

D0121140131

RÉPUBLIQUE ALGERIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITÉ 20 AOÛT 1955 DE SKIKDA



FACULTÉ DES SCIENCES
DÉPARTEMENT DES SCIENCES DE LA MATIÈRE

MÉMOIRE DE MAGISTER

SPECIALITÉ : CHIMIE APPLIQUÉE

OPTION : ÉLECTROCHIMIE-CORROSION

Présenté par :

Assia LEKOU

Intitulé

Comportement à la corrosion des revêtements de cermet en milieux salins

Soutenu le : 09/12/ 2014

Devant le jury d'examen suivant :

- | | | | |
|----------------------|-----------------------|-------------------------|------------|
| • B .BOUDJEMA | Professeur | U. 20 Août 1955 Skikda | Président |
| • K .BELMOKRE | Professeur | U. 20 Août 1955 Skikda | Rapporteur |
| • H .BELKHIR | Professeur | U. BADJI Mokhtar Annaba | Examineur |
| • M .LITIM | Maître de conférences | U. 20 août 1955 Skikda | Examineur |
| • S .BRIOUA | Docteur | U. 20 Août 1955 Skikda | Invité |

Remerciements

*Dans le cadre de ce mémoire, je tiens à exprimer mes remerciements à **Dieu** qui m'a donné la force d'accomplir ce travail.*

*Le travail présenté dans ce mémoire est le fruit d'une collaboration entre le laboratoire de corrosion et traitements des surfaces et de génie chimique et environnement de l'université de **SKIKDA**.*

*Je voudrai exprimer mes remerciements à mon rapporteur Monsieur **Kamel. BELMOKRE** Professeur à l'université de Skikda et responsable de cette formation qui a accepté de diriger ce travail de recherche. Je lui exprime toute ma reconnaissance et le remercie pour les conseils et les orientations techniques et scientifiques qui m'ont beaucoup aidée.*

*Mes grands remerciements vont également à Monsieur **S. BRIOUA**, docteur à l'université de Skikda pour avoir accepté d'être co-rapporteur de ce travail. Ces commentaires et suggestions ont été d'une grande aide dans la finalisation de ce travail et aussi pour toutes les connaissances qu'il m'a apportées, et pour ses qualités humaines et scientifiques qui ont permis la réalisation de ce travail dans les meilleures conditions possibles.*

Je remercie chaleureusement monsieur le professeur **B. BOUDJAMA** qui m'a fait l'honneur présider ce jury.

Mes remerciements et ma grande gratitude s'adressent à monsieur le professeur **H. BELKHIR** qui m'a fait aussi l'honneur d'être membre de jury.

Je remercie également monsieur **M. LITIM** maître de conférences à l'université de Skikda, pour l'honneur qu'il m'a fait d'examiner mon travail.

*Mes remerciements vont au **Pr.Med.salah.MEDJRAM** pour m'avoir accepté dans le laboratoire **LGCE** de Skikda sans réserve.*

Je tiens à exprimer mes vifs remerciements à Mme N. RAMDANE enseignante au département métallurgie à l'université d'Annaba pour l'accueil qu'elle m'a réservée Dans le laboratoire.

Mes remerciements vont également à tous mes enseignants de poste - graduation :

***Pr. K.BELMOKRE, Pr.D.ALALOUSI, MC. M.LITIM, MC.A.GUESMIA, Dr. N.HAMMOUDA, Dr.Y.BOUDINAR, Dr.S.BRIOUA, Dr.A. KABIR, Melle S.ZOUITEN** Qui n'ont pas épargné d'effort pour me transmettre leur savoir scientifique.*

*A toute ma promotion : **Amina, Faiza, Farida, Hiba, Hind.***

*Je remercie infiniment, les ingénieurs de laboratoire de corrosion : **B.ILHEM, H.SAMIA, DJ. KARIM** pour m'avoir beaucoup aidée durant mon stage, ils étaient à mes cotés dans les moments difficiles. Leurs conseils et leurs orientations m'ont été bénéfiques.*

Enfin, je tiens à remercier tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'enrichissement de ce travail.

Liste des tableaux

Numéro	Titre des tableaux	page
I.1	Série des potentiels d'équilibre par rapport à l'électrode d'hydrogène.	10
I.2	Teneur en éléments les plus abondants dans l'eau de mer.	14
1.3	Salinité de l'eau pour différents mers.	15
I.4	Rapport des concentrations des ions principaux par rapport à la chlorinité.	15
II.1	Les paramètres de la projection thermique HVOF.	33
III.1	Teneur en % massique des principaux éléments de l'acier 35CD4.	40
III.2	Caractéristique de la poudre utilisée pour synthétiser les dépôts composites à matrice métallique.	41
III.3	composition chimique de la solution d'attaque.	42
III.4	Les principaux ions présents dans l'eau de mer et leurs concentrations	43
III.5	Les caractéristiques de l'eau de mer.	43
III.6	Composition de l'eau de mer simplifiée préparée à partir de la norme ASTM D1141.	44
IV.1	Valeurs des paramètres déterminées par la méthode des droites de Tafel dans différents milieux pour l'acier non revêtu.	62
IV.2	Valeurs des paramètres déterminés par la méthode des droites de Tafel dans les différents milieux pour l'acier revêtu.	72
IV.3	Paramètres électrochimiques de l'acier revêtu dans EDM sans et avec agitation	75
IV.4	paramètres électrochimiques de l'acier revêtu dans EDM synthétique sans et avec agitation.	77
IV.5	paramètres électrochimiques de l'acier revêtu dans NaCl 3% sans et avec agitation.	80
IV.6	Valeurs des paramètres déterminés par la méthode des droites de Tafel dans les différents milieux agités pour l'acier revêtu.	82

IV.7	Les paramètres électrochimiques déduits par l'ajustement des données expérimentales des spectres d'impédance électrochimique.	91
IV.8	Les paramètres électrochimiques déduits par l'ajustement des données expérimentales des spectres d'impédance électrochimique.	94
IV.9	Les paramètres électrochimiques déduits par l'ajustement des données expérimentales des spectres d'impédance électrochimique.	94
IV.10	Les paramètres électrochimiques déduits par l'ajustement des données expérimentales des spectres d'impédance électrochimique.	96

Liste des figures

Numéro	Titre des figures	page
I.1	Corrosions localisées (a) et corrosion uniforme (b) d'un métal.	5
I.2	Corrosion galvanique pour un assemblage de tôles aluminium et cuivre par un rivet sans isolation.	6
I.3	Fissuration sous contrainte : fissure intergranulaire (a), fissure transgranulaire.	7
I.4	Double couche schématique à l'interface métal/solution.	8
I.5	Diagramme de POURBAIX pour le fer $E=f(\text{pH})$.	12
I.6	Comparaison de la variation de la teneur en dioxygène dissous par rapport à la profondeur en fonction du lieu géographique.	16
I.7	Évolution de la teneur en dioxygène dissous, de la salinité, de la température et du pH en fonction de la profondeur dans l'océan pacifique.	16
I.8	Variation du taux de corrosion en fonction de la vitesse d'écoulement.	18
I.9	Variation de la vitesse de corrosion de palplanches en acier au carbone en fonction de la zone d'exposition.	19
II.1	diminution du risque de corrosion-érosion.	26
II.2	Principe de la protection cathodique par courant imposé.	27
II.3	Principe de la protection cathodique par anode sacrificielle.	28
II.4	Principe de la protection anodique d'un métal passivable.	28
II.5	Corrosion en présence de revêtements métalliques, (a) : revêtement anodique ; (b) : revêtement cathodique	30
II.6		
II.7	Principe de la projection thermique	31
II.8	Schéma de principe d'un procédé HVOF.	34
II.9	Images MEB en surface d'un revêtement de 10Ni-WC élaborés par (a) : HVOF ; (b) HPPS	35
II.10	Figure I.13 : Evolution du potentiel d'abandon en fonction du temps d'immersion dans une solution de NaCl à 3%	39
II.11	Figure I.14 : Courbes de polarisation potentiodynamique.	39

III.1	Image microscopique de l'acier revêtu après 10 min d'attaque par la solution agressive.	42
III.2	Les courbes type de l'évolution du potentiel d'abandon en fonction du temps d'immersion $E=f(t)$.	49
III.3	Courbe courant-tension donnant les droites de Tafel.	51
III.4	Courbe de polarisation linéaire	52
III.5	Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale.	53
III.6	Différentes représentations d'une interface électrochimique en spectroscopie d'impédance électrochimique (a), diagramme de Nyquiste (b), ou de Bode (c).	54
III.7	(a) tracé dans le plan complexe d'impédance d'une interface électrochimique, (b) Circuit équivalent.	55
III.8	Diagramme d'impédance dans le cas des réactions hétérogènes avec adsorption.	56
III.9	Impédance du circuit équivalent de Randles: cas d'une couche de diffusion d'épaisseur infinie.	57
IV.1	Courbes de l'évolution du potentiel d'abandon en fonction du temps de l'acier nu immergé dans différents milieux.	60
IV.2	Evolution du potentiel en fonction du temps : (a) pendant les premières 20 min, (b) après 20 min d'immersion.	60
IV.3	Courbes de polarisation $\log i = f(E)$ pour l'acier non revêtu dans différents milieux.	62
IV.4	Evolution du potentiel d'abandon de l'acier non revêtu et revêtu dans l'eau de mer.	64
IV.5	Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier non revêtu et de l'acier revêtu.	65
IV.6	Evolution du potentiel d'abandon de l'acier non revêtu et revêtu dans l'eau de mer synthétique.	66
IV.7	Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier non revêtu et de l'acier revêtu.	67

IV.8	Evolution du potentiel d'abandon de l'acier non revêtu et revêtu dans NaCl 3%.	68
IV.9	Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier non revêtu et de l'acier revêtu dans NaCl 3%.	69
IV.10	Courbes de l'évolution du potentiel d'abandon en fonction du temps de l'acier revêtu immergé dans différents milieux.	71
IV.11	Courbes de polarisation $\log i = f(E)$ pour l'acier revêtu dans différents milieux.	72
IV.12	Courbes de l'évolution du potentiel d'abandon en fonction du temps de l'acier revêtu immergé dans l'eau de mer agité et non agité.	74
IV.13	Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier revêtu dans EDM en présence et en absence de l'agitation.	75
IV.14	Courbes de l'évolution du potentiel d'abandon en fonction du temps de l'acier revêtu immergé dans l'eau de mer synthétique agité et non agité.	76
IV.15	Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier revêtu dans EDM synthétique en présence et en absence de l'agitation.	77
IV.16	Evolution du potentiel d'abandon en fonction du temps de l'acier revêtu immergé dans NaCl 3% agité et non agité.	78
IV.17	Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier revêtu dans NaCl 3% en présence et en absence de l'agitation.	79
IV.18	Courbes de l'évolution du potentiel d'abandon en fonction du temps de l'acier revêtu immergé dans différents milieux agités.	81
IV.19	Courbes de polarisation $\log i = f(E)$ pour l'acier revêtu dans différents milieux agités.	82
IV.20	Evolution du potentiel d'abandon et de la R_p en fonction du temps d'immersion dans l'eau de mer pendant 10 jours.	83
IV.21	Evolution du potentiel d'abandon et de la R_p en fonction du temps d'immersion dans l'eau de mer synthétique pendant 10 jours.	85
IV.22	Evolution du potentiel d'abandon et de la R_p en fonction du temps d'immersion dans NaCl 3% pendant 10 jours.	86
IV.23	Evolution du potentiel d'abandon et de la R_p en fonction du temps d'immersion dans les différents milieux pendant 10 jours.	87

IV.24	Observation microscopique des échantillons corrodés après 10 jours d'immersion.	88
IV.25	Courbes d'impédance de l'acier revêtu dans les différents milieux.	90
IV.26	Circuit électrique équivalent.	91
IV.27	Circuit électrique équivalent choisi pour l'acier revêtu au court du temps.	92
IV.28	Diagrammes de Nyquist de l'acier revêtu immergé dans l'eau de mer selon la durée d'immersion.	93
IV.29	Spectres d'impédance de l'acier revêtu dans l'eau de mer synthétique en fonction du temps d'immersion.	94
IV.30	Spectres d'impédance de l'acier revêtu dans NaCl 3% en fonction du temps d'immersion.	95
IV.31	Spectres d'impédance de l'acier revêtu dans les différents milieux :(a) après 24 heures, (b) après 48 heures d'immersion.	96
IV.32	Évolution des différents paramètres électrochimiques déduits de l'ajustement des diagrammes d'impédance dans les différents milieux : a- la résistance de transfert de charge (R_{tc}), b- la résistance à la diffusion.	97 98
IV.33	Observation microscopique des échantillons corrodés après 48 heures d'immersion : (a) dans l'eau de mer, (b) dans l'eau de mer synthétique, (c) dans NaCl 3%.	98

--	--	--

Liste des photos

Numéro	Titre des photos	page
III. 1	Montage expérimental (pour le milieu stagnant).	46
III.1	Montage expérimental (pour le milieu agité).	46
III.2	Représentation de la cellule.	47

Liste des symboles et abréviations

a : l'activité.

μ_i : les potentiels chimiques.

ΔG_r° : l'enthalpie libre standard.

ν_i : Coefficients stœchiométriques.

R : constante des gaz parfaits.

n : la charge des ions.

F : constante de Faraday.

T : la température.

N : le nombre d'électrons d'échanges.

E° : le potentiel standard de la pile des activités égale à 1.

ENH : électrode normale à hydrogène.

ECS : électrode au calomel saturée.

V: volt.

mV: millivolt.

cm : centimètre.

I : l'intensité de courant.

i : la densité de courant.

i_0 : densité de courant de dissolution.

η_a^A et η_c^A : les surtensions en régime d'activation respectivement anodique et cathodique.

b_a et b_c : les pentes de Tafel.

R_p : la résistance de polarisation.

E_{corr} : le potentiel de corrosion.

i_{corr} : la densité du courant de corrosion.

β_a et β_c : les coefficients des droites de Tafel anodique et cathodique.

V = volume du gaz dissous dans la phase liquide

α = coefficient de la solubilité du gaz

Ω : ohm

mF : millifarad

Rd : résistance de diffusion

Td : temps de diffusion

C=concentration du gaz dans la phase vapeur

P=pression total

HVOF : high velocity oxygen fuel

WC : carbure de tungstène

Co : cobalt

Cr : chrome

Ni : nickel

C : carbone

Si : silicium

Mn : Manganèse

S : soufre

P : phosphore

Mo : molybdène

Fe : fer

Z : impédance

f : fréquence

|Z| : le module d'impédance

Θ : angle de déphasage

R_e : résistance de l'électrolyte

R_{tc} : résistance de transfert de charge

C_{dc} : capacité de double couche

CPE : constant phase élément

C_d : capacité de la double couche

SIE : spectroscopie d'impédance électrochimique

mV : millivolt

μA : micro ampere

Rd : résistance de diffusion

td : temps de diffusion

Sommaire

Introduction générale	1
Partie théorique : Synthèse bibliographique	
Chapitre I : corrosion marine des aciers au carbone	
I.1. Phénomène de corrosion	3
I.1.1. Définition	3
I.2. Différents modes de corrosion	3
I.2.1. Corrosion sèche	3
I.2.2. Corrosion humide	4
I.2.2.1. Corrosion chimique	4
I.2.2.2. Corrosion électrochimique	4
I.2.2.3. Corrosion biologique (bactérienne)	4
I.3. Morphologie de la corrosion	5
I.3.1. Corrosion uniforme (généralisée)	5
I.3.2. Corrosion localisée	5
I.4. Notion de la double couche	8
I.5. Aspect thermodynamique de la corrosion	9
I.5.1. Equation de Nernst	9
I.5.2. Tension d'électrode	9
I.5.3. Diagramme de POURBAIX	11
I.6. Les facteurs de corrosion	12
I.7. L'eau de mer	14
I.7.1. La salinité	14
I.7.2. Le dioxygène dissous	15
I.7.3. Le pH	17
I.7.4. La température	17

I.7.5. L'Activité biologique	17
I.7.6. La vitesse du mouvement de l'eau de mer	17
I.8. Corrosion marine	18
I.8.1. Zone de corrosion	18
I.8.1.1. Zone atmosphérique	19
I.8.1.2. Zone des éclaboussures	19
I.8.1.3. La zone de marnage	20
I.8.1.4. La zone immergée	20
I.8.1.5. La zone des sédiments	20
I.8.2. Les formes de corrosion dans l'eau de mer	20
I.8.2.1. La corrosion par piqure	20
I.8.2.2. La corrosion galvanique	21
I.8.3. L'oxygène et sa réduction sur les aciers	21
I.8.3.1. L'oxygène dans l'eau de mer	21
I.8.3.2. La réduction de l'oxygène	22
I.8.3.2.1. Thermodynamique et cinétique de la réduction de l'oxygène	22
I.8.4. Corrosion de l'acier au carbone dans l'eau de mer	22
I.8.4.1. Mécanisme de corrosion de l'acier au carbone dans l'eau de mer	23
I.8.4.2. Les constituants de la rouille	24

Chapitre II : Protection contre la corrosion

II.1. Méthodes de protection contre la corrosion	25
II.1.1. Prévention par un choix judicieux des matériaux	25
II.1.2. prévention par une forme adaptée des pièces	25
II.1.3. Les inhibiteurs	26
II.1.3.1. Les inhibiteurs minéraux	26
II.1.3.1.1. Inhibiteurs anodiques	26
II.1.3.1.2. Inhibiteurs cathodiques	26
II.1.3.1.3. Inhibiteurs mixtes	26
II.1.3.1.4. Inhibiteurs organiques	27
II.1.4. Protection électrochimique	27

II.1.4.1. Protection cathodique	27
II.1.4.2. Protection anodique	28
II.1.5. Protection par revêtements	29
II. 1 .5. 1. Protection par revêtements inorganiques non métalliques	29
II. 1 .5. 2. Protection par revêtements organiques	29
II. 1 .5. 3. Protection par revêtements métalliques	29
II. 1 .5. 3.1. Revêtements anodiques	29
II. 1 .5. 3.2. Revêtements cathodiques	30
II.2. Technique de projection thermique	31
II.2.1. Procédés de projection thermique	32
II.2.1.1. projection thermique HVOF	32
II.3. Caractéristique des dépôts HVOF	34
II.3.1. Microstructure	34
II.3.2. Teneur en oxyde et porosité	35
II.3.3. Adhérence et micro dureté	36
II.4. Revêtement de cermet par projection thermique	36
II.4.1. Définition	36
II.4.2. Microstructure	37
II.4.3. Application des revêtements de cermet	37
II.5. Etudes réalisées sur le comportement à la corrosion	38

Partie pratique

Chapitre III : Conditions et techniques expérimentales

III.1. Objectif de l'étude	40
III.2. matériau utilisé	40
III.2.1. Présentation du substrat	40
III.2.2. Revêtement	40
III.2.2.1. Microstructure	41
III.2.2.1.1. la porosité	41
III.2.2.1.1.1. Test de porosité	41

III.2.2.1.1. la microdureté	42
III.3. Milieux d'étude	42
III.3.1. Eau de mer (EDM)	43
III.3.1.1. Analyse chimique	43
III.3.2. Eau de mer synthétique	44
III.3.3. Solution de chlorure de sodium (NaCl)	45
III.4. Réalisation des électrodes de travail	45
III.5. Montage expérimental	45
III.5. Conditions opératoires	47
III.6. Techniques expérimentales	48
III.6.1. Les méthodes électrochimiques stationnaires	48
III.6.1.1. Mesure du potentiel d'abandon (libre) $E=f(t)_{imm}$	48
III.6.1.2. courbe de polarisation potentiodynamique $i=f(E)$	50
III.6.1.3. Détermination de la vitesse de corrosion	50
III.6.1.3.1. Droites de Tafel	50
III.6.1.3.2. La résistance de polarisation	51
III.7. Techniques non stationnaires	52
III.7.1. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)	52
III.7.1.1. Circuit équivalent	54
III.7.1.1.1. Correspondance entre un élément simple d'un circuit équivalent et les phénomènes électrochimiques	55
III.7.1.1.2. Adsorption à l'électrode	56
III.7.1.1.3. Diffusion	56
III.7.1.2. Les avantages et les inconvénients de la SIE	57
III.7.1.2.1. Avantages	57
III.7.1.2.2. Inconvénients	57
III.8. Analyses de surface	58

Chapitre IV : Résultats et discussions

IV.1. Etude du comportement à la corrosion des revêtements de cermet par les techniques stationnaires	59
--	----

IV.1.1. Etude du comportement de l'acier à l'état nu dans différents milieux	59
IV.1.1.1. Evolution du potentiel d'abandon de l'acier nu dans les différents milieux aqueux	59
IV.1.1.2. Courbe de polarisation $\log(i) = f(E)$	61
IV.1.2. Influence du revêtement	63
IV.1.2.1. Dans l'eau de mer	63
IV.1.2.1.1. Evolution du potentiel d'abandon	63
IV.1.2.1.2. Courbe de polarisation $\log(i) = f(E)$	64
IV.1.2.2. L'eau de mer synthétique	66
IV.1.2.2.1. Evolution du potentiel d'abandon	66
IV.1.2.2.2. Courbe de polarisation $\log(i) = f(E)$	67
IV.1.2.3. Dans NaCl 3%	68
IV.1.2.3.1. Evolution du potentiel d'abandon	68
IV.1.2.3.2. Courbe de polarisation $\log(i) = f(E)$	69
IV.1.3. Etude du comportement de l'acier revêtu dans différents milieux	70
IV.1.3.1. Influence du milieu	70
IV.1.3.1.1. Evolution du potentiel d'abandon de l'acier revêtu dans les différents milieux aqueux	70
IV.1.3.1. 2. Courbe de polarisation $\log(i) = f(E)$	72
IV.1.3.2. Influence de l'agitation	73
IV.1.3.2. 1. Dans l'eau de mer	74
IV.1.3.2. 1. 1. Evolution du potentiel d'abandon	74
IV.1.3.2. 1.2. Courbe de polarisation $\log(i) = f(E)$	75
IV.1.3.2. 2. Dans L'eau de mer synthétique	76
IV.1.3.2.2.1. Evolution du potentiel d'abandon	76
V.1.3.2.2.2. Courbe de polarisation	77
IV.1.3.2. 3. Dans NaCl 3%	78
IV.1.3.2. 3.1. Evolution du potentiel d'abandon	78
IV.1.3.2. 3. 2. Courbe de polarisation $\log(i) = f(E)$	79

IV.1.3.3. Comportement de l'acier revêtu dans les différents milieux aqueux agités	80
IV.1.3.3.1. Evolution du potentiel d'abandon de l'acier revêtu en milieu agité dans les différents électrolytes	81
IV.1.3.3.2. Courbe de polarisation $\log(i) = f(E)$	82
IV.1.3.4. Essais de vieillissement de courte durée	83
IV.1.3.4.1. Dans l'eau de mer	83
IV.1.3.4.2. Dans l'eau de mer synthétique	85
IV.1.3.4.3. Dans NaCl 3%	86
IV.1.3.5. Comparaison de l'effet de vieillissement entre les différents milieux	87
IV.1.3. 6. Observation microscopique	87
IV.2. Etude par spectroscopie d'impédance électrochimique	90
IV.2.1. Comportement de l'acier revêtu	90
IV.2.2. Influence de l'immersion	92
IV.2.2.1. Dans l'eau de mer	93
IV.2.2.2. Dans l'eau de mer synthétique	94
IV.2.2. 3. Dans NaCl 3%	95
IV.2.3. Comparaison du comportement de l'acier revêtu dans les différents milieux en fonction du temps d'immersion	96
IV.2.4. Observation microscopique.....	97
Conclusion générale	100
Références bibliographiques	

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

La corrosion des métaux regroupe de multiples phénomènes liés au milieu dans lequel elle se déroule. Ces phénomènes dépendent d'un grand nombre de facteurs qui interviennent non pas individuellement, mais en relation plus ou moins complexe les uns avec les autres (la nature et la structure du matériau, l'environnement et ses caractéristiques chimiques, la température...etc.) [1,2].

Le milieu marin constitue un environnement particulièrement favorable à la détérioration des matériaux métalliques. L'agressivité de l'eau de mer découle notamment de ses propriétés physico-chimiques : conductivité élevée due à une salinité importante, forte teneur en ions chlorures, oxygène dissous.... Celle-ci se trouve également renforcée par l'action des organismes vivants (bactéries, micro-algues..) contenus dans le milieu. Donc, L'utilisation fréquente des aciers dans les milieux marins pose de ce fait un problème important de corrosion. Pour cette raison, il est nécessaire de leur donner une protection adéquate contre ce fléau.

La manière la plus commune d'empêcher un métal de se corroder ou de retarder sa corrosion, est d'appliquer un revêtement imperméable sur sa surface. Si la couche du revêtement fournit une barrière protectrice parfaite au métal dans un environnement corrosif, alors ni l'oxygène, ni l'eau ne pourront atteindre sa surface et la corrosion sera finalement empêchée. Le rôle du revêtement est donc de limiter le flux de ces produits (oxygène, eau) en créant une barrière physique.

Plusieurs techniques de protection sont utilisées dont la projection thermique fait partie ; cette dernière permet de déposer des matériaux céramiques, métalliques ou polymères sur des substrats métalliques ou céramiques en couche épaisse (80 microns et plus) pour des applications anti-usure, contre le frottement, l'abrasion ou l'érosion des particules solides ou liquides. Ces dépôts sont utilisés dans de nombreux domaines, en particulier, l'aéronautique, le nucléaire, le spatial...etc.

Les dépôts de cermet obtenus sont devenus une alternative prometteuse au regard des nouvelles contraintes environnementales dont plusieurs directives européennes conduisent à une suppression progressive des revêtements

électrolytiques de chrome dur. La souplesse de la technique de projection thermique permet d'entrevoir de nouvelles applications de ces traitements dans des installations marines, qu'elles soient liées à des zones portuaires ou des structures en bord de mer [3].

Ces matériaux composites sont composés de deux phases : une première phase dure WC et une deuxième à base de cobalt, constitue généralement le liant métallique. Elles sont caractérisées par un taux de porosité variant de 0.4% à 5% et qui dépend de la composition de la poudre de départ et des conditions de fonctionnement [4, 5, 6].

Malheureusement, les revêtements de cermet, ne sont pas de parfaites barrières contre la corrosion et ne protègent donc pas les métaux par suite de l'existence des défauts ou de diffusion de l'oxygène et de l'eau à travers eux.

Cette recherche concerne l'étude du comportement à la corrosion de l'acier au carbone 35CD4 recouvert d'un revêtement à base de carbure de tungstène élaboré par la technique de projection thermique (HP HVOF) dans différents milieux agressifs (eau de mer, eau de mer synthétique, NaCl 3%), par l'emploi des méthodes électrochimiques stationnaires et transitoires.

L'étude a été réalisée sur deux échantillons à l'état nu et revêtu.

Ce mémoire est divisé de la manière suivante :

- Dans le premier chapitre : nous avons présenté une synthèse bibliographique sur la corrosion marine des aciers au carbone
- les méthodes de protection contre la corrosion se trouvent dans le deuxième chapitre.
- Le troisième chapitre décrit les conditions expérimentales et définit la nature du matériau étudié et les milieux utilisés ainsi que les techniques expérimentales d'étude.
- Nous exposons les résultats et leurs interprétations dans le quatrième chapitre.

Partie théorique

Synthèse bibliographique

Chapitre I

Corrosion marine des aciers au carbone

Les matériaux métalliques et plus particulièrement les aciers au carbone constituent des matériaux de base à la construction de nombreuses structures. Ils sont fortement exposés à la corrosion qu'ils soient au contact d'atmosphères humides, immergés en eau douce ou saline. L'eau de mer constitue un environnement particulièrement agressif vis-à-vis de ces matériaux. De ce fait, la corrosion a donné et donne toujours lieu à de nombreuses études car les phénomènes de corrosion rencontrés sont complexes et souvent spécifiques.

I.1. Phénomène de corrosion

La corrosion est un domaine très vaste car elle fait intervenir plusieurs principes rattachés à la chimie, à l'électrochimie, à la métallurgie, à la physique et à la thermodynamique [7]. Donc, on peut dire qu'il n'existe pas une définition précise de la corrosion.

I.1.1. Définition

La corrosion peut être exprimée comme la détérioration d'un matériau par le milieu dans lequel il se trouve [7].

La corrosion correspond aux divers phénomènes d'attaque des matériaux métalliques, métaux et alliages par des agents chimiques, le plus souvent de nature atmosphérique, tel que pluie acide ou humidité qui provoquent leurs destructions progressives par passage à un état oxydé, thermodynamiquement plus stable, qui est celui que l'on rencontre dans les minerais à l'état naturel [8, 9].

La corrosion est une perte de matière, c'est le retour des matériaux à l'état originel.

I.2. Différents modes de corrosion

La corrosion est une branche de la chimie, car elle traite de la réaction entre un métal et un réactif. Si ce dernier est gazeux il s'agit de corrosion sèche, s'il est liquide on parle de corrosion humide (en solution).

I.2.1. Corrosion sèche

La corrosion sèche est l'attaque d'un métal par un gaz, conduisant à la formation d'un troisième composé. La plus connue est celle qui est provoquée par l'attaque des métaux ou des alliages par l'oxygène. C'est un processus d'oxydation très complexe.

Lorsque le métal est placé dans une atmosphère gazeuse, sa surface adsorbe les particules de gaz par un processus physique ou chimique selon la température. La vitesse de corrosion dépend ainsi de la température du métal.

I.2.2. Corrosion humide

Le terme corrosion humide couvre tous les cas de corrosion par un milieu liquide conducteur. Cela peut être de l'eau, toute solution d'acide, de base ou d'autres [10].

Elle peut être de différentes natures :

- Corrosion chimique ;
- Corrosion électrochimique ;
- Corrosion biologique.

I.2.2.1. Corrosion chimique

La corrosion chimique est une réaction hétérogène, elle se fait à la présence d'une phase liquide ou gazeuse avec un solide sans catalyseur. Il existe très peu de cas de corrosion chimique pure, elle est souvent liée à une corrosion électrochimique, Elle est généralement rencontrée dans les industries produisant ou utilisant les acides.

I.2.2.2. Corrosion électrochimique

La corrosion électrochimique est essentiellement l'oxydation d'un métal sous forme d'ions ou d'oxydes. Elle apparaît lorsque le métal ou le réactif présente des hétérogénéités. Il y'a alors formation de piles et un courant électrique est induit entre des parties métalliques qui jouent le rôle de micro-anodes et d'autres parties qui jouent le rôle de micro-cathodes. Les micro-anodes sont attaquées et corrodées.

I.2.2.3. Corrosion biologique (bactérienne)

La corrosion biologique est l'attaque des métaux par des bactéries. Il peut alors y avoir formation de composés, tels que le dioxyde de carbone, l'anhydride sulfureux, ou des acides organiques qui détériorent le métal. La corrosion biologique intervient en particulier dans les canalisations enterrées et les coques de bateau.

La lutte contre cette forme de corrosion est à l'heure actuelle essentiellement d'ordre biologique, elle est réalisée par injection de produits bactéricides dans les milieux corrosifs.

I.3. Morphologie de la corrosion

En tenant compte de la forme et des sites de l'attaque, les différentes formes de corrosion sont réparties en deux grandes familles : la corrosion généralisée et la corrosion localisée [7].

I.3.1. Corrosion uniforme (généralisée) [11]

C'est la forme la plus classique. Elle se caractérise par une réaction chimique ou électrochimique qui se produit uniformément sur toute la surface considérée. Elle se traduit en diminution d'épaisseur par unité de temps ou en perte de poids par unité de surface et par unité de temps.

I.3.2. Corrosion localisée

Comme son nom l'indique, elle est localisée sur des sites bien précis du métal, la vitesse de corrosion étant plus grande sur les sites préférentiels de la surface. En pratique, la corrosion localisée provient d'une hétérogénéité (existence de micro-piles) du matériau ou de l'environnement. Ce type de corrosion ne peut pas être mesuré par la perte de masse ou par la diminution de l'épaisseur. On doit réaliser des observations métallographiques et des mesures électrochimiques [10].



Figure I.1 : (a) Corrosions localisées ; (b) corrosion uniforme d'un métal.

Ce type de corrosion englobe à son tour les formes suivantes :

1.3.2.1. Corrosion galvanique (bimétallique)

Dans un assemblage de deux métaux différents, plongés dans un milieu aqueux, il y a formation d'une pile électrochimique et seul le métal le moins noble est dissout.

Exemple :

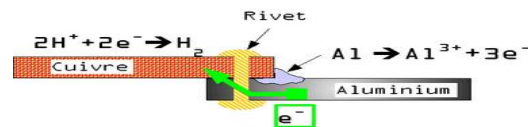


Figure I.2 : Corrosion galvanique pour un assemblage de tôles aluminium et cuivre par un rivet sans isolation.

1.3.2.2. Corrosion par piqûre

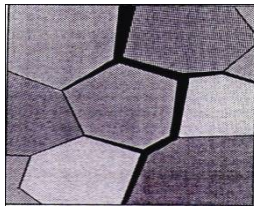
Cette forme de corrosion est particulièrement insidieuse. L'attaque se limite à des trous ou piqûre, très localisés et pouvant progresser très rapidement en profondeur alors que le reste de la surface reste indemne. L'installation peut être perforée en quelques jours sans qu'une perte en poids appréciable de l'ensemble de la structure n'apparaisse. Elle concerne la plupart des métaux et alliages et notamment ceux d'usage courant : aciers au carbone, aciers inoxydables, alliages d'aluminium et de cuivre [11].

1.3.2.3. Corrosion intergranulaire

C'est une attaque localisée aux joints de grains d'un métal, le joint de grains agit comme anode et de grandes surfaces de grains se comportent comme des cathodes [11].

1.3.2.4. Corrosion sous contrainte

Ce type de corrosion se définit comme un processus de développement de fissures, pouvant aller jusqu'à rupture complète de la pièce " sous l'action combinée d'une tension mécanique et d'un milieu corrosif. Ces fissures sont de type intergranulaire ou transgranulaire et plus rarement de type mixte.



(a)



(b)

Figure I.3 : Fissuration sous contrainte ; fissure intergranulaire (a), fissure transgranulaire (b).

1.3.2.5. Corrosion-fatigue

La corrosion-fatigue se distingue de la C.S.T par le fait que les contraintes appliquées ne sont pas plus statiques mais cycliques (efforts périodiques alternés). Elle peut être réduite en diminuant les contraintes, soit par un recuit de détente, soit en modifiant la conception de l'appareil, soit enfin par des traitements mécaniques comme le grenaillage [11].

1.3.2.6. Fragilisation par l'hydrogène

La présence d'hydrogène dans un réseau métallique peut entraîner d'importantes détériorations du métal avec chute catastrophique de ses propriétés mécaniques. Ces atomes d'hydrogène ont pour origine l'atmosphère environnante, les procédés d'électrolyse et la corrosion électrochimique. Une fois qu'il a pénétré dans le réseau. L'atome d'hydrogène peut provoquer plusieurs types de dégâts :

1.3.2.7. Corrosion sélective

Comme son nom l'indique, ce mode de corrosion consiste en la dissolution sélective de l'un des éléments de l'alliage.

La dézincification (dissolution sélective du zinc) dans un laiton (70Cu-30Zn) est l'exemple le plus connu.

1.3.2.8. Corrosion par crevasse

Cette forme d'attaque est généralement associée à la présence de petits volumes de solution stagnante dans des interstices, sous des dépôts et des joints et dans des crevasses, par exemple sous les écrous et têtes de rivets [11].

❖ Corrosion filiforme (type particulier de corrosion par crevase) :

C'est une attaque superficielle à une surface, constituée essentiellement d'un défaut esthétique, elle se produit sous des films protecteurs [11].

I.4. Notion de la double couche

La notion de la double couche est essentielle pour comprendre et expliquer le comportement de l'interface métal/électrolyte. En effet, le métal comporte des électrons libres, mobiles, susceptibles de quitter le métal. La densité d'électrons est distribuée de telle sorte que la charge électrique n'est pas uniforme sur quelques dixièmes de nanomètres en surface, épaisseur dans laquelle s'effectuent les échanges électroniques de tous les phénomènes électrochimiques.

Trois modèles [12] ont été proposés pour décrire les propriétés des interfaces électrochimiques. Le premier est celui de Helmholtz, amélioré par Gouy-Chapman pour tenir compte des variations de concentrations entre le milieu et l'interface. Puis Stern a combiné les deux modèles précédents.

Les propriétés de l'électrolyte dans cette zone, concentration des espèces (actives ou non), épaisseur, etc... influencent le comportement du métal dans la solution, et donc sa dissolution.

L'accumulation d'ions sur cette interface modifie les propriétés locales et crée alors une capacité, C_{dc} dite de double couche. L'interface métal-solution présente aussi une résistance à l'échange d'électrons, appelée résistance de transfert de charge R_t , s'opposant aux passages des courants entre la solution et le métal. R_t est dépendante du potentiel du métal, du taux de recouvrement et de la concentration des espèces. Ces deux grandeurs fondamentales sont accessibles par spectroscopie d'impédance électrochimique.

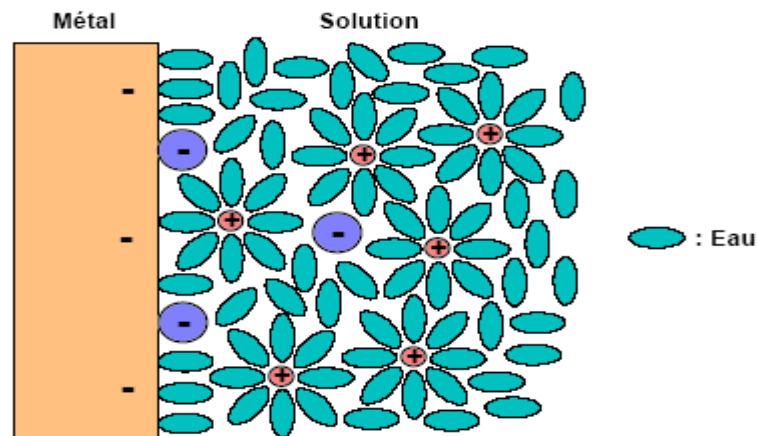


Figure I.4 : Double couche schématisée à l'interface métal/solution [13].

I.5. Aspect thermodynamique de la corrosion

I.5.1. Equation de Nernst

Le potentiel chimique μ_i d'une espèce A_i peut être séparé en deux parties selon la relation :

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a \dots\dots\dots (I.1)$$

a : l'activité de l'espèce A_i , qui est en pratique égale à sa concentration dans le cas des solutions aqueuses diluées et à sa pression dans le cas des gaz.

μ_i° : représente le potentiel chimique standard de l'espèce A_i .

$$\Delta G_r = \Delta G_r^\circ + RT \ln k \dots\dots\dots (I.2)$$

$$\Delta G_r^\circ = \sum v_i \cdot \mu_i^\circ, \quad \ln k = \sum v_i \cdot \ln a_i, \quad \text{soit } k = \prod a_i^{v_i} \dots\dots\dots (I.3)$$

ΔG_r° : est appelé l'enthalpie libre standard de réaction.

v_i : Coefficients stœchiométriques

R : constante des gaz parfaits

T : température en Kelvin

$$\Delta G_r^\circ = -RT \ln k \quad \text{si } \Delta G = 0 \dots\dots\dots (I.4)$$

La valeur de $k = \prod a_i^{v_i}$ est la constante d'équilibre.

Avec $\Delta G_r = -nFE_{rev}$ on obtient le potentiel réversible d'une réaction d'oxydo-réduction

$$E_{rev} = E^\circ + RT \ln \frac{k}{nF} \dots\dots\dots (I.5)$$

L'équation (1) est appelée équation de Nernst d'une réaction d'électrode [14].

I.5.2. Tension d'électrode

La thermodynamique permet, dans des conditions de réversibilité de relier la force électromotrice) d'une cellule galvanique à l'enthalpie libre réactionnelle. La condition d'équilibre :

$$\Delta G = \sum_i v_i \mu_i = 0$$

Conduit à : $E_1 - E_2 = \Delta E = \frac{\Delta G}{nF}$

Cette valeur peut être également reliée à la constante d'équilibre de la réaction par :

$$E^{\circ} = \Delta G/nF = -RT \ln k$$

Où **K** : est la constante d'équilibre de la réaction dans les conditions standards.

Dans les conditions de l'expérience on obtient :

$$E = E^{\circ} + 2.3 \frac{RT}{nF} \log k$$

R : constante des gaz parfaits.

T : température en Kelvin.

N : nombre d'électrons échangés dans la réaction.

F : nombre de Faraday (96500 Cb).

E⁰ : potentiel standard de la pile (activité égale à 1)

K : constante obtenue en utilisant dans la constante d'équilibre, Les activités à l'équilibre.

L'aptitude d'un métal à passer en solution reste variable d'un métal à l'autre, cette caractéristique est appelée (potentiel de dissolution).

Il a été établi une échelle des potentiels mesurés par rapport à une électrode à hydrogène appelée " électrode normale " cette échelle est résumée dans le tableau (I.1).

Tableau I. 1 : Série des potentiels d'équilibre par rapport à l'électrode d'hydrogène [7]

Elément	Réaction d'électrode	Potentiel V par rapport à l'électrode standard
(Extrémité active)		
Sodium	$Na \rightarrow Na^{+} + 1é$	-2.712
Magnésium	$Mg \rightarrow Mg^{2+} + 2é$	-2.34
Béryllium	$Be \rightarrow Be^{2+} + 2é$	-1.70
Aluminium	$Al \rightarrow Al^{3+} + 3é$	-1.67
Manganese	$Mn \rightarrow Mn^{2+} + 2é$	-1.05
Zinc	$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2é$	-0.162

Chrome	$\text{Cr} \rightarrow \text{Cr}^{2+} + 2\text{é}$	-0.71
Fe/Fe ²⁺	$\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{é}$	-0.44
Cadmium	$\text{Cd} \rightarrow \text{Cd}^{2+} + 2\text{é}$	-0.402
Cobalt	$\text{Co} \rightarrow \text{Co}^{2+} + 2\text{é}$	-0.277
Nickel	$\text{Ni} \rightarrow \text{Ni}^{2+} + 2\text{é}$	-0.250
Etain	$\text{Sn} \rightarrow \text{Sn}^{2+} + 2\text{é}$	-0.136
Plomb	$\text{Pb} \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{é}$	-0.126
Hydrogène	$\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{é}$	0.000(référence)
Cuivre	$\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{é}$	+0.345
Cuivre	$\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^+ + 1\text{é}$	+0.522
Argent	$\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+ + 1\text{é}$	+0.800
Platine	$\text{Pt} \rightarrow \text{Pt}^{2+} + 2$	+1.2
Or	$\text{Au} \rightarrow \text{Au}^{3+} + 3\text{é}$	+1.42
(Extrémité noble)		

Si la variation de l'enthalpie libre ΔG de la réaction est négative, la réaction se fera spontanément, c'est-à-dire le courant électrique circulera entre les deux demi-piles de la cellule.

1.5.3. Diagramme de POURBAIX

Le diagramme de POURBAIX d'un système, est la représentation isotherme de l'évolution $E = f(\text{pH})$ pour une composition déterminée, c'est-à-dire pour des concentrations molaires volumiques des espèces ioniques en solution fixées. Il est courant de choisir 10^{-6} mol/l.

Les diagrammes potentiel-pH permettent de déterminer les domaines de stabilité des différentes espèces chimiques. Ils apportent donc un élément de compréhension des mécanismes de la corrosion ; il faut cependant rester prudent, car ces diagrammes sont tracés pour les matériaux purs et des solutions idéales, en l'absence de toute considération cinétique.

On distingue trois principaux domaines théoriques dans le diagramme de POURBAIX pour le fer (figure I.5)

- Domaine d'immunité où le métal est stable, et où toute possibilité de corrosion est écartée et aucune réaction n'est thermodynamiquement possible.

- Domaine de corrosion où les ions métalliques ou complexes sont stables, le produit de corrosion possède une forme soluble.
- Domaine de passivité où la corrosion du métal donne naissance à un produit de corrosion susceptible de jouer un rôle protecteur.

Dans le cas où cette protection est totalement (ou presque) efficace, ce domaine sera considéré comme zone de passivité, en d'autres termes, si la couche superficielle d'oxyde est parfaitement adhérente, continue, stable et non poreuse.

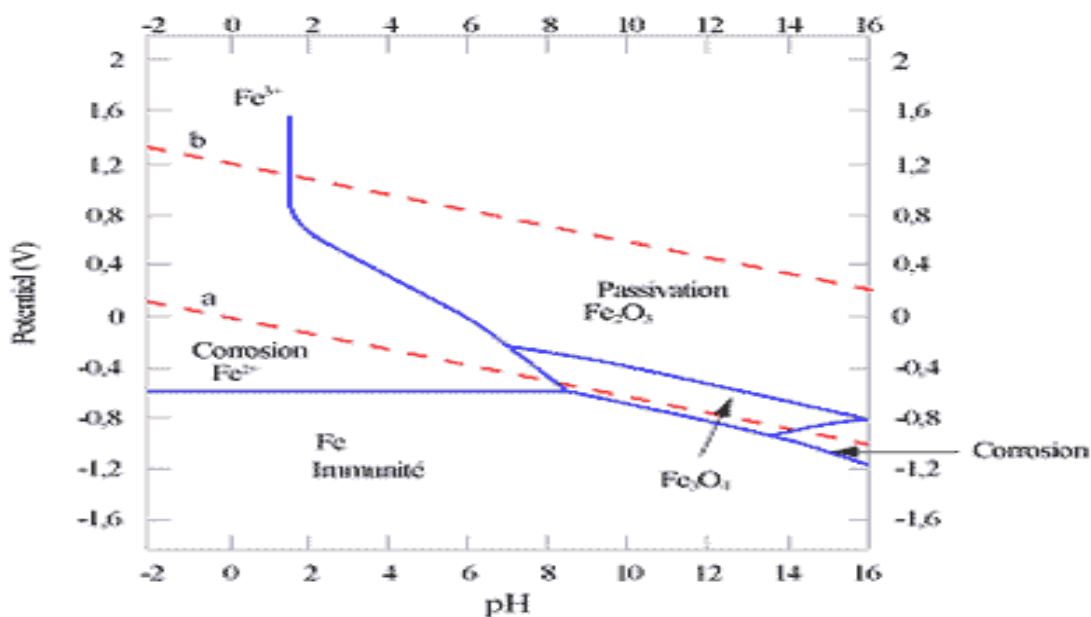


Figure I.5 : Diagramme de POURBAIX pour le fer $E=f(\text{pH})$ [15].

I.6. Les facteurs de corrosion [16]

Les facteurs susceptibles d'intervenir dans une corrosion sont extrêmement nombreux et de nature diverses. L'une des principales difficultés que l'on rencontre dans la recherche expérimentale sur la corrosion est la détermination des facteurs intervenant dans le cas que l'on propose d'étudier. Ces derniers peuvent intervenir en synergie et il est très compliqué de les distinguer.

Nous donnons ci-après une liste non limitative.

I.6.1. Facteurs définissant le milieu corrosif

- Composition chimique du milieu, y compris la nature des impuretés et leurs teneurs ;
- pH, potentiel d'oxydoréduction ;

- Présence éventuelle d'inhibiteurs ;
- Température;
- Pression ;
- Etat de repos ou de mouvement du milieu (agitation) ;
- Viscosité ;
- Résistivité ;
- Eclairage ;
- Présence de micro-organismes.

I.6.2. Facteurs définissant la pièce soumise à corrosion

- Composition chimique de l'alliage de la pièce, y compris les impuretés, même celles présentes à faible teneur ;
- Structure métallographique, nature et morphologie des constituants ;
- Contraintes mécaniques résiduelles ;
- Résistivité de l'alliage ;
- Forme de la pièce et notamment valeurs minimales des rayons de courbure ;
- Mode de réalisation de la pièce (méthodes d'assemblage, revêtement...)
- Etats de surface (micro géométrie, structure, composition, présence de gaz adsorbés...), traitements de surface éventuels.

I.6.3. Facteurs définissant les conditions d'emploi de la pièce

- Contraintes mécaniques appliquées ;
- Orientation par rapport à la verticale et par rapport aux courants liquides éventuels ;
- Mouvement relatif de la pièce par rapport au milieu ;
- Présence éventuelle d'autres pièces métalliques au voisinage de la pièce, nature de ces pièces ;

- Potentiel (spontané ou imposé) de la pièce par rapport au milieu et par rapport aux autres pièces métalliques éventuellement présentes ;

- Volumes relatifs de la pièce et du milieu corrosif, etc.

I.7. L'eau de mer

L'eau de mer est un milieu très complexe contenant de nombreux éléments en solution. Ceux-ci sont classés en éléments majeurs décrits dans le tableau (I.2) et en éléments mineurs de concentration beaucoup plus faible.

Ces derniers sont sous forme dissoute, colloïdale ou en suspension (dont les animaux, végétaux ou leurs résidus), minérale ou organique et des gaz dissous.

Tableau I.2 : Teneur en éléments les plus abondants dans l'eau de mer [17]

Ion	Teneur (g/kg)	Ion	Teneur (g/kg)	Ion	Teneur (g/kg)
Cl ⁻	19.354	Ca ²⁺	0.412	Sr ²⁺	0.008
Na ⁺	10.77	K ⁺	0.399	H ₃ BO ₄	0.0257
SO ₄ ⁻²	2.712	HCO ₃ ⁻	0.140	F ⁻	0.0013
Mg ²⁺	1.290	Br ⁻	0.067		

I.7.1. La salinité

La salinité est définie par la masse totale en gramme de sels inorganiques contenus dans un kilogramme d'eau de mer, les carbonates étant remplacés par des oxydes, les bromures et les iodures par leurs équivalents en chlorures et les matières organiques étant oxydées. Elle peut varier selon les zones géographiques et les saisons [17].

Les grands océans (Atlantique, Indien, Pacifique) qui communiquent entre eux dans l'hémisphère sud, ont à peu près la même salinité : elle varie entre 32 et 37.5 g de sel dissous par litre d'eau [18].

La salinité des mers fermées ou isolées peut être différente de celle des grands océans (voir tableau I.3) [19].

Tableau I.3 : Salinité de l'eau pour différents mers [18]

Mer	Salinité totale (g.l ⁻¹)
Mer Baltique	8
Mer Caspienne	13
Mer Noire	22
Mer d'Irlande	32
Mer Méditerranée	41
Golfe Arabe	57

Si la salinité peut varier, on enregistre par contre une constance dans les proportions des différents éléments (tableau I.4), ce qui implique que la mesure de la concentration d'une espèce quelconque permet de déduire les concentrations des autres espèces et la salinité [20].

La salinité S est donnée par :

$$S (\text{‰}) = 1.807 \text{ Cl}$$

Tableau I.4 : Rapport des concentrations des ions principaux par rapport à la chlorinité [21]

Océan ou mer	Na ⁺ /Cl ⁻	Mg ²⁺ /Cl ⁻	K ⁺ /Cl ⁻	Ca ²⁺ /Cl ⁻	SO ₄ ⁻² /Cl ⁻
Méditerranée	0.5310	0.06785	0.02008		0.1396
Atlantique	0.5540	0.06670	0.01953	0.02122	0.1393
Pacifique Nord	0.5553	0.06632	0.02098	0.02154	0.1396

L'agressivité du milieu marin reste essentiellement liée à l'abondance des ions Cl⁻, principalement présents sous forme de NaCl et de MgCl₂.

I.7.2. Le dioxygène dissous

Le dioxygène, l'un des nombreux gaz dissous dans l'eau de mer, constitue l'un des moteurs principaux de la corrosion ; sa teneur est liée aux échanges avec l'atmosphère, aux phénomènes d'oxydation, à la respiration des organismes vivants et à la photosynthèse. Elle varie selon le lieu géographique (figure I.6), la profondeur (figure I.7) et la saison [17, 22].

La solubilité du dioxygène dans l'eau de mer est fonction de la température et de la salinité [22].

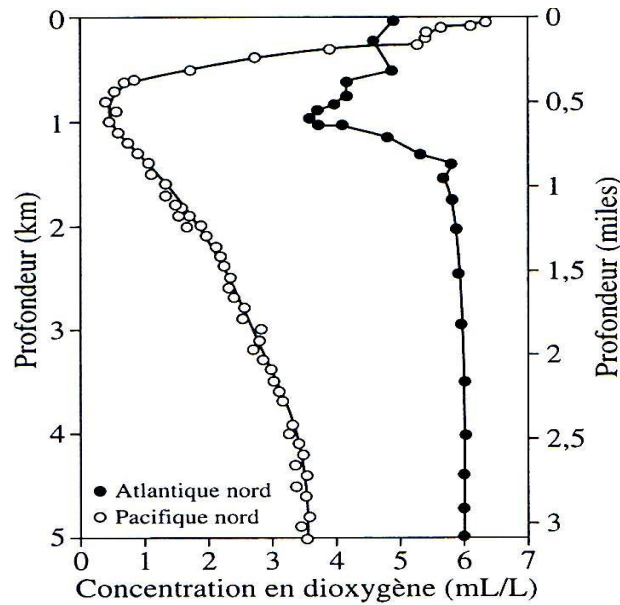


Figure 1.6 : Comparaison de la variation de la teneur en dioxygène dissous par rapport à la profondeur en fonction du lieu géographique [17].

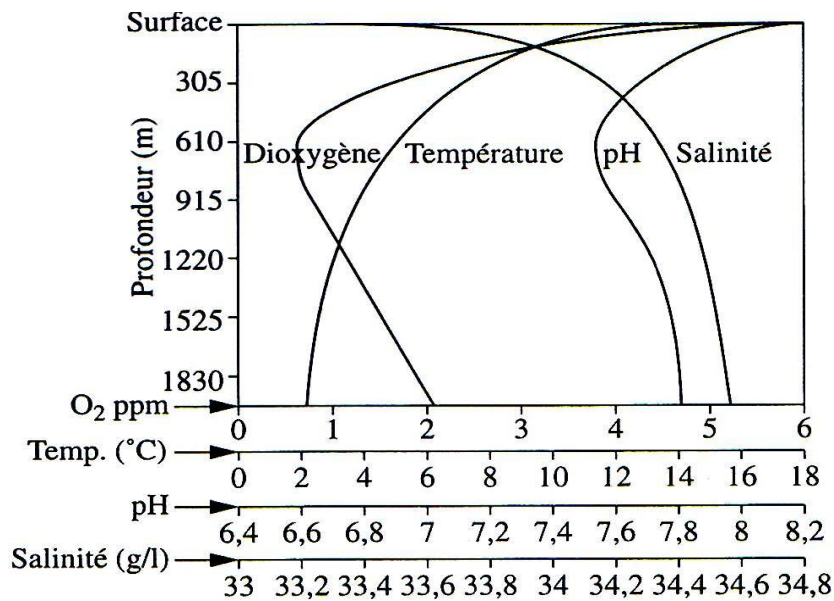


Figure 1.7 : Évolution de la teneur en dioxygène dissous, de la salinité, de la température et du pH en fonction de la profondeur dans l’océan pacifique [17]

La quantité d’oxygène dissous de provenance atmosphérique peut être théoriquement calculée d’après la loi de Henry, qui stipule que le volume de gaz dissous est proportionnel à la concentration de ce gaz dans la phase vapeur en contact avec le liquide :

$$V = a. C. p$$

V= volume du gaz dissous dans la phase liquide

α = coefficient de la solubilité du gaz

C=concentration du gaz dans la phase vapeur

P=pression totale

L'écart constaté, entre les quantités calculées et mesurées est dû aux phénomènes internes de production et de consommation d'oxygène dissous (photosynthèse et respiration).

I.7.3. Le pH

Le pH de l'eau de mer en surface est très stable et proche de 8.2. Il varie très légèrement selon l'activité de la photosynthèse du plancton et des algues marines, mais également avec la profondeur [18]. Sa variation est assez étroite car l'eau de mer est tamponnée.

I.7.4. La température

L'augmentation de la température de l'eau de mer devrait se traduire par une plus grande agressivité de celle-ci vis-à-vis des métaux [19].

Une variation de température entraîne une variation de la concentration en dioxygène dissous, et en l'activité biologique et une modification des équilibres chimiques. Tous ces paramètres jouent un rôle important dans les cinétiques de corrosion. La température en modifie certains dans un sens qui favorise la dégradation mais en modifie d'autres en provoquant un effet inverse, de sorte que ses effets demeurent difficiles à évaluer [22].

I.7.5. L'Activité biologique

L'activité biologique influe, de manière générale, sur le pH et sur les concentrations en CO₂ et O₂ dissous, via les processus de photosynthèse et de respiration (oxydation biochimique).

Matière organique + dioxygène \leftrightarrow dioxyde de carbone [20].
photosynthèse

I.7.6. La vitesse du mouvement de l'eau de mer

Comme pour l'eau douce, la stagnation de l'eau de mer est un facteur défavorable à la tenue à la corrosion [23]. Le choix de la vitesse de circulation de l'eau de mer dans les faisceaux tubulaires des échangeurs de chaleur est important.

L'écoulement laminaire favorise la formation de dépôts cause de la corrosion caverneuse, mais une vitesse élevée peut détruire localement ou totalement le film protecteur fixé à la surface du métal.

La courbe de la figure (I.8) représente les variations du taux plus ou moins corrosives.

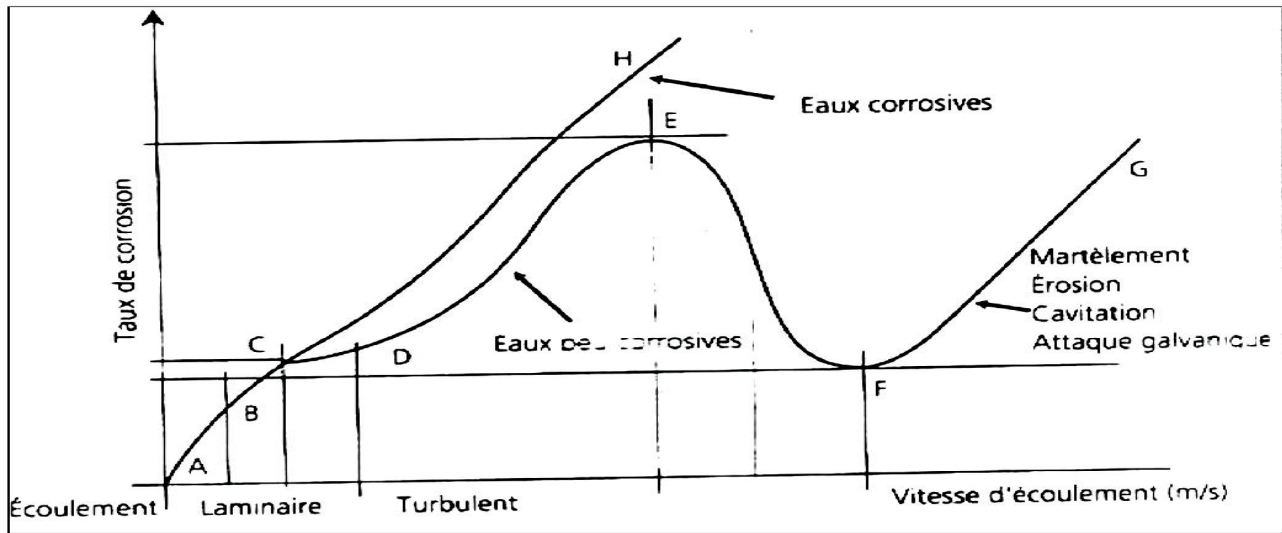


Figure I.8 : Variation du taux de corrosion en fonction de la vitesse d'écoulement [7].

I.8. Corrosion marine

L'oxygène est un élément clé de la corrosion des métaux. En milieu marin, sa concentration varie en fonction de la profondeur, depuis sa teneur naturelle dans l'atmosphère (saturation jusqu'à une concentration quasi nulle dans les zones sédimentaires). Cette différence de concentration crée des zones d'aération différentielle aux interfaces, ce qui accélère localement la corrosion du métal [24].

La composante physique concerne les conditions hydrodynamiques telles que les marées ou l'agitation. Les micro-organismes peuvent avoir un effet direct via la colonisation des surfaces et la production d'un bio film (favorable ou réduisant la corrosion) ou via une interaction avec les autres facteurs (consommation et/ou production d'oxygène ou de dioxyde de carbone).

I.8.1. Zone de corrosion

Le comportement à la corrosion des matériaux peut varier considérablement en fonction de leur condition d'exposition (figure I.9) et l'on doit distinguer différentes zones :

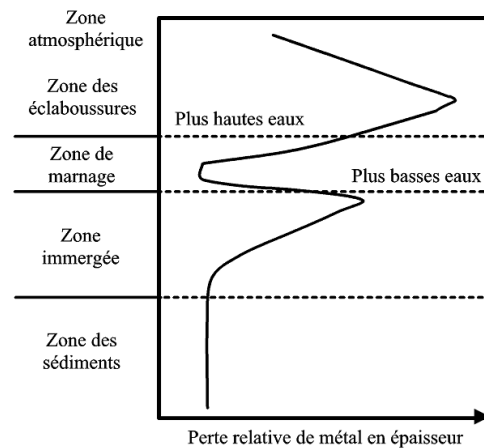


Figure I.9 : Variation de la vitesse de corrosion de palplanches en acier au carbone en fonction de la zone d'exposition [19].

I.8.1.1. Zone atmosphérique

La zone atmosphérique correspond à la partie de l'atmosphère où des particules d'origine marine peuvent être présentes. Toutes les parties émergées d'un ouvrage sont en contact avec cette atmosphère. La corrosion y est aggravée par la présence de sels dans la vapeur d'eau. Ces sels, chlorures de calcium et de magnésium principalement, peuvent se déposer sur la surface métallique ; étant hygroscopique, ils vont retenir l'humidité et former un mince film d'électrolyte et favoriser les mécanismes de corrosion. Du fait de sa faible épaisseur, ce film se caractérise par des concentrations en chlorures importantes. La formation de produits de corrosion différents, notamment celle d'hydroxychlorures, en est donc facilitée. Ceci fragilise les films passifs et induit des phénomènes de corrosion localisée [22].

I.8.1.2. Zone des éclaboussures

La zone des éclaboussures correspond pour les ouvrages fixes en mer à la zone immédiatement au-dessus des marées les plus hautes. Pour un grand nombre de matériaux ne formant pas de films passifs adhérents, en particulier les aciers au carbone ou aciers faiblement alliés, cette zone est particulièrement sensible à la corrosion du fait de l'effet mécanique des vagues et du vent associé au contact d'une eau de mer oxygénée ; les revêtements ne résistent que difficilement à une telle agression. En revanche, pour des matériaux passivables, la présence d'eau en permanence aérée peut être bénéfique à la formation d'un film passif, dans la mesure où l'agression mécanique n'est pas trop forte. Dans cette partie, on ne trouve aucune espèce biologique [17].

I.8.1.3. La zone de marnage

Est comprise entre le niveau de l'eau à marée basse et le niveau de l'eau à marée haute. Le métal se trouve donc alternativement immergé et émergé [14].

I.8.1.4. La zone immergée

La zone d'immersion concerne la mer à proprement parler. La corrosivité dépend des caractéristiques de l'eau de mer. Les salissures marines modifient les conditions de surface [17].

I.8.1.5. La zone des sédiments

La zone des sédiments correspond aux parties enfouies. Il s'agit d'un milieu très complexe, généralement caractérisé par une concentration en dioxygène faible et un développement possible des bactéries sulfato-réductrice [22].

I.8.2. Les formes de corrosion dans l'eau de mer

Presque toutes les formes de corrosion sont possibles dans l'eau de mer. En raison de la forte agressivité de ce milieu riche en chlorures et de la très faible résistivité électrique de l'eau de mer, rendant très aisées la plus part des réactions électrochimiques.

La résistivité d'une eau douce est comprise entre 1000 et 3000 Ω .cm selon la salinité ; celle de l'eau de mer est de 10 Ω .cm seulement. L'eau de mer est donc un milieu facilitant la conductivité ionique.

I.8.2.1. La corrosion par piqûre

Cette forme de corrosion concerne uniquement quelques types d'alliages comme les aciers inoxydables et les alliages d'aluminium. Par contre, l'acier au carbone n'est pas influencé par ce type de corrosion. On constate ainsi que la piqûration intéresse les aciers et les métaux passivables.

Ce type de corrosion se caractérise par une attaque très localisée en surface pouvant aller jusqu'à la perforation. Les causes de la corrosion par piqûre sont diverses : défauts de surface, contaminations, ions chlorures provoquant une rupture localisée du film passif protecteur, ce type de corrosion est lié à la formation de petites anodes proches à de larges cathodes [17].

I.8.2.2. La corrosion galvanique

La très forte conductivité électrique de l'eau de mer est propice au développement de la corrosion galvanique. C'est la raison pour laquelle plusieurs solutions peuvent être envisagées afin de protéger les métaux plongés dans l'eau de mer, parmi lesquelles, on peut citer :

La protection cathodique ;

Les revêtements ;

Le courant imposé ;

I.8.3. L'oxygène et sa réduction sur les aciers

L'oxygène joue un rôle important dans les mécanismes de corrosion du fer et des alliages du fer en milieu aéré. Nous rappellerons tout d'abord les mécanismes de sa réduction tant d'un point de vue thermodynamique que cinétique.

I.8.3.1. L'oxygène dans l'eau de mer

Dans l'eau de mer aérée, la concentration en oxygène dissous est très variable puisqu'elle dépend des facteurs physiques, chimiques et biologiques suivants:

- échanges à l'interface air / océan,
- diffusion et mélanges au sein de la masse d'eau,
- utilisation dans les phénomènes de photo-oxydation,
- les réactions d'oxydation chimique,
- les mécanismes de respiration et de nitrification par les organismes aquatiques,
- la production par la photosynthèse.

La dissolution de l'oxygène est gouvernée par des lois physiques et dépend de la pression atmosphérique, de la température et de la salinité de l'eau. La solubilité de l'oxygène décroît lorsque la température et la salinité augmentent, mais elle s'accroît avec la pression. Elle est de l'ordre de $2,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ à 20°C en eau pure, alors qu'elle est réduite à $2,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ à 20°C pour une salinité de 35‰. En général, la concentration en oxygène dissous est comprise entre 0 et $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ [18].

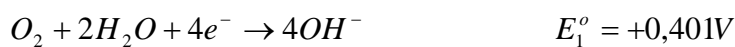
I.8.3.1.1. La réduction de l'oxygène

I.8.3.1.1. 1. Thermodynamique et cinétique de la réduction de l'oxygène

La réduction de l'oxygène est une réaction thermodynamiquement favorable, mais très lente voire de vitesse quasiment nulle sur certains substrats. L'oxygène peut être réduit selon deux voies différentes suivant la nature du matériau d'électrode [29].

1. Réduction directe à 4 électrons

a- en milieu alcalin

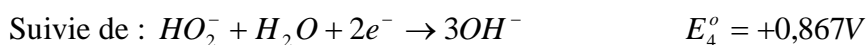
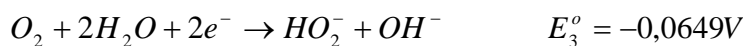


b- en milieu acide

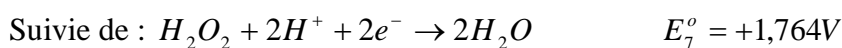
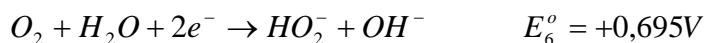


2. Réduction à 2 électrons

a- en milieu alcalin



b- en milieu acide



Les potentiels notés ont pour référence le potentiel standard du couple H^+ / H_2 .

I.8.4. Corrosion de l'acier au carbone dans l'eau de mer

Les aciers au carbone sont largement employés pour les structures en mer. Leur résistance à la corrosion dépend fortement de la vitesse de circulation de l'eau de mer et de la teneur en dioxygène dissous.

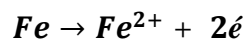
La solubilité de l'oxygène dans l'eau de mer varie en fonction de la température, et de la salinité. OÙ, l'élévation de la température augmente le taux de la diffusion d'oxygène en abaissant sa concentration ; il augmente aussi le taux de la déposition de film calcique protecteur [26].

I.8.4.1. Mécanisme de corrosion de l'acier au carbone dans l'eau de mer

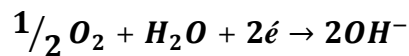
Les mécanismes de corrosion des aciers en milieu marin sont assez complexes. En surface, il peut se former après plusieurs années des produits de corrosion épais et, du fait de la présence du dioxygène, plusieurs degrés d'oxydation du fer sont possibles.

D'après la littérature [27,28, 29], le mécanisme de la corrosion du fer ou de l'acier au carbone est le suivant :

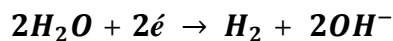
Aux anodes : le fer passe en solution sous forme d'ions



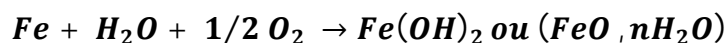
Aux cathodes : l'oxygène se réduit en ions hydroxydes



Les protons de l'eau peuvent également participer dans les réactions de réduction :



Les ions Fe^{2+} réagissent avec les hydroxydes pour donner un précipité d'oxyde ferreux.



Oxyde ferreux hydraté

La surface extérieure du film d'oxyde en contact avec l'oxygène dissous se transforme en oxyde ferrique hydraté ($2Fe_2O_3, nH_2O$).

Une ferrite hydratée dite magnétite (Fe_2O_3, nH_2O) forme souvent une couche noire intermédiaire entre Fe_2O_3 hydraté et FeO .

I.8.4.2. Les constituants de la rouille

La rouille désigne un mélange complexe de différentes phases, cristallines et amorphes, d'oxydes et d'hydroxydes de fer. Ainsi, les films de rouille sont formés généralement de trois couches d'oxyde de fer à différents états d'oxydation.

Les trois composants principaux de la rouille rencontrés sont successivement :

- La lépidocrocite (γ -FeOOH) de structure rhomboédrique (coloration rouille) ;
- La goethite (α -FeOOH) de structure rhomboédrique (coloration rouille) ;
- La magnétite (Fe_3O_4) de structure cubique (couleur noire) ;

En réalité, la couche d'oxyde est très complexe, elle peut renfermer aussi des espèces organiques piégées au moment de sa formation. Dans le temps, cette couche peut être protectrice mais il arrive fréquemment qu'elle se craquelle, entraînant une augmentation de la vitesse de corrosion jusqu'à ce que la barrière redevienne suffisamment efficace pour réduire à nouveau les cinétiques de corrosion.

La protection cathodique et / ou par revêtement est recommandée et avantageuse pour ce type de matériaux.

Chapitre II

Protection contre la corrosion

Dans cette partie, nous présentons des rappels théoriques concernant la protection des métaux contre la corrosion. Ensuite, nous développons la technique d'élaboration de notre revêtement et les caractéristiques des dépôts obtenus et nous terminons par les études antérieures à la corrosion.

II.1. Méthodes de protection contre la corrosion

La prévention de la corrosion doit être envisagée dès la phase de conception d'une installation. En effet, des mesures préventives prises au bon moment permettent d'éviter de nombreux problèmes lorsqu'il s'agit de garantir une durée de vie à un objet, notamment pour des industries telles que le nucléaire, l'industrie chimique ou l'aéronautique, où les risques d'accident peuvent avoir des conséquences particulièrement graves pour les personnes et l'environnement.

La lutte contre la corrosion englobe les méthodes suivantes :

- Prévention par une forme adaptée des pièces,
- Prévention par un choix judicieux des matériaux,
- Protection par revêtements,
- Protection par inhibiteurs,
- Protection électrochimique.

II.1.1. Prévention par un choix judicieux des matériaux

Il s'agit d'effectuer un choix de matériaux permettant d'éviter ou de limiter la corrosion. On peut choisir lorsque le coût le permet, des matériaux ou alliages passifs, voir à l'état d'immunité dans le milieu corrosif.

II.1.2. prévention par une forme adaptée des pièces [32]

Il est possible de diminuer les risques de corrosion en donnant aux objets une forme adaptée aux conditions d'utilisation, et ainsi d'influencer notablement leur durée de vie, il y'a quelques solutions types couramment employées pour limiter les risques en fonction du type de corrosion à redouter par exemple :

❖ Corrosion en zone humide

La géométrie des composantes employées devra viser dans ce cas à éviter les zones de réaction d'eau en assurant, par leur géométrie, la vidange complète des récipients.

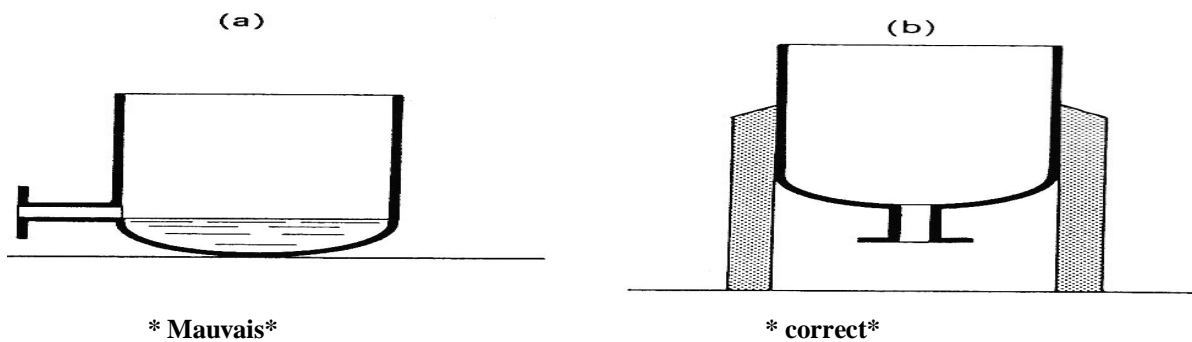


Figure II.1 : diminution du risque de corrosion-érosion.

II.1.3. Les inhibiteurs

Un inhibiteur est une substance chimique que l'on ajoute en petite quantité au milieu pour diminuer la vitesse de corrosion du matériau métallique à protéger. Leur domaine d'utilisation recouvre les milieux acides, la vapeur et les eaux de refroidissement.

En général, les inhibiteurs sont classés en fonction de leur mode d'action. On distinguera ainsi :

II.1.3.1. Les inhibiteurs minéraux

II.1.3.1.1. Inhibiteurs anodiques

Les inhibiteurs anodiques diminuent la densité de courant de dissolution du métal et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens positif. Ce type d'inhibiteurs doit être utilisé en quantité suffisante car dans le cas contraire, ils peuvent accentuer la corrosion des zones non protégées.

II.1.3.1.2. Inhibiteurs cathodiques

Un inhibiteur cathodique diminue la densité du courant partiel cathodique et déplace le potentiel de corrosion dans le sens négatif. Ceci se produit par la précipitation de l'espèce insoluble sur les sites cathodiques. Des ions de zinc sont utilisés en tant qu'inhibiteurs cathodiques en raison de la précipitation de $Zn(OH)_2$ aux sites cathodiques.

II.1.3.1.3. Inhibiteurs mixtes

Un inhibiteur mixte diminue la vitesse des deux réactions partielles, mais il modifie peu le potentiel de corrosion.

II.1.3.1.4. *Inhibiteurs organiques*

Les inhibiteurs organiques (amidoamines, éthanolamines, aldéhydes, mercaptans,...) sont des molécules à chaînes longues capables de se fixer à la surface du métal par une de leurs extrémités.

II.1.4. Protection électrochimique

II.1.4.1. Protection cathodique

La protection cathodique consiste à abaisser le potentiel du métal à protéger en le mettant en contact électrique avec le pôle négatif d'un générateur de courant, lui-même relié au milieu corrosif ou avec métal moins noble formant anode, plongé dans le milieu [33].

En pratique, cette méthode sert surtout à protéger les structures lourdes en acier, telles que les plates- formes de forage pétrolier en mer, les bateaux, les installations chimiques et les conduits enterrés.

Il existe deux manières de réaliser la protection cathodique :

- a- protection cathodique par courant imposé.
- b- protection cathodique par anode sacrificielle [32].

Le principe des deux méthodes est expliqué dans les figures (II.2) et (II.3).

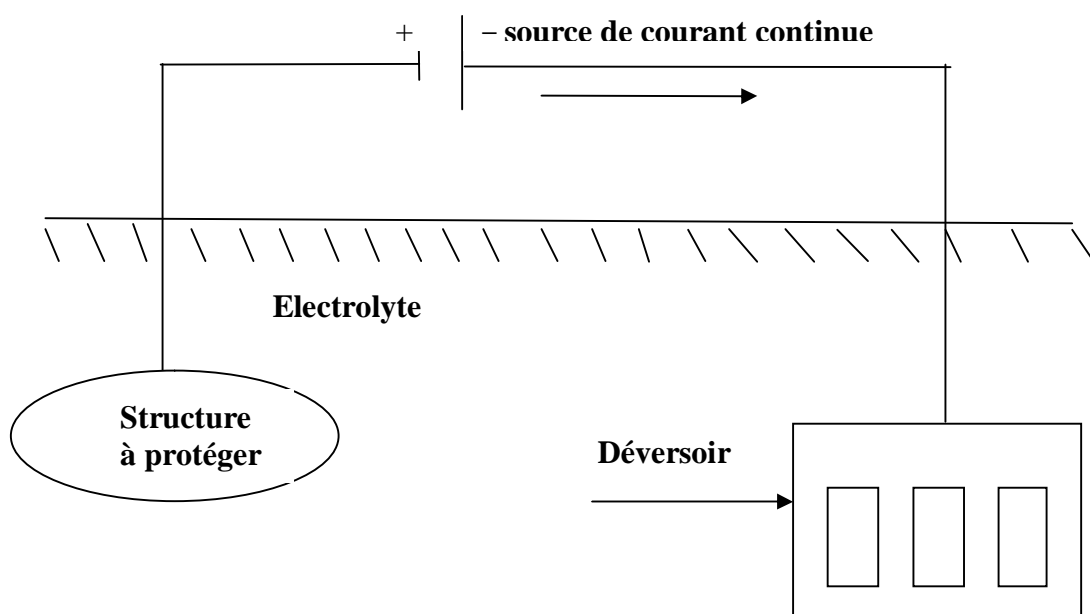


Figure II.2 : Principe de la protection cathodique par courant imposé.

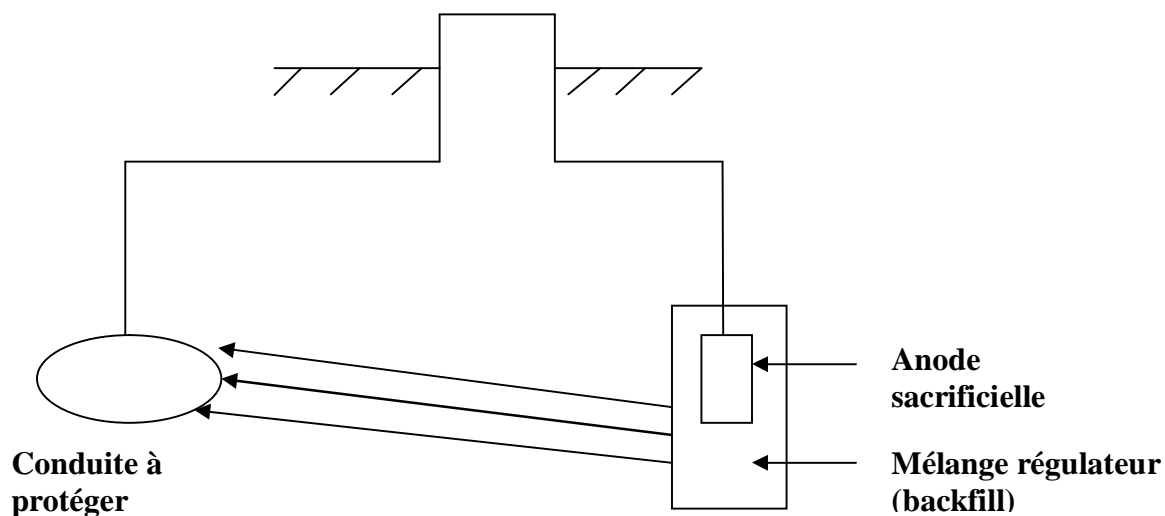


Figure II.3 : Principe de la protection cathodique par anode sacrificielle.

II.1.4.2. Protection anodique

La protection anodique consiste à élever artificiellement le potentiel du métal pour l'amener dans la zone de passivation [33].

La protection anodique s'applique aux métaux passivables, dont le potentiel de corrosion se situe dans le domaine actif $E_{cor} < E_p$. Une polarisation anodique permet dans ce cas de déplacer le potentiel dans le domaine passif.

La densité de courant nécessaire pour maintenir le métal à l'état passif équivaut à la densité de courant passif i_p , qui est normalement très faible [34].

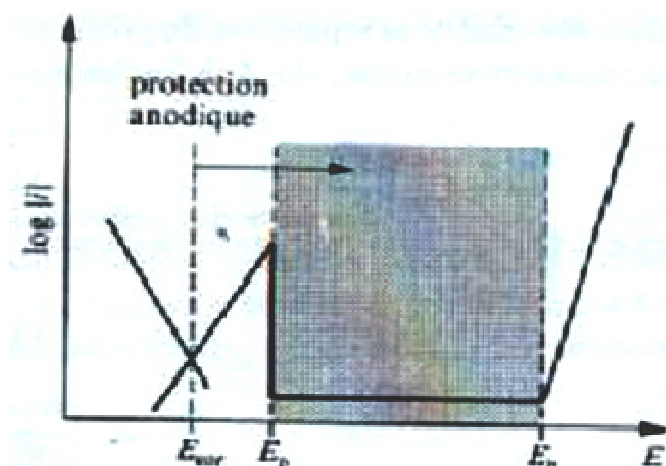


Figure II.4 : Principe de la protection anodique d'un métal passivable.

II.1.5. Protection par revêtements

Les revêtements isolent le matériau de l'électrolyte. Ils peuvent être métalliques, non métalliques, ou organiques.

II. 1 .5. 1. Protection par revêtements inorganiques non métalliques

Parmi les revêtements inorganiques, on distingue deux types :

- Les couches de conversion.
- Les couches étrangères au substrat.

II. 1 .5. 2. Protection par revêtements organiques

Les revêtements forment une barrière plus ou moins imperméable entre le substrat métallique et le milieu, on peut les classer en trois familles :

- Les revêtements en bitume.
- Les revêtements polymériques.
- Les peintures et vernis.

II. 1 .5. 3. Protection par revêtements métalliques

Les revêtements métalliques sont couramment employés pour protéger l'acier, notamment contre la corrosion atmosphérique.

On les applique aussi sur d'autres substrats comme le cuivre et le laiton. Les revêtements métalliques outre leurs effets anti-corrosion remplissent souvent une fonction décorative [32].

Selon leur comportement à la corrosion par rapport au substrat, on distingue deux types de revêtements métalliques :

II. 1 .5. 3.1. Revêtements anodiques

Le principe de la protection est de porter le métal à protéger à un potentiel réel tel que seules réactions de réduction puissent avoir lieu à sa surface, il devient cathode par rapport au revêtement, qui lui devient l'anode.

Les revêtements les plus employés dans ce type de protection sont le zinc ou le cadmium pour protéger l'acier. Cette protection est assurée même en cas de discontinuité du revêtement (figure II.5 a).

Par contre, la durée de la protection est limitée, elle est approximativement proportionnelle à l'épaisseur [11].

II. 1 .5. 3.2. Revêtements cathodiques

Le métal de revêtement est plus noble que le métal de base, c'est le cas par exemple du revêtement de Nickel ou de cuivre sur l'acier.

Si dans ce dépôt il existe une fissure pénétrant jusqu'au fer l'agent corrosif provoque la formation d'une pile avec attaque de l'anode (le fer) [11]. Dans ce cas, la continuité du revêtement est donc le facteur primordial (figure II.5 b).

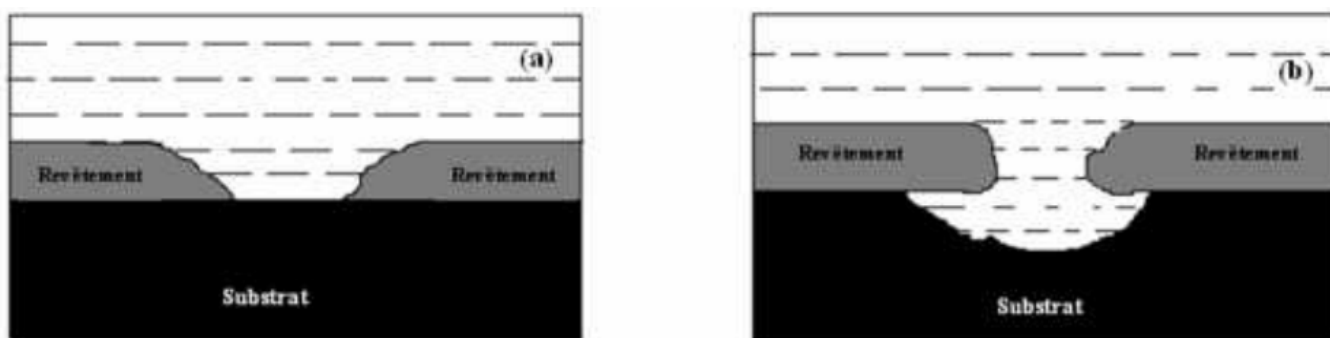


Figure II.5 : Corrosion en présence de revêtements métalliques, (a) : revêtement anodique ;

(b) : revêtement cathodique [34].

❖ Les procédés de revêtements métalliques

Les procédés de métallisation consistent à recouvrir la surface du métal à protéger, d'une couche par fois extrêmement mince d'un métal auto protecteur.

Ce revêtement doit être compact et adhérent, les surfaces à protéger sont spécialement préparées. On les dégraisse à l'aide de solvants divers (soude, trichloréthylène, benzène...), puis on les décape soit chimiquement (H_2SO_4 ou HCl pour l'acier), soit mécaniquement (jet de sable ou de grenaille de fonte, grattage, brossage) ; enfin on réalise un dégraissage électrolytique dans un bain alcalin.

La nature du métal du revêtement dépend du milieu corrosif, tandis que le mode d'application est choisi en fonction de l'épaisseur à obtenir et du type d'objet à protéger [19].

II.2. Technique de projection thermique

La projection thermique fait partie des techniques de traitements de surfaces par voie sèche. Elle regroupe l'ensemble des procédés grâce auxquels un matériau d'apport est fondu ou porté à l'état plastique grâce à une source de chaleur, puis est projeté sur la surface à revêtir sur laquelle il se solidifie (fig II.6).

La matière à déposer, sous forme de poudre, de fil, de cordon ou de baguette est fondue totalement ou partiellement dans une source de chaleur (flamme, arc électrique, plasma) [35,36].

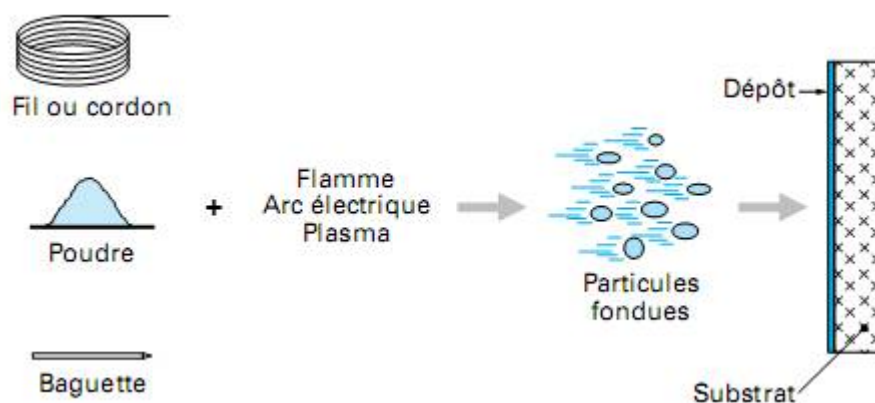


Figure II.6 : Principe de la projection thermique [35].

En principe, tous les matériaux dont la température de fusion est séparée d'au moins 300 °C de leur température de décomposition ou de vaporisation, peuvent être projetés [36].

Le but principal de l'application des dépôts est d'améliorer ou modifier les performances (la résistance à la corrosion ou la température élevée et/ou l'augmentation de la vie du composé. Ce procédé peut être aussi appliqué pour réparer la partie endommagée [37,38].

Les applications de ces dépôts concernent essentiellement la protection contre l'usure et la corrosion, la décoration ou la réalisation des dépôts à propriétés physiques spécifiques (électrique, magnétique, thermique...) [39,40].

Les méthodes de projection thermique offrent une gamme d'avantage en comparaison aux autres techniques de revêtement [41].

1. La possibilité de traiter des pièces de très grandes dimensions, la possibilité de faire du traitement sur site,
2. Cout de traitement réduit, depuis que l'efficacité de la déposition peut varier de 1 jusqu'à 45 Kg/h.
3. large gamme d'épaisseur de revêtement à partir de quelques 10 micromètres jusqu'à certains millimètres.
4. Ces procédés de déposition à hautes températures permettent de déposer des matériaux à haut point de fusion sur un substrat maintenu à une température faible.

Quelques-uns d'inconvénients de ce processus sont :

1. Une force d'adhérence plus basse ;
2. Haute porosité ;
3. Des propriétés anisotropiques ;
4. capacité du chargement basse, etc ;

II.2.1. Procédés de projection thermique

Tous les procédés utilisent le même principe : fondre un matériau d'apport, puis le projeter grâce à un gaz vecteur. Ils sont différenciés principalement par la source d'énergie mise en œuvre (combustion, décharge électrique).

Par conséquent, la projection thermique peut se diviser en quatre catégories principales :

- 1- Arc fil.
- 2- Procédé par flamme.
- 3- Procédé par canon à détonation.
- 4- Projection thermique HVOF.

Où, le revêtement par projection thermique HVOF est le cœur de cette étude, ce procédé sera expliqué dans la suite en détail.

II.2.1.1. projection thermique HVOF

HVOF est un procédé de projection thermique utilisant la combustion des gaz, tels que l'hydrogène ou d'un combustible liquide tel que le kérosène. Le carburant et l'oxygène ont été

mélangés et atomisés à l'intérieur de la chambre de combustion dans des conditions qui contrôlent le mode de combustion et de la pression correcte. Le procédé crée une grande vitesse, qui est utilisé pour pulvériser les particules à près des vitesses supersoniques avant l'impact sur le substrat. Une des règles de base de la projection est que la combustion à haute pression = vitesse de gaz élevée, des particules de vitesse élevées et résultant de revêtement de haute qualité. L'un des principaux avantages de ce système est la densité de revêtement extrêmement élevée et la faible teneur en oxyde. En partie, Les oxydes sont faibles en raison de la vitesse des particules qui passent moins de temps à l'intérieur de la source de chaleur. Et d'une autre partie, en raison de la plus basse température de la flamme (environ 3000 °C) de la source de chaleur par rapport à des procédés alternatifs.

Le mélange d'oxygène et de carburant (kérosène, l'acétylène, le propylène ou l'hydrogène) est introduit dans la chambre de combustion du canon comme représenté dans la Figure II.7. Ils brûlent dans une flamme lors de l'allumage et les gaz brûlés acquièrent une température très élevée et échappent à l'enfermement de la petite chambre à une vitesse élevée tout en subissant une expansion rapide. D'une extrémité du canon, la poudre est introduite dans le centre de la flamme par un gaz vecteur. Les particules fondent et sont immédiatement projetées à la cible par le gaz chaud à travers la buse du pistolet à une vitesse élevée [42, 43].

Le procédé HVOF est l'une des technologies les plus populaires de projection thermique et a été largement adoptée par de nombreuses industries en raison de sa flexibilité et la qualité supérieure des revêtements obtenus. Les revêtements par projection thermique HVOF sont utilisés dans un large éventail d'autres applications telles que la turbine à gaz, le pétrole [44], chimiques, papier / pâte [45], de l'automobile [46] et industries de fabrication [47]. Le Carbure de Tungstène-Cobalt (WC-Co) est le matériau de revêtement sous revue dans le rapport, a de nombreuses applications dans les industries mentionnées ci-dessus [48], en raison de ses impressionnantes propriétés mécaniques. L'application du revêtement de la matière de WC-Co est très appréciée, mais la formation de projection de ce produit n'a pas été largement documentée [49, 50].

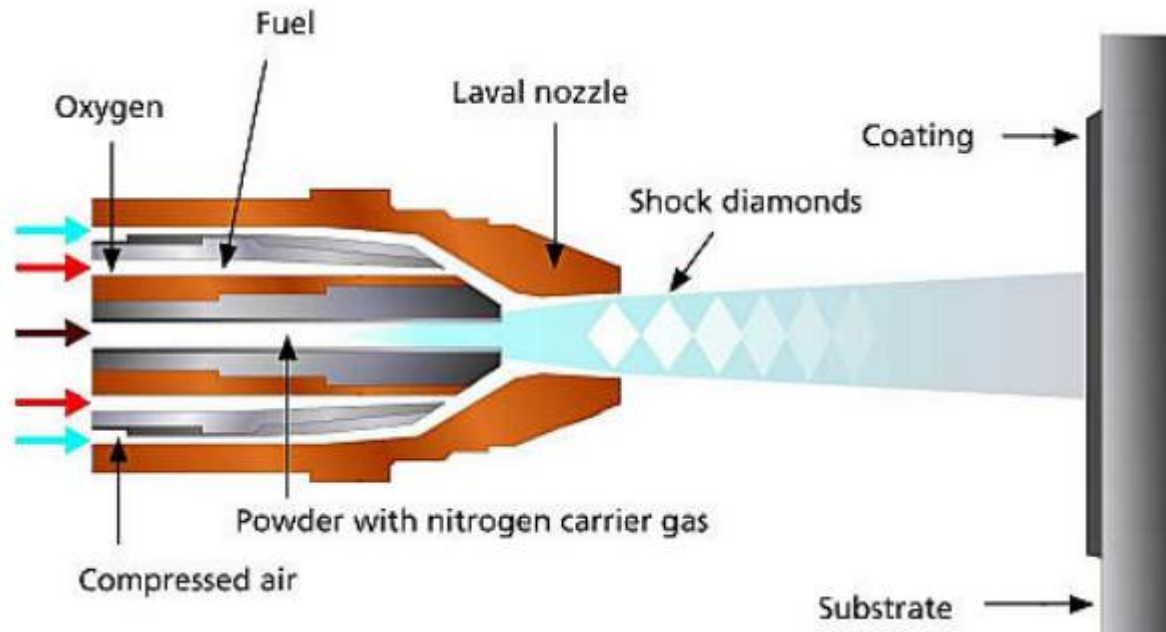


Figure II.7 : Schéma de principe d'un procédé HVOF.

Les différents paramètres entrant dans la projection thermique HVOF sont regroupés dans le tableau II.1.

Tableau II.1 : Les paramètres de la projection thermique HVOF [51]

<i>Vitesse des particules</i> $m.s^{-1}$	<i>Force d'adhérence</i> <i>MPa</i>	<i>Contenu D'oxyde</i> <i>%</i>	<i>Porosité</i> <i>%</i>	<i>Taux de déposition</i> <i>Kg.hr⁻¹</i>	<i>Épaisseur déposée</i> <i>mm</i>
600-1000	> 70	1-2	1-2	1-5	0.2-2

II.3. Caractéristiques des dépôts HVOF [3]

II.3.1. Microstructure

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

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

La figure (II.8) montre deux images MEB en surface d'un revêtement de 10Ni-WC élaboré par deux types de procédé de projection thermique (HVOF et HPSS), il apparaît clairement que le revêtement obtenu par le procédé HVOF présente moins de défauts et moins de rugosité d'où l'importance de ce procédé.

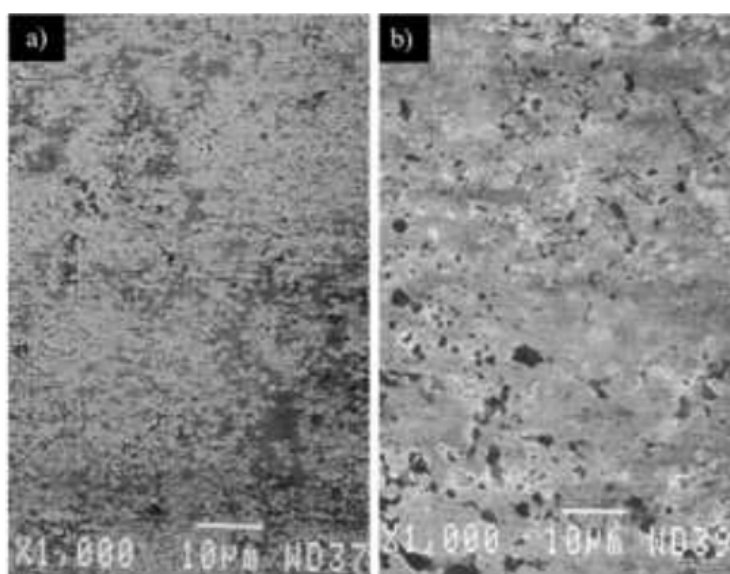


Figure II.8 : Images MEB en surface d'un revêtement de 10Ni-WC élaborés par (a) : HVOF ; (b) HPSS [52].

II.3.2. Teneur en oxyde et porosité

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

On peut distinguer trois types de porosité. La première est la porosité fermée avec des pores entièrement inclus dans le dépôt. La seconde est la porosité ouverte avec des pores qui présentent une extrémité fermée et une autre ouverte au niveau de la surface du dépôt ou de la surface de

coupe. La troisième concerne les pores ou plutôt des fissures qui traversent le dépôt de sa surface jusqu'au substrat.

II.3.3. Adhérence et micro dureté

La micro dureté est une propriété significative parce qu'elle donne une indication de la résistance à l'usure abrasive. Elle est affectée par la teneur en oxydes et la porosité du dépôt.

II.4. Revêtement de cermet par projection thermique

II.4.1. Définition

En raison de la vulnérabilité des matériaux métalliques dans des conditions agressives, il y'a une forte incitation pour les autres options de l'ingénierie de surface pour être développées et mises en œuvre pour résister plus efficacement les dommages causés. Céramique – matériaux métalliques (cermets) : sont souvent considérés en service impliquant l'érosion élevée et les conditions de corrosion et il y a eu un examen approfondi de cermets comme surface du revêtement par projection thermique sur matériaux métalliques classiques [53].

Les particules de céramique assurent une résistance élevée à l'érosion. La phase de liant métallique rend le revêtement plus ductile qu'un revêtement en céramique pure. Le succès de l'application de revêtements par projection thermique pour l'amélioration de la résistance à l'usure a été bien documentée [54 - 57].

Il existe différents types de cermet et également de nombreuses qualités différentes au sein des différents types.

Les revêtements d'aujourd'hui sont supérieurs dans tous les aspects, y compris le coût, l'adhérence, la friction réduite ainsi que la résistance à la corrosion et à l'érosion [58]. La protection des composants métalliques par cermet est une méthode efficace pour réduire l'érosion et la corrosion, cependant, il a été établi [59] que le revêtement de carbure de cermet ; Cr_3C_2 - NiCr est un excellent substitut pour l'oxyde dur ; Cr_2O_3 .

En général, les revêtements de cermet sont constitués de particules de WC ou Cr noyées dans un liant métallique, qui peut être un métal pur ou d'un mélange constitué de Ni, Cr et Co.

Les deux systèmes (WC-Co et CrC – NiCr) constituent les deux principaux matériaux de carbure utilisés dans les procédés de projection thermique, afin d'améliorer la résistance à l'érosion / l'usure et à réduire le coefficient de frottement entre les diverses pièces coulissantes. Les revêtements du système de WC-Co ont généralement une dureté plus élevée et une résistance à l'usure que les revêtements CrC - NiCr [60]. Cependant, la décarburation de WC en W_2C , W_3C et de même la phase métallique W conduit à la dégradation des propriétés de revêtement et de limiter l'application de ces revêtements ainsi que du fait de la dissolution de la phase Co conduisant à une faible résistance à la corrosion [61]. Ces revêtements sont appliqués par les technologies de projection thermique.

II.4.2. Microstructure

La microstructure d'un revêtement appliqué par projection thermique est en général inhomogène et contient des discontinuités, telles que des pores, des lamelles ou des particules d'oxyde de pulvérisation incomplètement fondus qui peuvent tous être présents dans les matières de revêtement pulvérisées [57].

La porosité et la faible interface nuisent au bien de l'érosion et les fissures permettent aux substances corrosives dans l'environnement pour fixer le revêtement de protection [62]. L'une des applications importantes de revêtements HVOF est leur utilisation dans les composants dynamiques dans divers équipements industriels off-shore, du pétrole et du gaz [63].

II.4.3. Application des revêtements de cermet

Le cermet est une nouvelle application pour les revêtements par projection thermique pour remplacer le chromage dur. Le chromage dur peut produire un revêtement résistant à l'usure avec une bonne finition de surface au prix rentable. Cependant, il ya de plus en plus les préoccupations environnementales liées à l'élimination des effluents de la solution de placage utilisé et ces préoccupations ont causé l'augmentation du coût du processus.

Les revêtements de cermets ont une résistance à l'usure, qui est comprise entre 2,5 et 5 fois mieux que le chromage dur et ne souffrent pas de problèmes d'évacuation des effluents. Ils sont donc de plus en plus utilisés au détriment de chromage dur, en particulier, en cas de résistance à l'usure importante ou si un revêtement épais est nécessaire sur une partie importante [58]. Dans des milieux corrosifs, la résistance à l'usure des revêtements de cermet dépend de la résistance à la corrosion du liant métallique.

Autres facteurs influant sur la détérioration de revêtement sont la corrosivité des médias et toute interaction galvanique de la matière environnante. La résistance à la corrosion du liant métallique doit être comparable à la matière du reste du système. Ceci est particulièrement important lorsque les matériaux environnants sont des alliages résistants à la corrosion que les aciers inoxydables, où les revêtements autrement agiront comme une anode [64].

II.5. Etudes réalisées sur le comportement à la corrosion

En service, ces composants sont soumis au sévère chargement cyclique sous un environnement agressif. Par conséquent, les investigations sur les propriétés de fatigue de revêtement HVOF sont de la plus haute importance. Cela a conduit à des études de recherche considérables qui ont été réalisées pour étudier les différents paramètres influents sur les propriétés de fatigue des surfaces revêtues HVOF.

Les effets des revêtements HVOF (Cr_3C_2 -25NiCr et WC-10Ni) et l'électrodéposition dur du chrome sur la résistance à la fatigue, l'usure par abrasion et la résistance à la corrosion de l'acier AISI 4340 a été évaluée [65]. Cr_3C_2 -25NiCr résulte en une plus grande résistance à la fatigue par rapport aux dépôts électrolytiques de chrome.

En ce qui concerne les revêtements de WC-10Ni par pulvérisation thermique, une influence négligeable sur la résistance à la fatigue a été détectée. Les résultats des essais de pulvérisation de sel ont montré que les revêtements de Cr_3C_2 -25NiCr par projection thermique HVOF ont une meilleure résistance à la corrosion en comparaison avec WC-10Ni. Il a également été conclu que les revêtements de Cr_3C_2 -25NiCr et WC-10Ni ont présenté une meilleure résistance à l'usure abrasive avec une plus faible perte de poids de chrome à l'usure électrolytique.

Poh Koon Aw [66] a évalué le comportement à la corrosion, des revêtements de carbure de tungstène avec le cobalt (WC-17%Co) et le nickel (WC-17%Ni) appliqués sur des substrats d'acier au carbone et d'acier inoxydable dans une solution de NaCl à 3%. Le suivi du potentiel d'abandon et le tracé des courbes de polarisation montrent que le revêtement de WC-17%Ni est plus résistant que celui de WC-17% Co (figure II.9 et II.10).

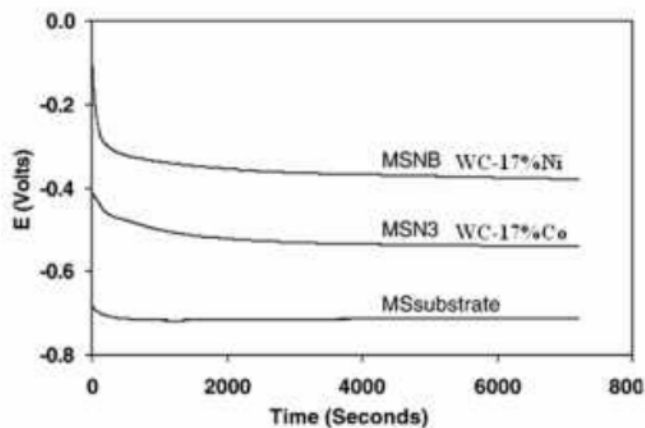


Figure II.9 : Evolution du potentiel d'abandon en fonction du temps d'immersion dans une solution de NaCl à 3% [66].

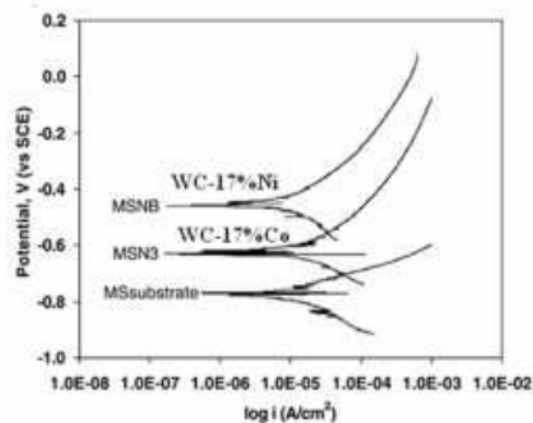


Figure II.10 : Courbes de polarisation potentiodynamique [66].

Dans le procédé HVOF, c'est la qualité du produit final qui importe ; dans ce cas, l'homogénéité structurelle du revêtement, adhérence sur le substrat en dessous, et la durabilité opérationnelle sont les principales préoccupations pour assurer la qualité de revêtement [67]. En conséquence, les recherches sur les propriétés mécaniques du revêtement deviennent importantes pour l'amélioration de la durabilité du revêtement et également dans le but de mieux comprendre l'influence de la composition et de la microstructure de ces propriétés, il est nécessaire d'évaluer de façon quantitative les propriétés mécaniques des revêtements [68].

Les propriétés mécaniques de revêtement HVOF ont été étudiées par Brandt [69] ; il a montré que les revêtements de carbure par le procédé HVOF avec des niveaux de porosité de moins de 1% se comportent comme un matériau homogène avec une ductilité améliorée. Le comportement de fatigue d'un acier 4340 avec un revêtement HVOF a été étudié par Herna'ndez et al [70] ; ils ont montré que les sites de nucléation fissure sont associées à la présence de particules d'alumine à partir de la gauche sur le grenailage avant le revêtement. Les propriétés mécaniques et la distribution de contrainte résiduelle de revêtement par projection thermique a été examinée [71] ; ils ont montré que revêtement HVOF a une plus grande rigidité que le revêtement par le procédé de pulvérisation au plasma atmosphérique.

Partie II

Partie Pratique

Chapitre III

Conditions et techniques expérimentales

Ce chapitre a pour but de présenter les méthodes expérimentales, électrochimiques et d'analyse, utilisées dans cette étude. Une description des matériaux, de l'électrolyte, et des montages effectués permet, dans un premier temps, de fixer une démarche expérimentale assurant une bonne reproductibilité des résultats.

III.1. Objectif de l'étude

L'utilisation des aciers dans les industries et particulièrement l'industrie pétrolière est plus répandue. Le but de notre travail est d'étudier le comportement des revêtements de cermet dans différents milieux.

III.2. matériau utilisé

III.2.1. Présentation du substrat

Dans le but d'étudier la protection de l'acier par revêtement métallique à base de carbure de tungstène, un acier faiblement allié de type 35CD4 a été choisi. Il s'agit d'un acier au carbone dont la composition est donnée dans le tableau III.1. Cet acier possède une résistance mécanique moyenne grâce aux traitements thermiques, mécaniques et thermomécaniques [72]. Il possède également un très large domaine d'utilisation, il est souvent considéré comme un acier de construction. Les échantillons se présentent sous la forme de pions cylindriques de 30 mm de diamètre. Les pions sont préalablement polis sur papier à base de SiC jusqu'au grade 2000, puis rincés à l'acétone et à l'eau, et enfin séchés afin de limiter la corrosion de l'acier.

Tableau III.1 : Teneur en % massique des principaux éléments de l'acier 35CD4

C	Si	Mn	S	P	Ni	Cr	Mo	Fe
0.337	0.36	0.69	<0.003	0.01	0.23	1.11	0.23	97.03

III.2.2. Revêtement

Le revêtement qui fait l'objet de cette étude est réalisé à partir d'une poudre de carbure de tungstène associée à une phase métallique constituée de Co, Cr.

Les caractéristiques de la poudre utilisée sont rapportées dans le tableau III.2 :

Tableau III.2 : *Caractéristique de la poudre utilisée pour synthétiser les dépôts composites à matrice métallique*

	<i>Granulométrie</i>	<i>Type</i>	<i>W</i>	<i>C</i>	<i>Co</i>	<i>Cr</i>	<i>Fe</i>
Poudre	-38+10	WC-CoCr	81.08	5.35	9.68	3.8	0.09

III.2.2.1. Conditions d'élaboration du revêtement

Les échantillons ont été préparés par la méthode de projection thermique HVOF, le nom de cette technique provient de l'écoulement supersonique des gaz de la flamme.

Les revêtements sont fabriqués à partir de poudres contenant de petites particules de carbure de tungstène noyé dans une phase métallique, le liant comprenant Co, Cr. La gamme d'épaisseur de notre revêtement varie entre 240 - 300 μm . La rugosité Ra est de l'ordre de 4 - 5 μm .

III.2.2.2. Microstructure

III.2.2.2.1. la porosité

La porosité dans ce cas des revêtements est une caractéristique très intéressante.

Pour avoir une idée sur le taux de porosité de notre revêtement, nous avons réalisé un test de porosité.

L'évaluation du taux de porosité d'un revêtement se fait par des tests de nature chimique, physique ou électrochimique.

On a choisi le test chimique.

III.2.2.2.1.1. Test de porosité

A. Test chimique

Ce test consiste à provoquer une attaque du substrat par une solution agressive de manière à ne pas dégrader le revêtement, ce test ne s'applique que pour ce genre de revêtement (plus noble que le substrat dont l'épaisseur est de l'ordre de 100 μm). Un papier buvard est imbibé par la solution d'attaque et positionné à la surface revêtue.

La composition chimique de la solution d'attaque est regroupée dans le tableau III.2.

Tableau III.3 : *Composition chimique de la solution d'attaque [73]*

	Concentration g/l
$\text{KFe}_3(\text{CN})_6$	10
$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6, 3\text{H}_2\text{O}$	10
NaCl	60

Après dix minutes, on observe la formation des points bleus, ce qui correspond aux produits de corrosion de fer (complexe à base de ferrocyanure), la surface d'attaque soumise sous un microscope optique (figure III.1) et le taux de porosité est déterminé par la relation :

$$P\% = (\text{surface attaquée} / \text{surface totale}) \times 100$$

Les résultats montrent que notre revêtement possède un taux de porosité

$$P = 2\%$$

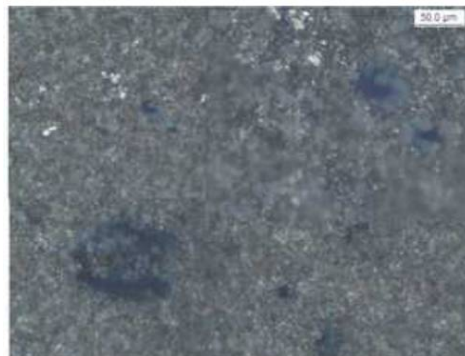


Figure III.1 : *Image microscopique de l'acier revêtu après 10 min d'attaque par la solution agressive.*

III.2.2.2.2. la microdureté

Notre revêtement présente une microdureté de 1200 HV_{0.3}.

III.3. Milieux d'étude

Pour tous les essais réalisés, nous avons utilisé :

III.3.1. Eau de mer (EDM)

L'eau de mer est caractérisée par une stabilité remarquable de ses propriétés, les concentrations majeures en mg/kg en eau de mer sont données dans le tableau (III.4).

Tableau III.4 : Les principaux ions présents dans l'eau de mer et leurs concentrations

<i>Eléments</i>	Cl ⁻	Na ⁺	SO ₄ ⁻	Mg ⁺	Ca ⁺²	K ⁺	HCO ₃ ⁻	Br ⁻	Sr ⁻²
<i>Concentration (mg/kg)</i>	19.76	2.712	2.712	.1.2294	0.313	0.387	0.142	0.067	0.008

III.3.1.1. Analyse chimique

La détermination des caractéristiques de l'eau de mer a été effectuée dans le laboratoire central au niveau de la raffinerie de Skikda.

Tableau III. 5 : Les caractéristiques de l'eau de mer

<i>Caractéristiques chimiques</i>	<i>Limites de tolérances</i>
pH	8.01
Conductivité (μS/cm)	55.2
TH (ppm)	620
TA (ppm)	Trace
TAC (ppm)	130
TDS (mg/l)	46368
Salinité	36,6
Ca ⁺² (ppm)	210

Mg ⁺² (ppm)	410
Cl ⁻ (ppm)	21297.16

III.3.2. Eau de mer synthétique

La préparation de ce milieu se fait selon la norme ASTM D1141 (tableau III. 6)

Tableau III.6 : Composition de l'eau de mer simplifiée préparée à partir de la norme ASTM D1141

<i>Sel</i>	<i>Concentration (mol /l)</i>	<i>Concentrations (g/l)</i>
NaCl	0.42	24.5448
Na ₂ SO ₄	0.0288	4.0907
MgCl ₂ .6H ₂ O	0.0546	11.1007
CaCl ₂ .2H ₂ O	0.0105	1.5437
KCl	0.00932	0.2345
NaHCO ₃	0.002792	0.2345

Pour la préparation de cette solution nous avons utilisé la méthodologie suivante :

Solution (A) : elle contient 24.55 g de NaCl et 4.09 g de Na₂SO₄ dans un volume de 800 ml d'eau ultra-pure.

Solution (B) : elle contient 11.1 g de MgCl₂.6H₂O et 1.54 g de CaCl₂.2H₂O dans 50 ml d'eau ultra-pure.

Solution (C) : elle contient 0.69 g de KCl et 0.23 g de NaHCO₃ dans 50 ml d'eau ultra-pure.

La solution finale est obtenue par ajout de la solution (B) dans (A) par petites quantités et en agitant le mélange à l'aide d'un agitateur à barreau magnétique, puis par ajout de la solution (C) dans le mélange (A) + (B) de la même manière.

Le pH de la solution obtenue est ajusté à 8.2 par ajout de quelques gouttes d'une solution de NaOH à 0.1M. Il est important de noter que la préparation de l'eau de mer se fait dans un système fermé pour éviter tout contact avec le milieu extérieur qui contient des espèces pouvant se dissoudre dans la solution.

NB : à cause du manque de l'eau ultra pure dans notre laboratoire, nous avons préparé notre solution par l'eau distillée.

III.3.3. Solution de chlorure de sodium (NaCl)

La concentration de la solution de chlorure de sodium utilisée dans notre travail est la suivante : NaCl 3%

Pour la préparation de la solution ci-dessus, on pèse un poids déterminé de NaCl poudre (30g), puis on le met dans une fiole de 1L (1000ml), on ajoute un peu d'eau distillée, et on mélange bien pour que le sel se dissout complètement, puis on complète le reste du volume par l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

III.4. Réalisation des électrodes de travail

Les échantillons destinés aux essais électrochimiques ont la forme d'un disque de surface utile 1cm^2 .

III.5. Montage expérimental

Pour réaliser notre partie expérimentale, on a utilisé un montage classique à trois électrodes. Il comprend :

- ✓ un Potentiosta-Galvanostat modèle PG P201, 230V, 50-60 HZ (circuit électronique) permettant de modifier le potentiel et d'enregistrer le courant. Il est relié d'une part à un ordinateur permettant de calculer les différents paramètres électrochimiques.
- ✓ Un Potentiostat – Galvanostat PGZ 301 pour la réalisation des mesures d'impédances électrochimiques.

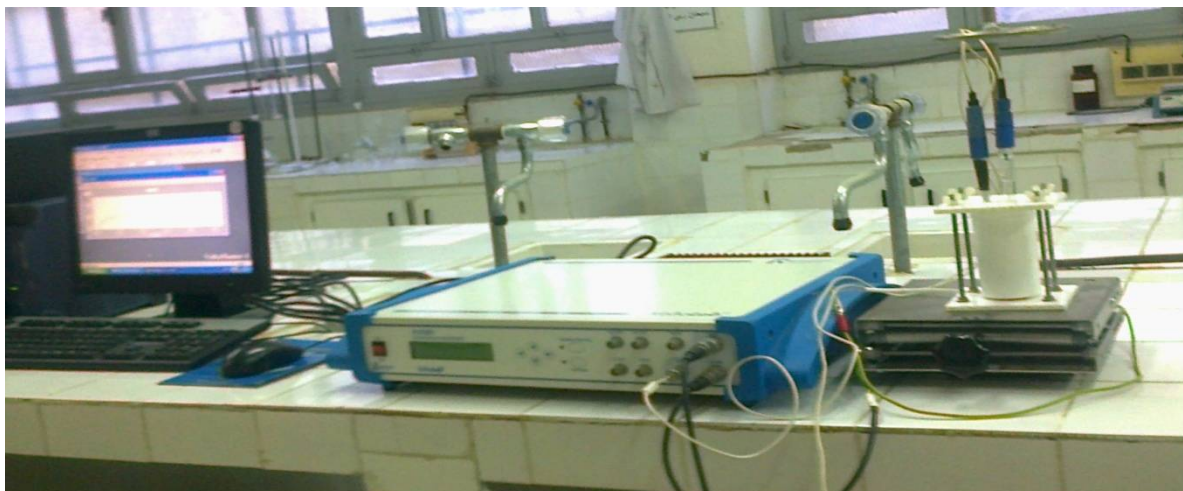
❖ Montage correspondant aux milieux stagnants :

Photo III.1 : Montage expérimental (pour les milieux stagnants.)

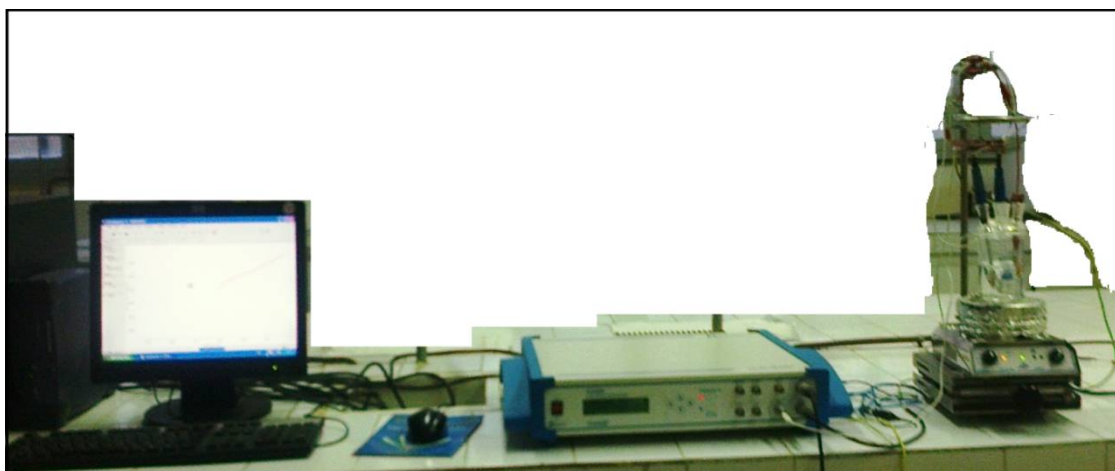
❖ Montage correspondant aux milieux agités

Photo III.2 : Montage expérimental (pour le milieu agité).

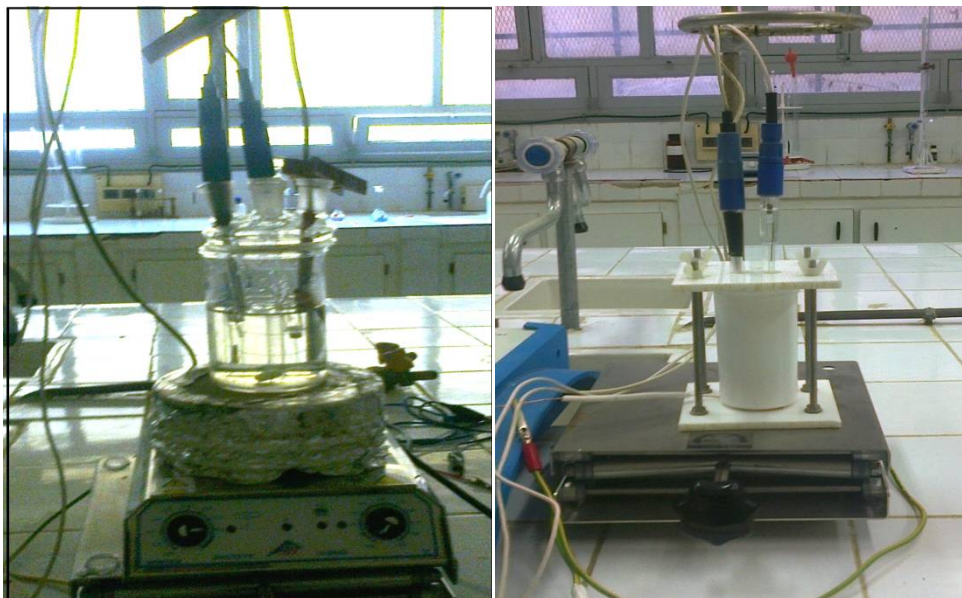
Notre cellule électrochimique est basée sur un système à trois électrodes immergées dans la solution à analyser.

Les trois électrodes sont :

- Une électrode de travail qui est notre échantillon.
- Une électrode de référence.
- Une électrode auxiliaire.

L'électrode de référence que nous avons utilisée est une électrode d'argent saturé (Ag/AgCl), par rapport à laquelle on mesure à chaque instant le potentiel de notre électrode de travail.

L'électrode auxiliaire (contre électrode) est en platine permet de mesurer la densité du courant.



(b)

(a)

Photo III. 3 : Représentation de la cellule ; (a) pour le milieu stagnant, (b) pour le milieu agité.

III.5. Conditions opératoires

- On a travaillé sur l'acier nu dans les différents milieux à la température ambiante de laboratoire et sans agitation.
- Pour notre revêtement, on l'a étudié dans les mêmes conditions en additionnant l'agitation.
- Pour le tracé des courbes de polarisation intensité – potentiel

<i>Vitesse de balayage (mV/S)</i>	<i>Domaine de balayage</i>
0.2	$\pm 250/ E_{ab}$

- Pour le tracé des courbes de résistance de polarisation

Vitesse de balayage (mV/S)	Surtension (mV)
0.2	$\pm 20/ E_{ab}$

- Pour la mesure de la SIE aux cours de l'immersion, une configuration classique à trois électrodes a été adoptée pour les échantillons. La perturbation appliquée est de ± 10 mV sur une gamme de fréquence qui s'étend de 0.1MHz à 10^{-2} Hz en raison de 10 points par décade, au potentiel libre de corrosion des échantillons. Le métal revêtu constitue notre électrode de travail, alors que notre électrode de référence est une électrode au calomel saturé en KCl. Comme électrode auxiliaire on a choisi une électrode de platine. Ensuite les différents diagrammes sont tracés sur le tableur ORIGIN 8.0 avant d'être modélisés en utilisant le logiciel EC-LAB.

III.6. Techniques expérimentales

III.6.1. Les méthodes électrochimiques stationnaires

L'étude de la corrosion fait appel à des méthodes électrochimiques. Elles ont pour principe de base d'étudier la corrosion en jouant sur l'intensité ou le potentiel de corrosion E_{corr} .

L'avantage des méthodes électrochimiques est la réalisation rapide des essais dont les principes sont basés sur la mesure de la densité de courant i en fonction du potentiel appliqué E à l'électrode de travail, seul l'étape la plus longue est mise en évidence, nous distinguons dans ce cas trois techniques :

III.6.1.1. Mesure du potentiel d'abandon (libre) $E=f(t)_{imm}$

Cette méthode consiste à suivre au cours du temps l'évolution du potentiel de l'échantillon plongé dans une solution corrosive. Elle permet de visualiser les phénomènes interfaciaux avant l'établissement de l'équilibre du système échantillon \ électrolyte.

Lorsqu'un métal est plongé dans un électrolyte quelconque, des ions métalliques vont passer en solution, le métal a tendance à se dissoudre et par conséquent à se corroder. Donc, le métal se charge négativement quand les ions positifs passent en solution.

Il prend un potentiel qui évolue en fonction du temps pour se stabiliser à une certaine valeur appelée : potentiel de corrosion ou de dissolution.

Cette mesure permet également de connaître la durée d'immersion nécessaire à l'établissement d'un régime stationnaire indispensable aux mesures potentiodynamiques ou d'impédance électrochimique [74,75].

Le potentiel de dissolution dépend de la nature du métal, du milieu agressif, de l'état de surface, de la concentration, et de la température. La figure (III.2) montre l'allure des courbes de l'évolution du potentiel en fonction du temps d'immersion.

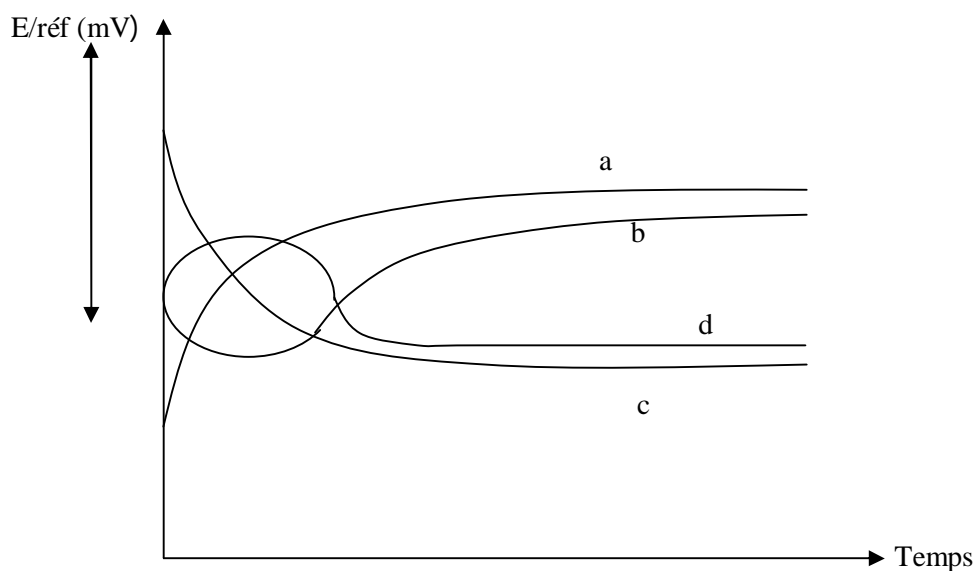


Figure III.2 : Les courbes type de l'évolution du potentiel d'abandon en fonction du temps d'immersion $E=f(t)$.

① **La courbe a :** la tension devient plus cathodique. Il y a formation d'un film protecteur dit film de passivation.

② **La courbe b :** passivation apparaissant après un début d'attaque.

③ **La courbe c :** mise en solution continue du métal, le potentiel devient moins noble.

④ **La courbe d :** disparition d'un film protecteur préexistant à l'immersion.

III.6.1.2. Courbe de polarisation potentiodynamique $i=f(E)$

Les courbes de polarisation potentiodynamiques représentent les variations de la densité de courant en fonction du potentiel.

Elles donnent des informations concernant l'aptitude à la corrosion et à la passivation d'un métal dans un électrolyte donné.

Ces méthodes présentent un double avantage, d'une part, elles permettent de déterminer la résistance de polarisation, et d'autre part, de déterminer le mécanisme de corrosion [75,76].

La forme des courbes de polarisation est très sensible aux conditions opératoires des essais telles que : la préparation d'électrode de travail (état de surface), la température, le pH, l'agitation,... etc.

La courbe de polarisation globale comprend deux domaines apparents :

- Le domaine cathodique.
- Le domaine anodique.

A partir de ces courbes, le courant de corrosion peut être déduit en utilisant la loi de Tafel ou l'équation de Stern et Geary (figure III.3) [76].

III.6.1.3. Détermination de la vitesse de corrosion

III.6.1.3.1. Droites de Tafel :

Le tracé des droites de Tafel est effectué loin de l'équilibre, dans ce cas on peut écrire :

$$\eta_a^A = b_a \log \frac{i}{i_0} \quad \text{et} \quad \eta_c^A = -b_c \log \frac{|i|}{i_0}$$

Si nous traçons $\log(i) = f(E)$ (figure III.3), nous mettons en évidence des parties linéaires correspondant à η_a^A et η_c^A dont les pentes sont b_a et b_c en rabattant le demi plan (E, I_a) sur le demi plan (E, I_c) , nous obtenons l'intersection des droites de Tafel donnant i_{corr} et E_{corr} .

On peut déterminer la densité du courant de corrosion i_{corr} à partir de la relation suivante :

$$i_{\text{corr}} = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2.3 (\beta_a + \beta_c)} \frac{\Delta I}{\Delta E}$$

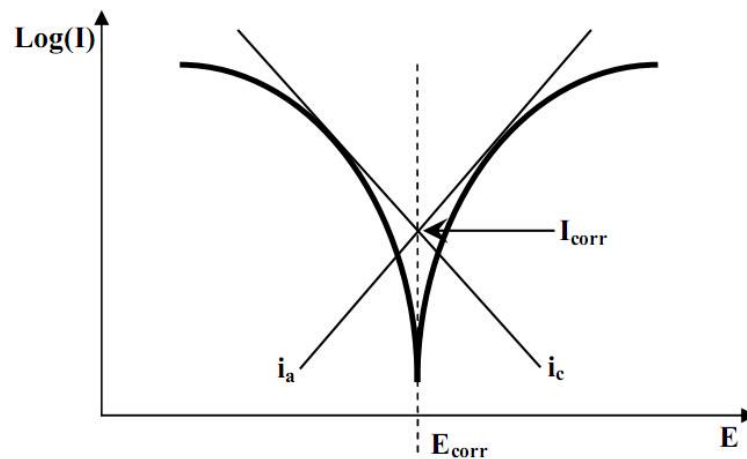


Figure III.3 : Courbe courant-tension donnant les droites de Tafel.

Cette représentation permet de déterminer (i_0 , β_a et β_c), paramètres très importants dans l'étude des phénomènes de corrosion mais aussi dans l'étude du mode d'action des inhibiteurs de corrosion [77,78].

III.6.1.3.2. La résistance de polarisation

Le principe de cette mesure consiste à tracer les courbes «intensité-potentiel» au voisinage du potentiel d'équilibre de l'échantillon concerné (figure III.4), la mesure de la pente au voisinage immédiat du potentiel de corrosion permet de déduire la résistance de polarisation :

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta I} \text{ en } (\Omega \cdot \text{cm}^2)$$

La vitesse de balayage du potentiel à laquelle est effectuée la perturbation aura aussi une grande influence. C'est pourquoi, il faut qu'elle soit la plus faible possible pour permettre aux réactions d'atteindre instantanément un état d'équilibre. Concrètement pour calculer une R_p , nous effectuons une mesure potentiodynamique avec une variation du potentiel de +20 mV ou +10 mV par rapport au potentiel de corrosion, à une vitesse de 0.2 mV/s et nous mesurons la densité de courant résultant [79,80].

La théorie électrochimique montre qu'en première approximation, cette résistance de polarisation (R_p) est inversement proportionnelle à la vitesse de la corrosion i_{corr} on a :

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2.3 (\beta_a + \beta_c) \cdot i_{\text{corr}}}$$

β_a et β_c sont respectivement les coefficients des droites de Tafel anodique et cathodique (figure III.4).

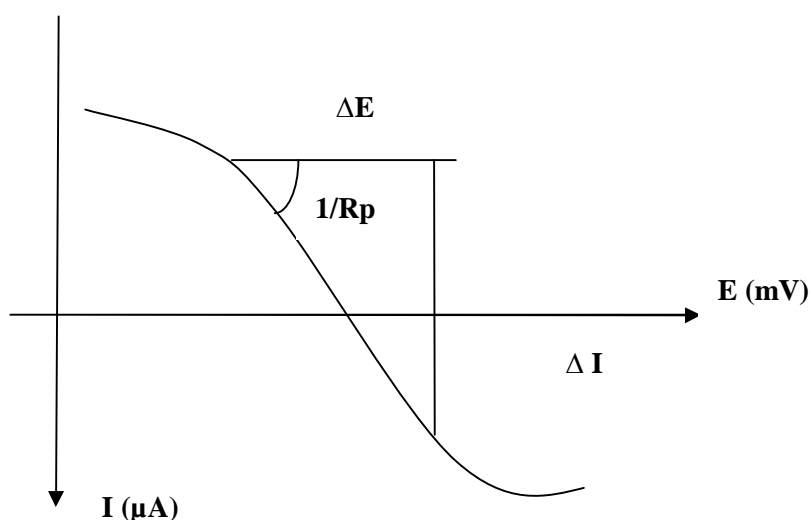


Figure III.4 : Courbe de polarisation linéaire.

III.7. Techniques non stationnaires

Les méthodes électrochimiques classiques présentent l'inconvénient de négliger certaines composantes caractéristiques de l'interface métal/solution et de ne pas pouvoir séparer et analyser les étapes élémentaires d'un processus complexe. L'utilisation des techniques transitoires devient alors indispensable [81,82].

III.7.1. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une méthode non-stationnaire qui permet d'avoir des informations sur les étapes élémentaires qui constituent le processus électrochimique globale.

La méthode consiste à introduire une perturbation au moyen d'un signal électrique alternatif (sinusoïdal) de faible amplitude et étudier la façon avec laquelle le système électrochimique répond à cette perturbation autour de l'état stationnaire [83,84].

Le signal d'entrée est donné par :

$$e = E \sin \omega \quad (\text{III.1})$$

Le signal de sortie est donné par :

$$i = I \sin (\omega t + \phi) \quad (\text{III.2})$$

Le rapport entre le signal de sortie et celui d'entrée transformé dans le plan de Laplace, définit la fonction de transfert qui est l'impédance ($Z=e/i$), cette impédance est une grandeur complexe pouvant être représentée dans le plan complexe par ses composantes, partie imaginaire ($-Z_{img}$) en fonction de la partie réelle ($Z_{Réel}$) paramétrées en fonction de ω . ($\omega = 2\pi f$) ou f désigne la fréquence en Hz.

$$Z = Z_{Réel} - j Z_{img} \quad (\text{III.3})$$

où $j = \sqrt{-1}$

Le module de l'impédance est la longueur du vecteur donné par :

$$|Z| = \sqrt{(Z_{Réel})^2 + (Z_{img})^2} \quad (\text{III.4})$$

La réponse en courant est également sinusoidale, superposée à un courant stationnaire mais déphasée d'un angle θ par rapport au potentiel. Inversement, un courant peut être imposé et le potentiel enregistré (figure III.5).

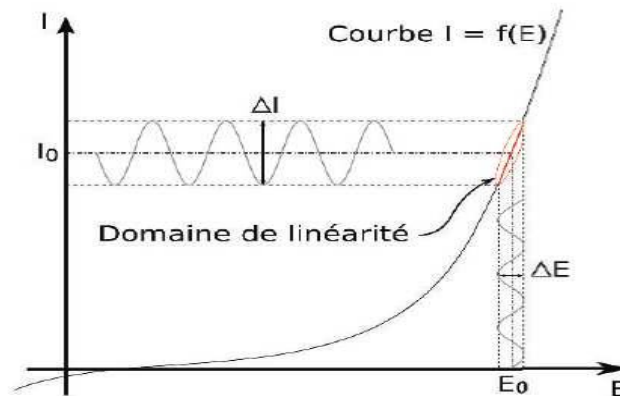


Figure III.5 : Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoidale.

L'angle (déphasage) entre l'axe des x et le vecteur définit la phase θ qui est donné par :

$$\tan \theta = Z_{Réel} / Z_{img} \quad (\text{III.5})$$

La représentation graphique d'une impédance dans le plan complexe pour différentes fréquences est appelée diagramme de Nyquist (figure III.6 b). Dans ce cas, la fréquence n'apparaît qu'indirectement sur le diagramme. Les diagrammes de Nyquist permettent de déterminer les paramètres R_e (résistance de l'électrolyte) et R_t (résistance

de transfert de charge), et de calculer la valeur de C_{dc} (capacité de la double couche).

Le diagramme de Bode par contre, consiste à porter le logarithme du module et l'angle de déphasage de l'impédance en fonction du logarithme de la fréquence (Figure III.6 c) [85,86].

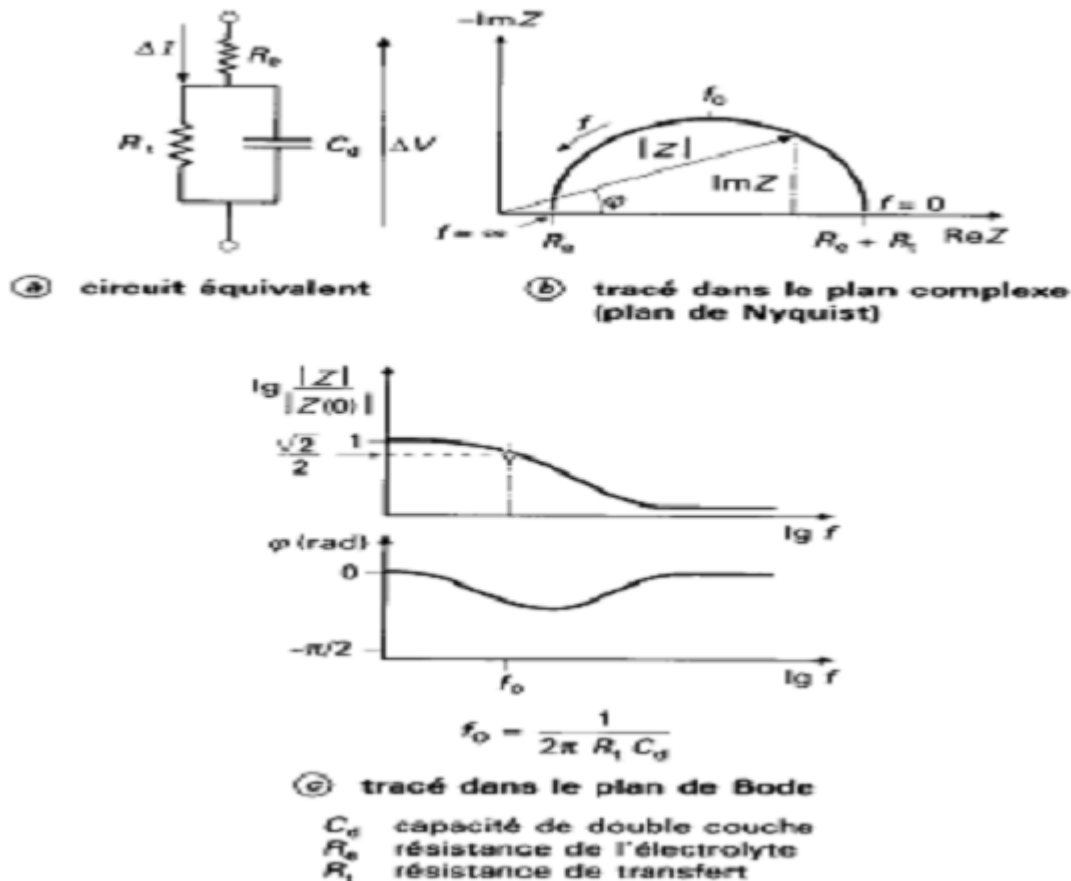


Figure III.6 : Différentes représentations d'une interface électrochimique en spectroscopie d'impédance électrochimique (a), diagramme de Nyquist(b), ou de Bode (c) [87].

III.7.1.1. Circuit équivalent

Dans certains cas, notamment lorsque les constantes de temps des étapes élémentaires sont mal découplées, il est utile de modéliser l'impédance d'un système électrochimique par celle d'un circuit électrique équivalent composé d'éléments simples : résistances, capacités, inductances ainsi que des éléments à phase constante (CPE) et des éléments de Warburg (liés aux phénomènes de diffusion) [75,85], ils interviennent comme intermédiaires de calcul destinés à faciliter l'obtention des constantes cinétiques. L'analyse en fréquence de l'impédance électrochimique permet de différencier divers phénomènes élémentaires en fonction de leur fréquence

caractéristique (ou constante de temps) [79].

III.7.1.1.1. Correspondance entre un élément simple d'un circuit équivalent et les phénomènes électrochimiques

Le circuit de la figure III.7.b comprend les éléments qui permettent de déterminer la tenue à la corrosion d'un acier en contact avec l'électrolyte. Il est composé d'une résistance correspondant à celle de l'électrolyte R_e , de la capacité de la double couche C_d et de la résistance de transfert de charge R_{tc} .

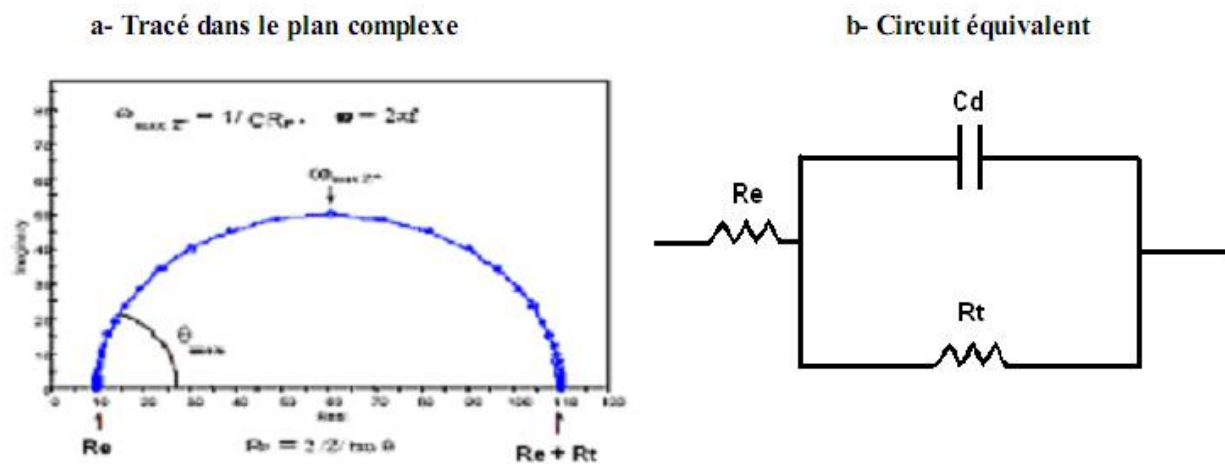


Figure III.7 : (a) tracé dans le plan complexe d'impédance d'une interface électrochimique, (b) Circuit équivalent [88].

$$Z(W) = Z' - jZ''$$

L'impédance électrochimique traduit la contribution électrochimique du système à la réponse électrique observée [89]. Elle comprend toujours une résistance au transfert d'ions et d'électrons impliquée dans la dissolution, appelée résistance de transfert de charge R_t , en série avec des résistances de concentration.

L'impédance totale du circuit représentée dans la figure III.7 peut s'écrire sous la forme suivante :

$$\left[Z' - \left(R_e + \frac{R_t}{2} \right)^2 \right] + (Z'')^2 = \left(\frac{R_t}{2} \right)^2$$

Qu'est l'équation d'un cycle de rayon $R_t/2$ centré à $(R_e + R_t/2)$ sur l'axe réel.

III.7.1.1.2. Adsorption à l'électrode

Les réactifs, les produits de réaction et les inhibiteurs de corrosion peuvent s'adsorber sur l'électrode. D'un point de vue électrique, les possibilités de recouvrement sont décrites par des capacités. Les phénomènes d'adsorption sont à l'origine de l'existence d'un deuxième demi cercle aux basses fréquences (figure III.8).

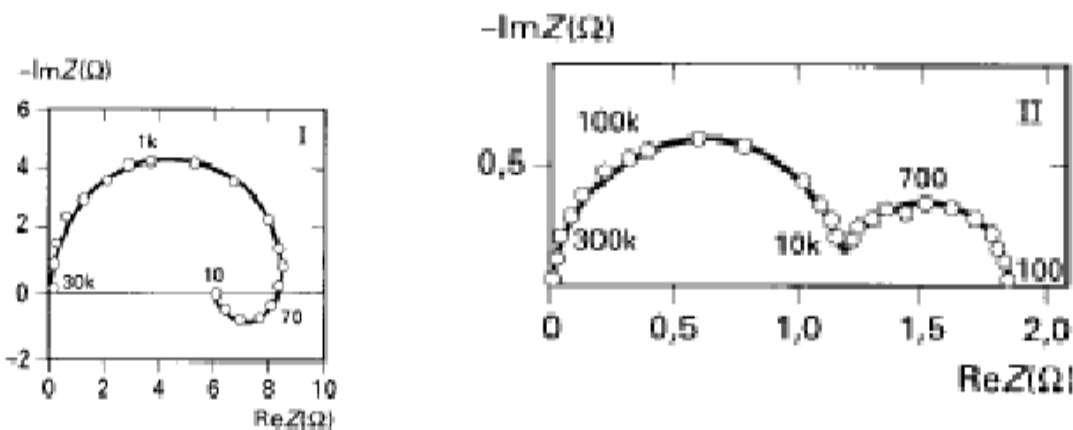


Figure III.8 : Diagramme d'impédance dans le cas des réactions hétérogènes avec adsorption [86].

III.7.1.1.3. Diffusion

La diffusion des espèces dans une solution d'électrolyte est un phénomène lent, donc mesurable à basse fréquence. Pour une perturbation sinusoïdale du potentiel, le phénomène de diffusion se traduit par l'intervention d'une résistance au transfert de masse et dont l'expression en fonction de la fréquence angulaire est :

$$Z_w = (1 - j) \sigma 2 \pi f^{-\frac{1}{2}}$$

où σ désigne le coefficient de Warburg. A noter que l'impédance de Warburg demeure l'impédance de diffusion minimale. Dans le plan complexe, elle est représentée par une droite à 45° des axes (figure III.9) [90].

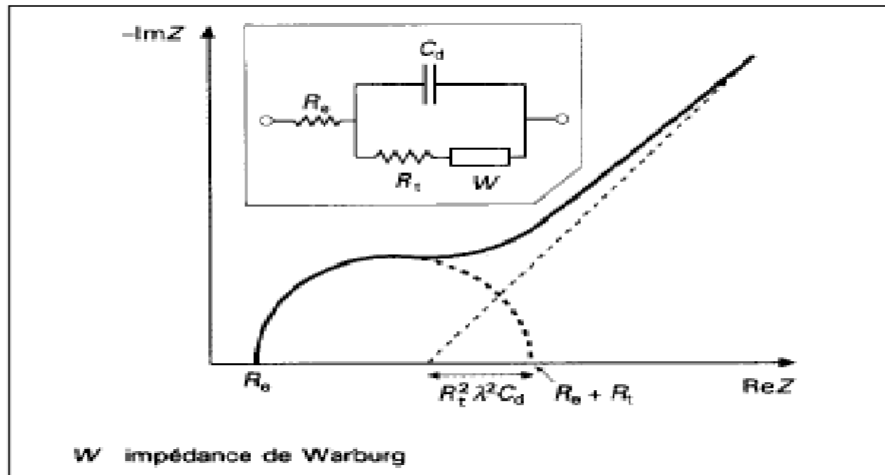


Figure III.9 : Impédance du circuit équivalent de Randles: cas d'une couche de diffusion d'épaisseur infinie [86].

III.7.1.2. Les avantages et les inconvénients de la SIE

III.7.1.2.1. Avantages

Les techniques de polarisation linéaire sont valables pour les métaux nus dans beaucoup de situations, elles demeurent défectueuses pour l'évaluation des revêtements organiques déposés sur des métaux. La SIE résout ces problèmes.

La technique d'impédance électrochimique apporte une analyse plus complète au pouvoir protecteur des revêtements, comparativement aux méthodes stationnaires, puisqu'elle permet de séparer les mécanismes de cinétiques différentes. Les caractéristiques physiques du film protecteur peuvent, en particulier, être distinguées du mécanisme de transfert de charge intervenant à l'interface substrat/électrolyte et quantifiées en fonction des différents paramètres imposés au système.

III.7.1.2.2. Inconvénients

L'inconvénient majeur de l'impédance électrochimique réside dans l'interprétation des résultats, car il est parfois difficile de trouver le circuit électrique équivalent correspondant le mieux à l'interface électrode/solution. Un circuit idéal n'est pas toujours adéquat pour décrire la réponse électrique du système [91,92].

III.8. Analyses de surface

La microscopie optique est utilisée en métallurgie et en métallographie pour examiner la structure d'un métal et pour l'observation macroscopique des surfaces de l'électrode après immersion dans la solution agressive. Les observations ont été réalisées à l'aide d'un microscope de type LEIKA avec un grossissement de 200X.

Chapitre IV

Résultats et discussions

Dans ce chapitre nous avons étudié le comportement de l'acier non revêtu et revêtu dans les différents milieux salins.

Pour ce faire, nous avons utilisé les techniques électrochimiques communément employées :

- ✚ Le tracé des courbes potentiel-temps.
- ✚ Le tracé des courbes de résistance de polarisation-temps.
- ✚ Le tracé des courbes intensité-potentiel.
- ✚ La mesure de la SIE.

Partie 1

IV.1. Etude du comportement à la corrosion des revêtements de cermet par les techniques stationnaires

IV.1.1. Etude du comportement de l'acier à l'état non revêtu dans différents milieux

IV.1.1.1. Evolution du potentiel d'abandon de l'acier non revêtu dans les différents milieux aqueux

Afin de voir l'évolution globale du potentiel d'abandon en fonction du temps, nous avons effectué une série de mesures qui consiste à immerger l'échantillon (acier non revêtu) pendant 1h dans les différents milieux d'étude. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure (IV.1).

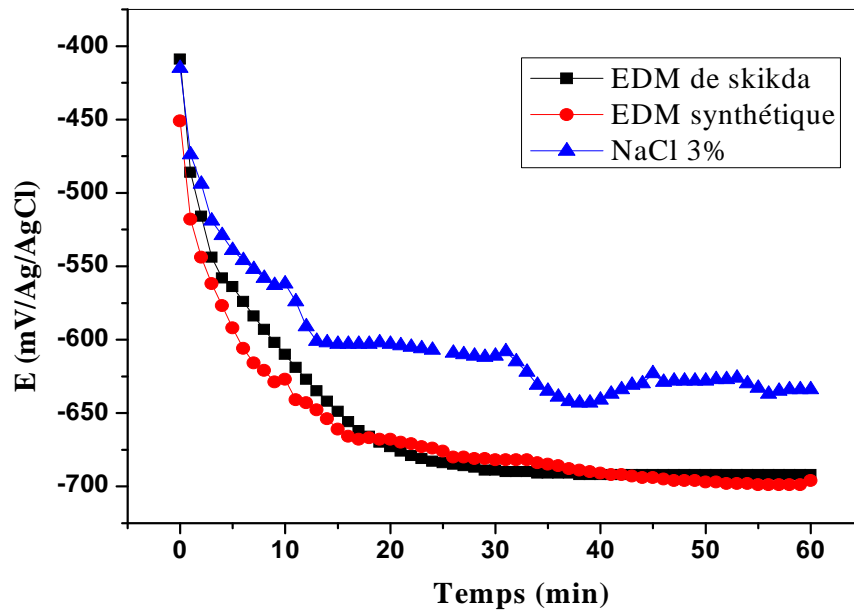


Figure (IV.1) : Evolution du potentiel d'abandon en fonction du temps d'immersion de l'acier non revêtu immergé dans différents milieux.

Pour mieux expliquer l'évolution de E_{ab} , nous avons découpé la courbe en deux zones (fig IV.2 a et fig IV.2 b).

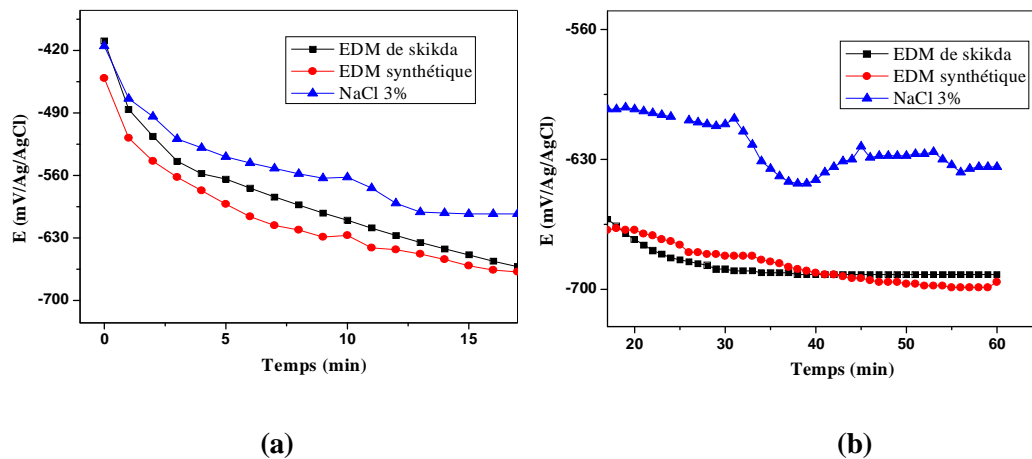


Figure IV.2 : Evolution du potentiel en fonction du temps : (a) pendant les premières 20 min, (b) après 20 min d'immersion.

Discussion

Les valeurs du potentiel libre de corrosion en fonction du temps rapportées sur la courbe (figure IV.1) montrent que les valeurs des potentiels deviennent de plus en plus négatives quelque soit le milieu d'étude.

Avant 20 min, les valeurs de potentiel pour l'acier immergé dans l'eau de mer naturelle sont plus nobles devant celui de l'eau de mer synthétique, cela peut être expliqué par la présence des organismes vivants dans l'eau de mer naturelle qui jouent le rôle d'inhibiteur de la corrosion.

Après 20 min, l'ordre de déplacement de potentiel est inversé pour l'eau de mer et l'eau de mer synthétique grâce à l'absence des éléments mineurs (sels dissouts) dans l'eau de mer synthétique favorisant la corrosion dans l'eau de mer naturelle.

Après 40 min d'immersion, le potentiel atteint des valeurs quasi-stationnaires de l'ordre de : -692, -691, -641 pour l'eau de mer, eau de mer synthétique, NaCl 3% respectivement. Au delà de cette durée, nous pouvons dire que l'électrode se trouve au potentiel d'abandon. Donc, le métal est en équilibre dynamique

Le déplacement du potentiel vers des valeurs moins nobles est expliqué par la dissolution du métal sous l'action de l'agressivité du milieu liée à la quantité d'oxygène et les sels dissous qui attaquent le métal en provoquant la formation des oxydes sur la surface du substrat.

Nous remarquons que l'allure de la courbe obtenue dans la solution d'eau de mer synthétique est semblable à celle obtenue dans l'eau de mer naturelle. En effet, nous constatons un léger déplacement vers le bas pour ces deux courbes par rapport à l'autre de NaCl 3% ; ce qui nous permet de déduire que l'eau de mer naturelle est plus agressive. Cela peut être attribué aux propriétés physico-chimiques de l'eau de mer tel que les sels minéraux dissous, les matières en suspension, les gaz dissous et les matières organiques vivantes, etc.

IV.1.1.2. Courbe de polarisation $\log(i) = f(E)$

Les courbes de polarisation $\log(i) = f(E)$ obtenues pour l'acier non revêtu dans les différents milieux sont représentées sur la figure (IV.3).

Les valeurs d' i_{corr} et E_{corr} sont rassemblées dans le tableau (IV.1).

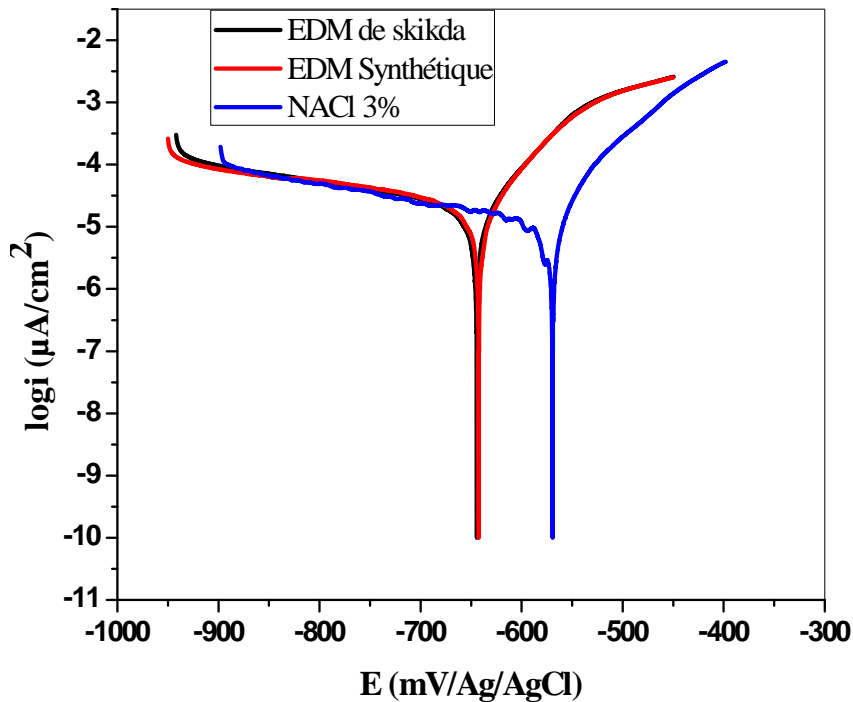


Figure (IV.3) : Courbes de polarisation $\log i = f(E)$ pour l'acier non revêtu dans différents milieux.

Tableau (IV.1) : Valeurs des paramètres de corrosion déterminées par la méthode des droites de Tafel dans différents milieux pour l'acier non revêtu.

	<i>EDM de Skikda</i>	<i>EDM Synthétique</i>	<i>NaCl 3%</i>
$E_{corr} (i=0)$ <i>mV/(Ag/AgCl)</i>	-644.8	-642.8	-569.7
$i_{Corr} (\mu A/cm^2)$	3.4861	4.5783	2.4894
$V_{corr} (mm/an)$	253.4	290.9	150.25

Discussion

D'après l'allure des courbes de polarisation $\log i = f(E)$ de la figure (IV.3), nous pouvons tirer les remarques suivantes :

- L'acier 35CD4 présente un comportement dans la solution de l'eau de mer synthétique très comparable à celui de l'eau de mer naturelle.

- Pour la solution de NaCl 3%, on constate un déplacement de potentiel de corrosion vers une valeur plus noble par rapport aux deux autres. Cela, peut être attribué à l'agressivité élevée de l'eau de mer liée à la conductivité élevée qui facilite la circulation des courants de corrosion.
- Dans la zone anodique, on remarque une variation de la pente anodique à haute surtension pour NaCl 3% vers une gamme de densité de courant plus élevée par rapport l'eau de mer et l'eau de mer synthétique ; peut être expliqué par la formation d'une couche de produits de corrosion ; généralement CaCO_3 dans l'eau de mer et l'eau de mer synthétique qui empêche le courant de corrosion de remonter.

Ces résultats sont confirmés par les valeurs d' i_{corr} , V_{corr} . On remarque que la vitesse de corrosion est proportionnelle au courant de corrosion. D'ailleurs ces résultats confirment ceux obtenus avec le potentiel libre.

IV.1.2. Influence du revêtement

Le revêtement que nous avons utilisé est plus noble que le substrat (acier au carbone). Pour cela, avant d'étudier le comportement de notre revêtement on va faire une comparaison des courbes de potentiel libre et de polarisation de l'acier non revêtu et celle de revêtu dans chaque milieu (EDM, EDM Synthétique, NaCl 3%).

IV.1.2.1. Dans l'eau de mer

IV.1.2.1.1. Evolution du potentiel d'abandon

La figure (IV.4) regroupe les résultats obtenus de l'évolution du potentiel pour l'acier non revêtu et revêtu pendant une heure d'immersion.

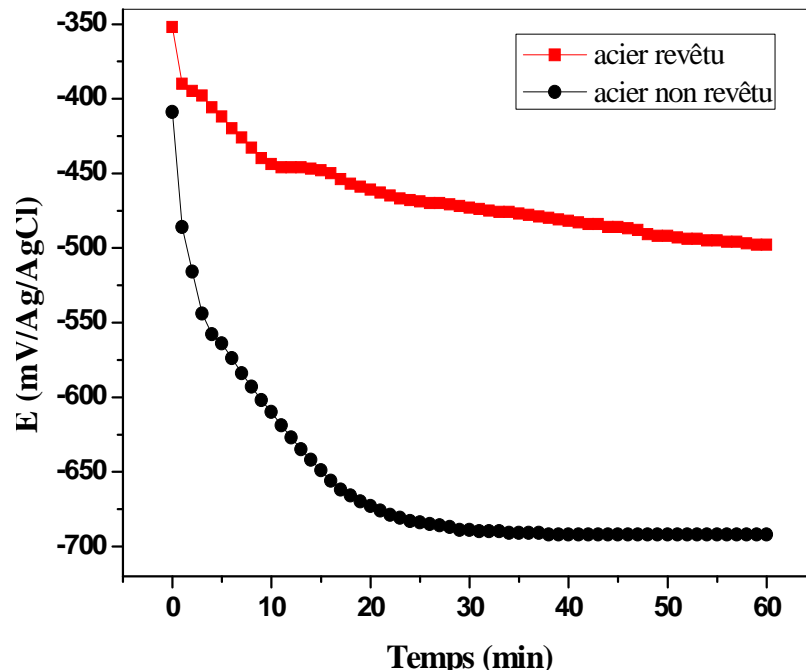


Figure IV.4 : Evolution du potentiel d'abandon de l'acier non revêtu et revêtu dans l'eau de mer.

Discussion

D'après les résultats obtenus, nous soulignons une différence très importante entre les deux allures. En effet, pour l'acier au carbone, nous constatons que les valeurs de potentiel deviennent de plus en plus négatives ce qui correspond à une attaque continue du substrat par l'eau de mer. D'un autre côté, on remarque un léger déplacement du potentiel de l'acier revêtu vers des valeurs moins nobles.

Après 15 minute, le potentiel d'abandon de l'acier revêtu devient relativement stable (-448 mV/Ag/AgCl), tandis que pour l'acier au carbone le potentiel se stabilise après 40 min (-692 mV/Ag/AgCl).

Cet état de fait, nous permet de déduire que la dissolution de l'acier au carbone est plus rapide, en d'autres termes moins résistant dans l'eau de mer que celui de l'acier revêtu.

IV.1.2.1.2. Courbe de polarisation $\log(i) = f(E)$

Sur la figure (IV.5), nous avons porté les courbes de polarisation dans l'eau de mer du substrat et de l'acier revêtu.

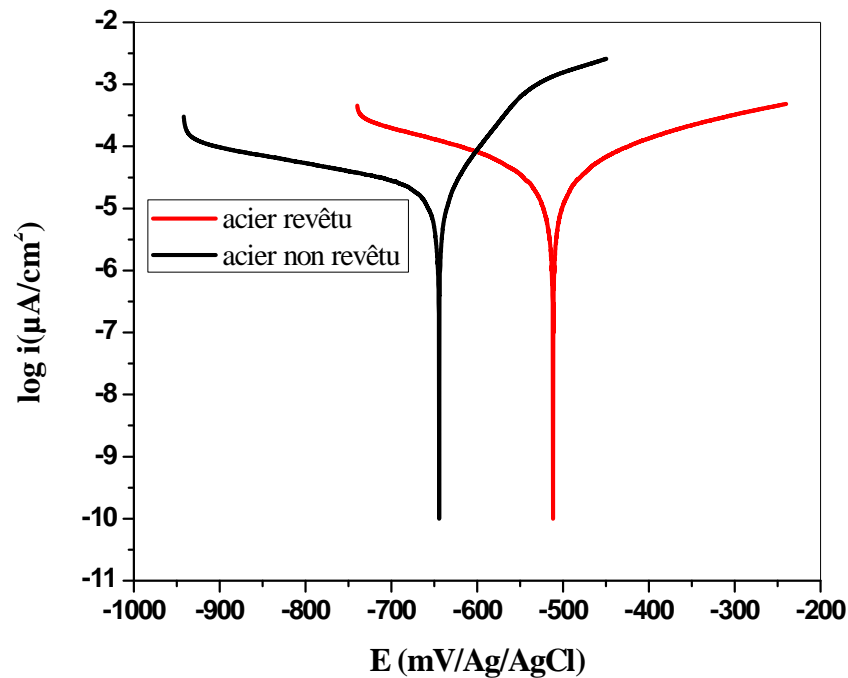


Figure IV.5 : *Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier non revêtu et de l'acier revêtu dans l'eau de mer.*

Discussion

A l'analyse des courbes de la figure (IV.5), nous observons un déplacement du potentiel de corrosion du revêtement vers une valeur plus noble par rapport à l'acier non revêtu, cela indique que la matrice métallique CoCr du revêtement composite est plus noble dans l'eau de mer.

Dans la zone cathodique, le palier associé à la réduction de l'oxygène dissous apparaît dans la même gamme de densité de courant pour le revêtement et l'acier non revêtu. Cela veut dire que la réaction cathodique est presque similaire pour le revêtement et le substrat mais avec une diminution de la cinétique de cette dernière. Ceci peut être compensé par l'augmentation des sites actifs impliqués dans cette réaction.

Dans la zone anodique, la forme de la pente pour l'acier non revêtu est semblable à celle du revêtement. Dans un premier temps, les deux pentes à faible surtension anodique sont très proches. Cela peut être lié à l'infiltration de l'électrolyte à travers les pores du revêtement en provoquant une dégradation locale du substrat. Après, une modification importante de la pente du revêtement aux fortes surtensions

anodiques qui est attribuée à la modification de la composition de l'électrolyte dans les pores et de l'accumulation de produits de corrosion de l'acier qui devraient affecter les échanges ioniques vers la partie intérieure des pores.

D'après la littérature [93], la matrice de cobalt peut subir une corrosion uniforme dans des solutions au pH proche de la neutralité ou légèrement basique. Enfin, l'ajout de faible quantité en chrome améliore sensiblement sa résistance à la corrosion, favorisant ainsi la passivation du revêtement en milieu marin (pH=8.2).

IV.1.2.2. L'eau de mer synthétique

IV.1.2.2.1. Evolution du potentiel d'abandon

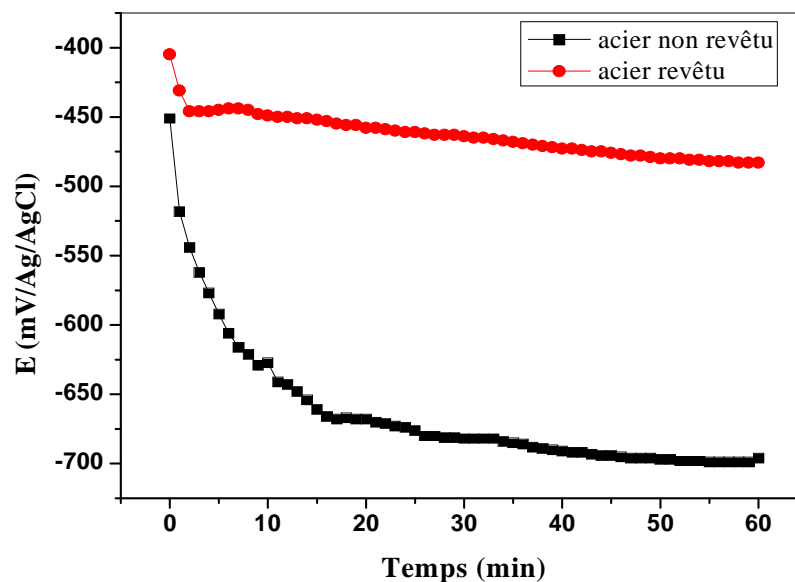


Figure IV.6 : Evolution du potentiel d'abandon de l'acier non revêtu et revêtu dans l'eau de mer synthétique.

Discussion

L'évolution des valeurs de potentiel pour l'acier non revêtu et revêtu dans l'eau de mer synthétique est similaire à celles observées dans le cas précédent (figure IV.4) où l'acier revêtu présente des valeurs de potentiel plus nobles que celles de l'acier non revêtu ; cela nous confirme le comportement meilleur du revêtement de cermet dans l'eau de mer synthétique devant celui du substrat.

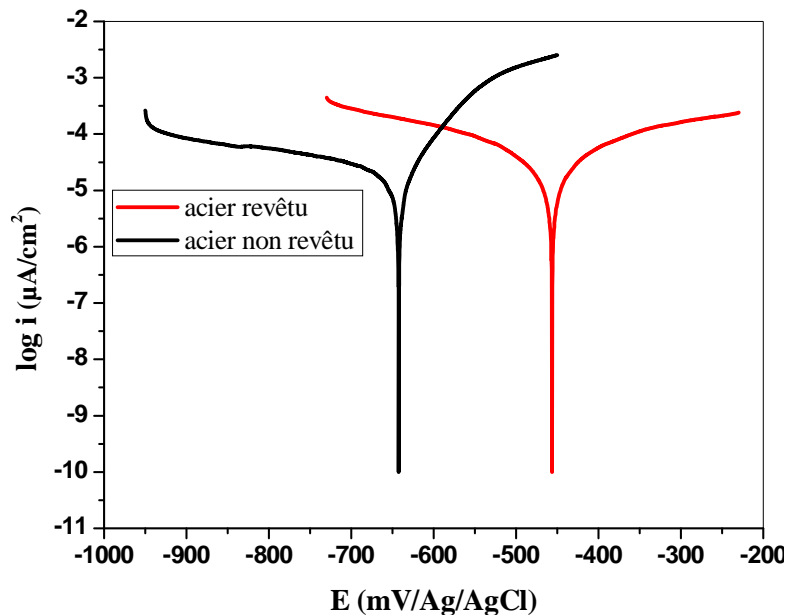
IV.1.2.2.2. Courbe de polarisation $\log(i) = f(E)$ 

Figure IV.7 : *Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier non revêtu et de l'acier revêtu dans l'eau de mer synthétique.*

Discussion

D'après l'allure de la courbe, nous remarquons un anoblissement du potentiel pour l'acier revêtu par rapport à celui non revêtu, ceci provenant du fait que la matrice métallique Co Cr du revêtement composite est plus noble en eau de mer artificielle.

Les courbes de polarisation cathodique correspondantes à l'acier non revêtu et à l'autre revêtu montrent que :

La couche de revêtement de cermet exerce une influence négligeable sur la réaction de réduction d'oxygène.

La comparaison entre les deux courbes de polarisation anodique du substrat et de l'acier revêtu montre que la pente initiale à faible surtension anodique de l'acier revêtu est très proche de celle de l'acier ; ce qui correspond à une dissolution locale du fer à travers les pores du revêtement. Aux fortes surtensions anodiques, nous constatons une modification de la pente de la courbe de l'acier revêtu en limitant le courant de corrosion d'augmenter ; cela peut être expliqué par la modification de la composition de l'électrolyte dans les pores et de l'accumulation de produits de

corrosion de l'acier qui devraient affecter les échanges ioniques vers la partie intérieure des pores. Ainsi, dans la gamme de potentiel anodique étudié, la corrosion du liant métallique n'a pas été détectée.

IV.1.2.3. Dans NaCl 3%

IV.1.2.3.1. Evolution du potentiel d'abandon

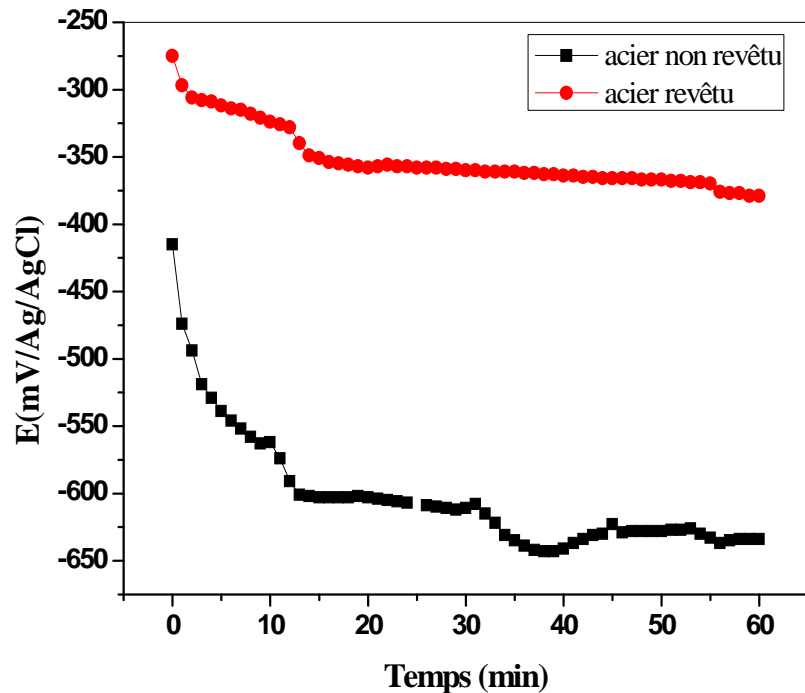


Figure IV.8 : Evolution du potentiel d'abandon de l'acier non revêtu et revêtu dans NaCl 3%.

Discussion

L'allure générale de la courbe est presque similaire aux deux précédentes (fig IV.4, fig IV.6) ; nous notons un déplacement du potentiel vers des valeurs moins nobles pour l'acier non revêtu devant celui revêtu.

Après 15 min, le potentiel libre pour l'acier revêtu devient presque stable, contrairement à l'acier non revêtu qui présente une stabilisation momentanée durant 15 min, puis le potentiel tend vers des valeurs plus électro-négatives. Ensuite, il prend des valeurs plus nobles. Enfin, il se stabilise à la valeur -641 mV ; nous pensons que cela est dû à la formation d'une couche d'oxyde plus ou moins stable à la surface de

l'acier ; la couche des produits de corrosion peut être poreuse ou détruite après un certain temps provoquant l'attaque du substrat.

Ces résultats témoignent du rôle que joue le revêtement sur la résistance à la corrosion.

IV.1.2.3.2. Courbe de polarisation $\log(i) = f(E)$

La comparaison entre les courbes de polarisation enregistrées sur l'acier non revêtu et revêtu est illustrée par la figure (IV.9).

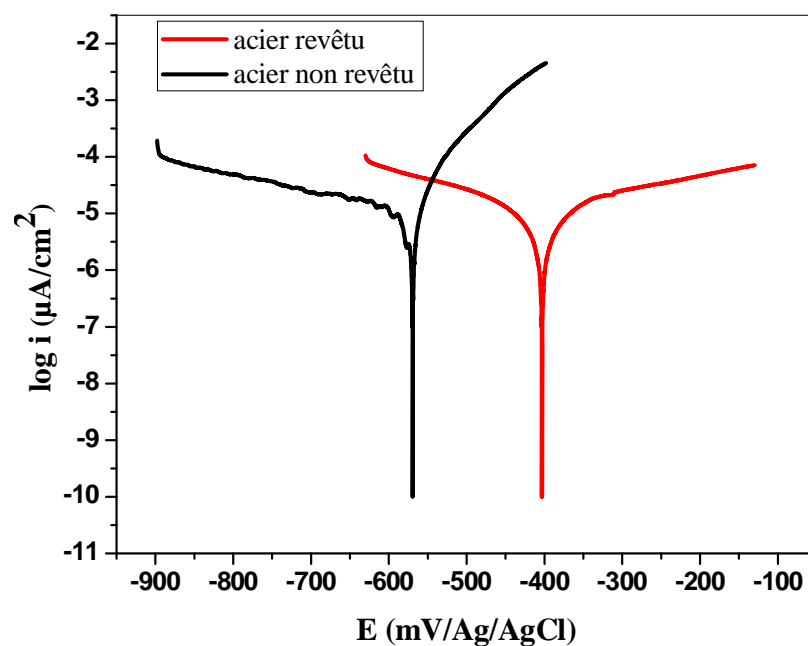


Figure IV.9 : Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier non revêtu et de l'acier revêtu dans NaCl 3%.

Discussion

Comme vu sur la figure, E_{CORR} du revêtement est plus positif que celui du substrat ; cela veut dire que le revêtement est plus noble que l'acier au carbone, et donc la corrosion du substrat peut avoir lieu préférentiellement au revêtement.

En revanche, la densité de courant de corrosion pour le substrat est plus élevée que celle du revêtement, confirmant ainsi le comportement meilleur du revêtement devant celui de l'acier nu dans NaCl 3%.

Dans la zone cathodique, un domaine de cinétique de diffusion est marqué pour le revêtement que pour l'acier mais avec un ralentissement de ce dernier qui peut être compensée par l'augmentation des sites actifs impliqués dans cette réaction ; cela peut être expliqué par la création d'une cellule galvanique à l'interface revêtement/substrat qui accélère la corrosion du substrat.

La couche de revêtement de cermet peut retarder la réaction anodique seulement à haute surtension anodique ; qui est dû probablement au colmatage partiel des pores, limitant ainsi le courant d'attaque.

Guilemany et al. [94] ont attribué la résistance supérieure du revêtement WC-12Co nanostructurée HVOF dans une solution de NaCl 3%, à leur faible porosité.

Le chrome dans le liant de cobalt améliore la résistance à la corrosion dans un environnement salin [95,96,97], leur capacité de passivation va réduire les forces de corrosion galvanique du couple WC CO-Cr en comparaisant avec WC CO [96].

Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus dans nos expériences.

IV.1.3. Etude du comportement de l'acier revêtu dans différents milieux

IV.1.3.1. Influence du milieu

IV.1.3.1. 1. Evolution du potentiel d'abandon de l'acier revêtu dans les différents milieux aqueux

On suit en fonction du temps, l'évolution du potentiel libre de l'acier revêtu dans les différents milieux d'étude.

Les essais que nous avons réalisés pour l'acier revêtu dans les différents milieux, sont illustrés par la figure (IV.10).

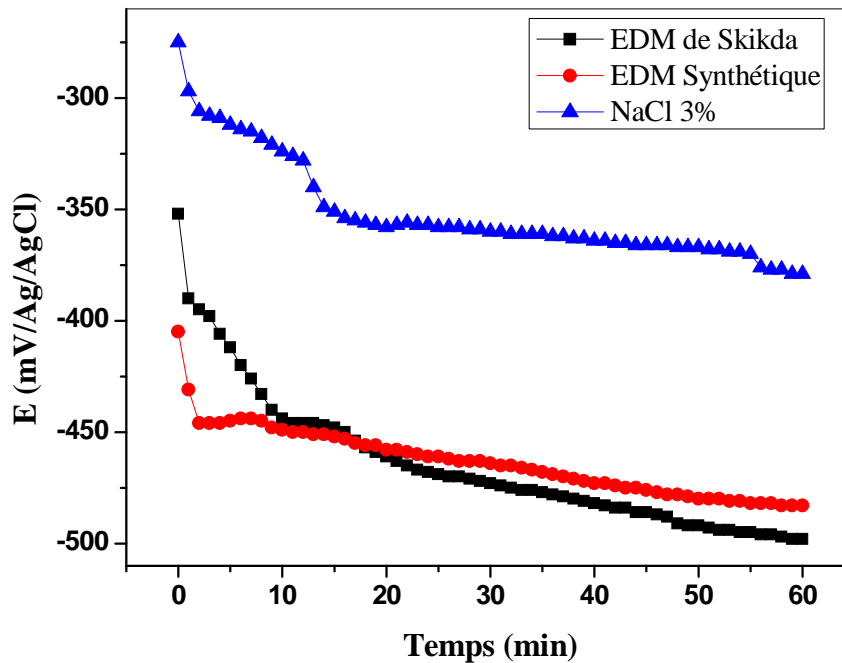


Figure (IV.10) : *Courbes de l'évolution du potentiel d'abandon en fonction du temps de l'acier revêtu immergé dans différents milieux.*

Discussion

La figure (IV.10) montre que l'évolution du potentiel varie d'un milieu à l'autre pour l'acier revêtu.

L'allure des courbes, nous montre que le potentiel tend vers des valeurs moins nobles dans les différents milieux, ce qui indique une certaine dégradation du substrat sous l'effet galvanique à l'interface.

Le taux de la dissolution varie selon le milieu d'étude. Nous constatons un taux plus élevé dans l'eau de mer naturelle et dans l'eau de mer synthétique devant celui dans NaCl 3% avec un léger déplacement négatif pour l'eau de mer naturelle ; ces résultats nous confirment que l'eau de mer naturelle est plus agressive que NaCl 3%.

Avant 15 min, nous notons un anoblissement de potentiel dans l'eau de mer naturelle devant celui de la synthétique à cause de l'effet d'inhibition, dû à la présence des organismes vivants dans l'eau de mer naturelle.

Après 15 min, nous notons un inversement de l'allure du potentiel entre l'eau de mer naturelle et l'eau de mer synthétique dont la cause est l'absence des éléments

mineurs dans l'eau de mer synthétique favorisant la corrosion dans l'eau de mer naturelle.

IV.1.3.1.2. Courbe de polarisation $\log(i) = f(E)$

La figure (IV.11) représente les courbes de polarisation enregistrées pour l'acier revêtu dans les différents milieux. Les paramètres électrochimiques extrapolés par les droites de Tafel sont illustrés dans le tableau (IV.2).

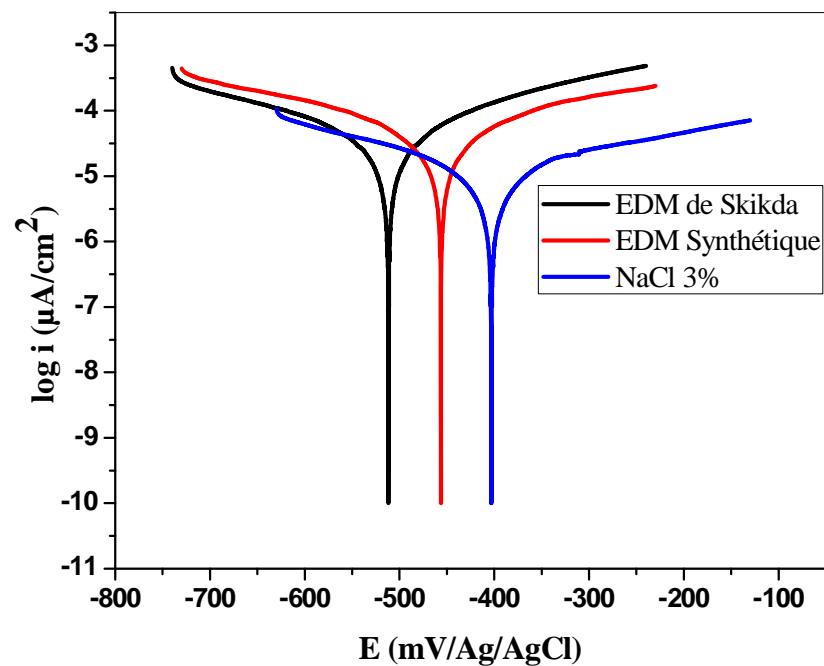


Figure (IV.11) : Courbes de polarisation $\log i = f(E)$ pour l'acier revêtu dans différents milieux.

Tableau (IV.2) : Valeurs des paramètres déterminés par la méthode des droites de Tafel dans les différents milieux pour l'acier revêtu

	<i>EDM de Skikda</i>	<i>EDM Synthétique</i>	<i>NaCl 3%</i>
$E (i=0)$ <i>mV/(Ag/AgCl)</i>	-515	-457	-403.5
i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	1.7003	1.6263	0.6509
V_{corr} ($\mu m/an$)	19.88	19.02	7.613

Discussion

La figure (IV.11) rassemble les courbes de polarisation de l'acier revêtu enregistrées dans les différents milieux. Ces courbes tracées dans les mêmes conditions présentent des différences entre les valeurs de vitesse de corrosion et entre les potentiels à courant nul. L'augmentation de la densité de courant s'accompagne d'une augmentation de la vitesse de corrosion.

Nous enregistrons une vitesse de corrosion moins élevée dans NaCl 3% que dans les autres milieux,

Pour les trois milieux, l'allure générale des courbes est similaire, elle permet de distinguer deux domaines anodique et cathodique.

La comparaison entre les courbes cathodiques des trois milieux montre que :

Les courbes dans l'eau de mer synthétique et dans l'eau de mer naturelle présentent des paliers cathodiques analogues alors que dans NaCl 3% se situe dans une gamme de densité de courant cathodique plus basse.

Dans la partie anodique, la pente correspondant aux faibles surtensions anodiques est semblable dans l'eau de mer naturelle et l'eau de mer synthétique mais elle est un peu descendante dans NaCl 3%. Dans les hautes surtensions anodiques, nous notons une légère différence de la pente entre l'eau de mer naturelle et l'eau de mer synthétique avec un décalage en bas de celle de NaCl 3%.

L'ensemble de ces résultats nous confirme l'agressivité élevée de l'eau de mer naturelle par rapport à NaCl 3% et le rôle joué par les éléments mineurs dans l'eau de mer naturelle.

IV.1.3.2. Influence de l'agitation

Nous avons étudié l'influence de l'agitation sur le comportement du revêtement de cermet dans les différents milieux en suivant l'évolution du potentiel d'abandon et en traçant les courbes de polarisation.

IV.1.3.2. 1. Dans l'eau de mer

IV.1.3.2. 1. 1. Evolution du potentiel d'abandon

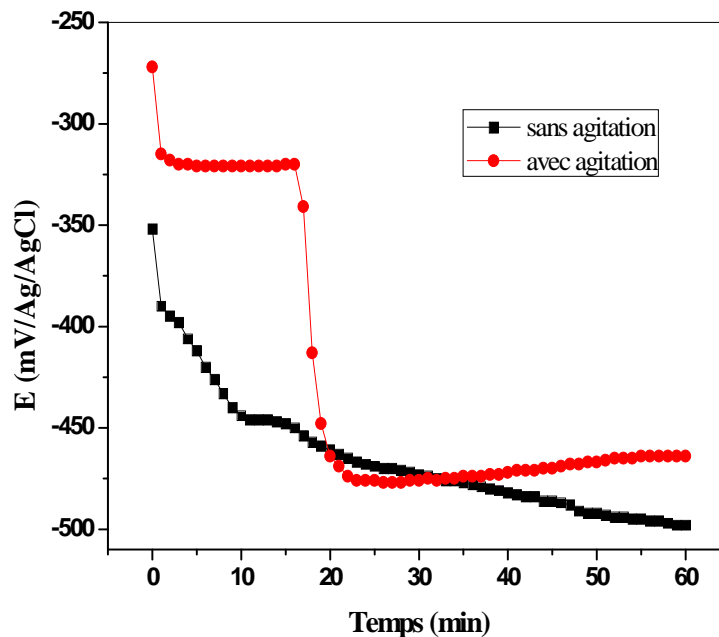


Figure (IV.12) : Courbes de l'évolution du potentiel d'abandon en fonction du temps de l'acier revêtu immergé dans l'eau de mer agitée et non agitée.

Discussion

L'allure de la courbe (IV.12) montre que les valeurs de potentiel en fonction du temps deviennent de plus en plus négatives dans les deux milieux (agitée et non agitée).

Au début, l'acier revêtu immergé dans l'eau de mer agitée présente une valeur de potentiel plus noble que dans celle non agitée.

Durant les premières 15 min, les valeurs de potentiel de notre échantillon restent relativement stables dans l'eau de mer agitée contrairement au milieu non agité où elles deviennent de plus en plus négatives ; cela est dû probablement à la formation des bulles d'air dans l'eau de mer agitée, qui bloquent le passage des ions dans l'interface électrolyte-échantillon.

Après 15 min, le potentiel dans l'eau de mer agitée tend brusquement vers des valeurs moins nobles ; cela serait dû au phénomène de corrosion érosion en présence de cavitation.

Après 20 min, le potentiel dans l'eau de mer agitée prend des valeurs moins nobles devant celles dans le milieu non agité et ce jusqu'à 30 min. Au delà de cette durée, les valeurs de potentiel dans le milieu agité deviennent plus nobles que dans celui non agité.

Ces résultats peuvent être expliqués par la nature de la couche du produit de corrosion formée durant la stabilité du potentiel libre

IV.1.3.2. 1.2. Courbe de polarisation $\log(i) = f(E)$

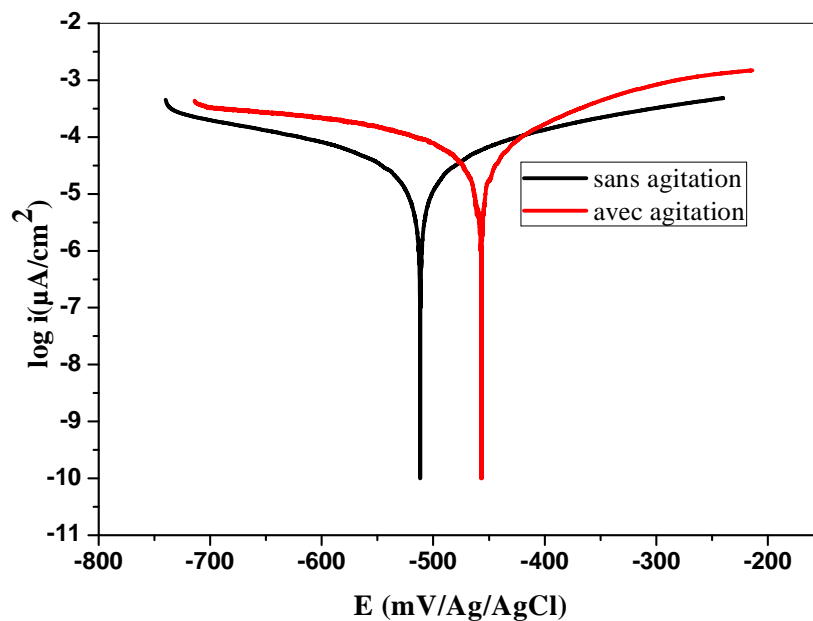


Figure IV.13 : Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier revêtu dans EDM en présence et en absence de l'agitation.

Tableau IV.3 : Paramètres électrochimiques de l'acier revêtu dans EDM sans et avec agitation

	$i_{corr} (\mu A/cm^2)$	$V_{corr} (\mu m/an)$
<i>Sans agitation</i>	1.7003	19.88
<i>Avec agitation</i>	6.4759	21

Discussion

L'examen des résultats (figure IV.13, tableau IV.3) obtenus permet de déduire :

- La turbulence du milieu va augmenter la vitesse de corrosion en diminuant leur résistance à la corrosion.
- Une variation de la pente anodique pour le milieu agité aux faibles et aux hautes surtensions.

Nous pouvons attribuer ces observations à l'augmentation du taux de corrosion galvanique à l'interface revêtement/substrat due au mouvement de l'électrolyte lui-même, ou bien aux sels présents dans l'eau de mer qui pénètrent rapidement à travers les défauts du revêtement en accélérant l'attaque du substrat dans le milieu agité.

IV.1.3.2. 2. Dans L'eau de mer synthétique

IV.1.3.2. 2.1. Evolution du potentiel d'abandon

La figure IV.14 représente le suivi de potentiel libre pendant 1h de l'acier revêtu dans l'eau de mer synthétique avec et sans agitation.

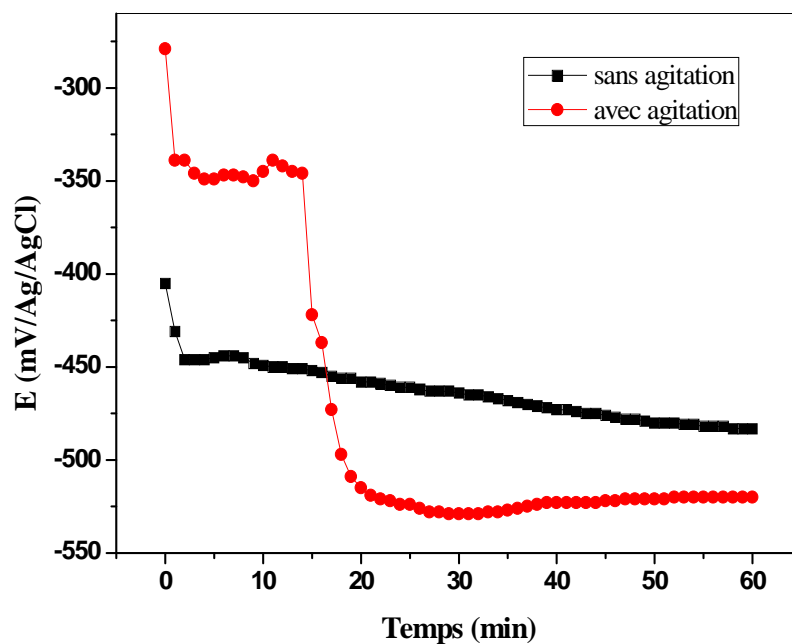


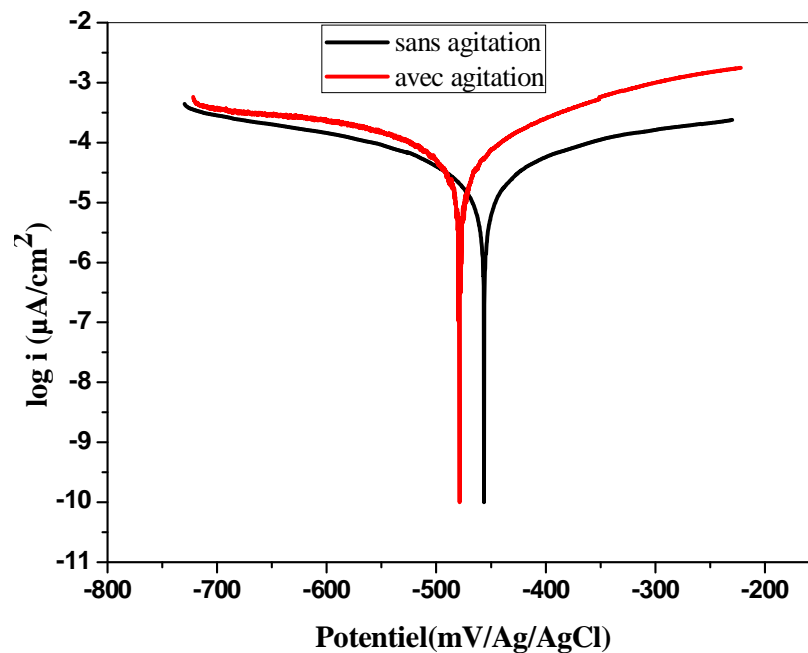
Figure (IV.14) : Courbes de l'évolution du potentiel d'abandon en fonction du temps de l'acier revêtu immergé dans l'eau de mer synthétique agitée et non agitée.

Discussion

D'après la courbe de la figure (IV.14), on constate une évolution semblable à celle de la courbe précédente (figure IV.12) ; mais le potentiel d'abandon dans l'eau de mer synthétique agitée est moins noble que dans celle non agitée ; cela signifie que l'agitation a pour effet d'homogénéiser le milieu, elle favorise le mouvement des particules chargées vers l'interface provoquant la dissolution rapide du substrat à travers les pores du revêtement.

IV.1.3.2. 2.2. Courbe de polarisation $\log(i) = f(E)$

Les courbes de polarisation enregistrées pour l'acier revêtu dans l'eau de mer



synthétique avec et sans agitation sont illustrées par la figure IV.15.

Figure IV.15 : Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier revêtu dans EDM synthétique en présence et en absence de l'agitation.

Tableau IV.4 : Paramètres électrochimiques de l'acier revêtu dans EDM synthétique sans et avec agitation

	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	V_{corr} ($\mu m/an$)
<i>Sans agitation</i>	1.6263	19.02
<i>Avec agitation</i>	4.9734	23.68

Discussion

D'après l'allure des courbes et les résultats obtenus (tableau IV.4), nous notons que :

- L'agitation du milieu provoque une augmentation de la densité de courant de corrosion et du potentiel à courant nul en diminuant la résistance à la corrosion se traduisant par une vitesse de corrosion élevée dans le milieu agité. Ceci peut être attribué à la conductivité élevée du milieu agité.
- Le courant cathodique du milieu agité est semblable à celui non agité ; cela peut être lié à l'encombrement entre les ions sous l'effet de l'agitation qui va ralentir l'attaque au début.
- La pente anodique du milieu agité diffère de celle en milieu non agité aux faibles et aux hautes surtensions, cet état de fait favorise la corrosion dans le milieu agité.

IV.1.3.2. 3. Dans NaCl 3%

IV.1.3.2. 3.1. Evolution du potentiel d'abandon

La figure IV.16 représente l'évolution du potentiel d'abandon de l'acier revêtu immergé dans une solution de NaCl 3% (avec et sans agitation) durant 1h.

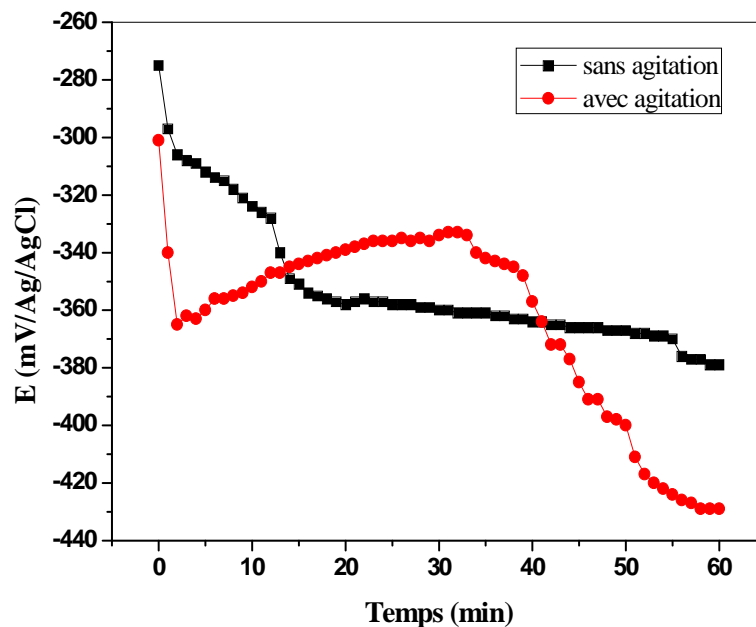


Figure (IV.16) : Evolution du potentiel d'abandon en fonction du temps de l'acier revêtu immergé dans NaCl 3% agité et non agité.

Discussion

Le suivi du potentiel en fonction du temps pour l'acier revêtu dans la solution de NaCl 3% agitée et non agitée montre que :

Le potentiel d'abandon tend vers des valeurs moins nobles dans la solution non agitée. Alors que ce potentiel semble instable dans la solution agitée. Au début, ce potentiel est plus électronégatif. Puis, il devient plus noble jusqu'à 35 min. Après cette durée, l'électronégativité est accentuée.

Le potentiel libre dans la solution agitée est moins noble devant celui dans la solution non agitée. Cette évolution de potentiel peut être attribuée à la nature de la couche de produits de corrosion formée durant la stabilité du potentiel libre ; pour le milieu non agité, la couche d'oxyde reste attachée à la surface. Donc, l'agitation favorise l'oxydation des ions métalliques dissous formant ainsi une couche de produits de corrosion instable.

IV.1.3.2. 3. 2. Courbe de polarisation $\log(i) = f(E)$

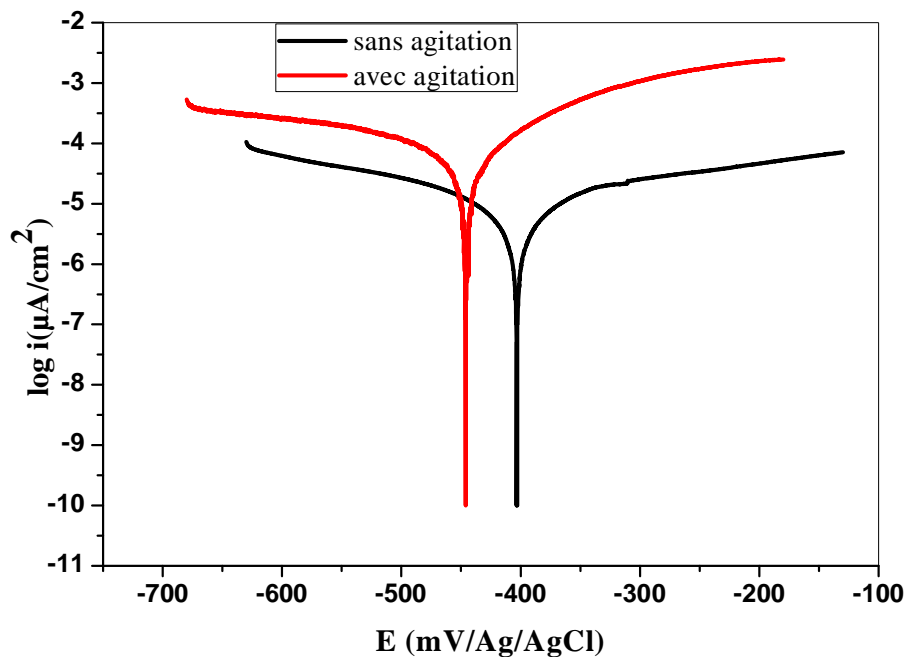


Figure IV.17 : Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier revêtu dans NaCl 3% en présence et en absence de l'agitation.

Tableau IV.5 : Paramètres électrochimiques de l'acier revêtu dans NaCl 3% sans et avec agitation

	$E(i=0)$ $mV/(Ag/AgCl)$	i_{corr} $(\mu A/cm^2)$	V_{corr} $(\mu m/an)$
<i>Sans agitation</i>	-403.5	0.6509	7.613
<i>Avec agitation</i>	-446	11.2861	33.97

Discussion

L'analyse des courbes de polarisation et les résultats obtenus (figure IV.17, tableau IV.5) montrent que :

- L'agitation provoque un déplacement du potentiel de corrosion vers une valeur moins noble accompagnée par une augmentation de la vitesse de corrosion.
- Une variation des pentes cathodiques et des pentes anodiques aux faibles et à hautes surtensions anodiques est très significative.

Ces constatations nous permettent de dire que dans la solution non agitée, les produits de corrosion formés à travers les défauts du revêtement restent attachés à la surface colmatant ainsi les pores du revêtement en empêchant la croissance du courant d'attaque.

Par contre pour la solution agitée, l'agitation évite la formation d'une couche protectrice dans les pores ou détruit celle déjà formée.

IV.1.3.3. Comportement de l'acier revêtu dans les différents milieux aqueux agités

Afin d'avoir une idée sur l'effet de la variation du milieu agité sur le comportement de l'acier revêtu vis-à-vis de la corrosion, on réalise une série de mesures de potentiel d'abandon pendant 1 heure, et on trace après les courbes de polarisation.

IV.1.3.3.1. Evolution du potentiel d'abandon de l'acier revêtu en milieu agité dans les différents électrolytes

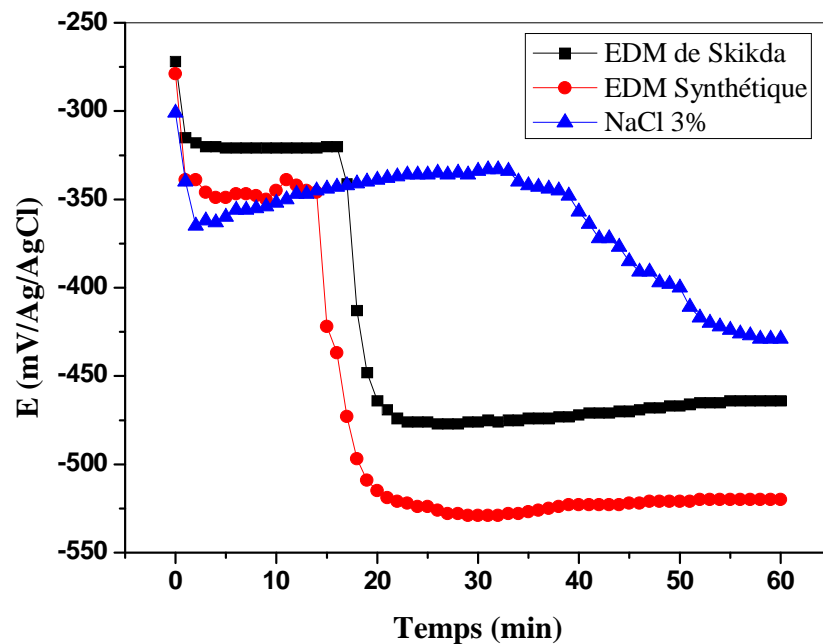


Figure (IV.18) : Evolution du potentiel d'abandon en fonction du temps de l'acier revêtu immergé dans différents milieux agités.

Discussion

L'examen des résultats obtenus montre que le potentiel de l'acier revêtu dans les trois milieux est instable.

Les courbes ont la même allure dans l'eau de mer synthétique et l'eau de mer naturelle. Au début le potentiel est moins noble. Puis il se stabilise momentanément et enfin, il tend brusquement vers des valeurs de plus en plus électro-négatives. Par contre dans la solution de NaCl 3%, le potentiel est moins noble, puis tend vers des valeurs plus positives suivi d'une diminution et enfin, il se stabilise.

Cette évolution traduit l'attaque du substrat à travers les défauts du revêtement conduisant à la formation d'une couche protectrice à l'interface revêtement/substrat qui se développe puis se détruit.

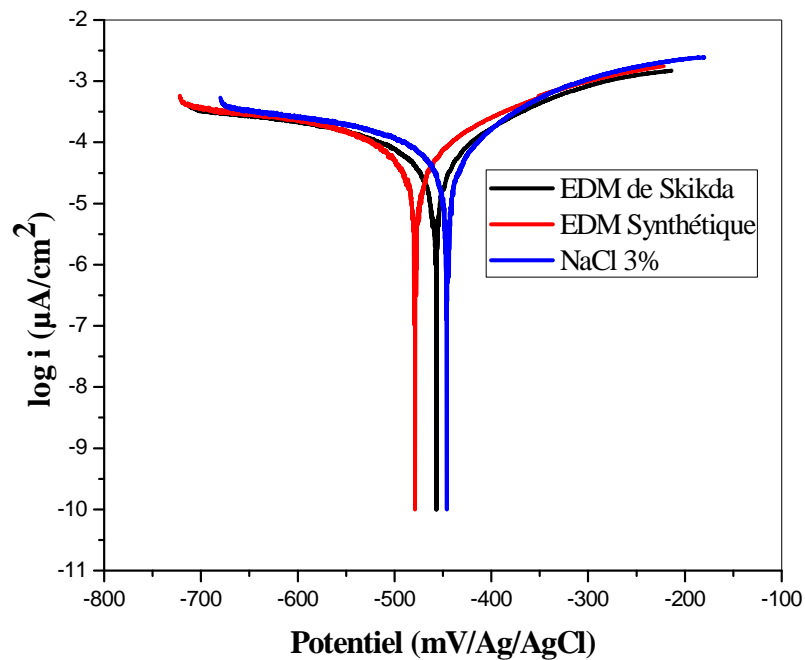
IV.1.3.3.2. Courbe de polarisation $\log(i) = f(E)$ 

Figure (IV.17) : Courbes de polarisation $\log i = f(E)$ pour l'acier revêtu dans différents milieux agités.

Tableau (IV.6) : Valeurs des paramètres déterminés par la méthode des droites de Tafel dans les différents milieux agités pour l'acier revêtu

	<i>EDM</i>	<i>EDM synthétique</i>	<i>NaCl 3%</i>
$E (i=0)$ (mV/Ag/AgCl)	-457	-479	-446
i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	6.4759	4.9734	11.2861
V_{corr} ($\mu m/an$)	21	23.68	33.97

Discussion

Généralement dans les trois électrolytes, nous notons une augmentation de la densité de courant de corrosion. Elle est plus élevée dans NaCl 3%.

Dans l'eau de mer synthétique et l'eau de mer naturelle, elles sont proches.

D'après la figure (IV.19), l'allure des courbes correspondant aux milieux marin naturel et synthétique est semblable tandis que dans la solution NaCl 3%, la branche anodique montre une croissance plus significative.

L'agressivité du milieu chloruré en présence de l'agitation explique ces phénomènes.

IV.1.3.4. Essais de vieillissement de courte durée

Pour mieux comprendre l'activité électrochimique de l'acier revêtu dans les trois milieux d'étude (EDM, EDM synthétique, NaCl 3%), nous avons effectué des tests de vieillissement de courte durée (10 jours) en suivant l'évolution du potentiel d'abandon avec des mesures ponctuelles de la résistance de polarisation.

IV.1.3.4.1. Dans l'eau de mer

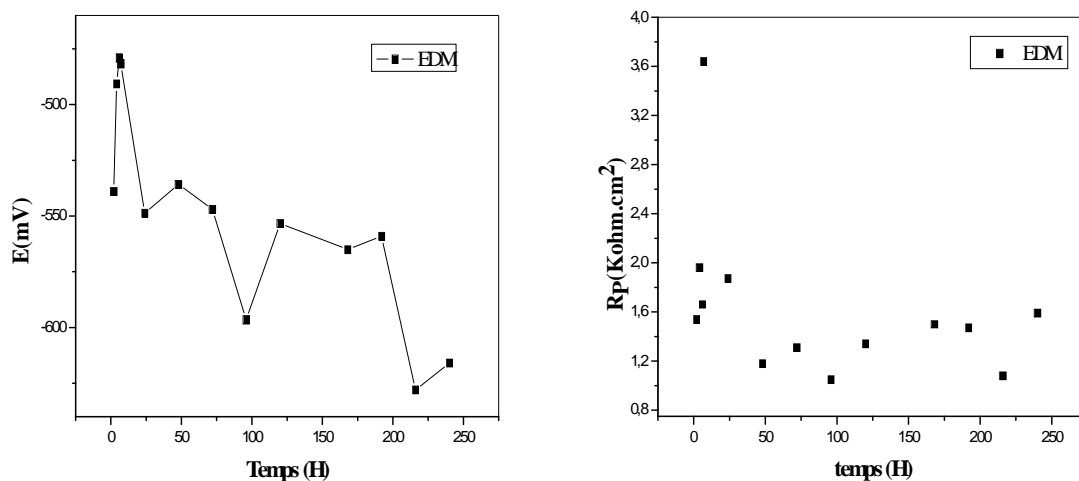


Figure IV.20 : Evolution du potentiel d'abandon et de la Rp en fonction du temps d'immersion dans l'eau de mer pendant 10 jours

Discussion

La figure IV.20 regroupe respectivement les évolutions du potentiel d'abandon et de la résistance de polarisation en fonction de la durée de vieillissement de l'acier revêtu dans l'eau de mer. Ces résultats corroborent ceux présentés pour les courbes de polarisation.

Le suivi du potentiel d'abandon pendant les premières 7 heures, montre une croissance du potentiel due à l'effet inhibiteur dans l'eau de mer, suite à la présence des organismes vivants.

Après 24 heures d'immersion, ce potentiel devient moins noble. Cette évolution peut être attribuée à l'élimination de l'action inhibitrice, permettant aux sels dissous de s'infiltrer à travers les pores du revêtement en provoquant une attaque locale du substrat.

Après 3 jours, on remarque un léger déplacement du potentiel vers des valeurs plus nobles provoquant un colmatage partiel des pores par les produits de corrosion.

Après 5 jours, le potentiel d'abandon prend des valeurs plus électronégatives, traduisant une reprise de la corrosion du substrat à travers les pores ouvertes du revêtement parce que les pores partiellement colmatés empêchent les ions agressifs d'atteindre le substrat.

Les évolutions de la résistance de polarisation (R_p) sont illustrées par la figure IV.20. L'augmentation de la R_p pendant les premières 7 heures, explique l'effet l'inhibiteur de l'eau de mer.

Après 1 jour et 2 jours, nous notons une diminution de la R_p . L'électrolyte a atteint à travers les pores le substrat et a provoqué sa dégradation.

Après 3 jours, nous assistons à une augmentation de la résistance de polarisation, témoignant du colmatage partiel des pores par les produits de corrosion.

Après 4 jours, la R_p diminue.

Cette croissance et décroissance de la R_p est attribuée à un phénomène cyclique ; colmatage et décolmatage des pores à travers le revêtement.

D'après la littérature, les mécanismes de dégradation localisée survenant à l'intérieur des pores sont tout à fait similaires aux mécanismes de propagation impliqués dans la corrosion par piqûres des matériaux passivables [97].

IV.1.3.4.2. Dans l'eau de mer synthétique

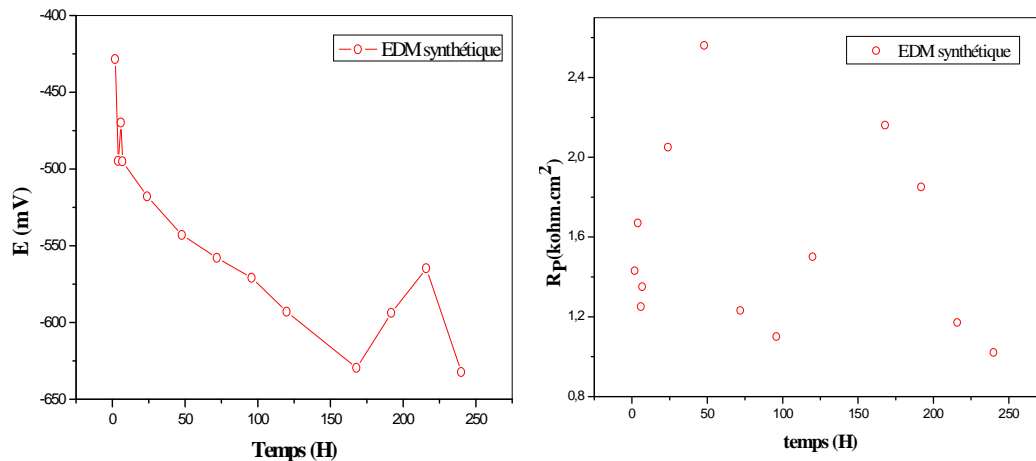


Figure IV.21 : Evolution du potentiel d'abandon et de la Rp en fonction du temps d'immersion dans l'eau de mer synthétique pendant 10 jours.

Discussion

Le suivi du potentiel d'abandon et la mesure de la résistance de polarisation, nous renseignent sur la stabilité du revêtement dans l'eau de mer synthétique. Dans cette solution, le potentiel d'abandon de l'acier revêtu décroît avec la durée d'immersion.

Dès l'immersion, le potentiel tend vers une valeur positive puisque l'électrolyte n'a pas le temps de s'infiltrer à travers les pores du revêtement.

Après 7 jours, le potentiel se déplace légèrement vers des valeurs plus positives, puis, il baisse ; à notre avis, il s'agit d'un colmatage partiel des pores par les oxydes.

En ce qui concerne la résistance de polarisation, nous notons une légère diminution pendant les premières heures suivie d'une augmentation et ce durant les 48 heures. Ce qui nous autorise à dire, qu'il y'a attaque du substrat à travers les pores ; suivie d'un colmatage.

Au delà de 48 h, la Rp diminue ; la valeur est comparable à celle obtenue dans l'eau de mer.

IV.1.3.4.3. Dans NaCl 3%

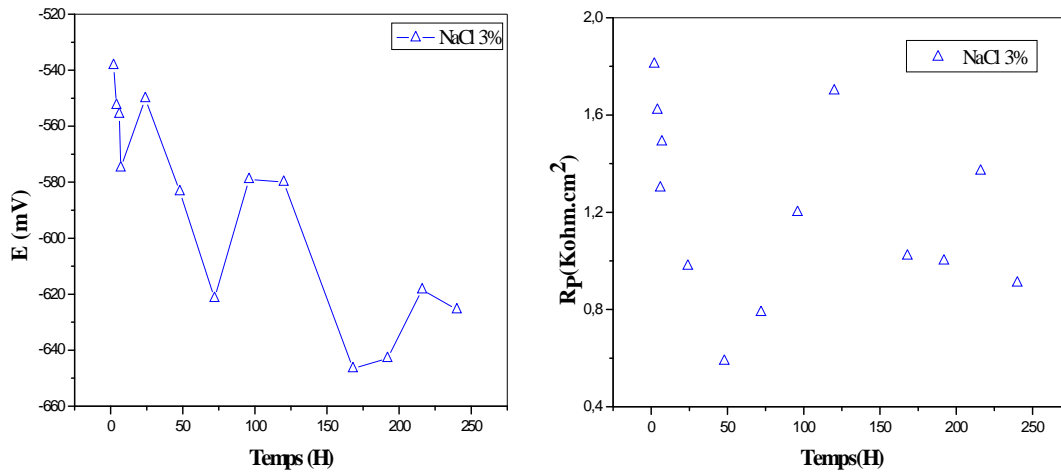


Figure IV.22 : Evolution du potentiel d'abandon et de la Rp en fonction du temps d'immersion dans NaCl 3% pendant 10 jours

Discussion

La figure IV.22 décrit respectivement les évolutions du potentiel d'abandon et de la résistance de polarisation pour l'acier revêtu dans une solution de NaCl 3%.

L'allure de la courbe obtenue dans la solution NaCl 3% est analogue à celle obtenue dans l'eau de mer. Probablement, la concentration en ions chlorures est du même ordre de grandeur dans les deux solutions.

La valeur de la Rp diminue avec la durée d'immersion pendant les premiers deux jours, due à l'infiltration des ions chlorures à travers les défauts du revêtement. Donc, le couplage galvanique formé entre le substrat (anode) et le revêtement (cathode) est plus intense en présence des ions chlorures.

Après cette durée, la Rp croît, ce qui laisse entendre le colmatage des pores du revêtement. Ensuite, une diminution de la Rp est enregistrée, nous pensons que cela est lié à la variation de la composition de l'électrolyte, à la diminution du pH (milieu acidifié).

Finalement, il s'agit d'un phénomène cyclique. Augmentation de la Rp suivie d'une décroissance ou le contraire. C'est-à-dire que le produit de corrosion colmatant

les pores, n'est pas stable thermodynamiquement. En conséquence, il réagit : se forme et se décompose.

IV.1.3.5. Comparaison de l'effet de vieillissement entre les différents milieux

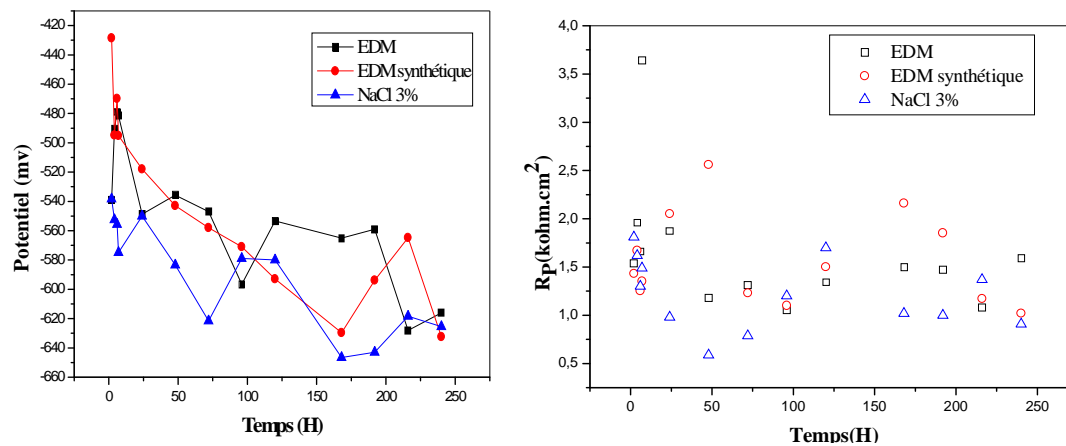


Figure IV.23 : Evolution du potentiel d'abandon et de la R_p en fonction du temps d'immersion dans les différents milieux pendant 10 jours.

Discussion

Les courbes de la figure IV.23, témoignent de la similitude de l'évolution de potentiel d'abandon et de la R_p dans les trois électrolytes.

Durant les 5 jours, le revêtement de cermet présente une résistance moins élevée dans l'eau de mer et l'eau de mer synthétique devant NaCl 3%. Après cette durée l'évolution de la R_p est inversée. Ce qui montre que la présence des ions chlorures limite le colmatage des pores par les produits de corrosion.

IV.1.3.6. Observation microscopique

L'observation microscopique de l'état de surface des échantillons immergés pendant 10 jours dans les trois milieux (EDM, EDM synthétique et NaCl 3%), atteste de l'existence de défauts à la surface de l'acier (figure IV.24).

Cette constatation aide à dire, que les produits de corrosion à base de fer traversent les pores du revêtement pour atteindre le substrat de base. D'autres produits de corrosion non identifiés peuvent exister.

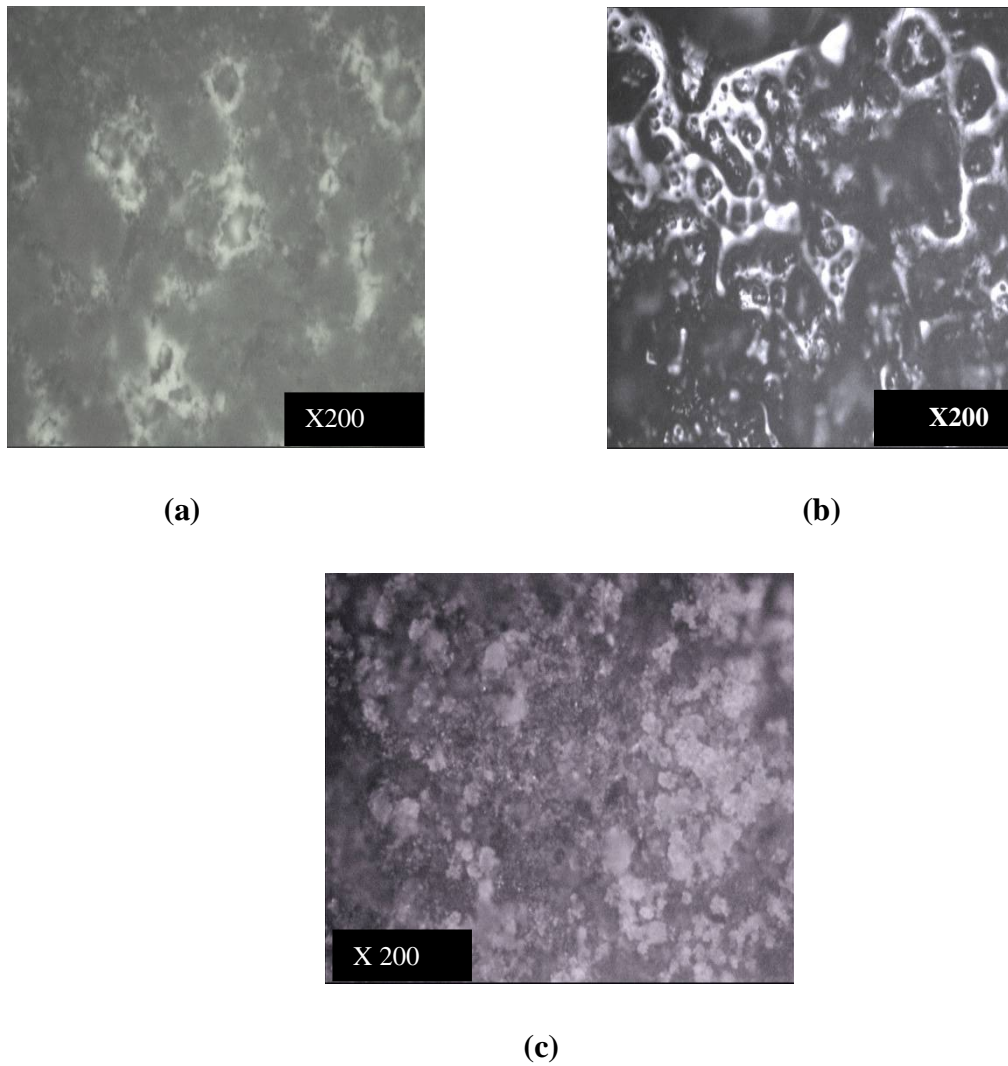


Figure IV.24 : Observation au microscope optique des échantillons corrodés après 10 jours d'immersion.

Conclusion 1

L'étude réalisée au moyen des méthodes électrochimiques stationnaires (E-i, E(t), R_p) pour attester du pouvoir protecteur du revêtement contre la corrosion dans les trois solutions sus- citées a permis d'avancer les déductions suivantes :

- En comparaison avec l'acier non revêtu, l'acier revêtu présente un comportement meilleur à la corrosion.
- le mécanisme de corrosion de l'acier revêtu est le même quelque soit le milieu d'étude qui se traduit par une attaque du substrat à travers les pores du revêtement.

- La couche de revêtement de cermet présente une résistance à la corrosion plus faible dans l'eau de mer naturelle que dans l'eau de mer synthétique. Tandis qu'elle présente une meilleure résistance à la corrosion dans la solution de NaCl3%.
- L'agitation augmente le taux de corrosion dans les différents milieux d'étude.
- En présence d'agitation, on déduit que le milieu chloruré est plus agressif.

Partie 2

IV.2. Etude par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Pour confirmer le comportement vis-à-vis de la corrosion de l'acier revêtu dans les différents milieux (EDM de Skikda, EDM synthétique, NaCl3%), la technique de spectroscopie d'impédance électrochimique a été employée.

Les diagrammes d'impédance en représentation de NYQUIST permettent de suivre l'évolution des phénomènes se déroulant à l'interface substrat-électrolyte en fonction de la présence du revêtement.

A l'aide de cette technique, on a étudié les interactions revêtement/acier/milieu pour différentes durées d'immersion. Pour la mener à bien, on a fixé trois durées d'immersion.

IV.2.1. Comportement de l'acier revêtu

Pour l'acier revêtu, les diagrammes d'impédance tracés après 1heure d'immersion à potentiel libre de corrosion présentent une seule boucle capacitive. Elles sont représentées sur la figure (IV.25).

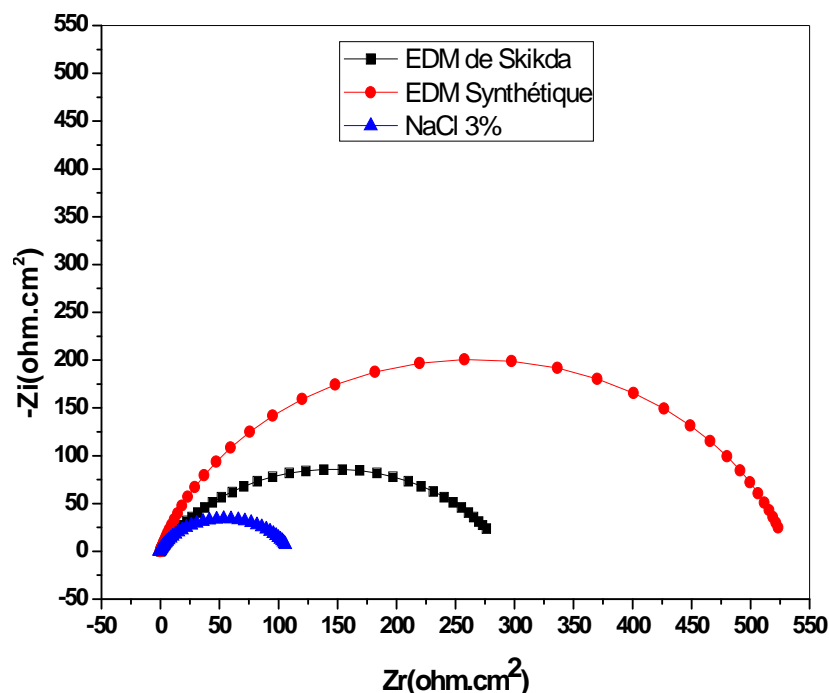


Figure IV.25 : Courbes d'impédance de l'acier revêtu dans les différents milieux

Le circuit électrique proposé dans ce cas est un R(Q)R (figure IV.26). Ce circuit est constitué d'une résistance d'électrolyte R_e , d'une résistance de transfert de charge R_{ct} de l'interface solution / revêtement et d'une capacité de la double couche C_{dl} .

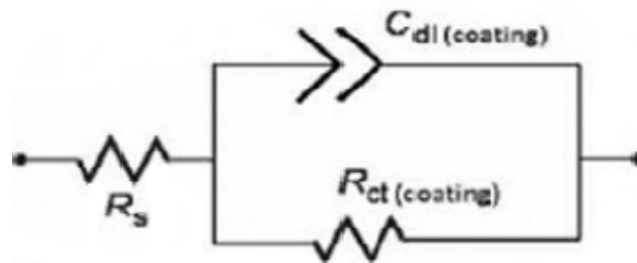


Figure IV.26 : Circuit électrique équivalent.

Les paramètres électrochimiques déduits de l'ajustement des données expérimentales des spectres d'impédance électrochimique sont présentés dans le tableau IV.7.

Tableau IV.7 : Les paramètres électrochimiques déduits par l'ajustement des données expérimentales des spectres d'impédance électrochimique

<i>Milieu</i>	$R_s/\Omega.cm^2$	$CPE/mF cm^{-2} S^{\alpha-1}$	α	$R_{ct}/\Omega.cm^2$	<i>Erreur</i>
<i>EDM</i>	11.06	0.8102e-3	0.6711	308.9	0.06216
<i>EDM synthétique</i>	12.92	0.2434e-3	0.8235	531.9	0.04291
<i>NaCl 3%</i>	13.44	0.8605e-3	0.7323	107.5	5.304e-3

Discussion

Les spectres d'impédance électrochimique obtenus pour l'acier revêtu dans les différents milieux présentent des allures similaires.

On remarque une augmentation du diamètre de la boucle capacitive dans l'eau de mer synthétique contre un diamètre légèrement plus faible dans l'eau de mer, alors que la solution de NaCl 3% représente l'allure la plus faible.

Cette allure montre l'influence du milieu sur la réactivité du revêtement qui pourrait être associé aux propriétés physico chimiques de chaque milieu.

La R_{tc} dans l'eau de mer synthétique est supérieure à celle dans l'eau de mer. Tandis que celle obtenue dans NaCl 3% est plus faible. D'ailleurs les valeurs de la C_{dl} et de R_{tc} , témoignent du comportement du revêtement dans la solution eau de mer synthétique.

IV.2.2. Influence de l'immersion

Afin d'étudier le mécanisme de dégradation du système revêtu dans les différents milieux, nous avons suivi au cours du temps, l'évolution des diagrammes d'impédance dans chaque milieu.

Après 24 heures d'immersion, un changement dans la forme des diagrammes de NYQUIST est observé, cela peut influencer sur le circuit électrique équivalent.

Le circuit équivalent proposé et qui répond le mieux est constitué d'une résistance de la solution R_s , d'une résistance de transfert de charge de l'interface acier / solution à travers les défauts du revêtement R_{ct} (acier), d'une capacité de la double couche C_{dl} et le processus de diffusion de Warburg de l'électrolyte et de l'oxygène (figure IV.27).

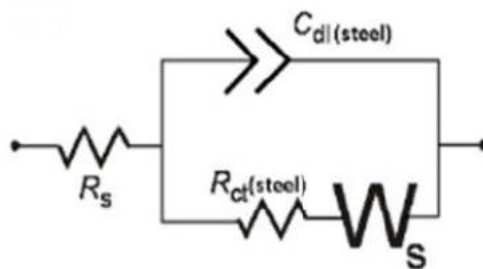


Figure IV.27 : Circuit électrique équivalent choisi pour l'acier revêtu au court du temps.

IV.2.2.1. Dans l'eau de mer

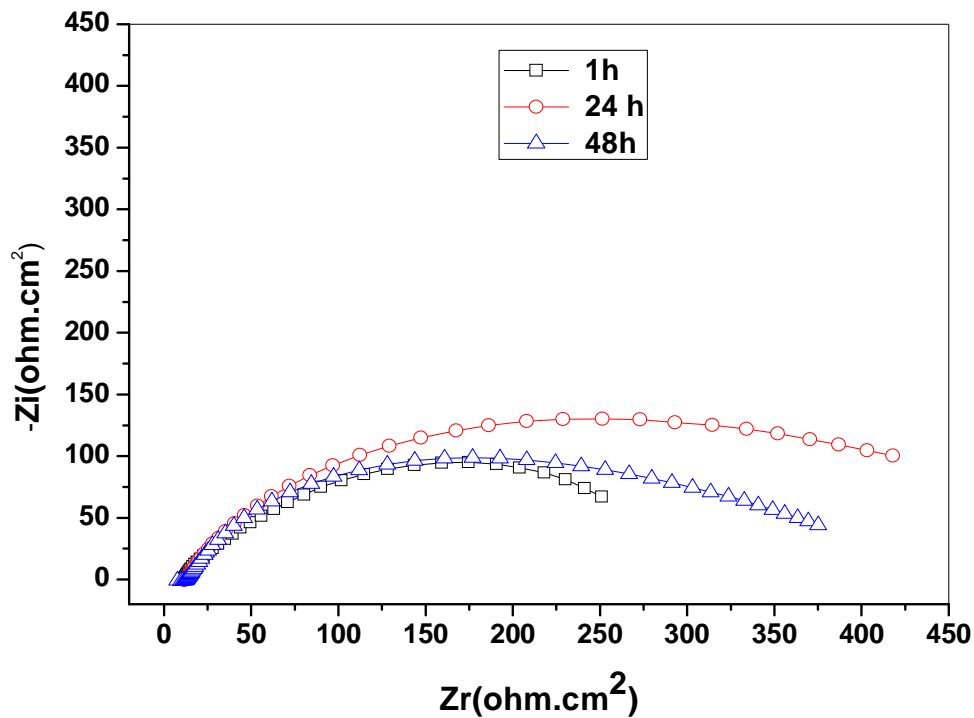


Figure IV.28 : Diagramme de Nyquist de l'acier revêtu immergé dans l'eau de mer selon la durée d'immersion.

La figure (IV.28) représente les spectres d'impédance obtenus pour l'acier revêtu en fonction du temps dans l'eau de mer.

Après 24 heures d'immersion, on note une augmentation de la taille de la boucle capacitive aux moyennes fréquences s'accompagnant d'une élévation de la résistance de transfert de charge ; traduisant ainsi un comportement résistif sous l'effet inhibiteur de l'eau de mer qui ralentit la diffusion de l'électrolyte à travers les pores du revêtement.

Après 48 h, le diamètre de la boucle capacitive décroît. Cela serait attribué à un phénomène mixte (diffusionnel et transfert de charge), c'est un phénomène compétitif entre la diffusion et le transfert de charge.

Les caractéristiques électrochimiques relevées à l'aide du circuit électrique équivalent (figure IV.27), ont été regroupées dans le tableau (IV.8).

Tableau IV.8 : Les paramètres électrochimiques déduits par l'ajustement des données expérimentales des spectres d'impédance électrochimique

Temps	$R_s/$ $\Omega.cm^2$	$CPE/$ $mF cm^{-2} S^{\alpha-1}$	α	$R_{tc}/$ $\Omega.cm^2$	$R_d/$ $\Omega.cm^2$	td/s	Erreur
1 H	11.06	0.8102e-3	0.6711	308.9	-	-	0.06216
24 H	12.28	1.048 e-3	0.7239	387.2	116.3	8.813	0.014
48 H	12.06	0.9896 e-3	0.7349	304.3	94.51	12.65	0.09345

IV.2.2.2. Dans l'eau de mer synthétique

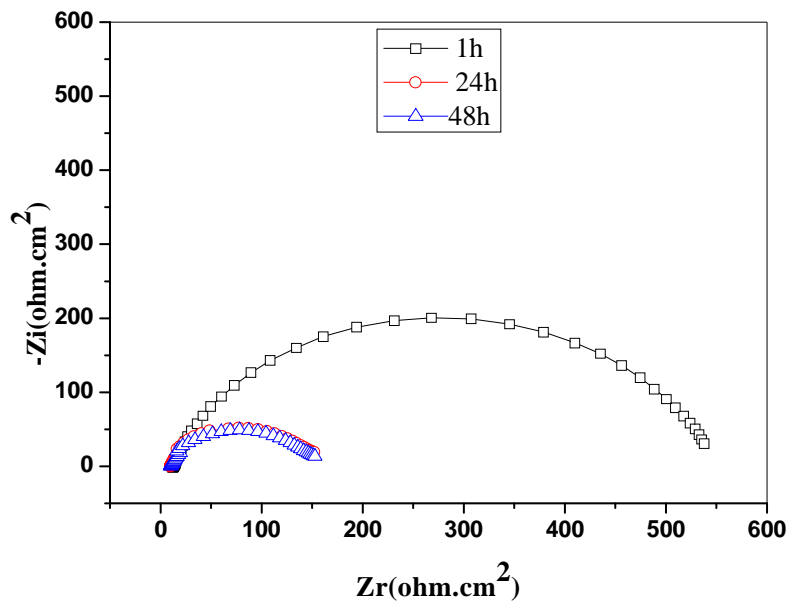


Figure IV.29 : Spectres d'impédance de l'acier revêtu dans l'eau de mer synthétique en fonction du temps d'immersion

Tableau IV.9 : Les paramètres électrochimiques déduits par l'ajustement des données expérimentales des spectres d'impédance électrochimique

Temps/ Heure	$R_s/$ $\Omega.cm^2$	$CPE/$ $mF cm^{-2}$ $S^{\alpha-1}$	α	$R_{tc}/$ $\Omega.cm^2$	$R_d/$ $\Omega.cm^2$	td/s	Erreur
1 H	12.92	0.2434e-3	0.8235	531.9	-	-	0.04291
24 H	10.05	0.8437e-3	0.823	142.8	128.2	0.02212	0.1265
48 H	9.714	0.9801e-3	0.7475	147.9	147.8	0.05373	0.1222

Le phénomène évolue inversement au temps d'immersion. La boucle capacitive décroît en fonction du temps. D'ailleurs les valeurs de la R_{tc} et de la CPE confirment, que l'infiltration du liquide augmente avec le temps. C'est tout à fait normal qu'on risque d'assister à phénomène cyclique (augmentation, décroissance) et cela après saturation des pores par l'électrolyte.

IV.2.2. 3. Dans NaCl 3%

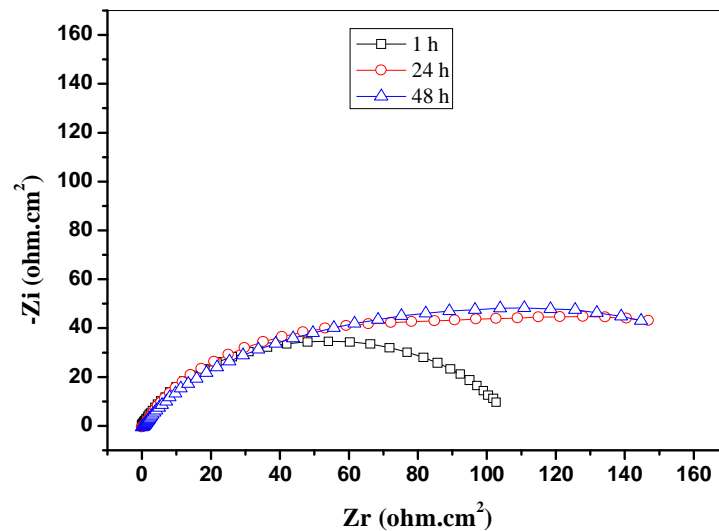


Figure IV.30 : Spectres d'impédance de l'acier revêtu dans NaCl 3% en fonction du temps d'immersion.

La figure IV.30 présente l'évolution des diagrammes d'impédance de l'acier revêtu selon la durée d'immersion dans la solution de NaCl 3%.

L'observation visuelle des diagrammes d'impédance montre une déformation de la forme de la boucle capacitive en fonction du temps s'accompagnant d'une augmentation du diamètre de la boucle capacitive aux moyennes fréquences. Il s'agit d'une infiltration de l'électrolyte à travers les pores. Plus le temps d'immersion augmente, plus le liquide diffuse à travers les pores pour atteindre le substrat. Les boucles capacitives grandissent de taille et le processus tend vers le diffusionnel. Autrement dit si le temps était plus long, on risque d'assister à un phénomène diffusionnel.

Van der. Weidje et al, ont démontré que les produits de corrosion présents dans les défauts modifiaient les diagrammes d'impédance et masquaient ainsi la contribution

d'autres processus. Ils mentionnent ainsi la forte impédance de produits de corrosion [100].

Les caractéristiques électrochimiques déduites à partir du circuit électrique équivalent sont regroupés dans le tableau IV.10.

Tableau IV.10 : Les paramètres électrochimiques déduits par l'ajustement des données expérimentales des spectres d'impédance électrochimique

Temps(Heure)	R_s / $\Omega.cm^2$	CPE/ $mF cm^{-2}$ $S^{\alpha-1}$	α	$R_{tc}/$ $\Omega.cm^2$	$R_d/$ $\Omega.cm^2$	td_s	Erreur
1	13.44	0.8605e- 3	0.7323	107.5	-	-	5.304e- 3
24	10.95	1.145e-3	0.7554	110	79.45	3.587	0.01721
48	10.3	2.19e-3	0.6819	122.9	63.52	3.224	0.0213

En accord avec les observations visuelles, les valeurs de la résistance de transfert de charge et de la capacité augmentent en fonction du temps.

IV.2.4. Comparaison du comportement de l'acier revêtu dans les différents milieux en fonction du temps d'immersion

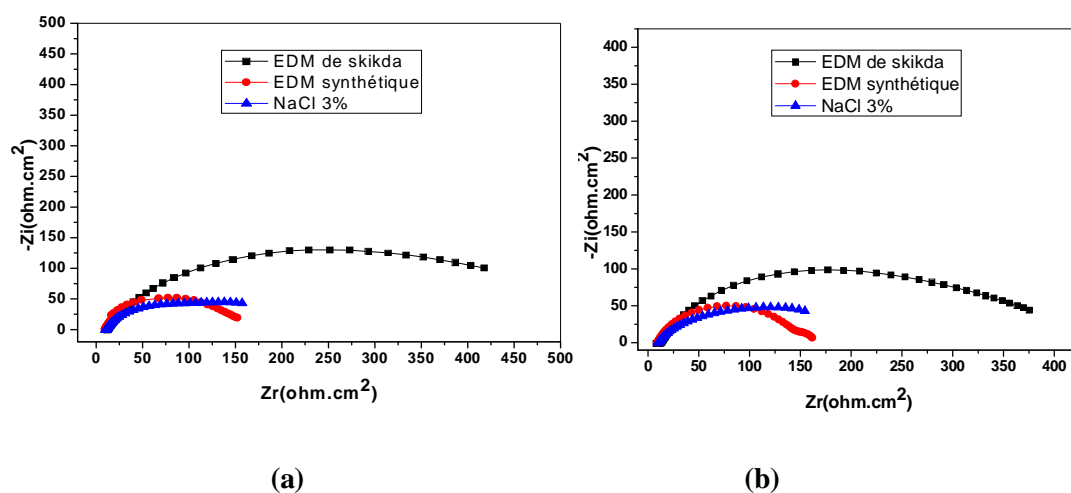


Figure IV.31 : Spectres d'impédance de l'acier revêtu dans les différents milieux :(a) après 24 heures, (b) après 48 heures d'immersion.

Quelque soit la durée d'immersion, la taille de la boucle capacitive pour l'acier revêtu dans l'eau de mer est plus élevée devant celle dans l'eau de mer synthétique et NaCl 3%.

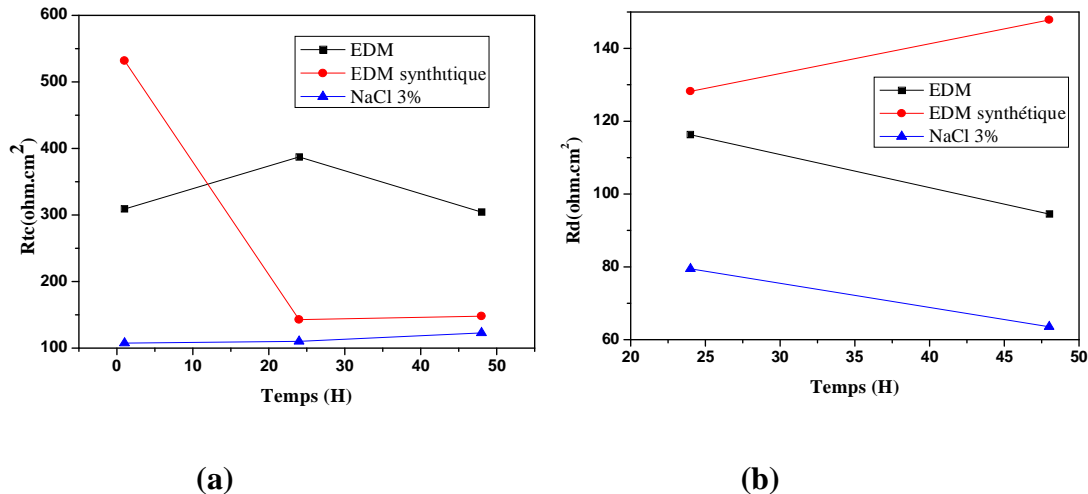


Figure IV.32 : Évolution des différents paramètres électrochimiques déduits de l'ajustement des diagrammes d'impédance dans les différents milieux : a) la résistance de transfert de charge (R_{tc}), b) la résistance à la diffusion.

Selon le tracé de la figure IV.32.a, la résistance de transfert de charge augmente dans l'eau de mer durant les premières 24 heures alors qu'elle diminue dans l'eau de mer synthétique.

La résistance de transfert de charge semble stable pendant les premières 24 heures suivi d'une légère élévation après 48 heures dans la solution de NaCl 3%. L'observation microscopique explique ces résultats.

IV.2.5. Observation microscopique

Après la réalisation des essais de spectroscopie d'impédance électrochimique, nous avons effectué des observations microscopiques sur des échantillons corrodés après 48 d'immersion dans les différents milieux (figure IV.33).

Ces observations, témoignent de la présence des défauts dans le revêtement. Nous signalons la formation des produits de corrosion à travers les défauts du revêtement.

Nous avons observé des nouvelles zones corrodées dans l'eau de mer et l'eau de mer synthétique. Ce qui suggère l'interconnexion entre les défauts dans les revêtements de cermet. Perry et al. [101] ont annoncé que le faible taux de porosité des revêtements élaborés par projection thermique HVOF qui de l'ordre de 3-5% ne favorise pas l'interconnexion entre les pores et donc la porosité n'est pas le facteur contrôlant le comportement à la corrosion de ce type de revêtement. Alors, les observations que nous avons réalisées ne sont pas d'accord avec les résultats de Perry et al. [101].

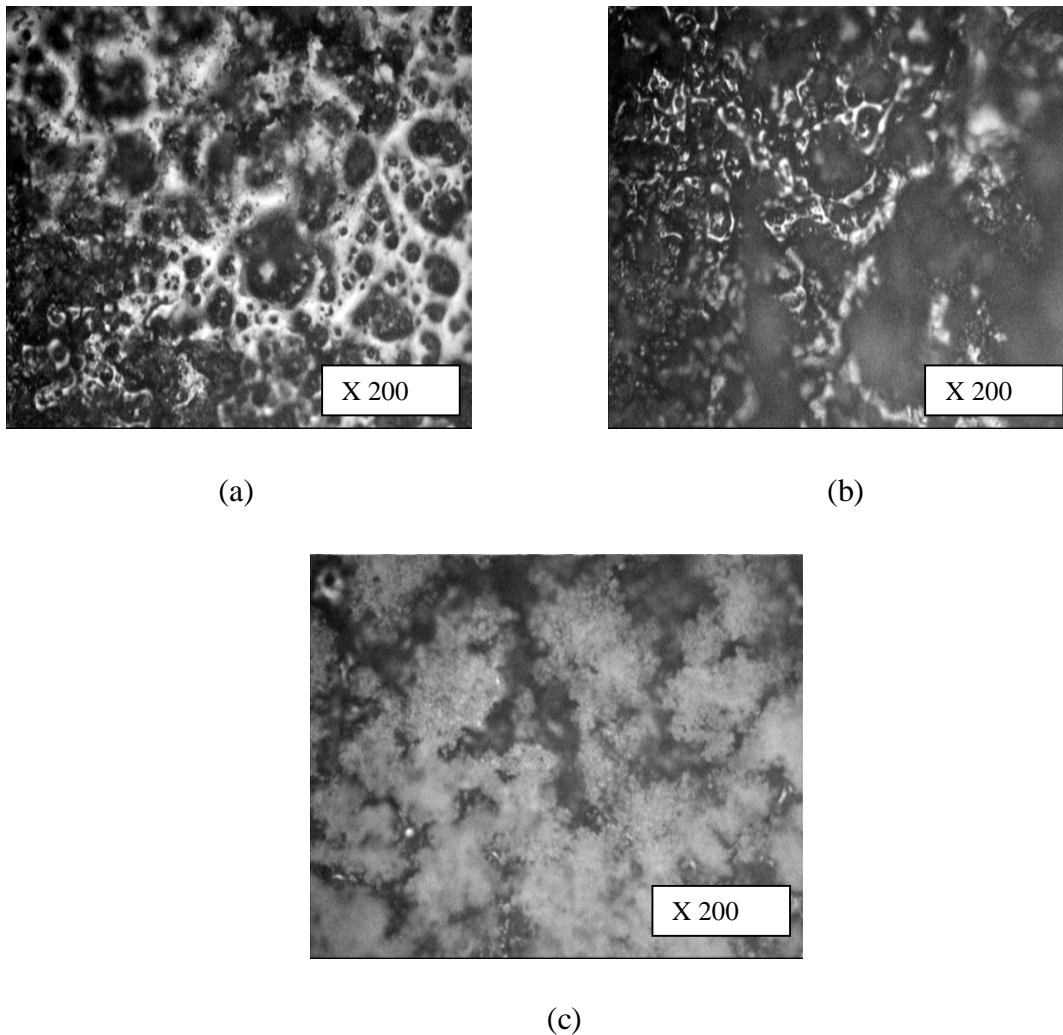


Figure IV.33 : Observation au microscope optique des échantillons corrodés après 48 heures d'immersion : (a) dans l'eau de mer, (b) dans l'eau de mer synthétique, (c) dans NaCl 3%.

Conclusion 2

A la lumière des résultats obtenus par la méthode d'impédance électrochimique, qui nous permette de comprendre le mécanisme de corrosion à l'interface électrolyte/revêtement/acier on conclut que :

- Le processus de corrosion du revêtement de cermet présente un système de diffusion (corrosion à travers les pores du revêtement) ; ces résultats sont signalés par les essais d'immersion et confirment ceux obtenus par les techniques électrochimiques stationnaires.
- L'acier revêtu présente un meilleur comportement dans l'eau de mer synthétique devant celui dans l'eau de mer pendant la 1^{ère} heure.
- Les mesures de SIE après 1 heure montrent que la solution de NaCl 3% est la plus agressive et qu'elles ne sont pas d'accord avec les résultats stationnaires ; ceci peut être lié aux erreurs expérimentales.
- D'après L'évolution des grandeurs caractéristiques de l'acier revêtu, on constate que l'allure est la même dans l'eau de mer synthétique et la solution NaCl 3%, alors qu'elle est différente dans l'eau de mer.

Généralement, les résultats de mesure par spectroscopie d'impédance corroborent ceux obtenus par les méthodes expérimentales à l'exception des erreurs liées à l'appareillage ou à notre échantillonnage.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Comme tous les matériaux de construction, l'acier tend à se dégrader superficiellement lorsqu'il est soumis à des milieux corrosifs, atmosphères humides, eaux, sols. C'est pour cette raison qu'il est nécessaire de le protéger dans la plupart des cas.

Au cours de ce travail, nous avons suivi le comportement électrochimique de la couche du revêtement de cermet, composé de WC-CoCr élaboré par la technique de projection thermique HP-HVOF sur un substrat d'acier au carbone, dans différents milieux agressifs à savoir : l'eau de mer, l'eau de mer synthétique, NaCl 3%.

Pour atteindre cet objectif, une série de mesures électrochimiques stationnaires ($E = f(T)$; $\log i = f(E)$ et la R_p) et transitoire (mesure par spectroscopie d'impédance électrochimique) a été effectuée.

Dans un premier temps, les caractéristiques microstructurales ont montré que le revêtement possède des propriétés de surface excellentes : un faible taux de porosité et microdureté élevée.

Les résultats obtenus permettent de tirer les conclusions suivantes :

- Le taux de corrosion de l'acier à l'état nu est plus élevé devant celui à l'état revêtu.
- Les deux méthodes électrochimiques que nous avons utilisées, nous confirment que le mécanisme de corrosion de notre revêtement est le même quelque soit le milieu d'étude qui se traduit par une dégradation du substrat à travers les pores du revêtement.
- Les résultats obtenus par les méthodes stationnaires ont révélé que l'eau de mer est plus agressive que l'eau de mer synthétique ; ces résultats sont corrélés avec ceux obtenus par la SIE.
- L'agitation augmente le taux de corrosion de notre revêtement.
- En présence d'agitation, le milieu chloruré est plus agressif.

Perspective de l'étude

Afin de mieux comprendre le processus de corrosion de ce revêtement en milieu marin, nous proposons d'étudier dans le futur l'effet de l'ordre d'ajout des sels présents dans l'eau de mer.

Références bibliographiques

- [1] CEFRACOR, Matériaux métalliques : phénomènes de corrosion, CEFRACOR 2003, PP,33-51, disponible sur : [http:// www.cefracor.org/doc/cours-03/pdf](http://www.cefracor.org/doc/cours-03/pdf).
- [2] N. LEBOZEC, Réaction de réduction de l'oxygène sur les aciers inoxydables en eau de mer naturelle, influence du biofilm sur les processus de corrosion. Thèse de doctorat. Paris, 2000. PP. 7-10.
- [3] S. Brioua, thèse de doctorat (étude du comportement des structures métalliques immergées en milieu marin par des revêtements de cermets élaborés par projection thermique HVOF), université de Skikda, 2011.
- [4] C.J. Li, A. Ohmori, Y. Harada, J. Mater. Sci. 31 (1996) 785-794.
- [5] D. Chidambaram, C.R. Clayton, M.R. Dorfman, Surf. Coat. Technol. 176 (2004) 307-317.
- [6] J. M. Perry, A. Neville, V.A. Wilson, T. Hodgkiess. Surf. Coat. Technol. 137 (2001) 43-51.
- [7] Jean-Jacques LAMOUREUX, précis de corrosion, édition beau chemin, 1994, page10, 11, 37, 93.
- [8] K. Claude, W.Fridli, chimie générale pour ingénieur, p 379.
- [9] Robert Perrin, Jean-Pierre scharff, chimie industrielle, 2^e édition, (1999), p 239.
- [10] J. Bernard, métallurgie générale, 2^e édition (Masson), 1997, pp 87, 584, 585, 606-608.
- [11] La corrosion des métaux et alliages, corrosion et GENIE industriel, Recueil des conférences, (1974), pp 4-27.
- [12] D. Landolt, Corrosion et chimie des surfaces des métaux, Lausanne : presses polytechniques et universitaires romandes, 1997, p 552, (traité des matériaux).
- [13] CEFRACOR. Matériaux métalliques : phénomènes de corrosion, deuxième partie : propriétés et caractérisation des surfaces et interfaces. CEFRACOR 2003, PP.22-26. Disponible sur : [http:// www.cefracor.org/doc/cours-02/pdf](http://www.cefracor.org/doc/cours-02/pdf)
- [14] G. BERONGER, F. DABOSI, Corrosion et protection des métaux, édition CNRS, (1982), page 222, 223.

- [15] M .DEKOSTER, Etude du comportement mécanique des Structures en béton armé dégradé par la corrosion, Thèse de doctorat, Université de Lille 1, Génie civil, 2003.
- [16] H. Ferkous, thèse de magistère (étude de la protection cathodique de l'acier ordinaire par anodes sacrificielles), université de Skikda, (2003).
- [17] G .BERONGER, H .MAZILLE, Corrosion des métaux et alliages, 2002, p 354, 355, 356, 360, 361, 362.
- [18] C. VARGEL, corrosion de l'Aluminium, l'eau de mer, 1999, p 281,282, 283.
- [19] W. Huppertz et H. Meissner, Effect of the temperature and salt content of sea water on the corrosion behavior of Aluminium. *Werstoffe and Korrosion*, Vol.38, 709-710, 1987.
- [20] Technique de l'ingénieur, corrosion vieillissement, corrosion et protection des métaux en milieu marin, volume MD3, P620-2,620-3.
- [21] R.A. Horne, marine chemistry the structure of water and the chemistry of the hydrosphere, wiley-interscience (1969).
- [22] B. Normand, N. Pébère, M. Wery, Prévention et lutte contre la corrosion, édition (Press polytechnique et universitaires ROMANDES), (2004), p 744, 745, 746, 747, 748.
- [23] G.A. Gehring et M.H. Peterson, corrosion of 5456 H 117 Aluminium in high velocity sea water. *Corrosion*, Vol.37, 232- 242, 1981.
- [24] H. Ohfuji, D. Rckrd, High resolution transmission electron microscopy study of synthetic nanocrystalline mackinawite, *Earth and Planetary Science Letters* 241 (2006) p. 227-233.
- [25] Ph. Refait, J.-B. Memet, C. Bon, R. Sabot, J.-M. R. Génin, Formation of the Fe(II)-Fe(III) hydroxysulphate green rust during marine corrosion of steel, *Corros. Sci.* 45 (2003) p. 833-845.
- [26] SCHOEFS, F., ANDRE, M., BAZIN, J., FOUACHE, C. et PAYRAUDEAU, H. Techniques de réparation des pathologies de corrosion des structures métalliques -analyse technico-économique. Report n°1-2, Steel in marine environment, MEDACHS - Interreg IIIB Atlantic Space - Project N°197, 2005.
- [27] M.F.ASHBY, D.R.H.JONES "Matériaux 1.Propriétés et applications", Paris, 1998.

- [28] V. S. SASTRI, EDWARD GHALI, MIMOUN ELBOUJDAIN, corrosion prevention and protection : practical solutions, (2007), p 207.
- [29] M. H. Benharrats, Séminaire Centre national D'assistance technique, Oran (1993).
- [30] J.P. Labbe, Mécanisme de la corrosion du fer, de l'acier et du cuivre, Première école Maghrébine de corrosion, Hammamet (1990).
- [31] C. Leroux, Comportement des métaux et alliages les plus courants vis-à-vis de la corrosion, Séminaire corrosion et protection des métaux, Tome 1, Alger (1986).
- [32] R. BENSIMON, les matériaux métalliques, tome III, la corrosion des matériaux métalliques, pages 49, 50.
- [33] D. Landolt, corrosion et chimie de surface des matériaux, traité des matériaux 12, édition Presses Polytechniques et universitaire Romandes, (1993), page 288, 472, 473, 488.
- [34] B. Pawlowski, The science and engineering of thermal spray coating. J. Wiley, N.Y, USA, 1995.
- [35] A. Prôner, Revêtement par projection thermique, Technique de l'ingénieur, Vol. (MD3), M 1 645, p 3.
- [36] Dossier technique, | N°22 / AVRIL - JUIN 2007 | MAG'MAT | 21, doc Pdf.
- [37] T. Sahraoui, NE. Fenineche, G. Montavon, Coddet, Alternative to chromium : characteristics and wear behavior of HVOF coating for gas turbine shafts repair (heavy-duty). Journal of Materials Processing Technology 2004 ;152 : 43.
- [38] T. Sahraoui, NE .Fenineche, G. Montavon, C. Coddet, Structure and wear behavior of HVOF sprayd Cr₃C₂-NiCr and WC-Co coatings. Materials & Design 2003;24:309.
- [39] P. Suresh Babou, B. Basu, G. Sundararajan. Acta Mater. 56 (2008) 5012-5026.
- [40] P. Chivavibul, M. Watanabe, S. Kuroda, J. Kawakita, M. Komatsu, K. Sato, j. kitamura. J. Therm. Spray Technol. 17 (5-6) (2008) 750-756.
- [41] JR. Davis, Handbook of Thermal Spray Technology : ASM International, 2004.

[42] VV. Sobolev, JM. Guilemany, JA. Calero. Modelling of formation of WC-Co coating by HVOF spraying onto copper substrates. *Revista De Metalurgia* 1997; 33:287.

[43] VV. Sobolev, JM. Guilemany, JR. Miguel, JA. Calero. Modeling of substrate-coating thermal interaction during high velocity oxy-fuel (HVOF) spraying of WC-Ni powder. *Material and Manufacturing processes* 1997; 12:877.

[44] LN. Moskowitz. Application of HVOF Thermal Spraying to Solve Corrosion Problems in the Petroleum Industry. In: Berndt CC, editor. 13th International Thermal Spray Conference – Thermal Spray : International Advances in Coatings Technology. Orlando, Florida USA : ASM International, Materials Park, OH 44073-0002. P611.

[45] Y. Matsubara, A. Tomiguchi. Surface Texture and Adhesive Strength of High Velocity Oxy-Fuel Sprayed Coatings For Rolls Of Steel Mills. In : Berndt CC, editor. 13 th International Thermal Spray Conference – Thermal Spray : International Advances in Coatings Technology. Orlando, Florida USA: ASM International, Materials Park, OH 44073-0002? 1992. P637.

[46] H. Fukutome, H. Shimizu, N. Yamashita, Y. Shimizu. The Application of Cermet Coating on Piston Ring by HVof. In : Ohmori A, editor. 14th International Thermal Spray Conference : Thermal Spraying-Current Status and Future Trends, vol. 1. Kobe, Japan : High Temperature Society of Japan, 1995, p 21.

[47] DS. Parker, Practical Application of HVOF Thermal Spray Technology for Navy Jet Engine overhaul and Repairs. *Plat Surf Finish* 1995; 82 : 20.

[48] : MG. Faga, R. Mattioda, L. Settineri, Microstructural and mechanical characteristics of recycled hard metals for cutting tools. *Cirp Ann-Manuf Techn* 2010 ; 59 : 133.

[49] : H. Sein, W. Ahmed, C. Rego, Application of diamond coatings onto small dental tools; *Diam Relat Mater* 2002 ; 11:731.

[50] : PE. McHugh, H. Riedel, A liquid phase sintering model : Application to Si₃N₄ and WC₆Co. *Acta Materiala* 1997 ; 45 :2995.

[51] <http://www.twi.co.uk>.

[52] J. Voyer, B.R. Marple, Sliding wear behavior of high velocity oxy-fuel and high power plasma spray- processed tungsten carbide- based cermet coatings *Wear* 225-229_1999.135-145.

- [53] S. Shrestha , T. Hodgkiess , A. Neville , Wear 259 (2005) 208–218.
- [54] W. Fang, T.Y. Cho, J.H. Yoon, K.O. Song, S.K. Hur, S.J. Youn, H.G. Chun, Process Tech. (2008), doi:10.1016/j.jmatprotec.2008.08.024
- [55] J.M. Guilemany , S. Dosta , J.R. Miguel, Surface & Coatings Technology 201 (2006) 1180–1190
- [56] E. Celik, O. Culha, B. Uyulgan, N.F. Ak Azem, I. Ozdemir, A. Turk, Surface & Coatings Technology 200 (2006) 4320 – 4328.
- [57] L. Fedrizzi , S. Rossi , R. Cristel , P.L. Bonora , Electrochimica Acta 49 (2004) 2803–2814.
- [58] <http://jhbperformance.com/downloads/jhb-tech02cermet.pdf>.
- [59] D. Toma, W. Brandl, G. Marginean, Surface and Coatings Technology 138 (2001) 149_158.
- [60] J. A. Picas, A. Forn, E. Martin, M. Punset, Light Alloys and Surface Treatments Design Centre (CDAL). Technical University of Catalonia, 08800 Vilanova i la Geltr, Spain.
- [61] J. K. Robert Wood, Wear 261 (2006) 1012–1023.
- [62] Z. Yin, S. Tao, X. Zhou, C. Ding, Applied Surface Science 254 (2008) 1636–1643.
- [63] H.Y. Al-Fadhli , J. Stokes , M.S.J. Hashmi , B.S. Yilbas , Surface & Coatings Technology 200 (2006) 5782–5788.
- [64] R. Johnsen, J. Berget, and T. Rogne, CORROSION 2006, March 12 - 16, 2006, San Diego Ca, (<http://www.onepetro.org/mslib/servlet/onepetropreview?id=NACE-06027>)
- [65] R.C. Souza , H.J.C. Voorwald , M.O.H. Cioffi, Surface & Coatings Technology 203 (2008) 191–198.
- [66] M. Magnani, P.H. Suegama, N. Espallargas, S. Dosta, C.S. Fugivara, J.M. Guilemany, A.V. Benedetti, Surface & Coatings Technology 202 (2008) 4746-4757.

- [67] D. Al-Anazi, M. S J Hashmi, and B. S. Yilbas, Proc. IMechE Vol. 221 Part B: J. Engineering Manufacture.
- [68] Y. Y. Santana, J. G. La Barbera-Sosa, J. Caro, E. S. Puchi-Cabrera and M. H. Staia, Surface Engineering 2008 VOL 24 NO 5 375
- [69] O. C. J. Brandt, Thermal Spray Technol., 1995, 4(2), 147–152.
- [70] H. ´ndez, L. Oliveira, F. Berri´os, J. A. Villalobos, C. Pertuz, A. and P. Cabrera, E. S., Surface Coatings Technology, 2000, 133–134, 68–77.
- [71] H. Gassot, T. Junquera, V. Ji, M. Jeandin, V Guipont, C. Coddet, C. Verdy, and L. Grandsire, Surface Engineering, 2001, 17(4), 317–322.
- [72] <http://www.mssmat.ecp.fr/matériau meb/meb.html>
- [73] Taux de porosité chimique.
- [74] S. PAYAN, Comportement à la corrosion galvanique de matériaux composites à matrice d'alliage d'aluminium renforcée par des fibres de carbone haut module, Thèse de doctorat .Université de Bordeaux I, 2002. N° d'ordre : 242. PP.34-48.
- [75] C .MENDIBIDE, Caractérisation de revêtements PVD nanostructurés à base de nitrures de métaux de transition pour application mécanique : aspect chimiques, mécaniques et tribologiques. Thèse de doctorat, INSA de Lyon, 2003, N°d'ordre: 03ISAL 0039. PP. 34-43.
- [76] B. ASSOULI, Étude par émission acoustique associée aux méthodes électrochimiques de la corrosion et de la protection de l'alliage cuivre-Zinc (60/40) en milieu neutre et alcalin. Thèse de doctorat, université IBN TOAFIL (KENITRA-MAROC) et INSA (Lyon-France). N° d'ordre : 02ISAL0103, 2002. PP. 45-54.
- [77] M. MEKKI DAOUADJI, Les techniques de mesures de la vitesse de corrosion. Séminaire de l'institut algérien du pétrole, Boumerdes, 20 au 24 mars 2004.
- [78] L. JAUBERT, Etude de la corrosion uniforme d'aciers non alliés et inoxydables : Utilisation conjointe de l'émission acoustique et des techniques électrochimiques, Thèse de doctorat, INAS de Lyon, 2005. PP. 15-31.
- [79] E. L. DIN-STIRBU, Comportement à la corrosion des alliages d'aluminium utilisés dans

l'industrie automobile pour la fabrication de radiateur de chauffage .Thèse de doctorat. INSA de Lyon , 2005.PP46-48.

[80] TZU-YU CHEN. A Ransient technique to determine solution resistance for corrosion rate measurement in low-conductivity solution. Corrosion **1996**, N° 341, NACE (Houston, Texas). PP.1/341-3/341.

[81] « Quelques informations sur des techniques de stockage de l'énergie », documentation Internet pl.legoff.free.fr.

[82] A. Lagrange, « Condensateur », doc. N° E 2060, Techniques – ingénieur, 1996.

[83] A. J. Bard, L. R. Faulkner, Electrochimie : principes, méthodes et applications, Ed. Masson, Paris (1983).

[84] E. Barsoukov, J. R. Macdonald, Impedance spectroscopy theory experiment and applications, 2^{ème} édition, Wiley Interscience, New york (2005).

[85] S. GASTAUD. Influence de l'état du revêtement hydrocarboné sur le risque de corrosion des canalisations enterrées de transport de gaz. Thèse de doctorat, INSA de Lyon, **2002**, N°d'ordre : 02ISAL009.

[86] C. GABRIELLI. Méthodes électrochimiques, mesures d'impédances. Techniques de l'ingénieur, traité, analyse et caractérisation, PE 2 210.

[87] Corrosion et protection, disponible sur :

<http://www.motorsstor.com/PDF/docsurlacorrosion.pdf>

[88] Basics of electrochemical impedance spectroscopy. Princeton Applied Research, disponible sur : www.worldenergylabs.com/technology/documents/pdfs/Introduction_to_FRA.pdf -

[89] D. LOVEDAY, P. PETERSON, B. RODGERS. Evaluation of Organic Coatings with Electrochemical Impedance Spectroscopy part1: fundamental of electrochemical impedance spectroscopy.JCT Coatings Tech.

<http://www.gamry.com/Home Page/JCT%20Article%201.pdf>, pp-46-52 August2004.

[90] M. NAZAF. Développement de nouveaux primaires anti-corrosion à base de polymères conducteurs pour la protection de l'acier contre l'agressivité des milieux aqueux

chlorurés. Mémoire de magister, Sonatrach/Institut Algérien du Pétrole, Boumerdes, 2005.

[91] M. MEKKIDAOUADJI. « Les techniques de mesure de la vitesse de corrosion », Séminaire, Ecole d'ingénieur de Boumerdes, Dépt. Chimie Et Environnement, IAP du 20 au 24 mars 2004, p11, p 52-80.

[92] M. BOUNOUGHAZ, « Contribution à l'étude de l'influence de l'argent et du Sélénium sur la passivation des anodes de cuivre durant l'électro raffinage », mémoire MSC, Ecole des gradués université LAVAL, juillet 1993, pp 17-24.

[93] Sh. Khameneh Asl, Heydarzadeh Sohi, K. Hokamoto, M. Uemura, Effect of heat treatment on wear behavior of HVof thermally sprayed WC-Co coating, Wear 260 (2006) 1203-1208

[94] M. Fontana, C Eearing, 3th edition, Mc Grow Hill interational Edition, New York, 1987, pp 556.

[95] P. Suresh babu, B. Basu G. Sdararaan. Acta Mater. 56 (2008) 501-5026.

[96] J.M. Perry, A Neville, V. Wilson, T. Hodgkiess. Surf. Coat. TeChnol. 137 (2001) 43-51.

[97] E. Celik, O. Culha, B. Uyulgan, N. F. Ak Azem, I. Ozdemir, A. Turk. Surf. Coat. Techol. 200 (2006) 4320-4328.

[98] Liu C, Bi Q, Leyland A, Mathews A (2003) Corros Sci 45 : 1243- 1256.

[99] LOREN W.J, MANSFELD F. Dynamic system analysis in corrosion testing. Dechema monographs, 1986, vol. 101, pp. 185-208.

[100] JEAN-BAPTISTE JORCIN. Spectroscopie d'impédance électrochimique local : caractérisation de la delamination des peintures et de la corrosion des alliages Al-Cu. Thèse de doctorat. 2007, N° d'ordre 2459, Institut National Polytechnique de Toulouse. PP.57-70.

[101] E. Celik, O. Culha, B. Uyulgan, N.F. Ak Azm, I. Ozdemir, A. Turk. Surf. Coat. Technical. 200 (2006) 4320-4328.

Résumé

Les revêtements métalliques sont couramment utilisés pour protéger l'acier. Dans ce cadre les revêtements de cermet sont suggérés d'être employé en milieu marin à cause de l'absence des éléments néfastes dans leurs compositions chimiques.

Nous avons consacré cette recherche à l'étude du comportement électrochimique du revêtement de cermet appliqué sur un acier au carbone faiblement allié (35CD4) par la technique de projection thermique dans différents milieux agressifs à savoir : l'eau de mer, l'eau de mer synthétique et NaCl 3%, aux moyens des méthodes électrochimiques stationnaires ($E = f(T)$; $\log i = f(E)$ et la R_p) et non stationnaires (spectroscopie d'impédance électrochimique).

Les résultats obtenus ont montré l'existence d'un couplage galvanique entre le substrat et le revêtement. Quelque soit le milieu d'étude l'acier revêtu se comporte mieux dans les différents milieux que l'acier nu.

Nous avons enregistré un taux de corrosion plus élevé de l'acier revêtu dans l'eau de mer devant celui dans l'eau de mer synthétique et NaCl 3%, et que, l'augmentation de l'agitation accélère le processus de corrosion de notre revêtement.

L'étude par spectroscopie d'impédance électrochimique au potentiel de corrosion conduite sur l'acier à l'état revêtu confirme les résultats obtenus par les méthodes électrochimiques classiques.

Mots clés : acier, revêtement WC Co Cr, projection thermique, corrosion, milieu salin, méthodes électrochimiques

ملخص

تستخدم الطلاءات المعدنية لحماية المعادن من التآكل، وفي هذا الصدد تم اقتراح استعمال الطلاءات المركبة في الوسط البحري نظرا لعدم احتوائها على عناصر ضارة. سخرنا هذا البحث لدراسة السلوك الكهروكيميائي لطلاء مكون من معادن مركبة من الكربون، التنغستان، الكوبالت و الكروم موضوعة على الفولاذ بواسطة الإسقاط الحراري في أوساط قاسية : ماء البحر، ماء البحر الاصطناعي، محلول كلوريد الصوديوم بتركيز 3% بواسطة الطرق الكهروكيميائية المستقرة و غير المستقرة.

أظهرت النتائج وجود اقتران غلفاني بين الطلاء والمعدن في مختلف الأوساط القاسية و كذلك الفولاذ المطلي بيدي سلوكا أحسن في مختلف الأوساط مقارنة بالفولاذ غير المطلي, كما سجلنا نسبة تآكل مرتفعة للفولاذ المطلي في ماء البحر مقارنة بماء البحر الاصطناعي و محلول كلوريد الصوديوم بتركيز 3% كما أن زيادة حركة الجزيئات تؤدي إلى زيادة تطور التآكل.

الدراسة بواسطة مطيافية المقاومة الكهروكيميائية عند فرق كمون التآكل المنتهجة على الفولاذ المطلي تؤكد النتائج المحصل عليها بواسطة الطرق الكهروكيميائية الكلاسيكية.

الكلمات المفتاحية : فولاذ، الطلاء، إسقاط حراري، تآكل، أوساط قاسية، طرق كهروكيميائية.

Abstract

Metallic coatings are generally used to protect steel, in this context cermet coatings are suggested for use in the marine environment because of the absence of harmful elements in their chemical composition.

We spent this research to study the electrochemical behaviour of cermet coatings applied onto carbon steel, low alloy (35CD4) by thermal spraying technique in various aggressive environments including : sea water, synthetic sea water and NaCl 3% by means of stationary ($E = f(T)$; $\log i = f(E)$ and the R_p) and nonstationary (electrochemical impedance spectroscopy) electrochemical methods. The results show the existence of a galvanic coupling between the coating and the substrate, whatever the medium of study and coated steel performs better in different environments than the uncoated steel.

We recorded a higher rate of corrosion of coated steel in sea water in front of the synthetic sea water and NaCl 3%. However, the increase in agitation accelerates the corrosion process of our coating.

The study by electrochemical impedance spectroscopy at corrosion potential on coated steel confirms the results obtained by classical electrochemical methods.

Key words : Carbon steel, WC Co Cr coating, thermal spraying, corrosion, saline environment, electrochemical methods.