

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique

Département de Métallurgie

PROJET DE FIN D'ETUDES
En vue de l'obtention du
DIPLOME D'INGENIEUR D'ETAT EN METALLURGIE

Thème :

*Application de la technique d'impédance
à l'étude de comportement électrochimique
d'un revêtement en acier inoxydable*

Proposé et dirigé par :

Prof. M. LARIBI

Présenté par :

M. RAI BOUALEM

Promotion : juin 2009

Ecole Nationale Polytechnique 10, Avenue Hassen Badi, El-Harrach
Alger

Remerciements

Remerciements

Il m'est très agréable de présenter mes vifs remerciements à tous mes enseignants de l'ENP.

Je remercie mon professeur MONSIEUR « M.LARIBI » d'avoir bien voulu me proposer le sujet et ensuite encadré mon travail en m'apportant l'orientation et l'aide nécessaire.

Je souhaiterais remercier aussi tout le personnel de centre de recherche et de développement de l'électricité et de gaz (SONALGAZ) en particulier la directrice des laboratoires de métallurgie, Mr A. HASSANINE chef de département DCEMP – CREDEG Sonelgaz, Mr AKRECHE chef de laboratoire de métallurgie ainsi que Mr MOURAD et Mr BENAMAR et Melle HENDA.

Je remercie les membres de jury, Mr F.HELLAL, Mr M.KASSER et ainsi que Mr. ABADLI qui m'a fait l'honneur d'en être président.

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

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

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

Merci

Dédicaces

A mes chers parents,

A qui je dois ce que je suis,

*Qu'ils trouvent dans ce site, le fruit de leurs sacrifices consentis pour mon
éducation, et l'expression de mon amour et de ma gratitude pour la bienveillance
avec laquelle ils m'ont toujours entouré.*

Que Dieu leur préserve longue vie et bonne santé.

A mes sœurs,

A mes frères,

A toute ma famille,

A tous mes amis.

Boualem

ملخص:

في هذه الدراسة ، نحاول دراسة التصرف الكهروكيميائي لغطاء عازل ناتج عن القذف الحراري لمعدن غير قابل للأكسدة على معدن عادي بطريقة القوس الكهربائي لأجل زيادة في مقاومته ضد الأكسدة .
ونعتمد في دراستنا هذه على قياس الكمون في دارة مفتوحة ، و الاستقطاب الكموني ، الدراسة الطيفية للمقاومة الالكتروكيميائية
النتائج المحصل عليها توضح التصرف الكيميائي الحسن للغطاء العازل الذي يتوسط بين المعدن العادي و المعدن الغير قابل للتأكسد
الكلمات المفتاحية: القذف الحراري، التصرف الالكتروكيميائي، المعدن الغير قابل للتأكسد،المقاومة

Résumé :

Dans le cadre de cette étude, nous avons étudié le comportement électrochimique des dépôts d'un acier inoxydable 55E réalisé par projection thermique à l'arc électrique sur un substrat d'acier ordinaire XC18 afin d'augmenter sa résistance à la corrosion. Cette étude est réalisée par des mesure de potentiel en circuit ouvert, la polarisation potentiodynamique et le spectre d'impédance électrochimique.

Le comportement électrochimique des dépôts d'acier inoxydable a été influencé par la porosité, la présence des microfissures et également des particules non fondues. Les résultats obtenus attestent du bon comportement électrochimique du dépôt qui se trouve dans une position intermédiaire entre le substrat en acier (XC18) et l'acier inoxydable massif de type 304L.

Mots clés : Projection thermique, Acier inoxydable, comportement électrochimique, Impédance.

Abstract:

Within this study, we studied the behavior of electrochemical deposition of a stainless steel produced by 55E coating at the arc on a substrate of XC18 carbon steel to increase its resistance to corrosion. This study is conducted by measuring open circuit potential, polarization potentiodynamique and electrochemical impedance spectrum .

The behavior of electrochemical deposition of stainless steel was influenced by the porosity, the presence of microcracks and particles also not rendered. The results attest to the good electrochemical behavior of the deposit which is in an intermediate position between the substrate steel (XC18) and the massive stainless steel type 304L .

Keywords: Coating, Stainless Steel, behavior electrochemical, impedance

SOMMAIRE

Introduction Generale.....	1
Chapitre I : la projection thermique	
I.1 Historique	2
I.2 Généralités sur les techniques de couverture des surfaces	2
I.3 Définition et principe de la projection thermique	2
I.4 Techniques de projection thermique	3
I.4.1 La projection a la flamme	3
I.4.1.1 La projection flamme-poudre.....	3
I.4.1.2 La projection flamme-fil	4
I.4.2 Flamme hypersonique (communément désignée par	
L'acronyme anglais hvof : high velocity oxyfuel flame)	5
I.4.3 Canon a détonation.....	5
I.4.4 La projection a l'arc électrique	6
I.4.4.1 La projection a arc électrique entre deux fils	6
I.4.4.2 La projection plasma	7
I.5 Les principales caractéristiques des différents procédés	8
I.6 Matériaux utilisés	8
I.7 Préparation du substrat	9
I.8 les différentes caractéristiques des revêtements	9
I.8.1 Formation et structure d'un revêtement	9
I.8.2 Teneur en oxydes et porosité	10
I.8.3 Contraintes résiduelles	10
I.8.4 L'adhésion des dépôts au substrat	10
I.8.4.1 Ancrage mécanique	10
I.8.4.2 Liaisons interatomiques	11
I.8.4.3 Adhésion électrostatique	11
I.8.4.4 Diffusion	11
I.8.5 Résistance a la corrosion des dépôts projetés thermiquement	12
I.8.6 Dureté	12
I.9 Conclusion	13

Chapitre II: L'électrochimie et les aciers inoxydables

II.1 Introduction	14
II.2 Potentiel d'équilibre d'une électrode et l'équation de Nernst	14
II.3 Diagramme de Pourbaix	15
II.4 Interface électrode/électrolyte	16
II.5 Mécanisme des réactions électrochimiques	18
II.5.1 Le transport de masse	18
II.5.2 Le transfert de charge	18
II.5.3 Les processus d'adsorption ou de désorption.....	18
II.6 Polarisation et surtension d'une électrode.....	18
II.6.1 Polarisation d'activation.....	19
II.6.2 Polarisation de concentration	21
II.6.3 Polarisation de résistance	22
II.6.4 Courbes de polarisation	23
II.7 Méthodes électrochimique	23
II.7.1 Méthode potentiostatique	23
II.7.2 Méthode de réactivation potentiocinétique	24
II.7.3 Méthode de polarisation potentiodynamique	24
II.7.4 Méthode de polarisation cyclique	24
II.7.5 méthode de résistance de polarisation	24
II.7.6 Méthodes d'impédance électrochimique	24
II.7.6.1 Impédance de différents phénomènes pouvant se produire à l'interface électrode/électrolyte	25
II.7.6.2 Utilisation des schémas électriques équivalents	28
II.7.6.3 les avantages et les inconvénients	29
II.8 les aciers inoxydables	30
II.8.1 Historique	31
II.8.2 Les principales familles d'aciers inoxydables	31
II.8.3 Les principales familles d'aciers inoxydables	32
II.8.4 La passivité des aciers inoxydables.....	33
II.8.4.1 Potentiel de passivation	34
II.8.4.2 Densité de courant de passivation	34
II.8.5 Structure et composition des filme passif	35
II.9 Corrosion par piqûres	35
II.9.1 Le mécanisme de la corrosion par piqûres	36
II.9.1.1 Amorce (initiation) des piqûres	36
II.9.1.2 Croissance des piqûres	36
II.9.2 Facteurs influençant la valeur du potentiel de piqûre	37

Chapitre III : Matériaux étudiés

III.1 Matériaux étudiés	40
III.1.1 Le substrat	40
III.1.2 Le dépôt projeté	40
III.2 Procédé de métallisation	40
III.2.1 Préparation de surface à revêtir.....	40
III.2.2 Les paramètre de projection.....	41
III.3 Préparation des échantillons.....	42
III.3.1Tronçonnage.....	42
III.3.2 Enrobage.....	42
III.3.3 Polissage.....	43
III.4 Techniques d'analyses	44
III.4.1 Analyse en microscopie optique	44
III.4.2 Caractérisation électrochimique	44
III.4.2.1 Milieu d'essai.....	44
III.4.2.2 Appareillage de mesure.....	45
III.4.2.3 Test d'impédance.....	46

Chapitre IV: Résultats et discussion.

IV.1 Potentiels d'abandon	47
IV.2 Courbes de polarisation potentiodynamiques.....	48
IV.3 Observation métallographique	51
IV.4 Tests potentiodynamiques cycliques	52
IV.5 Tests d'impédance électrochimique	54
Conclusion.....	63
Références bibliographiques	64

Introduction générale

Les matériaux utilisés dans l'industrie sont confrontés à plusieurs phénomènes tels que la fatigue, la corrosion, le frottement et l'usure. Ces derniers peuvent apparaître à la surface ou bien se propager à l'intérieur de la pièce.

Pour éviter ces dégradations, on fait appel aux traitements de surfaces tels que la projection thermique qui a pour but de réaliser des couches protectrices afin de satisfaire les exigences sévères.

Ces revêtements sont utilisés dans de nombreux secteurs industriels : nucléaire (modérateurs), aéronautique (ailettes de turbines fixes, chambre de combustion, pièces d'usure et d'abrasion,...), automobile (têtes de soupape, pales de turbocompresseur, pistons,...), industrie papetière, minière, chimique,...

Dans le cadre de ce travail, nous avons tenté d'étudier le comportement électrochimique des dépôts d'un acier inoxydable (55E) réalisé par projection thermique à l'arc électrique sur un substrat d'acier ordinaire XC18.

Pour cela, deux types de dépôts ont été étudiés :

- ✓ Un dépôt en acier inoxydable 55E.
- ✓ Un dépôt en acier inoxydable ayant subi un post-traitement à 850°C pendant 1 heure.

Pour ce faire, nous avons réparti cette étude en deux parties :

- la partie bibliographique composée de 2 chapitres :

Le 1^{er} chapitre traite la projection thermique en général.

Le second chapitre traite de l'électrochimie ainsi la corrosion des aciers inoxydables (corrosion par piqûre) en insistant sur la technique d'impédance.

- La deuxième partie est également constituée de 2 chapitres :

Le 3^{ème} chapitre décrit le matériau et les conditions expérimentales allant de la préparation des substrats et des dépôts jusqu'aux différentes caractérisations employées (méthodes électrochimiques).

Dans le 4^{ème} chapitre, on présentera les résultats obtenus ainsi que leurs interprétations.

Cette étude sera clôturée par une conclusion générale.

Chapitre I :

La projection thermique

I.1) Historique

En 1909, le docteur **SHOOP** observe une incrustation de plomb consécutive au tir d'une balle contre un mur en ciment. Il essaie alors de reproduire le phénomène en projetant du plomb fondu avec un vaporisateur, puis en projetant du plomb en poudre à travers une flamme. En 1914, il se tourne vers la projection de métal en fil. C'est depuis, qu'elle lui vient l'idée de produire des revêtements par la projection thermique. Cette technique a été développée et continue d'être développée de nos jours [1].

I.2) Généralités sur les techniques de couverture des surfaces

Différentes technologies de dépôts permettent d'apporter un matériau à la surface d'une pièce pour en changer les propriétés de surface. Hormis l'application d'une couche de produits organiques (peinture), peuvent être cités parmi les techniques les plus utilisées : l'électro-dépôt, les dépôts chimiques, l'immersion dans un bain de métal en fusion, les dépôts physiques ou chimiques en phase vapeur (notés respectivement PVD et CVD) 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, etc.) La Figure I.1 montre les différentes épaisseurs obtenues ainsi que les températures de substrat atteintes en cours de procédé en fonction de la technique utilisée. [2]

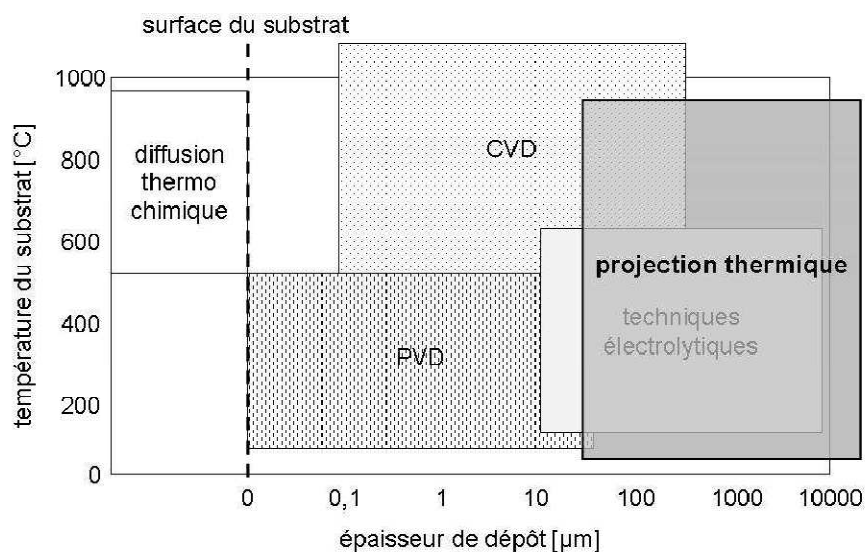


Figure I.1 : Epaisseurs de dépôts et température de substrat en fonction de la technique utilisée [2].

I.3) Définition et principe de la projection thermique

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

La surface de base ne subit aucune fusion et l'adhérence du dépôt est généralement mécanique

La figure I.2 présente le principe général de la projection thermique : la matière à déposer, sous forme de poudre, de fil, de cordon ou de baguette est fondue totalement ou partiellement dans une source de chaleur (flamme, arc électrique, plasma). Un gaz vecteur permet une pulvérisation de la matière, et le transport des gouttelettes ainsi formées jusqu'à la surface à revêtir. [1]

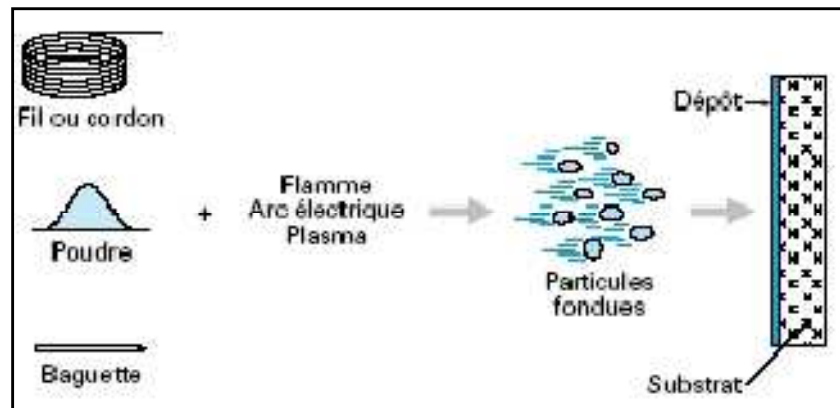


Figure I.2 : Principe fondamental de la projection thermique [1]

I.4) Techniques de projection thermique

I.4.1) La projection à la flamme

La projection thermique utilisant l'énergie calorifique provenant de la combustion de gaz est connue sous le nom de la projection flamme. Les mélanges les plus utilisés sont : oxypropane, oxyacétylène qui donne des flammes oxycombustible à des températures de 2800°C, 3100°C respectivement. Les matériaux qui fondent à une température inférieure à 2800°C, et qui ne se subliment pas, peuvent être projetés à la flamme [1].

I.4.1.1) La projection flamme-poudre

Le matériau d'apport est introduit sous forme de poudre dans la flamme oxycombustible où il est accéléré grâce à l'énergie cinétique transmise essentiellement par le gaz porteur ou le gaz de soufflage de combustion. La poudre à projeter peut être un métal pur, un alliage, un composite, un cermet ou certaines céramiques à bas point de fusion. La température de fusion des matériaux utilisés doit être inférieure à 0,6 à 0,7 la température de la flamme ($T_{\text{fusion}} = 0,6-0,7 T_{\text{flamme}}$) En raison de la faible vitesse d'impact des particules projetées, de l'ordre de 30 à 50 m/s, les dépôts obtenus ont une faible adhérence (de l'ordre de 20 à 40 MPa) et une porosité relativement élevée (10 à 20%). Les matériaux les plus utilisés sont les alliages auto fusibles (alliages à base de Ni ou Co contenant du bore et/ou du silicium et les alliages à bas point de fusion. Pour les alliages auto-fusibles, la refusion et la liaison du dépôt avec le substrat, sont obtenues par un post-traitement de chauffage après projection. Les dépôts refondus sont denses et presque sans porosité. De plus, les oxydes sont éliminés grâce au bore et au silicium sur lesquels l'oxygène se fixe préférentiellement et qui diffusent ensuite vers la surface du fait du gradient de température. [3]

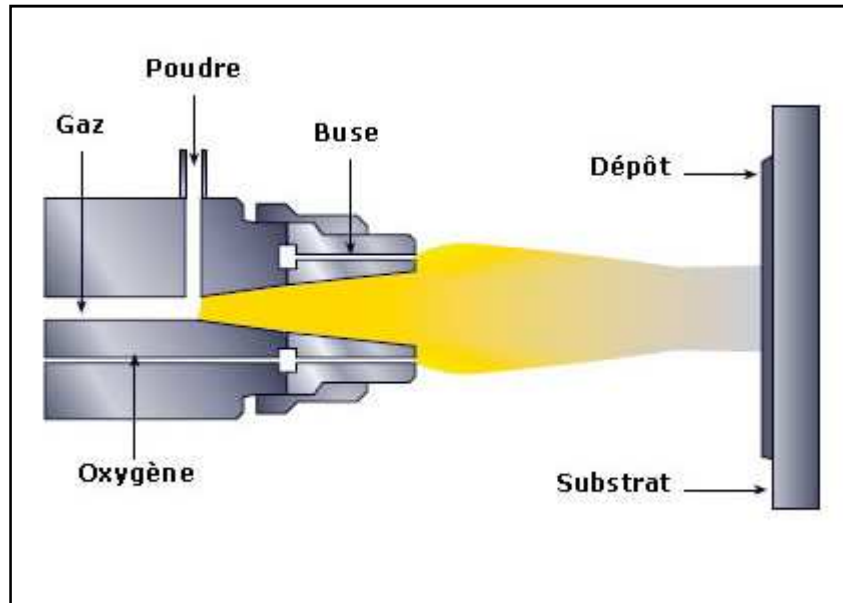


Figure I.3 : Schéma de principe d'un pistolet flamme-poudre. [4]

I.4.1.2) La projection flamme-fil

Le matériau est conditionné sous forme de fil ou de tige et entraîné dans la flamme par des rouleaux placés à l'arrière de la torche. Ces rouleaux sont actionnés par un moteur électrique ou un moteur pneumatique. Une fois l'extrémité de la tige ou du fil fondue dans la flamme, un courant d'air comprimé l'atomise et projette les particules sur la surface du substrat à une vitesse pouvant atteindre 150 m/s. Les taux horaires de déposition varient de 1 à 30 kg/h selon le type du matériau projeté et le diamètre des fils ou des baguettes utilisés. La température de fusion des matériaux peut atteindre 0,95 de la température de la flamme ($T_{\text{fusion}} = 0,95 T_{\text{flamme}}$). L'épaisseur des dépôts varie de quelques dixièmes de millimètres à quelques millimètres. Cette technique permet de projeter des métaux (Zn, Al, Cu, Sn, Ni, Mo), des aciers et des alliages à base de Zn, Cu et de Ni sous forme de fils et quelques céramiques (Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, ZrO_2 avec stabilisants) sous forme de cordons ou de baguettes. [5]

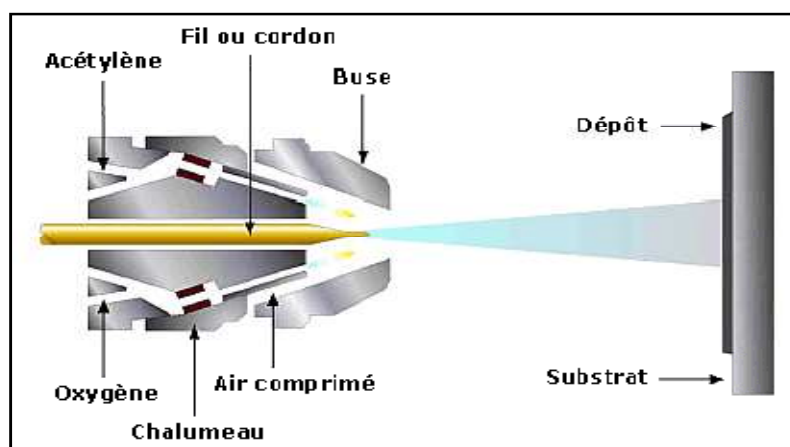


Figure I.4 : Principe de fonctionnement d'un pistolet flamme-fil. [1,4]

I.4.2) Flamme hypersonique (communément désignée par l'acronyme anglais HVOF : High Velocity Oxyfuel Flame)

Ce procédé utilise la combustion sous pression d'un carburant sous forme gazeuse (propane, propylène, acétylène, hydrogène) ou liquide (kérosène) avec de l'oxygène ou éventuellement de l'air en particulier pour le kérosène. Les gaz de combustion pénètrent dans la chambre de combustion à des pressions allant jusqu'à 1 MPa ce qui augmente légèrement la température de combustion [1,4].

La chambre est refroidie par une circulation d'eau. La flamme est ensuite accélérée dans une tuyère et acquière à la sortie de celle-ci une vitesse supersonique. La poudre à projeter est soit propulsée sous pression dans l'axe du jet (injection en amont de la tuyère) soit injectée au voisinage en aval de la tuyère à une pression proche de la pression atmosphérique. Les vitesses acquises par les particules peuvent atteindre 600 à 700 m/s et les dépôts réalisés présentent une bonne adhérence (de 70 à 100 MPa) et une faible porosité (2%). Les matériaux projetés sont essentiellement des cermets (WC-Co, Cr₃C₇-NiCr), des métaux, des alliages métalliques autofusibles ou non [3].

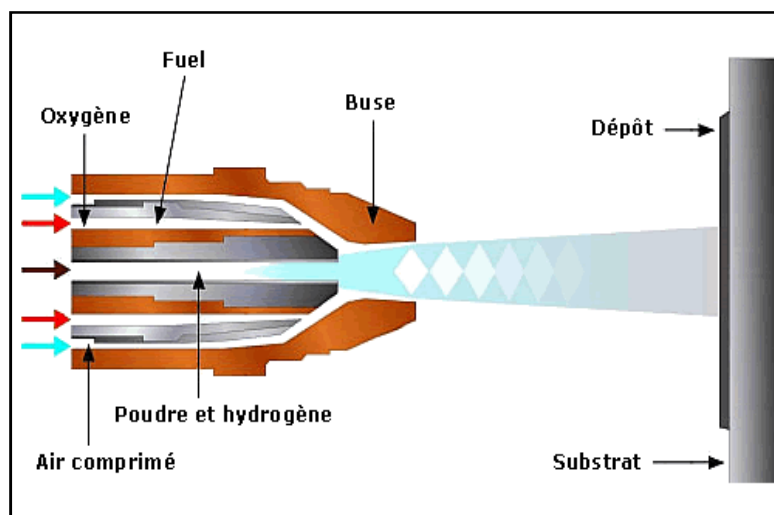


Figure I.6 : Schéma de principe de projection à tire contenue (HVOF) [4]

I.4.3) Canon à détonation

Cette technique de projection consiste à introduire le matériau d'apport sous forme de poudre, dans un tube fermé à une extrémité, en même temps que les gaz de combustion (généralement oxygène et acétylène). Ce mélange détoue grâce à une étincelle, les gaz brûlés sont balayés par de l'azote et les gaz explosifs frais réinjectés à la fréquence de 6 à 60 allumages par seconde. La poudre est chauffée et éjectée à très grande vitesse (950m/s) par l'onde de choc qui se propage dans le tube avec une surpression de l'ordre de 2 MPa.

Le régime de projection est discontinu. Les particules impactent dans un état plastique donc avec une oxydation très faible (moins de 0,1 % en poids). La densification du dépôt est excellente compte tenu de la vitesse d'impact. [6]

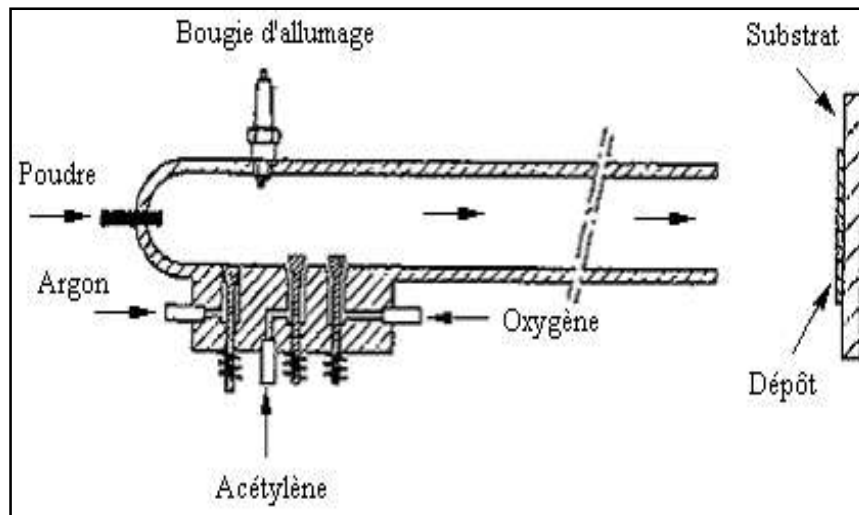


Figure I.7 : Schéma de principe d'un canon à détonation [6]

Ce procédé permet d'obtenir des dépôts très denses (porosité inférieure à 1%), avec une adhérence élevée (souvent supérieure à 80 MPa) et une rugosité faible ($R_a = \pm 3\mu\text{m}$). Les taux de dépôt sont compris entre 2 et 5 kg/h. Il est, cependant, peu répandu du fait de la complexité et du prix du matériel. 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. [6]

I.4.4) La projection à l'arc électrique

I.4.4.1) La projection à arc électrique entre deux fils

Le principe consiste à créer un arc entre deux fils métalliques agissant en tant que deux électrodes. Un jet d'air comprimé, situé dans l'axe du point de création de l'arc, propulse le métal fondu sur le substrat (Fig I.8).

L'un des avantages de ce procédé est que les deux fils de nature différente peuvent être utilisés simultanément pour produire un pseudo alliage.

Les principales applications de la technique de projection à l'arc sont les revêtements résistants à la corrosion (zinc, aluminium).

Les propriétés des dépôts obtenus sont meilleures que pour la projection à la flamme, en raison d'une vitesse de particule plus élevée [4].

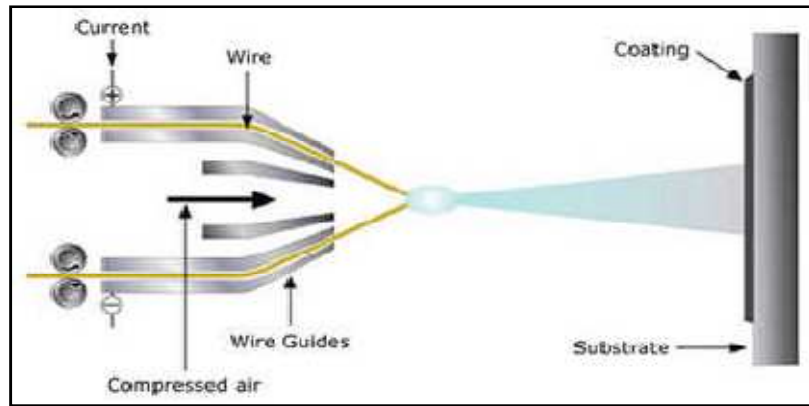


Figure I.9 : Principe de la projection à arc électrique entre deux fils [4].

I.4.4.2) La projection plasma

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

Le procédé de projection plasma utilise comme source thermique un arc électrique éclatant entre une cathode et une anode dans un plasma gazeux, initié par une décharge haute fréquence en général. Le flux gazeux, ainsi porté à très haute température (12000 C°), est étranglé dans une tuyère, et s'échappe de la buse à vitesse élevée comprises entre 800 et 1200 m/s, suivant la densité du plasma et la nature des gaz. C'est à l'intérieur de ce jet de plasma à haute énergie que l'on injecte le matériau d'apport sous forme de poudre véhiculée par un gaz porteur. Ce qui permet d'obtenir une bonne fusion et un bon étalement des particules à l'impact, qui elles, sont projetées à des vitesses de l'ordre de 200 à 250 m/s sur le substrat. (figure I.9) [1,4]

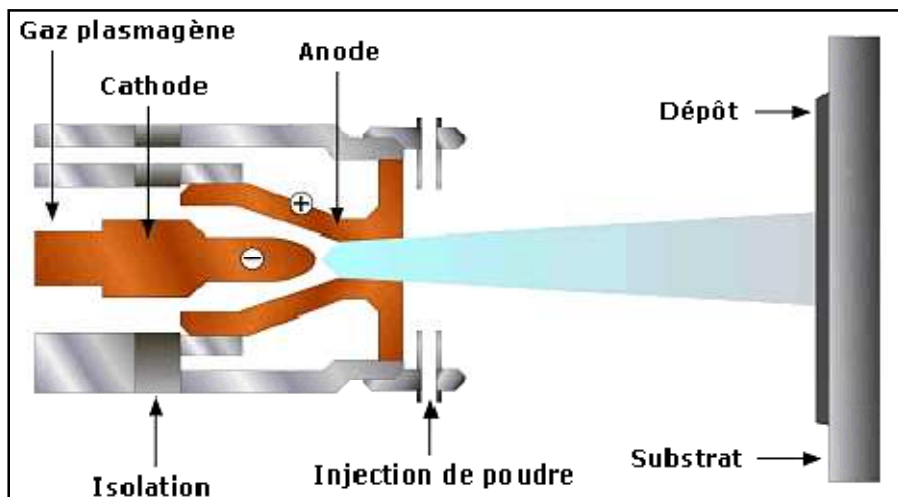


Figure I.9 : Principe de fonctionnement d'une torche plasma. [1,4]

I.5) Les principales caractéristiques des différents procédés

Le tableau ci-dessous résume et compare les principales caractéristiques des techniques de projection thermique [5]

Tableau I.1 : les principales caractéristiques des techniques de projection thermique.

Caractéristique	flamme poudre	flamme fil	Arc électrique	APS	HVOF	Canon à détonation
Source de chaleur	Flamme	Flamme	Arc électrique	plasma	Flamme	Flamme
Température de la source (K)	3400	3400	10000 - 20000	8000 - 14000	2400-3100	3300
Vitesse des particules (m/s)	40	150	200	50-300	400-600	600-1200
Adhérence (MPa)	20-40	20-40	40	40-70	50-80	50-80

I.6) Matériaux utilisés

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

Nous pouvons les classer de la façon suivante :

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

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

Les principales formes commercialisées sont :

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

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

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

- composition.

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

Les poudres sont employées aussi bien pour les techniques flammes que pour les plasmas. Les cordons permettent de conditionner les matériaux non tréfilables et d'obtenir un produit continu pouvant alimenter des pistolets à fils. Ces types de produits sont définis par leur composition et leur diamètre.

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

Tous ces produits sont utilisés suivant leur besoin et leur type de projection thermique [7].

I.7) Préparation du substrat

L'accrochage avec le substrat peut être favorisé si celui-ci a été préalablement préparé. Une préparation non satisfaisante peut être pénalisante pour l'adhésion du revêtement sur son substrat. En effet, la nature, la température et la préparation de surface du substrat agit notamment sur les transferts thermiques.

Le substrat doit donc être préalablement traité pour adapter sa rugosité, de façon à créer des points d'ancrage mécanique pour les particules projetés. Il est néanmoins nécessaire de ne pas créer une rugosité trop importante, qui diminuerait les vitesses de refroidissement et d'étalement des particules, en augmentant localement la résistance thermique de contact.

Il faut de plus éviter toute oxydation ou inclusion d'impuretés en surface, afin d'assurer un contact intime entre les particules fondues et le substrat. Ainsi, après un nettoyage, voire un décapage chimique pour éliminer les contaminations, les méthodes suivantes de préparation des substrats peuvent être mises en œuvre :

- *polissage* de la surface pour éviter que les irrégularités et les aspérités n'empêchent l'adhésion du dépôt ;
- *sablage* avec un abrasif (corindon par exemple) : il s'agit d'un procédé de décapage de la surface à revêtir (cette technique est plutôt adaptée aux substrats métalliques), par projection de grains abrasifs à arêtes vives, d'une dimension moyenne déterminée ;
- *préparation par usinage* : elle consiste à réaliser une topologie à la surface à traiter. Ce type de préparation correctement menée conduit à une très bonne adhérence et a l'avantage d'être réalisée directement dans la continuité de l'opération d'usinage de la pièce pour sa mise aux cotes ;
- *préparation avec une sous-couche d'accrochage* : diverses méthodes peuvent être retenues pour la préparation de la surface avant projection de la sous-couche : attaque chimique, sablage, usinage même s'il est très grossier, ou meulage grossier, qui conduit à un bon état de surface pour la projection de sous-couches d'accrochage comme le Ni-Al (5% en masse), le Mo, etc. [2]

I.8) Les différentes caractéristiques des revêtements

I.8.1) Formation et structure d'un revêtement

Les espèces qui constituent les dépôts sont des particules dont les dimensions varient entre quelques dizaines et une centaine de micromètres. Ces particules entrent en contact avec un substrat à l'état liquide, partiellement liquide ou solide. La microstructure du dépôt résulte de la solidification et du frittage des particules projetées sur le substrat ou elles se déforment en grains lenticulaires (lamelles) [8]

Le temps de solidification d'une particule projetée est de l'ordre de la microseconde à la dizaine de microsecondes en fonction de l'épaisseur des lamelles, qui dépend elle-même du procédé de projection [1, 8]

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.

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) [6].

I.8.2) Teneur en oxydes et porosité

Fondamentalement, trois paramètres principaux, la vitesse, la température et la taille de particules, influencent la porosité et la teneur en oxydes des dépôts. La fraction d'oxydes dans le dépôt est inversement proportionnelle au diamètre et à la vitesse de particules et directement proportionnelle à la température de surface des particules. L'augmentation de la température des particules se traduit par une diminution de leur viscosité et la rugosité du dépôt est réduite. [6].

I.8.3) 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.

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 [8].

I.8.4) L'adhésion des dépôts au substrat

L'adhésion assure la formation et la cohésion de l'interface entre deux solides (le dépôt et le substrat).

Elle est induite par les forces d'attraction entre les matériaux. Les mécanismes d'adhésion peuvent être de plusieurs types :

I.8.4.1) L'ancrage mécanique

Les particules fondues sont ancrées dans les aspérités de la surface du substrat (relief, fissures, porosité débouchantes). Pour qu'un tel mécanisme soit possible, il faut une topologie de surface favorable (distribution symétrique des hauteurs, faible effet d'anse, etc.), ainsi des caractéristiques de mouillabilité des particules projetées particulières : ce phénomène ne peut avoir lieu entre deux surfaces planes.

Ce mécanisme est le plus fréquent, notamment dans le cas de dépôts céramiques [2].

I.8.4.2) Liaisons interatomiques

a. Adhérence chimique

Les liaisons métalliques sont formées par des électrons délocalisés pour former un nuage électronique autour des ions métalliques positifs. L'énergie de cette liaison est comprise entre 100 et 400 kJ.mole⁻¹ et elle agit de façon isotrope.

La liaison covalente, qui correspond à une adhésion de type chimique, est due à une redistribution des électrons périphériques qui se déplacent sur des orbitales communes. Elle concerne des atomes particuliers et forment des liens directionnels. La liaison ionique résulte de l'association d'ions positifs et négatifs. C'est une interaction non orientée car le champ d'attraction des ions a une symétrie sphérique. De nombreuses liaisons, notamment celles des oxydes, sont intermédiaires entre les liens ioniques et covalents. Ils sont dits iono-covalents.

Pour les céramiques, ces liaisons mixtes sont décrites par des taux d'ionicité. L'alumine Al₂O₃ est ainsi considérée comme ionique à 63 %. Ce type de liaison correspond à une énergie de 600 à 1000 kJ.mole⁻¹ [9].

b. Adhérence physique

Des groupements d'atomes, reliés par des liaisons covalentes ou iono-covalentes, peuvent être associés entre eux par des liaisons de faible énergie, mais de longue portée, dites de Van der Waals. Elles se produisent entre des distorsions de charges, dans les liaisons entre atomes composant des oxydes, par exemple. [9]

c. Liaisons métal/oxyde

Les liaisons entre métaux et oxydes ne sont pas encore bien comprises. Il est en effet difficile de comprendre comment des liaisons peuvent s'établir entre un corps à liaisons métalliques et un autre de type ionique ou covalent. Des liaisons peuvent néanmoins être formées par diffusion. [9]

I.8.4.3) Adhésion électrostatique : cela se traduit par une variation de l'électronégativité au niveau de l'interface, par transferts d'électrons : il se forme alors une double couche de charges de signes, opposés ; [2]

I.8.4.4) Diffusion : la diffusion, au voisinage de l'interface substrat/dépôt, peut être moléculaire (cas des polymères) ou atomique (cas des alliages). [2]

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

- La conductivité thermique du substrat,
- Propreté et étendue de la surface à revêtir,
- Rugosité de la surface de substrat,
- Température de projection et du substrat,
- Temps (réaction, refroidissement),
- Vitesse de projection (énergie cinétique) [8].

I.8.5) Résistance à la corrosion des dépôts projetés thermiquement

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

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

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

La porosité est le facteur qui détermine la résistance à la corrosion. Pour diminuer la porosité il est possible d'utiliser les moyens technologiques suivants:

- l'imprégnation avec un polymère ;
- la projection d'un dépôt d'une épaisseur importante ;
- l'utilisation d'une couche d'accrochage dense d'un métal plus noble que le substrat [5].

I.8.6) Dureté

En général, la mesure de la dureté d'un revêtement est une valeur relative, vue la difficulté d'obtenir une valeur exacte dans un matériau hétérogène.

On peut avoir une indication précise de la cohésion des particules entre elles, si on effectue une macro-dureté ou micro-dureté, sous une charge importante, on aura une idée précise de la qualité du dépôt qui craque si la cohésion n'est pas bonne [3].

I.9) Conclusion

Les propriétés d'un revêtement sont différentes de celles du matériau projeté, car ce dernier subit des contraintes et variations importantes pendant sa projection. Il est **granuleux**, légèrement oxydé, **poreux**, **dur** et **résistant** aux efforts de compression. Il convient donc de bien gérer les paramètres de la projection, qui influencent directement les propriétés du dépôt et sont différents suivant le procédé employé.

Quel que soit le mode de projection employé, il existe toujours un réglage type de paramètres, préconisé par leurs constructeurs, pour des utilisations dites "classiques". Néanmoins, on peut faire varier ces indications, pour modifier le revêtement suivant l'usage pour lequel il est prévu, en le rendant soit:

- **plus ou moins oxydé,**
- **plus ou moins poreux,**
- **plus ou moins dur,**
- **plus ou moins ductile.**

Les paramètres sont liés entre eux et doivent être harmonisés. La variation de l'un, devant être compensé par la modification d'un autre. Le détail de réglage des paramètres ci-dessous, indique l'influence de chacun d'eux sur le résultat du travail obtenu.

Chapitre II :

L'électrochimie et les aciers
inoxydables

II.1) Introduction

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

Corrosion, du latin *corrodere*, signifie ronger, attaque. La corrosion ne se limite pas à l'acier, mais affecte tous les métaux ainsi que les polymères et les céramiques. Elle résulte d'une interaction physico-chimique entre le métal et son milieu environnant entraînant des modifications dans les propriétés du métal et souvent une dégradation fonctionnelle du métal lui-même.

II.2) Potentiel d'équilibre d'une électrode et l'équation de Nernst

L'accumulation d'électrons dans un métal engendre une charge négative sur celui-ci, par rapport à la solution, créant une différence de potentiel (*ddp*) s'opposant à la libération d'autres ions et au développement du processus inverse, la décharge d'ions et leur retour au métal en tant qu'atomes déposés et réintégrant le réseau cristallin.

Libération d'ions selon :



Un équilibre dynamique s'établit lorsque le métal acquiert un potentiel caractéristique par rapport à la solution.

En thermodynamique, on exprime généralement les réactions électrochimiques de la façon suivante (vers le sens de la réduction)

$$\sum v_i A_i = 0$$

Où v_i : coefficients stœchiométriques

Sachant que :

$$\Delta G = \sum v_i \mu_i$$

Et

$$\Delta G^0 = \sum v_i \mu_i^0$$

ΔG et ΔG^0 : Enthalpie libre et l'enthalpie libre standard de Gibbs [Joules]

On peut écrire le potentiel chimique μ_i , d'une espèce i , présente dans un mélange comme suit :

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$$

Par ailleurs la constante d'équilibre k est donnée par :

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln k$$

$$\ln k = \sum v_i \ln a_i = \ln(\prod a_i^{v_i}) e q$$

\prod : produit

Ainsi l'équation suivante peut être déduite :

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{\prod a_{oxi}^{v_{oxi}}}{\prod a_{redi}^{v_{redi}}}$$

Exprimé en termes électriques, en remplace les termes d'enthalpie libre et standard de Gibbs, ΔG^0 et ΔG respectivement dans l'équation par les termes de potentiels électriques d'équilibre et standard correspondants, E et E^0 , utilisés dans l'expression :

Avec :

$$\Delta G = -nFE$$

$$\Delta G^0 = -nFE^0$$

E^0 : le potentiel correspondant à l'enthalpie libre standard de Gibbs, dit « *Potentiel Standard d'Electrode* » [volts].

F : la Constante de Faraday

Il en résulte l'Équation de Nernst qui s'applique à une réaction d'électrode à l'équilibre. Elle sert à calculer son potentiel d'équilibre :

$$E_{rev} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\prod a_{oxi}^{v_{oxi}}}{\prod a_{redi}^{v_{redi}}}$$

II.3) Diagramme de Pourbaix

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

Les réactions de corrosion des métaux dépendent à la fois du potentiel métal/solution et du pH, les prévisions sont facilitées par l'examen de diagrammes tension-pH dus au professeur M.Pourbaix. [11]

Dans ce type de diagramme, on matérialise par les droites obliques les équilibres faisant intervenir à la fois des protons et des électrons, par des horizontales les équilibres qui ne mettent en jeu que des électrons, et par des verticales, ceux qui ne concernent que les échanges de protons. La figure II.1 présente un diagramme très simple du système Fe-H₂O.

Ce diagramme comporte trois zones distinctes : [12]

Une zone d'immunité, dans laquelle la corrosion est Thermodynamiquement impossible,

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

Corrosion,

Une zone où la corrosion peut thermodynamiquement avoir lieu, mais elle se déroule à une très faible vitesse parce que la surface du métal est protégée par les produits de corrosion: passivité.

L'existence de ces trois domaines suggère, d'une façon générale, les actions auxquelles on peut avoir recours pour éliminer ou réduire les phénomènes de corrosion.

C'est-à-dire respectivement :

Se placer dans le domaine d'immunité, par protection cathodique,

Se placer dans le domaine de passivité, par protection anodique ou par augmentation de pH de la solution (formation de couches passives). [11]

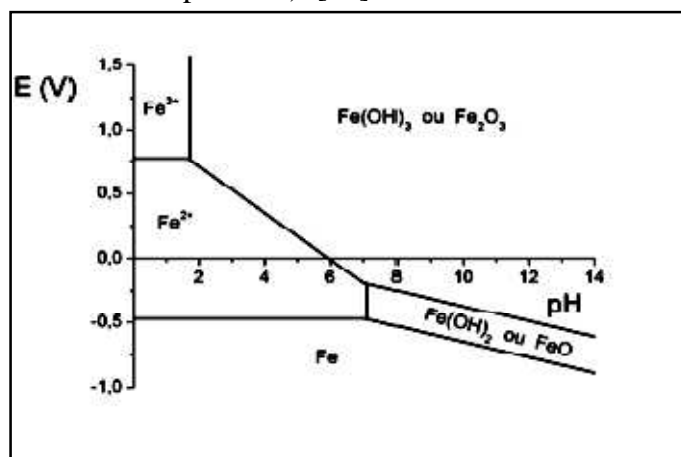


Figure II.1 : Diagramme de Pourbaix illustrant les conditions de corrosion, de passivation et d'immunité du fer. [12]

II.4) Interface électrode/électrolyte

Lorsqu'un métal est en contact avec un électrolyte, on observe également une séparation de charges. On appelle double couche électrique, la zone d'interface contenant une séparation de charges. [13,14]

La composition de double couche dépend du potentiel et la nature chimique des ions présents, mais la neutralité électrique reste une condition toujours valable. [13,14]

Différents modèles théoriques ont été développés pour décrire les propriétés électriques de la double couche, les plus simples [13] :

- **Helmholtz :** suppose que les charges positives et négatives sont situées dans deux plans séparés par une distance L_H d'environ 0,2 à 0,3 nm qui correspond à la distance minimum séparant les ions hydratés de la surface de l'électrode
- **Modèle de Gouy- Chapman :** suppose que la concentration des ions dans l'électrolyte influence la capacité de la double couche et les ions n'occupent pas une position fixe dans le plan de Helmholtz, mais ils sont repartis selon une distribution de Boltzmann dans une zone située à proximité de la surface appelée couche de Gouy-Chapman

➤ **Modèle de Stern** : La modèle de Stern est une combinaison des modèles de Helmholtz et de Gouy- Chapman

Stern suppose que la différence de potentiel entre le métal et la solution comprend deux termes, $\Delta\varphi_H$, du à une couche compacte (couche de Helmholtz), et un autre terme $\Delta\varphi_{GC}$, effet d'une couche diffuse.

Par analogie avec un circuit contenant deux condensateurs en série, la formule suivante donne la capacité totale de la double couche : [13,14]

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

C_H : la capacité de la couche compacte limitée par le plan externe de Helmholtz et C_{GC} : la capacité de la couche diffuse.

Le comportement électrique d'une interface métal-électrolyte peut être assimilé à une capacité branchée en parallèle avec une résistance, appelée résistance de transfert de charges. [12]

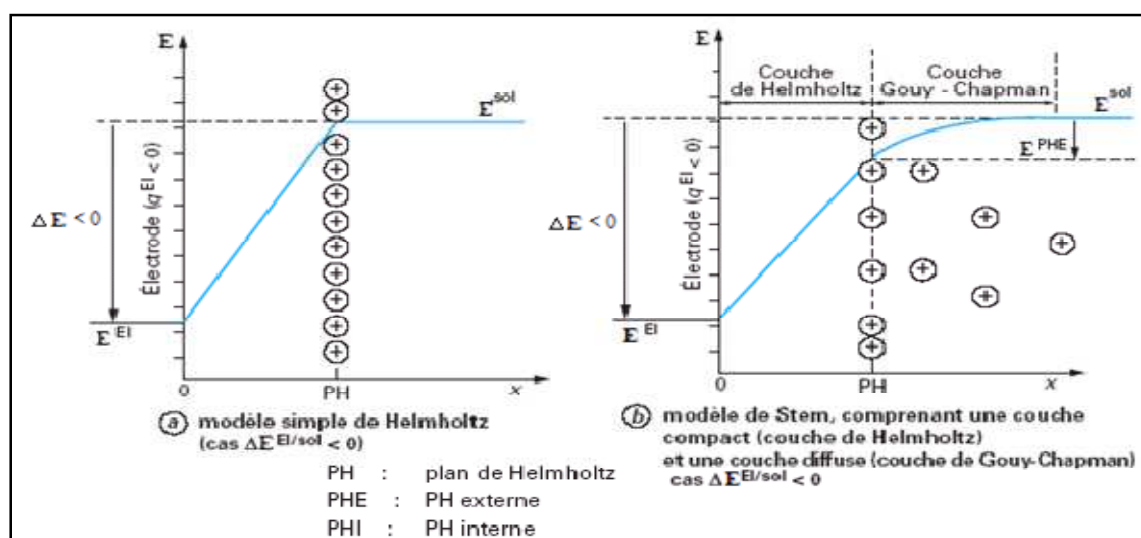


Figure II.2 : Distribution des charges et variation du potentiel électrique E en fonction de la distance (x) à la surface de l'électrode. [12]

II.5) Mécanisme des réactions électrochimiques

II.5.1) Le transport de masse : par diffusion, par migration ou par convection, en phase homogène (solution électrolytique) ramène l'oxydant vers la surface de l'électrode et évacue les produits (ions hydratés ou complexés) de la surface de l'électrode vers la solution. Les phénomènes de transport de masse influencent donc la concentration des produits et des réactifs à l'interface. Par ailleurs, il faut souligner que ce phénomène est souvent associé à des réactions chimiques au sein de la solution électrolytique. [15]

II.5.2) Le transfert de charge : qui est un processus hétérogène se produit à l'interface électrode/électrolyte. Il se déroule en plusieurs étapes élémentaires qui sont en fait réactions de type chimique (sans transfert de charge électrique) et de type électrochimique (avec transfert de charge électrique). [15]

II.5.3) Les processus d'adsorption ou de désorption des espèces intermédiaires sur l'électrode qui recouvrent et/ou mettent à nu une partie de surface métallique. [15]

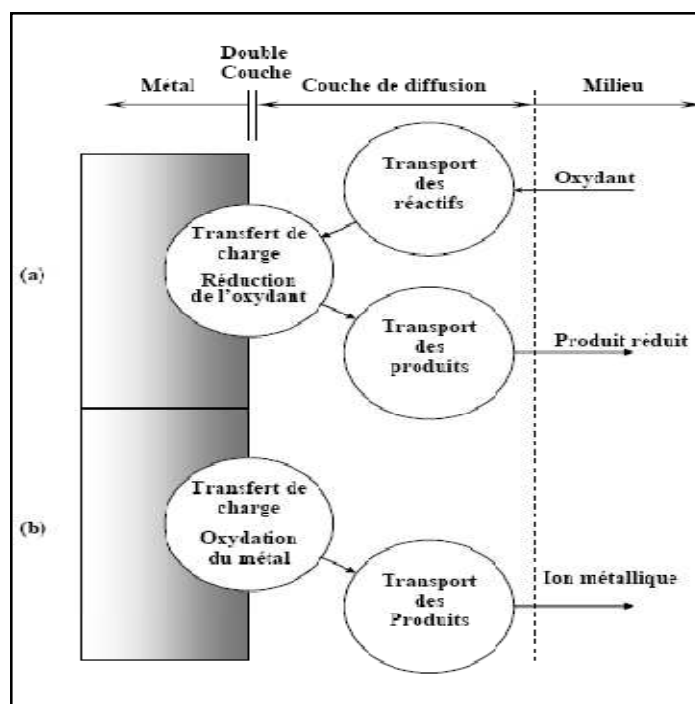


Figure II.3 : Etapes d'une réaction de corrosion d'un métal en milieu liquide.

(a) Réaction partielle cathodique. (b) Réaction partielle anodique [14]

II.6) Polarisation et surtension d'une électrode

Plusieurs phénomènes de différentes natures peuvent opposer une inertie à l'évolution du système sous l'effet d'une polarisation de l'électrode, et limiter la vitesse de la réaction électrochimique globale. On distingue trois types de polarisations, et La polarisation totale est la somme de ces polarisations : [16]

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

η_{act} : est la polarisation d'activation, qui correspond aux variations de niveaux d'énergie.
 η_{conc} : est la polarisation de concentration qui intervient lorsque la vitesse de diffusion d'un ion vers l'électrode existant à l'interface métal-solution, limite la vitesse de réaction à l'électrode. i : le courant global.

R : la résistance de l'électrolyte.

II.6.1) Polarisation d'activation: lorsque la réaction à l'électrode est limitée.

Cette section décrit les réactions de l'électrode limitées par la vitesse du transfert de charges à l'interface électrode-électrolyte, dans cette situation l'équation de Butler-Volmer donne une relation entre le potentiel et la densité de courant

$$B_{ox} + ne = B_{red}$$

$$i = i_a + i_c = nFK_a c_{red,s} \exp\left(\frac{\alpha nF}{RT} E\right) - nFK_c c_{ox,s} \exp\left(-\frac{(1-\alpha)nF}{RT} E\right)$$

Dans les équations précédentes, R représente la constante molaire des gaz, T la température, n le nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction, F la constante de Faraday, α le coefficient de transfert, k_a et k_c les constantes de vitesse de la réaction, $c_{ox,s}$ et $c_{red,s}$ les concentrations à l'état stationnaire des espèces oxydées et réduites et E le potentiel appliqué

On peut introduire dans cette équation la surtension $\eta = E - E_{rev}$ et définir les coefficients de Tafel anodique :

$$\beta_a = \frac{RT}{\alpha nF}$$

Et cathodique :

$$\beta_c = \frac{RT}{(1-\alpha)nF}$$

Ce qui donne :
$$i = i_0 \frac{c_{red,s}}{c_{red,b}} \exp\left(\frac{\eta}{\beta_a}\right) - i_0 \frac{c_{ox,s}}{c_{ox,b}} \exp\left(\frac{-\eta}{\beta_c}\right)$$

$E = E_{rev}$: $i = i_a + i_c = 0$

Par conséquent

$$i_{a(E_{rev})} = -i_{c(E_{rev})} = i_0$$

Cette grandeur caractérise la vitesse de transfert de charge à l'équilibre.

Sous condition d'équilibre, la concentration des espèces B_{ox} et B_{red} impliquées dans la réaction de transfert de charges est la même à la surface de l'électrode qu'à l'intérieure de la solution

$$i_0 = nFK_a c_{red,s} \exp\left(\frac{\alpha nF}{RT} E_{rev}\right) = nFK_c c_{ox,s} \exp\left(-\frac{(1-\alpha)nF}{RT} E_{rev}\right)$$

Pour $\frac{\eta}{\beta_a} \gg 1$. On obtient l'équation de Tafel d'une réaction anodique, aussi appelée droite de Tafel anodique :

$$\eta = a_a + b_a \log i$$

\log : logarithme en base dix

$$a_a = -2.303 \beta_a \log i_0$$

$$b_a = 2.303 \beta_a$$

Pour $\frac{\eta}{\beta_c} \ll -1$. On obtient l'équation de Tafel d'une réaction cathodique, aussi appelée droite de Tafel cathodique

$$\eta = a_c - b_c \log |i|$$

$$a_c = -2.303 \beta_c \log i_0$$

$$b_c = 2.303 \beta_c$$

Les équations de Tafel décrivent les limites anodiques et cathodiques de l'équation de Butler-Volmer. [3, 4, 6]

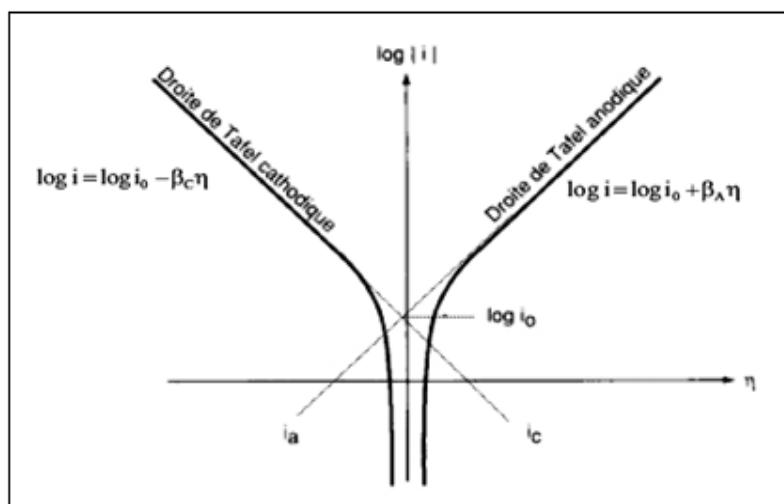


Figure II.4 : Courbes de polarisation et droites de Tafel d'un système redox à l'équilibre [17]

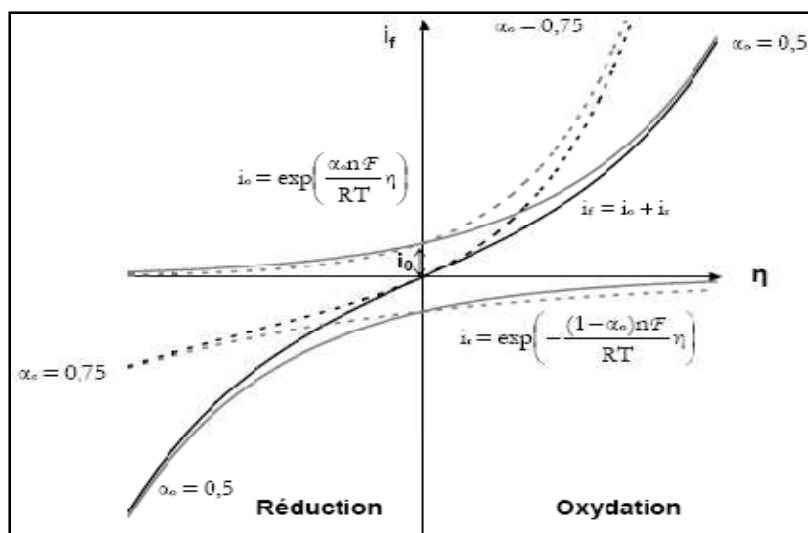


Figure II.5: Courant à une électrode selon la loi de Butler-Volmer. Traits pleins :

$\alpha_o = 0,5$ – Pointillés : $\alpha_o = 0,75$. [21]

II.6.2) Polarisation de concentration:

Lorsque la limitation est due au transfert de masse ; Il existe une différence de concentration des réactifs et de produits entre la surface de l'électrode et le sien de l'électrolyte .cela provoque une surtension qui dépend, de la vitesse de transport des réactifs vers l'électrode et des produits vers l'électrolyte. [13, 14, 16]

Quand le régime stationnaire est atteint, les vitesses de transfert et de diffusion sont égales, la densité de courant correspondant est alors donnée par la première loi de Fick. [13, 14,16]

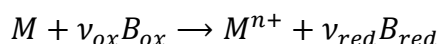
$$|i| = \mp nFD_B \frac{c_{B,b} - c_{B,s}}{\delta}$$

La densité de courant limite (i_l) correspond à la densité de courant maximum d'une réaction, la réaction atteint une vitesse limite lorsque la concentration d'un réactif B devient nulle à l'interface ou quand la concentration d'un produit B atteint la saturation, $c_{B,sat}$, à l'interface

$$i_l = \mp nFD_B \frac{c_{B,b}}{\delta}$$

$$i_l = \mp nFD_B \frac{c_{B,sat} - c_{B,b}}{\delta}$$

On suppose la réaction suivent



Le potentiel au repos d'une électrode en métal M est égal au potentiel réversible. En remplaçant l'activité des ions M^{n+} par leur concentration, cela donne :

$$E_{rev} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln c_{M^{n+},b}$$

A l'équilibre, la concentration des M^{n+} ions est uniforme, $c_{M^{n+},s} = c_{M^{n+},b}$

Dés qu'on applique une polarisation cathodique, un gradient de concentration s'établit car la réaction consomme des ions provoque une diminution de $c_{M^{n+},s}$, et s'il y a une quantité importante de solution, $c_{M^{n+},b}$ reste constant. En admettant une vitesse de transfert de charges très rapide, l'équation de Nernst reste applicable à l'interface [13, 14, 16].

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln c_{M^{n+},s}$$

En introduisant la surtension $\eta = E - E_{rev}$ on obtient

$$\eta = \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{M^{n+},s}}{c_{M^{n+},b}}$$

On établit une relation entre la surtension de concentration et la densité de courant [13, 14, 16].

$$i = i_l \left(1 - \exp\left(\frac{nF}{RT} \eta\right) \right)$$

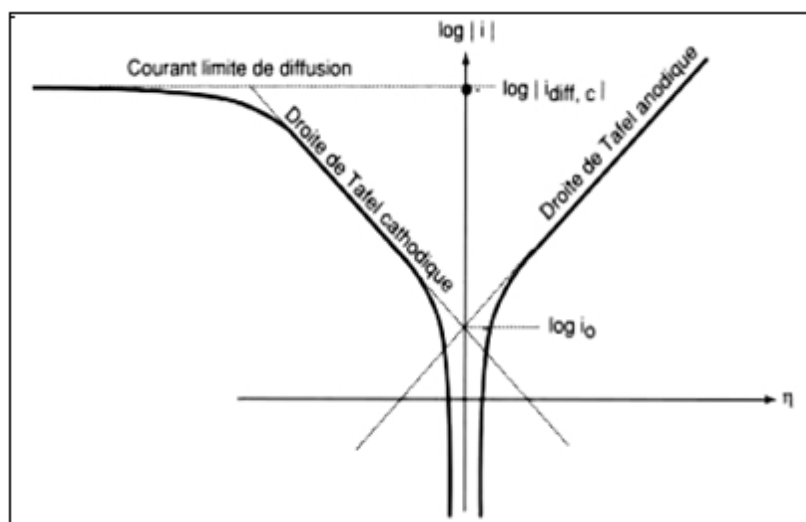


Figure II.6 : Courbes de polarisation des réactions de transfert de charges, dont l'une est limitée par la diffusion d'une espèce [12].

II.6.3) Polarisation de résistance: est souvent appelée « la chute Ohmique ». Suit la loi d'Ohm et elle décrit la polarisation qui se produit quand un courant traverse un électrolyte ou n'importe quelle autre surface adjacente telle que le film extérieur et des connecteurs (câbles, conducteurs), elle correspond à la formation d'un film à la surface de l'électrode [15].

$$\eta_R = iR$$

II.6.4) Courbes de polarisation

La vitesse des réactions d'électrode varie linéairement avec la densité du courant selon la loi de Faraday [14].

$$v = \frac{I}{nf}$$

v = représente une vitesse de réaction en mol/s

F : désigne la constante de Faraday, $F = 96490$ c/mol.

n : nombre de charge, exprime le coefficient stœchiométrique des électrons dans l'équation de la réaction d'électrodes

La densité du courant mesurée en fonction du potentiel donne une courbe de polarisation qui renseigne sur la cinétique des réactions d'électrode en jeu [14].

Selon la méthode employée, contrôle de potentiel ou contrôle de courant on obtient courbe de polarisation potentiostatique $i=f(E)$, ou de galvanostatique [14].

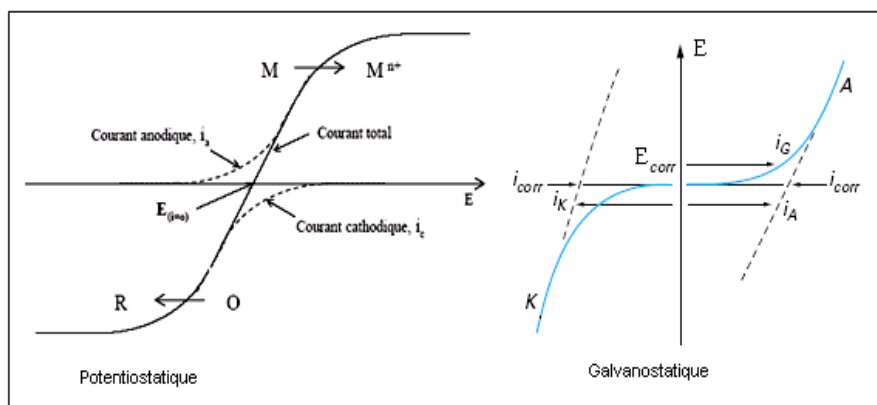


Figure II.7 : Représentation schématique de courbe de polarisation [11].

II.7) Méthodes électrochimique

Les différentes méthodes d'étude des réactions électrochimiques ont pour but principal la détermination ou l'estimation, du point de vue quantitatif, des grandeurs caractéristiques de ces réactions telles que le courant de corrosion, la vitesse de corrosion ; mais aussi l'analyse des mécanismes réactionnels mis en jeu. [19]

II.7.1) Méthode potentiostatique

Le potentiel est fixé à une valeur constante. La courbe intensité en fonction du temps est obtenue. L'utilisation typique de la méthode potentiostatique est la détermination de la quantité d'hydrogène dans l'échantillon pour l'étude de fragilisation par hydrogène. [26]

II.7.2) Méthode de réactivation potentiocinétique

Cette méthode est utilisée pour l'étude de la sensibilisation des aciers inoxydables : *corrosion intergranulaire*. Le balayage du potentiel se fait entre une valeur de : [200mV + E_{ECS}] (Électrode au calomel saturé) et une valeur de : [E_{Corr} – 50mV].

Avant de scanner, l'échantillon doit être passivé par maintien à un potentiel de + 200 mV par rapport à l'électrode au calomel saturé pendant 2mn. [26]

II.7.3) Méthode de polarisation potentiodynamique

Cette méthode offre une image qualitative « *empreinte* » du matériau dans une solution donnée. Elle détecte la tendance du matériau à se repassiver. L'intervalle du potentiel appliqué se situe entre [E_{Corr} – 250mV] et 1.5V ou plus. [26]

II.7.4) Méthode de polarisation cyclique

Cette méthode fournit une vue qualitative des mécanismes de corrosion par piqûre ; elle permet de déterminer la tendance du matériau à résister à la piqûration ou à la corrosion dans un milieu corrosif déterminé. Une courbe d'hystérésis est obtenue ; sa position renseigne sur la caractéristique de la piqûration. [24]

II.7.5) méthode de résistance de polarisation

Dite de Stern et Geary, Elle consiste à mesurer la résistance de polarisation R_p, qui est la pente (dE/dI) à I = 0, de la courbe stationnaire tracée au voisinage du potentiel de corrosion. La relation entre cette résistance et le courant de corrosion est établie à partir de l'équation de Butler-Volmer et elle nécessite donc les mêmes hypothèses que la méthode des droites de Tafel. Le courant de corrosion peut finalement être simplement exprimé : [11]

$$I = \frac{b_a b_c}{2.3(b_a + b_c)R_p}$$

II.7.6) Méthodes d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une méthode non-stationnaire qui permet d'avoir des informations sur les étapes élémentaires qui constituent le processus électrochimique global. Son principe consiste à superposer au potentiel de l'électrode une modulation de potentiel sinusoïdale de faible amplitude et à suivre la réponse en courant pour différentes fréquences du signal perturbateur. La réponse en courant est également sinusoïdale, superposée à un courant stationnaire mais déphasée d'un angle \emptyset par rapport au potentiel.

Inversement, un courant peut être imposé et le potentiel enregistré. [20]

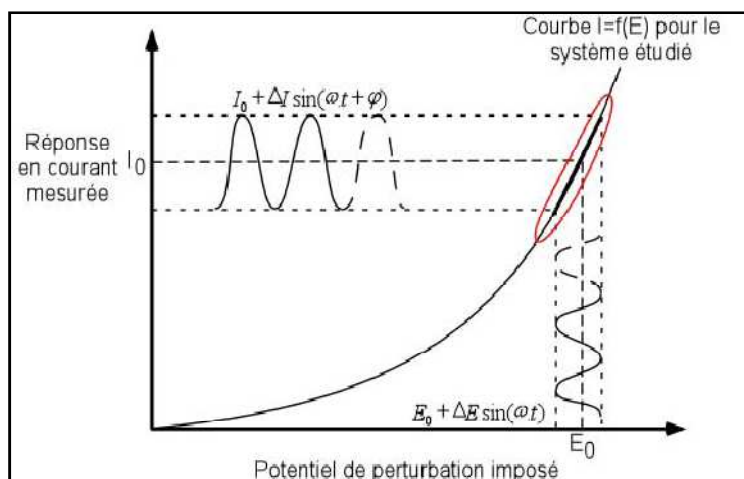


Figure II.8 : Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale [20]

En régulation potentiostatique, la perturbation suit l'équation (1), avec $\omega = 2\pi f$, f correspond à la fréquence de perturbation en Hz. [20,21,24]

$$E(t) = E_s + \Delta E \sin(\omega t) \quad \dots\dots\dots(1)$$

Si $|\Delta E|$, désignant l'amplitude, reste suffisamment petite pour satisfaire les conditions de linéarité, la réponse en courant du système est du type :

$$I(t) = I_s + \Delta I \sin(\omega t + \varnothing) \quad \dots\dots\dots(2)$$

L'impédance électrochimique se définit comme étant le nombre complexe $Z(\omega)$ résultant du rapport :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)}$$

L'impédance $Z(\omega)$ est un nombre complexe qui peut être écrit sous la forme suivante

$$Z(\omega) = |Z(\omega)|e^{j\varnothing(\omega)}$$

$|Z(\omega)|$: représente le module de l'impédance et \varnothing l'angle de déphasage

Les systèmes électrochimiques étudiés n'étant généralement ni linéaires, ni stables dans le temps, un certain nombre de précautions s'impose. Il faut s'assurer que le système reste quasi stable sur toute la durée de la mesure, et que l'amplitude de la sinusoïde soit suffisamment faible pour que la fonction $I = f(E)$ soit linéaire dans le domaine perturbé (Fig. II 9).

Le trace de la fonction :

$$\frac{\left| \frac{\Delta I}{\Delta E} \right|_f}{\left| \frac{\Delta I}{\Delta E} \right|_{f=0}} = f(\Delta E)$$

permet de s'assurer que l'amplitude est adaptée pour que la perturbation reste dans le domaine linéaire il est clair qu'un domaine de linéarité peut être défini (partie horizontale), avec une amplitude maximale acceptable (indiquée par le point d'incurvation de la courbe) qui dépend de la fréquence, pour un matériau donné. [20]

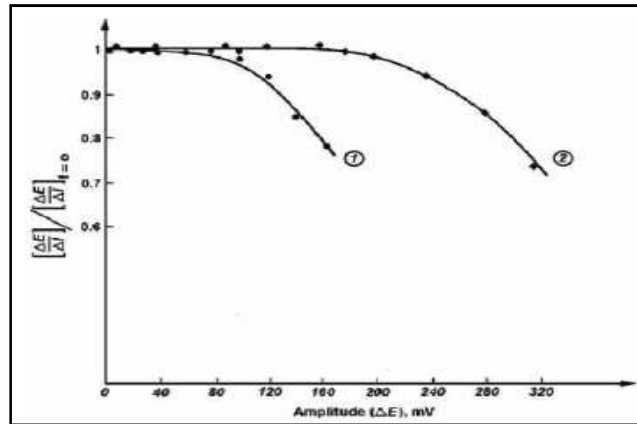


Figure II.9 : Tracé de l'équation (I.4) pour 2 systèmes : (1) fer en milieu sulfurique à 10 Hz, (2) nickel passif en milieu sulfurique à 40 Hz [21].

En pratique, les mesures d'impédance donnent lieu à deux types de représentation graphique à savoir les spectres d'impédance en représentation de Nyquist et de Bode.

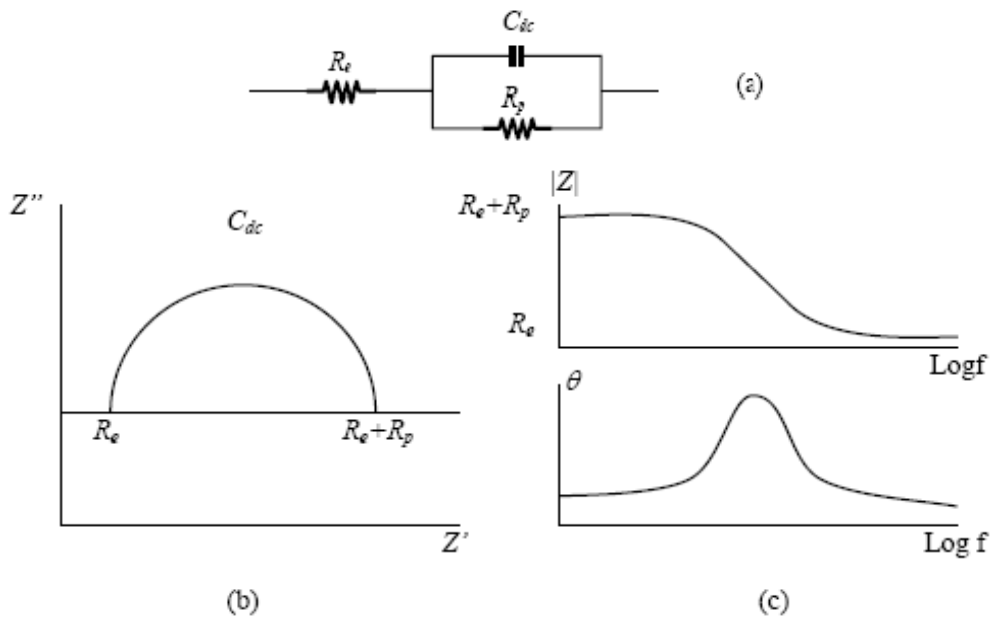


Figure II.10 : Circuit équivalent et diagrammes d'impédance d'une cellule Electrochimique [83]. (a) Circuit équivalent. (b) Diagramme de Nyquist. (c) Diagramme de Bode. [20,21,11]

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

II.7.6.1) Impédance de différents phénomènes pouvant se produire à l'interface électrode/électrolyte :

➤ La chute ohmique est alors classiquement décrite comme étant une résistance d'électrolyte R_e . L'impédance de la chute ohmique est :

$$Z_{Re}(\omega) = R_e \quad [20]$$

➤ Lorsque des phénomènes de transport interviennent, on sépare l'impédance faradique en deux termes, l'impédance cinétique et l'impédance de diffusion

Dans le cas où la cinétique de réaction est limitée uniquement par le transfert de charge, la contribution faradique I_f au courant mesuré est indépendante de la fréquence et ne joue que sur l'amplitude de la réponse du système. [21]

L'impédance mesurée est donc : $Z_{Rtc}(\omega) = R_{tc}$ avec

$$R_{tc} = \frac{RT}{nF} \frac{1}{I_0}$$

R représente la constante molaire des gaz, T la température, n le nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction, F la constante de Faraday, I_0 le courant d'échange à l'équilibre

Si la cinétique est contrôlée par un processus mixte d'activation-diffusion, il faut prendre en compte le courant lié au phénomène de relaxation des éléments actifs dans la couche de diffusion en fonction de la fréquence de perturbation en plus du courant faradique

L'impédance de diffusion est connue sous le nom d'impédance de **Warburg**

Si la couche de diffusion est considérée comme semi-infinie, l'impédance de Warburg prend la forme suivante

$$Z_W(\omega) = \frac{\sigma(1-j)}{\sqrt{\omega}}$$

Avec

$$\sigma = \frac{RT}{n^2 F^2 A \sqrt{2}} \left[\frac{1}{C_{red} \sqrt{D_{red}}} + \frac{1}{C_{ox} \sqrt{D_{ox}}} \right]$$

Ici, C_{red} et C_{ox} sont les concentrations en solution des espèces appartenant au couple redox et D_{red} et D_{ox} sont leurs coefficients de diffusion respectifs. La couche de diffusion peut aussi avoir une épaisseur finie. Ceci se produit quand la variation de concentration des espèces actives suit le modèle de Nernst. L'impédance de Nernst est alors donnée par l'équation suivante :

$$Z_W(\omega) = R_d \frac{\tanh(\sqrt{j\omega\delta_n^2/D})}{\sqrt{j\omega\delta_n^2/D}}$$

R_d est une résistance de diffusion, et δ_n l'épaisseur de la couche de diffusion selon le modèle de Nernst

➤ Un autre phénomène observé à l'interface électrode/électrolyte est la formation d'une double couche d'ions. L'application d'une perturbation sinusoïdale lors de la mesure d'impédance entraîne la charge et la décharge de cette couche qui se comporte alors comme un condensateur électrique. [20]

L'impédance d'un condensateur de capacité C est donnée par l'équation :

$$Z_C(\omega) = -\frac{1}{j\omega C} \quad \text{avec} \quad C_0 = \varepsilon\varepsilon_0 \frac{A}{e}$$

Où C est la capacité, ε la permittivité relative du diélectrique, ε_0 la permittivité diélectrique du vide, A l'aire de réaction et e l'épaisseur du diélectrique

➤ Les diagrammes d'impédance électrochimique montrent souvent une dispersion en fréquence (non idéalité) qui ne peut être ajustée à l'aide d'éléments simples comme les résistances (R), les capacités (C), les inductances (L) ou les impédances de diffusion (élément de Warburg ou W). [20,21]

Cette dispersion en fréquence est souvent décrite comme étant une variation de capacité et elle est exprimée en terme d'éléments à phase constante (CPE) : un changement de capacité en fonction de la fréquence. [20]

L'élément à phase constante est défini par :

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

Il est représentatif d'une série d'éléments en fonction des valeurs de n

- Pour $\alpha = -1$, l'élément CPE représente une inductance,
- Pour $\alpha = 0$, une résistance pure,
- Pour $\alpha = 0.5$, CPE est une impédance de Warburg,
- Pour $\alpha = 1$, une capacité. [20, 21, 24],

II.7.6.2) Utilisation des schémas électriques équivalents

Les différents processus se déroulant à l'interface électrode/électrolyte peuvent être modélisés par la construction d'un circuit électrique équivalent. [24]

Il existe plusieurs modèles de circuits équivalents fréquemment rencontrés. Le plus simple sert à modéliser le comportement d'électrodes bloquantes, c'est-à-dire que l'électrode est placée dans des conditions telles qu'il ne se produit pas de réaction faradique. Ce circuit est constitué d'une résistance d'électrolyte R_e branchée en série avec une capacité interfaciale, C_0 ou un CPE (Q_0, α) si le comportement est non idéal. Selon le type d'échantillon, cette capacité peut être une capacité de double couche, de film d'oxyde,...

Quand il y a réaction faradique, le modèle devient plus complexe. Ainsi, s'il n'y a pas de contrôle diffusionnel, le schéma classiquement utilisé est celui présenté sur la figure (II.11, c). C'est une évolution du modèle de l'électrode bloquante où une résistance R_{tc} traduisant le transfert de charge est branchée en parallèle avec la capacité de double couche. Par contre, en

cas de contrôle diffusionnel, il faut ajouter, en série avec la résistance de transfert de charge, une impédance de Warburg W comme il est indiqué sur la figure (II.11.d). Ce circuit est connu sous le nom de modèle de Randles. Le choix du type d'impédance de Warburg se fait en fonction des conditions expérimentales. [20 ,21]

Dans l'étude d'électrodes recouvertes par un film polymère (peinture), le modèle le plus répandu est le modèle proposé par Beaunier. Il est présenté sur la figure (II.11.e). Ici, un premier groupe de composants est associé aux caractéristiques du film avec R_{pore} (résistance de pore) et C_f (capacité de film), et un second traduit les processus se déroulant à l'interface métal/peinture (R_{tc} et C_{dc} cités précédemment). [20, 21, 18]

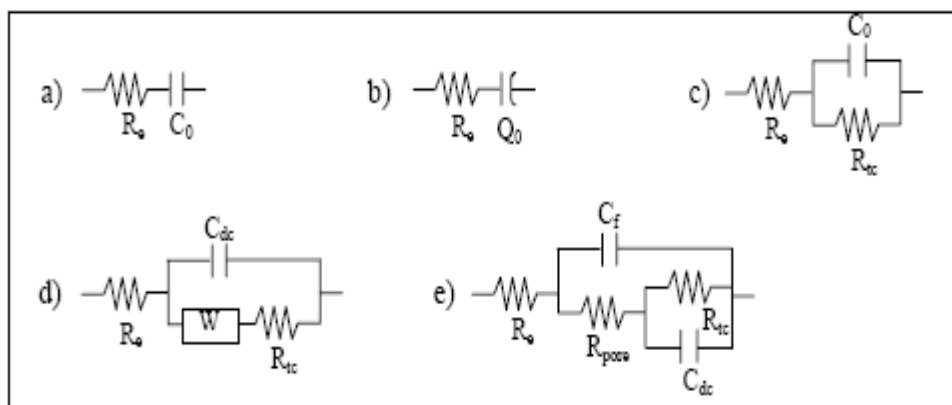


Figure II.11 : Schémas de circuits électriques équivalents fréquemment rencontrés :

- a) électrode bloquante idéalement polarisable, b) électrode bloquante avec comportement CPE, c) électrode avec réaction faradique sans contrôle diffusionnel, d) modèle de Randles et e) modèle du film de peinture [20 ,21]

Il existe bien d'autres types de circuits équivalents, chacun d'entre eux décrivant un système particulier. La manière dont est branché chaque composant ainsi que l'ordre de leur apparition sont importants, à la fois pour le calcul de l'impédance et pour la lisibilité du modèle. Il faut suivre la logique physique du système : les processus successifs sont branchés en série alors que les processus simultanés sont branchés en parallèle. Par exemple, dans le cas du circuit de Randles (figure II.11.d), seul R_e est présent loin de l'interface. Au niveau de l'interface, l'établissement de la double couche et le transfert de charge s'effectuent simultanément. Par contre, il est nécessaire que l'espèce active ait accès à la surface de l'électrode pour que la réaction se produise. C'est pourquoi W puis R_{tc} sont branchés en série, le tout étant connecté en parallèle avec C_{dc} (ou Q_{dc}). [20, 21,14]

II.7.6.3) les avantages et les inconvénients

- **les avantages**

L'impédance électrochimique est un moyen de recherche et de développement et nécessite des mesures électriques qui peuvent être enregistrées d'une manière automatique. Les résultats peuvent être corrigés en introduisant les différents paramètres variables comme le transport de

masse, la vitesse de réaction chimique, les propriétés diélectriques, la corrosion et l'influence de la composition chimique des solides sur la conductance.

Les analyses de l'impédance électrochimique sont basées sur les circuits équivalents prévisionnels et appropriés. [19]

- **les inconvénients**

L'inconvénient majeur de l'impédance électrochimique réside dans l'interprétation des résultats, parce qu'il est parfois difficile de trouver le circuit électrique équivalent qui correspond le mieux à l'interface électrode/solution.

Un circuit électrique équivalent idéal n'est pas toujours adéquat pour décrire la réponse électrique du système. [19]

II.8) les aciers inoxydables

La dénomination « aciers inoxydable » concerne un ensemble d'alliages ferreux résistant à un grand nombre de milieux corrosifs, dans des limites étendues de la température.

L'élément absolument indispensable pour qu'un acier soit inoxydable est le chrome à teneur suffisante, variable selon les cas, mais toujours supérieure à 12%. La présence du chrome permet la formation en surface d'un film de passivation conférant à l'alliage son caractère « d'inoxidabilité » précis de métallurgie. [22]

II.8.1) Historique

L'histoire des aciers inoxydables est intimement liée à celle du chrome et des travaux menés par le chimiste français Nicolas-Louis Vauquelin (1763-1889) qui, en 1797 fut le premier à isoler cet élément. Les premières observations des propriétés « inoxydables » du fer allié au chrome furent faites par Berthier qui, en 1821, montra que l'alliage fer-chrome était d'autant plus résistant à certains milieux acides que sa teneur en chrome était élevée.

Le passage au stade industriel est attribué à Harry Brearley pour les aciers inoxydables martensitiques. Il serait à l'origine de la première élaboration réalisée à Sheffield (Angleterre) en 1913. Un mérite analogue revient aux allemands Benno Strauss et Eduard Maurer pour la production des aciers inoxydables austénitiques et aux américains Frederick Becket et Christian Dantsizen pour celle des aciers inoxydables ferritiques.

La première description de la passivité des aciers inoxydables est attribuée à l'allemand Philipp Monnartz. Les recherches ultérieures ont notamment porté sur le rôle des éléments d'alliage. Elles ont conduit à la mise au point des nuances à durcissement structural dont les propriétés aux températures élevées ont été mises en évidence par Pierre Chevenard.

Si la période comprise entre 1904 et 1920 a été riche en travaux de laboratoire, il a fallu attendre presque un demi-siècle pour atteindre un stade véritablement industriel [27].

II.8.2) Les principales familles d'aciers inoxydables

Les aciers inoxydables se divisent en cinq (5) familles. Chacune de ces familles se distingue par leur composition chimique, leurs propriétés mécaniques et par leur résistance à des environnements corrosifs particuliers. [23]

- **Les aciers martensitiques**

Les aciers martensitiques sont des aciers pouvant être le siège d'une austénitisation à haute température puis d'une transformation martensitique, au refroidissement. La teneur en chrome des alliages de cette famille est comprise entre 12 et 17%. La teneur en carbone peut aller jusqu'à 1 % environ [25].

Les aciers inoxydables martensitiques sont caractérisés par une bonne résistance à la corrosion (due essentiellement au chrome) et des caractéristiques mécaniques élevées. Ceci s'explique par la structure martensitique obtenue par refroidissement suffisamment rapide de l'austénite [25].

- **Les aciers ferritiques**

Ils ne prennent pas la trempe. On trouve dans cette catégorie des aciers réfractaires à haute teneur en chrome (jusqu'à 27 %), particulièrement intéressants en présence de soufre. Les aciers ferritiques sont parfois utilisés comme barrière de résistance à la corrosion (tôles plaquées, tôle claddées) des parois d'équipements sous pression en acier utilisés par dans les industries pétrochimique et chimique. Ces aciers sont souvent utilisés en lieu et place des aciers austénitiques pour la réalisation d'ustensiles de cuisine bon marché et de qualité médiocre (plats et couteaux par exemple). [27].

- **Les aciers austénitiques**

Ce sont de loin les plus nombreux, en raison de leur résistance chimique très élevée, de leur ductilité comparable à celle du cuivre ou du laiton, et aussi de leurs bonnes caractéristiques mécaniques élevées. Les teneurs en éléments d'addition tournent autour de 18 % de chrome et 10 % de nickel. La teneur en carbone est très basse et la stabilité améliorée par des éléments tels que le titane ou le niobium. Ces aciers sont aussi utilisés en compétition avec les alliages légers et l'acier à 9% de nickel pour la réalisation d'équipements destinés à la cryogénie. [27].

- **Les aciers improprement dénommés "austéno-ferritiques"**

C'est un alliage fer-chrome-nickel contenant environ 25 % de chrome et 5 % de nickel à la température ambiante, et après avoir subi un traitement thermique approprié, une structure formée de ferrite et d'austénite. Pour améliorer leur résistance à la corrosion, on ajoute fréquemment du molybdène ce qui conduit, corrélativement, à baisser la teneur en chrome à un niveau de l'ordre de 22 %. Le résultat que l'on cherche à obtenir est généralement une structure formée de 50 % de ferrite et de 50 % d'austénite, d'où le nom de structure duplex. [23]

- **Aciers inoxydables à durcissement, par précipitation**

Il s'agit d'une famille d'aciers inoxydables dont les caractéristiques mécaniques sont obtenues à l'issue d'un traitement de durcissement secondaire suivant un traitement thermique de

trempe ou d'hypertrempe. Il existe trois groupes d'aciers inoxydables à durcissement par précipitation. [23]

- **Aciers martensitiques à transformation directe**

Le plus représentatif est désigné par X5CrNiCuNb16-4/1.4542. Après trempe à 1 050 °C, suivi d'un revenu entre 450 et 600 °C, on obtient directement une structure martensitique. Le durcissement structural par précipitation ou durcissement secondaire est obtenu par précipitation de composés intermétalliques de type Ni₃ Cu par chauffage entre 480 et 620°C. [23]

- **Aciers semi-austénitiques ou à transformation martensitique indirecte**

Ces nuances sont telles que le point de transformation Ms est situé en dessous de la température ambiante. Après hypertrempe à 1050 °C, l'alliage conserve une structure austénitique à l'état métastable. C'est dans cet état structural que sont effectuées les opérations de mise en œuvre. La structure est ensuite transformée en martensite, soit par refroidissement au-dessous de Ms c'est-à-dire déstabilisation, soit par un traitement de carbone et de l'azote par chauffage entre 750 et 800 °C suivi du traitement par précipitation de composés intermétalliques Ni₃Al et NiAl entre 450 et 570 °C. [23]

- **Aciers austénitiques à durcissement par durcissement secondaire**

L'une des nuances les plus représentatives, désignée par A - 286, a pour composition chimique : 15 % Cr, 25 % Ni, 1,2 % Mo, 2 % Ti, 0,25 % Al et 0,3 % V. Après hypertrempe, on effectue le traitement de durcissement par précipitation par chauffage entre 700 et 800 °C pendant une quinzaine d'heures. Les principales nuances commercialisées (martensitiques, et austénitiques). [23]

II.8.3) Influence des éléments d'alliage

Le **chrome**. C'est lui qui, à une teneur minimale de l'ordre de 11 %, permet la **passivité**. Plus la teneur en chrome est élevée, et plus le **domaine passif** va s'élargir. Dans le même temps, la densité du courant anodique à l'état actif (pic de corrosion) va diminuer.

Le **molybdène** améliore la résistance à la corrosion dans les milieux acides réducteurs ou neutres en renforçant la stabilité de couche passive et en favorisant la repassivation.

Le **nickel** n'a pas d'influence directe sur la couche passive bien que l'on constate un effet favorable notamment en milieu sulfurique.

Le **cuivre** améliore la résistance à la corrosion en milieu acide grâce à la formation, à la surface de la couche passive, d'un film métallique obtenu à partir des cations Cu⁺ et Cu²⁺ passés en solution.

Le **silicium** peut avoir un effet favorable dans certains milieux acides et fortement oxydants comme l'acide nitrique concentré et l'acide sulfurique concentré chaud. Au sens strict du

terme, le silicium ne peut cependant pas être considéré comme un élément d'alliage car sa teneur est toujours limitée dans les aciers inoxydables. [23]

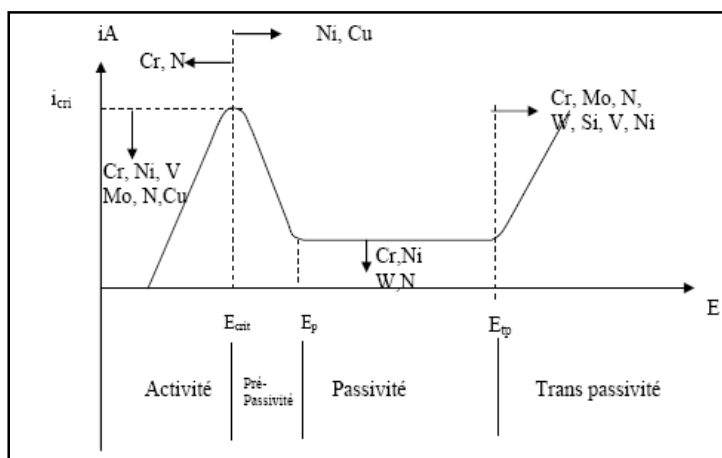


Figure II.12 : Effet des éléments d'alliages sur la courbe de polarisation anodique [26].

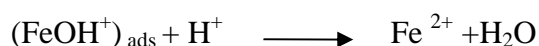
II.8.4) La passivité des aciers inoxydables

A la différence des métaux actifs qui demeurent en contact direct avec électrolyte dans lequel ils sont immergés, les métaux passifs développent à leur surface une couche mince d'oxyde - film passif - qui s'interpose entre le métal et l'électrolyte, rendant le matériau apparemment inerte dans le milieu, sans imposition de polarisation. [18]

L'épaisseur du film passif pour les aciers inoxydable comprise entre 1 et quelques nanomètres seulement.

La corrosion implique que le métal soit le siège de la dissolution anodique ; avec le fer, par exemple, la réaction $Fe \longrightarrow Fe^{2+} + 2e^-$ dépende du potentiel métal-solution et du pH de la solution .en fait, cette réaction simple met en jeu la solvatation des cations métalliques et plusieurs étapes intermédiaires où interviennent les protons H^+ . [18]

Avec le fer, des espèces intermédiaires adsorbées participent à ce processus de dissolution active :



La passivité est invoquée lorsque l'espèce adsorbée n'est pas oxydée en Fe^{2+} mais conduit plutôt à un oxyde ou hydroxyde stable : $Fe(OH)_2$, $Fe(OH)_3$. [18]

La courbe de polarisation d'un métal passivant comporte donc trois domaines de potentiel : [17]

- Le domaine actif.
- Le domaine passif.

➤ Le domaine transpassif.

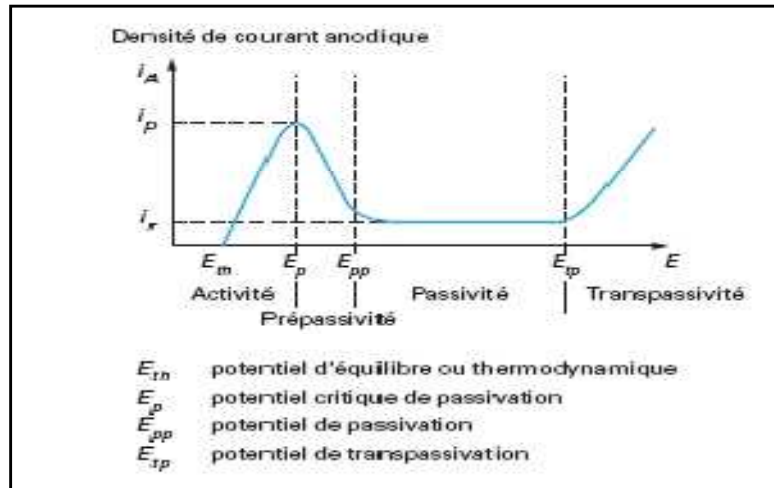
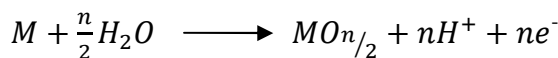


Figure II.13: Courbe anodique de polarisation d'un acier inoxydable milieu acide [23]

La passivation des métaux dépend de leurs propriétés électrochimiques (potentiel de passivation E_p , courant de passivation I_p)

II.8.4.1) Potentiel de passivation

Le film passif résulte d'une réaction entre le métal et l'eau d'après l'équation suivante



Le potentiel de passivation d'un métal est donc égal ou supérieur au potentiel réversible correspondant à cette réaction. [14]

$$E_{PP} > E_{rev,oxyde}$$

En l'absence des limitations cinétiques

$$E_{PP} = E_{rev,oxyde} = E^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+}$$

Pour une température de 25°C

$$E_{rev,oxyde} = E^0 - 0.059pH$$

II.8.4.2) Densité de courant de passivation

La densité de courant de passivation dépend des facteurs suivants. [14]

❖ La cinétique de la dissolution active

Certaines espèces adsorbées inhibent ou catalysent la dissolution des métaux, par exemple les ions sulfures catalysent la dissolution du nickel et de ses alliages en augmentant la densité de courant d'échange. La présence des ions H_2S déplace la droite de Tafel anodique vers des valeurs de courant plus élevée, mais n'affecte pas le potentiel de passivation. [14]

Certain éléments d'alliages, comme le molybdène dans les aciers inoxydables inhibent la dissolution anodique, et abaisse légèrement le potentiel de passivation. [14]

❖ **Le transport de masse des produits de dissolution** : dans certains cas, le transport de masse de produits de réaction limitent la densité de courant de passivation. [14]

❖ **Le pH du milieu**

La diminution de courant de passivation et le potentiel de passivation avec le pH s'explique par une réduction de la solubilité des hydroxydes, [14]

❖ **La teneur en eau du milieu**

D'après l'équation (2), la formation anodique des oxydes résulte d'une réaction entre le métal et l'eau. Ainsi, plus l'activité de l'eau diminue, plus la passivation devient difficile. s'il n'y a pas d'eau, le film passif ne peut pas exister. [14]

II.8.5) Structure et composition des films passifs

Le film passif dans les aciers inoxydables en général, est de type « *bicouche* ». La couche interne, en contact direct avec le substrat métallique, est formée d'oxydes de type $(Fe, Cr)_2O_3$ et la couche externe est essentiellement constituée par des hydroxydes de type $Cr(OH)_3 \cdot nH_2O$. [23]

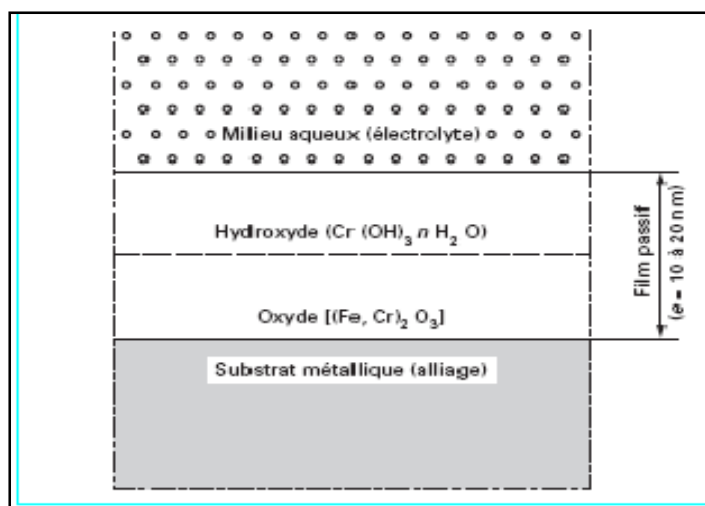


Figure II.13 : Modèle bicouche du film passif [23]

II.9) Corrosion par piqûres

La corrosion par piqûres se caractérise par un rapport très petit entre l'aire de la surface attaquée et celle de la surface non attaquée. On observe une rupture locale de la couche

passive et si aucune autoréparation de cette rupture ne se produit ; la propagation d'une « piquûre » peut aller jusqu'à la perforation totale de la pièce métallique. [18]

Et l'une des principales caractéristiques de ce type de corrosion est l'existence d'une valeur critique du potentiel alliage-solution E_{tp} qui correspond à la germination des piquûres.

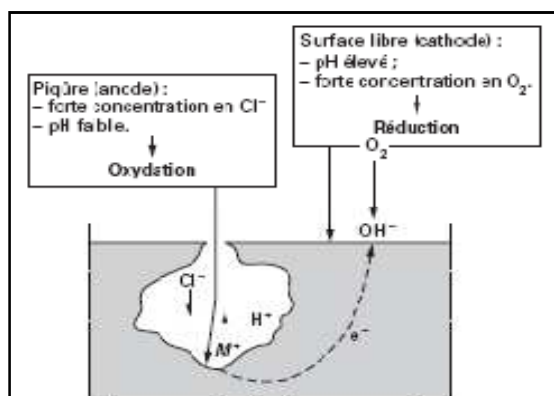


Figure II.14 : Propagation d'une piquûre en milieu chloruré [23]

II.9.1) Le mécanisme de la corrosion par piquûres : se fait suivant deux étapes successives :

- ✓ Amorce (initiation) des piquûres
- ✓ Croissance des piquûres

II.9.1.1) Amorce (initiation) des piquûres

Trois mécanismes sont proposés pour expliquer la dépassivation locale [14] : Adsorption d'espèces agressives à la surface des films passifs. Ce mécanisme est le plus couramment admis.

- Pénétration d'espèces agressives dans le film.
- Adsorption d'anions agressifs
- Rupture mécanique du film.

En outre, toute imperfection de l'état de surface (rayures, dépôt, etc....) peut provoquer l'initiation des piquûres dans la mesure où elle introduit une hétérogénéité chimique ou physique favorisant l'apparition de zones anodiques et cathodiques. [16]

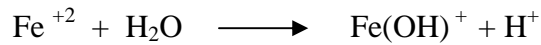
II.9.1.2) Croissance des piquûres

Une piquûre croît avec une rapidité proportionnelle à la vitesse de dissolution anodique au fond de la cavité. Ainsi, plusieurs phénomènes interviennent : différence de potentiel entre l'anode et cathode, cinétique des réactions d'électrode, transport de masse dans l'électrolyte. [14]

✓ **Mécanisme autocatalytique de la croissance des piqûres**

Une fois formée la piqure crée des conditions favorables à sa croissance

Lors de la corrosion par piqûre du fer, l'équilibre d'hydrolyse s'établit :



Cette réaction rend la repassivation du fond d'une piqûre plus difficile, à cause de l'abaissement du pH .un autre phénomène empêche la repassivation : la migration des ions chlorures vers le fond de la piqûre .elle augmente la concentration d'anions agressifs dans la cavité.par conséquent la région attaquée peut difficilement se désactiver à nouveau

Et le potentiel qui permet de d'arrêter la croissance des piqûres (potentiel de repassivation) diffère du potentiel de piqûration qui caractérise les conditions permettant d'amorcer leur croissance. Le potentiel de repassivation, normalement inférieur au potentiel de piqûration. [14]

II.9.2) Facteurs influençant la valeur du potentiel de piqûre

La valeur du potentiel de piqure ne correspond pas à un paramètre thermodynamique ou cinétique bien défini .elle dépend aussi des processus d'amorçage que de la cinétique de croissance et de repassivation.

Le potentiel de piqure étant une propriété du système métal-environnement, il dépend de différents facteurs.

❖ **La nature chimique et la microstructure du métal**

Le potentiel de piqûres des alliages dépend de leur composition, celui des aciers inoxydables augmente avec leur teneur en chrome, pour améliorer leur résistance à la corrosion par piqûres, on ajoute le molybdène aux aciers inoxydables. La **Figure II.15** montre l'influence de la teneur en molybdène sur le potentiel de piqûration de deux alliages Fe-Cr immergés dans une solution de NaCl 0.1M. [26,14]

Certains autres éléments d'alliages, notamment l'azote et le tungstène, améliorent également la résistance à ce type d'attaque

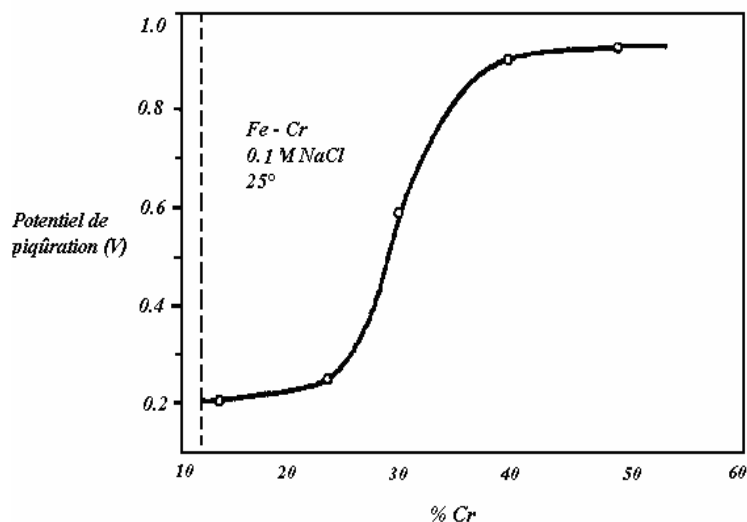
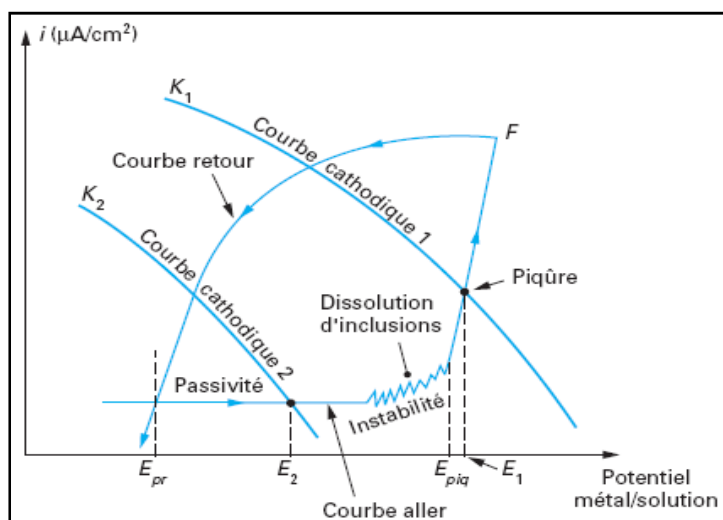


Figure II.15 : Potentiel de piqûration d'alliages binaires Fe-Cr dans 0.1M NaCl à 25°C en fonction de la teneur en chrome [14].

❖ **L'état de surface, notamment la présence d'inclusions**

Les piqûes naissent souvent au niveau des inclusions non métalliques, notamment à proximité des sulfures. Ces derniers sont parmi les inclusions les plus nocives. Il y a adsorption sélective des ions chlorures sur les pourtours des sites d'inclusion. La plupart des sulfures sont en effet peu solubles dans le métal de base et ont tendance à précipiter au cours de l'élaboration. [26]



E_b : le potentiel de rupture du film passif

E_{rep} : le potentiel de repassivation

Figure 16 : Schéma classique d'une courbe potentiocinétique dans les deux sens de balayage du potentiel pour un acier inoxydable [23].

❖ **La composition chimique de l'électrolyte**

La composition chimique de l'électrolyte, notamment la concentration des anions agressifs ;

Une concentration plus élevée d'ions agressifs réduit le potentiel de piqûre

En présence d'anions non agressifs (par exemple OH^- , NO_3^- , SO_4^{2-}), le potentiel de piqûre dépend de la composition globale de la solution. Pour un milieu contenant des chlorure on trouve :

$$E_b = A + B \log \frac{C_{\text{Cl}^-}}{\sum C_i}$$

A et B sont des constantes

C_{Cl^-} : Concentration des ions Cl^-

$\sum C_i$: La somme des concentrations des anions non agressifs

Donc le potentiel de piqûre dépend de la concentration des deux types d'ions. [14]

❖ La température

Les potentiels de rupture des films passifs sont abaissés par une augmentation de température

L'effet de la température sur le potentiel de piqûration dépend aussi de la composition des alliages.

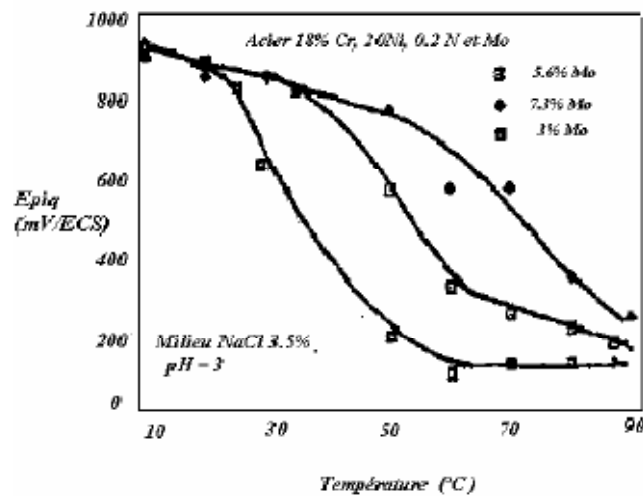


Figure 17 : Variation du potentiel de piqûration en fonction de la température pour un acier réfractaire 18 % Cr et 20 % Ni ; influence du molybdène [26]

Chapitre III :

Matériaux et méthodes

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

III.1) Matériaux étudiés

III.1.1) le substrat

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

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

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

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

III.1.2) Le dépôt projeté

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

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

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

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

La projection est réalisée sans couche d'accrochage.

III.2) Procédé de métallisation

Afin de bien mener l'opération de projection, il est impératif de suivre certaines étapes telles qu'une bonne préparation de la surface et le choix des paramètres de projection.

III.2.1) Préparation de surface à revêtir

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

- **Polissage**

On fait un polissage grossier c'est à dire on fait passer les surfaces à revêtir sur un papier abrasif de faible granulométrie (P.100).

- **Dégraissage**

Les échantillons utilisés sont dégraissés et nettoyés avant la projection thermique avec une solution d'acétone.

- **Décapage**

La technique de préparation de surface connue sous le nom de décapage par zincate utilisant le caractère fortement électronégatif du zinc. Elle comprend plusieurs étapes :

1. dégraissage à chaud en bain inhibé ;
2. rinçage à l'eau distillée, suivi d'un séchage ;
3. rinçage en bain de $\text{HNO}_3 + \text{HF}$
4. rinçage par l'eau distillée ; attaque de la surface par H_2SO_4 + acide chromatique ;
5. rinçage à l'eau courante ; mise en bain de zincate de sodium
6. séchage au méthanol.

Après le décapage, les surfaces prennent un aspect grisâtre.

- **Sablage**

Parmi les différentes méthodes de rugosification, nous avons utilisé le grenailage qui est recommandé pour les dépôts épais. Ce traitement qui consiste à cribler la surface par un jet de particules métalliques permet d'obtenir une surface prête pour recevoir le dépôt. Ce prétraitement garantit une bonne adhérence, les particules pénètrent les interstices de la surface rugueuse.

Dans notre cas on a utilisé les particules de corindon (oxyde d'aluminium).

III .2.2) Les paramètres de projection

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

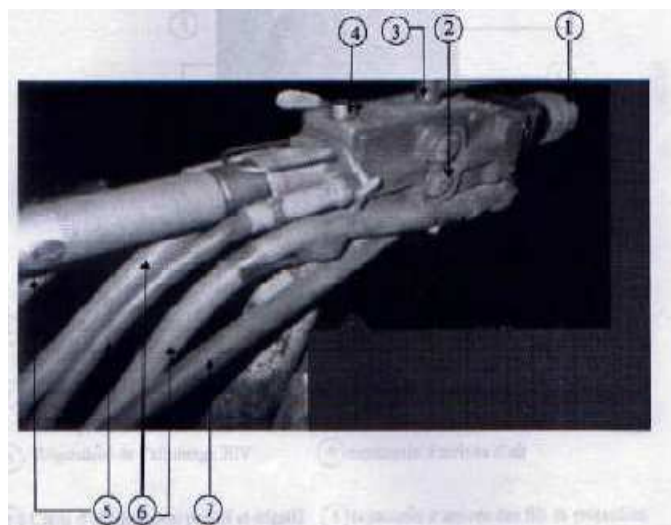


Figure III.1: Pistolet de projection à arc électrique « Arc spray 234 » ayant servi à la projection de l'acier inoxydable 55E.

- 1 Chalumeau interchangeable
- 2 Molettes
- 3 Commande de démarrage (on, of)
- 4 Commande de molettes
- 5 Tuyauterie portes des fils de projection
- 6 Câble d'alimentation
- 7 Raccord rapide d'air

Tableaux III 3 : Conditions de projection thermique

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

Le système de projection par arc électrique comprend un pistolet ayant un ensemble d'alimentation en puissance électrique et en fils. L'arc électrique est réalisé à la sortie de la buse par le contact entre les 2 fils d'aciers inoxydable 55E.

III.3) Préparation des échantillons

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

Ces opérations sont comme suit

III.3.1) Tronçonnage

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

Pour cela la plaque est divisée en six échantillons. Cinq échantillons seront soumis aux essais de corrosion en variant les paramètres « milieu » et « temps » d'immersion. Un seul échantillon sera conservé pour but de caractérisation et aussi de comparaison.

III.3.2) Enrobage

L'enrobage se fait pour faciliter le polissage et l'observation par le microscope ; Nous utilisons un enrobage à froid après qu'un fil électrique de cuivre a été soudé sur l'autre surface de l'échantillon.

Il consiste à mettre les échantillons dans des petits moules puis on remplit ces moules par la résine que nous avons préparé. Après un certain temps la résine se solidifie, et on obtient des échantillons enrobés figure III.2.

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

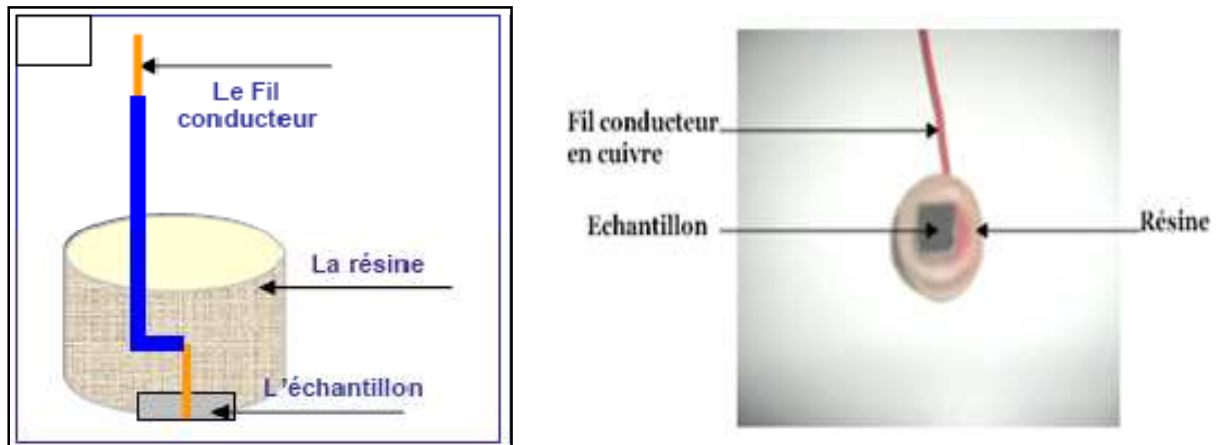


Figure III.2: Schéma illustratif des échantillons enrobés.

III.3.3) Polissage

Qui permet d'obtenir une surface plane, non rugueuse et d'éliminer la couche d'oxyde superficielle.

Le polissage a été effectué en deux étapes:

- ❖ Polissage grossier (abrasion) : passer les échantillons enrobés sur des papiers abrasifs de granulométrie décroissante (100, 280, 400, 600, 800, 1000 et 1200).
- ❖ Polissage de finition : il est réalisé sur du papier feutre à l'aide de poudre d'alumine de granulométrie de 0.3 et 0.05 μ m.

Lors du polissage, il est indispensable de suivre les consignes suivantes :

- ✓ Utiliser un lubrifiant (eau) pour éviter l'échauffement de l'acier ;
- ✓ A chaque fois que la granulométrie est changée, il faut effectuer une rotation de 90° pour éliminer les stries ;
- ✓ A la fin de chaque granulométrie, le disque de la polisseuse doit être rincé pour éviter la contamination ;
- ✓ A la fin du polissage, les échantillons doivent être rincés à l'eau et séchés à l'air chaud.

Quatre types d'électrodes ont été élaborés et feront l'objet de cette étude :

1. Une première série d'électrodes contenant l'acier XC18 du substrat qui servira pour la comparaison
2. Une deuxième série représentant le dépôt d'acier inoxydable traité à 850°C dont la composition chimique est proche de celle de l'acier inoxydable 55E.
3. Une troisième série représentant le dépôt d'acier inoxydable (non traité) dont la composition chimique est proche de celle de l'acier inoxydable 55E.

4. une quatrième série contenant un acier inoxydable massif de type 304L, qui servira de référence et dont la composition chimique est donnée dans le tableau III.4.

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

Eléments	Fe	C	Cr	Ni	Cu	Si	Mn	P	S	Mo
(%) massique	71.24	0.06	18.17	8.14	0.04	0.60	1.02	0.3	0.02	0.01

III.4) Techniques d'analyses

III.4.1 Analyse en microscopie optique

L'observation microscopique réalisée à l'aide d'un microscope optique équipé d'une caméra et liée au micro-ordinateur pour la prise des photos des résultats obtenir. Pour les échantillons on fait le grossissement 250

III 4.2) Caractérisation électrochimique

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

On fait une comparaison entre les résultats obtenue à partir des teste potentiodynamique et celles qui obtenue par les tests d'impédance.

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

2. Dans la deuxième série d'essais nous avons réalisé les tests d'impédance pour les quatre types électrodes cites précédemment.

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

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

III.4.2.1) Milieu d'essai

Le milieu est défini par sa nature chimique, sa température et son hydrodynamique. La finalité expérimentale de notre étude a orienté le choix de l'électrolyte vers une solution

aqueuse de NaCl à 3.5%, qui correspond à la concentration en ions chlorures dans l'eau de mer, et qui est conventionnellement utilisée pour les tests de corrosion des alliages d'aluminium et des aciers inoxydables.

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

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

III 4.2.2) Appareillage de mesure

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

Les traces des courbes de potentiel d'abandon, voltamétrie et les spectres d'impédance sont effectuées à l'aide d'un appareil **voltalab** pilote par ordinateur grâce au logiciel **VoltaMaster4** et d'une cellule électrochimique de 500ml à trois électrodes :

1. *Electrode de référence*

Nous avons utilisé une électrode au calomel saturée (Ag/AgCl) dont le potentiel par rapporte à l'électrode normale d'hydrogène 241mV

2. *Electrode auxiliaire ou contre-électrode*

L'électrode auxiliaire est une plaque en platine de forme carrée de dimensions (8mm x 8mm),

3. *Electrode de travail*

Les échantillons préparés préalablement (électrodes de travail) sont liés à la chaîne électrochimique par le biais d'un fil électrique relié au potentiostat. L'électrode elle-même est immergée dans la cellule de manière à ce que la surface de sa section droite soit exposée à la solution corrosive.

Cette cellule permet de maintenir constante la distance entre les trois électrodes et de contrôler les conditions hydrodynamiques.

Les électrodes sont reliées au **Voltalab**, qui lui est relié à un ordinateur. (Voir figure III.3)

Les branches anodiques et cathodiques des courbes de polarisation sont tracées après stabilisation du potentiel libre de corrosion, au bout de 5 heures. Ces mesures sont pilotées par le logiciel **VoltaMaster4**.

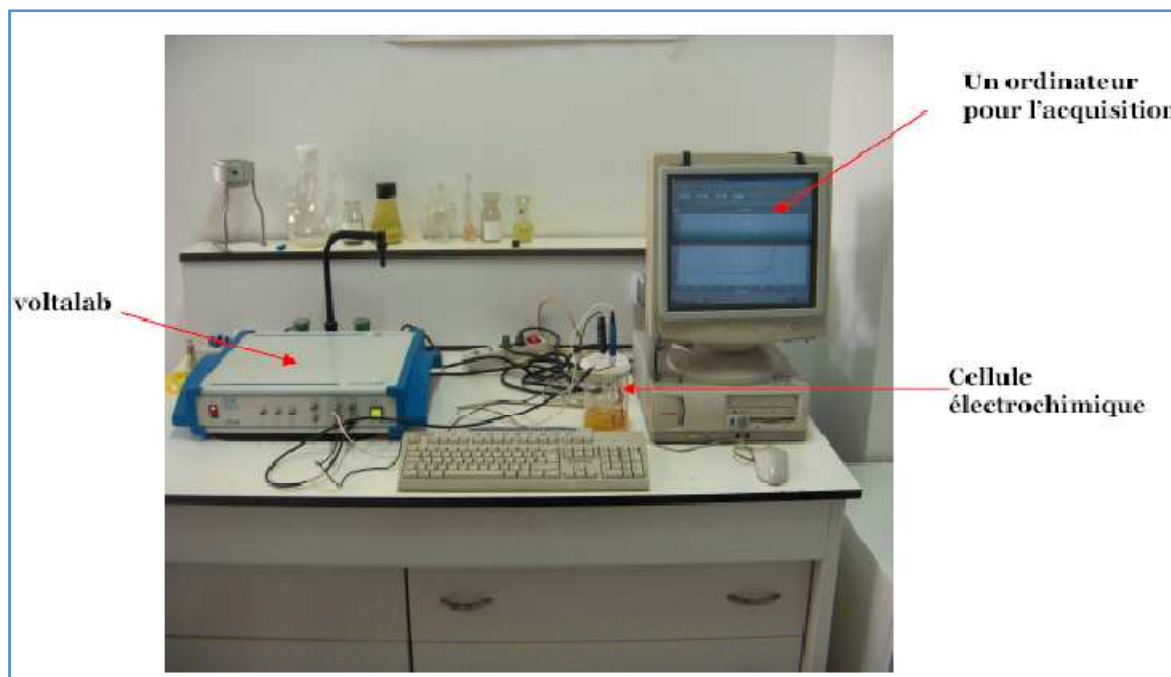


Figure III.3 : Matériels utilisés pour l'étude électrochimique (CREDEG)

III.4.2.3) Test d'impédance

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

Les tests d'impédance ont été réalisés par un analyseur de fonction de transfert à haute impédance (TFA) au potentiel de corrosion $E_{\text{corr}} \pm 5\text{mV}$ dans une gamme de fréquences qui varient de 10 KHz à 10 mHz, et une amplitude de 10mV. Les résultats obtenus sont pilotés via le logiciel Volta master 4.

Les tests d'impédance ont été réalisés pour les trois échantillons à savoir le substrat XC18, le dépôt 55E et l'acier inoxydable massif 304L.

Pour mesurer correctement l'impédance d'un système il faut :

- 1) que le comportement du système soit celui d'un système linéaire et invariant dans le temps,
- 2) que son état stationnaire de fonctionnement soit atteint. Donc on fait le mesure de l'impédance après une tempe de stabilisation de potentiel d'abondant (avérant 5h d'immersion)

On peut considérer que la valeur du courant est revenue à zéro au bout d'environ 2 mn. Pour mesurer l'impédance de ce circuit en régime stationnaire il est donc nécessaire d'attendre 2 mn avant de commencer la mesure.

Chapitre IV :

Résultats et discussion

IV.1) potentiels d'abandon

La figure IV.1 représente la superposition des courbes de potentiels d'abandon pour les quatre échantillons à savoir : Le substrat en acier XC18, le dépôt d'acier inox traité, le dépôt d'acier inox non traité et l'acier inoxydable massif de type 304L dans un milieu stagnant.

Les courbes potentiel / temps pour l'acier XC18 et le dépôt traité et le dépôt non traité ont montré une chute du potentiel pendant la première heure d'immersion, suivi d'une stabilisation des valeurs du potentiel après environ 4h d'immersion.

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

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

Cependant la valeur de potentiel d'abandon de l'acier inoxydable massif 304 L s'élève pendant les deux premières heures d'immersion, suivi d'une stabilisation des valeurs du potentiel après environ 4h.

Les fluctuations du potentiel à l'abandon montrent qu'on est dans ce milieu (solution NaCl 3,5%, neutre et aérée, pH = 6.8), le potentiel chute rapidement durant l'amorçage de piqûre et remonte lentement après que la piqûre se soit repassivée.

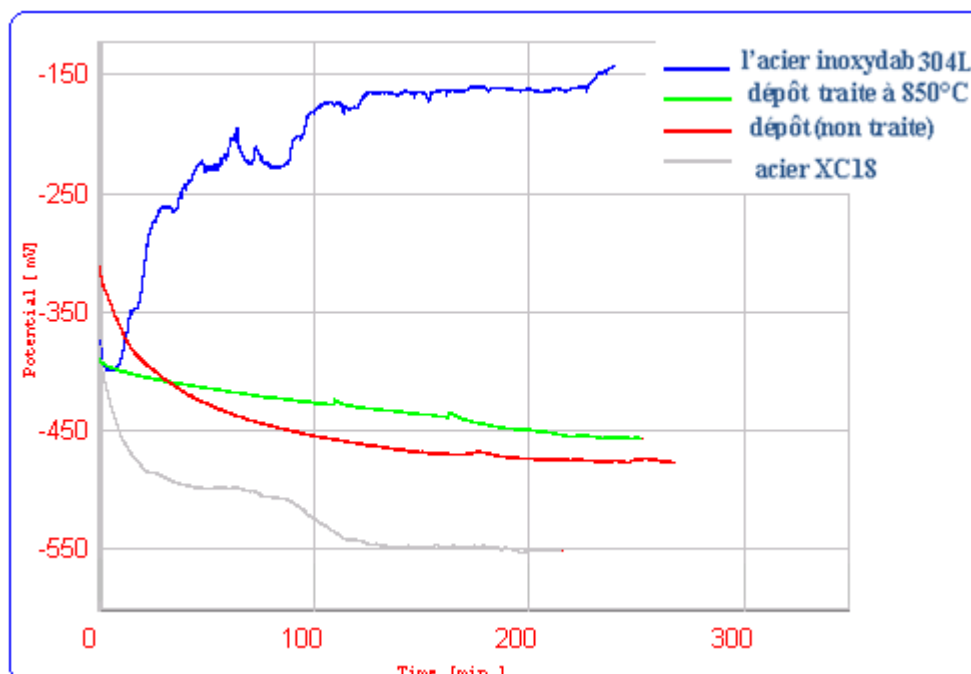


Figure IV.1: Superposition des courbes $E=f(t)$ des quatre échantillons

Les potentiels d'abandon des quatre échantillons sont résumés dans le tableau suivant

Tableau IV.1 : Potentiel d'abandon des quatre échantillons.

Echantillon	Acier inox 304L	Dépôt traité	Dépôt non traité	Acier XC18
Potentiel (mv)	-150	-452	-483	-550

D'après la figure IV.1 on conclut :

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

IV.2) Test polarisation potentiodynamique

La figure IV.2 suivante regroupe les courbes potentiodynamiques des quatre matériaux étudiés à savoir le substrat XC18, le dépôt 55E (traité et non traité) et l'acier inoxydable massif 304L dans un milieu stagnant

Le tableau IV.2 reprend les résultats obtenus après 5h d'immersion.

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

Les potentiels de début et de fin de balayage pour les quatre échantillons sont regroupés dans le tableau suivant.

Tableau IV.2 : Potentiels de début et de fin de balayage pour les quatre échantillons

Echantillon	XC18	Dépôt non traité	Dépôt traité	304L
$E_{\text{deb}}(\text{mV})$	-700	-620	-620	-380
$E_{\text{fin}}(\text{mV})$	-350	37	132	283

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

Tableau IV.3 : Paramètres cinétiques obtenues à partir des courbes potentiodynamiques en milieu NaCl à 3.5%

Echantillon	$R_p \text{ ohm.cm}^{-2}$	$E_{\text{corr}}(\text{mV})$	$i_{\text{corr}} (\mu\text{A/cm}^2)$
XC18	1020	-594	22.36
Dépôt non traité	$0.822 \cdot 10^3$	-522	28.42
Dépôt traité	$1.632 \cdot 10^3$	-487	20.98
304L	$1.847 \cdot 10^5$	-224	0.15

Dans ce qui suit, nous représenterons les courbes de polarisation potentiodynamique des quatre échantillons dans un milieu stagnant

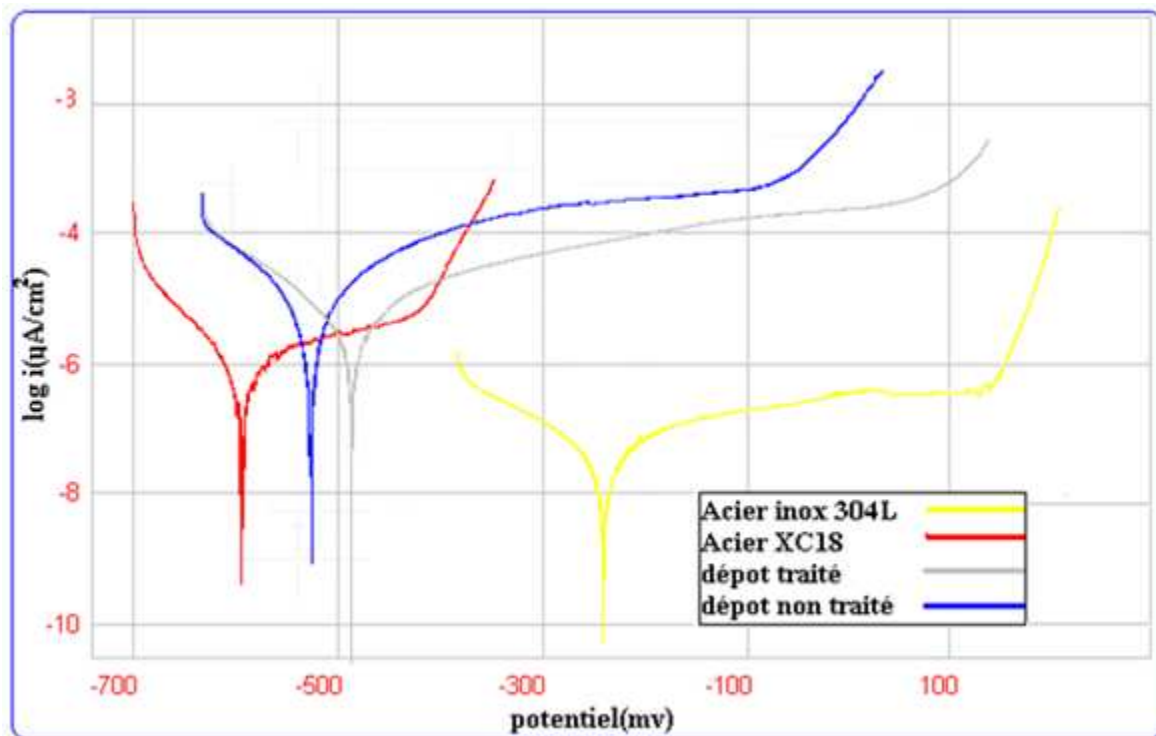


Figure IV.2 : Superposition des quatre courbes potentiodynamiques pour les quatre types des matériaux.

- ✓ On observe qu'il y a un décalage vers la branche anodique entre les valeurs de potentiel d'abandon à 5h et celles de potentiel de corrosion pour les courbes potentiodynamique, ce décalage est dû à l'effet de la polarisation cathodique imposé .
- ✓ La superposition des quatre courbes potentiodynamiques montre un comportement intermédiaire du dépôt par rapport au substrat et l'acier inoxydable massif 304L.
- ✓ Une légère diminution des courants de corrosion du dépôt traité par rapport au substrat,
Plus le métal est noble, plus son potentiel de corrosion est élevé : $E_{corr} 304L (-224mV) > E_{corr} \text{dépôt traité } (-487mV) > E_{corr} \text{dépôt non traité } (-522mV) > E_{corr} XC18 (-594mV)$
- ✓ On constat d'une part une augmentation de potentiel de corrosion du dépôt non traité par rapport au substrat et d'autre part que le courant de corrosion du dépôt non traité est plus grand que celui du substrat donc le dépôt non traité n'assure pas une réelle protection du substrat dans un milieu stagnant et sa revienne aux valeurs élevées des taux des oxydes et des porosités et les défauts de structure.
- ✓ Le dépôt traité possède un potentiel de corrosion élevé par rapport au dépôt non traité
- ✓ Pour les dépôts, la branche anodique a montré une densité de courant plus élevée par rapport à l'acier inoxydable massif, dû forcément à leur structure, présence de défauts, oxydes

et pores permettant à l'électrolyte d'atteindre le substrat. D'autant plus que la présence d'oxydes diminue la passivité des matériaux et affecte leur tenue à la corrosion.

✓ Plus que le matériau est noble, plus sa résistance à la polarisation R_p est élevée.
 R_p 304L ($1.847 \cdot 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$) > R_p dépôt traité ($1632 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$) > R_p XC18 ($1120 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$)

✓ Les réactions cathodique pourrait être associées à la réduction de l'oxygène suivant l'équation : $\frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow 2 \text{OH}^-$ (2)

✓ Pour l'acier inoxydable massif, allant du potentiel de corrosion jusqu'à environ 140 mV, le courant anodique a montré une certaine stabilité puis une augmentation continue jusqu'à la fin du balayage, là où une augmentation marquée du courant a été observée. Ceci est forcément lié à la formation de piqûres qui engendre la rupture du film passif.

Pour le dépôt 55E, l'apparition de piqûres et des dégradations localisées est sans aucun doute liée aux défauts de surface préexistants et qui ont donné accès au substrat acier moins noble que le dépôt. Aussi les réactions anodiques sont probablement reliées à la formation des oxydes métalliques, principalement les oxydes de fer (le fer du dépôt ou le substrat).

La figure IV.3 représente la superposition des courbes de polarisation potentiodynamique du substrat (acierXC18) pendant 2h d'immersion et pendant 5h d'immersion dans une solution de NaCl (3.5%) ,airé et stagné .

On remarque que le potentiel de corrosion de l'acier XC18 immergé dans la solution (3.5% NaCl, stagné) pendant 2h est plus grand que celui de l'acier immergé dans la même solution pendant 5h, alors que le courant de corrosion garde la même valeur dans les deux cas.

Un pseudo palier de courant est observé pour l'acier qui immergé dans la solution pendant 2h. Il correspond à la densité de courant limite de diffusion provenant de la réduction de l'oxygène dissous suivant la réaction (2)

Donc le processus de corrosion est contrôlé par la réduction de l'oxygène. Cette réaction est sous contrôle diffusionnel ou mixte selon la vitesse de l'agitation et/ou le temps d'immersion. Ainsi, le transport de l'oxygène a lieu dans la phase liquide et/ou à travers une couche poreuse de produits de corrosion.

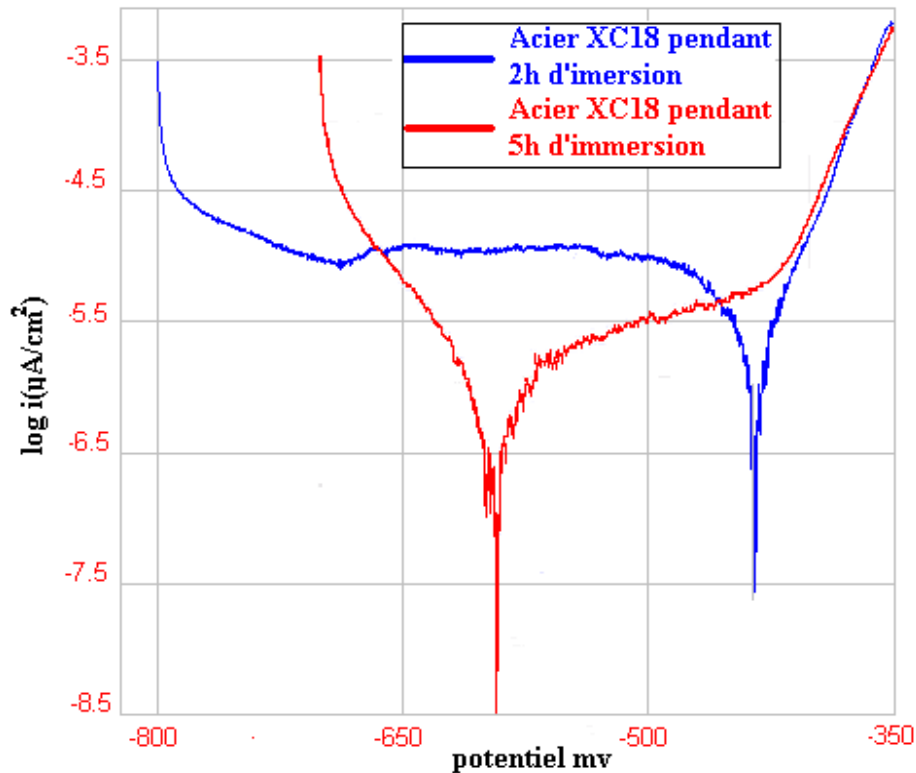


Figure IV.3 : Superposition des deux courbes potentiodynamiques pour l'acier XC18 pendant 2h et 5h d'immersion des matériaux.

IV.3) Observation métallographique : les figures IV.4 et IV.5 illustrent l'effet de polarisation que subit le dépôt non traité pendant le test potentiodynamique.

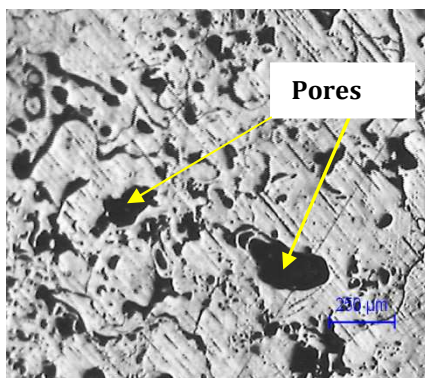


Figure IV.4 : dépôt non traité avant le test potentiodynamique

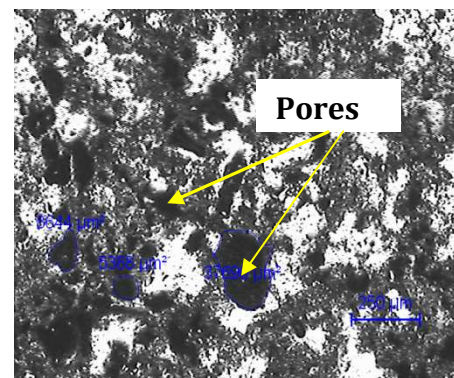


Figure IV.5 : dépôt non traité après le test potentiodynamique

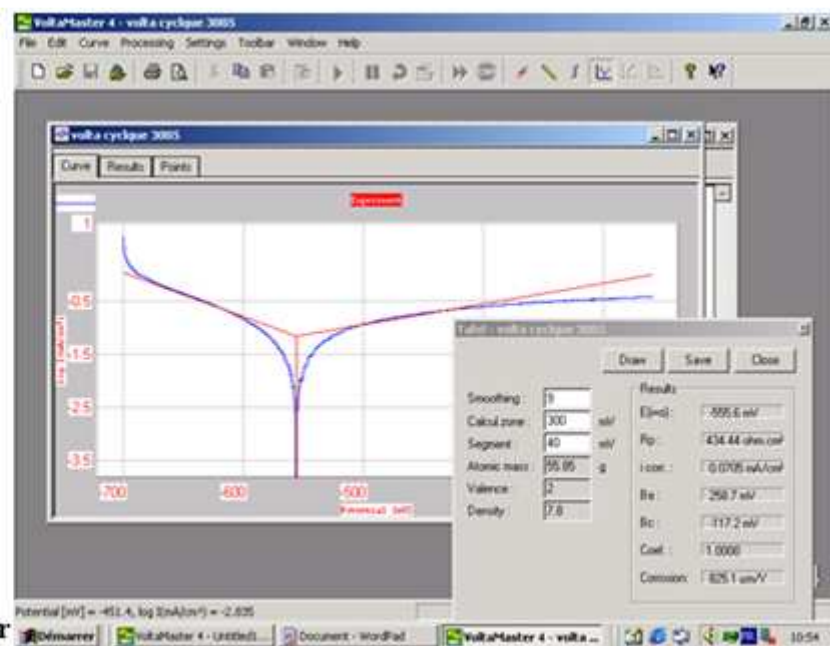
Il apparaît qu'à température ambiante et en absence d'agitation, les surfaces présentent un relief corrodé et sont couvertes de produits de corrosion. Il existe aussi des pores et des piqûres qu'on n'arrive pas à discerner.

IV .4) Courbes de polarisation potentiodynamiques cycliques

L'essai de polarisation potentiodynamique cyclique consiste à appliquer une rampe de potentiel analogue à celle dans la polarisation potentiodynamique simple suivie d'un balayage du potentiel en sens inverse qui ramène au même point de départ la vitesse de balayage utiliser égale à 0.18 mV/s. Les courbes de polarisation sont obtenues par l'enregistrement de l'évolution du courant en guise de réponse à cette forme de signale.

La figure IV.9 représente la superposition des courbes de polarisation potentiodynamiques cyclique pour les quatre échantillons : Le substrat en acier XC18, le dépôt d'acier inox traité (850C°), le dépôt d'acier inox non traité et l'acier inoxydable massif de type 304L dans un milieu agité avec une vitesse de rotation 250tr/mn.

Figure IV.6:
Logiciel de mesure
VoltaLab permet de
tracer les droites de
Tafel et mesure Ecorr



Le logiciel VoltaLab permet de calculer certains paramètres, comme le potentiel de corrosion à partir des droites de Tafel (figure IV.6), par contre il ne donne pas Epiq et Erep, ces derniers seront déterminés graphiquement. Epiq correspond à la montée brusque de la densité de courant « i ». Erep est obtenu à l'intersection de l'amorce du palier de dépassement et la courbe de retour.

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

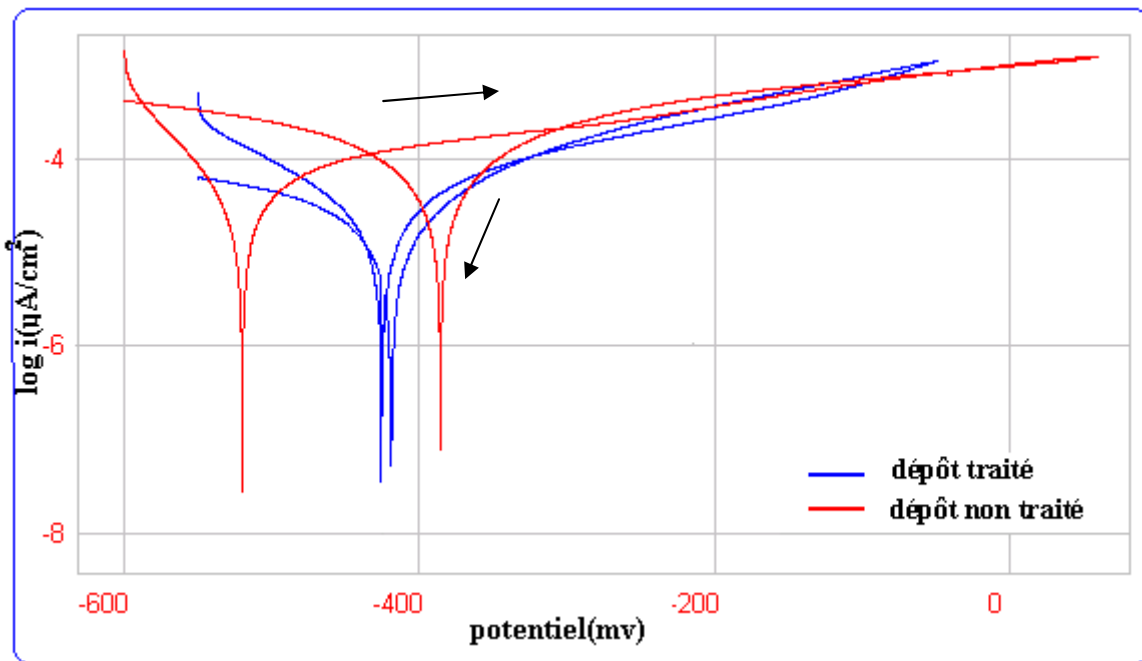


Figure IV.7 : superposition courbe potentiodynamique cyclique du dépôts

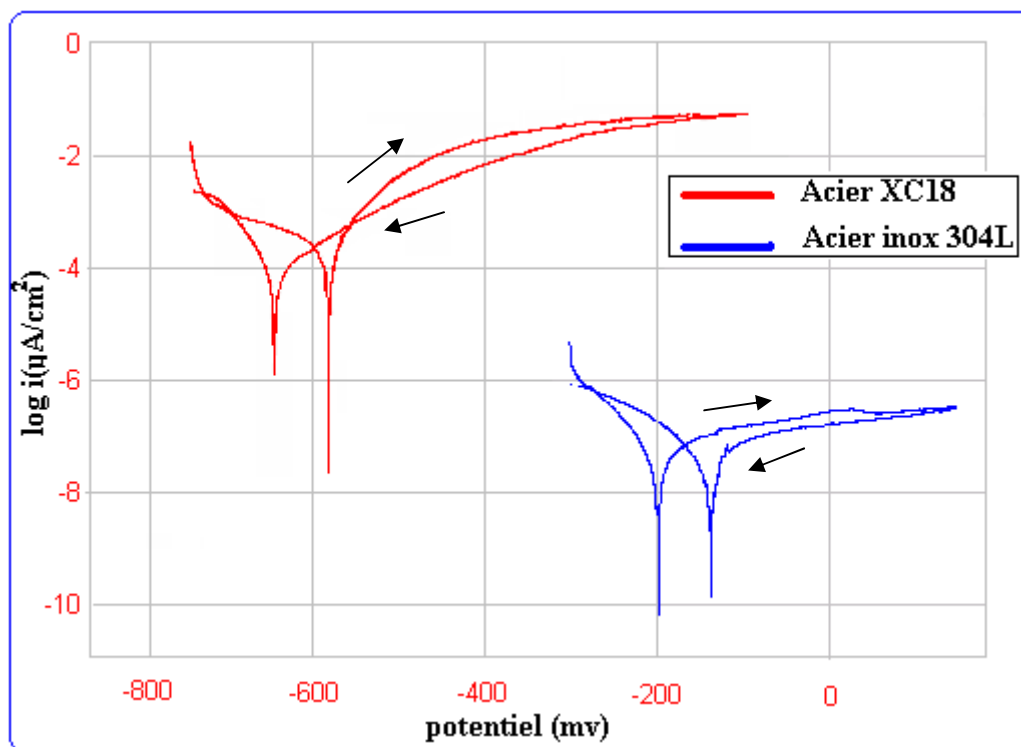


Figure IV.8: Courbes potentiodynamique cyclique de l'acier XC18 et de l'acier inoxydable 304 L

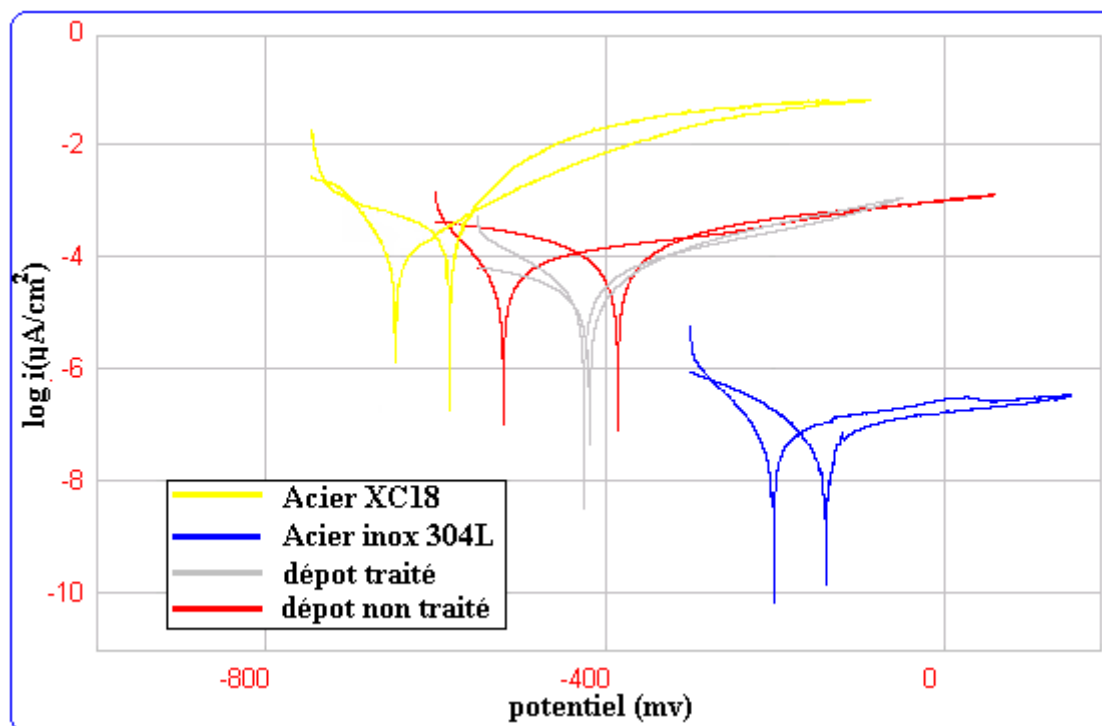


Figure IV.9 : Superposition des quatre courbes potentiodynamique cyclique des quatre matériaux

D'après les courbes potentiodynamiques cycliques (figures IV .7, 8,9) ci-dessus on peut déduire ce qui suit :

- Le dépôt montre aussi un comportement intermédiaire par rapport au substrat et l'acier inoxydable massif 304L quelque soit le type du dépôt.
- Le dépôt traité possède un potentiel de corrosion élevé par rapport au dépôt non traité.
- Le potentiel de corrosion des deux dépôts est compris entre -387 mV et -520 mV tandis que le potentiel de corrosion du l'inox 340L est compris entre -138 mV et -203mV.
- Le potentiel de corrosion du substrat est compris entre -650 mV et -550mV.
- La branche anodique des quatre dépôts a montre une densité de courant plus élevée par rapport à l'acier massif, dû forcément à leur structure, présence de défauts, oxydes et pores permettant à l'électrolyte d'atteindre le substrat. D'autant plus que la présence d'oxydes diminue la passivité des matériaux et affecte leur tenue à la corrosion.
- On remarque une augmentation brusque des densités de courant pour le substrat due forcément à la corrosion uniforme.

IV.5) Tests d'impédance électrochimique

Les mesures d'impédance sont effectuées au potentiel de corrosion, sur les quatre matériaux. Ces mesures sont réalisées après un temps de stabilisation qui égale à 5 heures dans un milieu stagnant,

Tableau IV.4 : le potentiel de stabilisation des quatre échantillons

Echantillon	XC18	304L	Dépôt traité	Dépôt non traité
$E_{\text{corrosion}}$	-572	-183	-462	-511

Les diagrammes d'impédance sont donnés en représentation de Nyquist et de Bode.

- La partie haute fréquence permet de connaître la résistance de l'électrolyte R_e et la capacité du film d'oxyde formé.
- La limite aux basses fréquences donne la résistance de transfert de charge R_{tc} .
- La valeur de la résistance de transfert de charge est donnée par le diamètre du demi cercle assimilée à la boucle capacitive aux basses fréquences.

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

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

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

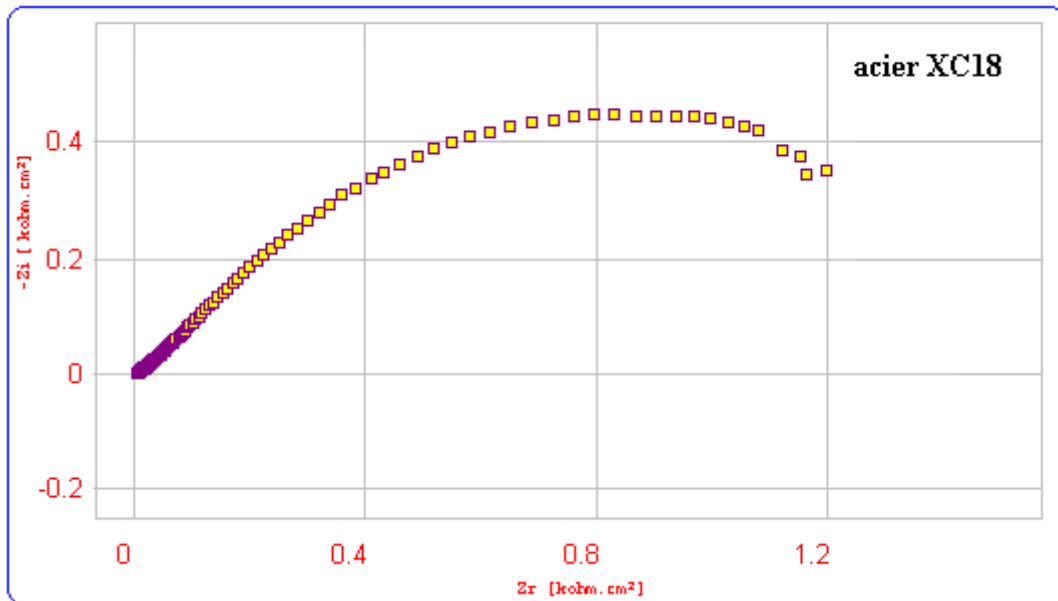


Figure IV.10: Spectre d'impédance en représentation de Nyquist de l'acier XC18

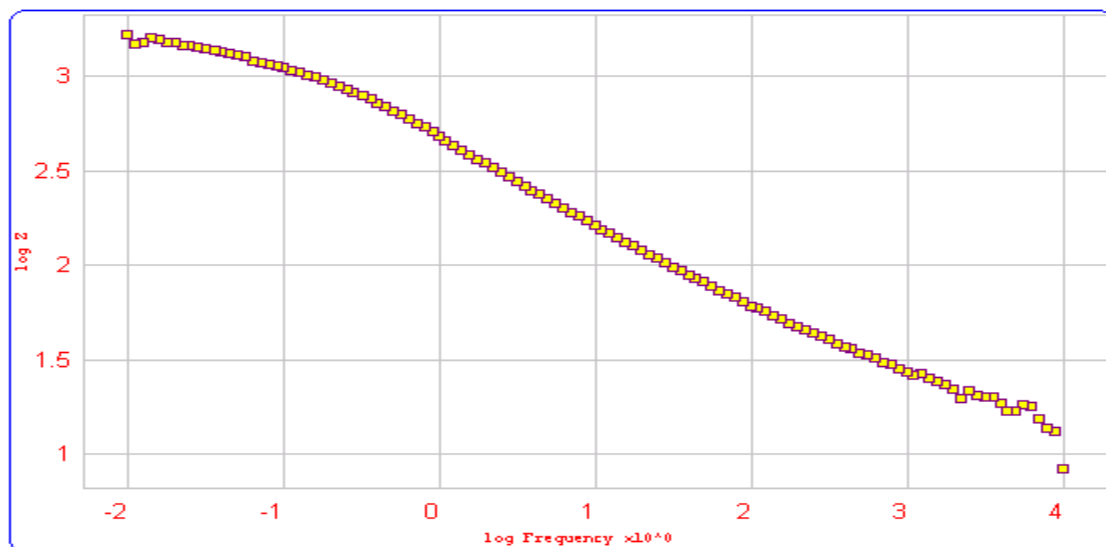


Figure IV.11 : Spectre d'impédance en représentation de Bode du dépôt 55E

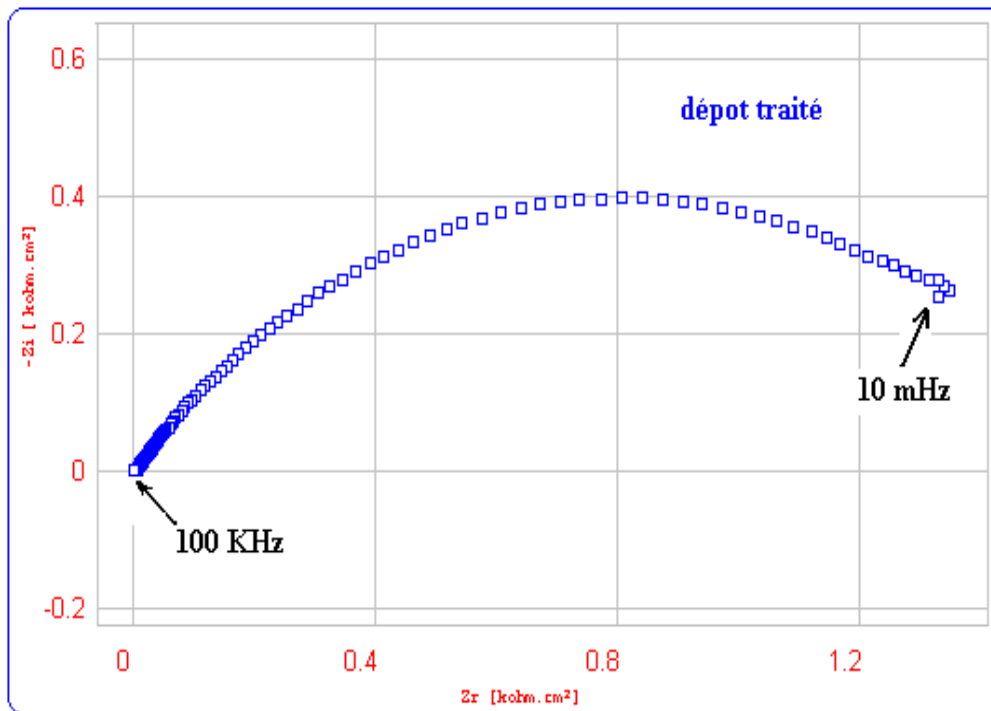


Figure IV.12: Spectre d'impédance en représentation de Nyquist du dépôt traité 55E

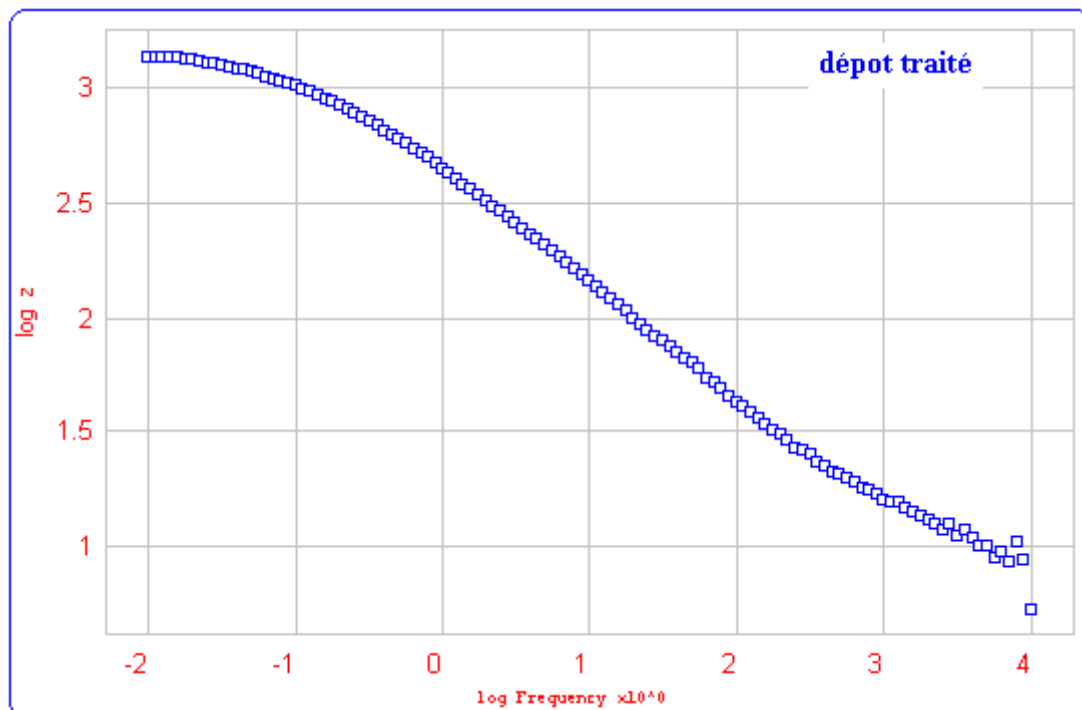


Figure IV.13 : Spectre d'impédance en représentation de Bode du dépôt traité 55E

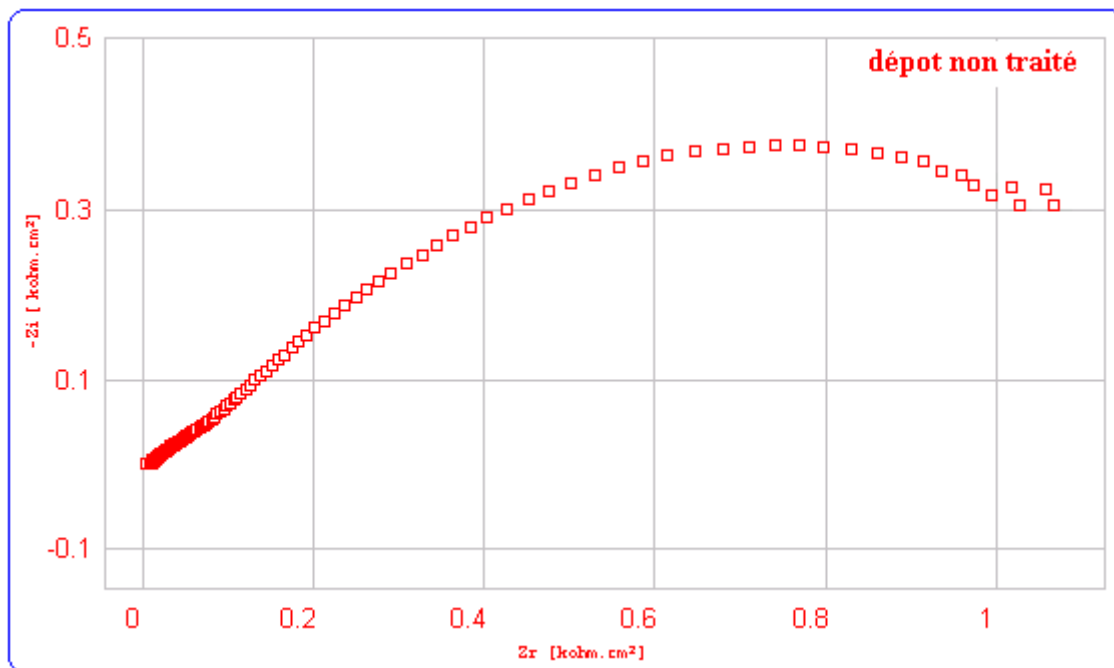


Figure IV.14: Spectre d'impédance en représentation de Nyquist du dépôt non traité 55E

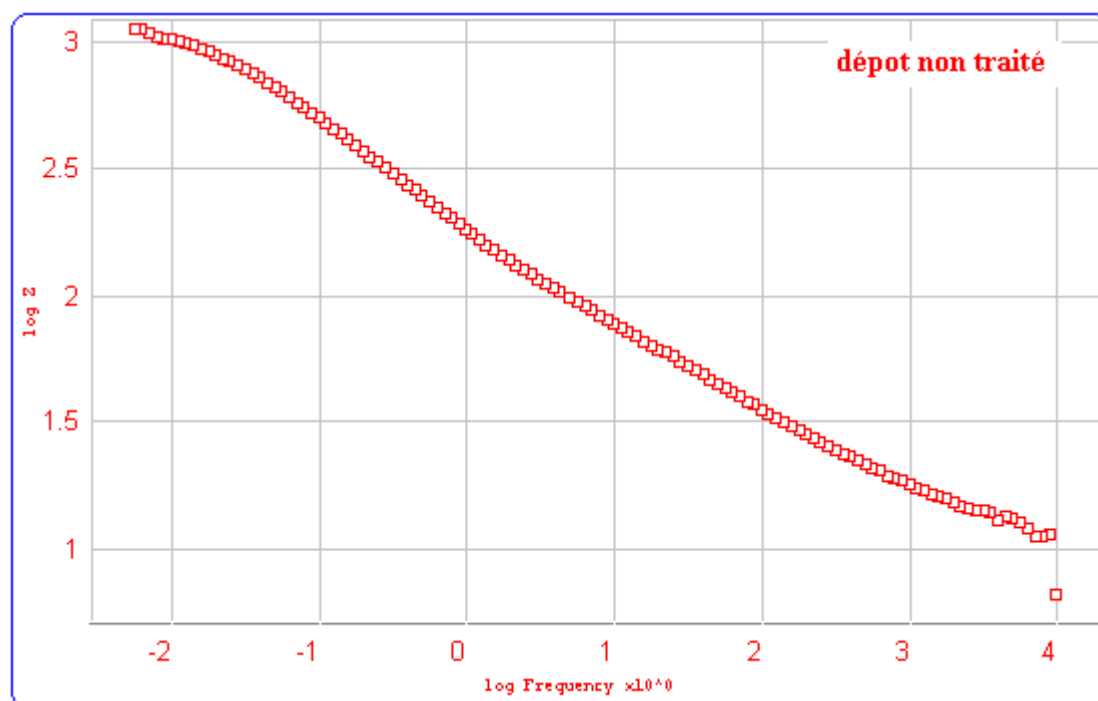


Figure IV.15 : Spectre d'impédance en représentation de Bode du dépôt non traité 55E

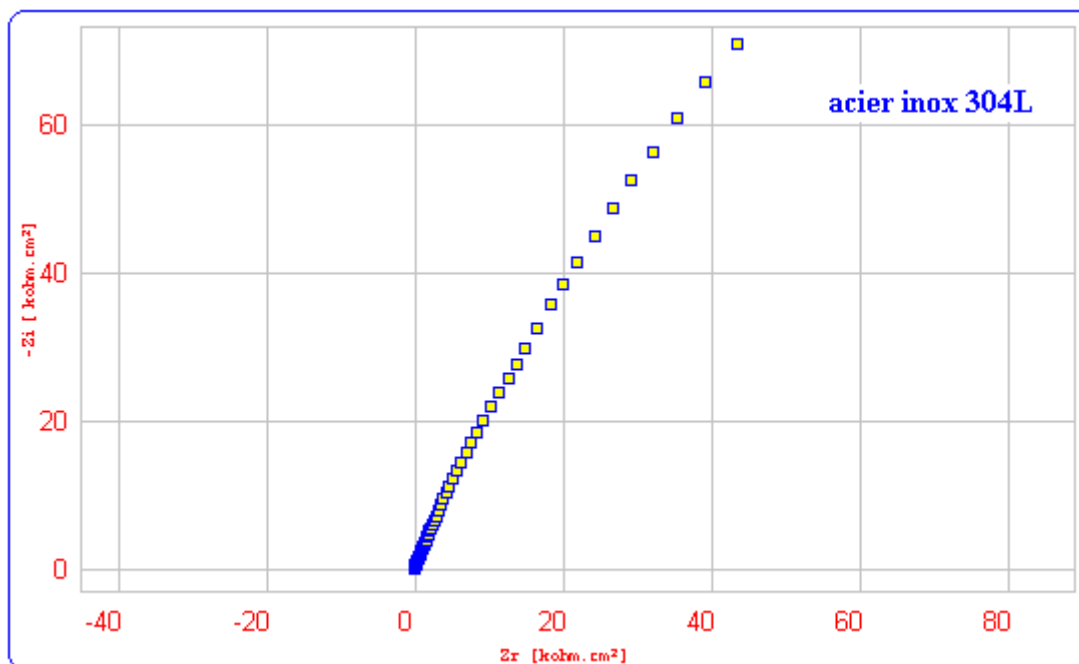


Figure IV.16: Spectre d'impédance en représentation de Nyquist du dépôt 55E

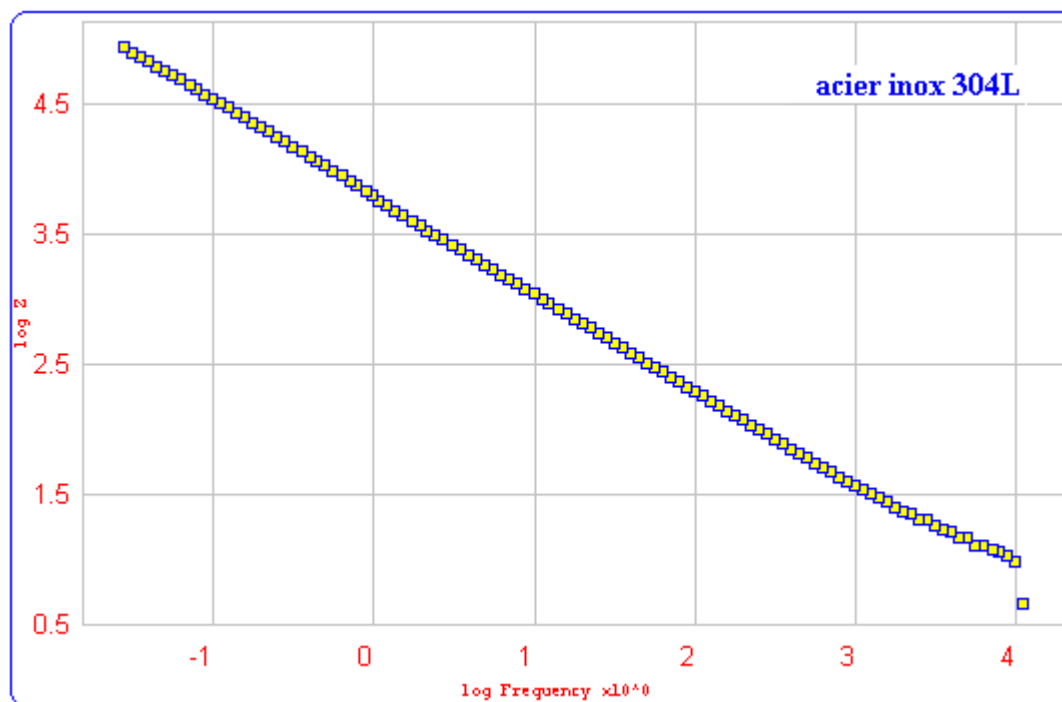


Figure IV.17 : Spectre d'impédance en représentation de Bode du dépôt 55E

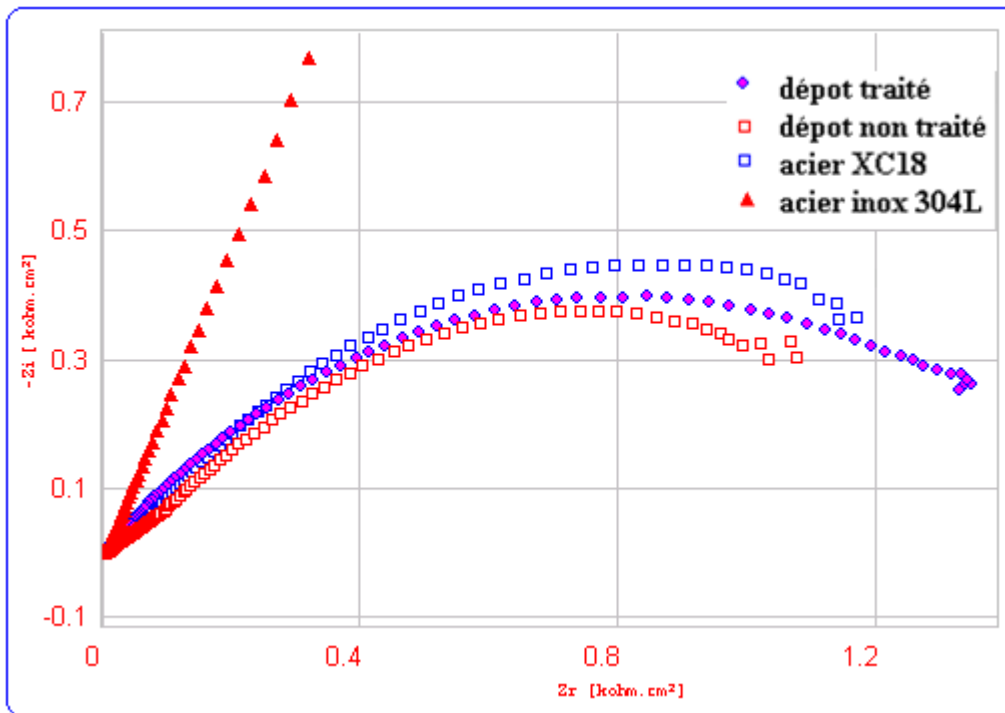


Figure IV.18 : Superposition des quatre spectres d'impédance en représentation de Nyquist

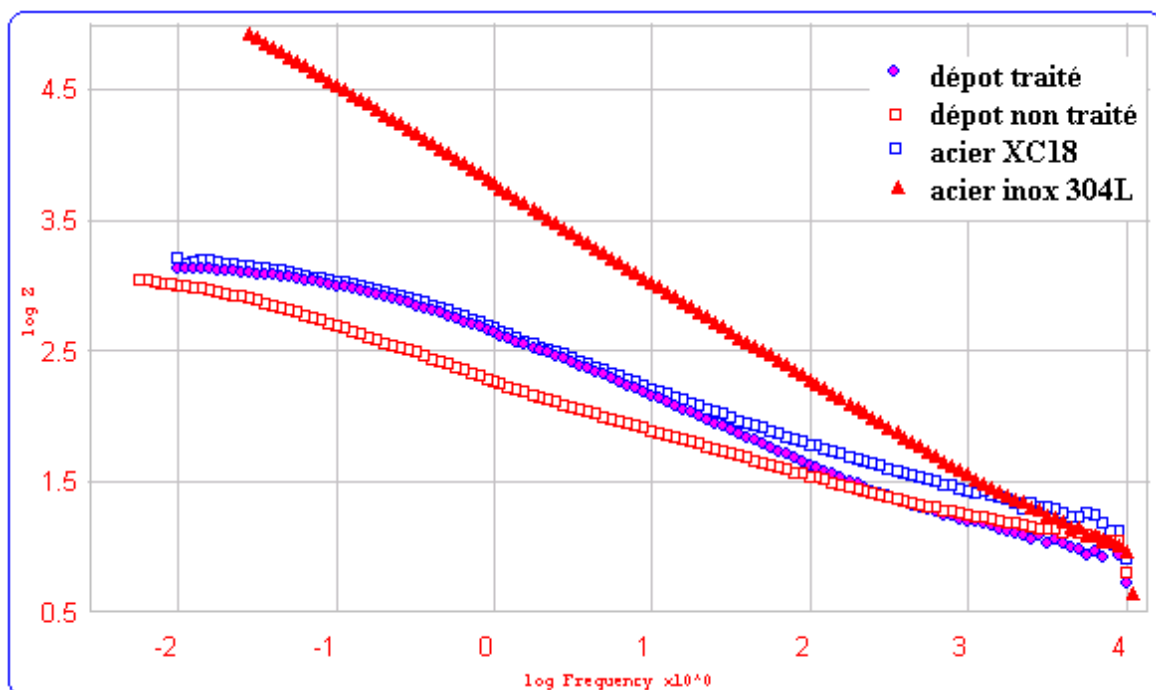


Figure IV.19 : Superposition des quatre spectres d'impédance en représentation de Bode

Les paramètres obtenus à partir des diagrammes d'impédance, sont reportés dans les tableaux IV.7 ci-dessous.

Tableau IV.7 : Paramètres obtenus à partir des diagrammes d'impédance pour le substrat XC18 et l'acier 304L et le dépôt traité et non traité en milieu NaCl à 3.5%

Echantillon	Re ohm.cm ⁻²	Rt ohm.cm ⁻²	α	C (μf.Cm ⁻²)
Acier XC18	18.68	1546	0.463	5390
Acier 304L	7.43	5068020	0.748	11.17
Dépôt non traité	6.713	1697.3	0.408	1022
Dépôt traité	9.24	1824.2	0.540	619

Les paramètres obtenus à partir des diagrammes d'impédance ont été ajustés à l'aide d'un circuit équivalent simple de codage RS (Rtc.Cdc).

- **RS** : Résistance de la solution
- **Rtc** : Résistance de transfert de charge,
- **Cdc** : Capacité de la double couche qui se forme à l'interface substrat/électrolyte
- **n** : Exposant empirique

➤ Les diagrammes d'impédance de l'acier XC18 (figure IV.10) et de l'acier inoxydable 304 L (figure IV.16) sont constitués d'une seule constante de temps relativement aplatie. La forme semi-circulaire des diagrammes d'impédance nous a conduit à choisir un schéma électrique simple afin d'obtenir les paramètres caractéristiques du système : la résistance de l'électrolyte (R_e) mise en série avec la résistance de polarisation (R_p) en parallèle avec une capacité. La capacité a été remplacée par un élément à phase constante (CPE) afin de prendre en compte le comportement non-idéal de l'interface.

Le CPE est donné par la relation

$$Z_{CPE} = 1/Q(j\omega)^\alpha \quad \text{avec } Q \text{ en } \Omega^{-1}\text{cm}^{-2}$$

Les diagrammes d'impédance de la figure IV. (10,16) ont été ajustés à l'aide des schémas électriques équivalents donnés sur la figure IV.20

➤ La faible valeur de la résistance de polarisation, R_p, obtenue pour l'acier XC 18 dans la solution de NaCl à 3.5% témoigne de la corrosion importante de l'acier. La valeur élevée de la capacité peut être attribuée à la présence d'une couche poreuse et conductrice de produits de corrosion formée sur la surface de l'électrode pendant le maintien au potentiel de corrosion

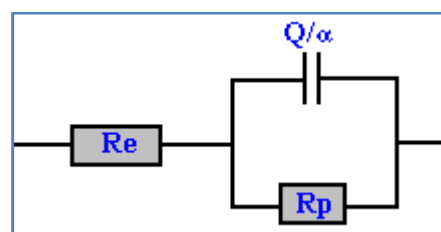


Figure IV.20 : Circuit électrique équivalent modélisant les deux aciers 304L et XC18.

➤ Le comportement électrochimique du dépôt (traité et non traité) est amélioré par rapport au substrat. En effet, on peut noter une augmentation du spectre d'impédance du dépôt

par rapport à celui du substrat. Mais cette amélioration reste assez faible par rapport à l'acier inoxydable massif dont l'impédance est nettement plus importante.

- Le comportement électrochimique du dépôt traité est amélioré par rapport au dépôt non traité
- La caractérisation microscopique du dépôt, a révélé la présence de défauts (pores, inclusions..), permettant à l'électrolyte d'atteindre le substrat. Pour se rapprocher davantage du système physique, nous avons proposé un modèle complexe pouvant comporter au moins deux constantes de temps, représenté par le circuit équivalent ayant un codage de type : $Re (Cc (Rpore (Cs, Rs)))$ (Voir figure IV.21).

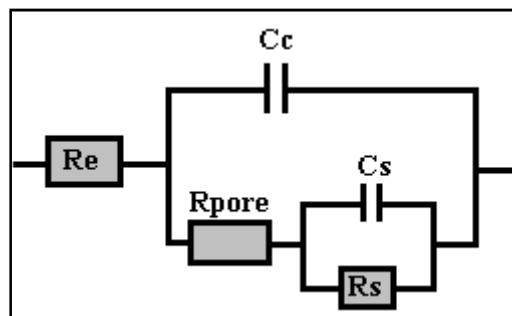


Figure IV.21 : Le circuit électrochimique équivalent du comportement du dépôt

Une autre suggestion serait d'admettre la formation de produits de corrosion obturant plus ou moins les défauts et les microcavités dont l'impédance peut être modélisée par une capacité et une résistance désignées sur la figure IV.20

Ainsi, le modèle de la figure IV.21 sera réduit à un circuit équivalent simple comme celui de la figure IV.20.

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

- Les dépôts 55E sont caractérisés par des valeurs de résistance de transfert de charge R_{tc} faible comparativement à l'acier inoxydable massif. Ces faibles valeurs suggèrent que le dépôt présente des défauts.
- les diagrammes d'impédance en représentation de Nyquist des deux dépôts (traité et non traité) présentent des demi-cercles capacitifs dont les centres sont situés en dessous de l'axe des réels ce phénomène pouvant être causé par la rugosité de la surface, La capacité des produits de dissolution, dans ce cas, n'est plus une capacité parfaite. Les demi-cercles sont aplatis et la capacité devient dépendante de la fréquence.
- Les paramètres ajustés montrent la cohérence entre les valeurs tirées des courbes de polarisation et celles obtenues à partir des diagrammes d'impédance. D'ailleurs on remarque que la résistance du matériau augmente dans le sens de l'accroissement de la résistance de transfert de charge R_{tc} , qui est séparée de sa composante parasite (chute ohmique ou résistance de la solution) R_s . La somme de ses deux composantes représente la résistance à la polarisation R_p tirée des courbes potentiodynamiques.

- D'une façon générale la résistance de transfert de charge augmente dans le sens de la protection du matériau. Ceci engendre la diminution de la surface active.
- Les paramètres ajustés ainsi que le circuit électrique équivalent montrent que le processus de corrosion pour les quatre matériaux est contrôlé par la réaction de transfert de charge.
- Le comportement électrochimique du dépôt est amélioré par rapport au substrat. En effet, on peut noter une augmentation du diamètre du spectre d'impédance du dépôt par rapport à celui du substrat. Mais cette amélioration reste assez faible par rapport à l'acier inoxydable massif dont l'impédance est nettement plus importante.

Conclusion

L'objectif de ce travail est la caractérisation électrochimique des revêtements réalisés par la projection thermique. Ce dépôt a été obtenu à l'aide de technique de projection arc électrique. Le paramètre qui a été choisis pour cette étude c'est le traitement thermique.

A travers les différents tests électrochimiques réalisés :

- ❖ Le dépôt traité possède un potentiel de corrosion et une résistance de polarisation plus élevés par rapport au dépôt non traité.
- ❖ l'application du post traitement thermique permet également d'améliorer le comportement électrochimique.
- ❖ le comportement électrochimique du dépôt inoxydable projeté est toujours intermédiaire entre le substrat et l'acier inoxydable massif.
- ❖ Les différents défauts générés pendant le processus de projection ainsi que la forte porosité et le taux d'oxyde étaient à l'origine de la différence entre le comportement électrochimique des dépôts traité et non traité et celui de l'acier inoxydable massif.
- ❖ La méthode de l'impédance électrochimique donne des informations bien précise sur l'interface solution/métal en effet a l'aide de l'impédance électrochimique on peut déduire que le film d'oxyde formé sur la surface de l'acier inoxydable est moins poreux par rapport a celui du film d'oxyde formé sur la surface de l'acier ordinaire.
- ❖ La superposition des quatre diagrammes d'impédance révèle que la surface des dépôts traité et non traité et plus poreuse par rapport a celle de l'acier inoxydable 304L et l'acier XC18.
- ❖ l'impédance électrochimique nous a permis d'obtenir des informations sur les réactions électrochimiques, sur les propriétés diélectriques des interfaces et sur les processus de transport.
- ❖ L'inconvénient majeur de l'impédance électrochimique réside dans l'interprétation des résultats, parce qu'il est parfois difficile de trouver le circuit électrique équivalent qui correspond le mieux à l'interface électrode/solution.
- ❖ Un circuit électrique équivalent idéal n'est pas toujours adéquat pour décrire la réponse électrique du système.

Références bibliographiques

- [1] **A. PRONER** ; M1645 revêtement par projection thermique (technique de l'ingénieur) 2005
- [2] **Aure ARCONDÉGUY** ; Étude de la réalisation de dépôts de silicoalumineux (émaux) par projection thermique sur des substrats thermo dégradables (Thèse pour obtenir le grade de Docteur de l'université de LIMOGES) (octobre 2008)
- [3] PFENDER E., 1992 ; FAUCHAIS P. 2001, Techniques de l'ingénieur
- [4] <http://www.surfatec.org>.
- [5] **Yamina MEBDOUA** ; Etude Numérique des Phénomènes Thermiques Contrôlant la Solidification d'une Lamelle en Projection Thermique : Application à la Formation du Dépôt (Thèse pour obtenir le grade de Docteur de l'université de LIMOGES) (août 2008)
- [6] **S. NOUROUZI** ; Contribution à l'étude du procédé arc-fil pour la réalisation des dépôts métalliques durs résistants à l'usure abrasive (Thèse pour obtenir le grade de Docteur de l'université de LIMOGES) (Thèse N° 49, Année 2004)
- [7] **Sylvain Audisio**, Marcel Caillet, Alain Galerie, Henry Mazille, Revêtement et traitement de surface (fonctionnalités, durabilité, procédés), Collection des sciences appliquées de l'INSA de Lyon, Octobre 1998
- [8] **L. PAWLOWSKI** ; Dépôts physiques –Techniques, microstructures et propriétés. Ed PPUR 2003.
- [9] **E.DARQUE-CERETTI, E. FELDER**, Adhésion et adhérence, Sciences et Techniques de l'Ingénieur, CNRS Edition, 2003.
- [10] <http://www.tcpp.fr>.
- [11] **DJ.DJEZIRI** ; Comportement électrochimique d'un dépôt en acier inoxydable réalisé par projection thermique. Mémoire de magister à l'ENP. (15 novembre 2007).
- [12] **Bernard TRÉMILLON et Gérard DURAND** électrochimie : lois régissant les processus (technique de l'ingénieur) 2005
- [13] **Jean Besson** ; précis de la thermodynamique et cinétique électrochimique.1984.
- [14] **D.LANDOLT**, corrosion et chimie de surfaces des métaux. 1997
- [15] **A.J. Bard & L.R. Faulkner**, "Electrochimie : Principes, méthodes et applications", MASSON, Paris, 1983.
- [16] **Jean BESSON et Jacques GUITTON** manipulations d'électrochimie Ed MASSON et CIE .1972
- [17] **BENARD** ; Métallurgie générale. Ed Dunod .1979
- [18] **Gérard Béranger et Henri Mazille** ; corrosion des métaux et alliages. 2002

- [19] **M.BOUNOUGHAZ** ; Etude de la protection des fonds de bacs pétroliers contre la corrosion par des anodes en zinc. Thèse Présentée au Département de Métallurgie pour l'obtention du grade de Docteur d'Etat.
- [20] **Jean-Baptiste JORCIN** Spectroscopie d'impédance électrochimique locale : caractérisation de la delamination des peintures et de la corrosion des alliages Al-Cu. (Thèse pour obtenir le grade de Docteur de l'institut national polytechnique de Toulouse (2007)
- [21] **SRISUWAN Nakarin** ; Propriétés inhibitrices d'un mélange d'amines grasses et de sébaçate de sodium vis-à-vis de la corrosion d'un acier au carbone
- [22] **précis de la métallurgie j. Barralise G. Maeder** élaboration, structures propriétés et normalisation 5^e EDITION
- [23] **P.J. CUNAT** ; Aciers inoxydables. Propriétés et résistance à la corrosion (Technique de l'ingénieur M4541) 2005.
- [24] **Bendjedia m^{ed}.Lamine**; étude de la corrosion d'un acier inoxydable réalisé par projection thermique ; mémoire de fin d'étude, juin 2008
- [25] **G. DAVID**. « Les aciers inoxydables » : propriétés, mise en œuvre, emploi et norme, techniques et documentation. Paris. 1990.
- [26] **HACINI Amina** ; effets de précipitation des carbures de chrome et la phase sigma sur le comportement mécanique et la résistance à la corrosion des joints soudés en acier inoxydable duplex s32550 (25%cr), Mémoire de magister à l'ENP. Juin 2007.
- [27] **P-J.CUNAT**, Aciers inoxydables : Critères de choix et structure, Techniques de l'ingénieur, M 4540, 2003.