

Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene- Alger
Faculté de Génie Mécanique et Génie des Procédés
Département : Science des Matériaux

Mémoire

Pour l'obtention du Diplôme de Magister en Mécanique
Option : Génie des Surfaces

Présentée par : M^{elle} Ouassila REDJDAL

Thème

Elaboration et caractérisation microstructurale,
mécanique et électrochimique de dépôts FeCr réalisés
par projection thermique sur substrat en acier de type
XC38

Soutenu le 06 / 07 / 2011 devant le jury composé de :

M ^r . S. LEBAILI	Professeur	USTHB	Président
M ^r . S. ABDI	Professeur	USTHB	Directeur de thèse
M ^r . D. NIBOU	Professeur	USTHB	Examineur
M ^r . B. DJERDJAR	Maitre de conférences/A	USTHB	Examineur
M ^r . B. ZAID	Maitre de recherche/A	CRND	Examineur

*« Tout problème, une fois qu'il est résolu,
paraît très simple »*

Paulo Coelho (Manuel du Guerrier de la Lumière)

*À mes parents
Ma grand mère
Mes frères et sœurs.*

Remerciements

Mon travail s'est déroulé à l'Entreprise de Réparation Naval « ERENAV », l'« ACMP », le Centre de Recherche des Technologies Avancées « CDTA », l'Ecole Militaire Polytechnique « EMP », le Centre de Recherche Nucléaire de Draria « CRND » et l'Université Houari Boumediene « USTHB ».

Ce travail n'aurait pu être mené à bien sans l'aide de nombreuses personnes qui ont accepté de m'accueillir dans leurs laboratoires, fait confiance et autoriser à utiliser le matériel qui m'était nécessaire. Je vais essayer de les remercier en commençant par ordre de réalisation du travail.

Je tiens à remercier Monsieur I. Redjda de m'avoir fourni tout les produits (poudre à projeter, acétone, éthanol...) et moyens nécessaires à la réalisation de ce travail;

Je remercie Messieurs les Responsables, Ingénieurs et Techniciens de :

- L'« ERENAV » - Atelier Turbocompresseur, A. Sali, M. S. Tabti, T. Azaz, H. Rabia pour leur aide à l'élaboration des dépôts ;
- L'« ACMP »- A. Mezghrani, S. Dougane pour la préparation des portes échantillons ;
- Le « CDTA » - Division des Milieux Ionisées et Atelier Mécanique, K. Henda, T. Kerdja, T. Madoun, B. Guedouar, Y. Khereddine, F. Hamid, Hamissi, M. Zekara, H. Bouldjennet, Khelifa pour toutes les étapes de préparation des échantillons (découpage, polissage..) et méthodes de caractérisation (diffraction des rayons X et microscopie optique) ;
- L'« EMP »- Département Mécanique, A. Yousnadj, K. Necib ; pour les mesures de microdureté et tests d'adhérence ;
- Le « CRND »- Laboratoire de Corrosion, A. Magnouche, D. Saidi, B. Zaid, S. Hadji, S. Boutarfaia, A. Habbache pour les tests électrochimiques et d'adhérence.
- L'« USTHB »- Monsieur Akretche, Laboratoire Mécanique, K. Taibi, pour la séance de microscopie électronique à balayage, L. Faghi de m'avoir autorisé à utiliser le broyeur.

Je tiens à remercier Monsieur S. Abdi, de m'avoir proposé un sujet sur l'élaboration de dépôts $Fe_{65}Cr_{35}$ par projection thermique HVOF.

La réalisation du sujet proposé m'a permis de découvrir plusieurs centres de recherches, entreprises, fournisseurs de produits, ateliers mécaniques....

Je remercie également l'ensemble des membres du jury pour avoir accepté de juger mon travail.

En premier lieu, je remercie monsieur S. Lebaili, professeur à l'USTHB, qui m'a fait l'honneur de participer au jury d'examen et de l'avoir présidé.

Mes remerciements s'adressent également à monsieur D. Nibou, et à monsieur B. Djerdjar, pour leurs participations au jury de ce mémoire comme examinateurs et pour les remarques constructives qui feront avancer ce projet. A Monsieur B. Zaid, je présente mes remerciements pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail, sa disponibilité scientifique, les conseils et remarques qu'il m'a donnés et sa participation au jury.

Mes remerciements vont également aux personnels techniques et étudiants de l'USTHB : bibliothèques Physique, Chimie et Mécanique, Mme Hassiba, Souhila...

Remerciements

Résumé

Abréviations

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction

Chapitre I : *ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE*

I-1. Généralités sur la projection thermique

- I-1-1. Principe de la projection thermique et description des différents procédés d'élaboration des dépôts..... 3
 - I-1-1-1. Les traitements de surface..... 3
 - 1. Introduction..... 3
 - I-1-1-2. La projection thermique..... 4
 - I-1-1-3. Les différentes techniques de projection..... 5
 - 1. Projection par flamme..... 6
 - 2. La projection à haute vitesse HVOF..... 8
 - 3. Canon à détonation..... 9
 - 4. Projection par arc fil..... 9
 - 5. Projection par plasma..... 9

I-2. Structure et caractéristiques des dépôts obtenus par projection thermique- étalement des particules et mécanismes d'adhésion

- I-2-1. Introduction..... 11
- I-2-2. Notions de mouillabilité..... 11
 - 1. Relation de Young..... 11
 - 2. Travail d'adhésion..... 12
 - 3. Les paramètres contrôlant la qualité des dépôts..... 13
- I-2-3. Morphologie des particules écrasées..... 13
- I-2-4. La réalisation des dépôts..... 14
- I-2-5. Structure et caractéristiques des dépôts..... 16
- I-2-6. Mécanisme d'adhésion des dépôts au substrat..... 16

I-3. Méthode de préparation de surface pour la projection..... 18

- I-3-1. Mesure de rugosité..... 18
 - 1. L'écart arithmétique moyen R_a 18
 - 2. Hauteur maximale de saillies et creux R_y 18
 - 3. La profondeur de rugosité moyenne R_z 19
 - 4. L'écart quadratique moyen 19

I-4. Analyse des porosités générées lors de la projection thermique..... 20

- I-4-1. Types de porosités..... 20

I-5. Détermination des propriétés mécaniques..... 20

- I-5-1. Essais de micro-dureté..... 20
- I-5-2. Essai d'adhérence par traction..... 22

I-5-3. Mesure des contraintes résiduelles.....	23
I-6. Comportement électrochimique.....	24
I-6-1. Corrosion en milieu aqueux.....	24
I-6-2. Différents types de corrosion.....	26
I-6-3. Techniques électrochimiques.....	27
1. Mesure du potentiel de corrosion libre.....	27
2. Courbes de polarisation potentiodynamique et cyclique	28
3. Mesure de la résistance de polarisation	29
4. Détermination de la vitesse de corrosion.....	30
5. Mesure d'impédance électrochimique.....	30

Chapitre II : LES ALLIAGES FER-CHROME

II-1. Système fer-chrome.....	33
II-2. Oxydation du fer et de l'alliage Fe-Cr.....	34
1. Oxydation du fer.....	35
2. Oxydation de l'alliage Fe-Cr.....	36
3. Corrosion humide.....	36
II-3. Etat d'art des dépôts à base Fe-Cr.....	36
II-3-1. Domaines d'utilisation des alliages Fe-Cr.....	36
1. Généralité.....	36
2. Utilisation du chrome et des alliages à base de Fe-Cr comme revêtement protecteur.....	36

Chapitre III: PARTIE EXPÉRIMENTALE

III-1. Matériaux d'étude.....	42
III-1-1. Elaboration de la poudre « mélange Fe_x-Cr_y ».....	42
III-1-2. Substrat utilisé.....	43
III-2. Appareillage de projection thermique par flamme oxyacétylénique	43
III-2-1. Réalisation du dépôt « Paramètres de projection thermique ».....	44
III-3. Technique de préparation de surface avant et après dépôt.....	45
III-3-1. Préparation des substrats par sablage pour la projection.....	45
1. Rugosité.....	45
2. Préparation de surface avec une sous couche d'accrochage.....	46
3. Préchauffage du substrat avant projection.....	47
III-4. Préparation des échantillons revêtus pour les différentes caractérisations.....	48
III-4-1. Découpage des échantillons par électroérosion.....	48
III-4-2. Enrobage et polissage.....	48
III-4-3. Dimensions des échantillons utilisés.....	48
III-5. Détermination des propriétés mécaniques.....	49
III-5-1. Mesure de la Microdureté.....	49
III-5-2. Essai d'adhérence par traction.....	50
III-5-1-1. Protocole expérimentale.....	50
III-5-1-2. Préparation d'un porte échantillon.....	52
III-5-3. Mesure de contraintes résiduelles.....	52

III-5-3-1. Procédure expérimentale.....	52
III-6. Protocole opératoire des essais électrochimique.....	54
III-6-1. Conditions expérimentales.....	54
1. Matériaux et milieu.....	54
2. Préparation des électrodes de travail.....	55

Chapitre IV: RESULTATS ET DISCUSSIONS

CARACTÉRISATION MICROSTRUCTURALE

IV-1. Matériaux utilisés.....	56
IV-2. Mesure de rugosité.....	56
IV-2-1. Influence de la rugosité de surface du substrat.....	57
IV-2-2. Influence de la variation de l'épaisseur du dépôt sur sa rugosité de surface....	58
IV-3. Observation Microscopique des dépôts réalisés.....	58
IV-3-1. Observation au microscope optique.....	59
IV-3-2. Observation au Microscope à Balayage- MEB.....	59
IV-4. Estimation du profil de répartition des éléments.....	64
IV-5. Estimation du taux de porosités.....	64
IV-5-1. Traitement d'images.....	65
1. Conversion de l'image couleur en une image à niveaux de gris.....	62
2. Protocole expérimentale.....	62
3. Résultats expérimentaux et interprétations.....	65
IV-6. Diffraction des Rayons X (DRX).....	68

CARACTÉRISATION MÉCANIQUE

IV-7. Mesure de la microdureté.....	70
IV-7-1. Influence de la variation d'épaisseur sur la microdureté des dépôts.....	70
IV-7-2. Influence de la sous couche d'accrochage sur la microdureté des dépôts.....	71
IV-7-3. Indentation à l'interface dépôt/substrat	73
IV-8. Essai d'adhérence par traction	74
IV-9. Mesure des contraintes résiduelles.....	76
IV-10. Réalisation d'éprouvettes de traction.....	77

CARACTERISATION ELECTROCHIMIQUE

IV-11. Détermination des propriétés chimique « Comportement en corrosion électrolytique ».....	78
IV-11-1. Description de l'équipement de corrosion électrolytique.....	78
IV-11-2. Protocole expérimental suivi.....	78
IV-11-2-1. Observation optique des couches d'oxydes.....	78
IV-11-2-2. Analyse de l'interface dépôt/ solution	80
IV-11-2-3. Analyse des produits de corrosion par diffraction de rayons X.....	81

IV-11-3. Représentation et interprétation des résultats obtenus par l'analyse électrochimique.....	82
IV-11-3-1. Evolution du potentiel de corrosion E_{corr} au cours du temps.....	83
1-A. Effet de l'épaisseur du dépôt - (La première série).....	83
1-B. Etude de l'influence de la sous couche d'accrochage sur la variation du potentiel de corrosion – (La deuxième série).....	84
1-C. Etude de l'influence de la fine couche de résine formée sur le dépôt – (La troisième série).....	84
IV-11-3-2. Etude du comportement en corrosion des revêtements par polarisation.....	85
IV-11-3-3. Etude du comportement en corrosion des revêtements par mesure d'impédance électrochimique.....	97
IV-11-3-4. Résistance de polarisation- Vitesse de corrosion.....	100
IV-11-4. Conclusion.....	101

Conclusion générale et perspective103

Références bibliographiques

Annexes

Résumé.

Une variété de revêtements métalliques et céramiques sont disponibles pour protéger les surfaces métalliques de l'usure, des hautes températures et des environnements corrosifs. Ces revêtements sont élaborés par de nombreuses techniques de projection thermique. Dans ce travail, des dépôts FeCr ont été élaborés par projection thermique à flamme en utilisant une poudre préparée par broyage mécanique; ces revêtements ont été utilisés pour améliorer la résistance des surfaces en acier XC38 particulièrement contre la corrosion humide. Une variété de tests ont été employés pour évaluer la performance de ces revêtements en variant plusieurs paramètres à savoir la rugosité de surface des substrats, l'épaisseur des revêtements et par l'ajout d'une sous couche d'accrochage à base de Nickel. La caractérisation microstructurale a permis d'estimer le taux de porosités fermées de ces dépôts qui est de 2 à 3%, très faible par rapport à celui cité dans la littérature, de même qu'un taux élevé en chrome a été observé pour les dépôts de faibles épaisseurs. Les propriétés mécaniques des revêtements ont été caractérisées par des mesures de microdureté, tests d'adhérence et estimation des contraintes résiduelles. Une analyse électrochimique complète a également été réalisée pour caractériser la résistance à la corrosion humide en milieu chloruré. De même que des observations des surfaces et coupes transversales après test de corrosion ont été réalisés afin de confirmer les résultats obtenus.

Abstract.

A variety of metallic and ceramic coatings are available to protect the metal surfaces of high temperature, wear and corrosive environments. These coatings are produced by many thermal spray techniques. In this work, FeCr deposits were prepared by thermal spray flame using a mechanical milled powder. These coatings have been used to enhance corrosion resistance of XC38 steel surfaces. A variety of tests were used to evaluate the performance of these coatings by varying several parameters: the roughness of the substrate, the thickness of coatings and by adding a Ni based bond coating. The microstructural characterization has shown that the porosities level of these coatings was about 2 to 3%, very low compared to that cited in the literature, and a high level of chromium was observed for thinner coatings. The mechanical properties of coatings were characterized by microhardness, adhesion tests and residual stresses. A complete electrochemical analysis was also carried out to characterize corrosion resistance in NaCl solution. Observations of the surfaces and cross sections of coatings after corrosion test were performed to confirm the results.

ملخص

مجموعة متنوعة من التغليف المعدني متوفرة لحماية الأسطح المعدنية من درجات الحرارة العالية و التآكل البيئي. في هذه الدراسة، استعملنا التغليف المعدني لحماية الأسطح المعدنية XC38. باستعمال بودرة FeCr المحضرة بطريقة الطحن الميكانيكي، وهذا لحماية الأسطح خاصة من التآكل البيئي. وقد استخدمنا تجارب عديدة لتحديد جودة هذا النوع من التغليف، وهذا بتغيير شروط عديدة مثل خشونة الأسطح، سمك التغليف و استخدام تغليف أولي مكون من Ni. و الجدير بالذكر أن هناك عوامل أخرى ذات تأثير رئيسي على خصائص هذا النوع من التغليف و خاصة الجزيئات الغير مذابة. نسبة الأكسجين و المسميات الموجودة في التغليف. وقد تم البحث في خصائص جزيئات المواد كقياس نسبة المسميات، تحديد صلابة التغليف و قوة الترابط. كما أجرينا اختبارات كهر و كيميائية لتحديد مقاومة تآكل التغليف.

Abréviations

APS : Atmosphère Plasma Spraying

b_a et b_c : Les coefficients de Tafel

B.S.E : Les électrons rétrodiffusés (Back Scattering Electron)

C_d : Condensateur de couche double

Chrome hexavalent : le chrome se trouve au degré d'oxydation 6

d_{hkl} : La distance inter réticulaire des plans

DRX : Diffraction des rayons X

EDX: Energy Dispersive X-ray Analysis

E_{corr} (V/ECS) : Potentiel de Corrosion en Volts par rapport à l'Electrode au Calomel Saturé

E_{ocp} : Potentiel de corrosion à circuit ouvert

E_{piq} : Potentiel de piquêre

HV : la dureté Vickers

HVOF: High Velocity Oxy Fuel

HVAF: High Velocity Air Fuel

I_{corr} (mA): Courant de Corrosion

MEB : Microscope Electronique à Balayage

MPY : mils/year, milli inch/year, 1mpy= 25.4microns/an

Paramètres de rugosité

R_a : L'écart arithmétique moyen (Roughness average)

R_y : Hauteur maximale de saillies et creux

R_z : La profondeur de rugosité moyenne

R_q :L'écart quadratique moyen (RMS- root mean square)

Corrosion

R_p : Résistance de polarisation

R_{tc} : Résistance de transfert de charge

R_e : Résistance de l'électrolyte

$Re(Z)$: Partie réelle de l'impédance électrochimique dans le plan de Nyquist

$Im(Z)$: Partie imaginaire de l'impédance électrochimique dans le plan de Nyquist

SCA: Sous Couche d'Accrochage

S.E : Les électrons secondaire (Secondary Electron)

VPS : Vaccum Plasma Spraying

λ : Longueur d'onde

Liste des Figures et Tableaux

LISTE DES FIGURES

Figure I-1. Organigramme de certains procédés de revêtements de surface.....	3
Figure I-2. Schéma du processus de création des dépôts.....	4
Figure I-3. Schéma du procédé de la projection thermique.....	5
Figure I-4. Différentes techniques de projection thermique.....	5
Figure I-5. Représentation schématique d'une flamme oxyacétylène.....	6
Figure I-6. Schéma de la projection par flamme.....	7
Figure I-7. Schéma de principe d'une torche HVOF.....	8
Figure I-8. Principe du procédé de projection plasma.....	10
Figure I-9. Représentation de l'angle de contact.....	12
Figure I-10. Représentation des cas de mouillage avec les angles correspondants.....	12
Figure I-11. Schéma d'écrasement de la particule.....	13
Figure I-12. Schéma de conduction de chaleur dans un contact particule étalée/substrat.....	14
Figure I-13. Différents types d'étalement des particules selon Houben a- type crêpe, b- type fleur, c- particule explosée.....	15
Figure I-14. Schéma du principe de construction 3D d'un dépôt obtenu par projection thermique.....	16
Figure I-15. Accrochage mécanique d'une particule sur des aspérités.....	17
Figure I-16. Représentation des différents paramètres d'amplitude d'un profil de rugosité (R_a , R_y et R_z).....	19
Figure I-17. Représentation de l'influence de la rugosité sur la formation d'un dépôt.....	19
Figure I-18. Représentation d'une porosité fermée.....	20
Figure I-19. Test d'indentation des couches épaisses (a) et minces (b).....	21
Figure I-20. Représentation d'une indentation.....	21
Figure I-21. Assemblage d'une éprouvette pour l'essai de traction selon la norme ASTM C-633.....	22
Figure I-22. Déformation du substrat et du dépôt en fonction du type de contrainte.....	23
Figure I-23. Principe de mesure du rayon de courbure.....	24
Figure I-24. Représentation schématique d'un processus électrochimique de corrosion par pique.....	25
Figure I-25. Représentation schématique de quelques formes de corrosion par piques.....	26
Figure I-26. Suivi de potentiel libre en fonction du temps.....	28
Figure I-27. Les domaines de la courbe de passivation d'un des échantillons étudiés.....	28
Figure I-28. Courbe de polarisation « aller » et « retour »- Détermination des potentiels de piques E_{piq} et de protection E_{pr}	29
Figure I-29. Représentation schématique d'une courbe densité- potentiel (Coordonnées semi-logarithmique) et des droites de Tafel.....	30
Figure I-30. Circuit équivalent d'un système électrochimique.....	31
Figure II-1. Diagramme d'équilibre de l'alliage Fe-Cr.....	33
Figure II-2. Représentation schématique de l'oxydation du fer.....	34
Figure II-3. Schéma de l'oxydation d'un alliage Fe-Cr à haute température.....	35
Figure II-4. Diffractogrammes des alliages FeCr à 34.5% en Cr (ayant subi des recuits à différentes températures).....	38

Figure II-5. Diffractogramme du dépôt FeCr avec ajout d'une sous couche d'accrochage déposé sur un acier.....	39
Figure II-6. Observation MEB d'une coupe transversale du dépôt FeCr	40
Figure II-7. Mesure de microdureté le long de la coupe transversale du dépôt FeCr.....	40
Figure III-1. Schéma de l'installation de projection utilisée.....	44
Figure III-2. Représentation schématique de la torche DS 8000.....	44
Figure III-3. Test illustrant l'influence de la rugosité de surface sur l'adhérence dépôt.....	46
Figure III-4. Représentation illustrant les empreintes de micro dureté prise selon une l rectiligne le long de la coupe transverse réalisée.....	49
Figure III-5. Exemple illustrant les étapes suivies pour la prise des mesures de microdureté....	50
Figure III-6. Courbe obtenue pour la colle utilisée.....	51
Figure III-7. Cylindre creux utilisé afin d'assurer l'alignement des échantillons à encoller.....	51
Figure III-8. Porte échantillon conçu spécialement pour assurer l'alignement de l'éprouvette...	52
Figure III-9. Représentation des différentes étapes de mesures des contrai résiduelles.....	53
Figure III-10. Allure des courbes de polarisation aller-retour obtenus.....	54
Figure III-11. Représentation de l'enrobage d'un échantillon non revêtu.....	55
Figure IV-1. Image MEB de la surface de l'acier XC38 après attaque au Nital.....	56
Figure IV-2. Représentation MEB de la surface d'un dépôt.....	60
Figure IV-3. Représentation MEB des porosités et microfissures en surface.....	60
Figure IV-4. Coupe transverse de l'échantillon (1).....	62
Figure IV-5. Coupe transverse près de l'interface de l'échantillon (1).....	62
Figure IV-6. Coupe transverse de l'échantillon (2).....	63
Figure IV-7. Représentation d'une particule partiellement fondue présentant des oxydes.....	63
Figure IV-8. Profil de concentration de l'interface substrat/ dépôt à la surface.....	64
Figure IV-9. Image d'un dépôt observé par microscope optique et analysé.....	66
Figure IV-10. Traitement de l'image obtenue par MEB.....	67
Figure IV-11. Diffractogramme de l'échantillon revêtu	68
Figure IV-12. Représentation des profils de microdureté des échantillons A-C-G en fonction de leurs épaisseurs.....	70
Figure IV-13. Représentation des profils de microdureté de deux dépôts A et B de mêmes épaisseurs.....	71
Figure IV-14. Représentation à 3D des profils de microdureté des dépôts de différentes épaisseurs.....	73
Figure IV-15. Indentation Vickers à l'interface substrat et revêtement.....	74
Figure IV-16. Types de courbes obtenues pour le test d'adhésion	75
Figure IV-17. Type de contrainte et déformation engendrées dans notre cas d'étude.....	76
Figure IV-18. Éprouvettes de traction réalisées.....	77
Figure IV-19. Représentation de quelques échantillons (a) ayant subi des tests de corrosion (b) ainsi que les solutions récupérées.....	79
Figure IV-20. Micrographie de la surface des électrodes à la fin des tests de corrosion.....	80
Figure IV-21. Coupes transverses observées par microscope optique réalisées sur les échantillons après les tests de corrosion	81
Figure IV-22. Composition des films formés sur le dépôt.....	82
Figure IV-23-a. Superposition des courbes de corrosion.....	86
Figure IV-23-b. Superposition des courbes de polarisation des échantillons.....	86
Figure IV-23-c. Superposition des courbes d'impédance des échantillons.....	86
Figure IV-24-a. Superposition des courbes de corrosion.....	87
Figure IV-24-b. Superposition des courbes de polarisation des échantillons.....	87

Figure IV-24-c. Superposition des courbes d'impédance des échantillons.....	87
Figure IV-25-a. Superposition des courbes de corrosion.....	88
Figure IV-25-b. Superposition des courbes de polarisation des échantillons.....	88
Figure IV-25-c. Superposition des courbes d'impédance des échantillons.....	88
Figure IV-26. Histogramme comparant les courants de corrosion des échantillons étudiés.....	97
Figure IV-27. Représentation schématique d'un acier revêtu en présence de l'électrolyte.....	98
Figure IV-28. Représentation schématique d'un acier revêtu en présence d'une sous couche d'accrochage.....	99
Figure IV-29. Représentation schématique d'un dépôt entièrement imprégné de résine.....	99
Figure IV-30. Histogramme comparant les résistances de polarisation des échantillons étudiés	100
Figure IV-31. Histogramme comparant les vitesses de corrosion, des échantillons étudiés.....	100

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I-1. Caractéristiques des techniques de déposition par projection thermique.....	10
Tableau I-2. Paramètres de projection.....	11
Tableau I-3. Composants utilisés pour modéliser le comportement électrochimique des matériaux.....	32
Tableau II-1. Composition du mélange de poudre utilisé comme sous couche d'accrochage....	39
Tableau III-1. Caractéristiques du matériau à projeter.....	43
Tableau III-2. Composition chimique de l'acier XC 38.....	43
Tableau IV-1. Valeurs de rugosité des substrats.....	57
Tableau IV-2. Valeurs des rugosités des dépôts d'environ 400µm.....	57
Tableau IV-3. Valeurs de rugosité pour différentes épaisseur des dépôts.....	58
Tableau IV-4. Taux de porosité en fonction de l'épaisseur des dépôts observés par microscope optique.....	66
Tableau IV-5. Taux de porosité des dépôts observés par MEB.....	67
Tableau IV-6. Valeurs des contraintes nécessaires à la rupture du dépôt.....	74
Tableau IV-7. Résultats de l'estimation des contraintes résiduelles par méthode de rayon de courbure.....	76
Tableau IV-8. Paramètres électrochimiques des échantillons.....	83

INTRODUCTION

La demande industrielle pour l'amélioration de la résistance à l'usure, aux effets de la température, à la corrosion etc... de pièces, tant mécaniques que de structures, est en constante croissance, afin de réduire les pertes considérables liées à ces phénomènes. Parmi les moyens utilisés à cette fin, les traitements de surface occupent une place de taille. Ces traitements correspondent à l'ensemble des opérations physiques, chimiques ou électrochimiques, qui ont pour conséquence de modifier la structure ou l'aspect des matériaux, en vue de les adapter à des conditions d'utilisation données. Parmi ces traitements de surface, citons les dépôts obtenus par voie sèche qui ont des domaines d'utilisation très diversifiés. Ces revêtements comprennent soit les dépôts chimiques et physiques en phase vapeur permettant de réaliser des dépôts de faibles épaisseurs allant généralement de 3 à 20 μm , soit les dépôts par projection thermique dont l'avantage essentiel est l'obtention de couches plus épaisses (supérieure à 100 μm) sans limitation de choix des matériaux projetables.

Depuis de très nombreuses années, le chromage par électrodéposition a été largement utilisé dans l'industrie pour la résistance à l'usure et à la corrosion [1]. De nos jours, son utilisation est de plus en plus remise en question à cause de l'impact environnemental qu'a ce procédé électrochimique. Les revêtements mis en forme par projection thermique ne donnent pas lieu à la production de sous-produits toxiques (le chrome hexavalent). Cette technique est performante et ceci tout en n'ayant pas le même impact environnemental [2-4] et connu pour sa simplicité de mise en œuvre avec un investissement moindre pour l'équipement technique.

Le matériau choisi comme revêtement pour cette étude, est un mélange de poudre de fer et chrome. Le substrat à protéger est un acier à basse teneur en carbone, l'acier XC38. Cette association acier/dépôt (Fe-Cr) présente un intérêt particulier pour le remplacement de la technique du chrome dur, et peut conférer de bonnes propriétés d'usages : résistance aux agressions chimiques, à l'usure et à la corrosion à hautes températures [5]. Une concentration supérieure à 15% en chrome est connue pour ses propriétés de résistance à la corrosion humide.

L'adhésion des dépôts élaborés est la caractéristique essentielle du système. En effet, un dépôt peut disposer de meilleures propriétés, s'il n'adhère pas au substrat il est sans valeur. C'est pourquoi nous avons consacré une importante partie aux phénomènes d'adhésion. La première étape consiste à définir les conditions liées à la rugosité de surface des substrats et l'épaisseur des dépôts à utiliser. Cette première étude comporte:

- L'influence de la rugosité de surface du substrat sur la qualité de l'étalement des particules, en mesurant la rugosité de surface des dépôts et par leur observation au microscope électronique à balayage;
- L'influence de la variation de l'épaisseur des dépôts sur leur rugosité de surface.

Ces deux premiers points étudiés jouent un rôle crucial sur le taux de porosités ainsi que les microfissures induites lors de la formation des dépôts et par suite sur leurs propriétés mécanique et électrochimique.

La seconde étape est l'étude de l'influence de l'ajout d'une sous couche d'accrochage et de l'imprégnation des dépôts de fine couche de produit polymérique dans le but d'améliorer

particulièrement les caractéristiques anticorrosifs des dépôts par colmatage des défauts de surfaces.

Il est à noter qu'avant chaque expérience un protocole bien défini et des précautions ont été prise pour mener à bien chaque expérience, que se soit avant la réalisation du dépôt (sablage, préchauffage du substrat et utilisation de porte échantillons) ou avant chaque test de caractérisation (découpage par électroérosion, enrobage, polissage...) dans le but de garantir la fiabilité et la reproductibilité des résultats.

Ce travail s'articule autour de deux parties. La première sera consacrée à une revue bibliographique qui devrait permettre de faire le point sur les modèles généraux des traitements de surface, processus de projection thermique, des mécanismes d'étalement des particules et d'adhésion des dépôts ainsi qu'un chapitre destiné à la présentation des travaux réalisés dans ce contexte, c'est-à-dire l'élaboration de dépôts à base de Fe-Cr en utilisant le procédé de projection thermique. Elle sera suivie d'une partie expérimentale composée de huit parties.

Les premières parties sont consacrées à la détermination du protocole expérimental à suivre pour la préparation des substrats avant projection ainsi que les paramètres liés à leur surface (rugosité, température, présence de sous couche d'accrochage...), de même qu'une présentation des matériaux utilisés ainsi que de la procédure suivi pour la préparation des échantillons pour l'analyse, à savoir leur découpage par électroérosion, enrobage et enfin polissage a été réalisée.

Les cinq dernières parties se focalisent respectivement sur la caractérisation des dépôts réalisés du point de vue :

- Structurale et chimique (analyse par diffraction des rayons X, observation par microscopie optique et microscopie à électronique à balayage couplé à l'EDX, estimation du taux de porosités (caractérisation qualitative et quantitative) et tracé du profil de concentration) ;
- Mécanique (mesure de microdureté, test d'adhésion selon la norme ASTM C633, estimation des contraintes résiduelles par la méthode du rayon de courbure dite de Stoney, élaboration d'éprouvettes de traction) ;
- Electrochimique (au moyen du suivi de l'évolution du potentiel à circuit ouvert (OCP), du tracé des courbes de polarisation potentiodynamique et de l'impédance électrochimique. De même qu'une analyse par diffraction des rayons X des produits de corrosion et observation des coupes transversales des échantillons corrodés ont été réalisées).

Une analyse, interprétation et corrélation entre les résultats obtenus a été faite pour chaque chapitre. Enfin, une conclusion générale et des perspectives précéderont la section de référence bibliographique, qui sera suivie d'annexes.

Chapitre I

I. Généralités sur la projection thermique

1- PRINCIPE DE LA PROJECTION THERMIQUE ET DESCRIPTION DES DIFFERENTS PROCEDES D'ELABORATION DES DEPOTS

- *Les traitements de surface ;*
- *Les différents procédés de projection thermique ;*

2- STRUCTURE ET CARACTERISTIQUES DES DÉPÔTS OBTENUS PAR PROJECTION THERMIQUE

- *Mouillabilité ;*
- *Morphologie des particules écrasées.*

I-1. PRINCIPE DE LA PROJECTION THERMIQUE ET DESCRIPTION DES DIFFERENTS PROCEDÉS D'ÉLABORATION DES DÉPÔTS

I-1-1. Les traitements de surface

1. Introduction

La recherche de propriétés de surface spécifiques sur les pièces en service, dont les conditions d'emploi sont de plus en plus sévères, a poussé au développement de nouveaux procédés (plasma, canon à détonation, HVOF High Velocity Oxy Fuel...) et de nouveaux matériaux associés (céramiques, carbures, composites...) [6-7]. Parmi les procédés existants (fig. I-1):

1-A. Dépôt par voie humide :

Les dépôts électrolytiques, chimiques, par immersion en métal fondu et peintures industrielles.

1-B. Dépôt par voie sèche :

Par projection thermique (flamme et plasma..), rechargement par soudure (flamme, arc, bombardement électronique), dépôts chimiques en phase vapeur CVD, dépôts physiques en phase vapeur PVD (évaporation, dépôt ionique, pulvérisation cathodique).

D'autres méthodes sont actuellement expérimentées et qui donnent de meilleurs résultats sur la réduction du taux de porosités et d'oxydes. Une de ces méthodes est le procédé HVOF (High Velocity Oxy Fuel).

Dans ce travail nous nous intéresserons plus particulièrement aux dépôts élaborés par voie sèche pour réaliser la partie expérimentale.

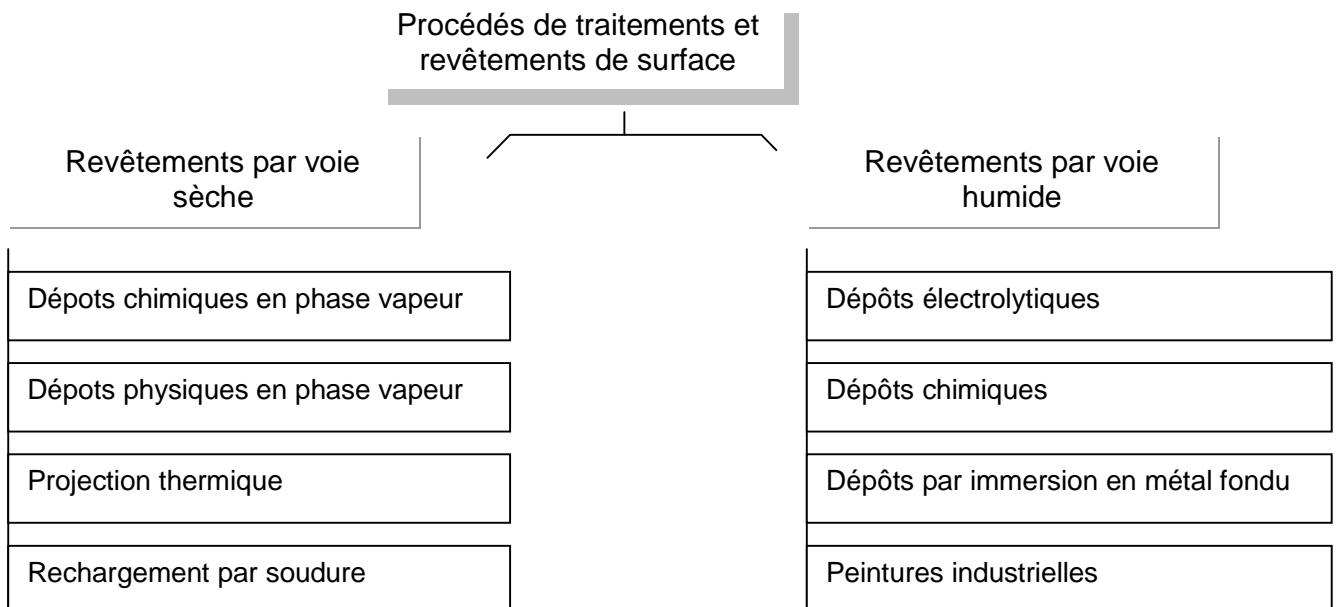


Fig. I-1. Organigramme de certains procédés de revêtements de surface [6,7].

I-1-2. La projection thermique

1. Historique :

Le procédé de projection thermique à flamme a été développé par l'ingénieur Suisse Shoop au début du XX^{ème} siècle [8]. C'est en observant le dépôt provoqué par l'impact d'une balle (de plomb) contre un mur en ciment qu'il a eu l'idée de projeter du plomb fondu avec vaporisateur, puis du plomb sous forme de poudre à travers une flamme.

Initialement, la projection par flamme était utilisée comme moyen de protection contre la corrosion en utilisant du zinc et fut appelée « métallisation ». Dans les années 1914, ils ont commencé à projeter de l'étain (domaine militaire), puis de l'aluminium (domaine de l'anticorrosion) et enfin du bronze (décoration).

A l'heure actuelle, la projection thermique est la méthode la plus utilisée pour la formation de dépôt protecteur, elle est introduite dans le domaine de l'automobile, l'aéronautique et la biotechnologie.

2. Intérêt

Les principaux buts recherchés [9] étant :

- ▶ l'amélioration de la résistance à la corrosion ;
- ▶ L'amélioration de la résistance à l'usure ;
- ▶ L'augmentation de la résistance superficielle à la chaleur ;
- ▶ La réparation de surfaces endommagées de pièces coûteuses ;
- ▶ La possibilité de revêtir des pièces de forme très complexes à l'aide de robots sophistiqués.

3. Processus de projection.

Les méthodes de projection thermiques suivent toujours la séquence illustrée dans la figure ci-dessous (fig. I-2).

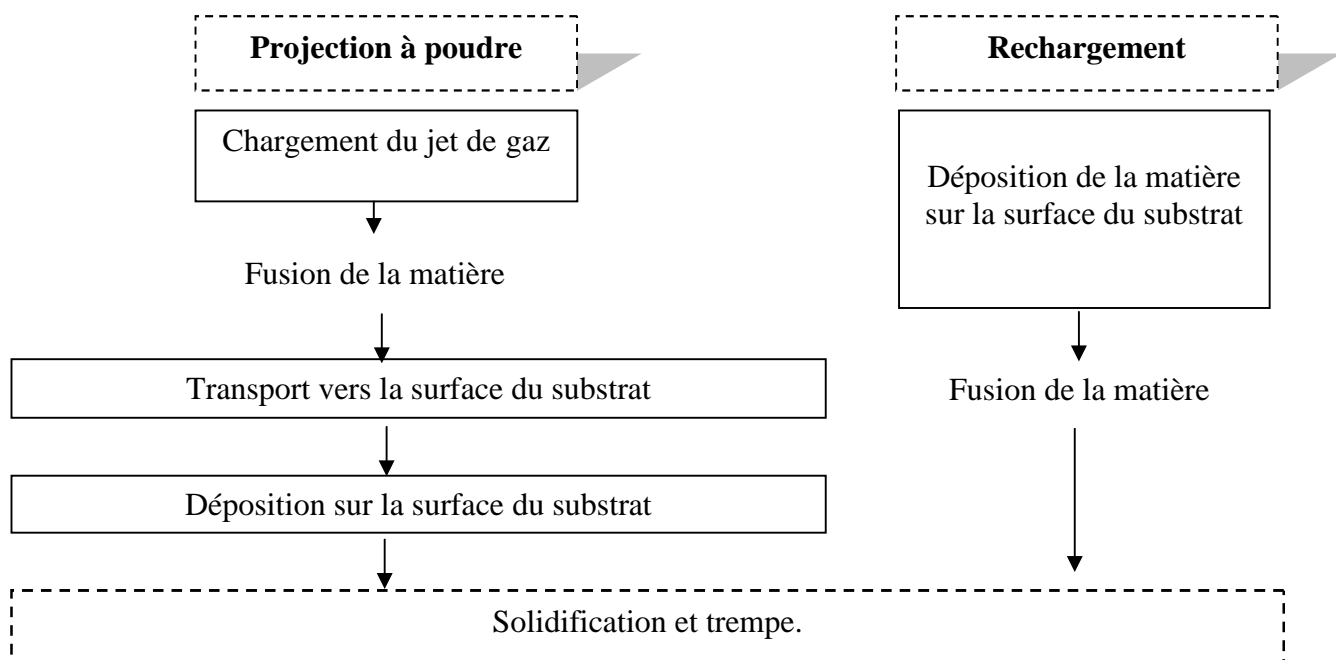


Fig. I-2. Schéma du processus de création des dépôts.

Le principe repose sur l'injection de fines particules dans un flux gazeux chaud (chauffé électriquement ou par combustion) [7,10]. Mises sous forme pâteuse, elles sont projetées avec une vitesse élevée sur un substrat afin de former un revêtement dense et homogène par empilements successifs (fig. I-3).

Le matériau projeté doit pouvoir fondre sans se décomposer. Il est introduit dans la source de chaleur sous forme de fil, de poudre ou encore de fil creux garnis de poudre.

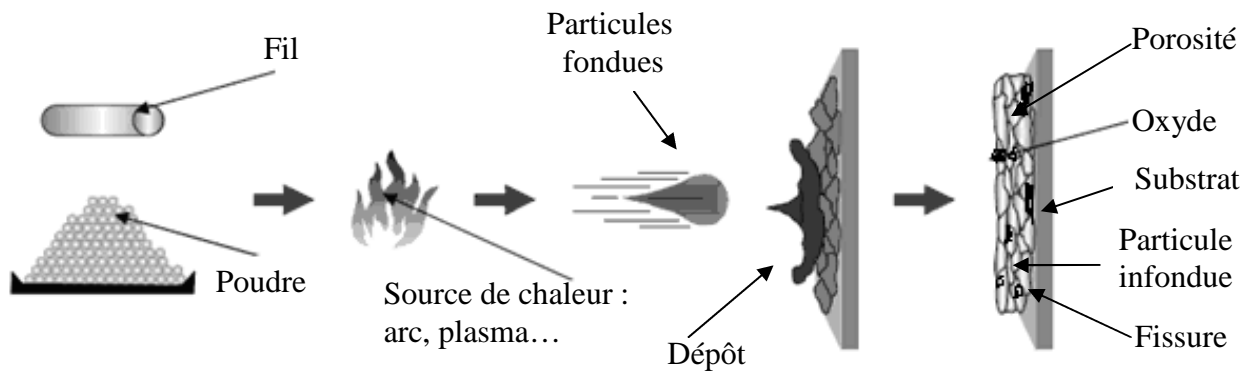


Fig. I-3. Schéma du procédé de la projection thermique [11].

I-1-3. Les différentes techniques de projection

Il existe de nombreux procédés de projection thermique qui sont différenciés principalement par la source d'énergie mise en œuvre (combustion, décharge électrique) [6,10]. Les trois principaux sont la projection par flamme, par arc électrique et par plasma (fig. I-4).

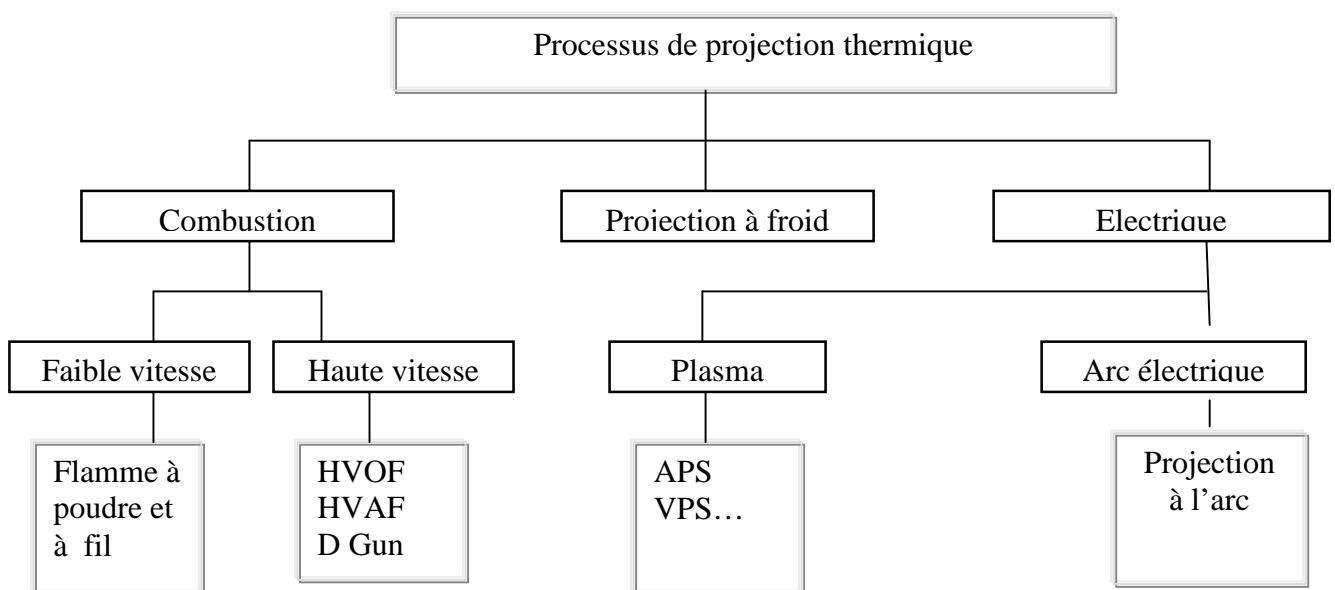


Fig. I-4. Différentes techniques de projection thermique [11].

VPS : Vacuum Plasma Spraying;
APS : Atmosphère Plasma Spraying ;
HVOF: High Velocity Oxy Fuel;
HVAF: High Velocity Air Fuel.

1. Projection par flamme

On distingue en général trois techniques qui relèvent de cette technologie : projection par flamme, projection par flamme supersonique et projection par canon à détonation [6,7,10]. De plus, pour la projection par flamme, on différencie la projection dite « flamme poudre » de celle dite « projection fil ».

Dans ce type de flamme, la combustion est réalisée en deux temps qui font apparaître dans la flamme trois zones distinctes selon la figure (fig. I-5) :

- ▶ Zone 1 : elle se présente sous l'aspect d'un dard de forme généralement conique, correspondant au début de la réaction du mélange oxygène/acétylène. Cette combustion dite « primaire » porte les produits de combustion à une température très élevée (la température maximale de la flamme (~ 3100°C) ;
- ▶ Zone 2 : elle correspond à une courte zone bleue dont les contours sont moins nets que la zone primaire. Il s'agit de la zone active de la flamme. C'est l'endroit le plus chaud ;
- ▶ Zone 3 : appelée panache, cette zone beaucoup moins lumineuse. L'air ambiant abaisse progressivement la température des gaz brûlés au fur et à mesure qu'on s'éloigne du dard.

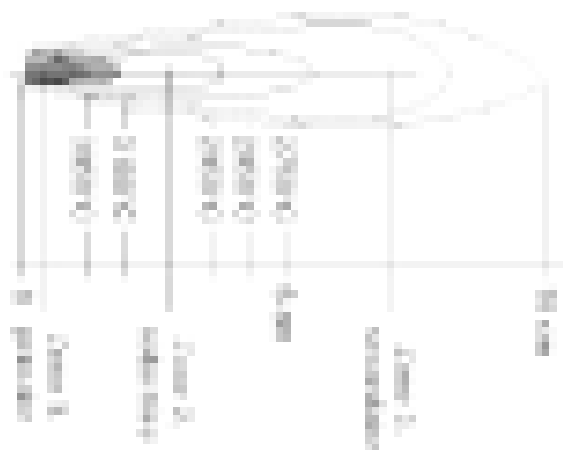


Fig. I-5. Représentation schématique d'une flamme oxyacétylène [10]

Il est possible de changer la température de la flamme en modifiant les proportions relatives des gaz introduits.

1-1. La projection par flamme à poudre

Dans ce procédé, comme le montre la figure (fig. I-6), les poudres sont aspirées du réservoir vers la flamme résultant d'un mélange oxygène/ carburant gazeux (propane, propylène, acétylène, hydrogène pure) où elles seront fondues et acheminées par la flamme sur le substrat.

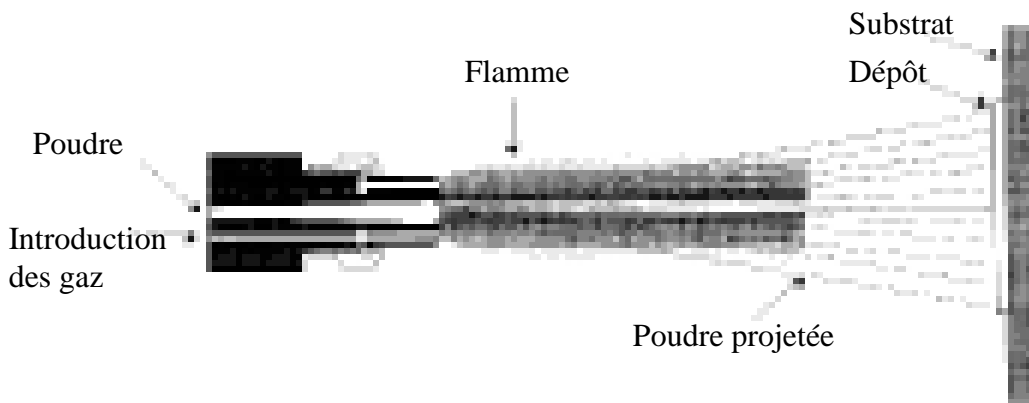
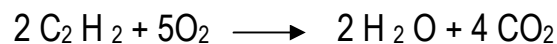


Fig. I-6. Schéma de la projection par flamme [6].

Les températures de la flamme et ses caractéristiques dépendent de la stœchiométrie des mélanges oxygène- carburant.



Avec ce rapport **la flamme est neutre** car **toutes les molécules d'oxygène et d'acétylène sont consommées** durant la combustion. **Si la quantité d'oxygène est élevée** (cet excès se distingue par une couleur bleuâtre de la flamme), **il y aura de l'oxygène non consommé dans la flamme qui deviendra un milieu oxydant**. Ce qui, lors d'un dépôt de poudre du matériau entraînera l'oxydation des particules en vol et du dépôt. Tandis qu'un **excès de carburant crée une déficience d'oxygène causant une diminution de la température de la flamme**. Dans ce cas la flamme est dite carburante. Il se libère alors du carbone pur, le panache et le dard sont augmentés avec des formes irrégulières. L'excès d'acétylène rend la flamme de couleur jaunâtre avec un panache allongé.

Le choix du gaz combustible est principalement fonction des matériaux de revêtement, ces derniers ayant des températures de fusion très différentes, il est nécessaire d'utiliser le combustible qui permet d'avoir une énergie suffisante.

La déposition par la flamme est un procédé à température limitée dont le maximum pouvant être atteint est aux alentours de 3000°C (Tableau I-1). Ceci fait que cette technique est généralement utilisée pour des matériaux à faible point de fusion.

1-2. La projection par flamme à fil

Le matériau est conditionné sous forme de fil ou de tige et entraîné dans la flamme par des rouleaux placés à l'arrière de la torche. Ces rouleaux sont actionnés par un moteur électrique. Une fois l'extrémité de la tige ou du fil fondue dans la flamme, un courant d'air comprimé l'atomise et projette les particules sur la surface du substrat à une vitesse pouvant atteindre 150 m/s. Les taux horaires de déposition varient entre 1 à 30 Kg/h selon le type de matériau projeté et le diamètre des fils ou des baguettes utilisées.

2. La projection à haute vitesse HVOF

2-1. Historique

La technologie de la projection à haute vitesse (HVOF- High- Velocity-Oxy-Fuel) a été développée à la fin des années 1970 et au début des années 1980 [7].

Plusieurs auteurs, Bick et Jürgens(1983), Kreye et Al (1986) et d'autres ont confirmés que les études préliminaires ont été faites par la Société Browning Engineering (West Lebanon – USA) et par la Thayer School of Engineering (Hanover- USA) [6,7].

C'est en cette période, que Browning et Witfield, en utilisant la technologie des moteurs de fusées, ont développé ce procédé de projection thermique dit « Supersonique » [6,7].

2-2. Principe

Le principe de la projection à la flamme rapide ou HVOF consiste à fondre une poudre puis à la projeter sur le substrat.

Le principe est similaire à celui des moteurs de fusée. Un gaz de combustion gazeux (hydrogène, propane, propylène, acétylène, gaz naturel..), ou liquide (kérosène) est associé à l'oxygène pour former une flamme qui a pour particularité d'être supersonique. En effet, la combustion des gaz a ici lieu à haute pression comprise entre $P=2$ et 10 MPa (selon le type de torche) dans une chambre interne au pistolet puis ceux-ci sont évacués par une tuyère de faible diamètre ce qui provoque une accélération de l'écoulement.

Les produits de combustion sont ainsi accélérés pour atteindre des vitesses de l'ordre de 1350 m/s et des températures de 2300 3000°C. Le rapport entre le débit volumique du gaz utilisé et le débit d'oxygène détermine la température de la flamme.

Les poudres à projeter sont injectées à l'intérieur de la buse dans le jet (fig. I-7). Cette injection est radiale dans certaines torches ou axiale dans d'autres, leur vitesse varie entre 60 et 1000 m/s. Elle est sensible aux conditions de projection et type de matériaux [12].



Fig. I-7. Schéma de principe d'une torche HVOF [12].

Le temps de séjour des poudres dans la flamme étant court, les particules se trouvent dans un état pâteux.

Le pistolet de projection est refroidi par un circuit d'eau, concentrique à la chambre de combustion et la tuyère d'éjection.

Ce procédé de projection dite « flamme supersonique » permet de produire des revêtements bien plus denses avec un taux de porosité proches de 2 % et une bien meilleure adhérence qu'en procédé de projection à la flamme de même que la rugosité est faible. Cependant, ce procédé de projection est limité à des températures relativement faibles. Dans ces conditions la projection de matériaux céramiques à haut point de fusion n'est pas possible.

3. Canon à détonation

Dans ce procédé, le matériau est projeté grâce à l'énergie de détonation d'un mélange gazeux qui est le plus communément, un mélange oxygène-acétylène [6-14]. Le mélange est injecté dans le canon en même temps que la poudre d'apport véhiculée par un gaz inerte. Le canon est constitué d'un long cylindre fermé à une de ses extrémités et refroidi à l'eau. L'onde de détonation, créée par une étincelle dans le mélange détonnant, chauffe et accélère les particules, injectées à mi-longueur du canon, jusqu'à la sortie du canon où elles sont éjectées à une vitesse élevée (jusqu'à 900-1300m/s) vers la surface du substrat à traiter. Entre chaque tir le tube est balayé par un jet de gaz neutre (azote). Au maximum dix tirs peuvent être effectués par seconde. L'énergie cinétique élevée des particules à l'impact sur le substrat conduit à l'édification d'un revêtement dense et adhérent (porosité inférieure à 1% et adhérence supérieur à 80 MPa).

4. Projection par arc fil

Parmi les différentes techniques de projection, on trouve également la technique arc fil. Celle-ci utilise deux électrodes consommables en forme de fils, constitués du matériau de rechargement, qui avancent et entre lesquelles un arc est maintenu à l'intérieur de la torche à l'endroit où est injecté le gaz d'atomisation. Une tension de 18-40V est appliquée à travers les fils et l'arc amorcé au point de contact des électrodes fait fondre l'extrémité des fils. Le gaz d'atomisation, en général de l'air, dirigé vers la zone de l'arc, détache la partie fondue des fils sous forme de gouttelettes et les projette sur la surface du substrat. La projection par arc présente une vitesse de dépôt pouvant aller jusqu'à 30 Kg/h et un rendement plus élevé que les autres procédés de projection. Ce procédé très simple permet une grande productivité (plus de 10 Kg de matériau à l'heure).

5. Projection par plasma

La projection plasma peut être décomposée en quatre phases (fig. I-8) [6-14] :

- ♦ Génération de la source de chaleur : un arc électrique de forte intensité est créé entre deux électrodes de la torche plasma pour ioniser des gaz (argon, hydrogène, azote et hélium) et créer le plasma (mélange électriquement neutre constitué de molécules, ions et atomes). Le flux gazeux, porté alors à haute température, est étranglé dans une tuyère et s'en échappe alors à vitesse élevée. Le plasma n'est donc pas seulement source de chaleur mais permet aussi d'accélérer les particules.

- Injection des poudres dans le dard plasma à l'aide d'un injecteur métallique dans lequel circule un gaz porteur.
- Interaction entre le plasma et les particules de poudre. La poudre est alors fondue et transportée à grande vitesse en direction du substrat où elle peut réagir avec l'atmosphère environnante.
- Étalement et solidification des particules sur le substrat préalablement préparé. Leur empilement crée le revêtement.

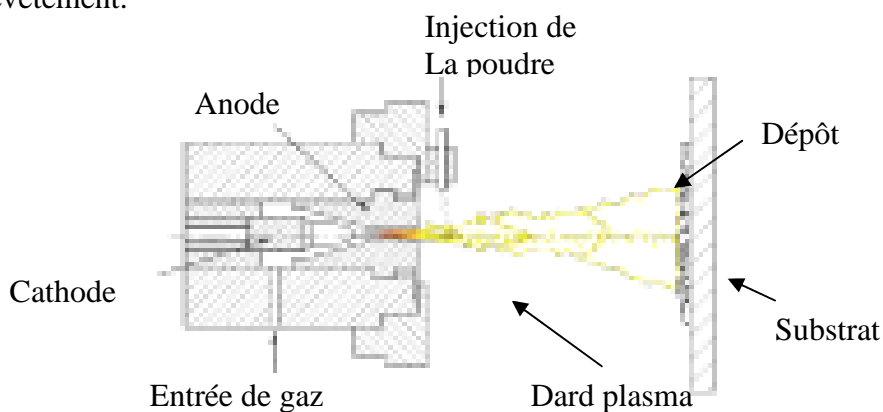


Fig. I-8. Principe du procédé de projection plasma [10].

Le tableau ci-dessous regroupe les principales caractéristiques des différentes techniques d'élaboration par projection thermique.

Tableau I-1. Caractéristiques des techniques de déposition par projection thermique [13].

caractéristiques		flamme-poudre	flamme-fil	HVOF	canon à détonation	plasma atmosphérique	canon à détonation
source de chaleur	nature	flamme	flamme	flamme	flamme	plasma	flamme
	température maximale [°C]	3000	3000	3000	3000	12000	3000
	vitesse typique de l'écoulement gazeux [m.s ⁻¹]	80-100	100-300	400-2000	900-3000	300-1200	900-2000
particules	vecteur	flamme / produits de combustion	air comprimé / azote	flamme / produits de combustion	flamme / produits de combustion	jet de plasma / gaz de recombinaison	
	vitesse typique [m.s ⁻¹]	80	150	700	1600-1700	250	950
matériau projeté	forme	poudre	fil	poudre	poudre	poudre	poudre
	exemples	métaux, alliages, quelques céramiques oxydes et carbures*	métaux, alliages, quelques céramiques oxydes et carbures*	métaux, alliages, cermets	cermets, céramiques oxydes et carbures*	métaux, alliages, céramiques oxydes et carbures*	
dépôt	force d'adhérence [MPa]	5 à 40	5 à 40	30 à 80	50 à 80	5 à 70	
	taux de porosité [%]	10 à 20	10 à 20	0,5 à 2	0,5 à 2	1 à 10	
	épaisseur [mm]	0,1 à 1,5	0,1 à 1,5	0,05 à 1	0,05 à 1	0,05 à 1,5	

I-2. STRUCTURE ET CARACTERISTIQUES DES DÉPÔTS OBTENUS PAR PROJECTION THERMIQUE

I-2-1. Introduction

Les particules constituant un dépôt obtenu par projection thermique sont d'une taille d'une dizaine de micromètres [6,7], soit quelques milliers de fois la taille des espèces constituant un dépôt atomistique.

Avec plus de cinquante paramètres expérimentaux permettant de contrôler la qualité des dépôts, l'optimisation devient extrêmement complexe (tableau I-2). Cependant, les récentes mesures et modèles développés permettent d'affirmer que la qualité des dépôts dépend principalement du :

Tableau I-2. Paramètres de projection [6,7]

	Les variables les plus importantes
1- Procédé de projection.	<ul style="list-style-type: none">· la vitesse des particules à l'impact avec le substrat ;· la température du dépôt;· la température des particules à l'impact.
2- Matériau projeté.	presque tous les matériaux peuvent être projetés sauf certains qui : <ul style="list-style-type: none">· modifient leur composition lors de la projection ;
3- Matériau du substrat.	Généralement les substrats sont métalliques ou des alliages.

I-2-2. Notions de mouillabilité

Cette notion demande une étude très approfondie pour pouvoir comprendre le phénomène d'étalement d'une particule qui est relié aux différents paramètres de projection conduisant aux propriétés d'un dépôt citons en particulier son adhésion. Nous allons juste donner un aperçu.

1. Relation de Young

C'est en 1804 que T. Young [15.16] exprime une relation entre les différentes énergies d'un système composé d'une goutte de liquide posée sur une surface (figure. I-9). L'équation correspondant à cette description est habituellement exprimée comme suit :

$$\gamma_{lv} \cdot \cos\theta = \gamma_{sv} - \gamma_{sl}$$

Avec :

γ_{lv} est l'énergie à l'interface liquide-vapeur ;

θ_c est l'angle de contact à l'équilibre ;
 γ_{sv} est l'énergie à l'interface solide-vapeur ;
 γ_{sl} est l'énergie à l'interface solide-liquide.

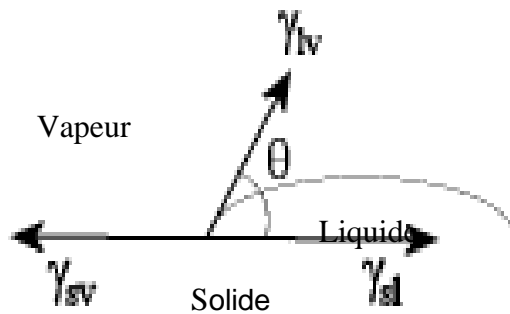


Fig. I-9. Représentation de l'angle de contact [16].

2. Travail d'adhésion.

Dans ces travaux, A DUPRÉ [15] exprime une relation entre le travail d'adhésion solide-liquide et les énergies interfaciales du système : $W = -(\gamma_{sl} - \gamma_{sv} - \gamma_{lv})$

En combinant les deux équations on obtient : $W = \gamma_{lv} (1 + \cos\theta)$

Une approche pratique du mouillage consiste à considérer le paramètre d'étalement « S » (fig. I-10) défini comme la différence d'énergie entre le substrat solide sec et le substrat solide mouillé.

$$S = \gamma_{lv} (\cos\theta - 1)$$

Ainsi :

$S < 0$ correspond à un mouillage partiel ;

$S > 0$ correspond à un mouillage total.

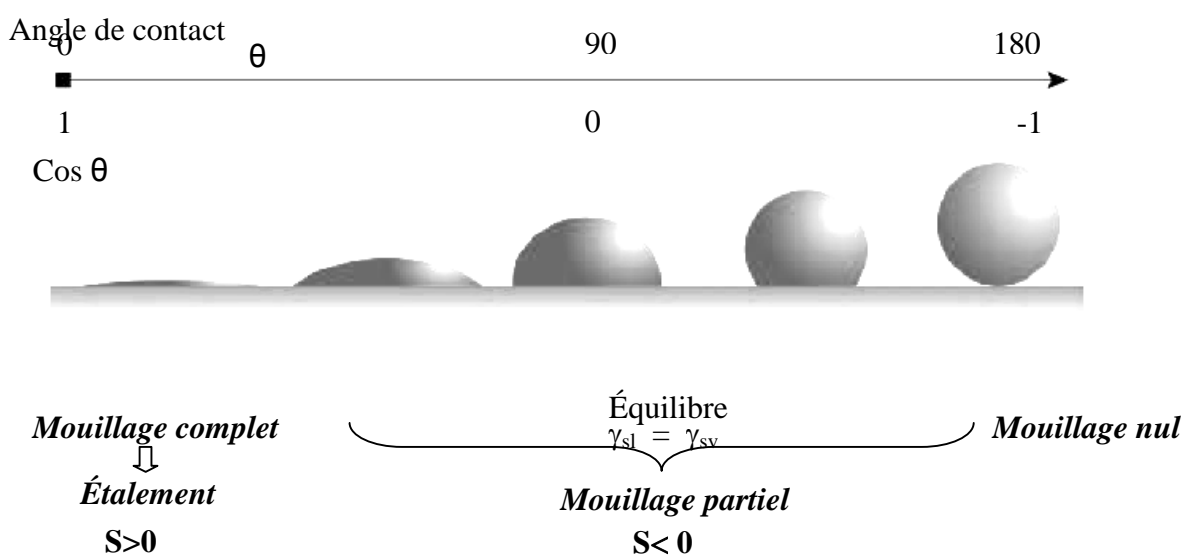


Fig. I-10. Représentation des cas de mouillage avec les angles correspondants [15-16].

3. Les paramètres contrôlant la qualité des dépôts

Dans le cas des dépôts réalisés par projection thermique, plusieurs paramètres influents sur l'angle de mouillage citons:

- La rugosité du substrat ;
- La température ;
- L'atmosphère ;
- Le temps.

L'aperçu donné sur la déposition et l'adhésion des lamelles amène à la conclusion que de nombreux paramètres permettent le contrôle de la qualité d'un dépôt.

3-1. Ceux liés à la torche : La qualité de la torche, la nature des gaz utilisés ainsi que leur pression, l'atmosphère ambiante (air ou contrôlé), l'état de fusion des particules lors de l'impact, la distance de projection, l'angle de tir... ;

3-2. Ceux liés au substrat et à la poudre : nature du substrat et de la poudre, leur préparation (rugosité de surface, température..) et la granulométrie de la poudre qui influe sur la porosité ou la compacité du dépôt. Plus fine, elle donne un revêtement moins poreux. De même que plusieurs études ont prouvées que la conductivité thermique du substrat joue un rôle primordial sur le mécanisme d'adhérence. Si le substrat est capable d'absorber la chaleur stockée dans la particule fondue, la particule solidifiera sur le substrat et adhérera. Pour les particules qui ont un diamètre d'environ $30\mu\text{m}$, une couche de nickel de $10\mu\text{m}$ est suffisante pour absorber la chaleur dans la particule et adhérer.

I-2-3. Morphologie des particules écrasées

Lorsqu'une particule fondue s'écrase sur le substrat, elle subit un choc qui entraîne sa déformation et son aplatissement et prend une forme lamellaire grâce à l'étalement latéral du liquide sous les pressions présentes dans la particule (fig. I-11) [17-21].

L'énergie cinétique de la particule se transforme en déformation visqueuse à la fin de l'écrasement. Les principales étapes à citer :

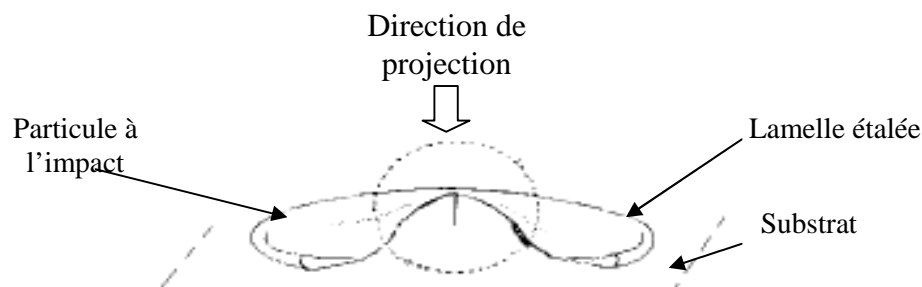


Fig. I-11. Schéma d'écrasement de la particule [17].

- L'impact initial ;
- L'étalement de la particule ;
- Le refroidissement et la solidification.

Cette dernière étape c'est-à-dire la solidification des lamelles (une étape de quelques microsecondes) dépend du flux de chaleur des particules vers le substrat. Ce dernier est lié à la résistance de contact entre lamelle et substrat. Comme il dépend des propriétés thermiques du substrat et de la particule.

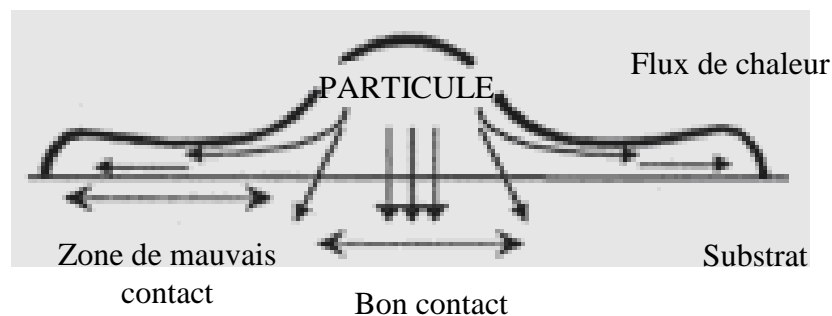


Fig. I.12. Schéma de conduction de chaleur dans un contact particule étalée/substrat [17].

Les directions des flux de chaleur au sein d'une particule au contact d'un substrat, décrites par C.J Li et al. (1998) permettent de définir des zones de bon et de mauvais contact à l'interface particule/ substrat (fig. I-12).

A. Les zones de bons contacts : permettant un refroidissement rapide entraînant la formation de germes à l'interface et la solidification sous la forme de grain fin;

B. Les zones de mauvais contacts : ne permettant pas une évacuation rapide de la chaleur, les grains seraient alors plus grossiers et orientés vers la zone centrale de bon contact formant des motifs cristallins en pétales.

I-2-4. La réalisation des dépôts

Après avoir été fondues, entièrement ou partiellement, et accélérées, les particules, lors de leur impact, subissent un choc qui entraîne leur déformation et leur aplatissement sous forme de lamelle (fig. I-11) désignées par le terme anglais « splats » [6,7,21].

L'écoulement et la solidification de particules fondues lors de leur impact sur le substrat est un problème extrêmement complexe, d'autant que les mesures sont très difficiles sur des phénomènes dont la durée moyenne se situe autour de 10 μ s.

La majorité des études théoriques ont été effectuées pour des particules s'écrasant sur un substrat plat. Karthikeyan a montré empiriquement que la faculté d'un matériau à se déposer correctement est liée au facteur de Madjeski:

$$D / d = 1.29 (\rho \cdot v_p / \mu)^{0.2} \quad \text{avec}$$

D : diamètre de la lamelle écrasée ;
d : diamètre de la particule avant impact ;
ρ : densité de la goutte liquide ;
v_p : vitesse d'impact ;
μ : viscosité de la goutte.

Une telle formule montre que pour un bon écrasement des particules, il est préférable d'avoir des particules dont la température moyenne est au dessus du point de fusion (μ chute alors rapidement) plutôt que de vitesses très élevées pour les quelles le temps de séjour est réduit et la fusion est diminuée.

Les travaux réalisés par Houben [6,7] montrent qu'une particule qui s'écrase sur le substrat prend typiquement une des formes morphologiques suivantes :

- A. Forme crêpe** (fig. I-13-a) avec un relativement bon contact entre la particule et le substrat ou les couches précédemment déposés (cas de projection à faible vitesse) ;
- B. Forme fleur** (fig. I-13-b) avec une surface de contact étroite au centre et des pétales sans contact avec le substrat (cas de projection à grande vitesse) ;
- C. Forme explosée** (fig. I-13-c) correspondant à des particules surchauffées.

Ces formes sont similaires à celles laissées par les gouttelettes d'eau de pluie sur un pare brise de voiture. Les travaux [6, 7, 21] ont montré que la température du substrat était le paramètre principal qui déterminait la formation de l'une ou l'autre de ces morphologies.

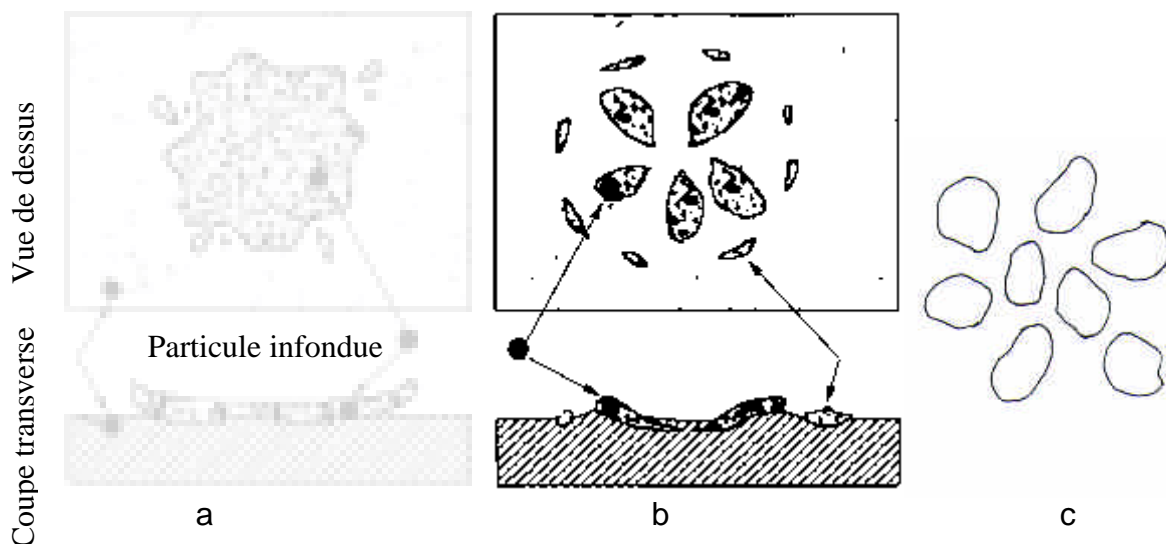


Fig.I-13. Différents types d'étalement des particules selon Houben a- type crêpe, b- type fleur, c- particule explosée [6].

La façon dont les particules s'écrasent et le contact entre lamelles qui en résulte ont une grande influence sur les propriétés thermomécanique des dépôts.

I-2-5. Structure et caractéristiques des dépôts.

Les dépôts obtenus par projection thermique ne sont pas homogènes (fig. I-14) [6, 7, 10]. En plus du matériau projeté, le dépôt contient toujours des pores, la porosité est comprise entre 1 et 25% suivant les procédés et matériaux utilisés. Elle provient soit de microcavités dues à un empilage imparfait des gouttelettes, soit de gaz emprisonnés lors de la solidification du revêtement. Les dépôts comportent des inclusions telles que des oxydes, des particules infondues ou partiellement fondues (en raison de leur taille ou de leur séjour trop court dans la source de chaleur). La proportion de ces défauts dépend des conditions de projection (vitesse et température) et donc du procédé utilisé.

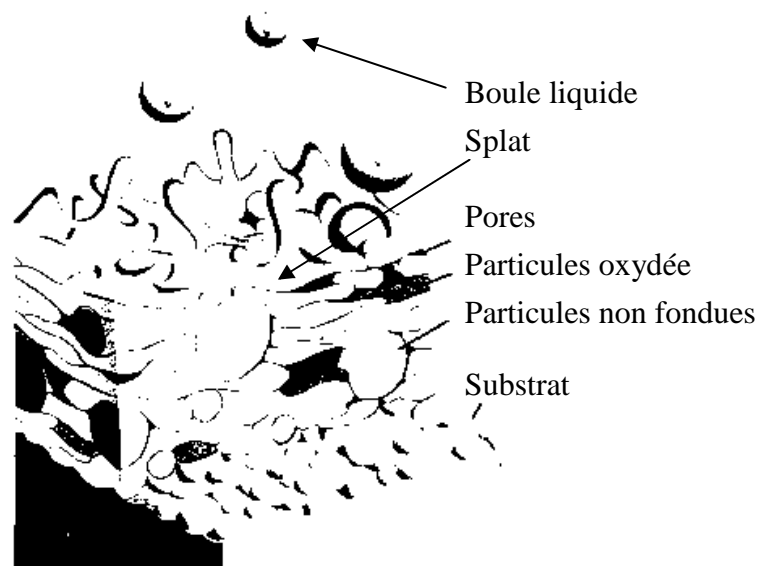


Fig. I-14. Schéma du principe de construction 3D d'un dépôt obtenu par projection thermique [10].

Plusieurs paramètres peuvent agir sur la morphologie du dépôt et l'origine des défauts, pour cela de nombreux auteurs proposent une classification qualitative des défauts selon le phénomène qui en est l'origine parmi eux L PAWLOWSKI et al [7] dans ces différents travaux.

I-2-6. Mécanisme d'adhésion des dépôts au substrat

L'adhésion assure la formation et la cohésion de l'interface entre deux solides (le dépôt et le substrat). Elle est induite par les forces d'attraction entre les matériaux. Les mécanismes d'adhésion peuvent être de plusieurs types.

Dans des dépôts élaborés par projection thermique, l'adhérence est générée essentiellement par trois types de liaisons :

- Accrochage mécanique ;
- Adhésion chimique ;
- Adhésion physique.

1. L'accrochage mécanique

Semble être le principal mécanisme qui engendre l'adhésion des lamelles sur le substrat. Cependant le préchauffage du substrat amélioré le contact entre la lamelle et la surface.

La rugosité Ra du substrat est obtenue par sablage de la surface et sa valeur est essentiellement fonction de la taille de l'abrasif. Il est important que la hauteur des aspérités soit adaptée à la taille des lamelles (fig. I-15). L'opération de sablage, généralement indispensable à l'adhésion du dépôt, est à l'origine de l'apparition d'un champ superficiel de contrainte dans le substrat.

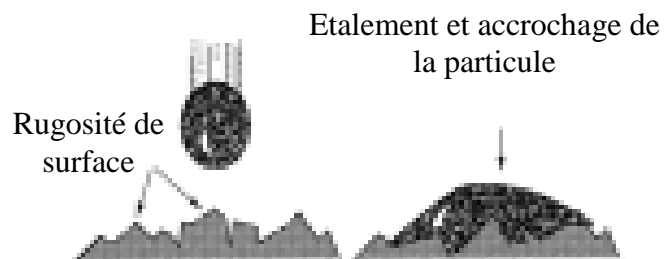


Fig. I-15. Accrochage mécanique d'une particule sur des aspérités [17].

Les impacts de l'abrasif sur la pièce créent une forte compression de surface, affectant le niveau de contrainte sur plusieurs centaines de microns, atteignent des valeurs de plusieurs centaines de MPa. De tels niveaux de contrainte déforment les pièces dont la rigidité est réduite même lorsque le sablage est effectué des deux cotés. Il est possible de relaxer les contraintes de sablage en faisant un traitement thermique de recuit de recristallisation de la pièce.

2. L'adhésion physique

Ce type d'adhésion est contrôlé par des mécanismes diffusionnels. Si le substrat est maintenu à une température suffisante pour que de tels phénomènes soient activés, une Interface sera créée entre les lamelles et le substrat.

3. L'adhésion chimique

Quand le matériau déposé présente une certaine affinité d'ordre chimique avec le substrat il est possible de former un composé intermédiaire à l'interface (alliage, composé intermétallique..). Cette phase intermédiaire crée un lien chimique entre les deux matériaux considérés et contribue à l'amélioration de l'adhésion.

I-3. Méthodes de préparation de surface pour la projection

I-3-1. Mesure de rugosité

La rugosité de la surface sur laquelle les particules s'étalent déterminera avec quelle facilité la matière en fusion pourra s'écouler avant de se solidifier.

Pour cela il est nécessaire de prendre des mesures de rugosité de surface avant et de même après déposition.

Les paramètres de rugosité choisis sont tous des paramètres d'amplitude [22,23] et sont donnés en micron.

1. L'écart arithmétique moyen R_a (Roughness average).

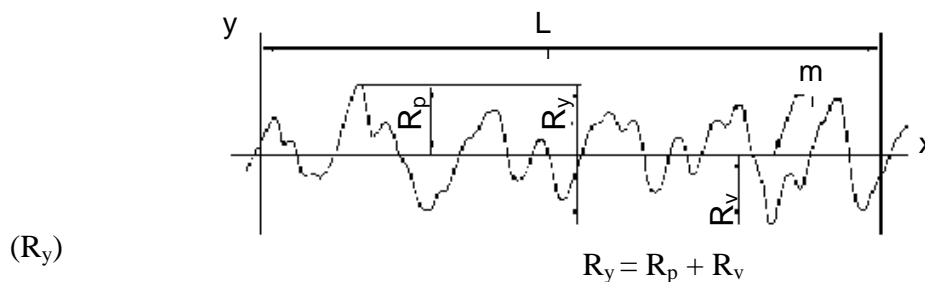
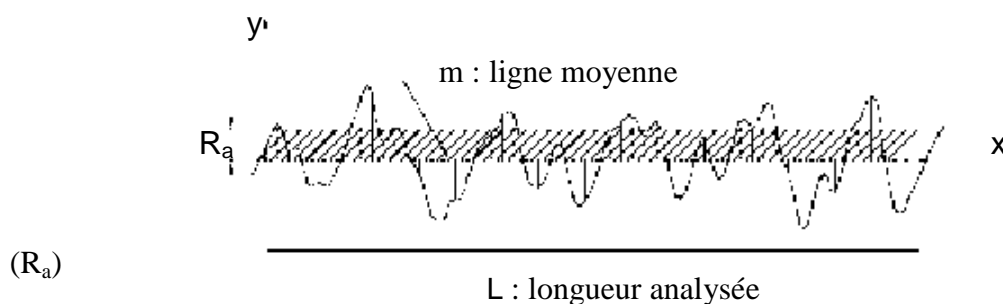
La rugosité représentée par la valeur R_a correspond à l'écart moyen arithmétique des pics et des creux de la vue en profil d'une surface. On la calcule en faisant la moyenne arithmétique des valeurs absolues de tous les écarts verticaux du profil de rugosité par rapport à la ligne moyenne (fig. II-6) sur la longueur d'évaluation (L).

$$R_a = \frac{1}{L} \int_0^L |Z(x)| dx \quad (1)$$

2. Hauteur maximale de saillies et creux R_y

Correspond à l'écart vertical entre le point le plus haut « R_p » et le point le plus bas « R_v » sur la longueur d'évaluation L (mm) (fig. II-16).

$$R_y = R_p + R_v \quad (2)$$



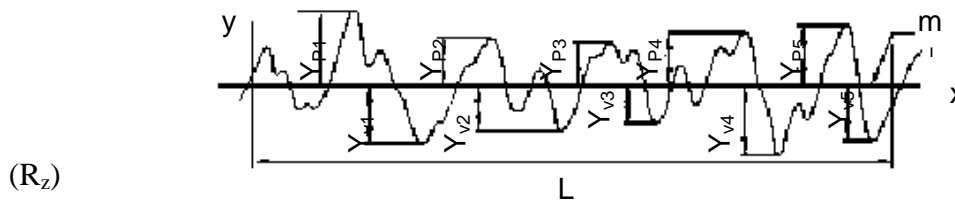


Fig. I-16. Représentation des différents paramètres d'amplitude d'un profil de rugosité (R_a , R_y et R_z) (en μm) [24].

3. La profondeur de rugosité moyenne R_z

est la somme de la plus grande des hauteurs de saillie et de la plus grande des profondeurs de creux du profil à l'intérieur de la longueur d'évaluation (fig. I-16).

$$R_z = \frac{|Y_{P1} + Y_{P2} + Y_{P3} + Y_{P4} + Y_{P5}| + |Y_{V1} + Y_{V2} + Y_{V3} + Y_{V4} + Y_{V5}|}{5} \quad (3)$$

4. L'écart quadratique moyen (RMS- root mean square)

Le paramètre R_q est la moyenne quadratique des écarts de profil à l'intérieur de la longueur d'évaluation.

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{L} \int_0^L Z^2(x) dx} \quad (4)$$

La figure ci-dessous montre l'influence de la rugosité de surface du substrat sur l'étalement d'une particule.

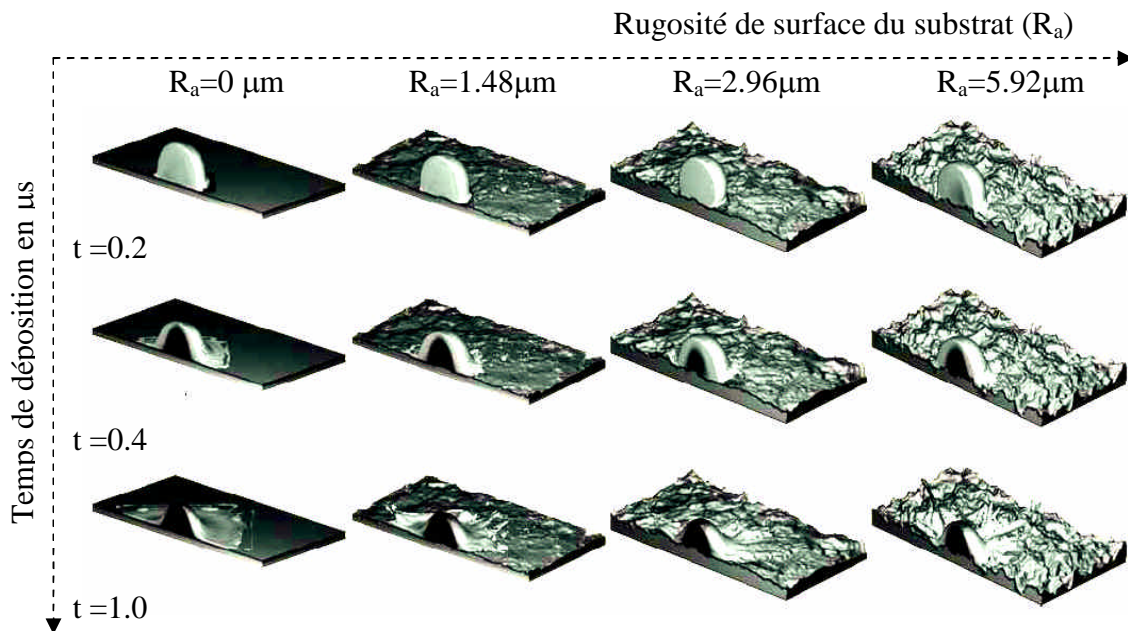


Fig. I-17. Représentation de l'influence de la rugosité sur la formation d'un dépôt [25].

III-6. Analyse des porosités générées lors de la projection thermique

Le caractère protecteur d'un revêtement est lié en grande partie aux taux de porosité qu'il présente. Un dépôt sera d'autant plus protecteur qu'il est moins poreux [7].

Comme cela sera présenté dans les chapitres suivants, les propriétés mécanique et électrochimique des dépôts dépendent du taux de porosité, de leurs formes, dimensions, pour cela la détermination de ce paramètre est primordiale.

De même qu'il est possible de relier ce paramètre aux paramètres de projection du fait que les porosités résultent du mauvais étalement des gouttelettes, de l'emprisonnement des gaz entre les lamelles ou de la granulométrie de la poudre.

III-6-1. Types de porosités

Il existe trois types de porosité au sein d'un dépôt [7]:

A- **Fermée** : ce qui correspond à des pores inter- ou intra-lamellaires mais sans connexions ni avec le substrat ni avec la surface (fig. I-18) ;

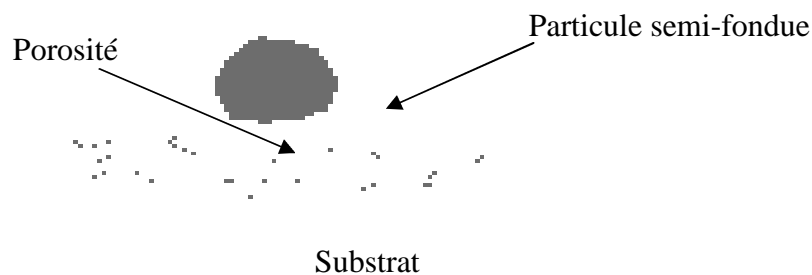


Fig. I-18. Représentation d'une porosité fermée

B- **Interconnectée** : elle découle de la porosité ouverte mais dans ce cas elle se propage à travers tout le dépôt mettant le substrat en contact avec l'extérieur ;

B- **Ouverte** : le port part de la surface jusqu'à l'intérieur du dépôt sans atteindre la surface du substrat.

II-2. Détermination des propriétés mécaniques

II-2-1. Essais de micro-dureté.

Dans certaines applications où les propriétés tribologiques constituent le critère de choix, la dureté d'un matériau est une propriété déterminante pour son utilisation industrielle.

Le test de dureté est, ainsi, devenu routinier dans divers domaines de la métallurgie. Ce test est effectué à l'aide d'un indenteur suffisamment dur pour ne pas être déformé de façon irréversible par le matériau à tester [6,26].

Les essais les plus couramment utilisés sont les essais dits Brinell, pour lequel l'indenteur est une bille et Vickers pour lequel l'indenteur est une pyramide à base carrée.

Les indentations sont faites dans :

- Les couches épaisses, sur leur section métallographique longitudinale ;
- Les couches minces, sur leur surface (fig. I-19).



Fig. I-19. Test d'indentation des couches épaisses (a) et minces (b) [6].

La dureté est évaluée après retrait de l'indenteur, à partir de la mesure de la dimension de l'empreinte de l'indenteur.

Il est donc important de donner la dureté en spécifiant la charge utilisée. Les dépôts sont généralement testés avec des charges qui varient entre $F= 0.1$ et $F= 50N$. Par convention on parle de :

- Micro dureté, si les charges sont inférieures à $F=10N$.
- Dureté, si les charges sont supérieures.

L'intérêt principal de cet essai est qu'on peut le réaliser sur des échantillons de dimensions très réduites, sans préparation particulière, excepté un polissage de surface.

Un des avantages de l'indentation Vickers est la possibilité de faire plusieurs essais sur des échantillons de petites dimensions.

La dureté (fig. I-20) est déterminée par la formule suivant :

$$HV = 1.8544 P/ d^2 \quad (1) \quad \text{avec:}$$

$$d: \text{diagonale de l'empreinte} \quad d= (d_1 + d_2) / 2 \quad (2)$$

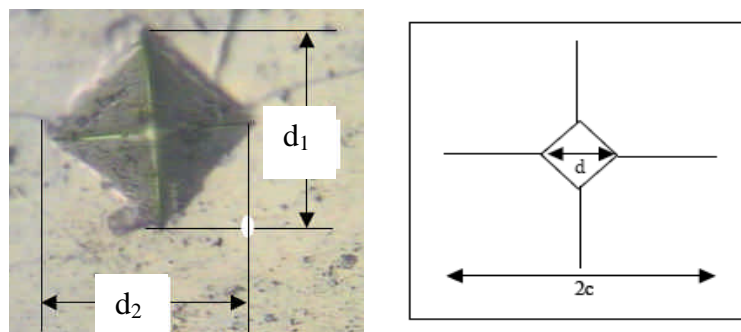


Fig. I-20. Représentation d'une indentation [6].

HV : la dureté Vickers ($1HV= 10^7$ Pa) ;

P : charge d'indentation en Newton.

d : en mm.

II-2-2. Essai d'adhérence par traction

Les dépôts épais réalisés par projection thermique le test bien adapté est le test d'arrachement selon la norme ASTM C-633 (fig. I-21) [10,27]. C'est la méthode la plus largement répandue au niveau industriel pour déterminer l'effort de tension critique pour provoquer la rupture de l'assemblage substrat/ revêtement.

On mesure donc la contrainte à la rupture. Deux types de ruptures sont possibles :

- Rupture cohésive dans le cas où elle a lieu à l'intérieur du dépôt ;
- Rupture adhésive si elle a lieu à l'interface dépôt- substrat.

Si la rupture est cohésive cela prouve que la force d'adhésion du dépôt sur le substrat est supérieure à la force de cohésion du dépôt lui-même. Seule une rupture adhésive permet réellement de mesurer la contrainte d'arrachement du dépôt au substrat. Les ruptures cohésives et adhésives constituent deux cas limites. Bien souvent la rupture est de type mixte, avec des domaines cohésifs et adhésifs.

La rupture peut éventuellement apparaître dans la colle, qui peut imposer sa limite de cohésion au test.

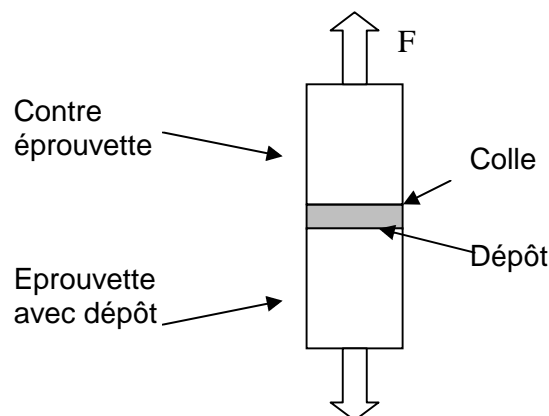


Fig. I-21. Assemblage d'une éprouvette pour l'essai de traction selon la norme ASTM C-633.

Cette méthode décrite ci-dessus pose certains problèmes surtout dans le cas de dépôts poreux. La colle peut diffuser dans les pores interconnectés et venir en contact avec le substrat ce qui invalide les tests puisque l'adhésion de la colle et du dépôt sur le substrat est évaluée simultanément. De même qu'un mauvais alignement des éprouvettes collées introduira une composante de cisaillement abaissant la valeur de la contrainte. Il existe d'autres techniques de mesure d'adhésion qui ne nécessitent pas l'emploi de colle.

II-2-3. Mesure des contraintes résiduelles

Les contraintes subsistant en l'absence de sollicitations extérieures sont nommées contraintes résiduelles internes [28]. Ces dernières peuvent conduire à l'endommagement du dépôt par formation de macro et microfissures.

Les contraintes « internes ou résiduelles » dans un dépôt ont principalement comme origines :

- contrainte thermique : créée lors du refroidissement du dépôt et du substrat, du à la différence de leur coefficient de dilatation thermique ;
- contrainte due aux défauts créés durant l'élaboration ;
- comme elles peuvent être générées après sablage par les contraintes en compression en surface du substrat (fig. I-22).

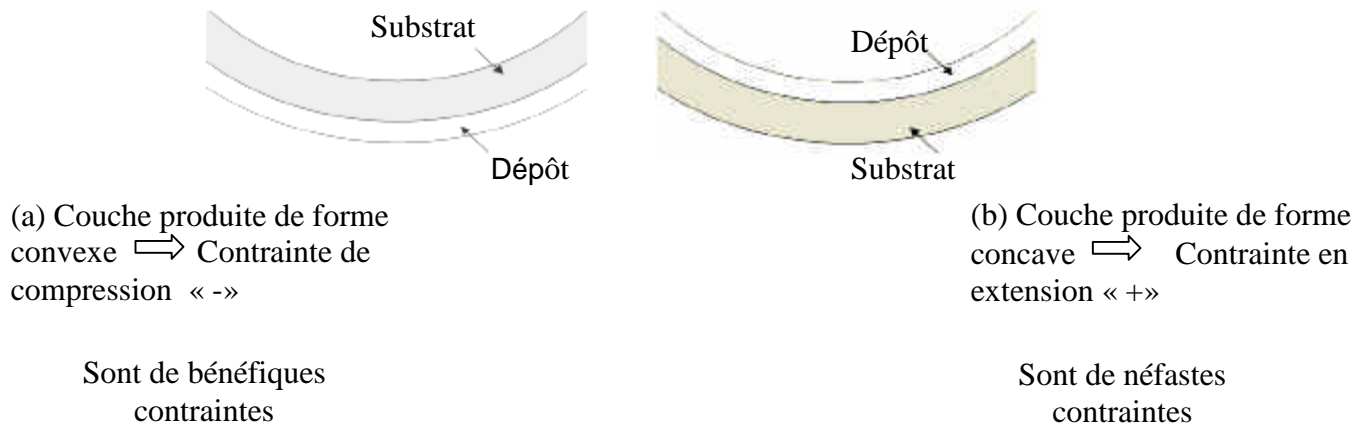


Fig. I-22. Déformation du substrat et du dépôt en fonction du type de contrainte [28].

Plusieurs méthodes sont disponibles pour le calcul de ces contraintes [6,7, 29, 30, 31], nous avons choisi cette technique vu les moyens et paramètres disponibles pour ce genre de dépôts réalisés par projection thermique.

1. Méthode du Rayon de Courbure

Des contraintes résiduelles sont présentes dans la plupart des composants de l'ingénierie. Ce sont des contraintes qui demeurent même après que toutes les interactions extérieures aient été supprimées.

Pour mesurer les contraintes résiduelles des dépôts réalisés, dont l'origine est citée dans le chapitre « méthodes expérimentales », on s'est basé sur le principe émis par STONEY précisant que la contrainte s'exprime par la formule suivante :

$$\sigma_{\text{Rés}} = \pm \frac{E_s}{6(1-\nu_s)} * \frac{e_s^2}{e_d} \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{R_0} \right)$$

Avec :

E_s : Module d'Young du substrat ($E_s = 202$ GPa) ;

ν_s : Coefficient de Poisson du substrat ($\nu_s = 0.33$) ;

e_s : Epaisseur du substrat (mm) ;

e_d : Epaisseur du dépôt (mm) ;

R_0 : Rayon de courbure avant dépôt ;

R : Rayon de courbure après dépôt ;

$\sigma_{R\acute{e}s}$: Contrainte en MPa.

2. Calcul du rayon de courbure

L'essai est basé sur la détermination du rayon de courbure avant et après la réalisation du dépôt. Le rayon de courbure R est relié à la flèche h et à la corde L (fig. I-23) par la relation suivante :

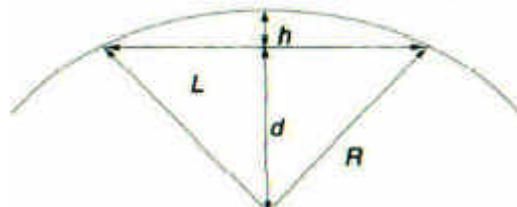


Fig. I-23. Principe de mesure du rayon de courbure.

$$R^2 = (R - h)^2 + \left(\frac{L}{2}\right)^2$$

Le deuxième modèle cité par Clyne permet aussi la détermination de la valeur des contraintes, le principe est le même que celui réalisé dans cette étude, par contre son modèle exige certains paramètres dont ne nous disposons pas.

De même qu'il existe un autre procédé pour la détermination des contraintes résiduelles, sans avoir recours à la réalisation de ces plaques dont l'élaboration est difficile, c'est la méthode de calcul par dépouillement des diffractogramme de diffraction RX, mais ne nous disposons pas de matériels et paramètres (modules de Young, coefficient de poisson de l'alliage FeCr élaboré par projection thermique) nécessaire pour cette analyse particulièrement pour ce genre de dépôt.

II-3. COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE

II-3-1. Corrosion en milieu aqueux.

1. Généralités

Les surfaces métalliques exposées à divers conditions environnementales agressives sont susceptibles d'être corrodées, c'est-à-dire qu'elles ont tendance à évoluer vers leur forme thermodynamiquement plus stable, celle oxydée [32-34].

Bien que les formes de corrosion soient diverses, les mécanismes de base de la corrosion d'un matériau métallique en milieu aqueux sont au départ de nature électrochimique. Ils en résultent d'un ensemble de réactions se produisant à l'interface métal/ solution et mettant en jeu des

électrons et des espèces chimiques. Les réactions électrochimiques simplifiées peuvent être décrites de la façon suivante :

- Le métal se corrode, il subit une réaction d'oxydation



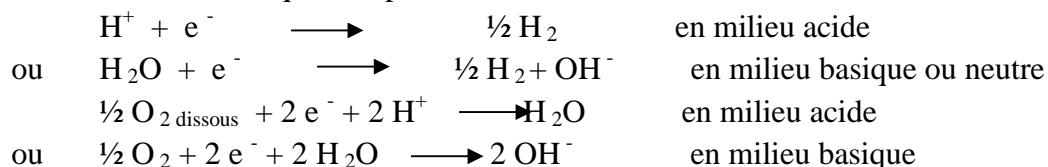
(C'est la réaction anodique de dissolution du métal M)

- pour que la dissolution puisse avoir lieu, il est nécessaire que les électrons émis au cours de l'oxydation soient utilisés au cours d'une réaction de réduction. Il faut donc qu'il existe une espèce susceptible d'être réduite selon



(C'est la réaction cathodique de réduction d'une espèce de l'électrolyte O).

Les réactions cathodiques les plus courantes sont :



La figure ci-dessous représente, de façon simplifiée, les différents processus anodique et cathodique se produisant à la surface d'un métal lors de la corrosion [32-36].

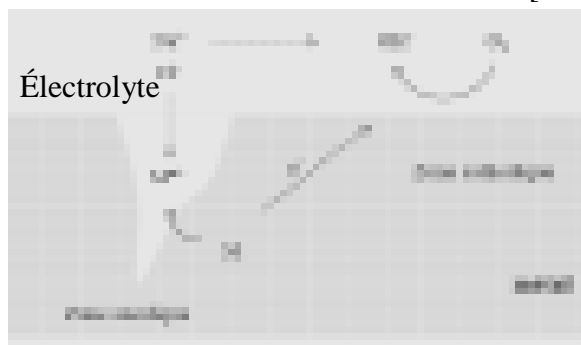


Fig. I-24. Représentation schématique d'un processus électrochimique de corrosion par piqure [35].

La corrosion par piqure est gouvernée par une influence alternée entre les ions chlorures (cas de notre étude) et la couche passive. Il s'ensuit une rupture locale de la couche passive. A cet endroit se produit tout d'abord une très petite zone anodique dans laquelle le matériau à l'état actif est activement dissous. La surface restante du matériau joue alors le rôle de cathode sur laquelle l'oxygène est réduit.

Lors du développement ultérieur apparaît une sorte de cratère ayant la forme d'une piqure (fig. I-24) dans laquelle les ions métalliques s'enrichissent.

La réaction d'oxydation conduit soit à la dissolution du matériau dans le milieu, soit à la formation d'oxydes, d'hydroxydes ou d'autres composés oxydés. Dans la plupart des cas, les métaux et

alliages doivent leur longévité aux propriétés des produits de réactions formés sur leur surface. Ainsi, la susceptibilité à la corrosion d'un métal ou alliage est liée à sa capacité à former une couche mince d'oxyde protectrice, appelée couche passive, qui sépare le matériau de l'électrolyte. Dans le cas des alliages à base de fer, les éléments d'alliage, tels que le chrome, améliorent nettement la résistance à la corrosion.

De plus, sur un métal ou alliage exposé à un milieu corrosif, la couche passive se régénère sans cesse. Cette capacité d'auto régénération est une propriété importante des couches passives.

2. Solution contenant des chlorures

Dans ce cas les chlorures agissent dans les mécanismes de corrosion en diminuant la résistivité de l'électrolyte et en permettant un amorçage plus rapide de la corrosion en dépassivant la couche superficielle. La corrosion qui en résulte est une corrosion localisée, sous forme de piqûres.

II-3-2. Différents types de corrosion.

1. La corrosion uniforme

Qui représente 35% des cas de corrosion rencontrés dans l'industrie, se manifeste par une perte de matière plus ou moins régulière sur toute la surface, toute la surface du métal est alors active par opposition à la corrosion localisée [36].

2. La corrosion localisée

Se concentre en des points discrets de la surface métallique passivée et se présente sous différentes formes citant les plus rencontrés dans le cas de cette étude:

3. La corrosion par piqûres

C'est une corrosion localisée qui se traduit par la formation, à la surface du métal, de cavités aux formes irrégulières dont le diamètre et la profondeur varient suivant plusieurs paramètres propres au métal, au milieu et aux conditions de service. Il existe plusieurs formes de corrosion par piqûres (fig. I-25).



Fig. I-25. Représentation schématique de quelques formes de corrosion par piqûres [36].

4. La corrosion interlamellaire

Elle consiste en une dissolution préférentielle des zones interlamellaires, souvent très pénétrante, provoquant la décohésion des lamelles et une perte complète des propriétés mécaniques du matériau.

5. La corrosion caverneuse

Cette forme d'attaque est généralement associée à la présence de petits volumes de solution stagnante dans les interstices, zones dans lesquelles le liquide n'est que difficilement renouvelé.

Le mécanisme de base à l'origine de la corrosion caverneuse des alliages passivables en milieux chlorurés aérés est une acidification progressive du milieu dans la caverne avec l'apparition de conditions locales du milieu très agressives qui détruisent la passivité.

Dans un interstice, la convection du liquide est fortement freinée et l'oxygène s'épuise localement très rapidement : quelques secondes suffisent pour créer une "pile d'aération différentielle" entre le petit interstice désaéré et le reste de la surface aérée. La dissolution du métal M se poursuivant, on a un excès dans la crevasse, d'ions M^{n+} qui ne peut être compensé que par l'électro-migration des ions Cl^- (plus nombreux en milieu chlorurés et se déplaçant plus rapidement que les ions OH^-).

6. La corrosion sous contraintes

La corrosion sous contrainte a largement été étudiée au cours de ces dernières années. On distingue deux étapes principales régissant la propagation des fissures de corrosion dans les matériaux.

La première est la nucléation de la fissure : si la surface est dépourvue de fissure préexistante, la nucléation est favorisée en présence de chlorures et au niveau de piqûres, de défauts. Cette phase de nucléation peut être aussi initiée **par la présence de contraintes résiduelles** en surface du matériau, réparties de manière inhomogène sur la surface. Ces hétérogénéités, créant des gradients de contraintes superficielles, semble favoriser l'apparition de piqûres, et peuvent provoquer une initiation de fissuration. Les mécanismes d'initiation restent assez incompris.

La deuxième étape, la propagation de la fissure, est un phénomène étudiable avec les techniques tel que le MEB...

II-3-3. Techniques électrochimiques

Il existe certaines techniques électrochimiques réalisables au niveau d'un laboratoire permettant d'interpréter et de quantifier le degré de dégradation d'un matériau.

Les mesures utilisées dans ce travail sont :

- la mesure du potentiel de corrosion libre ;
- le tracé des courbes de polarisation;
- la mesure d'impédance électrochimique.

1. Mesure du potentiel de corrosion libre

Lorsqu'aucun courant ne passe par l'électrode de travail, le potentiel mesuré entre l'électrode de travail et l'électrode de référence est appelé potentiel d'abandon ou potentiel de repos, noté $E_{i=0}$ porte le nom de potentiel de corrosion, désigné par E_{corr} . On dit alors que le métal est dans les conditions de corrosion spontanée.

L'évolution du potentiel de corrosion E_{corr} par rapport au temps peut donner une indication intéressante sur l'évolution des phénomènes de corrosion ou de passivation. Les courbes de la figure ci-dessous (fig. I-26) illustrent des cas classiques.

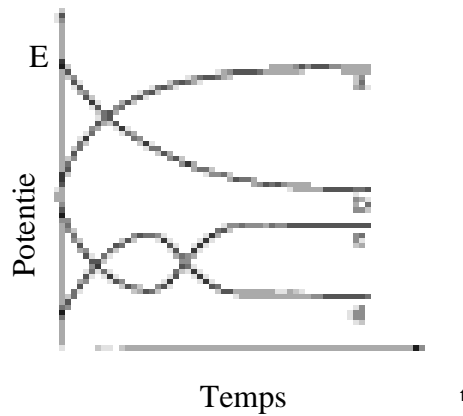


Fig. I-26. Suivi de potentiel libre en fonction du temps [37].

Courbe a : le potentiel devient de plus en plus noble, le métal ou l'alliage se passive ;
 Courbe b : le potentiel décroît, le matériau devient de moins en moins noble ;
 Courbe c : le potentiel baisse et remonte ensuite, il y a attaque puis passivation ;
 Courbe d : c'est le cas d'un métal dont la couche protectrice subit une altération.

2. Courbes de polarisation potentiodynamique et cyclique

La courbe intensité-potentiel (de polarisation) d'un matériau dans un milieu donné permet d'obtenir des renseignements sur le mode de corrosion de ce matériau dans le milieu considéré, et son aptitude à la passivation.

Les courbes de polarisation ont généralement la même allure que celle représentée sur la figure (I-27) et montrent trois domaines de potentiel :

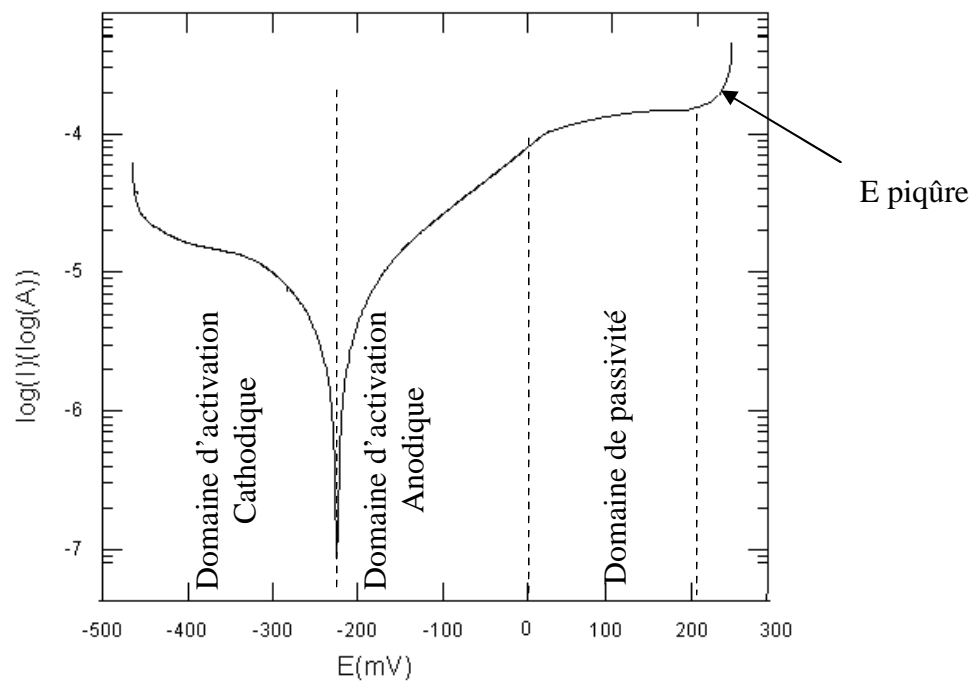
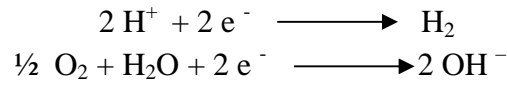


Fig. I-27. Les domaines de la courbe de polarisation d'un des échantillons étudiés.

- Un domaine d'activation cathodique, où la réduction d'hydrogène contrôle le processus cathodique et masque la réaction de réduction de l'oxygène :



- Un domaine d'activation anodique (ΔE), dû à l'oxydation du métal constituant l'électrode de travail.
- Un domaine de passivité dû à la formation de la couche protectrice.

Au moment de la rupture de la couche de passivation, il y aura une réponse électrique qui correspondra au potentiel de piqûre (E_{piq}). Une fois un potentiel donné atteint, on réalise le chemin inverse jusqu'à l'arrêt de la progression de la piqûre dans le milieu étudié (fig. I-28). Cet arrêt sera atteint lorsque la réponse au courant sera nulle : on obtient alors le potentiel de repassivation (E_{rep}).

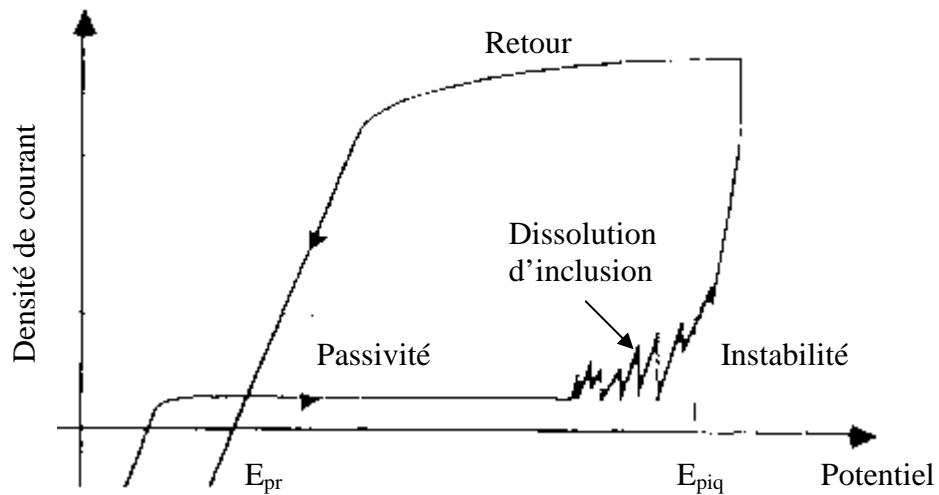


Fig. I-28. Courbe de polarisation « aller » et « retour »- Détermination des potentiels de piqures E_{piq} et de protection E_{pr} [36].

Une surface faible entre les courbes ascendante et descendante sera le signe d'un faible pouvoir corrosif par piqûre.

3. Mesure de la résistance de polarisation

La mesure de la résistance de polarisation R_p permet le suivi de l'évolution de la vitesse de corrosion en fonction du temps d'immersion de l'échantillon [32-36]. R_p est la pente $\left(\frac{dE}{dI}\right)$ à $I=0$ de la courbe tracée au voisinage du potentiel de corrosion E_{corr} . Elle consiste à faire un balayage de

quelques millivolts ΔV (de l'ordre de ± 20 mV) autour E_{corr} et de déterminer le courant ΔI correspondant. La résistance de polarisation est égale à l'inverse de la pente à la courbe de polarisation $i = f(E)$. La relation entre cette résistance et le courant de corrosion est établie à partir de l'équation de Butler-Volmer (voir annexe 1).

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{(b_a b_c)}{2.3(b_a + b_c)I_{\text{corr}}} = \frac{B}{I_{\text{corr}}} \quad (1)$$

Avec b_a et b_c les coefficients de Tafel et B une constante.

Pour une variation de potentiel donné, plus l'intensité varie et plus la R_p est faible. Ainsi à une faible résistance de polarisation correspond une forte vitesse de corrosion et inversement.

4. Détermination de la vitesse de corrosion

La vitesse de corrosion peut être déterminée à partir de l'exploitation des courbes intensité-potentiel (fig. I-29).

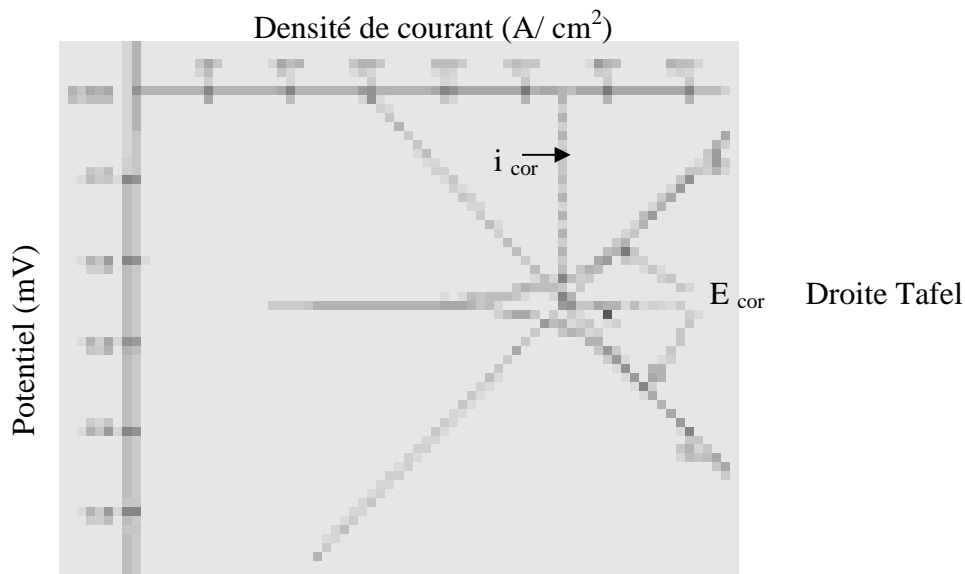


Fig. I-29. Représentation schématique d'une courbe densité de courant- potentiel. et des droites de Tafel [36].

5. Mesure d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une technique qui permet de caractériser plus finement les différentes réactions électrochimiques se déroulant à l'interface métal-solution [31-38].

5-1. Principe de la méthode de spectroscopie d'impédance

La corrosion générale d'un matériau s'accompagne souvent d'une perte de matière par passage en solution et de la formation d'une couche de produits de corrosion plus ou moins protectrice ayant pour effet de diminuer la vitesse de dissolution du matériau. C'est notamment le cas lorsque l'alliage est passif dans le milieu considéré, cas de l'alliage FeCr utilisé dans ce travail. Lorsque l'on ne s'intéresse pas seulement à la perte de matière mais aussi au comportement de la couche protectrice, nous avons recours à cette technique d'analyse. La SIE permet de séparer les diverses contributions du mécanisme de corrosion par leurs cinétiques. Les différents paramètres sont acquis par simulation à l'aide de circuits électriques équivalents. Chaque élément du circuit électrique représente un élément physique de l'interface métal/électrolyte. Ainsi, dans un système de corrosion simple, la double couche se comporte comme un circuit électrique dans lequel on retrouve la résistance de l'électrolyte R_e placée en série avec le condensateur C_d , ce dernier étant en parallèle avec la résistance de transfert de charge R_{tc} (fig. I-30).

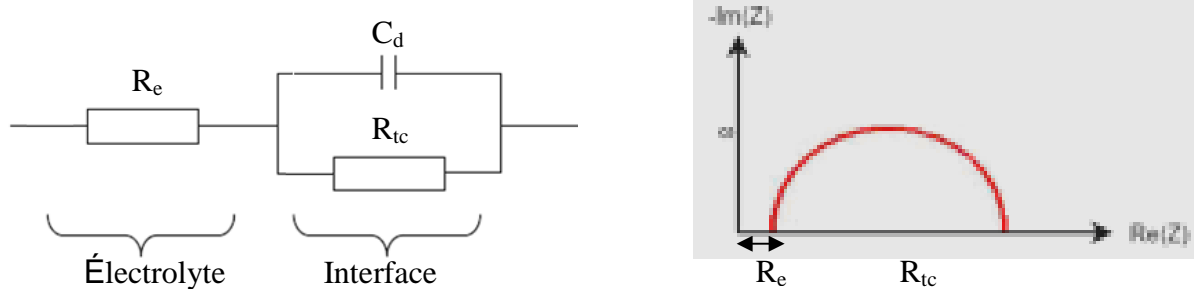


Fig. I-30. Circuit équivalent d'un système électrochimique [38].

Cette méthode d'analyse de systèmes électrochimiques par des mesures impédancemétriques a été introduite en 1960 par Sluyters(). Elle consiste à analyser la réponse du système en fonction de la fréquence du signal d'excitation. Une impédance $Z(\omega)$ peut se présenter sous la forme

$$Z(\omega) = |Z| \exp(j \varphi) = \text{Re}(Z) + j \text{Im}(Z)$$

D'où il découle deux types de tracé, représenté dans le plan dit de Nyquist (partie réelle « $\text{Re}(Z)$ », opposé de la partie imaginaire « $\text{Im}(Z)$ »), soit dans le plan de Bode (logarithme du module de $|Z|$ et angle de phase φ , en fonction de la fréquence). Le spectre d'impédance rend compte des réactions qui se déroulent entre l'électrolyte et le matériau. La simulation de ce comportement permet de réaliser un schéma électrique équivalent au spectre d'impédance mesurée expérimentalement.

Les éléments du circuit équivalent se manipulent de la même manière que pour les calculs en électronique (Tableau I-3).

Tableau I-3. Composants utilisés pour modéliser le comportement électrochimique des matériaux [38].

Composant	Relation tension-courant	Impédance
Résistance	$U=RI$	$Z=R$
Inductance	$E=L (di/dt)$	$Z=j\omega L$
Capacité	$I= C (dE/dt)$	$Z= 1/j\omega C$

Sur le diagramme de Nyquist, lorsque la fréquence tend vers l'infini ($\omega \rightarrow \infty$), la valeur de l'impédance du système correspond uniquement à la résistance de l'électrolyte.

Dans le cas étudié dans ce travail, c'est-à-dire le cas des métaux revêtus, les éléments les plus utilisés sont les résistances R et les capacités C. les montages les plus rencontrés sont sous les formes citées en annexe 2.

Chapitre II

LES ALLIAGES FER-CHROME

- *Système fer-chrome ;*
- *Domaines d'utilisation des alliages Fe-Cr.*

LES ALLIAGES FER-CHROME

II. Introduction.

Cette partie du chapitre a pour objet de présenter les données et résultats majeurs de la littérature disponibles sur le sujet de ce travail, à savoir les alliages Fe-Cr et la projection thermique.

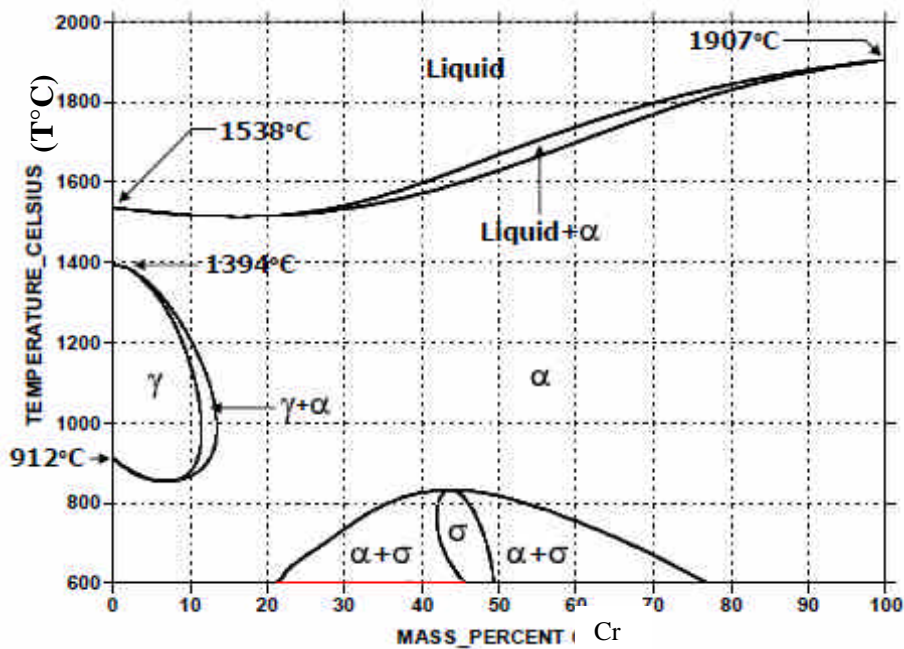
La bonne résistance à l'oxydation des alliages Fe-Cr, combinée à de bonnes propriétés mécaniques et une grande facilité de fabrication sont les raisons de leurs nombreuses applications commerciales.

II-1. Système fer-chrome

Le diagramme binaire complet fer-chrome (fig. II-1) a trois caractéristiques importantes [39,40]:

- ▶ l'existence d'un domaine biphasé séparant l'austénite et la ferrite appelé boucle γ ;
- ▶ la formation de la phase intermétallique σ en dessous de 812°C ;
- ▶ la séparation de la phase α/α' à basse température.

L'existence de la phase γ qui est limitée à l'intérieur du domaine appelé boucle γ , est due au chrome qui, compte tenu de sa structure cristallographique (cubique centrée), favorise le développement du domaine ferritique (domaine α). Le chrome est un élément alpha-gène.



α : ferrite ;
 γ : austénite ;
 σ : phase σ ;
L : liquide.

Fig. II-1. Diagramme d'équilibre de l'alliage FeCr [40].

Pour des teneurs en chrome comprises entre 0 et 13.5 at.%, ces alliages ont la possibilité d'être austénisés totalement ou partiellement par transformation $\gamma \rightarrow \alpha$ (refroidissement rapide ou lent). On se place dans la boucle γ à partir de 7.5 at.% et 831°C. Au-delà de 13.5 at.% Cr, ces alliages ferritiques ne peuvent subir de durcissement par trempe martensitique. La phase intermédiaire σ n'apparaît que pour des teneurs supérieures à 41.8 at.% en chrome.

Les alliages Fe-Cr présentent tous une structure cubique centrée. La proximité des paramètres de maille du fer α ($a_{Fe\alpha} = 208664\text{\AA}$) et du chrome ($a_{Cr} = 208839\text{\AA}$) explique la faible évolution de ce paramètre avec la teneur en chrome des alliages. La structure bcc de l'alliage Fe-Cr est préservée jusqu'à environ 35 at.% Cr.

L'étendue du domaine γ va être très fortement influencée par d'autres éléments d'addition. Certains auront tendance à favoriser l'existence de la phase α (structure ferritique) ; ce sont les éléments dits alpha-gènes qui sont le chrome, le bore ou le molybdène. D'autres, à l'opposé, auront tendance à favoriser l'existence de la phase γ (structure austénitique) ; ce sont les éléments dits γ -gènes parmi lesquels on trouve le carbone ou l'azote [39,40].

II-2. Oxydation du fer et de l'alliage Fe-Cr

Du fait que le matériau de base que nous avons utilisé dans notre étude sera en contact de haute température (la flamme utilisée peut atteindre 3000°C), c'est pourquoi on s'est intéressé à l'oxydation du fer et du fer-chrome afin de pouvoir interpréter les résultats obtenus, que ce soit en diffraction des rayons X ou l'analyse EDX.

1. Oxydation du fer

L'oxydation du fer forme au moins trois couches d'oxydes de fer [14,41], dont les proportions relatives changent en même temps que la température et la pression d'oxygène.

Dans le cas de l'oxydation du fer pur à des températures supérieures à 400°C, on observe la formation d'une couche formée de trois oxydes. Ce sont, à partir du substrat métallique (fig.II-2), successivement :

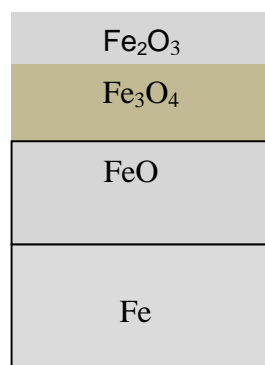


Fig. II-2. Représentation schématique de l'oxydation du fer.

- la wustite FeO ;
- La magnétite Fe₃O₄ ;

- L'hématite Fe_2O_3 .

En dessous de 570°C , seule la magnétite et l'hématite sont présentes.

Leur séquence d'apparition, FeO puis Fe_3O_4 et enfin Fe_2O_3 , est bien corrélée à celle de l'énergie croissante de formation. L'oxyde le plus riche en oxygène se trouve au contact du milieu.

2. Oxydation de l'alliage Fe-Cr

Dans le cas de ce type d'alliage, on peut observer la coexistence de différents types d'oxydation. Quand la réaction est effectuée à 1000°C , on observe depuis le métal (alliage FeCr) jusqu'à l'atmosphère (Figure II-3) [42] :

- Au voisinage de l'interface métal-oxyde coexistent les deux phases Fe et Cr_2O_3 ;
- Une couche continue de FeO au sein de laquelle sont dispersés des granules de FeCr_2O_4 .
- au cours de la croissance FeO se transforme en Fe_3O_4 et se combine alors à FeCr_2O_4 pour donner $[\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_{(2-x)}\text{Cr}_x^{3+}]\text{O}_4$;
- En se rapprochant de la surface externe le fer passe à l'état $[\text{Fe}^{3+}_{(1+y)}\text{Cr}_y^{3+}]\text{O}_3$.

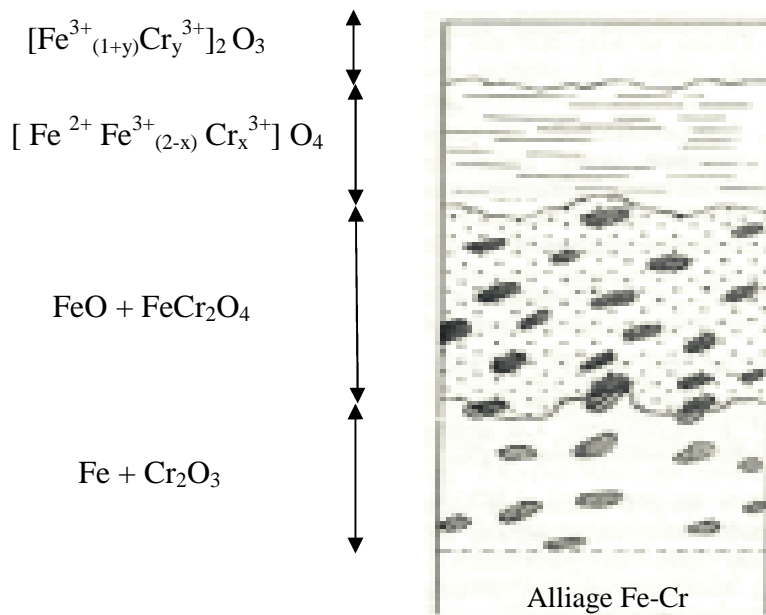


Fig. II-3. Schéma de l'oxydation d'un alliage Fe-Cr à haute température [42].

3. Corrosion humide

Plusieurs métaux, comme le chrome par exemple, sont naturellement passifs quand ils sont exposés à l'atmosphère et ils restent brillants et exempts de ternissement durant des années contrairement au fer qui se corrode et se ternisse rapidement.

Les alliages fer-chrome ont une tendance croissante à se passiver si l'on augmente la teneur en chrome. La densité de courant critique requise pour l'établissement de la passivité baisse lorsqu'on augmente la quantité de chrome jusqu'à 12%, pourcentage au dessus duquel elle est constante et vaut $2 \mu\text{Acm}^2$. C'est une très petite valeur.

II-3. Etat d'art des dépôts à base Fe-Cr

II-3-1. Domaines d'utilisation des alliages Fe-Cr

1. Généralité

Les alliages à 4-9 % Cr sont largement utilisés pour la construction des raffineries de pétrole du fait de leur résistance à l'oxydation. L'alliage Fe-Cr à 12 % est employé pour les ailettes de turbines à vapeur à cause de sa bonne résistance à l'oxydation et de ses excellentes propriétés physiques. Les alliages à 9–30 % de chrome servent à la fabrication de certaines parties de four ou de brûleur ; quand ils sont de plus alliés quelques fois à d'autres éléments d'alliage, on les utilise pour la réalisation des soupapes de moteurs à construction interne [32, 34].

Une équipe de recherche de l'université de Tohoku a développé un alliage de fer à 60% de chrome. Cet alliage, obtenu avec un mélange de fer et de chrome de grande pureté, est non seulement moins dense qu'un acier mais peut surtout supporter de hautes températures sans que ses propriétés mécaniques ne soient trop dégradées. Ce matériau présente de plus une bonne résistance à l'endommagement. Cet alliage pourrait trouver des applications dans le projet d'avion supersonique et concurrencer la classe des céramiques qui présentent de meilleures résistances au fluage à haute température mais dont le comportement est plus fragile.

Plusieurs travaux ont été réalisés sur les alliages à base de Fe-Cr, vu l'intérêt de cet alliage dans le domaine de la corrosion, du magnétisme... différentes méthodes d'élaboration ont été utilisées citons : l'élaboration de dépôts en multicouches par pulvérisation destinés particulièrement au domaine magnétique, par compactage de poudres préparées par mécano synthèse... [43-46].

2. Utilisation du chrome et des alliages à base de Fe-Cr comme revêtement protecteur

2-1. Utilisation de l'électrodéposition

Introduction

Plusieurs travaux ont utilisé le chrome ou les alliages à base de FeCr comme revêtement protecteurs, citons l'étude réalisée par B. Gar Hoflund & al [47] intitulé « Variation of the composition of trivalent chromium bath according to electrodeposition of chromium and its control », ce travail a porté sur les dépôts de chrome qui ont été réalisés par électrodéposition. Ce procédé était très répandu, non seulement pour les applications décoratives, mais aussi dans l'industrie à cause de sa forte résistance à la corrosion, de sa dureté élevée, de son faible coefficient de frottement et de son excellente résistance à l'usure.

Dispositif expérimental utilisé:

Le dépôt a été réalisé en utilisant un bain de chrome trivalent composé de chlorure de chrome, d'acide borique, d'acide aminoacétique et de chlorure d'ammonium. L'électrodéposition du chrome a été réalisée dans les conditions suivantes :

- Température du bain : 30 à 60°C ;
- Densité de courant : 20-80 A/dm² ;
- pH : 0.5-3.0.
- des tiges de carbone, des feuilles de platine et des feuilles de palladium ont constitué les anodes pour l'électrolyse dans les différents bains.

L'aspect des dépôts de chrome obtenus avec des bains de chrome trivalent dépend du type de sels d'ammonium ajoutés. Des dépôts d'aspect poli miroir sont obtenus avec des bains contenant 130g/l de sulfamate d'ammonium.

Dureté des couches de chrome obtenue par des bains de chrome trivalent

Les valeurs de dureté des couches de chrome déposées à partir de bains trivalents contenant de l'acide aminoacétique et des sels d'ammonium tels que le chlorure d'ammonium, le sulfamate d'ammonium et le sulfate d'ammonium sont assez faibles ; elles sont situées entre 600 et 700 HV. Toutefois, l'ajout de chlorure d'ammonium (50g/l) au bain trivalent provoque une augmentation de la dureté qui passe entre 800 et 900HV. La dureté de la couche de chrome atteint un maximum d'environ 1300HV après traitement thermique.

De manière générale, industriellement, le chromage des pièces à revêtir est réalisé au moyen de solutions aqueuses dans lequel le chrome se trouve au degré d'oxydation 6. Le chrome hexavalent ainsi utilisé est réputé comme cancérigène, bien que d'après certaines études, cela n'a jamais pu être formellement démontré.

2-2. Utilisation de la technique du laser

Introduction.

D'autres travaux utilisant le laser comme moyen d'élaboration de dépôts à base de FeCr, comme ceux cités par, C. Huang & al [48] et A.A. Levin & al [49] intitulé « Thermally stimulated crystalline phase transformations in metastable FeCr alloy films by pulsed laser deposition », ce dernier a porté sur l'élaboration de films Fe-Cr en utilisant la technique du laser pulsé.

Conditions et résultats obtenus

Les dépôts élaborés, en variant les concentrations du chrome (34.5, 43.5 et 48.5%), sont de l'ordre de 100 nm d'épaisseur sur des substrats en silicium. Les détails de préparation des échantillons sont décrits dans les références [50,51]. La composition des films a été confirmée en utilisant un diffractomètre haute résolution pour couches minces et textures, l'URD-6 (Seifert FPM) et l'EDX. Les échantillons ont subi un recuit dans un four tubulaire à des températures variant entre 100 et 1100 °C et des pressions inférieures à 3* 10⁻⁴ Pa.



Fig.II-4. Diffractogrammes des alliages FeCr à 34.5% en Cr (ayant subi des recuits à différentes températures) [50]

Une étude microstructurale détaillée a été faite. L'analyse a révélé que tous les dépôts ayant subi un recuit, présentaient une structure fibreuse à différentes textures (directions). Des phases cristallines métastables sont initialement observées dans les films élaborés. Il a été noté qu'elles sont thermiquement plus stables pour les films contenant une faible concentration en chrome. Les températures permettant une complète disparition de ces phases est de 600°C, 550°C et 500°C pour les films avec respectivement les concentrations de 34.5, 43.5 et 48.5%.

2-3. Alliage fer-chrome pour la projection thermique et les hautes températures

Il n'y a que peu de travaux utilisant l'alliage Fe-Cr seul pour la projection thermique. B. Uyulgan [5] intitulé « Wear behaviour of thermal flame sprayed FeCr coatings on plain carbon steel substrate ». L'objectif principal de leur travail est d'étudier le comportement des dépôts FeCr élaborés par projection thermique à flamme poudre déposés sur des substrats en acier vis-à-vis de l'usure. Les produits à projetés ont été fournis par la société Metco, les concentrations de la poudre utilisée sont respectivement 87.60% en Fer et 12.40% en Chrome. Afin d'améliorer

particulièrement l'adhésion des dépôts une sous couche d'accrochage à base de Nickel (tableau II-1) a été rajoutée. Ces dépôts sont destinés à être utilisés pour des utilisations à hautes températures (centrales électriques).

Tableau II-1. Composition du mélange de poudre utilisé comme sous couche d'accrochage [5].

Composition	Ni	Cr	Al	Mo	Si	B	Fe	Ti
Weight percentage (wt.%)	73.5	8.5	7	5	2	2	1	1

Conditions de projection utilisées

Avant projection, les échantillons ont été rendus rugueux par sablage. La rugosité de surface des substrats est de l'ordre de $1.5\mu\text{m}$. les poudres FeCr ainsi que celle à base de Nickel utilisée comme sous couche d'accrochage, ont été projetées à :

- une distance de 150 mm ;
- Pression de l'oxygène : 0.4 bar
- Pression de l'acétylène : 0.7 bar
- Pression de l'air : 3 bar

Les dépôts ainsi élaborés ont été caractérisés par diffraction des Rayons X (DRX), microscopie électronique à balayage (MEB), des mesures de microdureté et d'usure.

Les phases présentes telles que Fe-Cr, Fe, Cr, Fe-Cr-Ni, Fe_3O_4 ... ont été révélées par diffraction des rayons X figure (II-4).

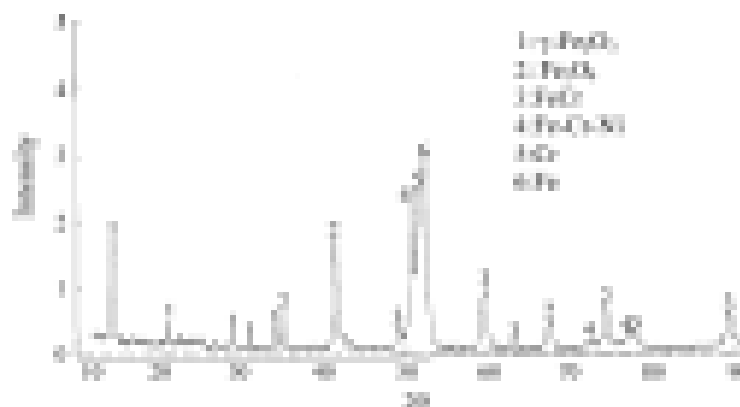


Fig. II-5. Diffractogramme du dépôt FeCr, avec ajout d'une sous couche d'accrochage, déposée sur un acier [5]

De même qu'une représentation d'une coupe transverse a montré la structure lamellaire des dépôts et l'existence de porosités, de particules non fondues, et d'oxydes, représentés sur la figure (II-5).

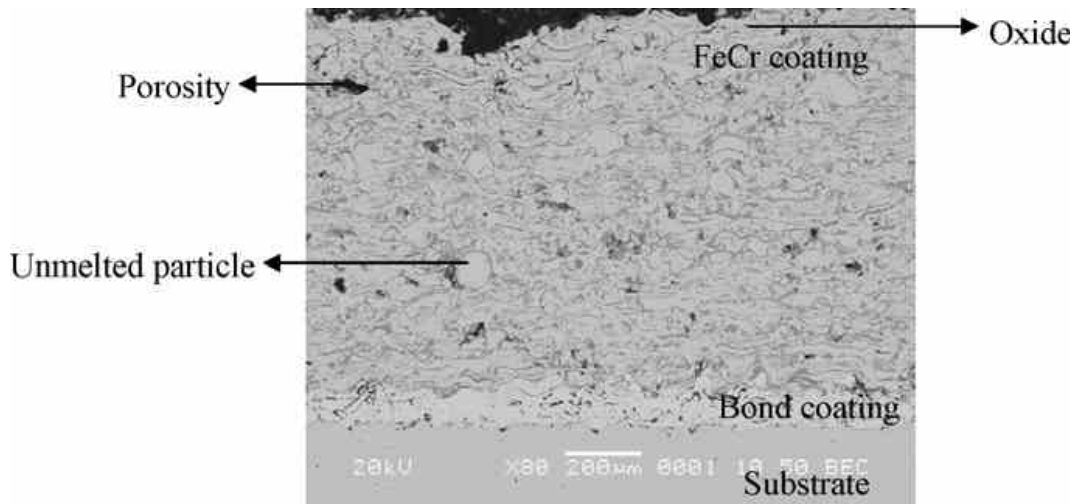


Figure II-6. Observation MEB d'une coupe transversale du dépôt FeCr [5]

Des tests de micro-dureté et d'usure ont été réalisés. Les valeurs de microdureté Vickers ont été prises le long d'un de la section transversale de l'échantillon Figure (II-6).

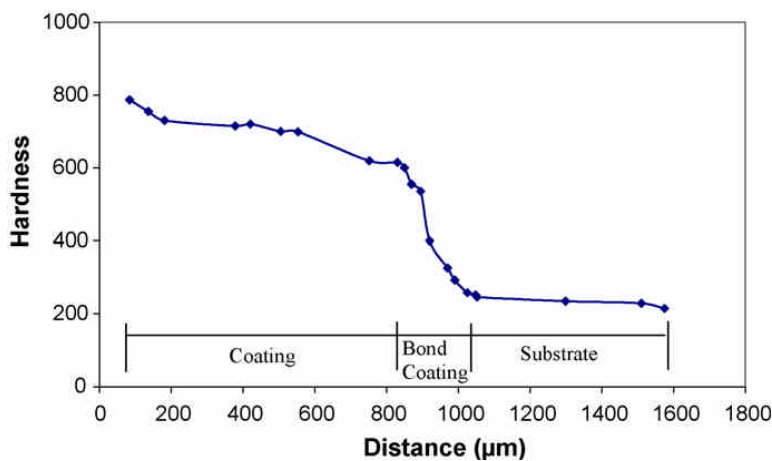


Fig. II-7. Mesure de microdureté le long de la coupe transversale du dépôt FeCr [5]

Les valeurs obtenues au niveau du dépôt varient entre approximativement 790 HV et 450 HV et entre 450HV et 200 HV le long de la sous couche d'accrochage à base de Nickel et pour le substrat elles sont de l'ordre de 200 HV. De même que des tests d'usure ont été rajoutés, à savoir que les défauts observés tels que les porosités et fissures ont une énorme influence sur ces dépôts vis-à-vis des tests d'usure réalisés.

De même que d'autres travaux ont été réalisés par projection thermique HVOF ou à l'arc en rajoutant d'autres additifs tels que le bore, le titane... citons les travaux de :

- H. Pokhmurska & al [52] ayant utilisé l'alliage à base de FeCrB et FeCr pour l'élaboration de dépôt par projection thermique à l'arc intitulé « Tribological properties of arc sprayed coatings obtained from FeCrB and FeCr-based powder wires ». Le but de leur travail est l'obtention de dépôts résistant à l'usure en réduisant le taux de porosités en utilisant la technique de projection thermique à l'arc. Technique permettant de produire des dépôts ayant des caractéristiques bien meilleurs que celles obtenus par projection à flamme poudre, comme le travail de Uyulgan [5] cité précédemment. Leur étude est fondée sur une caractérisation des propriétés tribologiques et analyse par diffraction des rayons X des dépôts élaborés.

- M. Jones & al [53] a réalisé des dépôts par projection thermique HVOF à base de FeCr-TiC intitulé « Microstructure and abrasive wear behaviour of FeCr-TiC coatings deposited by HVOF spraying of SHS powders ». L'intérêt de leur travail de recherche est d'améliorer les propriétés tribologiques des dépôts en utilisant la technique de projection thermique HVOF (High Velocity Oxy-Fuel). Moyen permettant l'obtention de dépôts ayant des caractéristiques bien meilleurs que celles par projection à flamme ou à l'arc citées ci-dessus. Une étude des propriétés microstructurale (par diffraction des rayons X et tribologique (abrasion) a été décrite.

Chapitre III. Partie Expérimentale

- PROTOCOLE EXPERIMENTAL SUIVI POUR LA PRÉPARATION DES SURFACES AVANT ET APRES PROJECTION*
- MÉTHODE D'ÉLABORATION ET DE CARACTERISATION DES DÉPÔTS PAR PROJECTION THERMIQUE À FLAMME POUDRE.*

Comme nous l'avons remarqué dans le chapitre précédent (chapitre II), la majorité des travaux réalisés dans ce contexte, c'est-à-dire l'élaboration de dépôts par projection thermique en utilisant le chrome comme un des éléments de base du matériau à projeter et quelque soit la technique utilisée (HVOF, arc ou flamme), ils sont généralement tous destinés à protéger les matériaux contre l'usure. Notre travail ne portera pas sur une caractérisation tribologique, mais une caractérisation microstructurale, mécanique et particulièrement le comportement des dépôts obtenus par projection à flamme poudre avec et sans sous couche d'accrochage dans le but d'étudier leur pouvoir protecteur contre la corrosion humide dans un milieu chloruré. Le choix des matériaux étudiés est donc une initiative à l'amélioration et protection des matériaux utilisés fréquemment dans le domaine industriel. L'acier XC 38 est utilisé pour la fabrication des arbres de transmission, pièces d'outillage et l'alliage Fe-Cr est reconnu en particulier pour ces caractéristiques de passivité.

Dans ce chapitre nous présentons tous les protocoles expérimentaux utilisés au cours de l'étude, tant que pour la projection thermique que pour l'élaboration de la poudre et la mise en forme et la caractérisation du dépôt. Les techniques d'analyses des dépôts et contrôle des surfaces de projection sont aussi développées.

III-1. Matériaux d'étude

III-1-1. Elaboration de la poudre « mélange Fe_x-Cr_y »

Préparation du mélange

L'idée proposée est l'utilisation d'un moulin à café pour la préparation de la poudre à projeter, vue les inconvénients que présente cette méthode (contaminations, chauffage excessive que la poudre peut subir, et que tout les paramètres seront incontrôlés (vitesse de rotation...). Nous avons donc opté pour l'utilisation d'un broyeur. Deux broyeurs ont été mis en œuvre : un broyeur planétaire de type RESCH 100 et un deuxième broyeur planétaire de type RESCH 400. Chaque broyeur contient des jarres en acier qui tournent avec une vitesse ω et le plateau tourne avec une vitesse Ω opposée à celle des satellites. Pour éviter que la température à l'intérieur des jarres, due particulièrement aux chocs des billes, le broyage s'effectue selon plusieurs cycles interrompus par des périodes de repos.

Nous avons tout d'abord préparé un mélange de poudre Fer et Chrome avec des concentrations de 65% pour le fer et 35% pour le chrome. Le mélange a été réalisé en utilisant un broyeur planétaire de type RESCH 100. Le mélange a été placé dans une jarre sans utilisation de billes, avec une vitesse de rotation de 250rpm et cela durant une dizaine de minutes. Une fois que la poudre soit préparée, plusieurs tests et sous différentes conditions de projection ont été réalisés, le résultat est toujours le même, une mauvaise adhésion des dépôts à été observé. Ce qui nous a amené à faire une recherche bibliographique plus approfondie pour trouver les concentrations et les conditions nécessaires à l'obtention de dépôts adhérents. Le mélange de poudre utilisé pour la réalisation des dépôts analysés dans ce travail ont été préparé en utilisant un broyeur planétaire de type RESCH 400. Une caractérisation de cette poudre avant projection est nécessaire afin de déterminer la taille et la forme des grains et vérifier s'il y'a contamination de la poudre.

Il faut noter que les températures de fusion et de vaporisation des éléments (tableau III-1) ont une importance capitale car le matériau projeté doit pouvoir fondre sans se décomposer. La différence entre la température de fusion et la température de décomposition ou même de sublimation doit être supérieure ou égale à 200°C pour pouvoir envisager d'élaborer des couches de ce matériau par projection thermique.

Tableau III-1. Caractéristiques du matériau à projeter [54]

Eléments	Température fusion	Température de vaporisation
Fe	1535°C	2750°C
Cr	1860°C	2670°C

Le coefficient de dilatation linéaire du chrome est $\alpha = 8 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$

Les propriétés d'un revêtement sont différentes de celles du matériau projeté, car ce dernier subit des contraintes et variations importantes pendant sa projection.

III-1-2. Substrat utilisé

Les métaux ferreux sont des matériaux massivement utilisés dans l'industrie ; dans le bâtiment, les outils de coupes, les coques de certains bateaux....

Le matériau utilisé dans cette étude est un acier mi dur appelé C35 (désigné par la norme française AFNOR XC 38). Les lettres XC signifient qu'il s'agit d'un acier non allié. Il possède une teneur en carbone située aux alentours de 0.38% en masse. Il se présente sous forme de barreaux. La composition de l'acier XC38 est donnée dans le tableau (III-2) suivant :

Tableau III-2. Composition chimique de l'acier XC 38 [55]

Eléments autres que le Fer	C	Mn	Si	S	P	Ni	Cr	Mo	Cu	Al
Teneur (%)	0.36	0.66	0.27	0.02	0.015	0.02	0.21	0.02	0.22	0.06

III-2. Appareillage de projection thermique par flamme oxyacetylenique

Les dépôts ont été réalisés au niveau du département "Turbocompresseur" de l'E.RE.NAV avec le système de projection thermique flamme à poudre.

L'installation nécessaire pour la mise en œuvre de cette technique (fig. III-1) est principalement constituée d'un pistolet de projection à flamme de type DS 8000 «CastoDyn» de la firme CASTOLIN, Lausanne-Suisse" figure (III-2), d'une source d'énergie (mélange de gaz : acétylène et oxygène) et d'un système d'aspiration de l'air [56].

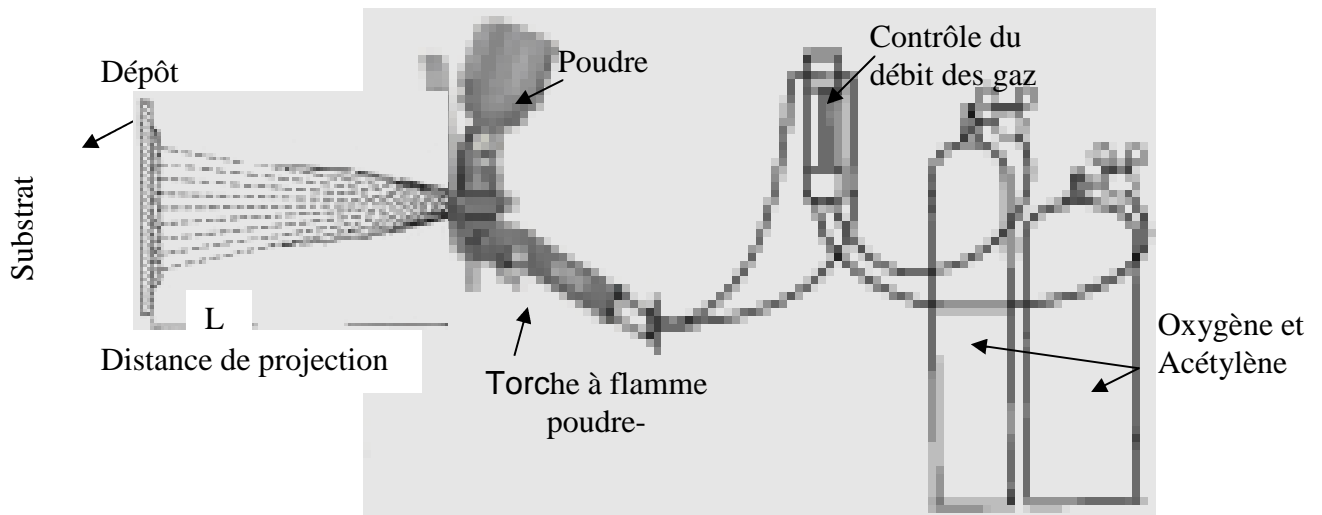


Fig. III-1. Schéma de l'installation de projection utilisée.

Dans ce procédé de projection par flamme, le matériau à déposer fond sous l'action de la source de chaleur issue de la réaction exothermique entre un combustible (l'acétylène) et un comburant (dioxygène).

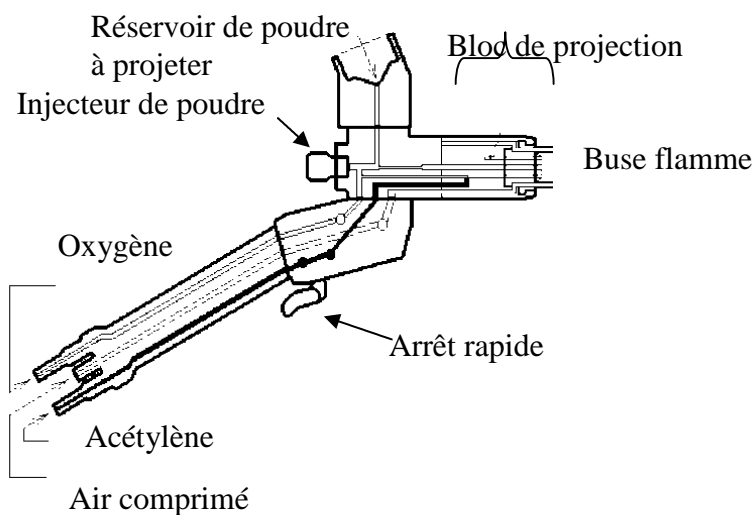


Fig. III-2. Représentation schématique de la torche [56].

Les pressions des gaz sont mesurées en entrée et sortie des débitmètres, par des nanomètres adaptés.

III-2-1. Réalisation du dépôt « Paramètres de projection thermique »

Afin de réduire les paramètres influençant sur les caractéristiques du substrat et donc du dépôt, un porte échantillon a été réalisé de manière à permettre la fixation de l'échantillon sans lui introduire de contraintes mécaniques externes. Une fois que les substrats sont découpés, nettoyés et sablés, ils sont placés sur le porte substrat.

Les paramètres relatifs à l'interaction dépôt/ substrat concernent principalement, la distance de projection, la pression des gaz, le débit de la poudre, l'angle de projection... Chaque paramètre influe sur la qualité du revêtement.

Les substrats en acier à revêtir sont disposés sur le porte échantillon pouvant en contenir 6, perpendiculairement à la direction de projection, position couramment utilisée. Nous avons fixé la

distance de tir (entre l'extrémité de la tuyère et le substrat) à environ 16cm. Ce choix a été fait après quelques tests et en se référant aux travaux déjà réalisés. L'influence de ce paramètre sur la qualité du dépôt a été montrée par plusieurs travaux. S.Tobe et al [57] ont présenté l'évolution de l'étalement des particules en fonction de leur température et vitesse au moment de l'impact, et selon M. Vardelle et al [58], la vitesse et la température des particules diminuaient lorsqu'elles s'éloignaient de la torche. Comme nous avons gardé le débit de poudre (nombre de grains projetés par unité de temps) aussi régulier que possible car son élévation augmente la porosité du dépôt et les particules sont mal fondues.

III-3. Technique de préparation de surface avant et après dépôt

Cette partie du travail sera consacrée pour la présentation de la procédure expérimentale suivie afin de mettre en évidence l'influence de certains paramètres tels que la rugosité de surface, l'épaisseur du dépôt et l'ajout d'une sous-couche d'accrochage sur les propriétés microstructurale, mécanique et électrochimique des dépôts.

Du fait que les conditions d'expérimentations sont différentes de celles décrites dans les différents travaux déjà réalisés [5,53], il a fallu donc faire plusieurs tests pour trouver les conditions adéquates. Parmi les points les plus importants citons le produit de projection utilisé qui est sous forme de poudre préparée au niveau du laboratoire et qui est donc très différent d'une poudre destinée spécialement pour la projection.

La réalisation des dépôts impose donc de réaliser une série d'opérations indispensables dans un ordre bien défini.

III-3-1. Préparation de la surface des substrats pour la projection.

1. Rugosité

Lorsque les particules fondues arrivent sur le substrat, elles entrent en contact avec la surface du substrat où elles s'écrasent. Elles s'y refroidissent et passent de l'état liquide à l'état solide. Les caractéristiques de la surface influencent donc considérablement leur adhérence [48].

Tous les échantillons destinés à être traités superficiellement requièrent donc une préparation de surface. Selon la recherche bibliographique faite, (chapitre I), une bonne adhérence entre le substrat et le dépôt est assurée, plus particulièrement dans le cas de la projection thermique, par le phénomène de l'ancrage mécanique [6,7]. Pour cela avant projection, les substrats sont nettoyés des graisses, huile et poussières. Après le nettoyage, il est nécessaire de créer une rugosité sur la surface à revêtir, ce qui a été réalisé par sablage. Nous l'avons fait à l'aide de particules abrasifs à arêtes vives, du corindon, entraînés par de l'air sous pression et dirigées sur le substrat. Ce qui permet de créer une surface propice à l'adhérence des particules, en fusion ou à l'état pâteux, projetées.

Le premier test que nous avons réalisé avait pour but de voir l'influence de la rugosité de surface sur l'adhérence du dépôt ce qui nous permettra de fixer une plage de valeurs de rugosité à étudier.

Un petit échantillon de 15mm de coté a été utilisé ce qui permet d'avoir les mêmes conditions de projection. Une partie du substrat a été rendu plus rugueuse que l'autre, la figure ci-dessous (fig. III-3) illustre bien ce test. Pour de faible rugosité, le dépôt n'adhère pas.

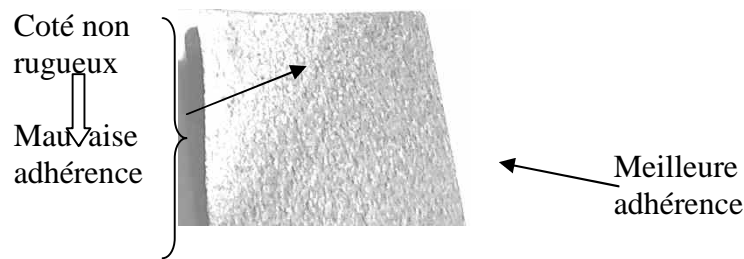


Fig. III-3. Test illustrant l'influence de la rugosité de surface sur l'adhérence du dépôt.

Sur la partie lisse du substrat, les particules arrivent fondues et à des vitesses élevées ce qui favorise leur étalement sous forme d'un film fin. Les premières lamelles sont effectivement bien étalées mais l'absence de sites d'accrochage conduit au délaminage du dépôt (fig. III-3).

Sur la partie rugueuse du substrat, les particules fondues ne seront pas aussi bien étalées que le premier cas, mais l'existence d'aspérités permet leur ancrage et l'obtention d'un dépôt adhérent (Fig. III-3).

L'adhérence des lamelles augmente avec la rugosité de surface. En effet, l'augmentation de la rugosité augmente le nombre de sites d'ancrage possible. Cependant, selon certains auteurs, en présence de très fortes rugosités, l'adhérence du dépôt diminuerait.

Des mesures de rugosité de surface ont été réalisées avant et après projection et cela pour chaque échantillon élaborés, en utilisant un rugosimètre tactile de type Mitutoyo.

Les épaisseurs des échantillons sont déterminées approximativement selon le nombre de passes puis prises en utilisant un Micromètre numérique (Palmer) de résolution 0.001mm et les valeurs exactes sont obtenues par microscope optique sur des coupes transverses.

2. Préparation de surface avec une sous couche d'accrochage.

La sous couche d'accrochage permet :

- d'accroître l'adhérence avec le substrat. Sans sous couche d'accrochage l'adhérence est essentiellement mécanique alors qu'avec une sous couche d'accrochage, une petite zone de diffusion peut être observée.

- de minimiser les différences de coefficient de dilatation entre le substrat et la seconde couche projetée. Les oxydes métalliques que l'on dépose par projection (particulièrement lors du préchauffage du substrat), ont souvent un coefficient de dilatation thermique différent de celui du substrat. Pour assurer l'adhérence d'une telle couche, il faut réaliser une sous-couche d'accrochage constituée d'un matériau à coefficient de dilatation intermédiaire entre celui du substrat et celui du produit à projeter.

- également de résister à l'oxydation.

D'autres alliages comme par exemple l'aluminium ou le nickel peuvent être utilisés comme couche de liaison mais constituent une barrière à l'oxydation plus pauvre comparé à un alliage de type MCrAlY (où M : nickel ou cobalt), plus communément utilisé comme sous-couche.

Dans le cas où la température de fusion du produit à projeter est beaucoup plus haute que la température de fusion du substrat et si ces matériaux ont une certaines affinités, on assiste à une fusion partielle du substrat avec interdiffusion produit projeté/substrat. L'accrochage est alors physico-chimique et est même possible si le substrat est lisse.

L'alliage utilisé comme sous couche d'accrochage ou couche de liaison, est à base de Nickel et d'aluminium. Les avantages de cette couche de liaison ont été particulièrement observés lors de la caractérisation électrochimique des dépôts.

4. Préchauffage du substrat avant projection

Les notions citées dans le chapitre (I) décrivant le phénomène d'étalement de la particule, nous amène à prendre en considération l'influence de la température du substrat avant dépôt. La température du substrat détermine la vitesse de solidification des particules incidentes. De même que la conductivité thermique du substrat joue un rôle primordial sur le mécanisme d'adhérence. Si le substrat est capable d'absorber la chaleur stockée dans la particule fondue, la particule solidifiera sur le substrat et adhérera [59, 60,61].

Le préchauffage des substrats est réalisé à l'aide de la torche. Cette étape améliore l'étalement des premières lamelles et donc accroît l'adhésion du dépôt, par contre cela provoque l'oxydation de la surface des échantillons en acier, ce qui modifie la morphologie superficielle du substrat.

Certains travaux [14,62] ont montré que le préchauffage sous air de l'acier XC38 forme une double couche d'oxydes de fer (magnétite / hématite), indiquant que pour certains dépôts l'adhérence chute d'autant plus que le taux d'hématite augmente.

Nous ne pouvons pas détailler toutes ces notions dans le cadre de cette étude, mais nous avons pu contrôler la température des substrats en utilisant un testo, ce qui nous a permis de travailler dans une certaine gamme de températures.

III-4. Préparation des échantillons revêtus pour les différentes caractérisations

III-4-1. Découpage des échantillons par électroérosion

La première étape importante dans le processus de caractérisation est la préparation des échantillons.

Afin d'observer la microstructure des dépôts au microscope optique, au MEB, ou pour les tests de microdureté, les échantillons revêtus sont d'abord tronçonnés perpendiculairement au dépôt à l'aide d'une nouvelle technique, l'électroérosion par enfonçage représentée en annexe 3, méthode ne produisant aucune contrainte mécanique ou thermique sur l'échantillon.

Ce procédé d'usinage utilisé essentiellement pour produire des pièces de formes complexes et peut également être utilisé pour découper des pièces comme celles présentées dans ce travail. La forme de l'électrode sera reproduite sur l'échantillon à préparer. Ce procédé consiste à enlever de la matière de l'échantillon (conducteur d'électricité) en utilisant des décharges électriques. Ce qui est valable quelque soit la dureté du matériau, une courbe est tracée précisant l'état d'avancement et la qualité du découpage.

L'électrode en cuivre rectiligne donnera une coupe droite de l'échantillon avec une excellente finition. Le plus grand avantage est qu'il n'y a aucun contact entre cette électrode et l'échantillon, ce qui implique que l'échantillon ne subi aucune modification (pas de contraintes induites).

III-4-2. Enrobage et polissage

Après tronçonnage, les échantillons sont ensuite enrobés dans de la résine et sont polis à l'aide de papiers abrasifs de granulométrie de plus en plus fine (SiC 180, 240, 600, 800,1200 et 2400) en utilisant une polisseuse automatique. Ensuite des feutres contenant des suspensions diamantées de 9 μ m, 6 μ m, 3 μ m et 1 μ m sont utilisés pour finir le polissage en utilisant une polisseuse manuelle.

Chaque étape est suivie d'un rinçage à l'eau désionisée puis un séchage. Cette procédure permet d'assurer une bonne reproductibilité dans la préparation métallographique des échantillons.

Pour permettre l'observation MEB, une laque d'argent à été utilisé afin de rendre l'échantillon conducteur.

III-4-3. Dimensions des échantillons utilisés

Les substrats utilisés sont de forme cylindrique de :

- 25mm de diamètre et 5mm d'épaisseur destinés pour les différentes caractérisations ;
- 25mm de diamètre et 25mm d'épaisseur destinés pour les tests d'adhésion ;

Comme nous avons utilisé ceux de forme carrée de 15mm de coté.

III-5. Détermination des propriétés mécaniques

Les caractéristiques mécaniques comme l'adhésion interfaciale, la dureté, les contraintes résiduelles et le module d'élasticité sont des paramètres importants pour caractériser un revêtement. Certaines techniques d'analyse ont été utilisées dans ce travail afin de les déterminer.

III-5-1. Mesure de la Microdureté

Nous présenterons dans cette partie la variation de la dureté en fonction de l'épaisseur des dépôts réalisés, ainsi que l'influence de l'ajout d'une sous couche d'accrochage.

Procédure expérimentale

La mesure de microdureté est faite sur des coupes de dépôts réalisées par électroérosion par enfonçage, l'échantillon n'a donc subi aucune contrainte modifiant son état et ceci a été effectivement illustré après observation au microscope, une fois découpés ils sont ensuite enrobés dans de la résine puis polis par la même procédure citée dans le chapitre I.

Les mesures sont réalisées sur ces coupes polies, lors de la mesure, une pointe de forme pyramidale de type Vickers, avec une charge de 100g, s'enfonce dans le matériau, cette charge a été choisi après avoir réalisé plusieurs essais jusqu'à obtention d'une empreinte de forme régulière, le temps est fixé à 15 secondes.

Les valeurs obtenues, sont la moyenne de 3 mesures réalisées le long de la coupe comme cela est illustré sur la figure ci-dessous (fig. III-4), la distance entre chaque empreinte est de 0.05mm. Les mesures sont réalisées avec un appareil « HWDM-1. Newage Testing Instruments » muni d'une caméra reliée à un ordinateur, ce qui permet de voir la surface avant et après essai comme cela est illustré sur la figure (III-5).



Fig. III-4. Représentation illustrant les empreintes de micro dureté prise selon une ligne rectiligne le long de la coupe transverse réalisée.

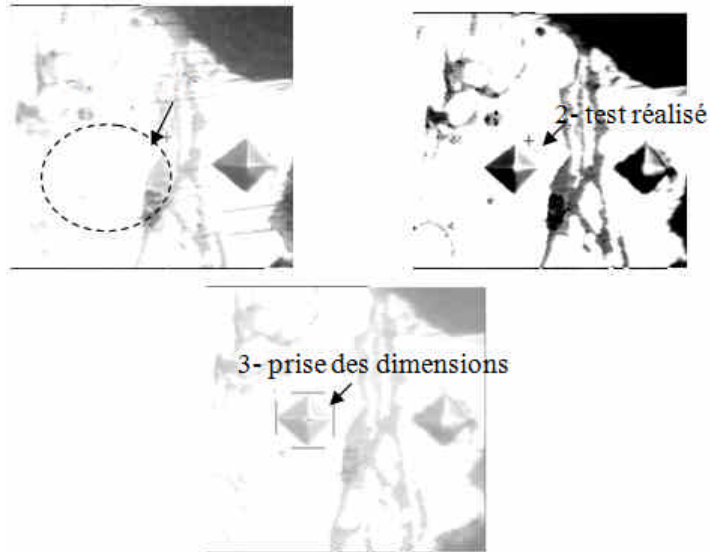


Fig. III-5. Exemple illustrant les étapes suivies pour la prise des mesures de micro dureté.

- 1- image prise avant l'essai ;
- 2- image de l'empreinte ;
- 3- mesure prise automatiquement grâce à un logiciel, donnant les valeurs des diagonales et la dureté.
- 4-

Les profils de microdureté Vickers consistent en une ligne de plusieurs points selon l'épaisseur de chaque dépôt. Les empreintes sont effectuées du substrat, sur une zone de 200 μ m par rapport à l'interface substrat/dépôt, jusqu'à la surface du dépôt. Les mesures de microdureté n'ont pas été prises sur les derniers empilements de lamelles du dépôt. Il faut noter l'existence des erreurs sur la force appliquée et les mesures des diagonales des empreintes.

III-5-1. Essai d'adhérence par traction

III-5-1-1. Protocole expérimentale

Le test d'adhésion utilisé est conforme à la norme ASTM C-633 décrit dans le chapitre I.

Les échantillons à tester sont constitués de quatre parties [6,7,10].

- Un disque en acier XC38 de 25mm de diamètre et 25mm d'épaisseur revêtu sur l'une des faces ;
- Un deuxième disque de même acier et même dimension mais non revêtu.

La préparation des éprouvettes à tester est réalisée par collage des différentes parties à l'aide d'une colle.

Certaines précautions ont été prises afin d'assurer le bon déroulement du test:

- tout d'abord il fallait trouver la colle qui convienne au test. Plusieurs colles ont été testés afin de :

- déterminer la contrainte nécessaire à la rupture de chaque colle et choisir la plus résistante (III-6). Sachant que la résistance à l'adhésion des dépôts doit être inférieure à celle de la colle pour permettre l'évaluation de l'adhésion du dépôt et non celui de la colle.

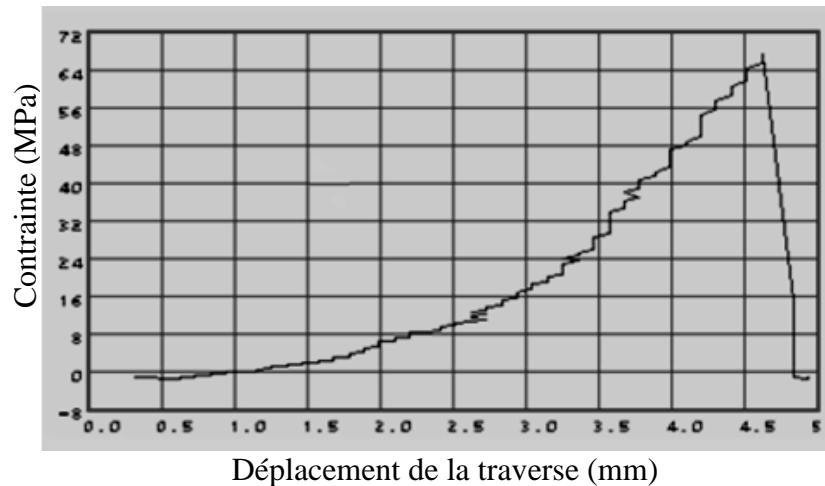


Fig. III-6. Courbe obtenue pour la colle utilisée.

- trouver celle qui ne s'infiltré pas dans les pores ouverts présents sur la surface du dépôt, ce qui fausserait les résultats. Ce point a été pris en considération en se basant sur les travaux cités dans la littérature.

- la surface de l'échantillon non revêtu a été rendu rugueuse afin d'avoir le même état de surface que l'éprouvette avec dépôt dont la rugosité est mesurée. Les surfaces des échantillons à encollées sont chacune préalablement nettoyées avec de l'éthanol. De même, il faut noter que cet essai est difficile à réaliser car il faut s'assurer que le système est parfaitement aligné, pour cela :

- les échantillons sont collés en utilisant un cylindre creux spécialement conçu avec des dimensions bien défini figure (III-7).

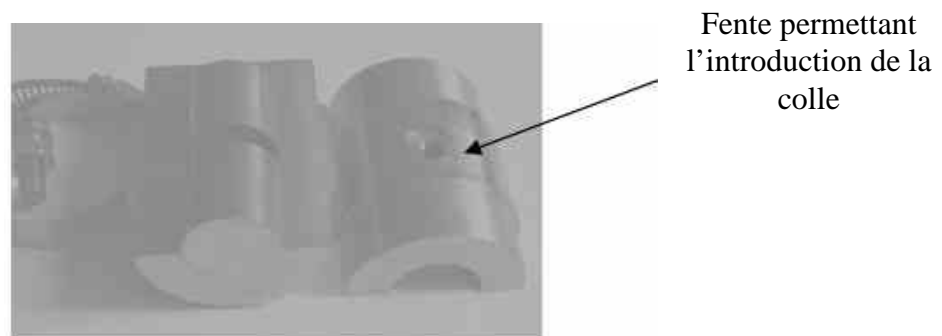


Fig. III-7. Cylindre creux utilisé afin d'assurer l'alignement des échantillons à encoller.

- deux portes échantillons en acier de même nuance ont été élaboré afin d'assurer le maintien et l'alignement de l'éprouvette à tester. En se basant sur un modèle déjà réalisé [63], certaines améliorations ont été rajoutées afin de convenir à la forme des éprouvettes utilisées dans ce travail.

III-5-1-2. Préparation d'un porte échantillon

Les deux portes échantillons ont été découpé puis subit un traitement thermique afin d'éviter toute déformation et fausser les résultats. Le traitement subi consiste en un recuit à 850°C durant 20min suivi d'une trempe à l'huile. Nous avons réalisé le recuit au niveau du laboratoire mécanique de l'EMP (figure III.8).

Ces détails ont permis le bon déroulement des tests et assurer ainsi la fiabilité des résultats. Les premiers tests d'adhésion ont été réalisés sur une machine de traction de type « INSTRON » à l'EMP et les derniers en utilisant une machine de type « SCHENCK » de capacité 100Kn au CRND, dans les deux cas le pilotage et l'acquisition se fait par ordinateur. En se référant aux travaux réalisés sur les dépôts obtenus par projection thermique, la vitesse de déplacement étant fixée à 1mm/min.

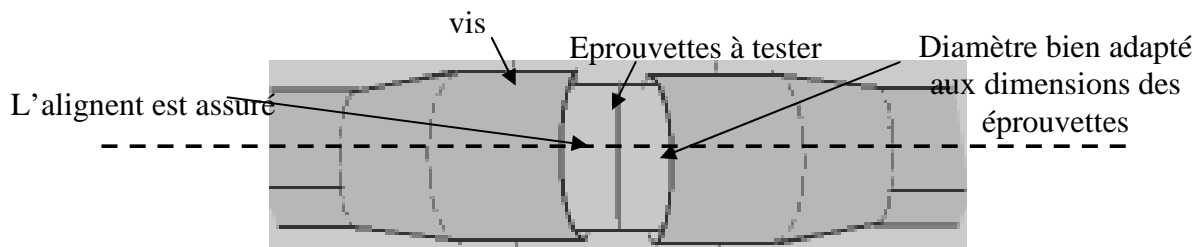


Fig. III-8. Porte échantillon conçu spécialement pour assurer l'alignement de l'éprouvette.

L'adhérence caractérise la résistance à la rupture d'une interface entre revêtement et substrat pour un échantillon revêtu.

La valeur de la résistance à la traction est obtenue en divisant la force maximale de rupture par l'aire de la surface projetée.

$$\sigma = F/S$$

III-5-3. Mesure de contraintes résiduelles

III-5-3-1. Procédure expérimentale

La première difficulté rencontrée dans cette partie est la réalisation de plaque mince de quelques millimètres d'épaisseur à partir d'un barreau d'environ 5cm de coté et 10cm de longueur (fig. III-9). L'usinage et la rectification des plaques a nécessité une énorme précaution. Les dimensions des échantillons obtenus sont de forme parallélépipédique de 80 mm de longueur, 50 de largeur et moins de 0.6 mm d'épaisseur.

La seconde est observée lors de leur sablage, un sablage réalisé de manière uniforme n'est pas aussi simple qu'il ne paraît.

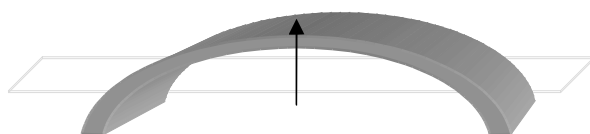
La procédure suivie comporte les étapes suivantes:

1-Usinage et rectification des échantillons ;



Echantillon avant sablage

2- Après sablage, le substrat peu épais se déforme ;



Echantillon après sablage

- 1- l'échantillon sablé d'un coté présente une forme convexe due aux contraintes de compression. Il est donc nécessaire de sabler l'échantillon sur la deuxième face afin d'obtenir des échantillons plans. L'opération est très délicate ;

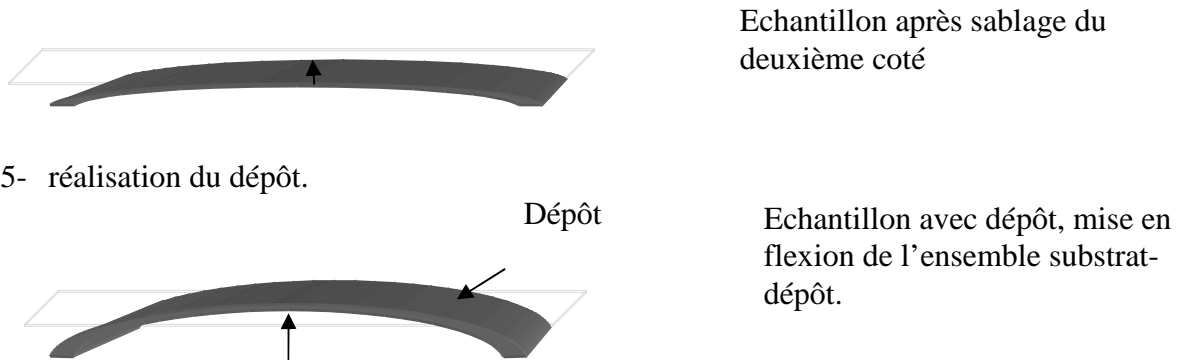


Fig. III-9. Représentation des différentes étapes de mesures des contraintes résiduelles.

III-6. Protocole opératoire des essais électrochimique

L'objectif de cette partie du travail est d'étudier l'influence de différents paramètres sur le comportement électrochimique des dépôts réalisés. Les mesures ont été effectuées dans le laboratoire de corrosion du CRND.

La procédure expérimentale suivie est :

- d'analyser l'acier seul ;
- d'analyser les échantillons du même acier revêtus ;
- de varier les épaisseurs des dépôts afin de déterminer l'influence de ce paramètre ;
- de rajouter une sous-couche d'accrochage ;
- finalement, un petit incident non prévu m'est produit et a donné de nouvelles améliorations.

Une fois que l'électrode de travail soit préparée, elle est immergée dans la solution pendant 3 heures afin de déterminer le potentiel de corrosion, ce qui permet de tracer la courbe de la variation du potentiel en fonction du temps. On procède ensuite à la mesure d'impédance électrochimique, en variant la fréquence entre 100 kHz et 10 mHz. La courbe de polarisation aller-retour est ensuite tracée à partir du potentiel de corrosion vers les potentiels de plus en plus anodique pour l'aller et ensuite un retour vers le potentiel initial. La caractéristique de $I(E)$ aller est différente de celle du retour car entre l'aller et le retour, la couche de diffusion a été modifiée dans sa composition. L'allure des courbes obtenues est représentée sur la figure (III-10).

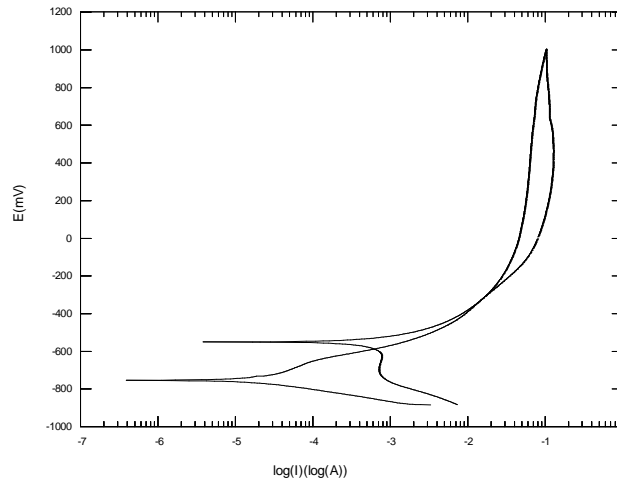


Fig. III-10. Allure des courbes de polarisation cycliques (aller-retour) obtenus.

III-6-1. Conditions expérimentales

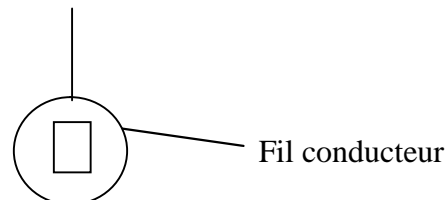
1. Matériaux et milieu

Les courbes de polarisation ont été tracées à une vitesse de balayage de 0.5 mV/s. La solution est rendue conductrice par dissolution de 2.90 g de NaCl dans 100ml d'eau (soit une concentration de 0.5 môle/litre), la température est fixée à 25°C et le pH environ égale à 6. Ce milieu corrosif a été choisi en se référant aux travaux déjà réalisés sur les dépôts à base d'alliages FeCr [64-65]. La teneur en ions chlorures égale à 0.5M est souvent utilisée comme référence car elle est équivalente à la teneur en NaCl de l'eau de mer. Cette concentration a été utilisée dans le but de s'approcher des conditions réelles d'utilisation du dépôt.

2. Préparation des électrodes de travail

L'électrode de travail est constituée d'un substrat métallique (acier XC 38) revêtu d'un dépôt réalisé par projection thermique. Un fil électrique est soudé au substrat. Le tout est enrobé dans de la résine ne laissant qu'une surface d'environ 1cm² comme cela est représenté sur la figure (III-11).

Le plus difficile est le faite de laisser la surface des échantillons revêtus sans leur faire de polissage.



Echantillon enrobé

Fig. III-11. Représentation de l'enrobage d'un échantillon non revêtu.

Des mesures de potentiel, de résistance de polarisation et des tracés de diagrammes d'impédance sont effectuées pour chaque échantillon.

Chapitre IV. Résultats et discussions

- *CARACTERISATION MICROSTRUCTRALE ;*
- *CARACTERISATION MECANIQUE ;*
- *CARACTERISATION ELECYTOCHIMIQUE.*

IV-1. Matériaux utilisés

Substrat utilisé

Le matériau utilisé dans cette étude est un acier mi dur le XC38 dont la composition chimique a été citée dans le tableau (III-I) du chapitre précédent. L'observation de la surface du substrat (fig. IV-1) a été faite après attaque chimique au nital (mélange de 5% vol d'acide nitrique (HNO_3) et 95% vol d'éthanol). L'attaque est faite en trempant quelques secondes l'acier préalablement poli, selon la procédure citée dans le chapitre III, dans cette solution. Ce qui a permis de mettre en évidence les différentes phases constitutives.



Fig. IV-1. Image MEB de la surface de l'acier XC 38 après attaque au Nital.

La figure ci-dessus représente les deux phases révélées par le MEB. On observe les grains sombres et striés caractéristiques de la perlite et les grains clairs de ferrite ou phase α .

IV-2. Mesure de rugosité

Nous avons réalisé plusieurs séries d'échantillons afin d'essayer d'aborder le maximum de cas possibles cités dans les travaux réalisés.

En premier lieu, nous avons gardé la valeur de l'épaisseur constante, environ $400\mu\text{m}$, et nous avons varié la rugosité du substrat. Ceci afin de voir l'influence de la rugosité de surface du substrat sur la qualité de l'étalement des particules. La seule mesure faite dans ce cas est la prise des valeurs de rugosité, une observation des surfaces par MEB serait illustrante.

En second lieu, nous avons fixé la rugosité en choisissant la valeur moyenne R_a d'environ $6\mu\text{m}$ et nous avons varié l'épaisseur des dépôts. Le but est de voir l'influence de la variation de ce paramètre sur les différentes caractéristiques du dépôt.

Les essais sont répétés trois fois pour chaque échantillon et la mesure de rugosité est obtenue directement. Les paramètres de rugosité sont donnés en micron.

IV-2-1. Influence de la rugosité de surface du substrat

Le tableau (IV-1) regroupe les mesures exprimées en terme de la rugosité R_a , R_y , R_z , R_q , avec les mêmes conditions de projection et pour une même épaisseur d'environ $400\mu\text{m}$.

Tableau IV-1. Valeurs de rugosité des substrats.

échantillons	$R_a(\mu\text{m})$	$R_y(\mu\text{m})$	$R_z(\mu\text{m})$	$R_q(\mu\text{m})$
1	2.52	22.22	16.50	3.25
2	6.52	51.49	40.43	8.18
3	9.55	56.35	48.43	11.17

Trois mesures ont été prises pour chaque échantillon (au centre et aux deux bords). Le tableau (IV-2) rassemble les valeurs de rugosités prises après projection.

Tableau IV-2. Valeurs des rugosités des dépôts d'environ $400\mu\text{m}$

échantillons	$R_a(\mu\text{m})$	$R_y(\mu\text{m})$	$R_z(\mu\text{m})$	$R_q(\mu\text{m})$
1	12.15	91.32	71.02	15.19
2	12.85	113.7	91.05	22.11
3	16.12	163.8	127.1	22.04

Pour une épaisseur du dépôt fixée à $400\mu\text{m}$, les valeurs de R_a obtenues après projection n'ont pas beaucoup variées, elle est de $12\mu\text{m}$ pour les rugosités initiales des substrats d'environ 2.5 et $6.5\mu\text{m}$. concernant la valeur de R_a du substrat qui était de $10\mu\text{m}$, elle a augmentée à $15\mu\text{m}$.

Les valeurs de R_a obtenus nous laissent dire que les lamelles ont été bien étalées. Toutefois ces valeurs ne sont pas suffisantes pour le confirmer. Les valeurs de R_y , R_z et R_q obtenues peuvent nous laisser supposer l'existence de quelques particules non fondues en surface ou de porosités ouvertes.

Les paramètres de rugosité dépendent :

- de la hauteur moyenne des aspérités ;
- des variations de hauteurs par rapport à la hauteur moyenne ;
- de la forme et la répartition des aspérités.

La quantification de la rugosité n'est pas aussi aisée que ça ne paraît.

En comparant les valeurs de rugosité des dépôts réalisés sur des substrats, de rugosité minimale 2.5 et maximale $10\mu\text{m}$, nous pouvons dire que la rugosité de surface du substrat diminue l'étalement des premières lamelles, plus épaisses, se refroidissent plus lentement, ce qui fait augmenter légèrement les valeurs de rugosité des dépôts.

Il est clair cependant que la seule connaissance des paramètres de rugosité (R_a , R_y , R_z et R_q) n'est toutefois pas suffisante pour évaluer l'influence de la rugosité du substrat sur le degré d'étalement car plusieurs facteurs entrent en jeu [66]. Des travaux de MOREAU et al [67] ont montré que pour une même valeur de R_a , les degrés d'étalement obtenus sont différents.

Suite à ces résultats obtenus, nous avons fixé les rugosités de surface des substrats (R_a) à des valeurs ne dépassant pas les $6\mu\text{m}$.

IV-2-2. Influence de la variation de l'épaisseur du dépôt sur sa rugosité de surface

La rugosité des substrats est fixée à environ $5\mu\text{m}$, nous avons varié l'épaisseur des dépôts. Le tableau (IV-3) regroupe les résultats obtenus.

Tableau IV-3. Valeurs de rugosité pour différentes épaisseur des dépôts.

Echantillons épaisseur / rugosité	$R_a(\mu\text{m})$	$R_y(\mu\text{m})$
(1) 190 μm	11.05	90.98
(2) 280 μm	11.80	89.90
(3) 400 μm	12.80	121.8
(4) 440 μm	13.63	92.23
(5) 560 μm	15.02	102.3
(6) 1360 μm	17.02	102.8

Les valeurs de rugosité des dépôts dont les épaisseurs sont comprise entre 190 et 440 μm est presque la même, elle est de l'ordre de $12\mu\text{m}$. en revanche, une variation de rugosité de surface est observée dans le cas des dépôts d'épaisseur supérieur à 560 μm qui atteint jusqu'à 16 μm . À partir d'une certaine épaisseur le dépôt se décolle.

La rugosité de surface des dépôts varie selon leurs épaisseurs.

En plus de l'étude de l'influence de la variation de la rugosité sur les caractéristiques des dépôts, une autre technique citée dans plusieurs travaux a été utilisée, c'est l'ajout d'une sous couche d'accrochage [5].

IV-3. Observation Microscopique des dépôts réalisés

IV-3-1. Observation au microscope optique

Les observations métallographiques permettent principalement de renseigner sur l'état de la structure et la grosseur des grains. Pour notre étude, celles-ci sont réalisées à l'aide d'un microscope optique de type Zeiss muni d'objectifs x10, x40, x50, x100. Avant observation, les échantillons sont pré-polis (polissage miroir).

IV-3-2. Observation au Microscope à Balayage- MEB

L'état de surface de certains dépôts a été observé par MEB avec une tension d'accélération des électrons de 25 kV. Une observation précise des lamelles a été réalisée, avec une même tension d'accélération des électrons, en utilisant les électrons rétrodiffusés ce qui permet d'obtenir des images contrastées exploitables par analyse d'images (annexe 4).

L'échantillon doit conduire superficiellement l'électricité pour éviter la formation de charges électriques, qui perturberaient les émissions électroniques déformant ainsi l'image. Pour éviter

cela, une laque d'argent a été utilisée pour les coupes transverses enrobées dans de la résine afin de rendre leur surface conductrice.

1. Observation de surfaces des dépôts par MEB

Les observations au MEB ont été conduites sur les surfaces des dépôts en utilisant un microscope JEOL-6830.

La morphologie des surfaces des dépôts bruts montre une surface tortueuse accompagnée d'une certaine porosité ouverte et de microfissures observées particulièrement à fort grossissement sur la figure (IV-3). Sur les figures (IV-2 et IV-3), des particules sphériques de quelques microns de diamètre qui semble non fondues sont observables à la surface du dépôt.

De même qu'on peut noter un bon écrasement et un bon étalement des particules ce qui démontre un bon état de fusion des particules juste avant d'atteindre et de s'écraser sur le substrat (Figures IV- 2et IV-3). Ceci est dû aux bons choix des conditions de projection, température de la flamme, granulométrie de la poudre utilisée et vitesse des particules... [18, 62-69]. La taille moyenne des pores ouverts est de l'ordre de 18µm.

La porosité provient de microcavités dues à un empilage imparfait des gouttelettes. Les microfissures apparaissent juste en surface mais non pas au niveau des lamelles, comme cela est représentés aux figures (IV-2 et IV-3). Les microfissures sont dues à la relaxation des contraintes de trempé [61].

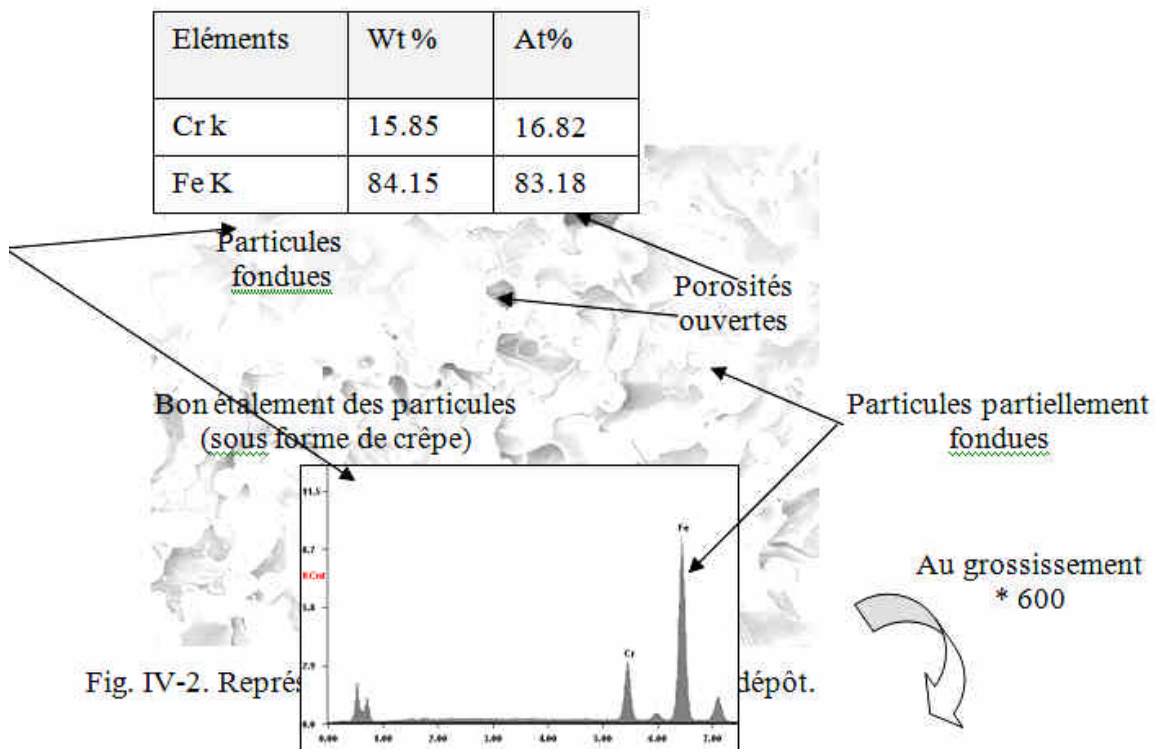




Fig. IV-3. Représentation MEB des porosités et microfissures en surface.

2. Observations des coupes transversales des dépôts

Des coupes transversales polies des dépôts ont été observées par microscopie électronique à balayage en utilisant un détecteur d'électrons rétrodiffusés. Ceci permet d'avoir un fort contraste entre le matériau et la porosité.

Le dépôt possède une structure lamellaire. Les lamelles de fer (en clair) et celles de chrome (en sombre) de quelques micromètres à quelques dizaines de micromètres sont visibles sur les figures (IV-4, IV-5 et IV-6).

Des particules quasi sphériques apparaissent piégées dans la structure lamellaire. Ces particules ne se sont visiblement pas étalées lorsqu'elles ont atteint la surface. Ces particules quasi sphériques sont donc des particules plus ou moins fondues et solidifiées en vol avant d'atteindre le substrat. Par contre, nous n'observons pas d'espaces inter-lamellaires, généralement dus au processus d'écrasement ou à l'emprisonnement d'une mince pellicule de gaz par la particule lors de l'impact, de même que les lamelles ne présentent pas de microfissurations provenant de la contraction de la particule au refroidissement.

Le dépôt présente peu de porosités fermées situées entre ou dans les lamelles et apparaissent sur les coupes comme des défauts bidimensionnels. Leurs tailles et formes sont différentes. Ils sont causés soit par un empilement imparfait de lamelles, soit de gaz enfermés pendant la solidification.

La pré-fissuration de projection peut être attribuée à la présence de contraintes résiduelles dans le revêtement. Dans le cas où les températures du substrat et celle des particules sont insuffisantes ceci peut entraîner une mauvaise mouillabilité des particules ce qui se traduit par des régions de mauvaise adhérence. Comme on peut remarquer l'absence de fissures de type intra-lamellaires.

Les pores se distinguent des pré-fissures par leur longueur à l'interface. Si elle dépasse 50 μm , le défaut d'adhérence est considéré comme une pré-fissure.

Les lamelles sont de tailles différentes car la poudre initiale a des particules de tailles différentes. Leurs formes sont différentes car ni leurs températures, ni leurs vitesses à l'impact ne sont uniques [5, 7,18-21].

Durant leur trajet, les particules sont à l'état fondu ou semi fondu. Des interactions gaz - liquide entre les particules et l'oxygène associés aux hautes températures peuvent se produire provoquant une diffusion de l'oxygène à l'intérieur des particules et formant ainsi des oxydes [7] (fig. IV-7). On parle donc d'oxydation des particules en vol [6-7].

La quantification MEB des dépôts a permis d'identifier :

- Une oxydation à l'intérieur des particules partiellement fondues ou à l'intérieur de lamelles représentées sur la figure (IV-7);
- une oxydation interlamellaire observée sur la majorité des échantillons analysés.
- trois types d'oxydes : oxydes de fer, oxydes de chrome et oxydes de fer-chrome.

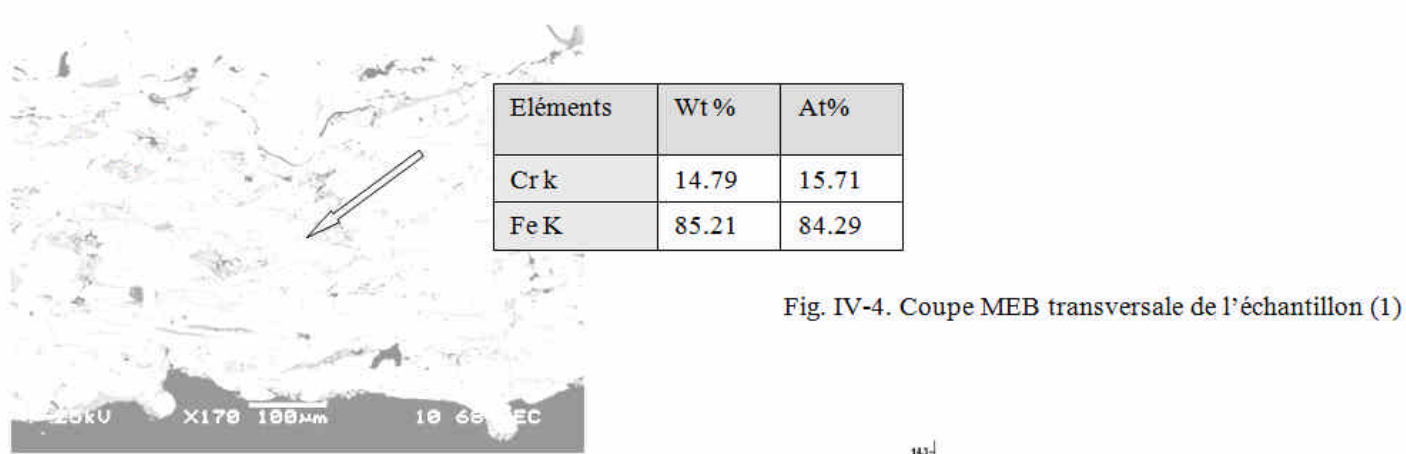


Fig. IV-4. Coupe MEB transversale de l'échantillon (1)

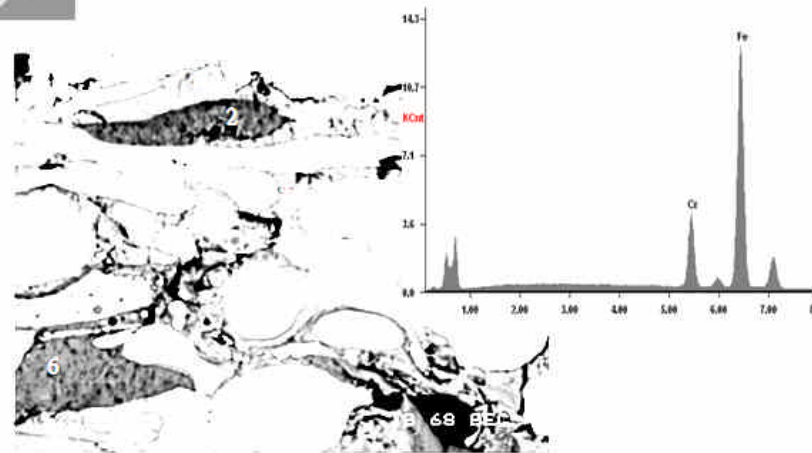


Fig. IV-4. Coupe MEB transversale de l'échantillon (1)

Fig. IV-5. Coupe transversale près de l'interface de l'échantillon (1).

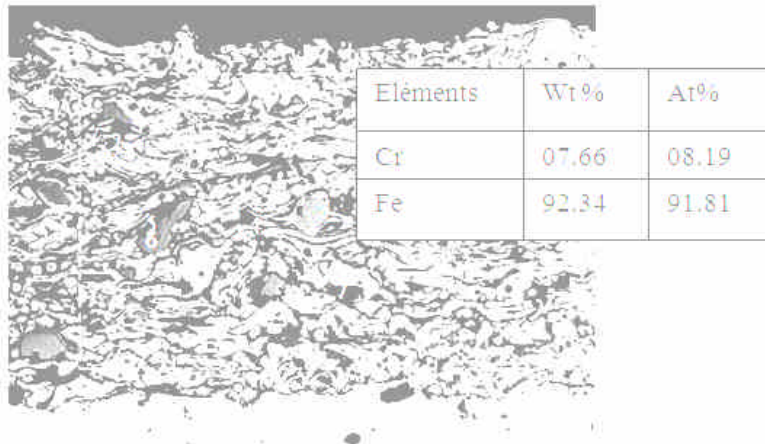


Fig. IV-6. Coupe transversale de l'échantillon (2).

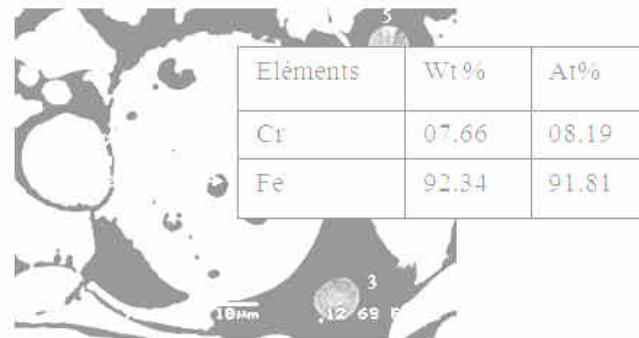


Fig. IV-7. Représentation d'une particule partiellement fondue présentant des oxydes.

IV-4. Estimation du profil de répartition des éléments

Les images MEB obtenues montrent bien la présence d'une alternance entre les phases riches en fer de couleur claire et celles en chrome de couleur plus sombre. Ceci nous a amené à tracer un profil de concentration (figure. IV-8) à partir des valeurs obtenues par EDS.

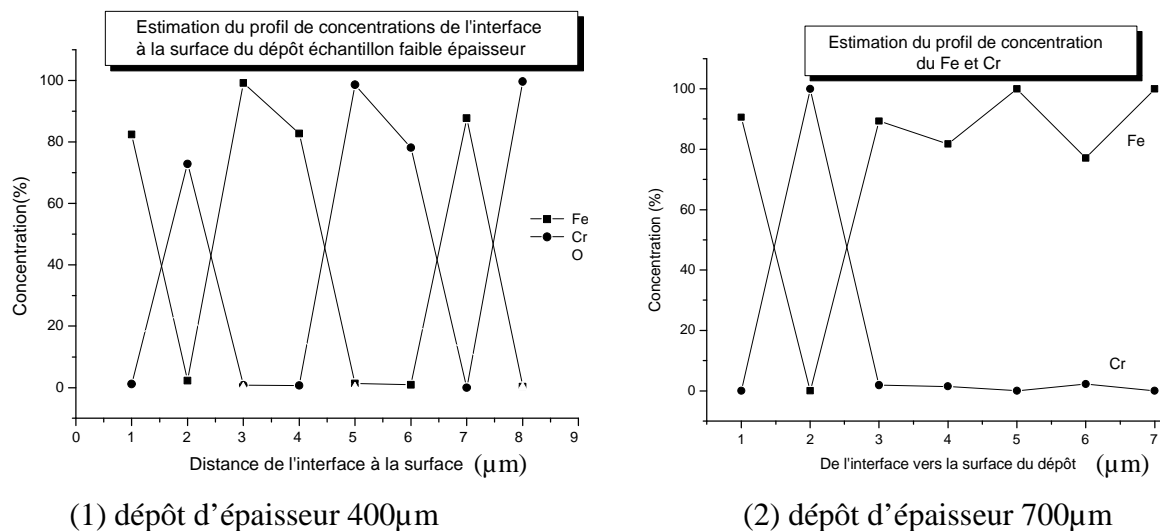


Fig. IV-8. Estimation des profils de concentrations des échantillons analysés par MEB de l'interface substrat/ dépôt à la surface

L'analyse par EDS réalisée en surface du dépôt et sur la coupe transversale montre un appauvrissement en chrome pour l'échantillon de forte épaisseur et que la concentration diminue en surface, selon l'estimation représentée sur les profils tracés ci-dessus. En revanche, la même analyse montre que les dépôts de faibles épaisseurs présentent des concentrations supérieures dépassant les 15%. Très intéressantes observations que nous essayons d'expliquer.

IV-5. Estimation du taux de porosités

Il existe de nombreuses méthodes d'analyse de la porosité (ouverte et fermée). Cependant, seules quelques unes peuvent être utilisées pour quantifier les porosités fermées, inaccessible par les agents extérieurs. La méthode utilisée dans ce travail est celle basée sur le traitement d'images [70].

IV-5-1. Traitement d'images

L'analyse d'images de coupes micrographiques observées par microscope optique et par MEB permet de séparer les porosités du reste de l'échantillon. Cette discrimination fournit une estimation du taux de porosité des dépôts. Les images en coupe ont été choisies aléatoirement pour l'analyse.

1. Conversion de l'image couleur en une image à niveaux de gris

2.

Une fois la surface de travail est défini, l'image obtenue par microscope optique ou MEB est convertie en une image à niveau de gris, c'est-à-dire binarisées, le dépôt est mis au niveau 1 (blanc) et la porosité au niveau 0 (noir). Les parties foncées correspondant aux porosités sont

isolés de la surface analysée à l'aide d'une opération de seuillage. Le logiciel fourni le taux de porosité surfacique existant dans la partie analysée de l'échantillon.

2. Protocole expérimentale

- Le traitement d'image nécessite une bonne préparation des échantillons afin d'éviter d'avoir des produits ou arrachements de particules qui fausserait les mesures ;
- le grossissement de l'image est gardé le même afin d'avoir des résultats comparatives et a été choisi de manière à avoir le plus fort possible. Dans le cas de notre étude ceci a été plus respecté dans le cas des observations faites en utilisant le microscope optique;
- les micrographies prises ont presque les mêmes dimensions, elles sont représentées par une surface rectangulaire ;
- lors du traitement des images, les pores et les fissures de très faibles dimensions ne seront peut être pas comptabilisés.
- les analyses seront effectuées sur des échantillons de différentes épaisseurs, cela afin de voir l'influence de ce paramètre sur le taux de porosité.

3. Résultats expérimentaux et interprétations

Les résultats obtenus pour les échantillons observés par microscope optique (fig. IV-9) sont représentés dans le tableau (IV-4) ci-dessous, à préciser que ces résultats sont la moyenne de quatre tests choisis de manière aléatoire.



Fig. IV-9. Image d'un dépôt observé par microscope optique et analysé.

Tableau. IV-4. Taux de porosité en fonction de l'épaisseur des dépôts observés par microscope optique.

Échantillons	Epaisseur (μm)	Taux de porosité (%)
1	170	1.7
2	200	2.3
3	679	2.6
4	1400	3.1

Il est à noter que :

- ce ne sont que les porosités fermées et interconnectés qui sont prises en considération ;
- le taux de porosité de la majorité des zones analysées pour chaque échantillon, est de l'ordre de 3%. En revanche, il existe des zones avec des défauts de plus faible dimension ;
- le taux de porosité est peu dépendant de l'épaisseur du dépôt ;
- le plus important est que ces valeurs obtenues *sont très inférieurs* à celles citées dans la littérature. Le taux de porosité pour les dépôts réalisés par projection thermique à flamme varie entre 10 et 20% [13].

Pour obtenir une meilleure précision, en prenant en compte les porosités de plus faible dimension, nous avons analysé les deux échantillons déjà observés par MEB. Plus le grandissement est élevé (fig. IV-10), mieux les petits défauts et les contours sont définis. Comme cela est illustré sur la figure ci-dessous.

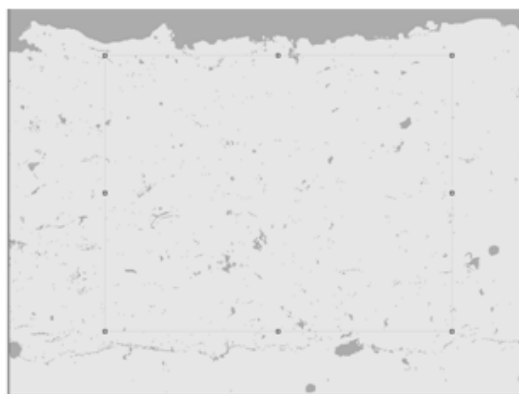


Fig. IV-10. Traitement de l'image obtenue par MEB.

Les résultats obtenus pour les dépôts observés par MEB sont résumés dans le tableau (IV-5) ci-dessous.

Tableau. IV-5. Taux de porosité des dépôts observés par MEB.

Échantillons	Épaisseur (μm)	Taux de porosité (%)
1	470-500	2.5
2	700	2.9

Nous n'avons observé qu'une faible différence des mesures prises sur un même échantillon observé par microscope optique et par MEB, elles sont toutes inférieures à 10%.

On remarque bien que le taux de porosités augmente en fonction de l'épaisseur des dépôts. Les variations restent toujours faibles.

Les pores, de type fermés ou interconnectés, existant au cœur d'un dépôt résultent d'un étalement imparfait des lamelles. Ce qui dépend de leur vitesse et température à l'impact, de la température du substrat et d'autres conditions opératoires. Il est évident de relier le taux de porosité aux paramètres de projection. Les résultats obtenus confirment que les conditions de

projection ont été bien choisies du fait que le taux de porosité est très inférieur à ceux cités dans la littérature.

IV-6. Diffraction des Rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est l'une des techniques non destructibles utilisée pour analyser un dépôt. Elle permet à la fois de déterminer les phases diffractantes, les contraintes résiduelles et l'état microstructurale. Nous avons utilisé cette technique pour déterminer les différentes phases formées lors de la réalisation des différents dépôts et pour caractériser la poudre utilisée. En revanche, dans le cas de ces dépôts de forte épaisseur, généralement supérieur à 100µm, l'utilisation de la DRX n'est plus représentative de l'état de contraintes résiduelles des échantillons.

Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre de type Bruker en montage θ - 2θ (Bragg- Brentano). Le rayonnement X est produit par une anticathode en cuivre dont la longueur d'onde est de 1.5406 Å et la profondeur de pénétration de ces rayons est de quelques dizaines de micromètres. La position des pics dans l'espace angulaire étudié est donnée par la condition de Bragg : $\sin \theta = \frac{n\lambda}{2d_{hkl}}$ permettant d'identifier les différentes phases présentes dans l'échantillon.

On se place en mode θ - 2θ c'est-à-dire que l'angle entre la source et la surface de l'échantillon est égale à l'angle entre la surface d'échantillon et le détecteur (annexe 5).

IV-6-1. Analyse des phases obtenues pour un des dépôts réalisés

L'étude a été faite pour trois échantillons revêtus avec différentes épaisseurs afin de voir l'influence de ce paramètre. Les différentes phases formées sur un des dépôts réalisé, sont représentées sur la figure ci-dessous.

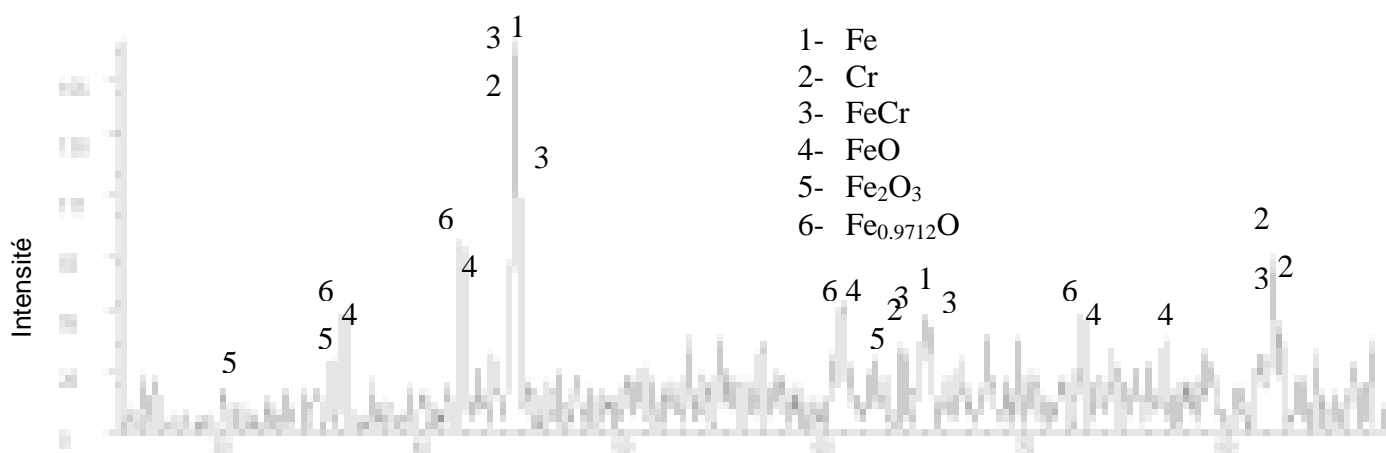


Fig. IV-11. Diffractogramme d'un échantillon revêtu.

Les diffractogrammes rayons X sont interprétés en se basant sur les données du logiciel Diffract et de la base de données des fichiers JCPDS permettant d'identifier les phases cristallisées. Les phases révélées par l'analyse DRX sont les mêmes pour les différents dépôts quelques soit leurs épaisseurs. Les phases identifiées sur le diffractogramme correspondent à l'alliage Fe-Cr, au fer

seul, au chrome seul, à l'hématite Fe_2O_3 et à la wustite FeO (et $\text{Fe}_{0.9712}\text{O}$). La modification observée de la composition chimique est due à l'oxydation des particules en fusion durant leur trajet jusqu'au substrat, de même qu'à l'impact il peut se former de nouvelles phases causées par le refroidissement rapide et la solidification des gouttelettes.

CARACTERISATION MECANIQUE

IV-7. Mesure de microdureté

IV-7-1. Influence de la variation d'épaisseur sur la microdureté des dépôts

Ce test a été réalisé sur des dépôts présentant différentes épaisseurs. Nous présenterons quelques uns.

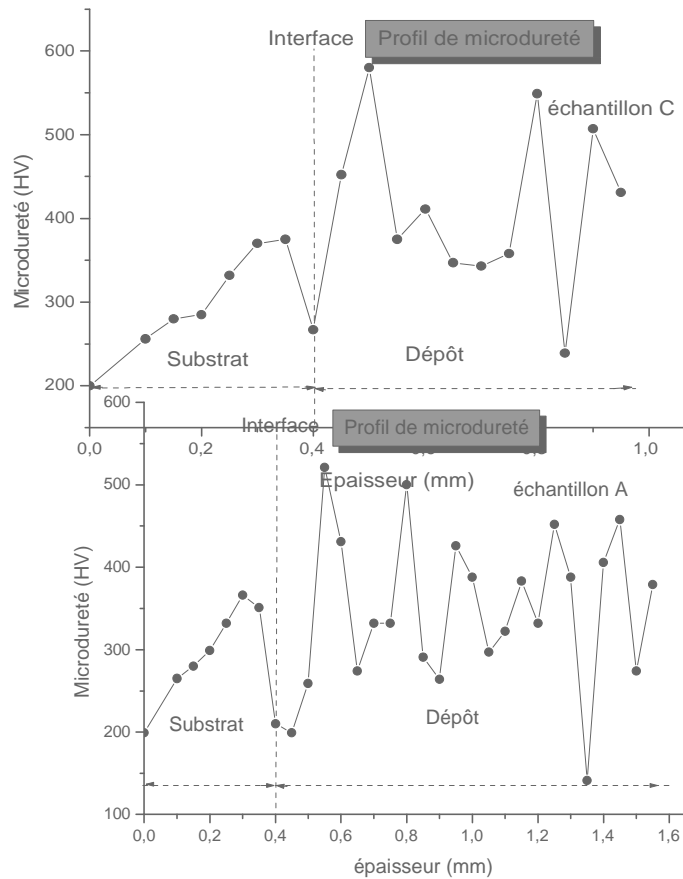


Fig. IV-12. Représentation des profils de microdureté des échantillons en fonction de leurs épaisseurs.

L'allure générale des différentes courbes de microdureté se ressemble (fig. IV-12) quelque soit l'épaisseur du dépôt, ce qui varie c'est les valeurs obtenues.

A. Pour les dépôts de moyenne et grande épaisseur

Les valeurs de micro dureté mesurées **sur le substrat, loin de l'interface, sont de l'ordre 200HV** correspondant approximativement à celles citées pour ce type d'acier [56,58]. En se rapprochant de l'interface substrat/ dépôt, nous observons une augmentation très sensible de ces valeurs atteignant une valeur maximale de 350 HV. À l'interface, elle décroît à 250HV, puis au niveau du dépôt on remarque que les valeurs oscillent. Les variations sont remarquables et brusques comme cela est illustré sur les deux premiers graphes. La valeur maximale est d'environ 575HV et la plus faible est de 250HV.

B. Pour les dépôts de faible épaisseur

On remarque que la valeur de microdureté du substrat avant l'interface est supérieure aux dépôts épais elle atteint les 460HV et décroît à 300HV à l'interface. L'allure générale de la courbe est gardée, la valeur maximale atteinte est de 354HV et la plus basse est d'environ 294HV.

Pour les échantillons de faibles épaisseurs, les valeurs de dureté du substrat, à une distance de 200 μ m de l'interface, sont supérieures par rapport à celles du dépôt. En revanche, loin de l'interface, ces valeurs sont toujours inférieurs à celles du dépôt et ceci quelque soit son épaisseur.

IV-7-2. Influence de l'ajout d'une sous couche d'accrochage sur la microdureté des dépôts

Afin de voir l'influence de l'ajout d'une sous couche d'accrochage sur la microdureté, nous avons réalisé des dépôts de même épaisseur se différenciant par la présence de cette sous couche. Dans le cas présenté ci-dessous (fig. IV-13) l'échantillon nommé B en possède une sous couche d'accrochage.

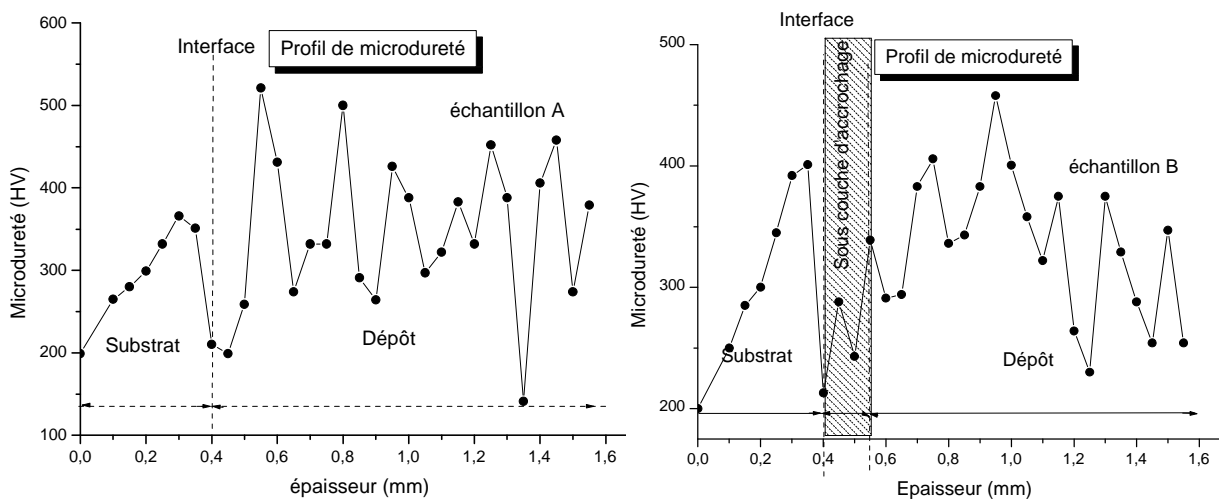


Fig. IV-13. Représentation des profils de microdureté de deux dépôts A et B de mêmes épaisseurs.

- A- sans sous couche d'accrochage ;
- B- avec sous couche d'accrochage.

Dans la première partie, avant l'interface, nous n'observons pas de différence au niveau du substrat, les valeurs sont croissantes et varient entre 350 et 400HV puis chutent au environ de 200HV et cela au niveau de l'interface. De même pour la seconde partie, les valeurs fluctuent entre des valeurs minimales de 260HV et maximales de 500HV. En revanche, pour l'échantillon B avec sous couche d'accrochage, nous observons qu'au niveau de cette zone une augmentation graduelle de la microdureté contrairement à l'échantillon A.

Les variations de mesures de microdureté obtenues ne seront expliquées qu'en se référant aux résultats obtenus précédemment.

En premier lieu, on peut remarquer que l'allure du profil de concentration déterminé par analyse MEB, présenté sur les figures (IV-4) et (IV-5), correspond à celui de microdureté de chaque échantillon. En second lieu, que les images prises, par microscope optique et MEB, montrent que

les dépôts sont stratifiés. C'est une alternance de phases distinctes sombres et claires. Ces résultats convergent donc vers une même explication.

Une corrélation entre les résultats obtenus par microscope optique, MEB, microdureté et les observations des images des empreintes prises avant et après chaque test de microdureté nous amènent à l'interprétation suivante.

Deux parties de l'échantillon sont à analyser, de part et d'autre de l'interface (substrat/dépôt).

A- du coté du substrat :

Durant la projection, suite au préchauffage du substrat et l'impact des particules en fusion et à grandes vitesses, le substrat subit des déformations se traduisant par les valeurs élevées de micro dureté à l'interface substrat/ dépôt. Au niveau de cette zone écrouie la micro dureté de l'acier atteint les 375 HV et même les 400HV. Au-delà de cette zone, d'environ 350 μ m d'épaisseur, la dureté du substrat diminue et retrouve la valeur initiale de 200HV.

B- du coté du dépôt :

Les valeurs de dureté correspondant aux phases sombres sont plus élevées par rapport au plus claires. Le dépôt se présente sous forme d'une superposition de phases, ce qui explique les valeurs de microdureté qui varient de manière brusque. Les valeurs intermédiaires correspondent aux phases homogènes du dépôt.

Les sauts dans ces valeurs peuvent être attribués, en partie, à un mélange insuffisant de la poudre et donc une faible dissolution de ses composants.

Les plus faibles valeurs de microdureté correspondent aux défauts présents comme les porosités.

Dans le cas de l'échantillon B avec sous couche d'accrochage, l'augmentation graduelle de la microdureté observée, peut être expliqué par la diffusion des éléments de cette zone, particulièrement le nickel et l'aluminium, vers les deux interfaces (substrat/ sous couche et sous couche/ dépôt).

La représentation à trois dimensions (fig. IV-14) ci-dessous est plus représentative des résultats.

La mesure de micro dureté sur coupes de dépôts polies permet de rendre compte des défauts et de la résistance à la pénétration de la pointe dans les différentes phases existantes dans le dépôt.

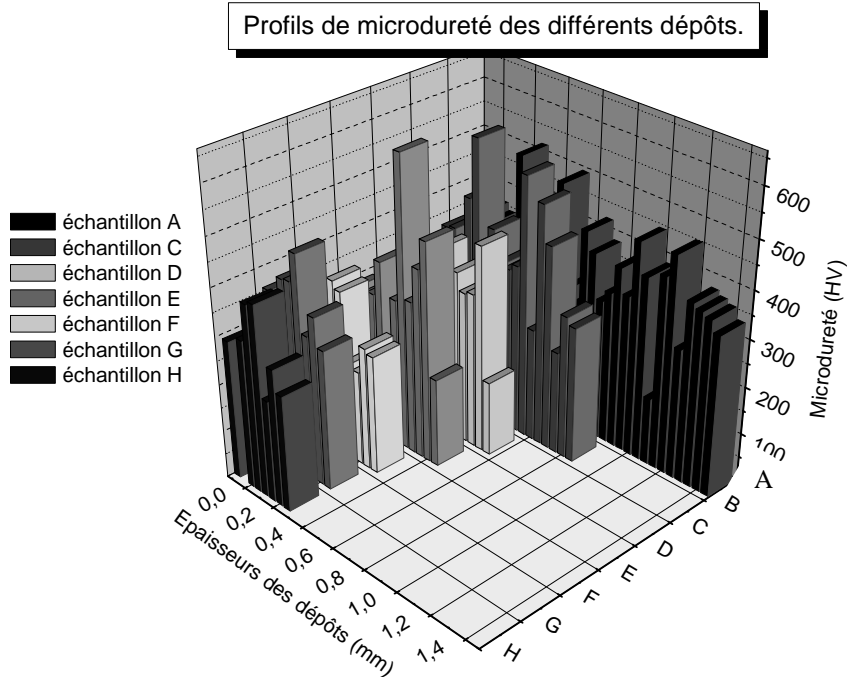


Fig. IV-14. Représentation à 3D des profils de microdureté des dépôts de différentes épaisseurs.

Certaines phases se déforment plus facilement que d'autres et dans certains cas les lamelles peuvent se désolidariser les unes des autres pour laisser le passage de l'empreinte. Les valeurs obtenues montrent que la microdureté est affectée par la porosité et les oxydes du dépôt. Ce qui serait plus intéressant est d'identifier chaque empreinte en utilisant l'analyse MEB.

IV-7-3. Indentation à l'interface dépôt/substrat

La figure (IV-15) montre que l'empreinte est telle que l'une de ses diagonales est contenue dans le plan d'interface.

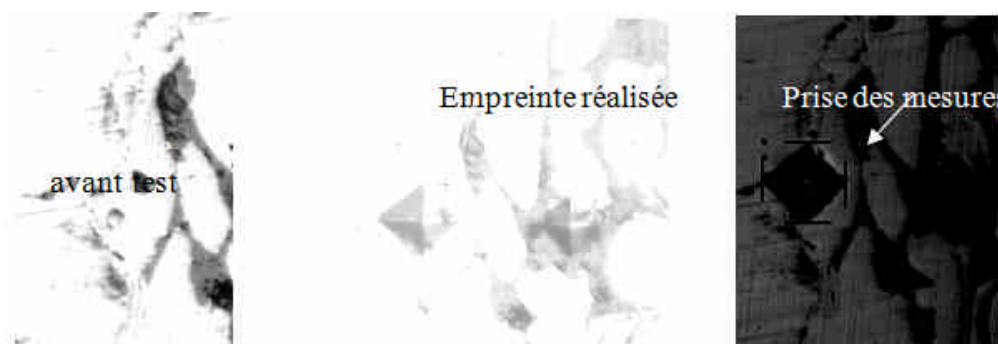


Fig. IV-15. Indentation Vickers à l'interface substrat et revêtement.

On peut noter qu'aucune fissure n'apparaît à l'interface et qu'il n'y a pas de séparation des lamelles du substrat, ce qui montre la bonne adhésion du revêtement.

IV-8. Essai d'adhérence par traction

Le but principale de cette partie est l'étude du comportement mécanique des éprouvettes préparées, en suivant la procédure décrite précédemment, en fonction de l'épaisseur des dépôts et de l'introduction d'une sous couche d'accrochage.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau (IV-6).

Tableau. IV-6. Valeurs des contraintes nécessaires à la rupture du dépôt.

Echantillons	Epaisseur du dépôt (μm)	Contrainte (MPa)	Type de rupture
colle	/	>64	La colle s'est accroché des 2 cotés
Echantillon 1	190	12.062	Rupture cohésive
Echantillon 2	280	10.892	Rupture cohésive
Echantillon 3	450	06.074	Rupture cohésive
Echantillon 4	1100	5.980	Rupture cohésive
Echantillon 5 Avec SCA	50/420	3.7	Décollement à l'interface SCA/ substrat

(SCA : Sous Couche d'Accrochage)

Rupture adhésive : rupture à l'interface dépôt/substrat ;

Rupture cohésive : rupture dans le dépôt.

- Pour certains échantillons la rupture est soit totale ou partielle, elle s'est produite principalement au sein du dépôt, c'est donc une rupture cohésive.

- Concernant l'échantillon avec sous couche d'accrochage la rupture s'est produite au niveau de l'interface substrat/ sous couche d'accrochage et non pas au niveau de l'interface sous couche d'accrochage /dépôt et on remarque bien que la valeur est trop faible. D'autres tests devront être refaits afin d'expliquer ce comportement observé.

- Du fait que la rupture est de type cohésif cela confirme bien que la colle ne s'est pas introduite dans les porosités du dépôt.

- Les valeurs obtenues dans ce travail se situent dans la gamme moyenne des résultats publiés dans la littérature. En effet, les valeurs d'adhésion trouvées dans la littérature varient de 5 à 40MPa [13, 71, 72].

Lorsque le dépôt se décolle, il y a perte de rigidité du dépôt se traduisant par un changement de pente de la courbe (fig. IV-16). La déformation de rupture est déterminée au moment où l'on observe ce changement.

Le changement de pente peut être graduel ou discontinu avec saut. Un changement de pente graduel peut être interprété ici comme étant le fait d'un décollement graduel ou progressif du dépôt (fig. IV-16) Dans ce cas le revêtement est cisailé en deux parties et la courbe charge-déplacement dessine un palier qui définit la limite de rupture cohésive du revêtement, tandis qu'un changement brusque est causé par une fissuration et/ ou un décollement très rapide.

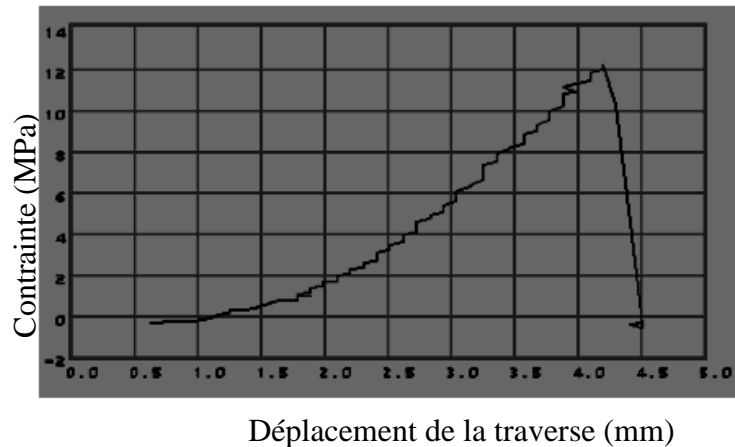


Fig. IV-16. Types de courbes obtenues pour le test d'adhésion.

- Il est à noter que certains tests ont subi un échec et ont été refait ;
 - Nous observons que, les dépôts d'épaisseurs inférieurs à 400 μm présentent une adhésion bien meilleure que ceux à 1100 μm .
 - l'échantillon présentant une sous couche d'accrochage a eu un comportement inattendu. Une meilleure adhésion était prévue mais ce n'était pas le cas. Comportement à vérifier par d'autres tests.
 - L'adhésion est d'autant meilleure que l'épaisseur du revêtement est faible.
- Il est en effet inutile de réaliser un revêtement aux propriétés remarquables, si celui-ci n'adhère pas à son substrat.

IV-9. Les contraintes résiduelles.

L'ensemble des résultats obtenus est rassemblé dans le tableau (IV-7).

Tableau. IV-7. Résultats de l'estimation des contraintes résiduelles par la méthode de rayon de courbure.

échantillon	Epaisseur dépôt (μm)	Contrainte résiduelle $\sigma_{\text{Rés}}$ (MPa)
1	304	- 119.049
2	397	- 40.731
3	470	- 22.950

Des mesures de profils des échantillons ont été prises:

- après la première et seconde opération de sablage ;
- puis après réalisation du dépôt.

Les contraintes résiduelles observées sont générées après sablage des surfaces des échantillons et lors de la déposition. Ces dernières, de nature thermique se développent lorsque, en fin de projection, le substrat et le dépôt refroidissent. La différence de dilatation thermique entre les deux matériaux, est à l'origine de leur apparition.

On constate que ces contraintes sont de compression et qu'elles diminuent quand l'épaisseur du dépôt augmente.

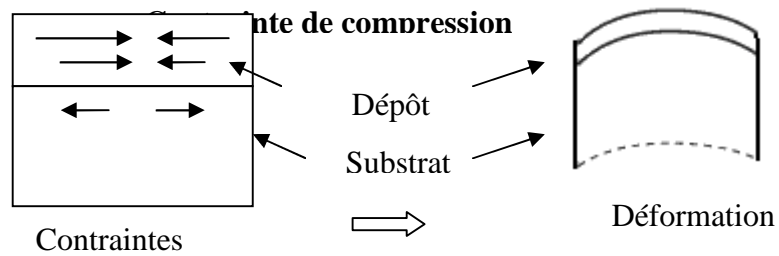


Fig. IV-17. Type de contrainte et déformation engendrées dans notre cas d'étude [28].

IV-10. RÉALISATION D'ÉPROUVETTES DE TRACTION

Plusieurs tentatives de réalisation d'éprouvette de traction ont été faites (fig. IV-18) mais la plupart ont subi un échec.

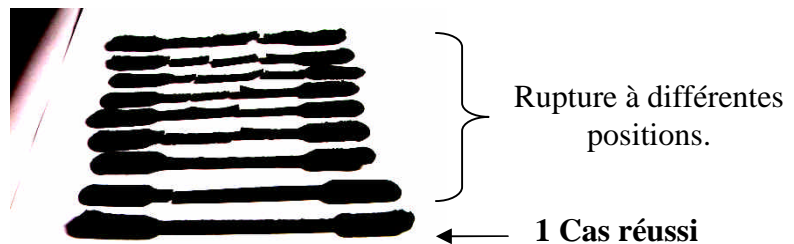


Fig. IV-18. Éprouvettes de traction réalisées.

Une éprouvette n'a pas été fissurée mais elle est légèrement courbée ce qui ne permet pas de faire des essais pour déterminer les différentes caractéristiques mécaniques du dépôt (module de Young, déformation..) en utilisant certains moyens.

CARACTERISATION ELECTROCHIMIQUE

IV-11. Détermination des propriétés chimique « Comportement en corrosion électrolytique »

IV-11-1. Description de l'équipement de corrosion électrolytique

Le montage utilisé pour l'étude du comportement en corrosion des dépôts réalisés, est composé des éléments suivants (annexe 6):

- Un potentiostat-galvanostat model 273 A de type E&GG Instrument, couplé à un analyseur de réponse en fréquence;
- La manipulation est pilotée par un micro-ordinateur à l'aide de deux logiciels PowerCorr et Power-Suite qui permettent le contrôle des données ;
- Une cellule électrochimique constituée de trois électrodes plongées dans une solution conductrice, avec :

E-T : électrode de travail (échantillon à caractériser) sur laquelle on examine les différents processus électrochimiques à explorer ;

E-R : La référence internationale est l'électrode normale à hydrogène (ENH), dont le potentiel est pris par définition égal à zéro. Dans ce travail l'électrode utilisée est celle au calomel saturé (ESC), dont le potentiel est égale à 240 mV/(ENH).

L'électrode de référence est équipée d'une allonge en verre terminée par un fritté poreux ; cette allonge est remplie d'une solution de NaCl. Lors des mesures, l'extrémité de l'allonge vient se placer face à l'échantillon, dont le potentiel est constant et connu, ce qui permet de contrôler le potentiel par rapport à l'électrode de travail;

E-A : électrode auxiliaire appelée aussi contre électrode en platine, qui permet de mesurer le courant circulant dans la cellule électrochimique.

IV-11-2. Protocole expérimental suivi

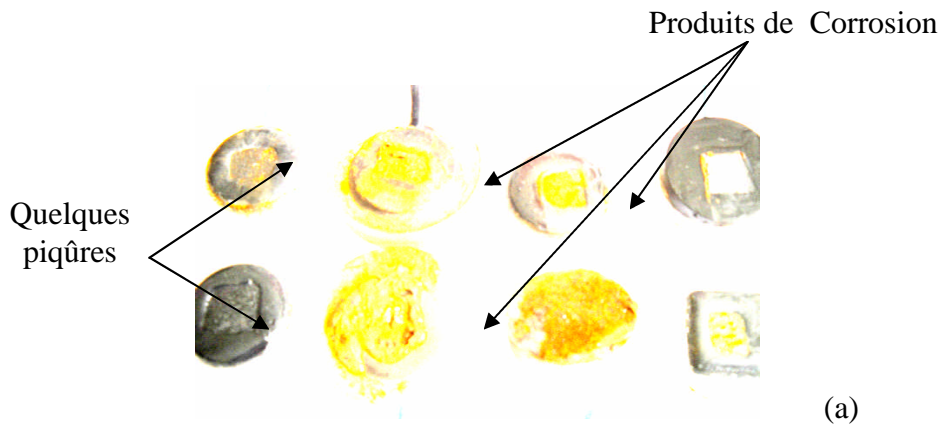
Après chaque test, l'état de surface est observé à la loupe binoculaire puis au microscope optique, soit environ après 6 heures d'immersion. La nature des oxydes est identifiée globalement en diffraction des rayons X.

IV-11-2-1. Observation optique des couches d'oxydes

La surface des échantillons est recouverte d'une couche formée des produits de corrosion, elle est de couleur orange foncée avec des traces de couleur verte pour les échantillons revêtus. Elle est plus accentuée, devenu même noir, pour les substrats non revêtus, et enfin seulement quelques taches des produits sur la surface des échantillons revêtus avec sous couche d'accrochage et dans ce cas la solution reste incolore. La couleur grise initiale du revêtement est conservée.

Il est important de noter que ces produits n'apparaissent, dans le cas des échantillons revêtu, qu'au moment du tracé de la courbe de polarisation allée-retour et en particulier lors du retour.

Les figures (IV-19 a et b) montrent l'état de surface des échantillons et les solutions récupérées à la fin des expériences. L'observation visuelle a été confirmée par la microscopie optique (fig. IV-20).



Solutions récupérées :

- 1- cas d'un échantillon non revêtu ;
- 2- échantillon avec dépôt ;
- 3- échantillon avec dépôt et sous couche d'accrochage.

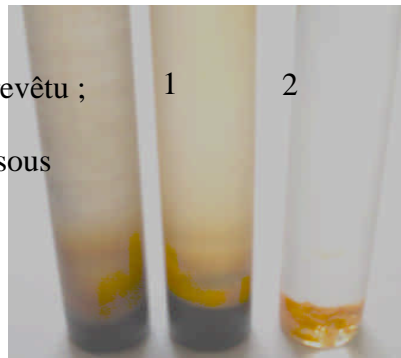
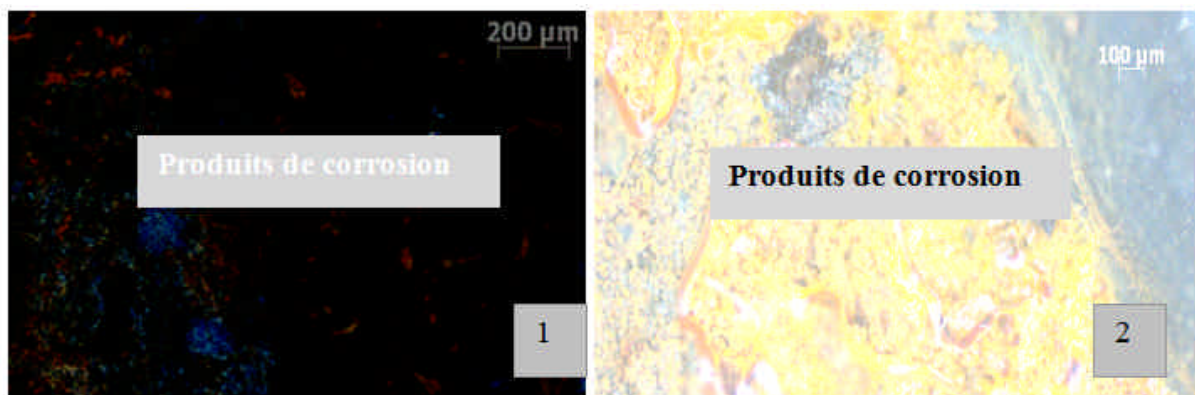


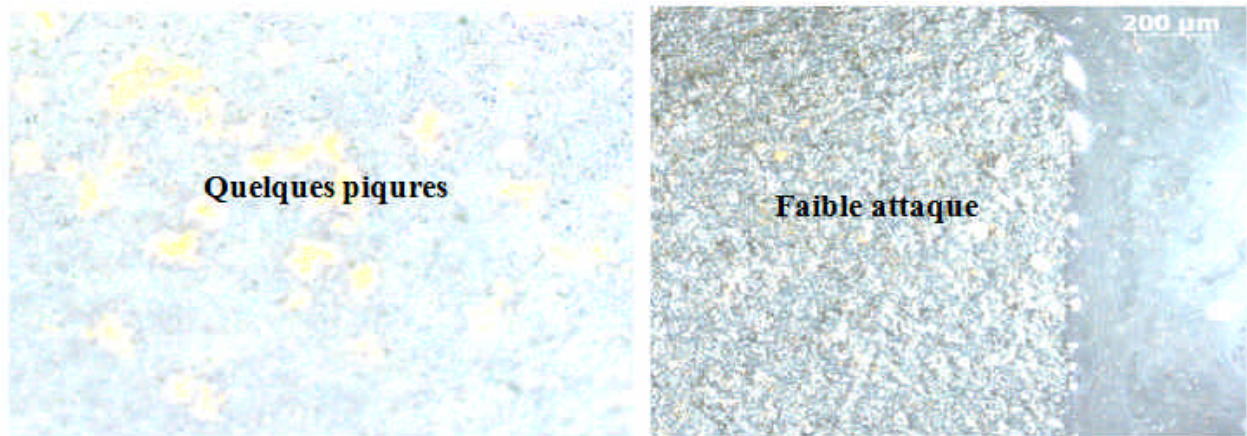
Fig. IV-19. Représentation de quelques échantillons (a) ayant subi des tests de corrosion (b) ainsi que les solutions récupérées.

La caractérisation des échantillons après oxydation a été réalisée à l'aide d'un microscope optique. Afin d'observer les échantillons oxydés sur toute leur épaisseur y compris la couche d'oxyde. Une technique particulière a été utilisée : La coupe transversale polie.



1- échantillon non revêtu.

2- échantillon revêtu.



3 et 4- échantillons revêtus.

Fig. IV-20. Micrographie optique de la surface des électrodes à la fin des tests de corrosion.

L'observation des défauts de corrosion (générale et par piqures) est faite sur des sections transverses. Les échantillons destinés à ses observations ont été découpés transversalement avec précaution pour ne pas abimer la partie superficielle corrodée, puis polis avec des papiers abrasifs allant de 180 à 2400 et une finition avec un feutre et des suspensions diamantées de 9 à 1µm.

IV-11-2-2. Analyse de l'interface dépôt/ solution

Les coupes transversales réalisées illustrent parfaitement les formes des piqures en profondeur (leurs profils). On peut remarquer que les défauts de corrosion par piqures se propagent selon le sens perpendiculaire et que les parties recouvertes de résine sont bien protégées (fig. IV-21).

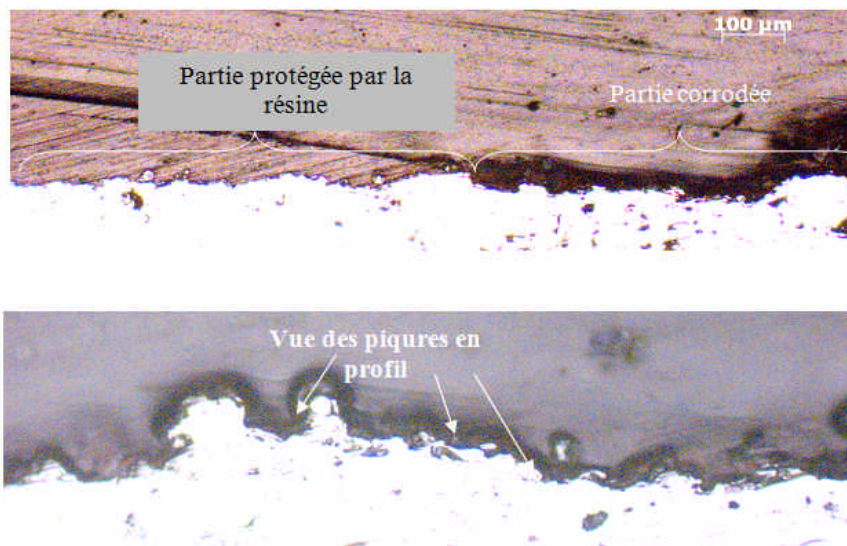


Fig. IV-21. Coupes transverses observées par microscope optique réalisées sur les échantillons après les tests de corrosion.

Dans le cas des échantillons a et b, le phénomène de corrosion n'a été observé qu'en surface des dépôts. En revanche, pour un des échantillons, l'observation de la coupe a révélé des phénomènes de corrosion cavernueuse à l'interface entre l'électrolyte et le substrat. La solution a pu donc s'infiltrer jusqu'au substrat. En fait, la morphologie de l'interface entre le substrat et le revêtement (rugosité) et sûrement l'existence d'un défaut a été propice à l'accumulation d'espèces chimiques (Cl^- et OH^-) conduisant probablement à la rupture de la couche passive permettant ainsi la corrosion du substrat [32-34]. Les autres parties de ce dépôt ne présentent pas ce phénomène. La solution chlorurée utilisée présente donc une agressivité importante qui se manifeste de piqures sur toute la surface exposée.

On peut bien noter l'existence d'une très bonne cohésion entre les lamelles des dépôts et l'absence de microfissures au sein du dépôt.

Afin de déterminer les différents types d'oxyde de fer présents nous avons eu recours à la diffraction de rayons X.

IV-11-2-3. Analyse des produits de corrosion par diffraction de rayons X

A la fin des essais de corrosion, la poudre des produits de corrosion a été analysée par diffraction de Rayons X, ce qui révèle la présence des différentes phases suivantes:

- Des oxyhydroxydes : FeOOH (iron oxide hydroxide) ;
- Des oxydes : $\left\{ \begin{array}{l} \text{de la wuestite (FeO) ;} \\ \text{de la magnétite (Fe}_3\text{O}_4) ; \end{array} \right.$
- et du NaCl .

Les phases obtenues par diffraction des Rayons X sont conformes aux observations faites sur les différentes couleurs observés des produits de corrosion ainsi que la couleur des solutions récupérées.

La couleur (fig. IV-22) gris-vert ou gris-bleuté correspond à l'oxyde ferreux (wustite) FeO , celle de l'oxyde ferrique Fe_2O_3 ou l'hydroxyde ferrique $\text{Fe}(\text{OH})_3$ est de couleur rouille. Ces deux dernières formes sont insolubles. Par contre la magnétite, Fe_3O_4 est de couleur noire [65].

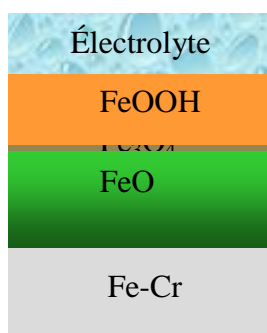


Fig. IV-22. Composition des films formés sur le dépôt.

III-11-3. Représentation et interprétation des résultats obtenus par l'étude électrochimique

Pour mieux voir l'influence des différents paramètres opératoires, (épaisseur du dépôt et l'ajout de la sous couche d'accrochage..), les résultats obtenus sont séparés en trois séries.

Nous avons effectué, pour chaque échantillon, des suivis de potentiel de corrosion en fonction du temps d'immersion afin de vérifier la stabilité de ce potentiel avant de tracer les courbes courant/potentiel et le diagramme d'impédance. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau (IV-8) ainsi que les figures (IV-23(a, b, c), IV-24(a, b, c), IV-25(a, b, c)) correspondantes.

Les épaisseurs étudiées sont respectivement 300, 700 et 1200 μm correspondant aux échantillons nommés 2, 3 et 4. Et suite à une coupure de courant, nous avons perdu certaines courbes d'un échantillon analysé d'épaisseur 200 μm , mais ses résultats ont été pris en considération pour l'interprétation.

Tableau. IV-8. Paramètres électrochimiques des échantillons.

échantillons	Rp (Ohms/cm ²)	Vitesse corr (MPY)	E _{corr} (Volts)	I _{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
1acier	2834.2	4.2624	-0.56978	9.2045
2-300	5117.4	2.3606	-0.75561	5.097
3- 700	1027.2	11.751	-0.66729	25.39
4-1200	810.57	14.903	-0.72696	32.184
5 avec SCA	15224	0.79351	-0.54061	1.7135
6-imprégné de résine	16058	0.7523	-0.48175	1.6246

SCA : Sous Couche d'Accrochage.

L'échantillon qui possède une sous couche d'accrochage est nommé 5. Lors de la préparation de l'échantillon 6, pour l'analyse électrochimique un incident m'est produit et a donné de meilleurs résultats. Finalement, l'échantillon 1 correspond à l'acier non revêtu.

IV-11-3-1. Evolution du potentiel à circuit ouvert (OCP) au cours du temps

1-A. Effet de l'épaisseur du dépôt (la première série)

Afin de voir l'influence de l'épaisseur du dépôt sur le comportement électrochimique, nous avons choisi de varier l'épaisseur des dépôts.

Les courbes $E = f(t)$ obtenues après immersion des échantillons dans la solution ont sensiblement la même allure, que l'acier soit revêtu ou non, elles sont toutes décroissantes et se stabilisent à des valeurs légèrement différentes.

Lors de l'immersion, E_{ocp} est voisin respectivement de -289 mV, -255mV et -451mV pour les échantillons 4, 2 et 3 puis diminue jusqu'à atteindre des valeurs stables correspondant respectivement à -726, -755, et -667mV (fig. IV-23-a). Il est à noter qu'au début les valeurs de E_{ocp} des échantillons revêtus sont plus élevées que celle de l'acier seul qui est d'environ -569mV. De même que L'évolution du potentiel en fonction du temps de l'acier seul est caractéristique d'un mécanisme de corrosion avec formation de produits de corrosion. Ceci est attribué à une dissolution de l'acier.

La brusque chute de potentiel observée après immersion a probablement pour origine l'accès de la solution de NaCl utilisée à l'intérieur des porosités ouvertes, microfissures et rugosités de surface du dépôt [32, 33, 35,73].

1-B. Etude de l'influence de la sous couche d'accrochage sur la variation du potentiel de corrosion – (La deuxième série)

Dans ce cas le potentiel de corrosion lors de l'immersion a une valeur de -426mV puis chute jusqu'à atteindre un palier possédant certaines fluctuations mais sensiblement égale à -480mV. Ce palier est suivi d'une légère diminution jusqu'à stabilisation au environ de -540mV (fig. IV-24-a).

Il faut remarquer qu'en présence de la sous couche d'accrochage, la courbe d'évolution du potentiel est cette fois modifiée significativement par rapport à celles tracées pour les échantillons revêtus ou non. Son potentiel de corrosion est presque stable au cours du temps comparé aux premiers essais. Il est compris entre -426 et -539mV.

Ceci illustre l'influence de la sous couche d'accrochage, utilisé comme barrière empêchant l'infiltration de la solution vers le substrat.

1-C. Etude de l'influence de la fine couche de résine formée sur le dépôt – (La troisième série)

La figure (IV-25-a) représente l'évolution au cours du temps du potentiel de corrosion des échantillons étudiés précédemment et celui possédant un dépôt imprégné d'une fine couche de résine.

Sa courbe a presque la même allure que celle avec sous couche d'accrochage, mais avec des valeurs plus nobles (fig. IV-25-a). Le potentiel de corrosion dès l'immersion à une valeur de -299mV puis on observe une petite chute jusqu'à une valeur de -400mV, en revanche, nous observons une croissance de la courbe pour atteindre une valeur de -325mV suivi d'une diminution pour se stabiliser vers -481mV.

L'imprégnation du dépôt avec un fin film de résine a pour conséquence l'obturation des pores existants dans le dépôt produisant une meilleure protection du substrat.

Nous pouvons conclure que le potentiel de corrosion E_{ocp} est un indicateur qualitatif de l'état de corrosion des échantillons.

D'une manière générale, les potentiels atteints en présence de la sous couche d'accrochage et de la fine couche de résine sont plus positifs (fig. fig. IV-24-a et IV-25-a). La courbe la plus significative à ce sujet est celle obtenue avec imprégnation de résine. Alors que pour les échantillons revêtus possédant différentes épaisseurs, le potentiel décroît en fonction du temps pour se stabiliser dans une plage variant entre -667 et -755 mV.

L'évolution du potentiel de corrosion de tous ces échantillons revêtus confirme l'existence d'une porosité débouchante, déjà observée par analyse MEB, dans laquelle des interactions se *produisent* à l'interface dépôt/ milieu. L'échantillon témoin est celui recouvert de la fine couche de résine permettant l'obturation de ces porosités, induisant une meilleure protection.

IV-11-3-2. Etude du comportement en corrosion des revêtements par polarisation

Le tracé de la courbe de courant/ tension permet d'obtenir une vue d'ensemble du processus de corrosion d'une électrode dans l'électrolyte. En imposant un balayage en potentiel et en mesurant simultanément l'intensité du courant qui résulte des réactions anodiques et

cathodiques, on obtient une courbe qui donne une image des différents processus électrochimiques produits par le potentiel imposé.

L'allure des deux branches, l'anodique et la cathodique, et les deux droites de Tafel déterminent le courant et le potentiel de corrosion [33-34].

2-A. La première série

Les courbes de polarisation de l'acier nu (1) et revêtus 2,3 et 4, tracées après 5 heures d'immersion en milieu NaCl, sont représentées sur la figure (IV-23-b).

La courbe intensité-potentiel de l'acier non revêtu présente un potentiel de corrosion suivi d'une forte augmentation des courants anodiques associé à une dégradation de l'acier, l'allure de la courbe dans cette zone anodique indique qu'il y'a eu une forte dissolution de l'acier.

Les échantillons revêtus ont un comportement proche de celui de l'acier nu.

Le revêtement de 300 μ m présente des courants de corrosion de 5.097 E-6 A/cm² plus faible que celui de l'acier nu et des autres épaisseurs, de même nous observons pour cet échantillon l'existence d'un palier de passivation plus étendu par rapport aux autres cas. Ce comportement montre l'effet bénéfique apporté par le revêtement.

Echantillons revêtus avec différentes épaisseurs et l'acier non revêtu

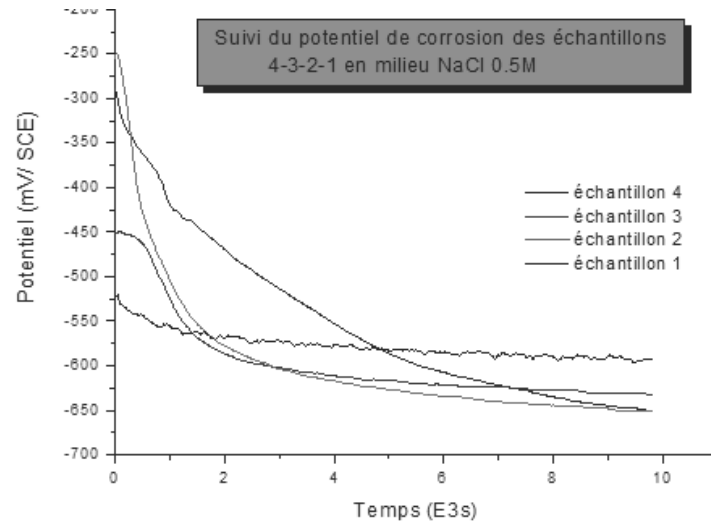


Fig. IV-23-a. Superposition des courbes de corrosion

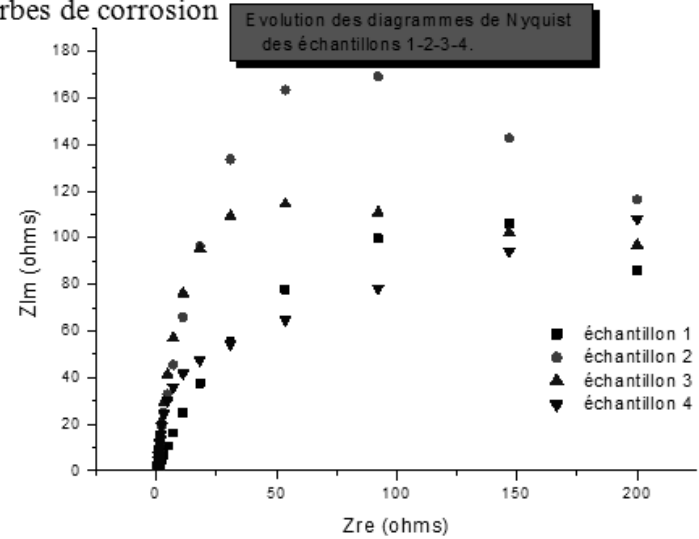
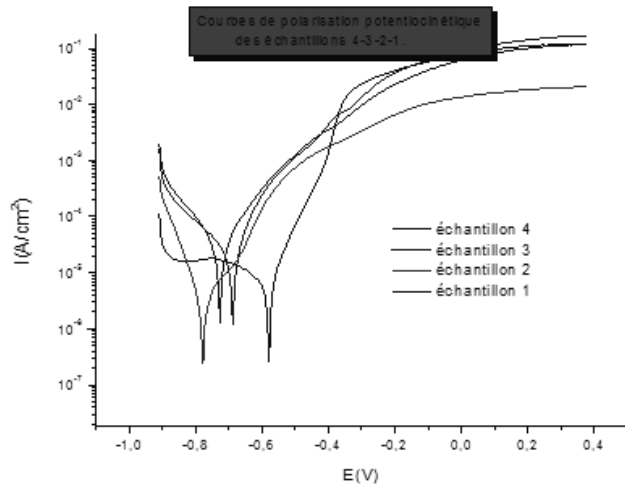


Fig. IV-23-c. Superposition des courbes d'impédance des échantillons

courbes de
ons

Influence de l'ajout d'une sous couche d'accrochage

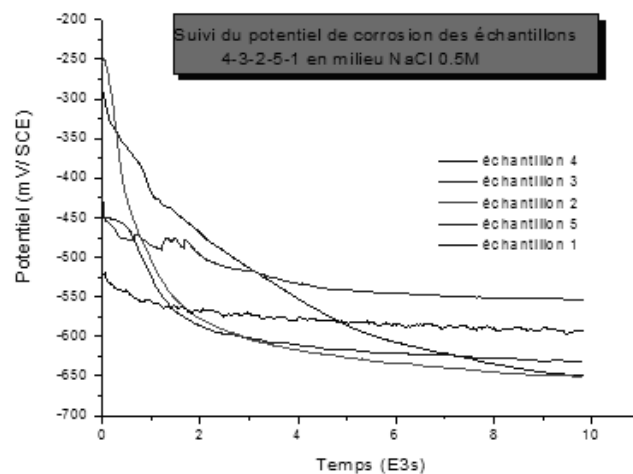


Fig. IV-24-a. Superposition des courbes de corrosion.

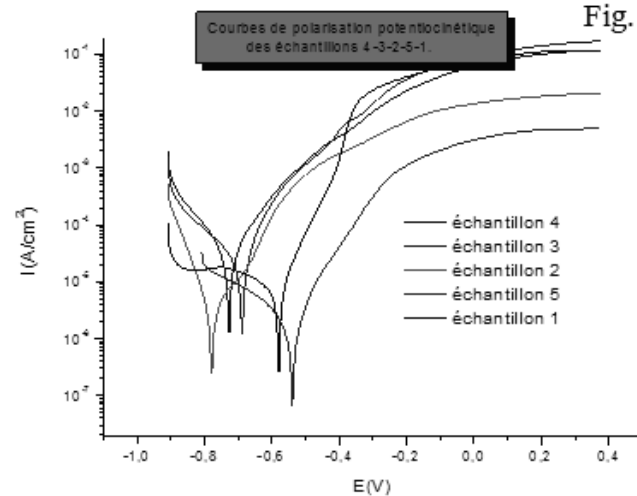


Fig. IV-24-b. Superposition des courbes de polarisation des échantillons

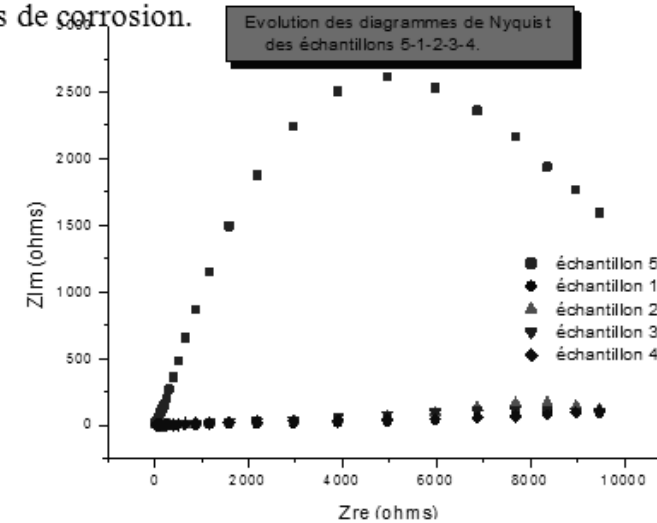


Fig. IV-24-c. Superposition des courbes d'impédance des échantillons

Imprégnation de l'échantillon 6 de résine

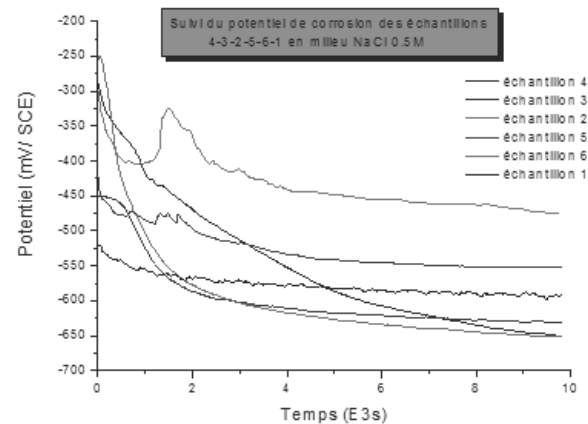


Fig. IV-25-a. Superposition des courbes de corrosion.

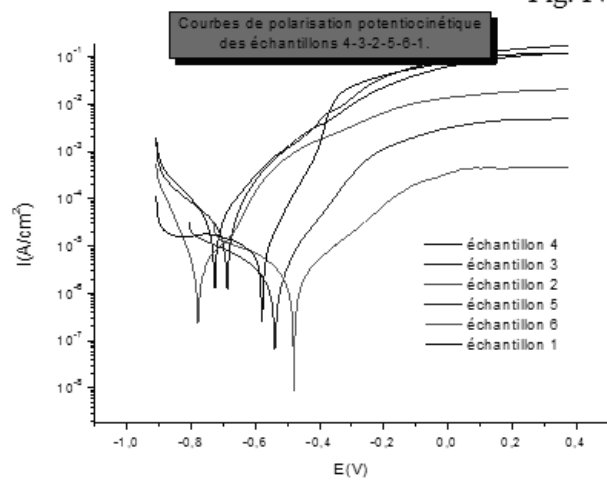


Fig. IV-25-b. Superposition des courbes de polarisation des échantillons

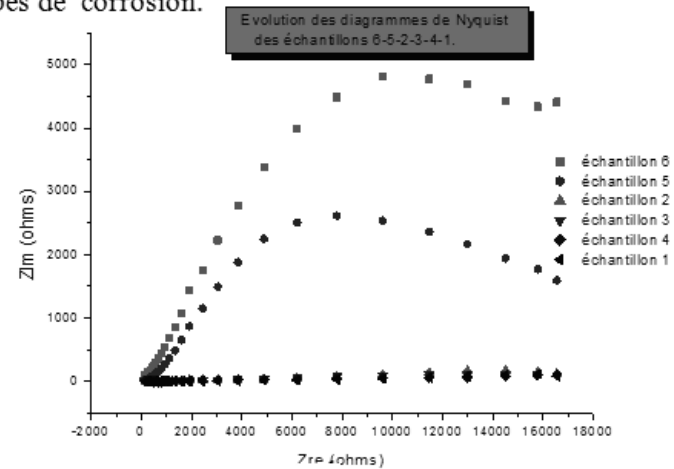


Fig. IV-25-c. Superposition des courbes d'impédance des échantillons

2-B. La deuxième série

En ce qui concerne l'échantillon 5, l'ajout de la sous couche d'accrochage entraîne le déplacement du potentiel de corrosion vers la direction anodique et une légère diminution du courant de corrosion par rapport à l'échantillon 2 possédant les meilleures caractéristiques parmi la première série (fig. IV-24-b).

La comparaison de ces caractéristiques électrochimiques, nous laisse déduire que la sous couche d'accrochage conduit à la diminution de la surface active de l'acier en contact avec le milieu.

2-C. La troisième série

Pour l'échantillon 6, on note un comportement similaire à celui de l'échantillon 5, mais avec un courant de corrosion légèrement inférieur qui est de $1.6246 \text{ E-6 A/cm}^2$ (fig. IV-25-b). En revanche, on observe la formation d'un palier de passivation plus marqué indiquant une faible réactivité des dépôts dans le milieu utilisé.

Une étude comparative des courants de corrosion de tous les échantillons analysés est représentée sous forme d'histogramme (fig. IV-26).

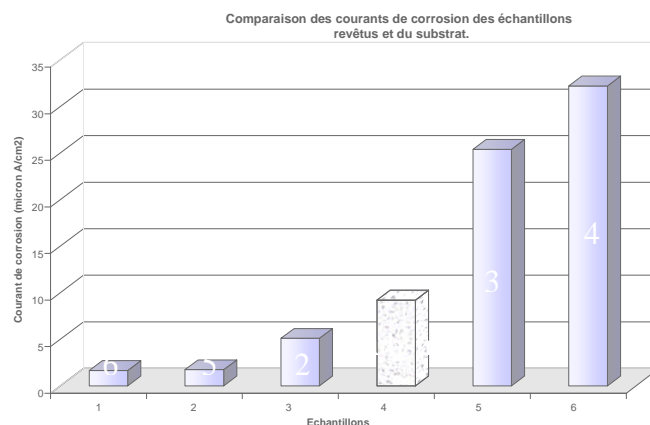


Fig. IV-26. Histogramme comparant les courants de corrosion des échantillons étudiés.

Nous pouvons remarquer que les courants de corrosion des échantillons

- imprégné de résine ;
- possédant une sous couche d'accrochage ;
- dont l'épaisseur du dépôt est plus faible

montrent une meilleure protection de l'acier par rapport aux fortes épaisseurs.

IV-11-3-3. Etude du comportement en corrosion des revêtements par mesure d'impédance électrochimique

Cette partie est consacrée à la caractérisation des différents revêtements, en situation de corrosion, en utilisant la technique de mesure d'impédance électrochimique.

Cette technique permet d'évaluer les paramètres qui caractérisent les interactions revêtement/acier/électrolyte. Seule la représentation graphique d'une impédance dans le plan complexe pour différentes fréquences appelée diagramme de Nyquist a ici été utilisée [74].

- La partie haute fréquence permet de connaître la résistance de l'électrolyte R_e et la capacité du film d'oxyde formé ;

- La partie basse fréquence donne des indications sur la résistance de polarisation et la capacité.

3-A. La première série

La figure (IV-23-c) présente l'évolution des diagrammes d'impédance des échantillons revêtus et de l'acier nu. Les quatre diagrammes présentent de grandes différences particulièrement dans la partie des moyennes fréquences. Le diagramme de l'échantillon (2) présente une boucle capacitive de plus grand diamètre contrairement au diagramme (4) qui présente une boucle capacitive aplatie de diamètre inférieur. Le diagramme (3) présente une boucle de diamètre légèrement supérieur par rapport à celles des échantillons 4 et 1. Alors que le diagramme(1) de l'acier sans revêtement, forme une seule boucle capacitive centrée sur l'axe des réels.

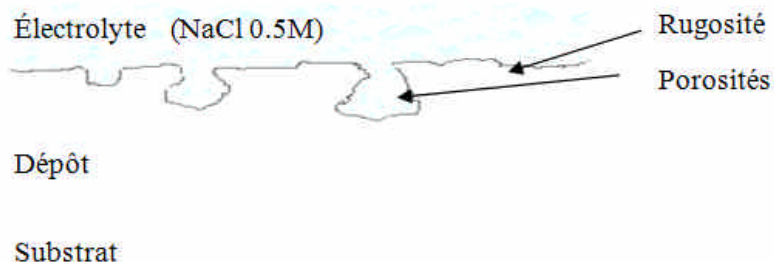


Fig. IV-27. Représentation schématique d'un acier revêtu en présence de l'électrolyte.

Pour l'acier nu, la boucle capacitive formée est intercalée entre celles des échantillons revêtus, comme pour les valeurs de courant de corrosion représentées sur l'histogramme (fig. IV-26). La boucle la plus nette, de plus grand diamètre, correspond à l'échantillon de faible épaisseur. En revanche, les substrats revêtus, de plus grande épaisseur, présentent des boucles plus au moins aplaties caractérisant la présence d'hétérogénéités et de porosités à la surface des dépôts. Dans tous les cas, les diagrammes ont la forme d'un cercle, dont le diamètre est proportionnel à la résistance de transfert des échantillons [32, 33].

3-B. La deuxième série

L'addition de la sous couche d'accrochage conduit à l'augmentation de la taille du spectre (5). Le diagramme se compose d'une seule boucle capacitive très nette. Ce qui caractérise l'effet bénéfique de la sous couche d'accrochage (fig. IV-24-c).

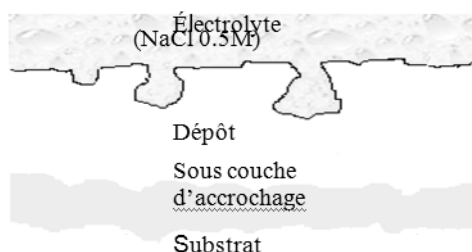


Fig. IV-28. Représentation schématique d'un acier revêtu en présence d'une sous couche d'accrochage.

La porosité ouverte et les microfissures ne constituent qu'un chemin pour les éléments conducteur (l'électrolyte), ce qui a pour effet de réduire les propriétés isolantes du dépôt. L'ajout de la sous couche d'accrochage forme une barrière protectrice du substrat (fig. IV-28).

3-C. La troisième série

L'observation du diagramme de Nyquist (fig. IV-25-c) pour ce dépôt imprégné de résine révèle une boucle capacitive particulièrement bien définie par rapport aux autres spectres. De même, on peut noter la présence d'une deuxième boucle capacitive dans la partie basse fréquence.

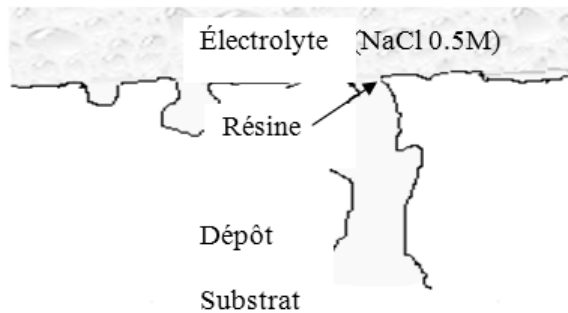


Fig. IV-29. Représentation schématique d'un dépôt entièrement imprégné de résine.

Le premier demi-cercle correspond à l'interaction électrochimique se déroulant entre la surface du dépôt imprégné de résine et l'électrolyte. Il est caractéristique d'un dépôt passif dont l'impédance a une partie réelle résistive très importante. Alors que le second correspond probablement aux phénomènes qui se déroulent à l'interface entre le substrat et l'électrolyte.

L'infiltration de la résine permet l'obturation des porosités et des microfissures et de même réduire la rugosité de surface du dépôt (fig. IV-29).

IV-11-3-4. Résistance de polarisation- Vitesse de corrosion

Les histogrammes (fig. IV-30 et IV-31) représentés ci-dessous sont en accord avec les résultats obtenus avec les autres techniques d'analyse. Nous obtenons les meilleurs caractéristiques pour les revêtements :

- 1- imprégnés de résine ;
- 2- avec sous couche d'accrochage ;
- 3- de faibles épaisseurs.

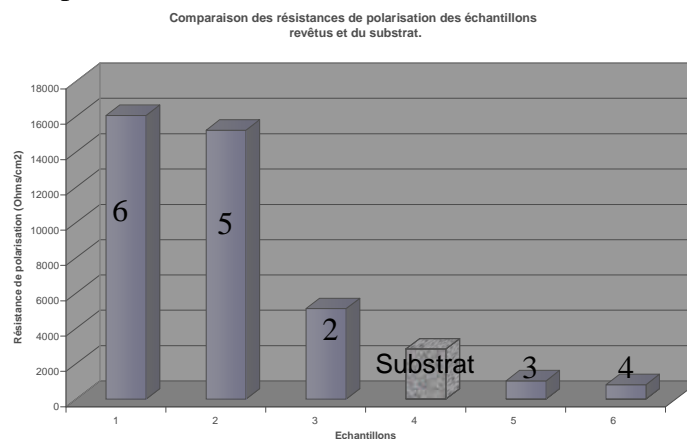


Fig. IV-30. Histogramme comparant les résistances de polarisation des échantillons étudiés.

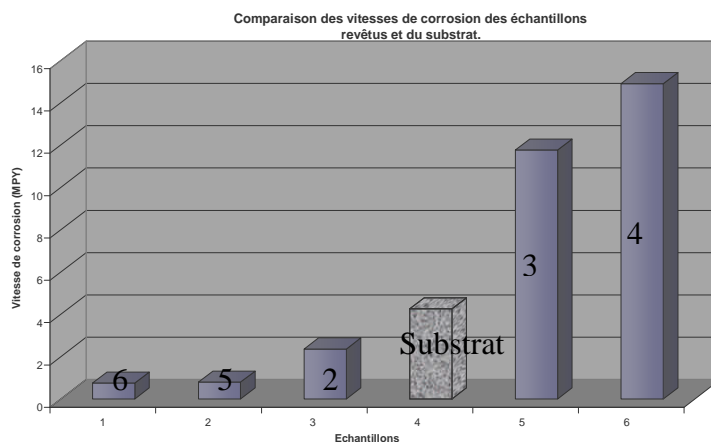


Fig. IV-31. Histogramme comparant les vitesses de corrosion des échantillons étudiés.

L'électrolyte utilisé a sûrement pu pénétrer dans les porosités ouvertes et les microfissures existantes sur la surface du dépôt. La porosité n'est alors plus perçue comme un manque de matière mais comme l'ajout d'un élément conducteur. Elle constitue donc des chemins privilégiés pour l'électrolyte, ce qui a pour effet de diminuer les propriétés isolantes du dépôt.

Une fois ces défauts sont obturés, le revêtement devient plus étanche ce qui conduit à une augmentation de la résistance de polarisation et inversement à une diminution de la vitesse de corrosion.

IV-11-4. Conclusion

Les alliages Fe-Cr font partie de la famille des aciers inoxydables, ce sont donc des matériaux résistants à la corrosion. Des études ont montrés qu'au-delà de la teneur critique située entre 10 et 15% de chrome, un film d'oxydes protecteur se forme à la surface. Dans le cas de cette étude cette teneur est atteinte, mais la présence de porosités, et de microfissures en surface a réduit se rôle.

Les micrographies de la surface des échantillons après les essais électrochimiques confirment la sensibilité à la corrosion par piqures des dépôts à des potentiels variant selon la nature de chaque échantillon. Nous avons également observé, sur la coupe transverse réalisée, la présence d'un phénomène de corrosion galvanique pour un des échantillons analysés et une corrosion généralisée dans le cas de l'acier non revêtu. L'analyse des produits de corrosion par DRX a révélé la nature des oxydes formés en surface, ce sont particulièrement des oxydes de fer et non pas de chrome.

L'étude comparative de la corrosion de l'acier nu et revêtus dans la solution de NaCl montre que le revêtement entraîne une augmentation significative des caractéristiques électrochimique particulièrement dans le cas de l'imprégnation du revêtement de résine, de l'ajout de la sous couche d'accrochage ou des revêtements de faible épaisseur. Les valeurs de résistance de polarisation indiquent une la meilleure étanchéité des revêtements et pour les deux premiers cas, les valeurs de E_{corr} augmentent vers des valeurs plus nobles, ce qui traduit une faible dégradation des dépôts.

Nous ne pouvons expliquer le fait de la baisse des caractéristiques électrochimique lorsque l'épaisseur du dépôt augmentait que par le fait que :

- la rugosité de surface des dépôts augmentait avec l'épaisseur, ce qui a été remarqué aux premiers tests réalisés dans ce travail;
- le nombre de microfissures en surface augmentait avec l'augmentation de l'épaisseur. En effet, lorsqu'on réalise des dépôts épais, le dépôt et le substrat se chauffe plus provoquant une augmentation du niveau de contraintes résiduelles, se manifestant par une plus grande fissuration en surface ;
- le taux de porosités fermées, même s'il est toujours faible par rapport aux travaux déjà réalisés, augmente en fonction de l'épaisseur des dépôts (ce qui a été observé lors de l'estimation du taux de porosité au paragraphe).

L'observation des coupes transversales de tous les échantillons par le microscope optique et MEB n'ont pas révélé la présence de microfissures au niveau des lamelles constituant les dépôts ou de porosités interconnectées. En revanche, Les porosités ouvertes ainsi que les microfissures, observées sur les surfaces des dépôts analysés par MEB, et la structure lamellaire de ce type de dépôt ne sont que des discontinuités qui facilitent la pénétration du milieu agressif (l'électrolyte), pouvant causer une dégradation du revêtement par corrosion. C'est pourquoi, pour des applications de lutte contre la corrosion, il est nécessaire :

- de trouver un moyen permettant l'obturation des porosités ouvertes par l'ajout de polymères ou autres produits ou par un traitement thermique ;

- de caractériser les oxydes formés et les phases interlamellaires.

Nous pouvons donc relier, les conditions de projection, l'épaisseur des dépôts, la rugosité de surface, les contraintes résiduelles, l'apparition des microfissures et les oxydes formés lors de la projection aux caractéristiques électrochimiques des revêtements.

Conclusion Générale et Perspectives

Ce travail de thèse avait, en premier lieu, pour objectif de tester la possibilité d'utiliser une poudre préparée dans le laboratoire et en second lieu, de caractériser les dépôts Fe-Cr réalisés par projection thermique à flamme sur un acier « XC38 » en les comparant aux travaux déjà réalisés. Cette étude a permis d'apporter certaines réponses sur le comportement des dépôts à base de fer-chrome élaborés vis-à-vis des tests d'adhérence et de corrosion humide, chose qui n'a pas encore été faite dans les travaux précédents. Une seule étude [5] a déjà donné des résultats sur la microdureté de ce genre de dépôt et sur son comportement vis-à-vis des tests d'usure.

La première série de mesures de rugosité des surfaces des substrats ainsi que celles des dépôts, nous a permis de définir une plage de rugosité des substrats permettant un bon ancrage des particules et donc leur bonne adhésion. Nous avons opté pour des valeurs de rugosité des substrats ne dépassant pas les 6µm comme cela nous a permis de noter que la rugosité de surface des dépôts augmentait en fonction de leurs épaisseurs. Cette rugosité de surface des dépôts a été bien observée par analyse MEB, identifiée à une morphologie de surface tortueuse accompagnée de porosités ouvertes de faibles dimensions de l'ordre de 18µm, de particules partiellement fondues et de microfissures dues à la relaxation des contraintes de trempe. En revanche, nous avons noté un bon étalement des particules ce qui démontre un bon état de fusion des particules. Ce qui a été notamment observé, sur les coupes transverses réalisées, par microscope optique et MEB est le faible taux de porosités fermées qui est d'environ 2 à 3% très inférieure au pourcentage cité dans les travaux antérieurs, qui est de 10 à 20% (Tableau I-1). De même, l'absence de microfissures inter et intra-lamellaires. La présence de ces défauts de manière relativement faible, nous laisse supposer que les conditions de projection ont été bien choisies.

Une fois que la microstructure, la morphologie et la composition chimique des dépôts réalisés soient déterminées par diffraction des rayons X, microscope optique et microscopie électronique à balayage couplé à l'EDX, une étude des caractéristiques mécanique et électrochimique a été faite.

- La caractérisation mécanique des dépôts a été entamée par une mesure de microdureté. L'allure générale des courbes obtenues est la même pour tous les cas étudiés, soit en variant l'épaisseur des dépôts ou par l'ajout d'une sous couche d'accrochage. Au niveau des dépôts, les valeurs de microdureté oscillent, les variations sont remarquables allant de 350HV jusqu'à 575HV. Elles sont légèrement inférieures à celles citées dans le travail de B. Uyulgan [5], de même que leurs allures sont différentes de celles généralement observées. L'allure des courbes de micro-dureté sont semblable au profil de concentration estimé et aux observations faites sur les coupes transverses (une alternance de lamelles riches en chrome et celles en fer). Les résultats convergent tous vers une même explication.
- Concernant le test d'adhésion nous avons constaté que pour tout les échantillons, la rupture qu'elle soit totale ou partielle, se produisait au sein du dépôt. C'est une « rupture cohésive » et le plus important et que l'adhésion est d'autant meilleure que l'épaisseur du revêtement est faible. Les valeurs obtenues se situent dans la gamme moyenne des résultats publiés dans la littérature comprises entre 4 et 50MPa (Tableau I-1).

- Une estimation des contraintes résiduelles en fonction des épaisseurs des dépôts a montré que ces contraintes sont de compression. De même, ces contraintes diminuent quand l'épaisseur des dépôts augmente. Dans le but de déterminer les paramètres propres aux dépôts FeCr (module de Young...), plusieurs tentatives de réalisation d'éprouvettes de traction ont été faites. Nous n'avons réalisé qu'une seule éprouvette à utiliser prochainement avec précaution.

- En ce qui concerne l'étude électrochimique des dépôts dans la solution de NaCl, des observations optiques des surfaces et des coupes transversales des échantillons montrent que la solution chlorurée utilisée présente une agressivité importante qui se manifeste par des piqures ou par une dégradation des surfaces exposées selon l'épaisseur des dépôts. Comme on peut noter l'existence d'une bonne cohésion entre les lamelles et l'absence de microfissures au sein du dépôt réduisant l'infiltration de la solution. De même que l'évolution des propriétés électrochimiques de tous les échantillons revêtus confirme l'existence d'une porosité ouverte et de microfissures en surface, déjà observée par analyse MEB, dans laquelle des interactions se produisent à l'interface dépôt/ milieu.

En effet, lorsqu'on réalise des dépôts épais, le dépôt et le substrat se chauffe plus provoquant une augmentation du niveau de contraintes résiduelles, se manifestant par une plus grande fissuration en surface. La porosité souvent accompagnée de ces microfissurations facilite l'infiltration du milieu agressif ce qui conduit à des propriétés électrochimiques réduites.

L'étude comparative de la corrosion de l'acier nu et revêtus montre que le revêtement entraîne une augmentation significative des caractéristiques électrochimique particulièrement dans le cas de l'imprégnation du revêtement de résine, de l'ajout de la sous couche d'accrochage ou des revêtements de faible épaisseur. Il a été noté que les revêtements d'épaisseur de l'ordre de 300 μ m, confèrent une meilleure protection à l'acier XC38 contre la corrosion, en comparaison à ceux de fortes épaisseurs de 700 et 1200 μ m. Cette amélioration du comportement électrochimique des dépôts à faibles épaisseurs a été attribuée à la forte concentration en chrome dépassant les 15% ainsi qu'à la faible porosité fermée et rugosité de surface observées. Néanmoins, cette amélioration reste tributaire de la présence de microporosités et de microfissures particulièrement en surface.

Globalement dans cette étude, nous avons initié une démarche d'étude multi-technique des propriétés des dépôts. Pour amener à bien ce projet, il a été nécessaire, en premier lieu de mettre au point des protocoles expérimentaux à suivre pour chaque caractérisation. En second lieu, de relier les conditions de projection, l'épaisseur des dépôts, leur rugosité de surface et celles des substrats, les contraintes résiduelles, l'apparition des microfissures et les oxydes formés lors de la projection aux caractéristiques microstructurale, mécanique et électrochimique des dépôts. Ceci n'a pu être concrétisé qu'en se référant aux travaux déjà réalisés dans le domaine de la projection thermique.

Perspectives

- Les résultats obtenus semblent promoteur, mais il conviendrait toutefois d'approfondir ces essais et d'améliorer la qualité des dépôts afin de valider leur utilisation à l'échelle industrielle et de penser à l'automatisation de la projection thermique, particulièrement que ce procédé permet de revêtir des pièces de forme très complexe.
- Pour des applications de lutte contre la corrosion, certains points devront être pris en considération avant la réalisation d'un dépôt à savoir que :

Le matériau d'apport sera toujours choisi en fonction du milieu corrosif contre lequel il devra protéger le substrat. Dans notre cas, il est nécessaire de trouver un moyen permettant l'obturation des porosités ouvertes par l'ajout de polymères ou autres produits ou par un traitement thermique.

- La préparation de la poudre à projeter est une des étapes essentielles que l'on doit étudier. La qualité du mélange, sa granulométrie, le taux d'oxydes présents... va conditionner la qualité du dépôt (son homogénéité, le taux de porosité, sa cohésion...). C'est pourquoi une optimisation des conditions de préparation de la poudre afin d'obtenir un alliage FeCr en passant par l'étude de la miscibilité des éléments fer et chrome devrait conduire à la projection de l'alliage FeCr exempte des autres phases nuisibles aux propriétés des dépôts telle que sa résistance à la corrosion.
- Suite aux résultats obtenus dans ce travail, une amélioration des propriétés des dépôts peut être envisagée en utilisant une poudre nanométrique et en utilisant des techniques de projections telles que la projection plasma, le HVOF ...
- Lors de l'impact de gouttes métalliques sur un substrat solide, de nombreux phénomènes interviennent tels que l'étalement, le refroidissement et la solidification. Beaucoup de ces phénomènes restent difficiles à maîtriser.

De nouveaux systèmes de diagnostics ont été développés pour le contrôle des diamètres, des vitesses et des températures des particules en vol. Le système est basé sur le capteur d'image CDD et de logiciel pour le traitement d'images. Certaines techniques citées sont possibles à réaliser au sein du laboratoire.

Références Bibliographiques

- [1] P. Morisset, "Chromage dur et décoratif" 4^{ème} édition, CETIM, 1988.
- [2] F.Rastegar, D.E.Richardson, *Journal of surface and coatings technology*, 90, 156-163, 1997.
- [3] T.Sahraoui, N.E.Fenineche, G.Montavon, C.Coddet, *Materials and Design*, 24, 309-313, 2003.
- [4] T.Sahraoui, N.E.Fenineche, G.Montavon, C.Coddet, *Journal of materials processing technology*, 152, 43-55, 2004.
- [5] B. Uyulgan, E. Dokumaci, E. Celik, I. Kayatekin, N.F. Ak Azem, I. Ozdemir, M. Toparli, *Journal of Materials Processing Technology*, 190, 204-210, 2007.
- [6] L. Pawlowski, *Presses polytechniques et universitaires romandes (PPUR)*, 2003.
- [7] L. Pawlowski. "The science and engineering of thermal spray coatings" John Wiley & Sons, Ltd, 2008.
- [8] Knight, Drexel University, Philadelphia PA19104, Thermal Spray Term Paper- MATE-580
- [9] P.Fauchais, M.Vardelle, J.F.Coudert, Laboratoire SPCTS- Limoges.
- [10] S. Nourouzi, Thèse de doctorat, Limoges, 2004.
- [11] T. Bernecki, "Surface Science", BIRL, Northwestern University, ASM International and the Thermal Spray Society, 2004.
- [12] F.J.Hermnek, International Thermal Spray Association.
- [13] T.Haure, Thèse de doctorat- Limoges, 2003.
- [14] Y.Mebdoua, Thèse de doctorat- Limoges, 2008.
- [15] D.Quère, *Techniques de l'ingénieur-Traité Génie des procédés*, J2, 140, 1-15.
- [16] C.M.Chan, S.V enkatraman, Raychem Corporation, Menlo Park, California, 2001.
- [17] S.A.Ansar, Thèse de doctorat, Limoges, 2004.
- [18] X. Y. Jiang, Y.P. Wan, X.Y.Wang, H.Zhang, R. Goswami, USA, Thermal spray- Surface Engineering Via Applied Research, Proceedings of the 1st International Thermal spray conference, (TSS-ASM- Thermal spray society) 8-1, May 2000.
- [19] S.Sampath, X.Jiang, *Materials Science and Engineering*, A304, 306, 144-150, 2001.
- [20] C.J.Li, J.L.Li, *Journal of Thermal Spray Technology*, ASM International, 2003.
- [21] M.P.Fard, J.Mostaghimi, S.Chandra, Thermal spray- Surface Engineering Via Applied Research, Proceedings of the 1st International Thermal spray conference, (TSS-ASM- Thermal spray society) 8-1, May 2000.
- [22] H.J.Mathieu, E.Bergmann, R.Gras, *Presses polytechniques et universitaires romandes (PPUR)*, 2003.
- [23] J.Cornet, J.P.Deville, *EDP Sciences*, 1998.
- [24] Mututoyo SJ-201P, "Surface Roughness Tester", User's Manual.
- [25] M.Ivosevic, V.Gupta, J.A.Baldoni, R.A.Cairncross, T.E.Twardowski, and R.Knight, *Journal of Thermal Spray Technology*, ASM International, 725-730, 2006
- [26] D. David, R. Caplain, Eyrolles, 1988.
- [27] S.Ferroukhi, A.Kaidi, K.Necib, A.Sadki, N.Mesrati, *Journée scientifiques en sciences et génie des matériaux*, ENP, 12-13 juin 2005.
- [28] F.V.Den Abeele, P.Goes, Excerpt from the proceedings of the Comsol. Users conference, Grenoble, 2007.
- [29] A.A. Levin, D.C. Meyer, A. Gorbunov, A. Tselev, W. Pompe, P. Paufler, *Journal of alloys and compounds*, 347, 2002, 171-177.
- [30] M. Laribi, N. Mestrati, A.B. Vannes, D. Treheux, *Surface and Coatings Technology*, 166, 206-212, 2003.
- [31] G.Saif, Thèse de doctorat- Lyon, 1991.
- [32] B.Normand, N.Pébere, C.Richard, M.Wery, *Presses polytechniques et universitaires romandes (PPUR)*, 2004.
- [33] D.Landolt, Vol. 12, *Presses polytechniques et universitaires romandes (PPUR)*, 2003.
- [34] G.Béranger, H.Mazille, *Hermes Science publications*, 2002.
- [35] J.C.Scully, *Masson*, 1995.

- [36] F.Daboys, G.Beranger, B.Baroux, Les éditions de physique, 1994.
- [37] C.Gabrielli, Technique de l'ingénieur, P2 210, 1-19
- [38] Evgenij Barsoukov, Impedance spectroscopy theory, experiment, and applications, second edition, Wiley- Interscience Publication, 2005.
- [39] ASM Handbook, Volume 3, the volume was prepared under the direction of ASM International Alloy Phase Diagram and Handbook Committees, 1992.
- [40] Computational Thermodynamics, Calculation of Phase Diagrams using the Calphad Method,
- [41] A.Denoirjean, P.Fauchais, P.Lefort, Physiscal Chemistry Chemical Physics, 4, 15, 2002, p3887-3893.
- [42] S. Audisio, La lute contre la corrosion et l'usure, Ed Masson et Cie, 1970.
- [43] K.Suenaga, S.Higashihara, G.Oomi, K.Saito, S.Mitani and K.Takanashi, IEEE Transactions of magnetic, Vol 42, No5, may 2006.
- [44] I.Epelboin, M.Keddam, O.R.Mattos and H.Takenouti, Corrosion science, Vol 19, pp 1105-1112, 1979.
- [45] G.Meng, Y.Li, F.Wang, Electrochimica Acta, 51,4277-4284, 2006.
- [46] K.Racka, A.S.Waniewsaka, A.Krzyzewski, M. Gich, A.Roig, E.A.Shafranovsky, Y.I.Petrov, Journal of Magnestism and Magnetic Materials, 683-687, 2008.
- [47] B. Gar Hoflund, A.L. Grogan, D.A. Asbury, H.A. Laitinen, S. Hoshino, Applied surface science, volume 28, issue 3, 1987, 224-234.
- [48] C. C. Huang, W. Wen-Ta Tsai, J.T. Lee, Materials science and engeneering A, vol 190, issues 1-2, 1995, 199-205.
- [49] A.A. Levin, D.C. Meyer, A. Tselev, A. Gorbunov, W.Pompe, P.Paufler, Journal of alloys compounds, 334, 2002, 159.
- [50] C.J.Doherty, J.M. Poate, R.J.H. Voorhoeve, J.Applied. Phys. 48, 1977.
- [51] A. Gorbunov, A.A. Levin, A.Mensch, D.C. Meyer, A. Tselev, P.Paufler, W.Pompe, E. Wieser, Appl. Surf. Sci, in press.
- [52] H.Pokhmurska, V.Dovhunyuk, M.Student, E.Bielanska, E.Beltowska, Journal of Surface and Coatings Technology 151, 152, 490-494, 2002.
- [53] M.Jones, A.J.Horlock, P.H.Shipway, D.G.McCartney, J.V.Wood, Journal wear, 249, 246-253, 2001.
- [54] M. Gerl, J. P. Issi, Traité des matériaux : Physique des matériaux-8, Presses Polytechnique et Universitaires Romandes, 1996.
- [55] B.Broquerie, Techniques de l'ingénieur, BM 7064, 1-8.
- [56] Castolin Eutectic, " Système de projection thermique alliant haute technologie et facilité d'emploi- CastoDyn DS8000 ", Manuel d'utilisation.
- [57] S.Tobe, Y.Andou, M.Ando, S.Kuroda, K.Akita, Thermal spray- Surface Engineering Via Applied Research, Proceedings of the 1st International Thermal spray conference, (TSS-ASM-Thermal spray society), 8-1, May 2000.
- [58] M. Vardelle, A.Vardelle et P.Fauchais, J. Thermal Spray Technology, 2, 79-97, 1993.
- [59] V.Pershin, I.Thomson, S.Chandra, J.Mostaghimi, Thermal spray- Surface Engineering Via Applied Research, Proceedings of the 1st International Thermal spray conference, (TSS-ASM-Thermal spray society) 8-1, May 2000.
- [60] N.Z.Mehdizadeh, S.Chandra, J.Mostaghimi, Science and technology advanced materials, 4, 173-181, 2003.
- [61] C.Escure, M.Vardelle, P.Fauchais, A.Grimaud, Thermal spray- Surface Engineering Via Applied Research,. Proceedings of the 1st International Thermal spray conference, (TSS-ASM-Thermal spray society), 8-1, May 2000.
- [62] P.E.Nylén, R.Bandyopadhyay, Thermal spray- Surface Engineering Via Applied Research, Proceedings of the 1st International Thermal spray conference, (TSS-ASM- Thermal spray society), 8-1, May 2000.

- [63] S.Ferroukhi, A.Kaidi, K.Necib, A.SADKI, N.Mesrati, Journée scientifiques en sciences et génie des matériaux, ENP, 12-13 juin 2005.
- [64] J.Cedelle, M.Vardelle, P.Fauchais, Surface and coatings technology, 201, 1373-1382, 2006.
- [65] P.J.Cunat, Technique de l'ingénieur, M4 541, 1-31
- [66] M.Fukumoto, H.Nagai and T.Yasui, Journal of thermal spray technology, V15(4), 759-764,2006.
- [67] C. Moreau, P. Gougeon et M. Lamontagne, " Influence of substrate preparation on the flatterring and cooling of plasma sprayed particles" , Journal of thermal spray technology, 4,1, p25-33, 1995.
- [68] M.Friis, C.Persson, J.Wigren, Thermal spray- Surface Engineering Via Applied Research, Proceedings of the 1st International Thermal spray conference, (TSS-ASM- Thermal spray society), 8-1, May 2000..
- [69] R.A.Neiser, M.F.Smith, R.C.Dykhuisen, Journal of thermal spry technology, 537-545, 1998.
- [70] G.Montavon, C.Coddet, C.C.Berndt, S.H.Leigh, Journal of thermal spray technology, V7(2), 229-241, 1998.
- [71] M. Laribi, N. Mestrati, M.Laracine, A.B. Vannes, D.Treheux, Matériaux et Techniques, N9-10, 2001.
- [72] S.Kuroda, T.Fukushima, S.Kitahara, Journal of thermal spray technology, V1(4), 325-332,1992.
- [73] K. Tani, M. Adachi, A.Nakahira, Y.Takatani, Thermal spray- Surface Engineering Via Applied Research, Proceedings of the 1st International Thermal spray conference, (TSS-ASM- Thermal spray society), 8-1, May 2000.
- [74] J.Faerber, Institut de physique et chimie des matériaux se Strasbourg, 2004.

Annexes

Annexe 1

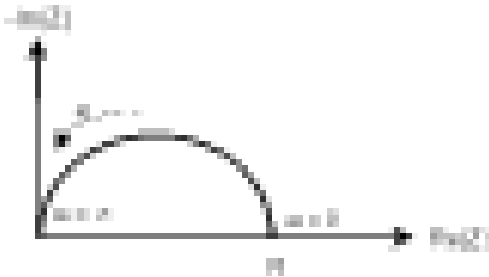
La relation de Butler-Volmer appliquée à la corrosion permet de décrire le comportement du système selon l'équation :

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

b_a et b_c sont les coefficients de Tafel.

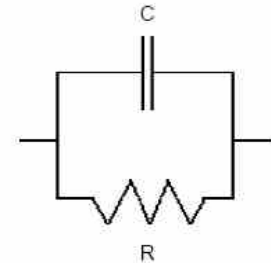
Annexe 2

Circuits équivalents des montages les plus rencontrés.



Le diagramme de Nyquist associé

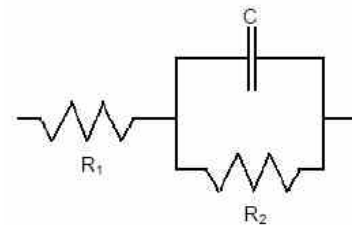
Le montage RC parallèle $\text{Re}(Z)$ et $-\text{Im}(Z)$ décrivent un arc de cercle.



le montage modélisé



Le diagramme de Nyquist associé



le montage modélisé

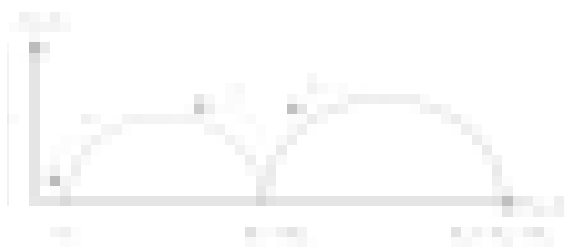
Une deuxième résistance est montée en série avec le montage précédent, la première résistance a été donc translaté.

R_1 : modélise la résistance de l'électrolyte ;

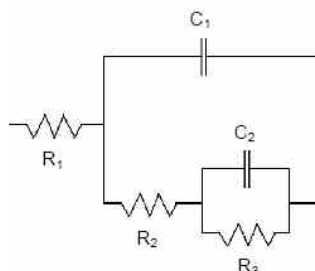
C : modélise la capacité de la double couche ;

R_2 : modélise la résistance de polarisation, représentant les échanges de charges se produisant au niveau de l'interface métal/ solution, à travers la double couche.

Ce dernier cas, représente le modèle d'un métal revêtus dont :



Le diagramme de Nyquist présente deux demi-cercles



Montage $R_1(C_1R_2(R_3C_2))$ associé.

R_1 : modélise la résistance de l'électrolyte ;

C_1 et R_2 : représentent la capacité et la résistance du revêtement ;

C_2 : la capacité de la double couche ;

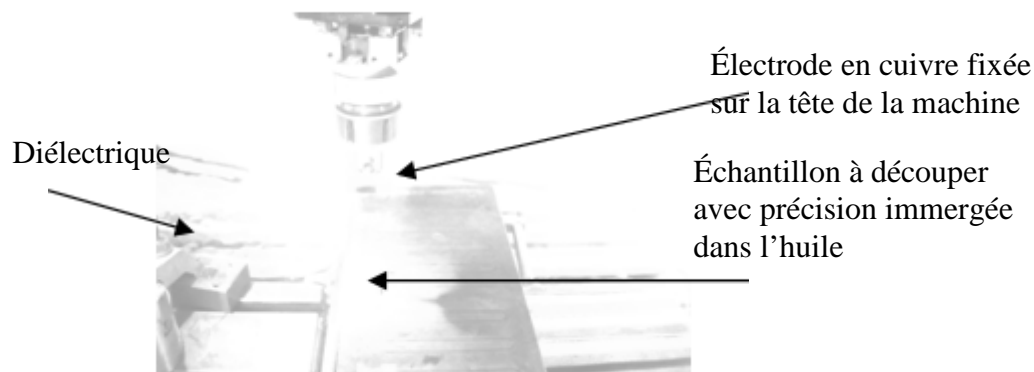
R_3 : la résistance de polarisation qui modélise l'interface métal/solution au fond des pores.

Annexe 3

Usinage par électroérosion.

Principe

Un générateur électrique crée une différence de potentiel entre la pièce et une électrode (en cuivre) toutes les deux électriquement conductrices mais séparées par un liquide isolant (l'huile). L'électrode en cuivre est fixée sur la tête de la machine afin de plonger vers la pièce fixée dans le bac de travail et immergée dans l'huile. Lorsque l'électrode et la pièce se rapprochent, un arc électrique se forme entre celles-ci et provoque l'enlèvement de matière (quelques μm^2). Il faut que la distance électrode/ pièce soit suffisamment faible pour que des électrons quittent la cathode sous l'action d'un champ électrique appliqué.



Le diélectrique (huile) refroidit la pièce et permet d'évacuer les particules détériorées qui tombent dans le bac de la machine sous forme d'une boue. Les vitesses d'usinage ne sont pas élevées (entre 0.2 et 10 mm/min), dans le cas du découpage des échantillons utilisés dans ce travail, la vitesse était faible pour éviter toute contrainte influençant les caractéristiques de l'acier et en particulier celles du dépôt. Le travail a donné de très bons résultats observés au microscope (absence de fissures ou d'arrachement du dépôt lors du découpage). En contre partie, cela a demandé plusieurs heures de découpage.

Annexe 4

Détermination des propriétés microstructurales

1. Le Microscope Electronique à Balayage(MEB)

Le MEB est un appareil d'analyse permettant d'obtenir des informations sur la morphologie et sur la composition chimique d'un objet. C'est une technique basée sur les interactions entre les électrons et la matière. Un faisceau d'électrons balaie la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet des électrons secondaires et rétrodiffusés. Différents détecteurs permettent d'analyser ces électrons et de reconstruire une image de la surface.

1-1. Les électrons secondaire (Secondary Electron : S.E.)

Proviennent de l'interaction entre les électrons du faisceau incident et les électrons des couches électroniques des atomes du matériau étudié. Ils ont une énergie inférieure à 50 eV. Ils proviennent d'une zone située à au moins de 0.1 micron de la surface et leur intensité sera fonction de l'orientation de la surface. L'image que l'on obtient donne une information topographique.

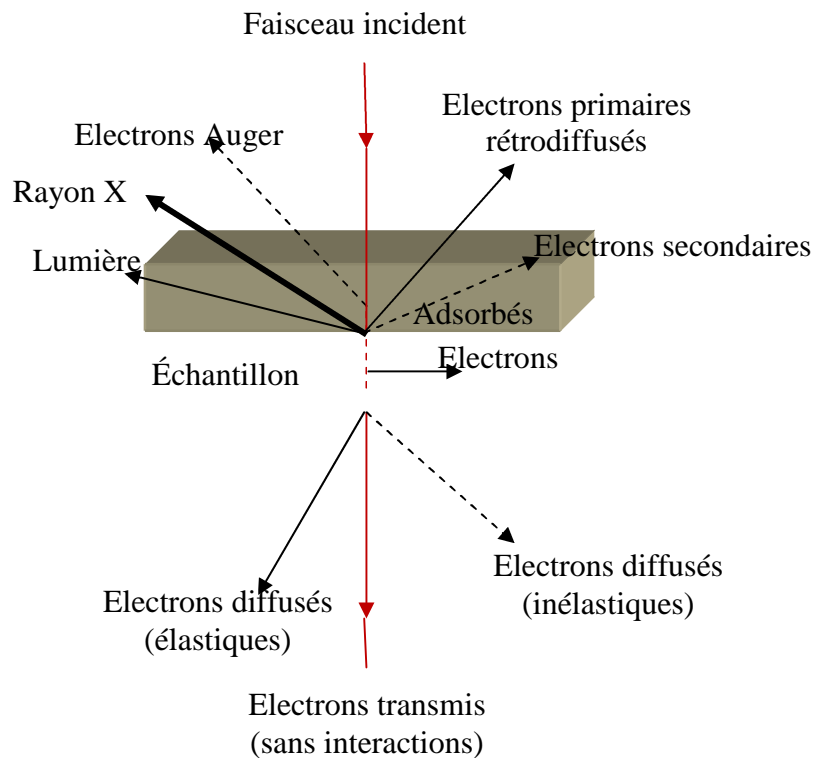


Fig. I-18. Signaux produits par interaction d'un faisceau d'électrons avec l'échantillon.

1-2. Les électrons rétrodiffusés (Back Scattering Electron : B.S.E.)

Résultent de l'interaction entre les électrons du faisceau incident, le noyau et le nuage électronique des atomes de l'échantillon. Nous avons alors une image par contraste chimique. L'intensité de l'émission sera surtout fonction du numéro atomique des éléments constitutifs de l'échantillon (Ceux ayant un Z_{moyen} élevé paraîtront plus brillants que les éléments plus légers). Les électrons incidents peuvent atteindre une profondeur de 1 micron.

Le MEB utilisé est un JEOL 6830 couplé à une sonde d'analyse X à dispersion en énergie (EDS) de type EDAX.

1-3. Microanalyse électronique par EDX (Energy Dispersive X-ray Analysis)

L'émission d'électrons secondaires crée des trous dans la couche électronique, et ceux-ci seront occupés par des électrons provenant de couches plus externes et dans un état énergétique plus élevé, générant ainsi des rayons X. Le rapport des intensités des pics d'émission et l'échantillon donne en principe la concentration pondérale de cet élément dans l'échantillon. Il faut noter que l'échantillon doit conduire superficiellement l'électricité pour éviter la formation de charges électriques, qui perturberaient les émissions électroniques déformant ainsi l'image. Pour éviter cela, les matériaux isolants sont métallisés afin de rendre leur surface conductrice. C'est le cas des échantillons enrobés utilisés dans le cadre de ce travail.

Annexe 5

Principe de la diffraction des Rayons X (DRX)

La diffraction des Rayons X est une méthode de caractérisation non destructive (fig. I-19) permettant de déterminer la structure cristalline, les paramètres cristallographiques, la texture d'un dépôt ... [26]. Un faisceau de rayons X est envoyé sur l'échantillon et les interférences du rayonnement réfléchi par les plans de Bragg à différents angles sont observées. Les angles θ des interférences constructives sont caractéristiques des distances d entre les plans de Bragg des matériaux cristallins analysés, donc de leur structure.

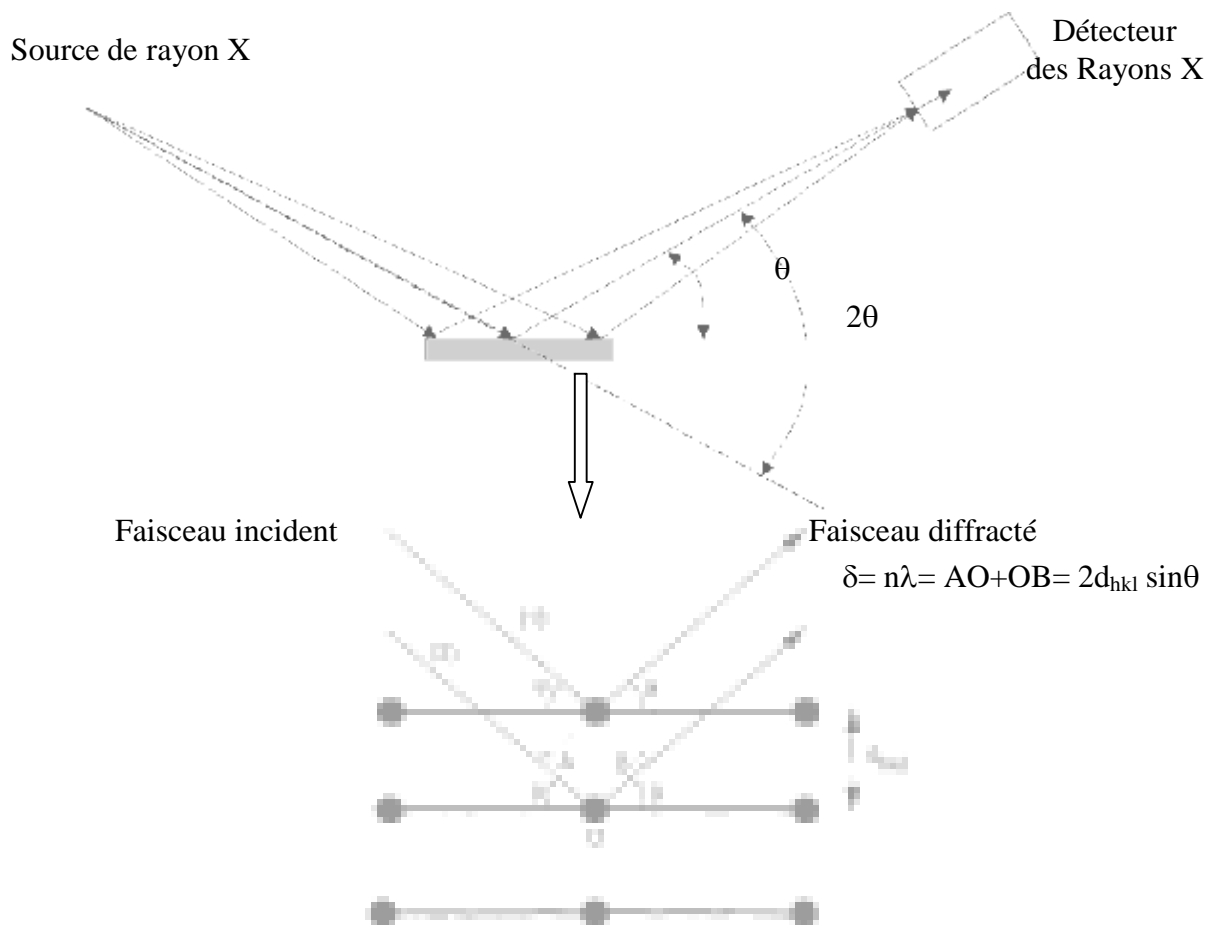


Fig. I-19. Principe de la diffraction des rayons X.

Les seuls plans (hkl) diffractés doivent satisfaire la loi de Bragg :

$$2 d_{hkl} \sin\theta = n \lambda \quad (1)$$

Avec : d_{hkl} la distance inter réticulaire des plans ;

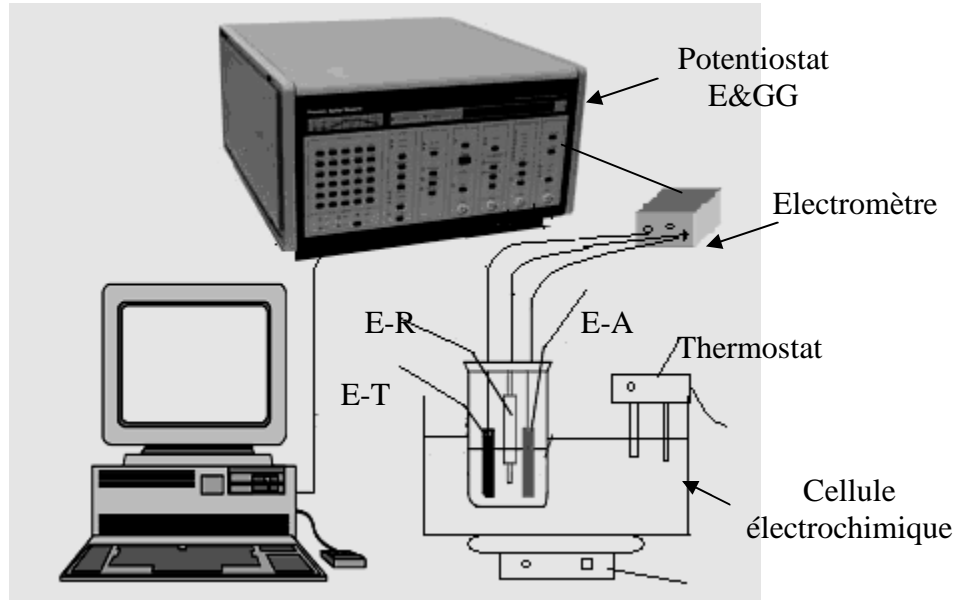
θ : l'angle d'incidence mesuré à partir de ces plans ;

λ : longueur d'onde ;

n : un nombre entier.

Annexe 6

Schéma du montage électrochimique utilisé



Micro-ordinateur traitant les résultats par les logiciels Power Suite et Soft-Corr.

Agitateur magnétique