

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

Ecole Doctorale Sciences de l'Eau et Développement Durable

Sciences et Techniques de l'Environnement

Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement

Mémoire de Magister

Présenté et soutenu par :

AHNIA Fatma, ingénieur d'état en génie des procédés

THEME

*Etude du comportement en milieu marin de
couches Aluminium /Acier réalisées par
projection à l'arc électrique*

Soutenu devant le jury composé de :

Mme N. BELHANECHÉ	Président	Professeur, E.N.P
Mr B. DEMRI	Rapporteur	Maître de Conférences, E.N.P
Mr M. LARIBI	Examineur	Professeur E.N.P
Mr A. BENCHETTARA	Examineur	Professeur, USTHB
Mr D. MIROUD	Examineur	Maître de Conférences, USTHB
Mr T. KERDJA	Invité	Maître de Recherches, CDTA

Année 2009/2010

ملخص

تعتبر تغطية المعادن الغير قابله للأكسدة بعازل عن طريق القذف الحراري، غالبا الحل الأمثل من اجل تحسين خصائص هذه المعادن ضد قابلية الأكسدة. في إطار هذا البحث، تم إنجاز الأغشية العازلة بواسطة القذف الحراري عن طريق القوس الكهربائي و ذلك بتغطية الفولاذ العادي بالألمنيوم لحمايته من الأكسدة في الوسط البحري. ولهذا تم معالجة العينات حراريا لمدة 24 ساعة في درجات حرارة مختلفة. الخصائص التي تم دراستها تتعلق بالتركيبية الداخلية لهذه العوازل و قابلية الأكسدة. و لدراسة هذه الخصائص، تم الاستعانة بتقنيات التاليف MEB, EDS و DRX من أهم النتائج التي تم الوصول عليها هي تشكل مركب جديد بين الفولاذ و الألمنيوم في الحد المشترك الذي يتمثل في FeAl على درجة حرارة معالجة 450 °C و مركب Fe₂Al₅ على درجة أكبر من 500 °C مع العلم أن من أهم مميزات هذه المركبات مقاومته الشديدة للأكسدة. كما قمنا أيضا بالدراسة الكهروكيميائية في المحلول المؤكسد كلورور الصوديوم. قياس الكون، الاستقطاب الكون.

الخصائص الكيميائية و الالكتروكيميائية لهذه العوازل من المعادن الغير قابلة للأكسدة، كانت متأثرة بالمسام والشقوق الصغيرة الموجودة على سطحها. فعندما يدخل المحلول الكهروليتي عن طريق هذه الشوائب إلى المعدن الأساس، تحدث حاشدة غلفا نية في الحد المشترك بين العازل و المعدن الأساس، مؤديا إلى انفصال العازل وتآكل المعدن الأساس. العوازل التي خضعت لمعالجة حرارية لدرجات حرارة كبيرة تعطي أحسن مقاومة للأكسدة.

كلمات المفاتيح: القذف الحراري، معدن غير قابل للأكسدة، القوس الحراري، قابلية الأكسدة، الدراسة الكهروكيميائية، معالجة حرارية.

Résumé

Les revêtements en aluminium sont souvent utilisés pour améliorer la résistance à la corrosion en milieu marin. Dans le présent travail, des dépôts d'aluminium ont été réalisés sur un acier d'usage courant par projection thermique arc-fil.

Les échantillons ont ensuite subi des traitements thermiques à différentes températures dans le but d'améliorer leurs propriétés mécaniques et physico-chimiques. Les échantillons ont été ensuite étudiés par microscopie optique et électronique (MEB) ainsi que par analyse EDS. Les études effectuées sur la surface des échantillons ont montré que le revêtement est essentiellement constitué d'aluminium en l'absence de traitement thermique. Lorsque les échantillons subissent un traitement thermique à l'air, l'oxygène est détecté dans le revêtement dès 200 °C. Ces résultats sont confirmés par diffraction des rayons X (DRX) qui montrent la transformation de l'aluminium en phase amorphe caractéristique de l'alumine Al₂O₃. L'étude des interfaces par MEB et EDS a permis de mettre en évidence la formation de deux types de composés entre le fer et l'aluminium : FeAl à 450°C et Fe₂Al₅ (au-delà de 500 °C). Par ailleurs le traitement thermique accroît également le microdureté des dépôts. Les études de corrosion en milieu marin montrent d'une part que la dissolution du substrat diminuait avec l'augmentation de la température et d'autre part que le dépôt s'anoblissait avec le traitement thermique.

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

Abstract

Aluminium coatings are generally used in order to improve corrosion resistance against marine environment. In this study, aluminium coatings are deposited on usual commercial steel substrates by the wire-arc thermal spray process in standard conditions. Samples were then heat treated in air in order to improve mechanical and chemical properties.

The coatings were investigated by means of optical and electronic microscope. Investigations were achieved on the surface of the aluminium coatings and the Al/steel interfaces. SEM and EDS studies showed that the surface of the coatings consists essentially of aluminium when samples are not heat treated. The surface of samples annealed in the range 200 to 500°C is constituted of both Al and O, suggesting the formation of Al₂O₃ on the surface. This result is confirmed by XRD analysis and the formation of an amorphous alumina phase is detected with this technique. SEM investigations combined to EDS analysis of the interfaces revealed the formation of two kinds of alloys: a FeAl phase at 450°C and a Fe₂Al₅ compound (above 500°C). Hardness measurements showed that heat treatment increases hardness of the coatings. Corrosion and electrochemical studies were also performed on the Al/steel coating. These investigations showed that steel substrates are well resistant to marine corrosion when they are covered with aluminium and the protection is better when samples were annealed.

Key words: Aluminium, steel, thermal spraying, wire-arc, heat treatment, SEM, EDS, XRD, hardness, corrosion.

À mes très chers parents

*Mon salut éternel se joux ou ni l'argent ni les enfants ne seraient
d'aucune utilité sauf les bien faisances et la pureté de l'âme.*

F. AHNJA

REMERCIEMENTS

Je remercie Dieu pour sa clémence et sa miséricorde

Ce travail a été réalisé au sien du Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement de l'Ecole Nationale Polytechnique, je tiens à remercier M^{me} le Professeur N. Belhaneche qui m'a accueilli dans son équipe de recherche et pour avoir accepté de présider ce jury.

Je tiens à remercier Monsieur le Pr A. Benchettara du Laboratoire d'Electrochimie Corrosion de l'Institut de Chimie de l'USTHB, pour m'avoir accueilli dans son laboratoire, et d'avoir accepté d'examiner ce travail

Mes remerciements vont également au personnel de la société Algérie métallisation d'avoir contribué à la réalisation de mes échantillons.

C'est avec un immense plaisir et un grand respect que j'exprime ma gratitude à mon encadreur, Dr B. Demri de m'avoir fait confiance de mener à terme cette recherche sous sa direction. C'est grâce à lui que j'ai pu découvrir le monde de recherche sans frontière entre les différents domaines de recherche et vivre cette expérience très riche sur le plan scientifique et humaine.

J'exprime ma profonde gratitude à Mr M. Laribi professeur à l'E.N.P, pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail en acceptant de l'examiner.

Je tiens à témoigner ma profonde reconnaissance à Mr D. Miroud maître de conférences à l'USTHB, avec ses larges connaissances scientifique pour son aide précieuse avec tant de respect, et pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Je tiens à remercier infiniment Mr T. Kerdja maître de Recherches au CDTA d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Mes profonds respects et mes remerciements les plus distingués à mes enseignantes de l'école doctorale SEDD de l'ENP pour leurs encouragements, Dr. S. Zaboudj, Pr. F. Hallel, Dr D. Arar et particulièrement Pr. D. Harik et Pr. K. M. Moussaoui.

Mes profond remerciements vont aussi à :

Mr C. Vargel expert en aluminium auteur du livre « Corrosion de l'aluminium » pour ses conseils.

Mr A. Belgacem, Mr M. F. Ameer de l'USTHB et Mr H. Hadoun du CRNA pour leurs aides et leurs conseils.

Melle H. Bouchmel, M^{me} et Mr Hadad et Mr N. Kerdali pour leurs aides précieuses.

Mr M. Ait Ouarabi, Mr Y. Keireddine, Mr A. Naimi et particulièrement M^{me} S. Djanaoui et M^{me} S. Chabani.

Priant le tout puissant de faire intercéder pour tous ceux qui m'ont aidé

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE	1
------------------------------------	---

CHAPITRE 1. GENERALITES SUR L'ENVIRONNEMENT MARIN ET LES MATERIAUX UTILISÉS

1.1. Introduction.....	3
1.2. l'environnement marin	3
1.2.1. Caractéristiques de l'eau de mer	4
1.2.2. Composition chimique de l'eau de mer	5
1.3. Généralité sur les matériaux utilisés	6
1.3.1. Généralités sur les aciers.....	6
1.3.1.1. Aciers d'usage général	6
1.3.1.2. Le diagramme fer carbone.....	6
1.3.1.3. Comportement de l'acier dans le milieu marin.....	7
1.3.1.4. Protection des aciers	8
1.3.2. Généralité sur l'aluminium pur	8
1.3.2.1. Principales caractéristiques de l'aluminium pur	9
1.3.2.2. Applications marines de l'aluminium	10
1.4. Protection par revêtement d'aluminium	10
1.5. Interaction acier-aluminium	11
1.5.1. Phénomène de diffusion	11
1.5.1.1. Rappel sur la diffusion	12
1.5.1.2. Coefficient de diffusion et lois de Fick	12
1.5.2. Alliages binaire Al-Fe	13
1.5.3. Stabilité et instabilité des interfaces formées par diffusion	14

CHAPITRE 2. PROJECTION THERMIQUE

2.1. Introduction.....	15
2.2. La projection thermique	15
2.2.1. Principe de la projection thermique.....	16
2.2.2. Techniques de projection thermique.....	17
2.2.3. Projection arc électrique	17

2.2.3.1. Fils de la projection thermique	19
2.2.3.2. Avantages et inconvénients de la projection arc-fil	20
2.3. Substrat	20
2.3.1. Préparation de substrat	21
2.4. Traitement des dépôts après la projection	21
2.5. Construction du dépôt	22
2.5.1. Phénomènes d'oxydation	23
2.5.1.1. Oxydation des gouttelettes en vol	23
2.5.1.2. Oxydation lors de la formation du dépôt	23
2.5.2. Caractéristiques du dépôt	24
2.6. Résistance à la corrosion	26

CHAPITRE 3. ELECTROCHIMIE ET CORROSION MARINE

3.1. Introduction	27
3.2. Corrosion en milieu marin	27
3.2.1. Définition de la corrosion	27
3.2.2. Importance de la corrosion	27
3.3. Formes de corrosion dans l'eau de mer	28
3.3.1. Corrosion par piqûre	28
3.3.2. Corrosion galvanique (pile électrochimique)	28
3.3.3. Biodétérioration	39
3.3.4. Corrosion et contraintes	30
3.3.5. Corrosion-érosion	31
3.4. Aspect thermodynamique et cinétique de la corrosion	31
3.4.1. Diagrammes de Pourbaix	31
3.4.2. Potentiel d'équilibre d'une électrode	32
3.4.3. Potentiel de dissolution	33
3.4.4. Mécanismes réactionnels de corrosion	33
3.4.5. Phénomène de passivation	35
3.4.6. Métaux actifs et métaux passifs	35
3.4.7. Mécanismes de dépassivation (rupture du film passif)	36
3.5. Caractérisation électrochimique de la corrosion	37
3.5.1. Notion de potentiel	37

3.5.2. Courbes potentielles en fonction du temps	38
3.5.3. Courbes de polarisation potentiodynamique.....	38

CHAPITRE 4. TECHNIQUES ET METHODES EXPERIMENTALES

4.1. Introduction.....	41
4.2. Matériaux utilisés	41
4.2.1. Le substrat	41
4.2.2. Préparation des échantillons.....	42
4.2.3. Fil de projection.....	42
4.2.4. Condition opératoire d'élaboration des échantillon	43
4.2.5. Réalisation du dépôt	43
4.3. Traitement thermique des échantillons.....	44
4.4. Conception du four tubulaire	45
4.4.1. Principe de fonctionnement	45
4.4.2. Etalonnage du four	46
4.5. Techniques d'analyse microstructurale	47
4.5.1. Analyses microscopiques.....	47
4.5.1.1. Microscopie optique.....	47
4.5.1.2. Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	47
4.5.2. Diffraction des rayons X.....	47
4.6. Technique de caractérisations physique et mécanique des dépôts	48
4.6.1. Perte de masse	48
4.6.2. Micro dureté.....	48
4.7. Technique d'analyse chimique	49
4.7.1. Spectroscopie d'Absorption Atomique.....	49
4.8. Technique électrochimique.....	50
4.8.1. Chaînes électrochimiques de mesure.....	50
4.8.2. Cellule de mesure	50
4.8.3. Montage à trois électrodes	51
4.8.3.1. Electrode de référence.....	52
4.8.3.2. Electrode auxiliaire	52
4.8.3.3. Electrode de travail	52
4.8.4. Préparation et Mise en forme de l'électrode de travail.....	53

4.8.5. Préparation de l'état de surface des échantillons.....	53
4.8.6. Milieu d'essai.....	53
4.8.7. Conditions expérimentales.....	54
4.8.8. Méthodes d'études électrochimiques.....	54
4.8.8.1. Mesure du potentiel libre E_l	54
4.8.8.2. Polarisation potentiodynamique.....	54

CHAPITRE 5. RESULTATS ET INTERPRETATION

5.1. Caractérisation microstructurale.....	56
5.1.1. Caractérisation par microscopie optique.....	56
5.1.1.1. Caractérisations micrographiques des surfaces.....	56
5.1.1.2. Caractérisations micrographiques des interfaces.....	57
5.1.2. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB).....	58
5.1.2.1. Morphologie des surfaces du revêtement.....	58
5.1.2.2. Caractérisation et analyse EDS des interfaces par MEB.....	61
5.1.2.3. Mesure de l'épaisseur.....	71
5.1.3. Le comportement des échantillons dans l'eau de mer.....	71
5.1.3.1. Etude du phénomène de corrosion.....	71
5.1.3.2. Micrographie des piqûres.....	72
5.1.3.3. Mécanisme réactionnelle des piqûres.....	73
5.1.3.4. Caractérisation et analyse par EDS des échantillons immergés dans l'eau de mer.....	76
5.1.4. Analyse par diffraction des rayons X.....	83
5.1.4.1. Résultats des analyses par diffraction des rayons X.....	83
5.1.4.2. Résultats des analyses de diffraction des échantillons immergés dans l'eau de mer.....	85
5.2. Propriétés physique et mécanique des dépôts.....	87
5.2.1. Variation de masse par immersion dans l'eau de mer.....	87
5.2.2. Microdureté.....	88
5.3. Caractérisation chimique et électrochimique.....	90
5.3.1. Taux d'oxygène.....	90
5.3.2. Étude de la dissolution.....	91
5.3.3. Caractérisation électrochimique.....	93

5.3.3.1. Conditions expérimentales	93
5.3.3.2. Évolution du potentiel d'abandon.....	94
5.3.3.3. Polarisation potentiodynamiques	96
5.3.3.4. Détermination de la résistance de polarisation.....	98

CONCLUSION	99
-------------------------	-----------

ANNEXE 1

ANNEXE 2

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.

LISTE DES FIGURES

Fig 1.1 : Diagramme d'équilibre Fe-C	7
Fig 1.2 : Diagramme fer aluminium	13
Fig 2.1 : Place de la projection thermique dans les traitements de surface	16
Fig 2.2 : Principe fondamental de la projection thermique	17
Fig 2.3 : Schéma de principe d'un dispositif de projection à l'arc électrique	18
Fig 2.4 : Schéma de la tête d'un pistolet de projection Arc-Fil équipé d'un système de gaz d'atomisation secondaire	18
Fig 2.5 : Illustration schématique de la coupe d'un dépôt en croissance réalisé par	22
Fig 3.1 : Diagramme de Pourbaix du fer	32
Fig 3.2 : Différentes étapes d'une réaction de corrosion d'un métal en milieu liquide. (a) Réaction partielle cathodique. (b) Réaction partielle anodique	35
Fig 3.3 : Mécanisme de dépassivation induite par des anions. a) pénétration d'anions. b) défauts du film. c) adsorption d'anions	36
Fig 3.4 : Variation des potentiels de corrosion en fonction du temps	38
Fig 3.5 : Détermination du potentiel et du courant de corrosion à partir des droites de Tafel	40
Fig 4.1 : Micrographie de l'acier par MEB et spectre EDS correspondant	41
Fig 4.2 : Micrographie MEB et spectre EDS de la composition chimique de l'aluminium ...	42
Fig 4.3 : Pistolet de projection à arc électrique « Arc spray 234 »	43
Fig 4.4 : Microstructure de l'interface du dépôt d'aluminium sur l'acier	44
Fig 4.5 : Schéma du montage du four tubulaire	45
Fig 4.6 : Courbe d'étalonnage du four tubulaire	46
Fig 4.7 : Principe de l'essai Vickers	49
Fig 4.8 : Photographie du potentiostat PGP201 de la chaîne électrochimique Voltalab Radiometer Analytical	50
Fig 4.9 : Représentation schématique de la cellule de corrosion pour les mesures électrochimiques	51
Fig 4.10 : Principe du montage à trois électrodes	52
Fig 4.11 : Schéma de l'électrode de travail	53
Fig 5.1 : (a) Micrographie à l'état brute du dépôt d'aluminium réalisé par projection thermique à température ambiante; (b) recuit à 450 °c	56
Fig 5.2 : Micrographie du dépôt Al/Acier après polissage	57

Fig 5.3 : Micrographie de l'interface (a) non recuit; (b) recuit à 450 °C	57
Fig 5.4 : Micrographie de l'interface recuit à 580°C (a).....	58
Fig 5.5 : Micrographie au MEB du dépôt sans traitement thermique.....	59
Fig 5.6 : Micrographie au MEB du dépôt recuit à 240°C	59
Fig 5.7 : Micrographie au MEB du dépôt recuit à 580°C	60
Fig 5.8 : Spectre d'analyse ponctuelle élémentaire sur la surface d'une lamelle.....	61
Fig 5.9 : Micrographie de l'interface du dépôt non recuit	61
Fig 5.10 : Interface du dépôt aluminium / acier recuit à 325°C. La photo (b) représente un agrandissement de la zone (b) de la photo (a)	62
Fig 5.11 : Spectre EDS de l'analyse chimique globale de l'interface Al/acier recuit à 325°C de la figure (5.10 (b))	62
Fig 5.12 : Interface du dépôt aluminium / acier traité thermiquement à 450°C.....	63
Fig 5.13 : Spectre EDS de l'analyse chimique globale de l'interface Al/acier traité a 450 °C de la figure 5.12 (b).....	63
Fig 5.14 : Les différents point d'analyse de l'interface du dépôt aluminium / acier traité thermiquement à 450°C et leurs spectres d'analyses.....	64
Fig 5.15 : Diagramme de phase du système Fe-Al ; b correspond à la solution solide obtenu dans notre expérience	66
Fig 5.16 : Interface du dépôt aluminium / acier traité thermiquement à 580°C.....	67
Fig 5.17 : Micrographies d'une interface d'un échantillon Al/acier recuit à 580°C. Les analyses EDS en face de chaque micrographie ont été effectuées sur l'endroit marqué (+).....	68
Fig 5.18 : Diagramme Fe-Al. Les points b et c correspondent aux solutions solides obtenus dans nos expériences.....	70
Fig 5.19 : Profils de concentration de l'aluminium et du fer	70
Fig 5.20 : Surface du dépôt recuit à 630°C immergé dans une solution de NaCl pendant 20 jours.....	72
Fig 5.21 : Micrographie de la surface de dépôt recuit à 630°C immergé dans une solution à 3,5% de NaCl pendant 20 jours.....	72
Fig 5.22 : Micrographie de la surface de dépôt recuit à 630°C immergé dans une solution à 3,5% de NaCl pendant 20 jours (après rinçage et séchage)	73
Fig 5.23 : Schéma explicatif du mécanisme réactionnel d'une piqûre traversant le dépôt	74
Fig 5.24 : Schéma explicatif du mécanisme réactionnel d'une piqûre au niveau du dépôt d'aluminium	76

Fig 5.25 : Micrographie par MEB de la surface de l'acier après 30 jours d'immersion dans l'eau de mer	76
Fig 5.26 : Analyse chimique élémentaire globale pour un échantillon d'acier immergé pendant 30 jours dans l'eau de mer	77
Fig 5.27 : Analyse chimique élémentaire ponctuelle pour un échantillon d'acier immergé pendant 30 jours dans l'eau de mer	78
Fig 5.28 : Micrographie d'un échantillon dépôt Al/acier traité thermiquement à 325°C et immergé dans l'eau de mer pendant 30 jours	78
Fig 5.29 : Spectres d'analyse de différentes zones de la surface de dépôt recuit à 325°C et immergé dans l'eau de mer pendant 30 jours	79
Fig 5.30 : Micrographie d'un échantillon dépôt Al/acier traité thermiquement à 580°C et immergé dans l'eau de mer pendant 30 jours	80
Fig 5.31 : Spectre d'analyse globale de la micrographie d'un échantillon dépôt Al/acier traité thermiquement à 580°C et immergé dans l'eau de mer pendant 30 jours.....	80
Fig 5.32 : Analyses ponctuelles élémentaires sur la surface de l'échantillon traité à 580°C et immergé dans l'eau de mer pendant 30 jours	81
Fig 5.33 : Micrographie d'un échantillon dépôt Al/acier traité thermiquement à 580°C et immergé dans une solution de NaCl à 35g/l pendant 20jours	82
Fig 5.34 : Spectre d'analyse globale de la micrographie d'un échantillon dépôt Al/acier traité thermiquement à 580°C et immergé dans NaCl pendant 20 jours.....	82
Fig 5.35 : Spectre de diffraction des rayons X du dépôt Al/acier non recuit et traité à 240°C	84
Fig 5.36 : Spectres de diffraction des échantillons du dépôt traités à 580°C et 630°C	85
Fig 5.37 : Spectres de diffraction des échantillons du dépôt traité à 580°C et 630°C et non recuit immergés dans l'eau de mer.....	86
Fig 5.38 : variation de la perte de masse des échantillons dans l'eau de mer pendant 30 jours.....	87
Fig 5.39 : Profil de la microdureté à l'interface de l'échantillon non recuit	89
Fig 5.40 : Profil de microdureté de l'échantillon recuit à 325°C	90
Fig 5.41 : Spectres d'analyse chimique élémentaire par EDS des échantillons a) non recuit, b) traité à 580°C	91
Fig 5.42 : Dissolution du fer des échantillons dans une solution à 3.5% de NaCl pendant 20 jours.....	92
Fig 5.43 : Superposition des courbes de potentiels d'abandon	94

Fig 5.44 : Superposition des courbes de potentiels d'abandon, de l'échantillon non recuit, recuit à 240°C et 450°C.....	95
Fig 5.45 : Courbes potentiodynamique, NaCl 3%, 25°C	97

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1 : Composition chimique de l'eau de quelques mers et océans	5
Tableau 4.1 : Composition des éléments de l'acier par EDS	42
Tableau 4.2 : Conditions de projection	43
Tableau 4.3 : Paramètres de la diffraction.....	48
Tableau 5.1 : Composition ponctuelle des éléments de l'interface de dépôt recuit à 450°C	65
Tableau 5.2 : Compositions ponctuelles des éléments chimiques de l'interface de dépôt recuit à 580°C.....	69
Tableau 5.3 : Tableau comparatif des analyses chimiques élémentaires données par EDS pour un échantillon d'acier utilisé comme substrat avant et après immersion.....	77
Tableau 5.4 : Tableau comparatif de la composition chimique de la surface du dépôt traité à 580°C avant immersion et immergé dans l'eau de mer et dans NaCl	83
Tableau 5.5 : Variation du taux d'oxygène avec le traitement thermique	90
Tableau 5.6 : Valeurs des potentiels libres.....	95
Tableau 5.7 : Paramètres électrochimiques des différents échantillons dans un milieu à 3% NaCl.....	97

Nomenclature

<i>Symboles</i>	<i>Grandeur</i>	<i>Unités</i>
F	Charge en masse	Kgf
D	Diagonale de l'empreinte	μm
Hv	Dureté Vickers	Hv
P	Puissance	Watt
I	Intensité de courant	A
R	Résistance électrique du fil chauffant	Ω
N	Nombre entier correspondant à l'ordre de la diffraction, valence	-
D	Distance entre les plans réticulaires d'une même famille désignée conventionnellement par les indices de Miller h, k, l	\AA
A	Absorbance	-
I_0	Rayon incident	\AA
ℓ	Longueur du trajet optique	cm
I	Rayon transmit	\AA
C	Concentration	mol. l^{-1}
M	Masse	g
A	Masse atomique du métal	g.mol^{-1}
T	Temps	s
E_0	Potentiel normal du métal.	V
R	Constante des gaz parfait	$\text{J. mole}^{-1}.\text{K}^{-1}$
T	Température	K
F	Constante de Faraday	C. mol^{-1}
I_{cor}	Courant de corrosion (densité).	$\mu\text{A. cm}^{-2}$
i_a	Courant anodique (intensité)	A
i_c	Courant cathodique (intensité)	A
E	Potentiel métal-solution mesuré (potentiel libre).	Mv/ECS
Wt%	Pourcentage massique	%
At%	Pourcentage atomique	%
E_1	Potentiel libre	mV/ECS
E_{cor}	Potentiel de corrosion	mV
R_p	Résistance à la polarisation	$\Omega.\text{cm}^2$

b_a	Branche anodique	mV
b_c	Branche cathodique	mV
ΔG	Enthalpie libre	J. mol ⁻¹
E_{eq}	Potentiel d'équilibre	mV
J_A	Flux de diffusion	mol.cm ² .s ⁻¹
D_x	Coefficient de diffusion	cm ² .s ⁻¹
a	Activité des ions	-

Symboles grecques

<i>Symboles</i>	<i>Grandeur</i>	<i>Unités</i>
θ	Angle de diffraction	(°)
ε	Coefficient d'absorption	mg ⁻¹ .cm.l ⁻¹
λ	Longueur d'onde du rayonnement utilisé	nm
π	Polarisation	mV
α	Coefficient de transfert	-
β_a, β_c	Coefficients de Tafel (anodique et cathodique)	mV

Introduction générale

Le milieu marin est considéré comme l'environnement le plus néfaste pour la plupart des matériaux à cause de ses propriétés agressives. Les bateaux, les marinas, les canalisations, les structures "offshore", les usines de dessalement et les échangeurs de chaleur sont quelques exemples des systèmes qui risquent la corrosion marine. Dans les pays industrialisés les coûts de la corrosion représentent trois à quatre pour-cent du produit national brut [1]. La corrosion n'est pas considérée seulement une source de gaspillage de matières premières d'énergie, elle peut aussi provoquer des accidents aux conséquences graves et elle contribue dans la plupart des cas à la pollution de l'environnement naturel.

Ce problème a fait l'objet de plusieurs études durant les dernières décennies [1]. Des recherches ont été publiées sur le comportement des matériaux dans l'eau de mer [2, 3] mais il subsiste toujours des défaillances. Par conséquent, des investigations approfondies doivent s'effectuer pour obtenir une meilleure compréhension sur le comportement des matériaux envers la corrosion, et ce dans le but de trouver des solutions à ce phénomène.

Plusieurs techniques de protection des matériaux sont utilisées notamment pour l'acier dont l'utilisation est très fréquente dans plusieurs domaines, et en particulier le milieu marin. Les matériaux sont choisis pour leurs propriétés mécaniques, leur facilité de fabrication et leur coût de production. Le plus grand inconvénient de ces matériaux est leur tendance à se corroder dans une atmosphère humide. On estime que la corrosion détruit un quart de production annuelle mondiale d'acier, ce qui représente environ 150 millions de tonnes par an ou encore 5 tonnes par seconde [4]. Pour remédier à ce problème, l'amélioration de la résistance des aciers à la corrosion peut se faire par l'addition de certains éléments tels que le cuivre, phosphore, chrome et le nickel. Les traitements de surface appropriés peuvent également prolonger leur durée de vie [5].

Contrairement à l'acier, l'aluminium et ses alliages présentent une résistance importante à la corrosion dans la plupart des applications environnementales ; cette qualité permet à ces matériaux d'être parmi les plus importants avec une large gamme d'applications industrielles et marines. A partir de là, l'idée de la protection de l'acier par dépôt d'aluminium a fait l'objet de ce présent travail.

Les dépôts par projection thermique représentent une grande partie des traitements de surface par voie sèche dans la famille des procédés propres [6]. Cette technique est considérée comme le seul procédé qui permet de réaliser rapidement des dépôts épais (jusqu'à des épaisseurs millimétriques), sur de grandes surfaces et pour un coût acceptable. Ses applications industrielles majeures concernent les industries aéronautique, navale, automobile, biomédicale, mécanique, ... [7].

Dans le cadre de la protection de l'acier, le dépôt protecteur concerné par cette étude consiste en une protection cathodique par anode sacrificielle. Cette dernière est un dépôt d'aluminium sur de l'acier ordinaire qui a été réalisé par la technique de projection à arc électrique.

A cet effet, dans le but de comprendre le comportement des dépôts d'aluminium sur l'acier dans le milieu marin, nous avons adopté un plan de travail qui comporte deux grandes parties.

La partie bibliographique, est divisée en trois chapitres, le premier chapitre traite des généralités sur l'environnement marin et les matériaux utilisés, à savoir l'acier et l'aluminium. Le deuxième chapitre est consacré à la projection thermique et enfin le troisième, est réservé à l'électrochimie et la corrosion marine.

La partie expérimentale comporte deux grands chapitres ; le premier est consacré aux techniques et méthodes expérimentales utilisées dans notre étude et le deuxième comporte les résultats expérimentaux et leurs interprétations.

Cette étude se termine par une conclusion générale.

Chapitre 1
Généralités sur l'environnement marin et les
matériaux utilisés

1. GENERALITES SUR L'ENVIRONNEMENT MARIN ET LES MATERIAUX UTILISES

1.1. Introduction

L'acier est d'un large usage dans différentes applications industrielles, particulièrement marine. Sa faible tenue à la corrosion reste son point faible majeur. Plusieurs solutions ont été proposées pour faire face à ce problème qui menace les installations et leur durée de vie dont les traitements de surface, qui peuvent offrir aux aciers des propriétés superficielles spécifiques: résistance à l'usure, aux frottements, et surtout à la corrosion. Il existe une large gamme de traitements de surface parmi lesquelles on peut citer : les traitements superficiels avec une transformation structurale (sans apport de matière), les traitements thermochimiques avec diffusion, les traitements par conversion et les revêtements (ou dépôt), etc....

Dans le présent travail nous nous intéressons au revêtement par dépôt d'aluminium sur un acier, dans le but de le protéger contre la corrosion en milieu marin. A cet effet on présentera dans ce chapitre, en premier lieu, quelques généralités sur l'environnement marin et par la suite on présentera les matériaux utilisés dans ce milieu, ainsi que leurs applications dans l'environnement marin.

1.2. L'environnement marin [8, 9]

Le milieu marin est considéré comme l'environnement le plus agressif pour la plupart des matériaux à cause de ses propriétés corrosives. Le comportement des matériaux peut varier considérablement dans l'environnement marin en fonction de leurs conditions d'utilisation. Ils peuvent être immergés, semi-immersés ou placés à un certain niveau au dessus de l'eau. Leur environnement est différent suivant les expositions et par conséquent leur tenue à la corrosion peut être affectée.

- Dans le cas de l'exposition à l'atmosphère marine, on peut citer le cas des bateaux et des équipements en bord de mer. Le métal est exposé aux vents marins plus ou moins chargés de sel, à la forte humidité marine et aux moisissures qui peuvent se développer sur le métal.
- Pour l'immersion en eau de surface, on peut citer le cas des coques de bateau, des bouées de signalisation et des supports des pontons. La structure est immergée de quelques mètres dans une eau très aérée et constamment renouvelée du fait des vagues et des marées.
- Dans le cas de l'immersion en eau de mer profonde, certaines caractéristiques

physicochimiques de l'eau telles que la salinité, la température et la concentration en oxygène, varient suivant la profondeur d'immersion.

➤ Pour l'immersion dans les fonds marins, la profondeur d'immersion joue un rôle très important dans la résistance à la corrosion par rapport à la présence abondante de sédiments organiques ou minéraux qui influe sur la tenue à la corrosion de certains métaux et alliages à cause du dégagement de dioxyde de soufre, de dioxyde de carbone et de l'ammoniac provenant de la décomposition bactérienne de ces sédiments.

1.2.1. Caractéristiques de l'eau de mer [9, 10]

Parmi les caractéristiques prédominantes de l'eau de mer, on peut citer :

➤ *La salinité*

L'agressivité de l'eau de mer et du milieu marin en général est due à l'abondance de chlorure Cl⁻. La salinité des mers fermées ou isolées peut être différente de celle des grands océans. La salinité peut aussi varier au cours de l'année, en fonction de la saison.

➤ *L'oxygène dissous*

L'eau de mer en surface contient de 6 à 8 mg/l (ppm) d'oxygène dissout. La concentration d'oxygène dans l'eau de mer varie sensiblement avec la profondeur de l'océan, la température et l'activité biologique du milieu. Ainsi, dans les fonds où se produisent beaucoup de décompositions d'organismes, la teneur en oxygène est appauvrie du fait de la forte demande biologique en oxygène (DBO) pour assurer ces décompositions.

L'oxygène accélère la corrosion en dépolarisant les cathodes, mais il contribue à réparer le film d'oxyde naturel qui protège le métal.

➤ *La température*

L'augmentation de la température de l'eau de mer devrait se traduire par une plus grande agressivité de celle-ci vis-à-vis des métaux. En d'autres termes, la tenue à la corrosion dans les mers tropicales devrait être moins bonne que dans les mers arctiques. Ceci n'est pourtant pas vrai parce que l'augmentation de la température a des effets contradictoires sur la corrosion : la solubilité de l'oxygène décroît, l'activité biologique augmente et la précipitation des carbonates de magnésium et de calcium, du fait de l'augmentation de la température, crée un film protecteur.

➤ *Le pH*

Le pH de l'eau de mer en surface est très stable et proche de 8,2. Il varie très légèrement selon l'activité de la photosynthèse, du plancton et des algues marines. Il varie

également avec la profondeur.

➤ *La vitesse*

Comme pour l'eau douce, la stagnation de l'eau de mer est un facteur défavorable pour la tenue à la corrosion. La circulation d'eau de mer a tendance à améliorer la tenue à la corrosion, en diminuant la profondeur des piqures.

➤ *L'activité biologique*

L'eau de mer est un milieu vivant, dans lequel existe une très grande activité biologique qui contribue elle aussi à la tenue à la corrosion des métaux.

Dès qu'un morceau de métal est immergé dans l'eau de mer, il se recouvre en quelques heures d'un film constitué d'une espèce biologique visqueuse appelée la zooglye sur laquelle se développent ensuite les salissures marines constituées des plantes et d'animaux marins (mollusques, corail, algues, éponge, etc...).

La faune et la flore marine qui se développent en surface des métaux constituent les bio-salissures marine, appelée aussi fouling. Lorsqu'un mollusque se fixe sur un métal, il acidifie localement le milieu.

1.2.2. Composition chimique de l'eau de mer

Le tableau (1.1) donne la composition chimique de quelques mers et océans. Ces données sont cependant susceptibles de légères modifications en fonction des variations climatiques.

Tableau 1.1 : Composition chimique de l'eau de quelques mers et océans [11].

Paramètre	Océan Atlantique	Mer baltique	Mer Méditerranée	Mer Rouge	Océan Indien
Na ⁺ (mol/l)	10.64	1.7	12.2	17	11
Ca ⁺⁺ (mol/l)	0.42	0.1	0.5	0.5	0.4
Mg ⁺⁺ (mol/l)	1.3	0.2	1.4	2.2	1.4
Cl ⁻ (mol/l)	19	3.5	24	35	10
S ⁻⁻ (mol/l)	2.5	1	3	2	2
O ₂ moy (mg/l)	6.4	6	6.5	5	6.5
pH	8.25	8.15	8	8.2	8.25
ρ (Ω.m à 25°C)	0.23	1.2	0.2	0.15	0.22

1.3. Généralité sur les matériaux utilisés

Il est important de présenter quelques généralités sur les matériaux utilisés dans cette étude afin de mieux comprendre leur comportement vis à vis de l'environnement marin.

1.3.1. Généralités sur les aciers

Les aciers sont essentiellement des alliages de fer et de carbone qui contiennent en outre certains autres éléments introduits en faible quantité au moment de leur élaboration dans le but de modifier certaines de leurs propriétés. Dans tous les cas, la teneur en carbone des aciers est inférieure à 2,4 % pratiquement [12]. En fonction du nombre d'éléments d'alliages ajoutés au fer et de leur teneur, les aciers présentent un très grand nombre de nuances différentes. On peut classer les divers types d'alliages à base de fer selon leur composition chimique ou selon leur domaine d'utilisation. C'est cette dernière classification que nous adoptons ici et qui nous permet de considérer les quatre familles suivantes :

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

Dans notre étude on s'intéresse à l'acier de construction d'usage général qui est utilisé dans les différents domaines et entre autre dans le milieu marin

1.3.1.1. Aciers d'usage général

Les aciers d'usage général ou les aciers de base non alliés sont constitués essentiellement de fer et de carbone avec de petites additions des éléments tels le manganèse et le silicium pour leur conférer des propriétés mécaniques requises [5].

Un des défauts majeurs des aciers ordinaires est l'altération par l'action de l'atmosphère et plus encore, par les divers produits au contact desquels ils peuvent se trouver. La rouille est la première manifestation de cette altération, mais des attaques beaucoup plus profondes peuvent se produire par l'action de gaz ou de liquides plus réactifs.

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

1.3.1.2. Le diagramme fer carbone

Le diagramme d'équilibre fer-carbone de la figure (1.1) montre les différentes phases susceptibles d'être présentes aux températures d'étude [12]. On distingue sur ce diagramme :

- * l'austénite γ : solution solide d'insertion de carbone dans le fer γ (c.f.c), pour $T > 830^\circ\text{C}$. L'acier est alors monophasé [13]. La nucléation de l'austénite intervient instantanément aux joints de grains des colonies de perlite et la croissance alors contrôlée par la diffusion du carbone. A haute température, la vitesse de croissance de l'austénite est extrêmement rapide [14] ;
- * la ferrite α : solution solide d'insertion du carbone dans le fer α (phase c.c) ;
- * la cémentite ou carbure de fer Fe_3C : de teneur égale à 6,67% en masse de C. Ce carbure est un composé interstitiel à maille orthorhombique. La cémentite est un carbure métastable, qui peut se décomposer en ferrite (ou austénite) et graphite selon :

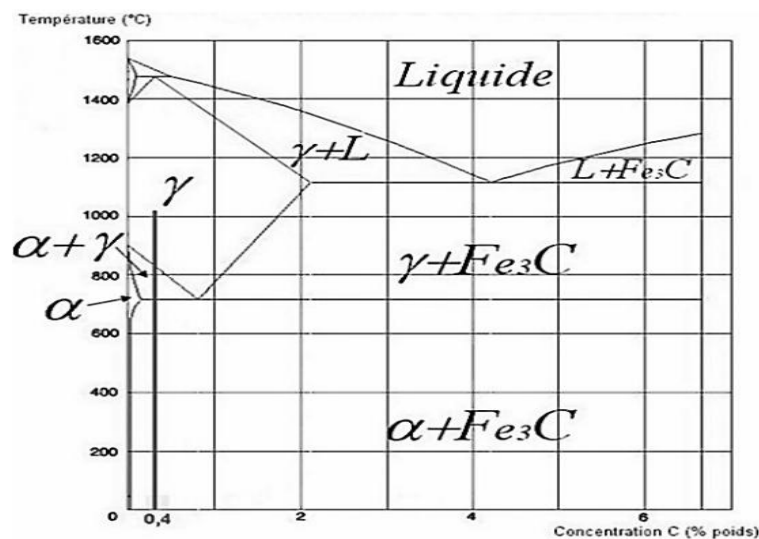
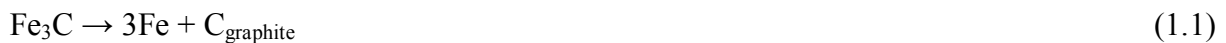


Fig 1.1 : Diagramme d'équilibre Fe-C [14]

1.3.1.3. Comportement de l'acier dans le milieu marin

Une estimation de 20 % de la production mondiale d'acier est perdue sous forme de rouille chaque année [15]. Ainsi la sensibilité des aciers vis-à-vis de l'atmosphère marine représente un sérieux problème, entraînant la détérioration de la coque des navires et des structures marines.

La corrosion de l'acier dans l'eau de mer est contrôlée par le taux d'oxygène dissout, le degré de mouvement d'eau de mer, la diffusion d'oxygène d'eau de mer sur la surface de

l'acier et les caractéristiques des films de produit de corrosion sur la surface en acier comme barrière à la diffusion de l'oxygène [5].

Les principaux paramètres qui affectent le taux de détérioration d'acier sont la salinité, la concentration d'oxygène dissout, la température, le pH et les organismes biologiques.

Plusieurs recherches ont été effectuées dans le cadre de la corrosion des aciers en milieu marin. R. Melchers [16] a présenté une revue d'ensemble des principales caractéristiques des modèles récemment développés pour la corrosion marine des aciers.

1.3.1.4. Protection des aciers

La protection contre la corrosion des aciers et des structures repose sur la réalisation des traitements de surface. Par ailleurs, le traitement le plus couramment employé est le revêtement métallique par différentes techniques de dépôts. On distingue deux types de revêtements métalliques dans le cadre de la protection contre la corrosion et ceci selon leur comportement à la corrosion par rapport au substrat [1] :

- * ceux plus nobles que le substrat
- * ceux moins nobles que le substrat

Le chrome, le nickel ou le cuivre forment des revêtements plus nobles qu'un substrat en acier contrairement au zinc au cadmium ou à l'aluminium. Dans les deux cas la couche forme une barrière entre le métal de base et le milieu corrosif. Elle remplit sa fonction protectrice pour autant que sa propre vitesse de corrosion soit faible.

La différence entre les deux types de revêtements se remarque en présence de défauts, des pores par exemple, lorsqu'une pile de corrosion se forme entre le revêtement et le substrat. Un revêtement plus noble que le substrat corrode localement celui-ci, qui joue alors le rôle d'anode. Les revêtements plus nobles que le substrat ne doivent donc contenir aucun défaut.

En revanche, lorsque le dépôt est moins noble que le substrat le phénomène s'inverse. Le dépôt joue le rôle de l'anode et se détériore, alors que le substrat, cathode, reste protégé. Dans ce cas, la durée de vie du revêtement est proportionnelle à son épaisseur.

1.3.2. Généralités sur l'aluminium pur

La découverte de l'aluminium date de deux siècles environ. C'est l'élément métallique le plus présent à la surface de la terre. En tonnage, la production de d'aluminium ne représente que 2% environ de celle des aciers. Cependant, ce métal (et ses alliages) arrive en seconde position lorsque l'on parle de l'utilisation des matériaux métalliques. L'aluminium doit cette

place à un ensemble de propriétés qui en font un matériau remarquable. Les conductivités électrique et thermique de ce matériau sont élevées. De plus, sa masse volumique de $2,7\text{g.cm}^{-3}$ en fait un matériau léger et de ce fait très intéressant [17].

L'aluminium est un métal passif connu pour sa résistance à la corrosion qui est liée au pouvoir protecteur de sa couche d'oxyde naturel amorphe Al_2O_3 qui représente une excellente barrière anticorrosion, d'une épaisseur de 2 à 4 nm qui a tendance à augmenter avec la température par traitement thermique. Sachant que l'oxyde d'aluminium est amphotère, il n'est donc stable qu'en milieu neutre ($4 < \text{pH} < 9$) [18].

1.3.2.1. Principales caractéristiques de l'aluminium pur

Les propriétés indiquées ci après sont généralement celles de l'aluminium non allié dont le degré de pureté est de 99,99 %.

➤ *Caractéristiques physiques*

L'aluminium est un élément du groupe III A de la classification de Mendeleev. Il se cristallise dans une structure cubique à faces centrées, fond à 660°C et bout à 2056°C . C'est un métal léger de masse atomique de 26.98 et de densité de 2,7 à 20°C . Il est un excellent conducteur de chaleur et d'électricité. Sa conductibilité thermique est de $2,2\text{ W/cm}^\circ\text{C}$ et sa résistivité à l'état pur est de $2,63\ \mu\Omega\cdot\text{m}$, ce qui correspond à 65% de celle du cuivre [17].

➤ *Caractéristiques mécaniques*

L'aluminium pur est très déformable à chaud et à froid, il est donc très ductile. Il a une limite élastique de 30 à 40 Mpa (qui passe à 150 Mpa à l'état écroui), une charge de rupture de 70 à 100 Mpa (200 Mpa à l'état écroui), un allongement de 10 à 60 % à l'état recuit (env. 5% à l'état écroui) avec une dureté de 15 à 25 HB. Son coefficient de dilatation thermique à 20°C est de $22,4 \cdot 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ [18].

➤ *Caractéristiques chimiques*

La position de l'aluminium dans la série des potentiels électrochimiques le rend très réactif ($E^\circ_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}} = -1,66\text{ V/ ENH}$), ce qui pourrait faire craindre une grande corrodabilité. Cette grande réactivité implique une très forte affinité pour l'oxygène, ce qui fait que l'aluminium se recouvre d'une pellicule très dure et adhérente d'oxyde Al_2O_3 qui stoppe la réaction d'oxydation en profondeur et permet à l'aluminium de s'auto-protéger en se passivant. Cette couche d'oxyde plus ou moins hydratée a une résistance chimique limitée. Cette protection peut être améliorée par l'anodisation qui est un traitement permettant d'obtenir une couche épaisse d' Al_2O_3 mais poreuse, et qui est ensuite colmatée par un traitement à l'eau chaude [19].

1.3.2.2. Applications marines de l'aluminium

La bonne résistance à la corrosion de l'aluminium fait partie de ses propriétés spécifiques les plus intéressantes en milieu marin, et appréciée dans de nombreuses applications [8].

Les premières applications marines de l'aluminium remontent à environ un siècle [9]. Les essais, dont la durée dépasse 10 ans pour certaines applications, en immersion dans l'eau de mer dans de nombreux sites, et l'expérience de plus de 50 ans d'applications marines de l'aluminium montrent la bonne résistance de l'aluminium et de ses alliages dans le milieu marin.

Les applications marines de l'aluminium sont très nombreuses :

- ✓ La construction navale ;
- ✓ Les équipements de littoral ;
- ✓ Les unités de dessalement de l'eau de mer ;
- ✓ La production des énergies thermiques des mers...

1.4. Protection par revêtement d'aluminium

Les revêtements de matériaux par dépôt d'aluminium est en plein essor de nos jours, les couches d'aluminium sur divers substrats ont été réalisées par diverses méthodes. Brossard et al [20] ont réalisé des dépôts d'aluminium sur un alliage Ni/Al puis ont étudié les phénomènes d'interdiffusion de l'aluminium dans cette alliage et ont ainsi modélisé le mécanisme d'interdiffusion du dépôt dans le substrat.

Les dépôts d'aluminium sur un acier ordinaire ont également été réalisés par électrodéposition de l'aluminium à partir d'une solution de chlorure d'aluminium [21,22]. Ces auteurs ont étudié en détail par diffraction des rayons X la structure cristallographique des couches réalisées, en fonction de la température du substrat. Ils ont ainsi pu observer que le dépôt d'aluminium pouvait présenter des orientations préférentielles par rapport au substrat. En effet ces auteurs ont observé que les films présentaient une orientation préférentielle (222) par rapport à l'orientation (200).

Cette technique de dépôts a également été utilisée avec succès pour réaliser des dépôts d'aluminium pur sur divers substrats [23-25]. La méthode de dépôt par projection arc a été également utilisée pour la réalisation de couches d'aluminium sur divers substrats [26]. Cette technique permet de réaliser des dépôts d'épaisseur assez importante. Ces auteurs ont étudié les divers propriétés physiques des couches d'aluminium en terme d'élasticité, contraintes résiduelles, les couches d'aluminium ont été déposées sur un

substrat en aluminium et leurs propriétés physiques sont différentes de celles du matériau massif.

Par ailleurs, les traitements thermiques au delà de 250°C oxydent partiellement les films et causent des microfissures dans ces derrières.

Des dépôts d'alliage Al-Zn ont également été réalisés sur des aciers au carbone, l'addition de zinc à l'aluminium permettant d'augmenter sa dureté et la résistance à la corrosion en présence d'ions Cl⁻ [27-29].

De même lorsque les dépôts d'aluminium sont réalisés sur des substrats préchauffés, certains auteurs ont observé que les échantillons obtenus présentaient une rugosité moindre [30].

Il en ressort de ce qui précède que :

- ✓ L'aluminium est un matériau ayant des propriétés très intéressantes vis-à-vis de la corrosion atmosphérique ou en milieu marin.
- ✓ Les dépôts d'aluminium peuvent être réalisés par diverses méthodes et présentent des propriétés physicochimiques et mécaniques variables en fonction de la méthode utilisée.
- ✓ La projection arc est une méthode qui permet de réaliser des dépôts épais et peut donc être avantageuse pour l'objectif que nous nous sommes fixés.

1.5. Interaction acier-aluminium

L'interaction entre deux matériaux (l'aluminium et l'acier) lors d'un traitement thermique à haute température peut engendrer la formation de nouvelles phases intermédiaires par diffusion.

1.5.1. Phénomène de diffusion

Le phénomène de diffusion entraîne la formation d'une zone de transition dans laquelle un changement constant de la structure cristalline et de la composition est observé. Ce phénomène nécessite une solubilité et un apport d'énergie suffisants, notamment sous forme de chaleur. Une interdiffusion peut aller jusqu'à la disparition complète de l'interface, déplacée ou remplacée par une zone de transition. Des phases intermédiaires, dont la composition est constante, peuvent également être formées suivant les propriétés du couple en présence. L'interdiffusion est généralement considérée comme bénéfique pour l'adhérence. La formation de phases intermédiaires fragiles aux interfaces peut conduire à une mauvaise adhérence des revêtements ou au contraire l'améliorer [1]. Les couches formées seront

représentatives du couple métal/dépôt et de son diagramme d'équilibre.

La diffusion est un phénomène important, qui est à la base de tous les traitements de surface, surtout les traitements thermiques industriels conditionnant les propriétés structurales des matériaux en services [31].

1.5.1.1. Rappels sur la diffusion

Le transport thermiquement activé des atomes à travers la matière s'appelle la diffusion. Le flux de plusieurs modes de diffusion d'atomes dans un volume granulaire de métal ou d'alliage peut faire que :

- a) Les atomes peuvent se déplacer à travers le réseau : c'est la diffusion en volume ;
- b) Ils peuvent se propager à la surface de l'échantillon ;
- c) Ils peuvent aussi diffuser le long des joints des grains : c'est la diffusion intergranulaire ;
- d) Ils peuvent enfin longer les dislocations ou tout autre défaut linéaire ou plan. Chaque processus a son énergie d'activation caractéristique [32].

1.5.1.2. Coefficient de diffusion et lois de Fick

La diffusion est, au premier abord, semblable à la conduction de la chaleur. Fick proposa l'hypothèse suivante : le flux d'une sorte d'atomes donnée serait proportionnel au gradient de composition de la même manière que le flux de chaleur est proportionnel au gradient de température. Pour un flux unidirectionnel dans la direction des x , l'équation correspondante pour chaque espèce d'atomes s'écrit [32]:

$$J_A = -D_x \frac{\partial c}{\partial x} \quad (1.2)$$

J_A : Flux de diffusion ($\text{mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$)

D_x : Coefficient de diffusion ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$)

C'est la première loi de Fick. Cette loi ne peut être appliquée expérimentalement que s'il existe un état stationnaire pour lequel, la concentration en chaque point est invariante.

1.5.2. Alliages binaires Al-Fe

Les éléments d'alliage les plus efficaces pour améliorer la résistance à l'oxydation du fer dans l'air sont Cr et Al. La combinaison de ces éléments avec Ni et Si est aussi très favorable. Un alliage Fe-Al à 8% d'Al possède la même résistance à l'oxydation qu'un alliage à 20% Cr et 80% Ni. Malheureusement les mauvaises propriétés mécaniques des alliages Fe-Al, la sensibilité de leur calamine à s'endommager et leur tendance à former des nitrures d'aluminium qui leur donnent de la fragilité, obligent à limiter leur application comme matériels résistants à l'oxydation [5].

Ces alliages sont réalisés selon un processus de transformation simple et donc économique (par exemple, coulée continue, laminage à froid jusqu'à l'épaisseur finale, recuit). Ces alliages présentent un très bon compromis résistance mécanique et plasticité qui les rend aptes à des applications du type boîtage léger, capsulage, papier ménager, tuyaux flexibles et échangeurs thermiques. Ils sont aussi destinés aux nouvelles applications dans le domaine des fils et câbles de télécommunications et des câbles souples pour applications diverses

Les différentes phases de l'alliage fer aluminium sont présentées sur la figure (1.2) qui représente le diagramme Fe-Al.

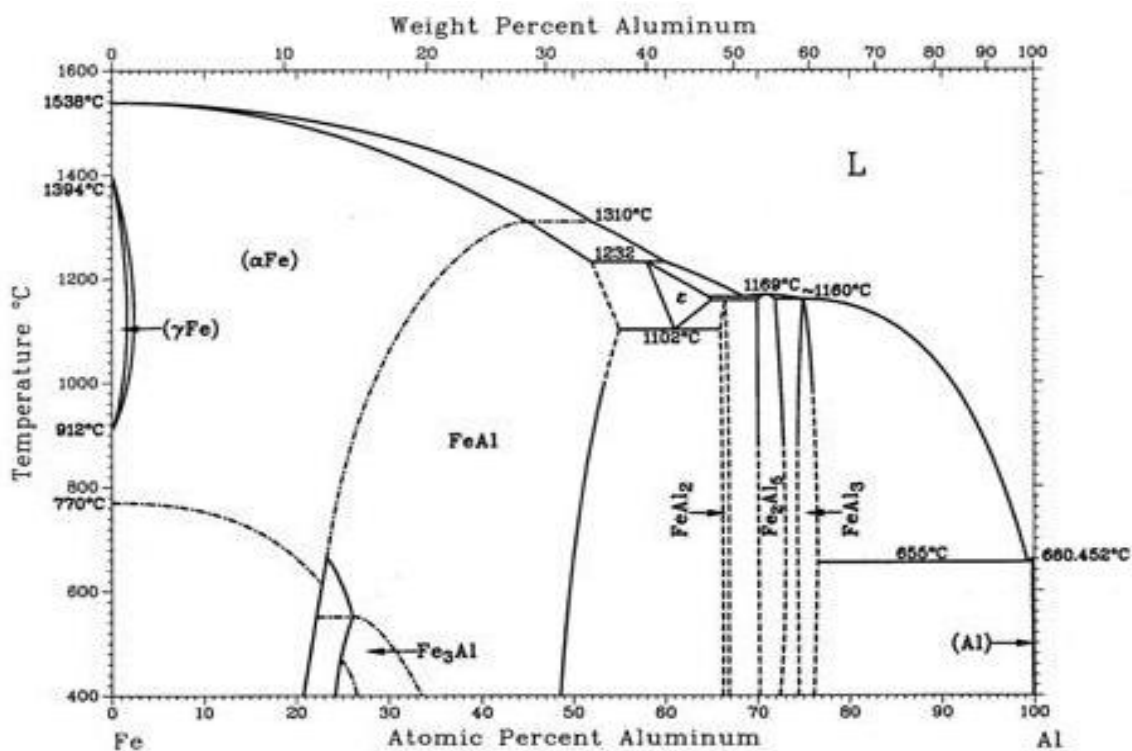


Fig 1.2 : Diagramme fer-aluminium [33]

1.5.3. Stabilité et instabilité des interfaces formées par diffusion

La formation micrographique d'une interface par diffusion limitant deux phases est rarement dans un état d'équilibre stable puisqu'elle est le siège continu d'un transfert d'atomes, dans un système qui est lui même hors d'équilibre. Il est en outre, difficile de contrôler si les compositions chimiques dans une interface sont bien celles de l'équilibre thermodynamique [31].

Chapitre 2

Projection thermique

2. PROJECTION THERMIQUE

2.1. Introduction [34-36]

Le secteur des revêtements et traitements de surface (RTS) subit, depuis quelques décennies, une mutation technologique importante, provoquée par de nouvelles exigences techniques et réglementaires ou par de récents développements industriels.

Différentes méthodes de dépôt permettent d'apporter un matériau à la surface d'une pièce pour en changer les propriétés de la 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 et la projection thermique. Les applications de ces dépôts concernent essentiellement la protection contre l'usure et la corrosion, la décoration ou la réalisation de dépôts à propriétés physiques spécifiques (électrique, magnétique, 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.

Le revêtement protecteur utilisé dans 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 détaillerons les principaux paramètres de ce procédé et leur influence sur la formation des dépôts.

Nous concluons ce chapitre par une brève description des propriétés des dépôts qui seront le sujet de notre étude : dépôts d'aluminium destinés à la protection contre la corrosion.

2.2. La projection thermique [34, 36]

La projection thermique occupe une place importante dans le domaine des traitements de surface. Elle regroupe l'ensemble des procédés dans lesquels un matériau d'apport est fondu ou porté à l'état plastique grâce à une source de chaleur, puis est projeté à l'aide d'un gaz vecteur sur la surface à revêtir sur laquelle il se solidifie. La matière à déposer, sous forme de poudre, de fil ou de baguette est fondue totalement ou partiellement dans la source de chaleur (flamme, arc électrique, plasma). Cette technique permet de réaliser rapidement des dépôts épais (de l'ordre du millimètre), sur de grandes surfaces et pour un coût acceptable. Ces techniques permettent de projeter une grande gamme de matériaux : métaux et alliages, cermets, céramiques et dans certaines conditions, des polymères.

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

Les techniques de projection thermique se développent suivant trois axes:

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

La figure (2.1) représente un tableau récapitulatif des méthodes de revêtement des matériaux.

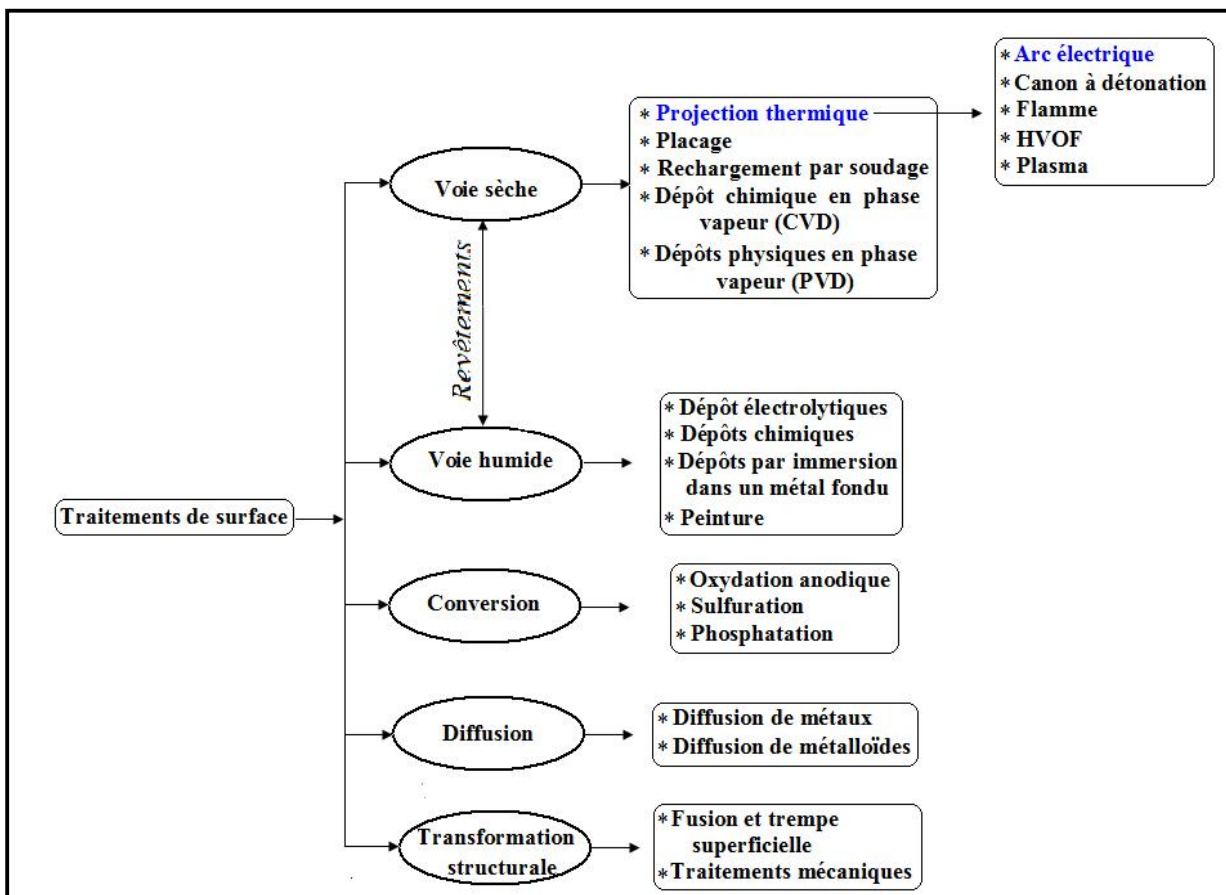


Fig 2.1 : Place de la projection thermique dans les traitements de surface [34]

2.2.1. Principe de la projection thermique

La projection thermique consiste à utiliser une source de chaleur pour fondre et accélérer un matériau. Celui-ci prend alors la forme de particules pâteuses ou liquides qui heurtent, s'étalent et se solidifient sur un substrat, formant un dépôt par empilements successifs [36]. La matière à déposer est sous forme de poudre, de fil, de cordon ou de baguette. Elle est fondue totalement ou partiellement dans une source de chaleur (flamme, arc

électrique, plasma) [34]. Un gaz vecteur permet une pulvérisation de la matière, et le transport des gouttelettes ainsi formées jusqu'à la surface à revêtir (fig (2.2)).

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

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

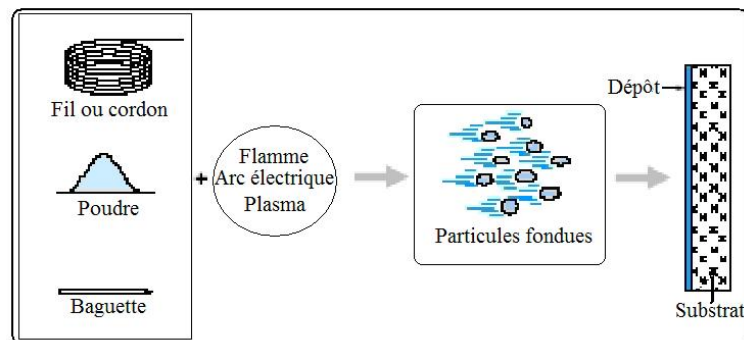


Fig 2.2 : Principe fondamental de la projection thermique [34]

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 comme cela est décrit dans la figure (2.2).

2.2.2. Techniques de projection thermique

Il existe plusieurs techniques de projection thermique, parmi elles la projection à arc électrique qui est la méthode de projection utilisée dans ce travail et qui est détaillée dans ce chapitre. Les autres méthodes sont citées en détail dans l'annexe 1.

2.2.3. Projection arc électrique

La projection arc-fil est une technique de revêtement de surface relativement économique qui compte de nombreuses applications industrielles. Elle est utilisée industriellement en Europe depuis 1945 [36].

Le principe consiste à créer un arc électrique entre deux fils ductiles consommables et à atomiser le matériau aussi fondu par un jet de gaz comprimé (généralement de l'air) qui le projette sur le substrat (fig (2.3)). Les pistolets à arc électrique sont alimentés par des générateurs à courant continu avec des tensions d'arc comprises entre 25 et 40 V, pour des

intensités de courant allant de 100 à 500 A. Ils sont essentiellement constitués de deux parties:

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

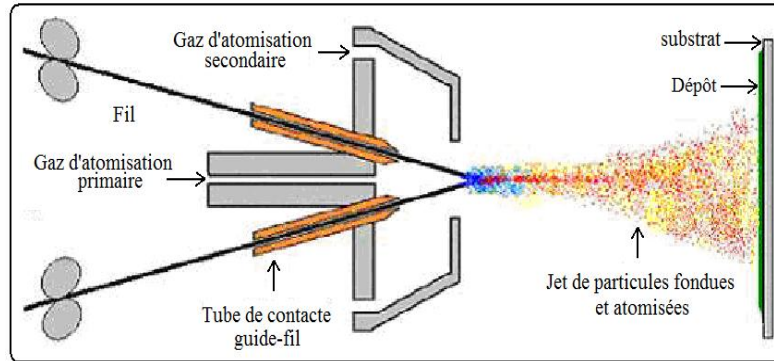


Fig 2.3 : Schéma de principe d'un dispositif de projection à l'arc électrique [36]

Les fils sont conditionnés en bobines et sont tirés, au travers de gaines souples, par des molettes d'entraînement intégrées au pistolet et mues par des moteurs électriques. Dans le cas de fils très rigides ou de grandes distances entre le pistolet et les bobines (supérieures à 5m), il est nécessaire d'adjoindre à l'installation un système d'entraînement des fils par poussée à l'entrée des gaines. Ce type d'équipement est communément appelé « poussé-tiré ». A l'intérieur du pistolet, les fils sont guidés par deux tubes permettant, d'une part, le positionnement du fil avant son entrée dans la zone de fusion et, d'autre part, la transmission du courant électrique aux fils. Une buse située derrière le point d'intersection des fils, dirige un flux de gaz comprimé à grande vitesse sur l'extrémité des fils en fusion, et propulse le matériau atomisé sur le substrat la figure (2.4) représente le schéma de la tête d'un pistolet de projection Arc-Fil équipé d'un système de gaz d'atomisation secondaire.

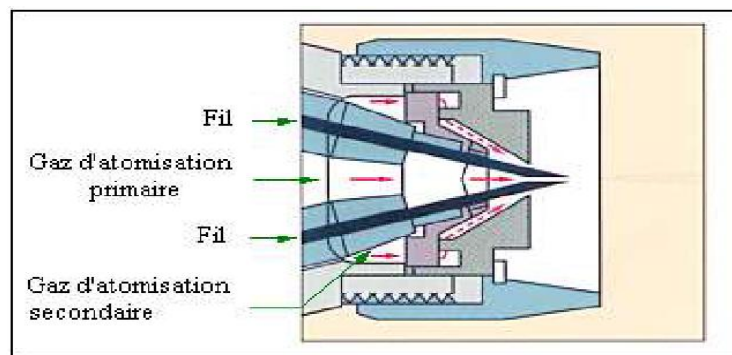


Fig 2.4 : Schéma de la tête d'un pistolet de projection Arc-Fil équipé d'un système de gaz d'atomisation secondaire [36]

L'utilisation d'un gaz d'atomisation secondaire (gaz de gainage) conduit à une meilleure canalisation du jet des particules et à l'augmentation de leurs vitesses à l'impact sur le substrat, ce qui améliore les propriétés du dépôt. Le gaz d'atomisation secondaire permet aussi de réduire l'entraînement de l'air ambiant et l'oxydation du dépôt [34].

En effet, l'air comprimé utilisé comme gaz d'atomisation ainsi que l'air ambiant provoquent une oxydation des gouttelettes métalliques surchauffées. L'inclusion d'oxydes dans le dépôt métallique a pour effet de diminuer la ductilité du dépôt et d'augmenter la dureté du matériau, ce qui peut être un inconvénient pour certaines applications, en particulier celles qui nécessitent un ré-usinage, mais un avantage dans les cas où une résistance à l'usure est recherchée. Elle peut aussi affecter la cohésion du dépôt. Cette oxydation est diminuée en utilisant un gaz d'atomisation neutre (azote, par exemple).

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

Un autre intérêt de la technique de projection à l'arc réside dans son coût de mise en œuvre relativement 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

2.2.3.1. Fils de la projection thermique

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

- pour les métaux purs ou certains alliages ductiles, on utilise des fils « pleins », uniquement constitués du matériau à déposer [36].

- pour des alliages plus complexes ou des composites, on peut utiliser des fils « fourrés » constitués d'une enveloppe métallique ductile électriquement conductrice à l'intérieur de laquelle est introduite une poudre.

Ce type de fil est utilisé depuis 1980 pour la réalisation de dépôts présentant une dureté élevée et une bonne résistance à l'usure. De tels dépôts peuvent être obtenus à partir d'aciers à forte teneur en carbone et d'alliages métalliques. Cependant, en raison de leur

mauvaise plasticité, la fabrication de fils avec ces matériaux est généralement difficile et la technique du fil fourré s'avère nécessaire pour réaliser ce type de dépôt par arc-fil. En raison des limitations physiques des fils fourrés, il est pratiquement impossible de produire des dépôts par arc-fil contenant plus de 50 % en volume de particules céramique [36].

2.2.3.2. Avantages et inconvénients de la projection arc-fil

Les principaux avantages du procédé arc-fil sont les suivants [36] :

- un procédé économique : la puissance électrique est de l'ordre de 5 à 10 kW et le gaz utilisé comme gaz d'atomisation est généralement de l'air comprimé ;
- un taux de dépôt élevé : 5- 40 kg/h ;
- un rendement énergétique important: 60 à 70 % de la puissance électrique fournie est utilisée pour fondre les fils ;
- avec un fil plein le matériau projeté est complètement fondu ;
- il n'est généralement pas nécessaire de refroidir le substrat ($T_{\text{substrat}} \# 100-200^{\circ}\text{C}$).

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

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

Les principaux paramètres de projection sont la tension et l'intensité du courant d'arc, la nature et la pression du gaz d'atomisation, la nature et la pression du gaz de gainage, la forme et le diamètre interne de la buse, la vitesse relative pistolet-substrat et la distance de tir [36].

2.3. Substrat

Dans le cas de la projection thermique, l'état physico-chimique de la surface du substrat joue un rôle très important sur la structure des lamelles, la formation du dépôt et, par conséquent, son adhérence. Cette propriété est un critère de qualité important, car il est en

effet inutile de réaliser un revêtement aux propriétés remarquables, si celui-ci n'adhère pas à son substrat [36].

2.3.1 Préparation de substrat

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 [36] :

- un dégraissage qui consiste à débarrasser la surface des films passivant et des graisses. C'est la première étape de préparation des pièces destinées à être revêtues. En effet, elle a pour conséquence la destruction et l'élimination de la plupart des impuretés (graisses, inclusions superficielles, etc.) généralement responsables de la mauvaise tenue des revêtements ;

- un traitement mécanique appelé « sablage » ou projetage qui permet la création d'un état de surface rugueux. Après le nettoyage des pièces, il est nécessaire de créer une rugosité sur la surface à revêtir afin de permettre aux particules en fusion ou à l'état pâteux de venir épouser les rugosités de la surface et réaliser ainsi un bon accrochage mécanique. Outre la création d'une grande surface d'adhérence, la rugosité permet également de diminuer les contraintes résiduelles générées au sein du dépôt en empêchant leur addition par la séparation des grains écrasés, notamment pour les contraintes parallèles au substrat qui tendent à provoquer le décollement des dépôts.

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

2.4. 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 [36] :

- Traitement thermique qui inclut le chauffage au four, traitement laser et pressage isostatique à chaud (HIP), qui sert surtout à éliminer les phases métastables et améliorer les

propriétés mécaniques ;

- Imprégnation avec les composés organiques et inorganiques ;
- Traitement mécanique, rectification et finition de la surface des dépôts.

2.5. Construction du dépôt

La formation du revêtement est obtenue par l'impact, la déformation et la solidification rapide des particules sur le substrat. Le revêtement présente une structure lamellaire [36] comportant éventuellement des oxydes, des microporosités, des fissurations inter et intra lamellaires, des zones de contact entre lamelles et avec le substrat plus ou moins parfaites (fig (2.5)). La manière dont les gouttelettes s'étalent et se solidifient influe sur les caractéristiques du dépôt et notamment sur sa porosité. Par ailleurs, la formation des lamelles peut s'accompagner d'un phénomène d'éclaboussure à l'impact et /ou à la fin de la phase d'étalement. Les mécanismes d'étalement et de solidification des particules sont relativement complexes, car ils dépendent de l'énergie cinétique et thermique des gouttelettes, de leur viscosité et de leur mouillabilité vis à vis du matériau substrat, de la nature et de l'état de surface du substrat ainsi que de sa température. Le phénomène d'éclaboussure peut être réduit en diminuant la taille des gouttelettes et/ou leur vitesse d'impact en jouant sur le débit du gaz d'atomisation ou sur la géométrie des buses.

La figure (2.5) représente une coupe d'un revêtement réalisé par projection thermique.

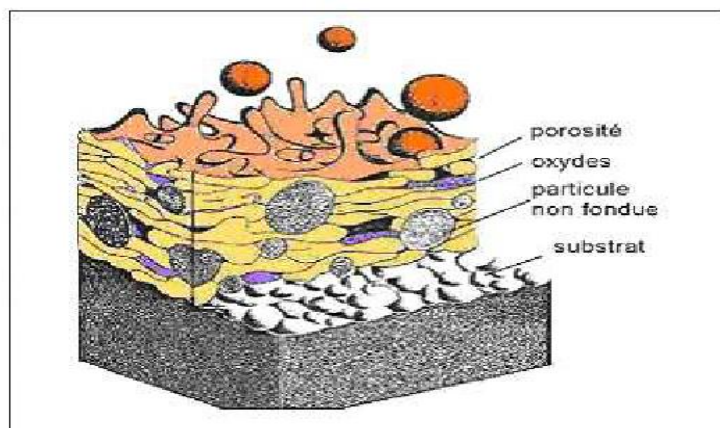


Fig 2.5 : Illustration schématique de la coupe d'un dépôt en croissance réalisé par projection thermique [37].

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

2.5.1 Phénomènes d'oxydation

L'inclusion d'oxydes dans les dépôts tend généralement à dégrader leurs propriétés : Ils présentent des lamelles moins fortement liées, une composition chimique hétérogène et des Contraintes internes résultant de la différence de coefficient de dilatation thermique entre oxydes et métaux.

Les phénomènes d'oxydation mis en jeu en projection arc-fil peuvent intervenir à différents stades du procédé [38] :

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

2.5.1.1. Oxydation des gouttelettes en vol

L'importance de l'oxydation des gouttelettes en vol dépend [7, 36] :

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

La quantité d'oxygène présent dans le jet provient du gaz d'atomisation s'il s'agit d'un gaz oxydant comme l'air, mais aussi de l'entraînement de l'air ambiant à la sortie de la tuyère. L'oxydation des particules en vol peut être due à deux mécanismes :

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

2.5.1.2. Oxydation lors de la formation du dépôt

Il est possible de distinguer 2 types d'oxydations [36] :

- a)- l'oxydation des lamelles : elle est généralement peu importante car les lamelles ne sont soumises à l'air ambiant que pendant quelques microsecondes, avant qu'elles ne soient recouvertes par d'autres lamelles ;

b)- l'oxydation entre deux passes successives : elle peut être non négligeable puisqu'il peut s'écouler quelques secondes à quelques heures entre deux passes successives suivant la taille de la pièce et la vitesse pistolet-substrat. L'étape limitant est la diffusion de l'oxygène à travers la couche d'oxyde en surface. Elle dépend en grande partie de la température du couple dépôt /substrat pendant et après le tir. Cependant, ce type d'oxydation est limité en projection arc-fil car la température du substrat dépasse rarement les 200 °C

2.5.2. Caractéristiques du dépôt

* *Microstructure*

Les particules fondues s'écrasent sur le substrat où des particules sont déjà déposées et forment de fines lamelles qui s'adaptent aux irrégularités de la surface. Le temps de solidification d'une particule projetée est de l'ordre de la microseconde à la dizaine de microsecondes [7].

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

* *Teneur en oxydes et porosité*

Fondamentalement, trois paramètres principaux, la vitesse, la température et la taille de particules, influencent la porosité et la teneur en oxydes des dépôts. La fraction d'oxydes dans le dépôt est inversement proportionnelle au diamètre et à la vitesse de particules et directement proportionnelle à la température de surface des particules [39]. L'augmentation de la température des particules se traduit par une diminution de leur viscosité et la rugosité du dépôt est réduite.

On peut distinguer trois types de porosités. La première est la porosité fermée avec des pores entièrement inclus dans le dépôt. La seconde est la porosité ouverte avec des pores qui présentent une « extrémité » fermée et une autre ouverte au niveau de la surface du dépôt ou de la surface de coupe. La troisième concerne les pores ou plutôt des fissures qui traversent le dépôt, de sa surface jusqu'au substrat [36].

* *Adhérence et dureté*

Plusieurs mécanismes interviennent sur l'adhérence du dépôt au substrat tels que la diffusion, les réactions chimiques, des forces électrostatiques, l'accrochage mécanique, etc. [36]. Cependant, dans le cas des dépôts élaborés par projection à l'arc, l'adhérence est générée essentiellement par trois types de liaisons:

a)- L'accrochage mécanique

Lorsque les surfaces sont rugueuses, l'accrochage est essentiellement de type mécanique quand la rugosité doit être adaptée à la taille des particules projetées [40]. En effet, lorsque la lamelle écrasée entoure le pic, elle le serre lorsqu'elle se contracte pendant son refroidissement, ceci d'autant plus si le substrat est maintenu à température ordinaire, ce qui ne permet pas ni la diffusion ni la formation d'un composé intermédiaire.

b)- Les liaisons chimiques

L'interaction par les forces de van der Waals.

c)- Les liaisons métalliques

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

En considérant la solidification rapide des particules et la microstructure lamellaire des dépôts, l'accrochage mécanique est le mécanisme principal d'adhérence. Le comportement mécanique du dépôt et en particulier son adhésion/cohésion dépendent de la morphologie des lamelles, des aires de contact réel entre les lamelles ainsi que de la rugosité du substrat [14].

La préparation du substrat avant projection détermine donc en grande partie l'adhérence finale du dépôt. Ainsi, un sablage adapté (particules projetées, contrôle des contraintes de compression générées au voisinage de la surface et conditions de préchauffage éventuel du substrat) favorisera l'accrochage mécanique des particules. De plus, les opérations de nettoyage et de dégraissage du substrat ainsi que l'élimination des résidus de sablage favorisent un bon contact entre les lamelles étalées et le substrat [14].

La micro dureté est une propriété significative parce qu'elle donne une indication de la résistance à l'usure abrasive. Elle est affectée par la teneur en oxydes et la porosité du dépôt. La dureté des dépôts dépend donc de la nature du gaz de projection. Pour des dépôts d'acier, il a été observé que, avec de l'air comme gaz d'atomisation, une teneur en oxydes plus élevée conduit à une dureté plus élevée, mais en utilisant de l'azote, une meilleure conservation du carbone permet aussi une augmentation de la dureté avec une teneur en oxyde limitée. L'augmentation de la porosité se traduit également par une diminution de la dureté moyenne du dépôt [14].

** 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 [39].

Elles sont la somme des contraintes de trempe, qui résultent de la trempe d'une particule

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

* *Usure*

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

2.6. Résistance à la corrosion

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

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

Celle-ci peut aussi se produire entre deux phases ou constituants du dépôt lui-même. Le colmatage d'un dépôt poreux peut diminuer significativement le risque de corrosion générale et galvanique du dépôt [36,41].

Les dépôts réalisés par projection thermique ont fondamentalement trois inconvénients quand ils sont utilisés pour lutter contre la corrosion. Le premier point faible est la teneur en oxydes qui est généré pendant la projection. Il convient de noter que la présence d'oxydes dans le dépôt diminue sa passivité [36]. Le deuxième inconvénient réside dans la présence de pores ouverts et de fissures entre les lamelles, par lesquelles les environnements corrosifs pénètrent jusqu'au substrat. Les espaces entre les lamelles sont à l'origine également de la corrosion cavernieuse. 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.

Chapitre 3

Electrochimie et corrosion marine

3. ELECTROCHIMIE ET CORROSION MARINE

3.1. Introduction

Les matériaux métalliques sont souvent en contact avec un milieu agressif liquide ou gazeux. La tendance générale des systèmes à acquérir un état plus stable se manifeste alors par le phénomène de corrosion. [1]

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 dans des milieux corrosifs. Le but principal de ce travail est l'étude du comportement des aciers au carbone et de l'aluminium vis à vis de la corrosion marine. Pour mieux comprendre la théorie électrochimique de la corrosion marine, il est nécessaire de rappeler les grandes lignes de celle-ci.

3.2. Corrosion en milieu marin

3.2.1. Définition de la corrosion

On entend par corrosion la détérioration d'un métal sous l'action du milieu ambiant. Le processus de corrosion peut se dérouler selon plusieurs voies : chimique (en atmosphère sèche), biochimique (en présence de bactéries) ou électrochimique (en solution). La corrosion peut être aggravée par des influences mécaniques quand le métal subit une abrasion, une traction, un frottement, ...etc. [1].

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

3.2.2. Importance de la corrosion

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

production et la fabrication des structures métalliques [5].

3.3. Formes de corrosion dans l'eau de mer

Presque toutes les formes de corrosion sont possibles dans l'eau de mer, en raison de la forte agressivité de ce milieu riche en chlorures et de la très faible résistivité électrique de l'eau de mer [9].

Cependant, pour les métaux et les alliages habituellement utilisés dans les applications marines, les deux corrosions les plus fréquentes sont la corrosion par piqûres et la corrosion galvanique qui sont une conséquence directe de sa forte concentration en ions Cl^- .

3.3.1. Corrosion par piqûre

La piqûration est un phénomène de corrosion très localisée qui se développe dans tous les milieux naturels, sous forme de cavités de profondeurs variables. Les conditions d'initiation et de propagation des piqûrations sont bien connues, même s'il s'agit d'un phénomène très complexe, dont le mécanisme n'est pas totalement déterminé. La piqûration est due aux hétérogénéités microscopiques du métal [5], elle affecte surtout les métaux passifs, protégés par un mince film d'oxyde, et qu'elle est induite par des anions spécifiques, en particulier les chlorures comme dans le cas de l'aluminium [6].

3.3.2. Corrosion galvanique (pile électrochimique)

Une pile électrochimique est créée lorsque deux métaux de natures différentes sont mis en contact. Le métal qui possède le potentiel de dissolution le plus petit s'oxyde et se dissout (anode), tandis que sur l'autre métal a lieu une réduction (cathode), et éventuellement formation d'une couche de produit de réaction (des espèces chimiques de la solution se réduisent et se déposent, notamment dépôt calco-magnésien) ; on parle alors de corrosion galvanique.

Le risque de corrosion galvanique dépend beaucoup du milieu corrosif. La présence d'ions dans le milieu aqueux (exemple : eau de mer), accélère le phénomène. La masse du métal consommé est donnée par la loi de Faraday :

$$m = \frac{1}{96500} \cdot \frac{A}{n} \cdot I \cdot t \quad (3.1)$$

m : masse (g).

A : masse atomique du métal.

n : valence (exemple : 3 pour l'aluminium).

I : intensité électrique (A).

t : temps (s)

- L'intensité I est fonction de :

- La nature de l'électrolyte : elle augmente si le milieu est salin.
- Polarisation : certains produits de corrosion peuvent faire obstacle et ralentir ou bloquer les réactions chimiques.
- Les surfaces relatives de la cathode et de l'anode. Elles sont reliées par la relation suivante:

$$K = \frac{(\text{surface de la cathode})}{(\text{surface de l'anode})} \quad (3.2)$$

K augmente si la surface de la cathode augmente et /ou la surface de l'anode diminue la corrosion galvanique et celle-ci sera donc très importante si on a une grande cathode et une petite anode [1].

3.3.3. Biodétérioration

On désigne par biodétérioration l'ensemble des modifications des propriétés physico-chimiques et mécaniques d'un matériau sous l'action de micro-organismes tels que bactéries, champignons, moisissures ou algues [9].

Le biofilm, très adhérent, isole la surface du matériau du milieu extérieur. Le comportement du métal n'est donc plus lié à la chimie de l'eau de mer mais à celle d'un milieu confiné à l'interface métal/biofilm. Ce milieu est le plus souvent complètement différent de l'eau de mer, de par le pH, les concentrations en gaz dissout et en composés organiques et minéraux. Le biofilm peut constituer un revêtement protecteur ou, du fait de son hétérogénéité, induire une corrosion localisée.

Les effets de l'activité des micro-organismes sont très variés. Citons les principaux :

- _ Production de substances corrosives ;
- Formation de piles de concentration, piles d'aération différentielle par exemple ;
- Modification des produits de la corrosion ;
- Formation de dépôts denses conduisant à la corrosion cavernueuse ;

- Modification d'inhibiteurs de corrosion ou de revêtements protecteurs ;
- Accélération des réactions cathodiques ou anodiques ;
- Augmentation des risques de fragilisation par l'hydrogène, via la production d'H₂S.

Enfin, la seule présence de substances organiques, capables par exemple de complexer les ions métalliques, est susceptible de modifier la cinétique de corrosion.

3.3.4. Corrosion et contraintes

On désigne par corrosion sous contrainte (CSC) un mode de dégradation qui résulte des effets combinés d'une sollicitation mécanique et d'un environnement agressif [9]. Il s'agit d'un phénomène localisé où une modification locale des propriétés mécaniques du matériau conduit à une fissuration à caractère fragile pouvant provoquer une rupture prématurée des pièces en service. Ce phénomène est très complexe puisqu'il implique des paramètres liés au matériau, à l'environnement et à la sollicitation mécanique. Nous allons donc nous limiter à présenter quelques aspects en liaison avec la spécificité du milieu marin.

Tout d'abord, la présence des chlorures, principale cause de l'agressivité du milieu marin, favorise la corrosion sous contrainte. Un métal passivable peut par exemple développer une corrosion par piqûres. La formation de ces piqûres s'accompagne d'une modification locale de l'environnement qui favorise la corrosion tandis que les concentrations de contraintes en fond de piqûre peuvent en outre induire une plasticité locale permettant l'amorçage de fissures.

La protection cathodique, très souvent appliquée aux aciers en milieu marin, peut favoriser leur fragilisation par l'hydrogène [9]. Rappelons que la réduction du proton ou de l'eau produit, dans une première étape, des atomes d'hydrogène adsorbés sur la surface métallique qui peuvent soit se recombiner deux à deux pour former une molécule de dihydrogène H₂, soit diffuser vers l'intérieur du matériau. Ces atomes peuvent diffuser préférentiellement vers les pointes de fissures, s'y accumuler, ou se trouver piégés sur les défauts microstructuraux tels que dislocations, joints de grains, etc. Cette accumulation locale d'hydrogène et les effets physico-chimiques qu'elle entraîne fragilisent localement le matériau et favorisent sa rupture.

3.3.5. Corrosion-érosion

Les matériaux métalliques sont les plus fréquemment en contact avec un fluide en mouvement. C'est le cas des structures portuaires, des échangeurs thermiques, des pompes, des turbines et des hélices par exemple. Le flux de l'électrolyte a en général un effet négatif,

l'augmentation des phénomènes de transport accélérant la corrosion. Il vient en outre s'ajouter à la dégradation physico-chimique des dommages mécaniques résultant de l'effet hydrodynamique et l'on désigne par corrosion-érosion le phénomène correspondant. On distingue également la corrosion-abrasion, où l'endommagement mécanique est dû à la présence de particules en suspension et la corrosion-cavitation où il résulte de l'implosion de bulles de gaz sur la surface [9].

À l'inverse, une eau stagnante peut s'avérer plus agressive qu'une eau circulant à une vitesse modérée. On est ainsi amenés à définir, pour un matériau donné, des vitesses limites minimale et maximale de circulation d'eau.

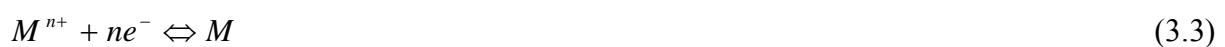
3.4. Aspect thermodynamique et cinétique de la corrosion

3.4.1. Diagrammes de Pourbaix

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

Ces diagrammes sont obtenus en étudiant les différents équilibres correspondant aux différentes réactions d'électrode et les différentes réactions chimiques susceptibles de se produire à l'interface [42].

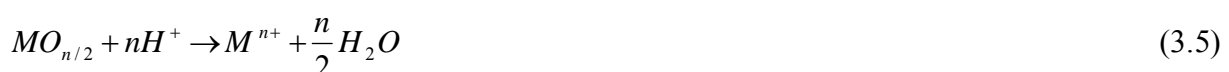
* Equilibre électrochimique entre un métal et ses ions



* Equilibre électrochimique entre un métal et son oxyde



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



La figure (3.1) illustre le diagramme de Pourbaix du système Fe/H₂O :

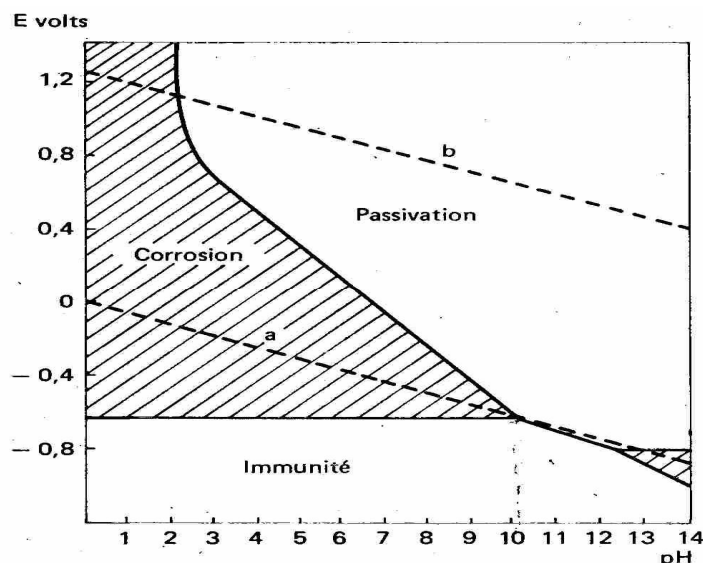


Fig 3.1 : Diagramme de pourbaix du fer [42]

3.4.2. Potentiel d'équilibre d'une électrode

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

Le potentiel d'une électrode ne peut être mesuré dans l'absolu, car un expérimentateur ne peut mesurer qu'une différence de potentiel entre deux électrodes formant une pile électrochimique [43].

La thermodynamique permet de calculer le potentiel d'équilibre d'une électrode en utilisant la relation de Nernst donnée par l'équation (3.6):

$$E_{eq} = E_0 + \frac{RT}{nF} \log(a_M^{n+}) \quad (3.6)$$

Pour la $\frac{1}{2}$ réaction : $M^{n+} + ne^- \Leftrightarrow M$

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

$$\Delta G = -nF E_{eq} \quad (3.7)$$

E_0 (V) : Potentiel normal du métal.

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

T : Température (K)

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

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

3.4.3. *Potentiel de dissolution*

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

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

Dans une telle série, les métaux les plus "réactifs" sont caractérisés par les potentiels de dissolution les plus cathodiques, alors que les plus "inertes" ont les potentiels les plus élevés [44].

3.4.4. *Mécanismes réactionnels de corrosion* [44, 45]

Les réactions de corrosion comportent au moins une réaction partielle anodique et une réaction partielle cathodique, impliquant chacune plusieurs étapes dont la vitesse est limitée par la réaction la plus lente (fig (3.2)). On distingue alors les réactions de corrosion sous contrôle anodique et les réactions de corrosion sous contrôle cathodique.

a)- réaction partielle cathodique

Cette réaction consiste en la diffusion de l'oxydant présent dans la solution vers l'interface où il réagit en acceptant des électrons. Dans certains cas cette réaction de transfert de charge est suivie par une réaction chimique hétérogène (à l'interface) ou homogène (dans la solution). Par exemple, pour certains métaux, les atomes d'hydrogène produits par la réduction des protons qui sont adsorbés et par le biais d'une réaction hétérogène forment des molécules d'hydrogène.

Des phénomènes de transport de masse ont donc eu lieu avant et après les réactions de transfert de charges. Ils ont une influence sur la concentration des espèces actives à l'interface. Cela conduit à l'apparition d'une zone contiguë à l'interface dans laquelle la concentration des réactifs diffère de celle de l'électrolyte. Cette zone est appelée la "couche de diffusion".

L'épaisseur de cette couche dépend des conditions de convection et est comprise entre 1 et 100 μm , donc bien supérieure à celle de la double couche électrique.

b)- réaction partielle anodique

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

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

- La corrosion limitée par la cinétique des réactions de transfert de charge à l'interface métal – électrolyte [46].
- La corrosion contrôlée par le transport de masse de l'oxydant ou des produits de réaction, (un cas bien connu est celui de la corrosion de l'acier en milieux neutre aéré).
- La corrosion contrôlée par les propriétés des films passifs ; la réaction est alors sous contrôle anodique.

La figure (3.2) illustre ces différentes réactions [44].

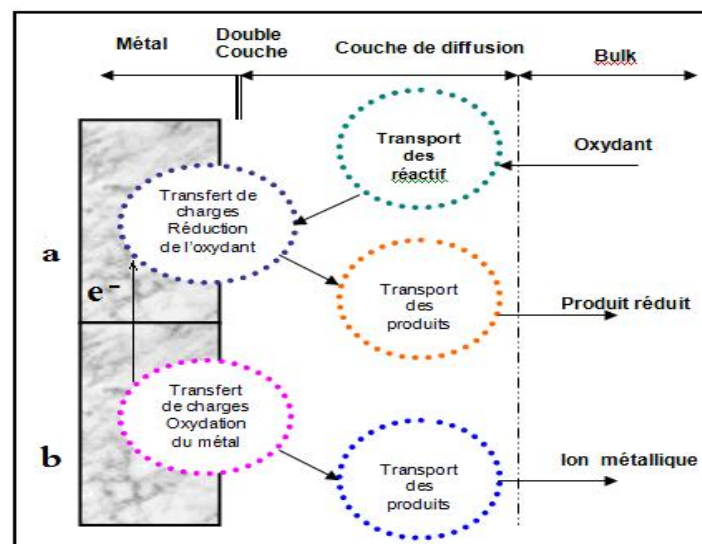


Fig 3.2 : Différentes étapes d'une réaction de corrosion d'un métal en milieu liquide.

(a) Réaction partielle cathodique. (b) Réaction partielle anodique [44].

3.4.5. *Phénomène de passivation*

La passivation correspond à la transformation d'une surface active en cours de corrosion en une surface quasi inactive par formation d'une couche de passivation. Le stade initial de formation de cette couche est une adsorption d'ions OH^- conduisant à un composé d'adsorption qui évolue rapidement (Al, Ti, Zr, Nb, Ta) ou beaucoup plus lentement (Cr, Fe, Co, Ni) vers un oxyde [1].

Si on admet que la couche de passivation est un oxyde, les diagrammes de Pourbaix permettent de définir des domaines de passivité possible.

3.4.6. *Métaux actifs et métaux passifs*

Les métaux passifs possèdent en surface une couche mince d'oxyde, le film passif, qui sépare le métal de l'électrolyte, contrairement aux métaux actifs qui conservent un contact direct avec la solution. La plupart des métaux et des alliages résistant bien à la corrosion sont à l'état passif comme les alliages d'aluminium [1].

A cause de la faible épaisseur (2-3 nm) des films passifs, on ne peut pas appliquer les techniques habituelles d'analyse chimique et de diffraction aux rayons X pour déterminer leur composition et leur structure. De plus, sur un métal exposé à un milieu corrosif, le film passif se régénère sans cesse, la vitesse de dissolution du film étant égale à la vitesse de corrosion du métal. En fait, cette capacité d'auto régénération est peut être la propriété la plus importante des films passifs [1].

3.4.7. *Mécanismes de dépassivation (rupture du film passif)*

Le mécanisme de dépassivation anodique induite par des anions agressifs, responsable de l'amorçage de piqûres, reste malheureusement mal cerné. Généralement, plusieurs causes peuvent être à l'origine d'une perte locale de passivité d'un métal exposé à un milieu agressif. Voici trois mécanismes théoriques représentés schématiquement dans la figure (3.3) et pouvant expliquer ce comportement :

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

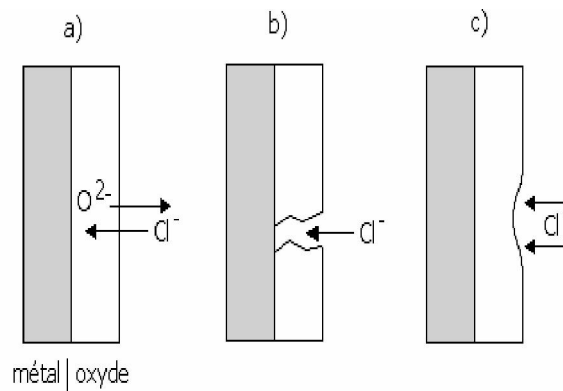


Fig 3.3 : Mécanisme de dépassivation induite par des anions. a) pénétration d'anions. b) défauts du film. c) adsorption d'anions [1].

a) dépassivation par pénétration d'anions

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

Cette explication est soutenue par deux arguments : premièrement, l'analyse de surface révèle la présence de chlorures dans les films formés sur des alliages fer-chrome en milieu chlorures; deuxièmement, suite à l'application d'un potentiel de piqûre constant, la dépassivation n'a lieu qu'après un certain temps (durée d'amorçage des piqûres) correspondant à la migration des anions agressifs dans le film de la surface extérieure vers l'interface film-métal (fig (3.3 (a))).

b) dépassivation due aux défauts du film

Certains auteurs attribuent la dépassivation anodique aux défauts préexistants dans le film, tels que les pores, formés lors de sa croissance. Ces défauts forment comme un couloir menant l'électrolyte directement à l'interface film-métal, ce qui entraîne une dissolution locale et rapide du métal (fig (3.3 (b))). Ceci est justifié par le fait que les piqûres s'amorcent plus difficilement sur les métaux de grande pureté ayant un film passif qui contient très peu d'inclusions.

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

contact avec l'électrolyte.

c) dépassivation par adsorption d'anions

Cette théorie stipule que la dépassivation anodique résulte d'une dissolution accélérée du film passif suite à l'adsorption d'anions agressifs (fig (3.3 (c))). Il y a là un phénomène dit « *autocatalytique* » : l'adsorption d'anions en un lieu accélère la dissolution et amincit donc le film, ainsi le champ électrique qui y règne augmente et accélère à son tour la dissolution. Vu la faible épaisseur du film passif, ce modèle diffère peu du premier qui considère l'échange de position entre les ions O^{2-} et Cl^- , sauf qu'ici l'échange se fait entre les ions OH^- et Cl^- [1].

3.5. Caractérisation électrochimique de la corrosion

3.5.1. Notion de potentiel

Lorsqu'un métal est immergé dans un électrolyte, le potentiel varie en fonction du temps avant d'atteindre un état stationnaire. On l'appelle aussi potentiel de dissolution ou potentiel en circuit ouvert. Ceci est dû aux échanges interfaciaux métal/solution [47]. Ces variations sont principalement de quatre formes comme indiquées sur la figure (3.4).

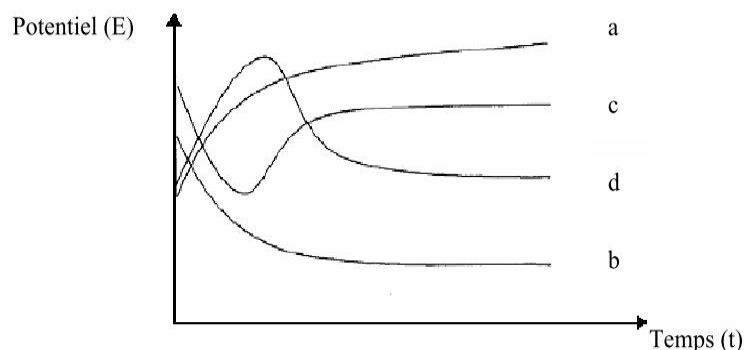


Fig 3.4 : Variation des potentiels de corrosion en fonction du temps [9, 47].

- Forme a : l'augmentation du potentiel interprète le phénomène de passivation;
- Forme b : ceci indique que le métal a été attaqué;
- Forme c : c'est le cas d'une attaque suivie d'une passivation;
- Forme d : c'est le cas d'une passivation suivie d'une dissolution.

Le potentiel de corrosion d'un métal dans un milieu se mesure par rapport à une électrode de référence. Ce potentiel renseigne qualitativement sur la spontanéité du métal à se

corroder : un potentiel de corrosion élevé correspond à un métal noble et inversement. La mesure de ce potentiel est nécessaire mais elle n'est pas suffisante pour définir la tenue à la corrosion, elle permet uniquement de classer les métaux en série galvanique. Il faut déterminer la nature des réactions qui interviennent à l'interface et la densité de courant de corrosion.

3.5.2. Courbes potentielles en fonction du temps

Lorsqu'un métal est plongé dans un milieu électrolytique et plus précisément aqueux, il est possible de mesurer le potentiel de corrosion naturelle que prend ce métal dans la solution, en relevant la différence de potentiel entre celui-ci et une électrode de référence.

L'évolution de ce potentiel au cours du temps apporte des renseignements précieux sur la stabilité de l'état dans lequel se trouve le métal et sur la tenue à la corrosion de celui-ci [46].

3.5.3. Courbes de polarisation potentiodynamique

La mesure du potentiel de corrosion n'est pas suffisante pour définir la tenue à la corrosion d'un métal. Il faut aussi déterminer la nature des réactions qui interviennent à l'interface, et l'intensité du courant de corrosion : renseignements que l'on cherche à connaître à partir des courbes de polarisation (intensité-potentiel).

Les électrons mis en jeu par les réactions anodiques et cathodiques donnent des courants anodique i_a et cathodique i_c , sont fonction du potentiel appliqué à l'échantillon [46]. Naturellement un tel dispositif ne mesure pas les courbes de polarisation individuelles $E = f(i_a)$ et $E = f(i_c)$, mais uniquement la courbe de polarisation globale $E = f(i)$, et présentée en échelle logarithmique $E = f(\log(i))$, selon les relations suivantes :

$$i = i_a + i_c \quad (3.9)$$

Toutes les réactions électrochimiques sous contrôle de transfert de charge qui obéissent à l'équation d'Arrhénius :

$$k = A \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \quad (3.10)$$

De même, les courants anodiques et cathodiques sont définis par :

$$i_a = i_0 \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \pi\right) \quad (3.11)$$

$$i_c = -i_0 \exp\left(\frac{-(1-\alpha)nF}{RT} \pi\right) \quad (3.12)$$

Où α est le coefficient de transfert anodique et i_0 la densité du courant d'échange. Le coefficient de transfert est compris entre 0 et 1 et couramment on le prend égal à $\alpha = 0.5$. Le courant total (I) dans un système est donné comme suite:

$$i = i_0 \left(\exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \pi\right) - \exp\left(\frac{-(1-\alpha)nF}{RT} \pi\right) \right) \quad (3.13)$$

Lorsque $i = 0$, $i_a = -i_c = i_{cor}$, on obtient le potentiel de corrosion, les conditions naturelles de corrosion sont remplies lorsque la courbe globale expérimentale coupe l'axe des potentiel.

I_{cor} : courant de corrosion.

π : Polarisation de l'électrode.

La détermination des courbes de polarisation permet de suivre l'évolution du comportement d'un métal en milieu corrosif [8].

Les droites de Tafel permettent de visualiser la tension de transfert de charge et aussi de déduire le courant de corrosion après extrapolation des droites anodiques et cathodiques d'un matériau figure (3.5, 3.6)

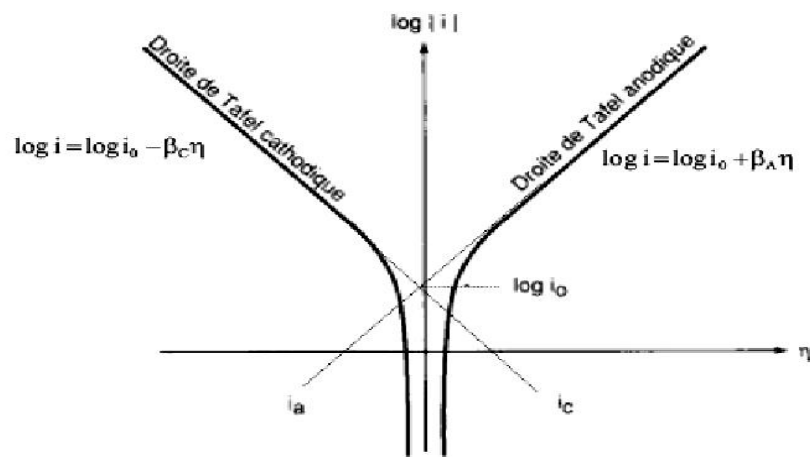


Fig 3.5 : Détermination du potentiel et du courant de corrosion à partir des droites de Tafel [48].

Chapitre 4

Techniques et méthodes expérimentales.

4. TECHNIQUES ET METHODES EXPERIMENTALES

4.1. Introduction

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

4.2. Matériaux utilisés

4.2.1. Substrat

Le substrat utilisé dans cette étude est un acier de construction non allié laminé à chaud de norme NF 10025 et de nuance E24-2, produit par la société ANABIB ex SNS (Société Nationale de Sidérurgie) son taux de carbone varie entre 0.21 et 0.25%. Une micrographie de la surface de l'échantillon après polissage est donnée par la figure (4.1). Sa composition chimique, donnée par EDS est représentée par le spectre de la figure (4.1) ainsi que le tableau (4.1).

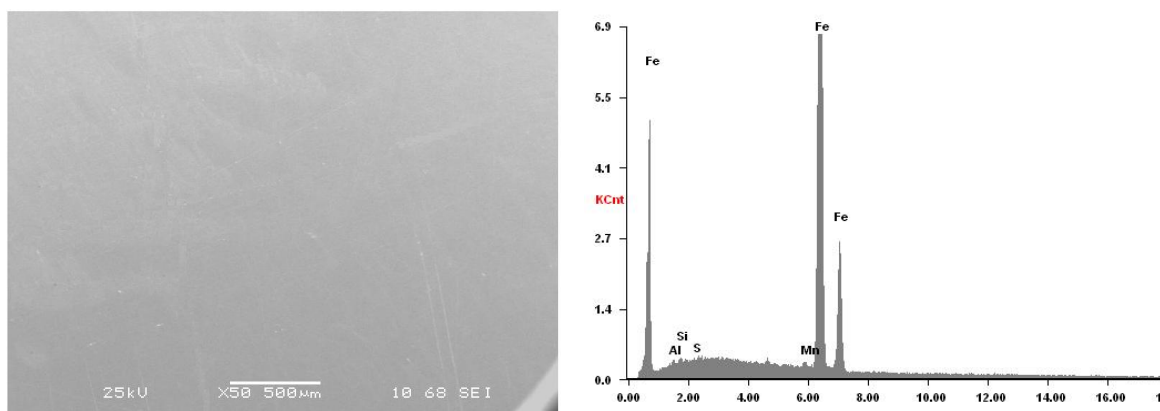


Fig 4.1 : Micrographie de l'acier par MEB et spectre EDS correspondant.

Tableau 4.1 : Composition des éléments chimiques de l'acier par EDS.

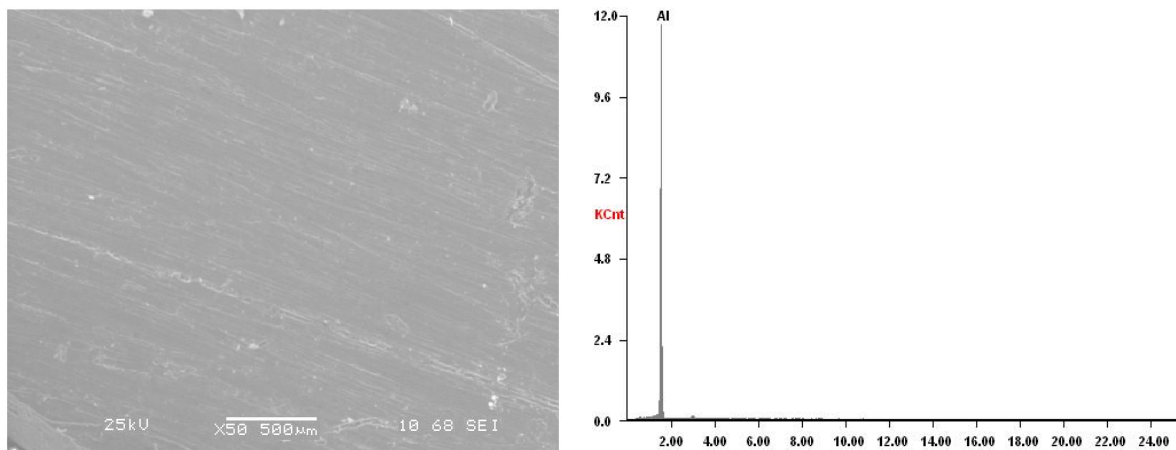
Eléments	Al	Si	S	Mn	Fe
% en poids	00.42	00.36	00.04	00.62	98.56
% atomique	00.86	00.72	00.07	00.62	97.73

4.2.2. Préparation des échantillons

La préparation de la plaque d'acier avant la projection est considérée comme une étape primordiale pour la réalisation du dépôt. La plaque d'acier utilisée est de forme rectangulaire de dimensions (20 x 15 cm) et de 2 mm d'épaisseur. Elle a subi d'abord un polissage mécanique puis un grenailage avec des grains de fonte. Cette préparation permet de conférer à la surface du substrat une rugosité moyenne (Ra) de 4 à 6 μm , de façon à assurer une meilleure adhérence du dépôt au substrat.

4.2.3. Fil de projection

Le dépôt d'aluminium a été réalisé moyennant la technique de projection à arc entre deux fils en aluminium. La composition nominale de ces fils est donnée par le MEB est présentée par le spectre EDS de la figure (4.2).

**Fig 4.2** : Micrographie MEB et spectre EDS de la composition chimique de l'aluminium.

La composition donnée par analyse EDS représentée par spectre sur la figure (4.2) indique que les fils utilisés pour le dépôt ne contiennent que de l'aluminium.

4.2.4. Condition opératoire d'élaboration des échantillons

L'élaboration des échantillons a été effectuée par la projection à arc électrique par un appareil ARCSPRAY 234, représenté sur la figure (4.3).

L'élaboration des différents échantillons a été réalisée selon les conditions opératoires de projection classique, résumées dans le tableau (4.2).

Tableau 4.2 : Conditions de projection.

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

Le système de projection par arc électrique comporte un pistolet ayant un ensemble d'alimentation en puissance électrique et en fils. L'arc électrique est réalisé à la sortie de la buse par le contact entre les 2 fils d'aluminium. Le dispositif expérimental est illustré par la figure (4.3).



Fig 4.3 : Pistolet de projection à arc électrique « Arc spray 234 »

4.2.4. Réalisation du dépôt

Le dépôt se fait sur la plaque d'acier par déposition de plusieurs couches de fils fondu, par balayage sur toute la surface de la plaque plusieurs fois par le pistolet.

La plaque est ensuite découpée sous forme de petits échantillons rectangulaires (1.5cm

x 1 cm), qui sont nettoyés aux ultrasons dans un bain d'acétone pendant 5 minutes puis rincés à l'alcool (éthanol) et séchés sous jet d'air comprimé.

La figure (4.4) représente la micrographie par microscopie optique de l'interface de l'échantillon d'un dépôt d'aluminium élaboré sur acier par la projection à arc électrique. L'épaisseur de ce dépôt est de l'ordre de 150 μm .

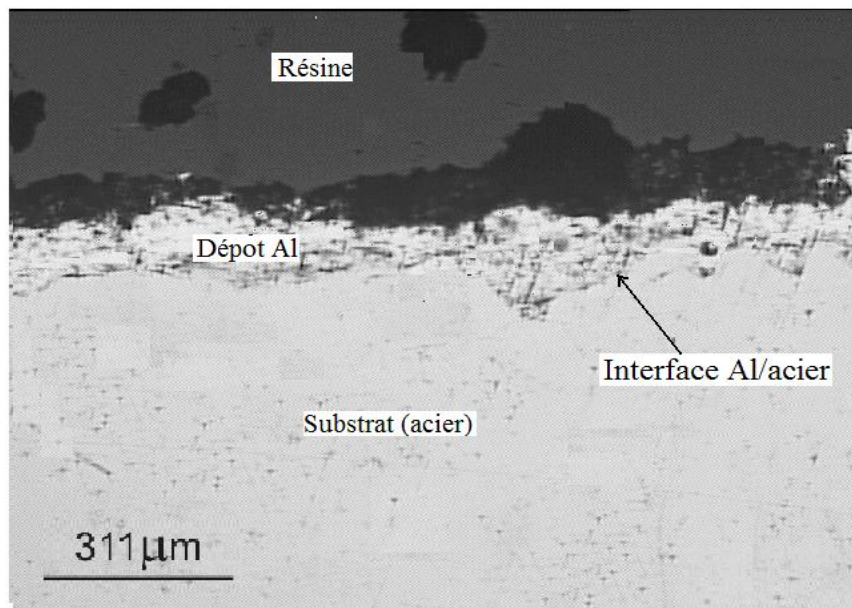


Fig 4.4 : Microstructure de l'interface du dépôt d'aluminium sur l'acier.

Certains échantillons subiront des traitements thermiques à différentes températures pendant 24 h.

4.3. Traitement thermique des échantillons

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

Le four tubulaire utilisé pour nos expériences a été réalisé entièrement dans le cadre du présent travail.

4.4. Conception du four tubulaire

Le four tubulaire utilisé lors du traitement thermique peut travailler jusqu'à des températures d'environ 800°C. Il est équipé d'un thermocouple (Fer / Cuivre-Nickel) relié à un multimètre. Le four est composé de deux tubes en céramique de diamètres D_1 et D_2 et d'épaisseurs e_1 et e_2 placés l'un dans l'autre, couvert à l'extérieure par la laine de verre. La résistance de ce four est reliée à un générateur d'électricité à l'aide d'un fil conducteur, la lecture de la température se fait à l'aide de la table de conversion du thermocouple.

4.4.1. Principe de fonctionnement

Le four représenté par la figure (4.5) fonctionne selon le principe de l'effet joule. Lorsque le courant électrique circule dans le fil résistant, il y a transformation de l'énergie électrique en chaleur. La puissance P dissipée par effet Joule exprimée en watts, se calcule par la relation de l'équation (4.1).

$$P = R.I^2 \quad (4.1)$$

P : puissance (watts)

I : intensité de courant (A).

R : résistance électrique du fil chauffant (Ω)

La figure (4.5) représente le four tubulaire utilisé pour le traitement thermique.

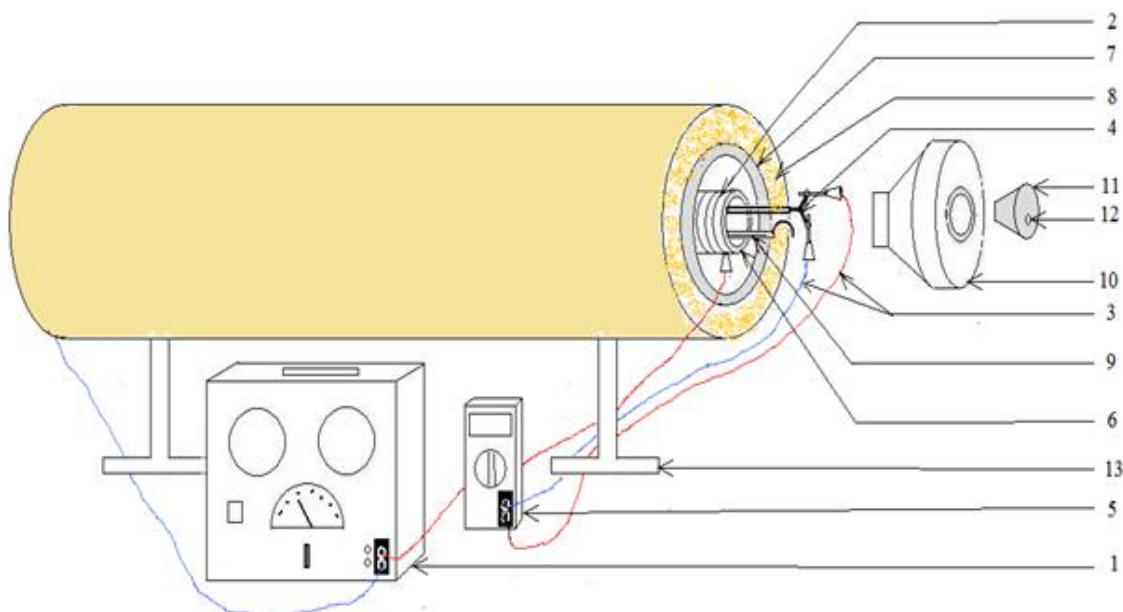


Fig 4.5 : Schéma du montage du four tubulaire.

La légende

(1) Générateur électrique ; (2) Fil de résistance ; (3) Fils de connexion; (4) Thermocouple ; (5) multimètre ; (6) Tube cylindrique en céramique (D1) ; (7) Tube cylindrique en céramique (D2) ; (8) Laine de verre; (9) Porte échantillon ; (10) Couvercle 1; (11) Couvercle 2 ; (12) Trou d'injection ; (13) Support ;

4.4.2. Etalonnage du four

La vérification de l'étalonnage du four est effectuée à l'aide d'un thermomètre allant jusqu'à 400°C. Les températures prélevées en fonction de la tension du thermocouple mesurée par le multimètre nous donnent une droite qui passe par l'origine. La courbe d'étalonnage est représentée par la figure (4.6).

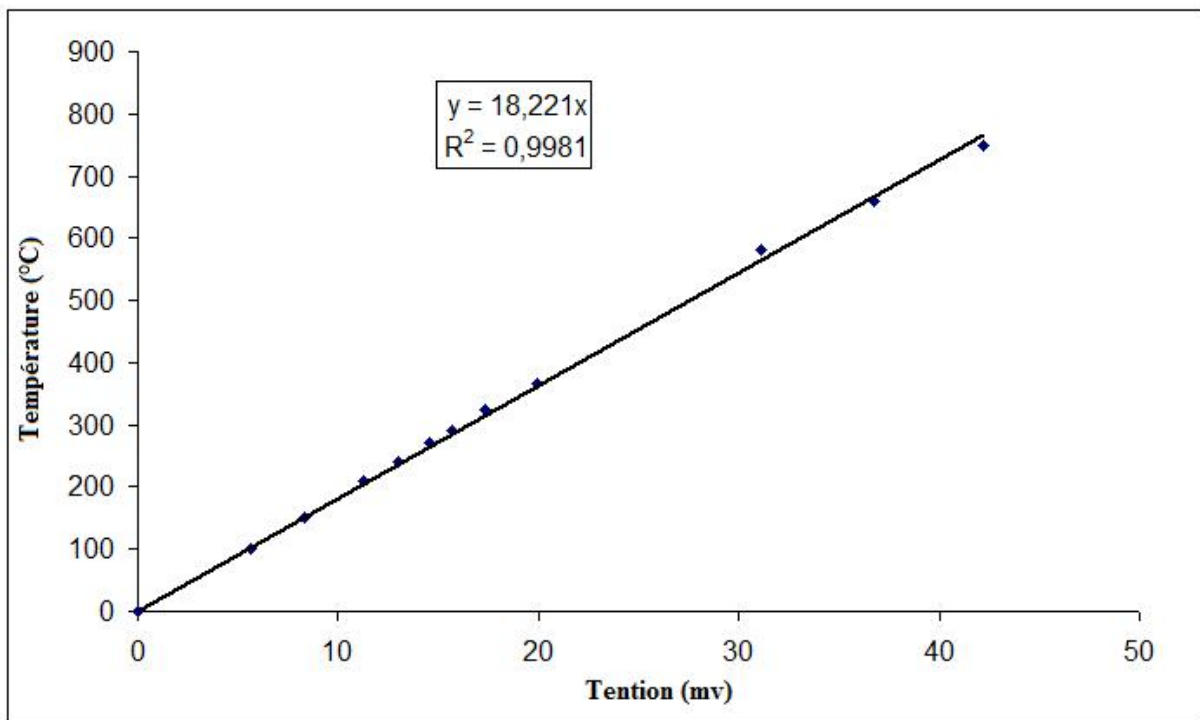


Fig 4.6 : Courbe d'étalonnage du four tubulaire.

Cette courbe montre que dans la gamme allant de 100 à 800°C; les recuits peuvent être réalisés avec une bonne fiabilité et une bonne précision.

4.5. Techniques d'analyse microstructurale

4.5.1. Analyses microscopiques

4.5.1.1. Microscopie optique

Les micrographies présentées dans ce travail ont été obtenues grâce à un microscope métallographique NIKON EPIPHOT 300. Outre sa grande facilité d'utilisation, l'avantage de ce microscope optique, est de permettre l'observation de grandes surfaces et de collecter ainsi une information globale sur l'aspect de la surface observée avec un grossissement qui varie de 5x à 1000 x. L'acquisition des données se fait par l'intermédiaire d'une caméra numérique Sony CCD Iris qui est reliée à un ordinateur.

Les analyses en microscopie optique ont été d'abord portées sur une analyse métallographique des surfaces puis des observations interfaciales des dépôts d'aluminium sur acier.

4.5.1.2. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage (MEB) de marque JEOL JSM 6830 est un appareil qui permet de réaliser des observations microscopiques et des microanalyses par EDS (énergie dispersive spectroscopy). Les différentes micrographies sont obtenues à l'aide des électrons secondaire (SE) avec une énergie de 25 keV, suffisante pour obtenir des rayonnements caractéristiques de tous les éléments présents dans nos échantillons. L'annexe 1 donne le principe de fonctionnement du MEB.

4.5.2. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X a été effectuée sur un diffractomètre de marque BRUKER AXS, modèle D8 ADVANCE. Le tube de rayons X est à anticathode en cuivre dont la longueur d'onde $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$.

Les diffractogrammes sont interprétés à l'aide du logiciel DIFFRAC-AT Socabim de Siemens en utilisant la base de données des fichiers JCPDS permettant d'identifier les phases cristallisées.

Brièvement, cette technique repose sur l'interaction élastique d'un mince faisceau monochromatique de photons X avec la matière cristallisée. La diffusion cohérente ou diffraction résultante permet l'obtention d'un diffractogramme et la détermination des distances réticulaires des plans diffractant en utilisant la loi de Bragg (eq (4.2)) ; pour une

longueur d'onde (λ) du rayonnement incident donnée, les paramètres réticulaires repérés par les indices de Miller (hkl) sont une fonction de l'angle de diffraction (θ). L'entier naturel (n) représente l'ordre de diffraction ; pour mémoire, l'intensité des raies d'ordre supérieur ou égal à 2 est généralement négligeable.

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \quad (4.2)$$

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

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

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

θ : Angle de diffraction (°).

Les paramètres de la diffraction utilisés lors de l'analyse des échantillons sont donnés par le tableau (4.3).

Tableau 4.3 : Paramètres de la diffraction.

$(Cu\alpha1)$ (Å)	$(Cu\alpha2)$ (Å)	2 θ initial (°)	2 θ final (°)	Pas(2 θ) (°)	Comptage/pas S	Voltage KV	Ampérage mA
1.5406	1.5439	10	88	0.05	0.6	40	40

4.6. Technique de caractérisations physique et mécanique des dépôts

4.6.1. Perte de masse

L'étude de mesure de la perte du poids a été réalisée à l'aide d'une balance numérique de marque KERN et de type ALS220-N. Des mesures ont été prises avec une incertitude de 0.1 mg pendant un mois par immersion en continu des échantillons dans l'eau de mer.

4.6.2. Micro dureté

Les essais de micro-dureté consistent à mesurer les dimensions de l'empreinte faite sur la surface de l'échantillon par un indenteur. Ceci est utile pour estimer la résistance à l'usure et étudier la structure du dépôt. Les mesures de la micro-dureté des dépôts ont été effectuées sur les surfaces des dépôts et le long des interfaces. Elles ont été réalisées avec un indenteur de type Vickers à Hv 0.025 pendant 30 secondes. L'appareillage utilisé est un duromètre SHIMADZU MICRO HARDNESS TESTER qui est équipé d'un pénétrateur diamant

Vickers.

La dureté Vickers (H_v) est calculée à l'aide de la formule de l'équation (4.3) :

$$H_v = \frac{1,854F}{D^2} \quad (4.3)$$

Où F est la charge appliquée en kgf et D la diagonale de l'empreinte en μm . Cet essai est appliqué principalement aux métaux, mais il peut être également appliqué aux céramiques avec de très faibles charges. La figure (4.7) illustre le principe de l'essai Vickers.

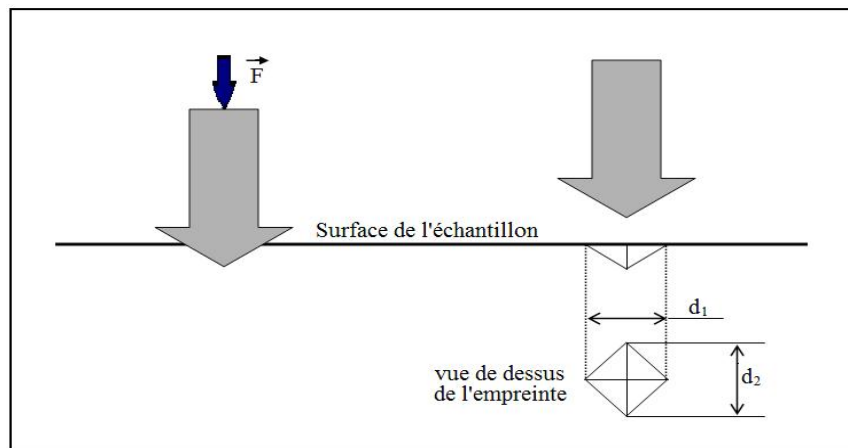


Fig 4.7 : Principe de l'essai Vickers

4.7. Technique d'analyse chimique

4.7.1. Spectroscopie d'Absorption Atomique

L'étude de la dissolution du fer est analysée par la spectroscopie d'absorption atomique à flamme de type SOLAAR. La spectrométrie par absorption permet de doser une soixantaine d'éléments chimiques à l'état de traces (mg/l). L'analyse se base sur l'absorption de photons des atomes à l'état fondamental.

L'élément à doser présent en solution est vaporisé dans une flamme produite par combustion d'un combustible (acétylène) et d'un comburant (air).

Le principe de l'analyse par absorption atomique est basé sur l'absorption d'une radiation par les atomes présents dans la flamme, caractéristiques de l'élément à doser et se présente sous forme de raies d'émission. La quantité de radiation absorbée est proportionnelle au nombre d'atomes de l'élément étudié se trouvant devant le faisceau.

L'analyse par absorption atomique obéit à la loi d'absorption de la lumière de Beer Lambert (eq (4.4)).

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon \ell C \quad (4.4)$$

A : Absorbance.

ε : Coefficient d'absorption ($\text{mg}^{-1} \cdot \text{cm} \cdot \text{l}^{-1}$).

I_0 : Intensité du rayon incident (A).

ℓ : Longueur du trajet optique (cm).

I : Intensité du rayon transmit (A).

C : Concentration.

La méthode d'analyse usuelle se fait par comparaison entre l'absorbance observée pour un échantillon inconnu, et l'absorbance observée pour un étalon de composition et concentration connues.

4.8. Technique électrochimique

4.8.1. Chaînes électrochimiques de mesure

La chaîne de mesure électrochimique utilisée dans cette étude expérimentale est de type PGP201, de marque Radiometer Analytical (fig (4.8)), pilotée par le logiciel Volta master 4.0.



Fig 4.8 : Photographie du potentiostat PGP201 de la chaîne électrochimique Voltalab Radiometer Analytical.

4.8.2. Cellule de mesure

Les essais électrochimiques ont été effectués dans une cellule thermostatée en verre pyrex, de forme cylindrique, d'une contenance de 250 ml; elle est surmontée d'un couvercle rodé, lui assurant une bonne étanchéité ; ce dernier est percé de cinq orifices rodés permettant le passage, en position fixe et reproductible, des électrodes de travail (ET), de référence (ER)

et auxiliaire ou contre électrode (CE), les deux autres orifices sont réservés au passage du thermomètre et de l'évent utilisé pour désaérer la solution, éventuellement. Cette cellule est reliée à un thermostat à circulation d'eau, permettant de fixer la température à 0.1°C près (fig (4.9)).

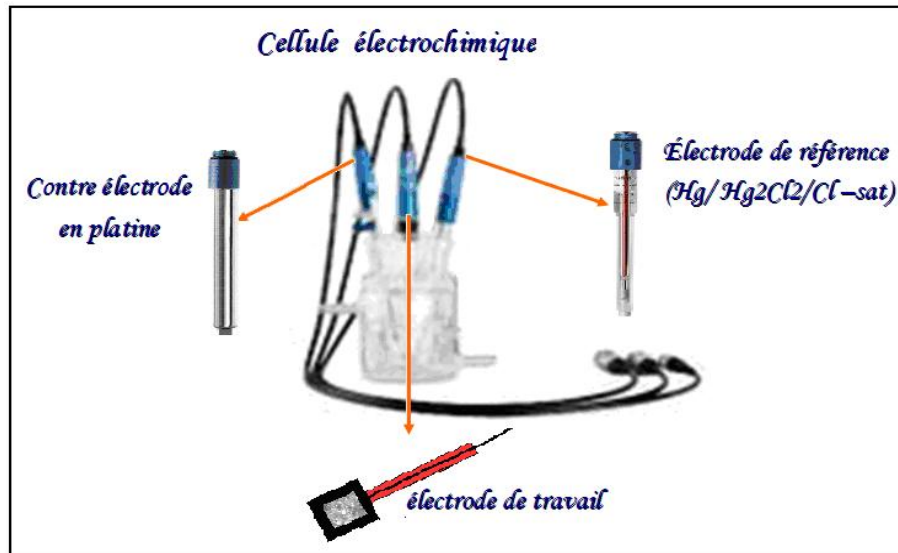


Fig 4.9 : Représentation schématique de la cellule de corrosion pour les mesures électrochimiques.

4.8.3. Montage à trois électrodes

Il est constitué d'une électrode de travail, d'une électrode de référence et d'une électrode auxiliaire. Ces trois électrodes sont raccordées au reste du circuit électrique par deux boucles électriques comme le montre la figure (4.10).

- Une première boucle constituée par l'électrode de travail, l'électrode de référence, la solution qui les sépare et un millivoltmètre de grande impédance d'entrée, permettant de mesurer le potentiel de l'électrode de travail par rapport à celui de l'électrode de référence. En effet, la grande impédance d'entrée du millivoltmètre minimise l'intensité du courant circulant dans cette maille; de surcroît, l'extrémité inférieure de l'électrode de référence peut être munie d'un capillaire dit de Haber-Luggin de manière à minimiser la distance entre les deux électrodes et rendre ainsi la résistance R_s de la solution négligeable. Avec ces deux précautions, la chute ohmique $R_s I$ est réduite à sa plus faible valeur.

- Une deuxième boucle, constituée de l'électrode de travail, de la contre électrode, de la solution qui les sépare et d'un milliampèremètre à faible résistance interne, permet de mesurer l'intensité du courant traversant l'électrode de travail.

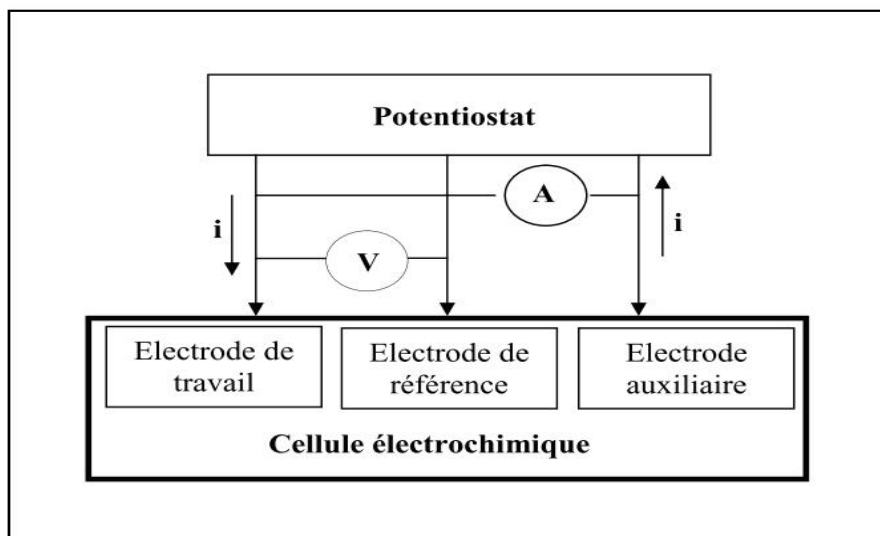


Fig 4.10 : Principe du montage à trois électrodes.

4.8.3.1. Electrode de référence

L'électrode de référence utilisée est une électrode au calomel saturé (ECS) de type XR110, de marque Radiometer. L'électrode au calomel saturé est composée de mercure métallique (Hg) en contact avec du calomel Hg_2Cl_2 lui-même en équilibre avec une solution de chlorure de potassium (KCl) saturée. Elle est symbolisée par $Hg, Hg_2Cl_2/Cl^-$ (solution KCl saturée). Le potentiel pris par l'électrode dépend uniquement de la concentration en ions chlorures.

La demi-équation d'oxydoréduction associée au couple Hg_2Cl_2/Hg est :



Le potentiel d'une telle électrode, appelée électrode au calomel saturé vaut: $E_{rév}=0.241V$ par rapport à l'électrode standard à l'hydrogène [3].

4.8.3.2. Electrode auxiliaire

L'électrode auxiliaire ou la contre électrode utilisée est une plaque en platine de forme carrée de 8mm de côté, type XM 120, de marque Radiometer Analytical.

4.8.3.3. Electrode de travail

C'est une électrode d'acier ou de dépôt d'aluminium sur acier réalisé par projection thermique à arc électrique, les électrodes n'ont subi aucun polissage sur les surfaces de dépôt

sauf l'électrode en acier qui représente le substrat sans dépôt qui est bien poli.

4.8.4. Préparation et mise en forme de l'électrode de travail

La caractérisation électrochimique des dépôts a nécessité la réalisation de petits échantillons, d'environ 1,5 cm x 1,0 cm de surface, découpée à partir d'une grande plaque. Le contact électrique entre l'interface métal/solution et le potentiostat est assuré par le soudage à l'étain d'un fil de cuivre, recouvert d'une gaine isolante, à la face arrière de l'échantillon; ce dernier est ensuite enrobé par une colle isolante de type Altico, de manière à ne laisser exposer au milieu corrosif que la surface du dépôt d'aluminium de l'échantillon (fig (4.11)).

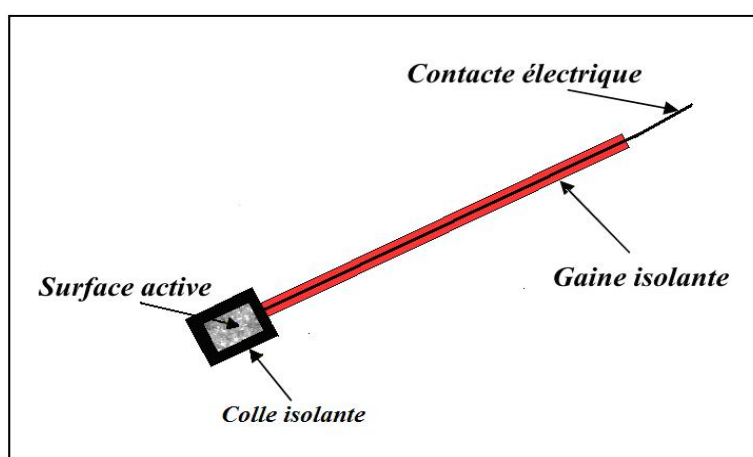


Fig 4.11 : Schéma de l'électrode de travail.

4.8.5. Préparation de l'état de surface des échantillons

Les échantillons Al/acier traités thermiquement et non traités n'ont subi aucune modification de leur état de surface (aucun polissage mécanique). Par contre l'échantillon en acier a subi un polissage mécanique de sa surface à l'aide d'une polisseuse de marque Presi de type Mecapol 2B, avec du papier abrasif de granulométrie 600, 800, 1000 et 1200 sous un filet d'eau puis la finition est faite avec du papier à feutre et à l'aide de la pâte diamantée.

Les électrodes de travail sont rincées à l'eau distillée avant chaque essai, afin d'obtenir des résultats fiables et reproductibles.

4.8.6. 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 qui contient des ions chlorures, connus pour leur provocation des phénomènes de piqûration.

4.8.7. Conditions expérimentales

Les solutions corrosives sont préparées par dissolution dans de l'eau distillée. La solution ainsi préparée a un pH neutre égal à 6.9.

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 avec agitation.

4.8.8. Méthodes d'études électrochimiques

4.8.8.1. Mesure du potentiel libre E

Le potentiel libre d'une interface mixte métal/solution est la limite du potentiel en fonction du temps $E=f(t)$, mesuré en circuit ouvert. Ce potentiel est également nommé potentiel au repos, potentiel en circuit ouvert, potentiel stationnaire, potentiel à l'abandon....

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

Le tracé des courbes de voltampérométrie nécessite la connaissance du potentiel libre; ce dernier permet de fixer le domaine de balayage de la rampe de potentiel. Le temps d'immersion de l'électrode dans le milieu du traitement anodique ou dans le milieu corrosif a été fixé à une demi-heure, temps suffisant pour atteindre l'état stationnaire, dans la plupart des cas.

4.8.8.2. Polarisation potentiodynamique

La méthode de polarisation potentiodynamique consiste à appliquer à une interface métal/solution se trouvant dans un état stationnaire une rampe de potentiel et d'enregistrer la caractéristique $\log(i)=f(E)$; cette dernière nous sur l'évolution du comportement électrochimique du matériau au contact du milieu corrosif.

La réaction électrochimique d'une interface métal /solution est régie par la polarisation π qui lui est appliquée. La densité du courant généré à l'interface électrode/électrolyte est représentée par une courbe $i = f(\pi)$, ou $\log i = f(\pi)$. Les courbes de polarisation des réactions

contrôlées par une cinétique d'activation suivent la loi de BütlerVölmer eq (4.6).

$$i = i_{cor} \left[e^{\frac{\alpha_a \cdot n_a \cdot F \cdot \pi}{R \cdot T}} - e^{-\frac{\beta_c \cdot n_c \cdot F \cdot \pi}{R \cdot T}} \right] \quad (4.6)$$

Où i_{cor} est la densité du courant de corrosion, α_a et α_c , les coefficients de transfert de charges anodique et cathodique, π la polarisation de l'électrode.

Le tracé en coordonnées semi-logarithmique laisse apparaître, loin de E_{cor} , l'existence de deux branches linéaires, dites droites de Tafel. Les pentes de ces deux droites, ou coefficients de Tafel β_a et β_c , et la densité du courant de corrosion sont représentatives du mécanisme réactionnel et de la vitesse de dissolution du métal, à l'état stationnaire [49].

Chapitre 5

Résultats et interprétation

5. RESULTATS ET INTERPRETATIONS

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

5.1. Caractérisation microstructurale

5.1.1. Caractérisation par microscopie optique

5.1.1.1. Caractérisations micrographiques des surfaces

L'analyse métallographique des dépôts d'aluminium, obtenus par projection à arc électrique sur de l'acier, nous a permis d'obtenir plusieurs informations sur l'état des surfaces et des interfaces de nos dépôts Al/acier : non recuit, dépôt recuit à 240°C, 450°C et 580°C.

La figure (5.1) montre la structure de la surface du dépôt réalisé par la projection thermique avant et après traitement.

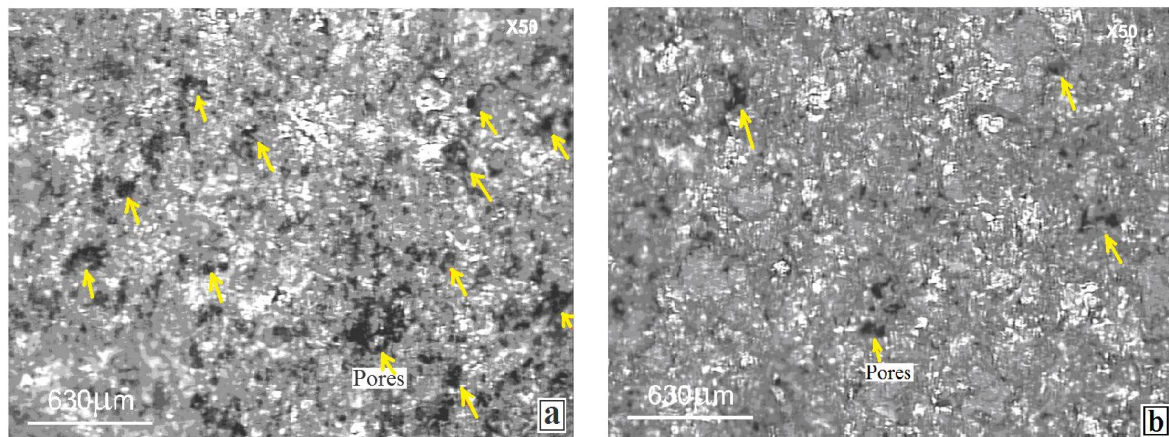


Fig 5.1 : (a) Micrographie à l'état brute du dépôt d'aluminium réalisé par projection thermique à température ambiante; (b) puis recuit à 450 °c.

La morphologie des surfaces représentées sur la figure (5.1 (a)), de l'échantillon non recuit et sur la figure (5.1 (b)) de l'échantillon recuit à 450 °C montre la rugosité du dépôt d'aluminium projeté, comme elle révèle aussi la présence d'une porosité importante indiquée par des flèches. La comparaison entre la surface de l'échantillon non recuit et de l'échantillon recuit à 450°C montre une diminution remarquable de la porosité.

La figure (5.2) représente un échantillon Al/Acier non recuit ayant subi un léger polissage.

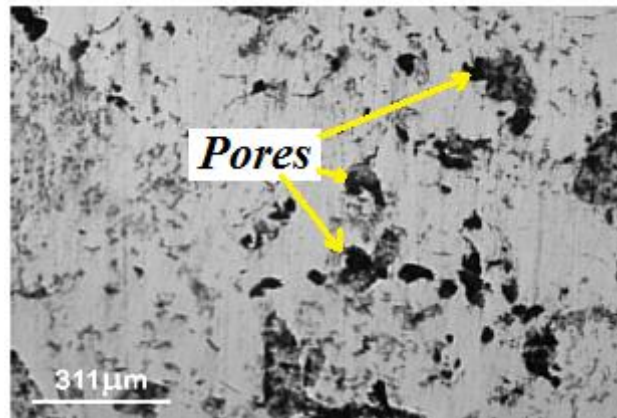


Fig 5.2 : Micrographie du dépôt Al/Acier après polissage.

Cette micrographie met en évidence la présence de porosités profondes dans le dépôt d'aluminium.

5.1.1.2. Caractérisations micrographiques des interfaces

Les figures (5.3) et (5.4) ci-après montrent la morphologie des interfaces du dépôt réalisé par projection thermique de l'échantillon non recuit et de ceux traités à différentes températures.

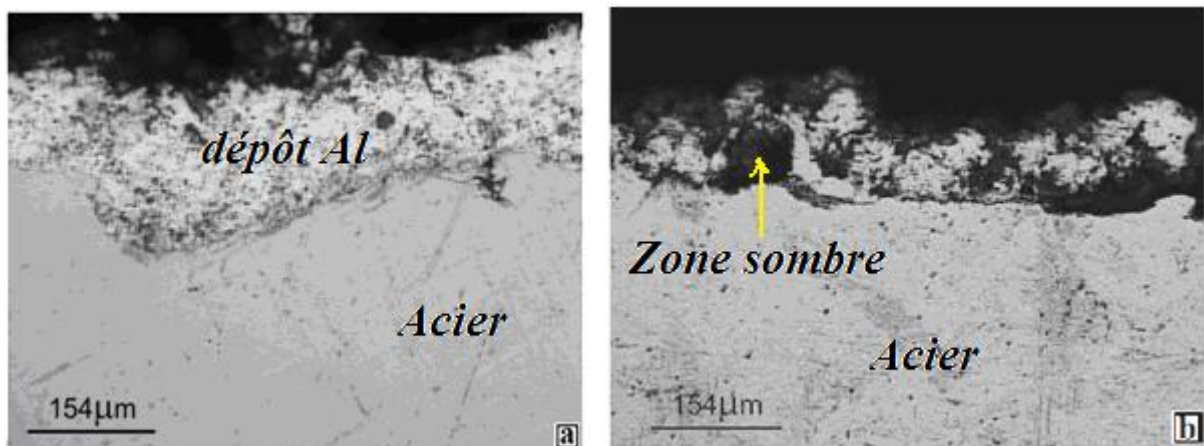


Fig 5.3: Micrographie de l'interface (a) non recuit; (b) recuit à 450 °C.

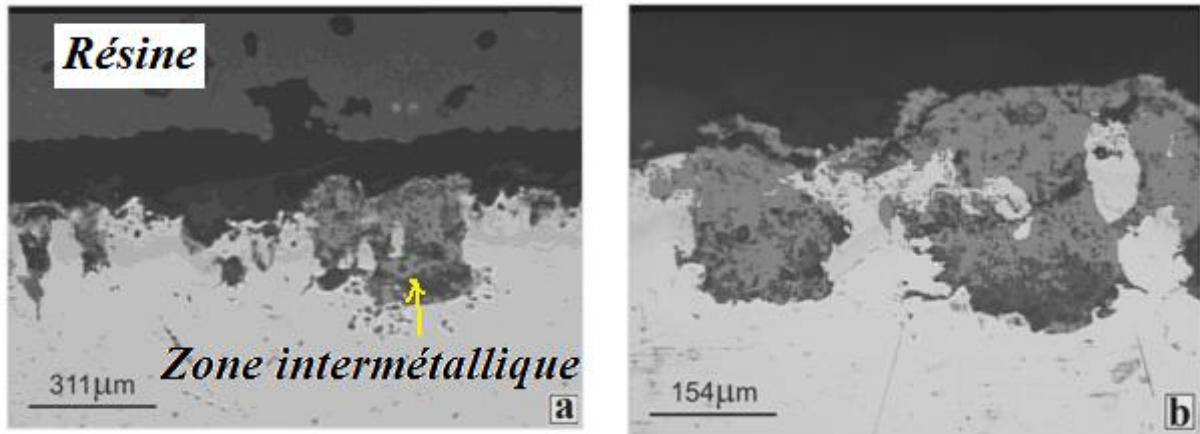


Fig 5.4 : Micrographie de l'interface recuit à 630°C

Ces différentes micrographies d'interfaces représentées par les figures (5.3) et (5.4), montrent que la structure des dépôts devient de plus en plus hétérogène. Les zones sombres peuvent représenter des oxydes, des inclusions ou des porosités.

La figure (5.3 (a)) représente l'interface du dépôt non recuit qui montre la rugosité de la surface du dépôt d'aluminium projeté et l'irrégularité de la surface du substrat.

On constate que le traitement thermique par recuit a provoqué un changement remarquable au niveau de la couche d'aluminium (fig (5.3 (b), 5.4)) par rapport à l'interface de l'échantillon non recuit représenté sur la figure (5.3 (a)).

On remarque :

- Une augmentation de la zone sombre qui représente l'oxyde.
- Une diminution de l'épaisseur de la couche d'aluminium déposée.
- La formation d'une nouvelle phase intermétallique entre l'aluminium et l'acier.

5.1.2. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)

5.1.2.1. Morphologie des surfaces du revêtement

Les caractérisations morphologiques et élémentaires représentent des données importantes dans la structure des dépôts.

La microscopie électronique à balayage permet de mieux observer l'état de surface de nos différents échantillons. Les résultats obtenus sont représentés sur les figures (5.5) à (5.7).

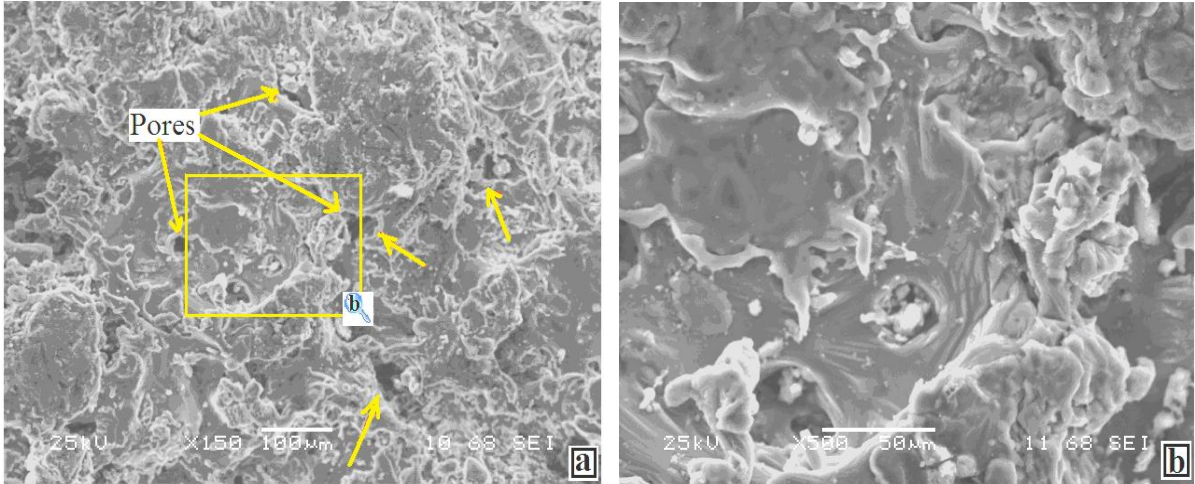


Fig 5.5 : Micrographie au MEB du dépôt sans traitement thermique.

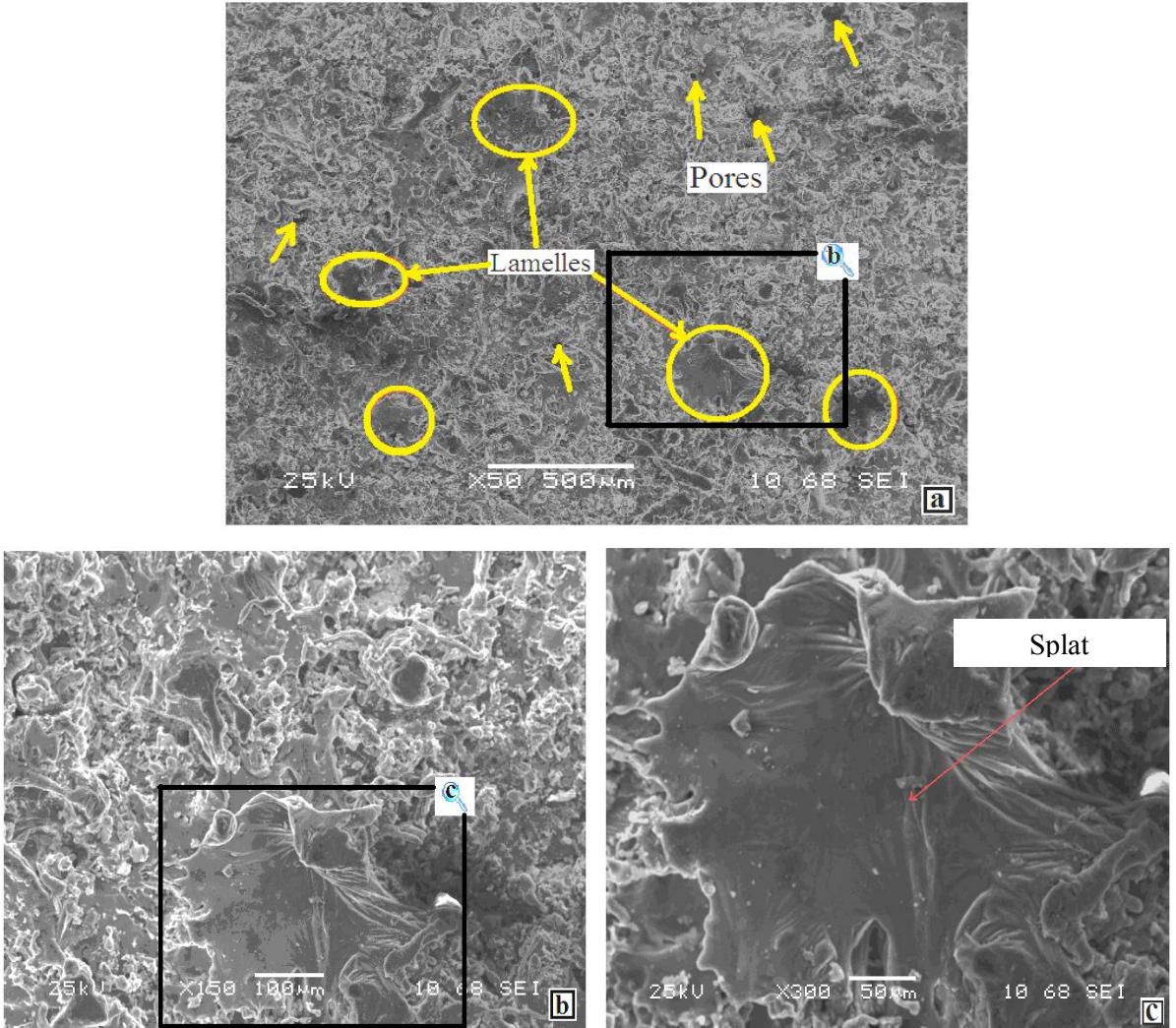


Fig 5.6 : Micrographie au MEB du dépôt recuit à 240°C.

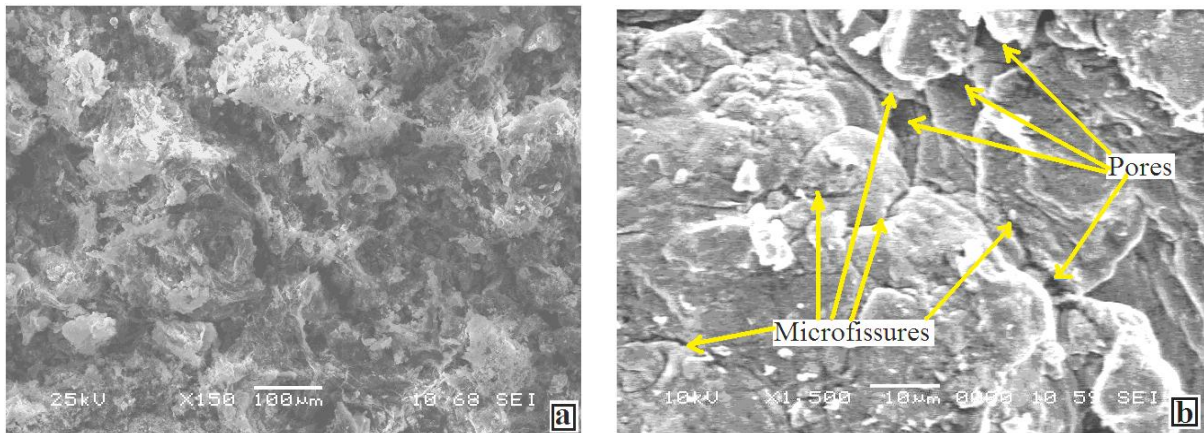


Fig 5.7 : Micrographie au MEB du dépôt recuit à 580°C.

On observe sur les micrographies de la figure (5.5) correspondantes à la vue de face du dépôt de l'échantillon non recuit et sur celle de la figure (5.6 (a)) du dépôt recuit à 240°C, une structure lamellaire typique des dépôts projetés thermiquement. Elle est plus ou moins hétérogène, on remarque que les dernières gouttelettes déposées (lamelles) sont caractérisées par leurs formes aplaties et éclaboussées [50], c'est ce qu'on appelle les splats (voir fig (5.6 (b)) et (5.6 (c))). La formation des splats s'explique par le faible transfert thermique des lamelles vers le substrat. La température reste élevée durant un temps plus long, ce qui maintient la tension de surface ainsi qu'une plus faible viscosité des particules étalées pendant plus longtemps et donc diminue le retrait des bords [38], c'est ce qui lui donne une telle forme (voir fig (5.6 (c))). Sachant que les caractéristiques de la microstructure dépendent d'une part, des paramètres des particules lors de l'impact (vitesse, taille, état de fusion et état chimique) et d'autre part, des paramètres du substrat (matériau, rugosité, état chimique de la surface et température) [51].

On remarque sur la figure (5.7 (a)), qui représente l'échantillon recuit à 580°C, un changement de morphologie de la surface causé par le traitement thermique. On observe la déformation de la surface du dépôt (disparition des splats) qui a pris un aspect particulier (peau d'orange) [9].

La figure (5.7 (b)) montre la présence des microfissures interlamellaires et des pores. Ces microfissures peuvent être dues à l'empilement des lamelles ou provoquées par le traitement thermique.

La figure (5.8) ci-après représente le spectre d'analyse EDS (energy dispersion spectroscopy) élémentaire sur la surface d'une lamelle.

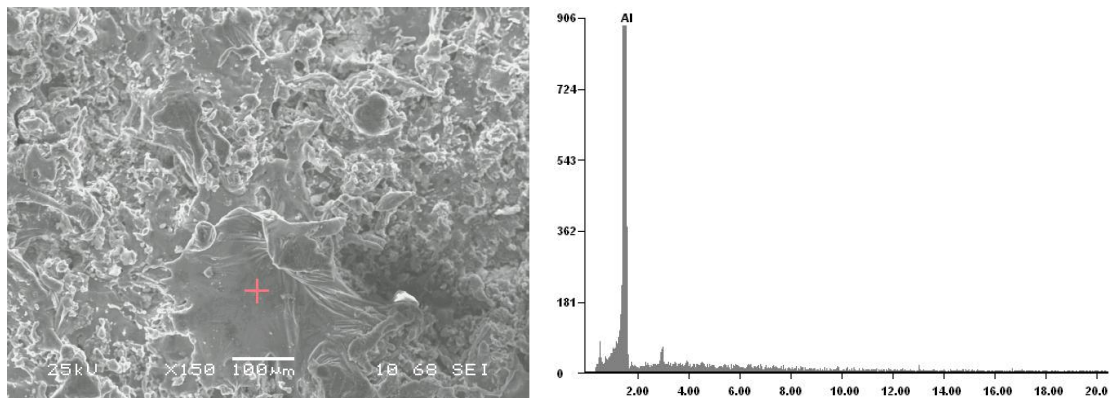


Fig 5.8 : Spectre d'analyse ponctuelle élémentaire sur la surface d'une lamelle.

L'analyse élémentaire ponctuelle faite sur la zone marquée par une croix (+) d'une des lamelles, comme l'indique l'image de la figure (5.8) et donnée sous forme de spectre, indique une composition totale de l'aluminium pur.

5.1.2.2. Caractérisation et analyse EDS des interfaces par MEB

Il est important d'étudier les caractéristiques des interfaces de notre revêtement aluminium/ acier afin de déduire la qualité de notre dépôt.

La figure (5.9) ci-après représente la micrographie obtenue par le microscope électronique à balayage de l'interface du dépôt aluminium/acier.

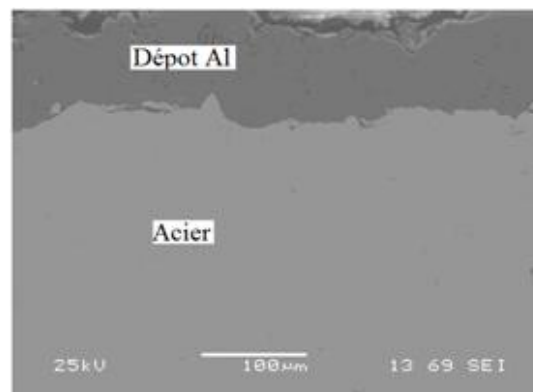


Fig 5.9: Micrographie de l'interface du dépôt non recuit.

La micrographie représentée sur la figure (5.9) permet d'observer la couche d'aluminium qui est représentée par la zone sombre et l'acier qui correspond à la zone claire.

a) - Caractérisation et analyse EDS du dépôt recuit à 325°C

L'interface du dépôt recuit à 325°C représentée sur la figure (5.10 (a)) montre un début de formation d'une phase intermétallique mis en évidence par un contraste différent. L'agrandissement de la zone de cette phase est représenté sur la figure (5.10 (b))

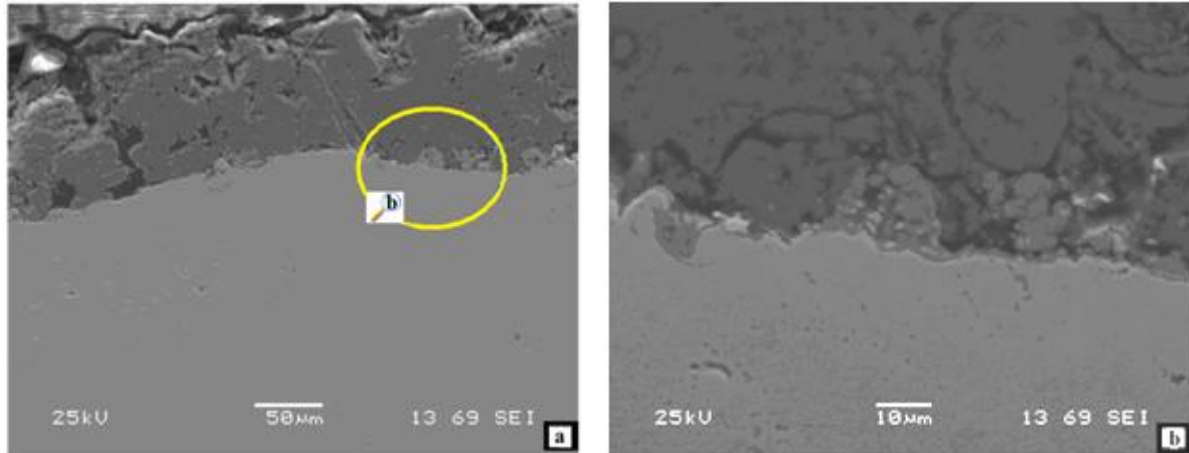


Fig 5.10 : Interface du dépôt aluminium / acier recuit à 325°C.

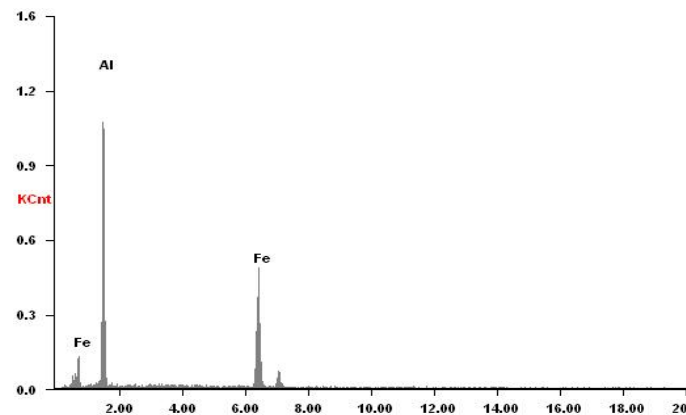


Fig 5.11 : Spectre EDS de l'analyse chimique globale de l'interface Al /acier recuit à 325°C de la figure (5.10 (b))

L'analyse à l'EDS à l'endroit b des éléments chimiques donnée par EDS, correspondant à la figure (5.10 (b)), est montrée par le spectre de la figure (5.11). Ce spectre correspond à une composition chimique constituée de 55 % d'aluminium et de 45% de fer, les pourcentages étant donnés en atomes. Cette phase apparaît uniquement sur des échantillons chauffés au-delà de 300°C environ.

b) - Caractérisation et analyse EDS du dépôt recuit à 450°C

La figure (5.12 (a)) montre la présence de trois zones de contrastes différents, la première zone représente le dépôt d'aluminium, la deuxième est la phase formée qu'on appelle la zone intermétallique et la troisième zone représente le substrat (acier). La figure (5.12 (b)) correspond au grossissement de la zone (b) de la figure (5.12 (a)).

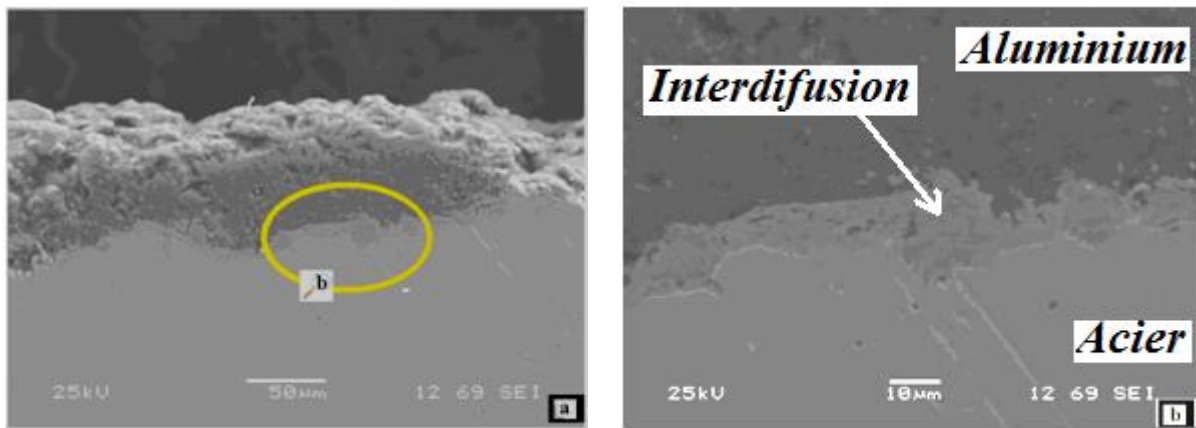


Fig 5.12 : Interface du dépôt aluminium/acier traité thermiquement à 450°C.

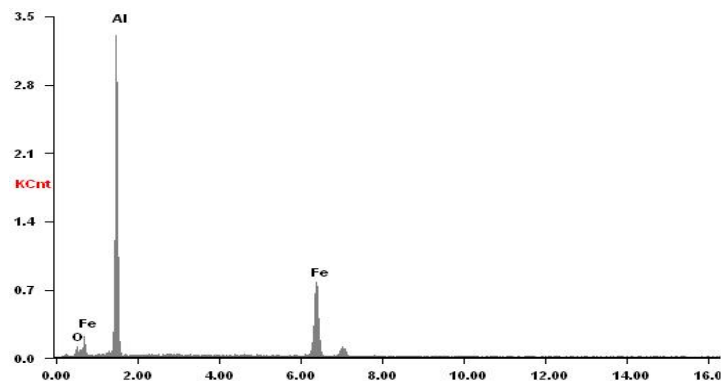


Fig 5.13 : Spectre EDS de l'analyse chimique globale de l'interface Al /acier traité à 450 °C de la figure (5.12 (b)).

L'analyse globale des éléments chimiques de l'image de la figure (5.12 (b)), donnée par EDS, est représentée par le spectre de la figure (5.13) correspondant à la composition chimique suivante : 60% Al, 36% Fe et 4 % O. (les pourcentages sont donnés en atomes).

La figure (5.14) représente la même micrographie d'un échantillon Al/acier recuit à 450°. Les spectres à côté de chaque micrographie représentent l'analyse ponctuelle EDS prise sur l'endroit indiqué par une croix (+).

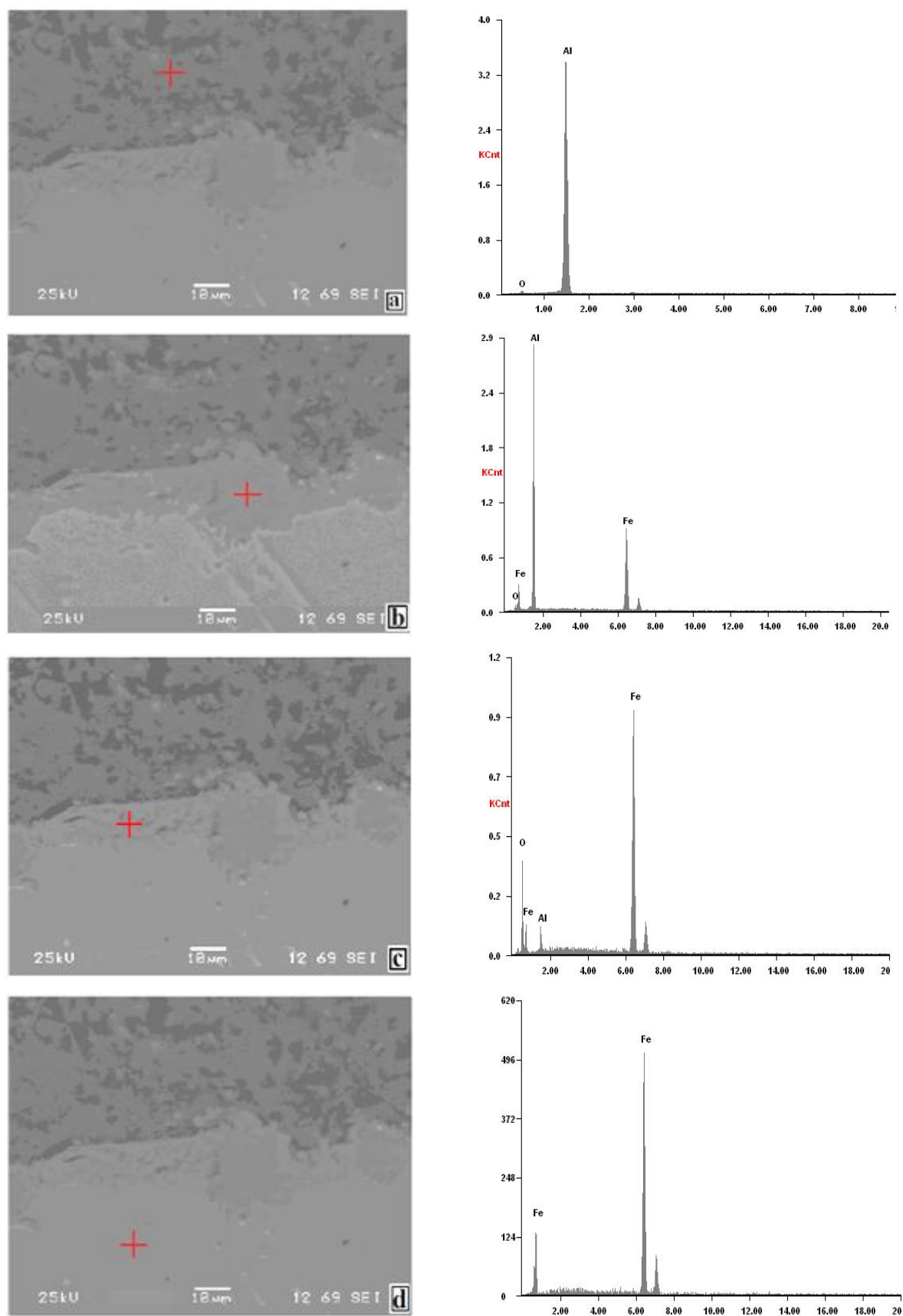


Fig 5.14 : Les différents points d'analyse de l'interface du dépôt aluminium / acier traité thermiquement à 450 °C et leurs spectres d'analyses.

Le tableau (5.1) résume les résultats des différentes analyses ponctuelles correspondant aux spectres EDS de la figure (5.14).

Tableau 5.1 : Composition chimiques ponctuelle de l'interface du dépôt recuit à 450 °C.

Points analysés	Elements					
	Aluminium		Fer		Oxygène	
	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
(a)	94.27	-	-	-	05.73	
(b)	55.84	69.44	41.47	24.92	02.69	05.64
(c)	04.70	06.45	76.88	50.95	18.42	42.60
(d)	-	-	100	100	-	-

L'analyse ponctuelle du dépôt d'aluminium au point choisit sur la figure (5.14 (a)) indique une présence majoritaire de l'aluminium à un pourcentage atomique de l'ordre de 94.27% et une faible quantité d'oxygène à 5.73%. La présence de l'oxygène, dans cette zone, peut être interprétée par la diffusion de l'oxygène à travers la surface du dépôt lors du traitement thermique à 450°C, éventuellement par l'oxydation des particules en vol d'aluminium lors de la projection thermique.

Sur la zone intermétallique proche de l'interface, deux points ont été choisis par rapport à la différence de leurs contrastes sur la micrographie obtenue par MEB. La première analyse correspondant à la marque (+) de la figure (5.14 (b)) met en évidence la formation d'un composé constitué de 69.44% d'aluminium et de 24.92 % du fer ainsi qu'une très faible quantité d'oxygène qui est de 5.64%. (Les pourcentages étant donnés en atomes). Le deuxième point choisit, indiqué sur la figure (5.16 (c)), correspond à une composition chimique constituée de 6.45 en pourcentage atomique d'aluminium, 50.95% de fer et 42.60% d'oxygène, ce qui implique une concentration majoritaire du fer et de l'oxygène, ceci suggère la formation d'un oxyde de fer à l'interface.

Pour le point représenté sur l'image (d) de la figure (5.14), il n'y a que la présence du fer à 100%, cet élément étant le constituant principal de l'acier.

A partir de toutes ces observations et ces analyses données par EDS, on peut dire que la phase intermétallique formée entre l'acier et l'aluminium lors du traitement thermique est due au phénomène de diffusion entre l'aluminium et le fer, les solutions solides formées pouvant être déduites à partir du diagramme Fe-Al représenté par la figure (5.15).

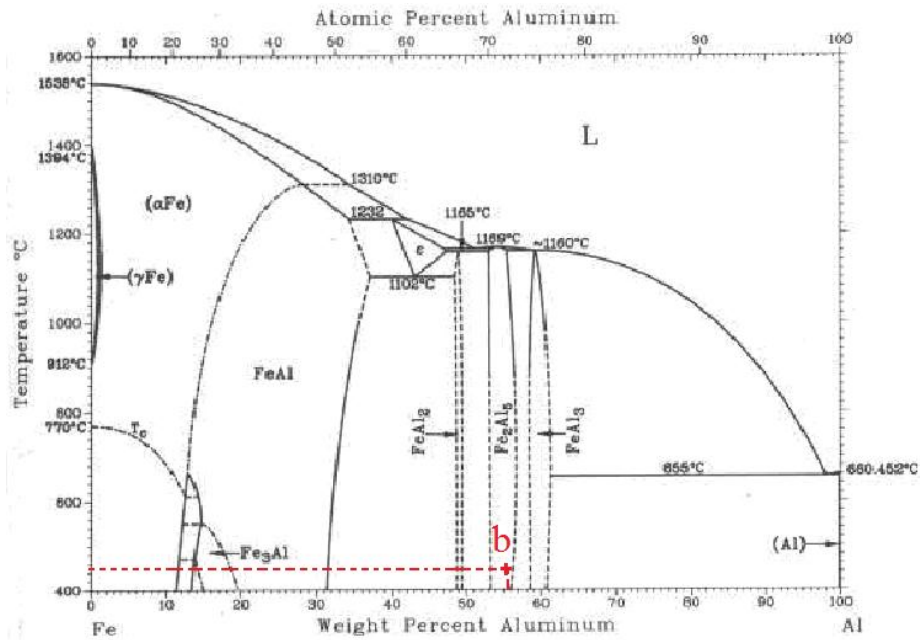


Fig 5.15 : Diagramme de phases du système Fe-Al ; **b** correspond à la solution solide obtenue dans notre expérience.

A partir des valeurs tabulées des concentrations par pourcentage en poids d'aluminium et du fer de l'échantillon recuit à 450°C et par extrapolation sur le diagramme Fe-Al comme le montre la figure (5.15), on déduit la formation de la phase Fe_2Al_5 au niveau de la zone analysée sur la figure (5.14 (b)), cette phase intermétallique a été obtenue par F. J. Pérez et al [52] lors d'un dépôt d'aluminium sur acier obtenu par la technique Chemical Vapor Deposition (CVD).

c) - Caractérisation et analyse EDS du dépôt recuit à 580°C

On observe sur la figure (5.16 (a)), qui représente l'interface de l'échantillon recuit à 580°C une zone importante de diffusion intermétallique Fe-Al dont on a effectué plusieurs agrandissements représentés sur les figures (5.16 (b)) et (5.16 (c)).

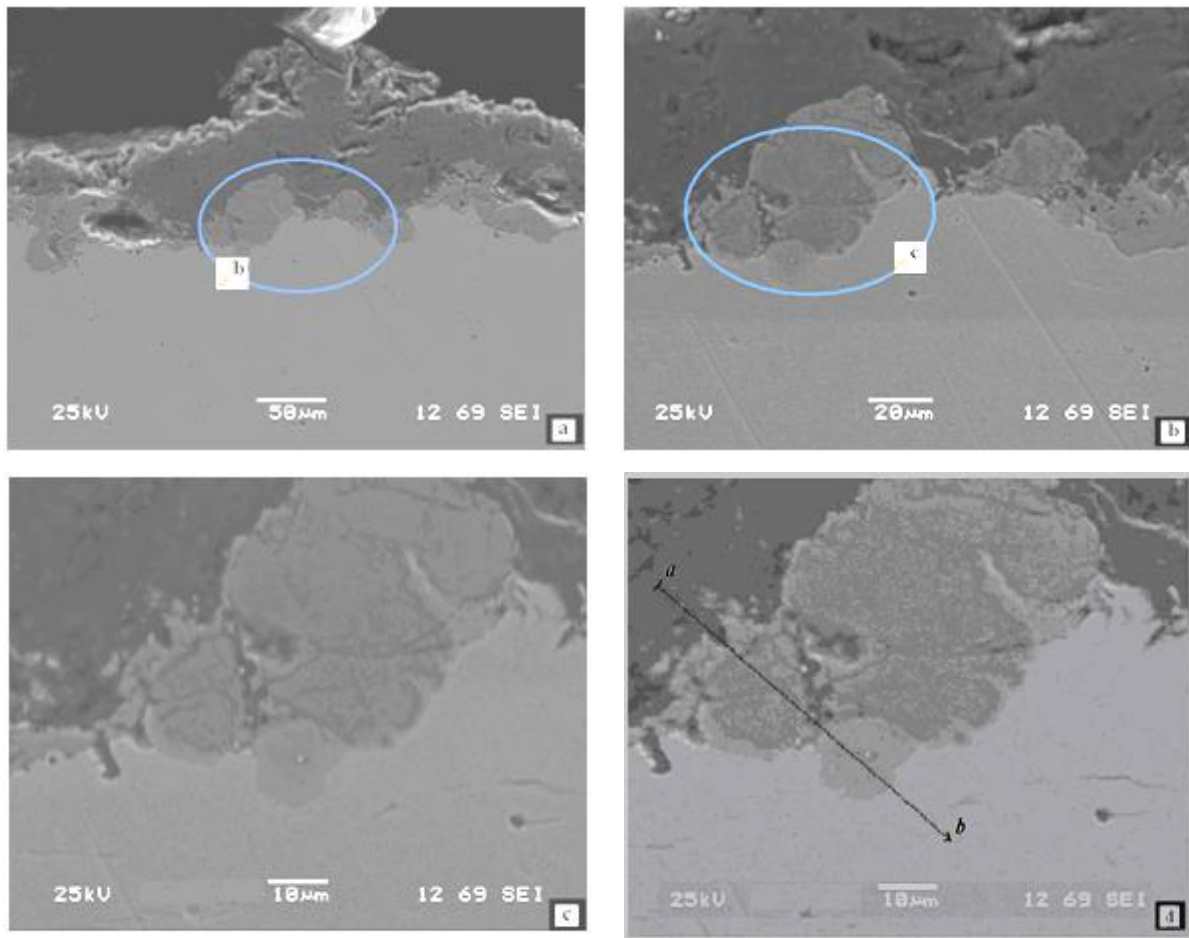


Fig 5.16 : Interface du dépôt aluminium / acier traité thermiquement à 580°C.

On remarque que la formation de cette zone de diffusion intermétallique du fer et de l'aluminium se fait d'une façon non uniforme, comme on peut constater aussi la présence de plusieurs contrastes au niveau de cette zone, ce qui est probablement dû à la formation de différents composés ou solutions solides de Fe-Al, ce qui nous a poussé à faire quelques analyses élémentaires ponctuelles par EDS correspondant aux différences de contrastes.

Un profil de concentration a été réalisé par EDS, le long d'une trajectoire allant du dépôt d'aluminium jusqu'à l'acier à travers la zone de diffusion, afin de déduire les différents paliers de diffusion ainsi que les différentes solutions solides formées sur cette zone, suivant la trajectoire *ab* représentée sur la figure (5.16 (d)).

La figure (5.17) ci-après représente les différents endroits analysés sur l'interface du dépôt Al/acier traité à 580°C ainsi que les spectres EDS qui leur correspondent.

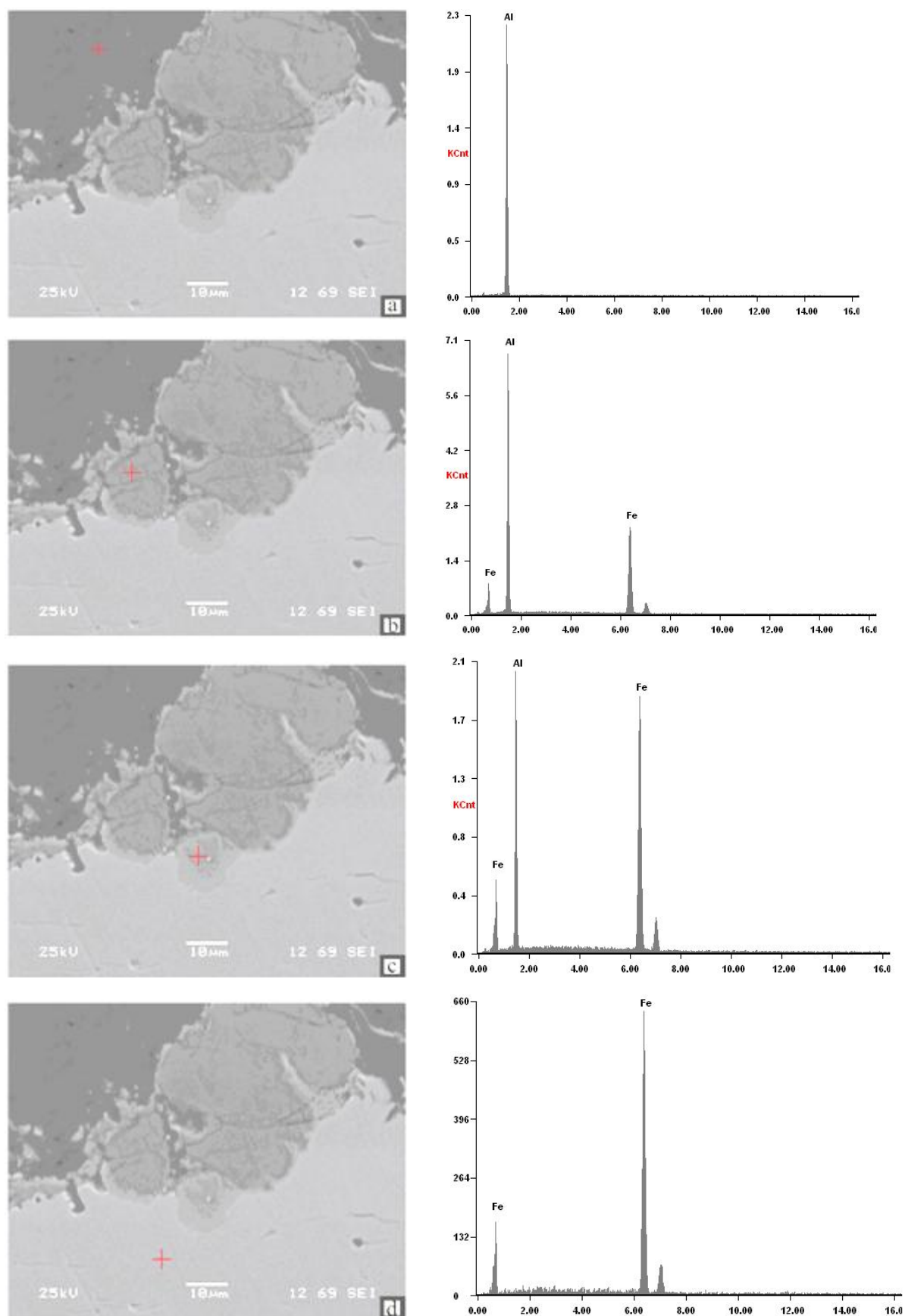


Fig 5.17 : Micrographies d'une interface d'un échantillon Al/acier recuit à 580°C. Les analyses EDS en face de chaque micrographie ont été effectuées sur l'endroit marqué (+).

Les résultats des différentes analyses ponctuelles effectuées sur les différentes parties de la zone de diffusion de l'échantillon recuit à 580°C sont présentés sur le tableau (5.2).

Tableau 5.2 : Compositions ponctuelles des éléments chimiques de l'interface de dépôt recuit à 580°C.

		Eléments					
		Aluminium		Fer		Oxygène	
Positions	Pourcentages	Wt%	At%	Wt%	At%	Wt%	At%
	(a)		100	100	-	-	-
(b)		55.46	72.05	44.54	27.95	-	-
(c)		36.70	54.54	63.30	45.46	-	-
(d)		-	-	100	100	-	-

D'après le tableau (5.2) récapitulant l'analyse élémentaire des différents points choisis correspondant aux figures (5.17), on remarque que la présence du fer est majoritaire dans l'acier et diminue progressivement pour devenir nulle lorsqu'on atteint le dépôt. L'aluminium est majoritaire dans le dépôt et diminue progressivement pour devenir nulle lorsqu'on atteint l'acier.

On remarque aussi une absence totale de l'oxygène dans l'analyse des différents points choisis. Ainsi, on peut déduire à l'aide du diagramme Fe-Al (fig (5.18)) la nature des solutions solides formées lors des traitements thermiques.

L'analyse ponctuelle de la figure (5.17 (c)) indique la présence des deux solutions solides FeAl et FeAl₂, par contre l'analyse ponctuelle de la figure (5.18 (b)) indique la présence et la formation de la phase Fe₂Al₅.

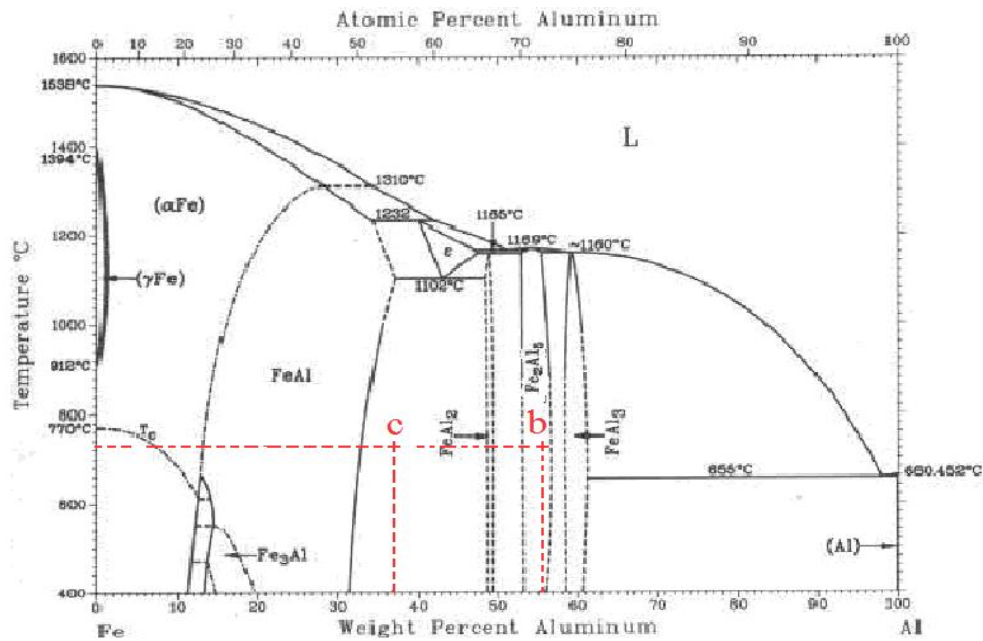


Fig 5.18 : Diagramme Fe-Al. Les points **b** et **c** correspondent aux solutions solides obtenues dans nos expériences.

La figure (5.19) ci-après regroupe le profil du fer et de l'aluminium le long de la trajectoire *ab*.

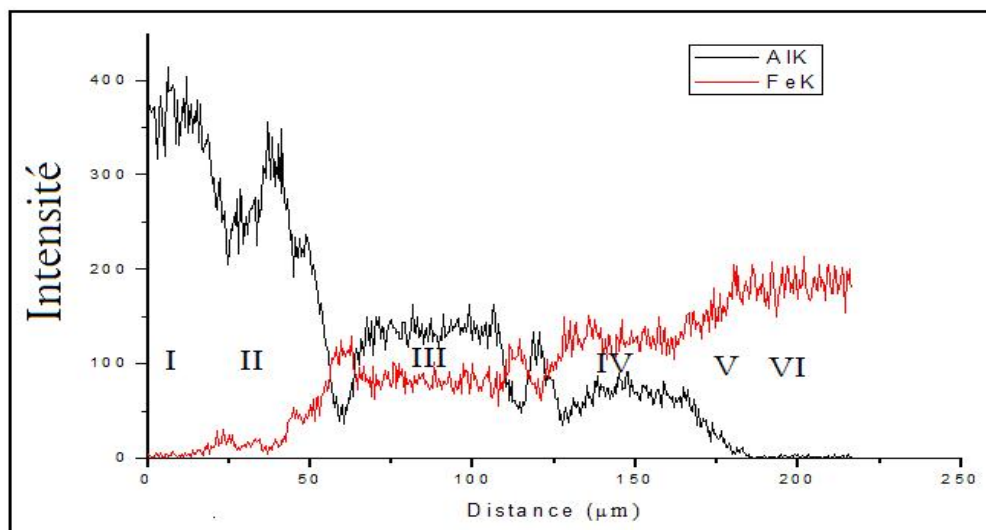


Fig 5.19 : Profils de concentration de l'aluminium et du fer

Ce profil met en évidence 6 zones distinctes :

- Zone I : Couche superficielle d'aluminium;
- Zone II: Zone d'interdiffusion de d'aluminium dans les deux solutions solides ;

- Zone III : 1^{er} plateau de concentration constante qui correspond à la formation d'une zone de Fe_2Al_5 ;
- IV : 2^{ème} plateau de concentration constante qui correspond à la formation de FeAl et FeAl_2 ;
- Zone V : zone de diffusion de l'aluminium dans le substrat;
- Zone VI : substrat.

La formation de ces alliages est d'autant plus avantageuse que les alliages de fer et de l'aluminium ont des propriétés très intéressantes. En effet, un alliage Fe/Al à 8% de Al possède la même résistance à l'oxydation qu'un alliage à 20% Cr et 80% Ni dans le milieu marin [5].

5.1.2.3. Mesure de l'épaisseur

Le microscope électronique révèle que le dépôt d'aluminium projeté thermiquement sur l'acier n'est pas uniforme comme on l'a constaté sur la figure (5.9).

Les valeurs de l'épaisseur obtenues par MEB résultent de la moyenne des mesures réalisées sur différentes parties de l'échantillon non recuit et la valeur moyenne trouvée est de 0.1 mm soit environ 100 μm .

L'observation des interfaces des échantillons recuits à 325°C, 450°C et 580°C par MEB met en évidence une diminution de l'épaisseur du dépôt d'aluminium avec l'augmentation de la température de recuit, phénomène qui est dû à :

- L'augmentation du taux d'oxyde avec l'augmentation de la température du traitement thermique par recuit.
- La diffusion intermétallique Fe/Al.

5.1.3. Le comportement des échantillons dans l'eau de mer

Des essais de corrosion en eau de mer en solution à 35g/l de NaCl ont été effectués sur nos échantillons. Les immersions ont duré 30 jours pour l'eau de mer et 20 jours pour la solution de NaCl. A la fin des immersions, des caractérisations par microscopie optique et MEB (avec analyse EDS) ont été réalisées.

5.1.3.1. Etude du phénomène de corrosion

La figure (5.20) ci-après représente l'état de surface d'un échantillon qui est recuit à 630°C, immergé dans une solution de NaCl pendant 20 jours.

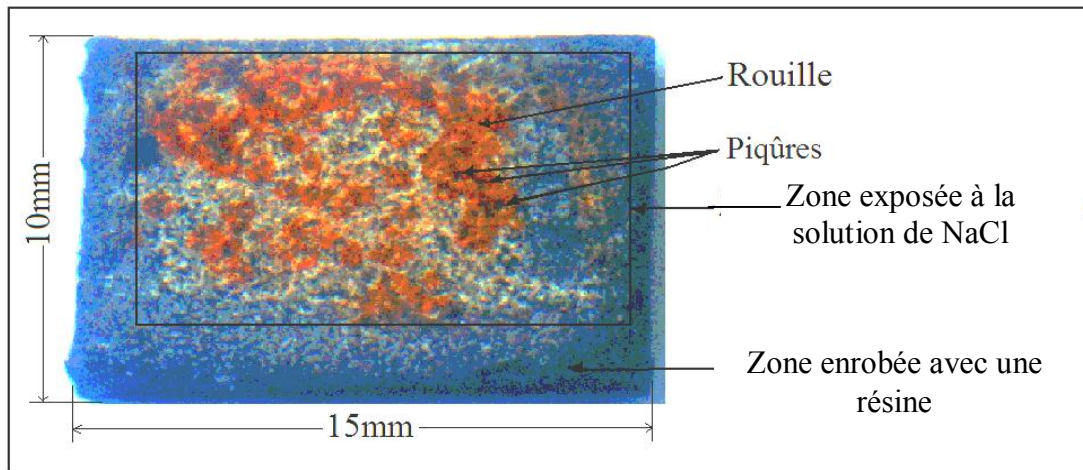


Fig 5.20 : Surface du dépôt recuit à 630°C immergé dans une solution de NaCl pendant 20 jours.

Sur la surface de l'échantillon de la figure (5.20), on observe l'apparition de quelques colonies de rouille d'une couleur rouge brique. Ce phénomène est observé uniquement sur les échantillons ayant subi un traitement thermique à haute température (au-delà de 500°C).

5.1.3.2. Micrographie des piqûres

La micrographie de la figure (5.21) représente la surface de l'échantillon recuit à 630°C après 20 jours d'immersion dans une solution à 3,5% de NaCl. La morphologie de cette surface a été observée après rinçage de l'échantillon aux ultrasons et représenté par la micrographie de la figure (5.22).

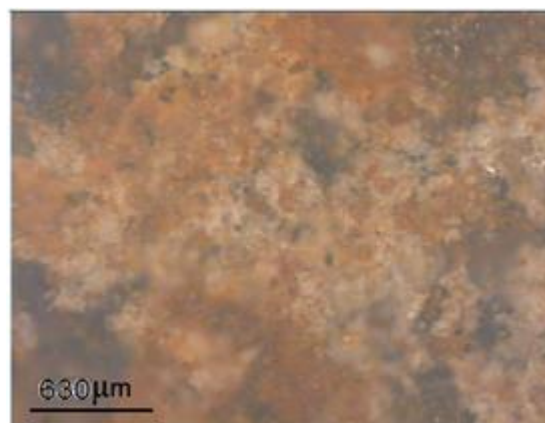


Fig 5.21 : Micrographie de la surface d'un dépôt recuit à 630°C immergé dans une solution à 3,5% de NaCl pendant 20 jours.

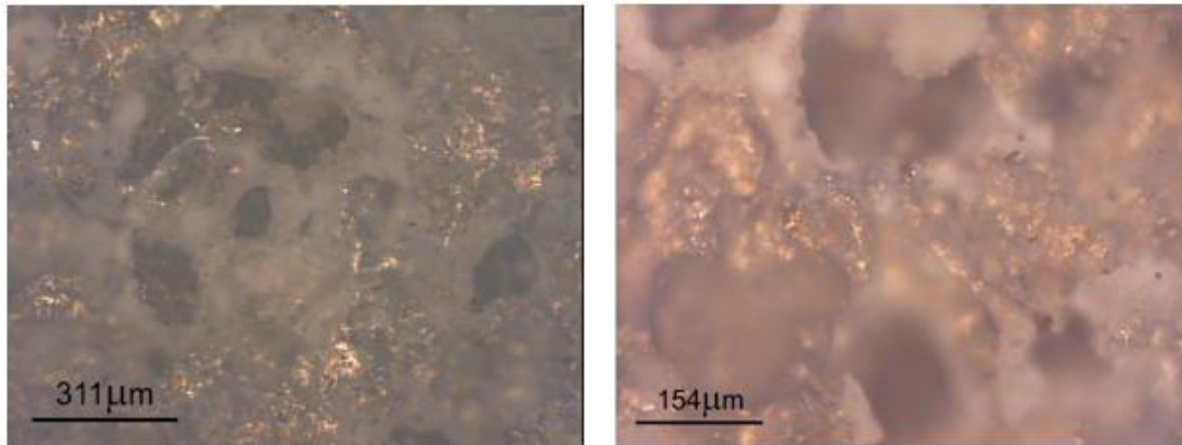


Fig 5.22 : Micrographie de la surface de dépôt recuit à 630°C immergé dans une solution à 3,5% de NaCl pendant 20 jours (après rinçage et séchage).

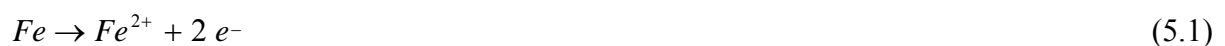
La rouille formée sur la surface de l'échantillon est le produit de dissolution du substrat (acier) à travers la couche du dépôt (aluminium), provoqué par l'attaque agressive des chlorures qui se traduit par le phénomène de corrosion localisée (corrosion par piqûre). Les micrographies de la figure (5.22), représentent quelques piqûrations provoquées sur la surface du dépôt.

5.1.3.3. Mécanisme réactionnelle des piqûres

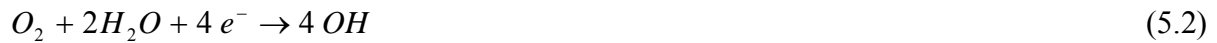
Lors de la corrosion, il y a une formation de pile de corrosion entre la surface extérieure (passive et cathodique) et l'intérieur de la piqûre (actif et anodique). Le rapport surfacique entre l'anode et la cathode étant très petit, la corrosion devient très rapide à l'intérieur de la piqûre. Ainsi les cavités formées s'approfondissent très vite.

La propagation des piqûres entraîne une dissolution du fer et le maintien d'un degré d'acidité élevé au fond de la piqûre par hydrolyse des ions du fer dissous.

Le processus de propagation de la piqûre est illustré dans la figure (5.23), pour la piqûration d'un acier dans une solution de chlorure de sodium neutre et aérée à travers un dépôt poreux d'aluminium. La réaction de dissolution anodique du fer au fond de la piqûre est la suivante:



Cette réaction anodique du fer est équilibrée par la réaction cathodique à la surface adjacente.



La réduction de l'oxygène se poursuit tandis qu'à l'intérieur de la piqûre, les ions positifs produits par la dissolution rapide du métal qui sont en excès sont neutralisés par les ions chlorure. La concentration élevée en Fe^{2+} à l'intérieur de la piqûre résulte de la migration des ions chlore Cl^- pour maintenir la neutralité. L'oxydation s'accélère suite à l'hydrolyse des ions chlore en hydroxyde et en un acide libre. L'intérieur de la piqûre étant concentré en Cl^- , la dissolution de l'oxygène n'y est pas permise.



Par contre à l'entrée de la piqûre là où le milieu est neutre et aéré, le produit de corrosion du fer est la rouille, $Fe(OH)_3$, qui se forme selon les réactions:



Le produit final qui se forme à l'extérieur et tout autour du pore est le $Fe(OH)_3$ (l'hydroxyde ferrique) [5].

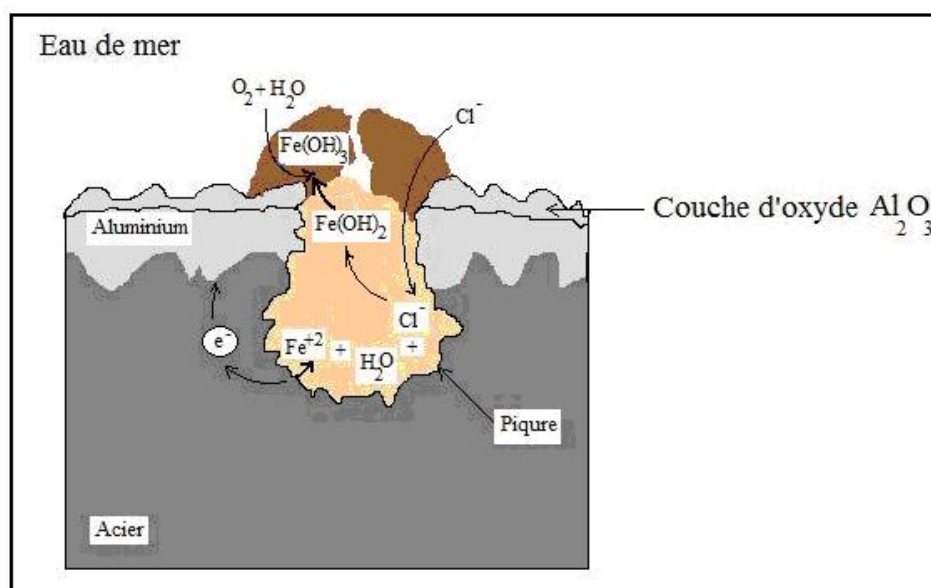


Fig 5.23 : Schéma explicatif du mécanisme réactionnel d'une piqûre traversant le dépôt.

Le mécanisme réactionnel de piqûre qui se produit à la surface de l'aluminium dans le cas des échantillons non recuits ou recuits à basses températures (170°C, 240°C, 325°C, et 450°C), provoqué par l'attaque des ions chlorures est schématisé par la figure (5.24).

Les processus anodiques et cathodiques de la corrosion de l'aluminium dans l'eau de mer sont la dissolution d'aluminium et la réduction de l'oxygène, respectivement selon les deux réactions suivantes [2]:



Par conséquent, Al^{3+} réagit avec les OH^{-} pour former l'hydroxyde d'aluminium comme suit :



Les précipités d'hydroxyde de l'aluminium peu soluble sur la surface se transforment par la suite graduellement en oxyde d'aluminium ayant pour résultat la formation du film passif [53]:



L'eau de mer se compose principalement d'environ 3,5% du chlorure de sodium (NaCl) et beaucoup d'autres ions. Les ions de chlorure peuvent facilement pénétrer le film d'oxyde d'aluminium. Ce dernier n'offre pas la protection suffisante contre les anions agressifs et la dissolution du substrat en aluminium se produit une fois exposé à la solution corrosive. La solubilité du film d'oxyde augmente à $pH < 4$ et $pH > 8.5$ [54].

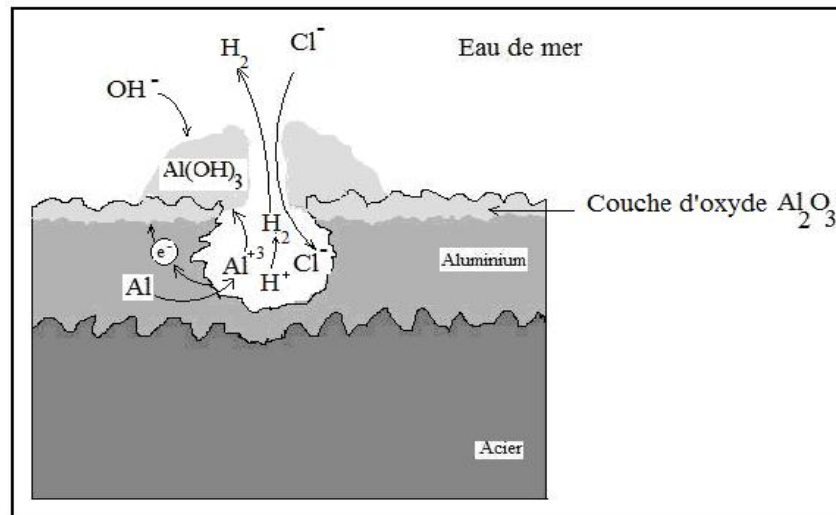


Fig 5.24 : Schéma explicatif du mécanisme réactionnel d'une piqûre au niveau du dépôt d'aluminium.

5.1.3.4. Caractérisation et analyse par EDS des échantillons immergés dans l'eau de mer

Des micrographies MEB et des analyses par EDS ont été réalisées afin d'étudier le comportement de chaque échantillon et son état de surface lors de son immersion dans l'eau de mer.

a) Caractérisation et analyse par EDS de l'acier

Les figures (5.25 (a)) et (5.25 (b)) montrent l'état de surface de l'acier après l'immersion dans l'eau de mer pendant 30 jours.

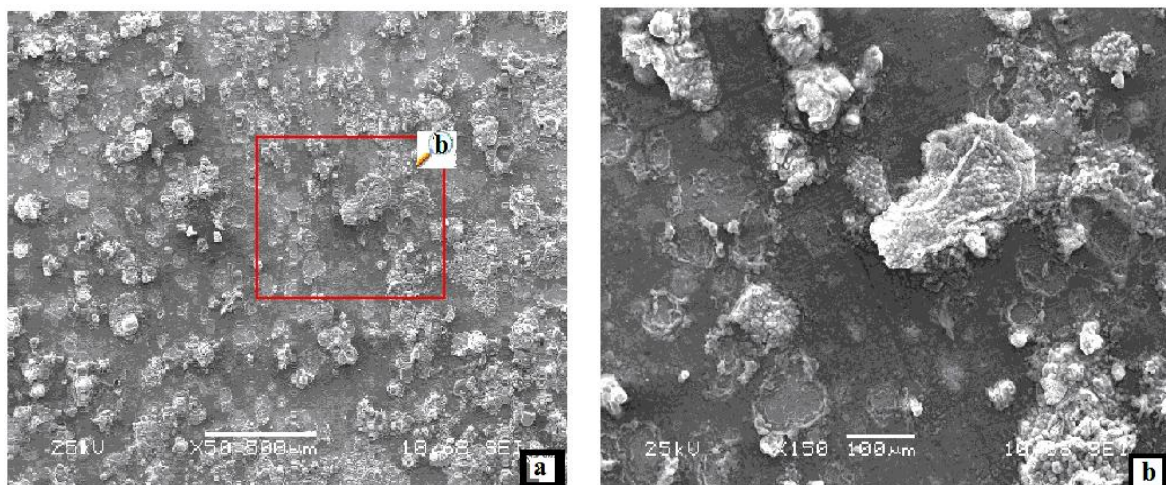


Fig 5.25 : Micrographie par MEB de la surface de l'acier après 30 jours d'immersion dans l'eau de mer.

L'acier utilisé comme substrat est immergé dans l'eau de mer après avoir subi un polissage. On remarque qu'il ya formation d'agrégats sur la surface de l'échantillon.

Une analyse globale et une analyse ponctuelle ont été réalisées par EDS afin de mettre en évidence les modifications de surface résultant de l'immersion. Le résultat est donné par le spectre de la figure (5.26) et le tableau (5.3).

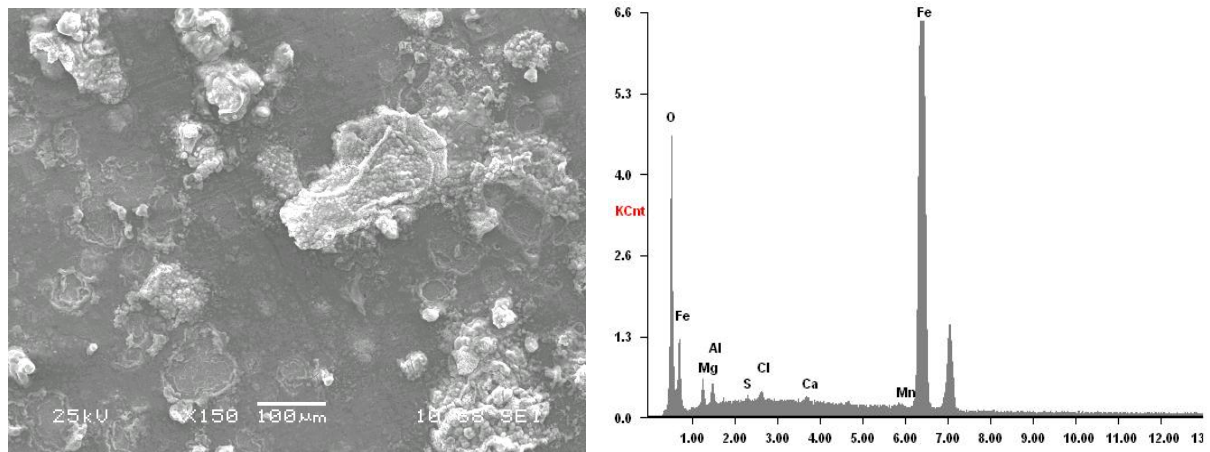


Fig 5.26 : Analyse chimique élémentaire globale pour un échantillon d'acier immergé pendant 30 jours dans l'eau de mer

Tableau 5.3 : Tableau comparatif des analyses chimiques élémentaires données par EDS pour un échantillon d'acier utilisé comme substrat avant et après immersion.

Elément ►	<i>Composition atomique (%)</i>								
	Al	Si	S	Mn	Fe	O	Mg	Cl	Ca
Avant immersion	00.42	00.36	00.04	00.62	98.56	-	-	-	-
Après immersion	01.52	-	00.22	00.44	73.05	21.17	02.85	00.51	00.24

A partir de la figure (5.26) et du tableau (5.3), on constate que la surface de l'échantillon est essentiellement composée de fer et d'oxygène. Ce dernier élément n'était pas observé sur la surface. Ceci signifie que l'acier s'est oxydé pendant l'immersion en eau de mer.

La figure (5.27) représente une analyse ponctuelle sur un amas présent en surface et provenant de l'immersion. L'endroit analysé est marqué par une croix (+).

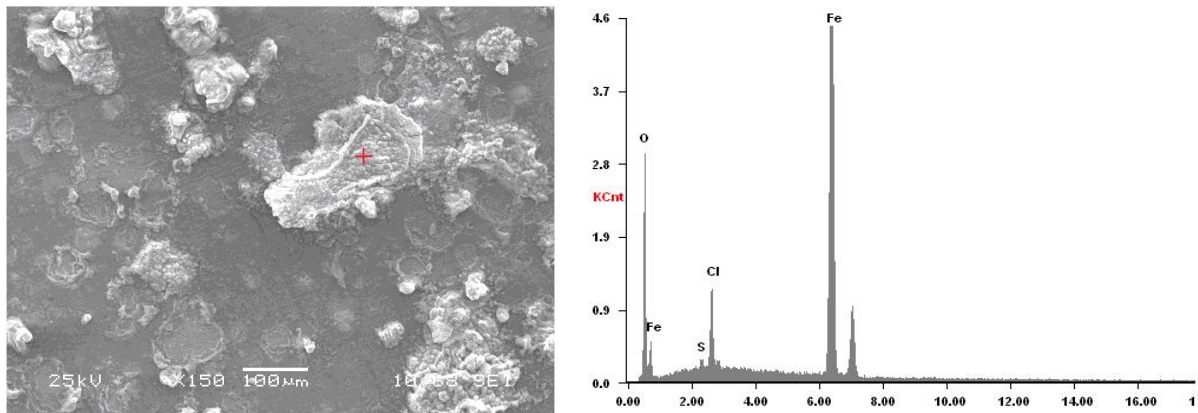


Fig 5.27 : Analyse chimique élémentaire ponctuelle pour un échantillon d'acier immergé pendant 30 jours dans l'eau de mer.

Sur le spectre EDS de cette figure, on constate qu'en plus du fer et de l'oxygène, il y a un pic important de chlore et des traces de soufre. Ceci suggère la fixation d'ions chlorures sur la surface de l'acier.

b) Caractérisation et analyse par EDS du dépôt Al/acier recuit à 325°C

Les micrographies de la figure (5.28) représentent la surface d'un échantillon Al/acier traité thermiquement à 325°C et immergé dans l'eau de mer pendant 30 jours.

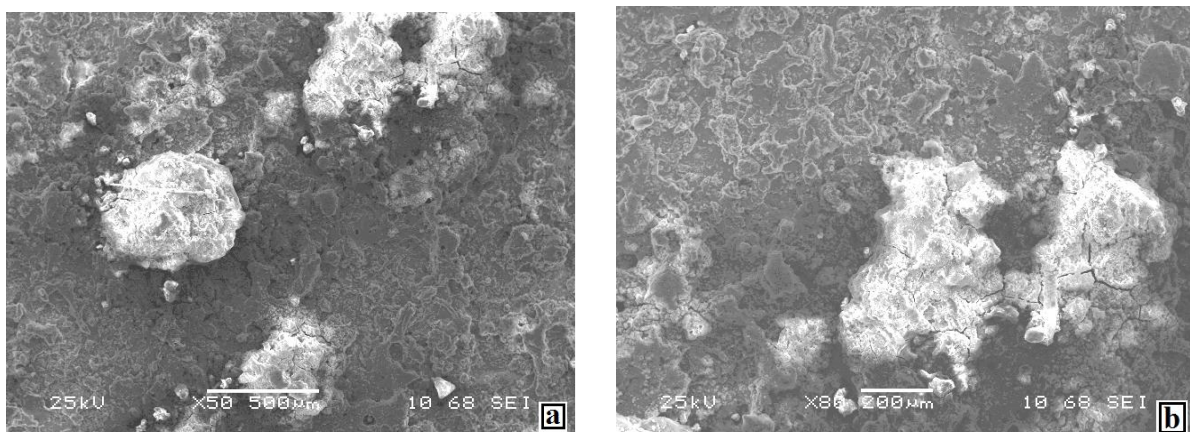


Fig 5.28 : Micrographie d'un dépôt Al/acier traité thermiquement à 325°C et immergé dans l'eau de mer pendant 30 jours.

On note sur les images de la figure (5.28) la formation de quelques flocons blancs à la surface de l'aluminium, qui représentent le produit de corrosion par piqûre de l'aluminium [9]. L'analyse par EDS des différentes zones de la surface de la figure (5.28 (b)) sont données sous forme de spectres sur la figure (5.29).

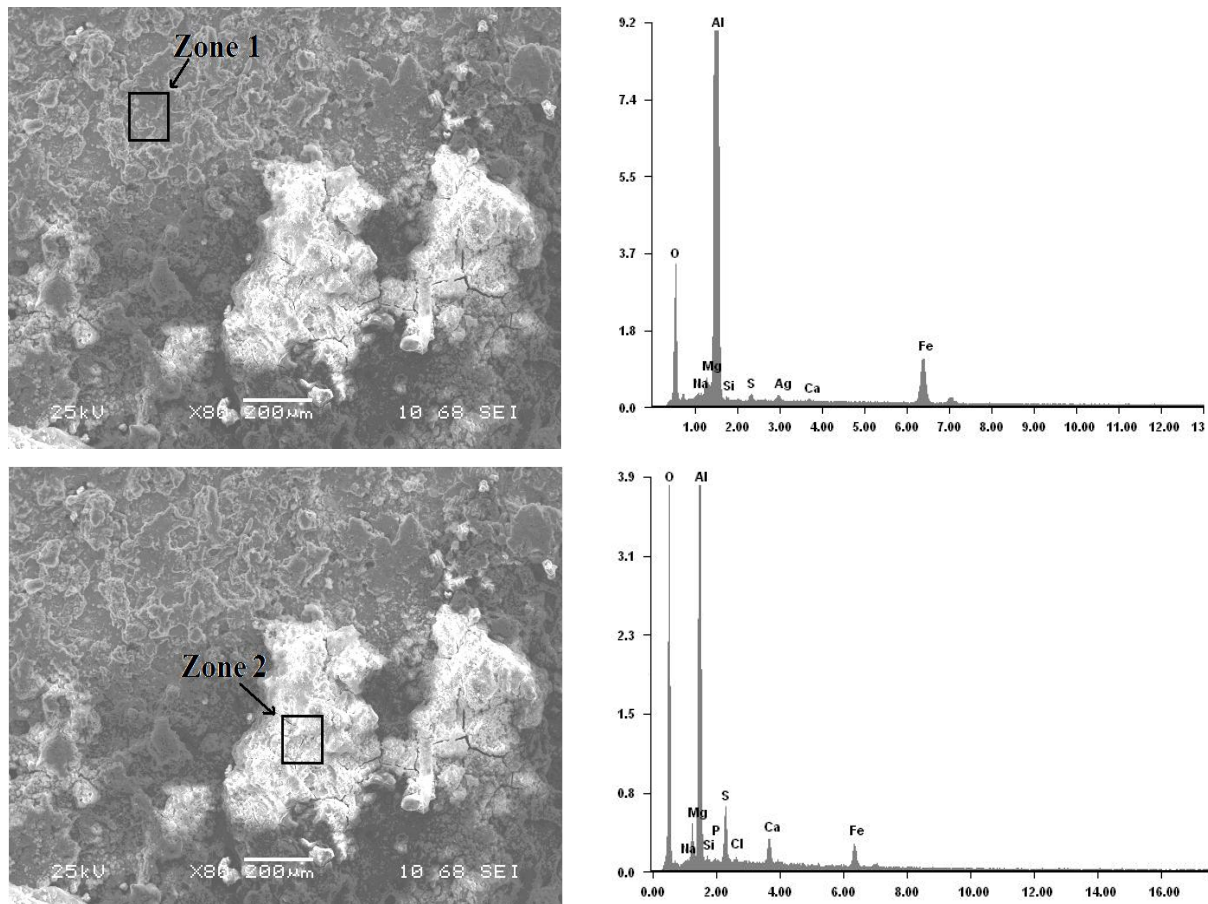


Fig 5.29 : Spectres d'analyse de différentes zones de la surface de dépôt recuit à 325°C et immergé dans l'eau de mer pendant 30 jours.

c) Caractérisation et analyse par EDS du dépôt Al/acier recuit à 580°C

La figure (5.30) représente une micrographie de la surface de l'échantillon dépôt Al/acier traité thermiquement à 580°C et immergé dans l'eau de mer pendant 30 jours.

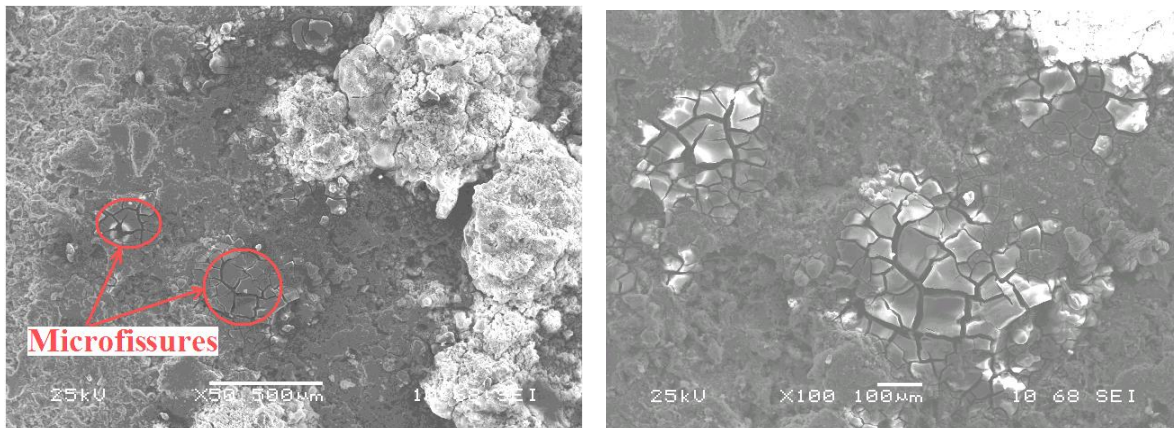


Fig 5.30 : Micrographie d'un échantillon dépôt Al/acier traité thermiquement à 580°C et immergé dans l'eau de mer pendant 30 jours.

On remarque des microfissurations sur la surface du dépôt immergé dans l'eau de mer pendant 30 jours. Une analyse chimique élémentaire globale a été effectuée par EDS sur la surface de cet échantillon et des analyses ponctuelles ont été faites sur quelques zones de la même surface.

La figure (5.31) représente l'analyse globale correspondant à la micrographie de la figure (5.30 (a)).

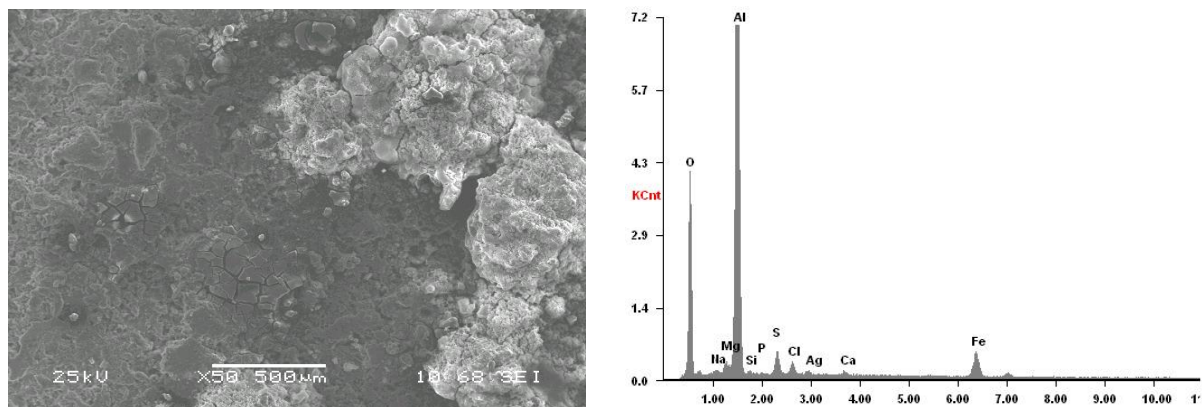


Fig 5.31 : Spectre d'analyse globale de la micrographie d'un échantillon dépôt Al/acier traité thermiquement à 580°C et immergé dans l'eau de mer pendant 30 jours.

On constate que la surface est essentiellement constituée d'un film d'oxyde d'aluminium et des traces de soufre et de chlore. La présence du fer peut s'expliquer par le fait que le traitement thermique à température élevée a par endroit détérioré l'uniformité du dépôt par la création de microfissures.

La figure (5.32) représente les analyses ponctuelles élémentaires sur la surface de l'échantillon traité à 580°C et immergé dans l'eau de mer pendant 30 jours.

On constate que la partie constituée d'amas blancs est constituée d'aluminium d'oxygène, de soufre et des traces d'autres éléments (Ca, Cl,...).

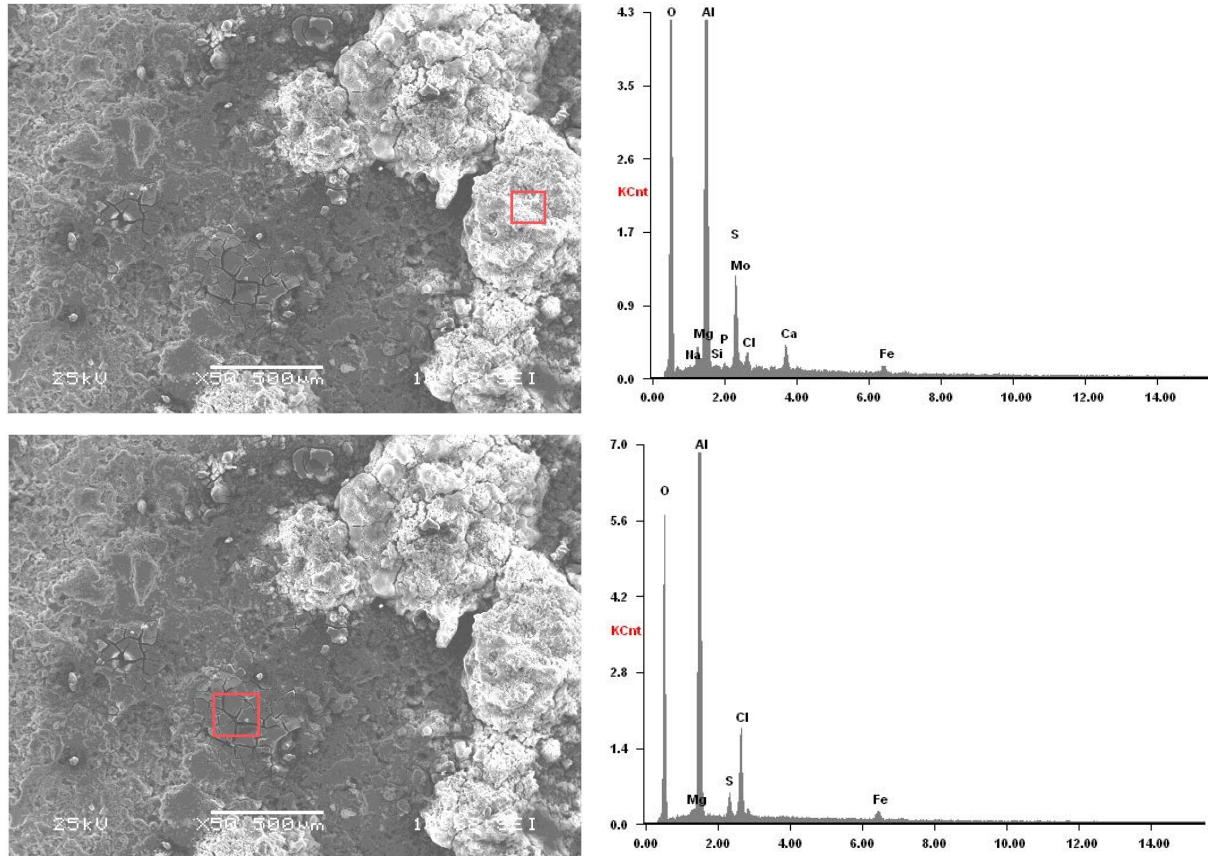


Fig 5.32 : Analyses ponctuelles élémentaires sur la surface de l'échantillon traité à 580°C et immergé dans l'eau de mer pendant 30 jours.

Le traitement thermique à des températures élevées provoque la fragilisation du film d'oxyde d'aluminium qui se forme à la surface du dépôt.

À température élevée les dilatations et les différentes contraintes, provoquent des fissurations au niveau de la surface du dépôt d'aluminium [55]. De plus la bonne affinité de l'aluminium avec l'hydrogène à haute température favorise le processus de corrosion sous contrainte d'hydrogène [56], ceci s'explique par la pénétration de l'atome d'hydrogène au niveau des pores puis sa transformation en une molécule provoque de fortes contraintes entraînant la création des fissures.

Par ailleurs lorsqu'on fait subir à l'échantillon le test d'immersion dans l'eau de mer les fissurations augmentent et deviennent plus visibles, ce qui est dû à un enlèvement de matière par dissolution anodique à la pointe des fissures

La figure (5.33) représente la surface de l'échantillon Al/acier traité thermiquement à 580°C et immergé dans une solution de NaCl à 35g/l pendant 20 jours.

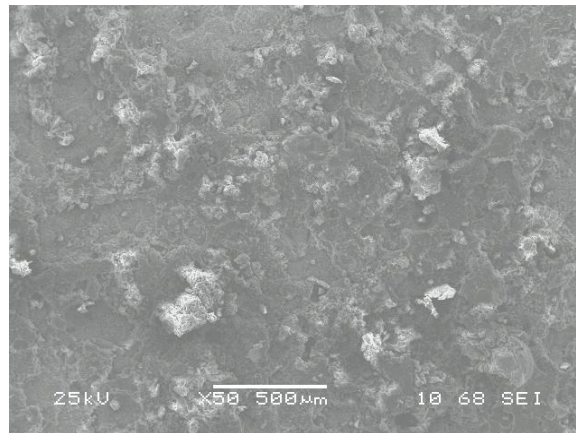


Fig 5.33 : Micrographie d'un dépôt Al/acier traité thermiquement à 580°C et immergé dans une solution de NaCl à 35g/l pendant 20 jours.

On constate que cette figure ne montre aucune fissuration sur la surface.

La figure (5.34) représente le spectre d'analyse EDS correspondant à la figure (5.33).

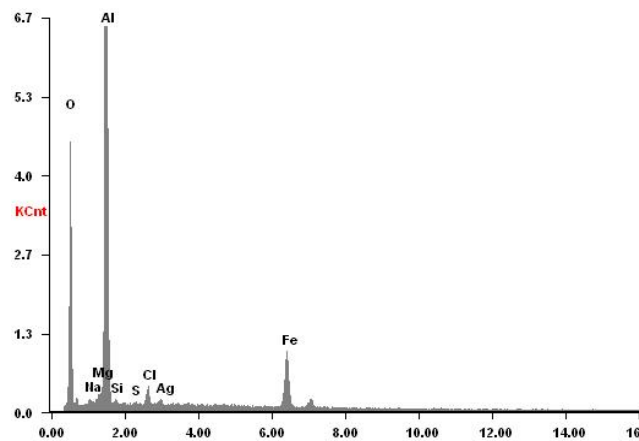


Fig 5.34 : Spectre d'analyse globale de la micrographie d'un dépôt Al/acier traité thermiquement à 580°C et immergé dans NaCl pendant 20 jours.

La composition chimique correspondant à ce spectre est donnée par le tableau (5.4). Sur ce tableau figure aussi une comparaison avec l'échantillon traité à 580°C immergé dans l'eau de mer pendant 30 jours.

Tableau 5.4 : Tableau comparatif de la composition chimique de la surface du dépôt traité à 580°C avant immersion et immergé dans l'eau de mer et dans NaCl.

<i>Éléments</i>	Dépôt traité a 580°C		
	Avant immersion	Immergé dans l'eau (30J)	Immergé dans NaCl 3,5% (20J)
<i>O</i>	31.86	38.72	38.34
<i>Fe</i>	12.99	05.10	08.08
<i>Al</i>	54.06	47.60	48.98
<i>Si</i>	00.57	00.78	00.59
<i>Ca</i>	00.52	00.36	-
<i>Na</i>	-	01.15	01.05
<i>Mg</i>	-	01.44	00.78
<i>P</i>	-	00.45	-
<i>S</i>	-	02.35	00.21
<i>Cl</i>	-	01.23	01,22
<i>Ag</i>	-	00.83	00.75

On remarque que les compositions chimiques après immersion dans l'eau de mer (pendant 30 jours) et dans du NaCl (pendant 20 jours) sont sensiblement les mêmes par rapport aux constituants principaux (Fe, Al, et O).

5.1.4. Analyse par diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est un outil qui permet de mettre en évidence des changements de structure cristalline.

5.1.4.1. Résultats des analyses par diffraction des rayons X

La figure (5.35) représente le spectre de diffraction X du dépôt Al/acier non recuit et celui traité a 240°C.

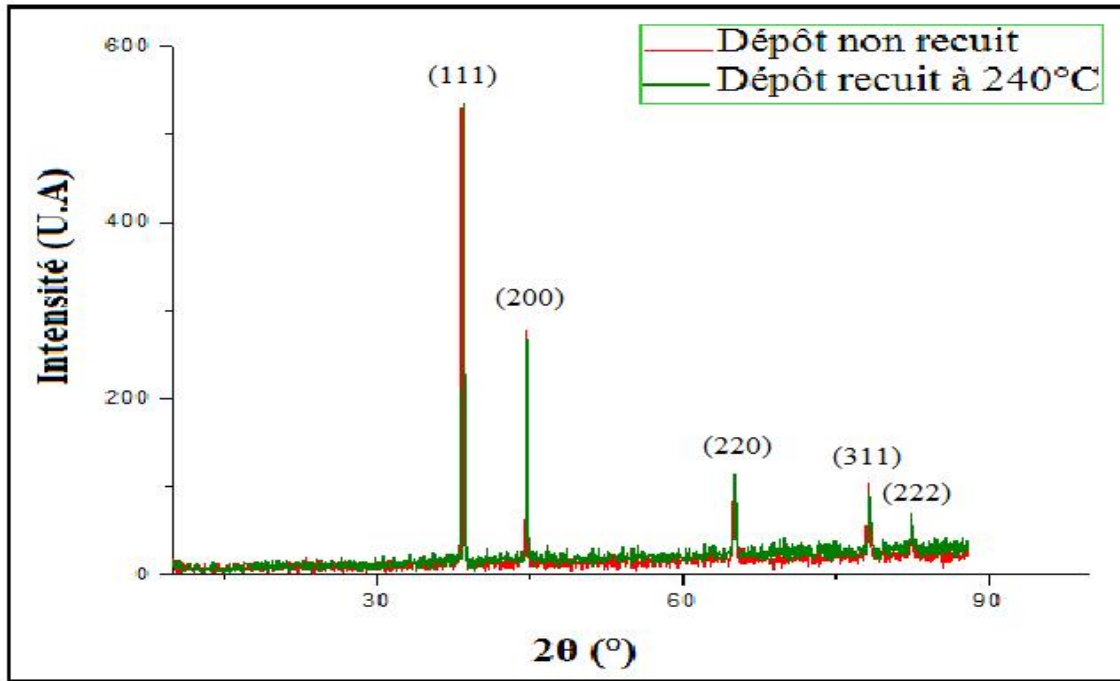


Fig 5.35 : Spectre de diffraction des rayons X du dépôt Al/acier non recuit et traité a 240°C.

Les deux spectres de cette figure sont parfaitement superposables. Leur indexation correspond au spectre de diffraction de l'aluminium.

Les diagrammes de diffraction des Rayons X (fig (5.35)) des surfaces de dépôt d'aluminium de l'échantillon non recuit et recuit à 240°C, montre la présence de la phase correspondant à l'aluminium, avec les raies (111), (200) intenses, bien définies et relativement étroites, et les raies (220), (311), (222) d'intensités plus faibles.

On remarque l'absence de pics de l'alumine (Al_2O_3) bien que l'aluminium est habituellement recouvert d'une couche d'alumine amorphe de 2 à 4 nm qu'on appelle film passif. La non détection de l'alumine à température ambiante et à 240°C peut s'expliquer par les raisons suivantes:

- La profondeur analysée par diffraction des rayons X est relativement grande, particulièrement pour les éléments légers (elle peut être de plusieurs micromètres)
- L'alumine est généralement amorphe à l'état naturel et ne diffracte donc pas les rayons X.

D'autres analyses par diffraction des rayons X ont été effectuées sur des échantillons Al/acier traités thermiquement à des températures plus élevées. La figure (5.36) donne un exemple de résultats de spectres de diffraction obtenus sur des échantillons traités thermiquement à 580°C et 630°C.

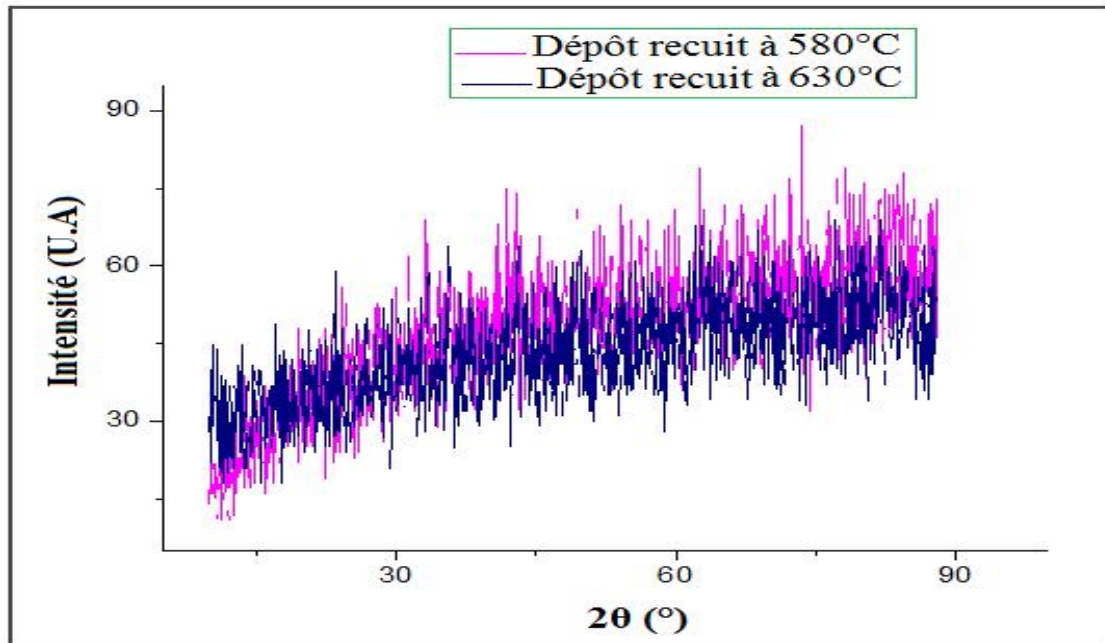


Fig 5.36 : Spectres de diffraction des échantillons traités à 580°C et 630°C.

Les deux spectres sont essentiellement constitués de bruit de fond c'est à dire ne correspondant à aucune phase cristallisée. Compte tenu du fait que les analyses par EDS ont montré que la surface des échantillons traités à haute température étaient constitués essentiellement d'aluminium et d'oxygène, et sachant que l'alumine amorphe est un composé qui ne diffracte pas les rayons X, on peut conclure que les spectres de la figure (5.36) correspondent à la phase amorphe Al_2O_3 .

5.1.4.2. Résultats des analyses de diffraction des échantillons immergés dans l'eau de mer

Une analyse par diffraction des rayons X a été faite sur des échantillons traités thermiquement et qui ont subi une immersion dans l'eau de mer pendant 30 jours, les analyses ayant porté sur ceux traités à 580°C, 630°C et un autre échantillon non traité. La figure (5.37) représente les trois spectres correspondants obtenus.

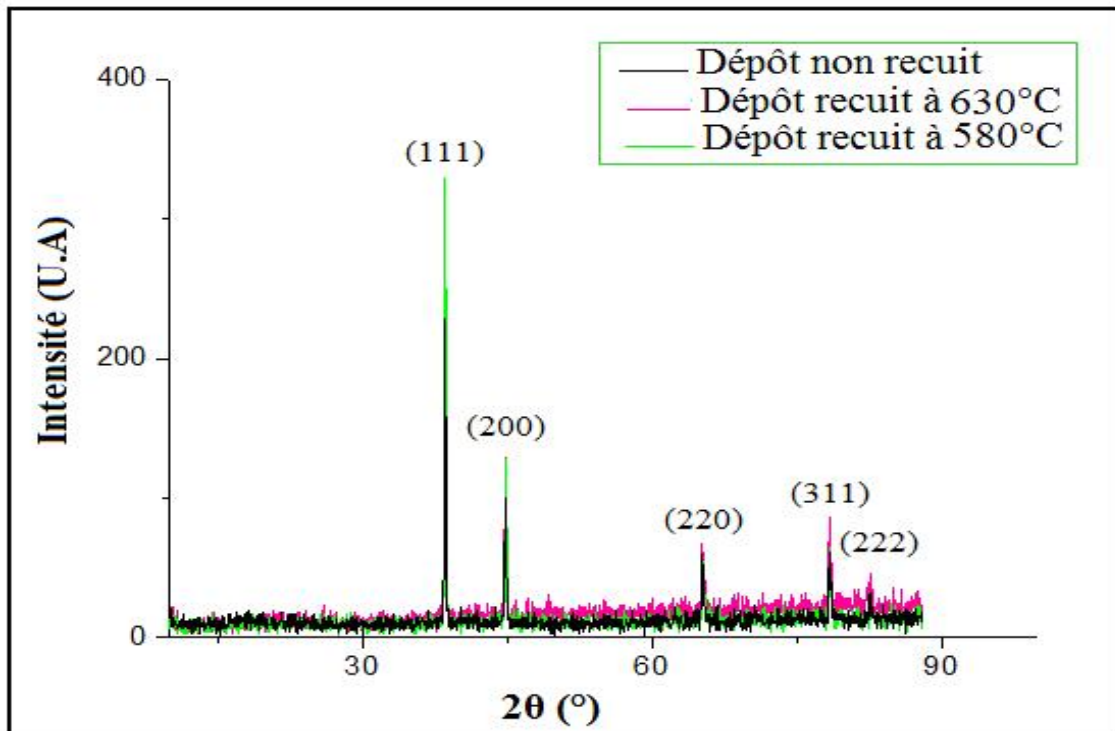


Fig 5.37 : Spectres de diffraction des échantillons du dépôt traité à 580°C et 630°C et non recuit immergés dans l'eau de mer

Les trois spectres de diffraction de rayons X (fig (5.37)) sont identiques et correspondent à celui de l'aluminium. On peut donc conclure qu'en présence d'eau de mer, il y a un phénomène de dépassivation de la couche d'oxyde superficielle. Ceci confirme certains travaux observés dans la littérature [57, 58]

Le mécanisme de la dépassivation (rupture du film passif) induite par des anions agressifs (Cl^-), responsable de l'amorçage de piqûres, reste mal connu [1]. Généralement, plusieurs causes peuvent être à l'origine d'une perte locale de passivité d'un métal exposé à un milieu agressif. Dans ce cas Il existe trois mécanismes théoriques représentés schématiquement dans la figure (3.3) qui peuvent expliquer ce comportement :

- Pénétration d'anions Cl^- dans le film passif,
- Dépassivation due aux défauts du film,
- Dissolution du film stimulée par l'adsorption d'anions Cl^- .

5.2. Propriétés physique et mécanique des dépôts

5.2.1. Variation de masse par immersion dans l'eau de mer

Il existe deux techniques principales d'étude de la perte de poids: la mesure du volume de dihydrogène dégagé durant un essai en immersion et la perte de masse de l'échantillon qui est la méthode la plus ancienne d'évaluation de la corrosion [59]. Dans cette dernière technique, l'échantillon est pesé avant et après essai et on mesure ainsi la masse de métal dissout lors de l'immersion. Pour réaliser cette étude, des échantillons sont immergés par suspension dans un litre d'eau de mer. Ils sont retirés régulièrement, séchés et pesés puis sont remis en solution. La solution d'eau de mer est renouvelée toutes les 48 heures.

La figure (5.38) représente la variation de la perte de masse des échantillons dans l'eau de mer pendant 30 jours.

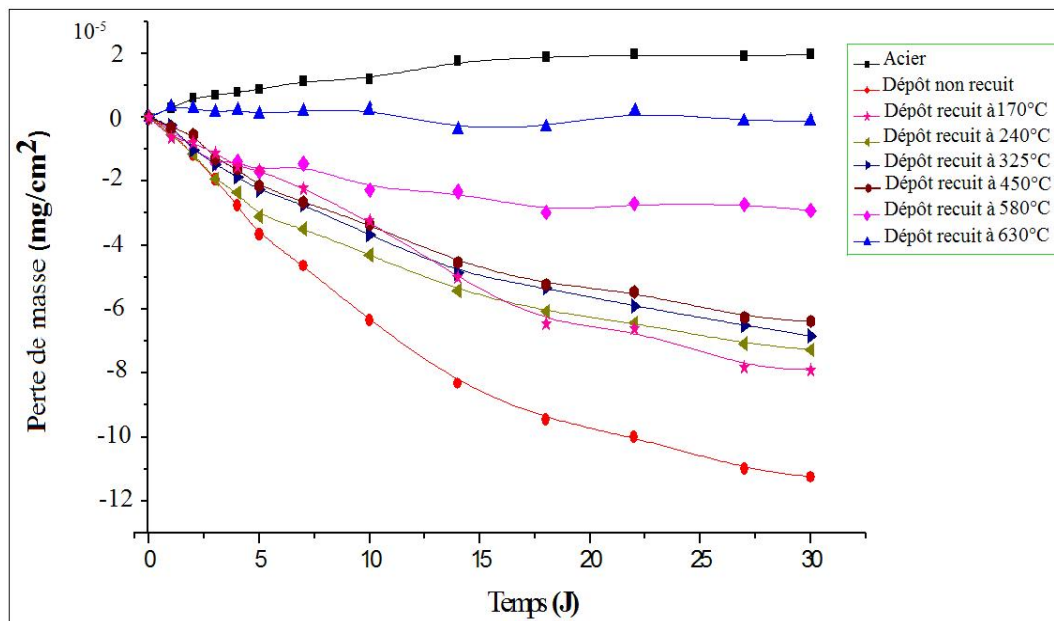


Fig 5.38 : Variation de la perte de masse des échantillons dans l'eau de mer pendant 30 jours.

On remarque d'après l'allure des courbes de perte de masse des différents échantillons présentés, que tous les échantillons subissent une variation de perte de masse pendant quelques jours puis elle a tendance à se stabiliser.

L'acier utilisé comme substrat dans notre échantillon immergé dans l'eau de mer subit une perte de masse linéaire pendant les premiers jours, celle-ci devient constante à partir du 18^{ème} jour.

Pour l'échantillon traité à 630°C on remarque que sa masse reste quasiment stable

durant toute la durée de l'immersion

Pour les échantillons recuits à 170°C, 240°C, 325°C, 450°C, 580°C subissent une perte de masse négative, c'est à dire un gain de masse.

Le gain de masse peut être expliqué par la pénétration de la solution dans les dépôts à travers les pores et les microfissures, ce qui engendre des corrosions localisées puis le remplissage des cavités par les produits de corrosion.

On remarque que le gain de masse diminue avec l'augmentation de la température du traitement thermique par recuit.

5.2.2. Microdureté

Les essais de microdureté ont été réalisés sur un appareil automatique de type HVM-2 testé avec une charge de 25 mg. Ces tests sont effectués sur le profil de l'interface dépôt/substrat pour les échantillons non recuits et recuit à 325°C. La figure (5.39 (a)), représente une coupe transversale de l'échantillon non recuit, mettant en relief les empreintes de la charge. La figure (5.39 (b)) représente le profil de dureté correspondant à l'interface de la figure (5.39 (a)).

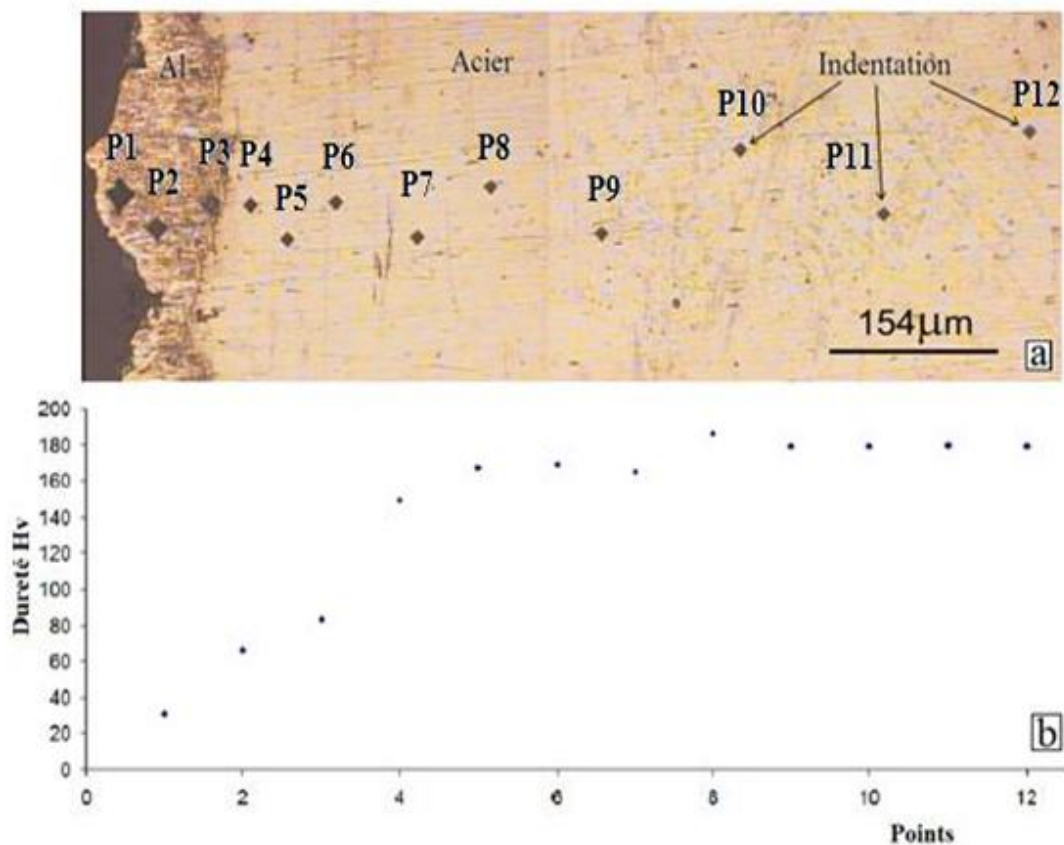


Fig 5.39 : Profil de la microdureté à l'interface de l'échantillon non recuit.

La figure (5.39 (b)), montre l'augmentation progressive des valeurs de la microdureté à partir de la surface du dépôt d'aluminium jusqu'à l'interface. Quand on dépasse l'interface, la microdureté augmente brusquement pour atteindre une valeur moyenne de 179 HV correspondant à celle de l'acier.

La figure (5.40 (a)) représente une coupe transversale de l'échantillon traité à 325°C, et la figure (5.40 (b)) représente le profil de la microdureté correspondant.

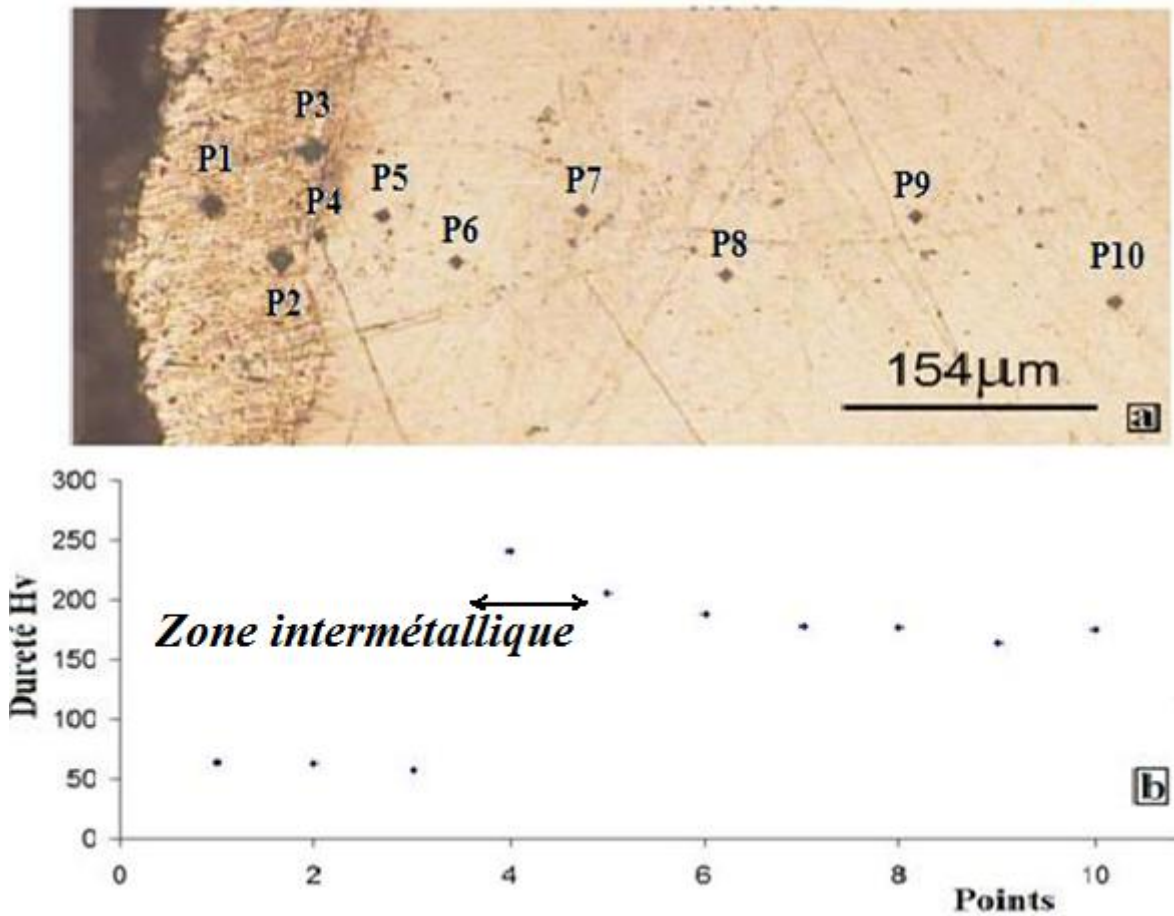


Fig 5.40 : Profil de microdureté de l'échantillon recuit à 325°C.

Le profil de dureté montre que dans le dépôt, la microdureté est stable et a une valeur d'environ 61 HV. A l'intérieur du substrat, on retrouve la dureté de l'acier (177HV). A l'interface on remarque une augmentation de la dureté jusqu'à une valeur d'environ 240 HV. Cette augmentation peut s'expliquer par l'existence d'alliages d'interfaces dont les duretés sont probablement plus élevées.

5. 3. Caractérisation chimique et électrochimique

5.3.1. Taux d'oxygène

L'analyse globale des échantillons indique une augmentation du taux d'oxygène avec l'augmentation de la température du traitement thermique de nos échantillons comme le montre la figure (5.41 (b)) qui représente l'échantillon traité à 580°C en comparaison avec la figure (5.41 (a)) qui représente l'analyse chimique de l'échantillon non traité.

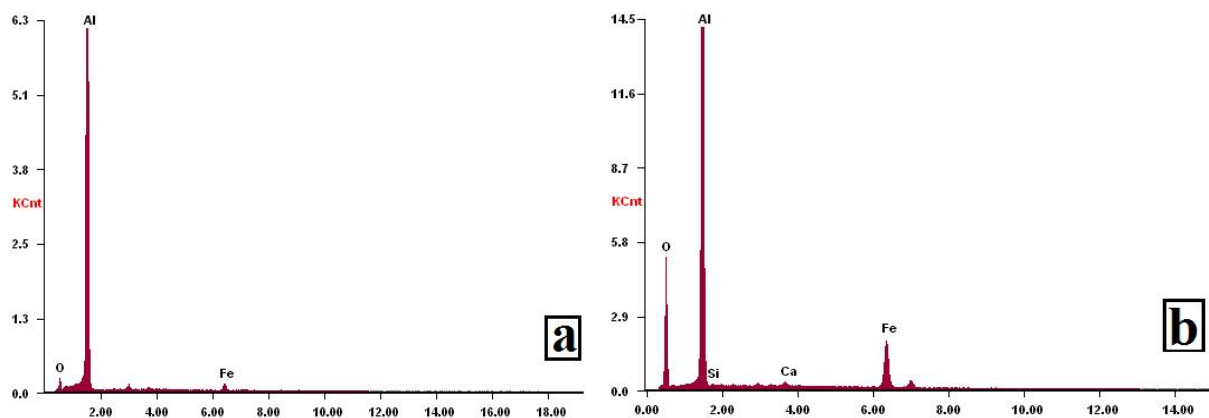


Fig 5.41 : Spectres d'analyse chimique élémentaire par EDS des échantillons a) non recuit, b) traité à 580°C.

On remarque que le pic d'oxygène augmente avec l'augmentation de la température de traitement thermique. Le taux d'oxygène en surface est en effet multiplié par un facteur 6.

Le tableau (5.5) ci-dessous représente les valeurs du taux d'oxygène en fonction de la température de traitement thermique des échantillons

Tableau 5.5 : Variation du taux d'oxygène avec le traitement thermique

Échantillons	Témoin (non recuit)	Traité à 240°C	Traité à 580
Taux d'oxygène (%)	08.83	15.22	46.73

L'augmentation du taux d'oxygène avec l'augmentation de la température du traitement thermique peut être interprétée par la diffusion de l'oxygène sur la surface du dépôt ainsi que l'oxydation de l'aluminium.

5.3.2. Étude de la dissolution

En corrosion aqueuse, les réactions associées aux processus de dégradation ont lieu à la surface de l'échantillon. Pour connaître les espèces à l'origine, ou issues de ces réactions, il est nécessaire d'effectuer des analyses chimiques de dissolution des éléments en solution aqueuse.

Le but de notre étude est la protection de l'acier qui est constitué essentiellement du fer, pour cela des essais de dissolution du fer ont été effectués pour étudier le degré d'efficacité de notre dépôt. Les échantillons : acier, dépôt non recuit, dépôts recuits à 240°C, 450°C, 580°C et 630°C sont enrobés avec de la résine en ne laissant en contact avec la solution que la face contenant le dépôt. Le milieu d'essai est une eau de mer synthétisée avec 3,5% de NaCl dans de l'eau distillée. Les échantillons sont suspendus à l'aide d'un fil non métallique puis immergé dans des béciers de 300 ml en solution sous agitation. Une petite quantité de la solution est prélevée régulièrement et analysée par la suite avec la spectroscopie d'absorption atomique. La figure (5.42) montre l'évolution de la concentration du fer dissous pour les différents échantillons.

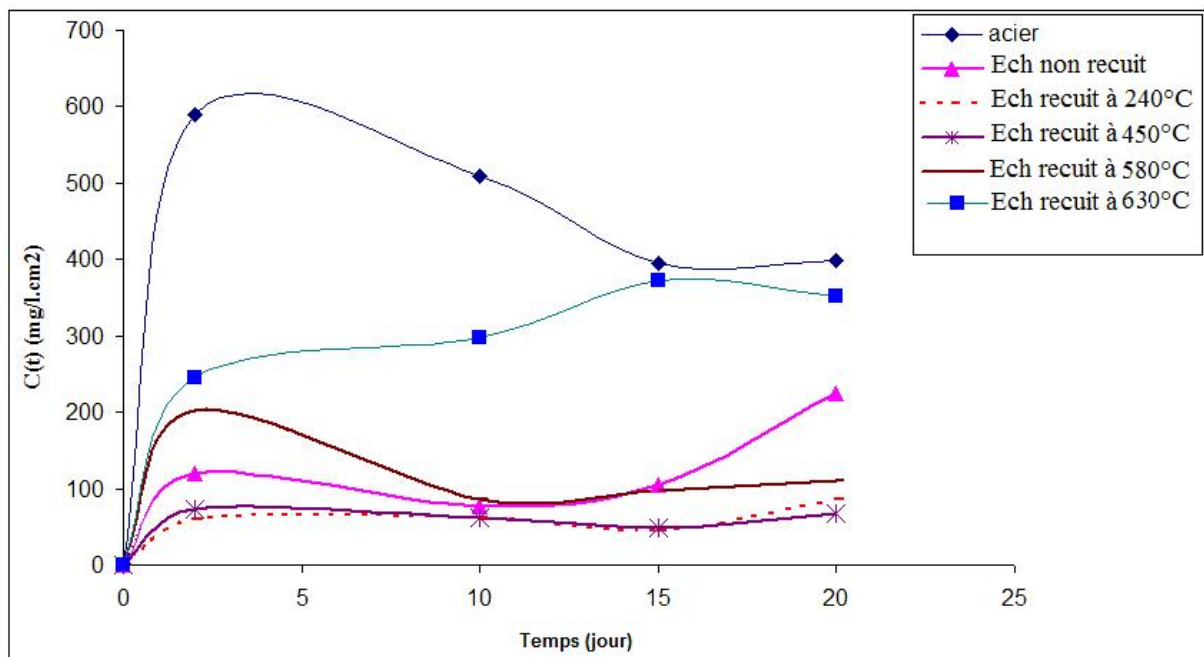


Fig 5.42 : Dissolution du fer des échantillons dans une solution à 3.5% de NaCl pendant 20 jours.

A partir des résultats de l'analyse de la dissolution du fer des échantillons qui sont présentés graphiquement sur la figure (5.42), on remarque que :

- La dissolution est plus élevée pour l'échantillon en acier sans dépôt. Celle-ci augmente pendant les deux premiers jours pour atteindre un maximum de 600 mg/L.cm^2 , puis diminue dans les jours suivants jusqu'au 15^{ème} jour, où la dissolution s'arrête définitivement. On peut expliquer ce comportement par l'attaque agressive des chlorures qui se trouvent dans la solution, sur la surface de l'acier et se produit alors la réaction de dissolution anodique du fer :



Puis la dissolution diminue avec la formation de la couche d'oxyde ferrique $Fe(OH)_3$ qui est un film d'oxyde qui agit comme barrière de diffusion vis-à-vis de l'oxygène.

- La courbe de dissolution de l'échantillon recuit à 630°C montre que la dissolution du fer est beaucoup plus élevée par rapport aux autres échantillons. Ce comportement est dû à la présence des microfissures résultant du traitement thermique.
- Pour l'échantillon non recuit, la dissolution est en augmentation pendant les deux premiers jours puis elle a tendance à diminuer jusqu'au 10^{ème} jour et par la suite elle croît à nouveau jusqu'au 20^{ème} jour. La quantité de fer dissoute reste cependant très faible par rapport à l'acier non recouvert.
- La dissolution des échantillons recuits à 240°C et 450°C augmente légèrement pendant les deux premiers jours puis s'arrête et se stabilise. Seuls ces échantillons ont une dissolution minimum qui est de 60 mg/L.cm^2 , et qui se stabilise en un temps minimum de 2 jours par rapport à l'échantillon non recuit. Ceci est dû à l'augmentation légère de l'épaisseur de la couche d'oxyde d'alumine et à la diminution des pores.

On constate d'après les résultats des courbes de dissolution représentées sur la figure (5.42), que le traitement thermique par recuit diminue la dissolution du fer à travers la couche d'aluminium et ce phénomène est observé pour des températures inférieures à 450°C . Au-delà de cette température la protection par le dépôt d'aluminium perd son efficacité à cause de la présence de microfissures et/ou de la formation d'alliages d'interfaces.

5.3.3. Caractérisation électrochimique

5.3.3.1. Conditions expérimentales

La solution corrosive utilisée est une solution à 3% de chlorure de sodium. L'homogénéisation du milieu électrolytique est assurée par une agitation magnétique. Le pH du milieu est de 6,9. Les électrodes de travail ont des surfaces rectangulaires enrobées par une colle isolante de marque ALTICO. Les surfaces des électrodes de travail constituées par les dépôts recuits et non recuit ont subi un nettoyage aux ultrasons et un séchage à l'air comprimé, par contre l'électrode d'acier a été polie, nettoyée avant chaque essai.

5.3.3.2. Évolution du potentiel d'abandon :

En fixant la concentration de la solution en NaCl à 30 g/l et la température à 25°C. L'électrode de travail est immergée dans le milieu corrosif, en circuit ouvert, pendant 30 minutes. Les courbes potentiel / temps des échantillons acier, dépôt non recuit, dépôt recuit à 240°C, 450°C, 580°C et 630°C sont représentées sur la figure (5.43).

La figure (5.43) regroupe les courbes de potentiel d'abandon de nos différents échantillons.

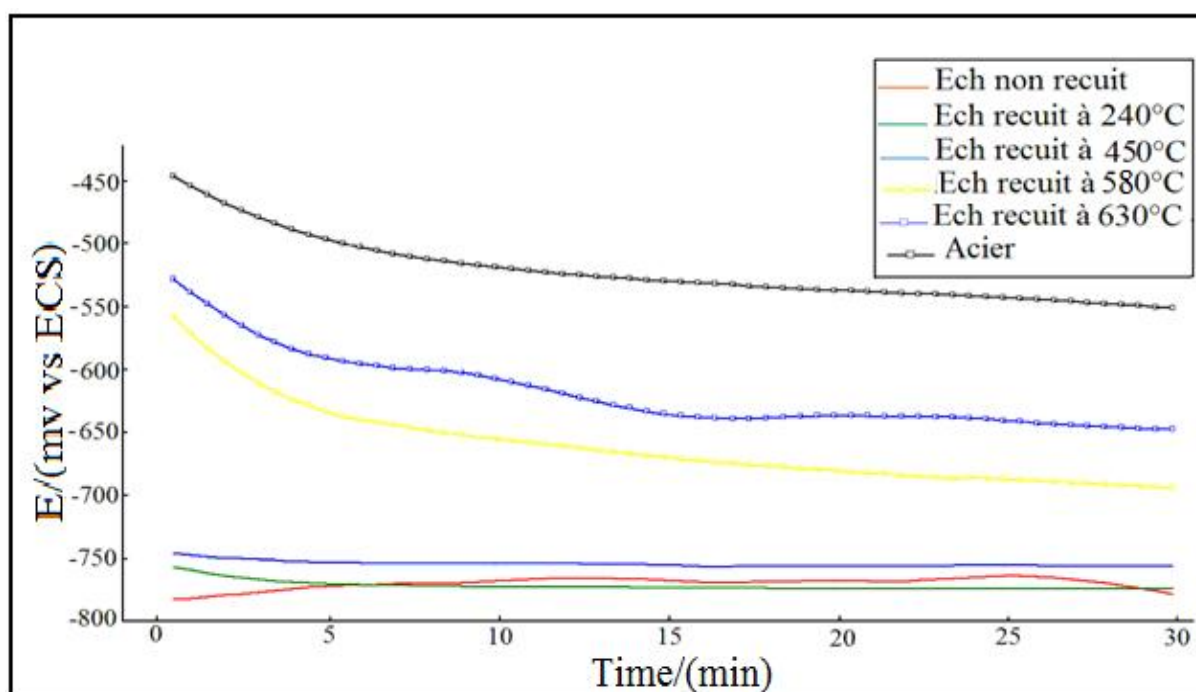


Fig 5.43 : Superposition des courbes de potentiels d'abandon.

La figure (5.44) représente la superposition des courbes des potentiels d'abandons de l'échantillon non recuit, recuit à 240 et 450°C.

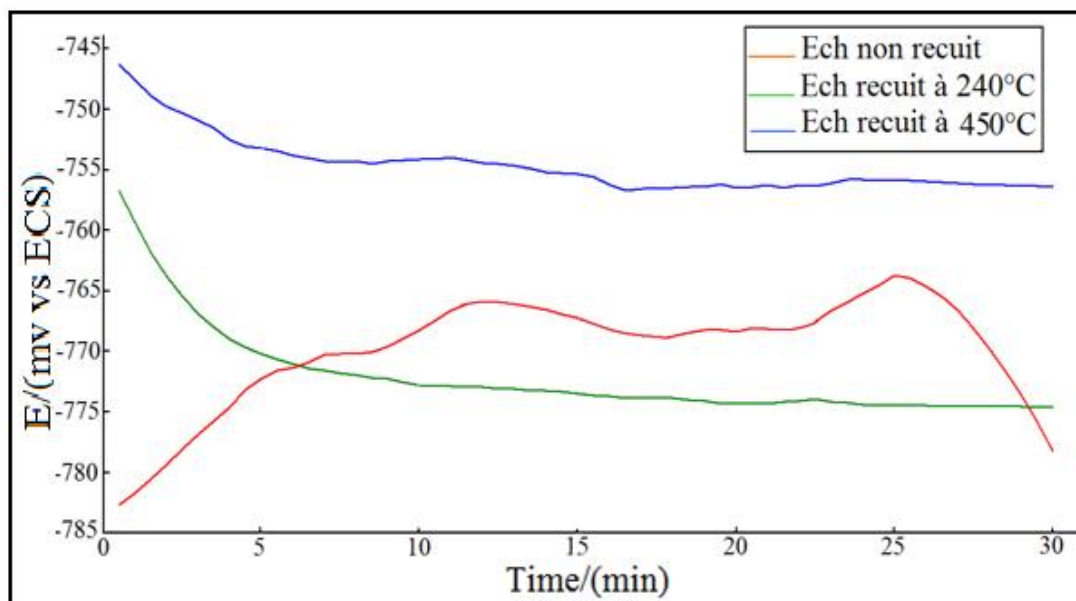


Fig 5.44 : Superposition des courbes de potentiels d'abandon, de l'échantillon non recuit, recuit à 240°C et 450°C.

Les valeurs du potentiel d'abandon sont regroupées dans le tableau (5.6).

Tableau 5.6 : Valeurs des potentiels libres.

Echantillons	Non recuit	R à 240°C	R à 450°C	R à 580°C	R à 630°C	Acier
E_{libre}	-778	-774	-756	-693	-647	-550

D'après les courbes du potentiel / temps représentées sur la figure (5.43) on remarque que :

- Les échantillons : acier et dépôts recuit à 240°C, 450°C, 580°C et 630°C, subissent une chute du potentiel pendant les première 5 min d'immersion, suivi d'une stabilisation, ce qui indique que le métal a été attaqué.

La diminution du potentiel au début d'immersion peut être associée à plusieurs facteurs, entre autres [60-62]:

- L'adsorption du chlorure.
- La dissolution des oxydes de fer par des ions de chlorure pour l'acier.

- La dissolution de l'oxyde d'aluminium par les ions de chlorure pour les dépôts d'aluminium.
- 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.
- Pour l'échantillon non recuit on remarque une augmentation du potentiel pendant les 5 premières minutes, suivie ensuite d'une stabilisation pendant 20 min puis le potentiel subit une chute jusqu'à la 30^{ème} minute d'immersion. Ceci implique une formation d'une couche d'oxyde passive suivie d'une dissolution.

La diminution du potentiel libre après 20min de stabilisation peut être due à plusieurs facteurs :

- l'absorption de Cl^- dans les défauts de la couche d'oxyde.
- la réduction lente de l'oxygène dissout aux sites cathodiques (la capacité de double couche se charge jusqu'à la rupture de passivité).
- la rupture de la couche passive aux points faibles.
- l'oxydation rapide de l'aluminium mis à nu aux points de rupture.

5.3.3.3. Polarisation potentiodynamiques

Dans cette partie nous allons étudier le comportement de nos échantillons par la méthode de la polarisation potentiodynamique. Les courbes données par cette dernière sont regroupées sur la figure (5.45).

Pour tous les essais potentiodynamiques, nous avons adopté une vitesse de balayage de potentiel de $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Celle-ci nous permet d'obtenir une bonne reproductibilité des résultats et en même temps de nous placer dans des conditions quasi-stationnaires [63].

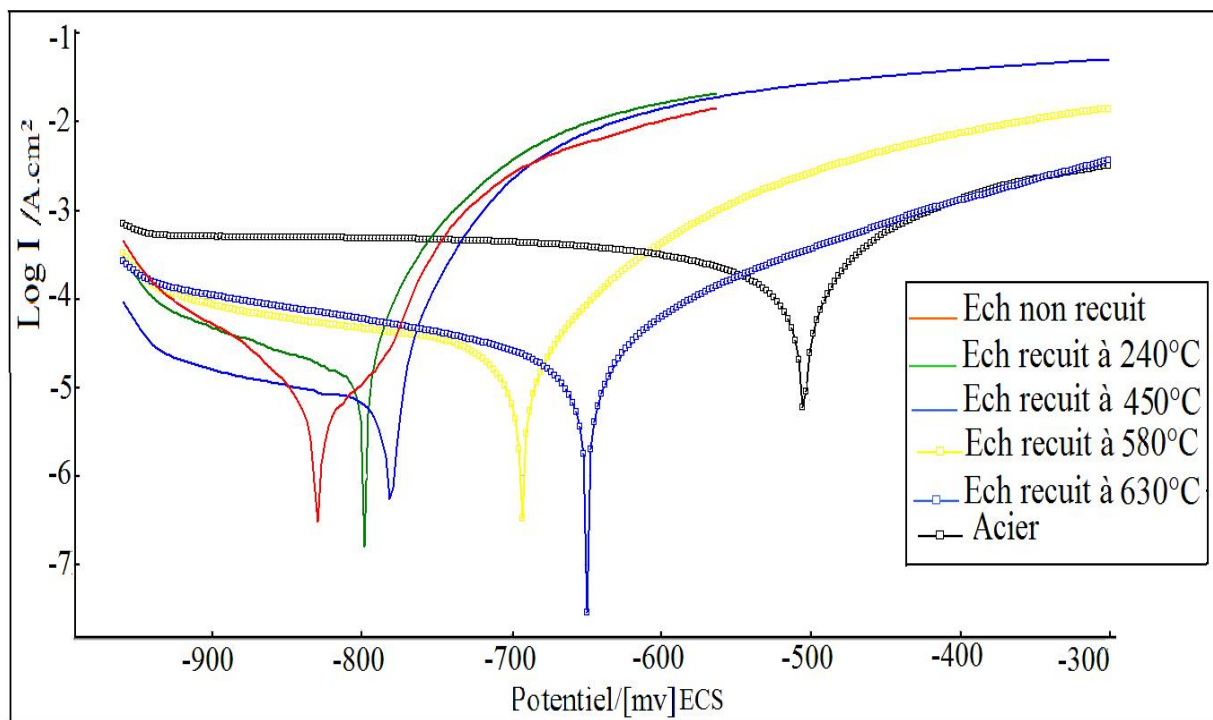


Fig 5.45 : Courbes potentiodynamique, NaCl 3%, 25°C.

Les différents paramètres électrochimiques déduits de ces courbes sont rassemblés dans le tableau (5.7).

Tableau 5.7 : Paramètres électrochimiques des différents échantillons dans un milieu à 3% NaCl.

Echantillons	Non recuit	R à 240°C	R à 450°C	R à 580°C	R à 630°C	Acier
E_{cor} (mV)/ECS	-803.80	-798.80	-793.60	-692.20	-648.80	-497.20
i_{cor} (μ A/cm ²)	37.39	11.70	6.02	15.03	22.90	249.70
R_p (Kohm.cm ²)	0.55	0.69	1.44	1.20	1.56	0.21
b_a (mv)	74.90	21.23	21.28	58.00	107.52	142.50
b_c (mv)	-132.50	-165,56	-294.97	-147.00	-357.14	-782.10

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

- La superposition des courbes potentiodynamiques montre un comportement intermédiaire des dépôts recuits par rapport au dépôt non recuit et au substrat qui est l'acier au carbone.

- La variation de la densité de courant de corrosion des différents échantillons est présentée comme suite :

$$i_{\text{cor}}(\text{R. à } 450^{\circ}\text{C}) < i_{\text{cor}}(\text{R. à } 240^{\circ}\text{C}) < i_{\text{cor}}(\text{R. à } 580^{\circ}\text{C}) < i_{\text{cor}}(\text{R. à } 630^{\circ}\text{C}) < i_{\text{cor}}(\text{dépôt non recuit}) < i_{\text{cor}}(\text{acier})$$

On remarque que l'échantillon qui a subi un recuit à 450°C donne la densité du courant la plus faible (6,02 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$).

On constate que le traitement thermique par recuit diminue le courant de corrosion I_{cor} pour les échantillons recuit à des températures inférieure à 500°C, on peut assimiler ce résultat à plusieurs facteurs :

- la diminution de la porosité en fonction du traitement thermique
- l'augmentation de l'épaisseur du film d'oxyde (alumine amorphe) en fonction de la température de recuit.

Par contre pour les échantillons recuit au delà de 500°C la densité de courant de corrosion augmente à nouveau avec l'augmentation de la température on peut expliquer ce résultat par rapport au résultat de la caractérisation des surface des échantillons obtenus au par avant :

- la présence des microfissures au niveau du film d'oxyde qui à facilité ca dissolution.
 - la dissolution de l'aluminium à travers les pores et les microfissures.
- Plus le métal est noble, plus son potentiel de corrosion est élevé : d'après les résultats de notre étude qui sont représentés dans le tableau (5.7), on remarque que notre dépôt s'anoblit avec l'augmentation de la température de recuit à cause de l'augmentation de la couche d'oxyde amorphe de l'aluminium avec la température de recuit.

$$E_{\text{cor}}(\text{dépôt non recuit}) < E_{\text{cor}}(\text{D.R. à } 240^{\circ}\text{C}) < E_{\text{cor}}(\text{D.R. à } 450^{\circ}\text{C}) < E_{\text{cor}}(\text{D.R. à } 580^{\circ}\text{C}) < E_{\text{cor}}(\text{D.R. à } 630^{\circ}\text{C}) < E_{\text{cor}}(\text{acier})$$

- Les branches cathodiques indiquent la présence de paliers de diffusion sur toutes les courbes des échantillons à l'exception du dépôt non recuit. De là on peut déduire aussi que plus la température du traitement augmente plus le phénomène de diffusion apparait, on peut dire aussi que les réactions cathodiques pourraient être associées à la réduction de l'oxygène [64].

5.3.3.4. Détermination de la résistance de polarisation

La résistance de polarisation est considérée comme un indicateur d'une résistance à la corrosion du matériau (plus les valeurs de la résistance de polarisation augmentent, meilleure est la résistance du matériau considéré). Les valeurs de R_p données par le tableau (5.7) sont

calculées à partir de la loi de Stern et Geary :

$$R_p = \frac{\beta_a \cdot |\beta_c|}{2.3 \cdot i_{cor} (\beta_a + |\beta_c|)} \quad (5.11)$$

L'ordre de la résistance à la polarisation des échantillons est donné comme suit :

$$R_p (\text{acier}) < R_p (\text{dépôt non recuit}) < R_p (\text{R. à } 240^\circ\text{C}) < R_p (\text{R. à } 580^\circ\text{C}) < R_p (\text{R. à } 630^\circ\text{C}) < R_p (\text{R. à } 450^\circ\text{C})$$

On remarque que les dépôts les plus résistants à la corrosion sont ceux traités thermiquement par recuit au-delà de 450°C .

On déduit à partir de ces résultats que la résistance à la corrosion augmente avec l'augmentation de la température de recuit.

Conclusion

Depuis le début des années 1970, la technologie de l'aluminium dans l'environnement marin a fait l'objet de plusieurs études, dans le cadre de la protection par anode sacrificiel. L'objectif de ce travail est d'étudier le comportement des couches d'aluminium déposées par projection thermique à arc électrique sur un acier de construction d'usage générale dans le milieu marin. A cet effet des échantillons d'aluminium déposés sur de l'acier ont été réalisés. Certains de ces échantillons ont subi des traitements thermiques à différentes températures.

- ✱ La caractérisation des échantillons par microscopie électronique à balayage et par analyse EDS a révélé que l'effet du traitement thermique par recuit a engendré deux phénomènes très important.
 - la diffusion intermétallique Fe/Al à l'interface du dépôt Al/acier.
 - l'oxydation superficielle du dépôt d'aluminium.

- ✓ 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.
- ✓ l'augmentation du taux d'oxygène à la surface du dépôt avec la température de recuit par diffusion.
- ✓ Formation de différents composés de l'aluminium et du fer en fonction de la température de recuit. A partir de 300°C, on observe la formation de la phase FeAl. Au-delà de 450°C, on observe l'existence des phases FeAl, FeAl₂ et Fe₂Al₅.

- ✱ La méthode de diffraction des rayons X met en évidence l'augmentation de l'épaisseur de la couche d'alumine après un traitement par recuit supérieur à 500°C.
- ✱ La microdureté a confirmé la formation de la phase intermétallique pour l'échantillon recuit à 325°C.
- ✱ Les micrographies des échantillons immergés dans l'eau de mer indiquent la présence d'une corrosion par piqûre provoquée par l'attaque des chlorures.
- ✱ L'analyse de la perte de poids indique que les échantillons réagissent mieux avec l'augmentation de la température de recuit et en combinaison ses résultats avec ceux de la dissolution on déduit que les meilleures dépôts sont ceux recuit entre 240°C et 450°C.

On peut conclure à partir des résultats des essais de dissolution et de corrosion, en milieu marin, les points suivants :

- Le dépôt s'anoblit avec le traitement thermique ;
- La résistance à la corrosion augmente avec l'augmentation de la température de recuit jusqu'à 450°C.

Durant ce travail nous avons mis en évidence l'effet bénéfique des traitements thermiques des échantillons sur leurs comportements mécanique et électrochimique et par voie de conséquence l'amélioration de la tenue à la corrosion de l'acier par dépôt de couche d'aluminium. Néanmoins, nous avons constaté que les dépôts réalisés par cette technique présentent un handicap compte-tenu de leur porosité. Il devient donc nécessaire de tenter d'autres méthodes de revêtements, dont le trempage de l'acier dans un bain d'aluminium, le dépôt PVD.....

Par ailleurs d'autres méthodes d'oxydation du film d'aluminium tels l'oxydation par implantation ionique ou par procédé chimique sont des voies nouvelles à expérimenter.

Annexe 1

Annexe 1

Autres techniques de projection thermique

a) 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 (figure1) [36, 34].

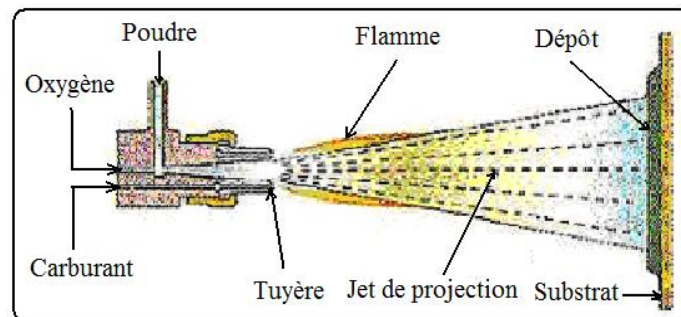


Fig 1 : Schéma du principe d'un pistolet flamme-poudre [36]

Il existe également le procédé « projection flamme fil » où le matériau d'apport est sous forme de fil, de baguette ou de cordon (figure (2.3)). Il utilise les mêmes gaz que ceux utilisés en projection flamme-poudre (oxygène + gaz combustible) auxquels s'ajoutent de l'air comprimé servant à l'atomisation de l'extrémité fondue des fils [34,36].

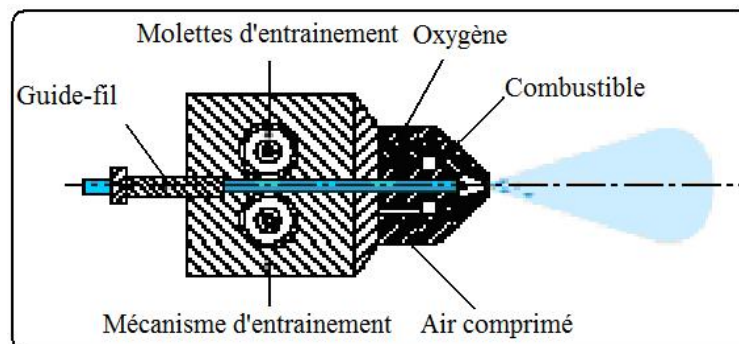


Figure 2 : Principe de fonctionnement d'un pistolet flamme fil [34]

b) 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 [65,66] (figure 3).

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

- Le procédé HVOF: High Velocity Oxygène Fuel;
- Le procédé HVAF : 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.

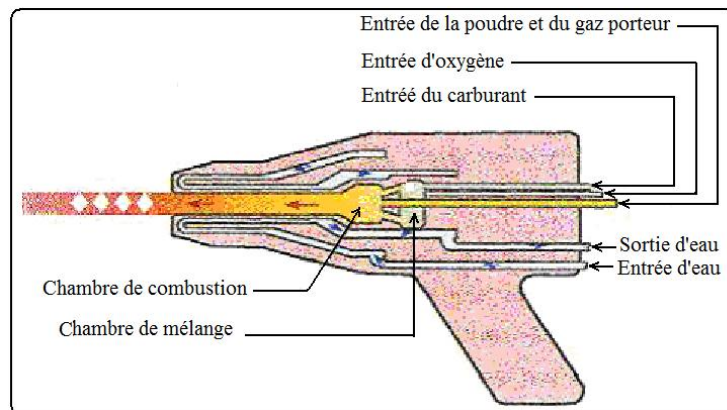


Fig 3 : Représentation schématique du procédé HVOF [36]

Le procédé HVAF 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 [34]. Le matériau à projeter se présente généralement sous forme de poudre.

c) 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 4), 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 [34], le régime de projection est donc discontinu. Entre chaque

tir, un balayage avec un gaz neutre est pratiqué.

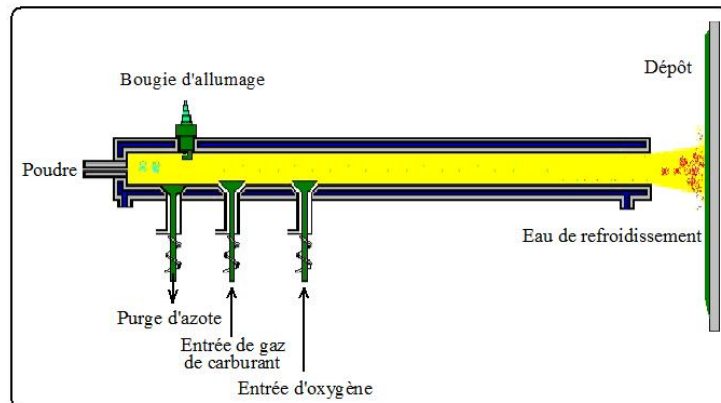


Fig 4 : Principe du fonctionnement d'un canon à détonation [36]

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.

d) 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 [34].

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 refusions sont réalisées avec les torches à gaz ou les pistolets flamme poudre ou flamme fil. La mise en œuvre 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. [34]

e) La projection plasma

Le procédé de projection par plasma a été breveté au début des années 1960. C'est une technique très utilisée mais fortement directionnelle et consommatrice de poudres et difficile à mettre en œuvre pour des pièces de forme complexe [65]. 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.

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.

La figure 5 est une représentation schématique des paramètres influents en projection thermique : exemple de la projection plasma [66].

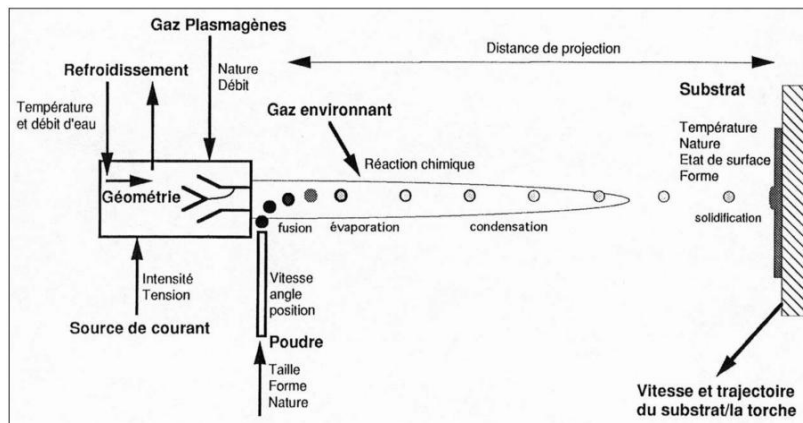


Fig 5 : Représentation schématiques des paramètres influents en projection thermique : exemple de la projection plasma [67].

*** Principe de fonctionnement du MEB [68]**

Son principe est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon. Ces électrons qui irradient la surface de l'échantillon pénètrent profondément dans le matériau et affectent un volume appelé « poire d'interaction ». Le volume de cette poire dépend du numéro atomique moyen de l'échantillon et de l'énergie des électrons incidents. Dans ce volume d'interaction, les électrons du faisceau vont perdre leur énergie par collisions multiples avec les atomes du matériau générant ainsi de nombreux phénomènes secondaires.

Le MEB possède deux détecteurs : un détecteur des électrons (pour les électrons secondaires et les électrons rétrodiffusés) et un détecteur de photon X (EDS (énergie dispersive spectroscopy)).

Les électrons secondaires sont créés par le passage d'un électron incident près d'un atome ; l'électron incident peut transmettre une partie de son énergie à un électron peu lié de la bande de conduction provoquant ainsi une ionisation par éjection de ce dernier électron. L'énergie cinétique de ce dernier ne peut excéder 50 eV. Chaque électron incident peut créer plusieurs électrons secondaires. De part leur faible énergie, seuls les électrons secondaires émis près de la surface (<10nm) peuvent s'échapper de l'échantillon et être recueillis par le détecteur, la moindre variation topographique va modifier la quantité d'électrons secondaires collectés. Ainsi on obtient la morphologie de la surface de l'échantillon.

Les électrons rétrodiffusés sont causés par la collision entre un électron incident et un atome de l'échantillon. Ce sont des électrons primaires qui ont réagi de façon élastique avec des noyaux d'atome de l'échantillon. Ils sont dispersés dans toutes les directions avec une faible perte d'énergie. Du fait de leur forte énergie, les électrons rétrodiffusés récupérés peuvent provenir d'une plus grande profondeur que celle des électrons secondaires, ils ont une sensibilité topographique nettement inférieure. Du fait de leur origine, la quantité d'électron rétrodiffusé croît avec le numéro des atomes constitutifs de la cible. Ainsi on obtient des nuances de gris suivant la densité, plus la densité relative est importante, plus la zone apparaît foncée, ce qui nous permet de connaître les phases lourdes et légères.

Les photons X : l'émission des photons X permet à un atome ionisé sous l'impact du faisceau d'électrons, de revenir à l'état fondamental. Quand un électron d'une couche interne d'un atome a été éjecté, un électron d'une couche plus externe va combler la lacune. La différence d'énergie entre ces deux couches va provoquer l'émission d'un photon X. Les photons X possèdent une énergie caractéristique propre à chaque élément qui les a émis.

L'EDS (énergie dispersive spectroscopy) est un détecteur en énergie, il s'agit d'une diode en silicium dopée au lithium pour analyser l'émission d'un photon x. le détecteur convertit l'énergie du photon x en paire électron-trou qui provoque à la sortie de la diode une impulsion de tension proportionnelle à l'énergie de ce photon.

Les photons x sont émis par des atomes ionisés par l'impact du faisceau d'électrons en revenant à l'état fondamental. Chaque photon possède une énergie caractéristique propre à l'élément qui les a émis, ce qui nous permet d'identifier les éléments et de connaître la composition chimique des échantillons. Ces photons sont recueillis et classés suivant leur énergie par l'EDS et on obtient un spectre x qui est un histogramme du nombre d'impulsions en fonction de leur énergie.

L'EDS permet de détecter simultanément les photons x dans une large bande d'énergie, il est donc particulièrement bien adapté à l'analyse d'échantillon de nature inconnue.

Annexe 2

Annexe 2

Tableaux des mesures expérimentales.

Tableau 1: Résultats du profil de la microdurté de l'échantillon non recuit

Points ECH non recuit	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Microdurté Hv (0.025)	31	66	82,9	149	167	169	165	186,6	179	179	180	179

Tableau 2: Résultats du profil de la microdurté de l'échantillon recuit à 270°C.

Points ECH (recuit 240°C)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Microdurté Hv (0.025)	64	63	57	241	206	188	178	177	164	175

Tableau 3 : Fiches astm de l'aluminium.

Pattern : 4-787		Radiation = 1.540600				Quality : High	
Al		2th	l	h	k	l	
		38.473	100	1	1	1	
		44.740	47	2	0	0	
Aluminum, syn [NR] / Aluminium		65.135	22	2	2	0	
		78.230	24	3	1	1	
		82.438	7	2	2	2	
		99.081	2	4	0	0	
		112.046	8	3	3	1	
		116.574	8	4	2	0	
		137.463	8	4	2	2	
Lattice : Face-centered cubic		Mol. weight = 26.98					
S.G. : Fm3m (225)		Volume [CD] = 66.40					
a = 4.04940		Dx = 2.699					
Z = 4		l/lcor = 3.62					
<p>COLOR : Light gray metallic SAMPLE PREPARATION : The material used for the NBS sample was a melting point standard sample of aluminum prepared at NBS, Gaithersburg, MD, USA. ANALYSIS : The chemical analysis (%): Si 0.011, Cu 0.006, Fe 0.007, Ti 0.0001, Zr 0.003, Ga 0.004, Mo 0.00002, S 0.0001, Al 99.9+ (by difference). TEMP. OF DATA COLLECTION : Pattern taken at 25 C. GENERAL COMMENTS : Mineral species of doubtful validity, Am. Mineral., 65 205 (1980).</p>							

Tableau 4 : Perte de masse des échantillons.

Jours	Perte du poids (mg/cm ²)							
	ACIER	Non recuit	Recuit à 170°C	Recuit à 240°C	Recuit à 325°C	Recuit à 450°C	Recuit à 580°C	Recuit à 630°C
1	2,91E-06	-4,10E-06	-3,25E-06	-5,37E-06	-2,41E-06	-3,25E-06	-6,45E-06	3,24E-06
2	6,04E-06	-1,20E-05	-1,02E-05	-1,15E-05	-1,02E-05	-5,53E-06	-7,98E-06	2,74E-06
3	6,94E-06	-1,94E-05	-1,43E-05	-1,94E-05	-1,46E-05	-1,30E-05	-1,11E-05	1,60E-06
4	7,83E-06	-2,76E-05	-1,38E-05	-2,35E-05	-1,87E-05	-1,62E-05	-1,54E-05	2,20E-06
5	8,73E-06	-3,66E-05	-1,70E-05	-3,10E-05	-2,28E-05	-2,15E-05	-1,65E-05	1,07E-06
7	1,14E-05	-4,64E-05	-1,44E-05	-3,48E-05	-2,74E-05	-2,66E-05	-2,23E-05	1,99E-06
10	1,19E-05	-6,35E-05	-2,27E-05	-4,30E-05	-3,68E-05	-3,35E-05	-3,25E-05	2,73E-06
14	1,77E-05	-8,33E-05	-2,32E-05	-5,42E-05	-4,87E-05	-4,54E-05	-5,01E-05	-3,77E-06
18	1,88E-05	-9,45E-05	-2,98E-05	-6,07E-05	-5,35E-05	-5,23E-05	-6,47E-05	-3,03E-06
22	1,97E-05	-1,00E-04	-2,69E-05	-6,43E-05	-5,90E-05	-5,45E-05	-6,62E-05	2,00E-06
27	1,90E-05	-1,10E-04	-2,72E-05	-7,08E-05	-6,51E-05	-6,26E-05	-7,81E-05	-1,16E-06
30	1,97E-05	-1,12E-04	-2,91E-05	-7,27E-05	-6,84E-05	-6,38E-05	-7,91E-05	-1,10E-06

Tableau 5 : Dissolution du fer des échantillons.

Echantillons Jours	Concentration du fer (mg/l)						
	Acier	Non recuit	Recuit à 170°C	Recuit à 240°C	Recuit à 325°C	Recuit à 580°C	Recuit à 630°C
2	588,36207	120,30651	156,56566	59,39086	73,64583	202,78741	246,59259
10	506,03448	76,05364	85,85859	62,13198	62,5	86,18465	297,85185
15	395,60345	104,98084	167,47475	45,58376	48,4375	98,81277	373,55556
20	399,65517	225,28736	200,60606	85,88832	67,5	111,53307	352,59259

Références bibliographiques

- [1] Traité des matériaux, D. Landolt, Corrosion et chimie de surface des matériaux, 1993. Première ed, presses polytechniques et universités romandes.
- [2] R. Rosliza, W. B. WanNik, Improvement of corrosion resistance of AA6061 alloy by tapioca starch in seawater, 2010, Current Applied Physics 10, pp 221-229.
- [3] M. Bethencourt, F. J. Botana, M. A. Cauqui, M. Marcos, M. A. Rodriguez, Protection against corrosion in marine environments of AA5083 Al-Mg alloy by lanthanide chlorides, 1997, J. Alloy compd, 250 pp 455-460.
- [4] H. Baorong, Z. Jinglei, L. Yanhu, Y. Fangying, Study on effect seawater salinity on electrochemical performance of Al anodes, department of marine corrosion, 2001, Institute of oceanology, Chinese academy of science, China.
- [5] H. Uhlig, Corrosion et protection, 1970, première ed, Dunod, Paris.
- [6] D. Klein, Z. Salhi, L. Dembinski, R. Bolot, P. Gougeon, T. Grosdidier, H. Aourag, C. Coddet, Développement de dépôts par projection thermique à très faible pression, 2002, laboratoire d'études et de recherches sur les matériaux, les plasma et les surface, Université de Technologie de Belfort Montbéliard.
- [7] R. B. Heimann, Applications of plasma-sprayed ceramic coatings, 1996, Key Eng. Materials, Germany 122, pp 309-442.
- [8] M. Reboul, Corrosion et protection des métaux en milieu marin, Techniques de l'Ingénieur, COR325.
- [9] C. Vargel, Corrosion de l'aluminium, 1999, Première ed, Dunod, Paris.
- [10] F. W. Fink, corrosion of metals in sea water, OSW, Research and development progress, 1960, report n°46.
- [11] D. Petrocokino, Matériaux maintenus à l'état d'anode ou de cathode pendant tout l'emploi, Techniques de l'Ingénieur, traité Matériaux métalliques M 156.
- [12] G. Murry, Aciers. Généralités, Techniques de l'Ingénieur, traité Matériaux métalliques M 300.
- [13] Y. N. Chang, F. I. Wei, High-temperature oxidation of low-alloy steels, 1989, Journal of Materials Science 241, pp 14-22.
- [14] S. Valette, Influence de la préoxydation d'un acier sur l'adhérence de son revêtement en alumine déposé par voie plasma thermique 2004, Thèse de doctorat, Université de Limoges, Paris.
- [15] J. J. Lamoureux, Précis de Corrosion, 1994, Edition Masson, Quebec.
- [16] R. Melchers, Corrosion à long terme des aciers exposés à des environnements marins, 2009, European Journal of Environmental and Civil Engineering 13, pp 527-546

- [17] Ingénieurs du groupe pechiney. L'aluminium, 1964, tome1, première ed, Eyrols, Paris.
- [18] C. Vargel, Propriétés générales de l'aluminium et de ses alliages, technique de l'ingénieur, M 4 661.
- [19] C. Vargel, Le comportement de l'aluminium et de ses alliages, 1979, Première ed, Dunod, Paris.
- [20] J. M. Brossard, B. Panicaud, J. Balmain, G. Bonnet, Modelling of aluminized coating growth on nickel, 2007, Acta materialia 1359, pp 8-25.
- [21] G. Yue, X. Lu, X. Zhang, S. Zhang, Surface morphology, crystal structure and orientation of aluminium coatings electrodeposited on mild steel in ionic liquid, J. C. Eng1385, 2008, PP 11-44.
- [22] S. Caporali, A. Fossati, A. Lavacchi, I. Perissi, A. Tolstogouzov, U. Bardi, Aluminium electroplated from ionic liquids as protective coating against steel corrosion, 2008, Corrosion Science 50, pp 534-539.
- [23] L. Gao, L. Wang, T. Qi, Y. Li, J. Chu, J. Qu, Electrodeposition of aluminium from $\text{AlCl}_3/\text{Et}_3\text{NHCl}$ ionic liquids 2008, Acta Physico-Chimica Sinica, 973, pp 613-501.
- [24] Y. Huang, H. Shil, H. Huang, J. Daugherty, S. Wu, S. Ramanathan, C. Chang, F. Mansfeld, Evaluation of the corrosion resistance of anodized aluminium 6061 using electrochemical impedance spectroscopy (EIS) 2008, Corrosion Science 50, pp 3569-3576.
- [25] U. Bandi, S. Caporali, M. Craig, A. Giorgetti, I. Perissi, J. R. Nicholls, Electrodeposition of aluminium film on p90 Li-Al alloy as protective coating against corrosion 2009, Surface and Coating Technology 203, pp 1373-1378.
- [26] W. B. Choi, L. Li, R. Neiser, T. Gnaupel-Herold, H. J. Prask, S. Sampath, A. Gouldstone, Integrated characterization of cold sprayed aluminium coatings 2007, Acta Materialia 55, pp 854-866.
- [27] O. de Rincon, A. Rincon, M. Sanchez, N. Romero, O. Salas, R. Delgado, B. Lopez, J. Uruchurtu, M. Marroco, Z. Panosian, Evaluating Zn, Al and Al-Zn coatings on carbon steel in a special atmosphere 2009, Construction and Building Materials 28, pp 1465-1471
- [28] K. Balani, A. Agarwal, S. Seal, J. Karthikeyan, Transmission electron microscopy of cold sprayed 1100 aluminium coating 2005, Scripta Materialia 356, pp 845-850.
- [29] Z. Panossian, L. Mariaca, M. Morcillo, S. Flores, J. J. Pena, F. Herrera, F. Corvo, M. Sanchez, O. T. Rincon, G. Pridybailo, J. Simancas, Steel cathodique protection afforded by zinc, aluminium and zinc/aluminium alloy coatings in the atmosphere 2005, Surface and Coating Technology 190, pp 244-248.

- [30] R. S. C. Paredes, S. C. Amico, A. S. C. M. d'Oliveira, The effect of roughness and pre-heating of the substrate on the morphology of aluminium coatings deposited by thermal spraying 2006, *Surface and Coatings Technology* 200, pp 3049-3055.
- [31] P. Guiralden, *Diffusion dans les matériaux*, 1991, Ecole Centrale de Lyon.
- [32] J. Bernard, *Métallurgie générale*, 1969, Masson et c^{ie} Editeur, Québec.
- [33] H. Baker, *ASM Metals Handbook, Alloy Phase Diagrams*, editor Volume 03
- [34] A. Proner, *Revêtement par projection thermique*, *Technique d'ingénieur*, M1645.
- [35] M. D. Petris Wery, M.Gantois, J.Eajetti, H.Michel, *Revêtements et traitements de surface. Approche technologique*, *Techniques de l'Ingénieur*, M 1 426.
- [36] S. Nourouzi, *Contribution à l'étude du procédé arc-fil pour la réalisation de dépôts métalliques durs résistants a l'usure abrasive*, Thèse de doctorat, Université de Limoges, 2004
- [37] S. A. Ansar, *Co-projection d'alumine et d'acier inoxydable par plasma d'arc*, Thèse doctorat, Université de Limoges, 2004.
- [38] E. P. Fender, *Fundamental studies associated with the plasma spray process*, 1992, *thermal spray, Advances in Coatings Technology*, (Ed.) C.C Berndt, (Pb.) ASM International, Materials Park, Ohio, USA.
- [39] L. Bianchi, *Projection par plasma d'arc et plasma inductif de dépôts céramiques : mécanismes de formation de la première couche et relation avec les propriétés mécaniques des dépôts*, Thèse de doctorat, Université de Limoges, 1995.
- [40] G. Jandin, H. Liao, Z. Q. Feng, C. Coddet, *Correlations between operating condition, microstructure and mechanical properties of twin wire arc sprayed steel coating*, 2003, *Materials Science Engineering* 349, pp 298-305.
- [41] B. Aresenault, J. G. Legoux, H. Hawthorne, *Slurry erosion of arc-sprayed metal and composite coating*, 1997, *United Forum for Scientific and Technological Advances*, (Ed.) C.C Berndt, (Pub) ASM International, Materials Park, Ohio, USA.
- [42] M. Pourbaix, *Atlas of electrochemical in aqueous solution*, 1974, 2nd Edition, Nace, Houston.
- [43] D. E. Williams, C. Westcott, M. Fleischmann *Studies of the initiation of pitting corrosion on stainless steels* 1984, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 180, pp 549-564.
- [44] R. Roset, *Conduction, processus faradiques et non faradique*, *Technique de l'ingénieur*, Fascicule J 1804.
- [45] D. R. Browing, *Méthodes électrochimiques d'analyse*, 1972, Masson & C^{ie}, Paris.
- [46] J. C. Scully, *Corrosion protection (principe fondamentaux)*, 1995, Masson, Paris.
- [47] L. Sheir, *Corrosion*, 1994, 3rd Edition, Vol.2, Butterworth.

- [48] S. Payan, Comportement à la corrosion galvanique de matériaux composites à matrice d'alliage d'aluminium renforcée par des fibres de carbone haut-module, 1992, Evans, Matériaux, Université de Bordeaux I.
- [49] L. Antropov, Electrochimie Théorique, 1975, Mir Edition, Moscou.
- [50] S. Valette, A. Denoirjean, P. Lefort, Adhesion of an alumina film via a wüstite interlayer, 2008, Surface & Coatings Technology 202, pp 2603-2611.
- [51] P. Fauchais, A. Vardelle, A. Denoirjean, Reactive thermal plasmas: ultrafine particule synthesis and coating deposition, 1997, Surface & Coating Technology 97, PP 66-78.
- [52] F. J. Pérez, M. P. Hierro, J. A. Trilleros, M. C. Carpintero, L. Sanchez, F. J. Bolivar, Aluminium and aluminium/silicon coatings on ferritic steels by CVD-FBR technology, 2006, Materials Chemistry and Physics 97, pp 50-58.
- [53] B. Gao, X. Zhang, Y. Sheng, Studies on preparing and corrosion inhibition behaviour of quaternized polyethyleneimine for low carbon steel in sulphuric acid 2008, Mater. Chem. Phys 108, pp 375-381.
- [54] A. Yurt, S. Ulutas, H. Dal, Electrochemical and theoretical investigation on the corrosion of aluminium in acidic solution containing some Schiff bases, 2006, Appl. Surf. Sci, 253, pp 919-925.
- [55] H. M. Hawthorne, A. Neville, T. Troczynski, X. Hu, M. Thammachart, Y. Xie, J. Fu, Q. Yang, Characterization of chemically bonded composite sol-gel based alumina coatings on steel substrates 2004, Surface and Coatings Technology 176, pp 243-252.
- [56] P. Stefanov, D. Stoychev, A. Aleksandrova, D. Nicolova, G. Atanasova, Ts. Marinova, Compositional and structural characterization of alumina coatings deposited electrochemically on stainless steel 2004, Applied surface science 235, pp 80-85.
- [57] D. Stoychev, P. Stefanov, D. Nikolova, A. Aleksandrova, G. Atanasova, Ts. Marinova, Preparation of Al₂O₃ thin films on stainless steel by electrochemical deposition, 2004, Surface and coatings technology 441, pp180-181.
- [58] M. Regina, H. Pombo Rodriguez, S. Ramon, C. Paredes, H. Schereiner Wido, A. Calixto, Comparison of aluminum coatings deposited by flame spray and by electric arc spray, 2007, Surface and Coatings Technology 202, pp 172-179.
- [59] F. J. Martin, G. T. Cheek, W. E. O. Grady, P. M. Natishan, Impedance studies of the passive film on aluminium, 2005, Corrosion Science 47, pp 3187-3201.
- [60] O. P. Modi, M. Saxena, Comportement à la corrosion galvanique de matériaux composites à matrice d'alliage d'aluminium renforcée par des fibres de carbone haut-module, Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux I, 2001.

- [61] L. Zhao, E. Lugscheider, Influence of the spraying processes on the properties of 316L stainless steel coatings, 2002, Surface & Coatings Technology 162, pp 6-10.
- [62] P. H. Suegama , C. S. Fugivara , A. V. Benedetti , J. Fernandez , J. Delgado , J. M. Guilemany, Electrochemical behavior of thermally sprayed stainless steel coatings in NaCl solution, 2005, Surface and Coatings Technology 47, pp 605-620,.
- [63] K. C. Emregul, A. Abbas Aksut, The behavior of aluminium in alkaline media, 2000, corrosion science 42, pp 2051- 2067.
- [64] L. Bazzi, R. Salghi, E. Zine, S. El Issami, S. Kertit et B. Hammouti Can, Inhibition de la corrosion de l'alliage d'aluminium 6063 au moyen de composés inorganiques dans une solution de chlorure de sodium à 3%, 2002, Journal de chimie 80, pp 106-112.
- [65] M. Vardelle, Contribution à la modélisation instationnaire et tridimensionnelle du comportement dynamique de l'arc dans une torche de projection Plasma, Thèse de doctorat, 2000.
- [66] Y. Andrew, J. Dunkley, Atomization of Melts for Powder Production and Spray deposition, 2004, Materials Science and Engineering A 36, pp 1007.
- [67] S. Beauvais, étude de l'influence de la porosité sur les propriétés électriques de dépôts réalisés par projection plasma 2003, Thèse doctorat, Paris.
- [68] D. Miroud, Etude de frittage en phase liquide de mélanges multi-constitués W/Wc-Ni, par le procédé d'infiltration du liant Cu-9Su-5Mn, Thèse de Doctorat, USTHB, 2007.