

Ministère de l'Enseignement Supérieur

et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



وزارة التعليم العالي
و البحث العلمي
المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات

Département de Métallurgie

Laboratoire des Sciences et Génie des Matériaux

Mémoire de Magister

*PRESENTE par : Mr **KERDALI Nabil**, Ingénieur d'état en métallurgie*

*PROPOSE ET DIRIGE par : **Mr M. LARIBI**, Maître de conférences à l'ENP*

THEME

**INFLUENCE DES PARAMETRES
D'ELABORATION SUR LE COMPORTEMENT
ELECTROCHIMIQUE D'UN ACIER
INOXYDABLE PROJETE THERMIQUEMENT.**

Soutenu devant le jury composé de :

Mr E.SALHI	Président	Professeur E.N.P
Mr F. HELLAL	Examineur	Professeur E.N.P
Mr B. ZAID	Examineur	Maître de recherche à CRNDraria
Mr B. DEMRI	Examineur	Maître de conférences E.N.P
Mr M. LARIBI	Directeur de thèse	Maître de conférences E.N.P
Mr A. HASSANINE	Invité	Chef de département CREDEG

Année 2008

Dédicaces

A mes chers parents ;

A mes frères et sœurs ;

A mes amis.

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier mon encadreur Mr M. LARIBI pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail, pour sa disponibilité, ses conseils et son aide précieuse.

Je remercie également le président du jury Monsieur E.SALHI Professeur à l'école nationale polytechnique d'avoir accepté la présidence du jury de soutenance.

Mes remerciements vont également à Mr F.HELLAL professeur à l'ENP d'avoir accepté de juger mon travail.

Mes remerciements vont également à Mr B.ZAID docteur à CRNDraria d'avoir accepté de juger mon travail.

Mes remerciements vont également à Mr B.DEMRI maître de conférence à l'ENP d'avoir accepté de juger mon travail.

Mes remerciements vont également à Mr A.HASSANINE chef de département DCEMP – CREDEG Sonelgaz d'avoir accepté notre invitation pour faire partie du jury.

Je tiens également à remercier le personnel des deux laboratoires (métallurgie et chimie) de CREDEG pour leurs contributions à la réalisation de ce travail.

Je remercie aussi T.DIB et N.KHERROUBA pour leurs aide et suggestions.

Enfin, mes remerciements vont à tous ceux qui d'une manière ou d'une autre ont contribué à l'élaboration de ce travail.

Sommaire

PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre I : Projection Thermique

Introduction.....	1
I. La projection thermique :.....	4
I.1 L'invention :.....	4
I.2 Principe du procédé :	5
I.3 Principe de formation des couches:.....	6
I.4 Techniques de projection thermique :.....	8
I.4.1 Projection par plasma d'arc soufflé :.....	8
I.4.2 Projection à basse température :	9
I.4.3 Projection à la flamme rapide :.....	10
I.4.4 Projection à arc électrique entre deux fils :	12
I.5. Avantages et inconvénients de la projection par arc électrique :	14
I.6. Matériaux utilisés et caractéristiques des matériaux projetés :.....	14
I.6.1 Matériaux utilisés:	14
I.6.2 Caractéristiques des matériaux projetés :.....	16

Chapitre II : Electrochimie

II. Aspect thermodynamique et cinétique de la corrosion :.....	20
II.1 Diagrammes de Pourbaix:.....	20
II.2 Potentiel d'équilibre d'une électrode :.....	21
II.3 Potentiel de dissolution :	22
II.4 Mécanismes réactionnels de corrosion [11-12] :	22
II.5 Méthodes électrochimiques utilisées pour l'étude de la corrosion :.....	25
II.5.1 : Mesure du potentiel à l'abandon :.....	25
II.5.2. : Méthode de polarisation potentiodynamique:.....	26
II.5.3 : Méthodes de polarisation potentiodynamique cyclique :	32
II.5.4 La méthode d'impédance électrochimique :	33
II.6 Aciers inoxydables :	38
II.6.1 La passivité des aciers inoxydables :.....	38
II.6.2 Corrosion des aciers inoxydables :	39
II.6.2.1 Corrosion par piqûres :.....	39
II.7 Résistance à la corrosion des dépôts projetés thermiquement :.....	40
II.7.1 Dépôt d'acier inoxydable :.....	41
II.7.2 Influence des procédés de projection sur la corrosion des dépôts :	43

PARTIE EXPERIMENTALE

Chapitre III : Matériaux et Méthodes

Matériaux étudiés :	47
III.1. le substrat :	47
III.2. le dépôt projeté :	47
III.3. Préparation des électrodes:	49
III.4. Techniques d'analyses :	52
III.4.1 Analyse en microscopie optique :	52
III.4. 2. Taux d'oxydes :	53
III.4.4 Essai de microdurté :	54
III.4.5 Caractérisation électrochimique :	54
III.4.5.1. Milieu d'essai :	55
III.4.5.2. Tests électrochimiques :	56
III.4.5.3. Tests d'impédance :	58

Chapitre IV : Résultats et Discussion

IV.1. Caractérisation microscopique :	60
IV.2 Analyse par EDAX du taux d'oxydes	61
IV.3. Essai de microdureté :	62
IV.4 Caractérisation électrochimique :	63
IV.4.1 potentiel d'abandon :	63
IV.4.2. Courbes de polarisation potentiodynamiques :	64
IV.4.3 Les tests potentiodynamiques cycliques :	71
IV.5 Tests d'impédance électrochimique :	74
IV.5.1 Aciers 304L et XC18 :	79
IV.5.2 Le Dépôt :	80
Conclusion	84
Références bibliographiques	87

Listes des figures

Figure I.1 : Schéma du procédé de projection thermique.....	5
Figure I.2 : Principe de formation des couches	6
Figure I.3 : Les différentes sources d'énergie en projection thermique.....	7
Figure I.4 : Principe de la torche à plasma.....	8
Figure I.5 : Principe de la projection par gaz froid ou cold spray.....	10
Figure I.6 : Schéma de principe de la torche TAFA JP-5000.....	11
Figure I.7 : Principe de fonctionnement d'un pistolet arc électrique	12
Figure I.8: Exemple de revêtement de métal après projection à l'arc fil électrique.....	13
Figure I.9 : Schéma représentant la coupe d'un dépôt projeté.....	15
Figure II.1 : Potentiel d'équilibre d'une électrode.....	21
Figure II.2 : Différentes étapes d'une réaction de corrosion d'un métal en milieu liquide.....	24
Figure II.3 : Représentation schématique d'une courbe de polarisation Potentiodynamique.....	27
Figure II.4: Représentation de Tafel correspondante à la courbe intensité – potentiel.....	29
Figure II.5 : Représentation schématique de la courbe de résistance de Polarisation ($R_p = \Delta E / \Delta i$).....	31
Figure II.6 : Représentation schématique d'une courbe de polarisation cyclique.....	32
Figure II.7 : Dispositif expérimental permettant de tracer les spectres d'impédance.....	34
Figure II.8 : Représentation vectorielle de l'impédance dans le plan complexe.....	35
Figure II.9: Représentation de l'impédance d'une interface électrode/solution.....	37
Figure II.10 : Courbe anodique de polarisation d'un acier inoxydable en milieu acide.....	38
Figure II.11: Mécanisme de corrosion par piqûres.....	39
Figure II.12 : Microstructures de dépôts 316L projetés par arc.....	41
Figure II.13 : Graphe montrant la relation entre la densité et la porosité des dépôts.....	44

Figure III.1 : Pistolet de projection à arc électrique.....	48
Figure III.2 : Technique de projection.....	49
Figure III.3.a : Représentation schématique de l'électrode préparée.....	50
Figure III.3.b : Shotographie de l'électrode de travail préparée.....	50
Figure III.4 : microscope optique.....	52
FigureIII.5 : Microscope électronique à balayage (JEOL 6380).....	53
Figure III.6 : Microduromètre SHIMADZU.....	54
Figure III.7 : Matériels utilisés pour l'étude électrochimique.....	57
FigureIII.8 : la cellule électrochimique.....	58
Figure IV.1 : Micrographie du dépôt réalisé par projection thermique.....	60
Figure IV.2 : Micrographie de l'interface du dépôt/substrat.....	61
Figure IV.3 : Spectre de pics d'éléments d'oxydes dans le dépôt.....	61
Figure IV.4 : Superposition des courbes $E=f(t)$ des six échantillons.....	63
Figure IV.5 : Superposition des quatre courbes potentiodynamiques pour la distance 140mm.....	65
FigureIV.6 : Superposition des quatre courbes potentiodynamiques pour la distance 170mm.....	65
Figure IV.7 : Superposition des quatre courbes potentiodynamiques pour les quatre type de dépôt.....	66
FigureIV.8 : Dépôt traité (140mm).....	69
FigureIV.9 : Dépôt non traité (140mm).....	69
FigureIV.10 : Dépôt traité (170mm).....	69
FigureIV.11 : Dépôt non traité (170mm).....	69
FigureIV.12 : L'acier inox 304L.....	69
FigureIV.13 : Le Substrat.....	69
Figure IV.14 : Image illustrant le début (a) et la fin (b) de l'essai électrochimique.....	70
Figure IV.15 : Courbe potentiodynamique cyclique du dépôt (traité et non traité 140 mm).....	71

Figure IV.16 : Courbe potentiodynamique cyclique du dépôt (Traité et non traité 170 mm).....	72
Figure IV.17 : Courbe potentiodynamique cyclique du substrat Et l'acier inoxydable 304L.....	72
Figure IV.18 : Spectre d'impédance en représentation de Bode du dépôt traité 140mm.....	74
Figure IV.19 : Spectre d'impédance en représentation de Bode du dépôt non traité 140mm.....	74
Figure IV.20 : Spectre d'impédance en représentation de Bode du dépôt traité 170mm.....	75
Figure IV.21 : Spectre d'impédance en représentation de Bode du dépôt non traité 170mm.....	75
Figure IV.22 : Spectre d'impédance en représentation de Bode du substrat.....	76
Figure IV.23 : Spectre d'impédance en représentation de Bode de l'acier inoxydable 304L.....	76
Figure IV.24 : Spectre d'impédance en représentation de Bode des six échantillons.....	77
Figure IV.25: Circuit électrique équivalent modélisant les deux aciers 304L et XC18.....	80
Figure IV.26 : (a) Représentation schématique du dépôt dans la solution corrosive NaCl ; (b) Le circuit électrique équivalent correspondant.....	80
Figure IV.27 : Micrographie interface dépôt/ substrat.....	81

Liste des Tableaux

Tableau I.1 : Pertes dues a la projection thermique.....	13
Tableau II.1 : Liste des différents éléments et leurs fonction de transfert correspondant.....	36
Tableau II.2 : Résultats d'analyse aux RX d'un dépôt d'acier bas carbone projeté à l'arc- fil...	42
Tableau II.3 : Comparaison de la teneur en oxyde et de la porosité de dépôts d'acier inoxydable 316L projetés par arc-fil et HVOF.....	43
Tableau III.1 : Composition chimique du substrat en acier XC18.....	47
Tableau III.2 : Composition chimique des fils inoxydables projetés.....	47
Tableau III.3 : Condition de projection thermique.....	48
Tableau III.4 : Composition chimique de l'acier inoxydable 304L.....	51
Tableau IV.1 : Analyse EDAX de taux d'oxydes dans le dépôt.....	62
Tableau VI.2 : Résultats des essais de microdureté vickers des six échantillons.....	62
Tableau VI.3 : Potentiel d'abandon des six échantillons.....	64
Tableau IV.4 : Paramètres cinétiques obtenues à partir des courbes potentiodynamiques en milieu NaCl à 3.5%.....	66
Tableau IV.5 : Résistances de polarisation déduites des courbes de polarisation.....	77
Tableau IV.5 : Paramètres obtenus à partir des diagrammes d'impédance pour les aciers 304L et le substrat XC18 en milieu NaCl à 3.5%.....	79
Tableau IV.6 : Paramètres obtenus à partir des diagrammes d'impédance du dépôt en milieu NaCl.....	81

ملخص

تغطية المعادن غير قابله للأكسدة بعازل. عن طريق القذف الحراري، تستعمل غالبا كحل امثل من اجل تحسين خصائص هذه المعادن ضد قابلية الأكسدة. في هذا العمل، تم إنجاز الأغطية العازلة بواسطة القذف الحراري عن طريق القوس الكهربائي بتغيير عاملين هما: مسافة القذف الحراري (140 و170 ملم) وبالمعالجة الحرارية لمدة ساعة (850°C).

الخصائص التي تم دراستها تتعلق بالتركيبية الداخلية لهذه العوازل وقابلية الأكسدة. ولدراسة هذه الخصائص، تم الاستعانة بالدراسة الكهروكيميائية في المحلول المؤكسد كلورور الصوديوم. قياس الكمون، الاستقطاب الكموني، الدراسة الطيفية للمعاوقة الألكتروكيميائية، الدراسة المسامية والدراسة المجهرية.

الخصائص الألكتروكيميائية لهذه العوازل من المعادن الغير قابلة للأكسدة، كانت متأثرة بالمسام والشقوق الصغيرة الموجودة على سطحها و الجزيئات الغير مذابة. فعندما يدخل المحلول الكهروليتي عن طريق هذه الشوائب إلى المعدن الأساس، تحدث حاشدة غلفا نية في الحد المشترك بين العازل و المعدن الأساس، مؤديا إلى انفصال العازل وتآكل المعدن الأساس. العوازل التي أنجزت بمسافة قذف 140ملم و معالجة حرارية لمدة ساعة (850°C) اعطت احسن مقاومة للاكسدة.

الكلمة المفتاح: القذف الحراري، معدن غير قابل للتأكسد، القوس الحراري، قابلية الأكسدة، الدراسة الكهروكيميائية، معالجة حرارية.

Résumé :

Les dépôts d'acier inoxydable produits par différents procédés de projection thermique sont souvent employés pour améliorer le comportement à la corrosion des aciers. Dans cette étude, les dépôts d'acier inoxydable ont été réalisés moyennant le procédé de projection Arc-fil en variant deux paramètres : la distance de projection (140 et 170mm) et le traitement thermique des dépôts (850°C pendant 1 heure).

Les dépôts ont été étudiés en terme de leur microstructure, oxydation et comportement à la de corrosion. Le comportement à la corrosion des dépôts a été évalué par la caractérisation électrochimique dans la solution corrosive à 3.5% de NaCl. Des mesures de potentiel en circuit ouvert, la polarisation potentiodynamique, la spectroscopie d'impédance électrochimique, les mesures de porosité et la microscopie optique ont été réalisées.

Le comportement électrochimique des dépôts d'acier inoxydable a été fortement influencé par la porosité, la présence des microfissures, et également des particules non fondues. Une fois que l'électrolyte atteint le substrat par l'intermédiaire de ces défauts, une pile galvanique s'est formée dans l'interface dépôt /substrat accélérant la corrosion et l'épuisement du dépôt. Les dépôts réalisés avec une distance de 140 mm et ayant subi le post traitement à 850°C ont présenté le meilleur résistance à la corrosion.

Mots clés : projection thermique, acier inox, arc électrique, Corrosion, comportement électrochimique, traitement thermique.

Abstract :

The stainless steel coatings produced by different thermal spraying processes are usually used to improve the corrosion behaviour of steel surfaces. In this study the coatings of stainless steel were produced using wire-arc thermal spray process by varying two parameters: the distance from projection (140 and 170mm) and heat treatment of deposits (850°C during 1 hour).

The coatings were studied in terms of their microstructure, oxidation and corrosion behaviour. The corrosion behaviour of the coatings was investigated by the electrochemical polarisation measurements in 3.5% NaCl solution. Open-circuit potential measurements, potentiodynamic polarization, electrochemical impedance spectroscopy, Porosity measurements and optical microscopy have been performed.

The electrochemical behaviour of the stainless steel coatings was strongly influenced by porosity, the presence of micro- cracks, and also of un-melted particles. Once the electrolyte reached the steel substrate via these defects, the galvanic pair formed between the coating and substrate accelerated corrosion, leading to the depletion of the coating. Coatings obtained using 140 mm spraying distance and a post annealing at 850°C have presented the best electrochemical and corrosion resistance.

Key words: Thermal spraying, stainless steel, wire-arc, Corrosion, electrochemical behaviour, Heat treatment

Introduction Générale

Introduction

La projection thermique est un terme générique qui regroupe un ensemble de procédés utilisés pour déposer des matériaux métalliques et non métalliques sur une pièce à revêtir. Ces revêtements sont utilisés dans de nombreux secteurs industriels : nucléaire (modérateurs), aéronautique (ailettes de turbines fixes, chambre de combustion, pièces d'usure et d'abrasion,...), automobile (têtes de soupape, pales de turbocompresseur, pistons,...), industrie papetière, minière, chimique,... Ils permettent de modifier les propriétés de volume de la pièce et de lui conférer des propriétés spécifiques en surface comme une bonne résistance à la corrosion et à l'usure ou des propriétés fonctionnelles (chimique, électrique, magnétique).

Parmi les procédés de projection thermique, la projection par arc électrique (dénommée également « projection arc-fil ») se caractérise par un rendement de dépôt élevé (de 5 à 40 kg de matière déposée par heure) et des coûts d'investissement, de fonctionnement et de maintenance très inférieurs à ceux des dispositifs de projection par plasma ou flamme supersonique. Ce procédé, relativement ancien puisqu'il a été utilisé par Shoop dès 1911, est basé sur l'utilisation d'un arc électrique pour fondre un matériau qui est ensuite pulvérisé sous forme de gouttelettes dont les tailles sont comprises entre 10 à 150 μm . Ces gouttelettes sont projetées à l'aide d'un jet de gaz (généralement de l'air comprimé) sous forte pression (0,3 à 0,6 MPa). Le matériau à fondre se présente sous forme de fils qui servent aussi d'électrodes.

Cependant, les dépôts réalisés par arc-fil présentent généralement des taux de porosité (jusqu'à 10%) et d'oxydation (typiquement 5-10% mais jusqu'à 25% dans certaines conditions de tir pour certains matériaux) assez élevés comparés à ceux réalisés par d'autres techniques de projection thermique. La porosité des dépôts s'explique, en grande part, par les vitesses d'impact des particules sur le substrat relativement faibles (généralement 100-150 m/s) pour un procédé de projection thermique. Par ailleurs, l'utilisation d'air comprimé pour atomiser le métal en fusion et le fait que le dispositif soit généralement placé dans l'atmosphère environnante expliquent les taux d'oxyde observés dans les dépôts. D'autres gaz peuvent être utilisés comme gaz d'atomisation (essentiellement azote, argon ou CO₂) pour limiter l'oxydation des gouttelettes mais au détriment du coût.

Dans le présent travail, on s'intéresse à l'étude du comportement électrochimique d'un dépôt en acier inoxydable réalisé par projection thermique à l'arc électrique, sur un acier ordinaire de type XC18.

Pour cela on a réalisé quatre types de dépôts :

- Un dépôt en acier inoxydable avec une distance de projection de 140mm.
- Un dépôt en acier inoxydable avec une distance de projection de 140mm ayant subi un post-traitement à 850°C pendant 1heure
- Un dépôt en acier inoxydable avec une distance de projection de 170mm.
- Un dépôt en acier inoxydable avec une distance de projection de 170mm ayant subi un post-traitement à 850°C pendant 1heure

Nous aurons ainsi à étudier l'effet de deux paramètres (la distance de projection et le post traitement thermique) sur le comportement électrochimique du dépôt. Ce qui rend cette étude complémentaire d'un travail réalisé antérieurement par madame DJEZIRI dans le cadre de sa thèse de magister.

Pour se faire nous avons structuré notre travail sur quatre chapitres :

- ❖ Le premier chapitre présente d'abord une étude bibliographique sur les différentes techniques de projection thermique qui permet de situer le procédé arc-fil, puis une étude bibliographique plus approfondie sur ce dernier procédé.
- ❖ Le deuxième chapitre est consacré aux méthodes électrochimiques utilisées pour l'étude de la corrosion ainsi la corrosion des dépôts en acier inoxydable projeté thermiquement.
- ❖ Le troisième chapitre est consacré aux différentes techniques expérimentales ainsi que les matériaux utilisés dans notre étude.
- ❖ Le quatrième chapitre est consacré à la présentation des différents résultats obtenus et leurs interprétations.

Enfin et sur la base des résultats obtenus, une conclusion générale faisant apparaître l'influence des paramètres d'élaboration sur le comportement électrochimique des dépôts a été faite.

Chapitre I

Projection Thermique

Le dépôt en acier inoxydable concerné par cette étude a été réalisé par la technique de projection à arc électrique. Nous allons situer dans ce chapitre cette technologie par rapport aux autres techniques de projection thermique, puis nous détaillons les principaux paramètres de ce procédé et leur influence sur la formation des dépôts. Enfin, nous concluons ce chapitre par une brève description des propriétés des dépôts en acier inoxydable destinés à la protection contre la corrosion.

I. La projection thermique :

I.1 L'invention :

La première utilisation de la projection thermique remonte au début du 20^{ème} siècle, en suisse. M.U. Schoop eut l'idée d'utiliser un chalumeau oxyacétylénique pour projeter un métal à bas point de fusion sur un substrat. Cette technique s'est développée sous le nom de schoopage et était utilisée pour protéger des pièces en acier par des revêtements de zinc et d'aluminium.

Depuis, la projection thermique a donné lieu à de très nombreux développements ayant pour objectif d'étendre le champ d'application de la technique à de nouveaux matériaux et d'améliorer certaines propriétés des revêtements. Quelques dates ont particulièrement marqué la projection thermique :

- **1911 : Utilisation de la projection à l'arc électrique par M.U. Schoop**
- **1951 : Invention de la projection plasma**
- **1955 : Naissance du canon à détonation**
- **1975 : Création de la projection plasma sous faible pression de gaz inerte**
- **1983 : Début de la projection à la flamme rapide (HVOF)**
- **1991 : Emergence de la projection plasma sous gaz neutre à pression supérieure à la pression atmosphérique (système CAPS)**
- **1993 : Prise de brevet du procédé PROTAL**
- **1995 : Développement de la projection froide ou "cold spray"**

Aujourd'hui, la projection thermique est utilisée dans de nombreux secteurs industriels :

L'automobile pour revêtir des cylindres de blocs moteurs; l'aéronautique dans la réalisation de barrières thermiques ; les biotechnologies avec l'élaboration de prothèses de hanches.

La projection thermique regroupe une série de procédés pour lesquels le matériau à déposer est introduit dans une source de chaleur (pouvant entraîner la fusion du matériau). Un gaz est simultanément éjecté, permettant d'accélérer le matériau fragmenté en le confinant pour qu'il vienne impacter le substrat et construire le dépôt par empilement. Le matériau à projeter peut se présenter sous des formes diverses, la source de chaleur peut, elle aussi, être de différentes natures. Elle sera détaillée lors de la description de chaque type de projection [1].

La projection thermique est donc un terme générique qui inclut, entre autres, la projection par plasma, la projection à la flamme rapide mais aussi par extension, la projection à froid, ou "cold spray", la projection à l'arc électrique.

I.2 Principe du procédé :

La projection thermique consiste à utiliser une source de chaleur pour fondre et accélérer un matériau. Celui-ci prend alors la forme de particules pâteuses ou liquides qui heurtent, s'étalent et se solidifient sur un substrat, formant un dépôt par empilements successifs.

La morphologie et les propriétés des dépôts dépendent de nombreux paramètres expérimentaux, relatifs principalement à :

- La nature du matériau à projeter,
- La source de chaleur,
- L'atmosphère environnante,
- Le substrat.

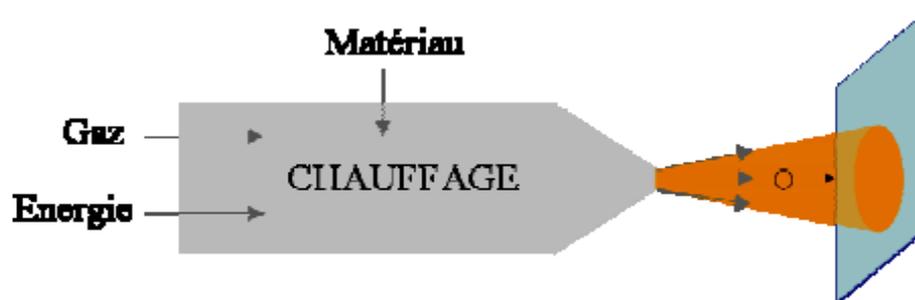


Figure I.1 : Schéma du procédé de projection thermique [1].

I.3 Principe de formation des couches:

Le matériau d'apport solide sous forme de poudre ou de fil est porté à l'état liquide ou pâteux au moyen d'une source de chaleur appropriée (flamme ou arc). Il est pulvérisé sous forme de gouttelettes au moyen d'un courant gazeux. Ce courant gazeux peut être constitué soit par un gaz auxiliaire qui est généralement de l'air, parfois de l'argon ou de l'azote, mélangé aux gaz provenant de la combustion (flamme oxy-gaz) ou de l'ionisation des gaz de ceux-ci (plasma d'arc).

Les particules provenant de la pulvérisation sont véhiculées à grande vitesse :

- Environ 100 à 200 m/s pour les pistolets à gaz.
- De l'ordre de la vitesse du son pour les pistolets à plasma d'arc

Les particules vont s'écraser sur le support placé à une distance convenable. Au moment de l'impact sur le substrat les particules se présentent à l'état pâteux, au moins en périphérie.

Les particules fondues doivent être à une vitesse assez grande pour qu'elles puissent s'étaler sur le substrat et y former un dépôt par empilements successifs ; la source d'énergie doit donc être suffisamment puissante pour fournir l'énergie nécessaire à la fusion rapide du matériau (transfert thermique) et délivrer un jet gazeux susceptible de véhiculer les particules (transfert cinétique).

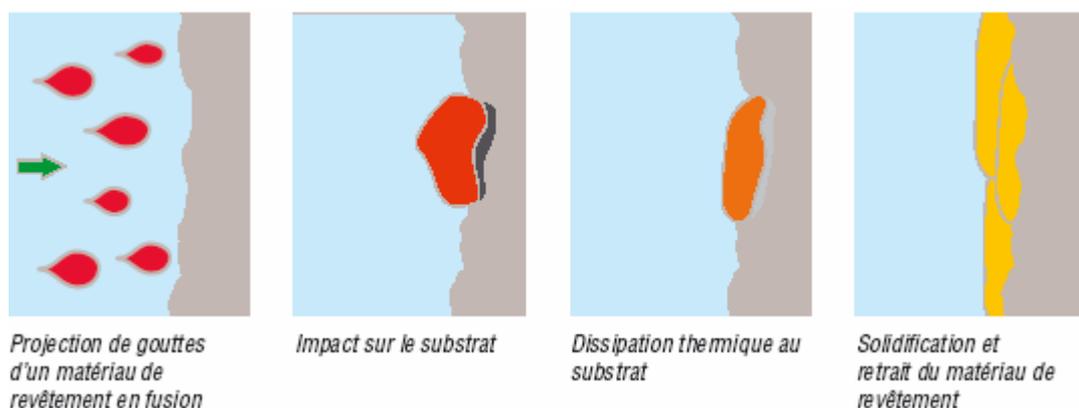


Figure I.2 : Principe de formation des couches [2].

Deux sources d'énergie sont employées pour déposer les matériaux suivant la technique de projection thermique : *la flamme ou le courant électrique*.

La figure I.3 regroupe les différentes sources d'énergie en projection thermique :

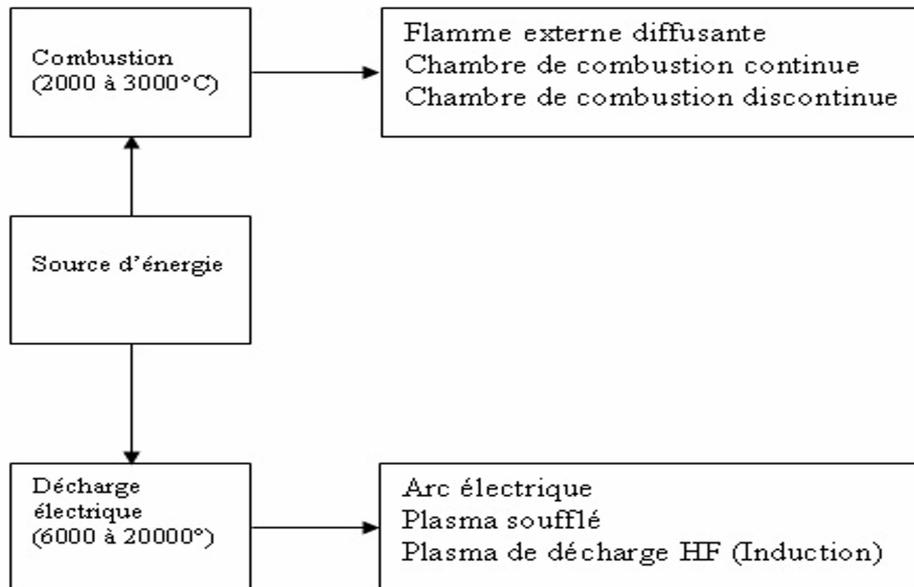


Figure I.3 : Les différentes sources d'énergie en projection thermique [2].

I.4 Techniques de projection thermique :

I.4.1 Projection par plasma d'arc soufflé :

La projection par plasma d'arc soufflé consiste à utiliser une torche à plasma pour fondre et accélérer le matériau afin de former un dépôt, après étalement et refroidissement des particules. Un arc électrique de forte intensité (plusieurs centaines d'ampères), généré entre les deux électrodes de la torche, permet d'ioniser partiellement un mélange gazeux à base d'argon, d'hydrogène, d'hélium et/ou d'azote (Figure I.4).

Le milieu ainsi créé est électriquement neutre et se compose d'un mélange d'atomes, d'ions et d'électrons proche de l'équilibre thermodynamique. Parmi toutes les sources de chaleur utilisées dans les divers types de projection thermique, ce plasma, dit "thermique", permet de fondre la plus grande variété de matériaux (polymères, métaux, céramiques) [3].

Les propriétés du plasma thermique sont favorables à des transferts thermiques et cinétiques. Ils présentent une forte densité d'énergie (avec des flux de l'ordre du MW.m^{-2}), une température élevée (environ $15000\text{ }^\circ\text{C}$ à coeur), de bonnes conductivités thermique et électrique, une viscosité élevée ainsi qu'une vitesse des gaz élevée (de 200 à 1000 m.s^{-1}).

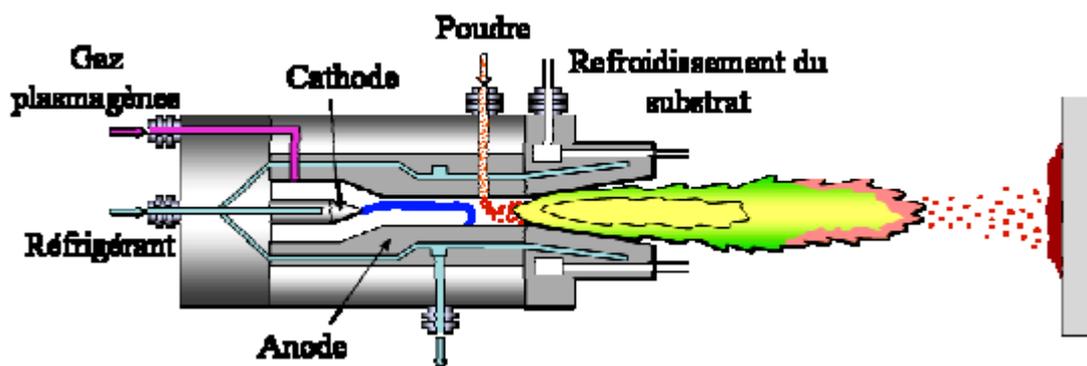


Figure I.4 : Principe de la torche à plasma [3].

Le matériau de revêtement est introduit dans le plasma sous la forme d'une poudre véhiculée par un gaz (gaz porteur). Les particules de poudre sont fondues, accélérées et projetées à grande vitesse (100 à 300 m.s^{-1}) sur le substrat sur lequel elles s'étaient et se solidifient rapidement avec des taux de refroidissement de l'ordre de 10^5 à $10^6\text{ }^\circ\text{C.s}^{-1}$.

I.4.2 Projection à basse température :

La projection dynamique par gaz froid, ou "cold spray" consiste à déposer de la poudre à l'état solide en l'accélégrant, dans un jet supersonique de gaz porteur comprimé, à des vitesses de l'ordre de 500 à 1200 m.s⁻¹.

Le procédé cold spray a été développé au milieu des années 80 dans la "Siberian Division of the Russian Academy", à Novosibirsk (Russie). Des expériences d'érosion étaient réalisées dans un tunnel aérodynamique supersonique en accélérant des petites particules sur une cible, grâce à un jet de gaz. Il a été accidentellement constaté qu'au-delà d'une certaine vitesse de particule, ce n'était plus des phénomènes d'érosion mais d'adhérence qui étaient observés. Un dépôt s'était en effet formé sur la cible, d'autant plus facilement que la température du gaz était élevée.

Ce type de projection, pour laquelle les particules arrivent sur le substrat à l'état solide, a été présenté pour la première fois en 1995, dans une conférence de projection thermique. Aujourd'hui, la technique de projection cold spray fait l'objet d'un grand intérêt dans de nombreux secteurs industriels tels que l'aéronautique ou l'automobile et les revêtements de cuivre sont particulièrement étudiés du fait de leurs propriétés électriques et thermiques. Ainsi, de nombreuses études portent sur l'optimisation du procédé mais le principe reste inchangé. Lors de la projection par cold spray, un gaz sous haute pression est libéré dans une tuyère de Laval (i.e. convergent-divergent) pour atteindre des vitesses supersoniques en sortie de canon. Le gaz de projection est également préchauffé afin d'augmenter sa vitesse d'écoulement dans le convergent-divergent, une partie de son énergie thermique étant convertie en énergie cinétique. Les particules de poudre à projeter sont injectées axialement dans le flot de gaz, en entrée de tuyère, avant l'écoulement supersonique (Figure I.5).

La température des particules augmente ainsi, au contact du gaz de projection, en amont du convergent mais de façon limitée car le temps de chauffage est court. Le gaz se détend, en effet, rapidement dans le divergent et se refroidit. Les particules, quant à elles, sont accélérées dans l'ensemble de la partie divergente par le gaz de projection, tout en restant à des températures inférieures à la température de fusion du matériau à projeter[3].

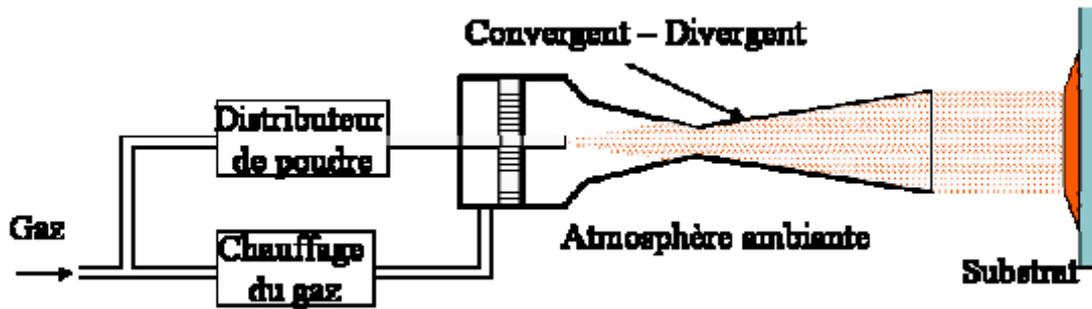


Figure I.5 : Principe de la projection par gaz froid ou cold spray [3].

Du fait de la construction du revêtement à l'état solide, le procédé cold spray permet d'obtenir pour certains matériaux des dépôts denses et présentant une oxydation équivalente à celle des particules de poudre avant projection. Le procédé cold spray constitue, en outre, une projection précise, car la plume est inférieure à 10 mm et présente un très bon rendement (de l'ordre de 70 % pour des revêtements de cuivre sur aluminium).

I.4.3 Projection à la flamme rapide :

Le principe de la projection à la flamme rapide ou HVOF ("High Velocity Oxy-Fuel") consiste à utiliser un procédé de combustion continue sous pression pour projeter la poudre (Figure I.6).

Le principe est similaire à celui des moteurs de fusée. De l'oxygène et un combustible gazeux (hydrogène, propylène ou propane) ou liquide (kérosène) sont mélangés et atomisés dans une chambre, située dans la torche (Figure I.6). La pression y est maintenue constante afin de maîtriser au mieux une combustion continue. Les produits de combustion sont ainsi accélérés pour atteindre des vitesses de l'ordre de 1350 m.s⁻¹ et des températures de 2300 à 3000 °C.

La poudre à projeter est injectée dans ce flux de gaz pour y être chauffée et accélérée à des vitesses qui sont très sensibles aux conditions de projection et aux types de matériaux et qui peuvent aller de 60 à 1000 m.s⁻¹.

La vitesse élevée des particules conduit à la réduction de leur temps de séjour dans la source de chaleur. D'autre part, la température de la source de chaleur, si on la compare à celles de la projection plasma, est relativement faible. Les dépôts obtenus sont généralement très denses, très durs, faiblement oxydés [3,4].

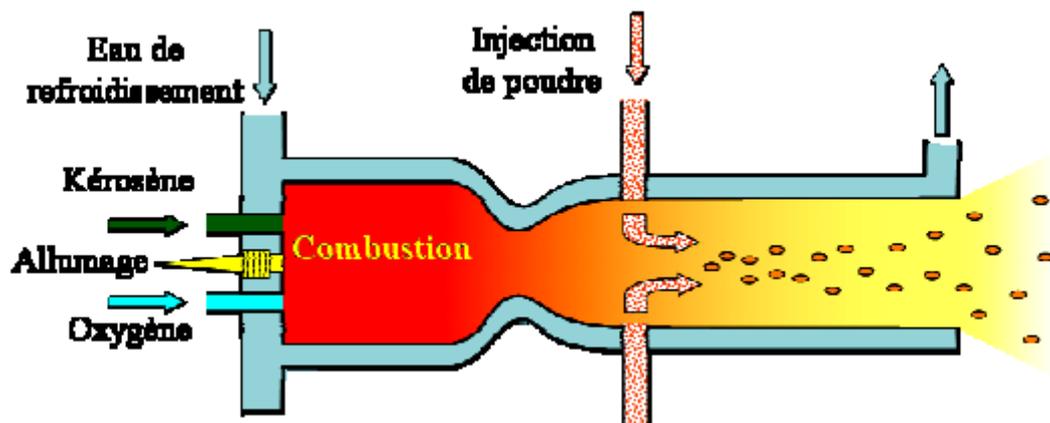


Figure I.6 : Schéma de principe de la torche TAFA JP-5000[3].

Contrairement au procédé cold spray pour lequel la température du gaz était bien inférieure à la température de fusion des particules, lors de la projection HVOF, le gaz est suffisamment chaud pour permettre la fusion des particules. Toutefois, la vitesse du gaz, et par conséquent celle des particules en vol, est trop élevée pour que ce procédé autorise une fusion totale des particules. Une épaisseur variable à la surface des particules projetées par HVOF se trouve donc à l'état liquide.

La projection HVOF constitue une technique de dépôt à mi-chemin entre la projection plasma, pour laquelle quasiment toutes les particules sont fondues en traversant le plasma, et la projection par cold spray, où le gaz de projection n'est pas assez chaud pour fondre les particules.

Les dépôts élaborés par HVOF présentent une adhérence élevée, en comparaison aux niveaux d'adhérence obtenus par projection plasma. De la diffusion a été observée aux interfaces métal/métal obtenues par HVOF. Néanmoins, les phénomènes d'accrochage mécanique sont les causes les plus fréquemment avancées pour expliquer la forte adhérence des dépôts HVOF [4].

I.4.4 Projection à arc électrique entre deux fils :

Le principe de la projection par arc électrique consiste à faire jaillir un arc électrique entre deux fils consommables en matériau de revêtement. Les fils s'entrecroisent devant un jet d'air comprimé. Alors que la chaleur de l'arc fait fondre les fils, l'air comprimé souffle sur les gouttelettes fondues du matériau de revêtement sur le substrat. La température élevée de l'arc (température d'environ 6000°C) et la vitesse des particules (vitesse égale à 250 m/s) donnent au revêtement une résistance et densité de liant supérieure à celle des revêtements projetés à la flamme.

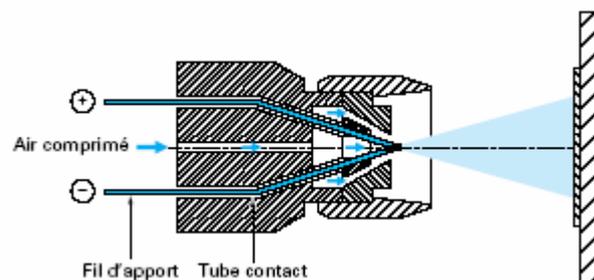


Figure I.7 : Principe de fonctionnement d'un pistolet arc électrique [5].

Les caractéristiques des dépôts sont les suivantes :

- 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 30 kg/h.

L'accroissement de la résistance d'accrochage du dépôt obtenu à l'arc électrique a cependant une contrepartie. En effet en raison de l'utilisation de l'air comprimé, les revêtements projetés à l'arc contiennent un pourcentage plus élevé en oxydes (Figure.I.8). Des phénomènes de nitruration par réaction avec l'azote environnant se produisent probablement aussi. Il en résulte que les modifications du métal projeté sont beaucoup plus importantes avec l'arc électrique qu'avec la flamme.

Le tableau I.1 donne les pertes par rapport au fil d'origine dans le cas d'un acier.

	Flamme	Arc
Carbone	20%	50-75%
Si-Mn	-	30-50%

Tableau I.1 : Pertes dues a la projection thermique.

Ceci est évidemment important dans le cas des rechargements durs pour lesquels le carbone intervient. A noter que le remplacement de l'air par de l'argon ou des mélanges azote-hydrogène par exemple diminue ces pertes. Ainsi avec un acier à 0,4% de carbone, la perte qui est de 60% avec l'air tombe à 20% avec un mélange azote-hydrogène, néanmoins cette solution augmente notablement le prix de revient d'une opération de métallisation.

Le fait que les matériaux à projeter doivent être conducteurs constitue aussi un frein à l'utilisation de cette méthode de projection. Néanmoins l'avantage du processus de projection à l'arc fil reste indéniablement son taux de déposition élevé le rendant parfait pour les régions grandes ou pour les applications de production de grand volume: la projection des grandes structures telles que les ponts et les plateformes off-shore avec des revêtements de zinc ou d'aluminium résistant à la corrosion, et la projection des composants des boîtiers électroniques avec revêtements conducteurs de cuivre ou d'aluminium [6].

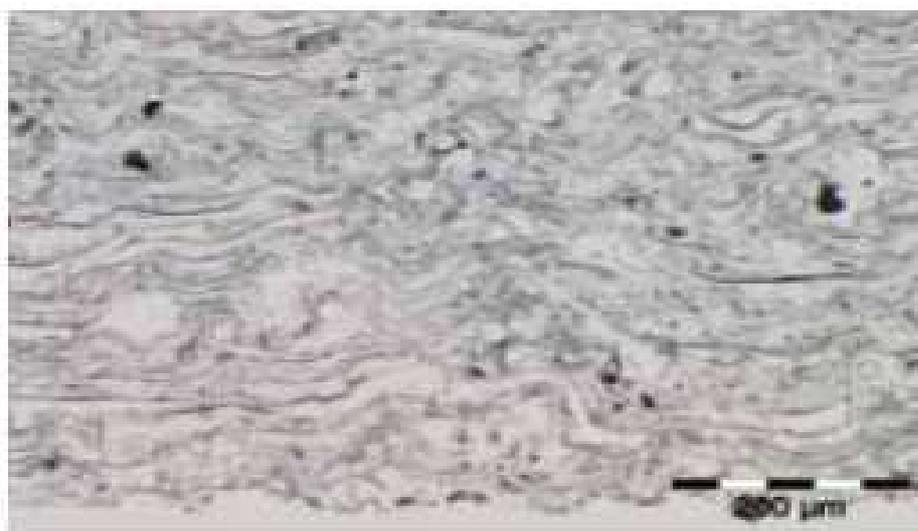


Figure I.8: Exemple de revêtement de métal après projection à l'arc fil électrique montrant un fort pourcentage d'oxydation.

I.5. Avantages et inconvénients de la projection par arc électrique :

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

- 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 [7].

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 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 [7].

I.6. Matériaux utilisés et caractéristiques des matériaux projetés :

I.6.1 Matériaux utilisés:

Les matériaux utilisés lors de la projection thermique sont très nombreux et leur nombre augmente en fonction de nouvelles applications.

Nous pouvons les classer de la façon suivante :

- les aciers,
- les alliages métalliques à base de cobalt, cuivre, nickel, zinc,
- les nitrures, les carbures et les oxydes,
- les matières plastiques (polyamide, polyéthylène ...).

Ces différents matériaux ne se présentent pas tous sous la même forme car il faut tenir compte de certaines propriétés intrinsèques et également des procédés employés pour les projeter.

Les principales formes commercialisées sont :

- les fils nus massifs ou les fils fourrés,
- les poudres,
- les cordons,
- les baguettes.

Les fils nus massifs sont les matériaux réservés aux matériels flamme et arc. Ils sont largement diffusés dans les catégories métaux purs et les aciers. Ces types de produits sont définis par le diamètre et leurs compositions.

Les poudres quant à elles, sont tenues à répondre à des critères plus nombreux que les fils.

- composition.
- dimensions des particules et leur répartition granulométrique.
- formes des particules : sphériques, lamellaires, cubiques...
- type d'élaboration : électrofondues, frittées, agglomérées, mélangées, enrobées, composites
- coulabilité.
- densité : tassée ou non tassée

Les poudres sont employées aussi bien pour les techniques flamme que pour les plasmas.

Les cordons permettent de conditionner les matériaux non tréfilables et d'obtenir un produit continu pouvant alimenter des pistolets à fils. Ces types de produits sont définis par leur composition et leur diamètre [8].

Par contre les baguettes, obtenues par frittage, permettent de conditionner des matériaux non tréfilables pour alimenter de façon discontinue des pistolets à fils.

Tous ces produits sont utilisés suivant leur besoin et leur type de projection thermique.

I.6.2 Caractéristiques des matériaux projetés :

Les caractéristiques essentielles des matériaux projetés sont :

- la structure
- l'adhérence
- la densité
- la dureté

a) Structure :

Les dépôts sont généralement stratifiés, s'ils ne sont pas traités à posteriori. Ils sont poreux, la porosité provenant soit de microcavités dues à un empilage imparfait des gouttelettes, soit de gaz enfermés pendant la solidification. Le taux de porosité varie de moins de 1% à 25% suivant les procédés et les matériaux utilisés. Les dépôts comportent des inclusions telles que des oxydes ou encore d'autres matériaux provenant des chalumeaux eux-mêmes, des particules non fondues ou partiellement fondues n'ayant pas subi un cycle thermique complet (en raison de leur taille ou de leur cheminement dans la source de chaleur)

En raison de la très grande vitesse de refroidissement des particules au contact du substrat, leur structure métallurgique est du type trempée, généralement à phase unique.

Ceci permet d'expliquer que la structure d'origine du matériau peut se trouver modifiée après dépôt. A titre d'exemple, on peut citer le cas de l'alumine, projetée sous forme alpha et qui se retrouve sous forme gamma dans le dépôt. Une autre conséquence de ces cycles thermiques sévères est la présence possible de microfissures intragranulaires à l'intérieur des dépôts.

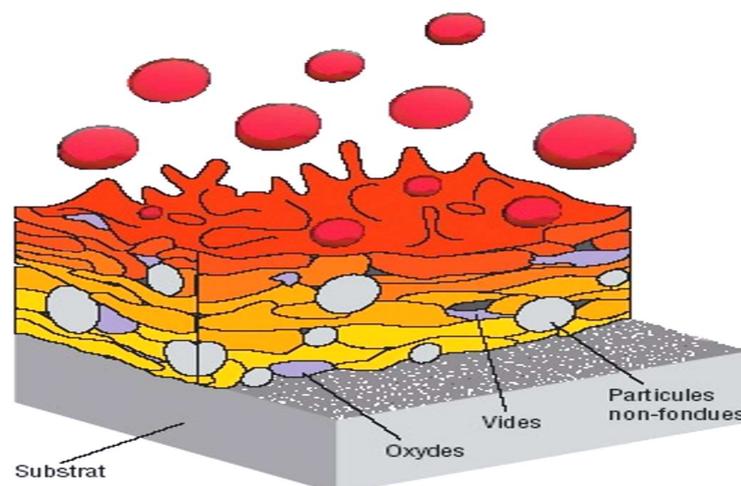


Figure I.9 : Schéma représentant la coupe d'un dépôt projeté

b) Adhérence :

Les dépôts projetés adhèrent aux substrats par un phénomène mécanique qui demande une préparation soignée de la surface à revêtir. La particule en fusion épouse plus en moins bien les rugosités du substrat. Néanmoins, en général, l'accrochage du dépôt est seulement mécanique et, suivant les matériaux projetés et les paramètres de projection, l'adhérence varie de 20 à 115 MPa.

Pour les matériaux comme les oxydes métalliques dont l'adhérence est faible, et dans le cas où les coefficients de dilatation sont très différents entre le matériau projeté et le substrat, on utilise des sous-couches d'accrochages connues pour leurs bonnes valeurs d'adhérence, telles que l'aluminium de nickel, le molybdène ou l'alliage 80 Ni - 20 Cr.

Les mécanismes influençant l'adhérence et l'édification du revêtement sont :

- Propreté et étendue de la surface à revêtir,
- Rugosité
- Température de projection et du substrat
- Temps (réaction, refroidissement)
- Vitesse de projection (énergie cinétique)
- Propriétés et réactions physico-chimiques des matériaux utilisés

c) Densité :

Les dépôts projetés sont poreux. Cette porosité est plus ou moins importante suivant le mode de projection. La dimension des particules et leur vitesse ont une influence importante en ce qui concerne la densité des dépôts. Pour les dépôts métalliques, la densité est également fonction du taux d'oxydes formés pendant la projection.

Les dépôts d'aluminium peuvent avoir, suivant la vitesse du dépôt et la température, une porosité de l'ordre de 25 % dans le cas de la projection flamme et de 5% dans le cas de la projection plasma. La densité des dépôts projetés est fonction de la porosité, et sa valeur varie entre 5 et 25 au dessous de la densité théorique du produit [8].

d) Dureté :

Les matériaux projetés thermiquement sont constitués de particules juxtaposées et liées entre elles. Ceci se traduit en général par une dureté sans rapport avec la dureté de chacune des particules, mais représentatives de la compacité du dépôt. La dureté des dépôts obtenus dépend toujours des paramètres de projection.

Notons que les autres caractéristiques que doivent avoir les poudres projetées sont:

- la résistance à l'usure,
- le coefficient de frottement,
- les caractéristiques électriques,
- les caractéristiques thermiques.

chapitre II

Electrochimie

Le chapitre 2 se divise en deux parties, la première partie porte sur l'aspect thermodynamique et cinétique électrochimique de la corrosion et la deuxième partie est consacrée aux méthodes électrochimiques utilisées pour l'étude de la corrosion ainsi la corrosion des dépôts en acier inoxydable projeté thermiquement.

II. Aspect thermodynamique et cinétique de la corrosion :

II.1 Diagrammes de Pourbaix:

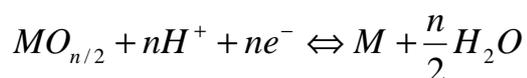
Les diagrammes de Pourbaix ont une importance capitale dans le domaine de la corrosion, puisqu'ils indiquent pour les différentes valeurs de tension et de pH les réactions qui sont possibles et celles qui sont théoriquement impossibles. Ces diagrammes permettent aussi d'affirmer que dans telle condition de pH et d'aération du milieu agressif, tel métal peut être corrodé ou immunisé, sans donner d'indication sur la vitesse d'une telle évolution.

Ces diagrammes sont obtenus en étudiant les différents équilibres correspondant aux différentes réactions d'électrode et les différentes réactions chimiques susceptibles de se produire à l'interface [9].

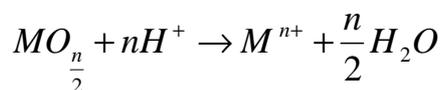
* Equilibre électrochimique entre un métal et ses ions



* Equilibre électrochimique entre un métal et son oxyde



* Equilibre chimique en milieux acide entre un oxyde et des ions dissous :



La figure (II.1) illustre le diagramme de Pourbaix :

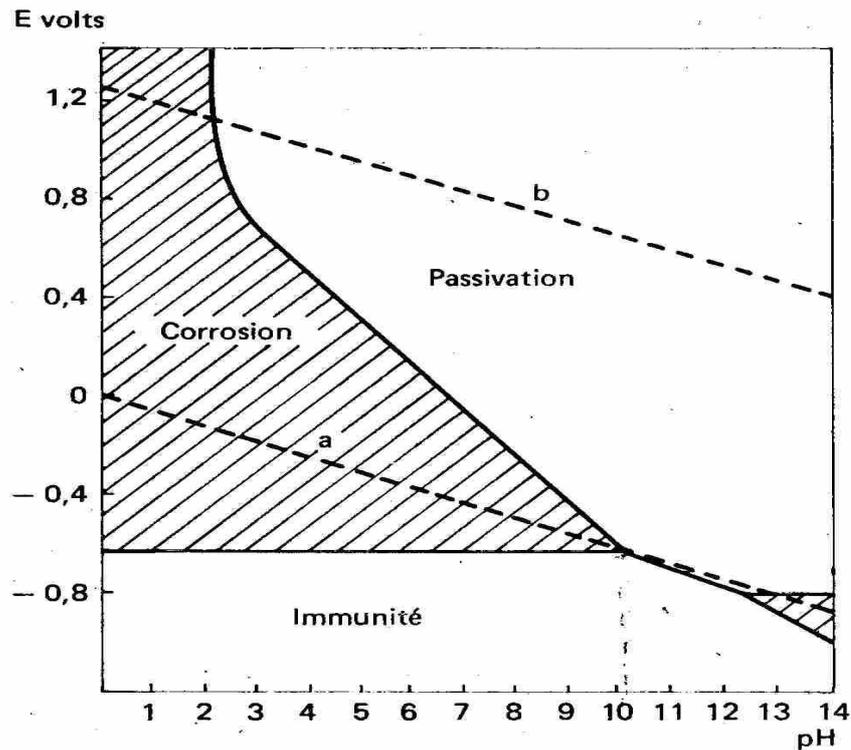


Figure II.1 : Diagramme de Pourbaix [9]

II.2 Potentiel d'équilibre d'une électrode :

Le potentiel d'équilibre (E_{eq}) et le potentiel réversible d'une électrode représentent la différence de potentiel électrique entre le métal et la solution; où à l'équilibre les deux potentiels étant constants.

Le potentiel d'une électrode ne peut être mesurer dans l'absolu, car un expérimentateur ne peut mesurer qu'une différence de potentiel entre deux électrodes formant une pile électrochimique [10].

La thermodynamique permet de calculer en utilisant la relation de NERNST (1) :

Où :

$$E_{eq} = E_0 + \frac{RT}{nF} \log (a_M^{+n}) \quad (1)$$

E_{eq} (V) : Potentiel d'équilibre lié à la variation d'enthalpie libre ΔG correspondant à la réaction :



Par la relation :

$$\Delta G = - n F E_{eq}$$

E_0 (V) : Potentiel normal du métal. Il correspond au cas de l'activité $a_{M^{+n}}$ des Ions du métal dans la solution égale à 1.

R : Constante des gaz parfait (J/mole.K)

T : Température (K)

n : nombre d'électrons échangés dans les réactions cathodiques et anodiques.

F : Constante de Faraday (=96500coulomb/mole)

II.3 Potentiel de dissolution :

Quand un métal est plongé dans une solution non neutre, on constate qu'il prend spontanément un potentiel. Ce potentiel mesuré par rapport à une électrode de référence, est caractéristique au métal.

Le classement des potentiels de dissolution, mesurés dans un milieu déterminé avec un ensemble de métaux et alliages, permet de constituer une série galvanique dans un milieu donné et sous des conditions déterminées (T° , P).

Dans une telle série, les métaux les plus "réactifs" sont caractérisés par les potentiels de dissolution les plus cathodiques. Alors que les plus "inertes" ont les potentiels les plus élevés [11].

II.4 Mécanismes réactionnels de corrosion [11-12] :

Les réactions de corrosion comportent au moins une réaction partielle anodique et une réaction partielle cathodique, impliquant chacune plusieurs étapes dont la vitesse est limitée par la réaction la plus lente (figII.2). On distingue alors les réactions de corrosion sous contrôle anodique et les réactions de corrosion sous contrôle cathodique.

a) réaction partielle cathodique :

Cette réaction consiste en la diffusion de l'oxydant présent dans la solution vers l'interface où il réagit en acceptant des électrons. Dans certains cas cette réaction de transfert de charge est suivie par une réaction chimique hétérogène (à l'interface) ou

homogène (dans la solution). Par exemple pour certains métaux les atomes d'hydrogène produisent par la réduction des protons qui sont adsorbés et par le biais d'une réaction hétérogène forment des molécules d'hydrogène.

Des phénomènes de transport de masse ont donc eu lieu avant et après les réactions de transfert de charges. Ils ont une influence sur la concentration des espèces actives à l'interface. Cela conduit à l'apparition d'une zone contiguë à l'interface dans laquelle la concentration des réactifs diffère de celle de l'électrolyte. Cette zone est appelée la "couche de diffusion". L'épaisseur de cette couche dépend des conditions de convection et est comprise entre 1 et 100 μm ; donc bien supérieure à celle de la double couche électrique.

b) réaction partielle anodique :

La réaction partielle anodique est également une réaction de transfert de charges. Un atome de métal perd un ou plusieurs électrons et passe en solution sous forme hydratée ou complexée. Il diffuse ensuite dans l'électrolyte. Près de l'interface d'une électrode, la concentration d'ions métalliques engendrés par la dissolution est supérieure à celle mesurée au sein de la solution. Lorsqu'elle franchit le seuil de saturation, des produits de réaction solides précipitent sous forme de film poreux ou sous forme de films d'oxydes minces et compacts qu'on appelle films passifs. Les propriétés de ces films contrôlent alors la vitesse de corrosion.

De ce qui précède on distingue du point de vue cinétique trois catégories de réactions de corrosion :

- La corrosion limitée par la cinétique des réactions de transfert de charge a l'interface métal – électrolyte [9].
- La corrosion contrôlée par le transport de masse de l'oxydant ou des produits de réaction, un cas bien connu est celui de la corrosion de l'acier en milieux neutre aéré.
- La corrosion contrôlée par les propriétés des films passifs ; la réaction est alors sous contrôle anodique.

La figure (II.2) illustre ces différentes réactions [11].

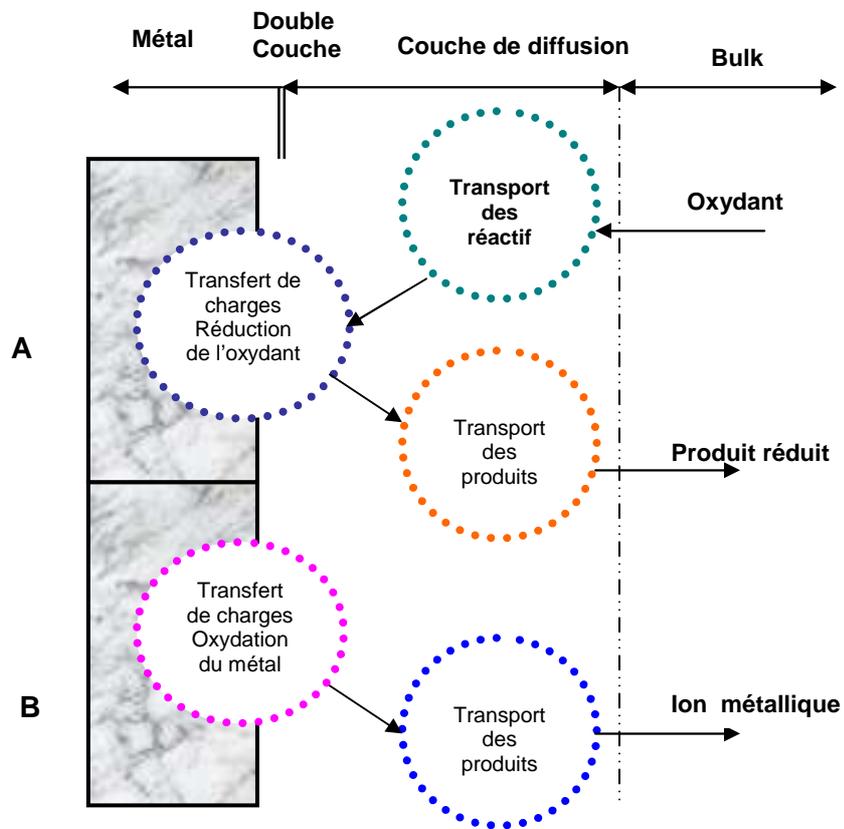


Figure II.2 : Différentes étapes d'une réaction de corrosion d'un métal en milieu liquide.

(A) Réaction partielle cathodique. (B) Réaction partielle anodique.

II.5 Méthodes électrochimiques utilisées pour l'étude de la corrosion :

Ces méthodes réservées à l'étude au laboratoire, consistent à obtenir une courbe de polarisation du métal plongé dans une solution d'électrolyte choisie pour ses propriétés agressives voisines de celles du milieu corrosif auquel doit être confronté le métal.

L'exploitation de la courbe de polarisation permet de déterminer les paramètres importants tels que : le potentiel de corrosion du matériau, la densité du courant de corrosion, le temps de stabilisation du potentiel à l'abandon, la vitesse de corrosion, etc.

Dans le cadre de cette étude, sont utilisées quatre méthodes principales d'étude électrochimique de la corrosion qui seront développées par la suite :

- Méthode potentiométrique.
- Voltampérométrie ou polarisation potentiodynamique.
- Polarisation potentiodynamique cyclique.
- Tests d'impédance

II.5.1 : Mesure du potentiel à l'abandon :

Afin de mesurer le potentiel à l'abandon de l'électrode (ou potentiel de corrosion), il est fait appel à la méthode dite potentiométrique. Elle consiste à suivre l'évolution du potentiel en fonction du temps ($E=f(t)$). Ce potentiel est aussi appelé "potentiel au repos" ou "potentiel en circuit ouvert" ou encore "potentiel stationnaire". En effet, ce potentiel exprime la tension d'une électrode mesurée par rapport à une électrode de référence, lorsque aucun courant ne circule vers cette électrode de travail.

La détermination du potentiel est indispensable avant chaque mesure électrochimique. Son évolution dans le temps, fournit une indication sur les changements qui se produisent à la surface de l'électrode.

Il permet aussi de déterminer le temps de stabilisation et de montrer les aptitudes de l'échantillon à la "réactivité" ou à la "passivité".

Néanmoins, ce potentiel n'est pas seulement caractéristique du métal et dépend des conditions expérimentales, en particulier de la nature de la concentration et de la température du réactif. Il est à noter aussi que la réaction électrochimique n'est plus réversible puisque la nature de l'interface métal solution varie avec le temps. Cependant, ce potentiel tend vers une valeur stationnaire pour une durée d'immersion du métal qui

dépend de sa nature et de celle du réactif.

Enfin, il est relevé que ce potentiel de corrosion n'est pas stable dans le temps, car c'est une variable transitoire. En effet, la nature de la surface de l'électrode peut se modifier au cours du temps ainsi que les conditions aux interfaces telles que le pH et la concentration [13].

II.5.2. : Méthode de polarisation potentiodynamique:

La méthode de polarisation potentiodynamique consiste à balayer une gamme de potentiels du domaine anodique au domaine cathodique avec une vitesse constante du potentiel. C'est pour cela que l'analyse des relations entre l'intensité du courant (i), la tension (E) et le temps (t) à l'interface électrode/électrolyte constitue le point de départ pour toute étude du comportement électrochimique d'un matériau métallique en contact avec une solution électrolytique.

En pratique la relation « $i - E - t$ » peut être établie en enregistrant les courbes intensité – temps pour différents potentiels appliqués à l'électrode et de construire une surface tridimensionnelle (intensité – temps – potentiel). Cependant une telle manipulation demande un travail considérable à la fois du point de vue expérimental et celui de l'analyse des relations des résultats, car ceci nécessite la réalisation de l'expérience pour toute une gamme de potentiels afin de pouvoir balayer la totalité de la zone de tensions, à explorer, avec un pas de l'ordre du millivolt ; ajouter à cela le fait que chacune de ces expériences doit être reconduite plusieurs fois afin de s'assurer de sa reproductibilité [14].

Pour éviter cet inconvénient, il suffit de réaliser, en une seule manipulation, la courbe (intensité – potentiel) en appliquant à l'électrode un balayage linéaire, à une vitesse constante, d'une gamme de potentiels dans le domaine désiré (figure II.5). L'expression du potentiel appliqué $E(t)$ à tout instant t est :

$$E(t) = E_i + vt$$

Où :

E_i : Potentiel initial (V)

V : Vitesse de balayage du potentiel (Vs^{-1})

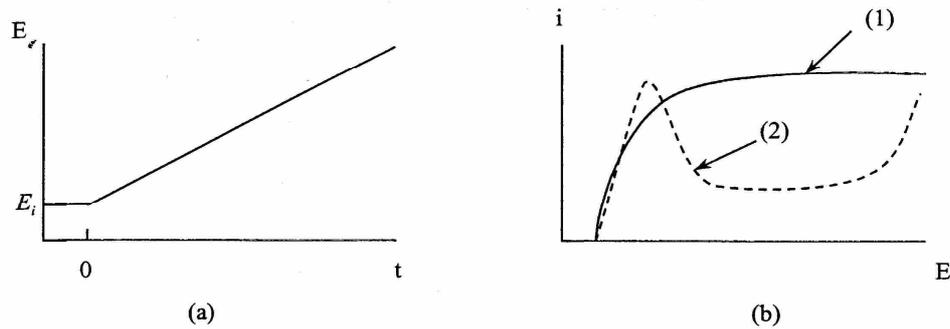
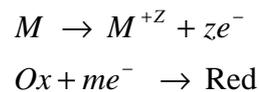


Figure II.3 : Représentation schématique d'une courbe de polarisation Potentiodynamique.

**(a) potentiel appliqué. (b) courbe intensité- potentiel correspondante.
(1) corrosion active (2) passivation**

Selon la théorie du potentiel mixte, les réactions chimiques sont divisées en réaction d'oxydation et de réduction comme suit :



Lorsque un métal est en contact avec la solution, il acquiert un potentiel stable, appelé potentiel de corrosion (E_{corr}), qui dépend du matériau et de la nature de la solution. Si on impose un potentiel (E_{imp}) différent de (E_{corr}) à l'électrode de travail on pourra alors, suivant le domaine où l'on se place, favoriser l'une des deux réactions précédentes par rapport à l'autre, ce qui conduit à un changement dans la vitesse de corrosion.

Le courant (I) qui circule à travers le système électrode- solution est relié à la surtension de transfert de charge par la relation de Butler – Volmer.

Cette relation est donnée par l'expression (2) comme suit:

$$i = i_{corr} \left[\exp \frac{2,3(E_{imp} - E_{corr})}{b_a} - \exp \frac{-2,3(E_{imp} - E_{corr})}{b_c} \right] \quad (2)$$

Où :

i : Densité de courant (mA/cm²).

i_{corr} : Densité de courant d'échange (mA/cm²).

E_{imp} : Potentiel imposé à l'électrode de travail par rapport à l'électrode de référence (mV).

b_a et b_c : Respectivement, les pentes de Tafel anodique et cathodique (V/décade).

L'équation précédente ne peut être utilisée que si la réaction électrochimique anodique n'est pas contrôlée par un phénomène de transport de matière.

La courbe globale ($I = f(E)$) ne permet pas de déterminer directement la valeur de i_{corr} puisqu'on ne peut pas tracer les courbes élémentaires anodiques et cathodiques.

La détermination de la valeur de i_{corr} passe par des cas particuliers d'application de la relation (2) telle que la méthode de Tafel et la méthode de la résistance de polarisation.

a) Méthode de Tafel :

Cette méthode utilise les portions de la courbe [$I=f(E)$] éloignées du potentiel de corrosion, c'est-à-dire pour ($E_{\text{imp}} \gg E_{\text{corr}}$) on est au domaine anodique et pour ($E_{\text{imp}} \ll E_{\text{corr}}$) on est au domaine cathodique.

D'où :

$$i = i_{\text{corr}} \exp\left(\frac{2.3(E_{\text{imp}} - E_{\text{corr}})}{b_a}\right) \quad (3)$$

On prenant le logarithme, on obtient l'équation (4) :

$$E_{\text{imp}} - E_{\text{corr}} = \frac{b_a}{2.3} (\log(i) - \log(i_{\text{corr}})) \quad (4)$$

L'équation (5) montre une variation linéaire de $\log(i) = f(E)$ correspondant à la loi de Tafel sous sa forme généralisée :

$$\eta = a + b \text{Log}(i) \quad (5)$$

Où :

η : Surtension où $\eta = E_{\text{imp}} - E_{\text{corr}}$

La détermination expérimentale des paramètres E_{imp} , E_{corr} , V_{corr} et des constantes de Tafel anodique et cathodique (b_a et b_c) se fait à partir d'une représentation potentiodynamique.

Le coefficient directeur de la droite de Tafel est « la pente de Tafel ». Sa valeur est donnée par :

$$b_a = 2.3 \frac{RT}{\alpha_a n_a F} \quad (6)$$

Le même raisonnement reste valable pour les simplifications concernant la pente cathodique :

$$b_c = 2.3 \frac{RT}{(1 - \alpha_c)n_c F} \quad (7)$$

Où :

α_a et α_c : Les coefficients de transfert anodique et cathodique. Pour les régions anodique et cathodique ($0 < \alpha_a < 1$ et $0 < \alpha_c < 1$).

n_a et n_c : Les nombres d'électrons échangés dans les réactions anodiques et cathodiques.

Les droites de Tafel permettent de visualiser la tension de transfert de charge et aussi de déduire le courant de corrosion après extrapolation des droites anodiques et cathodiques d'un matériau (figure II.4).

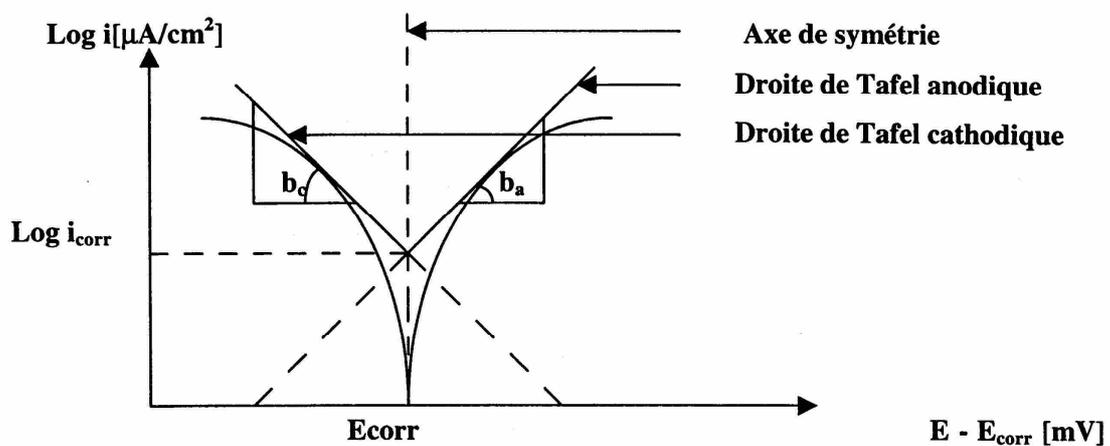


Figure II.4: Représentation de Tafel correspondante à la courbe intensité – potentiel [14].

b) Méthode de la Résistance de polarisation :

La méthode de résistance de polarisation, par contre, permet la détermination de i_{corr} en procédant à une polarisation anodique et cathodique de quelques millivolts autour du potentiel de corrosion E_{corr} et ceci en économisant du temps et de la matière.

D'après l'équation (2) de Butler – Volmer simplifiée, dans le cas de la corrosion, Si on pose $\eta = E_{imp} - E_{corr}$ on aura alors :

Au voisinage de E_{corr} :

$$E \approx E_{corr} \rightarrow \eta = E_{imp} - E_{corr} \approx 0$$

Afin de simplifier la forme exponentielle, on utilise le développement limité de celle-ci au voisinage de zéro en négligeant les termes d'ordre supérieur.

$$\exp(x) \Big|_{x \rightarrow 0} = 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \dots + \frac{x^n}{n!} \approx 1 + x$$

Donc pour $\eta \approx 0$, l'équation (1) devient :

$$i(\eta)_{\eta \approx 0} = i_{corr} \left(1 + \frac{2.3 \eta}{b_a} - \left(1 - \frac{2.3 \eta}{b_c} \right) \right)$$

Après réarrangement elle devient :

$$\eta = \frac{i(\eta)_{\eta \approx 0}}{2.3 i_{corr}} \cdot \left(\frac{b_c b_a}{b_c + b_a} \right)$$

De cette équation l'expression de la résistance de polarisation s'écrit :

$$R_p = \frac{dE}{di} \Big|_{E=E_{CORR}} = \frac{d\eta}{di} \Big|_{\eta \approx 0} = \frac{1}{2.3 i_{corr}} \cdot \frac{b_a b_c}{b_a + b_c}$$

Avec l'équation de Stern et Geary, en fonction des coefficients de Tafel et de la résistance de polarisation, pour les faibles Polarisation (<10mv) :

$$i_{corr} = \frac{b_a b_c}{2.303(b_a + b_c)} \cdot \frac{1}{R_p}$$

La résistance de polarisation est tirée directement de la courbe de polarisation qui, au voisinage du potentiel de corrosion, se présente comme une droite de pente R_p (figure II.5).

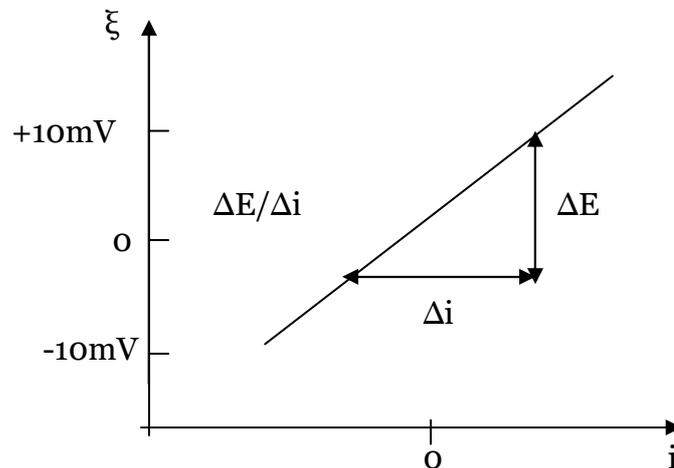


Figure II.5 : Représentation schématique de la courbe de résistance de Polarisation ($R_p = \Delta E / \Delta i$)

Pour des polarisations, dans les domaines très étendus de tension (plusieurs centaines de millivolts), les courbes anodiques et cathodiques s'écartent alors de leur linéarité, aux fortes surtensions en s'incurvant progressivement, cela sous-entend que le système devient sous contrôle du transfert de masse.

En effet les vitesses des réactions augmentant avec l'accroissement de la surtension, les réactifs réagissent aussitôt qu'ils arrivent à la surface de l'électrode ; leur vitesse de réaction dépend alors de la vitesse avec laquelle ils sont transportés de la solution vers l'interface électrode/électrolyte.

Une autre forme de courbes pourrait être observée à la limite du domaine de Tafel, dans le cas où la surface se couvre d'un film passif. [13-15].

L'évolution du courant marque un pic puis diminue avec l'accroissement du potentiel et fini par se stabiliser dans un palier de passivation (courbe (b) de la figure II.3) ; dans ce cas la vitesse de réaction est contrôlée par les propriétés du film passif.

II.5.3 : Méthodes de polarisation potentiodynamique cyclique :

Le principe de la polarisation potentiodynamique cyclique est analogue à celui de la polarisation potentiodynamique simple. Cependant le balayage du potentiel se fait dans les deux sens aller et retour obtenu en inversant le sens du balayage à un instant $t=\lambda$ pour un potentiel d'inversion E_λ (figure II.6). La variation du potentiel appliqué en fonction du temps est :

$$E = E_i - vt \quad \text{pour } 0 < t < \lambda$$

$$\text{et } E = E_i - 2v\lambda + vt \quad \text{pour } t > \lambda$$

V étant la vitesse de balayage du potentiel.

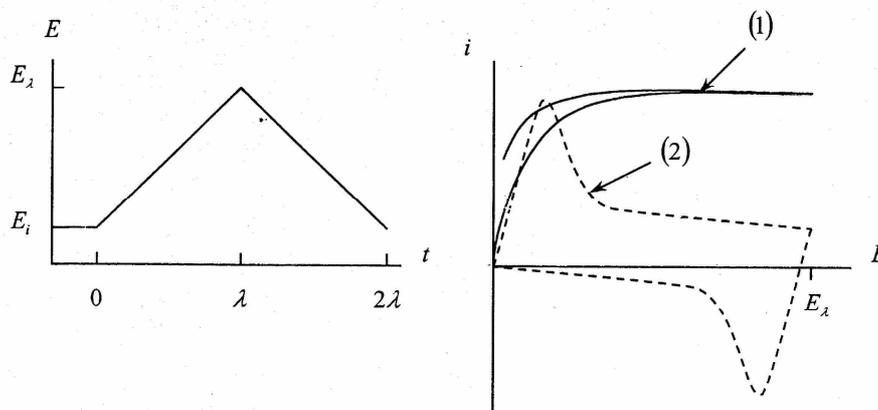


Figure II.6 : Représentation schématique d'une courbe de polarisation potentiodynamique cyclique.

(a) potentiel appliqué. (b) courbe intensité – potentiel correspondant.

(1) corrosion active (2) passivation

En appliquant un potentiel aller- retour, on réalise ainsi la polarisation potentiodynamique cyclique à balayage multiples, celle-ci permet d'identifier les différentes espèces adsorbées et les produits intermédiaires [16].

II.5.4 La méthode d'impédance électrochimique :

La méthode d'impédance, est une méthode d'étude des systèmes électrochimiques en régime permanent non stationnaire. Cette technique est basée sur le phénomène de relaxation.

Elle est largement utilisée pour l'étude de la corrosion des matériaux non revêtus, ou pour mesurer le pouvoir protecteur des revêtements [20]

Son principe générale consiste à mesurer la réponse de l'électrode face à une perturbation sinusoïdale ΔE de faible amplitude ΔE_0 [17]

$$\Delta E = \Delta E_0 \sin \omega t$$

Cette perturbation induit un courant sinusoïdal ΔI , superposé au courant stationnaire I et déphasé d'un angle Φ par rapport au potentiel [17]

$$\Delta I = |\Delta I| \sin \omega t' = |\Delta I| \sin(\omega t - \varphi)$$

Les mesures d'impédance se font par un analyseur de fonction de transfert (Figure II.7), le résultat de ces mesures se traduit par le tracé, à un potentiel donné, du diagramme d'impédance où en abscisses et ordonnées sont portées respectivement les parties réelles et imaginaires de Z à différentes fréquences. [17, 19, 20,24]

Les fréquences balayées lors de mesure d'impédance vont de quelques milli hertz à une centaine de kilohertz. [17]

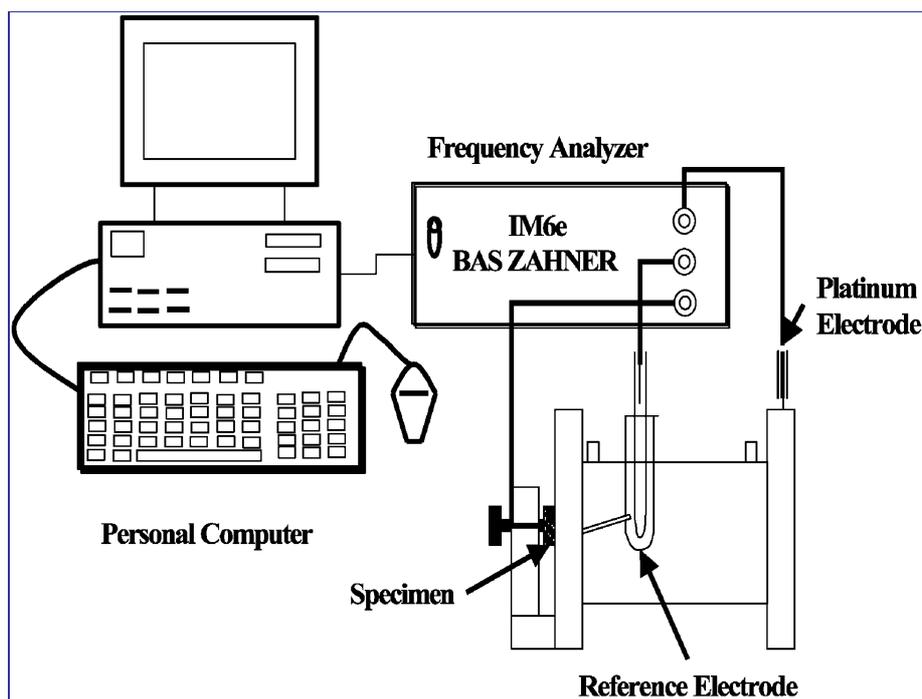


Figure II.7 : Dispositif expérimental permettant de tracer les spectres d'impédance[21]

L'impédance de l'interface électrochimique $Z(\omega)$ est un nombre complexe représenté soit :

♣ En coordonnées polaires : $Z = |Z| \cdot e^{j\Phi}$

♣ En coordonnées cartésienne : $Z = Z_{Re} + jZ_{Im}$

Z représente une somme vectorielle de la partie réelle Z_{Re} et de la partie imaginaire Z_{Im} avec : $j^2 = -1$.

$$|Z| = \sqrt{|Re|^2 + |Im|^2}$$

$$\Phi = \text{Arc tan g} \frac{Z_{Im}}{Z_{Re}}$$

$$Re = |Z| \cos \Phi$$

$$Im = |Z| \sin \Phi$$

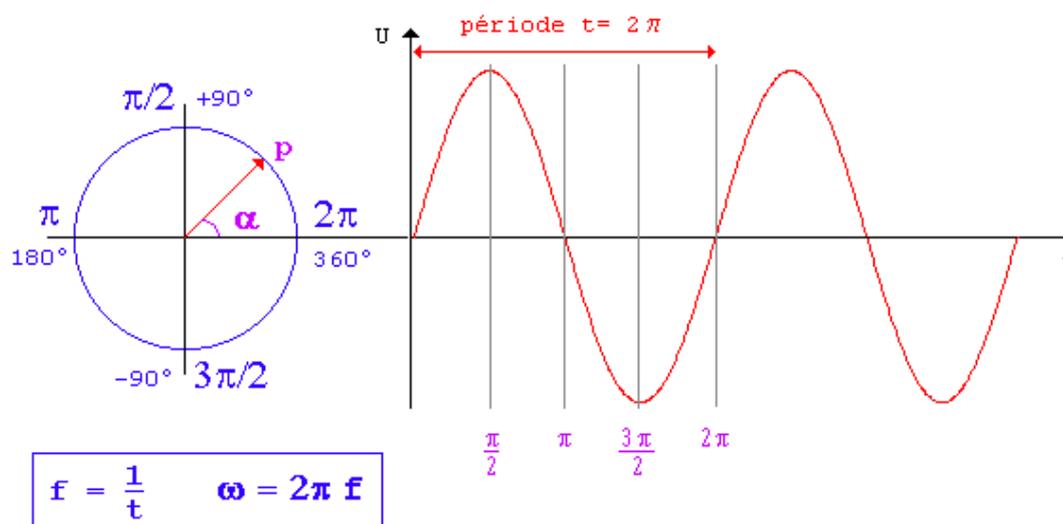


Figure II.8 : Représentation vectorielle de l'impédance dans le plan complexe [22]

Diverses représentations sont possibles pour le tracé des données de l'impédance, mais les plus utilisées sont :

La représentation dans le plan complexe dit de **Nyquist** où l'on trace la partie imaginaire Z_{im} en fonction de la partie réelle $Z_{réel}$: $-Z_{im} = f(Z_{réel})$ figure II.9 (a)

La représentation de **Bode**, sous forme de deux courbes : figure II.9 (b) et (c) respectivement :

- ↻ Log du module de Z - log de la fréquence : **$\log |Z| = f(\log f)$**
- ↻ Phase- log de la fréquence : **$\Phi = f(\log f)$**

L'interface de l'électrode peut en effet être assimilée à un circuit électrique plus ou moins complexe. Dans le cas le plus simple, la mesure donne accès à la grandeur R_t , résistance de transfert de charge et R_e résistance de l'électrolyte. [18, 25-26]

Généralement, le circuit électrochimique est constitué de résistances, de capacités, d'éléments à phase constante (CPE), et d'éléments inductifs.

L'élément à phase constante est défini par :

$$Z = \frac{1}{Q} (j\omega)^{-n}$$

Il est représentatif d'une série d'éléments en fonction des valeurs de n. [17, 19,23]

- ↻ Pour n = -1, l'élément CPE représente une inductance,
- ↻ Pour n = 0, une résistance pure,
- ↻ Pour n = 0.5, CPE est une impédance de Warburg,
- ↻ Pour n = 1, une capacité.

L'élément à phase constante s'utilise également pour décrire un comportement diélectrique non idéal. [23]

Elément	CDC	Fonction de transfert		Paramètres ajustés par NLLS
		Admittance (γ)	Impédance (Z)	
Résistance	R	1/R	R	R
Capacité	C	$j\omega C$	$-j/\omega C$	C
Warburg	W	$Y_0 (j\omega)^{1/2}$	$1/ Y_0 (j\omega)^{1/2}$	$Y_0 - W$
CPE	Q	$Y_0 (j\omega)^n$	$(j\omega)^{-n} / Y_0$	$Y_0 - Q, n - Q$

Tableau II.1 : Liste des différents éléments et leurs fonction de transfert correspondant

II.6 Aciers inoxydables :

II.6.1 La passivité des aciers inoxydables :

Les aciers inoxydables ont la particularité de se recouvrir d'un film d'oxydes dit film passif protecteur leur conférant une bonne résistance à la corrosion. Ce film d'oxyde est une couche protectrice d'oxyde de chrome, imperméable mesurant de 10 à 20nm, d'où vient l'explication donnée au phénomène de passivation qui se produit de façon spontanée à l'air libre. [17]

Grâce à la présence du film, la dissolution passive est plus lente que la dissolution active. Elle dépend, entre autres, des propriétés du film et de sa solubilité dans l'électrolyte. Lors de la passivation, la vitesse de dissolution diminue.

En général, la courbe de polarisation d'un acier inoxydable comporte trois domaines de potentiel (figure II.10)

- ↻ Domaine actif,
- ↻ Domaine passif,
- ↻ Domaine transpassif.

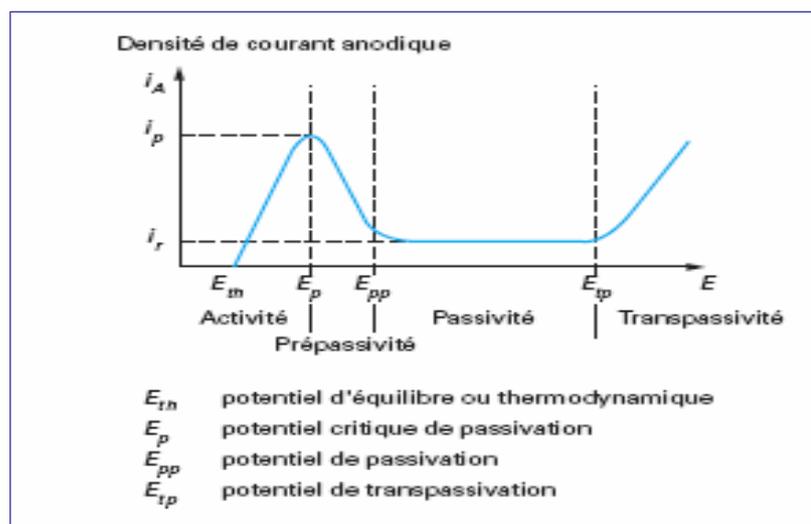


Figure II.10 : Courbe anodique de polarisation d'un acier inoxydable en milieu acide [32]

II.6.2 Corrosion des aciers inoxydables :

Les aciers inoxydables exposés à des milieux corrosifs sont sujets à la corrosion localisée telle que la corrosion par piqûres, la corrosion caverneuse et la corrosion sous contrainte.

II.6.2.1 Corrosion par piqûres :

C'est une forme de corrosion très destructrice où des vitesses de corrosion très élevées peuvent conduire à la perforation des structures. La corrosion par piqûres résulte d'une rupture locale de la couche d'oxydes, amorcée par des ions Cl^- . L'amorçage dépend de la stabilité du film d'oxydes et de son épaisseur, de la composition de l'alliage, de l'agressivité du milieu, qui augmente avec la température et la teneur en chlorures.

La propagation de la piqûre s'effectue à partir de la rupture locale du film, où le métal actif est exposé au milieu environnant. Pour un acier et un milieu donné, les piqûres n'apparaissent qu'au dessus d'un potentiel critique E_p appelé potentiel de piqûre. Le domaine d'utilisation du matériau est donc d'autant plus large que ce potentiel est élevé. En pratique, on constate que les piqûres s'amorcent au niveau d'inclusions préexistantes dans le métal et plus spécialement des sulfures de manganèse MnS .

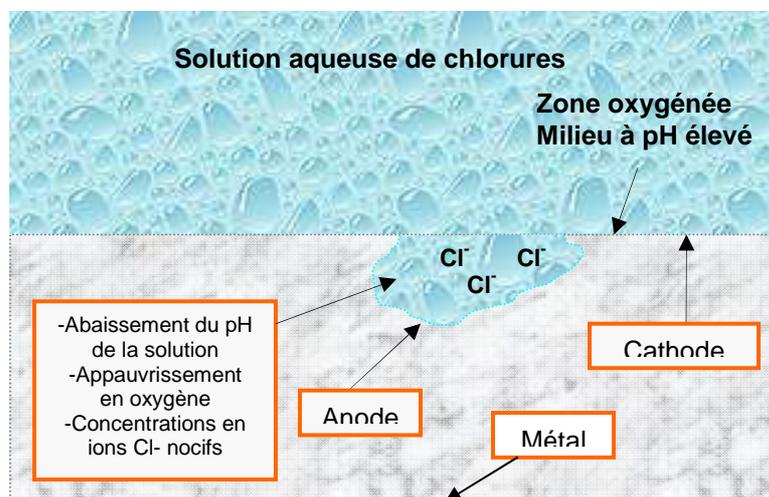
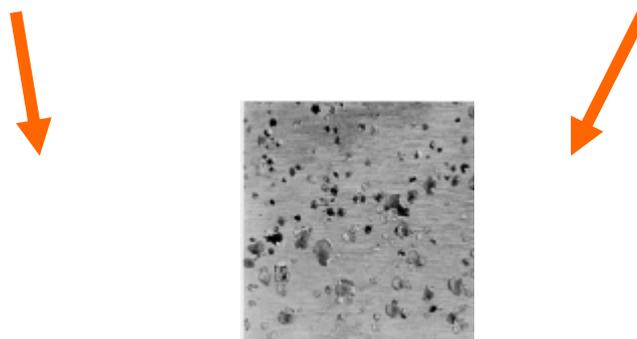


Figure II.11: Mécanisme de corrosion par piqûres



Les dépôts en acier inoxydable réalisés par projection thermique sont souvent utilisés pour protéger la surface des métaux contre la corrosion, et plus particulièrement contre la corrosion aqueuse. Ces dépôts protègent des pièces structurales du contact avec l'eau ou d'autres liquides. Un autre groupe d'applications concerne la protection contre la corrosion à chaud qui peut avoir lieu dans des turbines de moteurs aéronautiques ou des turbines à gaz [3,23].

II.7 Résistance à la corrosion des dépôts projetés thermiquement :

La résistance à la corrosion dépend surtout du matériau projeté et de la porosité de dépôt. Pour diminuer cette porosité, il est recommandé d'utiliser des techniques de projection énergétiques, telles que la projection par détonation ou la projection par plasma sous vide [33]

Certains dépôts ont été testés contre la corrosion aqueuse : des métaux, tels que le Nb, projeté par plasma sous vide s'oxyde au contact d'un électrolyte en formant une couche de passivation. La résistance à la corrosion de ces dépôts diminue aux températures plus élevées que $T = 300^{\circ}\text{C}$, car la diffusion d'oxygène fragilise le dépôt.

La projection par plasma sous vide permet d'obtenir un dépôt dont la résistance à la corrosion est comparable à celle du matériau massif [3, 7,34]. Des alliages, tels que des aciers inoxydables, sont également utilisés contre la corrosion aqueuse. La projection à haute vitesse HVOF permet d'obtenir des dépôts peu poreux qui sont plus résistants à la corrosion que ceux obtenus par projection par plasma à l'air ou à l'arc [7, 5,34].

Les dépôts d'oxydes et, notamment, d'alumine sont utilisés contre la corrosion aqueuse. La porosité est le facteur qui détermine la résistance à la corrosion. Pour diminuer la porosité, il est possible d'utiliser les moyens technologiques suivants : [7,23]

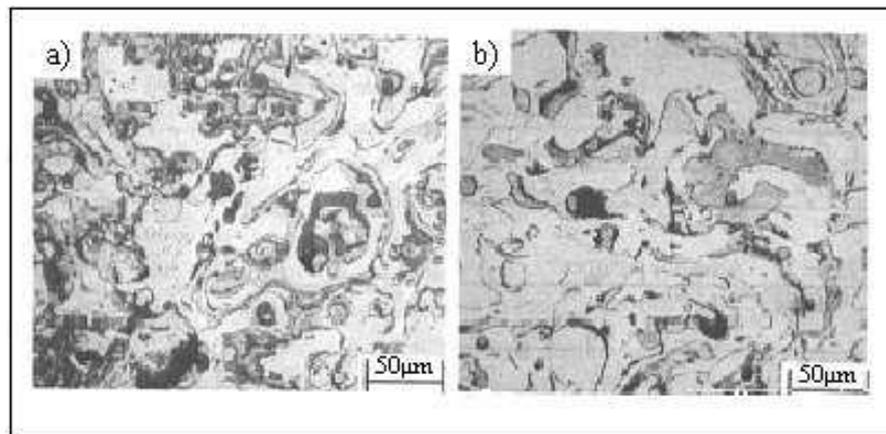
- ↪ L'imprégnation de la surface du dépôt avec un polymère ;
- ↪ Réalisation de dépôts ayant des épaisseurs importantes ;
- ↪ L'utilisation d'une couche d'accrochage dense d'un métal plus noble que le substrat ;
- ↪ La projection d'alliages d'alumine avec d'autres oxydes et en particulier, avec de l'oxyde de titane.

II.7.1 Dépôt d'acier inoxydable :

Les dépôts élaborés par projection thermique exposés aux environnements corrosifs réagissent généralement plus que les matériaux à base d'acier inoxydable. Ce comportement est essentiellement lié à la porosité dans les dépôts, et à la non homogénéité chimique provoquée par l'oxydation du chrome et de fer pendant l'opération de projection.

La microstructure des dépôts d'acier inoxydable tel que le 316L projetés par arc se présente en microscopie optique comme une matrice blanche avec des inclusions (grises) et des trous (noirs) (figureII.12) [7].

Les inclusions contiennent essentiellement trois phases : une phase appauvrie en chrome, de l'oxyde de chrome et de l'oxyde de Fe-Cr. La phase appauvrie en chrome est généralement séparée ou mélangée avec l'oxyde de chrome alors que l'oxyde de Fe-Cr est dispersé de manière aléatoire dans la matrice d'acier inoxydable.



**Figure II.12 : Microstructures de dépôts 316L projetés par arc.
Atomisation sous (a) air ; (b) CO₂ [7]**

Les résultats des analyses d'images montrent qu'en utilisant de l'air comme gaz d'atomisation, les inclusions sont plus larges que dans les dépôts réalisés avec un gaz d'atomisation neutre comme l'azote ou CO₂. Parmi ces phases, la phase appauvrie en chrome et l'oxyde de chrome diminuent la résistance à la corrosion.

L'oxydation du matériau constitutif du dépôt intervient habituellement pour n'importe quel procédé de projection thermique sous air. Dans le procédé de projection arc fil, l'air employé pour atomiser et projeter les particules fondues vers le substrat entraîne une forte teneur en oxydes dans les dépôts de matériaux ou d'alliages métalliques.

L'analyse aux RX de dépôts d'acier bas carbone projeté à l'arc, a montré que la quantité de fer non oxydée était de moins de 40% (en poids), le reste du fer étant présent dans le dépôt sous forme d'oxydes FeO et Fe₃O₄ [7]. Les résultats sont récapitulés dans le tableau II.2.

MATERIAU	FE	FEO	FE ₃ O ₄
Quantité (% en poids)	36.9	48	15.1

Tableau II.2 : Résultats d'analyse aux RX d'un dépôt d'acier bas carbone projeté à l'arc- fil [7]

Comparés aux dépôts d'acier bas carbone, les dépôts d'acier 316L ont une microstructure lamellaire plus fine et plus homogène qui conduit à une résistance à l'usure plus uniforme [7,33-34]. Une étude réalisée sur un dépôt 316L a montré que FeCrO₄ est la principale phase d'oxyde dans les dépôts 316L.

L'acier inoxydable 316L a été déposé sur un substrat de même nature par les procédés de projection HVOF et arc électrique [5]. Pour la technique de projection par arc électrique, l'azote et l'argon ont été employés comme gaz primaire et secondaire (gaz de gainage) pour produire des dépôts avec différentes teneurs en oxyde.

Les quantités d'oxyde et de pores ont été déterminées par analyse d'image des coupes transversales des dépôts. Les résultats de cette étude sont résumés dans le tableau II.3. Quand l'air est employé comme gaz primaire et secondaire, 13 à 15 % (en vol.) de l'acier inoxydable ont été oxydés alors qu'avec l'azote ou l'argon, l'oxydation peut être réduite de moitié. Les dépôts réalisés par HVOF présentent une teneur en oxyde de 2 % (en vol).

PROCEDE DE PROJECTION	POROSITE (% EN VOL)	TENEUR EN OXYDE (% EN POIDS)
HVOF	<1	2
Arc air	4,5	12,9
Arc azote	5,8	5,6
Arc argon	6,1	6,6

Tableau II.3 : Comparaison de la teneur en oxyde et de la porosité de dépôts d'acier inoxydable 316L projetés par arc-fil et HVOF [7]

II.7.2 Influence des procédés de projection sur la corrosion des dépôts :

Les procédés de projection plasma à l'air (APS) et HVOF ont été employés pour produire des dépôts d'acier inoxydable 316L. L'oxydation du matériau projeté a pu être réduite de manière significative en utilisant le procédé HVOF avec des paramètres appropriés.

Les dépôts réalisés par HVOF sont plus denses et plus durs et présentent le meilleur comportement à la corrosion. Cependant, ce comportement dépend fortement des milieux corrosifs. Aussi, un dépôt de HVOF dans une solution de H_2SO_4 tient moins bien à la corrosion qu'un dépôt réalisé par projection plasma à l'air dans une solution d'acide citrique ($C_6H_8O_7$) [23, 33].

Dans une autre étude, quatre sortes de poudre d'acier inoxydable ont été réalisés par deux techniques de projection : HVOF et projection plasma [35]. La résistance à la corrosion de ces dépôts a été évaluée par des études de polarisation et des essais d'immersion. En plus la porosité était inversement proportionnelle à la densité. Ceci est illustré dans la figure ci dessous [33-34]

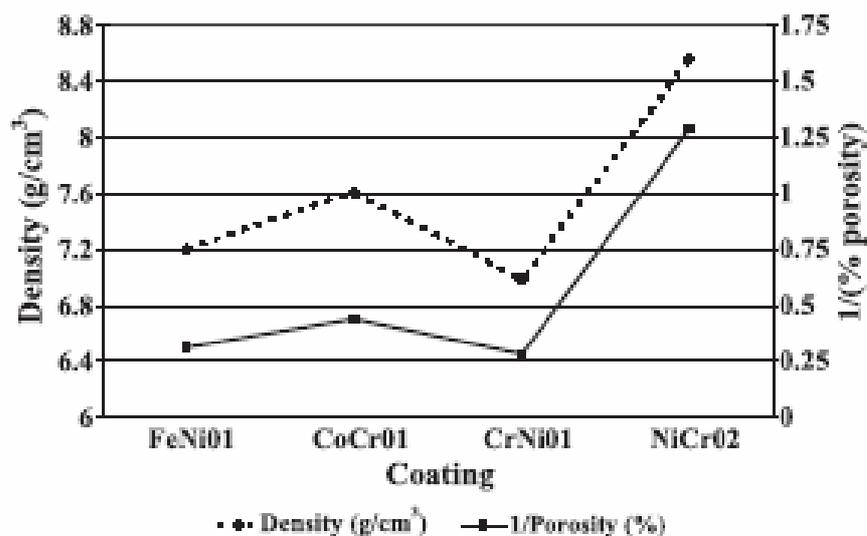


Figure II.13 : Graphe montrant la relation entre la densité et la porosité des dépôts. [33]

La porosité des dépôts HVOF était inférieure à 1 %, les dépôts d'acier inoxydable 316L projetés par plasma ont une résistance à la corrosion inférieure à celle de l'acier massif de même composition. Ceci est dû à l'hétérogénéité de la microstructure des dépôts conduisant à une passivité limitée. Cependant, les dépôts réalisés par HVOF ont une résistance à la corrosion supérieure à ceux déposés par d'autres procédés de projection [33].

Dans une autre étude, un alliage de Fe-20%Cr-18%Ni-6.2%Mo-0.8%Cu-0.2%N a été projeté par le procédé plasma à l'air avec un gaz de gainage (argon), HVOF, la technique de projection par canon à détonation et par plasma sous vide. Les propriétés des dépôts, y compris la porosité, ont été comparées par observation au microscope.

La résistance à la corrosion des dépôts dans une solution de NaCl et dans une solution d'acide sulfurique a été examinée à l'aide de méthodes électrochimiques [7]. La porosité minimale est obtenue avec le procédé HVOF où les particules qui impactent sur le substrat sont complètement fondues, alors que la teneur minimale en oxyde est obtenue par le procédé plasma sous vide. [33]

Un système d'injection d'un gaz de gainage inerte a été développé puis adapté sur le procédé de projection HVOF [7]. L'acier inoxydable 316L, l'Hastelloy, la Stellite 6 et 21 ont été déposés par ce procédé. Des dépôts sans presque aucun défaut, denses et propres ont été obtenus. Ces dépôts d'alliage peuvent jouer le rôle de véritables barrières contre la

corrosion notamment dans l'industrie pétrolière, ils présentent un comportement à la corrosion proche de celle obtenue avec les matériaux forgés correspondants.

Ainsi, pour mieux comprendre les processus de corrosion, les différentes phases développées pendant la formation des dépôts, les pores, les fissures, les oxydes et les particules non fondues devraient être pris en considération [35]. De plus, le fait que ces matériaux pourrait également être plus noble que le substrat en acier devrait être pris en considération, étant donné qu'une fois l'électrolyte atteint le substrat, il se forme une pile galvanique entre les deux systèmes conduisant à une corrosion préférentielle de l'acier [35].

chapitre III

Matériaux et Méthodes

Dans ce chapitre, nous présenterons le dispositif de projection thermique employé pour l'élaboration des dépôts ainsi que les différentes techniques expérimentales et les matériaux utilisés dans notre étude.

Matériaux étudiés :

III.1. le substrat :

Le substrat pris dans notre étude est l'acier doux de nuance XC18, sa composition chimique a été obtenue par l'EDAX (Energie Dispersive X-ray Spectrometry) et représentée dans le tableau III.1 :

Eléments	Fe	C	Mn	Ti	Cu	Mo	Ag
% massique	98.6	0.22	0.25	0.064	0.016	0.98	0.022

Tableau III.1 : Composition chimique du substrat en acier XC18

III.2. le dépôt projeté :

Avant l'opération de projection thermique, la surface du substrat est grenillée avec des grains de corindon puis nettoyée et dégraissée à l'acétone. Cette préparation permet de conférer à la surface des substrats une rugosité moyenne (R_a) de 4 à 6 μm , de façon à assurer une meilleure adhérence du dépôt au substrat.

Le dépôt projeté est un fil inoxydable de nuance industrielle (Autrod 16.12) à très bas carbone, sa composition chimique est donnée dans le tableau III.2. Ces caractéristiques mécaniques les plus connues sont sa limite élastique et sa résistance maximale à la traction qui sont respectivement de 370 et 620 MPa.

Eléments	Fe	C	Cr	Ni	Si	Mn
% massique	68.04	0.03	19	10	0.8	1.7

Tableau III.2 : Composition chimique des fils inoxydables projetés.

Ce dépôt d'acier inoxydable a été réalisé moyennant la technique de projection à arc entre deux fils inoxydables de nuance industrielle (Autrod 16.12), la figure III.1 montre le pistolet de projection à arc électrique ayant servi à la projection de l'acier inoxydable



Figure III.1 : Pistolet de projection à arc électrique

Cette projection thermique a été réalisée selon les conditions opératoires de projection classique, résumées dans le tableau III.3.

Pression de projection	3 bars
Tension de générateur	30V
Intensité de courant	100A
Distance de projection	140mm et 170mm
Angle de tir	90°
Diamètre des fils	1.6mm

Tableau III.3 : Condition de projection thermique

Le système de projection par arc électrique comprend 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 d'aciers inoxydables de nuance industrielle (Autrod 16.12). Le dispositif expérimental est décrit dans la figure III.2

Une couche de fil fondu est déposée par le passage du pistolet plusieurs fois sur la surface d'un même échantillon. La projection est réalisée sans couche d'accrochage.

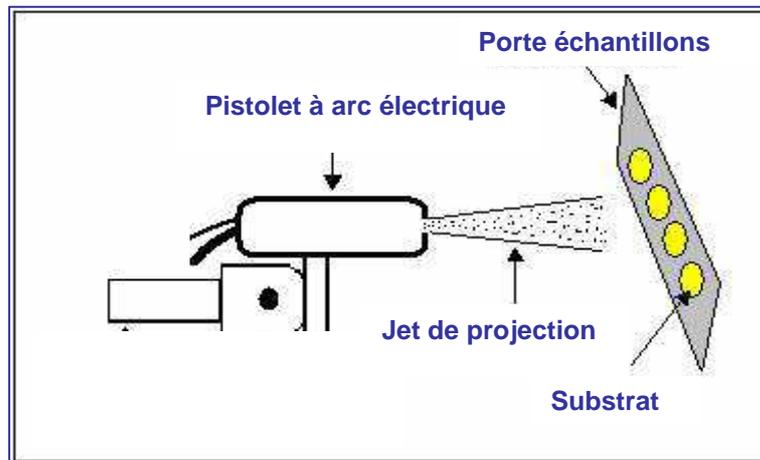


Figure III.2 : Technique de projection

Après la projection thermique, une série d'échantillons a subi un traitement thermique à 850°C pendant 1 heure.

III.3. Préparation des électrodes:

Des échantillons rectangulaires de 10 mm de largeur et de longueur comprise entre 10 et 15 mm sont découpés à l'aide d'une micro tronçonneuse. Les échantillons sont enrobés à froid individuellement dans une résine époxy après qu'un fil électrique de cuivre a été soudé sur l'autre surface (figure III.3.a et b) et polis mécaniquement sur du papier de SiC par pas successifs, jusqu'à 9 μm , puis avec de la pâte diamantée jusqu'à 1 μm .

Un polissage final avec une suspension de poudre d'alumine de 0,1 μm permet d'obtenir un état de surface miroir et plan, adapté aux observations aux microscopes et aux études de corrosion. Un bain dans une cuve à ultrasons permet ensuite de supprimer les impuretés liées au polissage telles que les grains de SiC et de diamant.

La résine d'enrobage permet, outre une manipulation aisée des échantillons lors du Polissage, de protéger de l'électrolyte les cinq faces du matériau qui ne seront pas étudiées en corrosion.

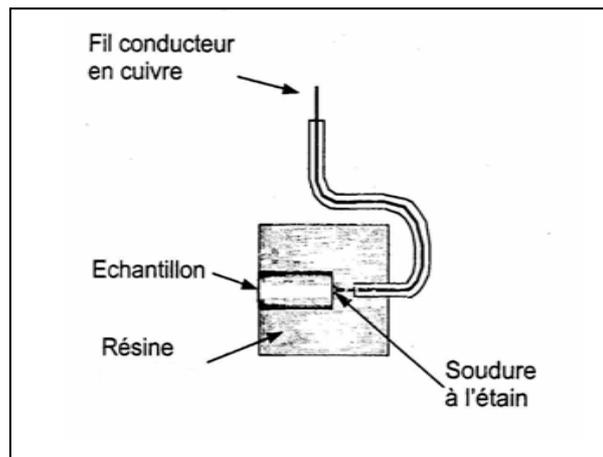


Figure III.3.a : Représentation schématique de l'électrode préparée

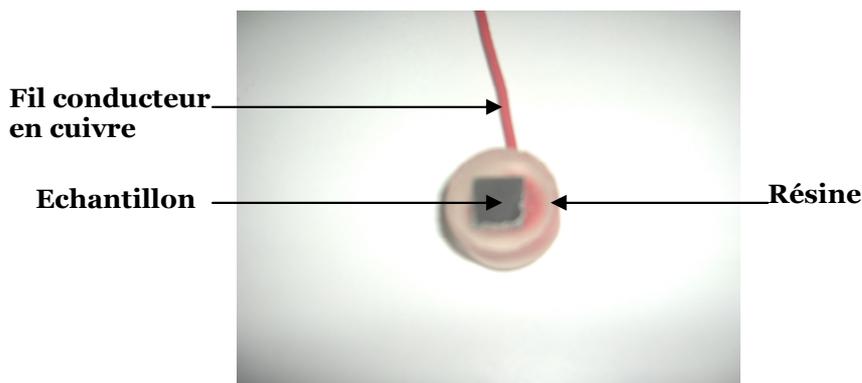


Figure III.3.b : Photographie de l'électrode de travail préparée

Six types d'électrodes ont été élaborées et feront l'objet de cette étude :

1. Une première série d'électrodes contenant l'acier **XC18** du substrat qui servira pour la comparaison.
2. Une deuxième série représentant le dépôt d'acier inoxydable **traité à 850°C avec une distance de 140mm de projection** dont la composition chimique est proche de celle de l'acier inoxydable 304L.

3. Une troisième série représentant le dépôt d'acier inoxydable **traité à 850°C avec une distance de 170mm de projection** dont la composition chimique est proche de celle de l'acier inoxydable 304L.
4. Une quatrième série représentant le dépôt d'acier inoxydable **(non traité) avec une distance de 140mm de projection** dont la composition chimique est proche de celle de l'acier inoxydable 304L.
5. Une cinquième série représentant le dépôt d'acier inoxydable **(non traité) avec une distance de 170mm de projection** dont la composition chimique est proche de celle de l'acier inoxydable 304L.
6. une sixième série contenant un acier inoxydable massif de type **304L**, qui servira de référence et dont la composition chimique est donnée dans le tableau III.4.

Eléments	Fe	C	Cr	Ni	Cu	Si	Mn	P	S	Mo
% massique	71.24	0.06	18.17	8.14	0.04	0.60	1.02	0.30	0.02	0.01

Tableau III.4 : Composition chimique de l'acier inoxydable 304L

III.4. Techniques d'analyses :

III.4.1 Analyse en microscopie optique :

Un microscope métallographique de type OLYMPUS BX51M permet l'observation des échantillons, avec un grandissement qui varie de 50 à 2000. Ce microscope s'accompagne d'un appareil photo et d'un téléviseur. L'avantage de la microscopie optique, outre sa grande facilité d'utilisation, est de permettre l'observation de grandes surfaces et de collecter ainsi une information globale sur l'aspect de la surface observée. Mais compte tenu de sa faible résolution, il n'est pas possible de l'utiliser pour une observation fine d'objets rugueux de petite taille ; la microscopie électronique à balayage est alors mieux adaptée. La figure III.4 montre le microscope optique qui a servi à l'observation des échantillons.

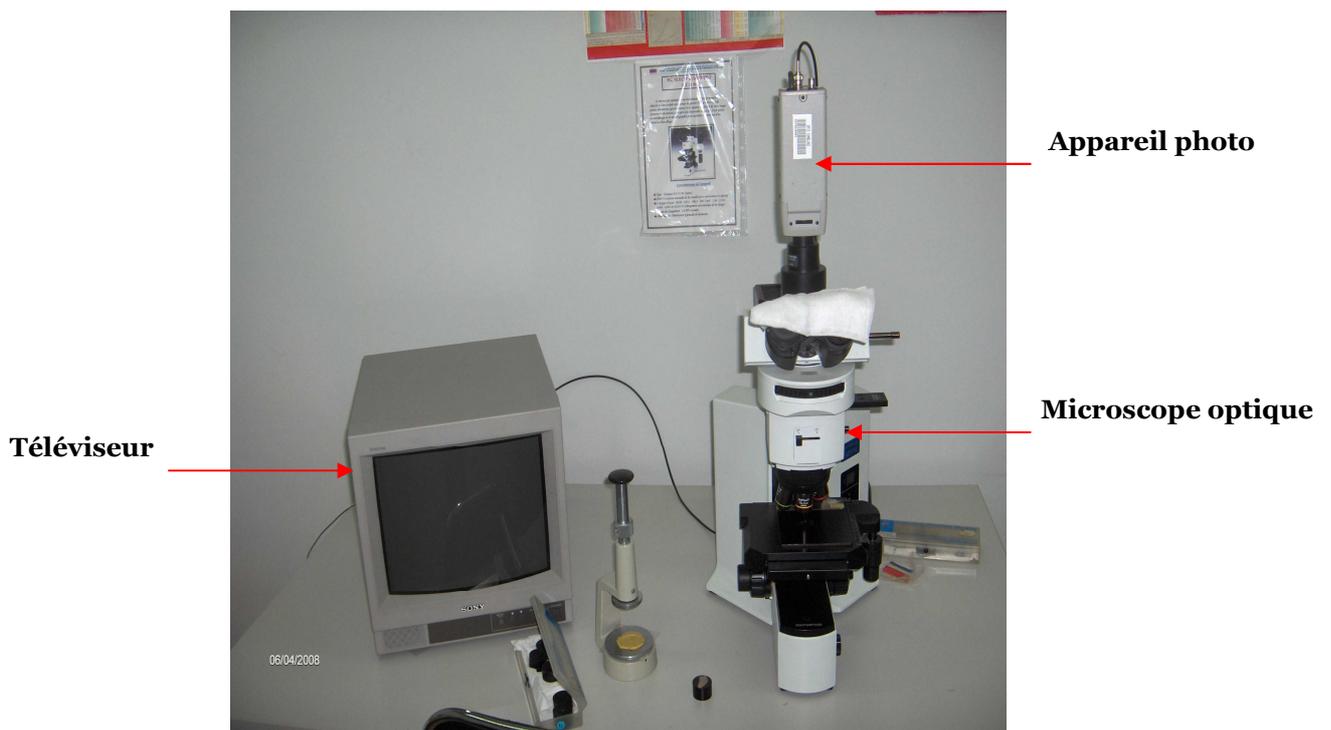


Figure III.4 : Microscope optique

III.4. 2. Taux d'oxydes :

La détermination du taux d'oxydes a été obtenue par analyse chimique EDAX (Energie Dispersive X-ray Spectrometry) au MEB.

Cette technique consiste à bombarder par un faisceau électronique suffisamment énergétique pour ioniser les couches profondes des atomes et produire ainsi l'émission des rayons-X. La résolution spatiale d'analyse dépend de l'énergie de la raie détectée, de la nature du matériau et de la fluorescence. Elle est généralement supérieure au micromètre. En d'autres termes chaque pic observé lors de l'analyse sera attribué à un élément bien défini qui se trouve dans le volume analysé.



Figure III.5 : Microscope électronique À balayage (JEOL 6380)

III.4.4 Essai de microdurté :

Les essais de microdurté ont été réalisés avec un microduromètre SHIMADZU de charge minimale de 10g et de charge maximale de 1 kg. Ces essais ont été effectués sur les six types d'échantillons par l'application d'une série de pénétration sur toute la surface sous une charge de 100g.



Figure III.6 : Microduromètre SHIMADZU

III.4.5 Caractérisation électrochimique :

Le dépôt est parfaitement caractérisé du point de vue structural, nous avons entrepris d'évaluer ces performances en tant que revêtement protecteur contre la corrosion de l'acier. La résistance à la corrosion des électrodes a été évaluée à l'aide de différents tests électrochimiques en courant continu et alternatif décrits en détail dans ce chapitre.

1. Dans la première série d'essais, nous avons réalisé les tests potentiodynamiques et cycliques pour les six types électrodes cités précédemment, dans le but de comparer le comportement à la corrosion des différents échantillons et d'autant plus l'analyse du pouvoir protecteur du dépôt.
2. Dans la deuxième série d'essais nous avons réalisé les tests d'impédance pour les six types électrodes cités précédemment.

Chacun de ces tests électrochimiques apporte des informations précises et complémentaires.

- ✎ les tests de l'évolution du potentiel d'abandon $E = f(t)$ ont été réalisés afin de suivre l'évolution du potentiel de corrosion en fonction du temps. Ces tests nous permettront de déterminer le temps de stabilisation du potentiel sans imposition de courant. La connaissance du potentiel d'abandon nous permettra de lancer la campagne des tests potentiodynamiques.
- ✎ Les courbes de polarisation potentiodynamique et cycliques permettent la mesure du courant de corrosion instantané du couple substrat/dépôt.
- ✎ Les essais d'impédance électrochimique montrent les différentes interfaces au contact de l'électrolyte, et révèle la présence ou non de défauts dans le dépôt,

III.4.5.1. Milieu d'essai :

Le milieu est défini par sa nature chimique, sa température et son hydrodynamique. La finalité expérimentale de notre étude a orienté le choix de l'électrolyte vers une solution aqueuse de NaCl à 3.5%, qui correspond à la concentration en ions chlorures dans l'eau de mer, et qui est conventionnellement utilisée pour les tests de corrosion des alliages d'aluminium et des aciers inoxydables.

Le milieu NaCl à 3.5% est un milieu peu agressif du point de vue de la corrosion généralisée, mais il contient des ions chlorures, connus pour provoquer des phénomènes de piquuration. Les aciers inoxydables austénitiques sont particulièrement sensibles à ce type de corrosion.

Les solutions corrosives sont préparées par dissolution dans de l'eau déminéralisée de cristaux de NaCl purs à 99,99%. La solution ainsi préparée a un PH neutre égal à 6.8.

Les mesures électrochimiques sont effectuées dans la solution chlorurée, aérée, à température ambiante ($25 \pm 2^\circ\text{C}$) et sans agitation, ni barbotage d'argon.

III.4.5.2. Tests électrochimiques :

La réactivité des dépôts étudiés est déterminée par le tracé des courbes de polarisation courant/potentiel en mode semi-logarithmique, qui donnent en outre accès aux paramètres cinétiques des réactions d'oxydo-réduction du processus de corrosion, à savoir le courant de corrosion, le potentiel de corrosion et les paramètres de Tafel anodiques et cathodiques. Ces mesures électrochimiques ont été complétées par le tracé des courbes de polarisation potentiodynamiques cycliques.

Les tracés des courbes de potentiel d'abandon, voltamétrie et les spectres d'impédance sont effectués à l'aide d'un appareil **voltalab** piloté par ordinateur grâce au logiciel **VoltaMaster4** et d'une cellule électrochimique de 100ml à trois électrodes :

- ↻ Une électrode de travail constituée de l'échantillon à étudier. Le contact électrique étant assuré par l'intermédiaire d'un fil en cuivre.
- ↻ Une contre électrode en platine.
- ↻ Une électrode de référence au chlorure d'argent (Ag/AgCl) dont le potentiel par rapport à l'électrode normale à hydrogène est de 241mV.

Cette cellule permet de maintenir constante la distance entre les trois électrodes et de contrôler les conditions hydrodynamiques. La maîtrise des conditions hydrodynamiques permet de s'affranchir du transport de matière à l'interface électrode/solution pour n'étudier que le transfert de charges, qui rend compte de la vitesse globale du processus électrochimique.

Les électrodes sont reliées au **Voltalab**, qui lui est relié à un ordinateur. (Voir figures III.7 et III.8)

- ↻ Les branches anodiques et cathodiques des courbes de polarisation sont tracées après stabilisation du potentiel libre de corrosion, au bout de 3 heures. Ces mesures sont pilotées par le logiciel **VoltaMaster4**.

- Les tests de polarisation potentiodynamique en milieu NaCl ont été effectués avec une vitesse faible de 0.2mV/s ; en présence de phénomènes de corrosion localisée, ce qui est le cas en milieu chlorure de sodium, il est souvent conseillé d'utiliser des vitesses de balayage faibles pour éviter que l'accroissement rapide du courant anodique ne produise un anoblissement artificiel du potentiel de piquuration, et aussi pour ne pas trop s'écarter de l'état quasi-stationnaire.
- Des tests de polarisation potentiodynamiques cycliques ont été effectués en appliquant des balayages de potentiel dans les deux sens (aller-retour). Ces essais ont été réalisés pour les six types d'électrodes cités précédemment.



Figure III.7 : Matériels utilisés pour l'étude électrochimique

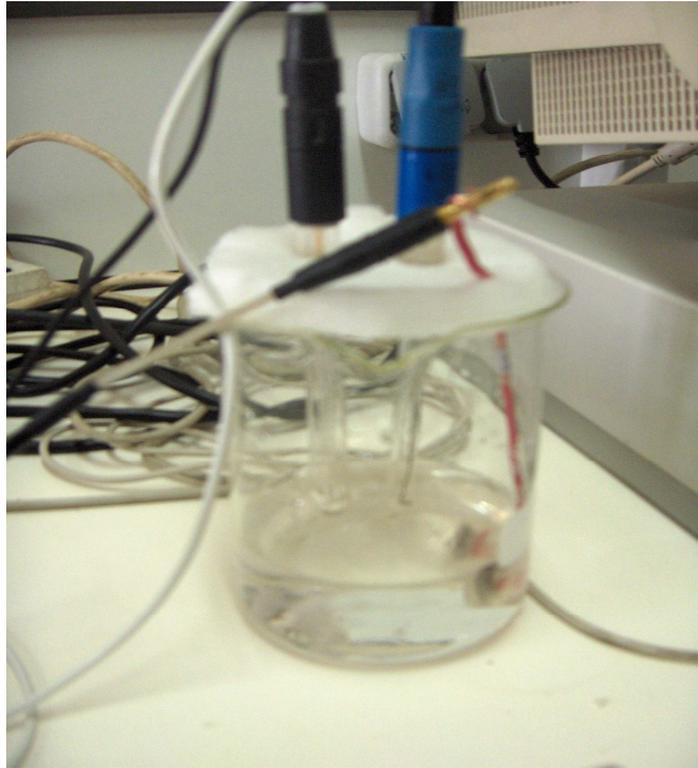


Figure III.8 : La cellule électrochimique

III.4.5.3. Tests d'impédance :

En électrochimie, la technique de mesure d'impédance électrochimique est très utilisée pour l'étude de diverses interfaces électrode-électrolyte. Son principe général consiste à porter l'électrode à un potentiel constant E_0 ou le laisser à son potentiel d'abandon, et à lui superposer une tension alternative de fréquence f ($\omega=2\pi f$) et d'amplitude faible. On étudie alors la réponse en intensité déphasée par rapport au potentiel d'un angle Φ .

Les tests d'impédance ont été réalisés avec l'appareil **voltalab**, au potentiel de corrosion $E_{\text{corr}} \pm 5\text{mV}$ dans une gamme de fréquences qui varie de **50 KHz à 10^{-2}Hz** , avec un pas de 10 points/décade et une amplitude de **10mV**. Les résultats obtenus sont pilotés via le logiciel **Volta master 4**.

Les tests d'impédance ont été réalisés pour les six échantillons à savoir le substrat XC18, le dépôt traité (140 et 170mm), le dépôt non traité (140 et 170mm) et l'acier inoxydable massif 304L.

Les résultats des tests d'impédance sont représentés en bode et n'ont pas en Nyquist car ils sont mieux représentatifs par rapport aux courbes de Nyquist.

Chapitre IV

Résultats et Discussions

Après avoir passé en revue les matériaux étudiés, les méthodes de caractérisation ainsi que les équipements mis en œuvre, nous présenterons dans le présent chapitre les résultats obtenus par les différentes techniques et leurs interprétations. Une synthèse sera également formulée.

IV.1. Caractérisation microscopique :

La figure IV.1 montre la structure du dépôt réalisé par la projection thermique.

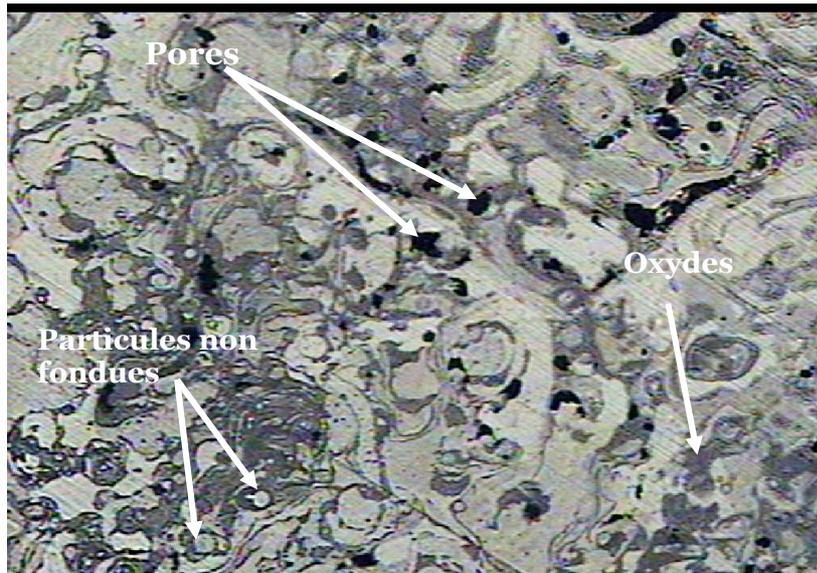


Figure IV.1 : Micrographie du dépôt réalisé par projection thermique (G=100)

La vue de face du dépôt révèle une structure lamellaire typique des dépôts projetés thermiquement. Elle est plus ou moins hétérogène. Les particules et les zones sombres, représentent des oxydes et des porosités. [34-35]

La vue de l'interface du dépôt est décrite dans la figure IV.2. Elle présente des lamelles plus ou moins denses et peu compactes. Elle est plus claire et plus homogène que le substrat. La faible densité du dépôt ainsi que les défauts déjà cités sont sans doute liée aux paramètres de projection à savoir la vitesse, la pression et la distance de projection. [34-36]

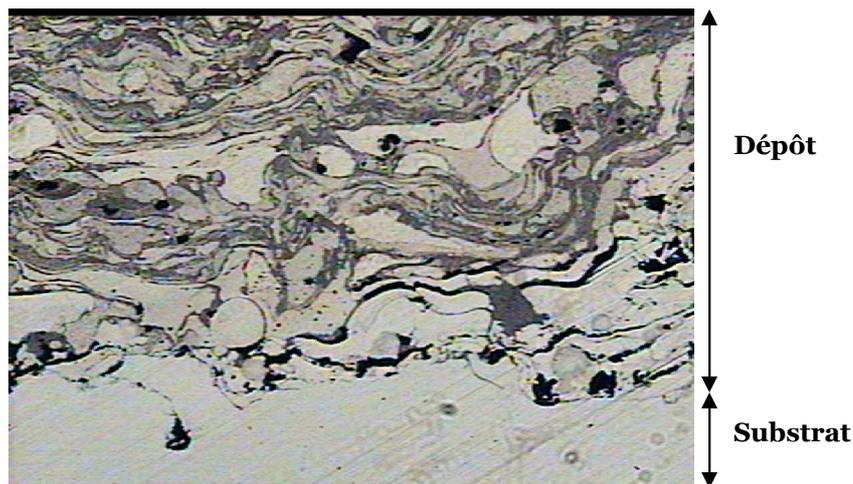


Figure IV.2 : Micrographie de l'interface du dépôt/substrat (G=100).

IV.2 Analyse par EDAX du taux d'oxydes

L'analyse par EDS (Energie Dispersive X-ray Spectrometry) du dépôt montre la présence de composés métalliques combinés à l'oxygène et des oxydes de Fer (Voir figure IV.3).

Ces résultats confirment l'éventualité d'une oxydation partielle des éléments d'alliage et d'une transformation de phases pendant la projection. Ce taux d'oxyde dépend largement du procédé de projection et de ses paramètres, et influence beaucoup sur le comportement électrochimique des dépôts.

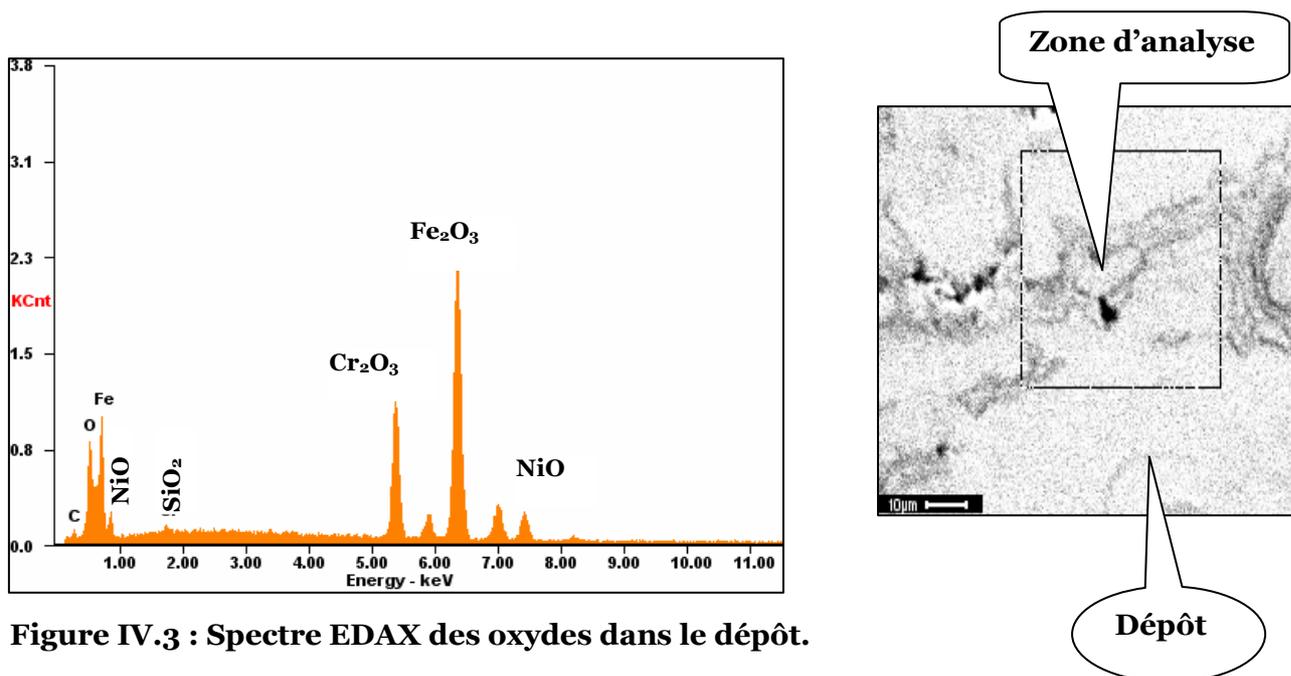


Figure IV.3 : Spectre EDAX des oxydes dans le dépôt.

Les résultats d'analyse obtenus sont résumés dans le tableau (IV.1) suivant :

composés	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	NiO	SiO ₂
% massique	60.04	18.68	08.10	01.05

Tableau IV.1 : Analyse EDAX de taux d'oxydes dans le dépôt

IV.3. Essai de microdureté :

Les essais de microdureté ont été effectués sur les six types d'échantillons par l'application d'une série de pénétration (au moins trois points) sur la surface des échantillons sous une charge de 100 grs.

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau IV.2 ci dessous:

Echantillons	L'inox 304L	Dépôt traité 140mm	Dépôt traité 170mm	Dépôt non traité 140mm	Dépôt non traité 170mm	Substrat
Microdureté (Hv)	190-202-176	414-363-412	324-359-406	307-283-292	355-304-275	117-117-114

Tableau VI.2 : Résultats des essais de microdureté vickers des six échantillons.

D'après les résultats des essais de microdureté on remarque ce qui suit :

- Quel que soit le type du dépôt, il est plus dur que le substrat et l'acier inox massif 304L
- Le classement des quatre type de dépôt:

Dépôt traité (140mm) > Dépôt traité (170mm) > Dépôt non traité (170mm)
> Dépôt non traité (140mm)

IV.4 Caractérisation électrochimique :

IV.4.1 potentiel d'abandon :

Les courbes potentiel / temps pour chaque échantillon étudié ont montré une chute du potentiel pendant la première heure d'immersion, suivi d'une stabilisation des valeurs du potentiel après environ 3h d'immersion.

La figure IV.4 représente la superposition des courbes de potentiel d'abandon pour les six échantillons à savoir : Le substrat en acier XC18, le dépôt d'acier inox traité (140 et 170mm), le dépôt d'acier inox non traité (140 et 170mm) et l'acier inoxydable massif de type 304L.

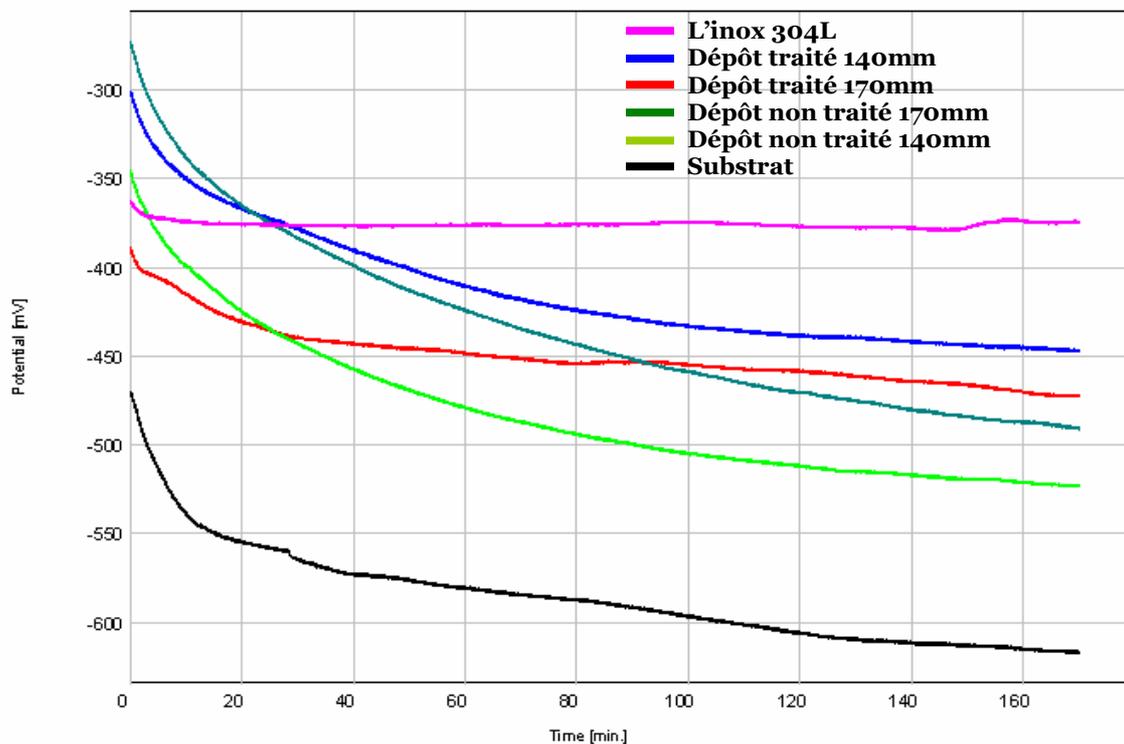


Figure IV.4 : Superposition des courbes $E=f(t)$ des six échantillons

Les potentiels d'abandon des six échantillons sont résumés dans le tableau IV.3 ci-dessous :

Echantillons	L'inox 304L	Dépôt traité 140mm	Dépôt traité 170mm	Dépôt non traité 140mm	Dépôt non traité 170mm	Substrat
Potentiel (mV)	-373	-446	-472	-522	-490	-612

Tableau VI.3 : Potentiel d'abandon des six échantillons

La diminution du potentiel pendant la première étape peut être associée à plusieurs facteurs, entre autres : [34-35]

- L'adsorption du chlorure,
- La dissolution des oxydes de fer par des ions de chlorure,
- Le changement de la concentration d'oxygène et des ions métalliques, ce qui peut développer des couches de diffusion,
- Le changement de l'activité en surface principalement quand l'électrolyte pénètre le dépôt.

D'après la courbe VI.4 on remarque ce qui suit :

- l'acier inoxydable massif présente un potentiel d'abandon élevé par rapport au dépôt et le substrat.
- Le dépôt traité possède un potentiel d'abandon élevé par rapport au dépôt non traité.
- Le dépôt traité avec une distance de projection (140mm) possède un potentiel d'abandon élevé par rapport au dépôt traité avec une distance de projection (170mm).
- Plus le métal est noble, plus son potentiel de corrosion est élevé :
 $E_{corr}(\text{inox } 304L) > E_{corr}(\text{dépôt}) > E_{corr}(\text{substrat XC18})$

IV.4.2. Courbes de polarisation potentiodynamiques :

Il est évident que le dépôt apporte une réelle protection sur tout le domaine de potentiel en le comparant au substrat. Mais cette protection reste assez faible par rapport à l'acier inoxydable massif.

Les figures IV.5 et IV.6 regroupent les courbes potentiodynamiques des six échantillons étudiés à savoir le substrat XC18, le dépôt traité (140 et 170mm), le dépôt non traité (140 et 170 mm) et l'acier inoxydable massif 304.

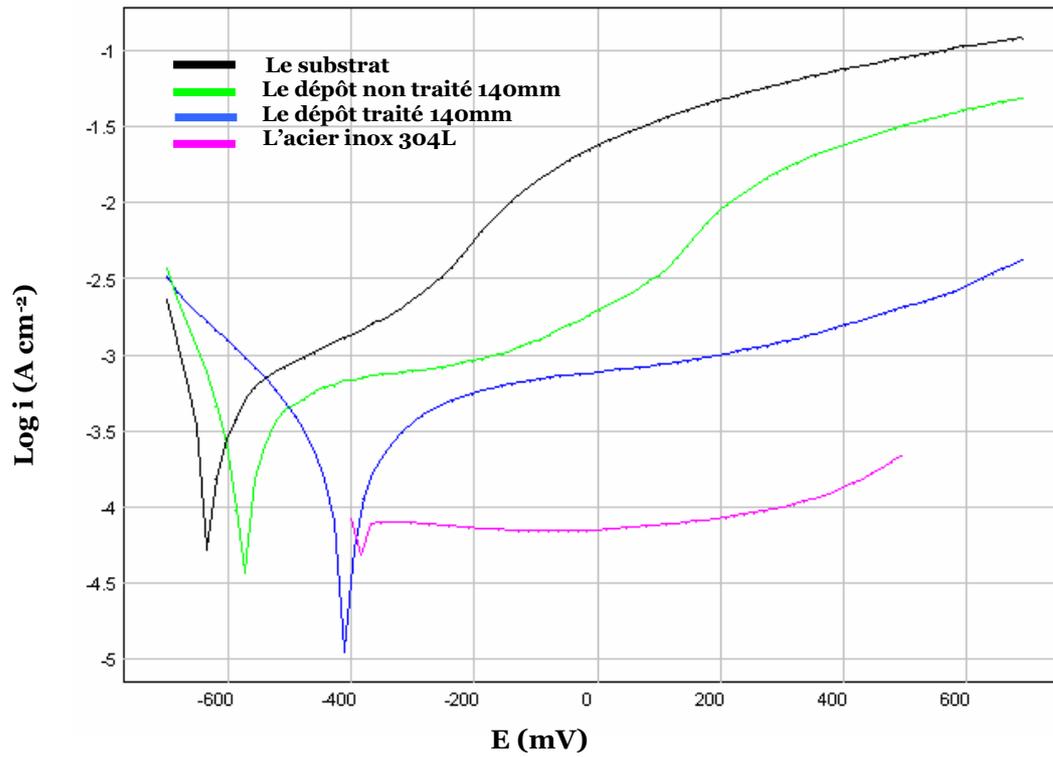


Figure IV.5 : Superposition des quatre courbes potentiodynamiques pour la distance de projection 140mm.

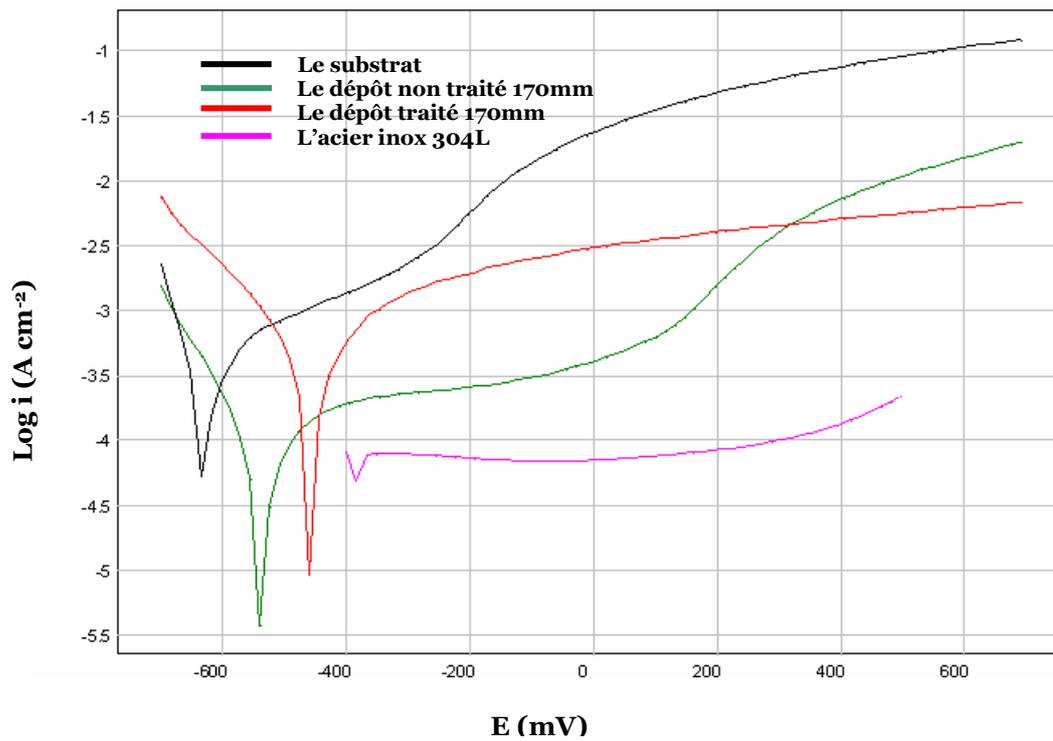


Figure IV.6 : Superposition des quatre courbes potentiodynamiques pour la distance de projection 170mm.

La figure IV.7 regroupe les quatre type de dépôt à savoir le dépôt traité à 850°C avec les deux distances de projection : 140 et 170mm et le dépôt non traité avec les deux distance de projection : 140 et 170 mm.

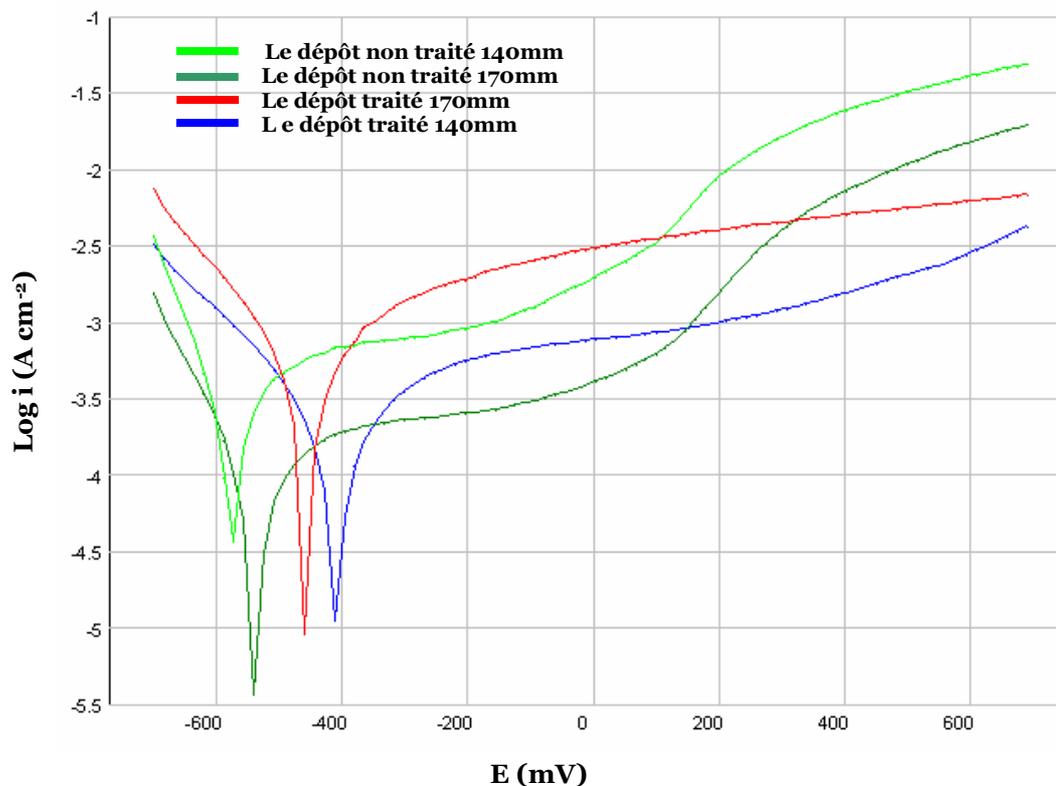


Figure IV.7 : Superposition des quatre courbes potentiodynamiques pour les quatre type de dépôt.

Les paramètres cinétiques tirés des courbes potentiodynamiques sont résumés dans le tableau IV.4 suivant :

Echantillons	R_p ($\Omega \cdot \text{CM}^2$)	E_{CORR} (mV)	I_{CORR} (μA)
XC18	950	-612	24.7
Dépôt traité 140mm	$2.8 \cdot 10^3$	-446	0.44
Dépôt non traité 140mm	$0.7 \cdot 10^3$	-522	1.22
Dépôt traité 170mm	$1.5 \cdot 10^3$	-472	0.53
Dépôt non traité 170mm	$1.2 \cdot 10^3$	-490	0.7
304L	$2 \cdot 10^5$	-373	0.3

Tableau IV.4 : Paramètres cinétiques obtenues à partir des courbes potentiodynamiques en milieu NaCl à 3.5%

D'après les courbes potentiodynamiques et les paramètres cinétiques, aussi, la superposition des courbes potentiodynamiques par rapport au substrat et l'acier inoxydable massif 304L (figure IV.5 et IV.6) et entre les quatre types de dépôt (figure IV.7) on remarque ce qui suit:

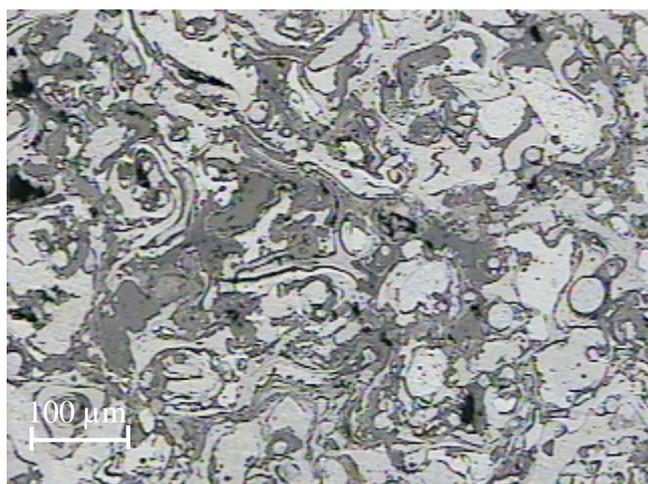
- ↻ un comportement intermédiaire du dépôt par rapport au substrat et l'acier inoxydable massif 304L quel que soit le type du dépôt.
- ↻ Une nette diminution des courants de corrosion du dépôt par rapport au substrat.
- ↻ Le dépôt traité (à 850°C) avec une distance de projection de 140mm possède un potentiel de corrosion élevé par rapport au dépôt non traité (140mm).
- ↻ Le dépôt traité (à 850°C) avec une distance de projection de 170mm possède un potentiel de corrosion élevé par rapport au dépôt non traité (170mm).
- ↻ lorsque on augmente la distance de projection (sans traitement thermique) le potentiel de corrosion augmente.
- ↻ Plus le métal est noble, plus son potentiel de corrosion est élevé :
 $E_{\text{corr}}(\text{inox 304L}) > E_{\text{corr}}(\text{dépôt}) > E_{\text{corr}}(\text{substrat XC18})$
- ↻ $E_{\text{corr}}(\text{dépôt traité 140mm}) > E_{\text{corr}}(\text{dépôt traité 170mm}) > E_{\text{corr}}(\text{dépôt non traité 170mm}) > E_{\text{corr}}(\text{dépôt non traité 140mm})$.
- ↻ La décroissance du courant, indique d'une manière générale la formation du film passif et la stabilité de ce courant à une valeur très faible indique le renforcement et la croissance du film passif avec le temps. Pour le cas du dépôt, le domaine de stabilité du film passif n'est pas assez large à cause des petites dégradations localisées, mais la densité de courant du dépôt reste faible comparativement à l'acier inoxydable massif.
- ↻ Les réactions cathodiques pourraient être associées à la réduction de l'oxygène et l'hydrogène [34]. Une faible évolution d'un gaz a été observée au potentiel de corrosion dans l'oxygène contenu dans l'électrolyte.

- ↻ Le comportement de l'acier massif 304L a montré un dégagement faible d'un gaz dans le balayage cathodique, suggérant une réduction de l'eau et probablement de l'oxygène. Par conséquent, nous pouvons supposer que les mêmes réactions de réduction se produisent dans les interfaces des systèmes dépôt /solution et acier inoxydable massif /solution.

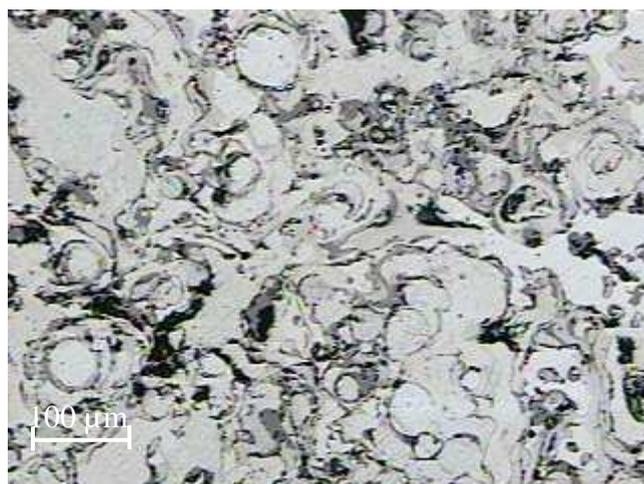
- ↻ Pour les dépôts, la branche anodique a montré une densité de courant plus élevée par rapport à l'acier massif, due forcément à leur structure, présence de défauts, oxydes et pores permettant à l'électrolyte d'atteindre le substrat. D'autant plus que la présence d'oxydes diminue la passivité des matériaux et affecte leur tenue à la corrosion. [2, 21, 34-35]

- ↻ L'échantillon traité à 850°C avec une distance de projection de 140mm présente toujours une meilleure tenue à la corrosion.

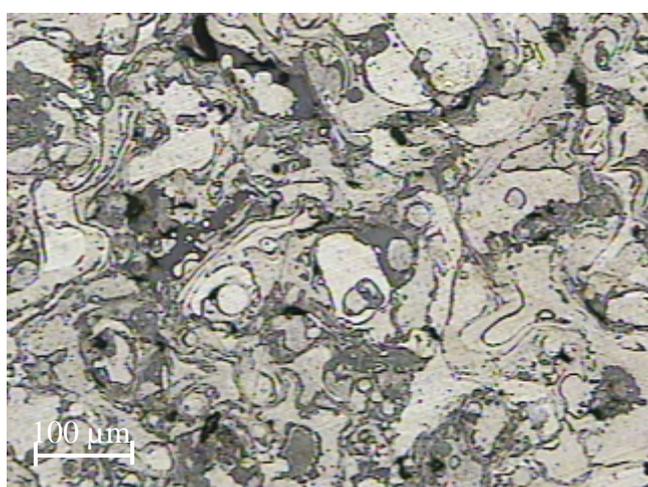
La dégradation des six matériaux a été évaluée par la microscopie optique. Les micrographies relatives à ces différents essais sont présentées ci-après.



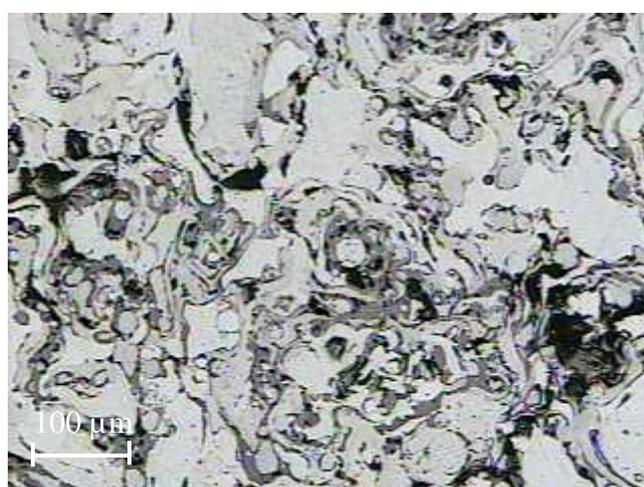
FigureIV.8 : Dépôt traité (140mm)



FigureIV.9 : Dépôt non traité (140mm)



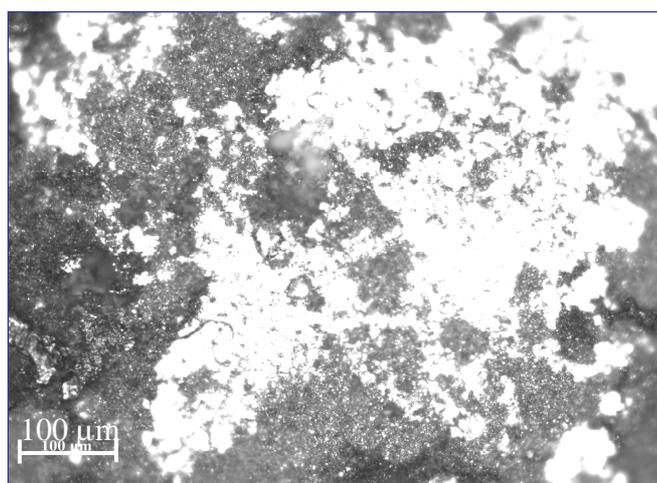
FigureIV.10 : Dépôt traité (170mm)



FigureIV.11 : Dépôt non traité (170mm)



FigureIV.12 : L'acier inox 304L



FigureIV.13 : Le Substrat

Les micrographies ci-dessus montrent les constatations suivantes :

- ❧ L'acier inoxydable a subi une attaque localisée et ponctuelle. (voir figure IV.12)
- ❧ Pour le cas du substrat, il y'a eu une dissolution complète de l'acier témoignant d'une corrosion uniforme et sévère. (voir figure IV.13)
- ❧ Les dépôts non traités ont subi une corrosion localisée plus sévère par rapport aux dépôts traités.
- ❧ Le comportement des quatre types de dépôt vis-à-vis de la corrosion est très proche de celui de l'acier inoxydable massif. [34-35,41]
- ❧ L'observation du dépôt après les tests électrochimiques a montré des oxydes métalliques. La formation de ces oxydes a été confirmée par la présence de rouille, produit de corrosion sur la surface. (Figure IV.14 a et b)

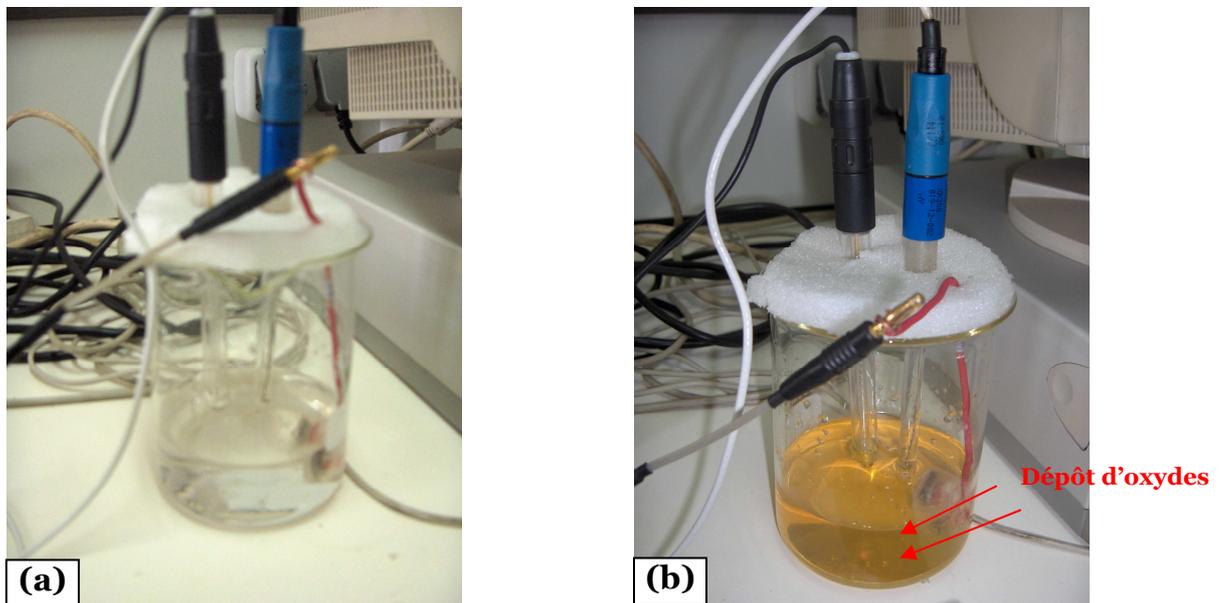


Figure IV.14 : Image illustrant le début (a) et la fin (b) de l'essai électrochimique

IV.4.3 Les tests potentiodynamiques cycliques :

Les courbes potentiodynamiques cycliques des six électrodes à savoir le substrat XC18, le dépôt traité (140 et 170mm), le dépôt non traité (140 et 170mm) et l'acier inoxydable massif 304L sont reportées sur les figures ci-dessous :

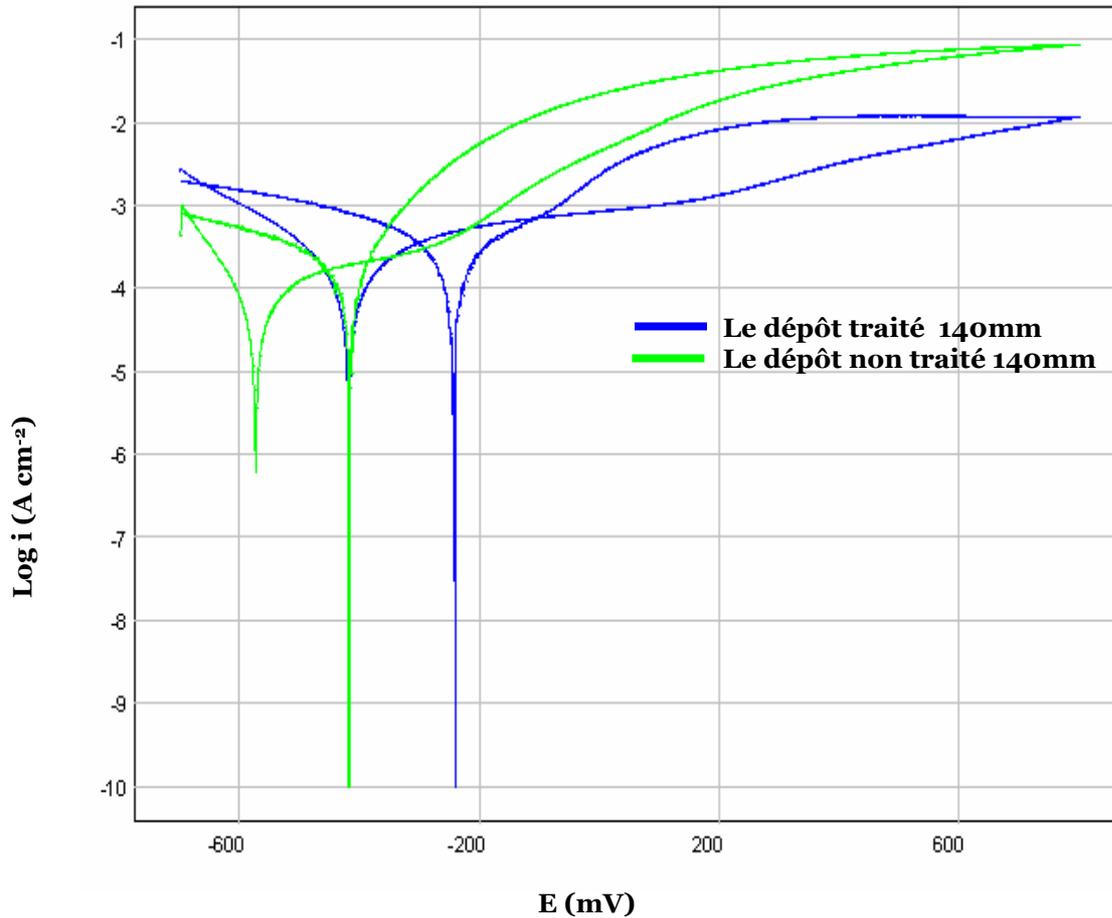


Figure IV.15 : Courbe potentiodynamique cyclique du dépôt (traité et non traité 140 mm)

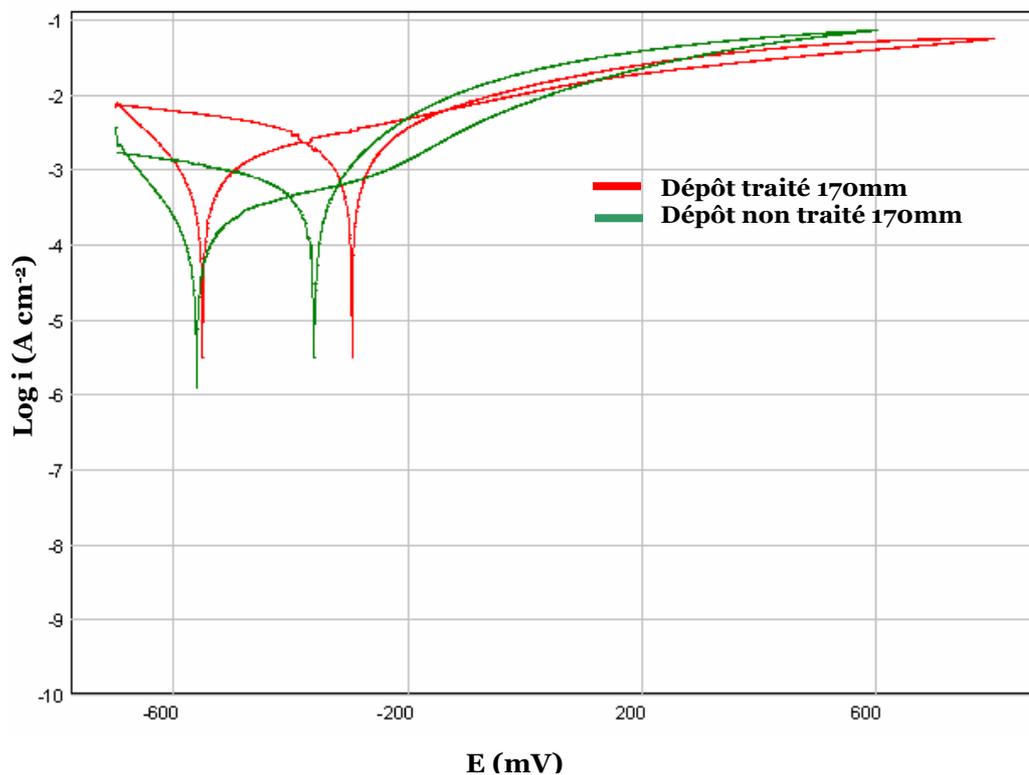


Figure IV.16 : Courbe potentiodynamique cyclique du dépôt (Traité et non traité 170 mm)

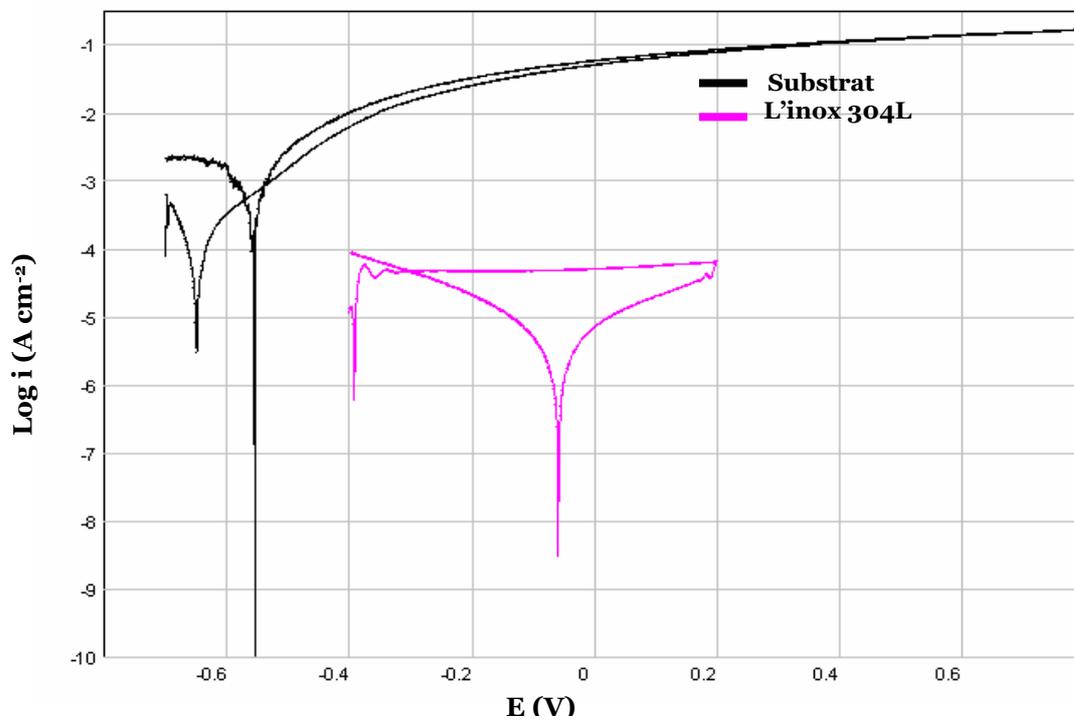


Figure IV.17 : Courbe potentiodynamique cyclique du substrat Et l'acier inoxydable 304L

D'après les courbes potentiodynamiques cycliques (figures IV.15, IV.16 et IV.17) ci-dessus on peut déduire ce qui suit :

- ↻ Le dépôt montre aussi un comportement intermédiaire par rapport au substrat et l'acier inoxydable massif 304L quel que soit le type du dépôt.
- ↻ Le dépôt traité (à 850°C) avec une distance de projection de 140mm possède un potentiel de corrosion élevé par rapport au dépôt non traité (140mm).
- ↻ Le dépôt traité (à 850°C) avec une distance de projection de 170mm possède un potentiel de corrosion élevé par rapport au dépôt non traité (170mm).
- ↻ Le potentiel de corrosion des quatre dépôts est compris entre -220 mV et -580 mV tandis que le potentiel de corrosion de l'inox 304L est compris entre -5 mV et -400mV.
- ↻ Le potentiel de corrosion du substrat est compris entre -550 mV et -650mV.
- ↻ On remarque un décalage du potentiel de corrosion pour Les quatre dépôts vers la branche anodique ainsi que pour l'inox 304L et le substrat.
- ↻ La branche anodique des quatre dépôts a montré une densité de courant plus élevée par rapport à l'acier massif, due forcément à leur structure, présence de défauts, oxydes et pores permettant à l'électrolyte d'atteindre le substrat. D'autant plus que la présence d'oxydes diminue la passivité des matériaux et affecte leur tenue à la corrosion.
- ↻ On remarque une augmentation brusque des densités de courant pour le substrat due forcément à la corrosion uniforme.
- ↻ L'échantillon traité à 850°C avec une distance de projection de 140mm présente toujours une meilleure tenue à la corrosion.

IV.5 Tests d'impédance électrochimique :

Les spectres d'impédance sont donnés en représentation de Bode et n'ont pas en représentation de Nyquist car ils sont plus représentatifs. Ils viennent confirmer les résultats précédents.

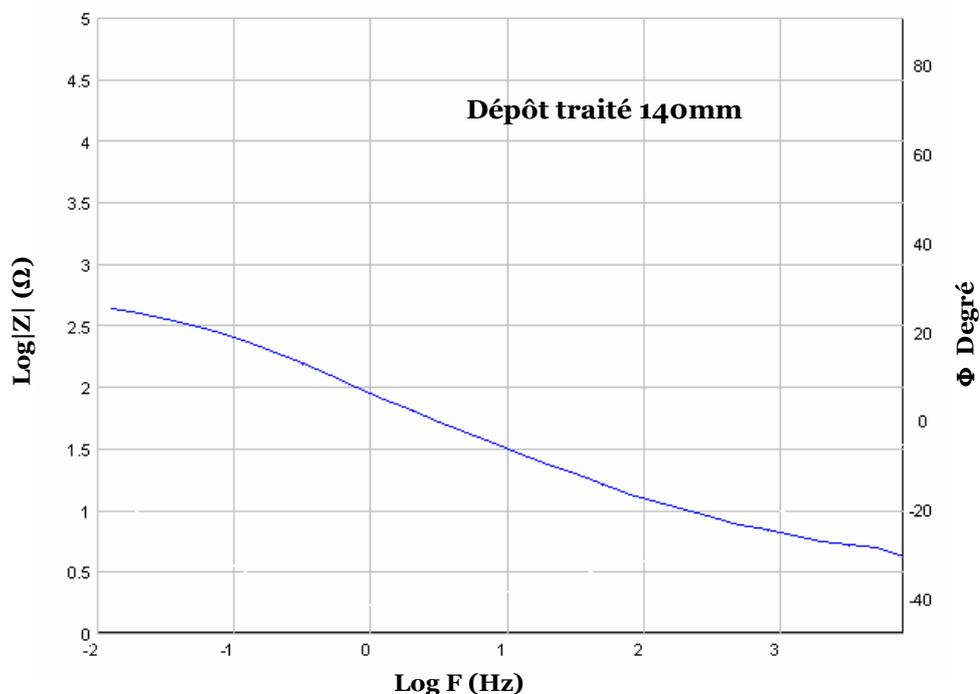


Figure IV.18 : Spectre d'impédance en représentation de Bode du dépôt traité 140mm

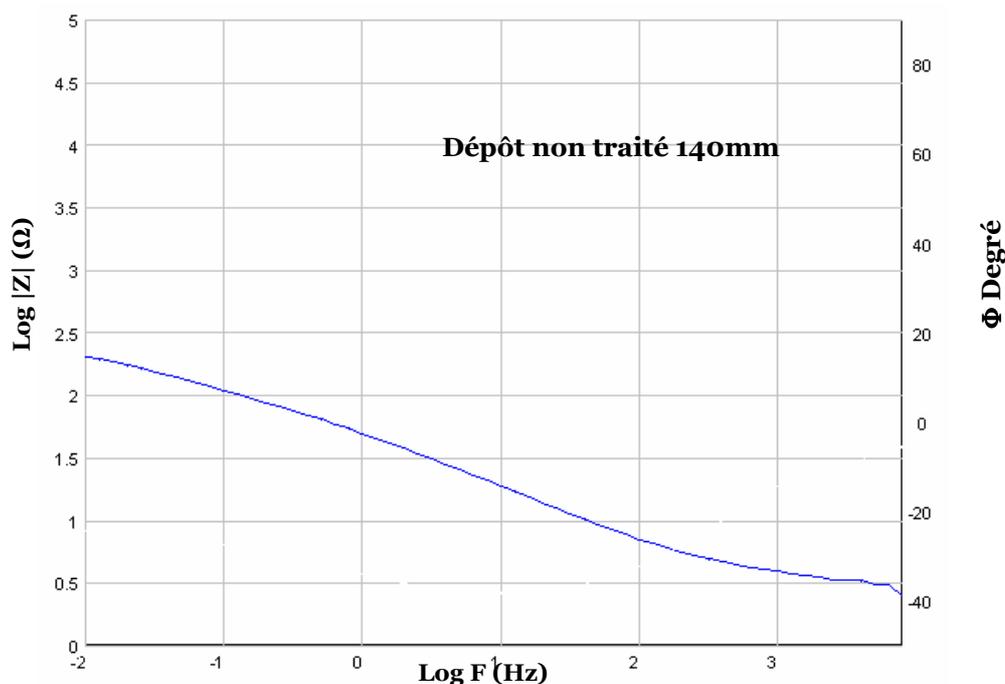


Figure IV.19 : Spectre d'impédance en représentation de Bode du dépôt non traité 140mm

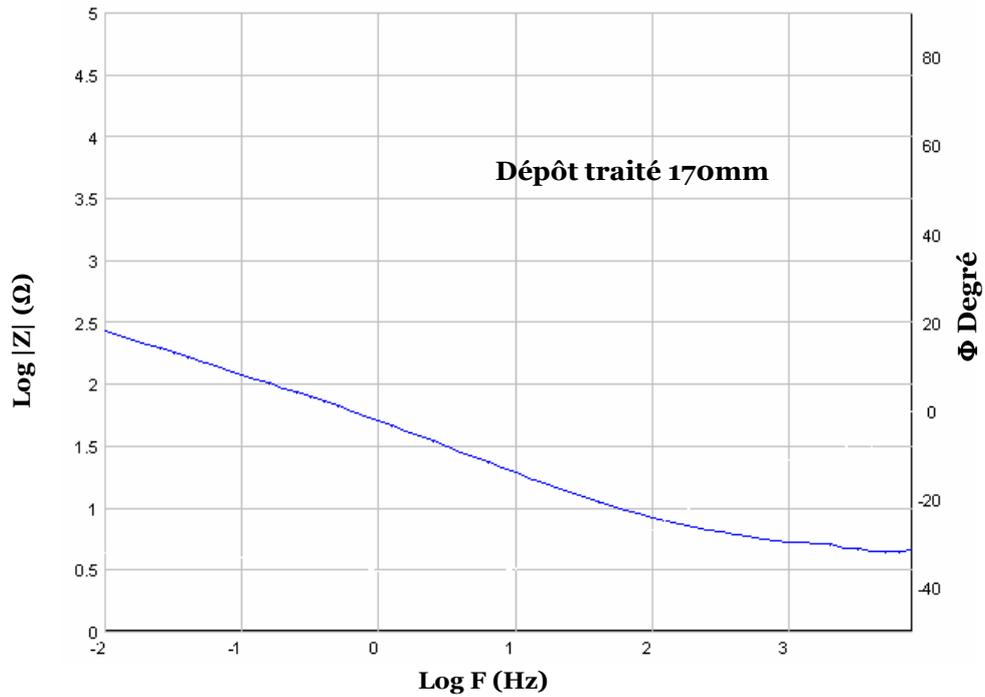


Figure IV.20 : Spectre d'impédance en représentation de Bode du dépôt traité 170mm

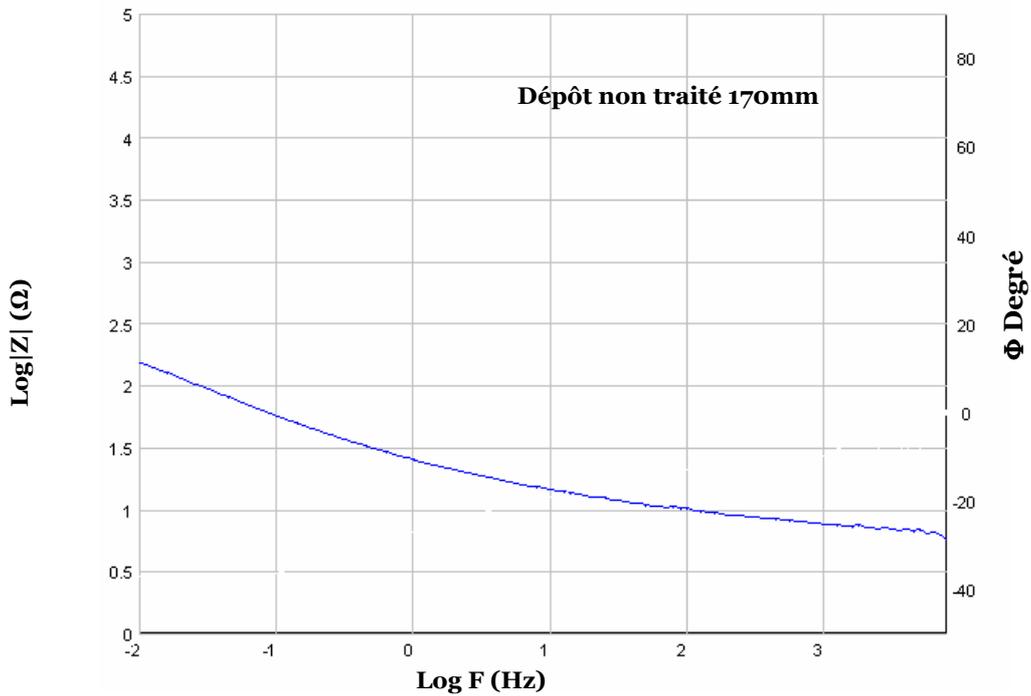


Figure IV.21 : Spectre d'impédance en représentation de Bode du dépôt non traité 170mm

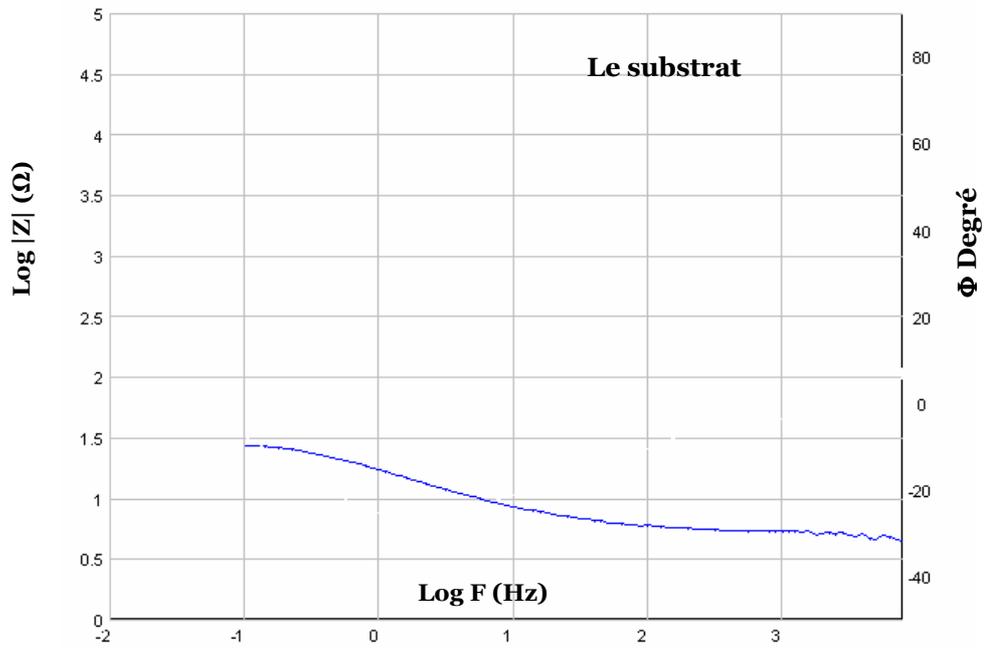


Figure IV.22 : Spectre d'impédance en représentation de Bode du substrat

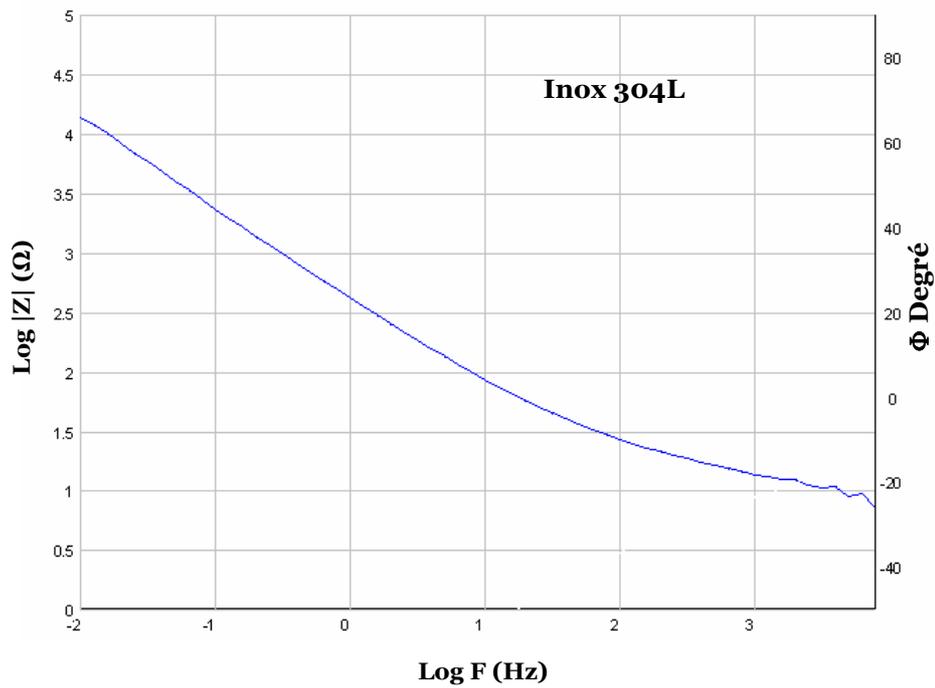


Figure IV.23 : Spectre d'impédance en représentation de Bode de l'acier inoxydable 304L

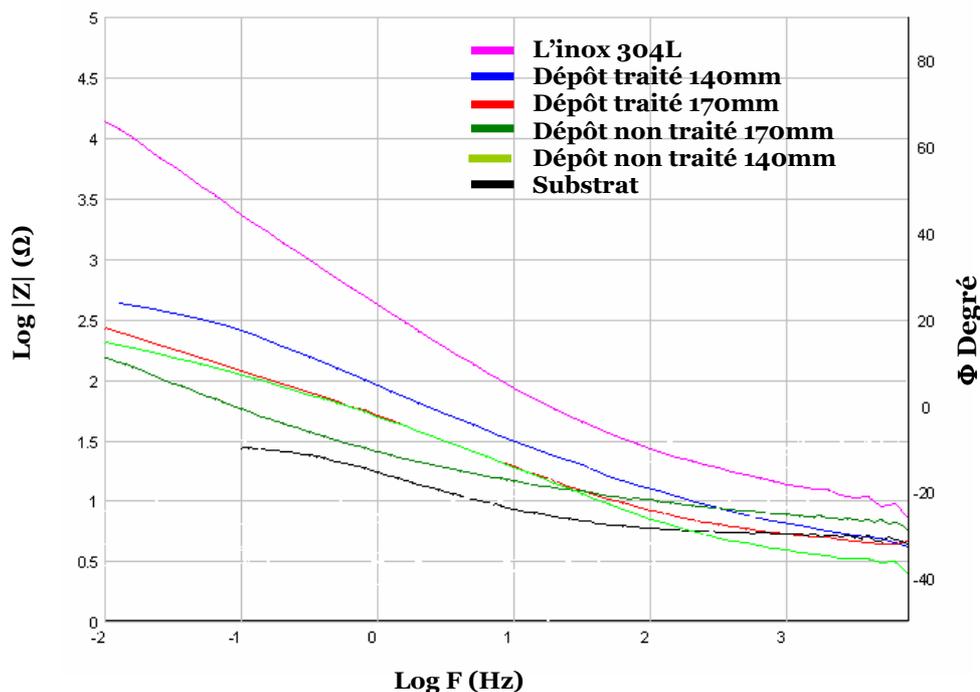


Figure IV.24 : Spectre d'impédance en représentation de Bode des six échantillons

Les diagrammes de Bode obtenus pour les six échantillons (quatre dépôts, substrat Xc18 et l'inox 304L) sont présentés sur la figure IV.24. L'évolution du module de l'impédance en fonction de la fréquence est inversement proportionnelle à la résistance de polarisation (R_p), plus la résistance est grande, plus la vitesse de corrosion du matériau est faible. La comparaison des différentes résistances de polarisation permet d'estimer de façon qualitative quel système est le plus résistant à la corrosion. Les valeurs des résistances de polarisation (R_p) déduites des courbes de polarisation pour les six échantillons sont rassemblées dans le Tableau IV.5.

échantillons	substrat	Dépôt traité 140mm	Dépôt non traité 140mm	Dépôt traité 170mm	Dépôt non traité 170mm	L'inox 304L
R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	950	$2.8 \cdot 10^3$	$0.7 \cdot 10^3$	$1.5 \cdot 10^3$	$1.2 \cdot 10^3$	$2 \cdot 10^5$

Tableau IV.5 : Résistances de polarisation déduites des courbes de polarisation

∞ La résistance de polarisation est inversement proportionnelle à la vitesse de corrosion. On peut donc proposer le classement qualitatif suivant de résistance à la corrosion :

- $R_p(\text{substrat}) < R_p(\text{dépôt}) < R_p(\text{l'inox 304L})$
- $R_p(\text{dépôt traité } 140\text{mm}) > R_p(\text{dépôt traité } 170\text{mm}) > R_p(\text{dépôt non traité } 170\text{mm}) > R_p(\text{dépôt non traité } 140\text{mm})$

∞ Au vu de ces résultats, tous les dépôts produisent une résistance de polarisation plus élevée que celle obtenue avec le substrat. Le dépôt traité préparé à 850°C avec une distance de projection ($D=140\text{mm}$) paraît de loin le plus résistant, avec une résistance de polarisation voisine de **2,8 10³ Ω.cm²**, mais il reste toujours faible par rapport à l'inox 304L.

La procédure permettant d'ajuster les spectres d'impédance est la suivante :

- Examiner les diagrammes de Nyquist pour extraire les constantes de temps, chaque demi cercle correspond à une constante de temps τ
- Proposer un circuit équivalent décrivant l'interface électrochimique,
- Donner un codage au circuit électrique : CDC (code de description de circuit),
- Ajuster les paramètres d'impédance par un logiciel.

∞ L'intersection du spectre d'impédance avec l'axe des réels, en haute fréquence, donne la résistance de la solution R_s .

∞ La limite aux basses fréquences donne la résistance de transfert de charge R_{tc} .

∞ La valeur de la résistance de transfert de charge est donnée par le diamètre du demi cercle assimilée à la boucle capacitive aux basses fréquences.

· $R_{tc} = 1/\omega_{\max} \cdot C_{dc}$, ω_{\max} est la pulsation au sommet de la boucle capacitive,

($\omega_{\max} = f_{\max} \cdot 2\pi$)

· $1/\omega = C \cdot R_{tc} = \tau$, τ est la constante de temps.

D'après les courbes en représentation de bode , il y'a lieu de noter tout d'abord que :

- Le comportement électrochimique du dépôt (traité et non traité) est amélioré par rapport au substrat. En effet, on peut noter une augmentation du spectre d'impédance du dépôt par rapport à celui du substrat. Mais cette amélioration reste assez faible par rapport à l'acier inoxydable massif dont l'impédance est nettement plus importante.
- Le comportement électrochimique du dépôt traité est amélioré par rapport au dépôt non traité

Les paramètres obtenus à partir des diagrammes d'impédance, sont reportés dans les tableaux IV.5 et IV.6 ci-dessous.

IV.5.1 Aciers 304L et XC18 :

Echantillon	R_s ($\Omega.cm^2$)	R_{tc} ($\Omega.cm^2$)	C_{dc} ($\mu F.cm^{-2}$)	n	E_{Corr} (mV)
304L	11.48	12.19 10^3	73	0.99	-373
XC18	5.3	26.31	955	0.98	-612

Tableau IV.5 : Paramètres obtenus à partir des diagrammes d'impédance pour les aciers 304L et le substrat XC18 en milieu NaCl à 3.5%

Les paramètres obtenus à partir des diagrammes d'impédance ont été ajustés à l'aide d'un circuit équivalent simple de codage $R_s (R_{tc}.C_{dc})$.

- R_s : Résistance de la solution
- R_{tc} : Résistance de transfert de charge,
- C_{dc} : Capacité de la double couche qui se forme à l'interface substrat/électrolyte
- n : Exposant empirique
- E_{corr} : Potentiel libre de corrosion.

Les deux aciers 304L et le substrat XC18 se présentent comme des matériaux massifs directement au contact de l'électrolyte. Au début de l'immersion, on peut supposer l'absence de formation de produits de corrosion à la surface de l'acier, et l'interface acier /électrolyte peut se modéliser simplement comme suit :

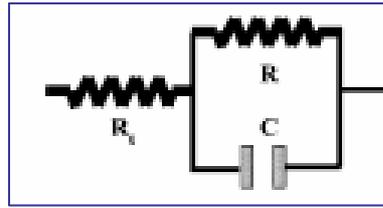


Figure IV.25: Circuit électrique équivalent modélisant les deux aciers 304L et XC18.

IV.5.2 Le Dépôt :

La caractérisation microscopique du dépôt (traité et non traité) effectuée dans la première partie de l'étude, a révélé la présence de défauts (pores, oxydes..), permettant à l'électrolyte d'atteindre le substrat. Pour se rapprocher plus du système physique, nous avons proposé un modèle complexe pouvant comporter au moins deux constantes de temps, représenté par le circuit équivalent ayant un codage de type : **Re (Cc (Rpore (CsRs)))** (Voir figure IV.26 (a) et (b)).

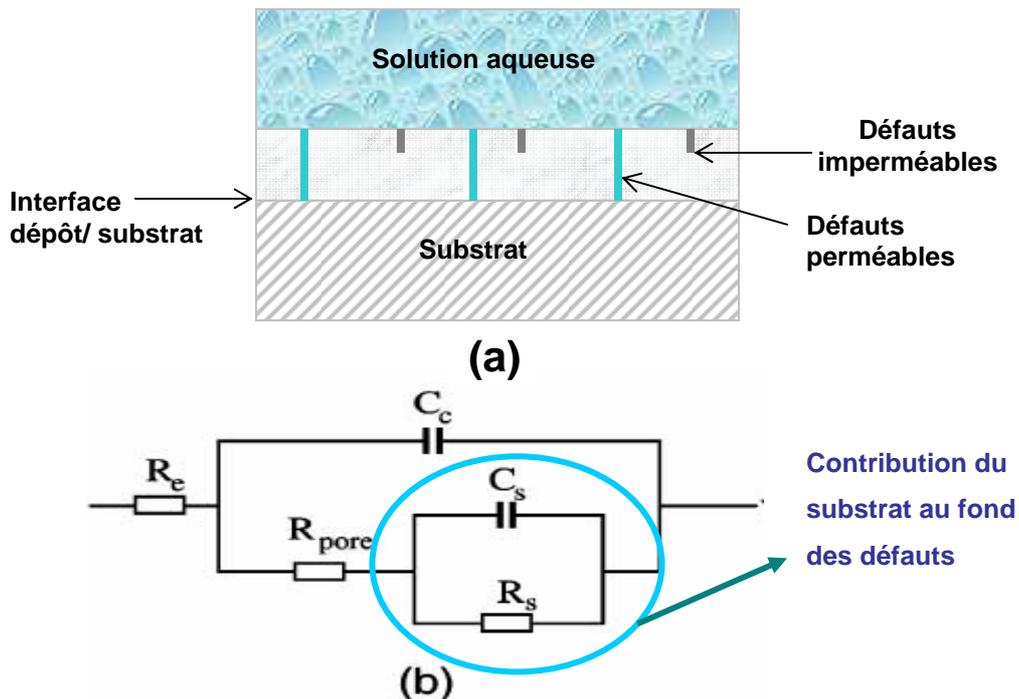


Figure IV.26 : (a) Représentation schématique du dépôt dans la solution corrosive NaCl ; (b) Le circuit électrique équivalent correspondant.

- ∞ **Cs** et **Rs** : Représentent respectivement la capacité et la résistance de transfert de charge du substrat au fond du pore.

⚡ **Re** : Représente la résistance de l'électrolyte (solution).

⚡ **Rpore** : Représente la résistance du pore.

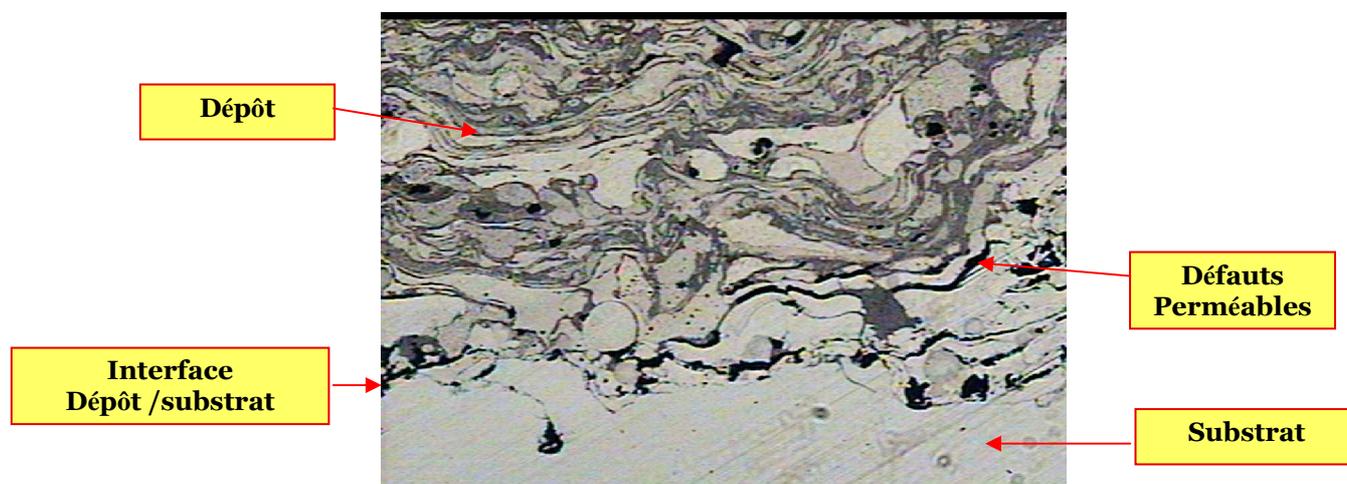


Figure IV.27 : Micrographie interface dépôt/substrat

Une autre suggestion serait d'admettre la formation de produits de corrosion obturant plus ou moins les défauts et les microcavités dont l'impédance peut être modélisée par une capacité et une résistance désignées sur la figure IV.24 . Ainsi, le modèle de la figure IV.25 sera réduit à un circuit équivalent simple comme celui de la figure IV.24.

Cette hypothèse est cohérente avec le résultat du spectre d'impédance obtenu, les ajustements de paramètres obtenus avec ce circuit équivalent sont reportés dans le tableau IV.6, ci-dessous.

ECHANTILLON	R_s ($\Omega.cm^2$)	R_{TC} ($\Omega.cm^2$)	C_{DC} ($\mu F.cm^{-2}$)	n	E_{corr} (mV)
Dépôt traité 140mm	13.05	549.2	2.30	0.99	-446
Dépôt non traité 140mm	2.47	138.9	2.20	0.73	-522
Dépôt traité 170mm	9.28	343	2.30	0.99	-472
Dépôt non traité 170mm	3.84	207.8	3.02	0.99	-490

Tableau IV.6 : Paramètres obtenus à partir des diagrammes d'impédance du dépôt en milieu NaCl

- ↻ Les paramètres ajustés montrent la cohérence entre les valeurs tirées des courbes de polarisation et celles obtenues à partir des diagrammes d'impédance. D'ailleurs on remarque que la résistance du matériau augmente dans le sens de l'accroissement de la résistance de transfert de charge R_{tc} , qui est séparée de sa composante parasite (chute ohmique ou résistance de la solution) R_s . La somme de ses deux composantes représente la résistance à la polarisation R_p tirée des courbes potentiodynamiques. [25,38]
- ↻ D'une façon générale la résistance de transfert de charge augmente dans le sens de la protection du matériau. Ceci engendre la diminution de la surface active. [38]
- ↻ La résistance de transfert de charge a une valeur inférieure à celle de la résistance de polarisation, $R_t < R_p$. Ceci signifie la formation anodique d'un film passivant d'où l'effet capacitif. [25]
- ↻ Le dépôt (traité et non traité) est caractérisé par des valeurs de capacité C_{dc} et de résistance de transfert de charge R_{tc} faibles comparativement à l'acier inoxydable massif. Ces faibles valeurs suggèrent que le dépôt présente des défauts. [25,38]

Conclusion

Conclusion

Les procédés de projection thermique font maintenant partie de la panoplie des techniques de traitements de surface préconisées par les bureaux d'études. Deux grands domaines d'application de ces procédés sont l'usure et la corrosion.

L'objectif de ce travail est d'optimiser les conditions opératoires utilisées pour la réalisation de dépôts résistants à la corrosion. Ces dépôts ont été obtenus à l'aide d'un système de projection arc électrique. Deux paramètres ont été choisis pour cette étude : la distance de projection et le traitement thermique.

A travers les différents tests électrochimiques réalisés ainsi que l'observation au microscope optique on a constaté que:

- L'évolution des potentiels d'abandon, les courbes de polarisation dynamiques et cycliques ainsi que les spectres d'impédance montre que :
 1. Le dépôt non traité (D=170mm) possède un potentiel de corrosion plus élevé par rapport au dépôt non traité (D=140mm).
 2. Le dépôt traité (D=170mm) présente une meilleure tenue à la corrosion par rapport aux trois types de dépôt.
 3. l'application du post traitement thermique permet également d'améliorer la résistance à la corrosion.
 4. le comportement électrochimique du dépôt inoxydable projeté est toujours intermédiaire entre le substrat et l'inox massif quel que soit le type de dépôt.
- Les paramètres de projection influent fortement sur la résistance à la corrosion des dépôts en acier inoxydables. Pour cette raison une optimisation soignée de ces paramètres (post traitement et distance de projection) permet de réaliser des dépôts compacts, homogènes et de bonne qualité.

- L'observation optique des six échantillons après les tests électrochimiques a montré ce qui suit:
 1. L'acier inoxydable massif 304L a subi une attaque localisée et ponctuelle.
 2. une dissolution complète de l'acier XC18 témoignant d'une corrosion uniforme et sévère.
 3. une corrosion localisée avec une certaine dégradation pour les quatre dépôts.
 4. Les dépôts non traités ont subi une corrosion localisée plus sévère par rapport aux dépôts traités.

- Le taux élevé d'oxydes diminue la passivité des dépôts et affecte leur tenue à la corrosion.
- Les quatre type de dépôt présentent une microdureté plus grande que celle du substrat et l'acier inoxydable massif.
- Tous les tests électrochimiques confirment que les meilleurs résultats ont été obtenus avec le dépôt réalisé avec une distance de projection (D=140mm) et traité à 850°C pendant une heure.

A la fin il serait intéressant de comparer les résultats de cette étude avec d'autres techniques de projection thermique (plasma, HVOF,) ou de traitement de surface.

Références Bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] **Sébastien BEAUVAIS** étude de l'influence de la porosité sur les propriétés électriques de dépôts réalisés par projection plasma, thèse doctorat, école supérieure des Mines de Paris, 2003.
- [2] **Struers** A/S Pederstrupvej 84DK-2750 Ballerup, Denmark www.struers.com
Préparation métallographique des revêtements par projection thermique.
- [3] **Sophie BARRADAS** étude, a l'aide du choc laser, des mécanismes d'adhérence aux interfaces cuivre / aluminium et cuivre / cuivre obtenues par projection thermique, thèse de doctorat, école supérieure des Mines de Paris, 2004.
- [4] Guide d'emploi de la projection thermique, CETIM 1989
- [5] **Alain PRONER**, Techniques de l'Ingénieur, traité Matériaux métalliques, M1645 (Société AREGA), 2005
- [6] **D. DJEZIRI**, Comportement électrochimique d'un acier inoxydable réalisé par projection thermique, Mémoire de magister, école nationale polytechnique, 2007.
- [7] **Salman NOUROUZI** Contribution à l'étude du procédé arc-fil pour la réalisation des dépôts métalliques durs résistants à l'usure abrasive, thèse de doctorat, université de LIMOGES, 2004.
- [8] **Sylvain Audisio**, Marcel Caillet, Alain Galerie, Henry Mazille, Revêtement et traitement de surface (fonctionnalités, durabilité, procédés), Collection des sciences appliquées de l'INSA de Lyon, Octobre 1998.
- [9] **M .POURBAIX**, « Atlas of electrochemical in aqueous solution », 2nd edition, NACE, HOUSTON, TEXAS, 1974
- [10] **C. DE WAAD & D.E.WILLIAMS**, «Corrosion», 1^{ère} edition, 1975.
- [11] **R.ROSSET**, « Conduction, Processus faradiques et non faradique », Technique de l'ingénieur, Fascicule J 1804.

Références bibliographiques

- [12] **D.R.BROWING**, « Méthodes électrochimiques d'analyse », Masson & Cie, Paris, 1972.
- [13] **M.BOUNOUGAHAZ, E. SALHI** « Contribution à l'étude de l'influence de l'argent et du sélénium sur la passivation des anodes de cuivre durant l'électroraffinage, université de Laval, 1993.
- [14] **BERNARD, A. MICHEL. J. PH; LIBERT, J. TALBOT**, « Métallurgie général », 2^{eme} édition, 1984.
- [15] **A.J.BRAD ET L.R.FAULKNER**, « électrochimie, principe, méthodes et application », MASSON, Paris, 1983.
- [16] **J.BESSON et J.GUITTON**, « manipulation d'électrochimie, introduction à la théorie et à la pratique de la cinétique électrochimique », MASSON, Paris 1972.
- [17] **Dieter LANDOLT** Corrosion et chimie de surface des métaux (traité des matériaux).
- [18] **Nathalie LE BOZEC** Réaction de réduction de l'oxygène sur les aciers inoxydables en eau de mer naturelle.
- [19] **J. Bénard** Métallurgie générale, Ed Dunod, 1979.
- [20] **Bernard Normand, Nadine Pébère** Prévention et lutte contre la corrosion. Ed Dunod, 1993.
- [21] **B. Jayaraj, S. Vishweswaraiah, V.H. Desai, Y.H. Sohn** Electrochemical impedance spectroscopy of thermal barrier coatings as a function of isothermal and cyclic thermal exposure (Surface and Coatings Technology). 177-178 (2004) 140-151.
- [22] **Wikipédia, www.wikipédia.com** L'impédance.
- [23] **O. FORSÉN**; Electrochemical methods in corrosion research. Ed. Eyrolles 1993.

Références bibliographiques

- [24] **G.W.WALTER** Corrosion performance analysis of painted metals. Ed NACE, 1991.
- [25] **Michel Keddam** Principes et applications des techniques électrochimiques en corrosion. Matériaux et Techniques N°1-2, 1994.
- [26] **Claude GABRIELLI** Méthodes électrochimiques (mesure d'impédance) (Technique d'ingénieur P2210).
- [27] **F.Mansfeld and M.W.Kendig** Electrochemical impedance spectroscopy of protective coatings, Werkstoffe and corrosion 36,473-483, 1985.
- [28] **Jean Besson** Précis thermodynamique et cinétique électrochimique, Ed. Masson, 1972.
- [29] **Michel Colombié** ; Aciers inoxydables, Ed 1972.
- [30] **Uhlig, Herbert H** Corrosion and corrosion control, 3^{ème} Ed 1985.
- [31] **CETIM (vol1)** Choix et mise en oeuvre des aciers inoxydables, vol1, 1989.
- [32] **Pierre-Jean CUNAT** Aciers inoxydables. Propriétés résistance à la corrosion (Technique de l'ingénieur M4541).
- [33] **Devicharan Chidambarama, , Clive R. Claytona, Mitchell R. Dorfmanb** Evaluation of the electrochemical behavior of HVOF-sprayed alloy coatings.(Surface & Coatings Technology). 176 (2004) 307-317.
- [34] **Lidong Zhao, Erich Lugscheider** Influence of the spraying processes on the properties of 316L stainless steel coatings. (Surface & Coatings Technology) 162 (2002) 6-10.

Références bibliographiques

- [35] **P.H. Suegama , C.S. Fugivara , A.V. Benedetti , J. Fernandez , J. Delgado , J.M. Guilemany** Electrochemical behavior of thermally sprayed stainless steel coatings in NaCl solution. (Surface & Coatings Technology) 47 (2005) 605-620 .
- [36] **J.M.Guilemany, N.Espallargas, P.H.Suegama, A.V.Bendetti.** Comparative study of Cr₃C₂-NiCr coatings obtained by HVOF and hard chromium coatings. Journal surface & coatings Technology.
- [37] **Florence VACANDIO** Comportement électrochimique de revêtements de nitrure d'aluminium élaborés par pulvérisation cathodique réactive, Thèse de doctorat.
- [38] **C.Casenave, N.Peberé and F.Dabosi.** An Electrochemical Impedance Study of the Corrosion Inhibition of a 2024 Aluminium Alloy in Neutral Chloride Solutions. Journal surface & coatings Technology.
- [39] **Yasar Totik** The corrosion behaviour of manganese phosphate coatings applied to AISI4140 steel subjected to different heat treatments. (Surface & Coatings Technology).
- [40] **J.E.Cho, S.Y.Hwang, K.Y.Kim** Corrosion behaviour of thermal sprayed WC cermet coatings having various metallic binders in strong acid environment (Surface & Coatings Technology) 200 (2006) 2653-2662.
- [41] **Liqun Zhu, Guangling Song** Improved corrosion resistance of AZ91D magnesium alloy by aluminum –alloyed coatings. (Surface & Coatings Technology) 200 (2006) 2834-2840.