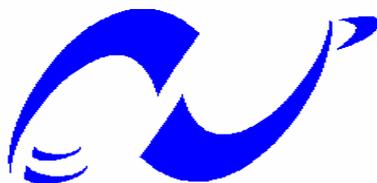


République Algérienne Démocratique et populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique

DEPARTEMENT DE METALLURGIE

Projet de fin d'études

Pour l'obtention du diplôme d'Ingénieur d'Etat en Métallurgie

Thème :

***CARACTERISATION PAR MICROSCOPIE
ELECTRONIQUE ET EDS DE LA CORROSION
D'UN REVETEMENT EN ACIER INOXYDABLE***

Proposé par :

Mr M. LARIBI

Codirigé par :

Mr B. DEMRI

Réalisé par :

Melle. Fouzia GUENDOUI

Année universitaire 2008-2009

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

ملخص

الاجطية العازلة لمعدن غير قابل للأكسدة الناتجة عن طريق القذف الحراري تستعمل غالبا لتحسين مقاومة المعادن ضد الأكسدة . في هذه الدراسة الغطاء العازل حقق بطريقة القوس الكهربائي. هذا الغطاء قد تمت دراسته بدلالة البنية المجهرية الصوديوم 0.035 و لقد تم قياس القساوة , الدراسة بالمجهر الضوئي و الاكترونى , انكسار الاشعة السينية . النقائص الموجودة فى الغطاء تودى الى ظهور بطارية غلفانية بين العازل و المعدن . فى المناطق اين يكون السمك ضئيل يتم تحفيز الاكسدة .

الكلمات المفتاحية : الاكسدة , القذف الحراري , القوس الكهربائي .

Résumé :

Les dépôts d'acier inoxydable produit par différents procédés de projection thermique sont souvent employer pour améliorer le comportement à la corrosion des aciers. Dans cette étude, le dépôt d'acier inoxydable a été réalisé par le procédé de projection arc-fil. Le dépôt a été étudié en termes de leur microstructure, oxydation et comportement à la corrosion. Le comportement à la corrosion de dépôt a été évalué par la caractérisation dans la solution chlorure de sodium (NaCl à 3.5%). La mesure de la microdureté, l'étude par microscopie optique et électronique, la diffraction des RX ainsi que l'EDAX ont été réalisées. Les défauts au sein du dépôt provoquent l'apparition d'une pile galvanique à l'interface dépôt /substrat qui accélèrent la corrosion. La germination des piqûres de corrosion est favorisée aux endroits où l'épaisseur est très fine.

Mots clés : Corrosion, projection thermique, arc électrique.

Abstract:

Deposits of stainless steel produced by different thermal spraying processes are often used to improve the corrosion behavior of steels. In this study, the filing of stainless steel was produced by the process of arc-projection. Deposits have been studied in terms of their microstructure, oxidation and corrosion behavior. The corrosion behavior of the deposit has been evaluated by the characterization in solution of sodium chloride (NaCl 3.5%). The measure of hardness and the study by optical microscopy, electron microscope, X-ray diffraction and the EDAX were carried out. The defects in the deposit cause the appearance of a galvanic cell at the interface deposit / substrate that accelerate corrosion. Germination pitting corrosion is favored where the thickness is very thin.

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

Dédicaces

A ma Mère et à mon Père.

A mes Sœurs

Dalal, Kaouther, Samaa.

A mon frère

Samadou

A tous ceux qui me sont chers.



Remerciement

Tout d'abord je remercie Allah le tout puissant de m'avoir donné le courage et la patience de mener à bien mon projet de fin d'études.

A Monsieur le Professeur M. LARIBI, Mon promoteur

Recevez Monsieur, mes plus sincères remerciements pour votre rigueur scientifique, votre enthousiasme et vos précieux conseils qui ont fait progresser ce travail. La confiance que vous m'avez accordée pendant ces trois mois m'a permis de progresser. Soyez assuré de toute mon estime et de mon profond respect.

A Monsieur le Docteur DEMRI, Mon Co-promoteur

Je vous exprime toute ma reconnaissance pour votre aide, vos nombreux conseils, et votre bonne humeur. Soyez assurés de tout mon respect et de ma profonde gratitude.

J'exprime ma très sincère reconnaissance à Monsieur, le professeur F. HELLAL et Mme N. KACHOUD, pour avoir accepté d'être rapporteurs de ce projet et de participer au jury.

Je remercie Monsieur KASSER, de m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de mémoire.

Je souhaiterai également remercier tous mes enseignants du département de métallurgie de l'ENP, pour avoir participé à ma formation.

Je ne saurais oublier l'ensemble des étudiants et membres du département métallurgie qui ont contribué à faire de ces 3 années un moment inoubliable :

Amouna, Hania, Samadou, Sofiane, Djallal, Rooney, Ishak, Samir, Mourad, Sassi, Lamine, Ibrahim, Bouelam, Latif, Akram, Otheman, Hadjar.

Fouzia

Table des matières

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

CHAPITRE I

La projection thermique

I.1. Introduction.....	3
I.2. Place de la projection thermique.....	4
I.3. Définition.....	5
I.4. Principe de base.	5
I.5. Présentation des différents procédés.....	6
I.6. Techniques de projection thermique	7
I.6.1. Flamme.....	7
I.6.1.1. Flamme-poudre.....	7
I.6.1.2. Flamme-fil.....	8
I.6.2. Flamme supersonique	8
I.6.2.1. HVOF	8
I.6.2.2. HVAF	8
I.6.3. Canon à détonation	9
I.6.4. Plasma d'arc.....	10
I.6.5. Arc-fil.	12
I.6.5.1. Avantages et inconvénients de la projection à l'arc électrique	13
I.7. Matériaux d'apport déposés par la projection thermique	14
I.8. comparaison des procédés de projection	14

I.9. Substrat.....	15
I.9.1 Préparation de substrat	15
I.10. Matériaux utilisés.....	16
I.11. Dépôt	18
I.11.1. Construction du dépôt.....	18
I.11.1.1. Morphologie des particules écrasées	18
I.11.1.2. Solidification et empilement des lamelles	18
I.11.2. Propriétés du dépôt.....	19
I.11.2.1. Epaisseur.....	19
I.11.2.2. Structure tridimensionnelle de la surface	19
I.11.2.3. Défauts tridimensionnels	19
I.11.2.4. Propriétés physico-chimiques	20
I.11.3. Microstructure.....	24
I.12. Conclusion	25

CHAPITRE II

Les aciers inoxydables et la corrosion

II.1. Généralité.....	26
II.2. Propriétés et applications	26
II.3. Etat structural	27
II.4. Eléments d'alliage	27
II.5. Classifications des familles des aciers inoxydables.....	27
II.5.1. Aciers martensitiques.....	28
II.5.2. Aciers ferritiques	28
II.5.3. Aciers austénitique	28
II.5.4. Aciers duplex.....	28
II.5.5. Aciers à durcissement par précipitation.....	28

II.6. La passivité des aciers inoxydables.....	29
II.6.1. Théorie de la passivité.....	29
II.6.2. Formation de la couche passive	29
II.6.3. Mécanismes de dépassivation (rupture du film passif).....	31
II.6.3.1. Dépassivation par pénétration d'anions.....	31
II.6.3.2. Dépassivation due aux défauts de film	32
II.6.3.3. Dépassivation par adsorption d'anions	32
II.6.4. Corrosion des aciers inoxydables.....	32
II.6.4.1. Corrosion caverneuse	32
II.6.4.2. Corrosion sous tension.....	33
II.6.4.3. Corrosion par piqûres	33
II.7. Facteurs influençant la corrosion	37
II.7.1. Influence des éléments d'alliages sur la courbe de polarisation.....	38
II.7.2. Influence du pH sur la courbe de polarisation.....	38
II.7.3. Effet des halogènes.....	38
II.7.4. Effet de la température	39
II.7.5. Influence des procédés de projection.	39
II.7.6. Influence des paramètres opératoires de la projection arc fil.....	40
II.7.6.1. Intensité de courant d'arc	40
II.7.6.2. Tension d'arc.....	41
II.7.6.3. Vitesse relative pistolet-substrat.	41
II.7.6.4. Distance de tir	41
II.7.6.5. Gaz d'atomisation.....	41
II.7.6.6. Pression et débit de gaz.....	42
II.7.6.7. Gaz de gainage (gaz d'atomisation secondaire).....	42
II.7.6.8. Taille des particule	42
II.8 Conclusion	43

CHAPITRE III**Stratégie et procédures expérimentales**

III.1. Introduction	44
III.2. Dispositif expérimental	45
III.2.1. Présentation générale	45
III.2. 2. Conditions de projection thermique	45
III.3. Matériaux de l'étude	46
III.3.1. Le substrat	46
III.3.2. Le dépôt projeté	46
III.3.3. Préparation des échantillons	47
III.3.3.1. Tronçonnage	47
III.3.3.2. Enrobage	47
III.3.3.3. Polissage	48
III.4. Milieu d'essai de corrosion	49
III.5. Tests d'immersion en milieu corrosif	49
III.6. Caractérisations microscopiques	49
III.6.1. Techniques d'observation	49
III.6.1.1 La microscopie optique	49
III.6.1.2. Traitement d'image	50
III.6.1.3. Microscope électronique à balayage MEB	52
III.6.2. Microsonde électronique EDS	53

III.7. Analyse par diffraction des rayons X.....	53
III.8. Teste de la microdureté	54
III.9. Conclusion	55

CHAPITRE IV

Résultats et interprétations

IV.1. Caractérisation métallographique	56
IV.2. Mesure de porosité et de taux d'oxyde	58
IV.3. Mesure de l'épaisseur	58
IV.4. Résultat de l'essai de dureté.....	58
IV.5. Résultats des tests d'immersion.....	59
IV.5.1. Analyse morphologique	59
IV.5.2. Synthèse	64
IV.6. Résultats de l'analyse des images par « image j »	65
IV.7. Analyse par diffraction des rayons X	65
IV.8. Résultats de l'analyse par EDAX.....	69
Conclusion générale	70
Références bibliographique.....	72

LISTE DES FIGURES

Chapitre I : La projection thermique

Figure 1.1. Place de la projection thermique dans les traitements de surface.	4
Figure I. 2. Principe fondamental de la projection thermique	6
Figure I.3. Schéma de principe d'un pistolet flamme-poudre.....	8
Figure I.4. Schéma de principe d'un pistolet HVOF.....	9
Figure I.5. Schéma de principe d'un canon à détonation	10
Figure I.6. Schéma de principe d'une torche à plasma d'arc	11
Figure I.7.Schéma de principe d'un dispositif de projection à l'arc électrique.....	12
Figure I.8. Matériaux d'apport déposé par la projection thermique	14
FigureI.9. Illustration schématique de la coupe d'un dépôt en croissance réalisé par projection thermique	18
Figure I.10. Accrochage mécanique des particules sur les aspérités de surface.	21

Chapitre II: Les aciers inoxydables et la corrosion

Figure II.1.Formation de la couche passive suivant le mécanisme de "déprotonation de l'eau"	30
Figure II.2. Courbe anodique de polarisation d'un acier inoxydable en milieu acide. poudre .	30
Figure II.3. Mécanisme de dépassivation induite par des anions	31
Figure II.4.Coupes transversales montrant les morphologies des piqûres	35
Figure II.5. Corrosion par piqûres, procédé autocatalytique.	35
Figure II.6. Propagation d'une piqûre en milieu chloruré.	36
Figure II.7. Diagramme potentiel-pH des produits de corrosion du fer montrant les domaines respectifs de solubilité et insolubilité	37
Figure II.8. Représentation schématique de la piqûre de fer.....	37
Figure II.9. Influence du pH sur la courbe de polarisation	38
Figure II.10.Graphe montrant la relation entre la densité et la porosité des dépôts	39
Figure II.11. Evolution du débit de matière en fonction de l'intensité du courant d'arc (fil de NiCrAlY, 38V, 2Pa= 3Pg=0,41MPa, 4Øbuse =6,4mm)	40

Figure II.12.Représentation en coupe d'une tuyère de gainage avec injection de gaz secondaire	42
---	----

Chapitre III: Stratégie et procédures expérimentales

Figure III.1. Technique de projection.	45
Figure III.2. Pistolet de projection à arc électrique « Arc spray 234 » ayant servi à la projection de l'acier inoxydable 55E.	45
Figure III.3. Echantillons enrobés.	48
Figure III.4. L'enchaînement de polissage.	48
Figure III.5. Photos de polisseuses.	49
Figure III.6. Microscope optique muni d'une caméra numérique connecté à un micro-ordinateur	50
Figure III.7. Traitement d'image par image J.	51
Figure III.8. Interaction électron/matière.	52
Figure III.9. Diffusion des photons X.	53
Figure III.10. Microduromètre INSTRONWOLPERT TESTOR.	54
Figure III.11. principe de l'essai de dureté.	55

Chapitre IV : Résultats et interprétations

Figure IV.1. Micrographie du dépôt 55E réalisé par projection thermique ;G=50.	56
Figure IV.2. Micrographie du dépôt 55E réalisé par projection thermique pour un bon polissage ;G=50.	57
Figure IV.3. Micrographie de l'interface du dépôt	57
Figure IV.4. Image de l'échantillon sans immersion ; prise au MEB ;G = 400 fois.	60
Figure IV.5. Image de l'échantillon (NaCl-3J) ;G = 50 fois	60
Figure IV.6. Image de l'échantillon (NaCl-8J) ; G = 50 fois	61
Figure IV.7. Image de l'échantillon (NaCl-8J) ; prise au MEB ;G = 400 fois	60

Figure IV.8. Image de l'échantillon (NaCl-15J) ;G = 50 fois. 62

Figure IV.9. Image de l'échantillon (NaCl-21J) ;G = 50 fois 62

Figure IV.10. Image de l'échantillon (NaCl-30J) ;G = 50 fois 63

Figure IV.11. Image de l'échantillon (NaCl-30J) ;G = 100 fois. 63

Figure IV.12. Image de l'échantillon (NaCl-30J) ; prise au MEB ;G = 400 fois..... 64

Figure IV.13. Evolution du taux de corrosion en fonction du temps d'immersion 65

Figure IV.14 : Spectre de diffraction des RX du dépôt55E. 66

Figure IV.15 : Microscopie au MEB de l'échantillon (NaCl-30J) associe à l'EDAX (Tache blanche) 67

Figure IV.16 : Microscopie au MEB de l'échantillon (NaCl-30J) associe à l'EDAX (Tache noire)..... 68

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre I : La projection thermique

Tableau I.1. Les principales caractéristiques des techniques de projection thermique	14
--	----

Chapitre II: Les aciers inoxydables et la corrosion

Tableau II.1. Variétés allotropiques du fer et structures correspondantes	27
---	----

Tableau II.2. Nuances d'aciers inoxydables pour chacune des familles	29
--	----

Chapitre III: Stratégie et procédures expérimentales

Tableau III.1. Conditions de projection thermique	46
---	----

Tableau III.2. Composition chimique du substrat en acier XC18	46
---	----

Tableau III .3 : Composition chimique des fils en acier inoxydable 55 E	47
---	----

Tableau III .4: Composition chimique de l'acier inoxydable austénitique 304L en pourcentage massique	47
--	----

Chapitre IV : Résultats et interprétations

Tableau IV.1: Evaluation du taux de porosité et d'oxydes dans le dépôt	47
--	----

Tableau IV.2 : taux de corrosion dans la solution de NaCl	47
---	----

INTRODUCTION



La corrosion marine est souvent considérée comme étant le problème actuellement le plus répandu dans le monde ou du moins dans les pays côtiers où ayant une activité industrielle en mer.

Les aciers immergés en milieu marin sont particulièrement exposés aux risques de corrosion, les dégâts occasionnés peuvent provoquer d'importantes pertes économiques et représentent un facteur de risque majeur en termes de sécurité maritime [1].

Pour éviter ces dégradations, on a recours, entre autres, aux traitements de surfaces tel que la projection thermique qui a pour but de recharger les matériaux endommagés par la réalisation de couches protectrices (en matériaux inoxydables) afin de satisfaire les exigences sévères.

La projection thermique permet d'élaborer des dépôts par empilement de particules accélérées à plus ou moins grande vitesse et chauffées à plus ou moins haute température sur un substrat [2].

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

Dans le présent travail, on s'intéresse à la caractérisation par microscopie optique, microscopie électronique, diffraction des rayons X et EDS de la corrosion d'un dépôt en acier inoxydable réalisé par projection thermique à l'arc électrique, sur un acier à usage courant de type XC18.

Ce projet est constitué de quatre chapitres :

- nous débutons le premier chapitre par une étude bibliographique sur les différentes techniques de projection thermique. Ce chapitre décrit le fonctionnement du pistolet arc-fil et l'influence des paramètres de projection et ceux du substrat sur les caractéristiques du dépôt ;
- Le deuxième chapitre est consacré à l'étude des aciers inoxydables et les différentes méthodes de corrosion et plus spécifiquement la corrosion par piqûre ;

- Le troisième chapitre décrit la stratégie expérimentale suivie pour étudier l'évolution de la corrosion par piqûre de dépôt inoxydable 55 E et les principaux matériaux utilisés. On présentera l'étude microscopique, l'analyse des phases et oxydes présents dans le dépôt par l'EDAX ainsi les tests de corrosion effectués pour caractériser l'état de surface des dépôts ;
- Le quatrième chapitre présente enfin les résultats obtenus ainsi que leurs discussions et des interprétations.

Le mémoire s'achève enfin, par une conclusion générale relatant les différents résultats obtenus.

CHAPITRE

I

**La projection
thermique**

LA PROJECTION THERMIQUE



I.1 INTRODUCTION

Différentes technologies de dépôt permettent d'apporter un matériau à la surface d'une pièce pour en changer les propriétés. Parmi les techniques les plus utilisées nous pouvons citer : l'électrodéposition, les dépôts chimiques, l'immersion dans un bain de métal en fusion, les dépôts physiques ou chimiques en phase vapeur et la projection thermique. Les applications de ces dépôts concernent essentiellement la protection contre l'usure et la corrosion, la décoration ou la réalisation de dépôts à propriétés physiques spécifiques (électrique, magnétique, thermique,...) [3].

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

- 1) Les revêtements par voie sèche ou humide ;
- 2) Les traitements de conversion (réaction superficielle entre le matériau d'apport et le substrat) ;
- 3) Les traitements de diffusion (le matériau d'apport diffuse dans le substrat) ;
- 4) Les transformations structurales (modification de la structure métallurgique du substrat) [4].

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

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

- 1) L'amélioration de l'aspect ;
- 2) La conductibilité et l'isolation thermique ;
- 3) La conductibilité et l'isolation électrique ;
- 4) L'amélioration des caractéristiques de glissement ;
- 5) La soudabilité ;
- 6) La modification des propriétés optiques ;
- 7) L'antioxydation à haute température [5].

Ce chapitre présente d'abord une brève étude bibliographique sur la projection thermique.

I.2 Place de la projection thermique

L'utilisation de divers revêtements est susceptible de conférer des propriétés nouvelles aux surfaces qu'ils recouvrent, cependant, on est confronté à divers problèmes tels que :

-Le choix du type de revêtement qui se fait en fonction du type de sollicitations mécaniques et en fonction de l'environnement et des impératifs techniques (agressivité du milieu, maintenance...etc.) ;

-Le choix du procédé permettant le traitement qui se fait en tenant compte d'une jonction technico-économique.

Parmi les techniques les plus utilisées; la projection thermique accapare une place primordiale, présentant une souplesse quant :

- 1) Au choix du couple substrat-dépôt ;
- 2) Au choix du procédé ;
- 3) A la taille des pièces à traiter [2].

La figure ci dessous présente les principales techniques utilisées en traitement de surface.

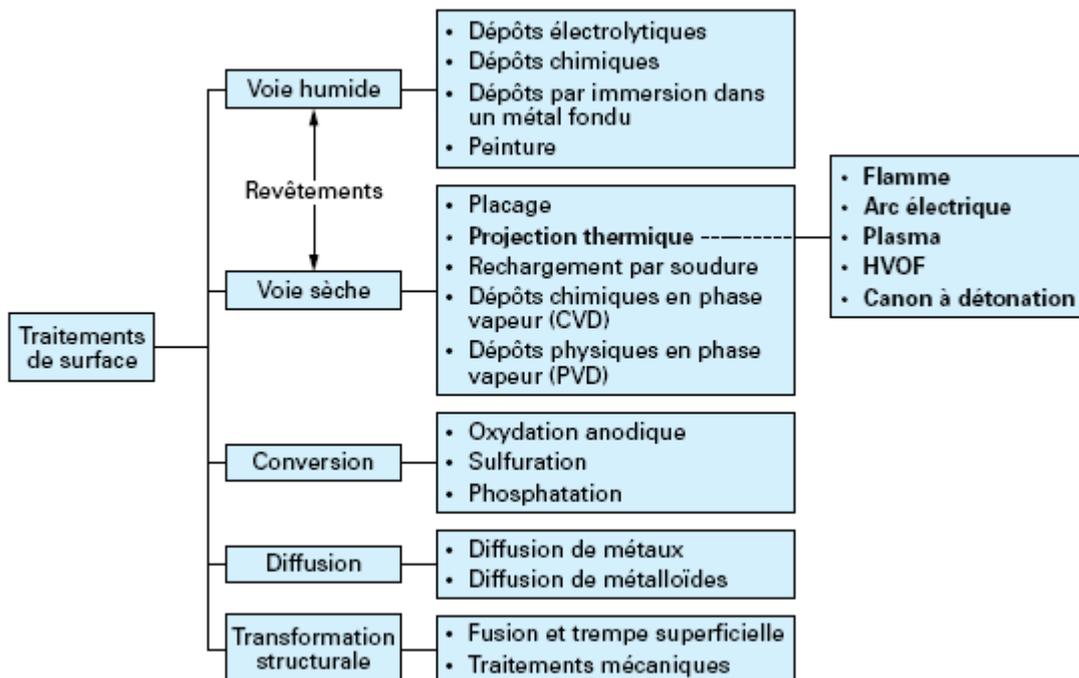


Figure I. 1 : Place de la projection thermique dans les traitements de surface [4].

I.3 Définition

La projection thermique fait partie des techniques de traitement de surface par voie sèche [6].

C'est un terme générique qui regroupe un ensemble de procédés utilisés pour déposer des matériaux métalliques et non métalliques sur une pièce à revêtir. Ces revêtements sont utilisés dans de nombreux secteurs industriels : nucléaire (modérateurs), aéronautique (ailettes de turbines fixes, chambre de combustion, pièces d'usure et d'abrasion,...), automobile (têtes de soupape, pales de turbocompresseur, pistons,...), industrie papetière, minière, chimique,... Ils permettent de garder les propriétés de volume de la pièce et de lui conférer des propriétés spécifiques en surface comme une bonne résistance à la corrosion et à l'usure ou des propriétés fonctionnelles (chimique, électrique, magnétique) [3].

L'apparition des revêtements par projection thermique date de 1909 avec l'invention de Schoop portant sur la projection de plomb fondu à l'aide d'un vaporisateur, puis de plomb en poudre à travers une flamme. Les premières applications industrielles sont apparues en 1914 dans le domaine militaire (projection d'étain sur la face arrière d'obus), dans celui de l'anticorrosion (dépôts d'aluminium), ou encore en décoration (dépôts de bronze). Dès 1914 également des essais de projection par arc électrique furent réalisés [7].

I.4 Principe de base

Tous les systèmes de projection thermique possèdent un gaz vecteur servant à accélérer et transporter jusqu'au substrat de fines particules (typiquement 5 à 100 micromètres) qui peuvent être à l'état liquide, pâteux voir solide. Ce gaz vecteur peut être aussi source enthalpique, permettant de chauffer ces particules jusqu'au point de fusion. D'autres procédés utilisent un arc électrique pour fondre le matériau. Les particules ainsi projetées sur le substrat s'écrasent selon leur vitesse, état physique, température etc. L'accumulation des particules sur le substrat permet de réaliser le revêtement [6].

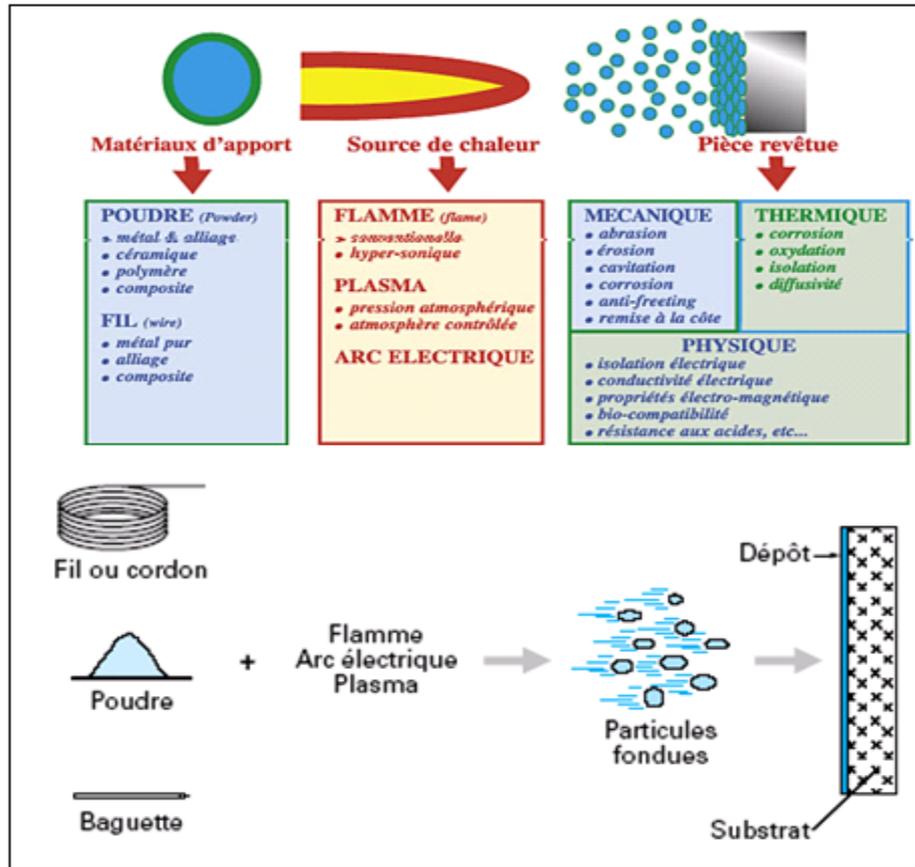


Figure I. 2 : Principe fondamental de la projection thermique [4].

Les dépôts formés par projection thermique sont obtenus par empilements successifs de gouttelettes de matériau fondu ou à l'état pâteux. La structure ainsi formée est de type lamellaire [6].

I.5 Présentation des différents procédés

Les techniques de projection se développent suivant trois axes :

- 1) L'augmentation de l'énergie cinétique des particules ;
- 2) L'amélioration de la production de projection ;
- 3) Le meilleur contrôle d'atmosphère de projection [8].

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

- 1) les conditions en service de la pièce traitée ;
- 2) la forme de la pièce ;
- 3) la nature du matériau de base ;
- 4) la nature du matériau d'apport le plus performant [7].

I.6 Techniques de projection thermique

La projection thermique regroupe l'ensemble des procédés dans lesquels un matériau d'apport est fondu ou porté à l'état plastique grâce à une source de chaleur, puis est projeté à l'aide d'un gaz vecteur sur la surface à revêtir sur laquelle il se solidifie. La matière à déposer, sous forme de poudre, de fil ou de baguette est fondue totalement ou partiellement dans la source de chaleur (flamme, arc électrique, plasma). Ces techniques permettent de projeter une grande gamme de matériaux : métaux et alliages, cermets, céramiques et dans certaines conditions, des polymères. Une différence de 300 K entre la température de fusion et la température de décomposition ou d'évaporation du matériau est nécessaire pour que le matériau puisse être projeté dans de bonnes conditions [3].

I.6.1 Flamme

Ce procédé utilise la combustion d'un gaz pour projeter le matériau d'apport sur le substrat. En général, on utilise un chalumeau. Cette technique est très simple et très répandue dans l'industrie, mais elle est limitée en température et en vitesse de projection. Il est possible de projeter indifféremment le matériau sous forme de poudre ou de fil [6].

I.6.1.1 Flamme-poudre

Dans la technologie dite flamme-poudre, le matériau est introduit sous forme de poudre dans la flamme diffusante qui le véhicule jusqu'au substrat. Les températures de la flamme sont de l'ordre de 3000 °C, et donc les températures atteintes par les particules à projeter ne dépassent pas environ 2000 °C.

La vitesse des particules projetées par la flamme est faible (~50m/s) et c'est pourquoi elles sont souvent accélérées avec de l'air. La distance entre la buse et le substrat est comprise entre 100 et 200 mm afin que les particules de poudre aient un temps de séjour suffisamment long pour être fondues. Ce procédé permet d'obtenir des dépôts de quelques dixièmes à quelques centièmes de millimètres d'épaisseur, à des taux horaires de dépôt d'environ 2 à 3kg/h, sans échauffement important du substrat ($T < 250^{\circ}\text{C}$). Les matériaux les plus utilisés restent les alliages auto-fusibles (alliages à base Nickel ou Cobalt contenant des éléments de petite taille tels que le bore et/ ou le silicium et chargés éventuellement en carbures), qui sont réchauffés à 1150 °C après dépôt pour améliorer l'adhérence, éliminer en partie les oxydes et diminuer la porosité du dépôt. Notons que cette température exclut l'usage de substrats à base d'aluminium. La projection d'acier, d'alliages à bas point de fusion ou de polymères est également possible par le procédé flamme-poudre [3].

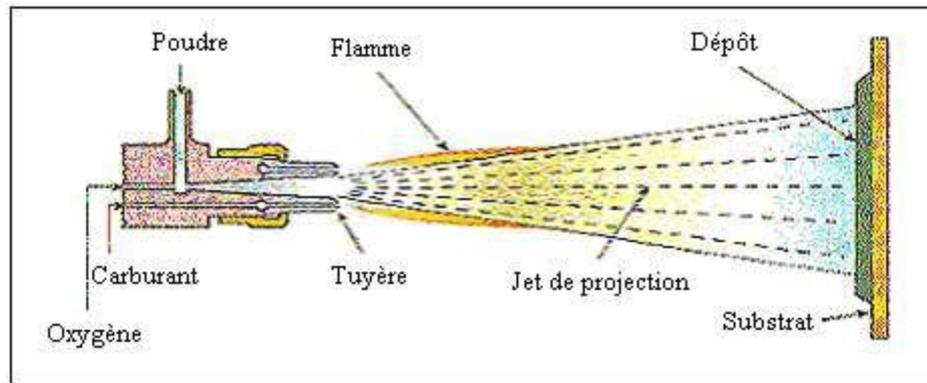


Figure I. 3 : Schéma de principe d'un pistolet flamme-poudre [3].

I.6 .1.2 Flamme-fil

Il existe également un procédé appelé « projection flamme fil » où le matériau d'apport est sous forme de fil, de baguette ou de cordon. Il utilise les mêmes gaz que ceux utilisés en projection flamme-poudre (oxygène+gaz combustible) auxquels s'ajoutent de l'air comprimé servant à l'atomisation de l'extrémité fondue des fils. La vitesse des particules est plus élevée (environ 150m/s). La température de l'extrémité du fil ou de la tige peut atteindre 0,95 fois la température de la flamme ce qui permet de projeter des céramiques. Les taux horaires varient de 1 kg/h à plus de 30 kg/h en fonction du matériau, des diamètres de fil ou de baguette utilisés et des propriétés de dépôts recherchées [3].

I.6.2 Flamme supersonique

I.6.2.1 HVOF

Le procédé HVOF (High Velocity Oxy-fuel Flame) utilise la combustion à l'oxygène d'un carburant gazeux tel que : propane, propylène, tétrène, méthane ou l'hydrogène, ou liquide : généralement du kérosène. La figure I-4 illustre le principe de ce procédé.

I.6.2.2 HVOF

Le procédé HVOF (High Velocity Air-fuel Flame), la combustion est assurée par un mélange kérosène-air comprimé.

Dans les deux cas, les vitesses des particules sont comprises entre 300 et 600 m.s⁻¹ ce qui permet un bon écrasement des particules dans un état plastique [9].

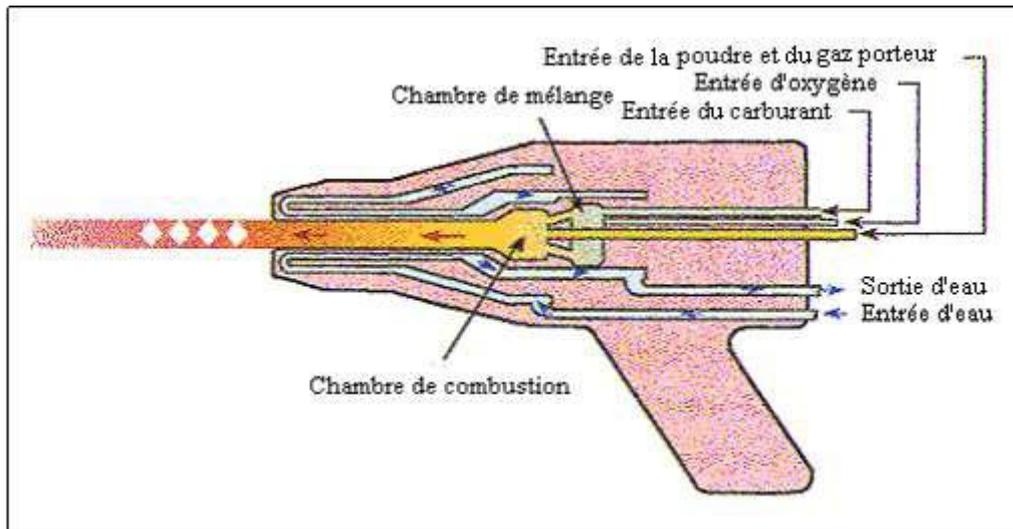


Figure I. 4 : Schéma de principe d'un pistolet HVOF [3].

I.6.3 Canon à détonation

Contrairement aux procédés à flamme, ce procédé n'utilise pas une combustion diffusante et continue mais se sert de la détonation comme source de chaleur et vecteur de transport de la poudre. Il en résulte une forte accélération (env. 600 m/sec) et une température élevée (env. 3000°C) des particules. C'est un procédé discontinu, il fonctionne à quelques hertz. Sous brevet il n'est exploité que par la société Praxair [6].

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 détone 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 [3].

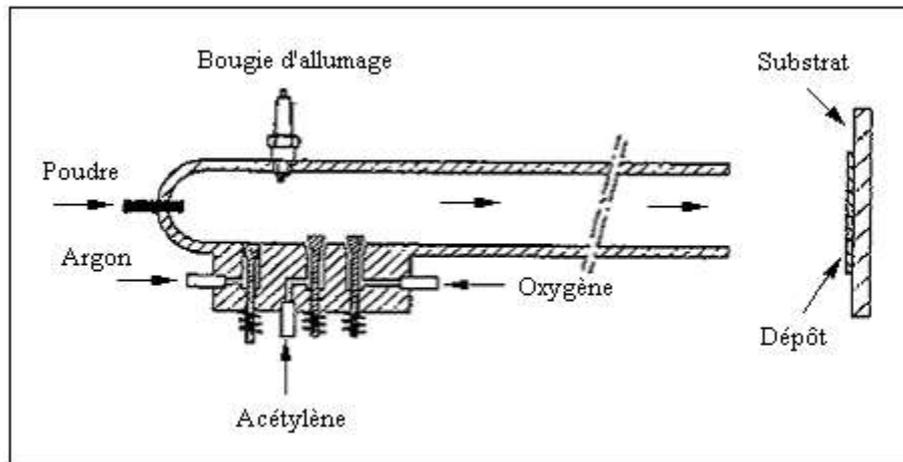


Figure I. 5 : Schéma de principe d'un canon à détonation [3].

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 ($Ra = \pm 3 \mu m$). 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 [3].

1.6.4 Plasma d'arc

La source de chaleur utilisée dans ce cas est un plasma thermique créé par l'ionisation partielle d'un gaz plasmagène. Le gaz, qui ne se trouve plus sous sa forme gazeuse, mais à l'état de plasma, produit alors de hautes températures. La particularité de ce système de projection, est la très forte constriction imposée à l'arc, qui permet d'atteindre dans le plasma des températures très élevées, de l'ordre de 10000 à 15000 K. Tous les matériaux y compris les plus réfractaires, peuvent ainsi être fondus.

L'expansion du flux gazeux permet d'atteindre en sortie de tuyère des vitesses d'éjection très élevées, puisqu'elles peuvent dépasser la vitesse du son. Elles sont comprises entre 800 et 1200 m/s, suivant la densité du plasma et la nature des gaz. 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 [10].

Suivant les installations ; on peut utiliser des gaz ultra purs suivants : Argon ; Argon/Hydrogène ; Argon/Azote ; Azote pur [11].

L'énergie du plasma (l'énergie fournie) et la température atteinte, dépendent directement de la puissance électrique fournie à la source, du débit masse et de la nature du gaz plasmagène ainsi que la géométrie de la torche. (Diamètre interne, forme de l'anode, mode d'injection du gaz). En ce qui concerne la nature du gaz, l'énergie contenue dans ce dernier se libère différemment avec l'augmentation de la chaleur, suivant que celui-ci est diatomique ou monoatomique. Si on désire beaucoup d'énergie avec une température moyenne, on choisira l'Azote ou l'Hydrogène (gaz diatomiques). Par contre si l'on désire une haute température, on choisira l'Argon ou l'Hélium (gaz monoatomiques).

L'eau est également utilisée comme milieu plasmatique, car dissociée dans l'arc, elle donne un plasma riche en hydrogène, donnant des puissances très supérieures aux plasmas de gaz [10].

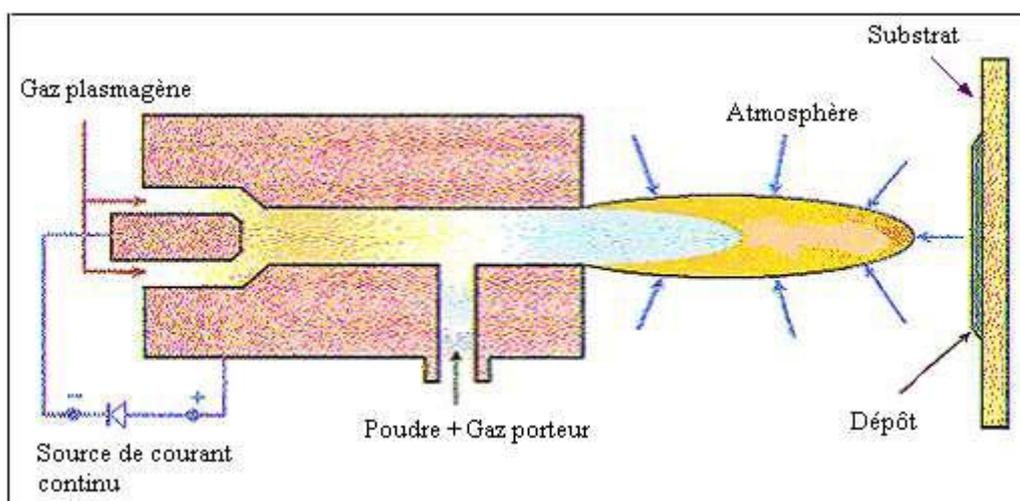


Figure I. 6 : Schéma de principe d'une torche à plasma d'arc [3].

Trois milieux de projection sont utilisés suivant les caractéristiques souhaitées du revêtement :

- Dans l'air sous pression atmosphérique (APS, Atmosphérique Plasma Spraying). Le plus courant.
- Dans un gaz neutre (souvent l'argon) à la pression atmosphérique (IPS, Inert Gas Plasma Spraying). Permet de projeter des matériaux fortement oxydant et augmente la température de l'écoulement.
- Dans un gaz neutre à faible pression (100 mbar) (LPPS, Low Pressure Plasma Spraying). Augmentation de la vitesse de projection et donc de la densité et de l'adhérence du dépôt tout en évitant l'oxydation du matériau d'apport et du substrat [7].

Les dépôts réalisés avec cette technique ont de nombreuses applications : barrières thermiques, protection contre l'oxydation et la corrosion, résistance au frottement et à l'usure, revêtements conducteurs électriques et isolants, implants médicaux, etc. [3].

I.6.5 Arc-fil

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

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

- La première sert à l'entraînement des fils ;
- La seconde assure la fusion et la projection du métal fondu [3].

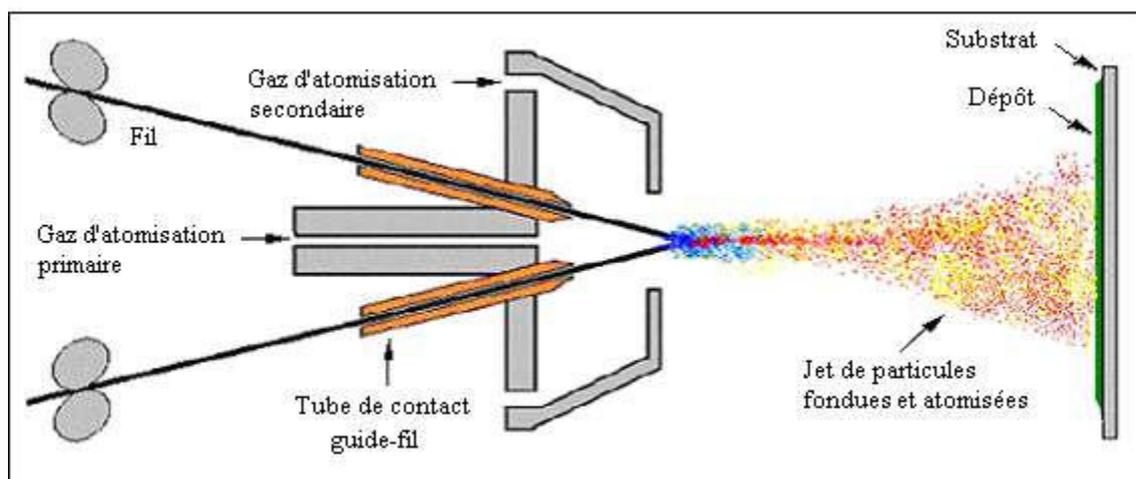


Figure I. 7 : Schéma de principe d'un dispositif de projection à l'arc électrique [3].

La plupart des matériaux métalliques tels que le zinc, le cuivre, l'aluminium, le bronze, l'acier ainsi que de nombreux alliages peuvent être projetés par cette technique. En raison d'une température d'arc élevée, la variété des matériaux métalliques déposés n'est limitée que par la fabrication des fils. Récemment, l'émergence de fils fourrés ductiles, composés d'une gaine métallique remplie de poudre de matériaux non ductiles a permis de projeter une gamme plus large de matériaux, ce qui rend cette technique concurrente de la projection à la torche à plasma ou à la flamme pour certaines applications et, en particulier, pour le revêtement de grandes surfaces [10].

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

Par ailleurs, le coût de l'équipement de tir seul est, de plus, d'un ordre de grandeur plus faible que celle d'un dispositif de projection par plasma d'arc ou HVOF. La technique de projection à l'arc tire également sa compétitivité d'une productivité très élevée. Celle-ci peut aller jusqu'à 40 kg/h pour certains modèles de pistolet, mais va jusqu'à 15 kg/h pour les modèles courants ce qui permet de réduire de 3 à 6 fois les temps de cycle par rapport aux torches flamme ou plasma [3].

Les domaines d'applications sont l'anticorrosion et les rechargements, surtout pour les dépôts durs [10].

I.6.5.1 Avantages et inconvénients de la projection à l'arc électrique

Les principaux avantages de ce procédé sont les suivants :

- Un procédé économique : la puissance électrique est de l'ordre de 5 à 10 kW et le gaz utilisé comme gaz d'atomisation est généralement de l'air comprimé ;
- Un taux de dépôt élevé : 5- 40 kg/h ;et le rendement énergétique important 60 à 70 % de la puissance électrique fournie est utilisée pour fondre les fils
- Le pistolet à arc électrique est très maniable et léger (moins de 2Kg) et compact

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

- Un jet de particules divergeant qui se traduit par une tache d'impact relativement large (25 à 50mm de diamètre à 100mm de la sortie de la torche) sur le substrat;
- Des dépôts présentant une porosité (de l'ordre 10%) et une teneur en oxyde (jusqu'à 25%) relativement élevées par rapport aux dépôts obtenus avec les autres techniques de projection thermique ;
- Une perte des composants les plus volatils du fait de la température de l'extrémité des fils est au delà de la température de fusion ;
- Des fluctuations élevées de tension dues à une variation continuelle de la distance inter-électrode à cause de la différence de fusion entre le fil cathode et le fil anode, ce qui rend le procédé instable [8-5].

I. 7- Matériaux d'apport déposés par la projection thermique

La figure ci-dessous résume les matériaux d'apport qu'on peut déposer par la méthode de la projection thermique.

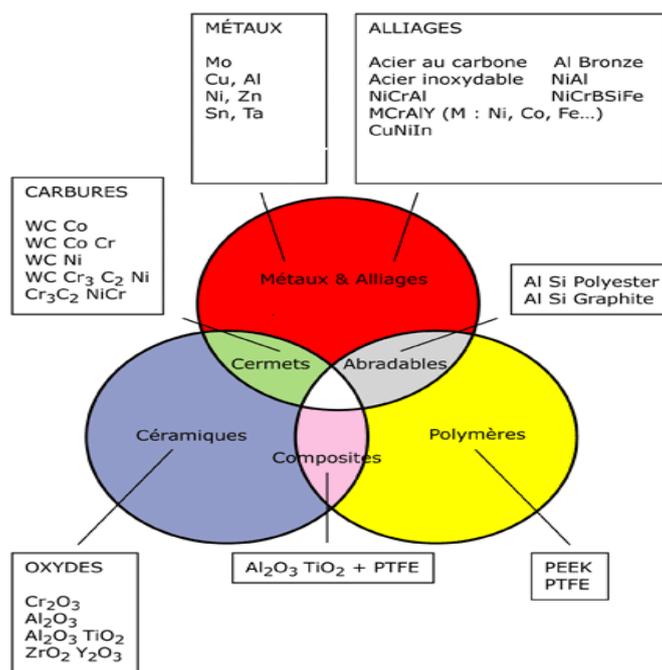


Figure I.8 : Matériaux d'apport déposés par la projection thermique [12]

I. 8- Comparaison des procédés de projection thermique

Le tableau suivant résume et compare les différents procédés de projection.

Tableau I.1 : les principales caractéristiques des techniques de projection thermique [4].

Caractéristiques	Flamme poudre	Flamme filcordon	Arc électrique	Plasma ASP	HVOF	Canon à Détonation
Source de chaleur	Flamme	Flamme	Arc électrique	Plasma	Flamme	Flamme
Température de source de chaleur (°C)	3000	3000	6000	12000	3000	3000
Transport des particules	Gaz flamme	Air comprimé	Air comprimé	Gaz flamme	Gaz flamme	Gaz flamme

Vitesse des particules (m/s)	40	150	150	200	700	950
Taux d'oxyde (%)	6 à 12	4 à 8	1 à 10	1 à 5	0.5 à 2	0.1 à 0.5
Taux de porosité (%)	10 à 20	10 à 20	8 à 15	1 à 10	0,5 à 2	0,5 à 2
Rendement moyenne (%)*	50	70	80	70	70	70
Epaisseur déposée (mm)	0.1 à 1.5	0.1 à 1.5	0.2 à 3	0.05 à 1.5	0,05 à 1	0,05 à 1

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

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

I.9 Substrat

Toutes sortes de substrats peuvent être utilisés mais des incompatibilités existent avec certaines techniques (fragilité, sensibilité thermique, forme trop complexe ou inaccessible) ou avec le matériau d'apport (problème de mouillabilité, adhérence, dilatation différentielle) [7].

Dans le cas de la projection thermique, l'état physico-chimique de la surface du substrat joue un rôle très important sur la structure des lamelles, la formation du dépôt et, par conséquent, son adhérence. Cette propriété est un critère de qualité important, car il est en effet inutile de réaliser un revêtement aux propriétés remarquables, si celui-ci n'adhère pas à son substrat [3].

I.9.1 Préparation du substrat

Les techniques de préparation de surface doivent permettre de nettoyer les matériaux et de modifier l'état géométrique de leur surface. La réalisation d'un dépôt par projection thermique nécessite la réalisation d'une série d'opérations indispensables dans un ordre bien établi :

- a) Un dégraissage qui consiste à débarrasser la surface des films passivants et des graisses.

C'est la première étape de préparation des pièces destinées à être revêtues. En effet, elle a pour conséquence la destruction et l'élimination de la plupart des impuretés (graisses,

inclusions superficielles, etc.) généralement responsables de la mauvaise tenue des revêtements ;

- b) Un traitement mécanique appelé sablage ou projetage qui permet la création d'un état de surface rugueux. Après le nettoyage des pièces, il est nécessaire de créer une rugosité sur la surface à revêtir afin de permettre aux particules en fusion ou à l'état pâteux de venir épouser les rugosités de la surface et réaliser ainsi un bon accrochage mécanique.

Outre la création d'une grande surface d'adhérence, la rugosité permet également de diminuer les contraintes résiduelles générées au sein du dépôt en empêchant leur addition par la séparation des grains écrasés, notamment pour les contraintes parallèles au substrat qui tendent à provoquer le décollement des dépôts.

En contrepartie, cependant, le sablage crée des contraintes de compression dans le substrat au voisinage de la surface sablée. Le sablage se fait généralement à l'aide de particules d'abrasifs, le plus souvent de l'alumine, entraînées par de l'air sous pression et dirigées sur le substrat. Un nettoyage ultérieur (par ultrasons et solvant par exemple) est indispensable pour éliminer les particules de sablage incrustées dans les creux et toute trace de graisse (introduite par exemple par l'air de sablage) [3-5].

I.10 Matériaux utilisés

Les matériaux couramment utilisés comme revêtements sont nombreux et leur application ne cesse d'augmenter avec le développement des appareils de projection et des applications.

Ils sont classifiés suivant les normes A81-981 en groupes, chaque alliage étant défini ensuite par un code.

Ces matériaux peuvent être classés comme suit :

- Les aciers alliés et non alliés ;
- Les alliages à base de cobalt ;
- Les alliages à base de nickel ;
- Les alliages à base de cuivre ;
- Les alliages à base de zinc ;
- Les métaux purs ;
- Les carbures ;
- Les oxydes ;
- Les auto-adhérents (alliages base Ni-Al) ;
- Nitrure de titane ;
- Borure de zirconium ou de titane ;
- Siliciure de molybdène ;

- Les matériaux Abradables (nickel/graphite et aluminium résine) ;
- Les matériaux antifriction (Étain/antimoine et Étain/plomb) ;
- Alliages « M » CrAlY.

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

Les principales formes qu'on peut rencontrer sur le marché sont :

- **Les Fils**

Les fils nus massifs sont les matériaux réservés aux matériels flamme et arc ; ils sont généralement dans les catégories métaux purs et les aciers. Et les fils fourrés sont réservés aux matériaux auto-adhérents. Ces types de produits sont définis par leur diamètre et leur composition chimique.

- **Les poudres**

Les poudres sont tenues à répondre à des critères plus nombreux que les fils, elles sont définies par leurs :

- Composition chimique ;
- Dimension des particules ;
- Forme des particules : sphérique, lamellaires,...etc. ;
- Type d'élaboration : électro-fondues, frittées, agglomérées, enrobées...etc. ;
- Coulabilité ;
- Densité : tassée ou non tassée.

- **Les cordons**

Les cordons permettent d'obtenir un produit continu qui peut alimenter des pistolets à fils, ils sont définis par leur composition et leur diamètre.

- **Les baguettes**

Elles sont obtenues par frittage, elles permettent de conditionner des matériaux non tréfilables pour alimenter de manière discontinue des pistolets à fils [2].

I.11 Dépôt

I.11.1 Construction du dépôt

La formation du revêtement est obtenue par l'impact, la déformation et la solidification rapide des particules sur le substrat. Le revêtement présente une structure lamellaire comportant éventuellement des oxydes, des micro-porosités, des fissurations inter et intra lamellaires (figure I.9) [3].

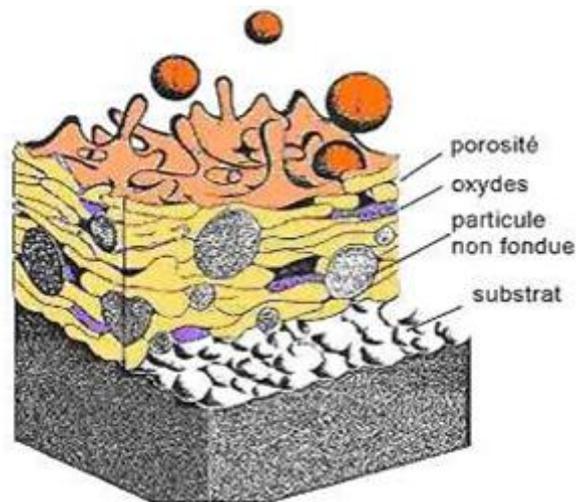


Figure I.9 : Illustration schématique de la coupe d'un dépôt en croissance réalisé par projection thermique [3].

I.11.1.1 Morphologie des particules écrasées

Après avoir été fondues, totalement ou partiellement, et accélérées par le gaz vecteur, les particules, lors de leur impact, subissent un choc qui entraîne leur déformation et leur aplatissement sous forme de lamelles. Celles-ci sont fréquemment désignées par le terme anglais « splat » que l'on trouvera dans la suite du texte. Cet étalement est lié à la transformation de l'énergie cinétique en énergie d'écoulement visqueux et en énergie de tension de surface [13].

I.11.1.2 Solidification et empilement des lamelles

La manière dont les gouttelettes s'étalent et se solidifient influe sur les caractéristiques du dépôt et notamment sur sa porosité. Par ailleurs, la formation des lamelles peut s'accompagner d'un phénomène d'éclaboussure à l'impact et /ou à la fin de la phase d'étalement. Les mécanismes d'étalement et de solidification des particules sont relativement complexes, car ils dépendent de l'énergie cinétique et thermique des gouttelettes, de leur viscosité et de leur mouillabilité vis à vis du substrat, ainsi que de la nature, l'état de surface et la température de ce dernier. Le phénomène d'éclaboussure peut être réduit en diminuant la

taille des gouttelettes et/ou leur vitesse d'impact en jouant sur le débit du gaz d'atomisation ou sur la géométrie des buses [3].

I.11.2 Propriétés du dépôt

Comme il a été préalablement démontré, les propriétés d'un matériau lorsqu'il est déposé ne sont pas forcément identiques à celles de sa forme massive. Hormis les propriétés intrinsèques du matériau de dépôt, trois autres facteurs vont influencer les propriétés finales des couches minces, à savoir :

- L'épaisseur du film ;
- La nature du substrat et son état de surface ;
- La méthode employée pour la déposition.

Il en résulte qu'une couche mince est souvent anisotrope. Cependant, cette anisotropie ne nous empêche pas d'étudier en gros les propriétés des films minces. De telles propriétés sont généralement classées en deux grandes familles, à savoir les propriétés géométriques et les propriétés physico-chimiques.

I.11.2.1 Epaisseur

L'épaisseur d'un dépôt est un paramètre de base qui influe considérablement les différentes propriétés physico-chimiques comme la dureté, la résistance à la corrosion et la porosité. Une épaisseur plus ou moins élevée peut être souhaitable pour améliorer quelques propriétés notamment la résistance à la corrosion et la résistance à la fatigue mécanique et thermique. Toutefois, il arrive que l'augmentation de l'épaisseur engendre quelques difficultés pour la flexibilité et parfois pour l'adhérence.

I.11.2.2 Structure tridimensionnelle de la surface

La structure tridimensionnelle des couches minces dépend d'une façon générale de la technique utilisée, des défauts formés durant la déposition et de la rugosité de la surface du substrat. On peut assimiler cette structure à une représentation, plus ou moins déformée, de la topographie de surface du substrat.

I.11.2.3 Défauts tridimensionnels

Comme à chaque fois, l'ordre n'est jamais parfait dans les structures des matériaux que se soit à l'échelle macroscopique ou microscopique. Autrement dit, les défauts structuraux occupent toujours une partie importante dans la caractérisation des matériaux. Néanmoins, l'importance de ces défauts est accrue lorsqu'il s'agit des couches minces. Les défauts les plus fréquents sont les stries et les sillons, les arrachements, les fentes, les marques d'outil, les piqûres etc. [14].

I.11.2.4 Propriétés physico-chimiques

- **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.

On peut distinguer trois types de porosités. La première est la porosité fermée avec des pores entièrement inclus dans le dépôt. La seconde est la porosité ouverte avec des pores qui présentent une « extrémité » fermée et une autre ouverte au niveau de la surface du dépôt ou de la surface de coupe. La troisième concerne les pores ou plutôt des fissures qui traversent le dépôt, de sa surface jusqu'au substrat [3].

Le taux de porosité varie de moins de 1 % à 25 % suivant les procédés et les matériaux utilisés [4].

- **Densité**

Les dépôts projetés sont poreux, cette porosité est plus ou moins importante, cela dépend du mode de projection. La dimension et la vitesse des particules ont une influence importante en ce qui concerne la densité des dépôts métalliques, la densité est également fonction du taux d'oxydes formés au cours de la projection [2].

- **Adhérence**

On distingue deux types d'adhérence dépendants des phénomènes physico-chimiques qui ont lieu:

- Lors de la formation du dépôt : adhérence intrinsèque;
- Lors de l'utilisation du dépôt : adhérence en service;

L'adhérence intrinsèque dépend de:

- L'état de surface du substrat, et par conséquent, de l'énergie de surface;
- La similitude de nature chimique et en particulier, celle des mailles cristallines du dépôt et du substrat;
- La forme et l'énergie des espèces constituant le dépôt;

- La différence entre les coefficients de dilatation thermique α du revêtement et du substrat dans le cas où le dépôt est réalisé à la température bien supérieure à la température ambiante.

L'adhérence en service correspond aux phénomènes ayant lieu lors de l'utilisation du dépôt, par exemple comme barrière thermique ou comme protection d'un outil de coupe, et dépend à son tour de :

- La nature et la valeur des sollicitations thermique ; telles que par exemple les chocs thermiques d'une certaine amplitude et durée ;
- La nature et la valeur de sollicitation mécanique, telles que par exemple les contraintes de cisaillement ou de compression ;
- La différence entre les constantes mécaniques, surtout celle du module de Young, E , du revêtement et du substrat.

Il faut tenir compte de ces deux types d'adhérence car bien des revêtements adhérents au substrat à l'issue de la procédure du dépôt se détachent rapidement lorsqu'on les soumet aux sollicitations de la mise en service. A titre d'exemple, les revêtements diamantés qui n'adhèrent pas suffisamment bien aux substrats pour être appliqués sur certains outils de coupe.

L'adhérence intrinsèque peut être améliorée par divers traitements tandis que l'adhérence en service peut être également améliorée par une application d'une sous-couche d'accrochage. La sous-couche est un matériau dont les propriétés (α , E) sont intermédiaires entre le substrat et le dépôt. La sous-couche d'accrochage bien choisie adhère bien au substrat et au dépôt final [8].

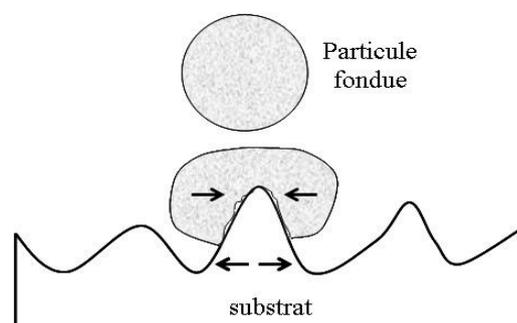


Figure I.10 : Accrochage mécanique des particules sur les aspérités de surface [13].

- **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 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 [2].

La dureté des dépôts ne dépend pas du procédé de dépôt, mais dépend surtout de la :

- Structure cristalline de dépôt ;

La formation d'une phase amorphe ou nanocristalline peut augmenter la dureté d'un dépôt [8].

L'augmentation de la porosité se traduit également par une diminution de la dureté moyenne du dépôt [3].

- ❖ **Dans la projection à l'arc :**

La dureté des dépôts dépend de la nature du gaz de projection. Pour des dépôts d'acier, il a été observé que, avec de l'air comme gaz d'atomisation, une teneur en oxydes plus élevée conduit à une dureté plus élevée, mais en utilisant de l'azote, une meilleure conservation du carbone permet aussi une augmentation de la dureté avec une teneur en oxyde limitée.

L'augmentation de la porosité se traduit également par une diminution de la dureté moyenne du dépôt [3].

- **Résistance à la corrosion :**

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

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

Il peut également se produire une corrosion galvanique du dépôt ou du substrat. Celle-ci peut aussi se produire entre deux phases ou constituants du dépôt lui-même. Le colmatage d'un dépôt poreux peut diminuer significativement le risque de corrosion générale et galvanique du dépôt.

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

- **Usure :**

Les mécanismes d'usure sont classés en deux catégories : ceux de nature mécanique et ceux de nature chimique.

Les principaux mécanismes mécaniques d'usure sont les suivants :

- L'adhésion et le transfert de masse entre deux surfaces en contact ;
- L'abrasion et détachement des aspérités de dépôt ;
- La fatigue et la microfissuration de dépôt ;
- La fracture et l'arrachement des grains ou des lamelles de dépôt.

Les principaux mécanismes chimiques (tribochimique) d'usure sont les suivants :

- La formation d'un microfilm mince sur la surface d'un dépôt ;
- L'oxydation des dépôts métalliques [8].

Les principaux types d'usure sont :

- L'usure adhésive est provoquée par le transfert de matière d'une surface à l'autre de deux pièces en contact et en mouvement relatif. La composition, la microstructure et la topographie de la surface, la présence ou l'absence des lubrifiants ou d'autres médias, la charge et la vitesse de contact, ainsi que la température affectent ce type d'usure ;
- L'usure érosive est provoquée par l'impact sur la surface d'un fluide, contenant une suspension des particules dures. Le taux d'érosion est fonction de l'angle d'impact, de la composition et de la microstructure de la surface et des particules impactantes, de la vitesse, de la taille, de la forme et de la masse de ces particules, et des températures du fluide et de la surface [3] ;
- L'usure abrasive correspond à une perte progressive de matière à la surface de travail d'un corps et résultant d'un mouvement relatif au niveau de cette surface ;

- L'usure par fatigue : elle est liée à l'action d'un mouvement cyclique et à la capacité des matériaux à absorber les énergies de déformation et les contraintes thermiques générées par frottement. L'usure par fatigue se manifeste par des fissures, des écailles et des changements de structure métallurgique.

Les comportements face à ce mécanisme d'usure dépendent de la nature du matériau. Dans le cas de matériaux ductiles (matériaux métalliques ou polymères), la rupture par fissuration (ou mécanisme de délaminage) a lieu en sous-couche, parallèle à la surface de frottement, dans les zones où les contraintes de cisaillement sont maximales. L'analyse des transferts thermiques sur la microstructure (déplacement des lacunes, des dislocations, des plans de glissement, l'effet des joints de grains...) explique la formation de fissure associée à un écrouissage ou à un adoucissement de la surface. Ce phénomène peut se décomposer en plusieurs phases.

Dans un premier temps, il y a augmentation de la densité de dislocations en surface provoquant un écrouissage superficiel.

Dans un deuxième temps, l'énergie de frottement transmise à la surface de ce matériau a pour effet de redistribuer cette densité de dislocations en un réseau plus stable par glissement ou montée de dislocations. Il existe alors un déséquilibre entre les contraintes internes. En surface, suite à une densité plus élevée de dislocations, des contraintes de compression sont générées alors qu'en sous couches, la densité de dislocations étant moindre, des cavités se forment, favorisant la fissuration [15].

En général, un matériau mou et malléable conduit à une usure uniforme tandis que pour un matériau plus dur, l'usure est plus localisée dans la région inter lamellaire ou les couches d'oxydes forment des points faibles et entraînent le décollement des lamelles

Pour le cas de dépôts élaborés par projection thermique, la perte volumique dépend des caractéristiques suivantes :

- La nature chimique du dépôt (composition et homogénéité) ;
- La microstructure (porosité et teneur en oxyde) ;
- La dureté du dépôt ;
- L'adhérence du dépôt (mode d'accrochage, ...) ;
- L'épaisseur du dépôt [3].

I.11. 3 Microstructure

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

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) [3].

La microstructure des dépôts résulte de la solidification et du frittage de ces particules. En raison de la très grande vitesse de refroidissement des particules au contact du substrat, leur structure métallurgique est du type trempée, généralement à phase unique. Ceci permet d'expliquer que la structure d'origine du matériau peut se trouver modifiée après dépôt [4].

I.12 Conclusion

Les applications des dépôts réalisés par arc-fil concernent généralement la résistance à l'usure, à l'oxydation ou à la corrosion. Cependant, les dépôts réalisés par arc-fil présentent des teneurs en oxydes et de taux de porosité généralement supérieurs à ceux des dépôts obtenus par plasma ou HVOF.

En général, l'atmosphère de projection et la taille des particules en vol sont les facteurs principaux influençant sur la teneur en oxydes du dépôt. Les particules plus petites réagissent plus aisément avec l'oxygène que les particules plus grosses en raison de leur plus grande surface spécifique. Aussi les dépôts atomisés sous air à une pression d'atomisation élevée présentent-ils généralement une teneur en oxyde élevée.

Les paramètres qui affectent la taille des particules formées lors de l'atomisation sont essentiellement la valeur du courant d'arc, la pression du gaz d'atomisation et le diamètre de la buse. Un courant et une tension faibles avec une pression de gaz d'atomisation élevée permettent d'obtenir des particules plus petites en taille. La géométrie de la tuyère affecte également la taille des particules.

Un autre paramètre qui affecte la teneur en oxydes est la distance de tir. Avec une plus grande distance de tir, les particules ont plus de temps pour s'oxyder. Par ailleurs, quand la distance de tir est diminuée, la température des particules à l'impact devient plus élevée et les gouttelettes se déforment plus en impactant sur le substrat mais le taux de dépôt peut alors diminuer. La porosité du dépôt quant à elle dépend essentiellement de la vitesse d'impact des gouttelettes et de leur viscosité à leur impact.

CHAPITRE

II

Les aciers
inoxydables et
la corrosion

LES ACIERS INOXYDABLES ET LA CORROSION



II.1 GENERALITES

Les aciers inoxydables sont des alliages métalliques à base de fer (alliage : fer-carbone) qui doivent contenir au moins 10.5% de chrome et des éléments d'alliages comme le nickel, le molybdène, le manganèse, etc. Selon le pourcentage de ces éléments, la structure d'acier en condition d'emploi sera martensitique, austénitique, ou ferritique [16].

II.2 Propriétés et applications

La principale propriété des aciers inoxydables est leur excellente résistance à la corrosion. Cette propriété donne au matériau inoxydable une durée de vie quasi exceptionnelle dans une grande diversité de milieux et pour de nombreuses applications. A cette propriété fondamentale, nous devons ajouter les caractéristiques mécaniques (résistance mécanique, ductilité, ténacité) [16].

C'est au chrome qu'ils doivent leurs principales propriétés. L'oxyde de ce métal forme une véritable peau protectrice. Mais comme nous le verrons plus loin, en présence de certains paramètres, cette peau ne met pas pour autant les aciers inoxydables à l'abri du « danger ». La formation des piqûres en milieu chloruré est parfois constatée et constitue le point faible des aciers inoxydables et leur première cause de détérioration. Ce phénomène, à la fois important et complexe, est responsable de nombreux échecs dans la pratique [17].

L'acier inoxydable est considéré comme le matériau de choix dans les domaines alimentaire, médicale, ménager et nucléaire [16].

II. 3 Etat structural

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

Ces transformations qui sont réversibles peuvent se résumer suivant le tableau II.1.

Tableau II.1: Variétés allotropiques du fer et structures correspondantes [4].

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

II. 4 Eléments d'alliage

Les éléments d'addition présents dans les aciers inoxydables ont tendance à favoriser une structure aux dépens d'une autre, suivant leur concentration. Ces éléments sont ajoutés à l'acier inoxydable de base afin d'en modifier ou d'en améliorer les propriétés physiques, chimiques et mécaniques. Ils peuvent être regroupés en deux familles :

- La première est celle des éléments dits « alphagènes » ; ils favorisent la prépondérance à température ambiante d'une structure cristallographique cubique centrée. Ce sont notamment : le chrome, le molybdène, le silicium, le titane, le niobium, le vanadium, le tungstène, l'aluminium et le tantale ;
- La seconde est celle des éléments dits « gammagènes » ; ils favorisent la prépondérance à température ambiante d'une structure cristallographique cubique à faces centrées. Ce sont notamment : le nickel, le carbone, l'azote, le cobalt et le manganèse [18-19-16].

II. 5 Classifications des familles des aciers inoxydables

Les aciers inoxydables sont le plus souvent classés selon leur structure micrographique. Ce type de classification a permis de mettre en évidence cinq grandes familles d'aciers inoxydables.

II. 5.1 Aciers martensitiques

Pour obtenir un acier inoxydable de structure martensitique, deux conditions sine qua non doivent être satisfaites :

- Présence d'une teneur en chrome supérieure à 11 % pour assurer l'inoxidabilité ;
- Existence d'un domaine de température où l'acier prend la structure austénitique [18].

Comme pour tous les aciers non ou faiblement alliés ; le carbone joue un rôle fondamental.

Pour ces aciers ; la teneur maximale en carbone est limitée à 1,2%. Leur teneur en chrome est comprise entre 11,5 et 18%, et ils peuvent contenir jusqu'à 6% de nickel et jusqu'à 1,5% de molybdène [16].

II. 5.2 Aciers ferritiques

Les aciers inoxydables ferritiques sont caractérisés par le fait que leur structure reste ferritique dans tout l'intervalle de température, c'est-à-dire qu'ils ne subissent pas de transformation $\alpha \leftrightarrow \gamma$ [18].

II. 5.3 Aciers austénitiques

Les aciers austénitiques où la présence de nickel stabilise l'austénite au refroidissement [19].

II. 5.4 Aciers duplex

Les aciers inoxydables duplex sont équilibrés chimiquement en éléments alpha-gènes et gamma-gènes pour présenter à la température ambiante une structure mixte composée sensiblement de 50% d'austénite et 50% de ferrite [19]. Ils contiennent 22 à 25% de chrome et de 4 à 7% de nickel et une teneur en carbone inférieure à 0,03%. L'addition du molybdène et de l'azote leur confère une excellente résistance à la corrosion dans des nombreux milieux [20].

II. 5.5 Aciers à durcissement par précipitation

Les caractéristiques mécaniques de cette famille d'aciers inoxydables sont obtenues à l'issue d'un traitement de durcissement secondaire suivi d'un traitement thermique de trempe ou d'hypertrempe [16].

Le tableau suivant présente les différentes nuances d'aciers inoxydables les plus communes pour chacune des familles.

Tableau II.2 : Nuances d'aciers inoxydables pour chacune des familles [21].

Familles Nuances généralement utilisées (AISI)				
Austénitique 304 (Fe18Cr8Ni)	Ferritique 430 (Fe17Cr)	Martensitique 410 (Fe12Cr)	Duplex 2205 (Fe22Cr5Ni)	Durcissement par précipitation 17-7PH (Fe17Cr7Ni)
301	409	410	2304	17-4PH
304	430	420	2205	17-7PH
304L	444	431	2507	15-5PH
316	446	440	–	–
316L	–	–	–	–
321	–	–	–	–
310	–	–	–	–

II. 6 La passivité des aciers inoxydables

II. 6.1 Théorie de la passivité

La passivation est un changement dans le comportement électrochimique du métal correspondant à un ennoblement, soit un comportement particulier à la corrosion. Cependant, la passivité n'est pas une propriété intrinsèque à un métal. L'oxydation favorise la passivation, mais les ions halogènes détruisent l'état passif : la réaction d'activité la plus caractéristique est celle des ions chlore sur le fer [17].

II. 6.2 Formation de la couche passive

L'état passif est caractérisé par l'existence d'une couche microscopique, qui peut être monoatomique, d'oxygène en surface.

Les aciers inoxydables ont la particularité de se recouvrir d'un film d'oxydes dit film passif protecteur leur conférant une bonne résistance à la corrosion. Ce film d'oxyde est une couche protectrice d'oxyde de chrome, imperméable mesurant de 10 à 20nm, d'où vient l'explication donnée au phénomène de passivation qui se produit de façon spontanée à l'air libre [22].

Grâce à la présence du film, la dissolution passive est plus lente que la dissolution active. Elle dépend, entre autres, des propriétés du film et de sa solubilité dans l'électrolyte. Lors de la passivation la vitesse de dissolution diminue [23].

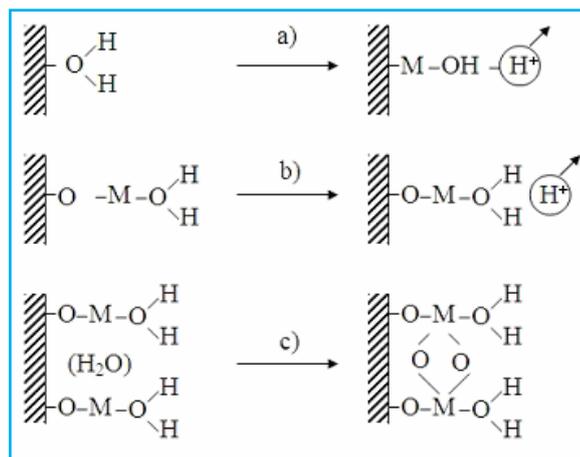


Figure II.1 : Formation de la couche passive suivant le mécanisme de "déprotonation de l'eau".

- a) dissolution d'un cation et déprotonation, b) répétition du processus et c) consolidation du film par "pontage" entre sites voisins [17].

En général, la courbe de polarisation d'un acier inoxydable comporte trois domaines de potentiel (cf. figure II.2) :

- Domaine actif ;
- Domaine passif ;
- Domaine transpassif

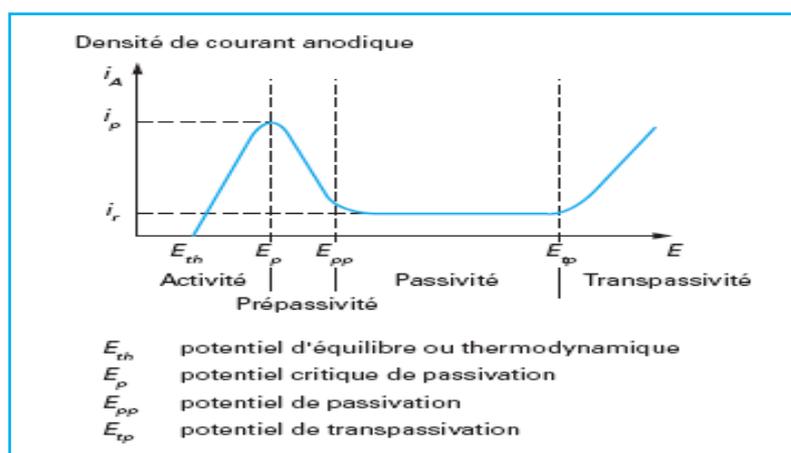
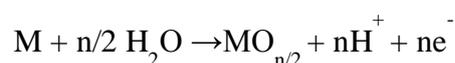


Figure II.2 : Courbe anodique de polarisation d'un acier inoxydable en milieu acide [24].

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



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

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

II. 6.3 Mécanismes de dépassivation (rupture du film passif)

Le mécanisme de dépassivation anodique induite par des anions agressifs, responsable de l'amorçage de piqûres, reste malheureusement mal cerné. Généralement, plusieurs causes peuvent être à l'origine d'une perte locale de passivité d'un métal exposé à un milieu agressif. Voici trois mécanismes théoriques représentés schématiquement dans la figure II.3 et pouvant expliquer ce comportement :

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

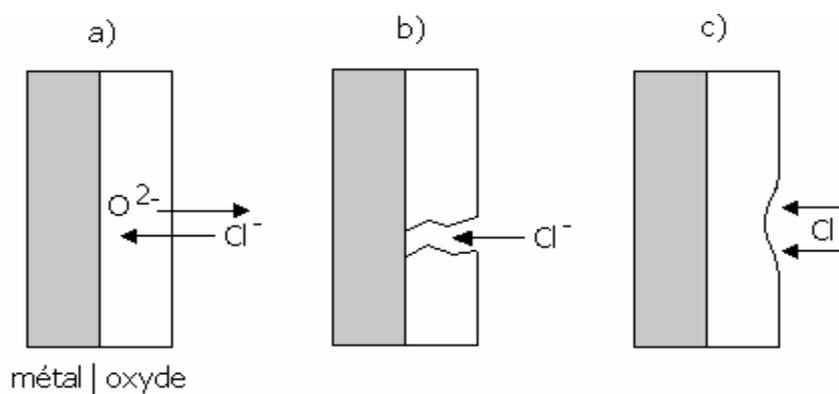


Figure II.3: Mécanisme de dépassivation induite par des anions. a) pénétration d'anions. b) défauts du film. c) adsorption d'anions [17].

II. 6.3.1 Dépassivation par pénétration d'anions

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

Cette explication est soutenue par deux arguments : premièrement, l'analyse de surface révèle la présence de chlorures dans les films formés sur des alliages fer-chrome en milieu chlorures. Et deuxièmement, suite à l'application d'un potentiel de piqûre constant, la

dépassivation n'a lieu qu'après un certain temps (durée d'amorçage des piqûres) correspondant à la migration des anions agressifs dans le film de la surface extérieure vers l'interface film-métal (cf. figure II.3.a).

II. 6.3.2 Dépassivation due aux défauts de film

Certains auteurs attribuent la dépassivation anodique aux défauts préexistants dans le film, tels que les pores, formés lors de sa croissance. Ces défauts forment comme un couloir menant l'électrolyte directement à l'interface film-métal, ce qui entraîne une dissolution locale et rapide du métal (cf. figure II.3b). Ceci est justifié par le fait que les piqûres s'amorcent plus difficilement sur les métaux de grande pureté ayant un film passif qui contient très peu d'inclusions.

II. 6.3.3 Dépassivation par adsorption d'anions

Cette théorie stipule que la dépassivation anodique résulte d'une dissolution accélérée du film passif suite à l'adsorption d'anions agressifs (cf. figure II.3c). Il y a là un phénomène dit «*autocatalytique*» : l'adsorption d'anions en un lieu accélère la dissolution et amincit donc le film, ainsi, le champ électrique qui y règne augmente et accélère à son tour la dissolution. Vu la faible épaisseur du film passif, ce modèle diffère peu du premier qui considère l'échange de position entre les ions O^{2-} et Cl^- , sauf qu'ici l'échange se fait entre les ions OH^- et Cl^- [17].

II. 6.4 Corrosion des aciers inoxydables

Les aciers inoxydables exposés à des milieux corrosifs sont sujets à la corrosion localisée telle que la corrosion par piqûres, la corrosion cavernueuse et la corrosion sous contrainte [6].

II. 6.4.1 Corrosion cavernueuse

Dans le cas d'un acier inoxydable au contact d'une solution aérée de chlorures, le processus de corrosion est décrit par les étapes suivantes :

- Diffusion limitée de l'oxygène vers la solution imprégnant la crevasse ;
- Déplacement à l'extérieur de la crevasse de la réaction cathodique de l'oxygène ($1/2O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-$) ; la crevasse devient la zone anodique et les ions Cl^- y affluent ;
- Augmentation de l'agressivité de la solution interne à la crevasse par hydrolyse des sels conduisant à une chute importante du pH ;
- Lorsque le pH de la solution cavernueuse atteint une valeur critique, le film passif protégeant le matériau est détruit ;
- Croissance rapide de la crevasse par dissolution du métal actif.

La corrosion caverneuse peut affecter les assemblages réalisés par rivetage ou par boulonnage de deux pièces métalliques entre lesquelles une zone occluse ou crevasse peut être créée. Elle peut aussi se produire sous des joints non étanches où le métal est en contact avec un dépôt non métallique. Ce phénomène est accentué si le dépôt contient du chlore ou du soufre.

II. 6.4.2 Corrosion sous tension

Ce processus fait intervenir simultanément l'action d'une contrainte et celle d'un milieu corrosif généralement aqueux. La contrainte responsable peut être une contrainte de service ou une contrainte interne.

La corrosion sous tension se traduit par une fissuration des matériaux selon des trajets intergranulaires, transgranulaires ou mixtes qui s'orientent généralement perpendiculairement à la direction des contraintes. Cette corrosion n'est pas accompagnée d'une perte de masse appréciable du matériau [19].

II. 6.4.3 Corrosion par piqûres

❖ Généralités

La corrosion localisée par piqûres est liée aux attaques très localisées d'hétérogénéité qui aboutissent à la détérioration de la couche passivante protégeant le matériau. Ce processus de détérioration du matériau conduit généralement à un phénomène de corrosion généralisée.

Les aciers inoxydables sont particulièrement sensibles à ce type de corrosion en particulier les nuances martensitique. On dénombre trois grands processus responsables de la corrosion localisée :

- La présence de carbures de chrome précipités dans la structure peut les sensibiliser. Ces nuances sont le siège de ségrégation au cours de la solidification qui conduisent à la formation de carbures de types M^7C^3 ou $M^{23}C^3$. La zone déchromée est plus sensible à la corrosion par piqûres ;
- La présence d'inclusions non métalliques en surface d'un acier inoxydable peut être le point d'amorçage de la corrosion par piqûres ;
- L'action spécifique de certains ions de la famille des halogénures chlorure (Cl^-), bromure (Br^-), fluorure (F^-), iodure (I^-) ont un pouvoir dépassivant dans l'électrolyte au contact du métal.

Le mécanisme de croissance d'un cite initié est lié aux caractéristiques chimiques de la solution où baigne la piqûre. On dénombre trois grands facteurs responsables de la dégradation par corrosion.

- Un appauvrissement local de la teneur en oxygène dans la solution avec la formation d'une pile galvanique de type Evans ;

- Une acidification locale de la solution par concentration des ions Cl^- vers les zones anodiques ;
- Une densité de courant électrolyse qui atteint de fortes valeurs en raison de la petite surface anodique [23].

❖ Conditions de piqûration

La corrosion par piqûres nécessite la présence **d'anions agressifs** (Cl^- , B^- , I^-) et d'un **oxydant**.

Le potentiel réversible de ce dernier doit toujours être supérieur au potentiel de corrosion, soit $E_{\text{corr}} < E_{\text{rév, oxyd}}$. Mais en milieu aéré, l'oxydant n'est autre que l'oxygène dissous dont le potentiel réversible dépend du pH de l'électrolyte ($E_{\text{rév, O}_2} = 1,23 - 0,059 \text{ pH}$).

Donc en milieu aéré, un métal est sujet à la piqûration si la condition (*) est remplie.

$$E_b < 1,23 - 0,059 \text{ pH} \dots\dots\dots (*)$$

Ce type de corrosion est un phénomène particulier aux aciers inoxydables dans un milieu neutre ou faiblement acide en présence de chlorures.

La corrosion s'installe en un point (**zone anodique**), progresse en profondeur et devient rapide à l'intérieur de la cavité. De petites piqûres apparaissent alors à la surface tandis que la partie inattaquée (encore passive) reste intacte. En général, ces piqûres ont des dimensions très réduites allant de quelques micromètres à quelques millimètres et sont recouvertes de produits de corrosion ce qui les rend difficilement décelables. Bien souvent, les trous de diamètres très variés renseignent peu sur leurs véritables dimensions. Suivant les conditions de corrosion, les piqûres peuvent prendre de quelques jours à plusieurs mois voire quelques années avant de se manifester [17].

❖ Morphologies des piqûres

Le nombre et la forme des piqûres varient suivant les conditions expérimentales et peuvent atteindre quelques micromètres à quelques millimètres. Mais ce qui apparaît de l'extérieur ne représente pas systématiquement toute l'ampleur de la corrosion. Parfois seules les coupes peuvent révéler leurs véritables dimensions (*cf. figure II.4*). On trouve des piqûres profondes montrant une orientation cristalline ou occluse sous la surface. Et souvent, lors des essais potentiostatiques, elles sont hémisphériques brillantes [25].

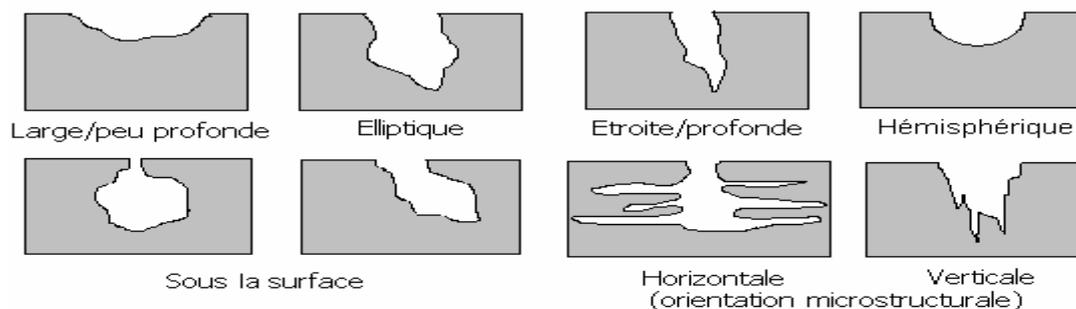


Figure II.4 : Coupes transversales montrant les morphologies des piqûres [25].

❖ Mécanisme de piqûration :

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

On distingue deux principales étapes dans la corrosion par piqûres :

1. L'amorce ;
2. La propagation .

Toute corrosion par électrolyte nécessite la formation d'une anode. Une pile se forme à cause des différences métallurgiques entre la surface du métal et le milieu et parfois dans le métal lui-même. Une fois les piqûres implantées, elles s'approfondissent suivant le procédé *autocatalytique* schématisé dans la figure II.5.

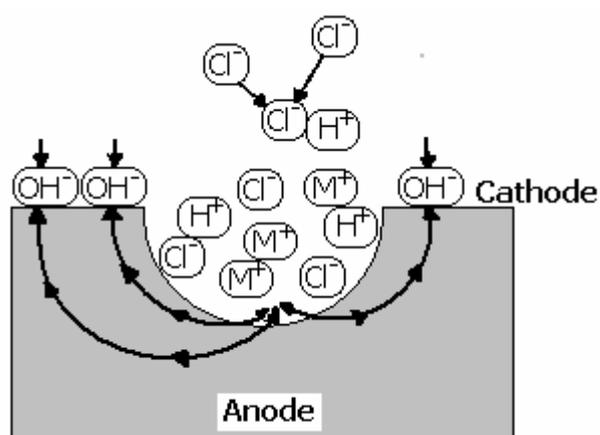


Figure II.5: Corrosion par piqûres, procédé autocatalytique [26].

La propagation des piqûres implique la dissolution du métal et le maintien d'un degré d'acidité élevé au fond de la piqûre par hydrolyse des ions du métal dissous. Cette large définition de la propagation est acceptée, bien que tous ses aspects n'aient pas encore été complètement compris.

Le processus de propagation de la piqûre est illustré dans la figure II.6 pour la piqûration d'un acier inoxydable dans une solution de chlorure de sodium neutre et aérée. La réaction de dissolution anodique du métal au fond de la piqûre, $M \rightarrow M^+ + e^-$, est équilibrée par la réaction cathodique à la surface adjacente, $O_2 + H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$. La réduction de l'oxygène se poursuit tandis qu'à l'intérieur de la piqûre, les ions positifs produits par la dissolution rapide du métal et qui sont en excès sont neutralisés par les ions chlore. La concentration élevée en M^+ à l'intérieur de la piqûre résulte de la migration des ions chlore Cl^- pour maintenir la neutralité. L'oxydation s'accélère suite à l'hydrolyse des ions chlore en hydroxyde et en un acide libre. L'intérieur de la piqûre étant concentré, la dissolution de l'oxygène n'y est pas permise.

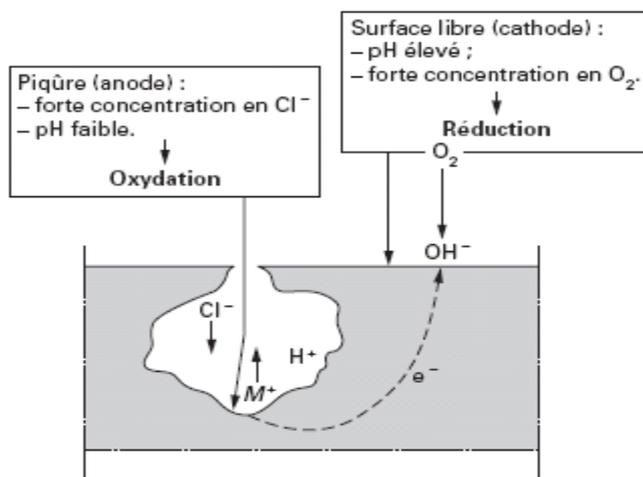
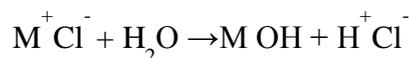


Figure II.6: Propagation d'une piqûre en milieu chloruré [22].

La corrosion par piqûres étant avant tout une corrosion aqueuse, il devient nécessaire de consulter le diagramme de Pourbaix de l'acier en question, ou du moins du fer dans l'eau montré dans la figure II.7. Le diagramme montre que les produits de corrosion du fer sont solubles en milieux acides et alcalins, mais très peu solubles en milieu neutre [17].

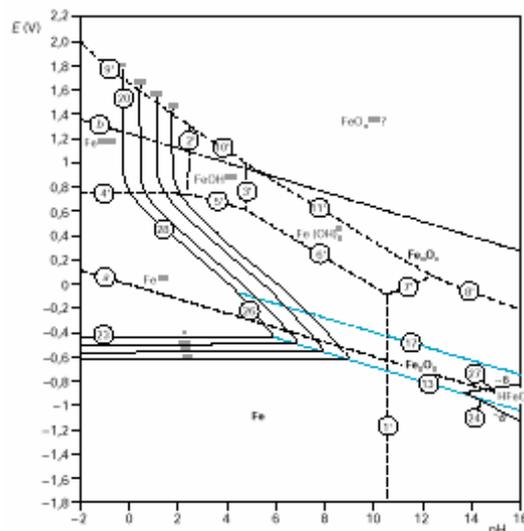
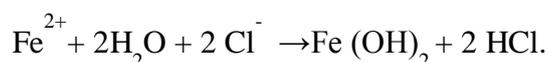


Figure II.7 : Diagramme potentiel-pH des produits de corrosion du fer montrant les domaines respectifs de solubilité et insolubilité [17].

Lors de la dissolution du fer, les ions positifs (Fe^{2+}) produits par la corrosion attirent les ions négatifs (Cl^-) au voisinage de la piqure.



Cette réaction diminue le pH au voisinage de la piqure ce qui maintient la forte acidité à l'intérieur favorisant ainsi sa nature autocatalytique (cf. figure II.8) [25 -31].

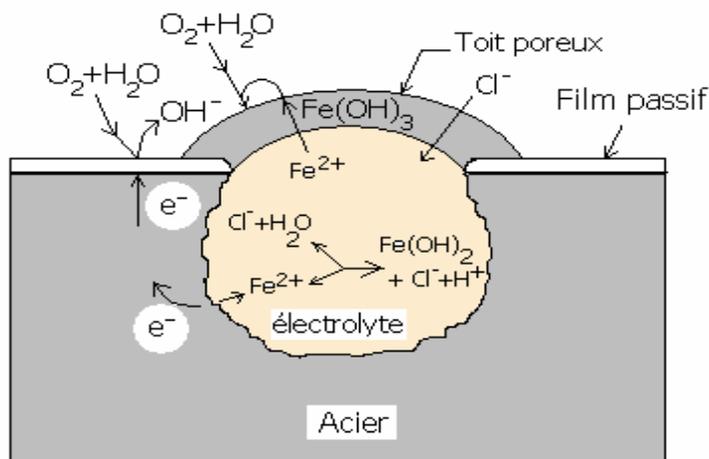


Figure II.8 : Représentation schématique de la piqure de fer [26].

II. 7 Facteurs influençant la corrosion

Les courbes de polarisation potentiodynamique sont sensibles à certains facteurs tels que l'état de surface, l'état structural du métal, l'agitation de la solution, la présence des traces d'impuretés dans le réactif.

Les aciers non passivables se caractérisent par une branche cathodique et une branche anodique. Par contre, la courbe anodique des aciers passivables se caractérise par trois domaines (actif, passif et transpassif) [19].

II. 7.1 Influence des éléments d'alliage sur la courbe de polarisation

La composition de l'alliage tout comme sa microstructure peut avoir une forte influence sur sa résistance à la corrosion par piqûres. Certains éléments tels que le molybdène, l'azote et le tungstène améliorent la résistance à la corrosion des aciers inoxydables, tandis que le cuivre et le soufre la réduisent. Le potentiel de piqûration augmente considérablement avec la teneur de l'alliage en Cr (environ ≥ 20 % massique). Tandis que le Mo est effectif dès 2 à 6 % (massique), ce qui représente une faible teneur, mais seulement en présence de Cr [17].

II.7.2 Influence du pH sur la courbe de polarisation

Une augmentation de la valeur du pH conduit à une diminution de la densité de passivation et de la densité de courant de passivation (cf. figure II.9). En outre elle déplace les potentiels d'activité dans le sens négatif. En milieux neutres et déjà en partie en milieux acides, il n'y a déjà plus de domaine actif car le potentiel d'activité se situe plus bas que le potentiel d'équilibre du dégagement d'hydrogène et la densité de courant de passivation est encore très faible [27].

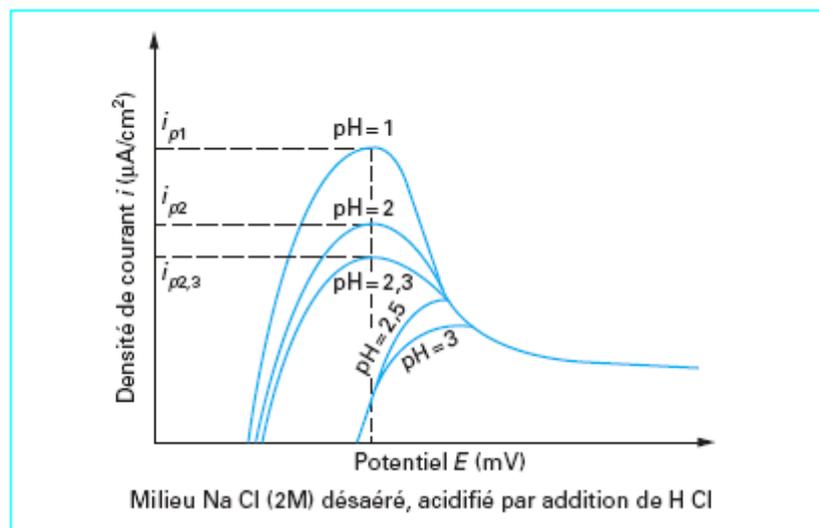


Figure II.9: Influence du pH sur la courbe de polarisation [27].

II.7.3 Effet des halogènes

Les halogènes du Cl^- et F^- augmentent aussi la densité de courant de passivation particulièrement les fluorures. En outre, les chlorures peuvent aussi conduire à une élévation

tout à fait considérable du courant qui existe déjà dans le domaine de passivation, élévation qui est responsable des phénomènes de corrosion locale [19].

Donc l'augmentation de la concentration en ions Cl^- d'une solution augmente considérablement la tendance à subir la piqûration [28].

II.7.4 Effet de la température

Les potentiels de rupture des films passifs sont abaissés par une augmentation de température [28].

II.7.5 Influence des procédés de projection

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

Les dépôts réalisés par HVOF sont plus denses et plus durs et présentent un meilleur comportement à la corrosion qu'un dépôt réalisé par projection plasma à l'air.

Dans une autre étude, quatre sortes de poudre d'acier inoxydable ont été réalisées par deux techniques de projection : HVOF et projection plasma . La résistance à la corrosion de ces dépôts a été évaluée par des études de polarisation et des essais d'immersion. En plus la porosité était inversement proportionnelle à la densité. Ceci est illustré dans la figure ci-dessous [29-30-5].

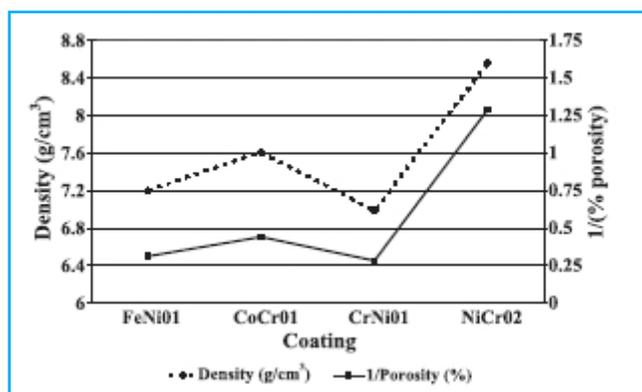


Figure II.10 : Graphe montrant la relation entre la densité et la porosité des dépôts [30].

II.7.6 Influence des paramètres opératoires de la projection arc fil

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

Différentes études ont montré que la taille des gouttelettes atomisées était un des facteurs affectant le plus la morphologie du dépôt. Aussi, les paramètres de projection sont-ils généralement optimisés de façon à obtenir des gouttelettes les plus fines possibles et

donc, avec des vitesses à l'impact les plus élevées possibles [3].

II.7.6.1 Intensité de courant d'arc

En projection à l'arc électrique, le débit de matière est asservi à l'intensité électrique transmise aux fils de sorte que l'énergie fournie au matériau reste relativement constante.

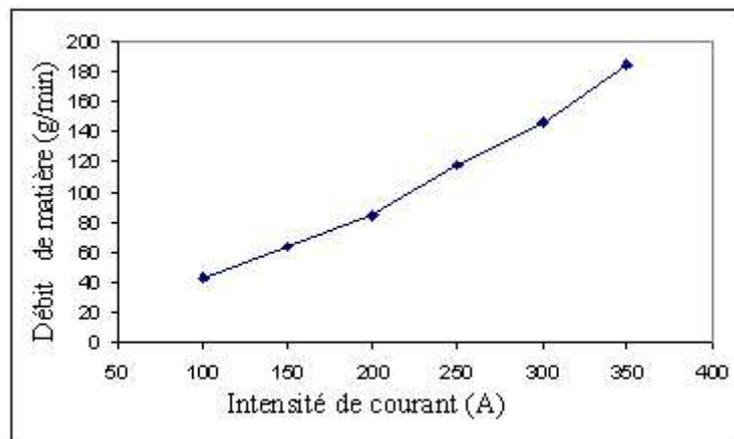


Figure II.11: Evolution du débit de matière en fonction de l'intensité du courant d'arc (fil de NiCrAlY, 38V, 2Pa= 3Pg=0,41MPa, 4Øbuse =6,4mm) [3].

Remarquons que l'augmentation du débit de matière se traduit par une augmentation de l'épaisseur déposée par passe, qui s'accompagne d'une élévation de la température du substrat.

Une intensité de courant élevée (>300A) avec une vitesse d'avance du fil faible (<60g/min) entraîne des températures d'arc plus élevées et par conséquent, une énergie spécifique plus élevée (jusqu'à 40kJ/kg). En raison d'une viscosité plus faible du matériau fondu, les gouttelettes atomisées sont plus fines et le dépôt a une teneur en oxyde plus élevée.

II.7.6.2 Tension d'arc

Le courant et la tension sont donc deux paramètres importants du procédé puisqu'ils déterminent, en grande partie, la façon dont les gouttelettes sont formées à l'extrémité des électrodes. Lorsque la tension d'arc est faible, les gouttelettes produites ont généralement une distribution fine et étroite.

En pratique, il s'avère difficile de faire varier l'intensité de courant et la tension de manière indépendante. Par ailleurs, l'intensité de courant qui contrôle la vitesse d'avancement des fils et la tension d'arc peuvent varier de façon importante en fonction de la géométrie de la buse et de la pression des gaz.

II.7.6.3 Vitesse relative pistolet-substrat

La vitesse de déplacement transversal du pistolet conditionne l'épaisseur et donc le refroidissement de la couche déposée. Une vitesse trop lente peut causer un échauffement de la surface et une irrégularité dans l'épaisseur du dépôt. Une vitesse trop rapide peut aboutir à une épaisseur de passe trop fine.

En projection thermique, l'épaisseur déposée par passe est un facteur primordial dans la tenue en service des dépôts. En effet, une épaisseur par passe trop importante peut conduire à un gradient de température élevé entre les deux faces de la couche déposée et à la formation de fissures horizontales entre deux passes consécutives au développement de contraintes résiduelles. Ces fissures peuvent être responsables de la décohésion du dépôt en cours d'usage.

II.7.6.4 Distance de tir

Un autre paramètre qui affecte la teneur en oxydes est la distance de tir. Avec une plus grande distance de tir, les particules ont plus de temps pour s'oxyder. Par ailleurs, quand la distance de tir est diminuée la température des particules à l'impact devient plus élevée et les gouttelettes se déforment plus en impactant sur le substrat mais le taux de dépôt peut alors diminuer.

II.7.6.5 Gaz d'atomisation

Le gaz d'atomisation a pour fonction la formation des gouttelettes initiales et leur accélération jusqu'au substrat. Ce gaz, en général de l'air, est dirigé vers les extrémités des fils où il détache la partie fondue d'abord sous forme de « feuilles » qui sont ensuite atomisées sous forme de gouttelettes et les projette sur la surface du substrat. Les propriétés des dépôts dépendent en grande partie de la nature et de la pression du gaz d'atomisation à cause de sa forte interaction avec l'arc.

II.7.6.6 Pression et débit de gaz

Durant la projection, l'air d'atomisation et l'air ambiant entraîné par le jet de gaz peuvent provoquer une oxydation des particules en fusion. L'augmentation de la pression du gaz d'atomisation se traduit par une augmentation de la vitesse du gaz de telle sorte que les particules atomisées sont plus fines et réagissent plus fortement avec l'oxygène à cause de leur plus grande surface spécifique. Ceci entraîne un accroissement des inclusions d'oxydes et de la perte éventuelle de carbone dans le dépôt, mais conduit à une diminution de la porosité.

II.7.6.7 Gaz de gainage (gaz d'atomisation secondaire)

L'utilisation d'un gaz secondaire injecté en gainage autour des électrodes (cf. figure II.12) diminue la largeur du jet tout en réduisant l'entraînement de l'air ambiant. Il permet également une fragmentation secondaire des gouttelettes et conduit aussi à une distribution plus uniforme de la taille des particules avec une augmentation significative de leur vitesse. Les dépôts réalisés présentent une rugosité et une oxydation inter-lamellaire plus faible, ainsi qu'une densité plus élevée.

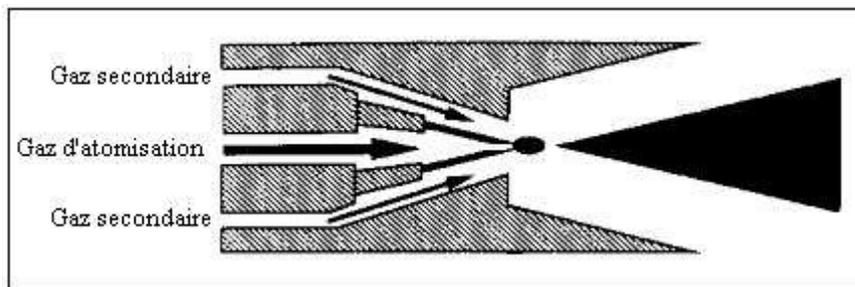


Figure II.12: Représentation en coupe d'une tuyère de gainage avec injection de gaz secondaire [3].

L'utilisation d'un gaz de gainage conduit en général à un dépôt avec de meilleures propriétés mécaniques grâce à :

- Une distribution monomodale des particules ;
- Des particules plus petites en taille ;
- Une augmentation de la vitesse des particules ;
- Un meilleur étalement des particules sur le substrat ;
- Une augmentation de la densité de dépôt ;
- Un jet de particules minimum divergent [3].

II.7.6.8 Taille des particules

Les particules plus petites réagissent plus aisément avec l'oxygène que les particules plus grosses en raison de leur plus grande surface spécifique. Aussi les dépôts atomisés sous air à une pression d'atomisation élevée présentent-ils généralement une teneur en oxyde élevée.

Les paramètres qui affectent la taille des particules formées lors de l'atomisation sont essentiellement la valeur du courant d'arc, la pression du gaz d'atomisation et le diamètre de la buse. Un courant et une tension faibles avec une pression de gaz d'atomisation élevée permettent d'obtenir des particules plus petites en taille. La géométrie de la tuyère affecte également la taille des particules.

Un autre paramètre qui affecte la teneur en oxydes est la distance de tir. Avec une plus grande distance de tir, les particules ont plus de temps pour s'oxyder [3-5].

II.8 Conclusion

L'initiation de la piqûre se produit préférentiellement à l'interface inclusion/métal sous l'influence d'ions agressifs tels les chlorures Cl^- . Cette piqûre peut se développer en présence d'une concentration suffisante en agent oxydant (O_2 dissous) ou se repassiver.

La croissance des piqûres dépend dans une large mesure d'un certain nombre de paramètres : la température, la concentration en anions agressifs et les inclusions diminuent le potentiel de piqûre, et par conséquent la résistance à la corrosion de l'acier.

La protection contre ce type de corrosion consisterait à agir soit sur la composition de l'acier sachant que les éléments d'addition chrome et molybdène ont une influence très favorable sur la résistance à la piqûration en entraînant une élévation du potentiel de piqûres, soit sur la couche passive en renforçant sa résistance par passivation à l'acide nitrique. Cette seconde solution paraît plus réalisable car elle intervient après l'élaboration de l'acier. Mais, en dépit de tout, l'acier inoxydable reste le matériau qui répond le mieux aux attentes de l'industrie et de l'économie-mondiale.

CHAPITRE

III

Stratégie et
procédures
expérimentales

STRATÉGIE ET PROCÉDURES EXPÉRIMENTALES



III.1 INTRODUCTION

Le premier objectif de notre étude est d'obtenir un dépôt d'acier inoxydable dense qui combine une bonne résistance à la corrosion pour la protection du substrat et de bonnes propriétés mécaniques. Un tel dépôt doit présenter une faible porosité et contenir peu d'oxydes car ces derniers sont généralement néfastes à la ductilité et à l'adhérence du dépôt sur la pièce à protéger.

Le second objectif est d'étudier l'évolution de la corrosion de l'acier inoxydable 55E, en milieu neutre aéré contenant des chlorures pour des durées différentes. Les essais sont effectués au département métallurgie à l'Ecole Nationale Polytechnique (ENP- El Harrach, Alger). Au final, les échantillons sont rincés à l'eau distillée, séchés à l'air tiède puis observés à l'aide d'un microscope optique relié à un ordinateur muni du logiciel Archimed qui permet de saisir les images vues au microscope en temps réel.

Le troisième objectif est la caractérisation structurale par microscopie optique, électronique à balayage, diffraction des rayons X et EDS de la corrosion du revêtement réalisé.

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

III .2 Dispositif de projection thermique

III .2.1 Présentation générale

Nous avons utilisé un système de projection par arc électrique qui comprend un pistolet ayant un ensemble d'alimentation en puissance électrique et des fils. L'arc électrique est réalisé à la sortie de la buse par le contact entre les 2 fils d'aciers inoxydable 55E. Le dispositif expérimental est décrit dans la figure III.1.

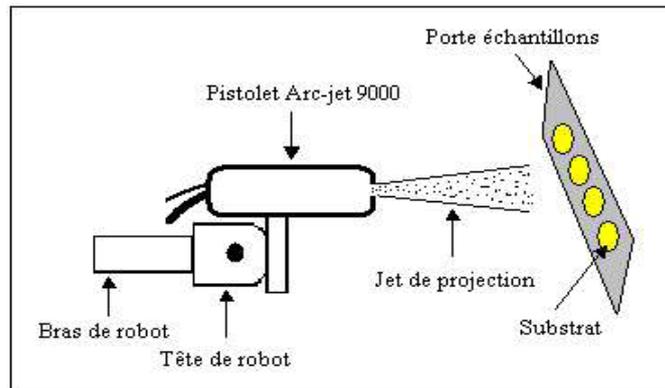


Figure III .1: Technique de projection [5].

Une couche de fil fondu est déposée par le passage du pistolet (fig. III.2) plusieurs fois sur la surface d'un même échantillon.

La projection est réalisée sans couche d'accrochage.



Figure III .2 : Pistolet de projection à arc électrique « Arc spray 234 » ayant servi à la projection de l'acier inoxydable 55 E [5].

III .2.2 Conditions de projection thermique

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

Tableau III.1 : Conditions de projection thermique.

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

III .3 Matériaux de l'étude

III .3.1 Le substrat

Le substrat concerné par cette étude est un acier doux de nuance XC18, très utilisé dans l'industrie. Sa composition chimique est donnée par le tableau III.2 :

Tableau III.2 : Composition chimique du substrat en acier XC18.

Eléments	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 .3.2 Le dépôt projeté

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

Le dépôt projeté est un acier inoxydable de nuance industrielle 55E dont la composition nominale est donnée dans le tableau 5. Certaines de ses caractéristiques les plus

connues sont la limite élastique et la résistance maximale à la traction qui sont respectivement de 470 et 620MPa. L'épaisseur de dépôt est 0,2 mm.

Tableau III .3 : Composition chimique des fils en acier inoxydable 55E.

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

La composition chimique de l'acier inoxydable 55E est proche de celle de l'acier inoxydable austénitique 304L.

Tableau III .4: Composition chimique de l'acier inoxydable austénitique 304L en pourcentage massique .

Eléments	Fe	C	Cr	Ni	Si	Mn	P	S	Mo	Co	N
%massique	70.75	0.028	18.21	8.15	0.49	1.40	0.34	0.017	0.46	0.11	0.045

III .3.3 Préparation des échantillons

Les échantillons doivent passer par des opérations connues et bien déterminées. Ainsi, ils seront prêts pour les analyses, et les rendrons aisées. Aussi, l'exploitation des résultats dans le domaine de la corrosion sera facile et claire. Ces opérations sont comme suit :

III .3.3.1 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, découpées dans les grandes plaques à l'aide d'une tronçonneuse (guillotine).

Pour cela la plaque est divisée en plusieurs échantillons. Quelques uns de ces échantillons seront soumis aux essais de corrosion en variant le paramètre « temps » d'immersion. Un seul échantillon sera conservé pour but de caractérisation et aussi de comparaison. Le dernier échantillon fera l'objet de l'essai de dureté.

III .3.3.2 Enrobage

L'enrobage se fait pour faciliter le polissage et l'observation par le microscope ; Nous utilisons un enrobage à froid. Il consiste à mettre les échantillons dans des petits moules puis

qu'on remplit de résine que nous avons préparé. Après un certain temps la résine se solidifie, et on obtient des échantillons enrobés, comme montré dans la figure III.3.



Figure III .3: Echantillon enrobé [33].

III .3.3.3 Polissage

L'observation microscopique nécessite un polissage fin de la surface ou de la coupe du dépôt à observer. Le polissage mécanique, obtenu manuellement dans notre cas, vise à rendre les surfaces uniformes. Il consiste à abraser la surface, sous une charge constante, à l'aide de papiers revêtus de carbure de silicium (SiC) de grade progressif, montés sur des tourets de polissage dont la vitesse est d'environ 150 tr/min. La diminution de la taille des grains d'abrasif d'un papier à l'autre permet d'affiner progressivement l'état de polissage et de diminuer la rugosité moyenne.

La surface à polir se couvre de rayures de plus en plus fines, caractéristiques des sillons laissés par les grains de SiC. Le polissage à la main des échantillons se fait selon la séquence suivante :

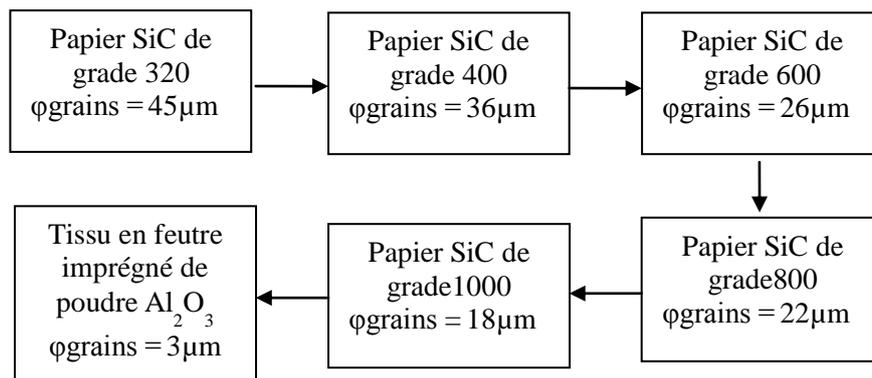


Figure III .4: L'enchaînement de polissage

Chaque séquence dure environ 3 à 4 minutes. Les échantillons ainsi polis (surface ou coupe des dépôts) peuvent alors être observés au microscope. Un nettoyage à l'acétone et un séchage par flux d'air chaud terminent le polissage mécanique. Notons aussi que cette même procédure a été suivie pour préparer les échantillons sur lesquels les mesures de dureté ont été effectuées.



Figure III .5: photos de polisseuses [33].

III .4 Milieu d'essai de corrosion

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, qui est conventionnellement utilisée pour les tests de corrosion des alliages d'aluminium et des aciers inoxydables.

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

III .5 Tests d'immersion en milieu corrosif

Une série d'échantillons ont été polis et immergés dans la solution corrosive de NaCl à 3.5 % pour des durées différentes de 3, 8, 15, 21 et 30 jours respectivement afin de suivre l'évolution de la corrosion en fonction du temps et du milieu d'immersion. Cette corrosion a été évaluée par la microscopie optique, la microscopie électronique, EDAX ainsi que la diffraction des rayons X.

III .6 Caractérisations microscopiques

III .6.1 Techniques d'observation

Les moyens employés pour observer la morphologie et la microstructure des zones traitées sont la microscopie optique (MO) et la microscopie électronique à balayage (MEB). La microsonde électronique, couplée au MEB, en dispersion d'énergie (EDS) est utilisée pour analyser localement la composition chimique élémentaire.

III .6.1.1 La microscopie optique

Les analyses en microscopie optique ont d'abord concerné un revêtement non corrodé puis sur les revêtements ayant subi le test de corrosion.

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

L'avantage de ce microscope optique, outre sa grande facilité d'utilisation, est de permettre l'observation de grandes surfaces et de collecter ainsi une information globale sur l'aspect de la surface observée. Il est relié à un micro-ordinateur et permet l'observation des échantillons avec un grandissement qui varie de 5 à 1000 fois.



**Figure III .6: Microscope optique muni d'une caméra numérique
connecté à un micro-ordinateur.**

III .6.1.2 Traitement d'image

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

Après observation par le microscope optique, nous prenons les images obtenues sur l'ordinateur puis on les traite avec un logiciel de traitement d'image. Pour faire ce traitement on utilise le logiciel « image J » (cf. *figure III .7*).

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

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

- L'acquisition de l'image ;
- La sélection des zones d'intérêt ;
- La mesure ;
- L'interprétation des résultats.

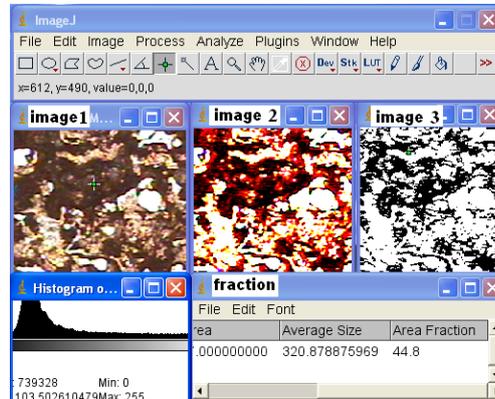


Figure III .7 : traitement d'image par image J [4].

❖ Mesure de porosité et de taux d'oxyde

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

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

Cette binarisation de l'image permet d'isoler les objets dont les caractéristiques sont recherchées (taille, densité surfacique, porosité....), mais reste cependant assez délicate à utiliser pour donner des résultats convenables, surtout dans le cas d'une porosité ouverte où l'on utilise le plus souvent la porosimétrie au mercure [5].

❖ Mesure de l'épaisseur

Les mesures de l'épaisseur ont été réalisées par analyse d'image en utilisant le mode « Distance » avec le logiciel KS phase AREA [4].

III .6.1.3 Microscope électronique à balayage

La morphologie et la microstructure des couches superficielles ont été observées avec un microscope électronique à balayage (MEB) JEOL JSM-6380 au laboratoire du CREDEG de la SONELGAZ .

L'échantillon est soumis à un bombardement d'électrons émis par un filament de tungstène dans une colonne maintenue sous vide. Ces électrons dits "primaires" sont focalisés sur l'échantillon. Les images de microscopie électronique sont formées à partir des électrons secondaires ou des électrons rétrodiffusés. Le premier mode de fonctionnement est le plus utilisé. La profondeur de pénétration des électrons primaires est de l'ordre de quelques centaines de nanomètres. Le second mode de fonctionnement utilise les électrons rétrodiffusés dont l'énergie est supérieure aux électrons secondaires. L'énergie de ces électrons est telle qu'ils proviennent d'épaisseurs variant de 10 à 100 nm, ce qui augmente le contraste de composition.

III .6.2 Microsonde électronique EDS

Le spectromètre de dispersion en énergie EDS (Energy Dispersive Spectrometer) fonctionne par conversion de l'énergie du photon en paires électron-trou dans une diode, ou détecteur solide, constituée par un cristal de silicium dopé au lithium Si(Li). Lorsqu'un photon X pénètre dans le détecteur, il engendre des paires électron-trou qui permettent le passage d'un courant électrique sous forme d'une impulsion. La hauteur de chaque impulsion étant proportionnelle à l'énergie de chaque photon, il est ainsi possible de discriminer, d'après leur énergie, les photons X émis par l'échantillon analysé.

L'analyse EDS permet de connaître la composition élémentaire qualitative et quantitative d'un échantillon, par discrimination des énergies et comptage des photons X émis par la région de l'échantillon bombardée par le faisceau d'électrons. Toutefois, cette technique ne permet pas de détecter les éléments de plus petit numéro atomique tel que le carbone.

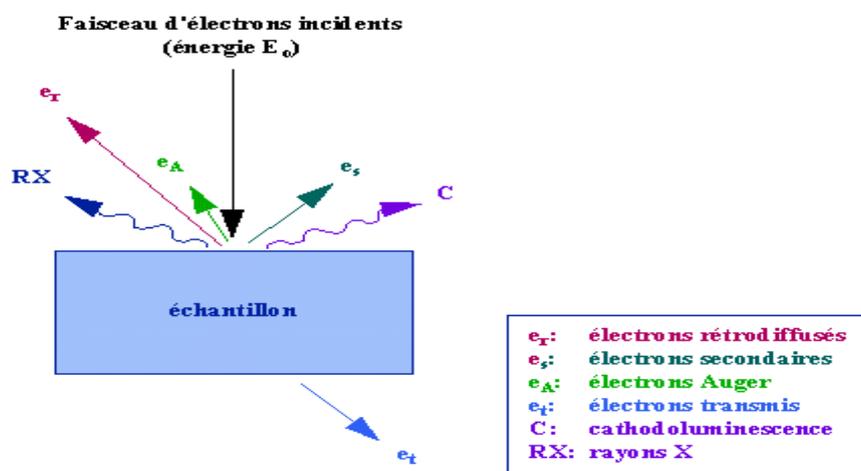


Figure III .8: Interaction électron/matière [20].

III .7. Diffraction des rayons X

Les rayons X sont produits par l'interaction d'électrons avec une cible métallique. Ces électrons sont émis par un filament chauffé par effet Joule. Ils sont accélérés par un champ électrique créé par une différence de potentiel entre une cathode constituée par le filament et une anode constituée par la cible (l'échantillon). Cette technique consiste à soumettre l'échantillon à un faisceau de rayons X, et à récupérer le signal diffracté par les atomes qui forment les plans cristallins (hkl) à chaque fois que la loi de BRAGG est vérifiée :

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

n : ordre de la diffraction.

λ : longueur d'onde du faisceau de rayon X.

d : distance interréticulaires.

θ : angle de diffraction.

Pour que la diffraction se produise, il faut que les ondes diffractées par les différents plans soient en phase, c'est à dire que la différence de marche des rayons rencontrant ces plans soit égale à un nombre entier. Dans ce cas, l'angle suivant lequel le faisceau de **rayons X** est dévié est égal à l'angle d'incidence θ et est caractéristique de la distance interplanaire ou interréticulaire d . Si l'on connaît la longueur d'onde du faisceau de **rayons X**, on peut mesurer à partir de l'angle θ l'équidistance d et ainsi identifier la structure du cristal [20]

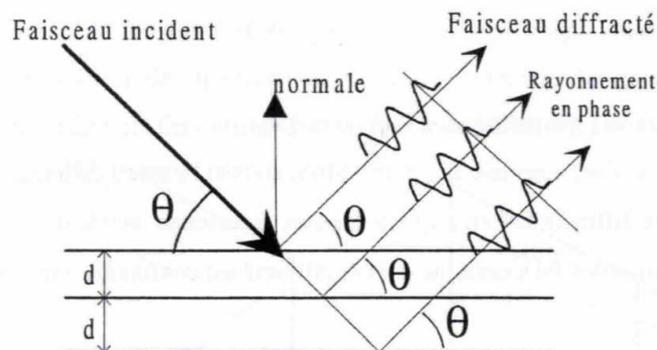


Figure III.9. Diffusion des photons X.

III .8 Teste de la microdureté

La détermination de la microdureté HV a été réalisée au département métallurgie (ENP) par un Microduromètre INSTRONWOLPERT TESTOR (cf. figure III .10).



Figure III .10 : Microduromètre INSTRONWOLPERT TESTOR [4].

Cet essai consiste à mesurer l'empreinte faite dans une partie du dépôt. Les mesures de la microdureté des dépôts ont été effectuées sur des surfaces ou des coupes polies. Elles ont été réalisées avec un indenteur de type Vickers. Des charges de 100g ont été appliquées pendant 10 secondes pour le dépôt 55E. Les valeurs de dureté obtenues résultent de la moyenne de 20 mesures.

III .7.1 Principe

La microdureté Vickers consiste à enfoncer un pénétrateur en diamant de forme pyramidale de base carrée et d'angle 136° dans l'échantillon sous l'effet d'une charge, comme le montre dans la figure 29, après on obtient une empreinte. On mesure les diagonales de cette empreinte et on fait la moyenne puis on applique la loi :

$$HV = 0.1892 F / (d^2)$$

Où

F : charge appliqué ;

d : diagonales de l'empreinte.

Nous avons fait plusieurs essais pour l'échantillon sans immersion et pour l'échantillon immergé dans la solution NaCl pendant 30 jours.

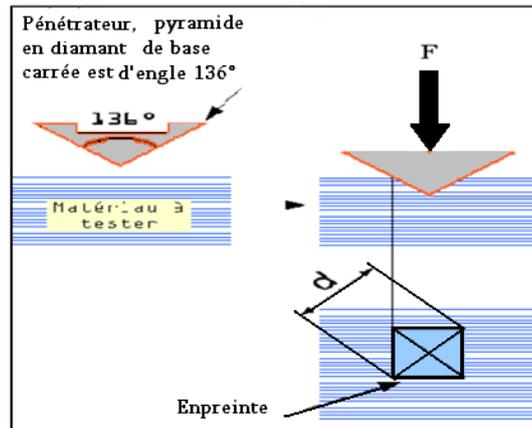


Figure III .11: principe de l'essai de dureté [4].

III .8 Conclusion

La corrosion des dépôts ainsi que d'autres propriétés ont été caractérisées par différentes techniques (microscopie optique, MEB, EDAX , RX, microdureté, etc.) qui nécessite une préparation des échantillons (polissage, nettoyage,...) dont la procédure a été soigneusement définie.

CHAPITRE

IV

Résultats

et

interprétations

RÉSULTATSET INTERPRÉTATION



IV.1 CARACTERISATION METALLOGRAPHIQUE

Dans ce chapitre nous présenterons la caractérisation métallographique des échantillons ainsi que tous les résultats d'analyse (la microscopie optique, MEB, EDAX , la diffraction des rayon X ainsi que la microdureté .

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

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

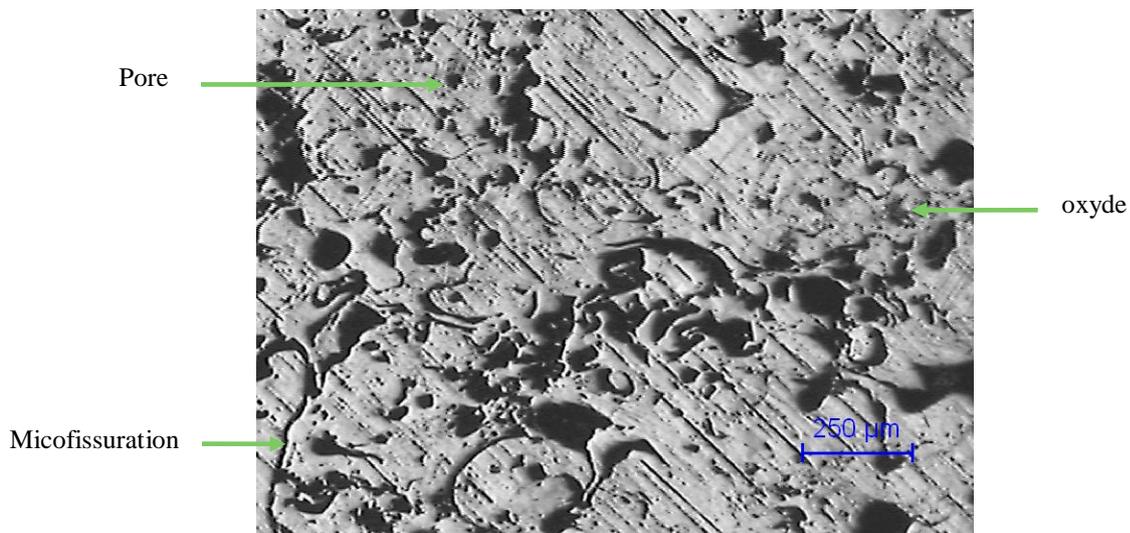
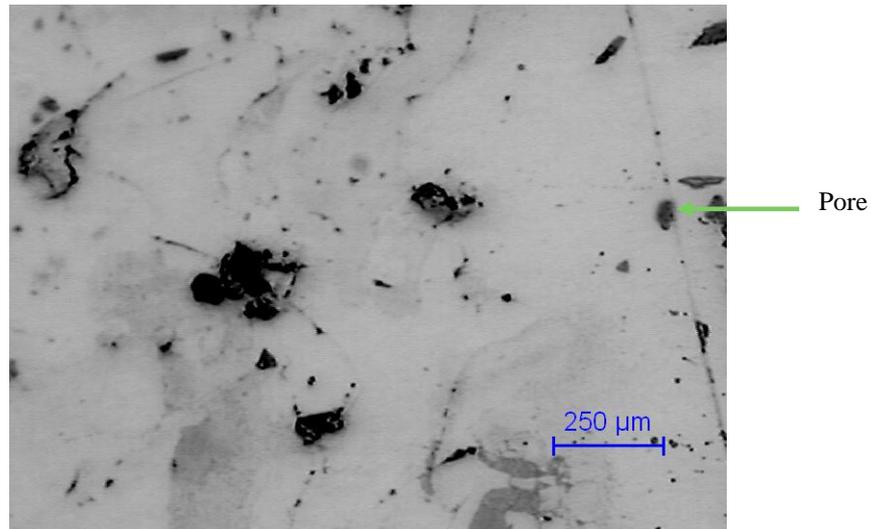


Figure IV.1 : Micrographie du dépôt 55E réalisé par projection thermique avec un Léger polissage ; G=50.



**Figure IV.2 : Micrographie du dépôt 55E réalisé par projection thermique pour ;
G ($\times 50$).**

La vue de l'interface du dépôt est décrite dans la figure IV.3. Elle présente des lamelles plus ou moins denses et peu compactes. Elle est plus claire et plus homogène que le substrat. La faible densité du dépôt ainsi que les défauts déjà cités sont sans doute liée aux paramètres de projection à savoir la vitesse, la pression et la distance de projection.

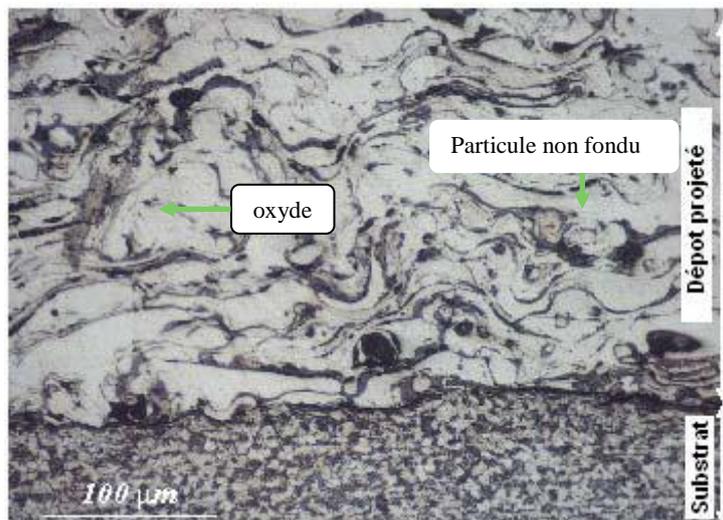


Figure IV. 3 : Micrographie de l'interface du dépôt [5].

IV.2 Mesure de porosité et de taux d'oxyde

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

Tableau IV.1: Evaluation du taux de porosité et d'oxydes dans le dépôt [5]

Mesure	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Porosité	13.67	9.83	23.02	24.87	8.88	6.84	20.13	24.52	9.31	19.36

Les résultats présentés permettent de déduire une porosité moyenne de 16,04. L'image présentée dans les figures (IV.1- IV.3), et l'évaluation du taux de porosité et d'oxydes montrent que :

Le dépôt est poreux et contient des oxydes et des inclusions ; ces défauts sont sans doute apparus pendant le processus de projection et au moment de la solidification des lamelles. En effet, la projection thermique a été réalisée dans une atmosphère ambiante et sans aucune protection additionnelle et aussi dans cette méthode, l'air est employé pour atomiser et projeter les particules fondues vers le substrat et cela entraîne une forte teneur en oxydes dans les dépôts de matériaux ou d'alliages métalliques.

Le dépôt est constitué de différentes particules qui percutent le substrat et s'y aplatissent partiellement ou entièrement fondues. Certaines particules arrivent même à l'état solide et peuvent réduire la dureté et la qualité du dépôt. Ce phénomène se produisant à cette étape de solidification détermine la force d'adhérence du revêtement au substrat.

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

IV.3 Mesure de l'épaisseur

Les valeurs de l'épaisseur obtenues résultent de la moyenne de 10 mesures réalisées sur différentes parties des échantillons. La valeur moyenne trouvée est de 0.2 mm soit environ 200µm.

IV.4 Résultats de l'essai de microdureté

Les valeurs de microdureté du substrat varient entre 180 et 200 HV_{0.1} et la microdureté de dépôt sans immersion a une valeur moyenne d'environ 435 HV_{0.1} dû à sa microstructure métallographique tandis que la microdureté de dépôt après immersion pendant 30J est égale à 502 HV_{0.1}. Cette augmentation de microdureté est due à l'augmentation de taux d'oxyde.

IV.5 Résultats des tests d'immersion

Rappelons que les tests d'immersion ont été réalisés sur la face du dépôt d'acier inoxydable 55E qui a été préalablement préparée. Le milieu concerné par cette étude est la solution de NaCl à 3,5% ; et que les temps d'immersion sont de 3, 8, 15, 21 et 30 jours successivement.

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

S du dépôt avec apparition du substrat selon le cas.

Notons que selon que les échantillons soient immergés dans la solution NaCl pendant 3, 8, 15, 21 et 30 jours, ils seront désignés respectivement par :

- **NaCl-3J:** pour l'échantillon immergé dans la solution de **NaCl** à 3,5% pendant **3 jours**.
- **NaCl-8J:** pour l'échantillon immergé dans la solution de **NaCl** à 3,5% pendant **8 jours**.
- **NaCl-15J:** pour l'échantillon immergé dans la solution de **NaCl** à 3,5% pendant **15 jours**.
- **NaCl-21J:** pour l'échantillon immergé dans la solution de **NaCl** à 3,5% pendant **21 jours**.
- **NaCl-30J:** pour l'échantillon immergé dans la solution de **NaCl** à 3,5% pendant **30 jours**.

IV.5.1 Analyse morphologique

Cette partie du chapitre est consacrée à l'étude de la forme, taille et densité des piqûres. Comment évoluent-elles dans les différents temps d'immersion.

L'échantillon sans immersion

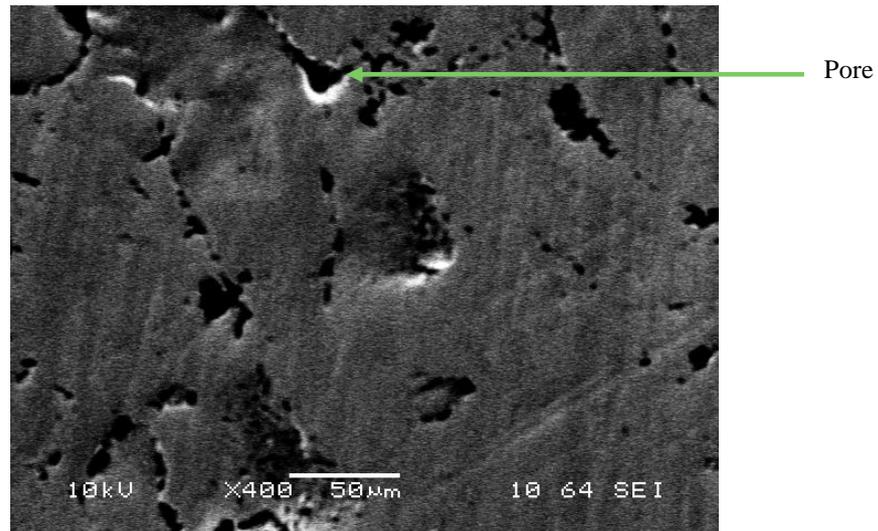


Figure IV.4 : Image de l'échantillon sans immersion ; prise au MEB ;G (× 400).

L'échantillon (NaCl-3J)

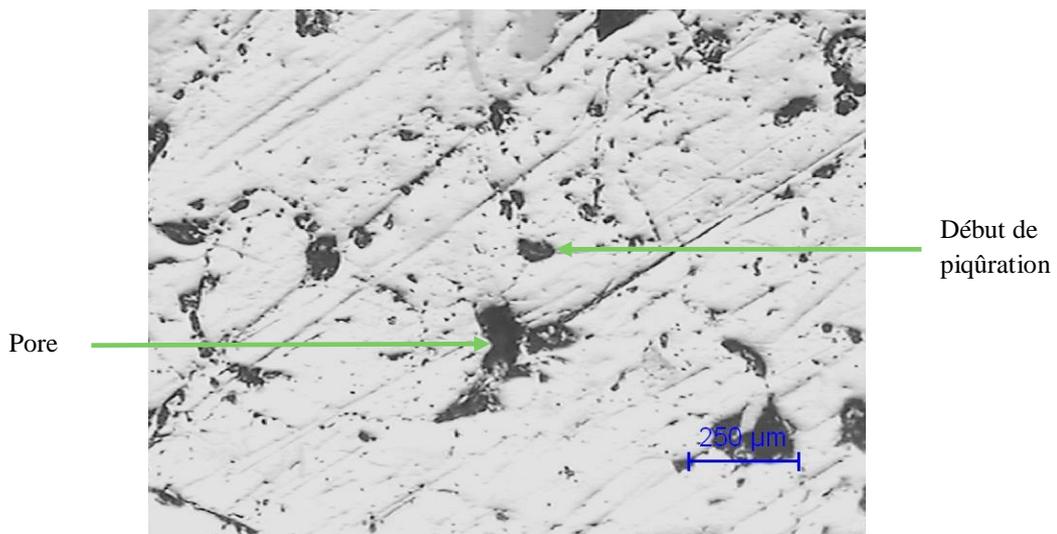


Figure IV.5 : Image de l'échantillon (NaCl-3J) ;G (× 50) .

On constate qu'un début de corrosion partielle commence à apparaître sous des taches noires due à une réaction chimique de genre $Fe \rightarrow Fe^{+2} + 2 e^-$ et le dépôt apparaît sous une couleur blanche. Les taches noires qu'on voit représentent le début de la corrosion par piquette (cf. figure IV.5).

L'échantillon (NaCl-8J)

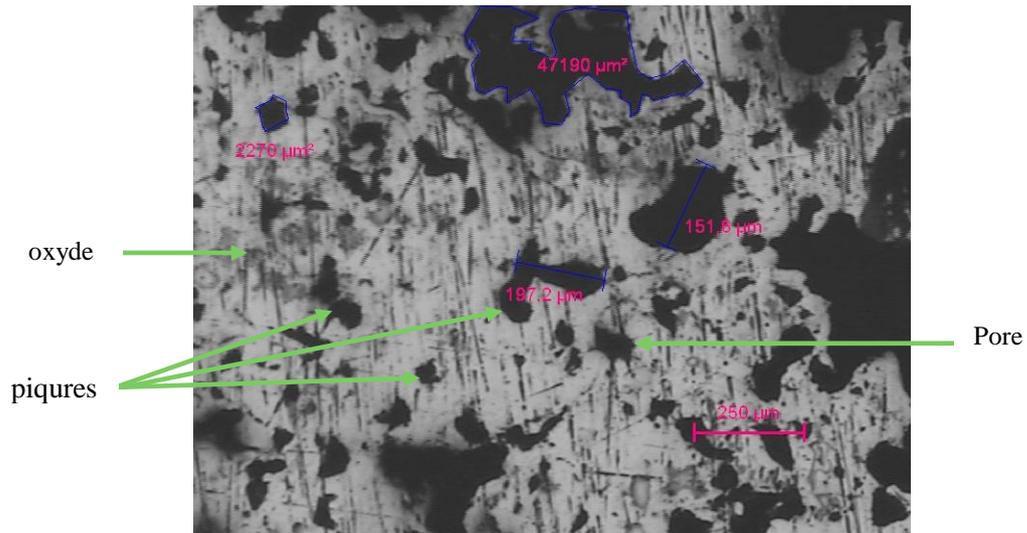


Figure IV.6 : Image de l'échantillon (NaCl-8J) ;G (× 50) .

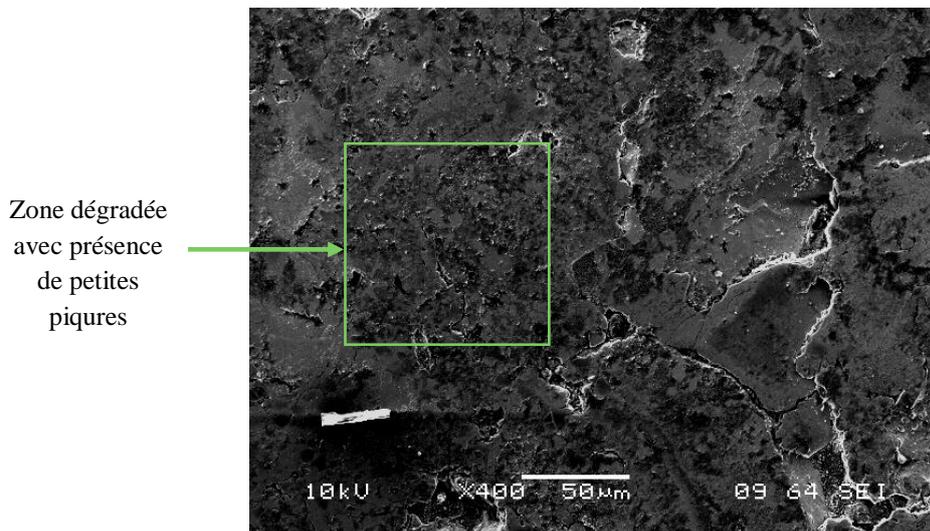


Figure IV.7 : Image de l'échantillon (NaCl-8J) ; prise au MEB ;G (× 400) .

Pour cet échantillon immergé pendant 8 jours, On remarque que la corrosion continue à se propager dans le dépôt. Les piques sont plus nombreuses et grandes par rapport à l'échantillon précédent. Donc le taux de la corrosion augmente toujours (cf. figure IV.6).

L'échantillon (NaCl-15J)

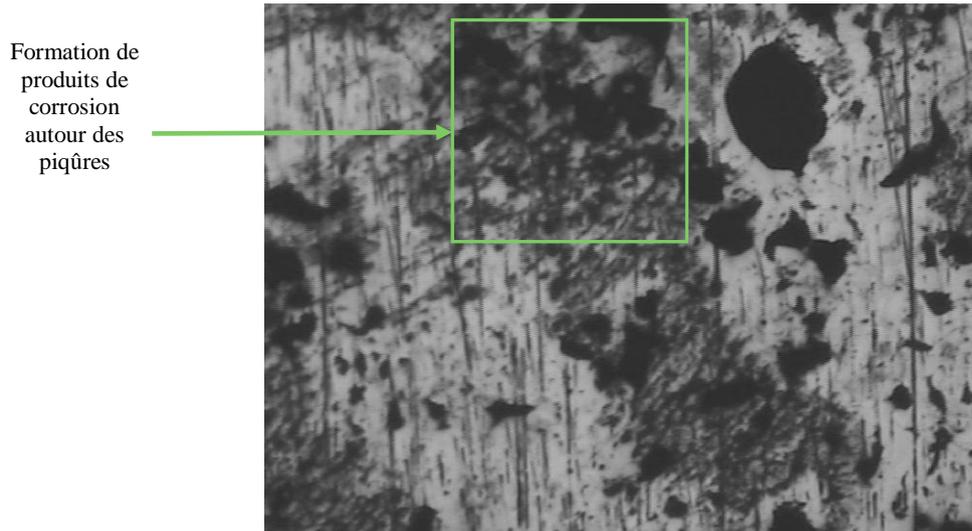


Figure IV.8 : Image de l'échantillon (NaCl-15J) ;G ($\times 50$).

Pour cet échantillon, la corrosion est encore plus importante. Le temps a permis de dénuder d'avantage le substrat au détriment de la dégradation par piqûres du dépôt. La surface de contact entre le substrat et la solution est plus importante et les piqûres de corrosion de dépôt sont plus grandes et plus profondes et aussi on observe l'oxydation du fer (cf. figure IV.8).

L'échantillon (NaCl-21J)

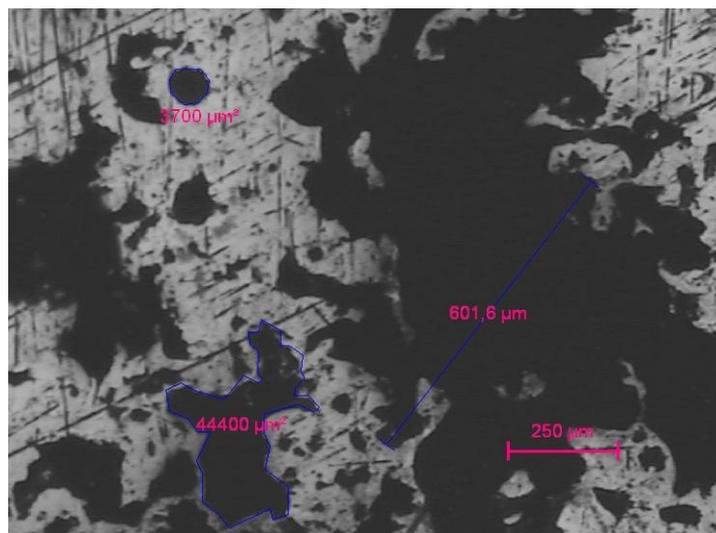


Figure IV.9 : Image de l'échantillon (NaCl-21J) ; G ($\times 50$).

Pour cet échantillon, la surface de contact entre le substrat et la solution est plus importante que l'échantillon précédent et les piqûres de corrosion de dépôt sont plus grandes et plus profondes, et la dégradation est très localisée (cf. figure IV.9).

L'échantillon (NaCl-30J)

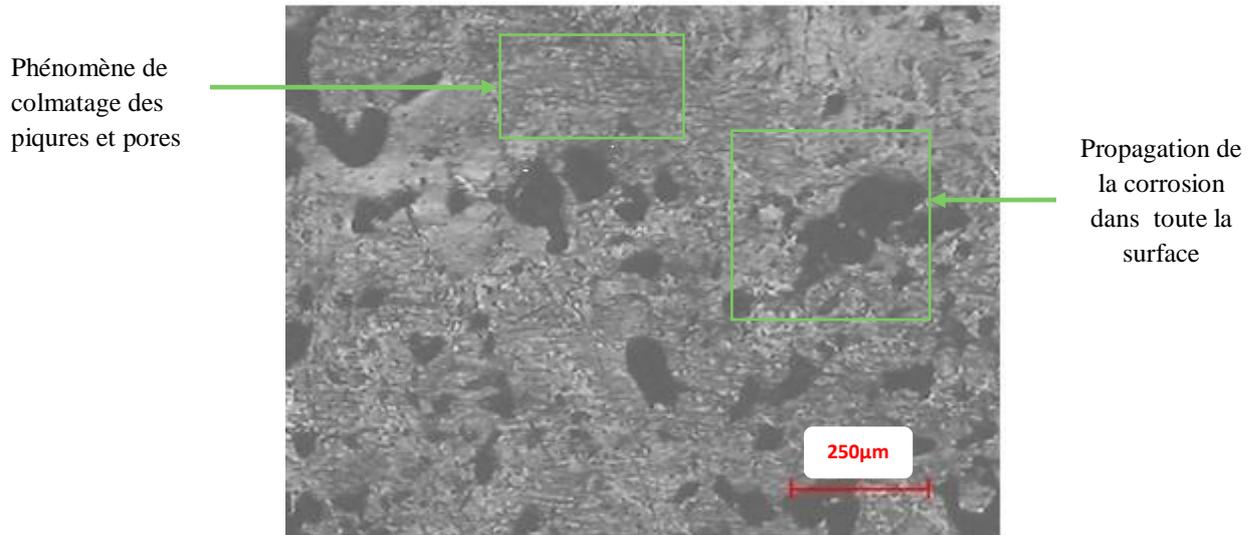


Figure IV.10 : Image de l'échantillon (NaCl-30J) ; G (× 50).

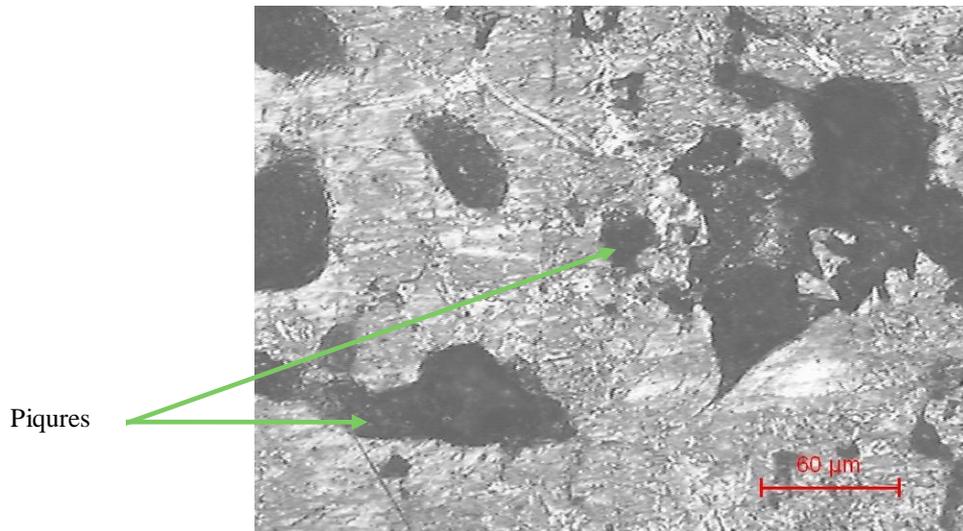


Figure IV.11 : Image de l'échantillon (NaCl-30J) ; G (× 100) .

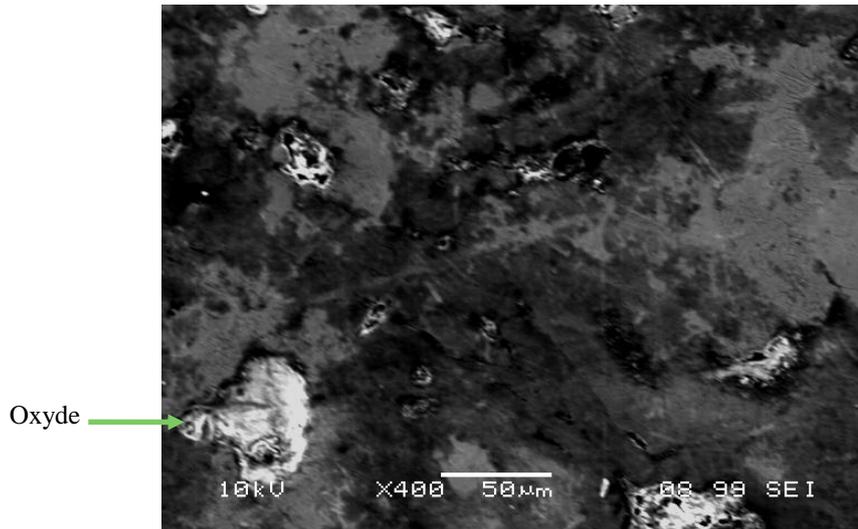


Figure IV.12 : Image de l'échantillon (NaCl-30J) ; prise au MEB ; G ($\times 400$).

Pour ce temps d'immersion, on observe une couche noire à l'œil nu. L'oxydation du fer qui donne une couche d'oxyde de fer, forme la rouille et aussi elle touche toute la surface.

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

IV.5.2 Synthèse

En conclusion, on peut dire que le mécanisme de corrosion de dépôt 55 E projeté à l'arc électrique commence par des petites piqûres locales pour des temps d'immersion faibles.

On remarque la présence des piqûres et des cavités, concentrées surtout au niveau des hétérogénéités et des défauts de surface du dépôt.

Les piqûres prennent naissance aux endroits favorables à la piquration (pores, microcavités). Ces derniers constituent des chemins pouvant mener l'électrolyte jusqu'au substrat pour l'attaquer. Le temps d'immersion est un facteur accentuant cette corrosion, pourvue qu'il y ait présence initiale de pores profonds dans le dépôt.

Les dépôts de 8,15, 21 et 30J montrent des zones les plus touchées par la corrosion. La taille des zones dégradées est relativement plus importante. Le substrat est de plus en plus mis à nu surtout dans les endroits où a eu lieu le découpage.

Les défauts et les pores que présentent les dépôts sont la cause principale des piqûres. Il y'a lieu de noter aussi que les zones dégradées sont superficielles et affectent uniquement le dépôt sans toucher le substrat. Le substrat est touché là où le dépôt est fin. L'épaisseur du dépôt est un paramètre très important pour une bonne tenue à la corrosion.

La corrosion devient de plus en plus importante en fonction du temps et se propage en donnant lieu à l'apparition d'autres piqures qui grandissent en volume et en profondeur.

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

IV.6 Résultats de l'analyse des images par « image j » [4]

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

Tableau IV.2 : taux de corrosion dans la solution de NaCl [4].

Temps (jour)	3	8	15	21	30
Taux (%)	31.1	38.6	49.8	66.5	70.5

Les valeurs présentées dans les deux tableaux ont permis de tracer les courbes présentées dans la figure IV.13 pour la solution NaCl

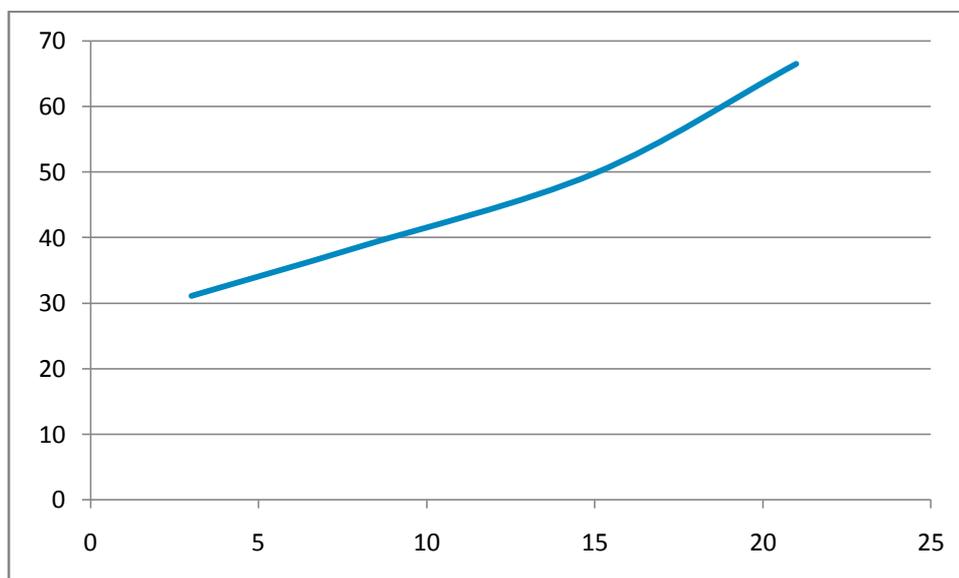


Figure IV.13 : Evolution du taux de corrosion en fonction du temps d'immersion [4]

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

IV .7 Analyse par diffraction des rayons X

Le spectre de diffraction des RX du dépôt 55E montre la présence de composés métalliques combinés à l'oxygène et des oxydes de Fer (Voir figure IV-14).

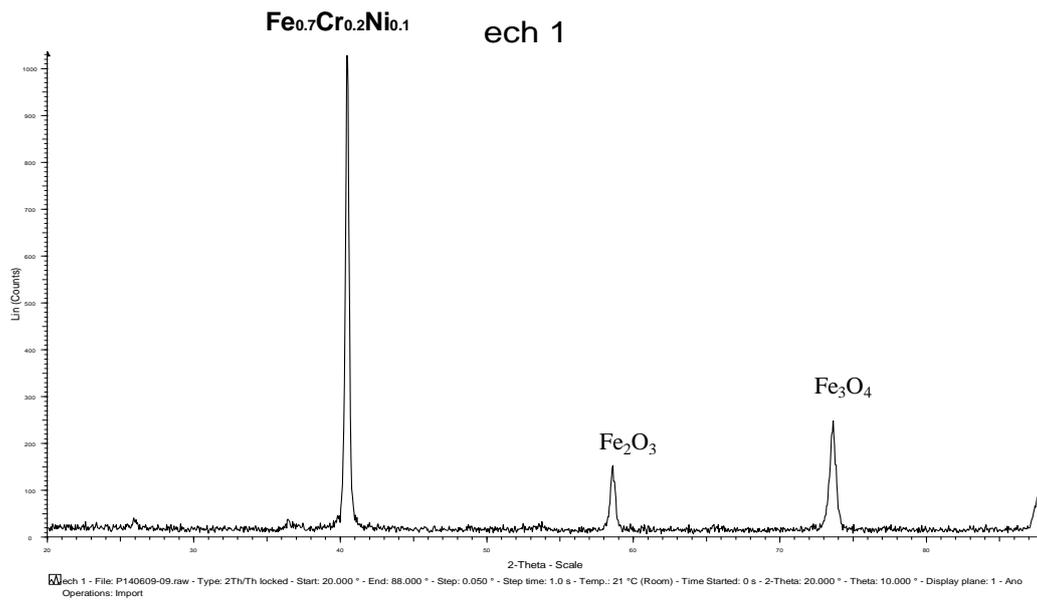


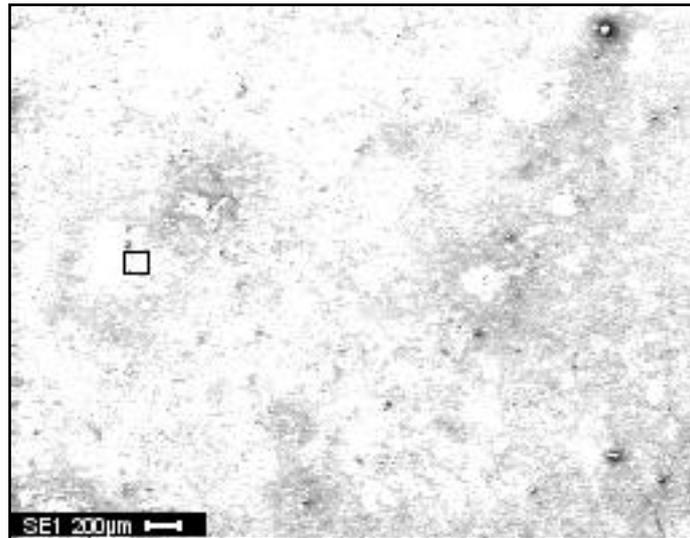
Figure IV.14 : Spectre de diffraction des RX du dépôt55E.

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

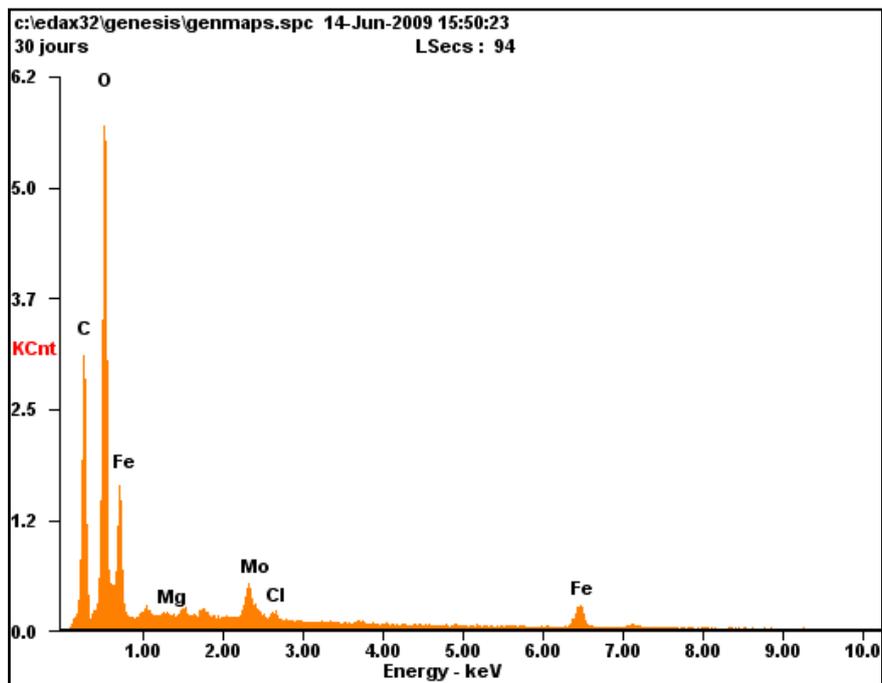
IV .8 Résultats de l'analyse par EDAX

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

L'échantillon (NaCl-30J)

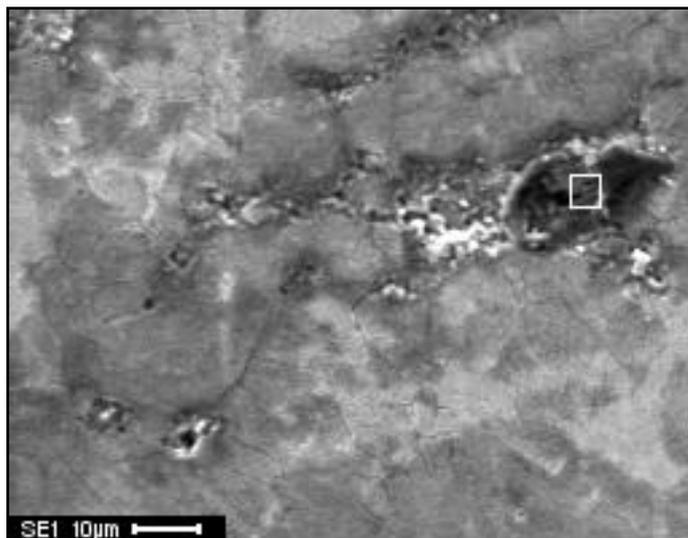


(1) KV 10.0 MAG 33 TILT 0.0 MICRONS PER PIXY 13.788

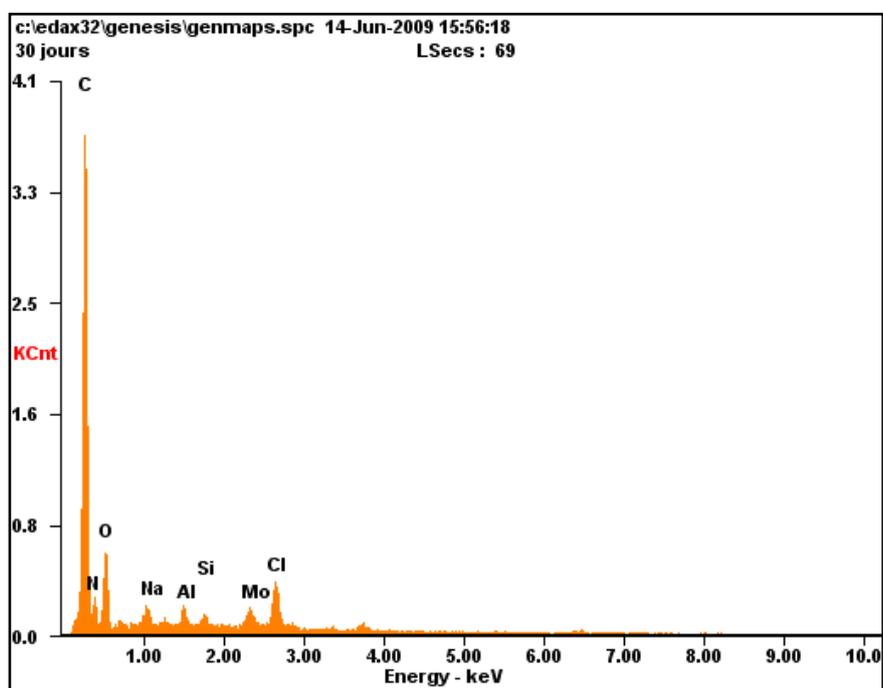


(2)

Figure IV.15 : Microscopie au MEB (1) de l'échantillon (NaCl-30J) associée à l'EDAX (2)
(Tache blanche)



(1) KV 10.0 MAG 1200 TILT 0.0 MICRONS PER PIXY 0.379



(2)

Figure IV.16 : Microscopie au MEB (1) de l'échantillon (NaCl-30J) associée à l'EDAX (2)
(Tache noire)

Les dégradations observées sur la surface des différents dépôts (pour des temps d'immersion différents) sont de deux aspects : l'un mat et l'autre brillant comme indiqué sur les micrographies IV.15 et IV.16.

Des analyses EDAX montrent que les petites zones mates sont de soufre, alors que les zones brillantes sont des oxydes ; et aussi c'est une dégradation plus profonde donnant accès et apparition du substrat.

Le taux élevé de carbone dans les spectres des différentes figures et l'absence des éléments Cr, Ni montrent qu'il s'agit bel et bien du substrat XC18.

CONCLUSION



Conclusion générale

Les procédés de projection thermique font maintenant partie de la panoplie des techniques de traitements de surface préconisées par les bureaux d'études.

La projection thermique permet d'élaborer des dépôts par empilement de particules accélérées à plus ou moins grande vitesse et chauffées à plus ou moins haute température sur un substrat.

Le dépôt réalisé par cette méthode présente une microstructure lamellaire et il contient des porosités et des oxydes. En effet si la présence d'oxydes dans le dépôt se traduit généralement par une élévation de sa dureté, elle entraîne aussi sa fragilisation car les lamelles oxydées sont généralement peu ou mal liées.

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

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

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

Le présent travail a permis de mettre en relief l'importance de la qualité du choix de la nuance d'acier industriel pour des utilisations dans un milieu agressif tel que le NaCl.

L'objectif de ce travail était la caractérisation par microscopie optique et EDAX de la corrosion de dépôts inoxydables immergés dans une solution de NaCl 35%.

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

- 1) L'observation micrographique du dépôt a révélé une structure lamellaire typique des dépôts projetés thermiquement. La structure est plus ou moins hétérogène, avec une porosité moyenne de 16.04.
- 2) La diffraction des RX du dépôt a confirmé l'éventualité d'une oxydation partielle des éléments d'alliage et d'une transformation de phases pendant la projection.
- 3) La caractérisation microscopique optique et au MEB des dépôts séjournés a révélée la présence de dégradations très localisées, concentrées aux endroits favorables à la piqûration (pores, fissures et microcavités). Les zones dégradées sont superficielles et

Conclusion générale

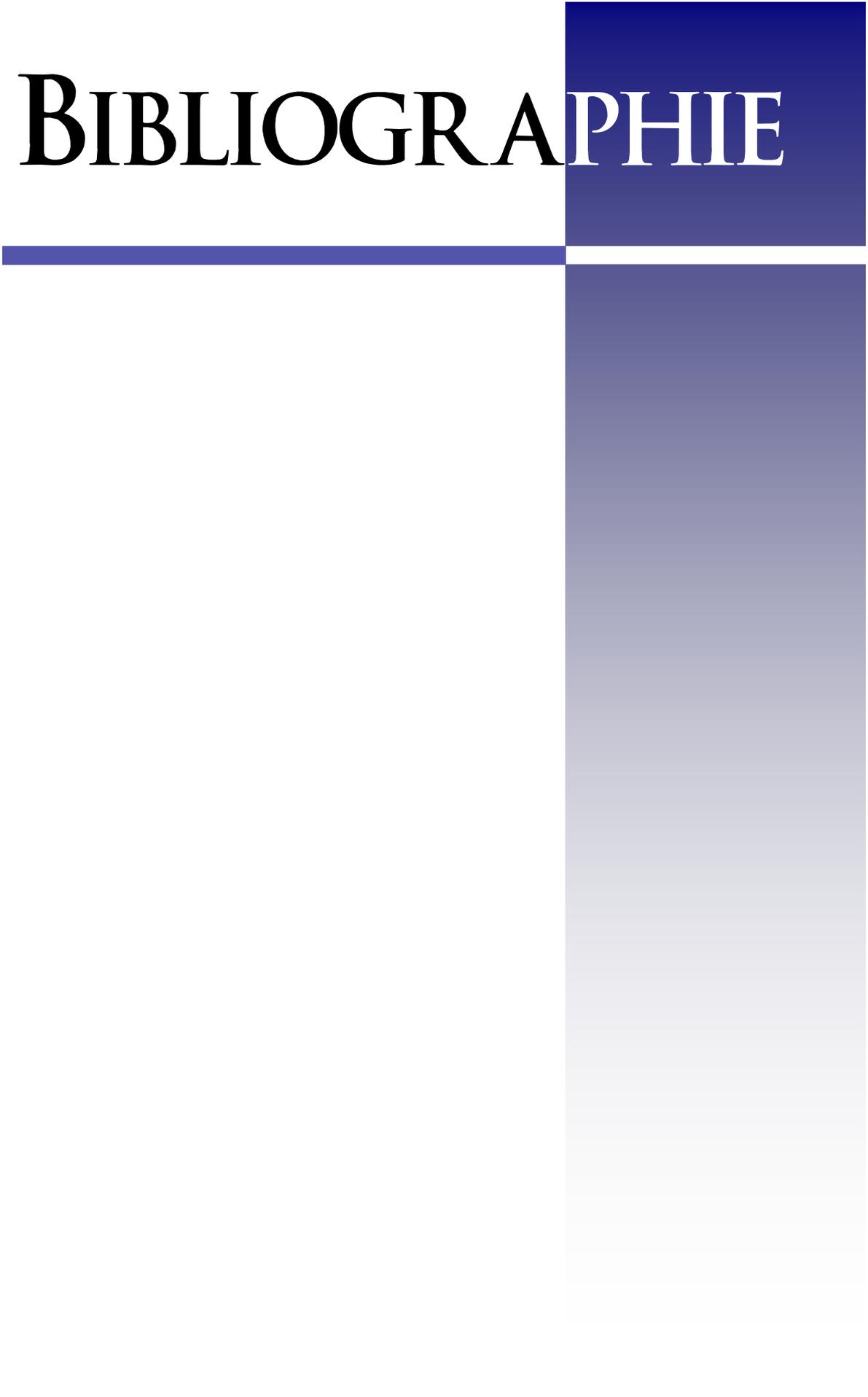
affectent le dépôt et peuvent atteindre le substrat et surtout aux endroits où l'épaisseur est fine.

Les différents défauts générés pendant le processus de projection ainsi que la forte porosité et le taux d'oxydes étaient à l'origine de cette attaque corrosive. D'autant plus que le taux élevé d'oxydes diminue la passivité des dépôts et affecte leur tenue à la corrosion.

On peut dire que l'utilisateur, dans le cadre de l'exploitation de la projection thermique est confronté à plusieurs problèmes au niveau de l'interface et pour y remédier et comme recommandations, il faut que certains points soient développés à savoir l'influence :

- 1) Des paramètres opératoires (la distance de projection, l'angle de tir) sur les propriétés mécaniques du dépôt ;
- 2) Des traitements thermiques (post de traitement) après la projection, qui servent à éliminer les phases métastables et qui permettent d'homogénéiser la structure et de réduire le taux d'oxydes et de pores ;
- 3) La réalisation de dépôts d'épaisseur assez importante ;

BIBLIOGRAPHIE



[1] **A.KELLAI ;**

« *Etude De La Biocorrosion Dans Un Milieu Marin (Bejaia Et Boumerdes)* », mémoire de fin d'études, Ecole Nationale Polytechnique, Juin 2006.

[2] **M.ELBESSEGI ;**

« *Elaboration Et Caractérisation Des Multi-Matériaux Projeté Thermiquement A Base D'alliage D'aluminium* », mémoire de fin d'études, Ecole Nationale Polytechnique, Juin 2007.

[3] **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, 2004.

[4] **M.BENDJEDIA ;**

« *Etude De La Corrosion D'un Acier Inoxydable Réalisé Par Projection Thermique* », mémoire de fin d'études, Ecole Nationale Polytechnique, Juin 2008.

[5] **D. DJEZIRI ;**

« *Comportement Electrochimique D'un Dépôt En Acier Inoxydable Réalisé Par Projection Thermique* », thèse de Magister, Ecole Nationale Polytechnique, 2007.

[6] http://fr.wikipedia.org/wiki/Projection_thermique

[7] **A. PRONER ;**

« *Revêtement Par Projection Thermique* », technique de l'ingénieur, M1645, 2005.

[8] **L. PAWLOWSKI ;**

« *Dépôts Physiques Techniques, Microstructures Et Propriétés* », Ed PPUR 2003.

[9] **M.F BEN ETTOUIL ;**

« *Modélisation Rapide Du Traitement De Poudres En Projection Par Plasma D'arc* », thèse pour obtenir le grade de Docteur de l'Université de Limoges , Thèse N°8, 2008.

[10] <http://www.surfatec.org/procedes/arc.htm>

[11] <http://www.advanced-coating.com/projection-plasma.htm>

[12] <http://www.advanced-coating.com/projection-arc.htm>

[13] Stéphane VALETTE ;

« *Influence de la préoxydation d'un acier sur l'adhérence de son revêtement en alumine déposé par voie plasma thermique* », thèse pour obtenir le grade de Docteur de l'Université de Limoges , Thèse N°50, 2004.

[14] Y. ELHACHI ;

« *Etude Par Microscopie A Force Atomique De L'état De Surface D'un Dépôt De Titane Sur L'inox AISI 316L* », mémoire de fin d'études, Ecole Nationale Polytechnique, Juin 2008.

[15] O. BARRAU ;

« *Étude Du Frottement Et De L'usure D'acier À Outils De Travail À Chaud* », thèse pour obtenir le grade de Docteur de l'Institut National Polytechnique de Toulouse, 2004.

[16] M. SHAIRA ;

« *Caractérisation Non Destructive De La Transformation Martensitique De L'acier 304L Induite Par Déformation Cyclique* », thèse pour obtenir le grade de Docteur de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon ,Thèse N°2006-ISAL-0087 , 2006.

[17] L . ROUIBAH ;

« *Etude Electrochimique Et Morphologique De La Piqûration De L'acier Inoxydable Austénitique 316L* », mémoire de fin d'études, Ecole Nationale Polytechnique, Juin 2006.

[18] L. AVRIL ;

« *Elaboration De Revêtements Sur Acier Inoxydable Simulation De La Fusion Par Irradiation Laser* », thèse pour obtenir le grade de Docteur de L'école Nationale Supérieure D'arts Et Métiers , N° 2003-16, 2003 ;

[19] A.C ABDELOUAHAB ;

« *Caractérisation Métallurgique Et Electrochimique Des Tubings A 13% Chrome* », mémoire de fin d'études, Ecole Nationale Polytechnique, Juin 2008.

[20] S. BOUGHANEM ;

« *Etude De La Soudabilité De L'acier Inoxydable Duplex2205 En Condition De Fatigue Thermique* », mémoire de fin d'études, Ecole Nationale Polytechnique, Juin 2008.

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

[22] <http://www.edu.upmc.fr/chimie/chiminorga/TechExp/CV/CV.html> 200

[23] S. JOURNAUX ;

« *Évaluation De L'endommagement De Pièces Métalliques Par Analyse D'image : Endommagement Par Piqûre De Corrosion ,Endommagement Par Fluage* », thèse pour obtenir le grade de Docteur de l'Université De Bourgogne, juillet 1999.

[24] P.J. CUNAT ;

« *Aciers Inoxydables, Propriétés Et Résistance A La Corrosion* », Technique de l'ingénieur, M4541 ,2005.

[25] D.LANDOLT ;

« *Traité Des Matériaux Vol 12: Corrosion Et Chimie De Surfaces Des Métaux* », Ed. Presses polytechniques et universitaires romandes, 1993.

[26] J-J.LAMOUREUX ;

« *Précis De Corrosion, Ed. Beauchemin* », 1994.

[27] N. AOURASSE ;

« *Etude De L'influence De L'acidification Sur La Corrosion Des Tubings A 13% Chrome (Cr) Et De Son Inhibition* », thèse pour obtenir le grade de Docteur ,2008

[28] G. FONTANA ;R

«*Corrosion Engineering*», Third edition, Mars 1988.

[29] O. FORSÉN ;

«*Electrochemical Methods In Corrosion Research* », Ed. Eyrolles1993.

[30] D.CHIDAMBARAMA, C.R. CLAYTONA, M.R. DORFMANB ;

« *Evaluation Of The Electrochemical Behavior Of HVOF-Sprayed Alloy Coatings. Journal Of Surface & Coatings Technology* », 176 (2004) 307–317.

[31] J-L.CROLET et G.BÉRANGER ;130

« *Corrosion En Milieu Aqueux Des Métaux Et Alliages* », Techniques de l'ingénieur, M 150, 2005.

[32] ;

«*Fiche D'information Des Aciers Inoxydable*»

[33]F.GUENDOUIZI ;S.BOUGHANEM

« *Les techniques de contrôle non destructif, Laboratoire de métallurgie* », rapport de stage , 2008.