

Ministère de l'Enseignement
Supérieur et de la Recherche
Scientifique



وزارة التعليم العالي
و البحث العلمي
المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات

Département de Métallurgie

Projet de fin d'études

**Pour l'obtention du diplôme
d'ingénieur d'état en Métallurgie**

THEME :

**ETUDE DE LA CORROSION D'UN
ACIER INOXYDABLE REALISE PAR
PROJECTION THERMIQUE**

Etudié par :

BENDJEDIA M^{ed}.LAMINE.

Proposé et dirigé par :

Mr M.LARIBI.

Année universitaire 2007-2008

E.N.P 10, Avenue Hassen-Badi, EL HARRACH, ALGER

ملخص:

تُغلي المعادن بعازل غير قابل للأكسدة عن طريق الفذاف الحراري، تستعمل غالباً كحل أمثل من أجل تحسين خصائص هذه المعادن ضد قابلية الأكسدة. في هذه الدراسة، تم إنجاز الفذاف العازل من الفولاذ الغير قابل للأكسدة بواسطة الفذاف الحراري عن طريق الفوس الكهربائي.

الخصائص التي تمت دراستها تتعلق بالتركيبية الداخلية لهذا العازل وقابليته للأكسدة. ولدراسة هذه الخصائص، تمت الاستعانة بالدراسة الكهروكيميائية في مطول طورير الصوديوم و حمض النتروجين، الدراسة المجهرية مع الأشعة السينية حساب درجة الصلابة.

الخصائص الإلكترونيةكيميائية لهذا العازل من المعادن الغير قابلة للأكسدة، كانت متأثرة بالمسامح و الشقوق الصغيرة الموجودة على سطحها والجزيئات الغير مذابة. فعندما يدخل المطول الكهروكيميائي عن طريق هذه الشوائب إلى المعن الأساس، تحدث حادثة غلفانية في الحد المشترك بين العازل و المعن الأساس، مؤدياً إلى انفصال العازل وناقل المعن الأساس. لكن هذه الأكسدة حدثت في الأماكن القابلة للأكسدة و في المناطق ذات السمك الصغير.

الكلمات المفتاح: قابلية الأكسدة، الفذاف الحراري، الفوس الحراري، الدراسة الكهروكيميائية.

Résumé :

Les dépôts d'acier inoxydable produit par différents procédés de projection thermique sont souvent employer pour améliorer le comportement à la corrosion des aciers. Dans cette étude, le dépôt d'acier inoxydable a été réalisé par le procédé de projection arc-fil.

Le dépôt a été étudié en termes de leur microstructure, oxydation et comportement à la corrosion. Le comportement à la corrosion de dépôt a été évalué par la caractérisation dans les milieux : solution chlorure de sodium (NaCl à 3.4%), et solution de l'acide nitrique (HNO₃ 0.1M). La mesure de la dureté, et l'étude par microscopie optique ainsi que la diffraction des RX ont été réalisées.

Le comportement électrochimique des dépôts d'acier inoxydable a été influencé par la porosité, la présence des microfissures, et également des particules non fondus. Une fois que l'électrolyte atteint le substrat par l'intermédiaire de ces défauts, une pile galvanique se forme dans l'interface dépôt /substrat accélérant la corrosion du dépôt. Mais cette corrosion a été surtout concentrée dans les endroits favorables à la piquuration et aussi dans les endroits où l'épaisseur est très fine.

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

Abstract:

The stainless steel deposits produced by various processes of thermal projection are often to employ to improve behaviour with corrosion of steels. In this study, the stainless steel deposit was carried out by the process of projection arc-wire.

The deposit was studied in terms of their microstructure, oxidation and behaviour with corrosion. Behaviour with the corrosion of deposit was evaluated by the characterization in the mediums: solution sodium chloride (NaCl with 3.4%), and nitric acid solution (HNO₃ 0.1M). The measurement of hardness, and the study by optical microscopy as well as the diffraction of the X-ray were carried out.

The electrochemical behavior of the stainless steel deposits was influenced by porosity, the presence of the microscopic cracks, and also of the particles nonmolten. Once that the electrolyte reaches the substrate via these defects, a galvanic pile is formed in the interface deposit/substrate accelerating the corrosion of the deposit. But this corrosion was especially concentrated in the places favorable to the piquuration and also in the places where the thickness is very fine.

Key words: Corrosion, Thermal spray, wire-arc, electrochemical behavior

DEDICACES

Je dédie ce travail :

A mon père et ma mère.

A mes frères et sœurs

A toute ma famille

A tous mes amis.

Remerciements

Je remercie tout d'abord Dieu le tout puissant de m'avoir donné la foi, la volonté et le courage afin d'arriver à faire ce modeste travail.

J'exprime toute ma gratitude à mon directeur de projet, Monsieur M. LARIBI pour avoir encadré et dirigé mon projet de fin d'études.

Je remercie le président et les membres de jury pour l'évaluation de ce travail.

Je voudrais aussi remercier tous les enseignants du département de métallurgie.

Enfin, nous remercions tous nos amis, sans exception et sans distinction, pour leur présence et leur soutien.

Merci à tous.

SOMMAIRE

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

Chapitre I : Projection thermique

I-1 introduction	3
I-2 Principe général	3
I-3 Caractéristiques générales des dépôts	4
I-3-1 Porosité et structure métallurgique	4
I-3-2 Adhérence.....	5
I-3-2-1 Diffusion.....	6
I-3-2-2 Ancrage mécanique	6
I-4 Place de la projection thermique	7
I-5 Présentation des différents procédés	8
I-5-1 Projection thermique à flamme	9
I-5-2 Projection flamme avec refusion	13
I-5-3 Projection hypersonique à tir discontinu	14
I-5-4 Projection hypersonique à tir continu	15
I-5-5 Projection plasma	16
I-5-6 Projection par arc électrique entre deux fils	20
I-7 comparaison des procédés de projection	23
I-8 Résistance à la corrosion des dépôts projetés thermiquement	24

Chapitre II : corrosion et électrochimie

II-1 Introduction	25
II-2 Définition de la corrosion	25
II-3 Nature électrochimique de la corrosion	25
II-4 Potentiel d'équilibre d'une électrode	27
II-4-1 Equation de Nernst	27
II-4-2 Processus aux interfaces	28
1- Interface électrode/électrolyte	28
2- Conditions de corrosion et prévision thermodynamique	29
II-5 Polarisation et surtension d'une électrode	31
II-6 Les courbes de polarisations	32
II-7 Méthodes électrochimiques	37
II-7-1 Méthode des droites de Tafel	37
II-7-2 Méthode de la résistance de polarisation	39
II-7-3 Méthode d'impédance électrochimique	39
II-8 les aciers inoxydables	41
II-8-1 structure et caractéristiques	41

II-8-2 La passivité des aciers inoxydables	43
II-9 Corrosion des aciers inoxydables	44
II-9-1 Corrosion par piquûre	44
II-9-2 Corrosion caverneuse	45
II-10 Résistance à la corrosion du dépôt d'acier inoxydable	46

Chapitre III : Techniques expérimentales

III-1 Matériaux utilisés	47
III-1-1 Le substrat	47
III-1-2 Le dépôt projeté	47
III-2 Préparation des échantillons	49
III-2-1 Tronçonnage	49
III-2-2 Enrobage	49
III-2-3 Polissage	50
III-3 Diffraction des rayons X	51
III-4 Milieu d'essai	51
III-5 Tests d'immersion en milieu corrosif	52
III-6 Techniques d'analyses	52
III-6-1 Analyse en microscopie optique	52
III-6-2 Traitement d'image	53
III-7 Test de la microdureté	54

Chapitre IV : Résultats et interprétations

IV-1 Caractérisation métallographique	56
IV-2 Analyse par diffraction des rayons X	57
IV-3 Résultat de l'essai de dureté	58
IV-4 Résultats des tests d'immersion	58
IV-4-1 CAS DES ECHANTILLONS IMMERGÉS DANS NaCl à 3,4%	59
IV-4-2 CAS DES ECHANTILLONS IMMERGÉS DANS HNO ₃ 0,1M	62
IV-4-3 Synthèse	66
IV-5 Résultats de l'analyse des images par « image j »	66
Conclusion générale	68
Bibliographie	



Introduction

L'importance économique de la corrosion n'est plus à démontrer. Elle affecte en effet de nombreuses structures, particulièrement les métaux, et peut être définie comme une dégradation physique du matériau et de ses propriétés chimiques sous l'influence de paramètres divers.

Les phénomènes de corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs qui interviennent non pas individuellement, mais en relation plus ou moins complexe les uns avec les autres : la nature et la structure du matériau, l'environnement et ses caractéristiques chimiques, la température, le régime hydraulique auquel est soumis le matériau, les contraintes qui lui sont imposées...

Les enjeux économiques liés à la corrosion justifient les efforts déployés pour la prévention et la lutte contre la détérioration des métaux en milieu naturel.

Très souvent, le choix définitif d'une protection n'est pas seulement d'ordre technique ; l'aspect économique est généralement primordial. La présente étude s'inscrit dans cette optique puisqu'elle vise à améliorer les propriétés des matériaux vis-à-vis de la corrosion par moyen de la projection thermique.

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 dépôts 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,...), ainsi que dans l'industrie minière et 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).

Dans le présent travail, on s'intéresse à l'étude de la corrosion d'un dépôt en acier inoxydable réalisé par projection thermique à arc électrique, sur un acier à usage courant de type XC18.

La présentation de ce travail est scindée en deux parties :

- Une recherche bibliographique ayant conduit à l'élaboration de deux chapitres :

Le premier chapitre présente d'abord une brève étude bibliographique sur les différentes techniques de projection thermique. Cette partie décrit le fonctionnement du pistolet arc-fil et l'influence des paramètres de projection et ceux du substrat sur les caractéristiques du dépôt. Elle se termine par une comparaison entre les techniques de projection.

Le deuxième chapitre fait le point sur l'état actuel des connaissances concernant les différentes méthodes de corrosion et électrochimiques permettant de caractériser les matériaux vis-à-vis de la corrosion et plus spécifiquement la corrosion par piqûre.

Une synthèse de cette étude théorique, concernant la caractérisation électrochimique des dépôts en aciers inoxydables réalisés par projection thermique est présentée à la fin de ce chapitre.

- Une étude expérimentale concernant l'élaboration de dépôt et leurs caractérisations et qui a également conduit à l'élaboration de deux chapitres :

Dans le troisième chapitre, on présentera la stratégie expérimentale suivie pour réaliser et caractériser le dépôt. Les dispositifs expérimentaux (matériaux et montages) ainsi que les techniques d'études adoptés dans ce travail. On présentera l'étude microscopique, l'analyse des phases et oxydes présents dans le dépôt par l'EDAX ainsi les tests de corrosion effectués pour caractériser l'état de surface des dépôts.

Le quatrième chapitre est réservé à la présentation des différents résultats obtenus, suivi de leurs discussions et interprétations.

Ce travail sera bien sûr cloturé par un conclusion générale et des recommandations.



Chapitre 1

Projection thermique

I-1 introduction

La projection thermique est une technique selon laquelle un revêtement est déposé sur une surface afin d'optimiser ses caractéristiques et de la protéger de phénomènes tels que l'usure, la corrosion, l'érosion... [1]

L'apparition des revêtements par projection thermique date de 1909 avec l'invention de Schoop portant sur la projection de plomb fondu à l'aide d'un vaporisateur, puis de plomb en poudre à travers une flamme. Les premières applications industrielles sont apparues en 1914 dans le domaine militaire (projection d'étain sur la face arrière d'obus), dans celui de l'anticorrosion (dépôts d'aluminium), ou encore en décoration (dépôts de bronze). Dès 1914 également des essais de projection par arc électrique furent réalisés. [2]

I-2 Principe général

La projection thermique regroupe l'ensemble des procédés grâce auxquels un matériau d'apport est fondu ou porté à l'état plastique grâce à une source de chaleur, puis est projeté sur la surface à revêtir sur laquelle il se solidifie.

La surface de base ne subit ainsi aucune fusion. L'adhérence du dépôt est mécanique.

La figure I-1 présente le principe général de la projection thermique : la matière à déposer, sous forme de poudre, de fil, de cordon ou de baguette est fondue totalement ou partiellement dans une source de chaleur (flamme, arc électrique, plasma).

Un gaz vecteur permet une pulvérisation de la matière, et le transport des gouttelettes ainsi formées jusqu'à la surface à revêtir. [2]

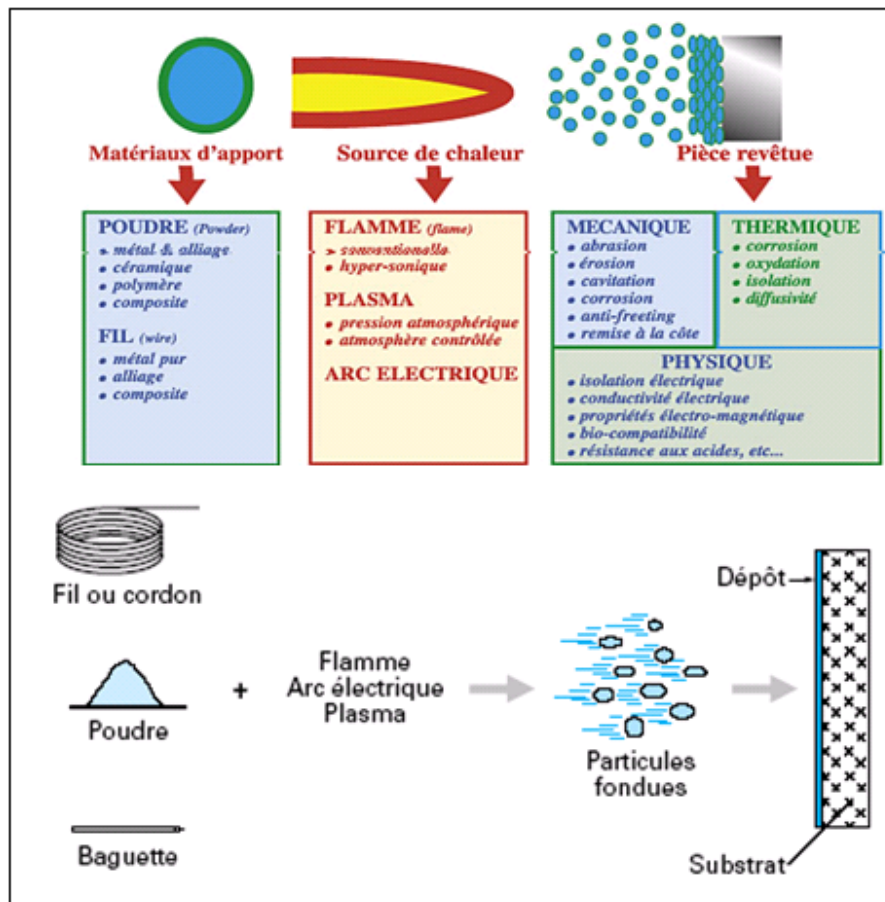


Figure I-1 : Principe fondamental de la projection thermique. [2,4]

I-3 Caractéristiques générales des dépôts

Les espèces qui constituent les dépôts sont des particules dont les dimensions varient entre que dizaines et centaine de micromètres. Ces particules entrent en contact avec un substrat à l'état liquide, partiellement liquide ou solide. [3]

I-3-1 Porosité et structure métallurgique

Les dépôts sont généralement stratifiés et poreux, la porosité provenant soit de microcavités dues à un empilage imparfait des gouttelettes ou 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 infondées 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).

La microstructure des dépôts résulte de la solidification et du frittage de ces particules . 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.

Une autre conséquence de ces cycles thermiques sévères est la présence possible de microfissures intergranulaires à l'intérieur des dépôts. Enfin, lors des projections réalisées dans l'air, les particules et le substrat sont soumis au phénomène d'oxydation. Il n'est ainsi pas rare de constater une augmentation du taux d'oxygène pendant la projection La figure 3 représente la coupe d'un dépôt. [2,3]

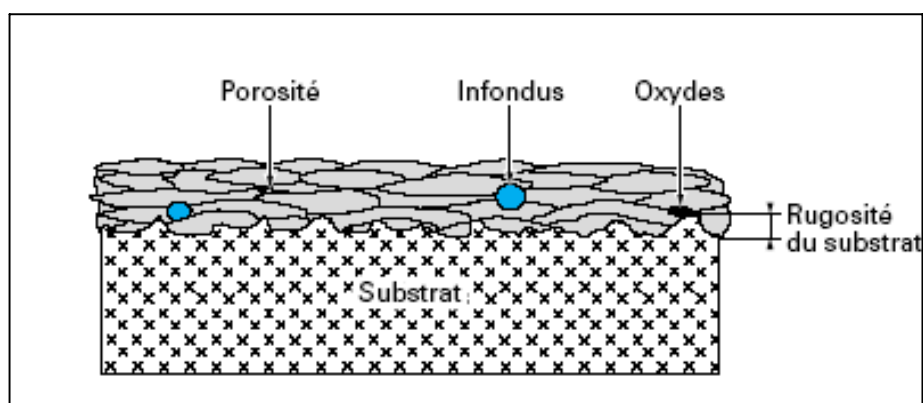


Figure I-2 : Schéma d'une coupe de dépôt [2]

I-3-2 Adhérence

Les différents types de liaisons interatomiques peuvent être établis aux interfaces et conduire à l'adhérence des revêtements. Toutefois, les forces d'attraction correspondant ces liaisons ne peuvent s'appliquer que si les deux matériaux sont suffisamment proches

(<0,5 nm). Pour assurer ce contact, l'étalement de particules liquides sur un substrat est souvent employé, mettant en œuvre des phénomènes de mouillage. [5]

Des impacts à grande vitesse, impliquant de la déformation plastique, peuvent également être utilisés. Il existe deux principaux types de mécanismes d'adhérence microscopiques : la diffusion (avec ou sans formation de composés intermédiaires) et l'ancrage mécanique. [5]

I-3-2-1 Diffusion

Le phénomène de diffusion entraîne la formation d'une zone de transition dans laquelle un changement constant de la structure cristalline et de la composition est observé. Ce phénomène de diffusion nécessite une solubilité et un apport d'énergie suffisants, notamment sous forme de chaleur. Une interdiffusion peut aller jusqu'à la disparition complète de l'interface, déplacée ou remplacée par une zone de transition. Des phases intermédiaires, dont la composition est constante, peuvent également être formées suivant les propriétés du couple métallurgique en présence.

L'interdiffusion est généralement considérée comme bénéfique pour l'adhérence. La formation de phases intermédiaires fragiles aux interfaces peut conduire à une mauvaise adhérence des revêtements ou au contraire l'améliorer. [5]

I-3-2-2 Ancrage mécanique

La rugosité du substrat est considérée comme un paramètre déterminant pour l'adhérence des revêtements. D'une part, son accentuation permet une pénétration du dépôt dans les aspérités du substrat et un emboîtement des deux matériaux (Figure I 3a). Ce phénomène, qui est souvent désigné par le terme vague d'"ancrage mécanique", conduit à une augmentation de l'adhérence des revêtements.

L'adhérence par ancrage mécanique peut résulter plus précisément de l'accroissement de l'énergie mécanique dû à la déviation de la rupture sur les irrégularités de l'interface au cours de l'essai d'adhérence. Dans le cas de revêtements obtenus par projection, l'ancrage mécanique peut également résulter de la contraction des particules lors de leur refroidissement

(Figure I-3-b). La contraction se trouve, en effet, contrariée par la rugosité du substrat, conduisant ainsi à un accrochage des particules. [5]

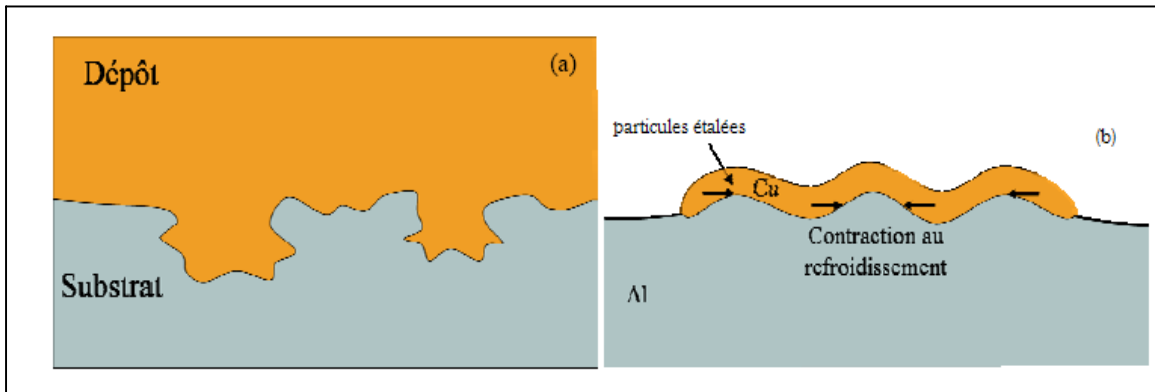


Figure I-3 : Illustration de l'accrochage mécanique du fait (a) de la géométrie du substrat et (b) du refroidissement des particules incidentes. [5]

I-4 Place de la projection thermique

Dans les traitements de surface Les techniques de traitements de surface se répartissent en quatre familles :

- les revêtements par voie sèche ou humide ;
- les traitements de conversion (réaction superficielle entre le matériau d'apport et le substrat) ;
- les traitements de diffusion (le matériau d'apport diffuse dans le substrat) ;
- les transformations structurales (modification de la structure métallurgique du substrat).

La figure I-4 présente les principales techniques utilisées en traitement de surface.

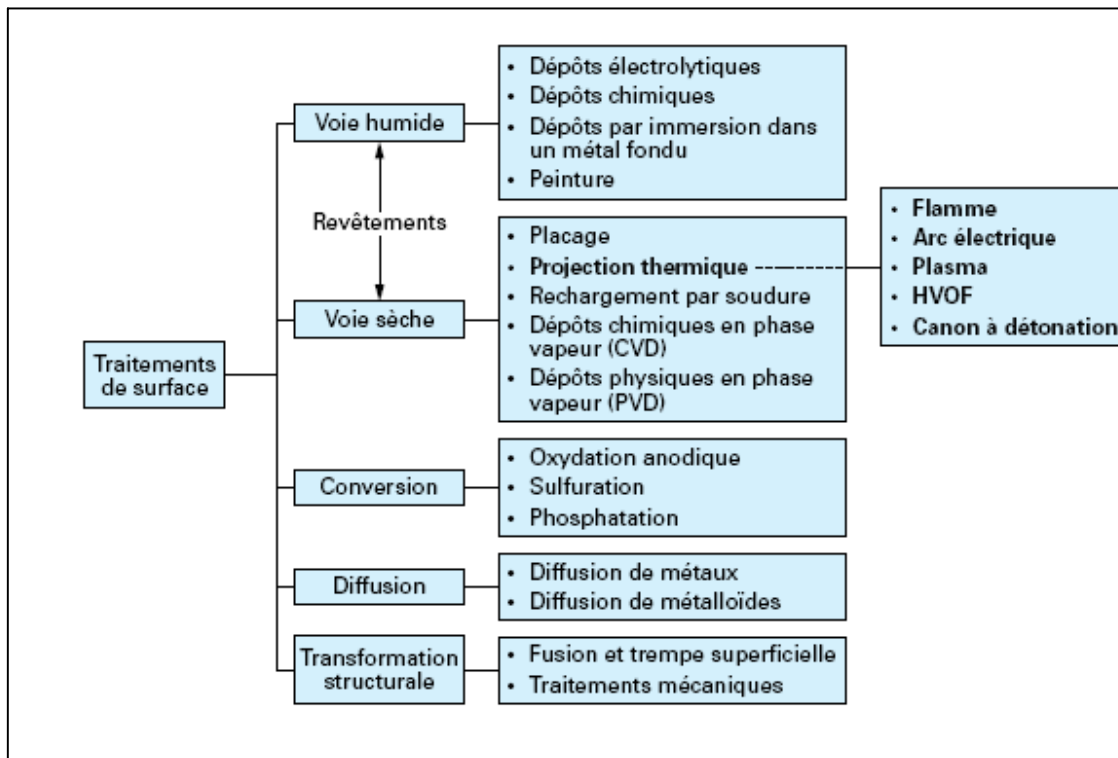


Figure I-4 Place de la projection thermique dans les traitements de surface. [2]

I-5 Présentation des différents procédés

Les techniques de projection se développent suivant trois axes :

- L'augmentation de l'énergie cinétique des particules ;
- L'amélioration de la production de projection ;
- Le meilleur contrôle d'atmosphère de projection. [3]

Le choix d'un procédé est directement issu d'un certain nombre de facteurs parmi lesquels on peut citer :

- les conditions en service de la pièce traitée ;
- la forme de la pièce ;
- la nature du matériau de base ;
- la nature du matériau d'apport le plus performant. [2]

I-5-1 Projection thermique à flamme

Le procédé de projection à flamme a été développé par l'ingénieur suisse Schoop au début de XX^e siècle. Initialement, la projection par flamme était appliquée surtout pour le dépôt de zinc contre la corrosion et, fut appelée métallisation. Dans les années 1930, on a commencé à projeter des métaux durs sur des pièces de machines. Les céramiques furent projetées, par la flamme, à partir des années 50.

La température de la flamme est comprise entre $T=3000\text{ K}$ et 3350 K et sa vitesse varie entre $v=80$ et 100 m/s . le rapport volumique entre l'oxygène et le gaz à combustion varie entre 1 :1 et 1,1 :1 et l'atmosphère dans la flamme peut être comburant ou oxydant. [3]

La qualité des dépôts projetés dépend :

- De la flamme.
- De la poudre (fil) et de la méthode d'injection de celui-ci.
- Des caractéristiques du procédé.
- Du substrat. [3]

On désigne généralement sous le nom de projection flamme-poudre le procédé de projection thermique le plus ancien, consistant à introduire un matériau sous forme de poudre dans une flamme oxycombustible et à le véhiculer grâce à l'énergie cinétique transmise par les gaz de combustion (figure I-5)

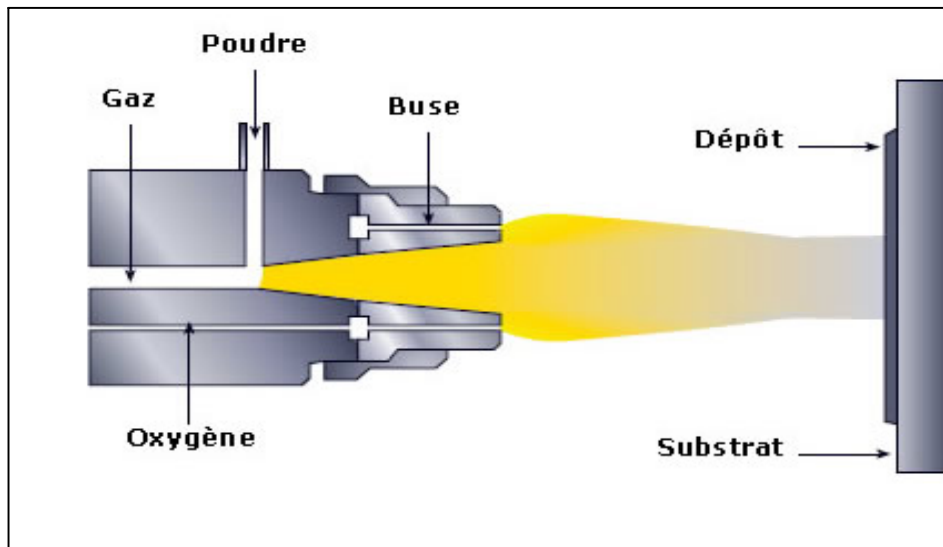


Figure I-5 : Schéma de principe d'un pistolet flamme-poudre. [6]

Les pistolets flamme-poudre sont de deux types :

- à réservoir de poudre intégré, la poudre tombant par gravité puis étant aspirée par un des gaz de combustion ;
- à réservoir séparé, relié au pistolet par un flexible, la poudre étant véhiculée par un gaz porteur (gaz neutre, air...).

La vitesse des particules projetées est faible (30 m/s) et la distance entre la buse et le substrat est comprise entre 100 et 200 mm (afin que la poudre ait un temps de séjour suffisamment long pour être fondue).

Ce procédé permet des dépôts de quelques dixièmes de millimètre d'épaisseur, à des taux horaires de dépôt d'environ 2 à 3 kg/h, sans échauffement important du substrat. Les matériaux les plus utilisés restent les alliages autofusibles, la refusion après projection permettant d'améliorer l'adhérence et de diminuer la porosité. La projection d'aciers, d'alliages à bas point de fusion, de céramiques ou de polymères est également possible. [2]

Contrairement au procédé flamme-poudre, la flamme ne sert en projection flamme-fil qu'à fondre le métal d'apport, introduit sous forme de fil, de cordon, ou de baguette, en son centre. Une fois fondu, le matériau d'apport est projeté sur le substrat par un courant d'air comprimé (figure I-6).

Les pistolets de projection flamme-fil se composent de deux parties (figure 6) :

- une partie chalumeau dans laquelle le matériau d'apport est fondu et pulvérisé ;
- une partie entraînement de fil.

La partie chalumeau comprend un mélangeur de gaz, une buse à gaz, une buse à air. Elle est alimentée par les mêmes gaz que ceux utilisés en projection poudre (oxygène + gaz combustible), auxquels s'ajoute l'air comprimé servant à la pulvérisation du matériau d'apport fondu. Des buses à gaz différentes permettent l'utilisation de gaz tels que acétylène (C_2H_2), propane (C_3H_8) ou tétrène par exemple, alors que différentes buses à air modifient l'aspect et les caractéristiques du dépôt. De même, des rallonges, à jet droit ou à jet dévié, autorisent les dépôts dans des alésages ou dans des zones difficilement accessibles.

La partie entraînement de fil peut être animée soit par une turbine à air, soit par un moteur électrique. Le système d'entraînement par moteur électrique permet une régularité parfaite de l'avance du fil, en particulier grâce à un couple moteur constant, quelles que soient les variations de traction du fil en amont du pistolet. La vitesse d'avance de fil peut varier entre 0,5 et 12 m/mn pour les pistolets portatifs.

Les températures de la flamme sont de l'ordre de $3000^\circ C$ et la température à l'extrémité du fil ou de la baguette peut atteindre 95% de la température de la flamme. Ce qui permet de projeter des céramiques. [2,6]

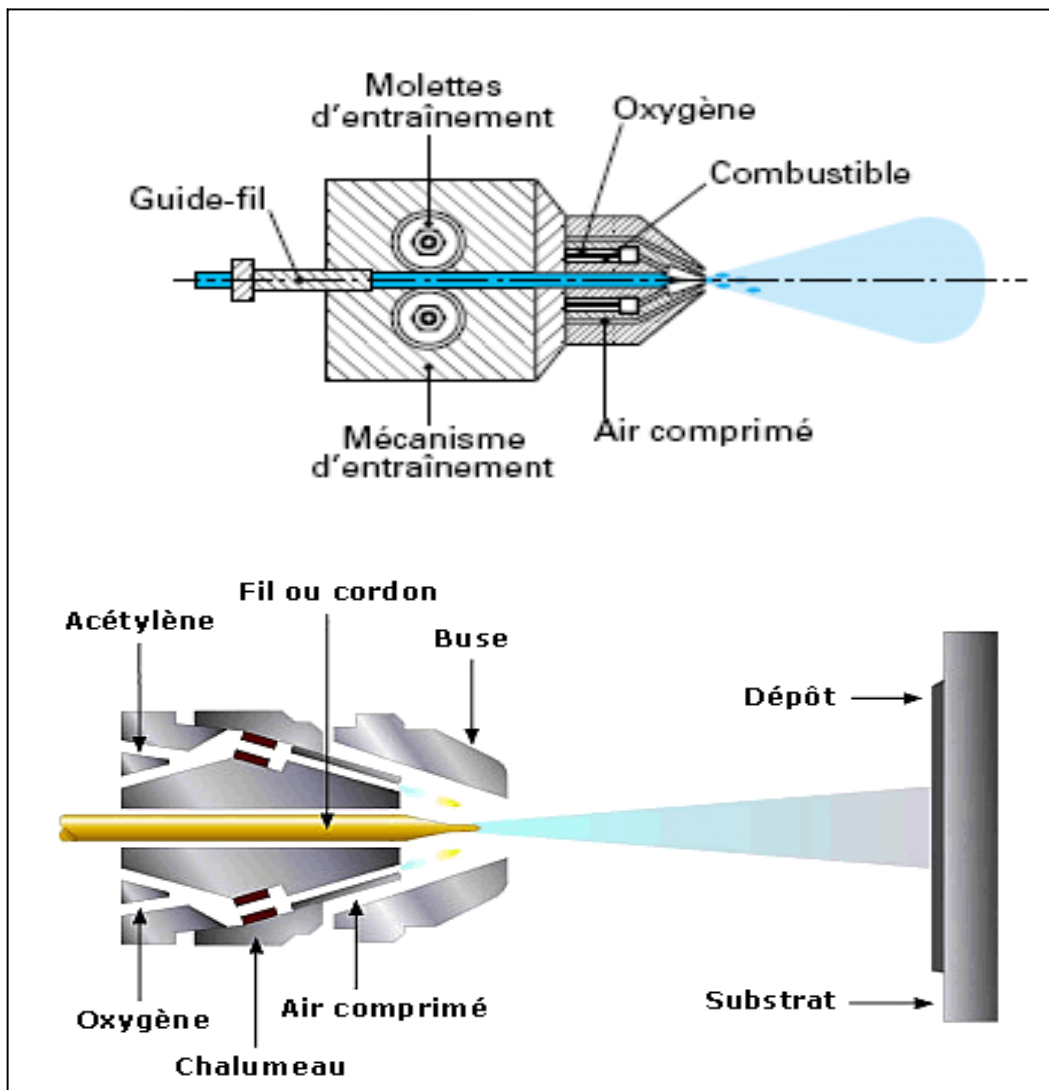


Figure I-6 : Principe de fonctionnement d'un pistolet flamme-fil. [2,6]

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

I-5-2 Projection flamme avec refusion

Les revêtements réalisés par projection thermique sont poreux et leur liaison avec le substrat est purement mécanique. Pour des problèmes de corrosion et/ou d'adhérence insuffisante, un traitement de refusion peut compléter la gamme opératoire de manière à densifier le dépôt (la porosité ouverte disparaît) et à assurer une liaison du type brasage.

Les alliages utilisés pour ces dépôts sont des alliages dits « autofusibles », généralement des alliages à base Ni ou Co contenant des éléments d'addition tels que B (> 1 %), Si (2 à 5 %), Cr (10 à 20 %), et pouvant être chargés en carbures (jusqu'à 70 %).

Les matériels utilisés sont les torches à gaz avec lesquelles les opérations de projection et de refusion sont réalisées simultanément, ou les pistolets flamme-poudre ou flamme fil. La refusion est alors réalisée soit à l'aide d'une torche oxyacétylénique ou oxypropane, soit à l'aide d'un dispositif à induction.

La mise en œuvre de ce procédé est relativement simple, mais nécessite de prendre un certain nombre de précautions :

- veiller à ce que l'écart solidus/liquidus des matériaux d'apport soit suffisant (au moins 30°C), afin de permettre une refusion régulière de la surface traitée (c'est-à-dire sans que le métal coule) ;
- veiller à ce que la température de fusion du matériau d'apport soit inférieure à celle du substrat ;
- respecter les règles classiques du soudage du matériau de base, en particulier en ce qui concerne la température de préchauffage afin d'éviter la fissuration en réduisant l'effet de trempe ;
- veiller à contrôler la vitesse de refroidissement pour éviter la fissuration du métal d'apport eu égard à son coefficient de dilatation différent de celui du métal de base et, d'autre part, réduire les tensions internes. [2]

I-5-3 Projection hypersonique à tir discontinu

Le procédé de projection hypersonique à tir discontinu ou projection par détonation a été lancé début des années 1950. Cette technique de projection consiste à introduire le matériau d'apport (sous forme de poudre) dans un tube appelé canon à détonation (figure I-7), en même temps que le gaz de combustion (oxygène, acétylène ou propane-butane). Le mélange est explosé par une étincelle d'allumage de l'onde de détonation accélère la poudre à haut vitesse ($v_p = 750$ m/s). La fréquence de la détonation peut atteindre $\nu = 15$ Hz et la buse est nettoyée avec de l'azote entre les détonations.

La température maximal de la flamme est de 4500 K. l'onde de détonation peut atteindre la vitesse de $v_g = 2930$ m/s. la poudre utilisée est typiquement d'une taille de 5 à 60 μm . la distance de projection est de l'ordre de 100 mm. [2,3]

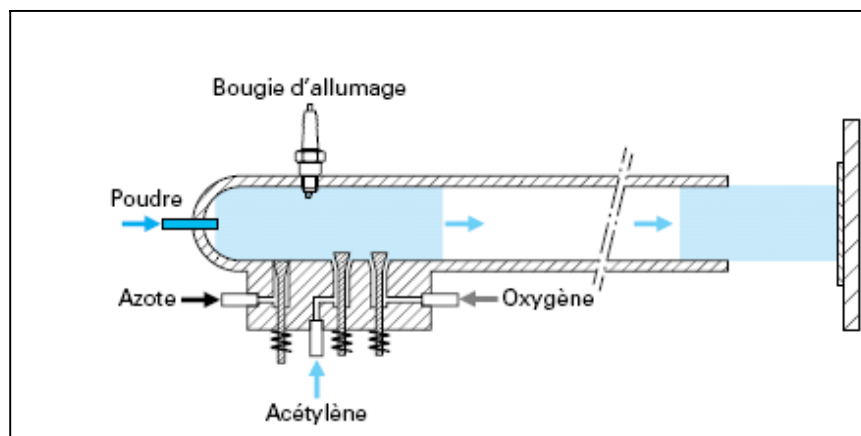


Figure I-7 : Principe de fonctionnement d'un canon à détonation. [2]

Ce type d'installation permet d'obtenir des dépôts de caractéristiques remarquables du point de vue de la compacité (porosité inférieure à 1 %), de l'adhérence (souvent supérieure à 80 MPa) et de la rugosité ($R_a = \pm 3$ mm), à des taux horaires de dépôts compris entre 3 et 5 kg/h. Les épaisseurs de dépôts sont en général limitées à 0,2 mm.

Les matériaux les plus fréquemment utilisés sont les carbures de Cr ou de W avec liant métallique Ni ou Co, l'alumine, l'oxyde de chrome. Ce type de matériel n'est utilisé que pour

les travaux de sous-traitance, principalement en raison des contraintes de mise en œuvre (dimension du canon, bruit...), dans les domaines de l'aéronautique, la sidérurgie, la chimie ou le textile.

I-5-4 Projection hypersonique à tir continu

Cette variante des procédés flamme classiques réside dans la vitesse très élevée acquise par les particules projetées grâce aux importantes pressions régnant dans la chambre de combustion. Deux procédés sont développés, leur différence tenant essentiellement à des critères d'ordre économique :

- le procédé HVOF : High Velocity Oxygene Fuel ;
- le procédé HVOF : High Velocity Air Fuel, avec coût d'exploitation très faible.

Le processus utilise pour combustible une combinaison de l'Oxygène (comburant) avec divers gaz (carburants), comme l'Hydrogène, le Propylène, le Propane, le Méthane, le Tétrène ou le Kérosène. Le principe est basé sur une réaction de combustion à haute pression (0,5 à 0,7 MPa en moyenne) dans une chambre prévue à cet effet. Il en résulte une flamme caractérisée par une température comprise entre 2500 et 3200°C et des écoulements gazeux très énergétiques et extrêmement rapides (plusieurs fois la vitesse du son). Les poudres à pulvériser sont injectées, par un gaz porteur neutre, axialement dans les gaz chauds en extension, où elles sont fondues à des températures comprises entre 1500 et 2500K. Elles sont alors accélérées au travers d'une tuyère et propulsées à des vitesses comprises entre 300 et 600 m/sec. Le pistolet de projection est refroidi par un circuit d'eau, concentrique à la chambre de combustion et la tuyère d'éjection (figure I-8). [2,6]

Pendant leur temps de séjour très court dans la flamme, les particules sont amenées à l'état pâteux, l'énergie cinétique acquise dans la tuyère permettant la réalisation de dépôt d'excellente qualité : faible porosité (< 2 %), bonne adhérence (70 à 100 MPa) et faible rugosité de surface. Toutefois cela limite l'étendue des applications de ce procédé aux projections de métaux et alliages (Ni, Co, Inconel...), et aux projections de carbures (Cr ou W). [2]

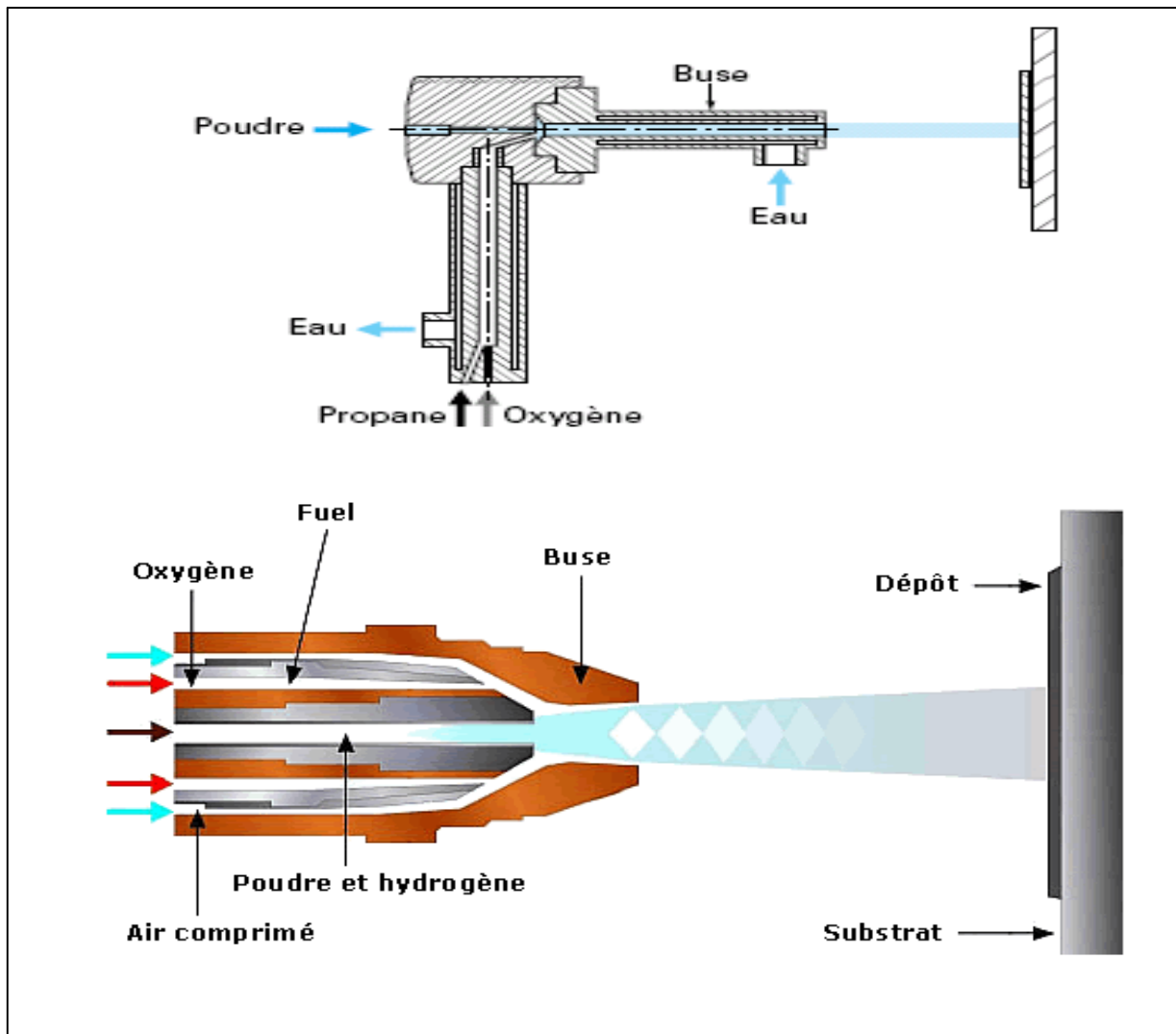


Figure I-8 : Schéma de principe de projection à tire contenue (HVOF) [2,6]

I-5-5 Projection plasma

Le plasma est considéré comme le 4^{ème} état de la matière. C'est un gaz ionisé constitué de molécules, d'atomes, d'ions et d'électrons, l'ensemble étant électriquement neutre. Un plasma Ar/H₂ sera ainsi constitué des espèces suivantes : Ar, H, H⁺, Ar⁺, e⁻.

Le procédé de projection plasma utilise comme source thermique un arc électrique éclatant entre une cathode et une anode dans un plasma gazeux, initié par une décharge haute fréquence en général. Le flux gazeux, ainsi porté à très haute température (15 000 à 20 000 °C), est étranglé dans une tuyère, et s'échappe de la buse à vitesse élevée comprises entre 800 et 1200 m/s, suivant la densité du plasma et la nature des gaz. C'est à l'intérieur de ce jet de plasma à haute énergie que l'on injecte le matériau d'apport sous forme de poudre véhiculée par un gaz porteur. Ce qui permet d'obtenir une bonne fusion et un bon étalement des particules à l'impact, qui elles, sont projetées à des vitesses de l'ordre de 200 à 250 m/s sur le substrat. (figure I-9) [2,6]

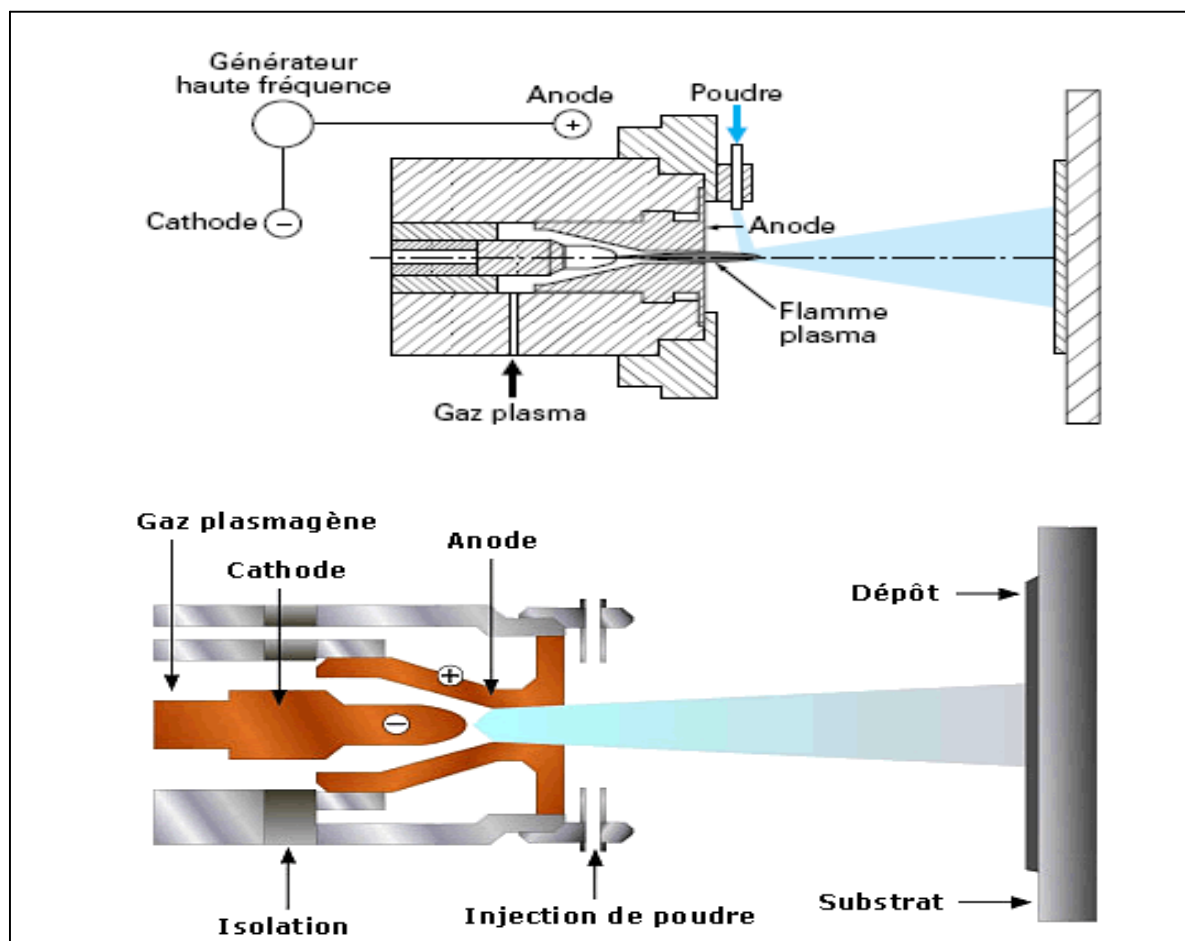


Figure I-9 : Principe de fonctionnement d'une torche plasma. [2,6]

Les mélanges gazeux utilisés sont en général formés d'Ar et de H₂. En effet, l'hydrogène a une conductivité thermique qui devient importante au-delà de 5 000 K. Son apport en complément d'Ar, dans un ratio de volume de 10 à 30 %, permet d'augmenter sensiblement la conductivité thermique du plasma. [2]

La torche plasma est un appareil dans lequel on force un gaz à passer au travers d'un arc électrique étranglé, créé par une décharge haute fréquence, établi entre une anode et une cathode, refroidies par une circulation d'eau. L'anode cylindrique est évidée au centre pour recevoir la cathode et servir de tuyère d'éjection à la colonne plasma. Le gaz injecté autour de la cathode, traverse l'arc électrique où il est ionisé et est ensuite propulsé par la tuyère cathodique sous l'état de plasma.

La projection plasma comporte deux techniques différentes soit:

La projection par arc soufflé (utilisée surtout en métallisation courante). C'est un plasma à arc interne dans lequel le jet de plasma ne conduit pas le courant électrique à l'extérieur de la tuyère. La projection peut se faire dans l'air ambiant (ASP: Air Plasma Spraying) ou sous vide partiel (VPS: Vacuum Plasma Spraying). (figure I-10)

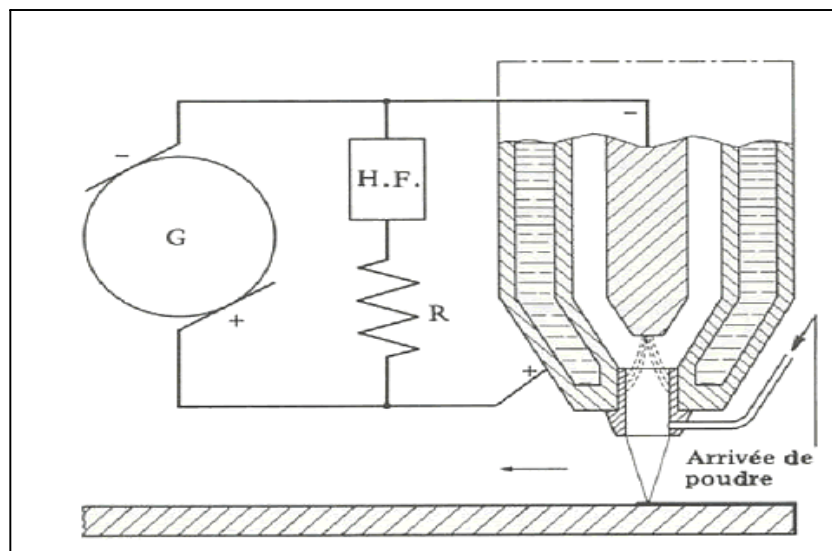


Figure I-10 : Schéma de principe de projection par arc soufflé. [6]

La projection par arc transféré (utilisée surtout en rechargement). C'est un plasma à arc externe dans lequel le jet de plasma est entièrement parcouru par le courant électrique. Le circuit se referme sur la pièce à traiter, qui sert d'anode extérieure alors que la tuyère est portée à un potentiel intermédiaire (figure I-11). [6]

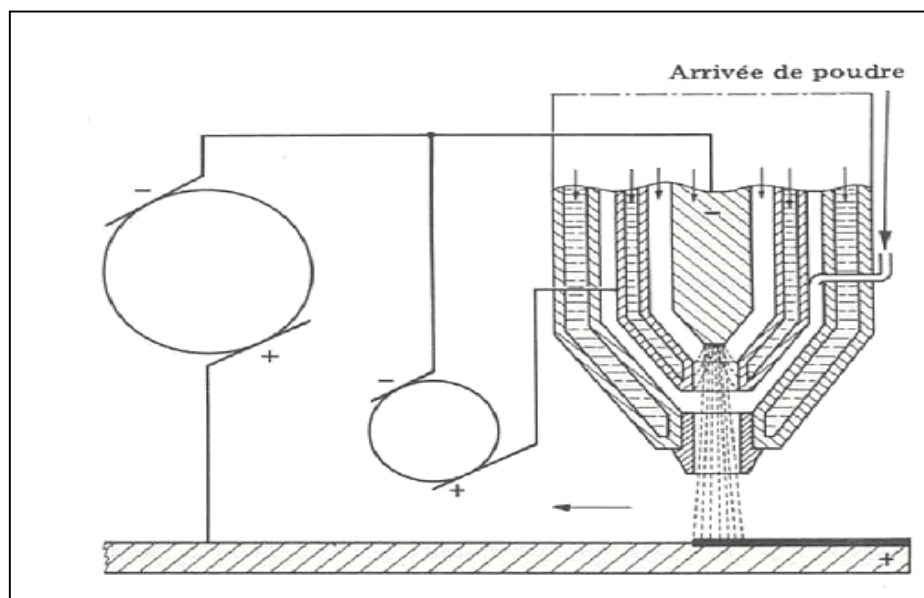


Figure I-11 : Schéma de principe de projection plasma à arc transféré. [6]

La projection plasma présente un compromis chaleur/vitesse très performant et autorise ainsi la réalisation de dépôts de toutes sortes. L'énergie thermique du procédé permet la fusion de la plupart des matériaux, l'énergie cinétique acquise par les particules étant suffisante pour la construction de dépôts d'adhérence supérieure à 40 MPa et de porosité inférieure à 10 %. Les taux de dépôts varient de 1 à 5 kg/h, avec des rendements de projection compris entre 50 et 90 % suivant les matériaux projetés.

Les matériaux projetables par ce procédé peuvent être répartis en cinq grandes familles :

- les métaux purs (Mo, Ti, Al, Zn) ;
- les alliages (NiCr, NiAl ...) ;
- les céramiques (Al_2O_3 , Cr_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2) ;
- les carbures (WC, Cr_3C_2 ...);
- les cermets ($Cr_3C_2/NiCr$, WC/Co , $ZrO_2/NiAl$...).

Ils sont utilisés sous forme de poudre de granulométrie comprise entre 22 et 120 μm .

Les domaines d'application sont très vastes du fait de la diversité des matériaux d'apport et de la flexibilité de la technologie. L'industrie automobile est, avec l'industrie aéronautique, le domaine industriel où ce procédé est le plus répandu pour traiter des problèmes d'usure, de corrosion, d'oxydation, de frottement.

I-5-6 Projection par arc électrique entre deux fils

Le principe de la projection par arc électrique consiste à faire jaillir un arc électrique entre deux fils consommables, un jet d'air comprimé pulvérisant le métal fondu et le projetant sur le substrat (figure I-12). Les pistolets à arc électrique sont alimentés par des générateurs à courant continu, sous des tensions d'arc comprises entre 25 et 40 V, pour des intensités allant de 100 à 500 A. [2]

Le pistolet essentiellement constitué de deux parties distinctes:

La première sert à l'entraînement des fils, Les fils, conditionnés en bobines, sont tirés au travers de gaines souples, par des molettes entraînées par une turbine à air pour les appareils portables, ou par un moteur électrique pour les appareils fixes montés sur des machines. Dans le cas de fils très rigides, ou de grandes distances entre le pistolet et les bobines (supérieures à 5m), il est nécessaire d'adjoindre un système d'entraînement des fils par poussée à l'entrée des gaines. Ce type d'équipement est communément appelé "poussé-tiré".

La seconde assure la fusion et la projection du métal fondu. A l'intérieur du pistolet, les fils sont guidés par deux tubes permettant, d'une part, le positionnement du fil avant son entrée dans la zone de fusion et, d'autre part, la transmission du courant électrique aux fils. Une buse située derrière le point d'intersection des fils, dirige un flux de gaz comprimé à grande vitesse sur l'extrémité des fils en fusion, et propulse les matériaux atomisés sur le substrat. [6]

L'application d'un courant électrique sur les fils génère un arc électrique qui permet de les fondre (température d'environ 6 000 °C). Les fils fondus sont alors pulvérisés grâce à un jet d'air comprimé et projetés sur le substrat pour former le dépôt. La température atteinte et l'énergie cinétique élevée acquise par les particules grâce au jet d'air comprimé ($V = 250 \text{ m/s}$) permettent des projections avec des caractéristiques de dépôts performantes : [6]

- porosité de 5 à 10 % ;
- épaisseur 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.

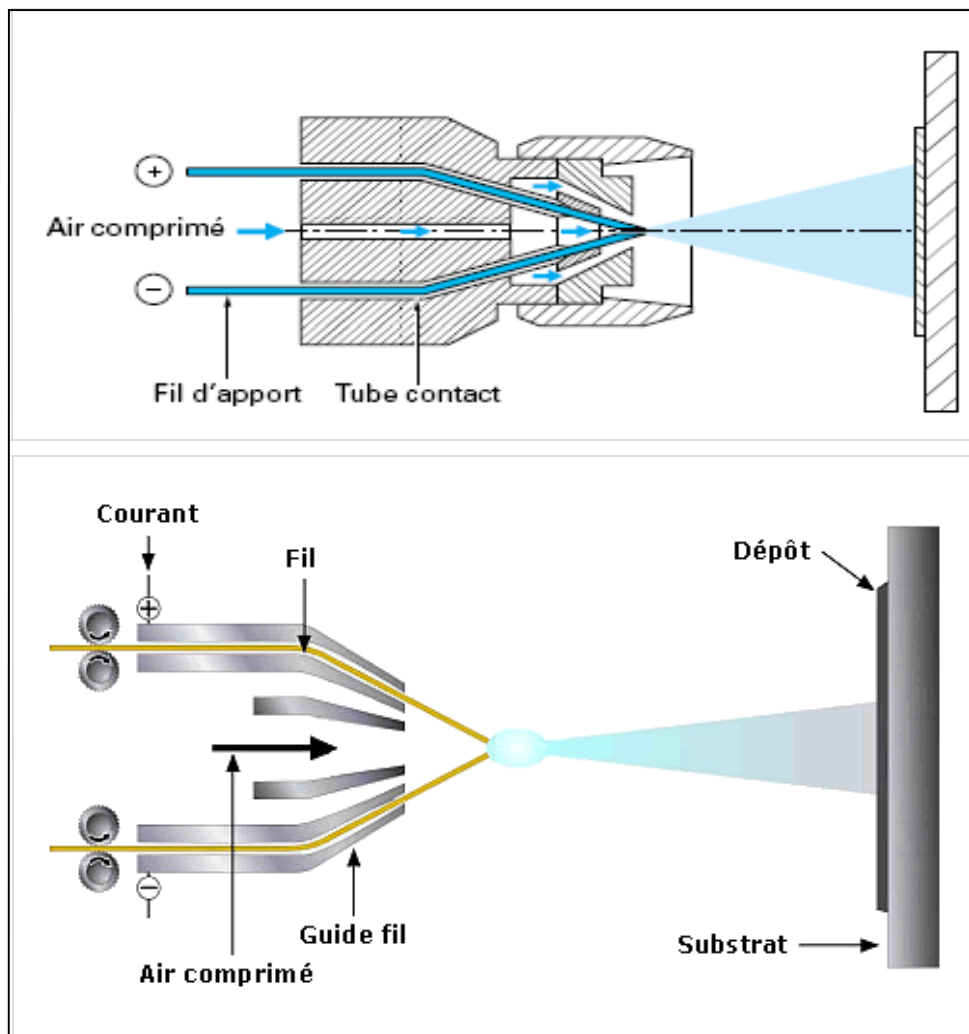


Figure I-12 : Schéma de principe de projection par arc électrique. [2,6]

L'utilisation d'une double injection d'air comprimé (un jet central et un jet secondaire conique) permet la réduction de la taille des particules projetées (15 mm en moyenne), ce qui

diminue la porosité de moitié (2 à 5 %). Le remplacement de l'air comprimé secondaire par un gaz neutre (azote par exemple) se traduit par une baisse sensible du taux d'oxydation de dépôts.

Les matériaux les plus couramment utilisés sont le zinc, l'aluminium, le cuivre, le molybdène, et les aciers. Des matériaux issus de la technologie des fils fourrés, tels que des alliages du type NiCrAl, NiMoAl, ou FeCrCMn, des fils chargés en carbures de chrome ou de tungstène, ou encore des composites AISi chargés graphite, sont aujourd'hui en plein essor. [2]



Figure I-13 : Dépôt de CuSn6Ag1 élaboré par projection arc-fil sur acier. [7]

I-7 comparaison des procédés de projection

Caractéristiques	Flamme poudre	Flamme fil- cordon	Arc électrique	Plasma ASP*	HVOF	Canon à détonation
Source de chaleur	Flamme	Flamme	Arc électrique	Plasma	Flamme	Flamme
Température de source de chaleur (°C)	3000	3000	6000	12000	3000	3000
Vitesse d'écoulement (m/s)	80-100	100-300	200-300	100-1200	400-2000	900-2000
Transport des particules	Gaz flamme	Air comprimé	Air comprimé	Gaz flamme	Gaz flamme	Gaz flamme
Vitesse des particules (m/s)	40	150	150	200	700	950
Forme du produit d'apport	Poudre	Fil- cordon	Fil	Poudre	Poudre	Poudre
Taux horaire de dépôt (kg/h)	1 à 3	1 à 20	5 à 30	1 à 4	3 à 5	3 à 5
Taux d'oxyde (%)	6 à 12	4 à 8	1 à 10	1 à 5	0.5 à 2	0.1 à 0.5
Rendement moyenne (%)*	50	70	80	70	70	70
Force d'adhérence (MPa)	20 à 40	20 à 40	40	30 à 70	50 à 80	50 à 80
Taux de porosité (%)	10 à 20	10 à 20	8 à 15	1 à 10	0,5 à 2	0,5 à 2
Epaisseur déposé (mm)	0.1 à 1.5	0.1 à 1.5	0.2 à 3	0.05 à 1.5	0,05 à 1	0,05 à 1
Exemple des matériaux d'apport	Cermet céramique	Cermet céramique	Fils fourrés	Alliage céramique	Alliages cermets	Cermet céramique

ASP = Air Plasma Spraying, (projection dans l'air ambiant).

* Rendement moyen = Pourcentage du matériau d'apport projeté qui adhère au substrat.

I-8 Résistance à la corrosion des dépôts projetés thermiquement

La résistance à la corrosion dépend du matériau projeté et de la porosité de dépôt. Les métaux et alliages projetés sont moins poreux que les oxydes, mais la résistance à la corrosion des oxydes est supérieure. Pour diminuer la porosité de dépôts d'oxyde, il est recommandé d'utiliser des techniques énergétiques telles que la projection par détonation ou la projection par plasma à l'air. Un traitement après projection, tel qu'une imprégnation par un polymère, est utile pour diminuer la porosité.

Quelques exemples des métaux tel que, Ta et Nb projetés par la projection plasma sous vide s'oxydent au contact d'un électrolyte en formant une couche de passivation. Cette couche forme une barrière contre la corrosion.

Des alliages tels que les aciers inoxydables, sont également utilisés contre la corrosion aqueuse. La projection à haute vitesse permet d'obtenir des dépôts peu poreux qui sont plus résistants à la corrosion que ceux obtenue par projection plasma à l'air.

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:

- l'imprégnation avec un polymère ;
- la projection d'un dépôt d'une épaisseur importante ;
- l'utilisation d'une couche d'accrochage dense d'un métal plus noble que le substrat
- la projection d'alliage d'alumine avec d'autres oxydes et en particulier, avec de l'oxyde de titane ; [3]



Chapitre II

Corrosion et électrochimie

II-1 Introduction

Tout ingénieur concerné par la mécanique et l'ingénierie des matériaux doit connaître les performances des divers matériaux qu'il sera amené à utiliser dans les circonstances les plus diverses et donc les environnements les plus variés.

Ces performances ne s'expriment pas uniquement en termes de « fabricabilité », de résistance mécanique, de fiabilité, de disponibilité, mais aussi en termes de durabilité, de cout, d'esthétique et d'impact environnemental.

Elles font donc intervenir un large spectre de grandeurs – quantifiable ou non – et nécessite souvent une approche multicritère ou multifonctionnelle, car elles ne sont pas toujours compatible entre elles et ne peuvent donc pas être prises en compte simultanément ; bien souvent, la solution reposera sur un compromis. [8]

II-2 Définition de la corrosion

La corrosion est l'attaque destructive d'un métal par réaction chimique ou électrochimique avec le milieu ambiant.

La détérioration due aux causes physiques n'est pas appelée corrosion, mais est nommée érosion, frottement avec arrachement et usure. Dans certains cas, l'attaque chimique s'accompagne de modifications physiques connues sous le nom d'érosion-corrosion, d'usure-corrosion, ou de fatigue-corrosion. Les composés non métalliques ne sont pas inclus dans la présente définition.

« Rouiller » s'applique à la corrosion du fer ou des alliages à base de fer avec formation de produits de corrosion consistant en grande partie en oxydes ferrique hydratés. Les métaux non ferreux, se corrodent donc mais ne rouillent pas. [9]

II-3 Nature électrochimique de la corrosion

La nature électrochimique de la corrosion est liée par essence à la structure atomique et électrique de la matière. On sait en effet que cette dernière est constituée de particules élémentaires porteuses de charges électriques, les ions et électrons, et de particules

électriquement neutres, les atomes et les molécules. La phase métallique solide comprend ainsi (figure II-1) :

En électrochimie, on appelle par définition courant anodique un courant circulant dans le sens métal \rightarrow solution et courant cathodique un courant circulant en sens inverse. Les réactions sont dites anodiques ou cathodiques selon qu'elles correspondent à un courant respectivement anodique ou cathodique.

Les réactions anodiques correspondent en termes de chimie à des oxydations, et les réactions cathodiques à des réductions. La corrosion d'une phase métallique nécessite quant à elle le passage en solution de tous les constituants du métal, les ions et les électrons. Elle fait intervenir au minimum deux réactions distinctes et indépendantes, une réaction anodique, l'oxydation du métal, et une réaction cathodique, le transfert d'électrons avec réduction simultanée d'un constituant de la solution.

Ceci signifie que seuls des électrolytes peuvent s'avérer des liquides corrosifs pour les métaux. Parmi tous les électrolytes, l'eau et les solutions aqueuses sont naturellement les plus ubiquistes. [10]

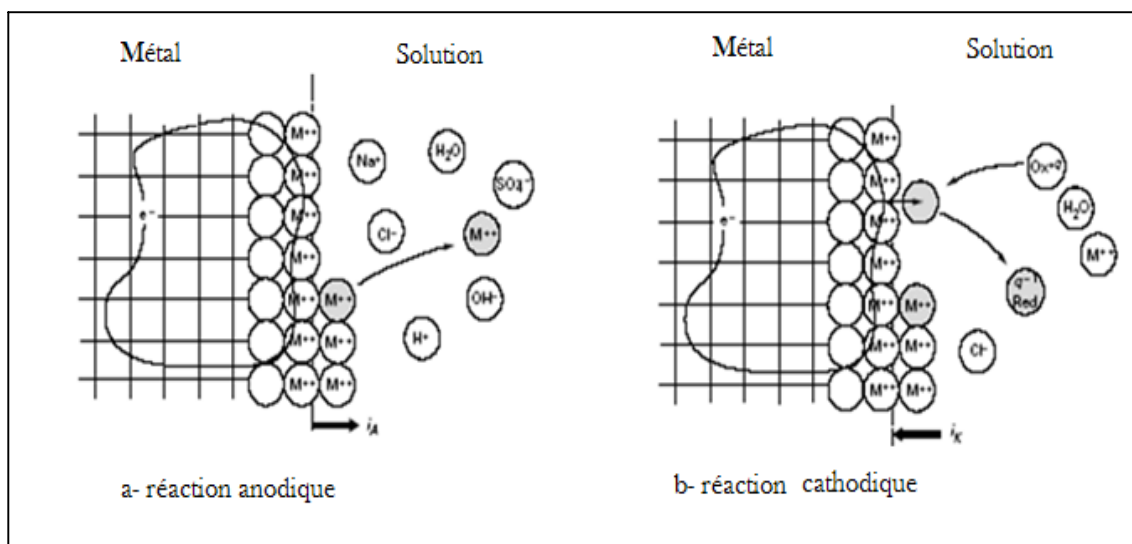


Figure II-1 : Structure atomique et électrique de l'interface métal-solution. [25]

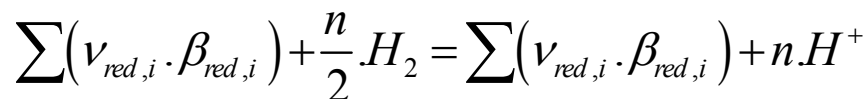
II-4 Potentiel d'équilibre d'une électrode

Le potentiel d'équilibre ou potentiel réversible d'une électrode représente la différence de potentiel électrique entre le métal et la solution à l'équilibre.

L'électrochimie permet de calculer le potentiel réversible d'une électrode en utilisant la relation de NERNST. [7]

II-4-1 Equation de Nernst

L'équation de Nernst s'applique à une réaction d'électrode à l'équilibre. Elle sert à calculer son potentiel réversible à partir du potentiel standard, en fonction des activités et de la température. Pour dériver cette équation, il faut se référer à la réaction d'oxydoréduction. [11]



$\beta_{ox,i}$ et $\beta_{red,i}$: espèces chimiques conjuguées,

n : nombre d'électrons mis en jeu.

Le potentiel réversible de la réaction d'oxydo-réduction.

$$E_{rev} = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(P_{H_2})^{\frac{n}{2}} \prod (a_{ox,t})^{v_{ox,t}}}{(a_{H^+})^n \prod (a_{red,t})^{v_{red,t}}} \quad eq. II-1$$

A l'état standard, l'activité $a_{H^+} = 1$, la pression $P_{H_2} = 1 \text{ atm}$

$$E_{rev} = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\prod (a_{ox,t})^{v_{ox,t}}}{\prod (a_{red,t})^{v_{red,t}}} \quad eq. II-2$$

E^\bullet potentiel standard

R constante molaire des gaz,

T température absolue.

F constante de Faraday, qui vaut environ $96\,489\text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

n nombre d'électrons mis en jeu

$a_{ox,i}$ et $a_{red,i}$ les activités des espèces

La loi de Nernst permet d'évaluer une nouvelle grandeur caractéristique : la force électromotrice (fém) d'un générateur (et d'une pile de corrosion), ou la force contre-électromotrice (fcém), d'une cellule d'électrolyse. La fém (ou la fcém) est donc la tension à courant nul ($I = 0$). [11]

II-4-2 Processus aux interfaces

1- Interface électrode/électrolyte

Quand une électrode métallique est plongée dans un électrolyte, il apparaît à la surface du métal une répartition de charges électriques. L'accumulation de charge électrique (non transférable à travers l'interface, en l'absence de tout processus électrochimique) de part et d'autre d'une interface est la conséquence de l'existence, dans les deux phases en contact, de porteurs de charge mobiles et de celle d'une différence de potentiel électrique interfaciale :

$$\Delta E^{\text{El/sol}} = E^{\text{El}} - E^{\text{sol}} \quad \text{eq.II-3}$$

La charge accumulée d'un côté de l'interface est contrebalancée par celle accumulée de l'autre côté :

$$q^{\text{sol}} = -q^{\text{El}}$$

q : représentant la charge par unité de surface (en $\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$).

La charge portée par l'électrode elle-même (q^{El}) est constituée soit par un excès d'électrons (charge négative), soit au contraire par un déficit d'électrons (charge positive), selon le signe de la ddp ΔE .

La charge compensatrice du côté de la solution électrolytique est due soit à un excédent de cations sur les anions, pour $\Delta E < 0$ (cas où l'électrode est chargée négativement), soit à un excédent d'anions sur les cations, pour $\Delta E > 0$ (cas où l'électrode est chargée positivement).

Plusieurs modèles ont été proposés et développés pour décrire les propriétés électriques de la double couche, à savoir le modèle de Helmholtz, le modèle de Gouy-Chapman et le modèle de Stern (figure II-2) [12]

Le comportement électrique d'une interface métal-électrolyte peut être assimilé à une capacité branchée en parallèle avec une résistance, appelée résistance de transfert de charges.

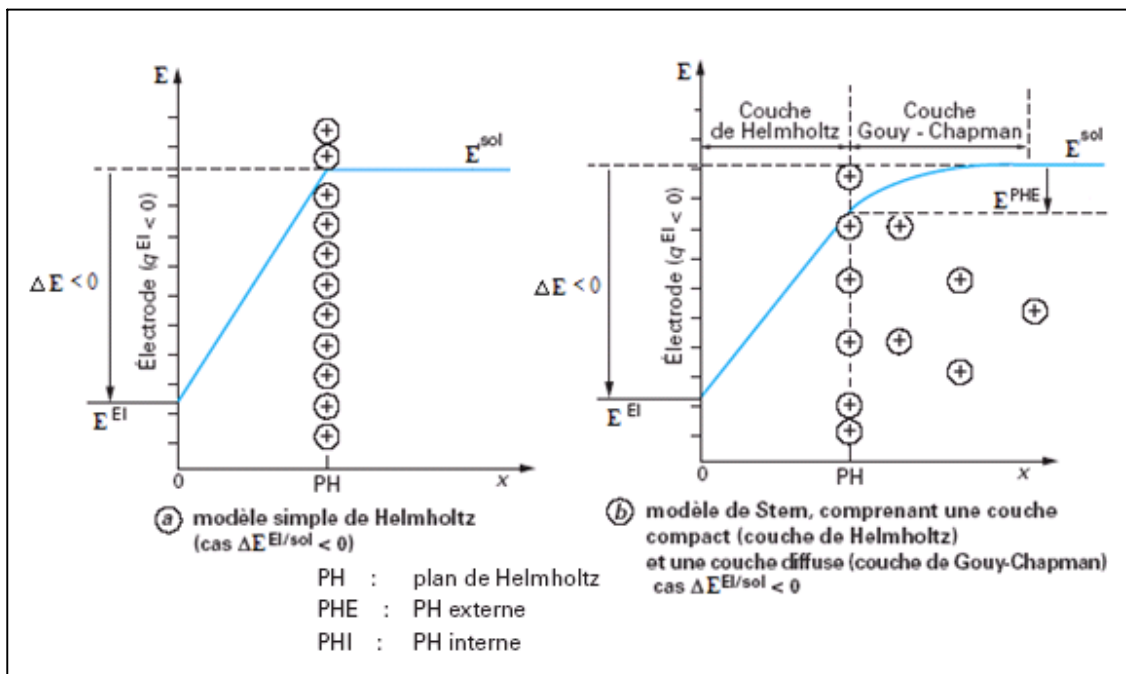


Figure II-2 : Distribution des charges et variation du potentiel électrique E en fonction de la distance (x) à la surface de l'électrode. [12]

2- Conditions de corrosion et prévision thermodynamique

Un métal ou un alliage donné, en contact avec un milieu aqueux, peut se trouver dans l'une des trois situations suivantes :

Il peut être en état de corrosion localisée (points de rouille, piqûres, chancres) ou généralisée (enrouillement général, dissolution anodique). Les atomes du métal peuvent alors quitter le réseau cristallin;

Il peut être en état d'immunité. Les atomes du métal sont comme bloqués et ne peuvent pas quitter le réseau cristallin ;

Il peut être en état de passivité. Un film d'oxyde protecteur se forme à l'interface métal-électrolyte, et peut être, par lui-même, protecteur. [13]

La corrosion métallique se produit lorsque le système métal/solution est déplacé de son équilibre par une polarisation anodique.

Les réactions de corrosion des métaux dépendent à la fois du potentiel métal/solution et du pH, les prévisions sont facilitées par l'examen de diagrammes tension-pH dus au professeur M.Pourbaix. Représente l'état sous lequel se trouve l'élément en fonction du E et du pH. Dans ce type de diagramme, on matérialise par les droites obliques les équilibres faisant intervenir à la fois des protons et des électrons, par des horizontales les équilibres qui ne mettent en jeu que des électrons, et par des verticales, ceux qui ne concernent que les échanges de protons. La figure II-3 présente un diagramme très simple du système Fe-H₂O. [7]

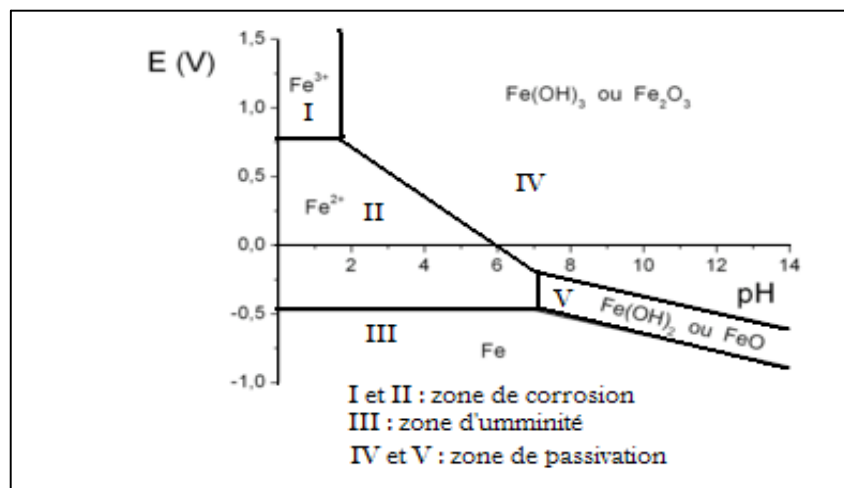


Figure II-3 : Diagramme potentiel-pH simplifié du fer à 25°C. [14]

Ce diagramme comporte trois zones distinctes :

- Une zone, où la dissolution anodique du métal peut se dérouler : corrosion

- Une zone d'immunité, dans laquelle la corrosion est thermodynamiquement impossible,
- Une zone où la corrosion peut thermodynamiquement avoir lieu, mais elle se déroule à une très faible vitesse parce que la surface du métal est protégée par les produits de corrosion : passivité. [11]

II.5 Polarisation et surtension d'une électrode

Lorsque dans un système métal/milieu, une seule réaction d'électrode se produit à la surface, il s'agit d'un système d'électrode simple. Le potentiel au repos correspond au potentiel que prend spontanément une électrode, en l'absence d'un courant externe. Pour une électrode simple, le potentiel au repos équivaut au potentiel réversible, E_{rev} .

Si le potentiel d'une électrode diffère du potentiel au repos, un courant électrique traverse l'interface électrode-électrolyte. La surtension η correspond à l'écart entre le potentiel d'électrode et le potentiel réversible d'une réaction d'électrode.

$$\eta = E - E_{rev} \quad eq.II-4$$

Lorsque plusieurs réactions d'électrode ont lieu simultanément dans un système métal-électrolyte, il s'agit d'un système d'électrode mixte. [4] Dans le cas d'électrode mixte, le potentiel au repos équivaut au potentiel de corrosion E_{corr} . Au passage de courant, le potentiel que prend l'électrode diffère du potentiel de corrosion. Cet écart de potentiel est appelé polarisation ξ

$$\xi = E - E_{corr} \quad eq.II-5$$

Généralement le processus électrochimique est caractérisé par trois types distincts de polarisation. La polarisation totale est la somme de ces polarisations :

$$E_{app} - E_{eq} = \eta_{act} + \eta_{conc} + iR \quad eq.II-6$$

η_{act} : est la surtension d'activation qui est une fonction complexe décrivant la cinétique du transfert de charge des processus électrochimiques. La surtension d'activation (η_{act}) est prédominante aux faibles valeurs de polarisation en courants ou en potentiels.

η_{conc} : est la surtension de concentration qui est une fonction qui décrit les limitations du transport de masse liées aux processus électrochimiques. La surtension de concentration est prédominante aux polarisations élevées en courants ou en potentiels.

iR est souvent appelée « la chute Ohmique ». IR suit la loi d'Ohm et elle décrit la polarisation qui se produit quand un courant traverse un électrolyte ou n'importe quelle autre surface adjacente telle que le film extérieur et des connecteurs (câbles, conducteurs), elle correspond à la formation d'un film à la surface de l'électrode. [15]

II-6 Les courbes de polarisations

La densité de courant mesurée en fonction du potentiel donne une courbe de polarisation qui renseigne sur la cinétique des réactions d'électrode en jeu. Selon la méthode employée, contrôle du potentiel ou contrôle du courant on obtient respectivement les courbes de polarisation potentiostatique $I = f(E)$ ou galvanostatique $E = f(I)$. (Figure II-4) [11]

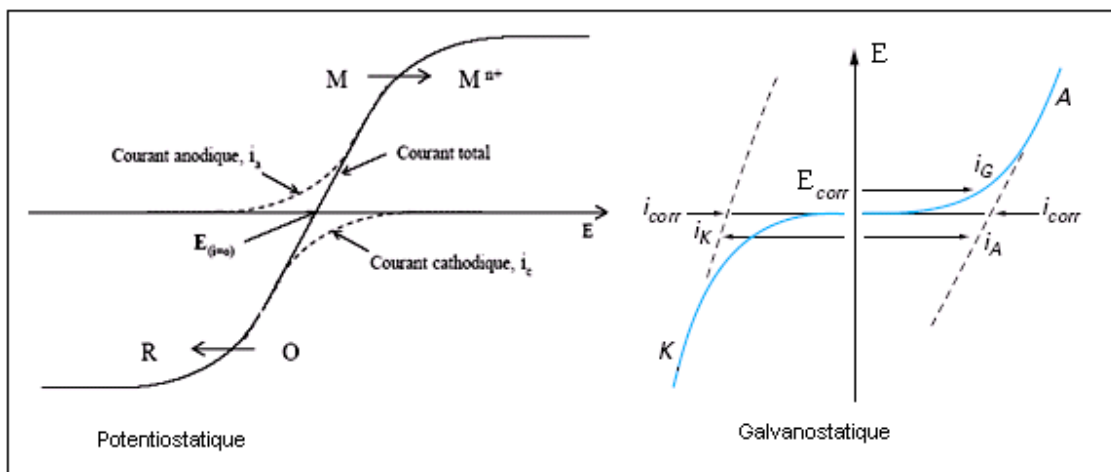


Figure II-4 : Représentation schématique de courbe de polarisation [16,17]

Pour tracer les courbes de polarisation, on utilise un appareil appelé potentiostat. Il s'agit là d'un asservissement à trois électrodes et deux circuits (figure II-5), un circuit de mesure du

potentiel, à très faible courant, et un circuit d'application du courant. Une régulation électronique assure le courant i nécessaire pour obtenir tout potentiel E demandé. Ceci montre au passage que même pour un potentiostat, E est une fonction d' i . [17]

Les courbes de polarisation sont déterminées en appliquant un potentiel entre une électrode de travail et une électrode de référence. Un courant stationnaire s'établit après un certain temps (quelques minutes à quelques heures) et il est mesuré entre l'électrode de travail et une contre électrode (électrode auxiliaire). (Figure II.5)

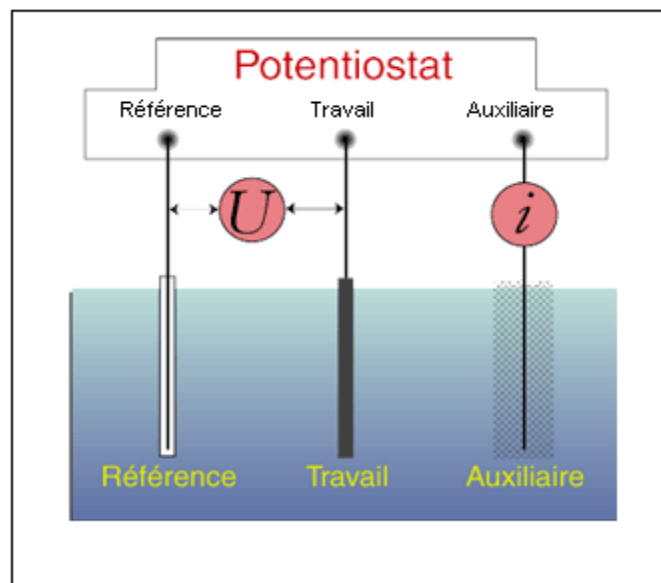


Figure II-5 : Dispositif pour tracer les courbes de polarisation expérimentales. [19]

Les courbes de polarisation des réactions contrôlées par l'activation suivent une loi de Butler-Volmer.

$$i = i_0 \left[\exp \frac{n\alpha F\eta}{RT} - \exp \frac{n\beta F\eta}{RT} \right] \quad eq.II-7$$

Où :

i : est la densité de courant anodique ou cathodique,

i_0 : est la densité de courant d'échange ;

α : et β les coefficients de transfert de charge anodique et cathodique ;

η : est la polarisation ($E - E_{rev}$),

R : constante des gaz,

n : nombre d'électrons,

T : température absolue,

F : Faraday = 96485C/moles.

La loi de Tafel est une relation paramétrique entre le logarithme de la densité de courant de travail et la surtension de l'électrode. Dans le cas d'une réduction par exemple, l'expression simplifiée de la loi de Butler-Volmer s'écrit :

$$i = i_0 \exp\left(\frac{n\beta F\eta}{RT}\right) \quad eq.II-10$$

Et la loi de Tafel se déduit comme transformée logarithmique de la valeur absolue de la densité de courant de travail en fonction de la surtension appliquée à l'électrode :

$$\log i = a + b\eta \quad eq.II-9$$

Avec a et b grandeurs caractéristiques telles que : [19]

$$a = \log i_0 \quad \text{et} \quad b = \frac{n\beta F}{RT} \quad eq.II-10$$

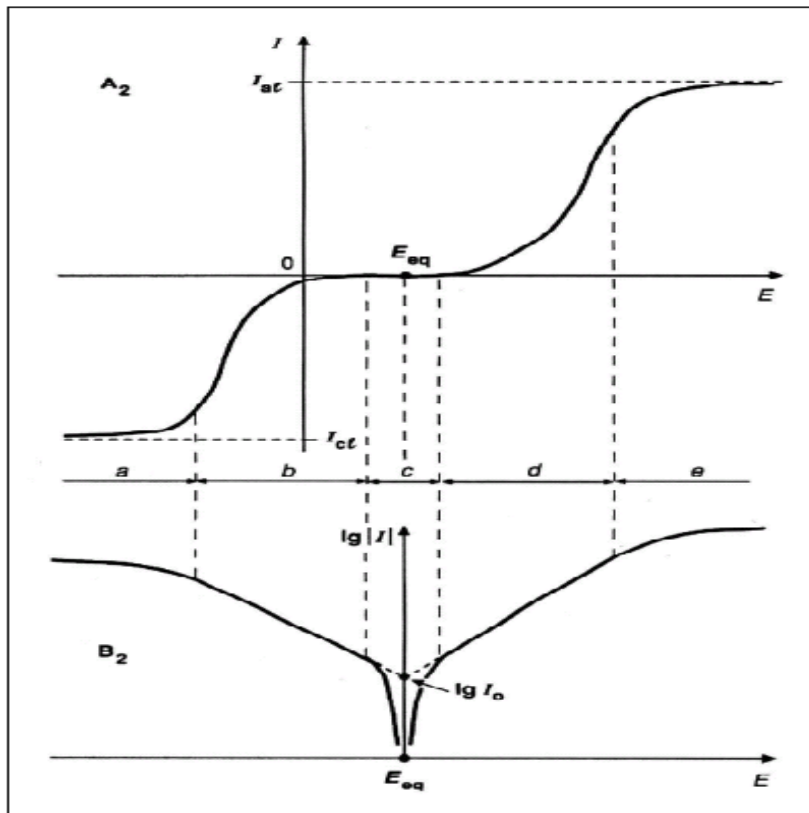


Figure II-6 : Courbes Intensité-Potentiel et représentation de Tafel correspondante. [17]

Le tracé des courbes de polarisation en échelle semi-logarithmique, laisse apparaître, loin de l'équilibre, l'existence de deux branches, dites droites de Tafel, d'équation

$\text{Log } i = \text{log } i_0 \pm \beta \eta$, qui signifient que la réaction liée à la polarisation appliquée est prédominante (figure II-8). Les pentes des droites ou coefficients de Tafel β_A et β_C , et la densité de courant d'échange i_0 , liés aux vitesses des réactions partielles anodiques et cathodiques à l'équilibre, sont représentatifs du mécanisme réactionnel et de la vitesse de dissolution du métal.

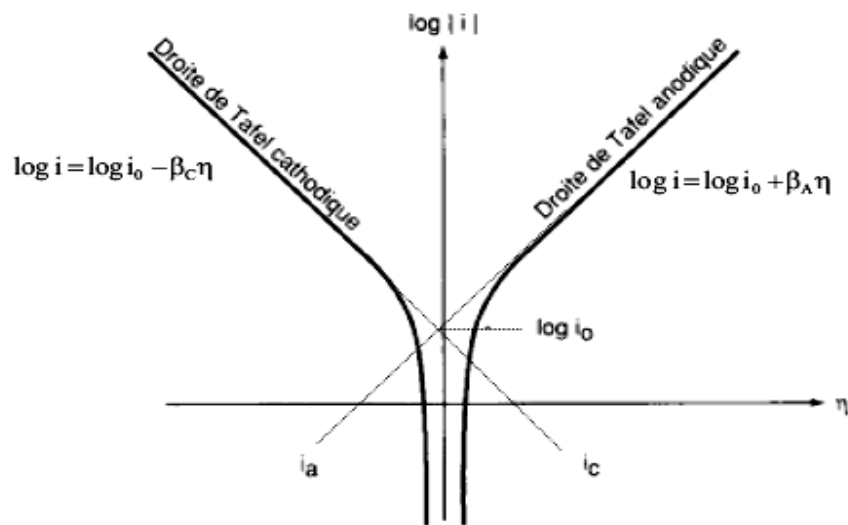


Figure II-7 : Courbes de polarisation et droites de Tafel d'un système redox à l'équilibre en l'absence d'une limitation par le transport de matière. [7]

Les courbes de polarisation des réactions contrôlées par la diffusion satisfont à la loi de Tafel pour de faibles surtensions mais présentent une saturation du courant pour des surtensions fortes pour lesquelles la diffusion d'une espèce devient limitante (figure II.9).

Le flux de diffusion de cette espèce à l'interface électrode/solution fixe alors la vitesse de réaction et donc l'intensité du courant. En milieu aqueux aéré, la réaction de réduction du dioxygène dissous est généralement l'étape limitante avec une cinétique imposée par sa diffusion à l'interface. [7]

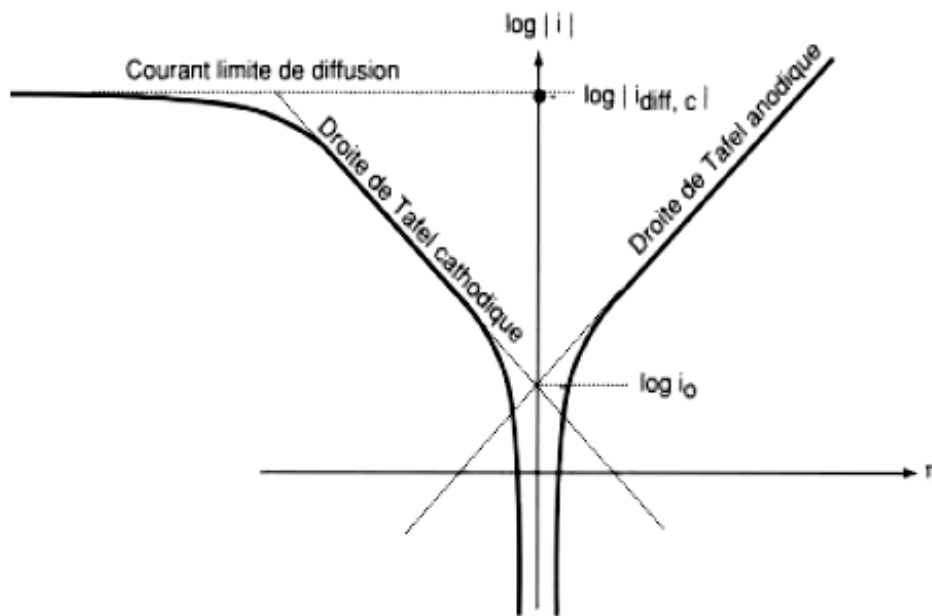


Figure II-8 : Courbes de polarisation des réactions de transfert de charges, dont l'une est limitée par la diffusion d'une espèce. [7]

II-7 Méthodes électrochimiques

Avant chaque test électrochimique, les électrodes de travail sont immergées à leur potentiel d'abandon jusqu'à l'obtention d'un état stationnaire ou quasi-stationnaire. Le test de polarisation potentiostatique consiste à imposer une perturbation en potentiel pendant un temps t et à enregistrer l'évolution du courant pendant le temps t . En général le balayage en potentiel s'effectue depuis les potentiels cathodiques (300mV plus négatifs que le potentiel de corrosion) vers les potentiels anodiques. [7]

Les méthodes électrochimiques de mesure de la corrosion reposent sur l'exploitation des courbes de polarisation. Trois méthodes sont généralement employées :

II-7-1 Méthode des droites de Tafel

Il s'agit en fait d'une méthode d'exploitation basée sur l'équation $I = f(E)$ de Butler-Volmer :

$$I = I_{\text{corr}} \left\{ \exp\left[\frac{2.3(E - E_{\text{corr}})}{b_a}\right] - \exp\left[\frac{2.3(E_{\text{corr}} - E)}{b_c}\right] \right\} \quad \text{eq.II-11}$$

Avec : b_a et b_c appelés les coefficients de Tafel, étant des paramètres faisant intervenir des données cinétiques.

Cette expression permettant d'obtenir simplement la valeur du courant du système, est valable sous certaines conditions :

- Il n'y a pas de chute ohmique dans l'électrolyte et les films de surface.
- Il n'y a pas de limitation due à la diffusion.
- Le potentiel de corrosion E_{corr} n'est pas trop proche du potentiel réversible
- Le métal joue simultanément le rôle d'anode et de cathode.
- Il n'y a pas de réaction électrochimique secondaire, mais un moteur de corrosion exclusif.

Si on représente la de polarisation obtenue en coordonnées $\log i = f(E)$ (figure II-9), l'intersection des droites anodiques et cathodique, extrapolées au potentiel de corrosion donne la densité de courant de corrosion i_{corr} ($\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$). [20]

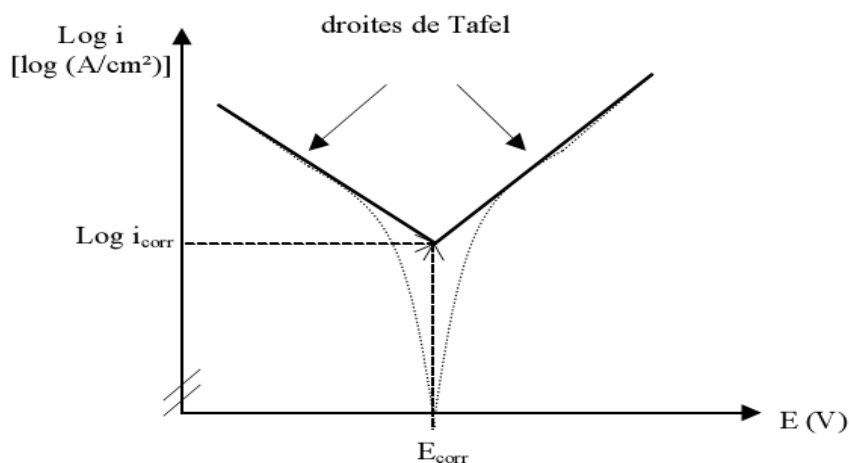


Figure II-9 : Détermination de courant de corrosion par la méthode des droites de Tafel. [20]

II-7-2 Méthode de la résistance de polarisation

Dite de Stern et Geary, Elle consiste à mesurer la résistance de polarisation R_p , qui est la pente (dE/dI) à $I = 0$, de la courbe stationnaire tracée au voisinage du potentiel de corrosion. La relation entre cette résistance et le courant de corrosion est établie à partir de l'équation de Butler-Volmer et elle nécessite donc les mêmes hypothèses que la méthode de des droites de Tafel. Le courant de corrosion peut finalement être simplement exprimé :

$$I_{\text{corr}} = B / R_p \quad \text{eq.II-12}$$

Avec : $B = \text{constante} = b_a \cdot b_c / 2.3(b_a + b_c)$

Cette constante B, mettant en jeu un certain nombre de constantes cinétique, peut être estimée à partir du tracé des droites de Tafel. [20]

II-7-3 Méthode d'impédance électrochimique

Cette méthode consiste à mesurer la réponse de l'électrode face à une modulation sinusoïdale de faible amplitude du potentiel en fonction de la fréquence.

Une modulation sinusoïdale de faible amplitude $\Delta E = E - E_{\text{st}}$ superposée au potentiel stationnaire E_{st} d'une électrode.

$$\Delta E = |\Delta E| \sin(\omega t) \quad \text{eq.II-13}$$

$|\Delta E|$: désigne l'amplitude.

$\omega = 2\pi f$: la pulsation en rad/s (f désigne la fréquence).

Pour conserver une réponse linéaire de l'électrode, l'amplitude de la modulation ne doit pas dépasser environ de 10mV.

La perturbation sinusoïdale du potentiel induit un courant sinusoïdal ΔI , superposé au courant stationnaire I et déphasé d'un angle Φ par rapport au potentiel. [4]

$$\Delta I = |\Delta I| \sin(\omega t') = |\Delta I| \sin(\omega t - \Phi) \quad \text{eq.II-14}$$

Avec $\Phi = \omega(t - t')$

Les mesures d'impédance se font par un analyseur de fonction de transfert (Figure II.10), 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.

Les fréquences balayées lors de mesure d'impédance vont de quelques millihertz à une centaine de kilohertz. [11]

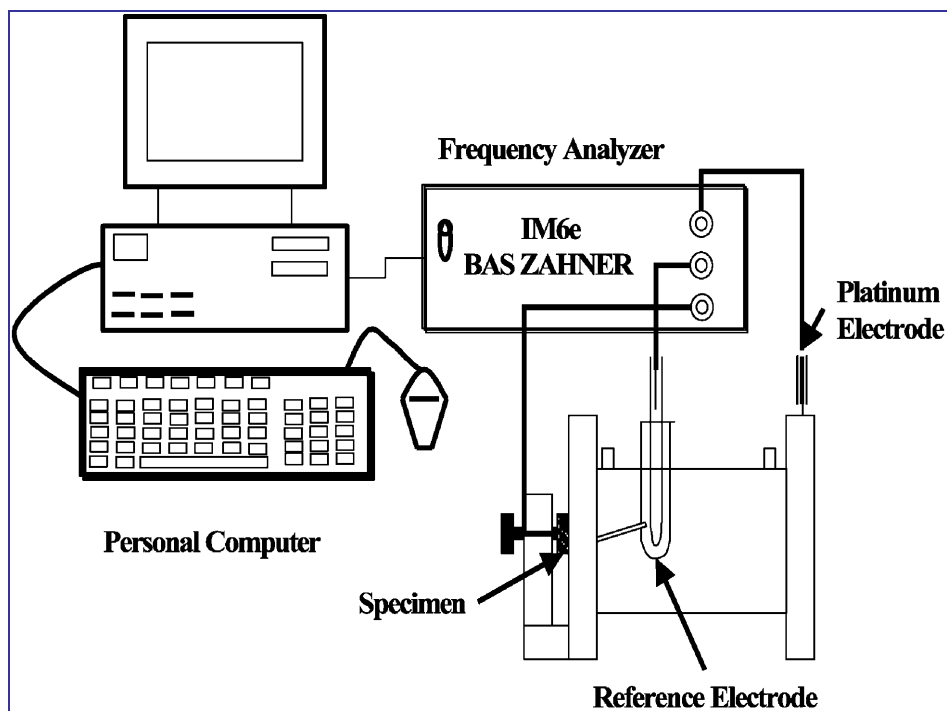


Figure II-10 : Dispositif expérimental permettant de tracer les spectres d'impédance. [7]

L'impédance de l'interface électrochimique $Z(\omega)$ est un nombre complexe qui peut être représenté soit en coordonnées polaires ($|Z|, \varphi$), soit en coordonnées cartésiennes ($\text{Re } Z, \text{Im } Z$) :

$$Z(\omega) = |Z| \exp j \varphi = \text{Re } Z + j \text{Im } Z \quad \text{eq.II-15}$$

Les relations entre ces quantités sont :

$$|Z|^2 = (\text{Re } Z)^2 + (\text{Im } Z)^2 \quad \text{et} \quad \varphi = \arctan (\text{Im } Z / \text{Re } Z)$$

$$\text{Re } Z = |Z| \cos \varphi \quad \text{et} \quad \text{Im } Z = |Z| \sin \varphi$$

Deux types de tracé sont utilisés pour décrire ces relations ; ils sont illustrés sur (figure II-11) dans le cas du circuit équivalent d'une cellule électrochimique qui a pour impédance :

$$Z(\omega) = R_e + 1 / (1/R_t + jc_d\omega) \quad \text{eq.II-16}$$

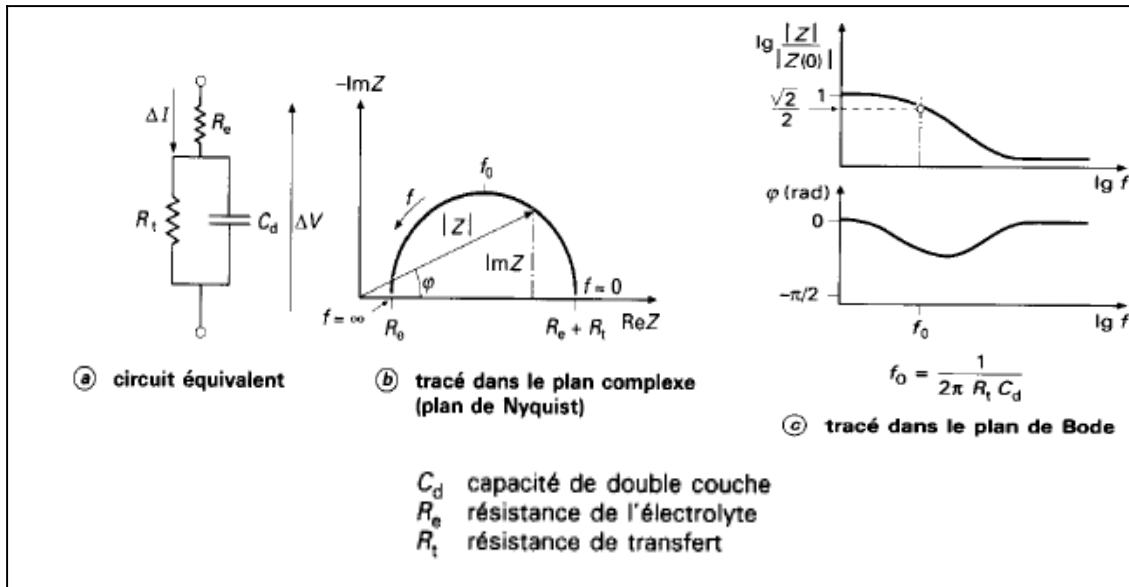


Figure II-11 : Circuit équivalent et tracé de l'impédance d'une cellule électrochimique. [21]

L'impédance $Z(\omega)$ est tracé sur (figure II-11(b)) dans le plan complexe de Nyquist ($-Im Z, Re Z$) avec la partie imaginaire négative portée au-dessus de l'axe réel comme il est habituel de le faire en électrochimie.

Dans (figure II-11(c)), un tracé dans le plan de Bode permet d'observer les variations de $|Z|$ et de φ avec la fréquence ; ReZ et ImZ peuvent être tracées de façon similaire. [21]

II-8 les aciers inoxydables

II-8-1 structure et caractéristiques

Les aciers inoxydables sont des alliages métalliques à base de fer, plus exactement à base d'acier, qui doivent contenir au moins 10,5 % de chrome et souvent d'autres éléments d'addition tels que le nickel et, dans une moindre mesure, le molybdène.

Les aciers inoxydables présentent une grande variété de structures et donc de propriétés physiques, mécaniques et surtout chimiques. L'une des principales raisons est le fait que l'élément majoritaire, le fer, présente deux variétés allotropiques de structures cristallines.

Fer α (ferrite) ($\theta < 910^{\circ}\text{C}$)	Fer γ (austénite) ($910^{\circ}\text{C} < \theta < 1400^{\circ}\text{C}$)	Fer δ ($\theta > 1400^{\circ}\text{C}$)
Structure cubique centré	Structure cubique à face centré	Structure cubique centré

Tableau II-1 : Variétés allotropiques du fer et structures correspondantes. [16]

➤ L'addition de chrome, de structure cubique centrée, favorise la structure ferritique. C'est un élément dit α -gène comme le molybdène, le niobium ou le tantale.

➤ Le nickel est un élément γ -gène, de structure cubique face centrée. Il confère une structure austénitique. Le carbone, l'azote ou le manganèse ont aussi cette particularité.

Les aciers inoxydables se divisent en cinq (5) familles. Chacune de ces familles se distingue par leur composition chimique, leurs propriétés mécaniques et par leur résistance à des environnements corrosifs particuliers. Le tableau suivant présente les différentes nuances d'aciers inoxydables les plus communes pour chacune des familles. [22]

Familles Nuances généralement utilisées (AISI)				
Austénitique	Ferritique	Martensitique	Duplex	Durcissement par précipitation
301	409	410	2304	17-4PH
304	430	420	2205	17-7PH
304L	444	431	2507	15-5PH
316	446	440		
316L	-	-	-	-
321	-	-	-	-
310	-	-	-	-

Tableau II-2 : Nuances d'aciers inoxydables pour chacune des familles. [23]

II-8-2 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. En général, la courbe de polarisation d'un acier inoxydable comporte trois domaines de potentiel (figure II.12) [18]

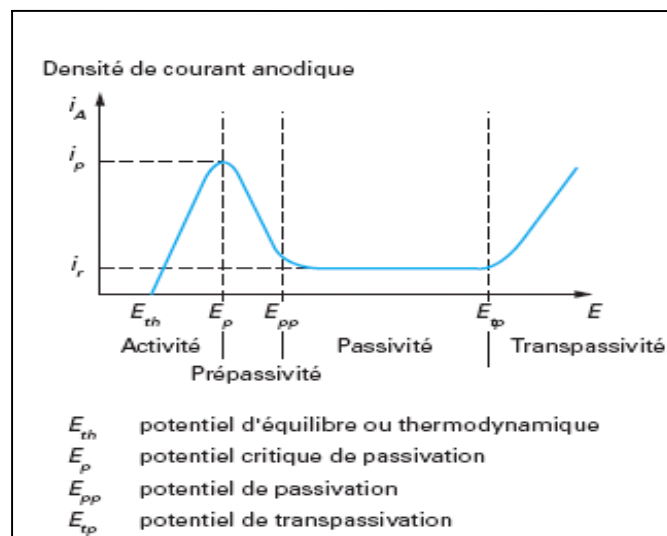
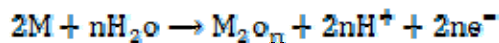


Figure II-12 : Courbe anodique de polarisation d'un acier inoxydable en milieu acide. [24]

- Pour $E_{th} < E < E_p$ (activité), il y a dissolution selon la réaction : $M \rightleftharpoons M^{n+} + ne^-$
- Pour $E_p < E < E_{pp}$ (prépassivité), on observe la réaction :



La formation de l'oxyde M_2O_n freine la dissolution du substrat métallique et on note corrélativement une diminution de la densité de courant.

- Pour $E_{pp} < E < E_{tp}$ (passivation), la densité de courant reste constante, ce qui signifie que l'alliage métallique se passive spontanément dans le milieu considéré. [24]

II-9 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-9-1 Corrosion par piqûre

Plusieurs mécanismes liés à la présence d'ions chlorures (Cl^-) susceptibles d'entraîner une rupture locale de la couche passive provoquent l'amorçage de piqûres. Les principales étapes sont l'adsorption d'ions chlorures sur la couche passive, la pénétration des ions chlorures dans le film passif entraînant la formation de chlorures métalliques de type MCl_3 et l'accélération de la dissolution anodique sous l'action des chlorures métalliques entraînant la rupture du film. Si une piqûre peut s'initier et se développer, elle est aussi capable de se repasser dans les premiers stades de son développement grâce au transport hors de la piqûre des espèces agressives telles que les chlorures. [24]

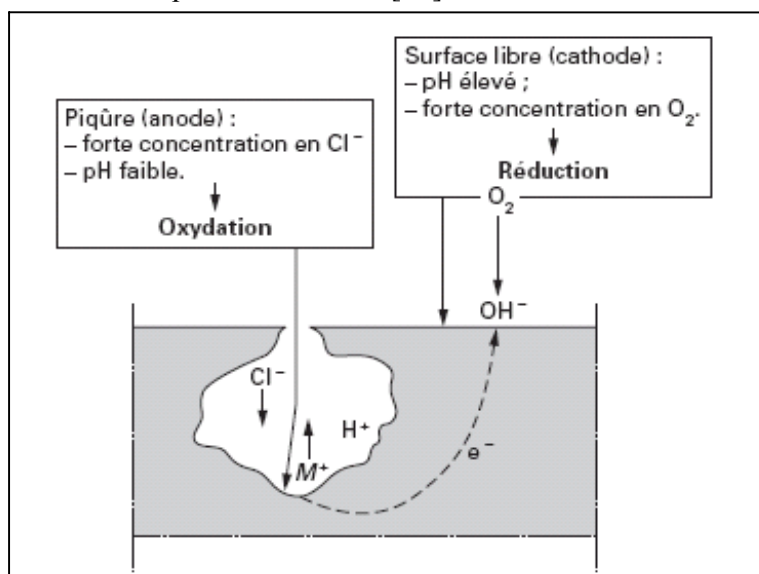


Figure II-13 Propagation d'une piqûre en milieu chloruré. [18]

II-9-2 Corrosion caverneuse

La corrosion caverneuse des aciers inoxydables dans des milieux chlorurés ne peut se produire que si le milieu est aéré, c'est-à-dire qu'en présence d'un oxydant ou simplement d'oxygène dissous. Les trois étapes caractéristiques de la corrosion caverneuse sont :

- une période d'incubation pendant laquelle aucune altération du matériau n'est observable. Suivant la sévérité de la caverne, la période d'incubation peut être courte (quelques heures) ou longue (plusieurs mois) ;
- une période d'amorçage pendant laquelle le matériau va se corroder rapidement à l'intérieur de la crevasse ;
- une période de propagation pendant laquelle la corrosion va se développer jusqu'à l'entrée de la caverne. Elle est le signe d'une ruine prochaine du matériau et donc de l'appareil ou de l'installation.

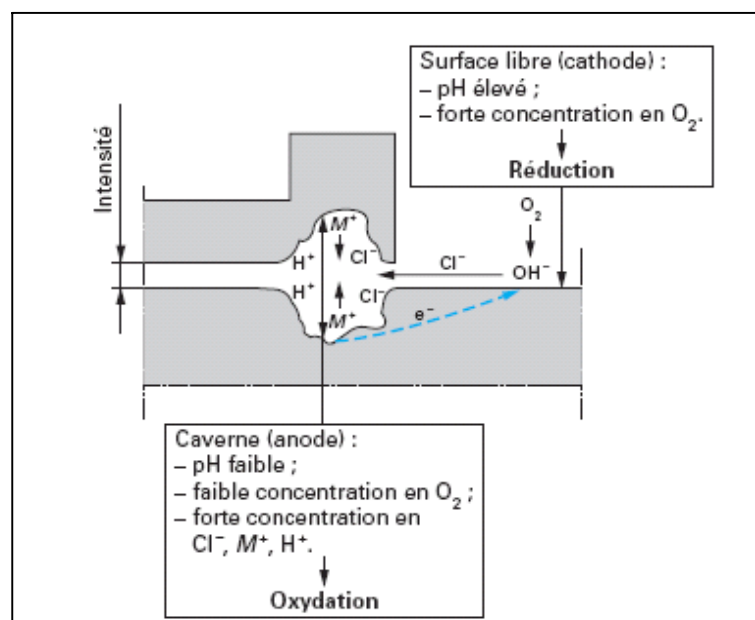


Figure II-14 : Corrosion caverneuse dans un milieu chloruré. [18]

II-10 Résistance à la corrosion du 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 au 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) (figure II-14).

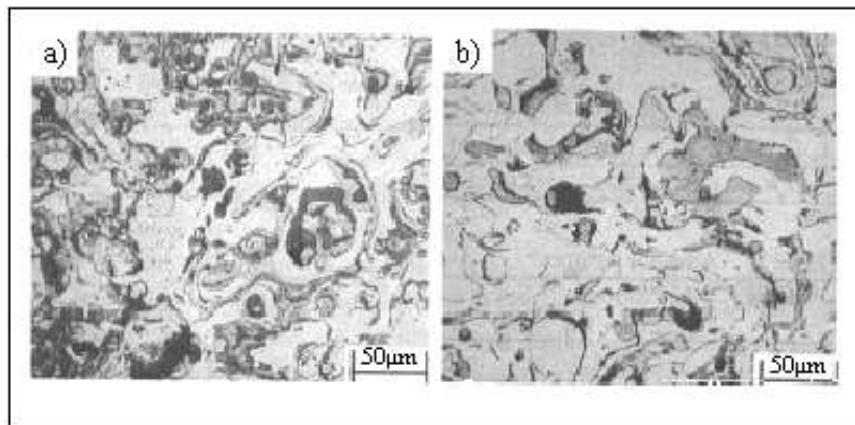


Figure II-15 : Microstructures de dépôts 316L projetés par arc.

Atomisation sous (a) air ; (b) CO₂. [7]



Chapitre III

Techniques expérimentales

Dans le présent chapitre, nous présenterons le dispositif de projection thermique employé pour l'élaboration des dépôts, les matériaux de l'étude (fils et substrat) et les différentes techniques d'analyse ainsi que les méthodes d'investigation que nous avons utilisées pour étudier et caractériser le dépôt.

III-1 Matériaux utilisés

III-1-1 Le substrat

Le substrat concerné par cette étude est un acier doux de nuance XC18, très utilisé dans l'industrie. Sa composition chimique est donnée par 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.

Les éprouvettes utilisées sont des plaques rectangulaires de dimensions : 100 mm x 80 mm et de 2 mm d'épaisseur. Ces éprouvettes ont d'abord subi un polissage mécanique puis un dégraissage au trichloroéthylène.

III-1-2 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 (Ra) de 4 à 6µm, de façon à assurer une meilleure adhérence du dépôt au substrat.

Le dépôt projeté est un acier inoxydable de nuance industrielle 55E dont la composition nominale est donnée dans le tableau III.2. Certaines de ses caractéristiques les plus connues sont sa limite élastique et sa résistance maximale à la traction qui sont respectivement de 470 et 620 MPa. L'épaisseur de dépôt est 0,3 mm.

Eléments	Fe	C	Cr	Ni	Si	Mn
%massique	68.04	0.025	18.88	10	0.85	1.8

Tableau III-2 : Composition chimique des fils en acier inoxydable 55E.

Ce dépôt d'acier inoxydable a été réalisé moyennant la technique de projection à arc entre 2 fils (figure III-1) où les deux fils sont en acier inoxydable 55E. L'élaboration des différents échantillons a été réalisée selon les conditions opératoires de projection classique, résumées dans le tableau III-3.



Figure III-1 : Pistolet de projection à arc électrique « Arc spray 234 » ayant servi à la projection de l'acier inoxydable 55E.

Pression de projection	3 bars
Tension du générateur	30 V
Intensité de courant	100 A
Distance de projection	140 mm
Angle de tir	90°
Diamètre des fils	1,6 mm

Tableau III-3 : Conditions 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 55E. 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.

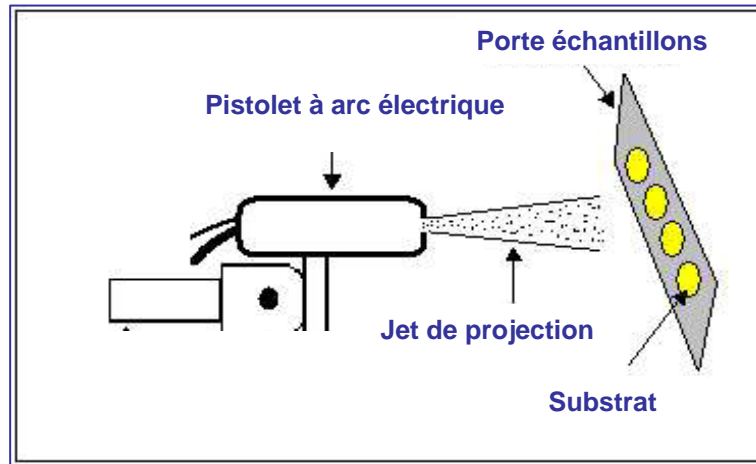


Figure III-2 : Technique de projection.

III-2 Préparation des échantillons

Les échantillons doivent passer par des opérations connues et bien déterminées pour qu'ils soient prêts à l'élaboration et pour que leurs analyses soient faciles et claires à toute exploitation dans le domaine de corrosion.

Ces opérations sont comme suit :

III-2-1 Tronçonnage

La caractérisation microscopique et de corrosion des dépôts a nécessité la réalisation de petits échantillons, d'environ 10 mm x 10 mm de surface, découpée dans les grandes plaques.

Pour cela la plaque est divisée en dix échantillons. Huit échantillons seront soumis aux essais de corrosion en variant les paramètres « milieu » et « temps » d'immersion. Un seul échantillon sera conservé pour but de caractérisation et aussi de comparaison. Le dernier échantillon fera l'objet de l'essai de dureté.

III-2-2 Enrobage

L'enrobage se fait pour faciliter le polissage et l'observation par le microscope ; Nous

utilisons un enrobage à froid après qu'un fil électrique de cuivre a été soudé sur l'autre surface de l'échantillon.

Il consiste à mettre les échantillons dans des petits moules puis on remplit ces moules par la résine que nous avons préparé. Après un certain temps la résine se solidifie, et on obtient des échantillons enrobés figure III-3.

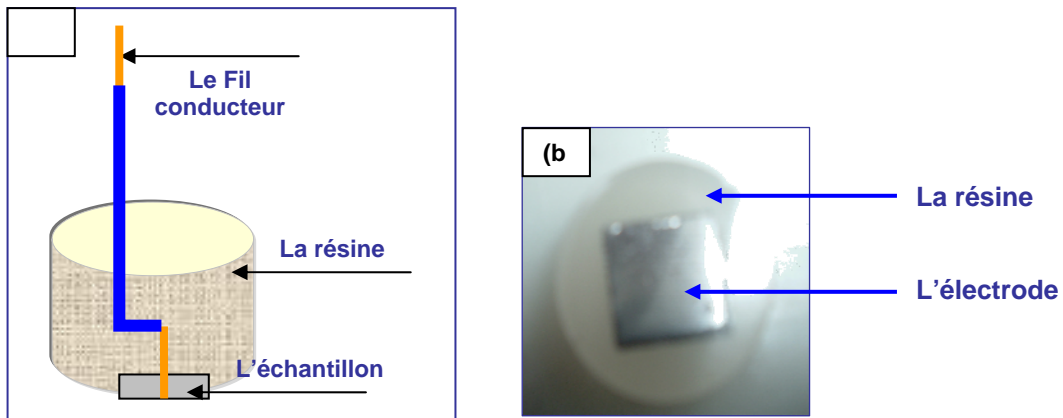


Figure III-3 : Schéma illustratif des échantillons enrobés.

III-2-3 Polissage

La surface des échantillons a fait l'objet d'une série de polissage mécanique à l'aide d'une polisseuse (figure III-4). On effectue un polissage progressif jusqu'à l'obtention d'un bon état de surface suivi d'un polissage de finition sur papier feutre imprégné de pâte diamantée. Les échantillons sont aussitôt lavés à l'acétone et séchés par un flux d'air.



Figure III-4 : Photo d'une polisseuse.

III-3 Diffraction des rayons X

La technique d'analyse par diffraction de rayons X repose sur l'interaction élastique d'un faisceau monochromatique de photons X avec la matière cristallisée. La diffraction résultante aboutit à l'obtention d'un diffractogramme et permet la détermination des distances réticulaires des plans de diffraction. La loi de Bragg définit la relation entre la longueur d'onde du faisceau incident (λ), la distance interréticulaire repérée par les indices de Miller (d_{hkl}) et l'angle de diffraction (θ), l'entier naturel n représentant l'ordre de diffraction.

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \sin(\theta)$$

L'appareillage utilisé est un diffractomètre SIEMENS D5000. Il est couplé à un ordinateur réalisant l'automatisation des balayages angulaires et des enregistrements. La source de rayons X est constituée d'un tube scellé à anticathode de cuivre ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) couplé à un monochromateur arrière en graphite afin de filtrer la raie K_{β} du cuivre et éventuellement la fluorescence de l'échantillon. [7]

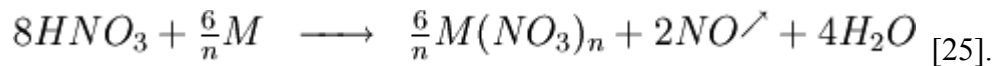
III-4 Milieu d'essai

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 3.4 % qui correspond à la concentration en ions chlorures dans l'eau de mer, et un acide nitrique HNO_3 de 0,1M qui sont conventionnellement utilisés pour les tests de corrosion des alliages d'aluminium et des aciers inoxydables.

Le milieu NaCl à 3.4 % 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.

L'acide nitrique réagit différemment des autres acides forts (HCl , H_2SO_4) sur les métaux, à cause des propriétés oxydantes du radical NO_3 . Ainsi, HNO_3 réagissant sur un métal ne donne jamais de dégagement de dihydrogène, ce qui est le cas pour la plupart des autres acides réagissant sur un métal. La formule suivante donne l'équation de la réaction globale pour toute réaction chimique entre l'acide nitrique (HNO_3) et un métal M de

Valence $n \neq 4$:



Les tests d'immersion sont effectués à température ambiante ($25 \pm 2^\circ\text{C}$) et sans agitation pour les deux types de solutions.

III-5 Tests d'immersion en milieu corrosif

Une série d'échantillons ont été polis et immergés dans la solution corrosive de NaCl à 3.4 % et l'acide nitrique HNO_3 0.1M pour des durées différentes de 3, 8, 15 et 21 jours respectivement afin de poursuivre l'évolution de la corrosion en fonction du temps et du milieu d'immersion. Cette corrosion a été évaluée par la microscopie optique.

III-6 Techniques d'analyses

III-6-1 Analyse en microscopie optique

Les analyses en microscopie optique ont d'abord concerné une analyse métallographique interfaciale des dépôts réalisés par projection thermique. Aussi une analyse d'images permettant de déterminer la porosité, le taux d'oxydation.

Pour ce faire, ces différentes analyses ont été effectuées grâce à l'utilisation d'un microscope optique muni d'un logiciel « **Analysis** » de type AXIO VISION qui permet de lire et sauvegarder les images sur le micro-ordinateur (figure III-6).

L'avantage de ce microscope 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. Il est relié à un micro-ordinateur et permet l'observation des échantillons avec un grandissement qui varie de 5 à 1000 fois.



Figure III.5: Microscope optique muni d'une caméra numérique connecté à un micro-ordinateur.

III-6-2 Traitement d'image

Après observation par le microscope optique, nous prenons les images obtenues sur l'ordinateur puis on les traite avec un logiciel de traitement d'image. Pour faire ce traitement on utilise le logiciel « image J » (figure III-6)

Image j : est un logiciel libre de traitement et d'analyse d'images. Le J indique que le programme a été écrit en Java, ce qui en fait un logiciel utilisable sur différents systèmes d'exploitation. Image j permet de dénombrer des particules, de mesurer diverses grandeurs (distances, surfaces), d'extraire des coordonnées de contours. Dans notre cas on utilise ce logiciel pour avoir le taux surfacique de la corrosion.

A chaque application correspond un programme d'analyse d'images, qui comporte quatre étapes essentielles :

- l'acquisition de l'image,
- la sélection des zones d'intérêt,
- la mesure,
- l'interprétation des résultats.

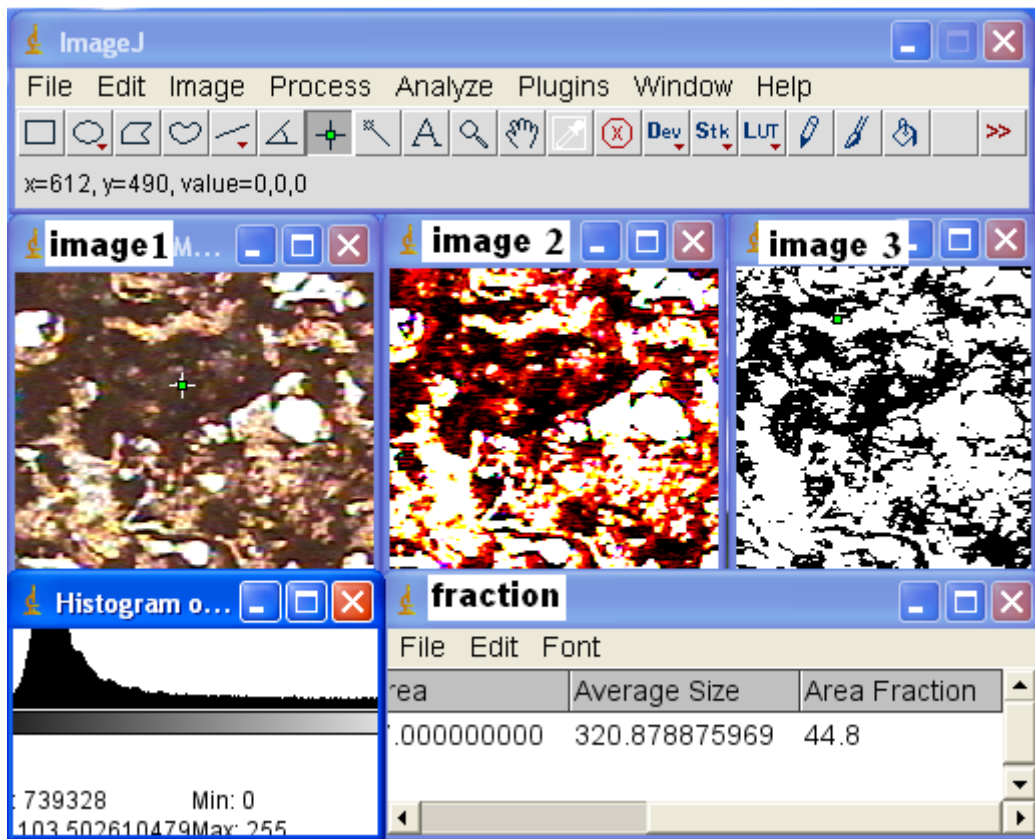


Figure III-6 traitement d'image par image j.

III-7 Teste de la microdureté

La détermination de la microdureté HV a été réalisée au laboratoire de département métallurgie (ENP) par un Microduromètre INSTRONWOLPERT TESTOR (figure III-7).



Figure III-7: Microduromètre INSTRONWOLPERT TESTOR.

Principe

La microdureté Vickers consiste à enfoncer un pénétrateur en diamant de forme pyramidale de base carrée et d'angle 136° dans l'échantillon sous l'effet d'une charge, comme le montre dans la figure III-8, après on obtient une empreinte. On calcule les diagonales de cette empreinte et on fait la moyenne puis on applique la loi :

$$Hv = 0.1892 \frac{F}{d^2}$$

Avec : F charge appliqué.

d diagonales de l'empreinte.

Nous avons fait plusieurs essais pour l'échantillon. La charge utilisée est de 100g.

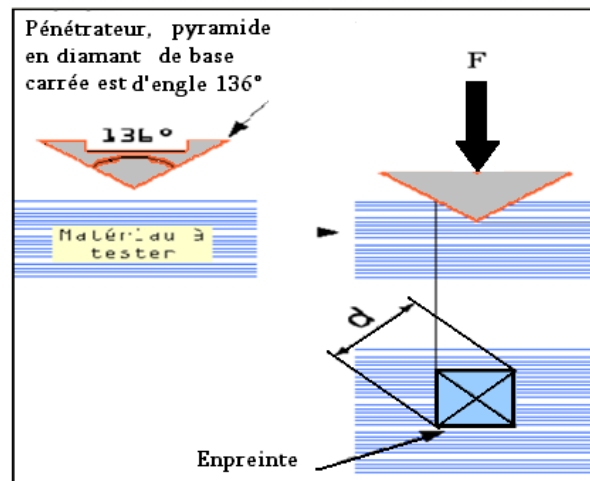


Figure III-8 : principe de l'essai de dureté.



Chapitre IV

Résultats et interprétations

Dans ce chapitre nous présentons la caractérisation métallographique des échantillons représentées par deux photos l'une en plan et l'autre latérale comme il comprend tous les résultats d'analyse (rayon X, essai dureté, microscope, analyse par traitement d'image)

IV-1 Caractérisation métallographique

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

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, des inclusions et des porosités.

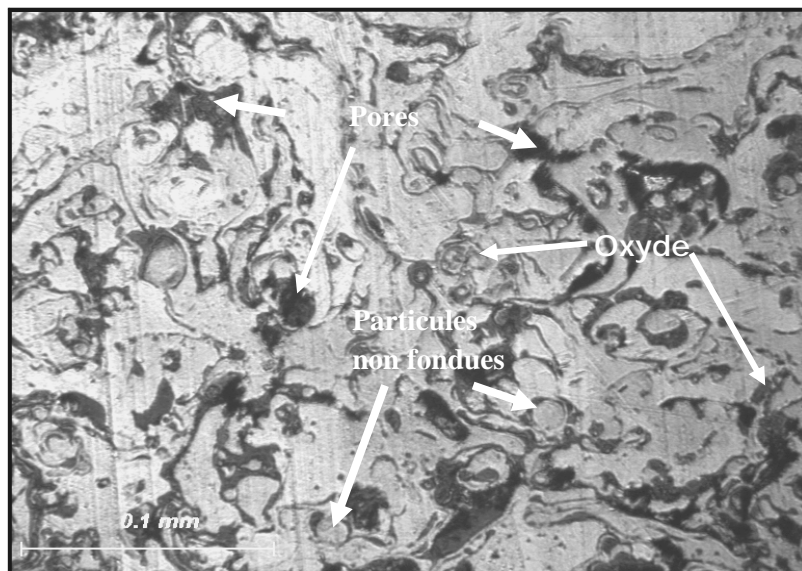


Figure IV-1 Micrographie du dépôt 55E réalisé par projection thermique.

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.

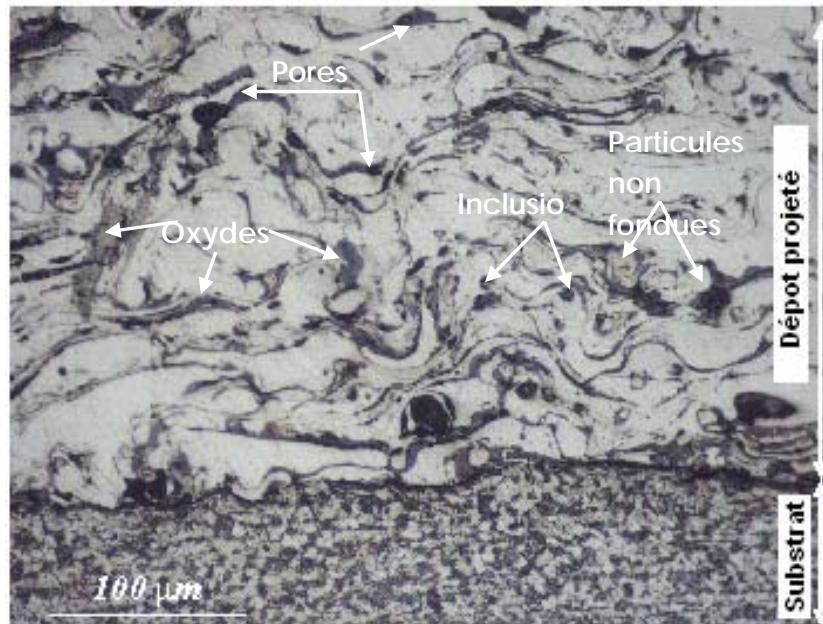


Figure IV-2 Micrographie de l'interface du dépôt.

IV-2 Analyse par diffraction des rayons X

Le spectre de diffraction des RX du dépôt 55E montre la présence de composés métalliques combinés à l'oxygène et des oxydes de Fer (Voir figure IV-3).

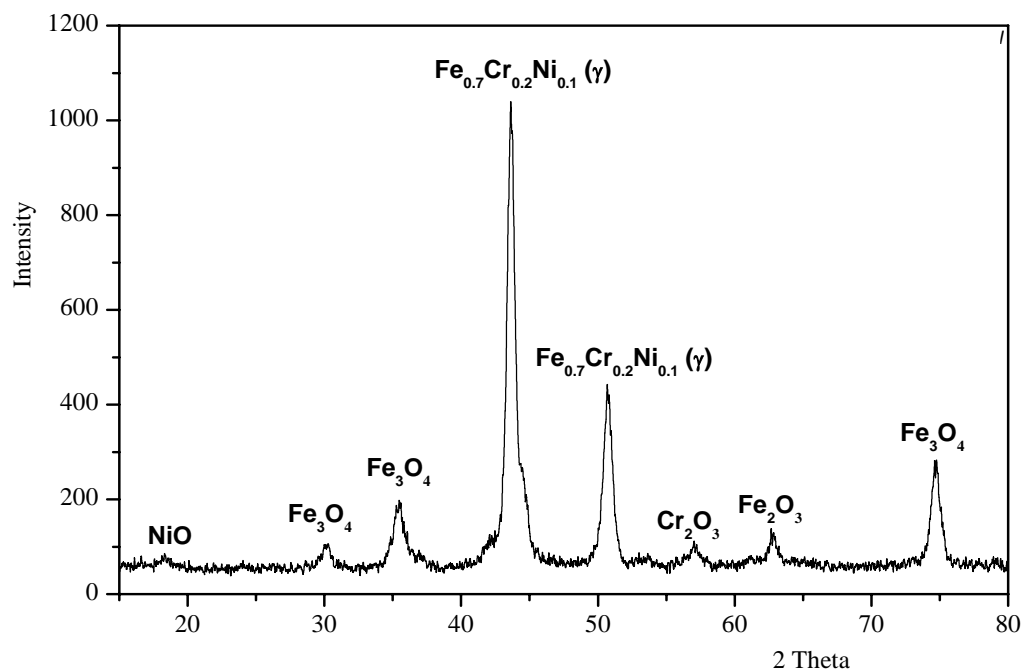


Figure IV-3 Spectre de diffraction aux RX du dépôt 55E.

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

IV-3 Résultat de l'essai de dureté

Les valeurs de dureté du substrat varient entre 180 et 200 HV_{0.1} tandis que la dureté de dépôt a une valeur moyenne d'environ 435 HV_{0.1} dû sa microstructure métallographique.

IV-4 Résultats des tests d'immersion

Rappelons que les tests d'immersion ont été réalisés sur la face du dépôt d'acier inoxydable 55E dont la surface a été préalablement préparée. Les deux milieux concernés par cette étude sont respectivement :

- Une solution de NaCl à 3,4%
- Une solution d'acide nitrique (HNO₃) 0.1M

Et que les temps d'immersion sont de 3, 8, 15 et 21 jours successivement.

Après réalisation des tests d'immersion, une analyse métallographique a été réalisée moyennant un microscope optique relié à un ordinateur muni d'un logiciel qui sert à afficher les photos et de les enregistrer. Le grossissement le plus adéquat que nous avons utilisé est de 50 fois (50X) sauf des cas spécifiques.

L'exploitation des résultats des échantillons consiste à faire une vision d'investigation sur toutes les images. Dans ces images, les zones claires représentent le dépôt d'acier inoxydable alors que les zones foncées représentent soit les piqûres, soit les zones corrodées ou carrément le détachement du dépôt avec apparition du substrat selon le cas.

Notons que selon que les échantillons soient immergés dans la solution NaCl ou la solution HNO₃, pendant 3, 8, 15 ou bien 21 jours, ils seront désignés respectivement par :

NaCl-3J : pour l'échantillon immergé dans la solution de **NaCl** à 3,4% pendant **3 jours**.

NaCl-8J : pour l'échantillon immergé dans la solution de **NaCl** à 3,4% pendant **8 jours**.

NaCl-15J : pour l'échantillon immergé dans la solution de **NaCl** à 3,4% pendant **15 jours**.

NaCl-21J : pour l'échantillon immergé dans la solution de **NaCl** à 3,4% pendant **21 jours**.

HNO₃-3J : pour l'échantillon immergé dans la solution de **HNO₃** à 0,1M pendant **3 jours**.

HNO₃-8J : pour l'échantillon immergé dans la solution de **HNO₃** à 0,1M pendant **8 jours**.

HNO₃-15J : pour l'échantillon immergé dans la solution de **HNO₃** à 0,1M pendant **15 jours**.

HNO₃-21J : pour l'échantillon immergé dans la solution de **HNO₃** à 0,1M pendant **21 jours**

IV-4-1 CAS DES ECHANTILLONS IMMERGÉS DANS NaCl à 3,4%

L'échantillon (NaCl-3J)

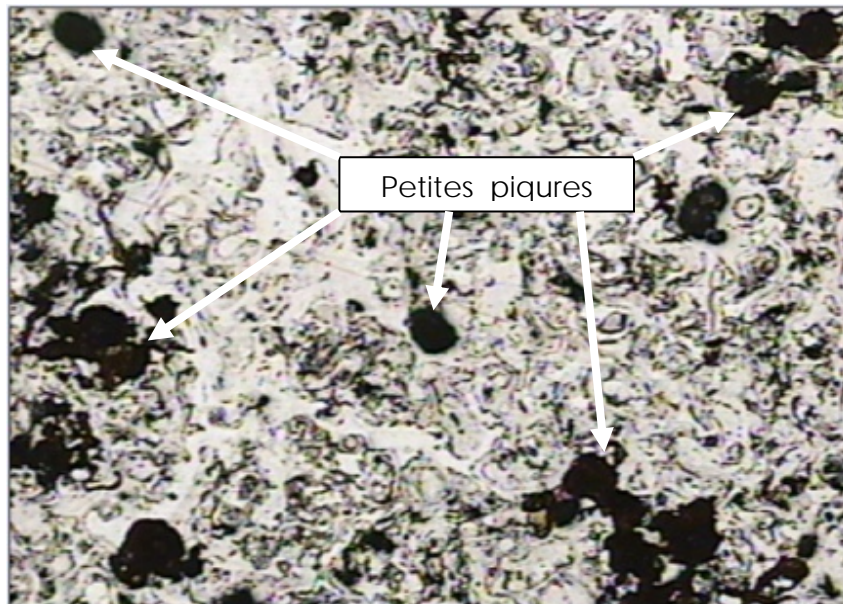


Figure IV-4 Image de l'échantillon (NaCl-3J) (G = 50 fois)

On constate qu'un début de corrosion partielle commence à apparaître sous des taches noires due à une réaction chimique de genre $Fe \leftrightarrow Fe^{2+} + 2e^-$ et le dépôt apparaît sous une couleur blanche. Les taches noires qu'on voit représentent le début de la corrosion par piqure. (Figure IV-4)

L'échantillon (NaCl-8J)

Pour cet échantillon immergé pendant 8 jours, On remarque que la corrosion continue à se propager dans le dépôt par l'augmentation des petites piqures par rapport à l'échantillon précédent. Donc le taux de la corrosion augmente toujours. (figure IV-5)

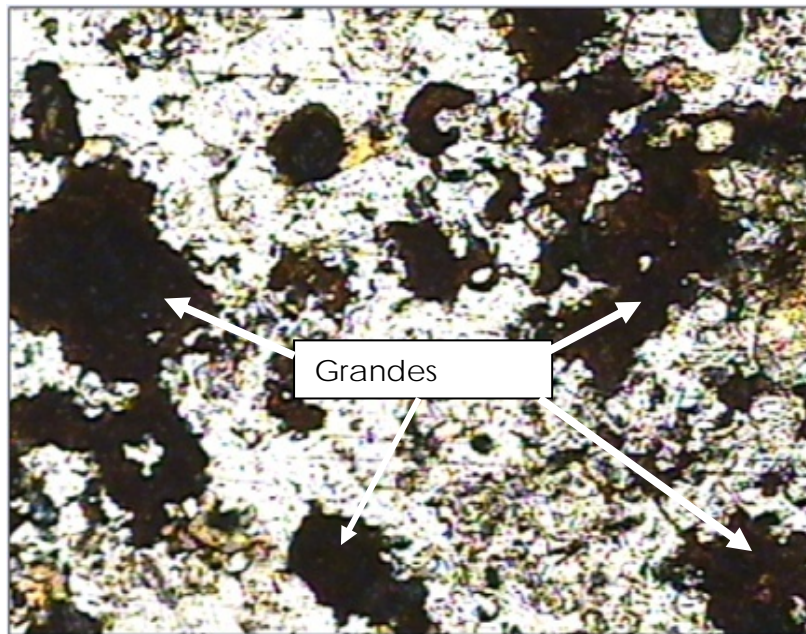


Figure IV-5 : Image de l'échantillon (NaCl-8J) (G = 50 fois)

L'échantillon (NaCl-15J)

Pour cet échantillon, la corrosion est encore plus importante. Le temps a permis de dénuder davantage le substrat au détriment de la dégradation par piqures du dépôt. La surface de contact entre le substrat et la solution est plus importante et les piqures de corrosion de dépôt sont plus grandes et plus profondes. (figure IV-6)

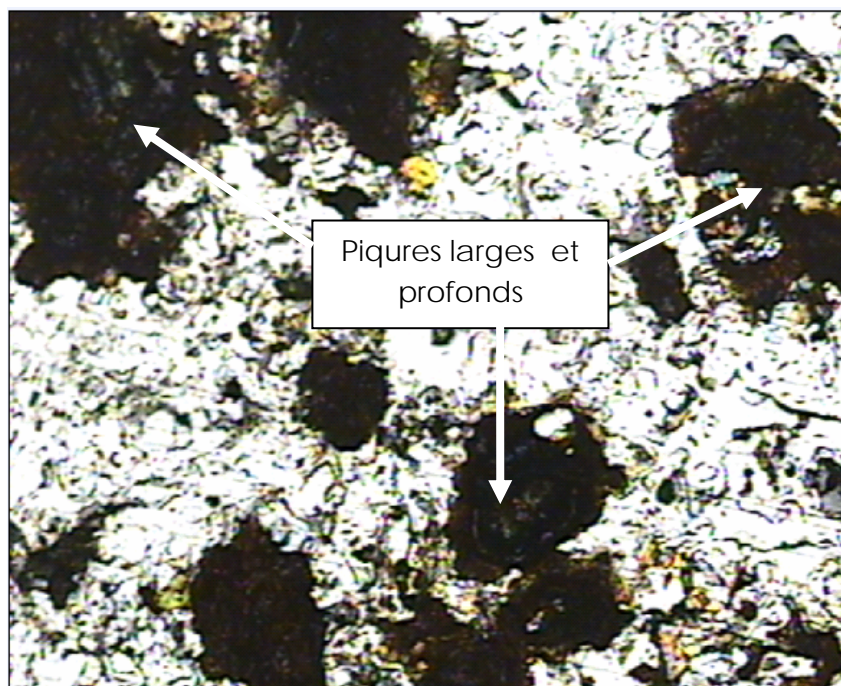


Figure IV-6 : Image de l'échantillon (NaCl-15J) (G = 50 fois).

L'échantillon (NaCl-21J)

Pour ce temps d'immersion, la corrosion se propage mais avec une vitesse moins élevée que l'échantillon 3 cette diminution de vitesse est sans doute due à l'immunité de produit de corrosion. L'oxydation du fer qui donne une couche d'oxyde de fer et forme la rouille peut être le responsable du ralentissement du processus de corrosion et continue d'une manière lente.

On remarque également un gonflement du dépôt provoquant de la corrosion sous la couche du dépôt. L'électrolyte doit avoir pénétrer entre le dépôt et le substrat à travers les pores et les surfaces dégradées donnant lieu à une corrosion caverneuse. Celle-ci conduira vraisemblablement au détachement progressif puis total du dépôt à partir de son substrat. (Figure IV-7)

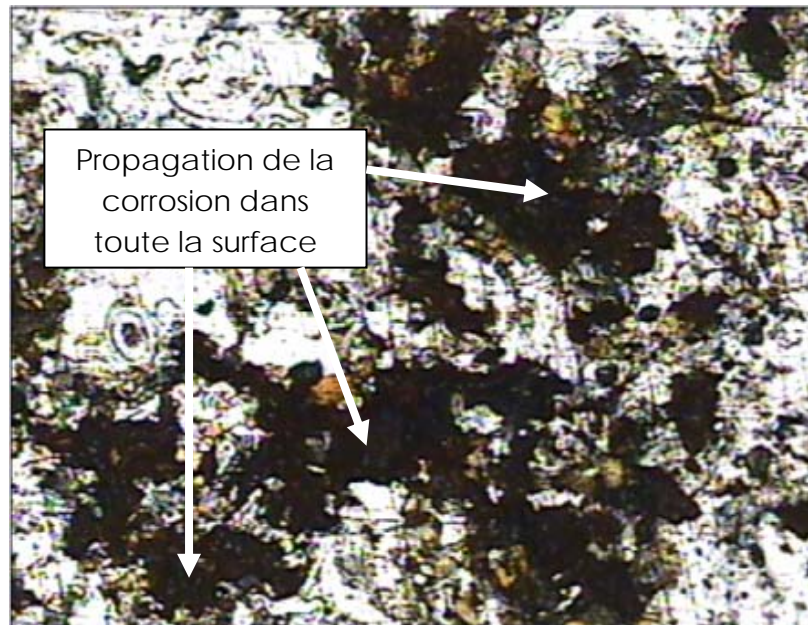


Figure IV-7 : Image de l'échantillon (NaCl-21J) (G = 50 fois).

IV-4-2 CAS DES ECHANTILLONS IMMERGÉS DANS HNO₃ 0,1M :

L'échantillon (HNO₃-3J)

La figure IV-8 représente la surface de cet échantillon. On constate que la corrosion se propage plus rapidement que dans l'échantillon immergé pendant la même durée dans la solution de l'eau de mer (3.4% de NaCl). C'est une corrosion par piqure qui est mise en jeu lors de la dégradation des échantillons.

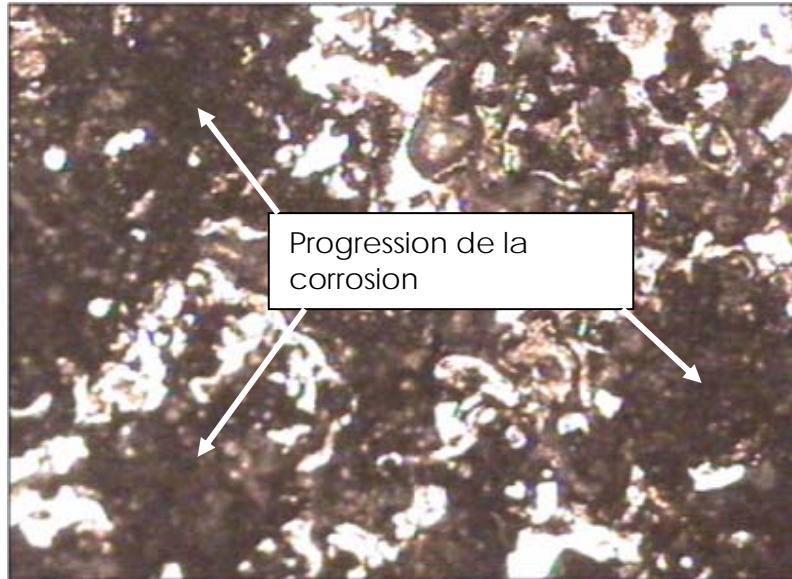


Figure IV-8 : Image de l'échantillon (HNO₃-3J) (G = 50 fois).

L'échantillon (HNO₃-8J)

On remarque que la corrosion continue à se propager dans le dépôt en donnant des plus zones plus foncées que l'échantillon 2 qui immergé dans la solution de NaCl pendant la même durée. Par rapport à l'échantillon précédent, (l'échantillon HNO₃-3J), le processus de la corrosion augmente toujours par l'augmentation du nombre de piqûres. (figure IV-9)



Figure IV-9 : image de l'échantillon (HNO₃-8J) (G = 50 fois).

L'échantillon (HNO₃-15J)

Sur cet échantillon, la corrosion est encore plus importante au point où le substrat est mis à nu. Ceci a permis l'apparition de zones de détérioration importantes. On constate que cette échantillon est plus corrodé que l'échantillon précédente et l'échantillon NaCl-3J qui immergé pendant même durée dans la solution 3.4 % NaCl.

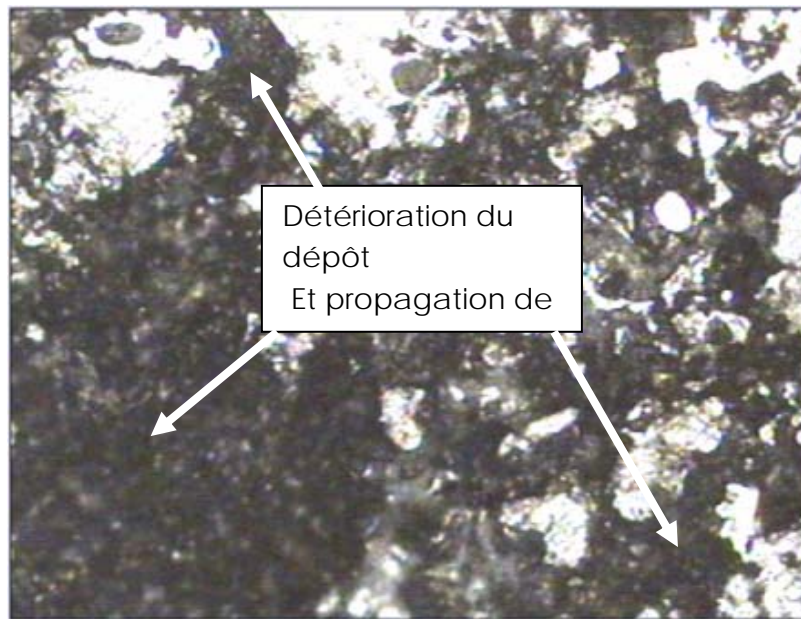


Figure IV-10 : Image de l'échantillon (HNO₃-15J) (G = 50 fois).

L'échantillon (HNO₃-21J)

Le prélèvement de l'échantillon et son passage sous un microscope qui enregistre deux images données en (figure IV-11) et (figure IV-12).

Pour cet échantillon, on remarque que le dépôt s'est complètement détérioré voire même s'est détaché par endroits. Ce détachement se fait sous forme des plaques corrodées suivi d'une corrosion caverneuse.

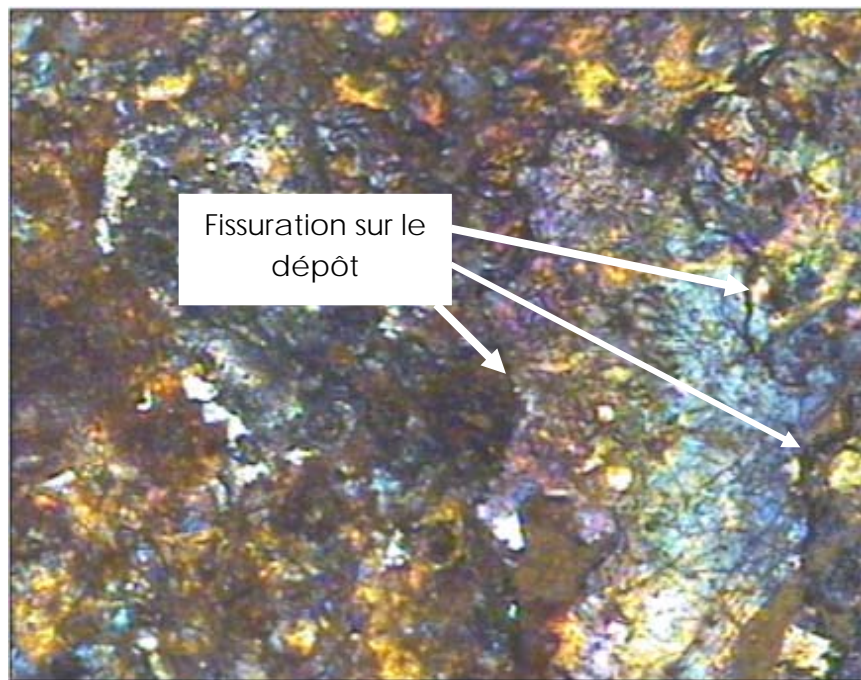


Figure IV-11 : Images pour l'échantillon (HNO_3 -21J) ($G = 50$ fois) montrant des plaques du dépôt en cours de détachement.

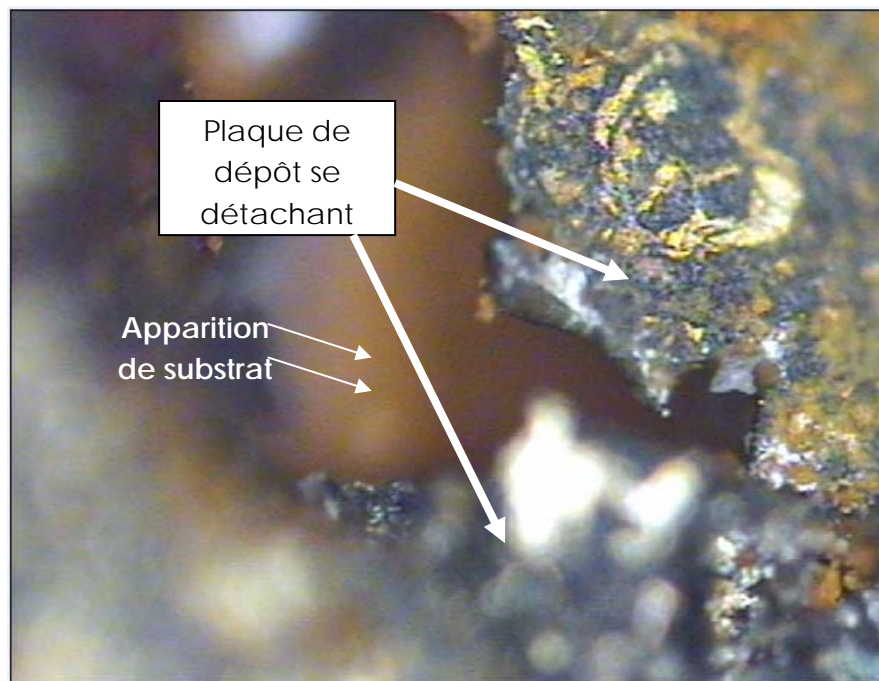


Figure IV-12 : Images pour l'échantillon (HNO_3 -21J) ($G = 100$ fois) montrant des plaques de dépôt se détachés.

IV-4-3 Synthèse

En conclusion, on peut dire que le mécanisme de corrosion de dépôt 55 E projeté à l'arc électrique commence par des petites piques locales pour des temps d'immersion faibles. La corrosion devient de plus en plus importante en fonction du temps et se propage en donnant lieu à l'apparition d'autres piques qui grandissent en volume et en profondeur.

Les temps les plus longs ont provoqué en plus de la corrosion par piques une infiltration des électrolytiques permettant une corrosion caverneuse qui conduit à la détérioration et le détachement complet du dépôt.

Dans toutes les étapes d'immersion des échantillons (3j, 8j, 15, 21j) les échantillons immergés dans l'acide nitrique (HNO_3) sont plus corrodés que les échantillons immergés dans la solution (NaCl).

IV-4 Résultats de l'analyse des images par « image j »

On calcule avec image j (logiciel de traitement d'image) le taux de corrosion pour chaque échantillon et on obtient les valeurs indiquées dans les tableaux suivants.

Temps (jour)	3	8	15	21
Taux (%)	60	66.6	73.56	87

Tableau IV-1 : taux de corrosion dans l'acide HNO_3 .

Temps (jour)	3	8	15	21
Taux (%)	31.1	38.6	49.8	66.5

Tableau IV-1 : taux de corrosion dans la solution de NaCl .

Les valeurs présentées dans les deux tableaux ont permis de tracer les courbes présentées dans la figure IV-13 pour l'acide HNO_3 et la solution NaCl :

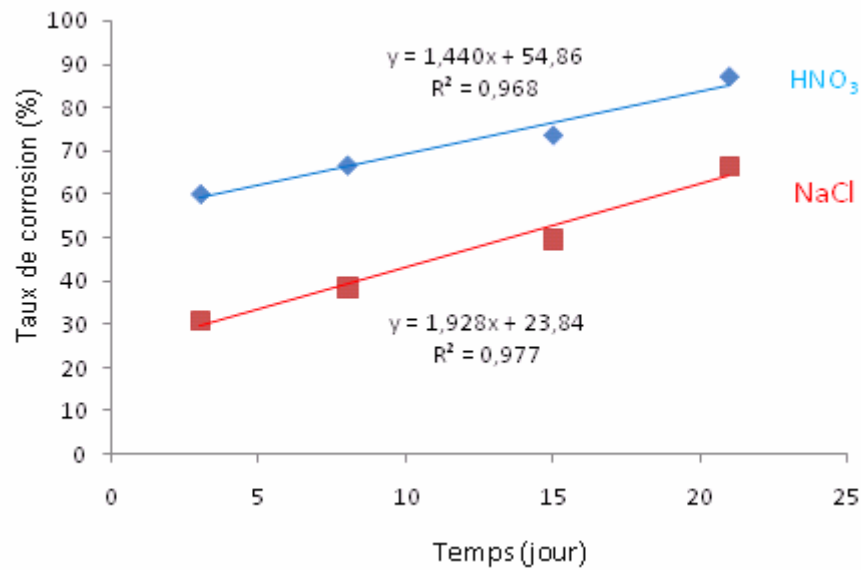


Figure IV-13: Evolution du taux de corrosion en fonction du temps d'immersion.

On voit que le taux de corrosion augmente avec le temps d'immersion pour des deux milieux.

Le taux de corrosion pour les échantillons immergés dans l'acide HNO₃ est plus grand que celui des échantillons immergés dans la solution NaCl. Donc les aciers inoxydables présentent une vulnérabilité plus importante aux milieux acides qu'aux milieux chlorurés.



Conclusion générale

L'intérêt industriel des dépôts d'aciers inoxydables réside principalement dans leurs propriétés mécaniques, anti-usure et protection contre la corrosion, d'autant plus que de nouveaux appareils de projection permettent de revêtir et de rénover des pièces en grande quantité et de formes complexes.

Ces dépôts en acier inoxydable, ont pour but de protéger l'acier des environnements corrosifs. Cependant, il s'est avéré que ces dépôts sont incapables dans certains cas de protéger l'acier dans des milieux fortement corrosifs tels que le chlorure de sodium et l'acide nitrique qui provoque le plus souvent des attaques très localisées.

L'essai réalisé dans cette étude, nous a permis d'élaborer les dépôts et de les caractériser et d'étudier leur comportement vis-à-vis de la corrosion.

Les différents tests réalisés dans cette étude nous ont permis d'avoir les résultats suivants :

1. L'observation micrographique du dépôt a révélé une structure lamellaire typique des dépôts projetés thermiquement, et les défauts existants dans le dépôt projeté tel que les inclusions, les pores et les vides, les oxydes et les particules non fondus.
2. La diffraction des RX du dépôt a confirmé l'éventualité d'une oxydation partielle des éléments d'alliage et d'une transformation de phases pendant la projection.
3. La caractérisation microscopique des échantillons, à la fin des tests immersion, a montré une corrosion localisée du dépôt.

Les dépôts réalisés dans cette étude sont partiellement corrodés dans les premiers temps à courte durée (3jours ,8 jours). Après, elle se développe jusqu'au détachement du dépôt du substrat. Mais cette corrosion a été surtout concentrée au niveau des hétérogénéités et des défauts (pores, inclusions et fissures) de surface du dépôt et aux endroits où l'épaisseur est fine.

Les différents défauts générés pendant le processus de projection ainsi que la forte porosité et le taux d'oxydes étaient à l'origine de cette attaque corrosive.

Au vu des résultats obtenus, nous pensons que :

- La réalisation de dépôts d'épaisseur assez importante et de structure homogène en jouant sur les paramètres de projection.
- La réalisation de post-traitements qui servent à éliminer les phases métastables et qui permettent d'homogénéiser la structure et de réduire le taux d'oxydes et de pores.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] http://www.terolabservices.com/projection_thermique.
- [2] **A. PRONER** ; M1645 revêtement par projection thermique (technique de l'ingénieur) 2005.
- [3] **L. PAWLOWSKI** ; Dépôts physiques Techniques, microstructures et propriétés. Ed PPUR 2003.
- [4] <http://www.tcpc.fr>.
- [5] **S. BARRADAS** ; Etude, à l'aide du choc laser, des mécanismes d'adhérence aux interfaces cuivre / aluminium et cuivre / cuivre obtenues par projection thermique (Thèse pour obtenir le grade de Docteur de l'Ecole des Mines de Paris) (le 7 décembre 2004)
- [6] <http://www.surfatec.org>.
- [7] **DJ.DJEZIRI** ; Comportement électrochimique d'un dépôt en acier inoxydable réalisé par projection thermique. Mémoire de magister à l'ENP. Le 15 novembre 2007.
- [8] **BERANGER, GERARD MAZILLE. Henri** (sous la direction de), corrosion des métaux et alliages – mécanismes et phénomènes 2002.
- [9] **H.UHLIG**. Corrosion et protection, traduit par **JACQUE VOELTZEL**, Dunod PARIS 1970.
- [10] **J-L.CROLET** et **G.BÉRANGER** ; Corrosion en milieu aqueuse des métaux et alliages (M150 technique de l'ingénieur) 2005.
- [11] **D.LANDOLT**, corrosion et chimie de surfaces des métaux. 1997
- [12] **J-C.CATONNÉ** ; Grandeurs caractéristiques d'électrochimie appliquée (technique de l'ingénieur) 2005.
- [13] **D.PETROCOKINO** ; Métaux maintenues à l'état d'anode ou de cathode pendant tout l'emploi (M156 technique de l'ingénieur) 2005.
- [14] http://fr.wikipedia.org/wiki/Corrosion_aqueuse.
- [15] **M.BOUNOUGHAZ** ; Etude de la protection des fonds de bacs pétroliers contre la corrosion par des anodes en zinc. Thèse Présentée au Département de Métallurgie pour l'obtention du grade de Docteur d'Etat.

Ecole national polytechnique d'Alger. 28 Novembre 2006.

[16] **N. LE BOZEC** ; Réaction de réduction de l'oxygène sur les aciers inoxydables en eau de mer naturelle. Thèse pour obtenir le grade de Docteur de l'université de Bretagne Occidentale (2000).

[17] **D.DEVILLIERS** et **M.CHEMLA** ; Cinétique électrochimique dans les systèmes inorganiques (cor930 technique de l'ingénieur) 2005.

[18] <http://www.edu.upmc.fr/chimie/chiminorga/TechExp/CV/CV.html>.

[19] **J-C.CATONNÉ** ; Grandeurs caractéristiques d'électrochimie appliquée (cor 900 technique de l'ingénieur) 2005.

[20] **L.JAUBERT**; Etude de la corrosion uniforme d'acier non alliés et inoxydables. Thèse pour obtenir le grade de docteur. I.N.S.A de Lyon.
Le 24 Septembre 2004.

[21] **C.GABRIELLI** ; Méthodes électrochimiques Mesures d'impédances (P2210 technique de l'ingénieur) 2005.

[22] **L.AVRIL** ; Elaboration de revêtements sur acier inoxydable simulation de la fusion par irradiation laser caractérisation structurale, mécanique et tribologique, thèse présentée pour obtenir le titre de docteur de l'école nationale supérieure d'arts et métiers. Le 4 décembre 2003.

[23] <http://www.xperx.ca/nouvelles3.htm>.

[24] **P.J. CUNAT** ; Aciers inoxydables. Propriétés et résistance à la corrosion (Technique de l'ingénieur M4541) 2005.

[25] http://fr.wikipedia.org/wiki/Nitrate_d'hydrog%C3%A8ne_juin 2008