l'oxygène vers le cœur des particules.

La quantité d'oxygène présent dans le jet provient du gaz d'atomisation s'il s'agit d'un gaz oxydant comme l'air, mais aussi de l'entraînement de l'air ambiant à la sortie de la tuyère.

L'oxydation des particules en vol peut être due à deux mécanismes :

- ❖ La diffusion de l'oxygène dans les gouttelettes fondues ;

❖ Des mouvements de convection induits au sein de la gouttelette liquide par l'écoulement du gaz d'atomisation. Ces mouvements entraînent de l'oxygène et des oxydes vers le centre de la gouttelette, et amènent du métal « frais » en surface qui peut alors s'oxyder. L'oxydation en vol peut être donc relativement importante et ne doit pas être sous-estimée.

II.6.1.2. Oxydation lors de la formation du dépôt

Il est possible de distinguer 2 types d'oxydations [24] :

- ✚ l'oxydation des lamelles : elle est généralement peu importante car les lamelles ne sont soumises à l'air ambiant que pendant quelques microsecondes, avant qu'elles ne soient recouvertes par d'autres lamelles ;
- ✚ l'oxydation entre deux passes successives : elle peut être non négligeable puisqu'il peut s'écouler quelques secondes à quelques heures entre deux passes successives suivant la taille de la pièce et la vitesse pistolet-substrat. L'étape limitant est la diffusion de l'oxygène à travers la couche d'oxyde en surface. Elle dépend en grande partie de la température du couple dépôt /substrat pendant et après le tir. Cependant, ce type d'oxydation est limité en projection arc-fil car la température du substrat dépasse rarement les 200 °C.

II.6.2. Caractéristiques du dépôt

✚ *Microstructure* :

Les particules fondues s'écrasent sur le substrat où des particules sont déjà déposées et forment de fines lamelles qui s'adaptent aux irrégularités de la surface. Le temps de solidification d'une particule projetée est de l'ordre de la microseconde à la dizaine de microsecondes [36].

Les caractéristiques de la microstructure dépendent, d'une part, des paramètres des particules à l'impact (vitesse, taille, état de fusion et état chimique) et d'autre part, des paramètres du substrat (matière, rugosité, état chimique de la surface et température).

✚ *Teneur en oxydes et porosité :*

Fondamentalement, trois paramètres principaux, la vitesse, la température et la taille de particules, influencent la porosité et la teneur en oxydes des dépôts. La fraction d'oxydes dans le dépôt est inversement proportionnelle au diamètre et à la vitesse de particules et directement proportionnelle à la température de surface des particules [37]. L'augmentation de la température des particules se traduit par une diminution de leur viscosité et la rugosité du dépôt est réduite.

On peut distinguer trois types de porosités. La première est la porosité fermée avec des pores entièrement inclus dans le dépôt. La seconde est la porosité ouverte avec des pores qui présentent une « extrémité » fermée et une autre ouverte au niveau de la surface du dépôt ou de la surface de coupe. La troisième concerne les pores ou plutôt des fissures qui traversent le dépôt, de sa surface jusqu'au substrat [24].

✚ *Adhérence et dureté :*

Plusieurs mécanismes interviennent sur l'adhérence du dépôt au substrat tels que la diffusion, les réactions chimiques, des forces électrostatiques, l'accrochage mécanique, etc. [24]. Cependant, dans le cas des dépôts élaborés par projection à l'arc. L'adhérence est générée essentiellement par trois types de liaisons:

❖ *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 [38]. En effet, lorsque la lamelle écrasée entoure le pic, elle le serre lorsqu'elle se contracte pendant son refroidissement, ceci d'autant plus si le substrat est maintenu à température ordinaire, ce qui ne permet pas ni la diffusion ni la formation d'un composé intermédiaire.

❖ *Les liaisons chimiques :*

L'interaction par les forces de van der Waals.

❖ *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 [4].

La préparation du substrat avant projection détermine donc en grande partie l'adhérence finale du dépôt. Ainsi, un sablage adapté (particules projetées, contrôle des contraintes de compression générées au voisinage de la surface et conditions de préchauffage éventuel du substrat) favorisera l'accrochage mécanique des particules. De plus, les opérations de nettoyage et de dégraissage du substrat ainsi que l'élimination des résidus de sablage favorisent un bon contact entre les lamelles étalées et le substrat [4].

La micro dureté est une propriété significative parce qu'elle donne une indication de la résistance à l'usure abrasive. Elle est affectée par la teneur en oxydes et la porosité du dépôt. La dureté des dépôts dépend donc de la nature du gaz de projection. Pour des dépôts d'acier, il a été observé que, avec de l'air comme gaz d'atomisation, une teneur en oxydes plus élevée conduit à une dureté plus élevée, mais en utilisant de l'azote, une meilleure conservation du carbone permet aussi une augmentation de la dureté avec une teneur en oxyde limitée. L'augmentation de la porosité se traduit également par une diminution de la dureté moyenne du dépôt [4].

❖ *Contraintes résiduelles :*

Les contraintes résiduelles dans les dépôts peuvent atteindre des valeurs qui dépassent la résistance du matériau, ce qui provoque la fissuration des dépôts [37].

Elles sont la somme des contraintes de trempe, qui résultent de la trempe d'une particule individuelle sur le substrat ou sur le dépôt. Contraintes générées au cours d'un passage de la torche. Contraintes thermiques générées lors du refroidissement jusqu'à la température ambiante. Contraintes de transformation de phase. Contraintes mécaniques générées en particulier par les particules qui ne sont pas complètement fondues.

❖ *Usure :*

Il existe trois principaux types d'usure : adhésif, érosif et abrasif. Des dépôts de natures différentes peuvent être employés efficacement pour combattre ces mécanismes d'usure, y compris lorsque celle-ci est accompagnée de phénomènes de corrosion, à température ambiante ou élevée.

II.7. Résistance à la corrosion

La corrosion, et en particulier l'oxydation, reste l'un des plus grands problèmes techniques auquel on doit faire face. Chaque année dans les pays développés, la corrosion détruit l'équivalent de 3 à 5 % du produit intérieur brut. Les dépôts réalisés par projection thermique peuvent en particulier prémunir de la corrosion des structures en acier et en fer.

La résistance à la corrosion des dépôts dépend de leur microstructure et de la résistance à la corrosion des matériaux qui les constituent. Il faut en effet prendre en compte la corrosion du substrat au travers des pores traversant ou d'autres défauts dans le dépôt et les surfaces au contact. Il peut également se produire une corrosion galvanique du dépôt ou du substrat.

Celle-ci peut aussi se produire entre deux phases ou constituants du dépôt lui-même. Le colmatage d'un dépôt poreux peut diminuer significativement le risque de corrosion générale et galvanique du dépôt [24,39].

Les dépôts réalisés par projection thermique ont fondamentalement trois inconvénients quand ils sont utilisés pour lutter contre la corrosion. Le premier point faible est la teneur en oxydes qui est généré pendant la projection. Il convient de noter que la présence d'oxydes dans le dépôt diminue sa passivité [24]. Le deuxième inconvénient réside dans la présence de pores ouverts et de fissures entre les lamelles, par lesquelles les environnements corrosifs pénètrent jusqu'au substrat. Les espaces entre les lamelles sont à l'origine également de la corrosion cavernueuse. Le troisième est la dégradation des

matériaux constitutifs des dépôts pendant la projection. Certains éléments tels que le cuivre et l'aluminium sont partiellement oxydés. En raison de ce phénomène, la composition chimique du dépôt est différente de celle du matériau projeté.

**CHAPITRE III :
TECHNIQUES ET
METHODES
EXPERIMENTALES**

Ce chapitre présente les différentes techniques expérimentales utilisées pour la réalisation de notre étude. Les procédés de projection à l'arc électrique ayant servi pour l'élaboration des échantillons sont d'abord présentés. Les techniques et équipements mis en œuvre pour la caractérisation métallurgique, chimique et mécanique (métallographie, contrôle de l'épaisseur de la couche déposée, dureté, microdureté, corrosion gazeuse) feront également l'objet d'une description dans ce chapitre.

III.1. Introduction

Les dépôts de cuivre sur acier étudiés dans ce mémoire ont été réalisés au sein de l'entreprise « Algérie Métallisation », entreprise privée spécialisée dans la rénovation et la récupération par métallisation des pièces mécaniques usées à l'aide de la projection thermique arc électrique. Plusieurs méthodes d'analyses et de caractérisation ont été utilisées dans ce travail, dans le but de recueillir le maximum d'informations afin d'étudier le comportement du dépôt de cuivre sur l'acier au carbone dans le milieu gazeux et son rôle protecteur vis-à-vis de la corrosion. Dans le présent chapitre, nous présenterons les matériaux utilisés ainsi que le dispositif de projection thermique employé et les processus relatifs à la préparation des échantillons. Nous parlerons ensuite de la réalisation du four sous vide utilisé pour les différents traitements thermiques et enfin nous décrirons les différentes techniques d'investigation que nous avons utilisées pour étudier et caractériser les dépôts.

III.2. Matériaux utilisés

III.2.1. Substrat

Le substrat utilisé dans cette étude est un acier de construction non allié laminé à chaud de norme NF 10025 et de nuance E33-2, fourni par la société ANABIB ex SNS (Société Nationale de Sidérurgie). Son taux de carbone varie entre 0.21 et 0.25%. Une micrographie de la surface de l'échantillon après polissage est donnée par la figure (III.1). Sa composition chimique, donnée par EDS est représentée par le spectre de la figure (III.1) ainsi que le tableau (III.1).

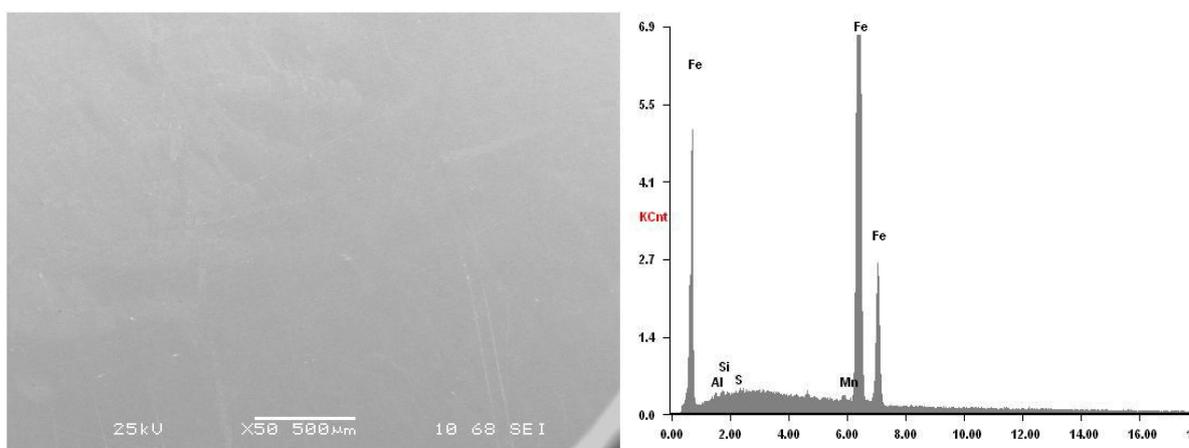


Fig III. 1 : Micrographie de l'acier par MEB et spectre EDS correspondant.

Tableau III. 1 Composition des éléments chimiques de l'acier par EDS.

Eléments	Al	Si	S	Mn	Fe
% en poids	0,42	0,36	0,04	0,62	98,56
% atomique	0,86	0,72	0,07	0,62	97,73

III.2.2. dépôt de Cuivre

La micrographie du cuivre pur est observée par le microscope électronique à balayage (MEB), qui est donnée par la figure (III.2).

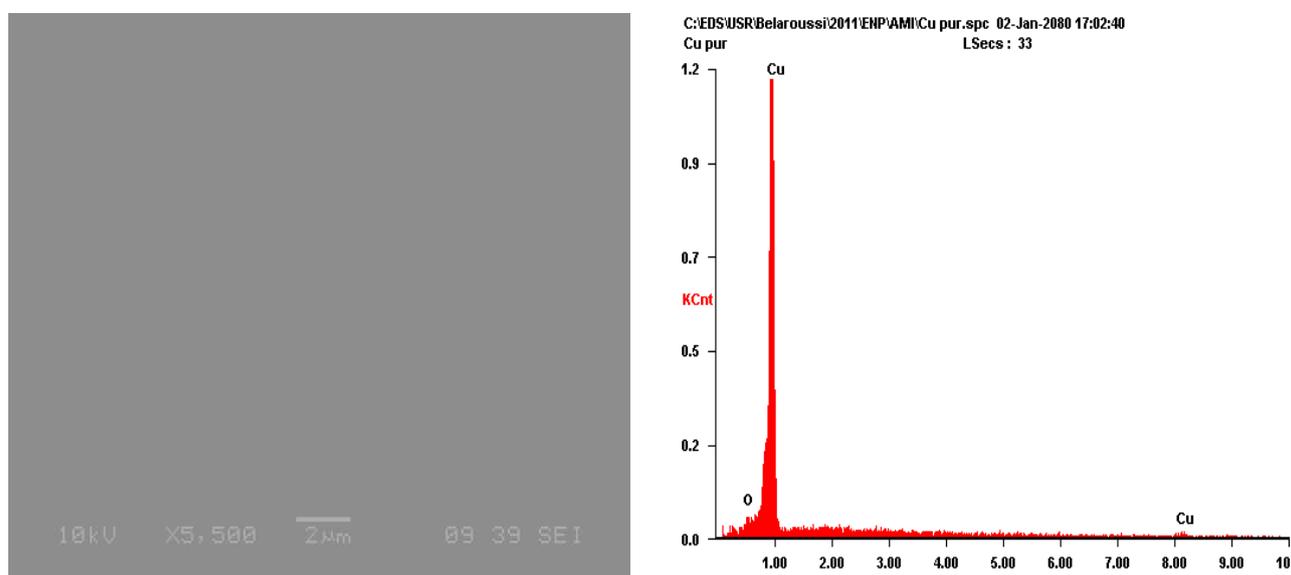


Fig III. 2 : Micrographie du cuivre par le MEB et l'EDS

La composition chimique du cuivre pur est donnée dans le tableau (III.2) suivant :

Tableau III. 2 Composition chimiques de cuivre pur par EDS.

Elément	% Massique	% Atomique
Cu	97,44	90,56
O	2,56	9,44

III.2.3. Préparation des échantillons

La préparation de la plaque d'acier avant la projection est considérée comme une étape primordiale pour la réalisation du dépôt. La plaque d'acier utilisée est de forme rectangulaire de dimensions (20 x 15 cm) et de 2 mm d'épaisseur. Avant la projection, la plaque a été rectifiée puis nettoyé et dégraissée selon les normes usuelles pour être finalement grenillée avec des grains de fonte [42-43]. Cette préparation permet de conférer à la surface du substrat une rugosité moyenne (R_a) de 4 à 6 μm , de façon à assurer une bonne adhérence du dépôt au substrat.

III.2.4. Condition opératoire d'élaboration des échantillons

L'élaboration des échantillons a été effectuée par la projection à arc électrique à l'aide d'un appareil ARCSPRAY 234, représenté sur la figure (III.3). L'élaboration des différents échantillons a été réalisée selon les conditions opératoires de projection classique, résumées dans le tableau (III.3).

Tableau III. 3 Conditions de projection.

Pression de projection	90 bars
Tension du générateur	40 V
Intensité de courant	100 A
Distance de projection	150 mm
Angle de tir	90°
Diamètre des fils	1,6 mm

Le système de projection par arc électrique comporte un pistolet ayant un ensemble d'alimentation en puissance électrique et en fils. L'arc électrique est réalisé à la sortie de la buse par le contact entre les 2 fils de cuivre. Le dispositif expérimental est illustré par la figure (III.3).



Fig III. 3 : Pistolet de projection à arc électrique « Arc spray 234 »

III.2.5. Réalisation du dépôt

Le dépôt est fait sur la plaque d'acier par déposition de plusieurs couches de fils fondu, par balayage sur toute la surface de la plaque plusieurs fois par le pistolet. La plaque est ensuite découpée sous forme de petits échantillons rectangulaires (1.5cm x 1cm), qui sont nettoyés aux ultrasons dans un bain d'acétone pendant 5 minutes puis rincés à l'alcool (éthanol) et séchés sous jet d'air comprimé.

La figure (III.4) représente la micrographie par microscopie optique de l'interface de l'échantillon d'un dépôt de cuivre élaboré sur acier par la projection à arc électrique. L'épaisseur de ce dépôt est de l'ordre de 300 μm .

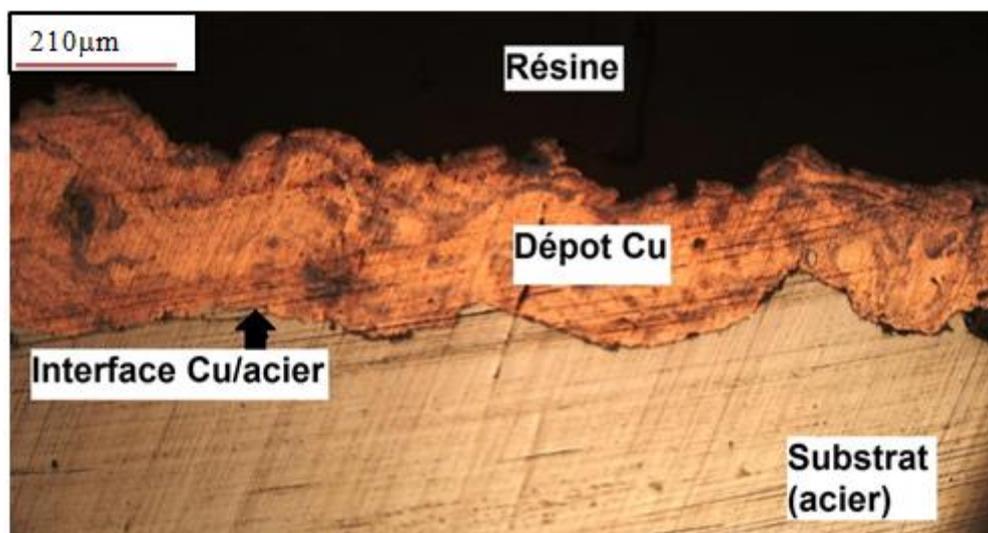


Fig III. 4 : Microstructure de l'interface du dépôt de cuivre sur l'acier.

Certains échantillons subiront des traitements thermiques sous vide à différentes températures pendant 5 h.

III.3. Traitement thermique des échantillons

Le traitement thermique des échantillons à différentes températures est réalisé à l'aide d'un four sous vide. Le transfert thermique se fait essentiellement par convection et rayonnement. Cette étape a pour but de modifier éventuellement les propriétés physicochimiques et structurales de la surface des échantillons, en termes de composition, structure, adhérence, disparitions des impuretés superficielles....

La résistance de four utilisé pour nos expériences a été réalisée entièrement dans le cadre du présent travail.

III.4. Conception du four sous vide

Le four utilisé lors du traitement thermique peut travailler jusqu'à des températures d'environ 1100°C. Il est équipé d'un thermocouple (Fer / Cuivre-Nickel) relié à un

multimètre. Le four est composé de deux tubes en céramique de diamètres D_1 et D_2 et d'épaisseurs e_1 et e_2 placés l'un dans l'autre, couvert à l'extérieure par la laine de verre. Le four est placée dans une cuvette sous vide, la résistance de ce four est reliée à un générateur d'électricité à l'aide d'un fil conducteur, la lecture de la température se fait à l'aide de la table de conversion du thermocouple.

III.4.1. Principe de fonctionnement

Le four représenté par la figure (III.4) fonctionne selon le principe de l'effet joule. Lorsque le courant électrique circule dans le fil résistant, il y'a transformation de l'énergie électrique en chaleur. La puissance P dissipée par effet Joule exprimée en watts, se calcule par la relation de l'équation (III.1).

$$P = R.I^2 \quad (\text{III.1})$$

P : Puissance (W)

I : Intensité de courant (A).

R : Résistance électrique du fil chauffant (Ω)

La figure (III.4) représente le four sous vide utilisé pour le traitement thermique.

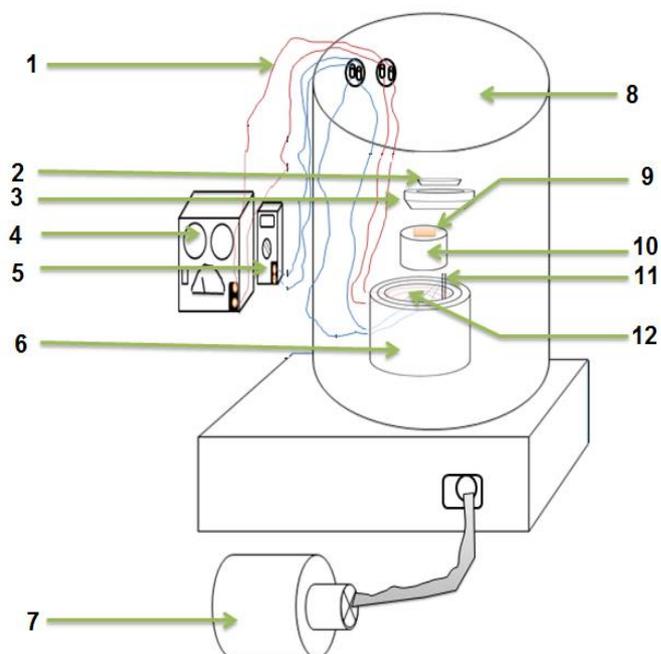


Fig III. 5 : Schéma de montage du four sous vide.

Légende :

- (1)Fils de connexion; (2) Couvercle 1; (3) Couvercle 2 ; (4) Générateur électrique ;
 (5) Multimètre ; (6) Deux Tube cylindrique en céramique (D1, D2) +Laine de verre ;
 (7) Pompe à Vide ; (8) Enceinte sous vide primaire ; (9) Echantillon ; (10) Porte échantillon ;
 (11) Thermocouple ; (12) Fil de résistance.

III.4.2. Etalonnage du four

La vérification de l'étalonnage du four est effectuée à l'aide d'un four commerciale de marque (Carbolite type cwf1300) qui peut atteindre 1100°C. Les températures prélevées en fonction de la tension du thermocouple mesurée par le multimètre nous donnent une droite de forme $Y=AX+b$. La courbe d'étalonnage est représentée par la figure (III.5).

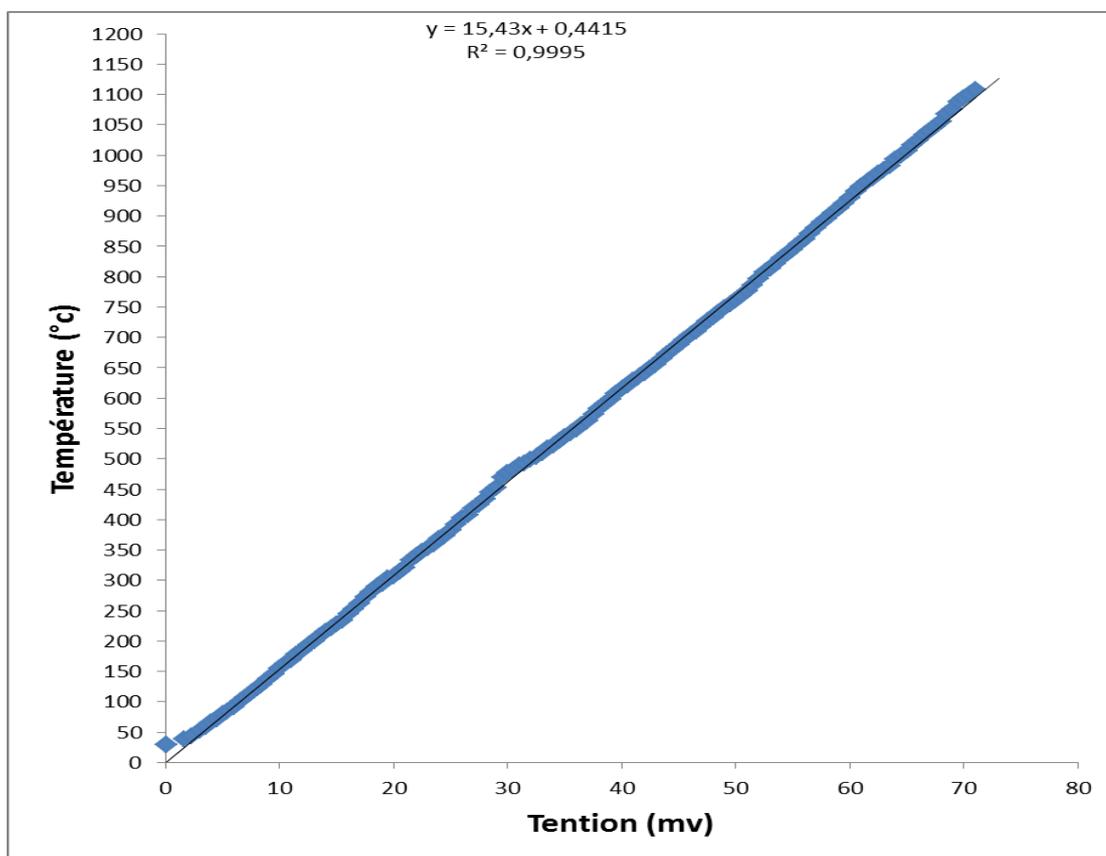


Fig III. 6 : Courbe d'étalonnage du four sous vide.

Cette courbe montre que dans la gamme allant de 100 à 1100°C; les recuits peuvent être réalisés avec une bonne fiabilité et une bonne précision.

III.5. Techniques de caractérisation microstructurale

III.5.1. Analyse métallographique

La préparation des échantillons et l'étude métallographique ont eu lieu au Laboratoire de Science et Génie des Matériaux de l'Ecole Nationale Polytechnique (E.N.P – El Harrach, Alger) et aux Centre de développement des Technologies Avancées (C.D.T.A-Baba Hassen, Alger).

Cette étude a pour objet de révéler la structure des couches projetées et de mettre en évidence toute transformation ou interdiffusion possibles au niveau de l'interface. C'est donc la zone interfaciale qui a le plus été concernée. Avant l'observation au microscope, une attaque chimique au Nital à 5% a été effectuée.

III.5.1.1. Le polissage mécanique

L'examen métallographique nécessite un polissage mécanique soigneux au papier abrasif jusqu'au grade 1200 suivi d'un polissage de finition à la suspension d'alumine (Al_2O_3) de $0,3\mu m$. Les échantillons sont préalablement enrobés à froid.

Le polissage mécanique est effectué sur une polisseuse automatique Hitecheurope MP series (figure III.6) à disque tournant à une vitesse d'environ 350 tours par minute sous aspersion d'eau pour limiter l'échauffement du métal et éliminer les micro-copeaux.



Fig III. 7 : Polisseuse mécanique utilisée.

Quelques éprouvettes polies ont subi un traitement thermique dans un four sous vide à différentes températures pendant 5 heures.

III.5.1.2. Microscopie optique

L'analyse de la microstructure avant et après traitement thermique a été faite par microscopie optique équipé d'un logiciel de traitement et analyse d'images optikaView2. 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 50 à 500 x. L'acquisition des données se fait par l'intermédiaire d'une caméra numérique Sony qui est reliée à un ordinateur.

III.5.1.3. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage (MEB) de marque JEOL JSM 6830 est un appareil qui permet de réaliser des observations microscopiques et des microanalyses par EDS (énergie dispersive spectroscopie). Les différentes micrographies sont obtenues soit à l'aide des électrons secondaire (ES) soit avec des électrons rétrodiffusés (ER) avec une énergie suffisante pour obtenir des rayonnements caractéristiques de tous les éléments présents dans nos échantillons.

III.5.1.4. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X a été effectuée sur un diffractomètre de marque BRUKER AXS, modèle D8 ADVANCE. Le tube de rayons X est à anticathode en cuivre dont la longueur d'onde $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$. Les diffractogrammes sont interprétés à l'aide du logiciel DIFFRAC-AT Socabim de Siemens en utilisant la base de données des fichiers JCPDS permettant d'identifier les phases cristallisées.

Brièvement, cette technique repose sur l'interaction élastique d'un mince faisceau monochromatique de photons X avec la matière cristallisée. La diffusion cohérente ou diffraction résultante permet l'obtention d'un diffractogramme et la détermination des distances réticulaires des plans diffractant en utilisant la loi de Bragg (eq (III.2)) ; pour une longueur d'onde (λ) du rayonnement incident donnée, les paramètres réticulaires repérés par les indices de Miller (hkl) sont une fonction de l'angle de diffraction (θ). L'entier naturel (n) représente l'ordre de diffraction ; pour mémoire, l'intensité des raies d'ordre supérieur ou égal à 2 est généralement négligeable.

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

n : Nombre entier correspondant à l'ordre de la diffraction,

λ : Longueur d'onde du rayonnement utilisé (nm).

d : Distance entre les plans réticulaires d'une même famille. Désignée conventionnellement par les indices de Miller h, k, l (nm).

θ : Angle de diffraction ($^{\circ}$).

Les paramètres de la diffraction utilisés lors de l'analyse des échantillons sont donnés par le tableau (III.4).

Tableau III. 4 Paramètres de la diffraction.

$\lambda_{(\text{CuK}\alpha 1)}$	$\lambda_{(\text{CuK}\alpha 2)}$	2 θ initial	2 θ final	Pas (2 θ)	Comptage/pas	Voltage	Ampérage
(A)	(A)	($^{\circ}$)	($^{\circ}$)	($^{\circ}$)	S	KV	mA
1,5406	1,3922	10	88	0,05	0,6	40	40

III.5.2. Contrôle de l'épaisseur de la couche déposée

L'épaisseur du revêtement de cuivre est déterminée en utilisant le logiciel optikaview2, en prenant plusieurs valeurs d'épaisseur de la couche de dépôt de cuivre pour chaque échantillon traité, et faisant la moyenne. La figure (III.7) représente l'évolution de l'épaisseur de dépôt le long de l'interface.

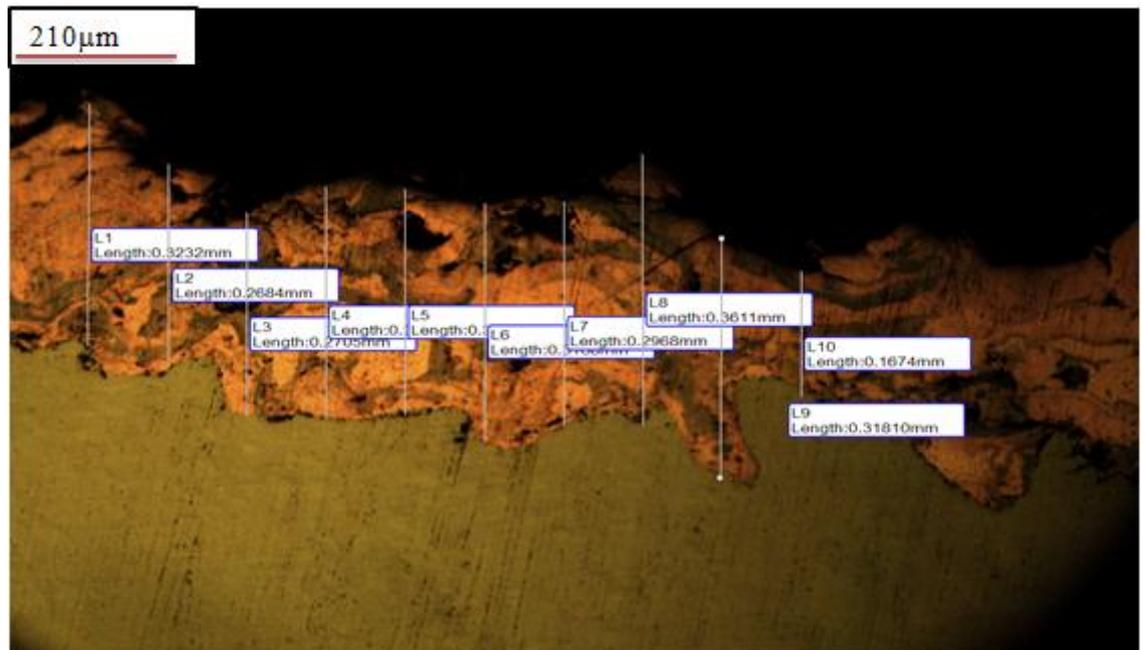


Fig III. 8 Microstructure de l'interface de dépôt cuivre sur l'acier E33 et les lignes de calcul d'épaisseur de revêtement.

III.6. Technique de caractérisations physique et mécanique des échantillons

III.6.1. Essai de Dureté Vickers

Les essais d'indentation évaluent la "macrodureté" du matériau en mesurant la pression de contact pendant l'enfoncement d'un indenteur. La dureté est calculée après l'essai, par mesure de la surface de l'empreinte en fonction de la charge appliquée. Le résultat obtenu s'exprime dans une unité liée à la géométrie du pénétrateur.

Dans notre étude, nous avons utilisé un pénétrateur pyramidal de type Vickers schématisé sur la figure III.7. La machine de dureté est de marque INNOVATEST NEXUS 7000 qui permet de convertir et d'afficher la valeur de dureté sur un écran LCD. Avant la mise en œuvre, les deux faces de l'échantillon sont parallèles et la surface est poli jusqu'au grade 1200.

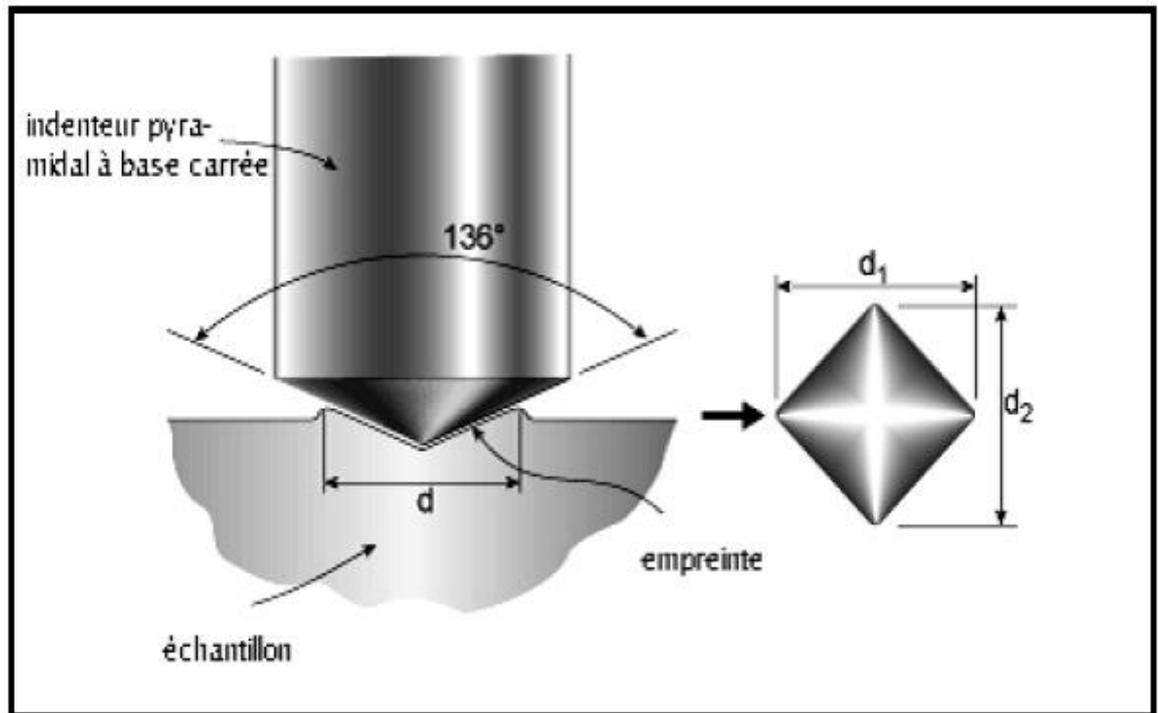


Fig III. 9 Pénétrateur de type Vickers et géométrie de l'empreinte.

L'estimation de la dureté est effectuée par la relation (III.3) suivante :

$$H = 0,102 \times F / A \quad (\text{III.3})$$

F : Force de l'essai en newton ;

A : Surface de l'empreinte en mm² ;

Le facteur 0,102 est ajouté pour convertir l'unité en système international (SI).

L'équation (III.3) est simplifiée dans le cas de l'essai de dureté Vickers par l'équation (III.4) suivante :

$$H = 1884.4 \times P / d^2 \quad (\text{III.4})$$

P : Charge en Kgf ;

d : Moyenne des diamètres de l'empreinte carrée, mesurés en mm ;

III.6.2. Essai de Micro durezza

Les essais de micro-durezza consistent à mesurer les dimensions de l'empreinte faite sur la surface de l'échantillon par un indenteur. Ceci est utile pour estimer la résistance à l'usure et étudier la structure du dépôt. Une filiation de microdurezza Vickers a été effectuée sur les échantillons réalisés. Chaque valeur représente la moyenne arithmétique de trois tests linéaires transversalement au dépôt et au substrat. Une charge de 300 grammes a été appliquée pendant 15 secondes. L'appareillage utilisé est un microdurezza de marque Mitutoyo HM 100 (Figure III.8).



Fig III. 10 Machine de microdurezza utilisée dans notre étude.

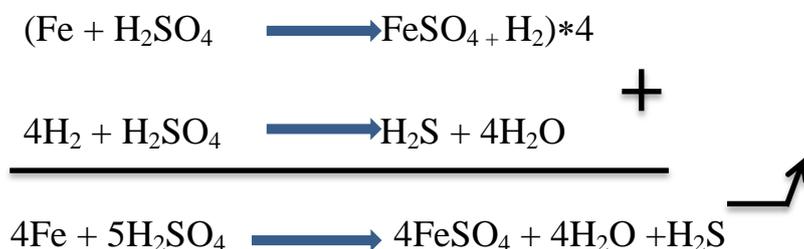
III.7. Evaluation de la réactivité chimique

III.7.1. Production de H₂S (sulfure d'hydrogène)

Le sulfure d'hydrogène, ou hydrogène sulfuré, est un composé chimique de formule H₂S, constitué de soufre et d'hydrogène. C'est un gaz inflammable, incolore, à l'odeur nauséabonde d'œuf pourri, très toxique, faiblement soluble dans l'eau en donnant un acide faible, l'acide sulfhydrique. Il réagit avec les solutions aqueuses basiques et les métaux tels que l'argent ou l'acier, même inoxydable. Le sulfure d'hydrogène est naturellement présent dans le pétrole, le gaz naturel, les gaz volcaniques et les sources chaudes. Le sulfure d'hydrogène peut également provenir de nombreuses activités industrielles.

La production se fait par réaction du fer (s) trempé dans une solution d'acide sulfurique à 98% en milieu aqueux, il se produit immédiatement un dégagement intense de sulfure d'hydrogène bien reconnaissable à son odeur qui est celle de l'œuf pourri.

La production est décrite par les réactions suivantes :



Le H₂S (sulfure d'hydrogène) gazeux est un gaz corrosif, on l'a utilisé afin d'attaquer et corroder les échantillons employés. La Figure(III.11) ci-dessous décrit le montage.

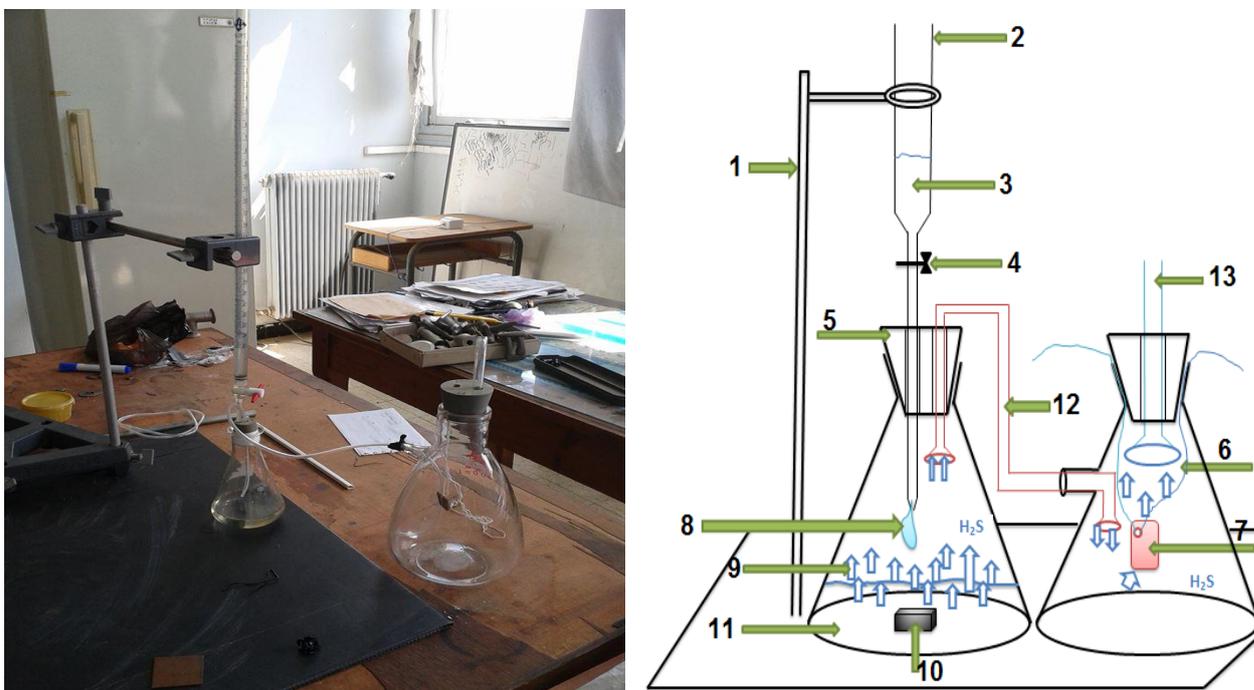


Fig III. 11 Schéma explicatif de phénomène de corrosion gazeuse

Légendes

(1)Support ; (2)Burette ; (3) H_2O ; (4)Robinet ; (5)Bouchon : juste après le trempage de l'échantillon l'erlenmeyer doit être immédiatement bouché par le bouchon pour éviter les fuites de H_2S ; (6)Fil ; (7)L'emplacement de l'échantillon : On a placé l'échantillon juste à la sortie de notre erlenmeyer pour qu'il soit attaqué par le gaz juste après son dégagement; (8)Goutte d'eau; (9)Dégagement de H_2S ; (10)Fer pur ; (11) Acide sulfurique à 98% ; (12) Conduit de gaz ; (13)Conduit d'aération.

La réaction chimique qui conduit à la formation de H_2S se fait dans un erlenmeyer bouché avec un bouchon en caoutchouc (5) troué permettant le gaz de sortir grâce à un tuyau en polyéthylène, le H_2S n'est pas perdu il va rejoindre un autre erlenmeyer ou on a mis les pièces pour l'expérimentation.

III.7.2. Analyse des piqûres de corrosion après attaque de H₂S

Nous avons utilisé le logiciel ImageJ version 1.46p. Pour le calcul de nombre de piqûres par cm², La figure (III.12) résume les différentes étapes de mesure par analyse d'images. Elle commence par la transformation de l'image initiale en image binaire utilisé pour le seuillage à partir de l'histogramme des couleurs de l'image (threshold). Sur une image binaire on peut utiliser trois informations essentielles de chaque point de mesure : sa valeur (0 ou 1) et ses deux coordonnées (x, y).

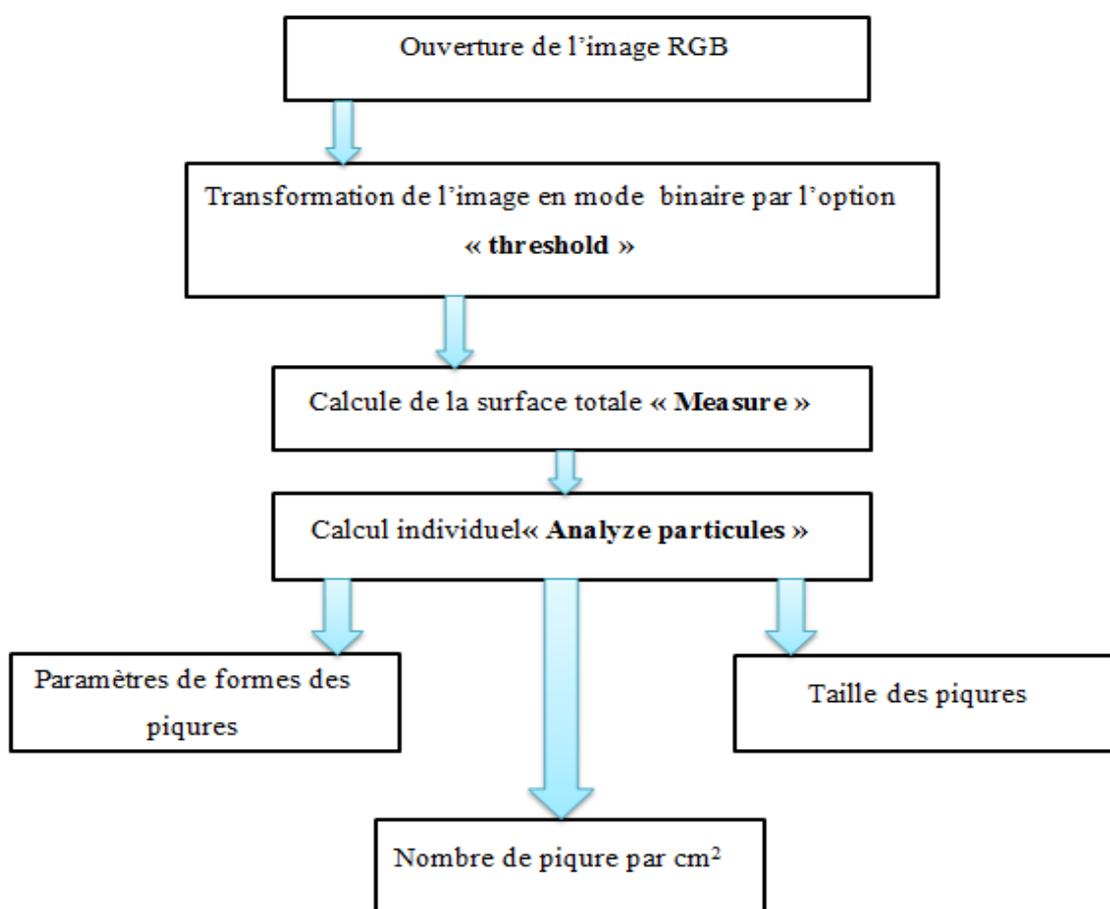


Fig III. 12 Résumé des différentes étapes de mesure par analyse d'images.

CHAPITRE IV :

RESULTATS

EXPÉRIMENTAUX ET

INTERPRETATIONS

IV. RESULTATS EXPÉRIMENTAUX ET INTERPRETATIONS

Après avoir effectué le travail bibliographique et passé en revue les différentes méthodes d'investigation appropriées et les matériaux utilisés, nous présentons dans ce chapitre les principaux résultats expérimentaux obtenus.

IV.1. Caractérisation microstructurale

IV.1.1. Caractérisation par microscopie optique

IV.1.1.1. Caractérisation micrographique des surfaces

L'analyse métallographique nous a permis d'obtenir plusieurs informations sur l'état de surface. La figure (IV.1) montre la structure de la surface de l'acier E33 attaqué par le nital avant et après traitement.

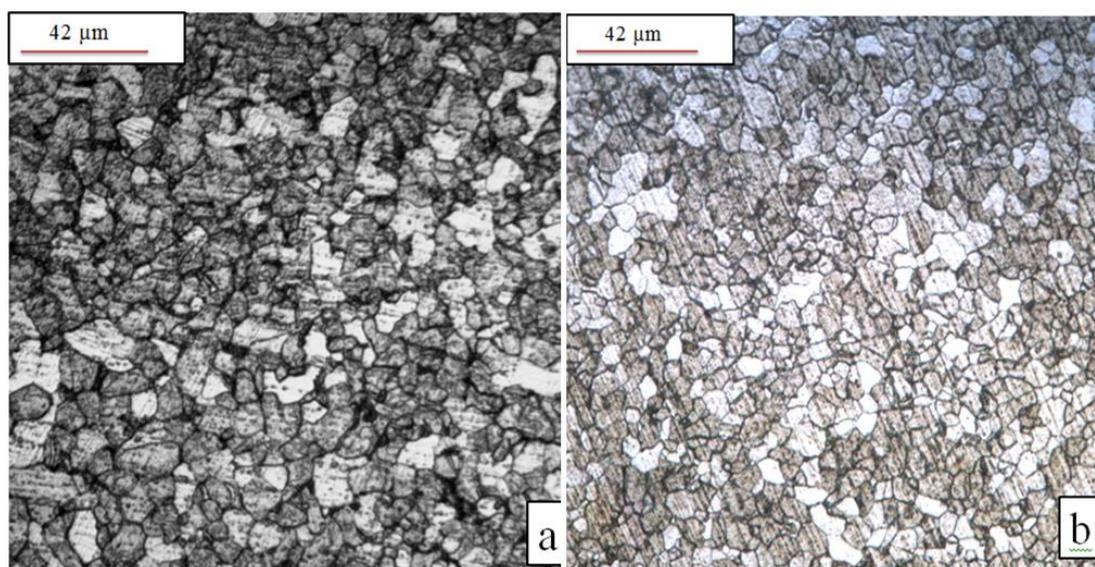


Fig IV. 1 (a) Micrographie à l'état brute de l'acier E33 attaqué par le Nital ;(b) puis recuit à 550°C.

Nous constatons d'après la figure (IV.1) que la nuance d'acier E33 possède une structure Ferrito-Perlitique. La perlite est de couleur noire située au niveau des joints de grains, tandis que la ferrite est de couleur blanche. Nous remarquons aussi qu'il y a réduction de la taille des grains après traitement thermique.

L'analyse métallographique des dépôts de cuivre, obtenus par projection à arc électrique sur de l'acier, nous a permis d'obtenir plusieurs informations sur l'état des surfaces et des interfaces de nos dépôts Cu/acier : non recuit, dépôt recuit à 550°C. La figure (IV.2) montre la structure de la surface du dépôt réalisé par la projection thermique avant et après traitement.

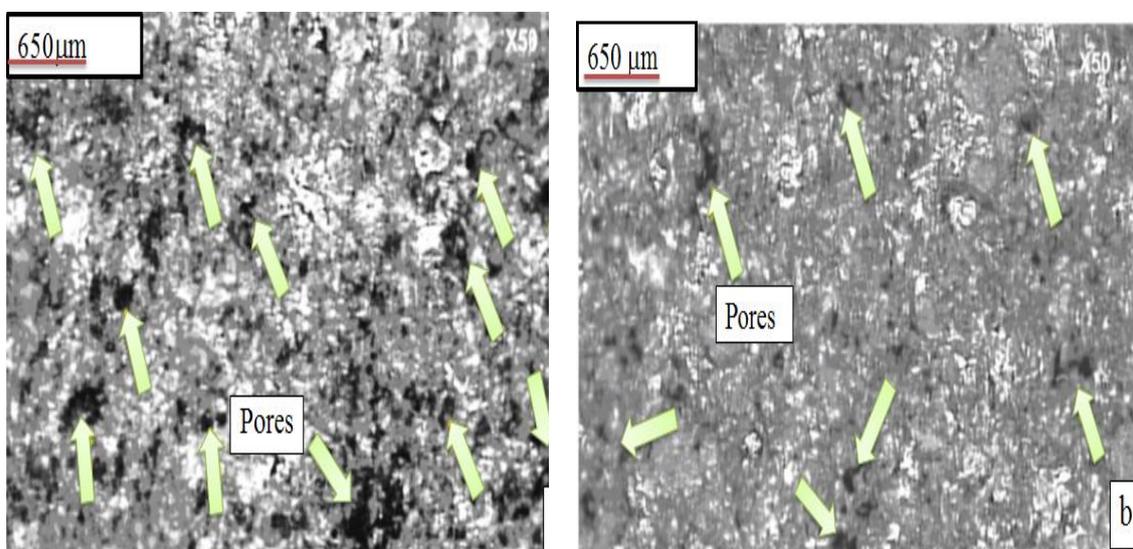


Fig IV. 2 (a) Micrographie à l'état brute du dépôt de cuivre réalisé par projection thermique à température ambiante ; (b) puis recuit à 550°C.

La morphologie des surfaces représentées sur la figure (IV.2 (a)) , de l'échantillon non recuit et sur la figure (IV.2 (b)) de l'échantillon recuit à 550 °C montre la rugosité du dépôt de cuivre projeté, comme elle révèle aussi la présence d'une porosité importante indiquée par des flèches. La comparaison entre la surface de l'échantillon non recuit et de l'échantillon recuit à 550°C montre une diminution remarquable de la porosité.

La figure (IV.3 (a)) représente un échantillon Cu/Acier non recuit ayant subi un léger polissage et sur la figure (IV.3 (b)) de l'échantillon recuit à 550°C.

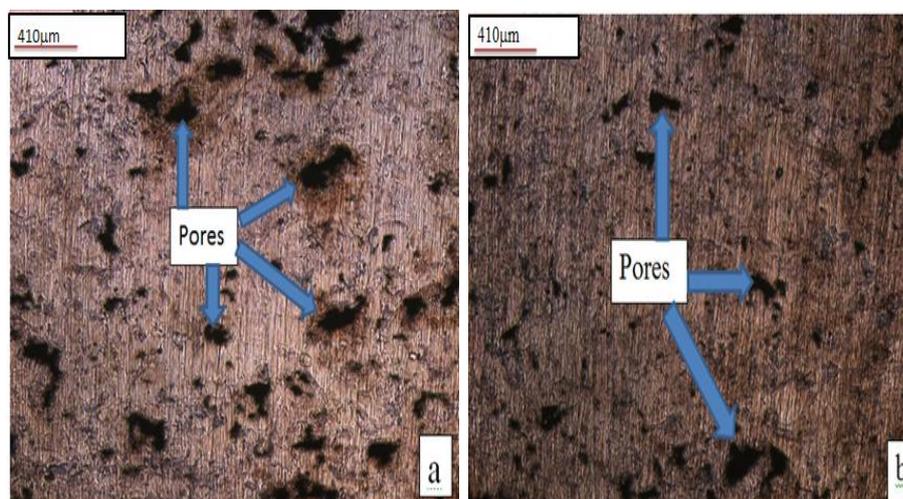


Fig IV. 3 (a) Micrographie à l'état brute du dépôt Cu/Acier après polissage ; (b) puis recuit à 550°C.

Cette micrographie met en évidence la présence de porosités profondes dans le dépôt de cuivre.

IV.1.1.2. Caractérisation micrographique des interfaces

Les figures (IV.4, 5, 6, 7,8), suivantes représentent les coupes métallographiques des échantillons réalisés avec dépôt de cuivre. Elles ont été réalisées au niveau de l'interface dépôt-substrat. Généralement, les dépôts présentent une structure faite d'empilements de particules aplaties plus ou moins enchevêtrées en accord avec les données de la littérature. Par ailleurs, ces dépôts contiennent des pores et des oxydes comme cela se rencontre classiquement dans les projections thermiques atmosphériques [70 - 71].

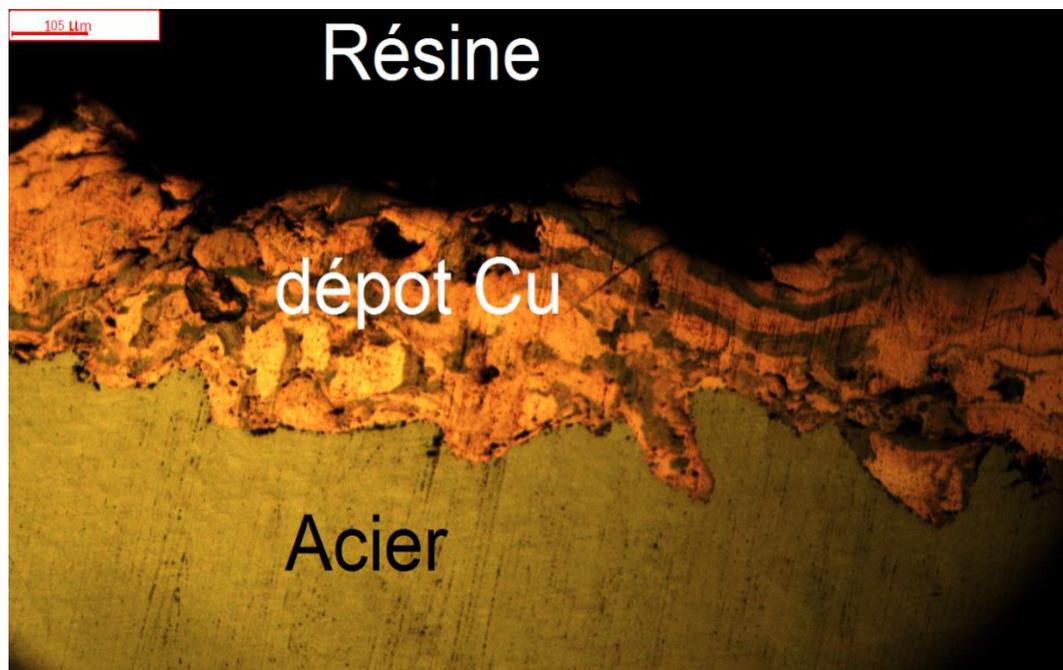


Fig IV. 4 Micrographie de l'interface non recuit.

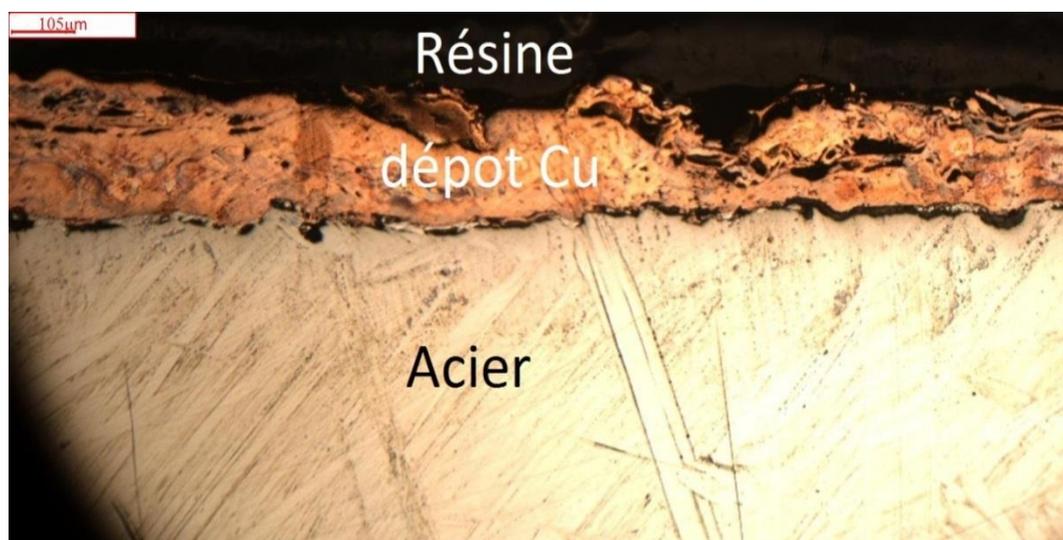


Fig IV. 5 Micrographie de l'interface recuit à 450°C pendant 5 heures sous vide.

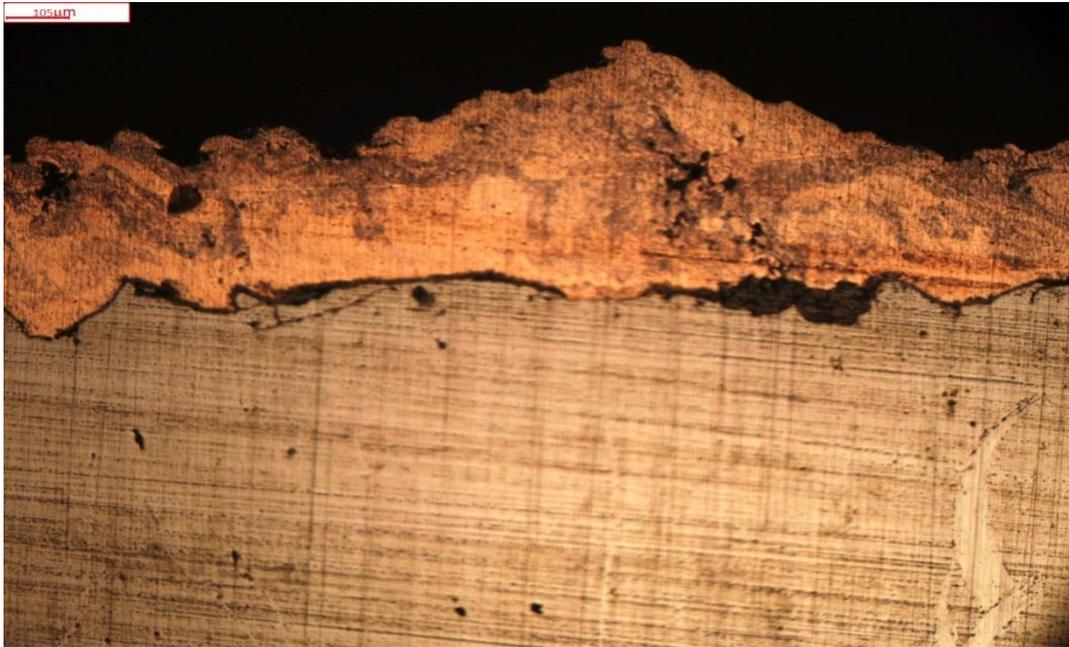


Fig IV. 6 Micrographie de l'interface recuit à 550°C pendant 5 heures sous vide.



Fig IV. 7 Micrographie de l'interface recuit à 650°C pendant 5 heures sous vide.

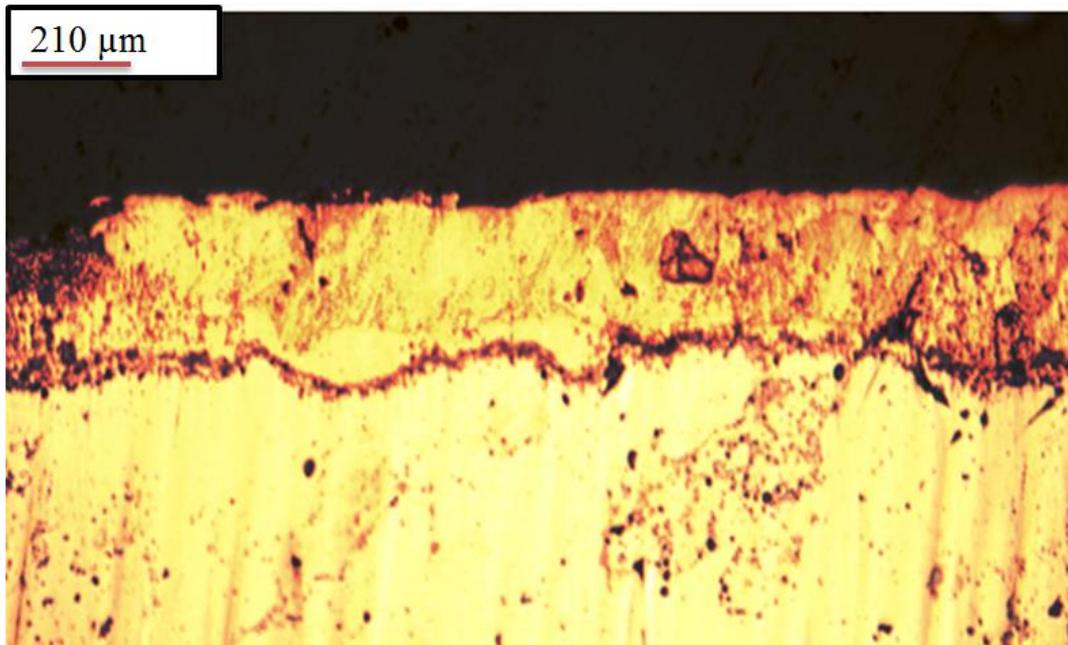


Fig IV. 8 Micrographie de l'interface recuit à 800°C pendant 5 heures sous vide.

Les interfaces sont claires et bien définies dans tous les cas de figures. Dans le cas des échantillons ayant subi le post traitement de recuit à différentes températures pendant 5 heures (figs IV.5, 6, 7,8), on remarque une distribution plus homogène des inclusions et des oxydes.

Les figures (IV.9) et (IV.10) ci-après montrent la morphologie des interfaces du dépôt traités à différentes températures dans un four ordinaire (pas sous vide).

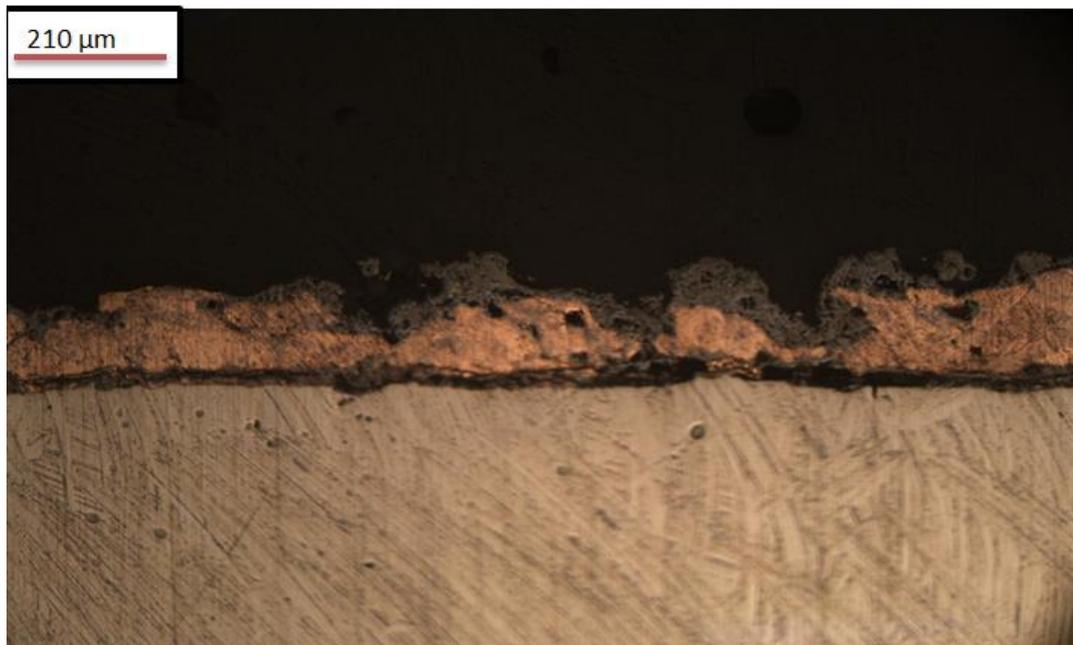


Fig IV. 9 Micrographie de l'interface recuit à 550°C pendant 5 heures à l'air.



Fig IV. 10 Micrographie de l'interface recuit à 800°C pendant 5 heures à l'air.

Ces différentes micrographies d'interfaces représentées par les figures (IV.9) et (IV.10), montrent que la structure des dépôts devient de plus en plus hétérogène. Les zones sombres sont attribuées à des oxydes, des inclusions ou des porosités.

Sur la figure (IV.4) de la page (60) nous avons déjà représenté l'interface du dépôt non recuit qui montre la rugosité de la surface du dépôt de cuivre projeté et l'irrégularité de la surface du substrat.

On constate que le traitement thermique a provoqué un changement remarquable au niveau de la couche de cuivre fig (IV.9), et fig (IV.10) par rapport à l'interface de l'échantillon non recuit représenté sur la figure (IV.4). On remarque :

- ✚ Une augmentation de la zone sombre qui représente probablement l'oxyde.
- ✚ Une diminution de l'épaisseur de la couche de cuivre déposée.

IV.1.1.3. Mesure de l'épaisseur de revêtement

L'épaisseur de revêtement de cuivre est déterminée en utilisant le logiciel opticaview2. Il révèle que le dépôt de cuivre projeté thermiquement sur l'acier n'est pas uniforme comme le montre la figure (IV.11), ainsi que le tableau (IV.1) suivants :



Fig IV. 11 Epaisseur de revêtement de cuivre mesuré par optikaview2.

Tableau IV. 1 Epaisseur de revêtement de cuivre mesuré par optikaview2.

Echantillons	Epaisseur (μm)										Moyenne
	L ₁	L ₂	L ₃	L ₄	L ₅	L ₆	L ₇	L ₈	L ₉	L ₁₀	
Sans traitement	323	268	270	308	301	316	296	361	318	267	302
450°C sous vide	288	310	303	301	250	270	314	287	307	290	292
800°C sous vide	259	268	241	282	288	300	271	282	290	263	274
450°C four ordinaire	232	209	195	207	192	225	218	187	215	217	209
800°C four ordinaire	115	110	124	121	111	108	99	133	148	144	121

L'observation des interfaces des échantillons recuits à 450°C, 800°C par microscope optique met en évidence une diminution de l'épaisseur du dépôt de cuivre avec l'augmentation de la température de recuit, phénomène qui est dû à l'augmentation du taux d'oxyde avec l'augmentation de la température du traitement thermique par recuit.

IV.1.2. Résultats des analyses par diffraction des rayons X

Les figures (IV.10,11,12) ci-après montrent les spectres de diffraction des rayons X des échantillons Cu/Acier non recuit et traités à différentes températures dans un four sous vide.

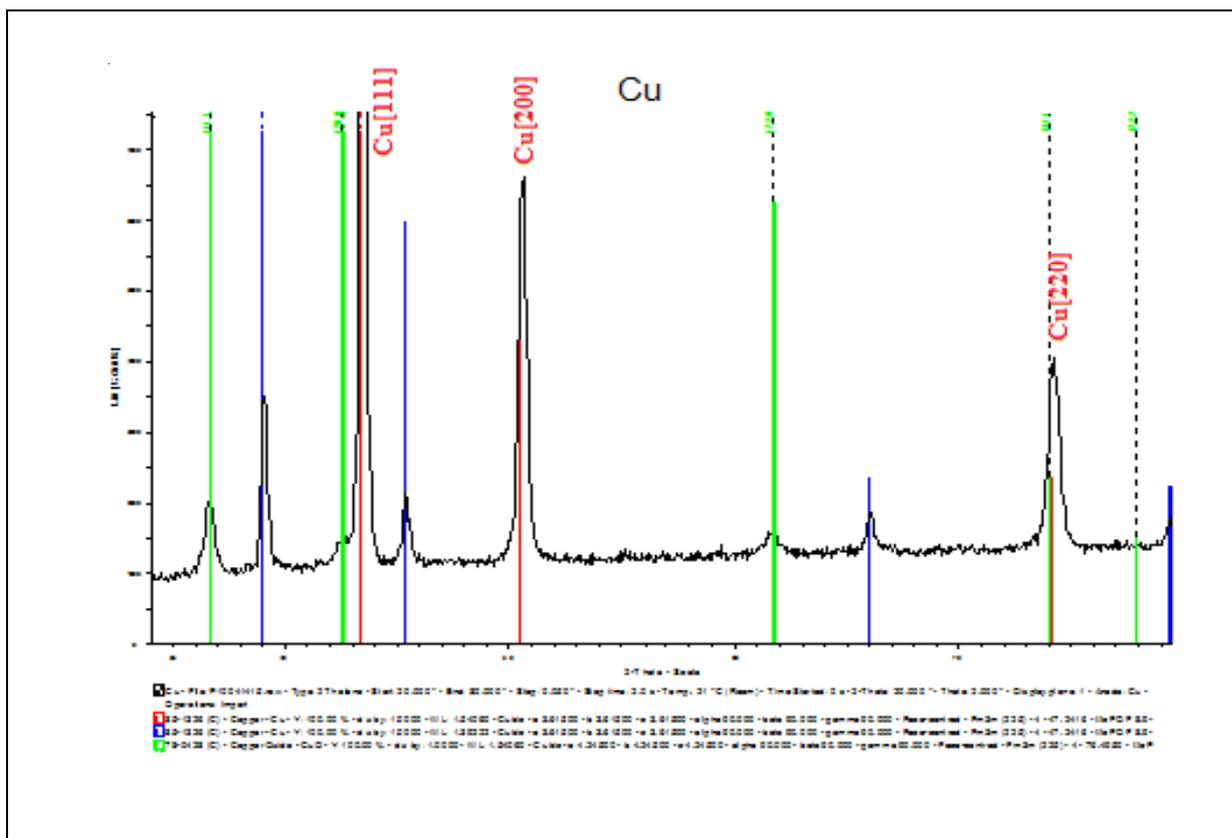


Fig IV. 12 Diagramme de diffraction des rayons X de Cu/Acier non recuit

Les traits en bleus correspondent aux raies K_{β} des éléments identifiés ($\lambda_{K\beta}=1,39 \text{ \AA}$)

Calcul de 2θ :**Tableau IV. 2 :** Calcul l'angle de diffraction 2θ

d_{hkl}	$\sin \theta$	θ	$\theta_{(ASTM)}$	2θ	h	k	l
2,08	0,37	21,71	21,71	43,42	1	1	1
1,808	0,425	25,15	25,15	50,3	2	0	0
1,278	0,602	37,01	37,01	74,02	2	2	0
1,09	0,706	44,91	44,91	89,82	3	1	1
1,043	0,737	47,47	47,47	94,94	2	2	2
0,903	0,851	58,32	58,32	116,64	4	0	0
0,829	0,928	68,12	68,12	136,24	3	3	1
0,808	0,953	72,36	72,36	144,72	4	2	0

Les pics de diffractions indiquées par les traits rouges dont le plus intense (100%) est à $43,42^\circ$ qui correspond au dépôt de cuivre, la présence du cuivre est confirmée par la présence des pics à $50,3^\circ$ et $74,02^\circ$. les intensités de ces pics coïncident avec celles données par le fichier ASTM.

Les pics mis en relief par des traits verts dont le plus intense (100%) est à $36,8^\circ$ correspond à des oxyde CuO, la présence de l'oxyde de cuivre est confirmée par la présence des pics à $36,8^\circ$ et $42,7^\circ$ et $61,9^\circ$. Par ailleurs les intensités de ces pics coïncident avec celles données par le fichier ASTM.

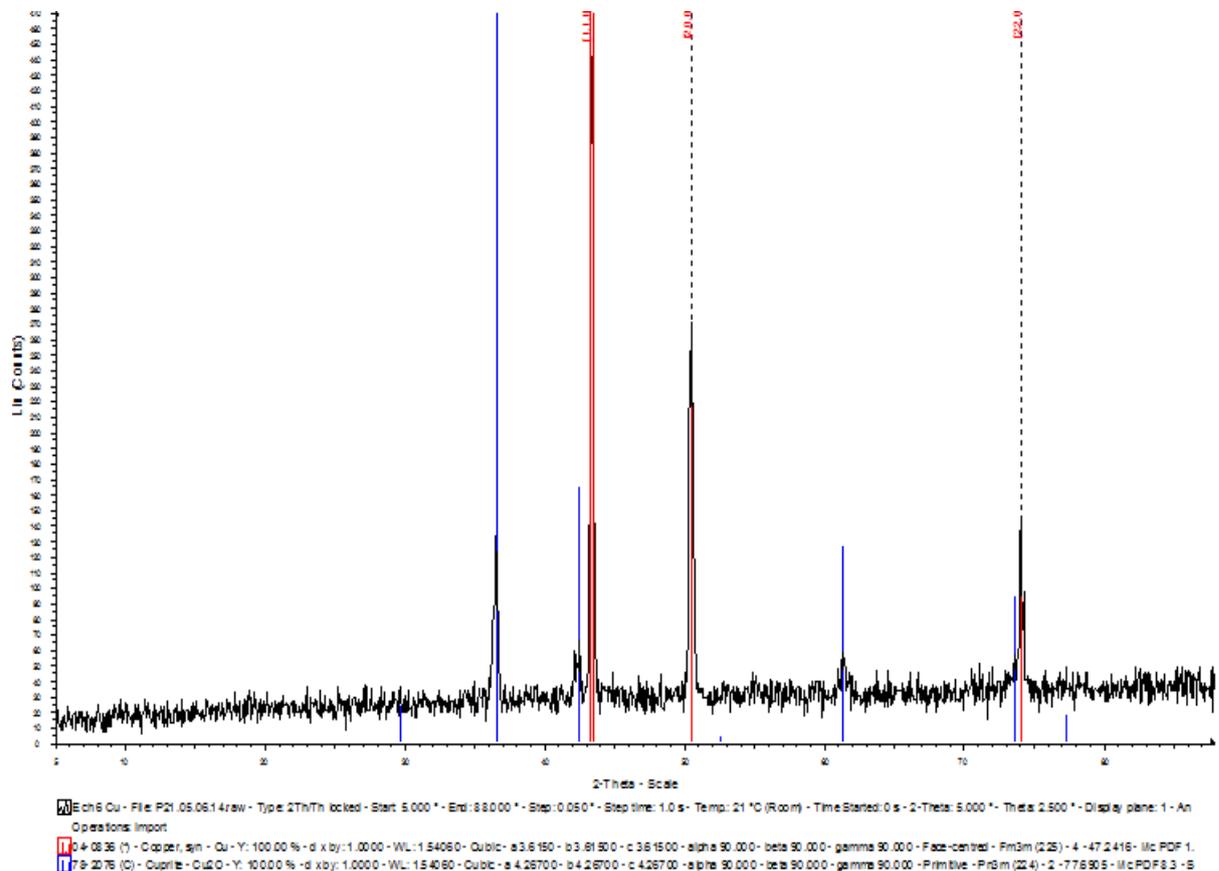


Fig IV. 13 Diagramme de diffraction des rayons X de l'échantillon Cu/Acier recuit à 450°C

Le spectre de diffraction de rayons X Fig (IV.13) montre la disparition des pics de l'oxyde CuO après traitement thermique et apparition de la phase Cu₂O

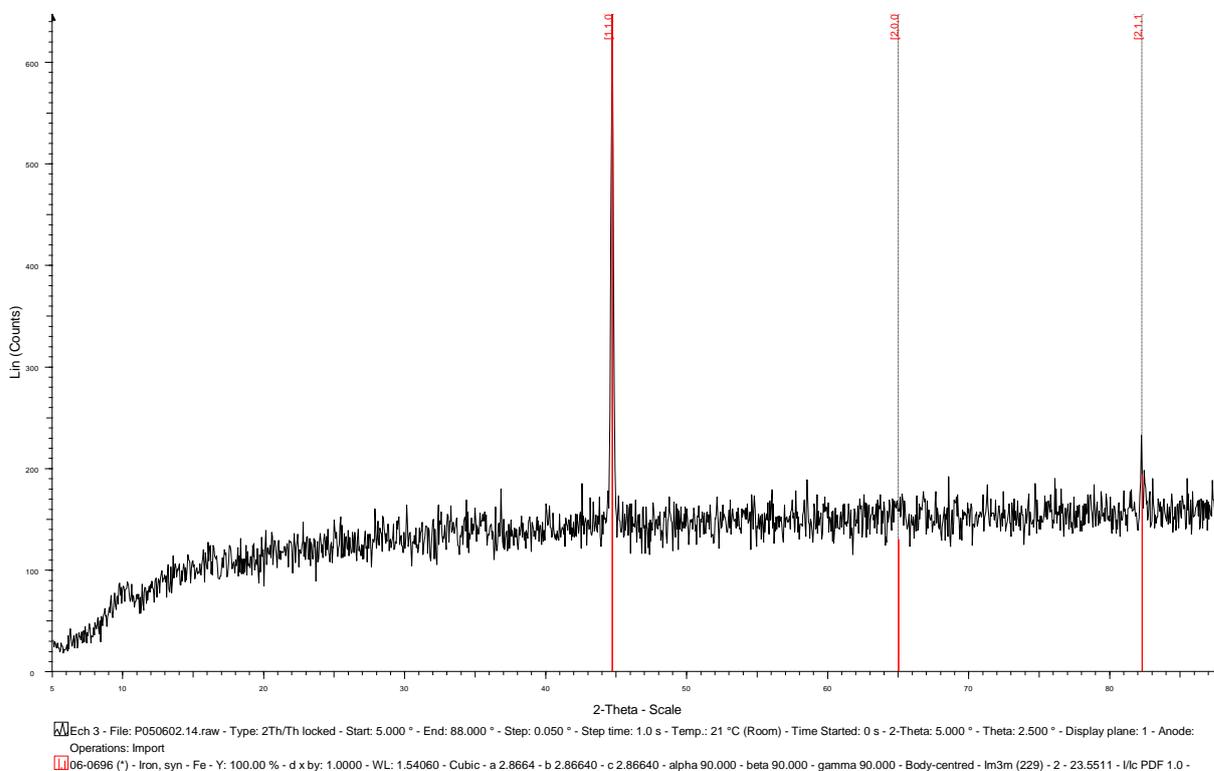


Fig IV. 14 Diagramme de diffraction des rayons X de l'échantillon d'acier recuit à 800°C

Après traitement thermique à 800°C sous vide, il y'a apparition de pics de diffraction dont le plus intense (100%) est à 44,9° qui correspond au Fer, La présence du fer est confirmée par la présence des pics à 44,9° et 65° et 82,2°. Par ailleurs les intensités de ces pics coïncident avec celles données par le fichier ASTM.

IV.2. Propriétés physiques et mécaniques des dépôts

IV.2.1. Résultats de l'essai mécanique de dureté

La dureté moyenne $HV_{10\text{moy}}$ des différents recuits est donnée dans le tableau (IV.3) suivant. On remarque une légère différence de dureté pour chaque température de recuit.

Tableau IV. 3 Dureté moyenne $HV_{10\text{moy}}$ des différents recuits

L'état	substrat			dépôt			La moyenne de substrat	La moyenne de revêtement
	Mesure 1	Mesure 2	Mesure 3	Mesure 1	Mesure 2	Mesure 3		
Ech sans recuit	113,7	109,9	109,8	57,2	58,3	58,9	111,13	58,13
Recuit à 550°C sous vide	116,4	118,3	119,9	62,1	63,3	65,6	118,2	63,66
Recuit à 800°C sous vide	122,3	124,3	122,4	65,4	66,2	68,1	123	66,56

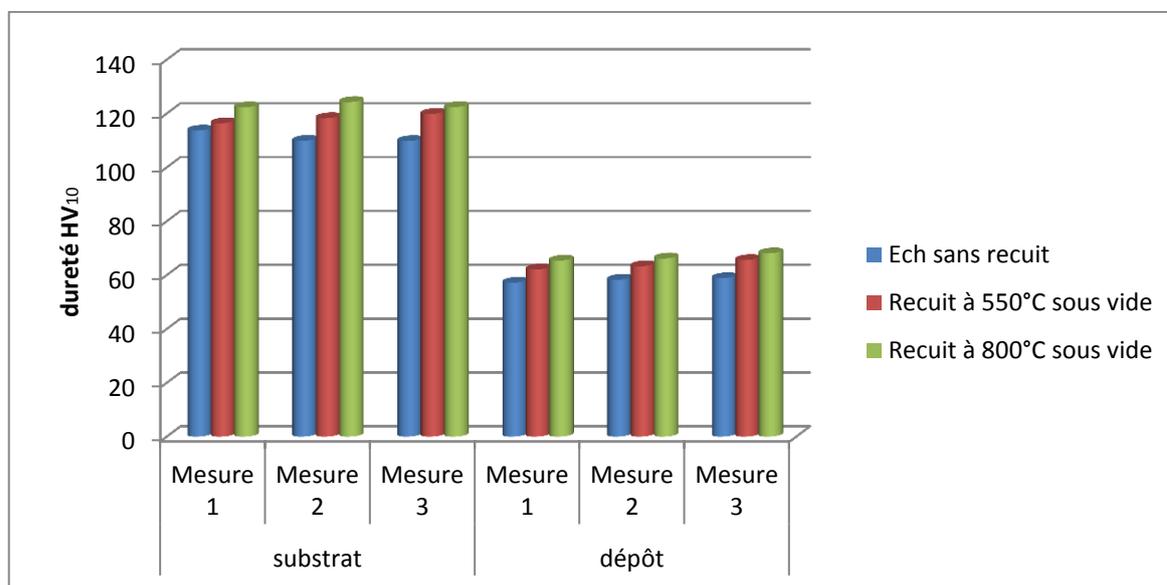


Fig IV. 15 Histogramme de la macrodureté des différents recuits

Les mesures de la macrodureté ont été prises sur nos échantillons sous une charge de 10 kg, ces tests concernent les différentes régions à savoir (le matériau de base E33 et la couche de cuivre déposée). On remarque que les valeurs de la macrodureté sont légèrement plus grandes après le recuit qui a provoqué un changement au niveau de la couche de cuivre et il y'a une réduction de la taille de grain de substrat qui est le résultat de la transformation ayant eu lieu pendant le refroidissement. Ceci a conduit à une microstructure relativement plus fine par rapport à l'état initial.

IV.2.2. Résultats de l'essai mécanique de microdureté

Les essais de microdureté ont été réalisés avec une charge de 300 g. Ces tests sont effectués sur le profil de l'interface dépôt/substrat pour les échantillons non recuits et recuit à différentes température. La figure (IV.16 (a)), représente une coupe transversale de l'échantillon non recuit, mettant en relief les empreintes de la charge. La figure (IV.16 (b)) représente le profil de dureté correspondant à l'interface de la figure (IV.16 (a)).



Fig
IV.
16

Profil de la microdureté à l'interface de l'échantillon non recuit.

La microdureté moyenne $HV_{0.3\text{moy}}$ des différents recuits est donnée dans le tableau (IV.4) : suivant. On remarque une différence de la dureté pour chaque température de recuit qui est du à la diminution de la taille des grains

Tableau IV. 4 La microdureté moyenne $HV_{0.3\text{moy}}$ des différents recuits

L'état		sans recuit	recuit à 550°C	recuit à 600°C	recuit à 800°C
Dépôt	Mesure1	66,8	65,3	63	59,6
	Mesure2	70,1	67,1	63,4	60
	Mesure3	75,3	69,1	62,2	61,5
Interface	Mesure1	69,8	80,7	84,1	114,6
	Mesure2	84,1	85,6	93,2	115,2
	Mesure3	91	83,9	115,2	116,7
Substrat	Mesure1	124,5	136,1	139,4	141,3
	Mesure2	121,9	133,5	133,4	135
	Mesure3	121,1	133,4	135,1	133,9

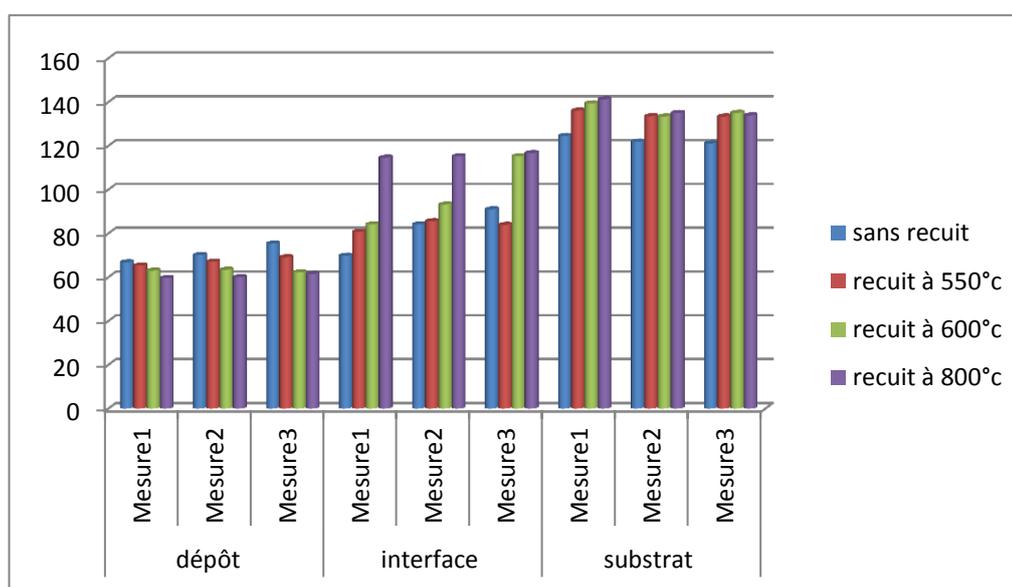


Fig IV. 17 Histogramme de la microdureté des différents recuits

On remarque d'abord que la dureté du substrat varie entre 120 et 125 HV_{0,3} pour les échantillons non traités et que le post traitement de recuit a conduit à une augmentation jusqu'à environ 141,5 HV_{0,3}. Ce résultat semble indiquer que le traitement a eu pour effet d'affiner les grains, et cette augmentation est le résultat de la transformation ayant eu lieu pendant le refroidissement ce qui a conduit à une microstructure relativement plus fine par rapport à l'état initial.

La dureté des dépôts a connu une chute, qui s'explique par une homogénéisation de leurs structures dans lesquelles s'est produit un réarrangement et un affinage des oxydes, des pores et des inclusions.

IV.3. Réactivité chimique

IV.3.1. Caractérisations micrographiques des surfaces attaquées par H₂S

Les expériences et les résultats de la corrosion par sulfure d'hydrogène sont présentés dans le tableau (VI.5) suivant :

Tableau IV. 5 Résultats de l'essai de corrosion de l'acier et de cuivre dans H₂S.

Echantillons	temps	Résultats et remarques
Acier	10 min	aucun changement.
	30 min	aucun changement.
	2 heures	Un dépôt noir se forme sur les bords de l'échantillon qui s'élargit vers le milieu en prenant des surfaces plus importantes au cours du temps.
	6 heures	La région du milieu des échantillons commence à se corroder.
	24 heures	Formation d'une couche noir sur toute la surface de l'échantillon.
Cuivre	10 min	Aucun changement.
	30 min	Un dépôt brun-noir se forme sur les bords de l'échantillon.
	2 heures	Un dépôt brun-noir se forme sur les bords de l'échantillon qui s'élargit vers le milieu en prenant des surfaces plus importantes au cours du temps.
	6 heures	Formation d'une couche brun-noir sur toute la surface de l'échantillon.

Discussion

Partie 1 : La corrosion est claire sur la plaque d'acier utilisé : C'est la corrosion par piqures bien observable par microscopie optique, La figure (IV.1(a)) montre l'état de surface de la plaque en acier corrodée. Par contre, ce n'était pas le cas pour la plaque en cuivre, la corrosion était minime et peu considérable vis-à-vis de celle de la plaque en acier. La figure (IV.1 (b)) montre la différence dans les deux cas.

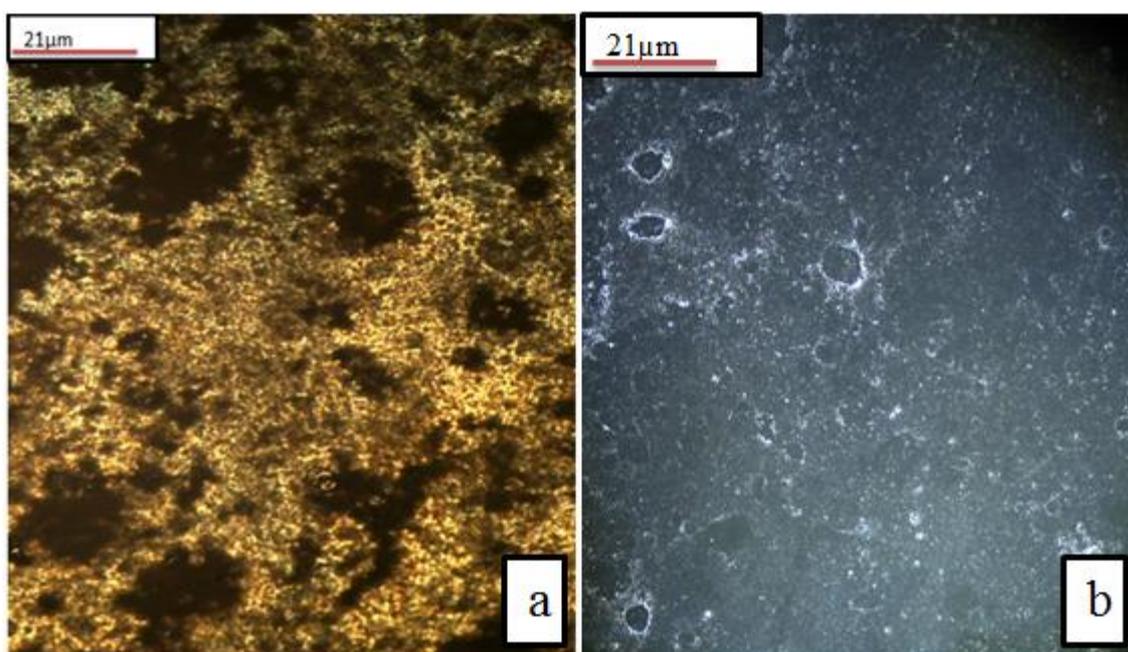


Fig IV. 18 (a) Micrographies de l'acier E33 sans recuit après des essais de corrosion pendant 72 heures ;(b) essais de corrosion de cuivre pendant 72 heures.

Néanmoins l'acier était agressivement corrodé, le cuivre a mieux résisté à l'attaque de sulfure d'hydrogène grâce à la formation d'une couche protectrice sur la surface de cuivre.

Partie 2 : dans cette deuxième partie de notre expérience, on a fait des essais sur les échantillons réalisés par projection thermique (Cu/acier E33). Selon les résultats de la première partie le cuivre va former une couche protectrice, cependant l'acier va surement se corroder. Mais ce n'était pas le cas.

La figure (IV.19) montre que l'état de surface de l'acier en contact avec le cuivre est totalement différent par rapport aux résultats obtenus dans notre première expérience. Sur cette surface l'acier n'a pas été corrodé, la couche protectrice de cuivre a non seulement protégé le cuivre mais l'acier a été protégé contre la corrosion. Ceci est prouvé par une corrosion massive de la surface d'acier qui n'était pas en contact avec soufre.

La micrographie des surfaces des échantillons après l'attaque par H_2S est donnée par la figure (IV.19) suivent :

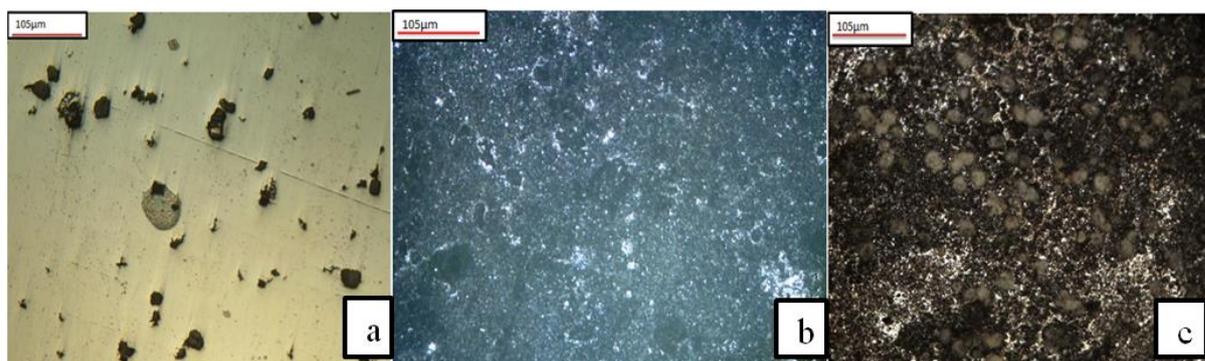


Fig IV. 19 (a) Micrographies de l'acier E33 sans recuit après des essais de corrosion pendant 72 heures ;(b) essais de corrosion de cuivre pendant 72 heures ;(c) corrosion de Cu/acier

IV.3.2. Résultats des analyses par diffraction des rayons X des échantillons corrodés par H_2S

Les figures (IV.20, 21) ci-après montrent les spectres de diffraction des rayons X des échantillons de Cu/acier non recuit attaqué par le sulfure d'hydrogène H_2S pendant une durée de 72heurs.

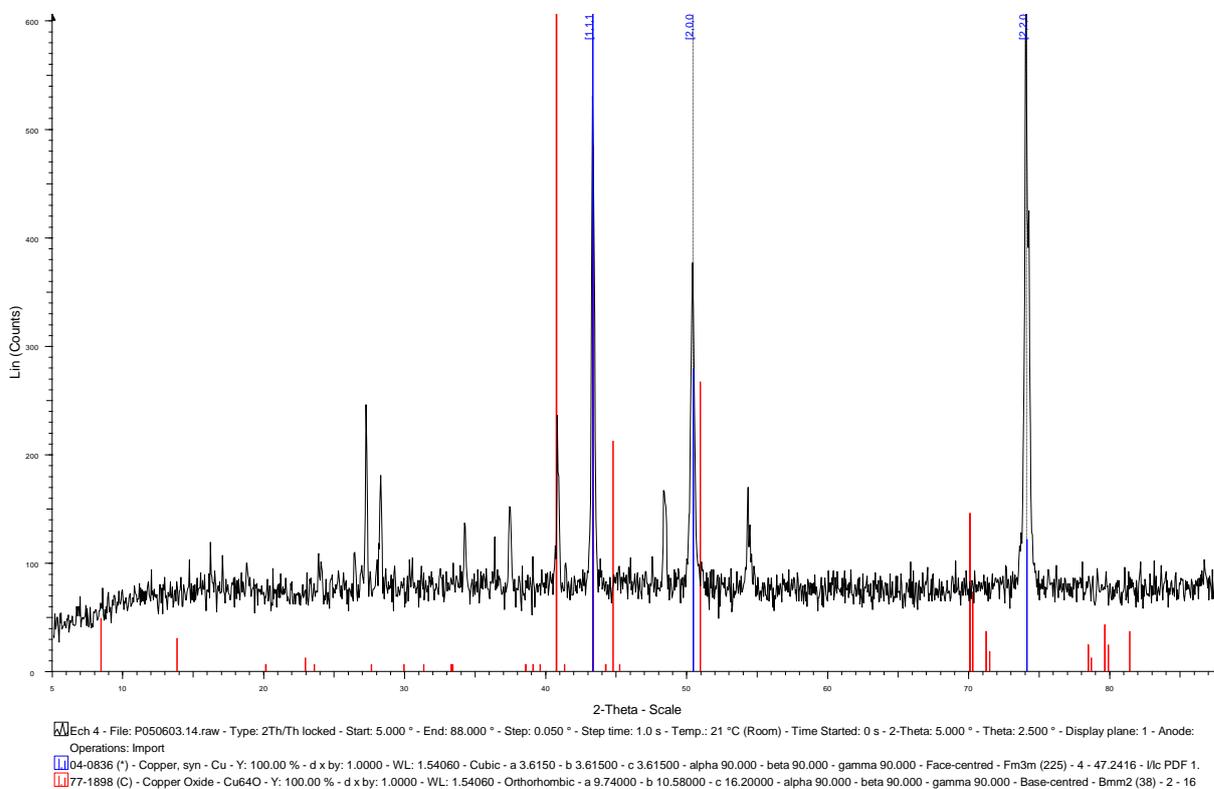


Fig IV. 20 Diagramme de diffraction des rayons X de Cu après attaque par H₂S

Les traits bleus de diffraction dont le plus intenses (100%) est à 43,42° qui correspond au dépôt de cuivre, la présence du cuivre est confirmée par la présence des pics à 43,42° et 50,3° et 74,02°. Par ailleurs les intensités de ces pics coïncident avec celles données par le fichier ASTM. Les pics rouge de diffraction dont le plus intense (100%) est à 40,9° qui correspond à la formation de film protecteur d'oxyde de cuivre CuO qui protège la surface de l'oxydation.

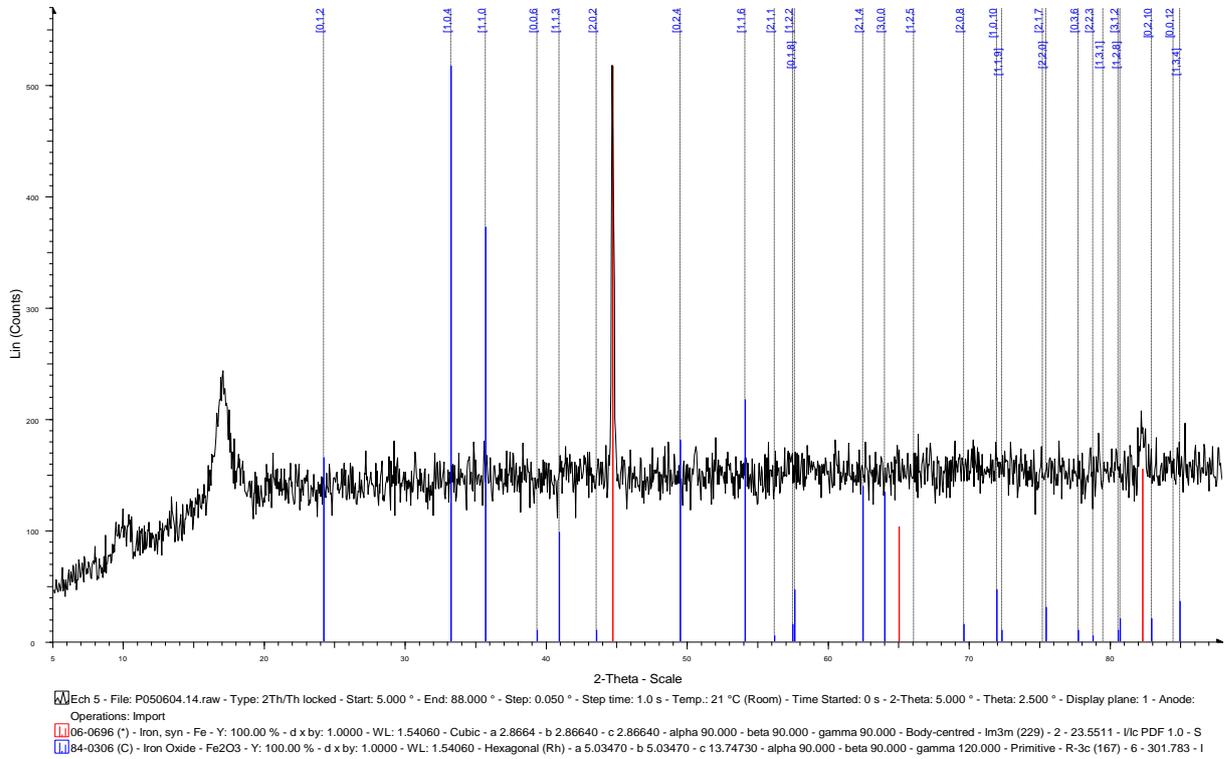


Fig IV. 21 Diagramme de diffraction des rayons X de l'acier E33 après attaque par le sulfure d'hydrogène H₂S

IV.3.3. Résultat d'analyse des piqûres de corrosion après attaque par H_2S

L'examen de l'état de surface après attaque par H_2S sur l'acier E33 a montré une modification de surface sur tous les échantillons attaqués, La figure (IV.22) montre des attaques localisées sous formes de piqûres de corrosion de tailles variables et dispersées aléatoirement sur les échantillons.



Fig IV. 22 Formes de corrosion après 72 heures d'attaque de H_2S .

Le traitement des images par le logiciel ImageJ permet de mettre en évidence les piqûres et de diminuer l'effet environnant de la matrice comme l'illustre la figure (IV.23) Ceci est indispensable pour diminuer le risque d'erreur de comptage.

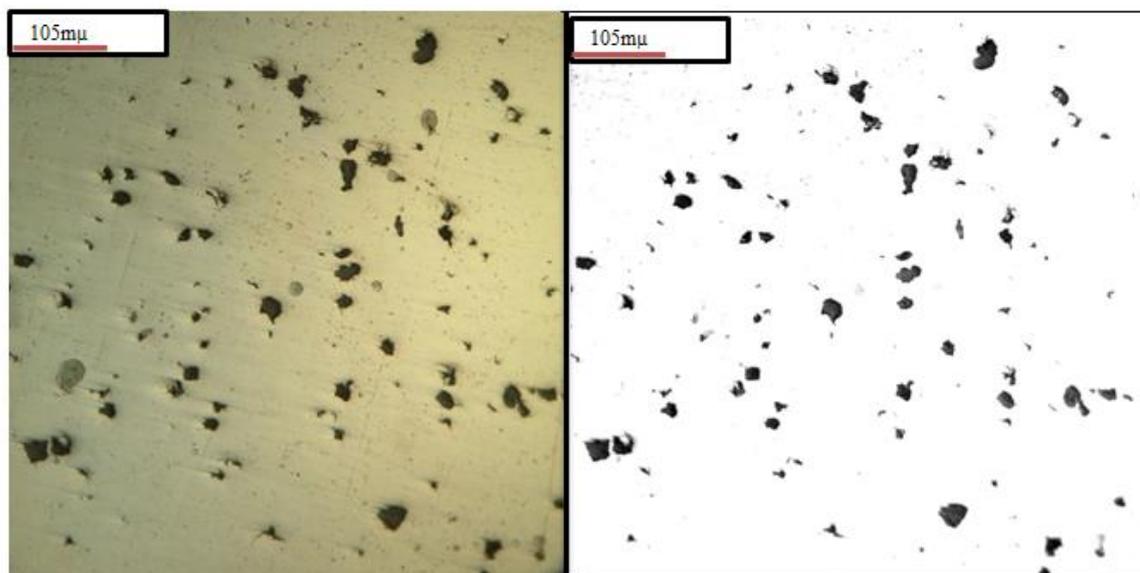


Fig IV. 23 Mise en évidence des piqûres par traitement d'images, échantillon de l'acier E33 sans recuit après des essais de corrosion pendant 72 heures.

Le tableau (IV.6) résume les résultats de calculs de piqûres observées sur l'échantillon E33 attaqué par H_2S pendant 72 heures.

Tableau IV. 6 Résultats du calcul de piqûres sur l'acier non recuit.

Calcul sur les piqûres de corrosion	Nombre total de piqûre	Densité surfacique
	280	3,20 %

Conclusion Générale

Conclusion générale

La plupart des revêtements métalliques en particulier ceux réalisés par la projection thermique permettent d'apporter des solutions efficaces aux problèmes variés et souvent complexes faisant appel aux moyens de protection. En effet, dans le cas de la protection des pièces (récupération et la rénovation) contre l'agressivité de l'environnement, il apparait que l'utilisation de cette technique est d'un intérêt remarquable dans le sens qu'elle permet plusieurs améliorations d'ordre technique et économique.

Cette étude avait pour objectifs :

- ✚ La réalisation de revêtements anti-corrosion à base de cuivre sur un substrat en acier E33.
- ✚ Une caractérisation métallurgique et mécanique des matériaux basés principalement sur une caractérisation métallographique, l'analyse par diffraction des rayons X de dépôt, une étude de dureté et microdureté et des tests de corrosion par H_2S .
- ✚ Prévoir le comportement chimique et mécanique des matériaux utilisés, ce comportement est bien sûr lié aux conditions de préparation de ces derniers.

Au vu des résultats obtenus et de leurs interprétations, on peut dire que :

- Les paramètres techniques utilisés au sein de l'entreprise « Algérie Métallisation » répondent aux exigences industrielles suite aux différentes études que nous avons faites à ce sujet (réglage des équipements, distance de projection...).
- L'étude métallographique nous a permis de visualiser la structure des revêtements et de l'interface. Nous avons remarqué que les dépôts réalisés sont stratifiés et pourvus de pores et d'oxydes comme classiquement attendu dans de tels procédés de projection thermique.
- La présence de la couche de cuivre a permis de jouer le rôle protecteur anticorrosion de substrat en acier E33 vis-à-vis le gaz agresseur de Sulfure d'hydrogène H_2S .

Les travaux de ce PFE peuvent avoir une suite que ce soit pour l'étude du comportement mécanique de tels assemblages en usure, contraintes résiduelles, l'adhérence de dépôt, ou fatigue, ou encore en corrosion.

Références bibliographiques

- [1] G. Murry, *Aciers. Généralités, Techniques de l'Ingénieur, traité Matériaux métalliques M300*.
- [2] H. Uhlig, *Corrosion et protection*, première ed, Dunod, Paris, 1970.
- [3] Y. N. Chang, F. I. Wei, High-temperature oxidation of low-alloy steels, *Journal of Materials Science* 241, 1989, pp 14-22.
- [4] S. Valette, *Influence de la préoxydation d'un acier sur l'adhérence de son revêtement déposé par voie plasma thermique*, Thèse de doctorat, Université de Limoges, Paris, 2004.
- [5] *Traité des matériaux, D. Landolt, Corrosion et chimie de surface des matériaux*. Première ed, presses polytechniques et universités romandes, 1993.
- [6] H.UHLIG, « corrosion et protection ».Ed.DUNOD,Paris 1970,pp87 ISBN2-100-04191-6.
- [7] BOUDIEB Naïma.. *Evaluation des performances des peintures par des techniques électrochimiques*. Mémoire de Magister. Université M'Hamed BOUGARA de Boumerdès, 2008.
- [8] BROU N'Guéssan Bahët Stanislas *Etude du dimensionnement optimal d'un système de protection cathodique alimenté par énergie solaire*, Mémoire d'Ingénieur d'Etat, Université M'Hamed BOUGARA de Boumerdès (2010).
- [9] Z.Hammouche ,E.H.Boudre : « Etude de la diffusion de cuivre dans l'aluminium déposé par évaporation. Thèse de fin d'études HCR/Alger (1992).
- [10] D. Klein, Z. Salhi, L. Dembinski, R. Bolot, P. Gougeon, T. Grosdidier, H. Aourag, C. Coddet, *Développement de dépôts par projection thermique à très faible pression, laboratoire d'études et de recherches sur les matériaux, les plasma et les surface, Université de Technologie de Belfort Montbéliard* 2002.
- [11]. S. JAKANI. « Effet des impuretés sur les mécanismes de recristallisation du cuivre tréfilé ». Mémoire de doctorat. Université Paris Sud-Orsay (2004).
- [12]. V. S. ANANTHAN, T.LEFFERS, N.HANSEN. « Materials, science and technology». Vol.7, p.1069. (1991).
- [13]. J. LIGNON, R. MAILLEBUAU. « Etude des matériaux – II : matériaux non ferreux ». *Technologies des fabrications mécaniques, fascicule 21*. (1977).
- [14]. B. ALONSO. « Résistance à la corrosion ». *Centre d'Information du Cuivre, Laitons et Alliages CICLA*. (2011).
- [15] Michael F. Ashby, David R.H. Jones, *Engineering materials 1, An introduction to their properties and applications*, nd Edition, UK, (1996).
- [16] W. H. J., Vernon, *J. Inst. Met.*, 49,153 (1932).

- [17] M.Laribi. «Caractérisation et modélisation métallurgique et mécanique de matériaux gradients fonctionnels réalisés par projection thermique ». Thèse de doctorat .ENP, Alger (2003).
- [18] A. Proner, Revêtement par projection thermique, Technique d'ingénieur, M1645.
- [19] G.Lemagnan, Revêtements et traitements de surface, les dépôts par projection thermique : application industrielles. <http://www.euroceram.org/nov.2001>.
- [20] G.Montavon, B.Hansz,C.Coddet,F.Tourenne et F.Kassabji , Les applications industrielles de la projection thermique, Marché et domaines sectoriels, Cahiers d'ingénierie n°67,mars 1998.
- [21] Sulzer Metco, What is thermal spray coating <http://www.sulzermetco.com/Nov2001>.
- [22] H. Herman,S.Sampath,R.Mecune,Thermal spray:Current status and future trends.MRS Bulletin,A publication of the Materials Research Society,Vol.25,N°7,2000.
- [23] K.G.Budinski,M.K.Budinski, Enginerring material : Properties and selection 6^{eme}Edition.1998.
- [24] S. Nourouzi, Contribution à l'étude du procédé arc-fil pour la réalisation de dépôts métalliques durs résistants a l'usure abrasive, Thèse de doctorat, Université de Limoges, 2004.
- [25] M. Reboul, Corrosion et protection des métaux en milieu marin, Techniques de l'Ingénieur, COR325.
- [26] Sulzer Metco, Combustion Thermal Spray process. <http://www.sulzermetco.com/Nov.1999>
- [27] R.BOUALAM. “ *Application de la technique d'impédance à l'étude du comportement électrochimique d'un revêtement en acier inoxydable* ”. ENP (2009).
- [28]. W.BOUAALI. “ *Modélisation numérique de la distribution de température dans un matériau lors d'un processus de projection thermique*”. Mémoire de fin d'études, ENP (2008).
- [29]. Alain PRONER. “ *Revêtements par projection thermique*”. Techniques de l'Ingénieur, traité Matériaux métalliques, M1645 (Société AREGA), 2005.
- [30]. S.BEAUVAIS. “ *Etude de l'influence de la porosité sur les propriétés électriques de dépôts réalisés par projection plasma*”. Thèse d'état, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris (2003).
- [31]. D. QUANTIN. Galvanisation à chaud, Procédés. Technique de l'ingénieur, M1531, ().
- [32]. M. WERY. Dégraissage. Technique de l'ingénieur, M1450, ().
- [33]. Document BATICIM. La préparation de surface Galva Conseils. Partie I, (1982).
- [34] S. A. Ansar, Co-projection d'alumine et d'acier inoxydable par plasma d'arc, Thèse doctorat, Université de Limoges, 2004.
- [35] E. P. Fender, Fundamental studies associated with the plasma spray process, 1992, thermal spray, Advances in Coatings Technology, (Ed.) C.C Berndt, (Pb.) ASM International, Materials Park, Ohio, USA.

- [36] R. B. Heimann, Applications of plasma-sprayed ceramic coatings, Key Eng. Materials, Germany 122, 1996, pp 309-442.
- [37] L. Bianchi, Projection par plasma d'arc et plasma inductif de dépôts céramiques : mécanismes de formation de la première couche et relation avec les propriétés mécaniques des dépôts, Thèse de doctorat, Université de Limoges, 1995.
- [38] G. Jandin, H. Liao, Z. Q. Feng, C. Coddet, Correlations between operating condition, microstructure and mechanical properties of twin wire arc sprayed steel coating, Materials Science Engineering 349, 2003, pp 298-305.
- [41] B. Aresenault, J. G. Legoux, H. Hawthorne, Slurry erosion of arc-sprayed metal and composite coating, United Forum for Scientific and Technological Advances, (Ed.) C.C Berndt, (Pub) ASM International, Materials Park, Ohio, USA , 1997.
- [42] M. Laracine, C. Bignon, M. Lormand, A.B. Vannes et C. Bedrin. Determination of residual stresses in multimaterial, multilayer pieces — Adaptation to ceramic coatings. Annals of the CIRP, Vol. 40 N° 1, pp 535 — 539, 1991.
- [43] O. Kesler, J. Matejicek, S. Sampath, S. Suresh, T. Gnaeupel-herold, P.C. Brand, and H.J. Prask, Measurement of residual stress in plasma-sprayed metallic, ceramic and composite coatings. Materials Science and Engineering. Vol. 257, pp 215 — 224, 1998.
- [44] V. Guipant, Déterminations expérimentales des contraintes résiduelles au sein de matériaux réalisés par brasage. Thèse de doctorat. N° 94-50, E.C.Lyon. France. 1994

ANNEXES

Tableau 1 : Fiche ASTM de Fe₂O₃

Param : 75-603		Reference : 1.540603		Quality : Calculated		
Fe ₂ O ₃		Zn	I	N	H	J
Hematite, syn / Iron Oxide		24.184	3	0	1	2
		33.184	<1	1	0	4
		35.640	100	1	1	0
		40.871	<1	1	1	3
		43.519	<1	2	0	2
		49.473	<1	0	2	4
		56.174	<1	2	1	1
		57.463	<1	1	2	2
Lamoe : Rhombohedral		57.605	<1	0	1	8
Mol. weight = 159.69		64.018	<1	3	0	0
S.G. : R-3c (167)		69.609	<1	2	0	8
Volume (CC) = 301.75		71.959	<1	1	0	10
a = 5.03420		72.294	<1	1	1	9
Dir = 5.273		75.476	<1	2	2	0
		76.797	<1	2	2	3
		79.509	<1	1	3	1
c = 13.74833		80.605	<1	3	1	2
Z = 4		84.987	<1	1	3	4
Iltor = 0.06		88.021	<1	3	1	5
ICSD COLLECTION CODE: 022656						
TEMPERATURE FACTOR: ATF						
*Calculated from ICSD using POWD-1C++ (1997) primary reference :						
*Dokl. Akad. Nauk SSSR, volume 281, page 854, (1985) :						
Aniloh, M.Y., Tolson, V.G., Fluge, M.P., Gem, R.G., Strushkov, Y.T., Ozerov, R.P.						

ANNEXES

Tableau 2 : Fiche ASTM du Cu₂O

Panam : 75-0276		Radiation = 1.540600		Quality : Calculated		
Cu ₂ O		d (Å)	I	h	k	l
Cu ₂ O / Copper Oxide		3.01723	8	1	1	0
		2.46355	100	1	1	1
		2.13360	35	2	0	0
		1.74200	1	2	1	1
		1.60861	27	2	2	0
		1.42233	<1	2	2	1
		1.34934	<1	3	1	0
		1.26655	20	3	1	1
		1.23178	4	2	2	2
		1.14040	<1	3	2	1
Lattice : Cubic S.G. : Pm3m (224) a = 4.26700	Mol. weight = 143.09 Volume (CC) = 77.65 D _x = 6.117 Z = 2 D _{calc} = 8.28					
ICSD COLLECTION CODE : 063021 REMARKS FROM ICSD : REM TEM 100. REMARKS FROM ICSD : REM DEN REMARKS FROM ICSD : REM F Temperature factors have been deposited with the Britl REMARKS FROM ICSD : REM Library Lending Division, SLIP. No. 42874. SAMPLE SOURCE OR LOCALITY : Specimen from USA.						
*Calculated from ICSD using POWD-12+, (1997) primary reference : *Acta Crystallogr., Sec. B: Structural Science, volume 42, page 201, (1986) : Resori, R., Schwarzenech, D.						

ANNEXES

Tableau 3 : Fiche ASTM du cuivre

Pattern : 4-636		Radiation = 1.540600				Quality : High			
Cu		d (Å)	h	k	l				
Cooper, syn / Copper		2.08600	100	1	1	1			
		1.60800	46	2	0	0			
		1.27800	20	2	2	0			
		1.04000	17	3	1	1			
		1.04360	6	2	2	2			
		0.90360	3	4	0	0			
		0.62900	9	3	3	1			
		0.60600	6	4	2	0			
Lattice : Face-centered cubic		Mol. weight = 63.55							
S.G. : Fm3m (225)		Volume [CC] = 47.24							
a = 3.61500		Dx = 6.935							
Z = 4		Dm = 8.950							
<p>MELTING POINT : 1083 deg. SAMPLE PREPARATION : It had been heated in an H₂ atmosphere at 300 C. SAMPLE SOURCE OR LOCALITY : Sample from metallurgical laboratory of NBS, Gaithersburg, MD, USA. TEMP. OF DATA COLLECTION : Pattern taken at 25 C. GENERAL COMMENTS : Impurities from 0.001-0.01%, Ag, Al, Bi, Fe, Si, Zn. GENERAL COMMENTS : Opaque mineral optical data on specimen from unspecified locality, R3R#63.65, Disp. = 0.04, VHN100-96-104, Ref: IMA Commission on Ore Microscopy QDF. GENERAL COMMENTS : Measured density and color from Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., 1.99. COLOR : Red</p>									
<p>CAS: 7440-50-9 *Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, volume 0, page 15, (1953) primary reference : Swanson, Tatge.</p>									