

**Département de Métallurgie**

**Laboratoire des Sciences et Génie des Matériaux**

**Mémoire de Magister**

**PRESENTE par : Mme DJEZIRI Djamila, Ingénieur d'état en métallurgie**

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

**THEME**

**COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE D'UN  
DEPOT EN ACIER INOXYDABLE REALISE  
PAR PROJECTION THERMIQUE**

Soutenu le 15 novembre 2007 devant le jury composé de :

Mr F.HELLAL  
Mr H.YOUSFI  
Mr M.DJEGHLAL  
Mr B. ZAID  
Mr M.LARIBI

Président  
Examineur  
Examineur  
Examineur  
Directeur de thèse

Professeur  
Maître de conférences  
Maître de conférences  
Maître de Recherche au CRN Draria  
Maître de conférences

Année universitaire : 2007/2008

## ملخص.

تغطية المعادن الغير قابله للأكسدة بعازل, عن طريق القذف الحراري, تستعمل غالبا كحل امثل من اجل تحسين خصائص هذه المعادن ضد قابلية الأكسدة. في هذا العمل, تم إنجاز الأغطية العازلة بواسطة القذف الحراري عن طريق القوس الكهربائي.

الخصائص التي تمت دراستها تتعلق بالتركيبية الداخلية لهذه العوازل و قابلية الأكسدة. و لدراسة هذه الخصائص, تم الاستعانة بالدراسة الكهروكيميائية في المحلول المؤكسد كلورور الصوديوم. قياس الكمونات, الاستقطاب الكموني, الدراسة الطيفية للمعاوقة الألكتروكيميائية, الدراسة المسامية والدراسة المجهرية مع الأشعة السينية.

الخصائص الألكتروكيميائية لهذه العوازل من المعادن الغير قابلة للأكسدة, كانت متأثرة بالمسام والشقوق الصغيرة الموجودة على سطحها و الجزيئات الغير مذابة. فعندما يدخل المحلول الكهروليتي عن طريق هذه الشوائب إلى المعدن الأساس, تحدث حاشدة غلفانية في الحد المشترك بين العازل و المعدن الأساس, مؤديا إلى انفصال العازل وتآكل المعدن الأساس. لكن تجدر الإشارة بأن هذه الأكسدة حدثت فقط في الأماكن القابلة للأكسدة وفي المنطقة ذات السمك الصغير.

الكلمة المفتاح/ قابلية الأكسدة, القذف الحراري, القوس الحراري, الدراسة الكهروكيميائية

## Résumé :

Les dépôts d'acier inoxydable produits par différents procédés de projection thermique sont souvent employés pour améliorer le comportement à la corrosion des aciers. Dans cette étude, les dépôts d'acier inoxydable ont été réalisés moyennant le procédé de projection Arc-fil.

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

Le comportement électrochimique des dépôts d'acier inoxydable a été fortement influencé par la porosité, la présence des microfissures, et également des particules non fondues. Une fois que l'électrolyte atteint le substrat par l'intermédiaire de ces

défauts, une pile galvanique 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 piqûration et aussi dans les endroits où l'épaisseur est très fine.

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

#### Abstract:

The stainless steel coatings produced by different thermal spraying processes are usually used to improve the corrosion behaviour of steel surfaces. In this study the coatings of stainless steel were produced using wire-arc thermal spray process.

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

The electrochemical behaviour of the stainless steel coatings was strongly influenced by porosity, the presence of micro-cracks, and also of un-melted particles. Once the electrolyte reached the steel substrate via these defects, the galvanic pair formed between the coating and substrate accelerated corrosion, leading to the depletion of the coating. But this corrosion was especially concentrate in places favourable to pitting and with small thickness.

Key words: Corrosion, Thermal spray, wire-arc, electrochemical behaviour.

## **REMERCIEMENTS**

Ce travail a été réalisé à l'Ecole Nationale Polytechnique au sein du laboratoire des Sciences et Génie des Matériaux du département de Métallurgie en collaboration avec le laboratoire de corrosion et d'électrochimie du département de Métallurgie du Centre de Recherche Nucléaire de Draria (CRND).

Je tiens tout d'abord à remercier, Monsieur M. LARIBI, Maître de conférences à l'ENP, pour avoir assuré la direction de ce travail, et pour m'avoir apporté la rigueur scientifique nécessaire à son bon déroulement.

J'adresse également mes remerciements à Mr F. HELLAL pour son aide et son encouragement et aussi de m'avoir fait l'honneur de présider le jury.

A Mr B. ZAID, Maître de Recherche au CRND, j'exprime ma gratitude pour son aide et ses conseils précieux qui ont largement contribué à l'avancée de ce travail et aussi de faire partie du jury.

J'exprime ma sincère reconnaissance à Mr M. E. DJEGHLAL pour ses encouragements et pour avoir accepté de juger ce travail.

Que Mr H. YOUSFI, trouve ici mes remerciements pour avoir accepté de faire partie du jury.

A mes professeurs du département de métallurgie, j'exprime mes sincères remerciements pour leurs conseils et leurs encouragements qui, tout au long de ses trois années, ont largement contribué à l'avancée de ce travail.

Je voudrais également remercier Monsieur S. LEKHAL du département de Génie Civil à l'ENP pour son aide précieuse et ses encouragements.

Je tiens également à remercier le personnel de l'unité Algérie Métallisation pour leur contribution à l'avancée de ce travail.



J'adresse aussi mes remerciements à tous les membres du centre de recherche nucléaire de Draria, techniciens et personnels administratifs avec qui j'ai eu le plaisir de travailler.

Mes remerciements et ma gratitude s'adressent enfin à tous ceux qui d'une manière ou d'une autre ont contribué à l'élaboration de ce travail.



*A mes chers parents ;  
A mon mari ;  
A mes adorables filles Sonia, Katia et Melissa ;  
A toute la famille DJEZIRI et la famille AIT AHCENE ;  
A mes amies.*



## *Liste des figures*

Figure I.1 : Place de la projection thermique dans les traitements de surface.....	19
Figure I. 2 : Principe fondamental de la projection thermique.....	20
Figure I.3 : Microstructure d'un dépôt projeté thermiquement.....	20
Figure I.4 : Schéma du principe d'un pistolet flamme-poudre.....	21
Figure I.5 : Principe de fonctionnement d'un pistolet flamme fil .....	22
Figure I.6 : Représentation schématique du procédé HVOF.....	23
Figure I.7 : Procédé HVOF en cours de fonctionnement .....	23
Figure I.8: Microstructure d'un dépôt HVOF de carbure de tungstène à 12% de Cobalt .....	24
Figure I.9 : Principe du fonctionnement d'un canon à détonation.....	25
Figure I.10 : Principe de la projection par plasma à l'air .....	27
Figure I.12 : Microstructure d'un dépôt de molybdène réalisé par le procédé plasma .....	28
Figure I.13 : Schéma du dispositif de projection à l'arc électrique.....	29
Figure I.14: Arc électrique en cours de fonctionnement.....	30
Figure I.15 : Schéma de la tête d'un pistolet de projection à l'arc équipé d'un système de gaz d'atomisation secondaire.....	30
Figure 1.16 : Microstructure d'un dépôt de Cr projeté à l'arc électrique .....	32
Figure I.17 : Coupe du dépôt projeté thermiquement .....	33
Figure II.1 : Structure électrique de l'interface métal-solution.....	42
Figure II.2 : Diagramme de Pourbaix illustrant les conditions de corrosion, de passivation et d'immunité du fer.....	43
Figure II.3 : Etapes des réactions de corrosion d'un métal en milieu liquide.....	45
Figure II.4: Représentation schématique d'une courbe de polarisation .....	47
Figure II.5 : Dispositif expérimental permettant de tracer les courbes de polarisation .....	48

Figure II.6 : Positionnement de l'électrode de référence par rapport à l'électrode de travail.....	48
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.....	50
Figure II.8: Courbe de polarisation des réactions de transfert de charges, dont l'une est limitée par la diffusion d'une espèce.....	50
Figure II.9 : Dispositif expérimental permettant de tracer les spectres d'impédance.....	53
Figure II.10 : Représentation vectorielle de l'impédance dans le plan complexe.....	56
Figure II.11: Représentation de l'impédance d'une interface électrode/solution : (a) plan de Nyquist, b et c plans de Bode.....	57
Figure II.12 Classification générale des aciers inoxydables.....	
Figure II.13 : Courbe anodique de polarisation d'un acier inoxydable en milieu acide .....	58
Figure II.14: Mécanisme de corrosion par piqûres.....	59
Figure II.15 : Microstructures de dépôts 316L projetés par arc. Atomisation sous (a) air ; (b) CO <sub>2</sub> .....	61
Figure II.16 : Graphe montrant la relation entre la densité et la porosité des dépôts.....	64
Figure III.1 : Pistolet de projection à arc électrique « Arc spray 234 » ayant servi à la projection de l'acier inoxydable 55E .....	68
Figure III.2 : la technique de projection.....	69
Figure III.3.a. Schéma de profil d'une électrode.....	69
Figure III.3.b. Vue de face d'une électrode.....	69
Figure III.4 : Montage expérimental de l'appareillage électrochimique.....	76
Figure III.5 : La cellule électrochimique.....	76
Figure IV.1 : Micrographie du dépôt projeté thermiquement.....	79
Figure IV.2 : Image au microscope optique de l'interface du dépôt .....	80
Figure IV.3 : Spectre de diffraction des RX du dépôt 55E.....	80
Figure IV.4 : Superposition des potentiels d'abandon.....	82

Figure IV.5 : Superposition des trois courbes potentiodynamique.....	83
Figure IV.6 : Superposition des résistances de polarisation.....	86
Figure IV.7 : Micrographie de l'acier inoxydable 304L .....	88
Figure IV.8: Micrographie du substrat XC18.....	88
Figure IV.9 : Micrographie du dépôt 55E.....	88
Figure IV.10 : Image du début (a) et la fin (b) de l'essai de corrosion.....	89
Figure IV.11 : Courbe potentiodynamique cyclique du substrat XC18.....	90
Figure IV.12 : Courbe potentiodynamique cyclique du dépôt 55E.....	90
Figure IV.13 : Courbe potentiodynamique cyclique de l'acier inoxydable massif 304L.....	91
Figure IV.14 : Spectre d'impédance en représentation de Nyquist (a) et Bode (b) du substrat.....	93
Figure IV.15 : Spectre d'impédance en représentation de Nyquist (a) et Bode (b) de l'acier inoxydable 304L .....	94
Figure IV.16 : Spectre d'impédance en représentation de Nyquist (a) et Bode (b) en du dépôt 55E .....	95
Figure IV.17: Circuit électrique équivalent modélisant les deux aciers 304L et XC18.....	96
Figure IV.18 : (a) Représentation schématique du dépôt dans la solution corrosive NaCl , (b) le circuit électrochimique équivalent correspondant.....	97
Figure IV.19 : Micrographie de l'échantillon A.....	100
Figure IV.20 : Micrographie de l'échantillon B.....	101
Figure IV.21 : Micrographie de l'échantillon C.....	101
Figure IV.22 : Micrographie de l'échantillon D.....	102
Figure IV.23 : Micrographie de l'échantillon E.....	102
Figure IV.24 : Micrographie au MEB de l'échantillon B.....	103
Figure IV.25 : Micrographie au MEB de l'échantillon C.....	103
Figure IV.26 : Micrographie au MEB de l'échantillon D.....	104
Figure IV.27 : Micrographie au MEB de l'échantillon E.....	105



Figure IV.28 : Superposition des courbes potentiodynamiques des échantillons A, B, C et D.....	106
Figure IV.29 : Evolution de la $R_p$ du dépôt en fonction du temps.....	107
Figure IV.30 : Micrographies des dépôts A, B, C et D.....	108
Figure IV.31 : Spectre d'impédance en représentation de Nyquist du dépôt A.....	110
Figure IV.32 : Spectre d'impédance en représentation de Nyquist du dépôt B.....	110
Figure IV.33 : Spectre d'impédance en représentation de Nyquist du dépôt C.....	111
Figure IV.34 : Spectre d'impédance en représentation de Nyquist du dépôt D.....	111
Figure IV.35 : Superposition des spectres d'impédance en représentation de Nyquist des dépôt A, B, C et D .....	111
Figure IV.36 : schéma illustratif des dépôts avec augmentation de l'épaisseur (a) et sous-couche protectrice (b).....	113

## *Liste des tableaux*

Tableau II.1 : Liste des différents éléments et leurs fonctions de transfert correspondant.....	55
Tableau II.2 : Résultats d'analyse aux RX d'un dépôt d'acier bas carbone projeté à l'arc- fil.....	62
Tableau II.3 : Comparaison de la teneur en oxyde et de la porosité de dépôts d'acier inoxydable 316L projetés par arc-fil et HVOF.....	63
Tableau III.1 : Composition chimique du substrat en acier XC18.....	67
Tableau III.2 : Composition chimique des fils en acier inoxydable 55E .....	67
Tableau III.3: Conditions de projection thermique.....	68
Tableau III.4 : Composition chimique de l'acier inoxydable massif 304L .....	70
Tableau IV.1 : Evaluation du taux de porosité et d'oxydes dans le dépôt.....	81
Tableau IV.2 : Paramètres cinétiques obtenues à partir des courbes potentiodynamiques en milieu NaCl à 3.5%.....	84
Tableau IV.3 : Paramètres cinétiques obtenus à partir des diagrammes d'impédance le substrat XC18 et l'acier 304L en milieu NaCl à 3.5%.....	96
Tableau IV.4 : Paramètres obtenus à partir des diagrammes d'impédance du dépôt en milieu NaCl.....	98
Tableau IV.5 : Paramètres cinétiques obtnus à partir des courbes potentiodynamiques avec des durées d'immersion.....	107

# SOMMAIRE

<b>Introduction générale</b> .....	15
------------------------------------	----

## PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

### Chapitre I : Projection thermique

I.1 Introduction .....	18
I.2 Principe de la projection thermique.....	18
I.3. Techniques de projection thermique.....	19
I.3.1. Projection à flamme .....	20
I.3.2 Projection à haute vitesse (HVOF).....	22
I.3.4 Projection hypersonique à tir discontinu .....	24
I.3.5. Projection flamme avec refusions .....	25
I.3.6. La projection plasma .....	26
I.3.7 Projection à l'arc électrique .....	28
I.3.7.1 Avantages et inconvénients de la projection à l'arc électrique .....	31
I.3.7.2 Formation du dépôt .....	32
I.3.7.3 Caractéristiques générales des dépôts.....	33
1. Microstructure .....	33
2. Teneur en oxydes et porosité .....	34
3. Adhérence et dureté .....	34
4. Contraintes résiduelles .....	35
5. Résistance à la corrosion .....	36
I.3.7.4 Préparation du substrat .....	36
I.3.7.5 Traitement des dépôts après la projection (post-traitement) .....	37

### Chapitre II : Electrochimie

II.1 Introduction .....	39
II.2 Potentiel d'équilibre d'une électrode .....	39
II.2.1 Equation de Nernst .....	40
II.2.2 Processus aux interfaces .....	40
1. Interface électrode/électrolyte .....	40

2. Conditions de corrosion et prévision thermodynamique .....	42
II.3 La cinétique électrochimique .....	44
II.4 Polarisation et surtension d'une électrode .....	46
II.5 Courbes de polarisation .....	47
II.6 Méthodes électrochimiques .....	51
II.6 1. La méthode de Tafel .....	51
II.6 2. La méthode de résistance de polarisation .....	51
II.6.3 La méthode d'impédance électrochimique .....	52
II.7 Aciers inoxydables.....	56
II.7.1 Structure et caractéristiques.....	56
II.7.2 La passivité des aciers inoxydables.....	57
II.7.3 Corrosion des aciers inoxydables.....	58
II.7.3.1 Corrosion par piqûres .....	58
II.8. Résistance à la corrosion des dépôts projetés thermiquement .....	60
II.8.1 Dépôt d'acier inoxydable .....	61
II.8.2 Influence des procédés de projection sur la corrosion des dépôts.....	63

## PARTIE EXPERIMENTALE

### Chapitre III: Matériaux et Méthodes

III. Matériaux utilisés.....	67
III.1. Le substrat.....	67
III.2. Le dépôt projeté .....	67
III.3. Préparation des électrodes .....	69
III.4. Techniques d'analyses .....	70
III.4.1. Analyse en microscopie optique .....	70
III.4.2. Analyse d'image.....	71
III.4.3. Le test de porosité et le taux d'oxyde.....	71
III.4.4 Mesure de l'épaisseur .....	72
III.4.5 Diffraction des RX.....	72
III.4.6. Caractérisation électrochimique .....	72
1. Milieu d'essai .....	73
2. Mesures électrochimiques .....	74
3. Tests d'immersion en milieu corrosif .....	77
4. Tests d'impédance .....	77

## Chapitre IV: Résultats et Discussions

IV.1 Caractérisation microscopique .....	79
IV.2 Analyse par diffraction des RX.....	80
IV.3 Test de porosité et taux d'oxyde .....	81
IV.4 Caractérisation électrochimique .....	82
IV.4.1 Potentiel d'abandon .....	82
IV.4.2 Courbes de polarisation potentiodynamiques .....	83
IV.4.3 Calcul de la résistance de polarisation .....	86
IV.5 Les tests potentiodynamiques cycliques .....	90
IV.6 Les tests d'impédance électrochimique.....	92
IV.7 Tests d'immersion en milieu corrosif.....	99
IV.8 Comportement à la corrosion des dépôts séjournés.....	106
IV.8.1 Courbes potentiodynamiques.....	106
IV.8.2 Tests d'impédance après immersion .....	110
Conclusion .....	114
Références bibliographiques .....	118



## INTRODUCTION

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

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 hydrodynamique 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 matériaux métalliques 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 au 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 sans modifier les propriétés de volume de la pièce 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 du comportement électrochimique d'un dépôt en acier inoxydable réalisé par projection thermique à l'arc électrique, sur un acier à usage courant de type XC18.

Pour ce faire, 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 qui permet de situer le procédé arc-fil, puis une étude plus approfondie sur ce dernier procédé. Cette étude 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 revue des propriétés des dépôts qui seront le sujet de notre étude.

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

Une synthèse de cette étude théorique de 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 des dépôts et leurs caractérisations tant microstructurales qu'électrochimiques 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 les dépôts. Les dispositifs expérimentaux (matériaux et montages) ainsi que les techniques d'études adoptées dans ce travail sont exposés dans ce chapitre. Il s'agit principalement des méthodes électrochimiques (Polarisation potentiodynamique, Polarisation cyclique, Spectroscopie d'impédance électrochimique), ainsi que l'étude microscopique, la diffraction des RX et l'EDAX qui ont été utilisées pour caractériser l'état de surface des dépôts.

Le quatrième chapitre est réservé à la présentation des différents résultats obtenus, suivie par des discussions et des interprétations.

Ce travail sera finalement clôturé par une conclusion générale, des recommandations et des perspectives.

## ***CHAPITRE N°1 : Projection Thermique***

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

### *1.1 Introduction :*

Différentes technologies de dépôt et traitements de surface permettent d'apporter un matériau à la surface d'une pièce pour en changer les propriétés de surface. Parmi les techniques les plus utilisées nous pouvons citer : l'électrodéposition, les dépôts chimiques, l'immersion dans un bain de métal en fusion, les dépôts physiques ou chimiques en phase vapeur (PVD et CVD) et la projection thermique.

Ces traitements de surface jouent un rôle fondamental dans la maintenance et la prévention des pièces mécaniques. Leur aspect économique est considérable dans la lutte contre la corrosion et l'usure.

D'autres exigences et objectifs conditionnent l'utilisation de ces traitements tel que :

- ☞ L'amélioration de l'aspect ;
- ☞ La conductibilité et l'isolation électrique ;
- ☞ La conductibilité et l'isolation thermique ;
- ☞ L'amélioration des caractéristiques de glissement ;
- ☞ La soudabilité ;
- ☞ La modification des propriétés optiques ;
- ☞ L'antioxydation à haute température.

La projection thermique occupe une place considérable dans le monde des traitements de surface. Son apparition date de 1909 grâce à l'invention de l'ingénieur suisse 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. [1, 2, 3]

Les techniques de projection thermiques se développent suivant trois axes [3] :

- ↻ L'augmentation de l'énergie cinétique des particules ;
- ↻ L'amélioration de la productivité de projection ;
- ↻ Le meilleur contrôle d'atmosphère de projection.

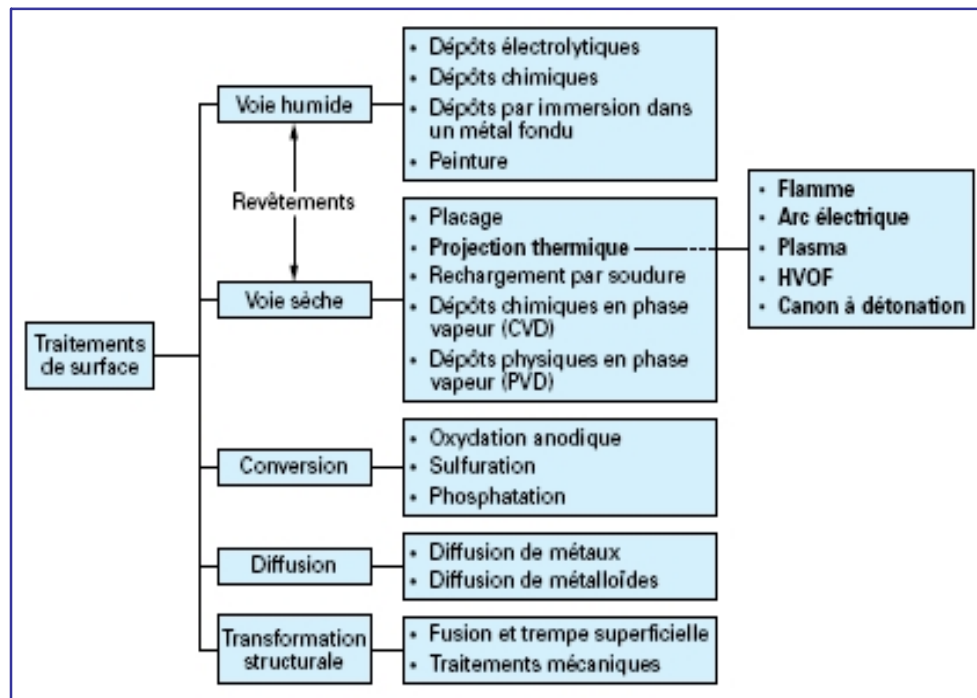


Figure I.1 : Place de la projection thermique dans les traitements de surface [1]

## I.2 Principe de la projection thermique :

La projection thermique regroupe l'ensemble des procédés grâce auxquels un matériau d'apport est fondu ou porté à l'état plastique à l'aide d'une source de chaleur, puis est projeté sur la surface à revêtir sur laquelle il se solidifie. [1]

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) [1,3]. Un gaz vecteur permet une pulvérisation de la matière, et le transport des gouttelettes ainsi formées jusqu'à la surface à revêtir. (Figure I.2)



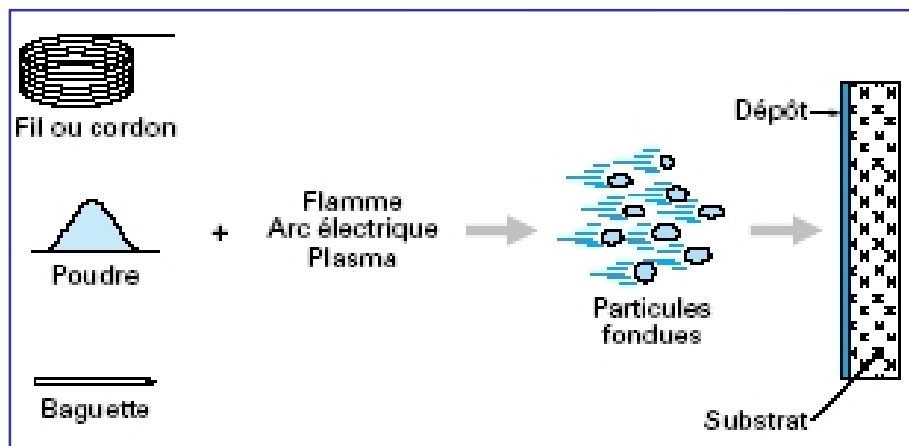


Figure I. 2 : Principe fondamental de la projection thermique [1]

Les dépôts formés par projection thermique sont obtenus par empilements successifs de gouttelettes de matériau fondu ou à l'état pâteux. La structure ainsi formée est de type lamellaire [1,3] comme c'est décrit dans la figure I.3.

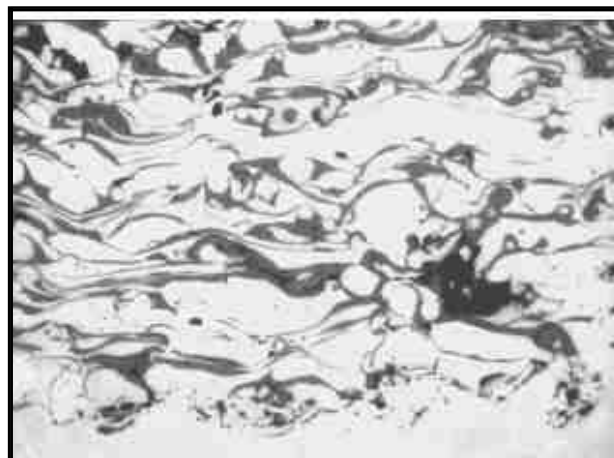


Figure I.3 : Microstructure d'un dépôt projeté thermiquement [4]

### I.3. Techniques de projection thermique :

#### I.3.1. Projection à flamme :

Le procédé de projection se fait dans une atmosphère ambiante par une flamme basée sur la combustion d'un carburant sous forme gazeuse avec l'oxygène de l'air. Dans la technologie dite flamme-poudre, le matériau est introduit sous forme de

poudre dans la flamme diffusante qui le véhicule jusqu'au substrat. La température de la flamme est comprise entre 3000 et 3350 K. [1, 2,3].

La vitesse des particules projetées par la flamme est faible (~50m/s) et c'est pourquoi elles sont souvent accélérées avec de l'air. La distance entre la buse et le substrat est comprise entre 100 et 200 mm afin que les particules de poudre aient un temps de séjour suffisamment long pour être fondues.

La projection à flamme est très bien adaptée pour projeter les métaux (Zn, Ni, Al, Mo...) ou les alliages (bronze, NiAl, l'acier inoxydable) [3]. Ces matériaux sont projetés sous forme d'une poudre de taille de 5 à 100 $\mu$ m, avec un débit variant de 30 à 100 g/min ou sous forme de fils de diamètre  $d = 2.3$  à 6mm avec un débit massique de l'ordre de 80 à 650 g/min [3]

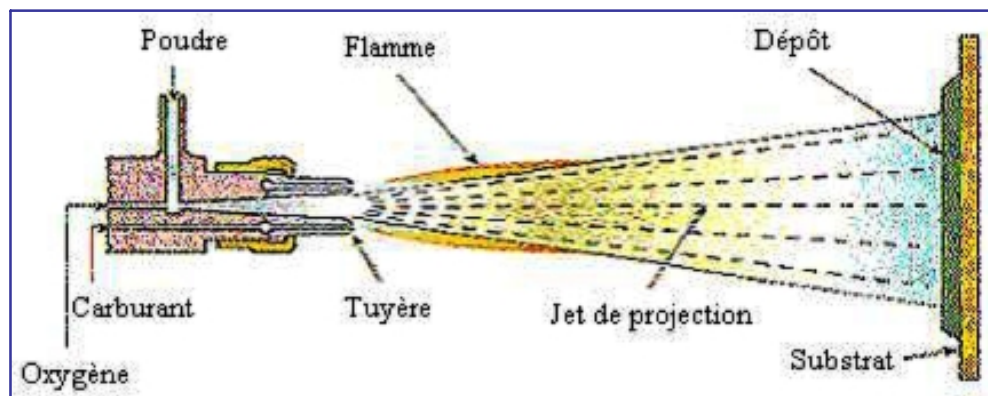
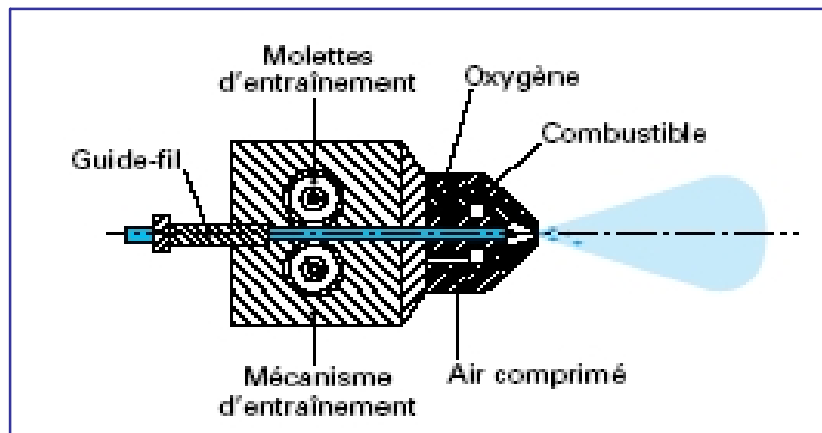


Figure I.4 : Schéma du principe d'un pistolet flamme-poudre [2]

Il existe également le procédé « projection flamme fil » où le matériau d'apport est sous forme de fil, de baguette ou de cordon. Il utilise les mêmes gaz que ceux utilisés en projection flamme-poudre (oxygène+gaz combustible) auxquels s'ajoute de l'air comprimé servant à l'atomisation de l'extrémité fondue des fils. [1,2]

La vitesse des particules est plus élevée (environ 150m/s). La température de l'extrémité du fil peut atteindre 0,95 fois la température de la flamme, ce qui permet de projeter des céramiques. Les taux horaires varient de 1 kg/h à plus de 30 kg/h en fonction du matériau, des diamètres de fil ou de baguette utilisés et des propriétés de dépôts recherchées.



**Figure I.5 : Principe de fonctionnement d'un pistolet flamme fil [1]**

### I.3.2 Projection à haute vitesse (HVOF) :

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 [1]

Deux procédés sont développés, leur différence tenant essentiellement à des critères d'ordre économique :

- 🔗 Le procédé HVOF: High Velocity Oxygen Fuel;
- 🔗 Le procédé HVOF : High Velocity Air Fuel.

La technique de la projection HVOF a été développée à la fin des années 1970 et début des années 1980. Le procédé HVOF utilise la combustion de deux gaz: d'une part, l'oxygène  $O_2$  et d'autre part un gaz tel que le propane, propylène, tétrène ou hydrogène. (Figures I.6 et I.7)

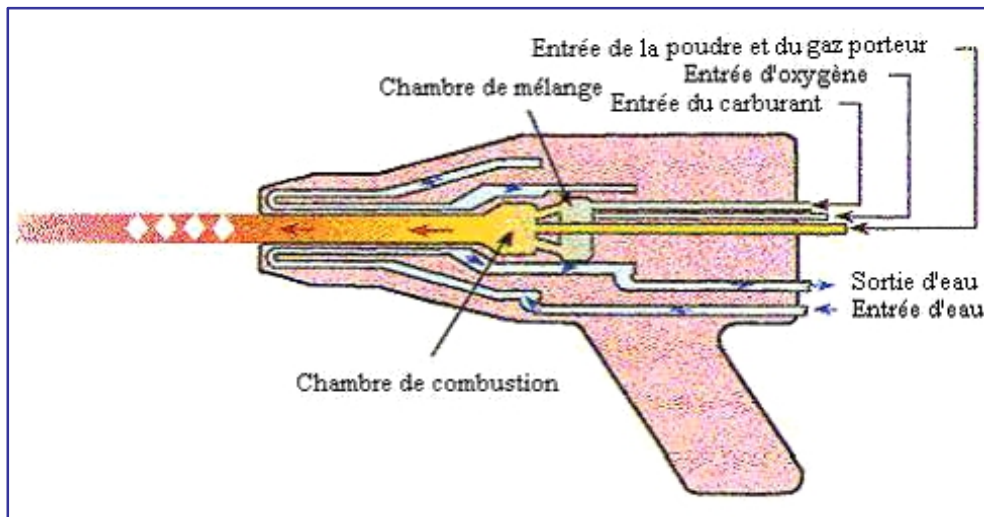


Figure I.6 : Représentation schématique du procédé HVOF [2]



Figure I.7 : Procédé HVOF en cours de fonctionnement [4]

Le procédé HVOF utilise quant à lui un mélange kérosène - air comprimé pour la combustion. Les gaz de combustion pénètrent dans la chambre de combustion puis sont éjectés du pistolet sous l'effet de la pression élevée (5 à 7 bar). La poudre est injectée à l'aide d'un gaz neutre dans la flamme [1]

Le matériau à projeter se présente généralement sous forme de poudre. Il est injecté à l'aide d'un gaz neutre dans la flamme où il est fondu et accéléré dans la tuyère à une vitesse de 300 – 600 m/s [2,3]. Les principales applications de ce procédé sont la projection de cermets ( $WC-Co$ ,  $Cr_3C_7-Co$  ou  $NiCr$ ), de métaux, d'alliages et d'alliages auto fusibles [2].

Le procédé HVOF travaille à une température relativement basse et à une grande vitesse de projection de poudre, conduisant à une amélioration marquée des dépôts. [5] (figure I.8)

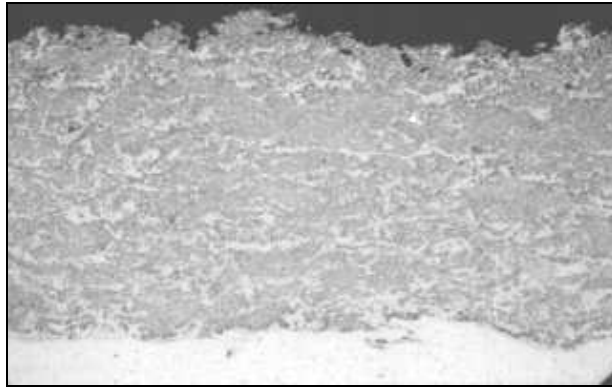


Figure I.8: Microstructure d'un dépôt HVOF de carbure de tungstène à 12% de Cobalt [4]

#### I.3.4 Projection hypersonique à tir discontinu :

Cette technique de projection consiste à introduire le matériau d'apport (sous forme de poudre) dans un tube appelé canon à détonation (figure 1.9), en même temps que le gaz de combustion (oxygène, acétylène). Ce mélange explose grâce à une étincelle, à la fréquence de huit allumages par seconde. La poudre est ainsi chauffée et éjectée à très grande vitesse (950 m/s) par l'onde de choc créée [1], le régime de projection est donc discontinu. Entre chaque tir, un balayage avec un gaz neutre est pratiqué.

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 ( $R_a = \pm 3 \text{ mm}$ ), 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. [2,3]

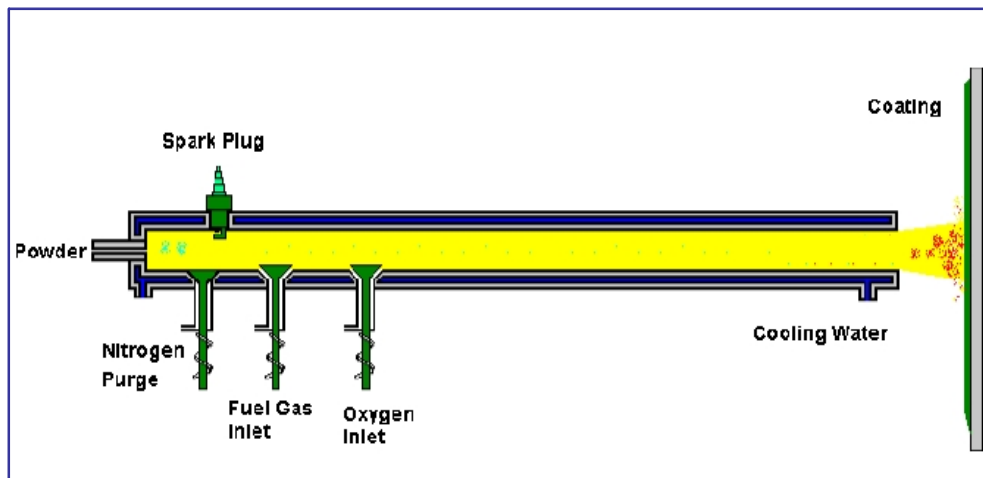


Figure I.9 : Principe du fonctionnement d'un canon à détonation [4]

Les revêtements par canon à détonation sont réservés aux pièces techniques nécessitant une qualité de dépôt optimale. Les matériaux les plus fréquemment utilisés sont les carbures de chrome ou de tungstène avec un liant métallique (Ni ou Co), l'alumine et l'oxyde de chrome. Une des principales applications de cette technique est la protection de rouleaux d'imprimerie par le cermet WC-Co et le revêtement de têtes de foreuses.

#### I.3.5. 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. [1]

Les alliages utilisés pour ces dépôts sont des alliages auto fusibles, généralement des alliages à base de 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 opérations de projection et de refusion sont réalisées avec les torches à gaz ou les pistolets flamme poudre ou flamme fil. La mise en oeuvre de ce procédé est relativement simple, mais certain nombre de précautions doivent être prises :

↻ L'écart solidus/liquidus des matériaux d'apport doit être suffisant (au moins 30°C), afin de permettre une refusion régulière de la surface traitée ;

↻ 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, d'une part, 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. [1]

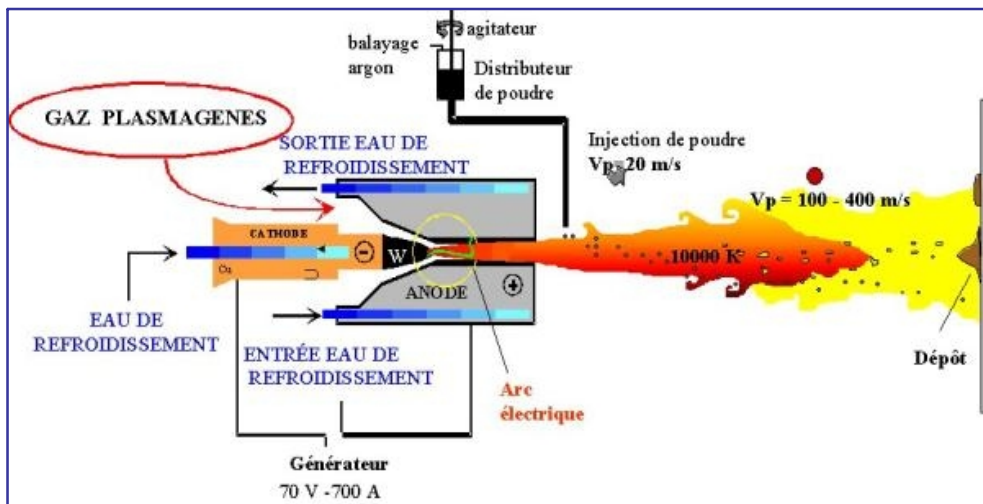
#### I.3.6. La projection plasma :

Le procédé de projection par plasma a été breveté au début des années 1960 [3]. C'est une technique très utilisée mais fortement directionnelle et consommatrice de poudres et difficile à mettre en oeuvre pour des pièces de forme complexe. [6]

Dans la projection plasma, le matériau à déposer est introduit, au moyen d'un plasma thermique créé par l'ionisation partielle d'un gaz plasmagène, dans le jet d'une torche à plasma sous forme de grains de poudre de 20 à 100 µm de diamètre.

Le jet de plasma est caractérisé par des températures comprises entre 10000 et 14000K, avec une vitesse maximale de 800m/s. Celles-ci dépendent essentiellement de la composition du gaz plasmagène et de son enthalpie spécifique [6].

Les torches conventionnelles utilisées en projection plasma sont constituées d'une cathode de tungstène en forme de tige et d'une anode concentrique de cuivre qui assure également le rôle de tuyère. Le gaz plasmagène circule entre ces deux composants [6,7]



**Figure I.10 : Principe de la projection par plasma à l'air [6]**

Après fusion, les gouttelettes du matériau devenu liquide sont projetées à grande vitesse sur la surface du substrat. La flamme plasma résulte de la détente à grande vitesse dans une anode tuyère d'un gaz plasmagène (par ex. Ar + 10 % H<sub>2</sub>) ionisé lors de son passage dans une chambre à arc [2, 7, 8].

Le dispositif de projection est installé dans une enceinte dans laquelle on pratique une forte dépression (à environ P= 0,05 bar). Ceci permet d'éviter l'oxydation des particules projetées, d'augmenter la vitesse des gaz dans le jet de plasma et d'allonger la flamme qui augmente la vitesse d'impact des particules fondues et, par voie de conséquence, diminue la porosité de la couche formée [2,8].

Enfin, il faut noter que cette technique autorise un décapage ionique initial en polarisant la surface du substrat, ce qui augmente l'adhésion du revêtement sur le substrat. Les dépôts obtenus sont adhérents, faiblement tendus et peuvent atteindre des épaisseurs importantes.





**Figure I.12 : Microstructure d'un dépôt de molybdène réalisé par le procédé plasma [4]**

### I.3.7 Projection à l'arc électrique :

La projection à l'arc est une technique relativement économique qui compte de nombreuses applications industrielles. Elle est utilisée industriellement en Europe depuis 1945 [2,3].

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

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

Le pistolet est arrangé de sorte que les fils forment un petit angle entre eux et se réunissent à un point, permettant une atomisation axiale du jet [9]. 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 [1]. Une buse située derrière le point d'intersection des fils,

dirige un flux de gaz comprimé à grande vitesse sur l'extrémité des fils en fusion, et propulse le matériau atomisé sur le substrat [2,9]

La température de l'arc, d'environ 6000K dans l'aire à pression ambiante, est largement au-dessus du point de fusion des matériaux projetés, ce qui peut entraîner une vaporisation relativement importante et un chauffage excessif des gouttelettes. Cependant, ce dernier peut aider à créer des zones d'interaction métallurgique dans le dépôt ou à l'interface dépôt substrat et des zones de diffusion améliorant, ainsi, sensiblement l'adhérence et la cohésion des dépôts.[2]

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 [1]

- ↻ Porosité de 5 à 10 % ;
- ↻ Epaisseur des dépôts de 0,2 à 3 mm ;
- ↻ Force d'accrochage : 20 à 40 MPa ;
- ↻ Taux horaire de dépôt de 5 à 30 kg/h.

Le procédé de projection par arc électrique est un procédé manuel ou automatique, très simple à mettre en oeuvre, et particulièrement bien adapté aux impératifs de fiabilité et de reproductibilité imposés par la production en moyennes et grandes séries. [1, 9].

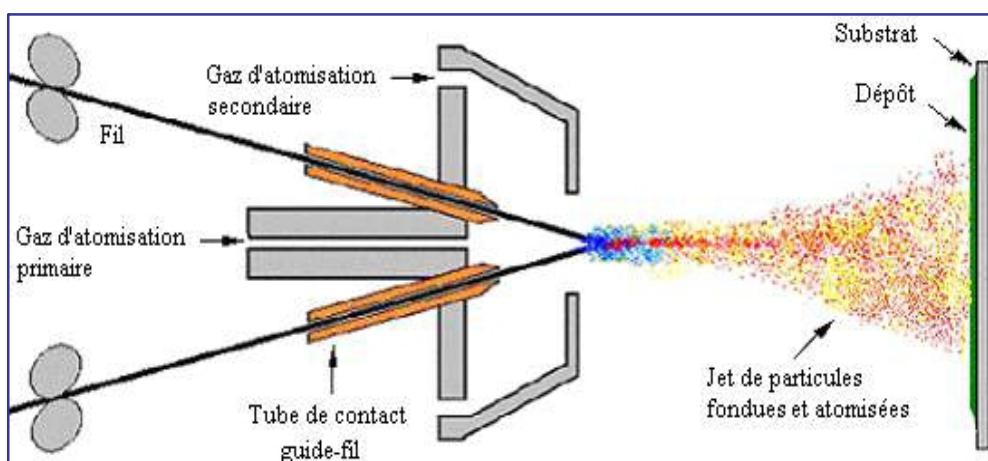


Figure I.13 : schéma du dispositif de projection à l'arc électrique [4]



Figure I.14: Arc électrique en cours de fonctionnement [4]

L'utilisation d'une double injection d'air comprimé (un jet central et un jet secondaire) 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.

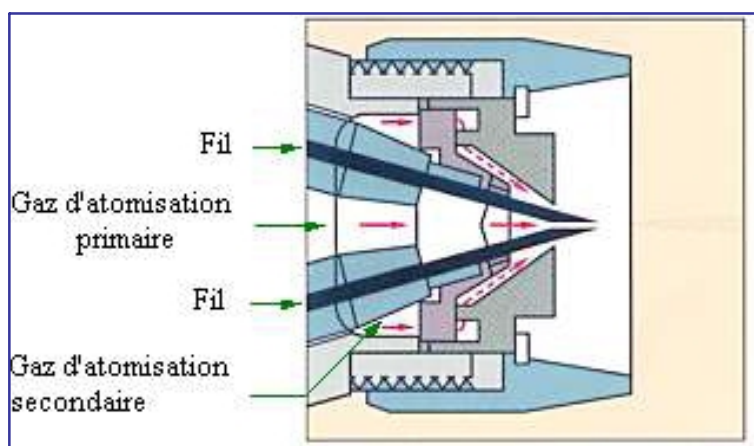


Figure I.15 : Schéma de la tête d'un pistolet de projection à l'arc équipé d'un système de gaz d'atomisation secondaire [2]

La plupart des matériaux métalliques tels que le zinc, le cuivre, l'aluminium, le bronze, l'acier ainsi que de nombreux alliages peuvent être projetés par cette technique. En raison d'une température d'arc élevée, la variété des matériaux métalliques déposés n'est limitée que par la fabrication des fils. [1]

Un autre intérêt de la technique de projection à l'arc réside dans son coût de mise en oeuvre relativement peu élevé par rapport aux procédés à la torche à plasma ou à la flamme, en raison d'une conception particulièrement simple, ne nécessitant qu'une maintenance réduite et l'utilisation de gaz courants comme l'air comprimé ou l'azote à un degré de pureté inférieur à celui nécessaire en projection plasma pour garantir une durée de vie correcte des électrodes [2, 9,10]

#### I.3.7.1 Avantages et inconvénients de la projection à l'arc électrique :

Les principaux avantages de ce procédé sont les suivants :

- ↪ Un procédé économique : la puissance électrique est de l'ordre de 5 à 10 kW et le gaz utilisé comme gaz d'atomisation est généralement de l'air comprimé ;
- ↪ Un taux de dépôt élevé : 5- 40 kg/h ;
- ↪ Un rendement énergétique important: 60 à 70 % de la puissance électrique fournie est utilisée pour fondre les fils ;
- ↪ Avec un fil plein le matériau projeté est complètement fondu ;
- ↪ il n'est généralement pas nécessaire de refroidir le substrat.
- ↪ Le pistolet à arc électrique est très maniable et léger (moins de 2Kg) et compact [6]

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

#### [2.3.6]

- ↪ Un jet de particules divergeant qui se traduit par une tache d'impact sur le substrat relativement large (25 à 50mm de diamètre à 100mm de la sortie de la torche) ;
- ↪ Des dépôts présentant une porosité (de l'ordre 10%) et une teneur en oxyde (jusqu'à 25%) relativement élevées par rapport aux dépôts obtenus avec les autres techniques de projection thermique ;

- ⚡ Une perte des composants les plus volatils du fait de la température de l'extrémité des fils est au delà de la température de fusion ;
- ⚡ Des fluctuations élevées de tension dues à une variation continue de la distance inter-électrode à cause de la différence de fusion entre le fil cathode et le fil anode, ce qui rend le procédé instable.



Figure 1.16 : Microstructure d'un dépôt de Cr projeté à l'arc électrique [4]

#### I.3.7.2 Formation du dépôt :

La formation du dépôt est obtenue par l'impact, la déformation et la solidification rapide des particules sur le substrat. Le revêtement présente une structure lamellaire comportant éventuellement des oxydes, des micro-porosités, des fissurations inter et intra lamellaires, des zones de contact entre lamelles et avec le substrat plus ou moins parfaites. [2]

La manière dont les gouttelettes s'étalent et se solidifient influe sur les caractéristiques du dépôt et notamment sur sa porosité. Par ailleurs, la formation des lamelles peut s'accompagner d'un phénomène d'éclaboussure à l'impact et /ou à la fin de la phase d'étalement.

Les mécanismes d'étalement et de solidification des particules sont relativement complexes, car ils dépendent de l'énergie cinétique et thermique des gouttelettes, de leur viscosité et de leur mouillabilité vis à vis du substrat, de la nature et de l'état de surface du substrat ainsi que de sa température [2, 3].

Le phénomène d'éclaboussure peut être réduit en diminuant la taille des gouttelettes et/ou leur vitesse d'impact en jouant sur le débit du gaz d'atomisation ou sur la géométrie des buses [2,3]

### I.3.7.3 Caractéristiques générales des dépôts :

#### 1. Microstructure :

Les espèces qui constituent les dépôts sont des particules dont les dimensions varient entre quelques dizaines et une centaine de micromètres. Ces particules entrent en contact avec un substrat à l'état liquide, partiellement liquide ou solide. La microstructure du dépôt résulte de la solidification et du frittage des particules projetées sur le substrat ou elles se déforment en grains lenticulaires (lamelles) [3]

Le temps de solidification d'une particule projetée est de l'ordre de la microseconde à la dizaine de microsecondes en fonction de l'épaisseur des lamelles, qui dépend elle-même du procédé de projection [2, 3]

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

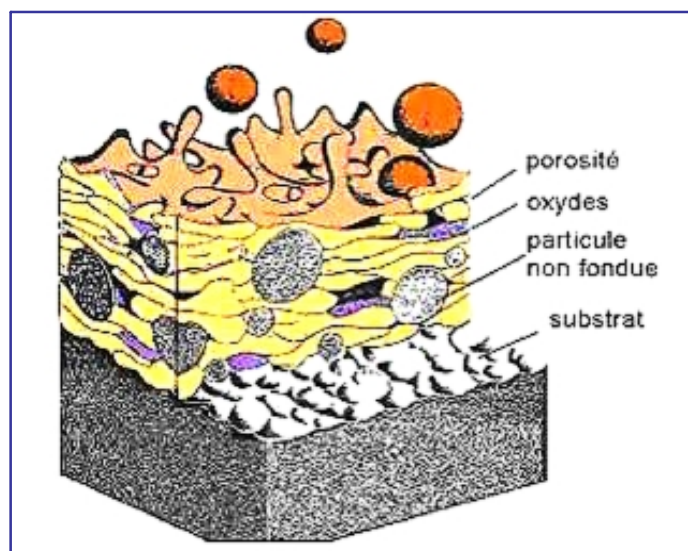


Figure I.17 : Coupe du dépôt projeté thermiquement [4]

## 2. Teneur en oxydes et porosité :

Fondamentalement, trois paramètres principaux, la vitesse, la température et la taille de particules, influencent la porosité et la teneur en oxydes des dépôts. La fraction d'oxydes dans le dépôt est inversement proportionnelle au diamètre et à la vitesse de particules et directement proportionnelle à la température de surface des particules.

L'augmentation de la température des particules se traduit par une diminution de leur viscosité et la rugosité du dépôt est réduite [2, 8].

Les pores peuvent être catégorisés selon leur taille en :

- ↪ Pores normaux dont la taille varie entre plusieurs dizaines et quelques milliers de nanomètres.
- ↪ Micropores qui sont des lacunes à l'intérieur de la structure cristalline

Une autre classification tient compte de la position des pores par rapport à surface et à l'interface du dépôt [3].

- ↪ **La porosité ouverte**, avec des pores qui présentent une « extrémité » fermée et une autre ouverte au niveau de la surface du dépôt ou de la surface de coupe
- ↪ **La porosité fermée**, avec des pores entièrement inclus dans le dépôt ;
- ↪ **La porosité transversale** présentant des fissures qui traversent le dépôt, de sa surface jusqu'au substrat.

## 3. Adhérence et dureté :

Dans une grande majorité des cas, l'adhérence a un caractère mécanique. Elle est initiée par des particules liquides qui tombent sur les pics de la surface du substrat activée. Les particules se transforment en lamelles qui serrent les pics en se solidifiant. On appelle parfois ce mécanisme l'ancrage mécanique [2, 3,11]. L'adhérence résulte aussi d'un des mécanismes d'interaction suivants :

- ↪ L'interaction physique par les forces de van der Waals,
- ↪ L'interaction métallurgique qui se réalise par :



- \* Diffusion réalisée par les lacunes présentes dans une lamelle en train de solidifier.
- \* Réaction chimique entre une lamelle et un substrat.

La préparation du substrat avant la projection, détermine donc en grande partie l'adhérence finale du dépôt. Ainsi, un sablage adapté (particules projetées, contrôle des contraintes de compression générées au voisinage de la surface et conditions de préchauffage éventuel du substrat) favorisera l'accrochage mécanique des particules. De plus, les opérations de nettoyage et de dégraissage du substrat ainsi que l'élimination des résidus de sablage favorisent un bon contact entre les lamelles étalées et le substrat [1,2, 8]

La micro dureté est une propriété significative parce qu'elle donne une indication de la résistance à l'usure abrasive. Elle est affectée par la teneur en oxydes et la porosité du dépôt. Pour des dépôts d'acier, il a été observé qu'en utilisant l'air comme gaz d'atomisation, une teneur en oxydes plus élevée conduit à une dureté plus élevée, mais en utilisant de l'azote, une meilleure conservation du carbone permet aussi une augmentation de la dureté avec une teneur en oxyde limitée [2, 3]. L'augmentation de la porosité se traduit également par une diminution de la dureté moyenne du dépôt [2].

#### 4. Contraintes résiduelles :

Les contraintes résiduelles dans les dépôts peuvent atteindre des valeurs qui dépassent la résistance du matériau, ce qui provoque la fissuration des dépôts [3]. Elles sont la somme des :

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



## 5. Résistance à la corrosion :

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

Les dépôts réalisés par projection thermique ont fondamentalement trois inconvénients quand ils sont utilisés pour lutter contre la corrosion :

- ✎ Le premier point faible est la teneur en oxydes qui est générée pendant la projection. Il convient de noter que la présence d'oxydes dans le dépôt diminue sa passivité.
- ✎ Le deuxième inconvénient réside dans la présence de pores ouverts et de fissures entre les lamelles, par lesquelles les environnements corrosifs pénètrent jusqu'au substrat [3]. Les espaces entre les lamelles sont à l'origine également de la corrosion cavernueuse.
- ✎ Le troisième est la dégradation des matériaux constitutifs des dépôts pendant la projection. Certains éléments tels que le chrome et l'aluminium sont partiellement oxydés. En raison de ce phénomène, la composition chimique du dépôt est différente de celle du matériau projeté.

### I.3.7.4 Préparation du substrat :

Dans le cas de la projection thermique, l'état physico-chimique de la surface du substrat joue un rôle très important sur la structure des lamelles, la formation du dépôt et, par conséquent, son adhérence. Cette propriété est un critère de qualité important, car il est en effet inutile de réaliser un revêtement aux propriétés remarquables, si celui-ci n'adhère pas au substrat [2].

Les techniques de préparation de surface doivent permettre de nettoyer les matériaux et de modifier l'état géométrique de leur surface. La réalisation d'un dépôt

par projection thermique impose de réaliser une série d'opérations indispensables dans un ordre bien établi:

- ↻ Un dégraissage qui consiste à la destruction et l'élimination de la plupart des impuretés (graisses, inclusions superficielles, etc.) généralement responsables de la mauvaise tenue des revêtements ;
- ↻ Un traitement mécanique appelé sablage qui permet la création d'un état de surface rugueux. En effet, ce traitement permet aux particules en fusion ou à l'état pâteux de venir épouser les rugosités de la surface et réaliser ainsi un bon accrochage mécanique. Le sablage se fait généralement à l'aide de particules d'abrasifs, le plus souvent de l'alumine, entraînées par de l'air sous pression et dirigées sur le substrat [1, 2, 3]

#### I.3.7.5 Traitement des dépôts après la projection :

Les dépôts projetés thermiquement ont beaucoup de défauts (porosité, faible adhérence, phases métastables, rugosité de surface ...) qui peuvent être améliorés par des post traitements : [2]

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

## ***CHAPITRE N°2 : Électrochimie***

*Du fait que la corrosion en milieu aqueux est considérée comme un phénomène purement électrochimique, il est donc rationnel de chercher à appliquer des méthodes électrochimiques d'essai pour étudier le comportement des métaux et alliages dans des milieux corrosifs.*

Pour mieux comprendre la théorie électrochimique de la corrosion, il va falloir rappeler les grandes lignes de cette théorie. Ceci est donc le but de ce chapitre.

## II.1 Corrosion des métaux :

Les matériaux métalliques sont souvent en contact avec un milieu agressif liquide ou gazeux. La tendance générale des systèmes à acquérir un état plus stable se manifeste alors par le phénomène de corrosion. [13]

La corrosion par définition est une dégradation du matériau ou de ses propriétés par réaction chimique avec l'environnement.

Les phénomènes de [corrosion](#) des métaux sont surtout de nature électrochimique. En présence d'une solution de type électrolyte, le potentiel métal solution varie selon les points de la surface et de ce fait, des courants électriques apparaissent et provoquent l'endommagement du métal. [13.20]

La résistance à la corrosion dépend de la valeur de ces potentiels et surtout de leur répartition sur les surfaces. Toutes les hétérogénéités donnent naissance à des couples électriques, à commencer par celles qui résultent des différences de structure et de composition des microcristaux qui constituent le matériau lui-même

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

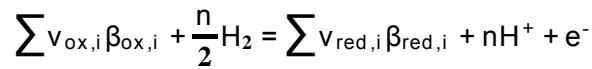
Le potentiel d'équilibre ou potentiel réversible d'une électrode représente la différence de potentiel électrique entre le métal et la solution à l'équilibre.

L'électrochimie permet de calculer le potentiel réversible d'une électrode en utilisant la relation de NERNST. [13]

## II.2.1 Equation de Nernst :

Cette équation sert à calculer le potentiel réversible à partir du potentiel standard en fonction des activités et de la température. [13]

Prenant la réaction d'oxydo-réduction telle que :



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

$$E_{rev} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{P_{H_2}^{n/2} \prod a_{ox,i}^{v_{ox,i}}}{a_{H^+}^n \prod a_{red,i}^{v_{red,i}}}$$

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

$$E_{rev} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\prod a_{ox,i}^{v_{ox,i}}}{\prod a_{red,i}^{v_{red,i}}}$$

Où :

$a_{ox}$ ,  $a_{red}$  : expriment les activités des espèces oxydées et des espèces réduites.

$\Pi$  : produits

$n$  : nombre de charges participants,

$R$  : constante des gaz parfaits,

$T$  : température absolue ;

$F$  : constante de Faraday = 96485 C/mol

## II.2.2 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 assimilables à un condensateur : c'est la double couche électrique, zone d'interface contenant une séparation de charges. (Figure II.1)

La composition de la double couche dépend du potentiel et de la nature chimique des ions présents. [13,14]

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.

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.

A un potentiel donné, l'électrode métallique porte une charge  $q^M$  et la solution porte une charge  $q^S$ . La charge sur le métal négative par rapport à la solution, dépend du potentiel à travers l'interface et la composition de la solution :

$$q^M = -q^S \text{ [13]}$$

La charge sur le métal  $q^M$  représente un excès ou un défaut d'électrons et elle est localisée dans une couche extrêmement mince ( $<0.1\text{Å}$ ) à la surface du métal. La charge en solution  $q^S$  est constituée d'un excès soit de cations, soit d'anions au voisinage de la surface de l'électrode. [13, 14,15]

Par analogie avec un circuit contenant deux condensateurs en série, la capacité globale de la double couche peut être donnée par la formule suivante :

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{GC}}$$

$C_H$  est la capacité de la couche compacte limitée par le plan externe de Helmholtz.

$C_{GC}$  est la capacité de la couche diffuse

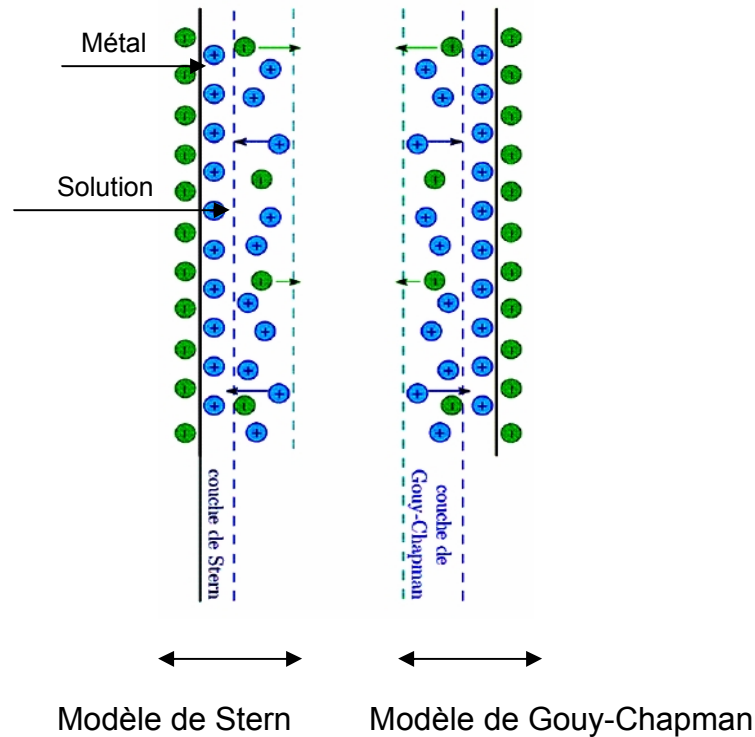


Figure II.1 : Structure électrique de l'interface métal-solution représentée par deux modèles [16]

## 2. Conditions de corrosion et prévision thermodynamique :

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 [17]. 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.2 présente un diagramme très simple du système Fe-H<sub>2</sub>O. Ce diagramme comporte trois zones distinctes :

- ☞ Une zone d'immunité, dans laquelle la corrosion est thermodynamiquement impossible,

- ↻ Une zone, où la dissolution anodique du métal peut se dérouler : corrosion,
- ↻ 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. [13,17]

L'existence de ces trois domaines suggère, d'une façon générale, les actions auxquelles on peut avoir recours pour éliminer ou réduire les phénomènes de corrosion, c'est-à-dire respectivement :

- ↻ Se placer dans le domaine d'immunité, par protection cathodique,
- ↻ Se placer dans le domaine de passivité, par protection anodique ou par augmentation de pH de la solution (formation de couches passives).

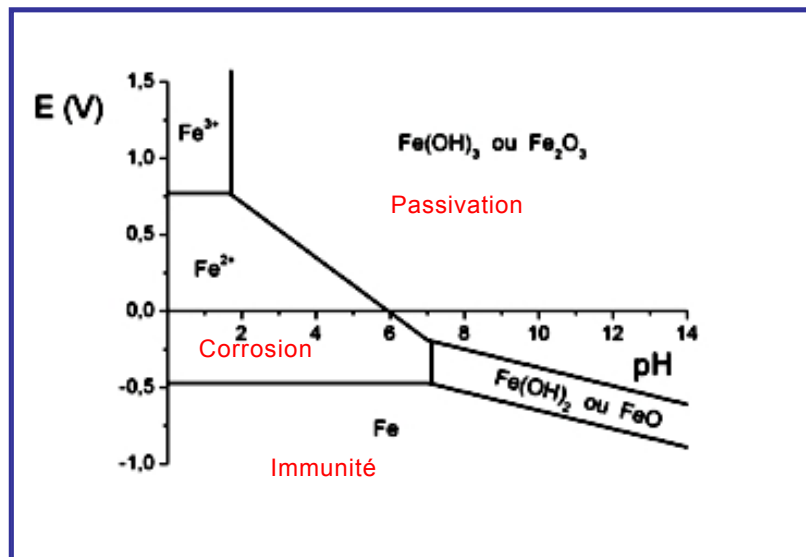


Figure II.2 : Diagramme de Pourbaix illustrant les conditions de corrosion, de passivation et d'immunité du fer. [18]

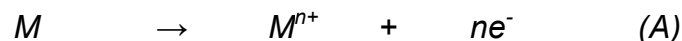


### II.3 La cinétique électrochimique :

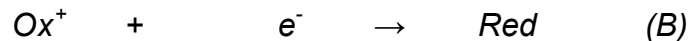
La cinétique électrochimique régit les vitesses des réactions électrochimiques et leurs mécanismes qu'ils soient des réactions d'électro-cristallisation, de dissolution anodique ou de corrosion. [13,18]

Considérons une électrode plongée dans un milieu aqueux, à la surface de laquelle ont lieu simultanément deux réactions :

↻ Une réaction de dissolution anodique du métal  $M$  de valence  $n$  :



↻ Une réaction cathodique quelconque de réduction :



La vitesse d'une réaction électrochimique se traduit par l'apparition ou la disparition, pendant un temps donné, d'un certain nombre d'électrons à l'interface électrode/électrolyte ; elle est directement mesurée par la densité de courant  $i = I/S$ , rapport de l'intensité de courant à l'aire considérée [17]

Les électrons mis en jeu donnent un courant électrique anodique  $i_a$  pour la réaction (A) et cathodique  $i_c$  pour la réaction (B). Par convention, les courants cathodiques sont négatifs. Pour chaque courant anodique ou cathodique correspond un potentiel, on aura ainsi les courbes individuelles de polarisation des réactions anodiques et cathodiques [13, 18,19].

Les échanges de courant électrique à l'interface métal/électrolyte sont régis par une différence de potentiel. Pour un métal en équilibre avec une solution, le courant total est équivalent à zéro, c'est à dire que le courant cathodique,  $i_c$  et le courant anodique,  $i_a$  s'annulent ; le potentiel correspondant est dit potentiel à courant nul ou potentiel d'équilibre. La désignation « potentiel de corrosion ou potentiel d'abandon » est couramment employée pour définir ce potentiel mixte.

La vitesse globale de la réaction électrochimique dépend de la cinétique de chacune des étapes élémentaire de cette réaction (Figure II.3) et elle est limitée par

la réaction la plus lente. Du point de vue cinétique, on distingue trois catégories de réaction de corrosion suivant l'étape limitante [13] :

- ⚡ La corrosion contrôlée par la cinétique des réactions de transfert de charges anodiques ou cathodiques à l'interface.
- ⚡ La corrosion contrôlée par la rapidité du transport de masse de l'oxydant ou des produits de réaction.
- ⚡ La corrosion contrôlée par les propriétés des films passifs (comportement des aciers inoxydables).

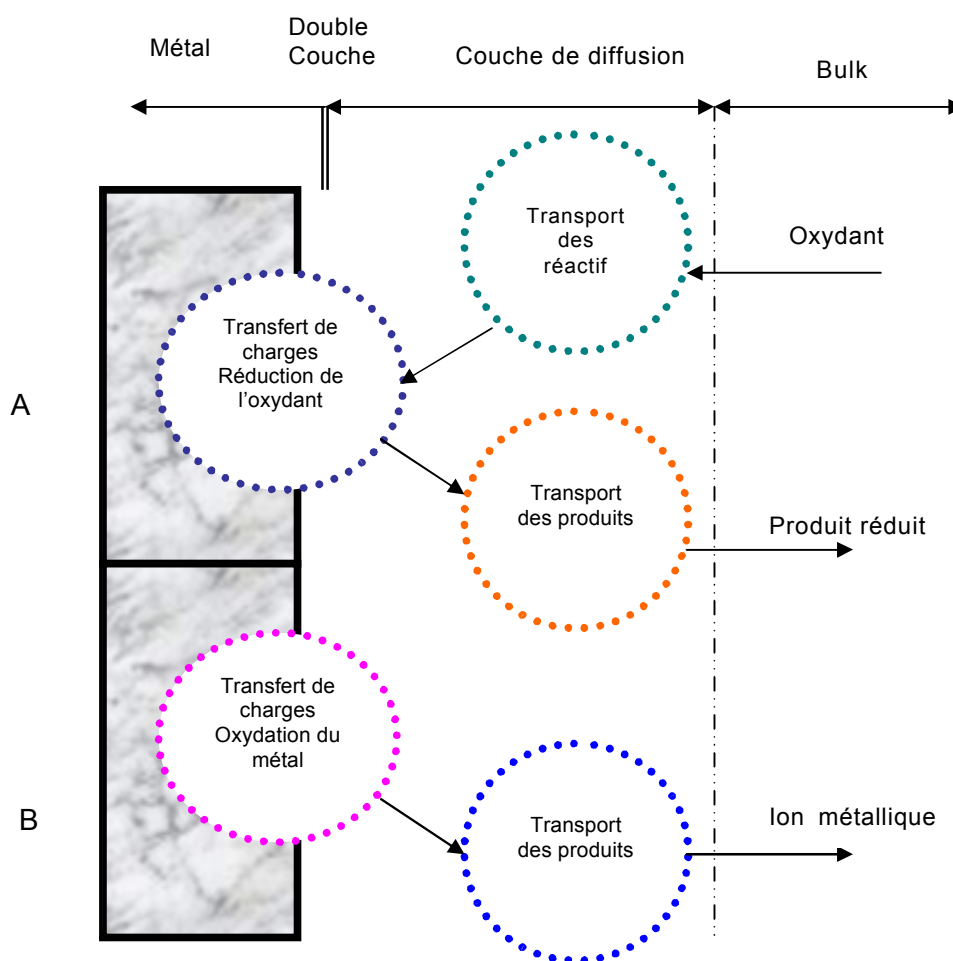


Figure II.3 : Etapes des réactions de corrosion d'un métal en milieu liquide.  
(A) réaction partielle cathodique, (B) réaction partielle anodique [13]

#### II.4 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 [13]. En l'absence de courant externe, l'électrode prend spontanément un potentiel dit potentiel à l'abandon (repos), équivalent au potentiel réversible  $E_{rev}$ . Au passage de courant, le potentiel de l'électrode diffère de celui au repos. L'écart entre le potentiel d'électrode et le potentiel réversible d'une réaction désigne la surtension  $\eta$

$$\eta = E - E_{rev}$$

Lorsque plusieurs réactions d'électrode ont lieu simultanément dans un système métal-électrolyte, il s'agit d'un système d'électrode mixte. [13]

Dans le cas d'électrode mixte, le potentiel au repos équivalent 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  $\xi$

$$\xi = E - E_{corr}$$

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

$$E_{app} - E_{eq} = \eta_{act} + \eta_{conc} + iR$$

$\eta_{act}$  est la polarisation d'activation, qui correspond aux variations de niveaux d'énergie existant à l'interface métal-solution. Elle décrit la cinétique du transfert de charge des processus électrochimiques.

$\eta_{conc}$  est la polarisation de concentration qui intervient lorsque la vitesse de diffusion d'un ion vers l'électrode, limite la vitesse de réaction à l'électrode [19]. On obtient alors un courant limite  $i_L$  dépendant beaucoup de l'agitation de la solution. Les courbes représentant ce type de polarisation ont une équation de la forme :

$$E' = E + \frac{RT}{nF} \ln \left( 1 - \frac{i}{i_L} \right)$$

**iR** est la polarisation de résistance, elle correspond à la formation d'un film à la surface de l'électrode. Cette polarisation est souvent assimilée à une chute ohmique [19].

## II.5 Courbes de polarisation :

Les courbes donnant la densité de courant  $i$  en fonction du potentiel sont appelées courbes de polarisation. L'étude de ces courbes, permet de déterminer la cinétique des processus électrochimiques de corrosion, de passivation ou de protection. Selon la méthode employée, contrôle de potentiel ou contrôle de courant, on obtient respectivement les courbes de polarisation potentiodynamique  $I = f(E)$  ou intentiodynamique  $E = f(I)$ . (Figure II.4)

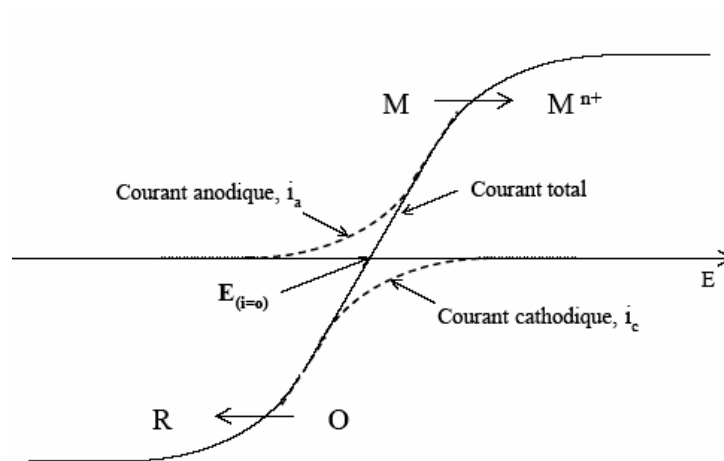


Figure II.4: Représentation schématique d'une courbe de polarisation [18]

Les courbes de polarisation sont déterminées en appliquant un potentiel entre une électrode de travail (ET) et une électrode de référence (ER). 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 EA). (Figure II.5)

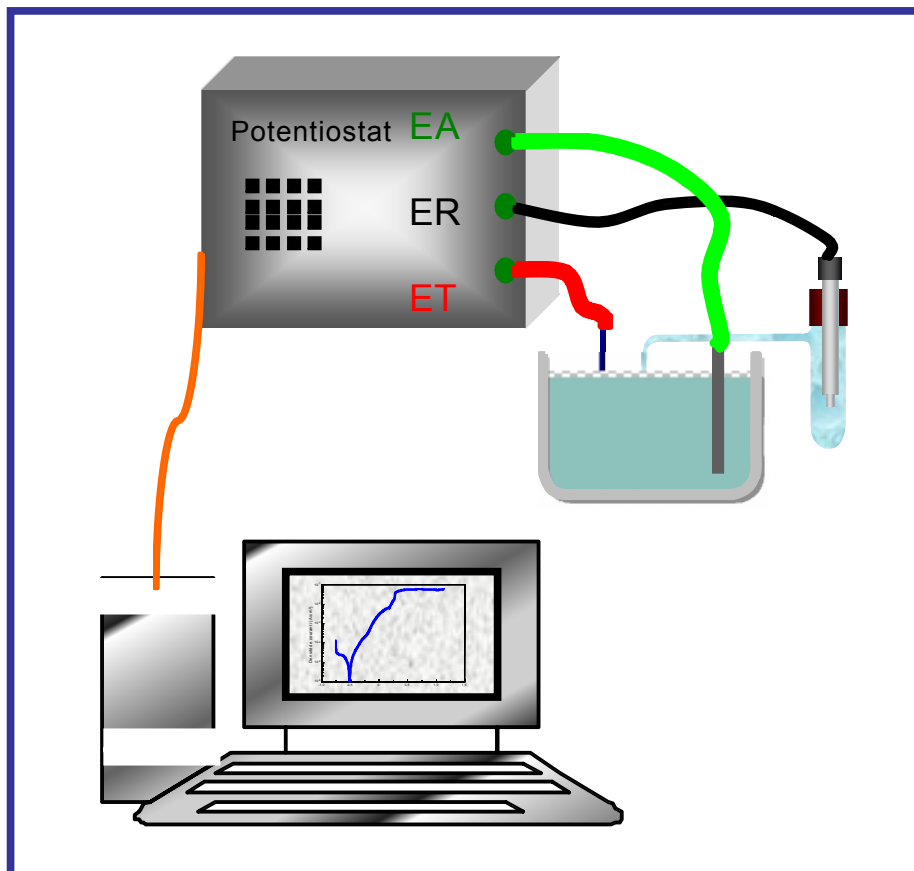


Figure II.5 : Dispositif expérimental permettant de tracer les courbes de polarisation

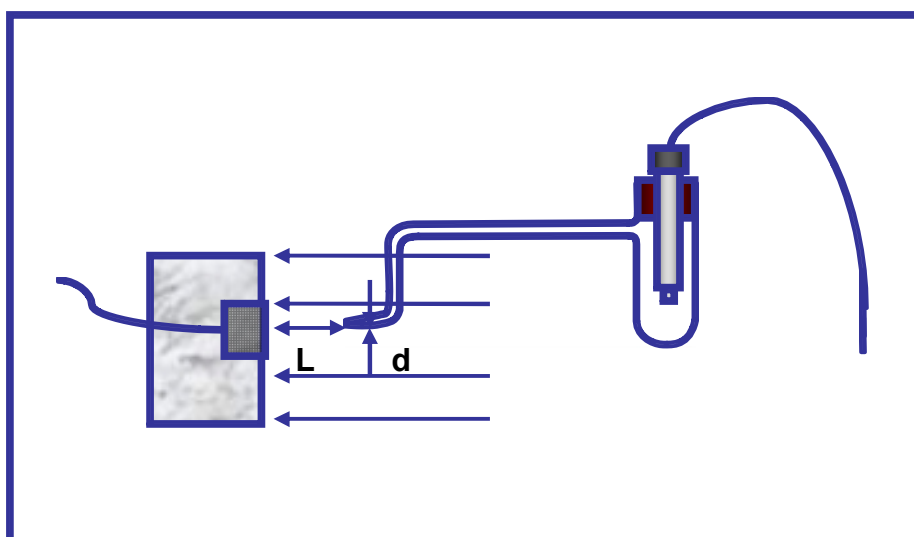


Figure II.6 : Positionnement de l'électrode de référence par rapport à l'électrode de travail

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

$$i = i_0 \left( \exp \frac{\alpha n F \eta}{RT} - \exp \frac{\beta n F \eta}{RT} \right)$$

Où :

$i$  est la densité de courant anodique ou cathodique,

$i_0$  est la densité de courant d'échange ;

$\alpha$  et  $\beta$  les coefficients de transfert de charge anodique et cathodique ;

$\eta$  est la polarisation ( $E - E_{\text{corr}}$ ),

$R$  : constante des gaz,

$n$  : nombre d'électrons,

$T$  : température absolue,

$F$  : Faraday = 96485C/mol.

Leur tracé en échelle semi-logarithmique, laisse apparaître, loin de l'équilibre, l'existence de deux branches, dites droites de Tafel, d'équation  $\log i = \log i_0 \pm \beta \eta$ , qui signifient que la réaction liée à la polarisation appliquée est prédominante (figure II.7). Les pentes des droites ou coefficients de Tafel  $\beta_A$  et  $\beta_C$ , 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 [13,26,28].

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.8).

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.

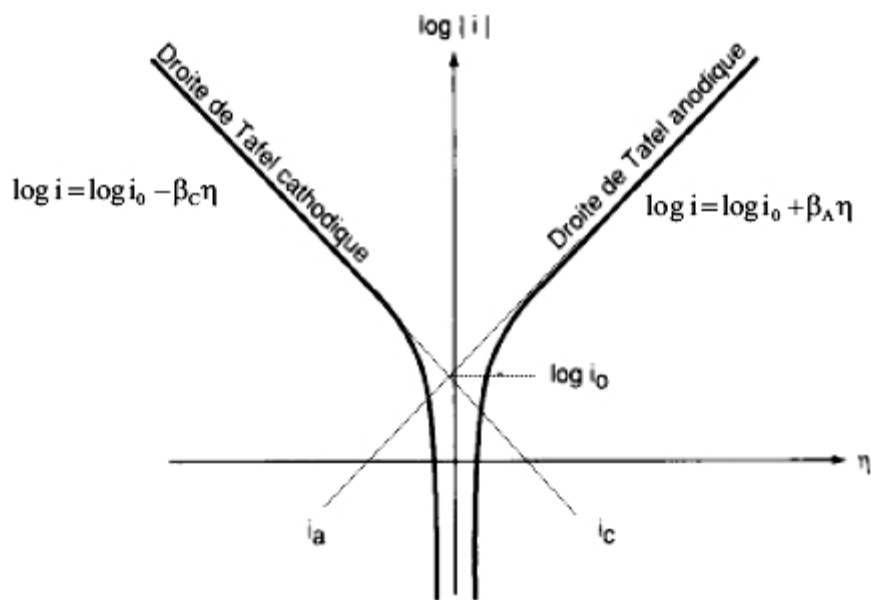


Figure II.7 : Courbes de polarisation et droites de Tafel d'un système redox à l'équilibre en l'absence d'une limitation par le transport de matière [19]

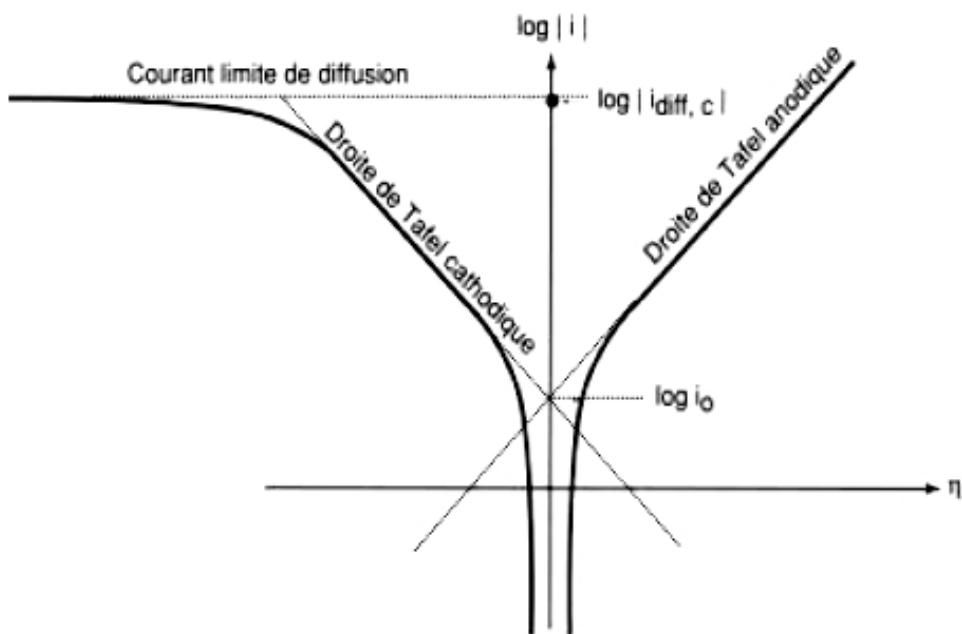


Figure II.8: Courbes de polarisation des réactions de transfert de charges, dont l'une est limitée par la diffusion d'une espèce [19]

## II.6 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. Les tests de polarisation potentiodynamique consistent à étudier la variation du courant provoquée par un balayage en potentiel. En général le balayage en potentiel s'effectue depuis les potentiels cathodiques (300mV plus négatifs que le potentiel de corrosion) vers les potentiels anodiques.

L'étude de ces courbes permet d'identifier les différents domaines de potentiel où ont lieu les phénomènes caractérisant le matériau ou la solution (réduction de la solution, dissolution active du matériau, corrosion par piqûres, passivation éventuelle, transpassivation) [19,26]

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

II.6 1. La méthode de Tafel : appelée aussi première méthode de Stern dont le principe repose sur l'extrapolation des branches anodiques et cathodiques assimilées à des droites de Tafel, sur la courbe  $\log I = f(E)$  donnant le point  $(I_{\text{corr}}, E_{\text{corr}})$  à leurs intersection. [20]. Néanmoins, certaines conditions sont à vérifier [13, 20] :

- ↻ Corrosion uniforme du métal,
- ↻ Produits de corrosion sous forme d'ions dissous,
- ↻ Mécanisme réactionnel indépendant du potentiel,
- ↻ Absence d'effets dus au transport de masse,
- ↻ Effets ohmiques négligeables.

II.6 2. La méthode de résistance de polarisation : (seconde méthode de Stern), qui consiste à mesurer la pente  $R_p = (dE/dI)$  à  $I = 0$ , de la courbe stationnaire au voisinage du potentiel de corrosion.

$$R_p = \frac{d\xi}{dI} = \frac{1}{I_{\text{corr}}} \left( \frac{\beta_a \beta_c}{\beta_a + \beta_c} \right)$$



### II.6.3 La méthode d'impédance électrochimique :

Contrairement aux méthodes de Stern, qui sont des méthodes stationnaires, la méthode d'impédance, est une méthode d'étude des systèmes électrochimiques en régime permanent non stationnaire [20]. Cette technique est basée sur le phénomène de relaxation.

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

Son principe générale consiste à mesurer la réponse de l'électrode face à une perturbation sinusoïdale  $E$  de faible amplitude  $E_0$  [13]

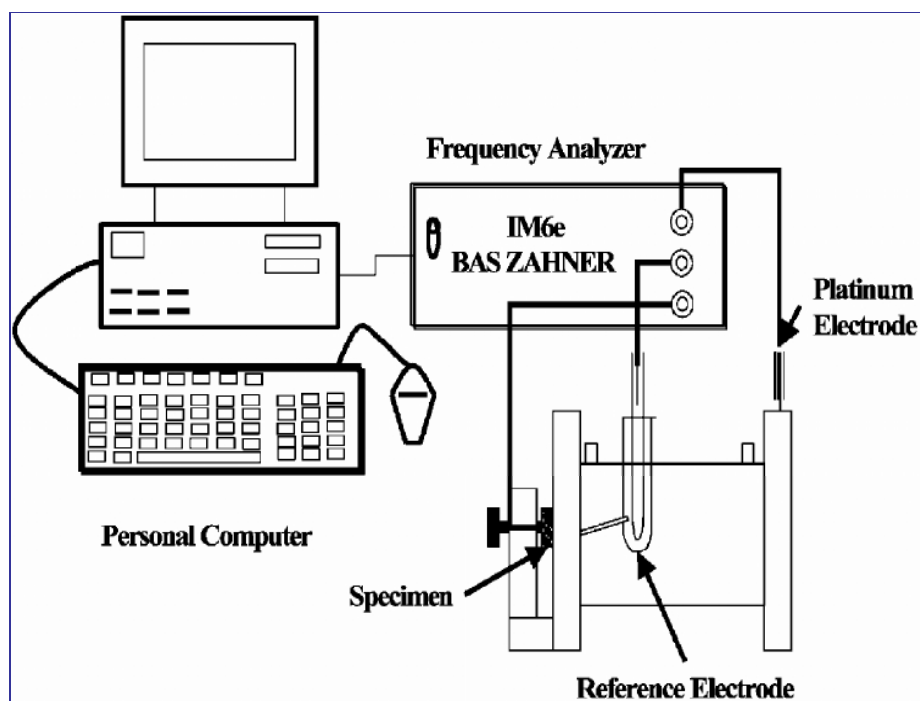
$$\Delta E = \Delta E_0 \sin \omega t$$

Cette perturbation induit un courant sinusoïdal  $I$ , superposé au courant stationnaire  $I$  et déphasé d'un angle  $\Phi$  par rapport au potentiel [13]

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

Les mesures d'impédance se font par un analyseur de fonction de transfert (Figure II.9), 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. [13, 19, 20,24]

Les fréquences balayées lors de mesure d'impédance vont de quelques milli hertz à une centaine de kilohertz. [13]



**Figure II.9 :** Dispositif expérimental permettant de tracer les spectres d'impédance. [21]

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

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

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

$Z$  représente une somme vectorielle de la partie réelle  $Z_{Re}$  et de la partie imaginaire

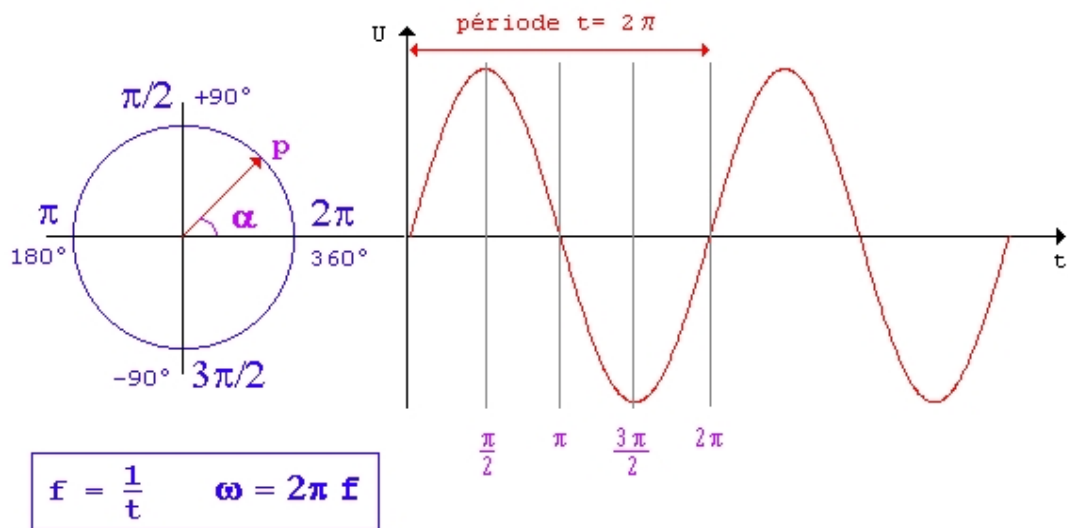
$Z_{im}$  avec :  $j^2 = -1$ .

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

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

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

$$im = |Z| \sin \Phi$$



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

La représentation dans le plan complexe dit de Nyquist où l'on trace la partie imaginaire  $Z_{im}$  en fonction de la partie réelle  $Z_{réel}$  :  $-Z_{im} = f(Z_{réel})$  figure II.12 (a)

La représentation de Bode, sous forme de deux courbes : figure II.12 (b) et (c) respectivement :

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

L'interface de l'électrode peut en effet être assimilée à un circuit électrique équivalent plus ou moins complexe. Dans le cas le plus simple, la mesure donne accès à la grandeur  $R_t$ , résistance de transfert de charge et  $R_e$  résistance de l'électrolyte. [13, 25,26]

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

L'élément à phase constante est défini par :

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

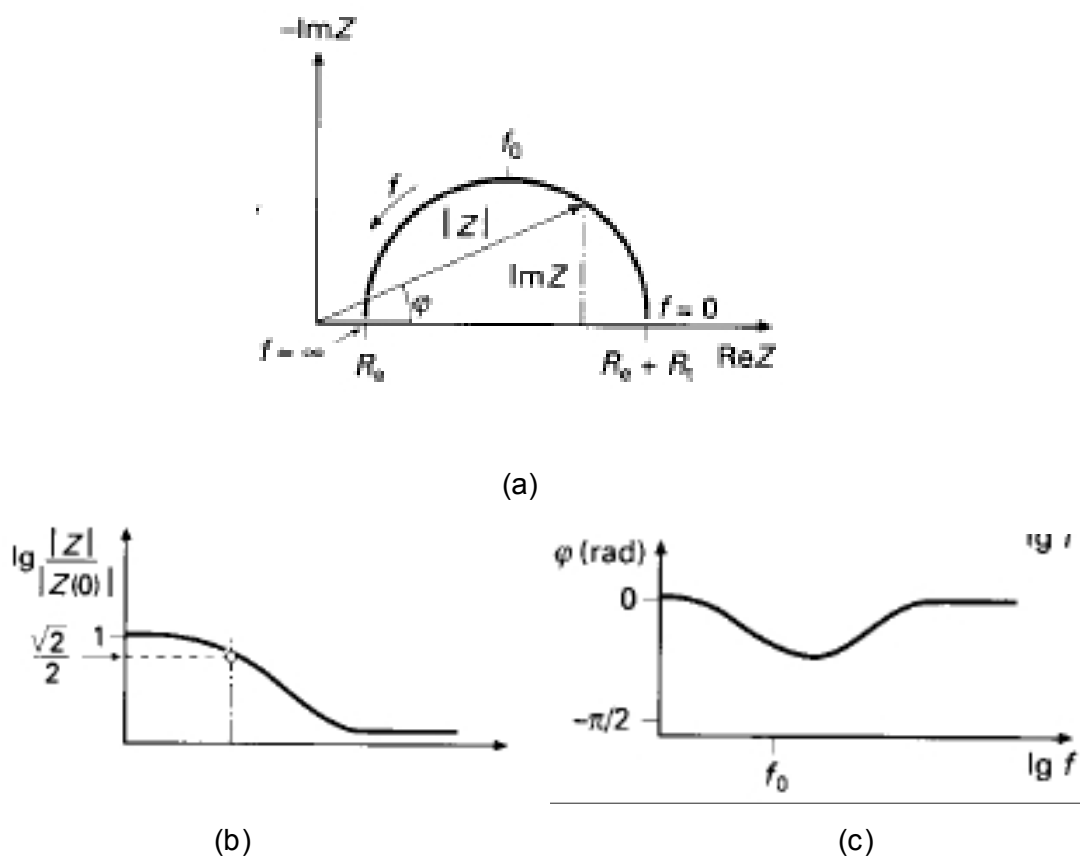
Il est représentatif d'une série d'éléments en fonction des valeurs de n. [13, 19,23]

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

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

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

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



**Figure II.10: Représentation de l'impédance d'une interface électrode/solution :  
(a) plan de Nyquist, b et c plans de Bode**

Les dépôts réalisés dans le cadre de cette étude sont en acier inoxydable. Pour cette raison nous avons jugé nécessaire de donner un aperçu sur ces aciers, leurs propriétés et leur comportement en milieu corrosif.

## II.7 Aciers inoxydables :

### II.7.1 Structure et caractéristiques :

Les aciers inoxydables sont des alliages Fe-Cr et Fe-Cr-Ni contenant des éléments d'alliage soit de type interstitiel comme le carbone ou l'azote, soit de type substitutionnel tel que le molybdène, le titane.[13, 29,30]

Le qualificatif "inoxydable" est habituellement attribué lorsque l'alliage présente une concentration minimale d'environ 11 à 12% de chrome.

- ↪ L'addition de chrome, de structure cubique centrée, favorise la structure ferritique.
- ↪ C'est un élément dit  $\alpha$ -gène comme le molybdène, le niobium ou le tantale.
- ↪ Le nickel est un élément  $\gamma$ -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 sont plus couramment classés selon leur structure micrographique. Ce type de classification a permis de mettre en évidence cinq grandes familles d'aciers inoxydables.

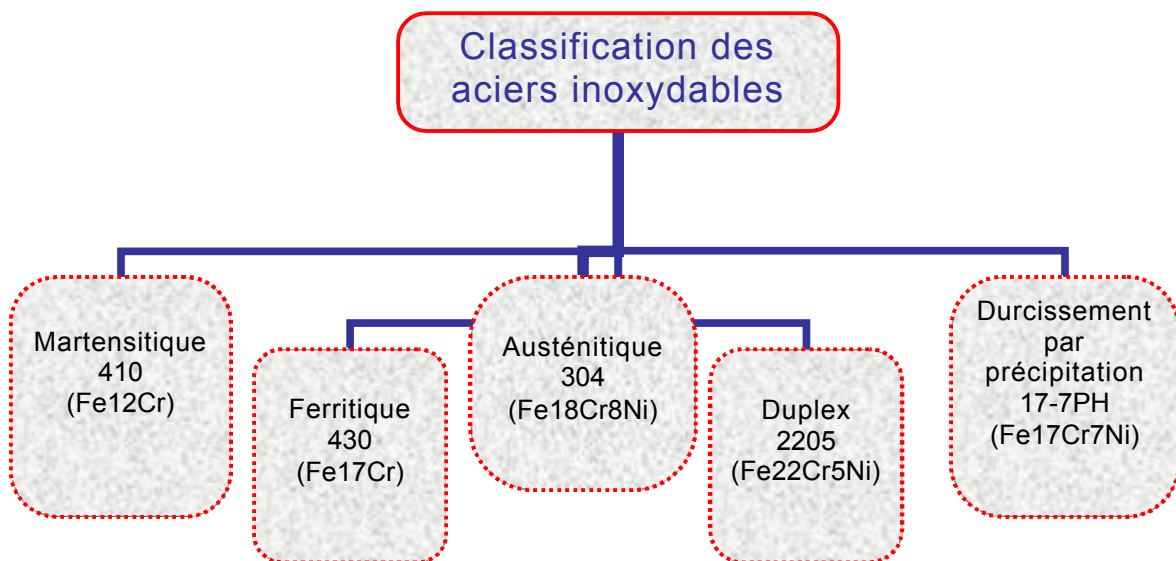


Figure II.11 : Classification générale des aciers inoxydables

### II.7.2 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. [13]

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

En général, la courbe de polarisation d'un acier inoxydable comporte trois domaines de potentiel (figure II.13)

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

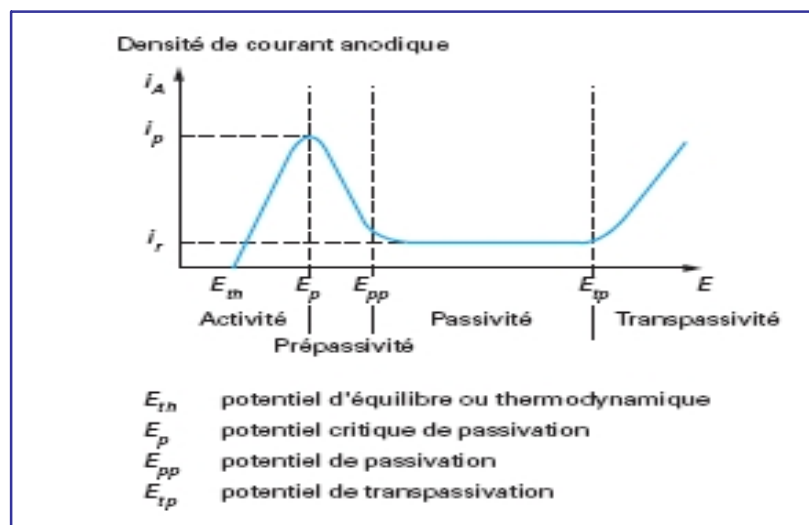


Figure II.13 : Courbe anodique de polarisation d'un acier inoxydable en milieu acide [32]

### II.7.3 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.7.3.1 Corrosion par piqûres :

C'est une forme de corrosion très destructrice où des vitesses de corrosion très élevées peuvent conduire à la perforation des structures. La corrosion par piqûres

résulte d'une rupture locale de la couche d'oxydes, amorcée par des ions  $\text{Cl}^-$ . L'amorçage dépend de la stabilité du film d'oxydes et de son épaisseur, de la composition de l'alliage, de l'agressivité du milieu, qui augmente avec la température et la teneur en chlorures.

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

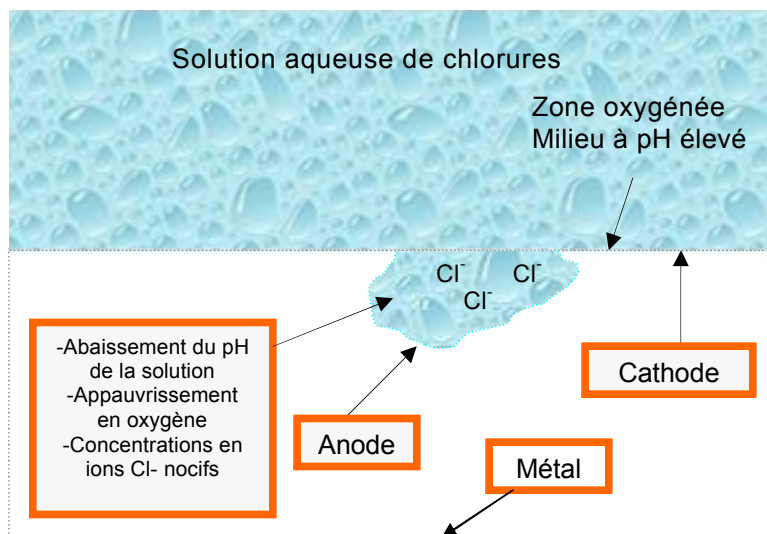
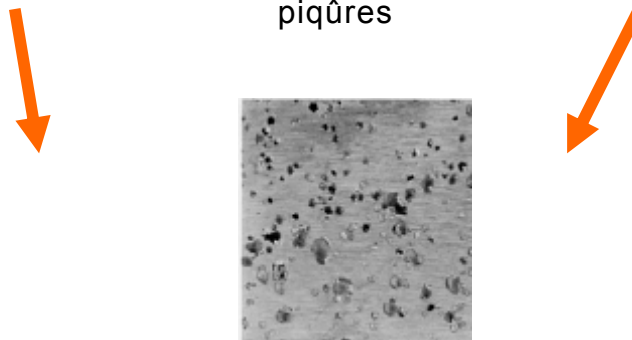


Figure II.15: Mécanisme de corrosion par piqûres





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

#### *II.8 Résistance à la corrosion des dépôts projetés thermiquement :*

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

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

La projection par plasma sous vide permet d'obtenir un dépôt dont la résistance à la corrosion est comparable à celle du matériau massif [2, 3, 7,34]. Des alliages, tels que des aciers inoxydables, sont également utilisés contre la corrosion aqueuse. La projection à haute vitesse HVOF permet d'obtenir des dépôts peu poreux qui sont plus résistants à la corrosion que ceux obtenus par projection par plasma à l'air ou à l'arc [2, 5,34].

Les dépôts d'oxydes et, notamment, d'alumine sont utilisés contre la corrosion aqueuse. La porosité est le facteur qui détermine la résistance à la corrosion. Pour diminuer la porosité, il est possible d'utiliser les moyens technologiques suivants : [2,23]

- ☞ L'imprégnation de la surface du dépôt avec un polymère ;
- ☞ Réalisation de dépôts ayant des épaisseurs importantes ;
- ☞ L'utilisation d'une couche d'accrochage dense d'un métal plus noble que le substrat ;

- ☞ La projection d'alliages d'alumine avec d'autres oxydes et en particulier, avec de l'oxyde de titane.

### II.8.1 Dépôt d'acier inoxydable :

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

La microstructure des dépôts d'acier inoxydable tel que le 316L projetés par arc se présente en microscopie optique comme une matrice blanche avec des inclusions (grises) et des trous (noirs) (figure II.16) [2].

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

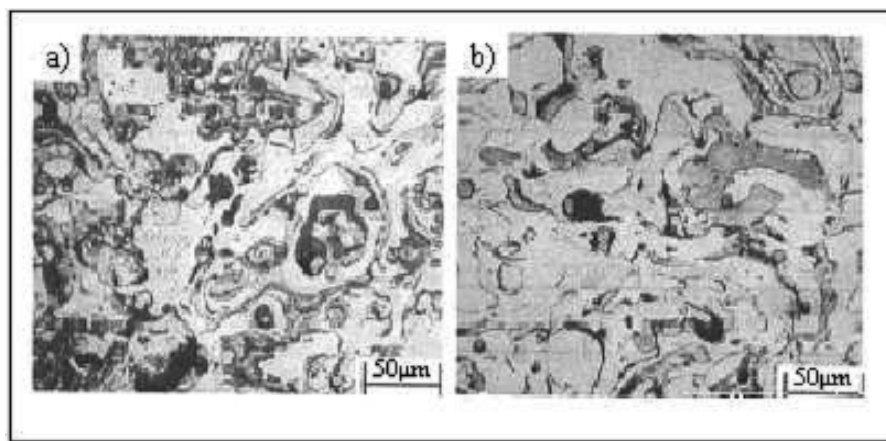


Figure II.16 : Microstructures de dépôts 316L projetés par arc.  
Atomisation sous (a) air ; (b) CO<sub>2</sub> [2]

Les résultats des analyses d'images montrent qu'en utilisant de l'air comme gaz d'atomisation, les inclusions sont plus larges que dans les dépôts réalisés avec un gaz d'atomisation neutre comme l'azote ou CO<sub>2</sub>. Parmi ces phases, la phase appauvrie en chrome et l'oxyde de chrome diminuent la résistance à la corrosion.

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

L'analyse aux RX de dépôts d'acier bas carbone projeté à l'arc, a montré que la quantité de fer non oxydée était de moins de 40% (en poids), le reste du fer étant présent dans le dépôt sous forme d'oxydes FeO et Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [2]. Les résultats sont récapitulés dans le tableau II.2.

mATERIAU	FE	FEO	FE <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
Quantité (% en poids)	36.9	48	15.1

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

Comparés aux dépôts d'acier bas carbone, les dépôts d'acier 316L ont une microstructure lamellaire plus fine et plus homogène qui conduit à une résistance à l'usure plus uniforme [2,33.34]. Dans l'étude [5], réalisée sur un dépôt 316L, on a montré que FeCrO<sub>4</sub> est la principale phase d'oxyde dans les dépôts 316L.

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

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

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

Tableau II.3 : Comparaison de la teneur en oxyde et de la porosité de dépôts d'acier inoxydable 316L projetés par arc-fil et HVOF [2]

#### II.8.2 Influence des procédés de projection sur la corrosion des dépôts :

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

Les dépôts réalisés par HVOF sont plus denses et plus durs et présentent le meilleur comportement à la corrosion. Cependant, ce comportement dépend fortement des milieux corrosifs. Aussi, un dépôt de HVOF dans une solution de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tient moins bien à la corrosion qu'un dépôt réalisé par projection plasma à l'air dans une solution d'acide citrique (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>) [23, 33].

Dans une autre étude, quatre sortes de poudre d'acier inoxydable ont été réalisés par deux techniques de projection : HVOF et projection plasma [35]. La résistance à la corrosion de ces dépôts a été évaluée par des études de polarisation

et des essais d'immersion. En plus la porosité était inversement proportionnelle à la densité. Ceci est illustré dans la figure ci-dessous [33, 33,34]

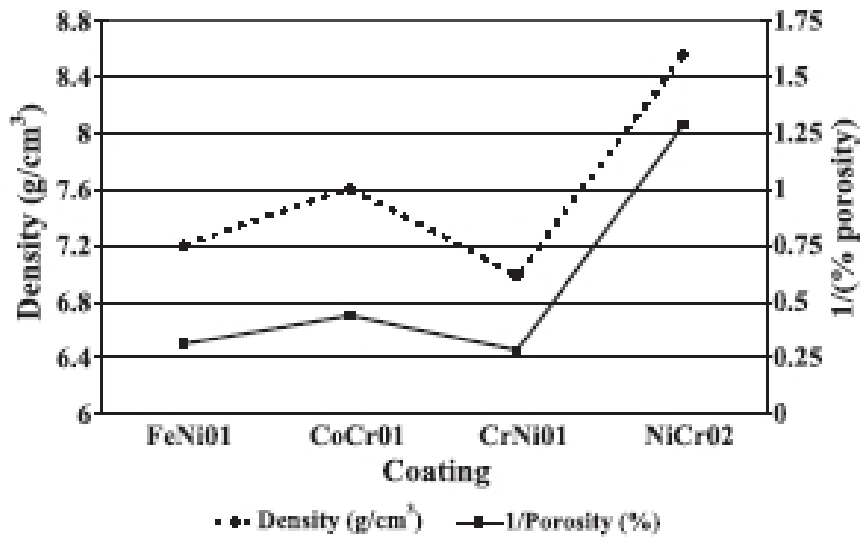


Figure II.17 : Graphe montrant la relation entre la densité et la porosité des dépôts. [33]

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

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

La résistance à la corrosion des dépôts dans une solution de NaCl et dans une solution d'acide sulfurique a été examinée à l'aide de méthodes électrochimiques [2]. La porosité minimale est obtenue avec le procédé HVOF où les particules qui impactent sur le substrat sont complètement fondues, alors que la teneur minimale en oxyde est obtenue par le procédé plasma sous vide. [33]

Un système d'injection d'un gaz de gainage inerte a été développé puis adapté sur le procédé de projection HVOF [2]. L'acier inoxydable 316L, l'Hastelloy, la Stellite 6 et 21 ont été déposés par ce procédé. Des dépôts sans presque aucun défaut, denses et propres ont été obtenus. Ces dépôts d'alliage peuvent jouer le rôle de véritables barrières contre la corrosion notamment dans l'industrie pétrolière, ils présentent un comportement à la corrosion proche de celle obtenue avec les matériaux forgés correspondants.

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

## **CHAPITRE N°3 : Matériaux et Méthodes**

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 les dépôts.

### III. Matériaux utilisés :

#### III.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 2 mm d'épaisseur. Ces éprouvettes ont d'abord subi un polissage mécanique puis un dégraissage au trichloroéthylène.

#### III.2. Le dépôt projeté :

Avant l'opération de projection thermique, la surface du substrat est grenillée avec des grains de corindon puis nettoyée et dégraissée à l'acétone. Cette préparation permet de conférer à la surface des substrats une rugosité moyenne (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.

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.

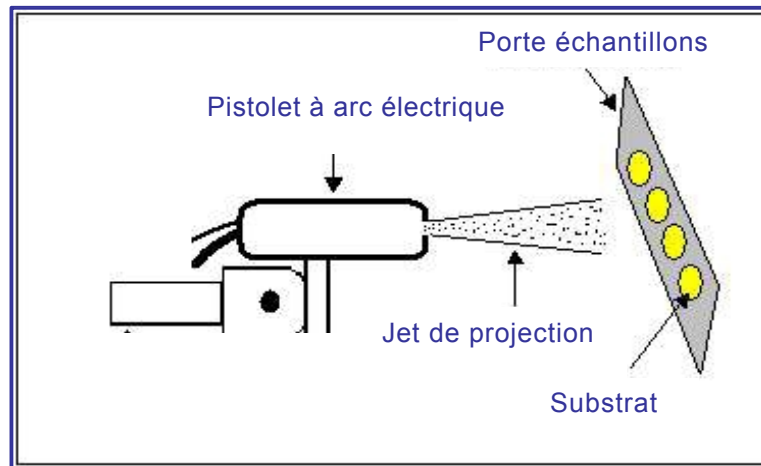


Figure III.2 : Technique de projection

### III.3. Préparation des électrodes:

La caractérisation microscopique et électrochimique des dépôts a nécessité la réalisation de petits échantillons, d'environ 15 mm x 15 mm de surface, découpée dans les grandes plaques. Ils ont été ensuite enrobés à froid après qu'un fil électrique de cuivre ait été soudé sur l'autre surface.

Des éprouvettes qu'on appellera « Electrodes » ont ainsi été obtenues (Figure III.3.a et b). Elles permettent leur manipulation aisée lors des tests de corrosion et des analyses métallographiques.

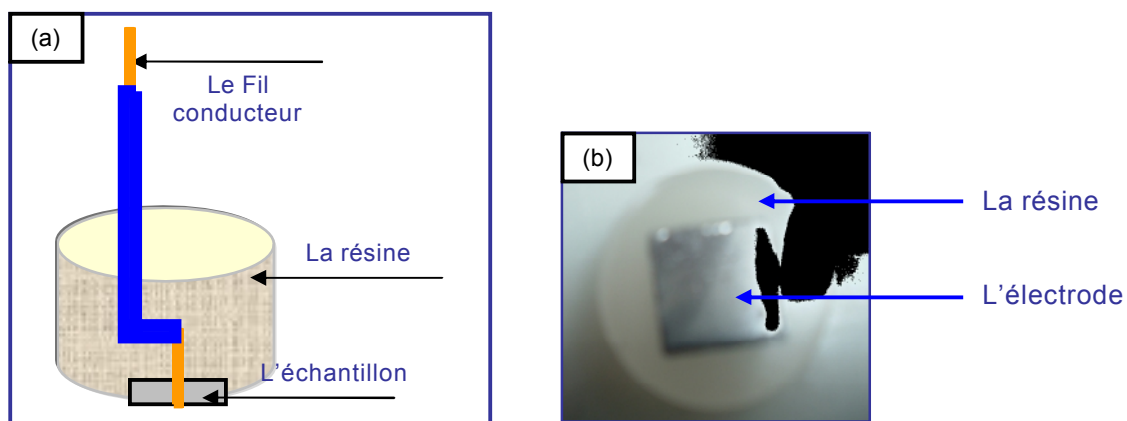


Figure III.3 : Schéma illustratif de l'électrode préparée  
(a) : profil de l'électrode, (b) : Vue de face de l'électrode

La surface des échantillons a fait l'objet d'une série de polissage mécanique 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.

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

1. Une première série d'électrodes contenant l'acier XC18 du substrat qui servira pour la comparaison.
2. Une deuxième série représentant le dépôt d'acier inoxydable 55E dont la composition chimique est proche de celle de l'acier inoxydable 304L.
3. Une troisième série contenant un acier inoxydable massif de type 304L, qui servira de référence et dont la composition chimique est donnée dans le tableau III.4.

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

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

III.4. Techniques d'analyses :

III.4.1 Analyse en microscopie optique :

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 ainsi que l'épaisseur du dépôt a été réalisée en second lieu.

Pour ce faire, ces différentes analyses ont été effectuées grâce à l'utilisation d'un microscope optique muni d'un logiciel de type AXIO VISION.

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 grossissement qui varie de 5 à 1000.

#### III.4.2 L'analyse d'image :

L'analyse d'image permet l'étude des échantillons à l'échelle microscopique. Les deux grands types d'utilisation sont l'analyse quantitative et la reconnaissance. Dans le premier cas, c'est l'exploitation de données numériques, portant aussi bien sur la taille, la densité, la couleur, la forme des objets ou l'organisation des structures, qui est primordiale. Dans le second cas, c'est l'identification des formes. Les formes peuvent être identifiées soit à partir de mesures, comme en analyse quantitative, soit à partir de transformations d'images suivies uniquement d'un dénombrement pour tester la présence ou non de la figure recherchée.

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

1. l'acquisition de l'image,
2. la sélection des zones d'intérêt,
3. la mesure,
4. l'interprétation des résultats.

#### III.4.3 Mesure de porosité et de taux d'oxyde :

Les mesures de porosité et de taux d'oxydes ont été réalisées par analyse d'image en évaluant les niveaux de gris. Le logiciel KS phase AREA nous a servi d'instrument de mesure.

Cette méthode demande une bonne préparation de surface. Elle est basée sur le principe du seuillage : on attribue aux niveaux de gris de l'image, supérieur à un seuil choisi, le nombre 1 correspondant à la couleur blanche, et aux autres, le nombre 0 correspondant à la couleur noire.

Cette binarisation de l'image permet d'isoler les objets dont les caractéristiques sont recherchées (taille, densité surfacique, porosité...), mais reste cependant assez délicate à utiliser pour donner des résultats convenables, surtout dans le cas d'une porosité ouverte où l'on utilise le plus souvent la porosimétrie au mercure.

#### III.4.4 Mesure de l'épaisseur :

Les mesures de l'épaisseur ont été réalisées par analyse d'image en utilisant le mode « Distance » avec le logiciel KS phase AREA.

#### III.4.5 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 ( $\lambda$ ), le paramètre réticulaire repéré par les indices de Miller ( $d_{hkl}$ ) et l'angle de diffraction ( $\theta$ ), 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 rayon 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 le raie  $K\beta$  du cuivre et éventuellement la fluorescence de l'échantillon.

#### III.4.6 Caractérisation électrochimique :

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

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

2. Dans la deuxième série d'essais, nous avons tracé les courbes de polarisation potentiodynamiques et les spectres d'impédance pour les dépôts 55E séjournés dans la solution corrosive.

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

- ✎ Les tests de l'évolution du potentiel d'abandon  $E = f(t)$  ont été réalisés afin de suivre l'évolution du potentiel de corrosion en fonction du temps. Ces tests nous ont permis de déterminer le temps de stabilisation du potentiel sans imposition de courant. La connaissance du potentiel d'abandon nous permet de lancer la campagne des tests potentiodynamiques. Les potentiels d'abandon ont été tracés pour les trois électrodes déjà citées à savoir : le substrat XC18, le dépôt 55E et l'acier inoxydable massif 304L pris comme référence.
- ✎ Les courbes de polarisation potentiodynamique permettent la mesure du courant de corrosion instantané du dépôt, substrat et l'acier inoxydable massif.
- ✎ Les essais d'impédance électrochimique montrent les différentes interfaces au contact de l'électrolyte, et révèlent la présence ou non de défauts dans le dépôt,
- ✎ Enfin, l'immersion prolongée des dépôts dans la solution corrosive pouvant mettre en évidence leur dégradation, formation de produits de corrosion, existence ou non de défauts dans le dépôt.

#### 1. Milieu d'essai :

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

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

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

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

## 2. Mesures électrochimiques :

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

Pour réaliser les tests électrochimiques, nous avons utilisé un Potentiostat /Galvanostat modèle 273 A de la compagnie Princeton Applied Research EG&G, munie d'une cellule électrochimique de 100ml à trois électrodes :

- ✎ Une électrode de travail constituée de l'échantillon à étudier. Le contact électrique étant assuré par l'intermédiaire d'un fil en cuivre.
- ✎ Un fil en platine servant de contre électrode chimiquement inerte.
- ✎ Une électrode de référence au calomel saturé ECS (KCL, 3N) dont le potentiel par rapport à l'électrode normale à hydrogène est de 241mV.

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

Les électrodes sont reliées au Potentiostat / Galvanostat, qui lui est relié à un système d'acquisition automatique. (Voir figures III.4 et III.5)

↪ Les branches anodiques et cathodiques des courbes de polarisation sont tracées après stabilisation du potentiel libre de corrosion, au bout de 2 heures. Ces mesures sont pilotées par le logiciel 352 Soft Corr III.

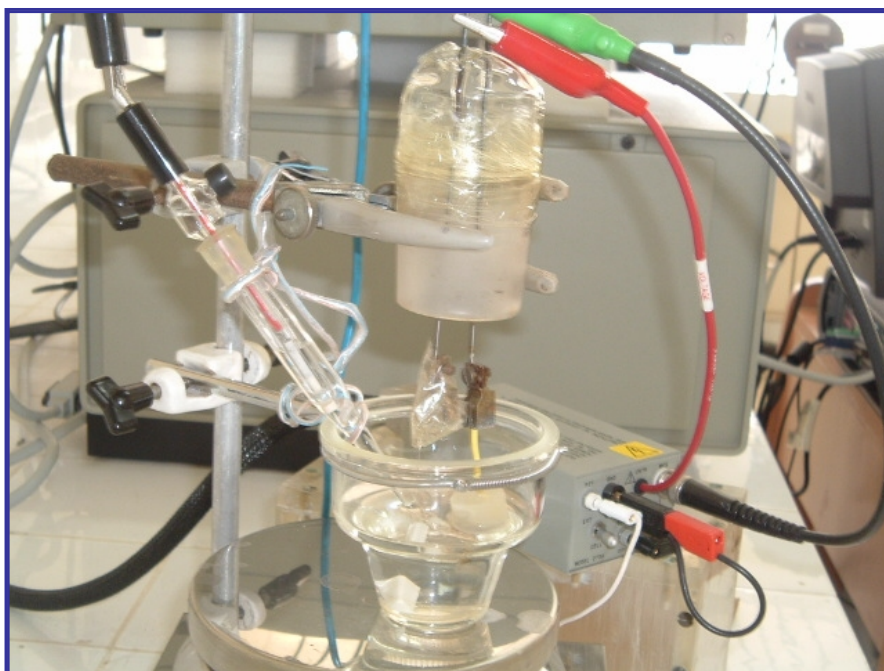
↪ Les courbes de polarisation potentiodynamique en milieu NaCl ont été effectuées avec une vitesse faible de 0.2mV/s ; en présence de phénomènes de corrosion localisée, ce qui est le cas en milieu chlorure de sodium, il est souvent conseillé d'utiliser des vitesses de balayage faibles pour éviter que l'accroissement rapide du courant anodique ne produise un anoblissement artificiel du potentiel de piquuration, et aussi pour ne pas trop s'écarter de l'état quasi-stationnaire. [31]

↪ Des courbes de polarisation potentiodynamiques cycliques ont été effectuées en appliquant des balayages de potentiel dans les deux sens (aller-retour). Ces essais ont été réalisés pour les trois électrodes : le substrat XC18, le dépôt 55E et l'acier inoxydable massif 304L.





**Figure III.4 : Montage expérimental de l'appareillage électrochimique**



**Figure III.5 : La cellule électrochimique**

### 3. Tests d'immersion en milieu corrosif :

Une série d'échantillons ont été polis et immergés dans la solution corrosive de NaCl à 3.5%, pour des durées différentes (3h, 1j, 3j, 5j et 15j) afin de poursuivre l'évolution de la corrosion en fonction du temps. Cette corrosion a été évaluée par la microscopie optique et la microscopie électronique à balayage complétée par des analyses EDAX.

### 4. Tests d'impédance :

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

Les tests d'impédance ont été réalisés par un analyseur de fonction de transfert à haute impédance (TFA) au potentiel de corrosion  $E_{corr} \pm 5\text{mV}$  dans une gamme de fréquences qui varient de 65.535 KHz à  $10^{-1}\text{Hz}$ , avec un pas de 7points/décade et une amplitude de 10mV. Les résultats obtenus sont pilotés via le logiciel Volta master 2.

Les tests d'impédance ont été réalisés pour les trois échantillons à savoir le substrat XC18, le dépôt 55E et l'acier inoxydable massif 304L. D'autres tests d'impédance ont été effectués pour les dépôts séjournés dans la solution corrosive.

## **CHAPITRE N°4 : Résultats et Discussions**

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

#### *IV.1. Caractérisation microscopique :*

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

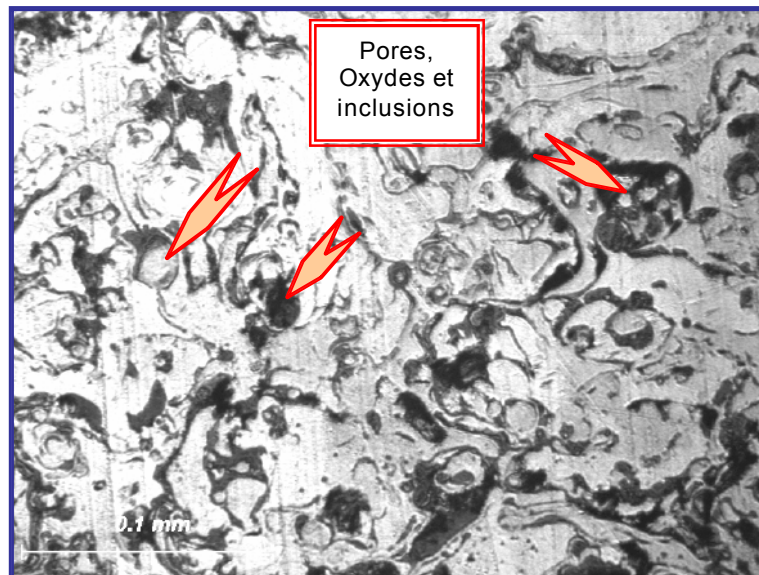


Figure IV.1 : Micrographie du dépôt 55E réalisé par projection thermique

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. [34.35]

La vue de l'interface du dépôt est décrite dans la figure IV.2. Elle présente des lamelles plus ou moins denses et peu compactes. Elle est plus claire et plus homogène que le substrat. La faible densité du dépôt ainsi que les défauts déjà cités sont sans doute liée aux paramètres de projection à savoir la vitesse, la pression et la distance de projection. [34.35.36]

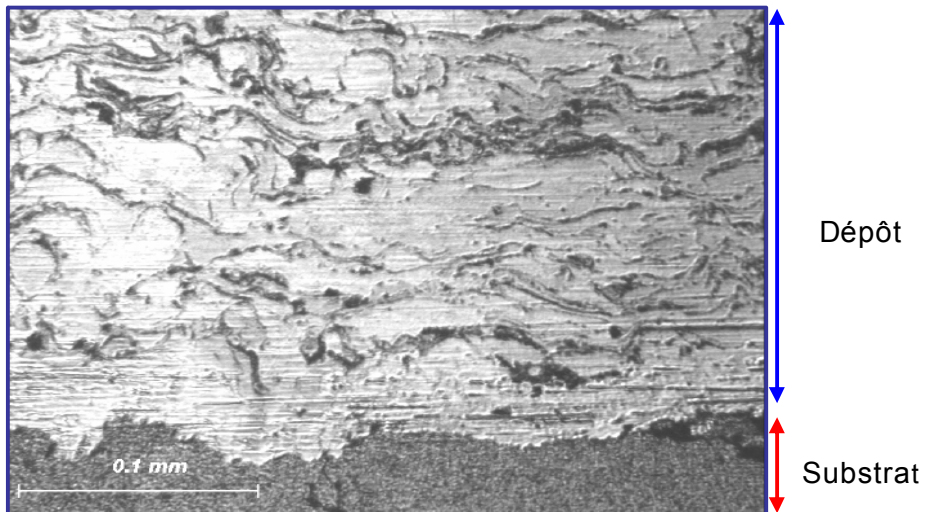


Figure IV.2 : Micrographie de l'interface du dépôt

#### 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).

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

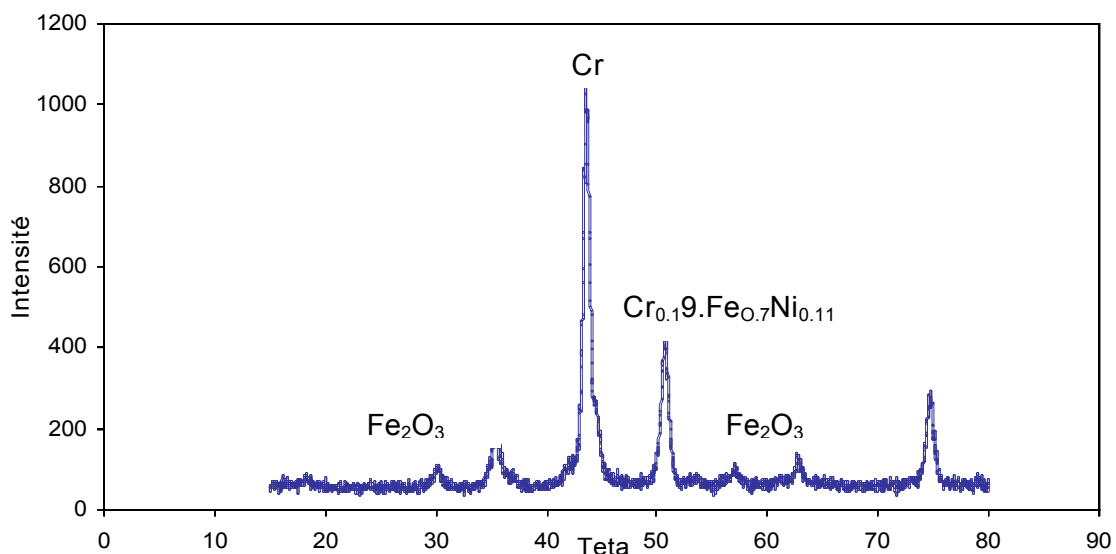


Figure IV.3 : Spectre de diffraction des RX du dépôt 55E.

### IV.3. Mesure de porosité et de taux d'oxyde :

Les valeurs de la porosité et de taux d'oxyde résultent de la moyenne de 10 mesures comme le montre le tableau IV.1 si dessous.

MESURE	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Porosité	13,67	9,83	23,02	24,87	8,88	6,84	20,13	24,52	9,31	19,36

Tableau VI.1 : Evaluation du taux de porosité et d'oxydes dans le dépôt

Les résultats présentés permettent de déduire une porosité moyenne de 16,04. L'image présentée dans la figure IV.1 et l'évaluation du taux de porosité et d'oxydes ainsi que les résultats de la diffraction aux RX montrent que :

- ↻ Le dépôt est poreux et contient des oxydes et des inclusions.
- ↻ Ces défauts sont sans doute apparus pendant le processus de projection et au moment de la solidification des lamelles. En effet, la projection thermique a été réalisée dans une atmosphère ambiante et sans aucune protection additionnelle.
- ↻ Le dépôt est constitué de différentes particules qui percutent le substrat et s'y aplatissent partiellement ou entièrement fondues. Certaines particules arrivent même à l'état solide et peuvent réduire la dureté et la qualité du dépôt. Ce phénomène se produisant à cette étape de solidification détermine la force d'adhérence du revêtement au substrat. [34]

Ces différents défauts peuvent être nuisibles du point de vue comportement à la corrosion. Le fait que le dépôt est plus noble que le substrat doit être pris en considération. En effet, une fois que l'électrolyte atteint le substrat, une pile galvanique se forme entre les deux systèmes conduisant à une corrosion préférentielle de l'acier. [34.36.37]

### IV.3. Mesure de l'épaisseur

Les valeurs de l'épaisseur obtenues résultent de la moyenne de 10 mesures réalisées sur différentes parties des échantillons. La valeur moyenne trouvée est de 0.3 mm soit environ 300  $\mu\text{m}$

### IV.4. Caractérisation électrochimique :

#### IV.4.1. Potentiel d'abandon :

Les courbes potentiel / temps pour chaque échantillon étudié ont montré une chute du potentiel pendant la première heure d'immersion, suivi d'une stabilisation des valeurs du potentiel après environ 2h d'immersion.

La figure IV.4 représente la superposition des courbes de potentiel d'abandon pour les trois échantillons à savoir : Le substrat en acier XC18 avec un potentiel de -621.1mV/ECS, Le dépôt d'acier inox 55E avec un potentiel de -485.7mV/ECS, et l'acier inoxydable massif de type 304L avec un potentiel de -230.4mV/ECS.

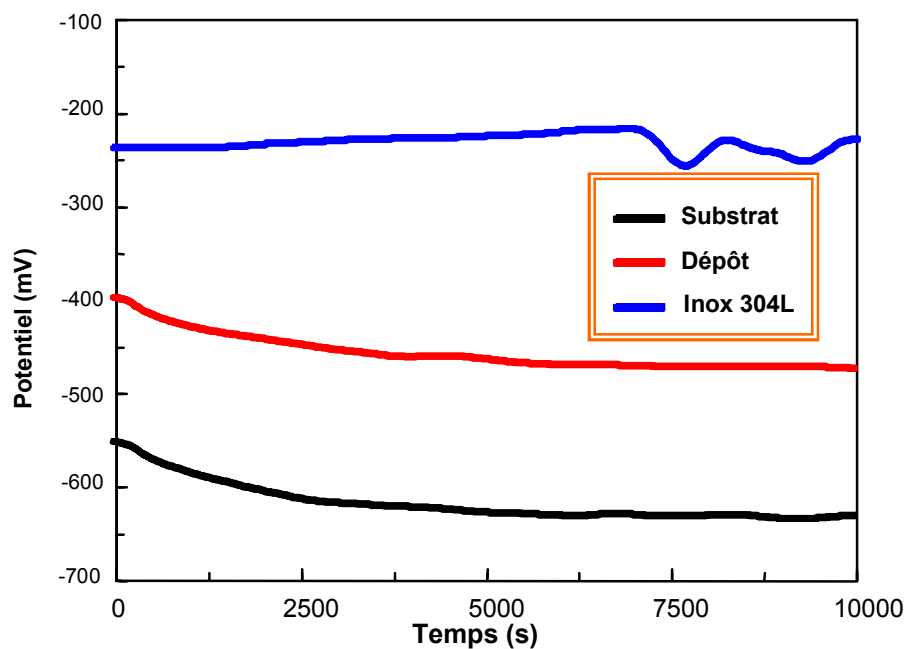


Figure IV.4 : Superposition des courbes de potentiels d'abandon

La diminution du potentiel pendant la première étape peut être associée à plusieurs facteurs, entre autres : [34.35]

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

#### IV.4.2. Courbes de polarisation potentiodynamiques :

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

La figure suivante regroupe les courbes potentiodynamiques des trois matériaux étudiés à savoir le substrat XC18, le dépôt 55E et l'acier inoxydable massif 304L.

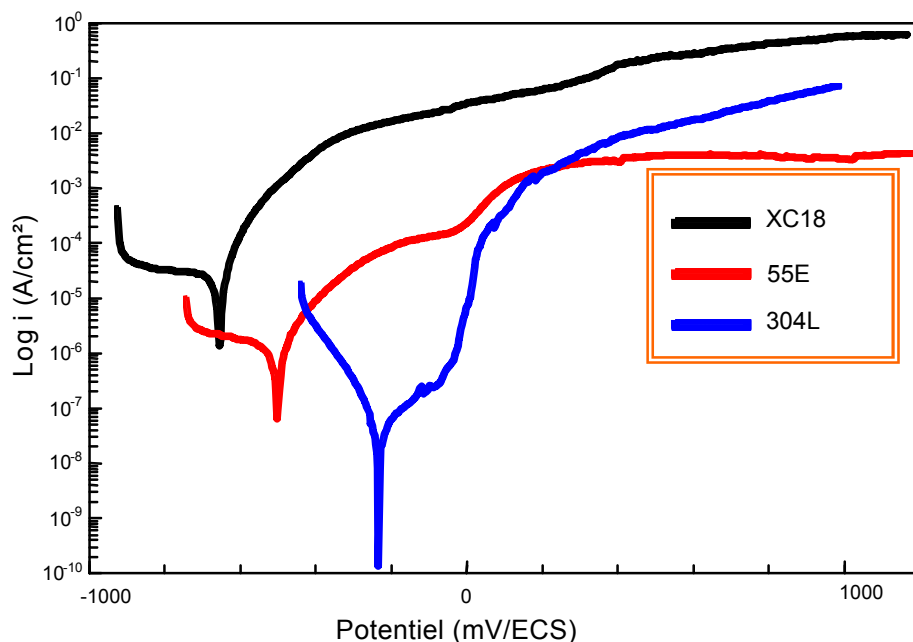


Figure IV.5 : Superposition des trois courbes potentiodynamiques



Les paramètres cinétiques tirés des courbes potentiodynamiques sont résumés dans le tableau IV.2 suivant.

ECHANTILLONS	$R_p$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$E_{\text{Corr}}$ (mV)	$I_{\text{Corr}}$ ( $\mu\text{A}$ )	$B_A$ et $B_C$ (v/deca)	$E_{\text{début}}$ (mV)	$E_{\text{fin}}$ (mV)
XC18	931	-641	23.52	0.1	-658.8	-621.1
55E	$2.314 \cdot 10^3$	-506	9.382	0.1	-521.8	-485.7
304L	$1.5 \cdot 10^5$	-239	0.25	0.1	-279	-230.4

Tableau IV.2 : Paramètres cinétiques obtenues à partir des courbes potentiodynamiques en milieu NaCl à 3.5%

D'après les courbes potentiodynamiques et les paramètres cinétiques, on remarque ce qui suit:

- ↻ La superposition des trois courbes potentiodynamiques montre un comportement intermédiaire du dépôt par rapport au substrat et l'acier inoxydable massif 304L.
- ↻ Une nette diminution des courants de corrosion du dépôt par rapport au substrat,
- ↻ Plus le métal est noble, plus son potentiel de corrosion est élevé :  
 $E_{\text{corr}} 304L (-239\text{mV}) > E_{\text{corr}} 55E (-506\text{mV}) > E_{\text{corr}} \text{XC18} (-641\text{mV})$
- ↻ L'acier inoxydable massif, après 5h d'immersion dans le même électrolyte, a eu un potentiel de corrosion d'une valeur de -239 mV, témoin d'un comportement plus noble (comportement moins anodique) que les deux autres échantillons. Cette valeur correspond bien à celle trouvée par D.Chidambaram et al [33]
- ↻ La décroissance du courant, indique d'une manière générale la formation du film passif et la stabilité de ce courant à une valeur très faible indique le renforcement et la croissance du film passif avec le temps. Pour le cas du dépôt, le domaine de stabilité du film passif n'est pas assez large à cause des petites dégradations

localisées, mais la densité de courant du dépôt reste faible comparativement à l'acier inoxydable massif.

- ✎ Dans la branche anodique de l'acier inoxydable massif, on voit une augmentation brusque des densités de courant, avec apparition de fluctuations. Ceci est forcément lié à la formation de piqûres qui engendre la rupture du film passif. Pour le dépôt 55E, l'apparition de piqûres et des dégradations localisées est sans aucun doute liée aux défauts de surface préexistants et qui ont donné accès au substrat acier moins noble que le dépôt. Aussi les réactions anodiques sont probablement reliées à la formation des oxydes métalliques, principalement les oxydes de fer (le fer du dépôt ou le substrat). [34,35]
- ✎ Les réactions cathodiques pourraient être associées à la réduction de l'oxygène [34]. Une faible évolution d'un gaz a été observée au potentiel de corrosion dont l'oxygène contenu dans l'électrolyte.
- ✎ Le comportement de l'acier massif 304L a montré un dégagement faible d'un gaz dans le balayage cathodique, suggérant une réduction de l'eau et probablement de l'oxygène. Par conséquent, nous pouvons supposer que les mêmes réactions de réduction se produisent dans les interfaces des systèmes dépôt /solution et acier inoxydable massif /solution.
- ✎ Pour l'acier inoxydable massif, allant du potentiel de corrosion jusqu'à environ +90mV, le courant anodique a montré une certaine stabilité puis une augmentation continue jusqu'à la fin du balayage, là où une augmentation marquée du courant a été observée.
- ✎ Pour les dépôts, la branche anodique a montré une densité de courant plus élevée par rapport à l'acier massif, due forcément à leur structure, présence de défauts, oxydes et pores permettant à l'électrolyte d'atteindre le substrat. D'autant plus que la présence d'oxydes diminue la passivité des matériaux et affecte leur tenue à la corrosion. [2, 21, 34,35]

#### IV.4.3 Calcul de la résistance de polarisation :

Les paramètres cinétiques tels que le courant de corrosion ainsi que la résistance à la polarisation ont été obtenus en utilisant l'équation de Stern-Geary dans une décade de potentiel. Avec l'intersection des droites de Tafel anodiques et cathodiques on obtient :

$$\text{La résistance de polarisation : } R_p = \left| \frac{dE}{di_{app}} \right|_{E \approx E_{corr}} \approx 0$$

Le courant de corrosion est déterminé selon la même équation :

$$i_{corr} = \left| \frac{1}{2.303 R_p} \left| \frac{\beta_a \beta_c}{\beta_a + \beta_c} \right| \right|$$

Dans ce qui suit, nous représenterons les courbes de résistance de polarisation des trois différents matériaux pour les interpréter.

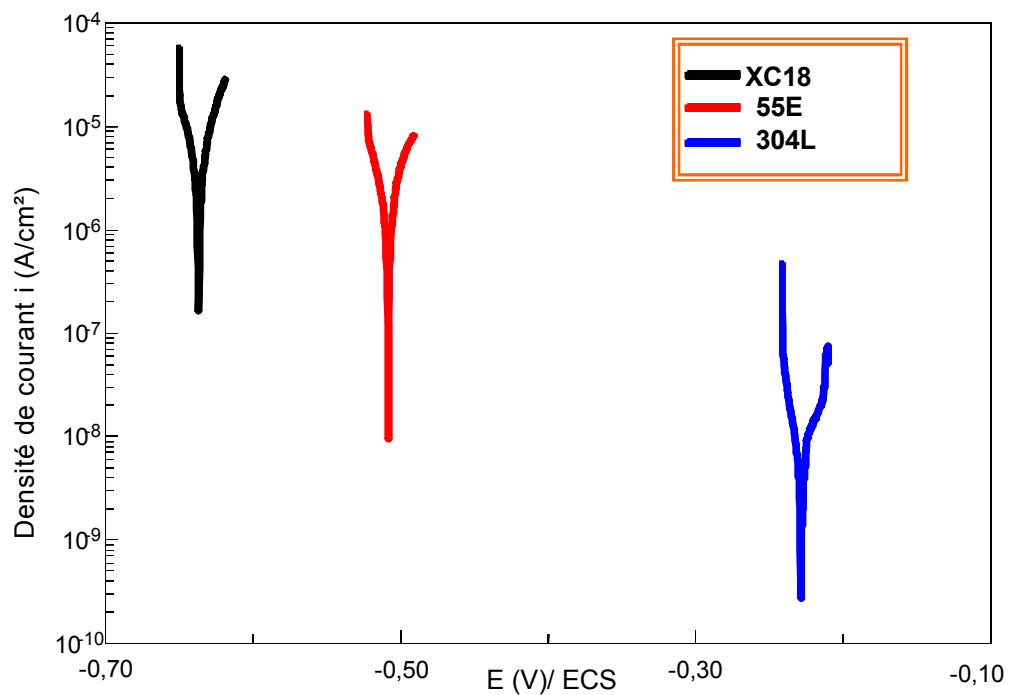


Figure IV.6 : Superposition des résistances de polarisation

☞ La résistance à la polarisation est considérée comme un indicateur d'une résistance à la corrosion du matériau. D'ailleurs, on remarque bien que plus les valeurs de la résistance à la polarisation augmentent, meilleur est la résistance du matériau considéré.

☞ Plus le matériau est noble, plus sa résistance à la polarisation  $R_p$  est élevée.

$$R_p \text{ 304L } (1.5 \cdot 10^5 \text{ .cm}^2) > R_p \text{ 55E } (2.314 \cdot 10^3 \text{ .cm}^2) > R_p \text{ XC18 } (931 \text{ .cm}^2)$$

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

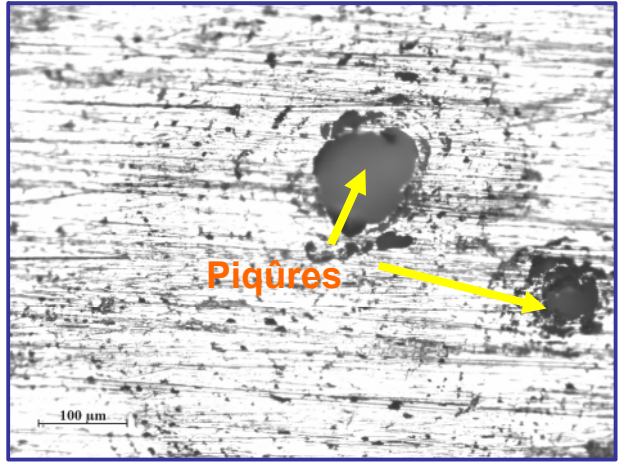


Figure IV.7 : Micrographie de l'acier inoxydable 304L

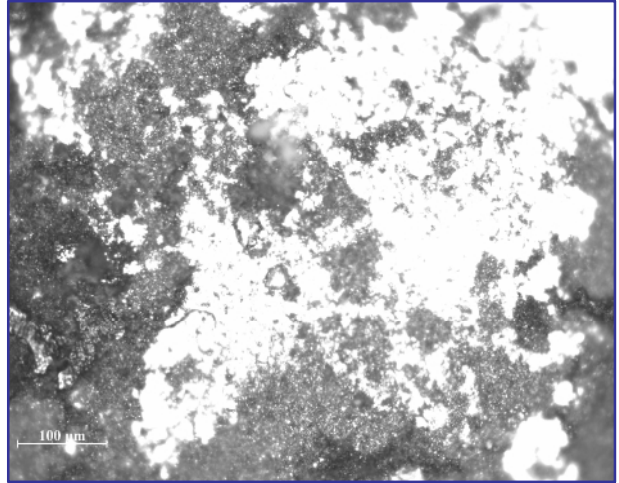


Figure IV.8: Micrographie du substrat XC18

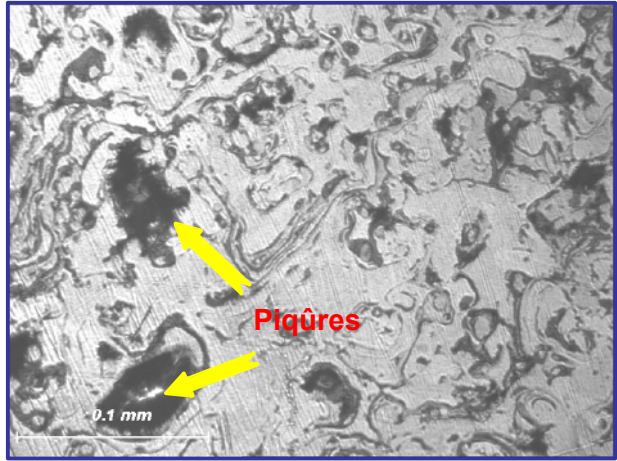


Figure IV.9 : Micrographie du dépôt 55E

Les micrographies ci-dessus permettent de faire les constatations suivantes :

- ☞ L'acier inoxydable a subi une attaque localisée et ponctuelle. (voir figure IV.7)
- ☞ Pour le cas du substrat, il y a eu une dissolution sur toute la surface de l'acier, ce qui témoigne d'une corrosion uniforme et sévère. (voir figure IV.8)
- ☞ Le dépôt, quant à lui, a subi une corrosion localisée avec une certaine dégradation dans des endroits où l'épaisseur est très faible. De ce fait, le comportement du dépôt vis-à-vis de la corrosion est intermédiaire entre les 2 précédents matériaux mais proche de celui de l'acier inoxydable massif. [34, 35,41]
- ☞ L'observation du dépôt après les tests électrochimiques a montré des oxydes métalliques. La formation de ces oxydes a été confirmée par la présence de rouille, produit de corrosion sur la surface. (Figure IV.17 a et b)

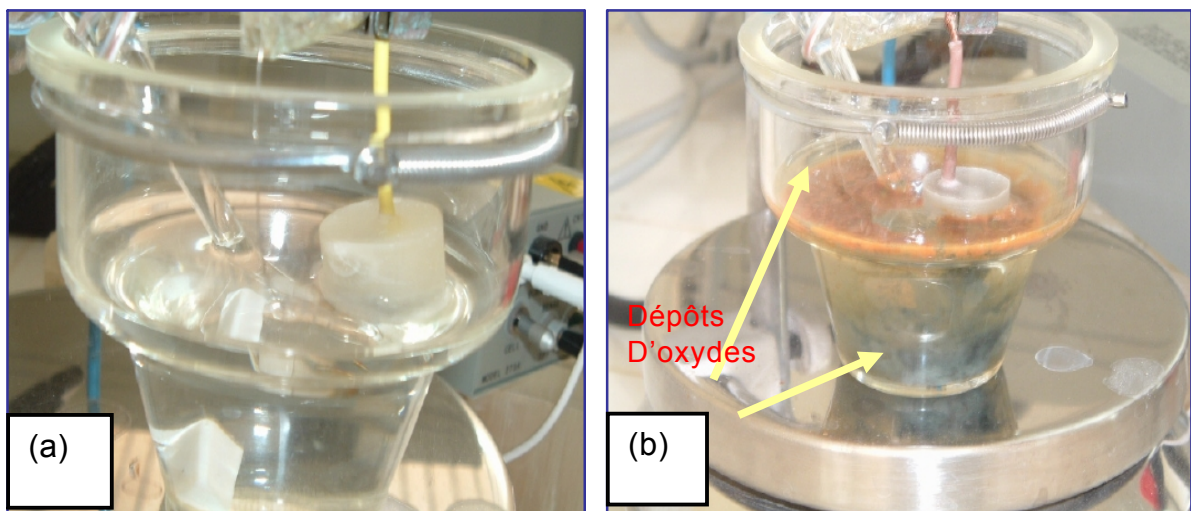


Figure IV.10 : Image illustrant le début (a) et la fin (b) de l'essai électrochimique

#### IV.5 Les tests potentiodynamiques cycliques :

Les courbes potentiodynamiques cycliques des trois électrodes à savoir le substrat XC18, le dépôt 55E et l'acier inoxydable massif 304L sont reportées sur les figures ci-dessous.

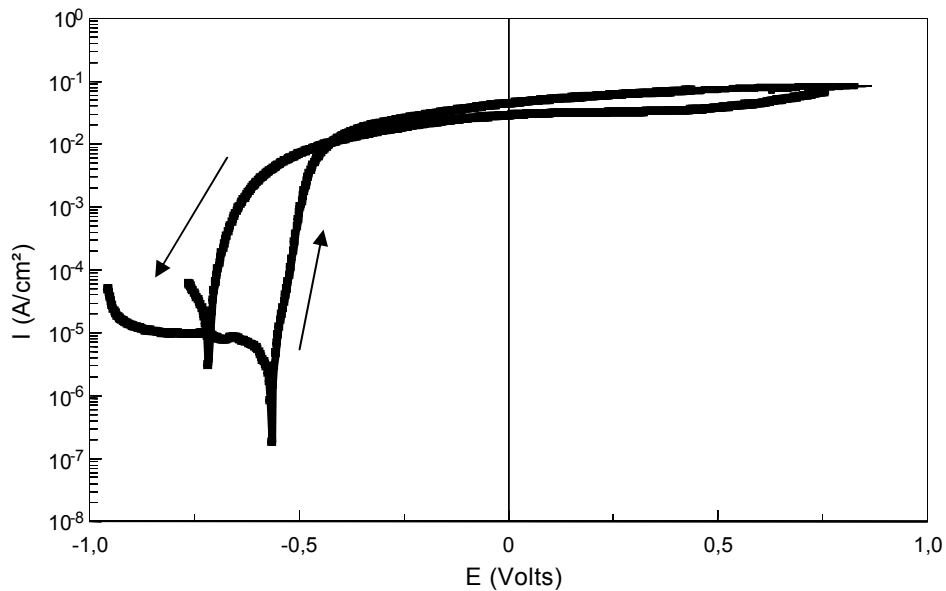


Figure IV.11 : Courbe potentiodynamique cyclique du substrat XC18

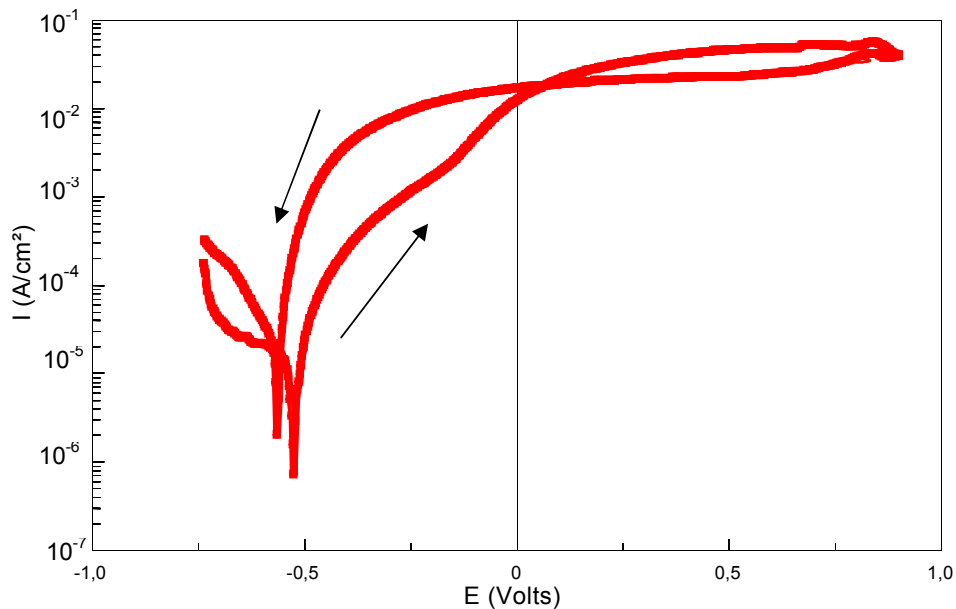
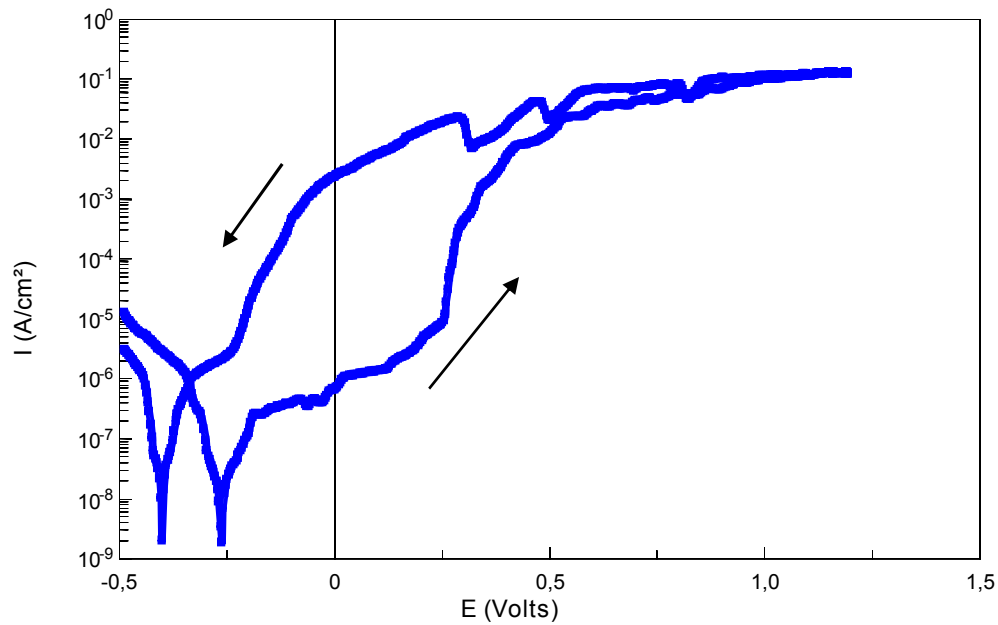


Figure IV.12 : Courbe potentiodynamique cyclique du dépôt 55E



**Figure IV.13 : Courbe potentiodynamique cyclique de l'acier inoxydable 304L**

Au voisinage du potentiel  $E_b$  (potentiel de piqûre), pour le cas de l'acier inoxydable massif 304L, la densité du courant  $i$  augmente brusquement. Cette brusque augmentation est précédée de fluctuations liées à l'apparition de piqûres. Ce potentiel traduit la rupture du film passif engendrée par la formation d'une piqûre stable.

En inversant le sens du balayage des potentiels, on observe pour les trois électrodes une hystérésis. L'aire d'hystérésis est d'autant plus positive que l'électrode est susceptible de se piquer (cas de l'acier inoxydable massif 304L)

Pour le cas du dépôt, l'aire d'hystérésis est nettement plus importante que celle du substrat. D'ailleurs on remarque une augmentation brusque des densités de courant pour le cas du substrat témoignant d'une corrosion uniforme.



#### IV.6 Les tests d'impédance électrochimique :

Les spectres d'impédance sont donnés en représentation de Nyquist et Bode sur les figures suivantes. Ils viennent confirmer les résultats précédents.

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

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

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

·  $R_{tc} = 1/\omega_{max} \cdot C_{dc}$ ,  $\omega_{max}$  est la pulsation au sommet de la boucle capacitive,  
( $\omega_{max} = f_{max} \cdot 2\pi$ )

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

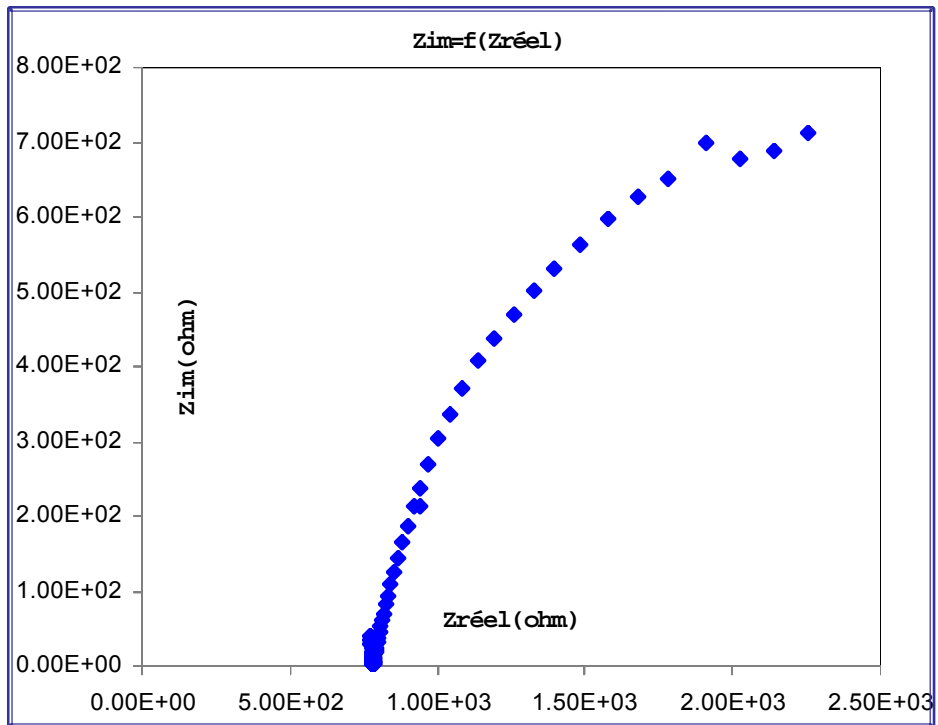
La procédure permettant d'ajuster les spectres d'impédance est la suivante :

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

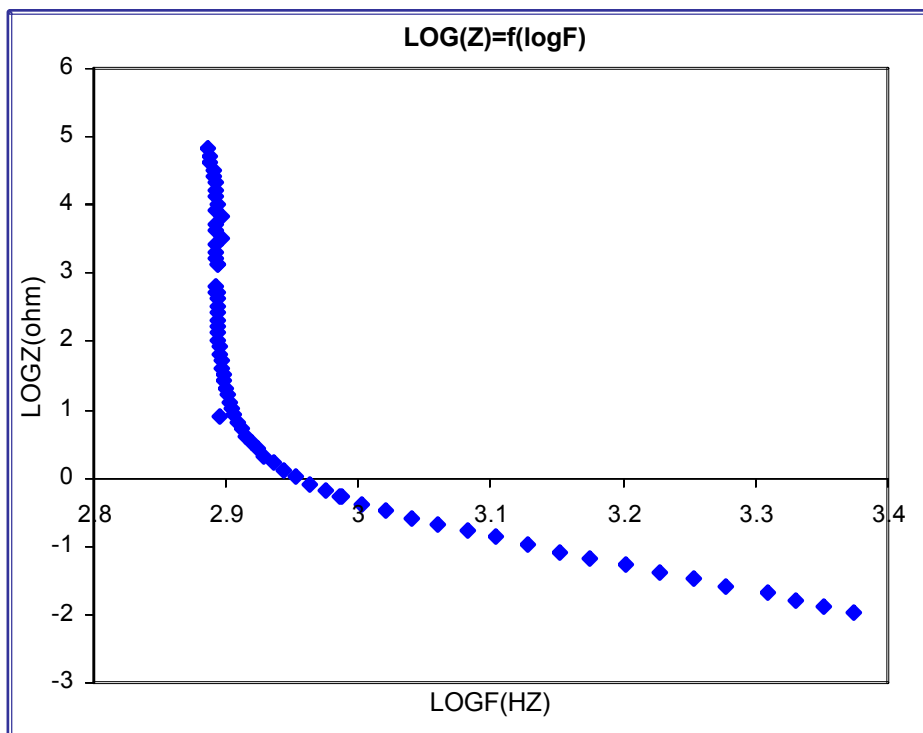
Selon les résultats obtenus, il ya lieu de noter tout d'abord que :

↻ Les spectres d'impédance pour tous les échantillons (substrat, dépôt et acier inoxydable massif) sont des demi cercle capacitifs.

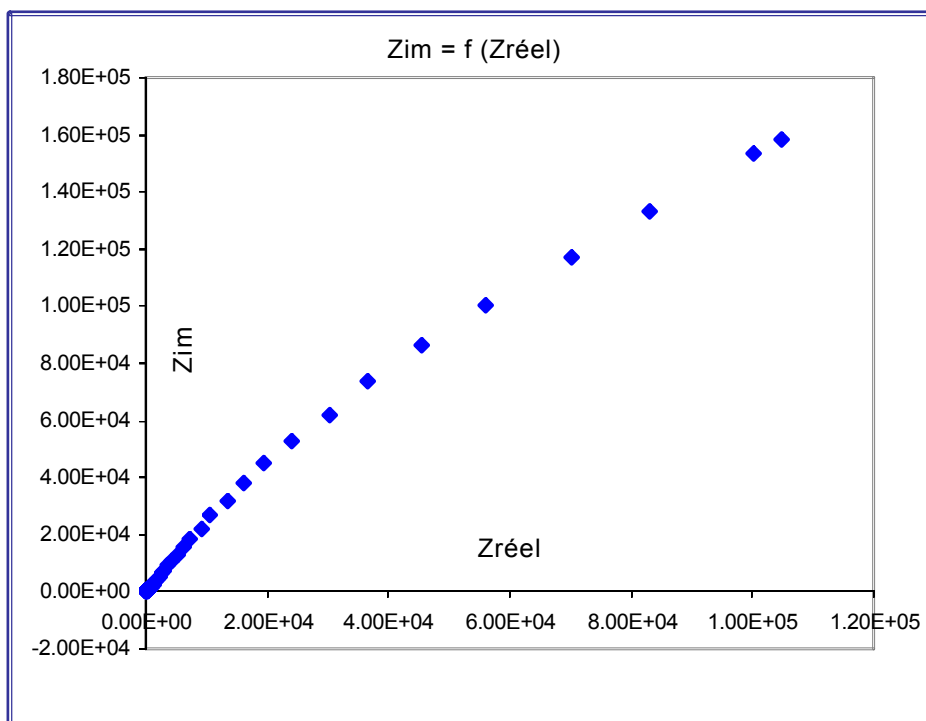
↻ Le comportement électrochimique du dépôt est amélioré par rapport au substrat. En effet, on peut noter une augmentation du diamètre du spectre d'impédance du dépôt par rapport à celui du substrat d'environ deux ordres de grandeur. Mais cette amélioration reste assez faible par rapport à l'acier inoxydable massif dont l'impédance est nettement plus importante.



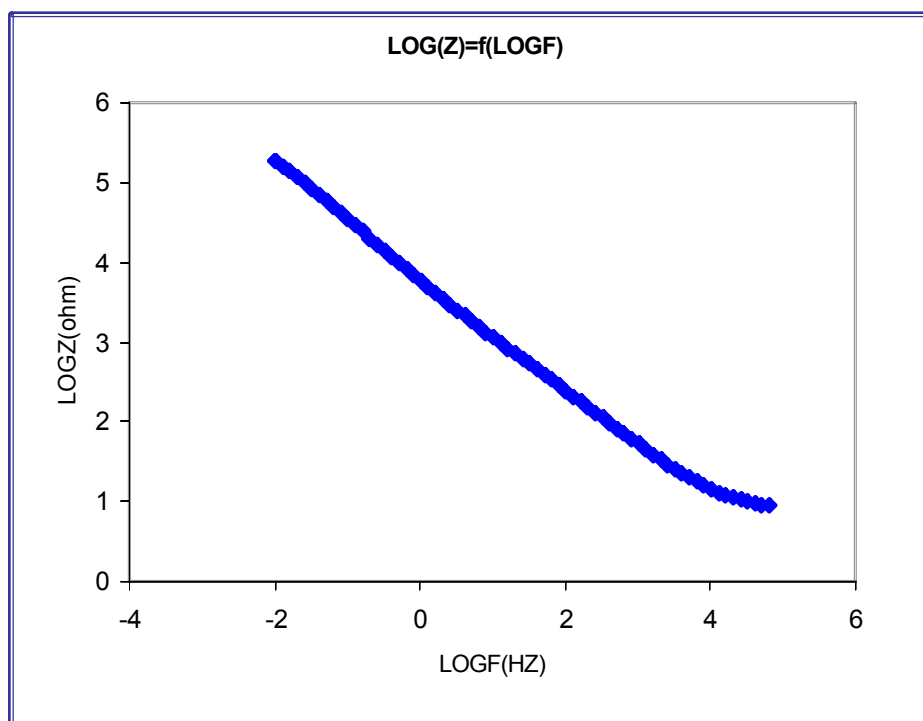
**Figure IV.14 (a) : Spectre d'impédance en représentation de Nyquist du substrat XC18**



**Figure IV.14 (b) : Spectre d'impédance en représentation de Bode du substrat XC18**



**Figure IV.15 (a) : Spectre d'impédance en représentation de Nyquist de l'acier inoxydable 304L**



**Figure IV.15 (b) : Spectre d'impédance en représentation de Bode de l'acier inoxydable 304L**

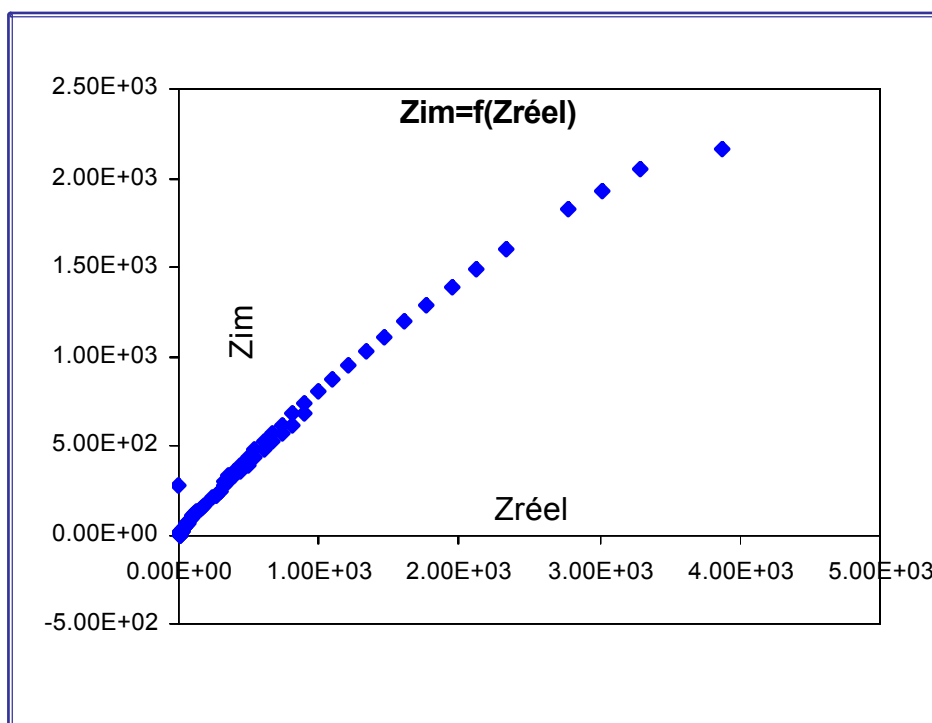


Figure IV.16 (a): Spectre d'impédance en représentation de Nyquist du dépôt 55E

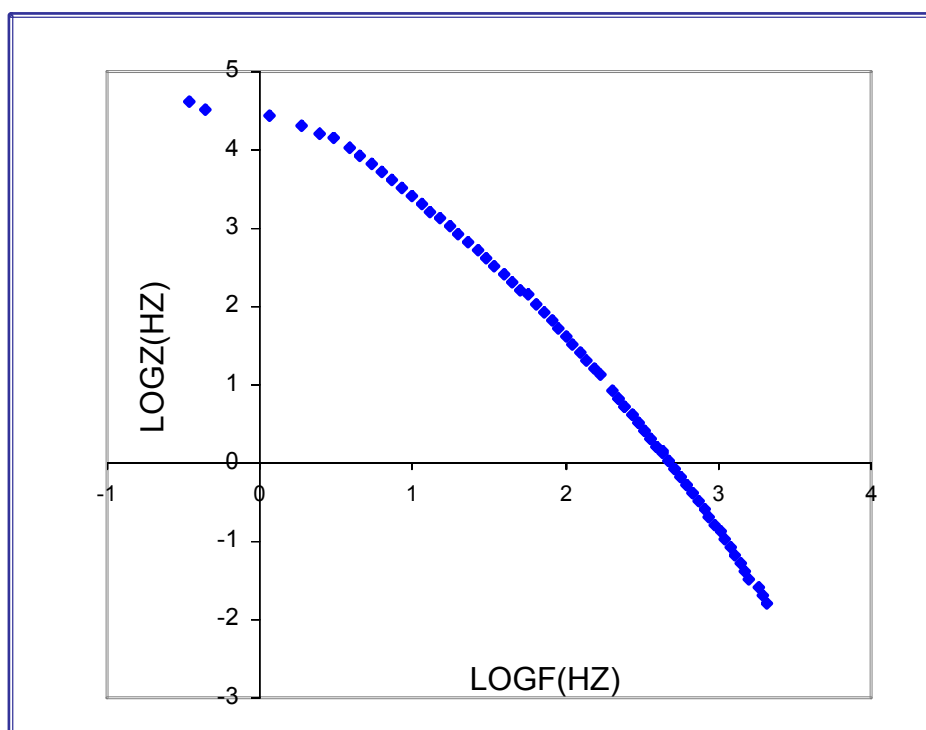


Figure IV.16 (b) : Spectre d'impédance en représentation de Bode du dépôt 55E

Les paramètres obtenus à partir des diagrammes d'impédance, sont reportés dans les tableaux IV.3 et IV.4 ci-dessous.

1. Aciers 304L et XC18 :

Echantillon	$R_S$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$R_{tc}$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$C_{dc}$ ( $\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ )	$n$	$E_{\text{Corr}}$ (mV/ECS)
<b>304L</b>	2	$1.5 \cdot 10^5$	53	0.89	-239
XC18	5	956	690	0.75	-641

Tableau IV.3 : Paramètres obtenus à partir des diagrammes d'impédance pour le substrat XC18 et l'acier 304L en milieu NaCl à 3.5%

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

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

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

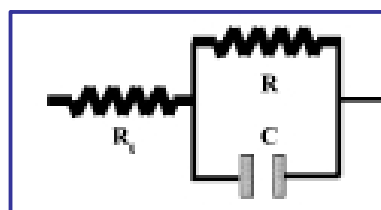


Figure IV.17: Circuit électrique équivalent modélisant les deux aciers 304L et XC18.

## 2. Dépôt 55E

La caractérisation microscopique du dépôt effectuée dans la première partie de l'étude, a révélé la présence de défauts (pores, inclusions..), permettant à l'électrolyte d'atteindre le substrat. Pour se rapprocher davantage du système physique, nous avons proposé un modèle complexe pouvant comporter au moins deux constantes de temps, représenté par le circuit équivalent ayant un codage de type :  $R_e (C_c (R_{\text{pore}} (C_s R_s)))$  (Voir figure IV.18 (a) et (b)).

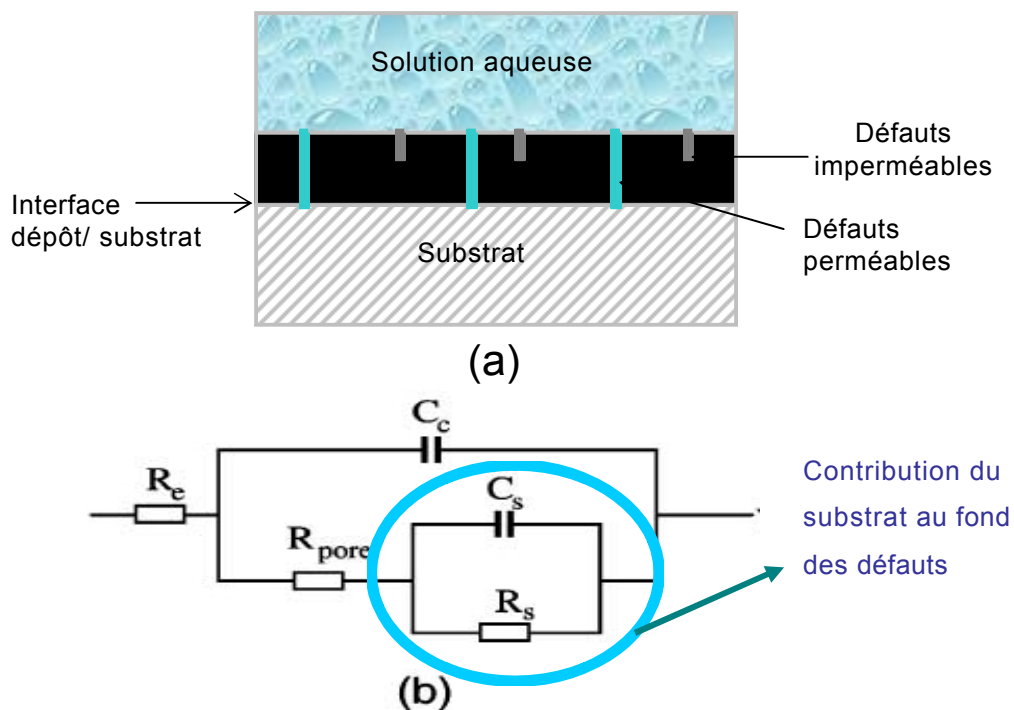


Figure IV.18 : (a) Représentation schématique du dépôt dans la solution corrosive NaCl ; (b) Le circuit électrochimique équivalent correspondant.

- ⚡ **Cs** et **Rs** : Représentent respectivement la capacité et la résistance de transfert de charge du substrat au fond du pore.
- ⚡ **Re** ou **Rs** : Représente la résistance de l'électrolyte (solution).
- ⚡ **Rpore** : Représente la résistance du pore.

Une autre suggestion serait d'admettre la formation de produits de corrosion obturant plus ou moins les défauts et les microcavités dont l'impédance peut être modélisée par une capacité et une résistance désignées sur la figure IV.17 .

Ainsi, le modèle de la figure IV.18 sera réduit à un circuit équivalent simple comme celui de la figure IV.17.

Cette hypothèse est cohérente avec le résultat du spectre d'impédance obtenu, puisqu'il s'agit d'un seul demi cercle. Les ajustements de paramètres obtenus avec ce circuit équivalent sont reportés dans le tableau IV.4, ci-dessous.

ECHANTILLON	$R_s$ ( $\Omega.cm^2$ )	$R_{tc}$ ( $\Omega.cm^2$ )	$C_{dc}$ ( $\mu F.cm^2$ )	n	$E_{corr}$ (mV/ECS)
<b>Dépôt 55E</b>	39	$2.24.10^2$	1.38	0.79	-504.7

Tableau IV.4 : Paramètres obtenus à partir des diagrammes d'impédance du dépôt en milieu NaCl

- ↻ Les paramètres ajustés montrent la cohérence entre les valeurs tirées des courbes de polarisation et celles obtenues à partir des diagrammes d'impédance. D'ailleurs on remarque que la résistance du matériau augmente dans le sens de l'accroissement de la résistance de transfert de charge  $R_{tc}$ , qui est séparée de sa composante parasite (chute ohmique ou résistance de la solution)  $R_s$ . La somme de ses deux composantes représente la résistance à la polarisation  $R_p$  tirée des courbes potentiodynamiques. [25,38]
- ↻ D'une façon générale la résistance de transfert de charge augmente dans le sens de la protection du matériau. Ceci engendre la diminution de la surface active. [38]
- ↻ La résistance de transfert de charge a une valeur inférieure à celle de la résistance de polarisation,  $R_p > R_t$ . Ceci signifie la formation anodique d'un film passivant d'où l'effet capacitif. [25]
- ↻ Le dépôt 55E est caractérisé par des valeurs de capacité  $C_{dc}$  et de résistance de transfert de charge  $R_{tc}$  faible comparativement à l'acier inoxydable massif. Ces faibles valeurs suggèrent que le dépôt présente des défauts. [25,38]

- ☞ Le diamètre de la boucle capacitive croit dans le sens de la protection et la diminution des densités de courant et donc évolution positive du potentiel (potentiel plus noble). [38,41]
- ☞ La différence structurale entre les trois matériaux explique l'évolution des valeurs de la résistance vers des valeurs plus faible allant de :  
L'acier massif 304L ( $1.5 \cdot 10^5$  .cm<sup>2</sup>) > dépôt 55E ( $2.24 \cdot 10^2$ ) > substrat XC18 (956).
- ☞ Les paramètres ajustés ainsi que le circuit électrique équivalent montrent que le processus de corrosion pour les trois matériaux est contrôlé par la réaction de transfert de charge.

#### IV.7. Tests d'immersion en milieu corrosif :

Les échantillons préparés dans cette série d'études sont les suivants :

- ☞ **A** : Dépôt immergé pendant 3h.
- ☞ **B** : Dépôt immergé pendant 1 jour.
- ☞ **C** : Dépôt immergé pendant 3 jours.
- ☞ **D** : Dépôt immergé pendant 5 jours.
- ☞ **E** : Dépôt immergé pendant 15 jours.

Les résultats d'analyse en microscopie optique des dépôts immergés sont décrits dans les micrographies ci-dessous. (Figures : IV.19, IV.20, IV.21, IV.22 et IV.23)

- ☞ Les dépôts immergés présentent d'une manière générale un comportement analogue à celui de d'un acier inoxydable massif.
- ☞ On remarque la présence des piqûres et des cavités, concentrés surtout au niveau des hétérogénéités et des défauts de surface du dépôt.
- ☞ Les piqûres prennent naissance aux endroits favorables à la piquation (pores, microcavités). Ces derniers constituent des chemins pouvant mener l'électrolyte jusqu'au substrat pour l'attaquer. Le temps d'immersion est un facteur accentuant



cette corrosion, pourvue qu'il y ait présence initiale de pores profonds dans le dépôt.

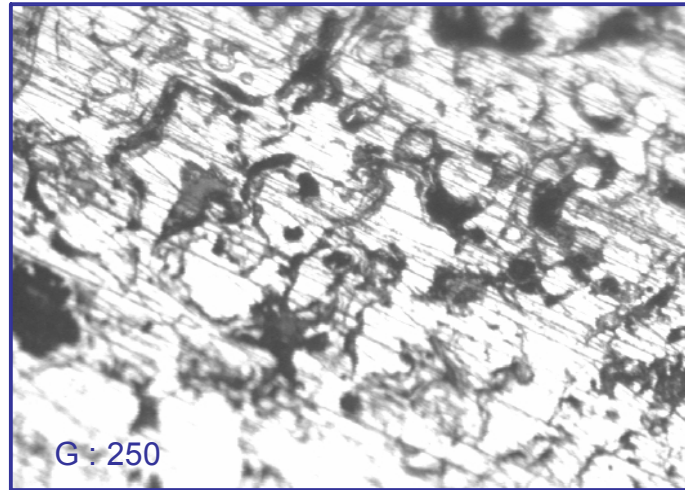
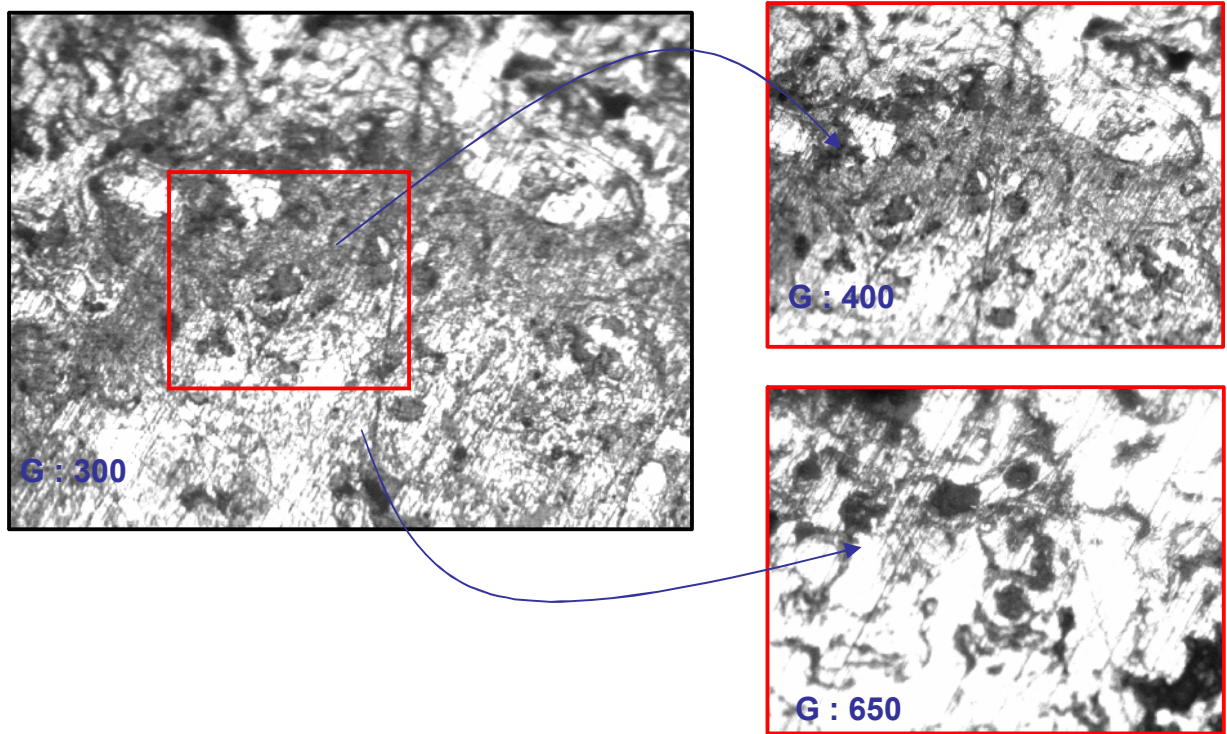
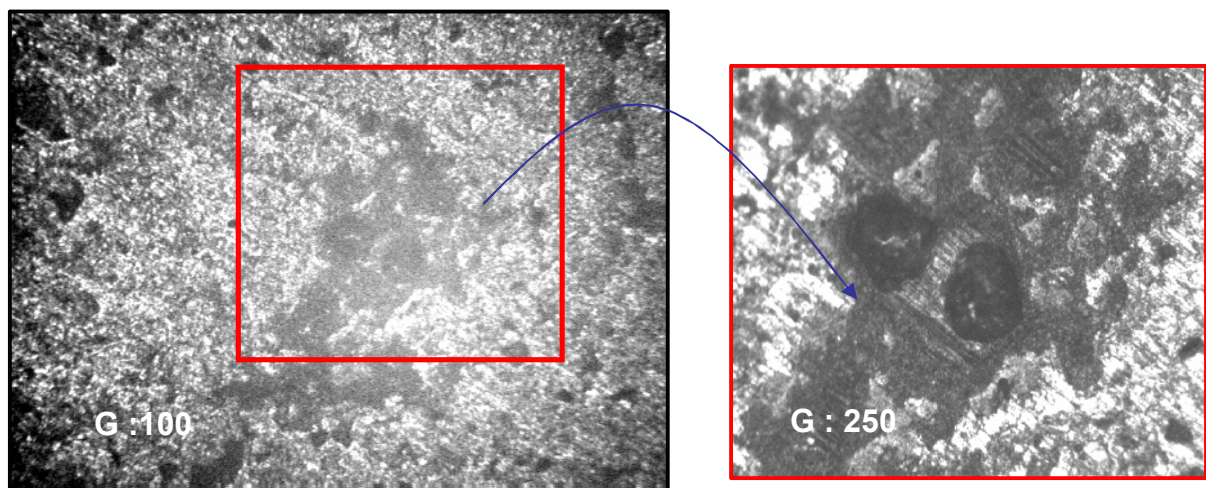


Figure IV.19 : Micrographie de l'échantillon A

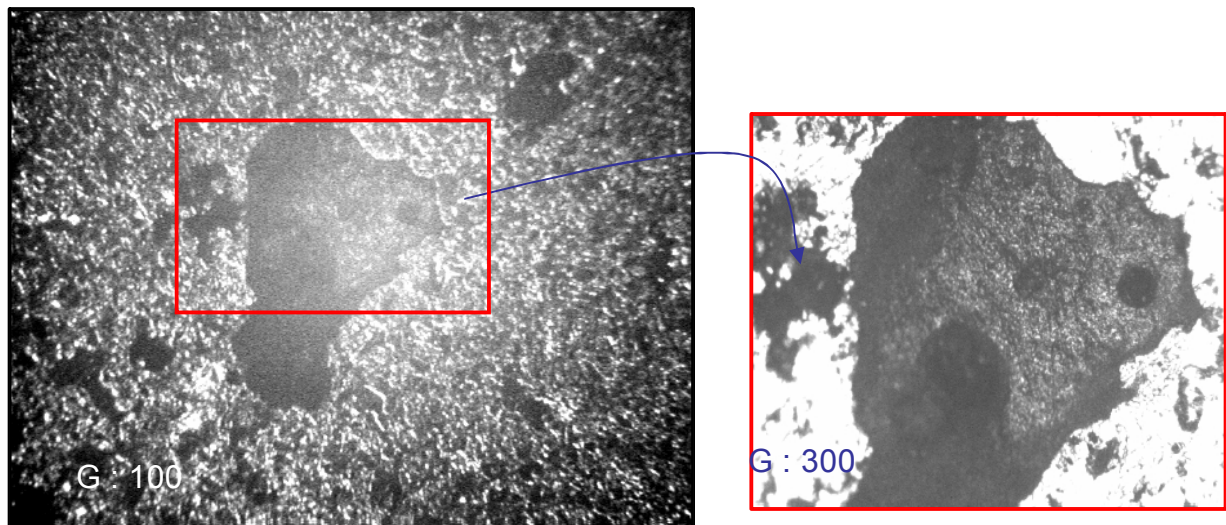
- ✎ Le dépôt A immergé pendant 3h ne présente pratiquement aucune piqûre de cause électrochimique.
- ✎ Les dépôts B, C, D et E montrent des zones les plus touchées par la corrosion. La taille des zones dégradées est relativement plus importante. Le substrat est de plus en plus mis à nu surtout dans les endroits où a eu lieu le découpage.
- ✎ Les défauts et les pores que présentent les dépôts sont la cause principale des piqûres. Il y'a lieu de noter aussi que les zones dégradées sont superficielles et affectent uniquement le dépôt sans toucher le substrat. Le substrat est touché là où le dépôt est fin. L'épaisseur du dépôt est un paramètre très important pour une bonne tenue à la corrosion.



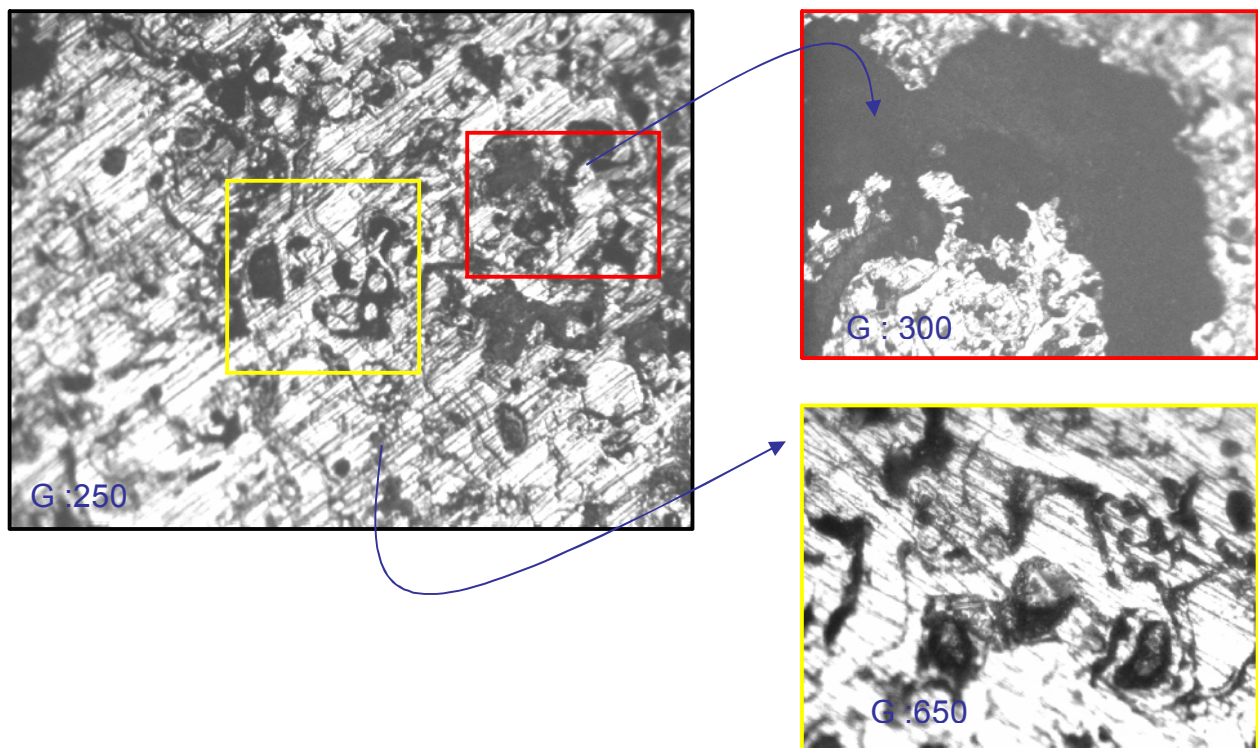
**Figure IV.20 : Micrographie de l'échantillon B**



**Figure IV.21 : Micrographie de l'échantillon C (G : 100,250)**



**Figure IV.22 : Micrographie de l'échantillon D**



**Figure IV.23 : Micrographies de l'échantillon E**

Les résultats des tests d'immersion ont aussi fait l'objet d'une observation au microscope électronique à balayage, couplée à des analyses EDAX. Les micrographies relatives à ces différents résultats sont présentées ci-après, en ayant pris soin de choisir les zones les plus affectées.



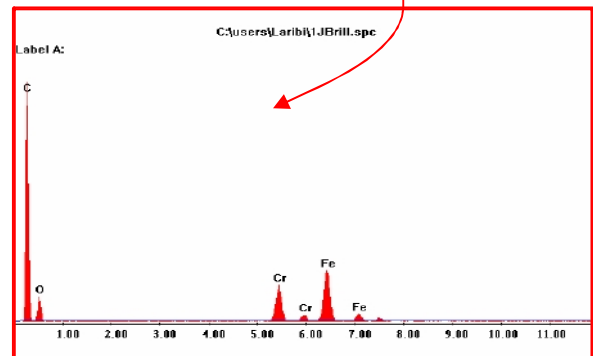
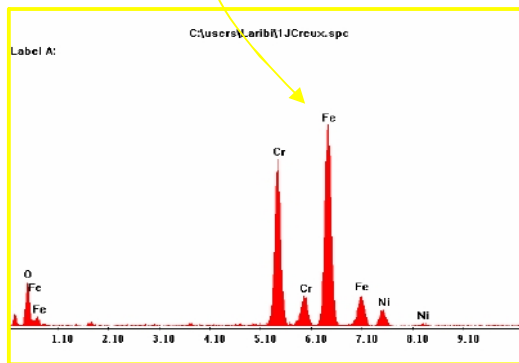
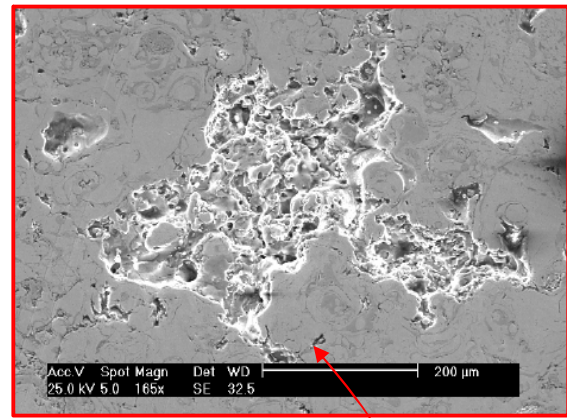
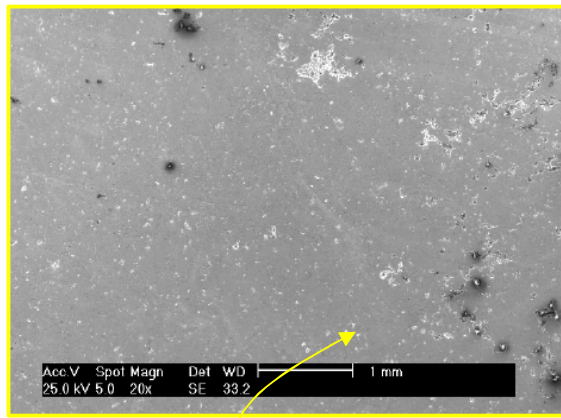


Figure IV.24 : Microscopie au MEB de l'échantillon B associé à l'EDAX

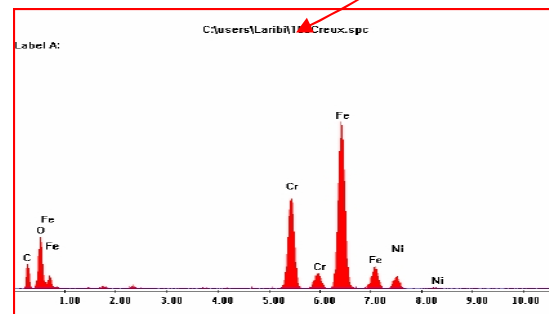
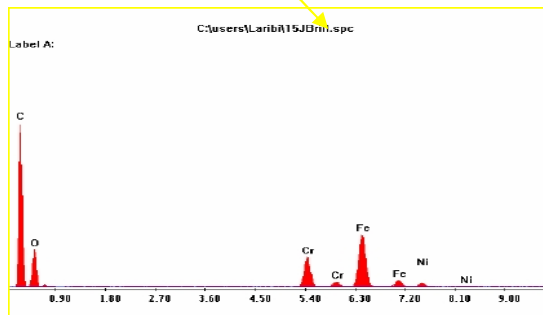
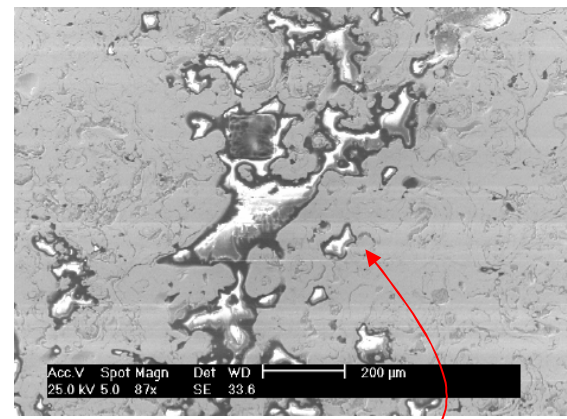
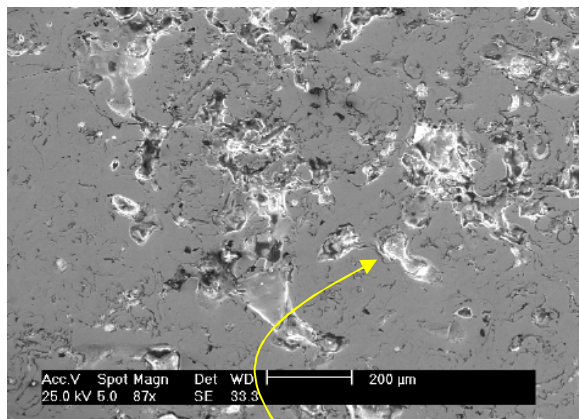
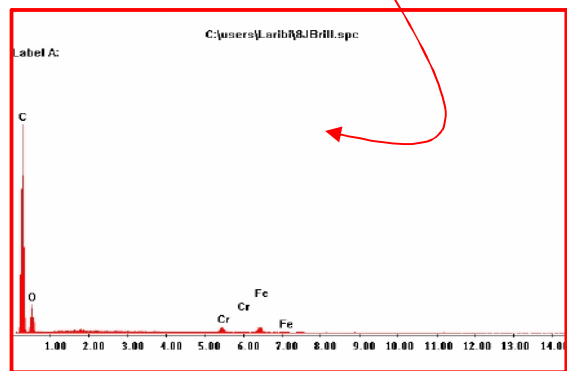
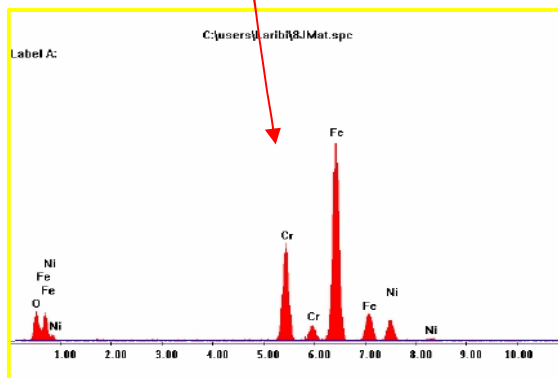
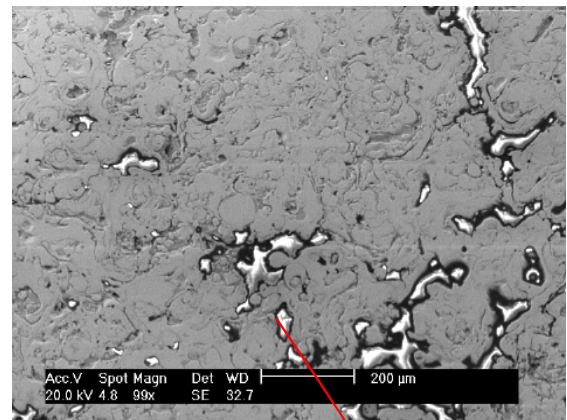
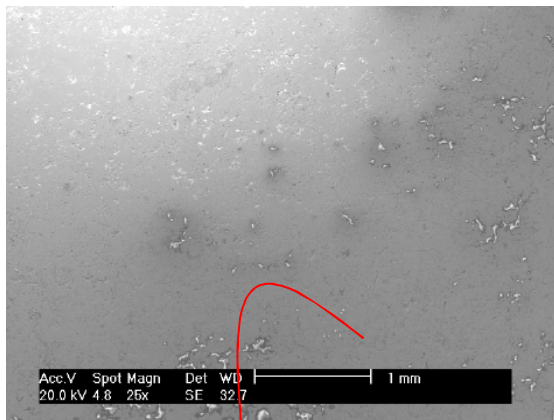


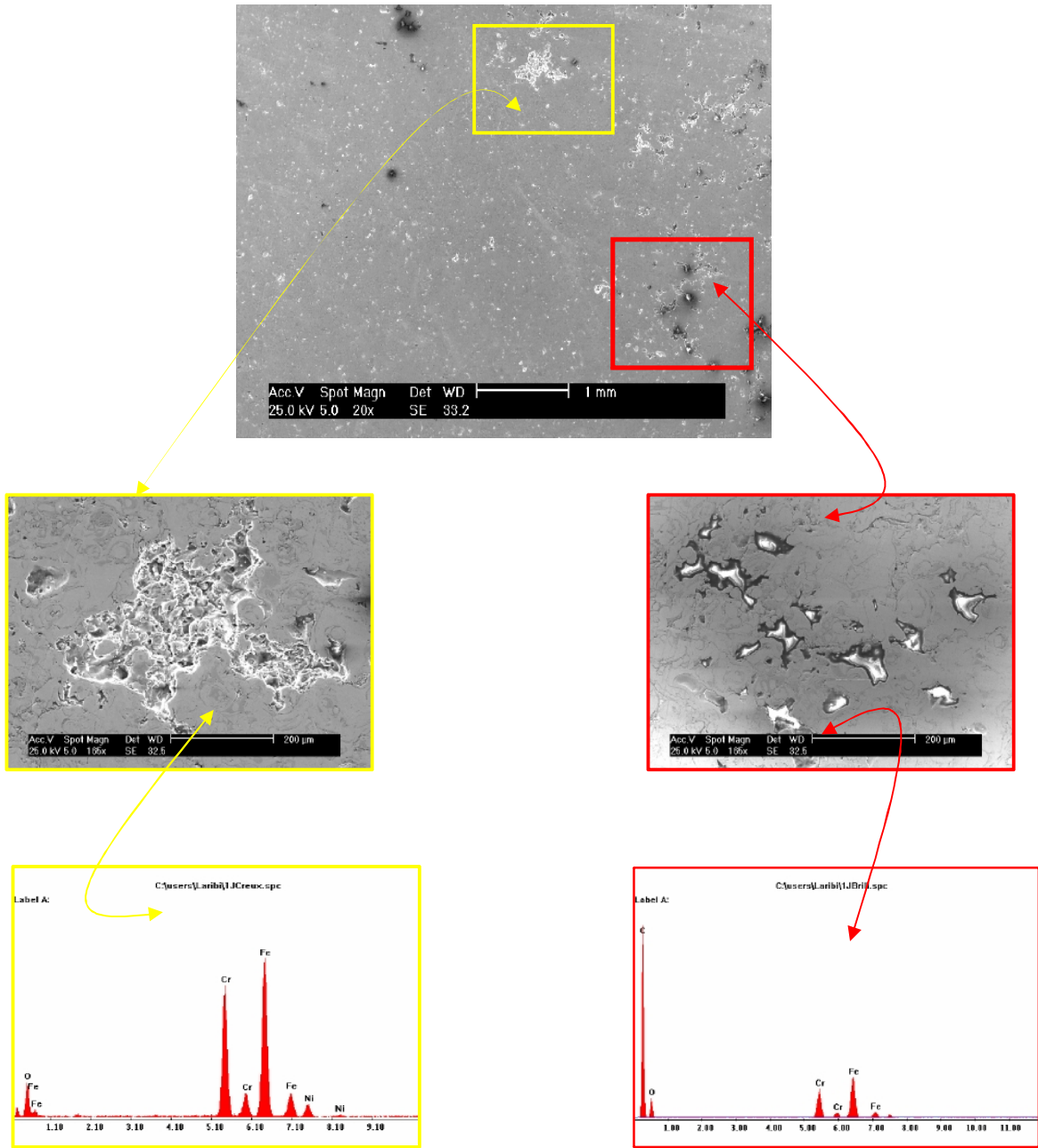
Figure IV.25 : Microscopie au MEB de l'échantillon C associé à l'EDAX



**Figure IV.26 : Microscopie au MEB de l'échantillon D associé à l'EDAX**

Les dégradations observées sur la surface des différents dépôts (pour des temps d'immersion différents) sont de deux aspects : l'un mat et l'autre brillant comme indiqué sur les micrographies IV.20 et IV.21.

Des analyses EDAX montrent que les zones mates sont relatives à la dégradation et détérioration du dépôt, alors que les zones brillantes montrent une dégradation plus profonde donnant accès et apparition du substrat. Le taux élevé de carbone dans les spectres des différentes figures et l'absence des éléments Cr, Ni montrent qu'il s'agit bel et bien du substrat XC18.



**Figure IV.27 : Microscopie au MEB de l'échantillon E associé à l'EDAX**

## IV.8. Comportement à la corrosion des dépôts séjournés :

### IV.8.1 Courbes potentiodynamiques :

Les tests de polarisation potentiodynamique ainsi que les tests d'impédance ont montré que la résistance à la corrosion du dépôt augmente par rapport au substrat nu. Néanmoins, il est fondamental de savoir combien de temps cette amélioration reste effective. C'est pourquoi, nous avons réalisé une autre série de tests de polarisation et d'impédance pour des dépôts immergés dans la solution corrosive de NaCl à 3.5%.

Les échantillons préparés dans cette série d'études sont les suivants :

- 🌀 **A** : dépôt immergé pendant 3h.
- 🌀 **B** : dépôt immergé pendant 1 jour.
- 🌀 **C** : dépôt immergé pendant 3 jours.
- 🌀 **D** : dépôt immergé pendant 5 jours.

Les courbes potentiodynamiques correspondant aux différents échantillons sont superposées dans la figure IV.31

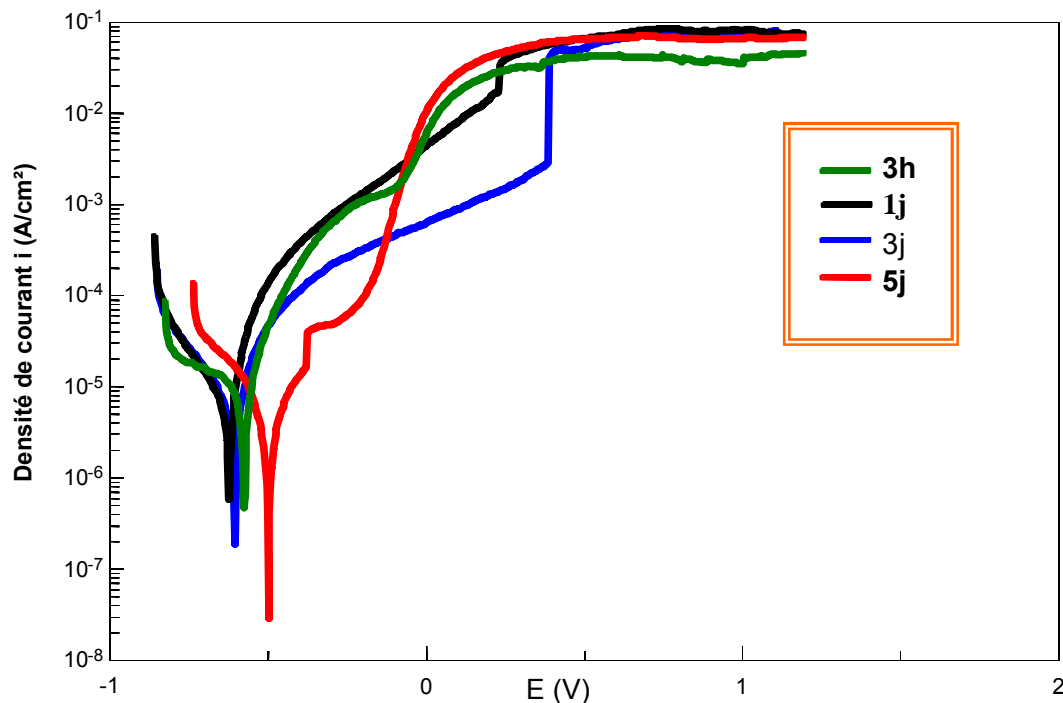


Figure IV.28 : Superposition des courbes potentiodynamiques des échantillons A, B, C et D

Les paramètres cinétiques obtenus à partir des courbes de polarisation sont résumés dans le tableau IV.5.

ECHANTILLON	$R_p$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$E_{\text{corr}}$ (mV)	$I_{\text{corr}}$ ( $\mu\text{A}$ )	$B_A$ et $B_C$ (V/DEC)	$E_{\text{debut}}$ (mV)	$E_{\text{fin}}$ (mV)
A	$2.37 \cdot 10^3$	-575.7	9.164	0.1	-593.8	-556
<b>B</b>	898.4	-610.1	24.17	0.1	-626.8	-590.7
C	$1.9 \cdot 10^3$	-600.7	11.42	0.1	-618.8	-581.7
D	$4.112 \cdot 10^3$	-487.9	5.281	0.1	-504.8	-470.7

Tableau IV.5 : Paramètres cinétiques obtenus à partir des courbes potentiodynamiques avec des durées d'immersion

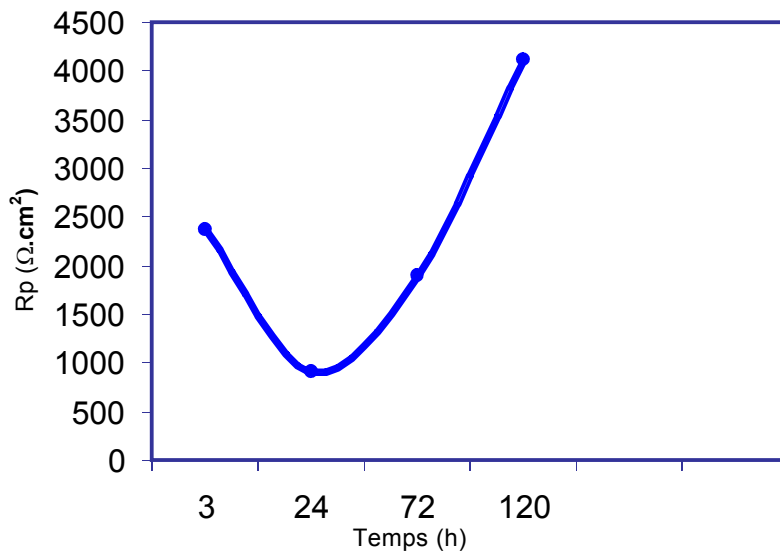


Figure IV.29 : Evolution de la  $R_p$  du dépôt en fonction du temps d'immersion

Les courbes de polarisation potentiodynamique des échantillons immergés dans la solution corrosive ont montré d'une manière générale le bon comportement du dépôt par rapport au substrat.

- ☞ Le dépôt A a eu pratiquement le même comportement que le dépôt sans immersion.
- ☞ Le comportement électrochimique du dépôt B est proche de celui du substrat ;



- ☞ Pour les deux dépôts C et D, on peut noter un comportement plus noble, puisque leurs  $R_p$  étaient très élevées, avec un courant de corrosion faible. (voir figure IV.30)
- ☞ On peut aussi noter l'augmentation du potentiel de corrosion au cours du temps,
- ☞ Au cours de l'immersion, des produits de corrosion se forment et des phénomènes de colmatage et décolmatage des pores ont lieu, ce qui explique l'amélioration des paramètres électrochimiques des dépôts au bout de 5 jours.

Les micrographies relatives à ces résultats sont rassemblées dans la figure IV.37 ci-dessous :

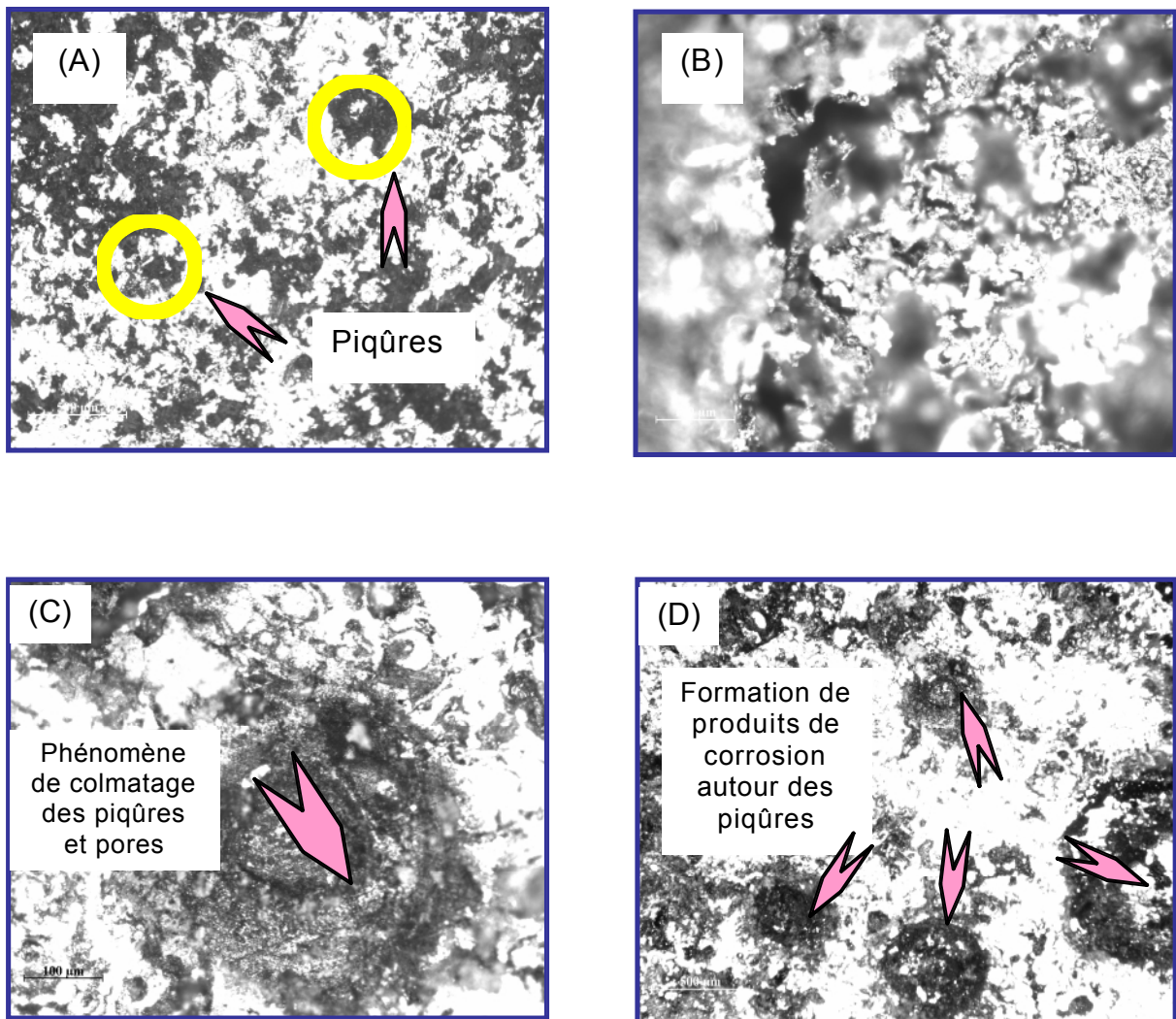


Figure IV.30 : Micrographies des dépôts A, B, C et D

- ☞ Ces micrographies montrent d'une manière générale le comportement de l'acier inoxydable massif (corrosion localisée) avec formation de produits de corrosion obturant les microcavités et les pores. Ce phénomène de colmatage explique l'amélioration des paramètres électrochimiques des dépôts séjournés dans le milieu corrosif.
  
- ☞ L'échantillon B présente dans son ensemble une certaine dégradation. Ceci explique les valeurs des paramètres cinétiques tirés des courbes potentiodynamiques et qui sont proche de ceux du substrat (voir tableau IV.5). Cette constatation révèle que certains dépôts présentent plus d'irrégularités que d'autres, ce qui correspond à la dégradation de leur pouvoir protecteur avec le temps.
  
- ☞ Les trois échantillons A, C et D présentent des dégradations très localisées à des endroits où on peut supposer la préexistence de défauts de continuité, tels que des pores ou des crevasses.

Sur tous les dépôts observés, on a pu constater la présence de défauts de différentes dimensions sous forme de pores, de fissures ou de crevasses. L'observation avant attaque nous a permis de dire qu'un certain nombre de défauts préexiste (figure IV.1). Cependant, il n'est pas exclu que certains puissent être révélés au cours de l'attaque. La présence et la dimension de ces défauts, dépendant très largement du procédé de projection, est un point de faiblesse non négligeable pour une bonne tenue à la corrosion.

#### IV.8.2 : Tests d'impédance après immersion :

Les résultats des tests d'impédance pour les dépôts séjournés A, B, C, et D sont représentés sur les figures suivantes.

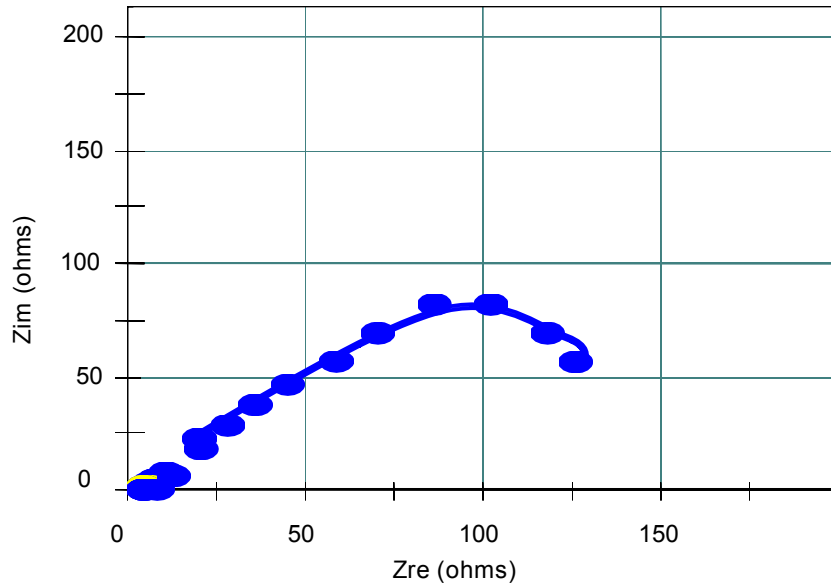


Figure IV.31 : Spectre d'impédance en représentation Nyquist du dépôt A

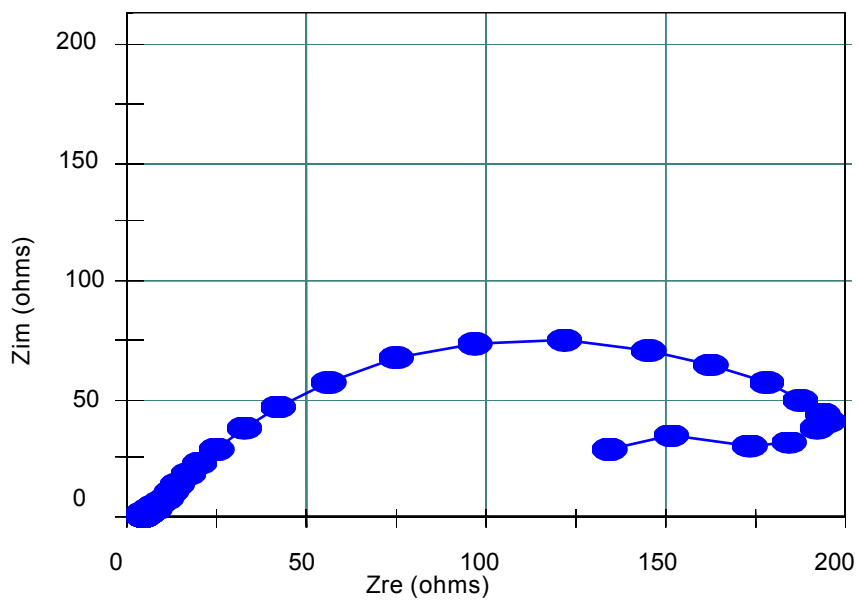


Figure IV.32 : Spectre d'impédance en représentation Nyquist du dépôt B

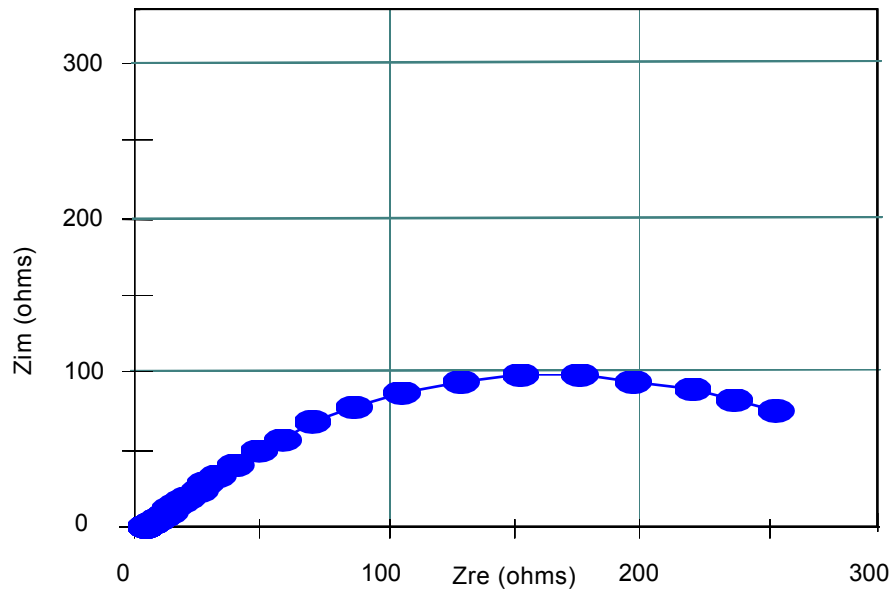


Figure IV.33 : Spectre d'impédance en représentation Nyquist du dépôt C

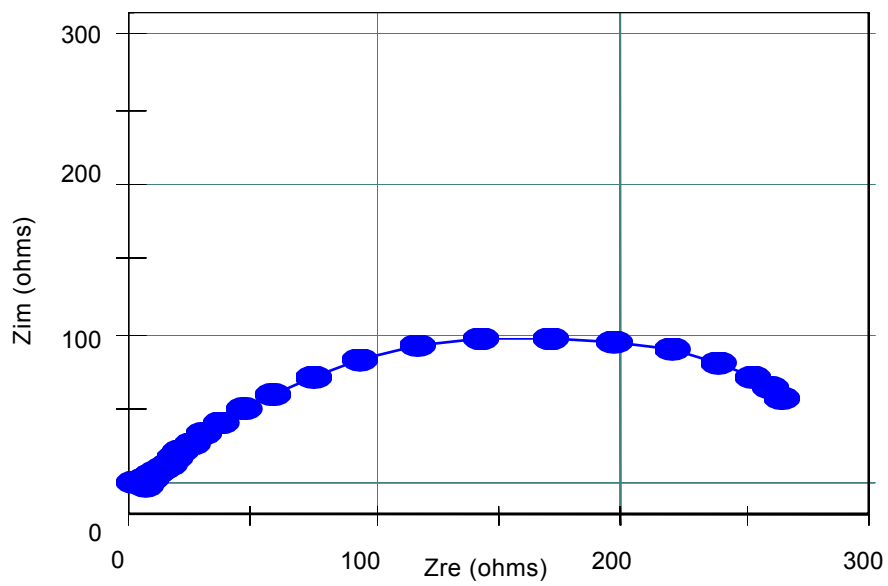
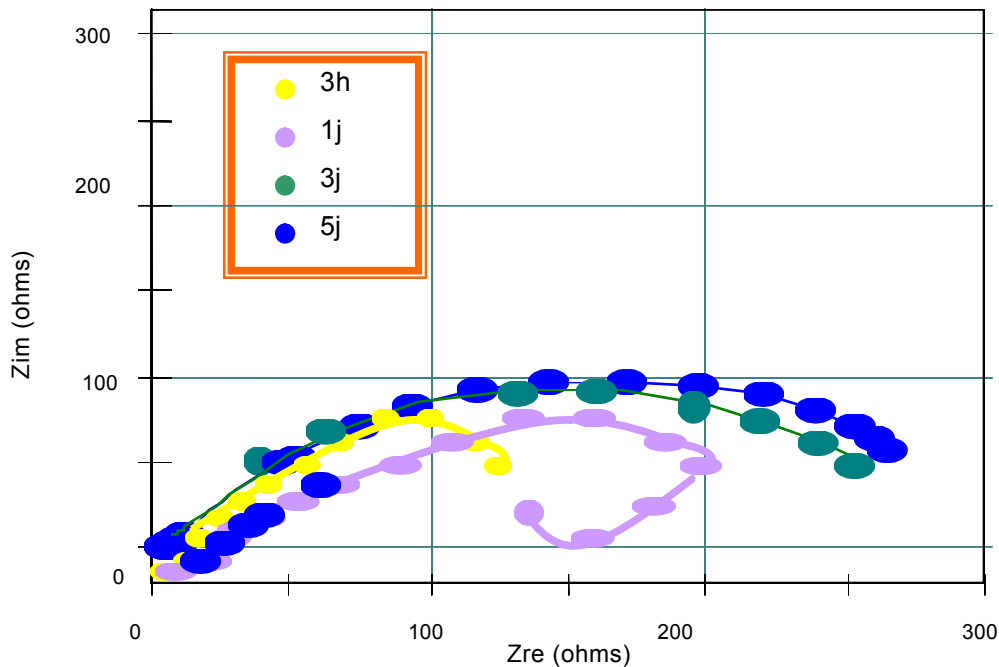


Figure IV.34 : Spectre d'impédance en représentation Nyquist du dépôt D



**Figure IV.36 : Superposition des spectres d'impédance en représentation Nyquist des dépôts A,B,C,et D**

Les spectres d'impédance obtenus pour les dépôts séjournés sont en accord avec les observations issues des courbes de polarisation potentiodynamiques (IV.8.1). On remarque d'ailleurs une amélioration des propriétés électrochimiques des dépôts en fonction du temps. Ceci est mis en évidence par l'augmentation des diamètres des spectres avec le temps d'exposition dans la solution corrosive. Ce phénomène se traduit par un colmatage des défauts par les produits de corrosion.

L'immersion prolongée en solution corrosive des dépôts, conjuguée à des mesures d'impédance et des courbes potentiodynamiques effectuées au cours du temps, mettent en évidence la formation de produits de corrosion, l'existence de défauts dans les dépôts, et la dégradation du dépôt surtout là où l'épaisseur est très fine et par voie de conséquence la dégradation progressive du substrat.

Nous avons vu que la protection de l'acier par un dépôt d'une épaisseur de l'ordre de microns, augmente notablement sa résistance à la corrosion. Néanmoins, les résultats montrent que cette protection diminue progressivement en immersion prolongée, surtout qu'il s'agit d'un substrat très actif du point de vue électrochimique.

Dans ce cas, pour augmenter la résistance à la corrosion d'un système substrat/électrolyte, il est nécessaire d'empêcher la connexion entre l'électrolyte et le substrat.

Pour cela, plusieurs solutions sont envisageables, dont l'augmentation de l'épaisseur du dépôt qui rend plus difficile voire même supprime le contact électrolyte/substrat. (Figure IV.37 (a))

Une deuxième solution, plus facile à mettre en œuvre, est d'insérer une sous-couche d'accrochage (protectrice) entre le substrat et le film du dépôt. (Figure IV.37 (b))

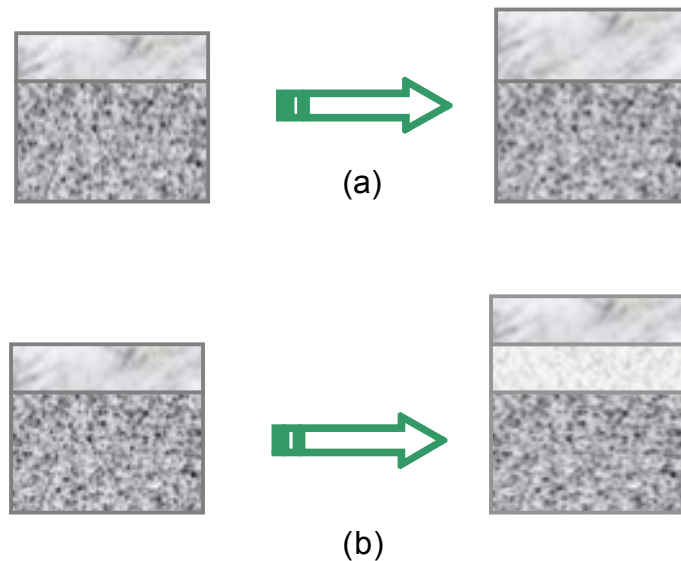


Figure IV.37 : Schéma illustratif des dépôts avec augmentation de l'épaisseur (a) et sous-couche protectrice (b)

Du point de vue de la corrosion, les systèmes multicouche ont des porosités connectées plus faibles qu'une couche simple. En effet, les défauts, reliant le substrat à l'électrolyte, sont interrompus par les nucléations successives des différentes sous-couches. De plus, leur adhésion est améliorée par l'existence de contraintes résiduelles plus faibles. [37]

## **CONCLUSION**

Ce mémoire de magister s'inscrit dans le prolongement d'une série d'études réalisées au sein du laboratoire des sciences et génie des matériaux du département de métallurgie, et qui concernent les dépôts d'aciers inoxydables projetés thermiquement, notamment ceux projetés par arc électrique. L'intérêt industriel de ces dépôts 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.

En effet, ces dépôts en acier inoxydable, fournissent l'alternative pour 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, qui provoque le plus souvent des attaques très localisées à des concentrations élevées.

La panoplie d'essais réalisée dans cette étude, nous a permis tout à la fois d'élaborer les dépôts, de les caractériser et d'étudier leur comportement vis-à-vis de la corrosion électrochimique. Cette maîtrise globale de l'étude, allant de l'élaboration du matériau à sa dégradation, offre l'avantage d'intervenir à chaque niveau où se posent les problèmes.

Les différents essais 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. La structure est plus ou moins hétérogène, avec une porosité moyenne de 16.04.
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. Les tests potentiodynamiques réalisés pour les trois matériaux à savoir : Le substrat XC18, le dépôt 55E et l'acier inoxydable massif 304L, ont montré un comportement intermédiaire du dépôt par rapport au substrat et l'acier inoxydable massif pris comme référence.
4. La caractérisation microscopique des trois matériaux, à la fin des tests potentiodynamiques, a montré une corrosion localisée du dépôt contrairement au substrat qui a subi une corrosion uniforme et sévère.
5. Les résultats des courbes potentiodynamiques cycliques ainsi que les spectres d'impédance sont en cohérence avec les résultats déjà cités.
6. La caractérisation microscopique optique et au MEB des dépôts séjournés a révélée la présence de dégradations très localisées, concentrées aux endroits favorables à la piqûration (pores, fissures et microcavités). Les zones dégradées sont superficielles et affectent uniquement le dépôt sans toucher le substrat et surtout aux endroits où l'épaisseur est fine.
7. L'étude potentiodynamique et par spectroscopie d'impédance des dépôts séjournés a montré la présence de produits de corrosion qui se traduit par le phénomène de colmatage. Ce phénomène explique l'amélioration des propriétés électrochimiques des dépôts avec le temps.

D'une manière, les dépôts réalisés dans cette étude protègent l'acier durant les premières heures d'immersion dans la solution corrosive de NaCl à 3.5%. Cependant, après une longue durée d'immersion, ils ont été partiellement corrodés conduisant à une certaine oxydation de l'interface dépôt /substrat, causant ainsi des dégradations localisées du dépôt. 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. D'autant plus que le taux élevé d'oxydes diminue la passivité des dépôts et affecte



leur tenue à la corrosion. Aussi l'épaisseur du dépôt est d'une grande importance pour un bon comportement électrochimique.

Les paramètres de projection influent fortement sur la résistance à la corrosion des dépôts en acier inoxydable. Pour cette raison une optimisation soignée de ces paramètres permet de réaliser des dépôts compacts, homogènes et de bonne qualité.

Les résultats obtenus sont prometteurs et pourraient certainement être améliorés par les propositions suivantes:

- ★ 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.

## **Références Bibliographiques**

[1] **A. PRONER** ; Revêtement par projection thermique (Technique d'ingénieur M1645).

[2] S. NOUROUZI ; Contribution à l'étude du procédé arc-fil pour la réalisation des dépôts métalliques durs résistants à l'usure abrasive (Thèse pour obtenir le grade de Docteur de l'université de LIMOGES) (Thèse N° 49, Année 2004).

[3] L. PAWLOWSKI ; Dépôts physiques –Techniques, microstructures et propriétés. Ed PPUR 2003.

[4] G. England; Nature of thermal spray coatings. (Journée Scientifique, ONERA 2003)

[5] L. ZHAO, E. LUGSCHEIDER; Influence of the spraying processes on the properties of 316 L .Stainless Steel coatings 162 (2002) 6-10.

[6] M. VARDELLE ; Contribution à la modélisation instationnaire et tridimensionnelle du comportement dynamique de l'arc dans une torche de projection Plasma. (Thèse de Doctorat N°45, Année 2000)

[7] Yule, ANDREW et J. DUNKLEY; Atomization of Melts for Powder Production and Spray deposition. Vol 36 A, Avril 2004-1007.

[8] D.R GADE, B.Sc, M.Met, PhD; Principles of metal surface treatment and protection. International series en Materials Science and Technology, vol 28, 1978

[9] C. W.SMITH; Science and technology of surface and coatings. 3ème éd; 1983.

[10] M. HANSVORG, R. GRAS, E. BENGMANN ; Analyse et technologie des surfaces. Couches minces et tribologie ; éd PPUR 2003

[11] M. VARDELLE, S.BANSARD, P.FAUCHAIS ; La projection thermique : Formation du dépôt et contrôle en ligne du procédé. (Journée Scientifique –Barrières thermiques ONERA 23 mai 2002)

[12] **D.MARANTZ**; The basic principles of electric arc spraying. Metco, Ltd, Chobham, Working, England.

[13] D. LANDOLT ; Corrosion et chimie de surface des métaux, traité des matériaux 1<sup>ère</sup> ed, 1993.

[14] H. H, Girault ; Electrochimie physique et analytique. Ed PPUR 2004

[15] A.J. BARD, L.R. FAULKNER ; Electrochimie (principes, méthodes et applications). Ed Busson 1989.

[16] SEMINAIRE ; Double couche électrique (Spectroscopie d'impédance électrochimique (principe, instrumentation et applications). (29 au 31 décembre 2001)

[17] G. Béranger, G. Henry, G. Sauz ; Le livre de l'acier. 1<sup>ère</sup> ed 1975.

[18] 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).

[19] BENARD ; Métallurgie générale. Ed Dunod 1979.

[20] B. NORMAND, N. PEBERE ; Prévention et lutte contre la corrosion. Ed Dunod 1993.

[21] B. JAYARAJ, S. VISHWESWARAIAH, V.H. DESAI, Y.H. SOHN  
Electrochemical impedance spectroscopy of thermal barrier coatings as a function of isothermal and cyclic thermal exposure. Surface and Coatings Technology 177-178 (2004) 140-151

[22]; L'impédance (Journée scientifique 2002 IAP).

[23] O. FORSÉN; Electrochemical methods in corrosion research. Ed. Eyrolles 1993.

[24] **G.W.WALTER**; Corrosion performance analysis of painted metals. Ed NACE, 1991.

[25] M. KEDDAM ; Principes et applications des techniques électrochimiques en corrosion. Matériaux et Techniques N°1-2 (1994).

[26] C. GABRIELLI ; Méthodes électrochimiques (mesure d'impédance) (Technique d'ingénieur P2210).

[27] F.MANSFELD and M.W.KENDIG; Electrochemical impedance spectroscopy of protective coatings. Werkstoffe und corrosion 36,473-483 (1985)

[28] J. BESSON ; Précis thermodynamique et cinétique électrochimique, ed. Masson, 1972

[29] M. COLOMBIE ; Aciers inoxydables, édition Masson 1979.

[30] H.H.UHLIG; Corrosion and corrosion control; 3<sup>ème</sup> édition Masson ; 1985.

[31] CETIM ; Choix et mise en oeuvre des aciers inoxydables. vol1, 1989.

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

[33] D.CHIDAMBARAMA, C.R. CLAYTONA, M.R. DORFMANB ; Evaluation of the electrochemical behavior of HVOF-sprayed alloy coatings. Journal of Surface & Coatings Technology. 176 (2004) 307–317.

[34] L. ZHAO, E.LUGSCHEIDER Influence of the spraying processes on the properties of 316L stainless steel coatings. Journal Surface & Coatings Technology 162 (2002) 6–10

- [35] P.H. SUEGAMA , C.S. FUGIVARA , A.V. BENEDETTI , J. FERNANDEZ , J. DELGADO , J.M. GUILMANY; Electrochemical behavior of thermally sprayed stainless steel coatings in NaCl solution. Surface & Coatings Technology. 47 (2005) 605–620
- [36] J.M.GUILMANY, N.ESPALLARGAS, P.H.SUEGAMA, A.V.BENEDETTI; Comparative study of Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>–NiCr coatings obtained by HVOF and hard chromium coatings. Journal Surface & Coatings Technology. 192 (2005) 278-283.
- [37] F.VACANDIO ; Comportement électrochimique de revêtements de nitrure d'aluminium élaborés par pulvérisation cathodique réactive. (Thèse pour obtenir le grade de Docteur de l'Université de Provence, Année 2000)
- [38] C.CASENAVE, N.PEBERE and F.DABOSI; An Electrochemical Impedance Study of the Corrosion Inhibition of a 2024 Aluminium Alloy in Neutral Chloride Solutions. Journal Surface & Coatings Technology. 177-178 (2004) 140-151
- [39] Y.TOTIK; The corrosion behaviour of manganese phosphate coatings applied to AISI4140 steel subjected to different heat treatments. Journal Surface & Coatings Technology. 152 (2002) 6-12
- [40] J.E.CHO, S.Y.HWANG, K.Y.KIM; Corrosion behaviour of thermal sprayed WC cermet coatings having various metallic binders in strong acid environment. Journal of Surface & Coatings Technology, 200 (2006) 2653-2662
- [41] L. ZHU, S.GUANGLING; Improved corrosion resistance of AZ91D magnesium alloy by aluminum –alloyed coatings. Journal Surface & Coatings Technology. 200 (2006) 2834-2840.
- [42] L. BEAUNIER, L. EPLELBOIN, J.C. LESTRADE et H. TAKENOUTI ; Etude électrochimique et par microscopie électronique à balayage, du fer recouvert de peinture. Surface Technology 4 (1976) 237-254

