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

UNIVERSITE ABDERRAHMANE MIRA BEJAIA

FACULTE DE TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT DE GENIE MECANIQUE

MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de

MASTER

Filière : Génie Mécanique

Spécialité : Génie des matériaux

Par :

ZERKAK Tassadit

Thème

Comportement électrochimique d'un dépôt en Zinc réalisé par projection thermique

Soutenu le 15-06-2023 devant le jury composé de :

Mr.	BRADAI M.A	Président
Mr.	YOUNES R.	Rapporteur
Mr.	IDIR A.	Examinateur
Mr	BOUKLOUCHE I.	Invité

Année Universitaire 2022-2023

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Dieu qui m'a donné la santé, la volonté et le courage d'accomplir ce travail.

Mes vífs remerciements vont à Mr R.YOUNES, mon promoteur, pour son aide, ces critiques constructives, ses explications et suggestions pertinentes et pour la qualité de ses orientations tout au long de ce travail et pour avoir apporté tant De soins à la réalisation de ce mémoire.

Je ne peux pas oublier de présenter mes gratitudes à mes parents pour les efforts inlassables qu'ils ne cessent de déployer pour moi.

Mes síncères remerciements s'adressent également aux membres de jury pour avoir accepté de juger mon travail, tous les enseignants de génie des matériaux qui ont donné de leur savoir.

Sans oublier l'équipe du hall de technologie de l'université de Bejaia.

Enfín, je tíens à remercíer tous ceux quí contríbué de près ou de loín à la míse en œuvre de ce modeste travaíl.

Dédicaces

Je dédie se modeste travail à : Ma très chère mère, pour ses sacrifices, son amour et son aide, et à qui sa prière était le secret de mon succès. Mon très cher père, pour ses conseils et son soutien matériel, et à qui s'est toujours sacrifié pour me voir réussir. Que dieu, le tout puissant, les préserve et les accorde santé, longue vie et bonheur A mes chers frères : Akram et moussa. A ma chère sœur : Zahra A mon fiancé : Abde Rahim. A mes amies sans exception.

Tassadít

Chapitre I : Recherche bibliographique	
I.1 Introduction :	. 3
I.2 Classification des matériaux	. 3
I.3 Le zinc	. 3
I.3.1 Historique de zinc	.3
I.3.2 Généralités sur le zinc	.4
I.4 Propriétés de zinc	. 5
I.4.1 Propriétés cristalline de zinc	. 5
I.4.2 Propriétés électriques	. 5
I.4.3 Propriétés mécaniques	. 5
I.4.4 Propriétés thermiques de zinc	.6
I.4.5 Propriétés chimiques	.6
I.5 Application de Zn	.6
I.5.1 Principales applications	.6
I.5.2 Autres applications	.7
I.6 La projection thermique	. 8
I.6.1 Principe de la technique	. 8
I.6.2 Les différents types de projection selon la source d'énergie	.9
I.6.3 Formation et structure des dépôts	15
I.6.4 Préparation de surface	16
I.7 La corrosion	17
I.7.1 Eau de mer	17
I.7.2 Les alliages de zinc	21
I.7.3 Comportement à la corrosion des alliages de Zinc	22
I.7.4 Corrosion du zinc et des alliages de zinc	27

Sommaire

Introduction générale......1

Chapitre II : Matériaux et techniques expérimentales

Chapitre II : Matériaux et techniques expérimentales	
II.1 Introduction	29
II.2 Matériaux utilisé	
II.2.1 Le substrat	
II.2.2 Dépôts réalisés	

II.2.3 Caractéristiques des dépôts	
II.3 Présentation des échantillons	30
II.3.1 Elaboration des échantillons	30
II.3.2 Préparation des surfaces à revêtir	
II.4 Réalisation des dépôts	
II.4.1 Paramètre de projection	
II.4.2 Procédé d'élaboration des échantillons par la projection arc électrique	
II.5 Méthodes de caractérisations des revêtements	
II.5.1 Caractérisations microstructurales	
II.5.2 Caractérisations mécaniques	
II.5.3 Caractérisation électrochimique	40

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1 Introduction	42
III.2 Analyse structurale et microstructurale	42
III.2.1 Analyse microstructurale de dépôt zinc	42
III.2.2 Analyse structurale des dépôts de zinc obtenu par diffraction des rayons X	43
III.3 Caractérisation mécanique	44
III.3.1 Caractérisation du la dureté	44
III.3.2 Caractérisation de la rugosité de surface du dépôt de zinc	46
III.3.3 Détermination des propriétés mécaniques par l'essai de traction	47
III.4 Caractérisation électrochimique	50
III.4.1 Perte de masse en fonction de temps pour l'échantillon A60 et le dépôt de zinc	50
III.4.2 Etude comparative des pertes de masse en fonction de temps pour les échantillon A60 et le dépôt de zinc	.s 52
III.4.2 microstructure de substrat et le dépôt après le test d'immersion :	53
III.4.3 Les courbes anodique et cathodique :	54
III.4.4 La courbe de Tafel i=f(E)	56
Conclusion générale	57
Références bibliographiques	58

Liste des figures

Figure I.1: classification des matériaux	3
Figure I.2: Le zinc	4
Figure I.3: Structure cristalline de zinc	5
Figure I.4: principe de la projection thermique	8
Figure I.5: Principe de HVOF	10
Figure I.6: Principe de fonctionnement d'un canon a détonation	10
Figure I.7: Principe de fonctionnement d'un pistolet flamme-fil	11
Figure I.8: Principe de la projection flamme-poudre	12
Figure I. 9: Schéma de principe de projection par arc électrique	13
Figure I.10: Schéma de la projection plasma	14
Figure I.11: Construction de dépôt	15
Figure I.12: Représentation schématique des contaminants d'une surface métallique	16
Figure I.13: influence du PH sur le taux de corrosion.	20
Figure I.14: Les différentes formes de corrosion	25
Figure I.15: Moyens de prévention de la corrosion	27
Figure I.16: Diagramme d'équilibre potentiel-pH du système zinc-eau, à 25°C.	28
Figure II.1: Echantillon utilisé pour la projection	.30
Figure II.2: Pistolet arc-électrique	32
Figure II.3: Polisseuse mécanique à papier abrasif	33
Figure II.4: microscope Optique	34
Figure II.5: Dispositif Diffraction X : X'PERT PRO MRD de chez PANalytical	35
Figure II.6: Eprouvette soumise à l'essai de traction	36
Figure II.7: Courbe de la contrainte en fonction de la déformation	37
Figure II.8: Courbe rationnelle de traction	38
Figure II.9: Profilomètre	40
Figure II.10: Dispositif de mesure d'une courbe de polarisation potentiodynamique	40
Figure III. 1: Microstructure obtenue de revêtement zinc (X100).	42
Figure III. 2: Image MEB de dépôt zinc	43
Figure III. 3: Spectre DRX pour le dépôt Zinc	44
Figure III. 4: Dureté Rockwell pour le dépôt Zn	45
Figure III. 5: histogramme présente la dureté Rockwell.	46
Figure III. 6: Profilomètre de dépôt Zinc.	47
Figure III. 7: Courbe de contrainte-déformation du substrat A60	48
Figure III. 8: Courbe de contrainte-déformation du dépôt	49
Figure III. 9: Courbe comparative de contrainte-déformation du substrat A60 et dépôt en	
zinc	50
Figure III. 10: Perte de masse pour substrat	51
Figure III. 11: Perte de masse pour dépôt	52
Figure III. 12: La perte de masse substrat-Dépôt	52
Figure III. 13: Image microscopique de substrat après le test d'immersion (X400)	53

Figure III. 14: Image microscopique de dépôt après le test de corrosion (X400)	53
Figure III. 15: Courbes de polarisation anodique (a) et cathodique (b) des deux électrodes	
acier nu et acier revêtu en Zn	54
Figure III. 16: Courbe de polarrisation du dépôt de zinc (Zn) et le substrat	. 56

Liste des tableaux

Tableau I.1: Les propriétés thermiques de zinc.	6
Tableau I.2: Composition chimique minérale de l'eau de mer selon Aminot et Chausse-p	oied
	17
Tableau I.3: Salinité de l'eau pour différentes mers	18
Tableau I.4: Rapport des concentrations des principaux ions par rapport à la chlorinité	18
Tableau I.5: Conductivité de l'eau de mer (µs.cm-1)	19
Tableau I.6: pH de l'eau de mer	19
Tableau I.7: regroupe les principaux facteurs de corrosion	23
Tableau II.1: Analyse du substrat par la fluorescence des rayons X	29
Tableau II.2: composition chimique (en % poids) de Zinc	29
Tableau II.3: paramètre de projection utilisé par l'entreprise	31
Tableau III.1: Propriétés mécaniques des éprouvettes étudiées.	49
Tableau III.2: les valeurs des paramètres de corrosion pour le dépôt (Zn) et le Substrat.	56

Introduction générale

Introduction générale

Les phénomènes de corrosion 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, le régime hydrodynamique auquel est soumis le matériau, les contraintes qui lui sont imposées. Les enjeux économiques liés à la corrosion justifient les efforts déployés pour la prévention et la lutte contre la détérioration des matériaux métalliques en milieu naturel. Très souvent, le choix définitif d'une protection n'est pas seulement d'ordre technique ; l'aspect économique est généralement primordial. La présente étude s'inscrit dans cette optique puisqu'elle vise à améliorer les propriétés des aciers vis-à-vis de la corrosion au moyen de la projection thermique. [19]

La projection thermique est un terme générique qui regroupe un ensemble de procédés utilisés pour déposer des matériaux métalliques et non métalliques sur une pièce à revêtir. Ces dépôts sont utilisés dans de nombreux secteurs industriels : nucléaire (modérateurs), aéronautique (ailettes de turbines fixes, chambre de combustion, pièces d'usure et d'abrasion,...), automobile (têtes de soupape, pales de turbocompresseur, pistons,...), ainsi que dans l'industrie minière et chimique. Ils permettent sans modifier les propriétés de volume de la pièce de lui conférer des propriétés spécifiques en surface comme une bonne résistance à la corrosion et à l'usure ou des propriétés fonctionnelles (chimique, électrique, magnétique)... [19]

Dans le présent travail, on s'intéresse à l'étude du comportement électrochimique d'un dépôt en Zinc réalisé par projection thermique à l'arc électrique, sur un acier à usage générale de type A60.

Le chapitre I présente une recherche bibliographique permettant de présenter une approche générale sur le Zinc. Ensuite, nous présentons les différentes techniques de la projection thermique. Nous terminons par le comportement à la corrosion du zinc et des alliages de zinc.

Le chapitre II, décrit les techniques expérimentales et les différents matériaux utilisés pour l'élaboration des dépôts. Ensuite, nous décrirons les méthodes de caractérisation microstructurale des dépôts réalisés et la configuration des tests électrochimiques.

Le chapitre III, nous présentons les micrographies de dépôt réalises. Par la suite, nous présenterons l'étude de caractérisation mécanique (les mesures de traction ainsi que les mesures

de dureté). En fin, nous décrirons les résultats électrochimiques sous forme de courbes afin de mieux comprendre le comportement à la corrosion de nos dépôts. Nous terminons par une conclusion générale.

Chapitre I : Recherche bibliographique

I.1 Introduction :

Nous présentant dans ce chapitre, une approche générale sur le Zinc en détaillant ses principales propriétés cristallines, électrique, mécanique et quelques domaines d'applications. Ensuite, nous présentons les techniques de la projection thermique. Nous terminons par le Comportement à la corrosion du zinc et des alliages de zinc.

I.2 Classification des matériaux

Il existe trois grandes classes de matériaux :

- Les métaux et leurs alliages
- Les polymères organiques
- Les céramiques

A ces trois classes, il convient d'ajouter une quatrième

Les matériaux composites, qui sont des «mélanges hétérogènes» de matériaux des trois classes précédentes. [1]



Figure I.1: classification des matériaux

I.3 Le zinc I.3.1 Historique de zinc

Le zinc est un élément de transition de numéro atomique Z = 30, il appartient au groupe II B de la classification périodique des éléments.

Décrit depuis le XVIème siècle, mais la connaissance moderne du zinc est attribuée au chimiste allemand : Andréas Marggraf qui a pu l'isole en 1746. D'ailleurs le mot zinc vient de l'Allemand « zinke » qui signifie pointe en Français. Le premier procédé industriel fut inventé par le chimiste liégeois l'abbé Daniel Dony, à qui Napoléon 1 er avait concédé la mine de mores net (Namur), à charger pour lui de rechercher le moyen d'en extraire le minerai. La première usine de fusion de zinc à grande échelle dans le monde occidental a été construite à bristol, en Angleterre, en XVIIIème siècle. [2]



Figure I.2: Le zinc

I.3.2 Généralités sur le zinc

Le zinc est un métal de plus en plus utilisé vu qu'il possède une faible densité et des propriétés mécaniques intéressantes. Il est l'élément le plus utilisé parmi les métaux les plus sollicités au niveau de l'industrie (magnésium, aluminium, cadmium, fer, plomb, étain, nickel, cuivre, argent or et platine). Lorsqu'il est utilisé comme revêtement, il se comporte en tant qu'anode sacrificielle et protège le substrat contre la corrosion. Le zinc constitue un élément d'addition très remarquable dans de nombreux alliages, à savoir, le laiton (CuZn), (NiZn), (ZnMn)...etc. Ce métal est largement utilisé dans le domaine associé au traitement de surfaces. Les principales raisons de sa forte utilisation en tant que revêtement sur l'acier sont liées essentiellement à :

- La bonne résistance à la corrosion atmosphérique qui résulte de la formation superficielle d'une pellicule insoluble de produits provenant des réactions du zinc avec les éléments environnant tel que l'eau, l'oxygène et le dioxyde de carbone.

- La protection cathodique qu'il assure à l'acier dans le cas de la présence ou d'apparition des discontinuités au niveau du revêtement [3].

I.4 Propriétés de zinc I.4.1 Propriétés cristalline de zinc

Le zinc (Zn) se cristallise dans une structure hexagonale compacte. Dans cette structure: au plan A on trouve 6 atomes de zinc aux sommets de l'hexagone et un atome au centre de l'hexagone. Au plan B on trouve 3 atomes de Zinc. Cette structure est Une empilement ABABABAB...



Figure I.3: Structure cristalline de zinc [2].

Le magnésium Mg et le cobalt Co ont la même structure Dans cette maille hexagonale compacte, on compte : 12. (1/6)+ 2. (1/2)+3=6 atomes de zinc car chaque sommet est partagé par 6 mailles et l'atome au centre de l'hexagone est partagé par deux mailles [2].

I.4.2 Propriétés électriques

Le zinc est électriquement conductrice en raison de la présence d'électrons mobiles. La composition de ce métal est constitué de sphalérite et de smithsonite qui est le principal composant conducteur de l'électricité, il a une conductivité électrique élevée et est un bon donneur d'électrons [4].

I.4.3 Propriétés mécaniques

Le zinc est malléable et peut être lamine, suivant sa composition, entre 100 et 200°C. Il devient cassant à une température supérieure. Cependant, vers 50°C, il est relativement souple et peut être embouti. Il est peu ductile, mais on arrive à l'étirer en fils vers 50°C : ces fils servent à la métallisation au pistolet ou, après reprofilages, sont mêlés à l'amiante pour la fabrication du Ferraud. La densité du zinc s'élevé par martelage ou laminage jusqu'à 7.25. Sa résistance à la traction pour la qualité ordinaire 97.75 % est de 16 à 20 kg/mm² avec un allongement de 25 à

40 % .plus le métal est pur, moindre sa résistance à la traction et plus élevé l'allongement. Ainsi, pour le zinc à 99%, la résistance descend à 12 kg et l'allongement s'accroît jusqu'à 50%. Il est malléable entre 100 et 150°C et devient cassant au-dessus de 200°C ainsi qu'au-dessous de 5°C. Généralement caractérisé par une faible dureté et une ténacité médiocre [2].

I.4.4 Propriétés thermic	ques de zinc
--------------------------	--------------

Symbole	Zn
Le point de fusion du zinc	419,53°C.
Le point d'ébullition du zinc	907°C
Conductivité thermique	116 W/ (m·K).
Coefficient de dilatation thermique du	30,2 μm/ (m·K)
zinc	
La chaleur spécifique	30,2 μm/ (m·K)

Tableau I.1: Les propriétés thermiques de zinc.

I.4.5 Propriétés chimiques

L'air sec n'attaque pas le zinc. Humide, il l'attaque et le ternit par formation d'une pellicule grise d'hydrocarbonate grise qui le patine et le protège contre l'oxydation. Il n'est pas considéré comme toxique. Le zinc est facilement attaqué par les acides et d'autant mieux qu'il est moins pur, particulièrement les acides chlorhydrique et sulfurique. Il est également attaqué par la chaux et le ciment Portland [5].

I.5 Application de Zinc

Le zinc est particulièrement apprécie dans différents secteurs ou ses caractéristiques chimiques et physique lui permettant d'être associer à de nombreuses applications. Il bénéficie d'un «métal écologique».75% du zinc est consommé sous sa forme métallique, les 25% restant sont employés, soit sous la forme d'oxyde, soit sous celle de sulfure de zinc. Le sulfure de zinc quant à lui, est principalement employé dans la confection de peintures peu toxique [2].

I.5.1 Principales applications :

Les principales applications de zinc sont [2] :

I.5.1.1 Galvanisation :

Le zinc sous forme métallique est principalement utilisé comme revêtement protecteur contre la corrosion du fer et des aciers, à cause de sa température de fusion relativement basse, une couche de zinc est obtenue par immersion de l'acier dans un bain de zinc fondu, alors l'acier est dit galvanisé.

I.5.1.2 Electrozingage :

L'électrozingage en continu concerne principalement les tôles destinées à l'automobile, il y a dépôt électrochimique sur la pièce métallique à traiter qui est en cathode.

I.5.1.3 Métallisation directe :

Projection au pistolet de métal fondu (procédé shoop) ou peintures antirouille, contenant environ 92% de zinc.

I.5.1.4 Anodes sacrificielles :

Cette application découle des positions relatives du potentiel standard du zinc ($E^\circ = -0,76 v$) et du fer ($E^\circ = -0,44 v$), et du faible coût du métal, le zinc est anode lorsqu'un conducteur le relie au fer ou à l'acier. Ainsi un bloc de zinc est sacrifié pour protéger cathodiquement une installation en acier. Les anodes sacrificielles qui ont protégées ou protègent les rails de chemin de fer, les citernes enterrées, les coques de navires...

I.5.1.5 Bâtiment :

Le zinc laminé est utilisé pour la couverture (toiture) dans le bâtiment du fait de sa bonne résistance à la corrosion. Il est aussi employé pour construire des accessoires d'évacuation des eaux pluviales et les gouttières.

I.5.2 Autres applications :

Il existe d'autres applications de zinc qui sont [2] :

- ✓ La poussière de zinc est utilisée pour la fabrication de l'aniline, la cémentation de des métaux précieux, la purification des solutions d'électrolyses, comme agent réducteur dans la fabrication du formaldéhyde.
- ✓ Au début des années 80, aux Etats unis, les pièces de 1 cent qui étaient traditionnellement en cuivre, ont été remplacées par les pièces de zinc recouvertes de cuivre, la consommation de ces pièces est particulièrement importante, plusieurs milliers de tonnes par an, du fait de la tradition de jeter ces pièces dans les fontaines.
- ✓ Sel, poudre et Zn laminé utilisé pour les anodes des piles salines, alcalines et boutons. Dans ces piles, le pôle négatif est en zinc. Dans le cas des piles salines cylindriques, l'électrolyte est du chlorure de zinc, le pôle négatif est constitué par un alliage de zinc et du plomb à 0,2%. Pour les piles alcalines, dans lesquelles l'électrolyte est KOH le pôle négatif, axiale, est constitué par un crayon de zinc entouré d'un aggloméré de poudre de zinc.
- Oxyde de zinc: de couleur blanche, généralement préparé par oxydation des produits de récupération et de déchets de zinc, après vaporisation de zinc. Il entre dans la fabrication

des caoutchoucs et pneumatique car il accélère la vulcanisation, et améliore la résistance à l'usure du caoutchouc, il est aussi utilisé dans la fabrication des peintures, en agriculture et l'alimentation animale (oligo-élément), en pharmacie (élément cicatrisant), les parafoudres moyenne tension du réseau électrique.

Comme il existe d'autres dérivés du zinc [2] :

Le sulfate de zinc ZnSO4 est employé dans le textile comme coagulant des bains, pigment blanc destiné à la peinture, et comme électrolyte de la pile Daniell.

Le sulfate de zinc ZnS est blanc phosphorescent, il entre dans la composition d'enduit d'écrans de télévision.

Le chlorure de zinc est utilisé en galvanisation et entre dans l'industrie du bois où il protège contre les attaques des insectes.

I.6 La projection thermique I.6.1 Principe de la technique

La projection thermique est une technique de traitements de surface qui réalise des dépôts épais de matériaux aussi différents que les métaux purs, les alliages métalliques, les oxydes métalliques, les carbures, nitrures, borures, siliciures ainsi que des matières plastiques.

Tous ces matériaux peuvent être projetés et déposés sur des substrats métalliques, céramiques, plastiques et également pour certains d'entre eux sur du bois, du verre et même du papier. Les matériels utilisés en projection thermique font appel aux énergies de la flamme oxy-gaz et ou l'arc électrique pour fondre les matériaux d'apport et les propulser à des vitesses quelquefois supersoniques sur les pièces à revêtir [6].



Figure I.4: principe de la projection thermique [6].

I.6.2 Les différents types de projection selon la source d'énergie I.6.2.1 Projection à la flamme

L'utilisation de l'énergie d'une réaction chimique de combustion est un principe de base pour trois grandes techniques de projection à la flamme. En fonction de la propagation de la réaction chimique, différentes techniques sont utilisables.

1. La projection à la flamme classique à une vitesse d'éjection des gaz de l'ordre de 100 à 150 m/s.

2. La technique appelée HVOF (High Velocity Oxygen Fuel) qui est basée sur la combustion continue de gaz introduits sous pression à fort débit, ce qui conduit à en une vitesse d'éjection variant entre 1500 et 2500 m/s.

3. Enfin la projection par détonation : c'est un processus discontinu permettant d'utiliser l'énergie d'une détonation [6].

I.6.2.1.1 Projection à la flamme supersonique (HVOF)

Dans le procédé de projection hypersonique (HVOF High Velocity Oxy-Fuel), la combustion de fuel (Kérosène, l'acétylène, le propylène et l'hydrogène) avec l'oxygène se faite dans la chambre du pistolet. Et produit une flamme à haute pression qui est forcé vers la buse en augmentant sa vitesse. La poudre peut être introduite axialement dans chambre sous haute pression ou alimenté par le côté d'une buse de type Laval où la pression est plus faible.

En raison de la haute pression à l'intérieur de la chambre de combustion, la détente des gaz peut propulser des particules injectées dans la flamme à des vitesses supérieures à 2000 m / s.

Cependant, la flamme atteint des températures beaucoup plus basses, 2600°C en utilisant du kérosène comme combustible. La figure I.5 résume le revêtement la projection thermique HVOF. La très haute énergie cinétique des particules frappant la surface du substrat ne nécessite pas que les particules soient complètement fondues pour former des revêtements de haute qualité. Il s'agit d'un avantage pour les revêtements de type carbure ou cermet.

La projection HVOF est considéré comme avantageuse par rapport aux autres processus de projection thermique, essentiellement pour des matériaux ayant des points de fusion inférieurs à 3000 K [6].



Figure I.5: Principe de HVOF [6].

I.6.2.1.2 Projection à détonation

Le procédé est connu sous le nom de D-Gun (détonation gun). Le dispositif principal est un canon à détonation, ou la réaction d'oxydation se produit avec une vitesse supérieure à la vitesse du son. Le canon est constitué d'un tube de diamètre 21 à 25 mm et d'une longueur d'environ 1 m fermé d'un côté. Il est équipé d'un système de soupapes pour injecter les gaz et la poudre ainsi que d'un dispositif d'allumage entièrement automatisé. La poudre est injectée en même temps que le mélange des gaz (généralement acétylène/oxygène).

L'onde de choc de l'explosion amorcée par une étincelle propulse la poudre tout au long du canon avec une vitesse proche de 1000 m/s. Les allumages sont reproduits avec une fréquence de 4 à 10 tirs par seconde et Successivement suivis d'un balayage du canon avec un gaz neutre. Le revêtement obtenu possède un faible taux de porosité (moins de 1%) et une très bonne adhérence (80 MPa) mais il est limité à une épaisseur qui ne dépasse pas 300 µm [6].



Figure I.6: Principe de fonctionnement d'un canon a détonation.

I.6.2.1.3 La projection à la flamme classique a)- Projection flamme-fil

Contrairement au procédé flamme-poudre, la flamme ne sert en projection flamme-fil qu'à fondre le métal d'apport, introduit sous forme de fil, de cordon, ou de barguette, en son centre. Une fois fondu, le matériau d'apport est projeté sur le substrat par un courant d'air comprimé. La vitesse des particules est d'environ 150 m/s et la distance entre buse et substrat est comprise entre 100 et 200 mm. Les épaisseurs déposées peuvent aller de quelques dixièmes de millimètre à quelques millimètres, à des taux horaires très variables suivant les matériaux, les diamètres de fil utilisés, et les propriétés de dépôts recherchées : de 1 kg/h, pour certaines céramiques préparées sous forme de cordon souple ou de la refusion après projection permettant d'améliorer l'adhérence et de diminuer la porosité. La projection d'aciers, d'alliages à bas point de fusion, de céramiques ou de polymères est également possible [7].



Figure I.7: Principe de fonctionnement d'un pistolet flamme-fil [7].

b)- Projection flamme-poudre

Le matériau à projeter est introduit sous forme de poudre dans une flamme oxygène gaz combustible, les particules sont accélérées grâce au gaz porteur ou à une injection d'air [8].Les dépôts réalisés présentent une faible adhérence (de 20 à 40 MPa) et une porosité élevée (10 à 20 %), ceci est essentiellement dû aux faibles vitesses d'impact des particules 30 m s-1.



Figure I.8: Principe de la projection flamme-poudre [7].

I.6.2.2 Projection à l'arc I.6.2.2.1 Projection à l'arc électrique entre deux fils

Le principe de la projection par arc électrique consiste à faire jaillir un arc électrique entre deux fils consommables, un jet d'air comprimé pulvérisant le métal fondu et le projetant sur le substrat (figure I.9). Les pistolets à arc électrique sont alimentés par des générateurs à courant continu, sous des tensions d'arc comprises entre 25 et 40 V, pour des intensités allant de 100 à 500 A. Le pistolet essentiellement constitué de deux parties distinctes: La première sert à l'entraînement des fils, Les fils, conditionnés en bobines, sont tirés au travers de gaines souples, par des molettes entraînées par une turbine à air pour les appareils portables, ou par un moteur électrique pour les appareils fixes montés sur des machines. Dans le cas de fils très rigides, ou de grandes distances entre le pistolet et les bobines (supérieures à 5m), il est nécessaire d'adjoindre un système d'entraînement des fils par poussée à l'entrée des gaines. Ce type d'équipement est communément appelé "poussé-tiré". La seconde assure la fusion et la projection du métal fondu. A l'intérieur du pistolet, les fils sont guidés par deux tubespermettant, d'une part, le positionnement du fil avant son entrée dans la zone de fusion et, d'autrepart, la transmission du courant électrique aux fils. Une buse située derrière le point d'intersection des fils, dirige un flux de gaz comprimé à grande vitesse sur l'extrémité des fils en fusion, et propulse les matériaux atomisé sur le substrat. L'application d'un courantélectrique sur les fils génère un arc électrique qui permet de les fondre (température d'environ6 000 °C). Les fils fondus sont alors pulvérisés grâce à un jet d'air comprimé et projetés sur lesubstrat pour former le dépôt. La température atteinte et l'énergie cinétique élevée acquise parles particules grâce au jet d'air comprimé (V = 250 m/s) permettent des projections avec des caractéristiques de dépôts performantes [9]:

- ➢ porosité de 5 à 10 % ;
- épaisseur des dépôts de 0,2 à 3 mm ;
- ➢ force d'accrochage : 20 à 40 MPa ;
- taux horaire de dépôt de 5 à 30 kg/h.





L'utilisation d'une double injection d'air comprimé (un jet central et un jet secondaire conique) permet la réduction de la taille des particules projetées (15 mm en moyenne), ce qui diminue la porosité de moitié (2 à 5 %). Le remplacement de l'air comprimé secondaire par un gaz neutre (azote par exemple) se traduit par une baisse sensible du taux d'oxydation de dépôts. Les matériaux les plus couramment utilisés sont le zinc, l'aluminium, le cuivre, le molybdène, et les aciers. Des matériaux issus de la technologie des fils fourrés, tels que des alliages du type

NiCrAl, NiMoAl, ou FeCrCMn, des fils chargés en carbures de chrome ou de tungstène, ou encore des composites AISi chargés graphite, sont aujourd'hui en plein essor.

I.6.2.2.2 Projection par plasma

C'est la méthode la plus commune de revêtement par projection thermique, et est appliquée comme projection plasma air - Air Plasma Spraying (APS) - ou comme projection sous atmosphère contrôlée.

Un arc électrique se forme entre une cathode et la buse concentrique du pistolet pulvérisateur. Un mélange de gaz et de flux élevé le long de l'électrode est ionisé par l'arc, et forme le plasma. Ce jet de plasma est projeté hors de la buse, où la poudre du matériau de revêtement est injectée dans le jet de plasma. La chaleur et la vélocité du jet de plasma fait fondre rapidement et fait accélérer les particules pour les conduire sur le substrat et former un revêtement. Les revêtements par jet de plasma ont une structure plus dense que les revêtements projetés à la flamme.

Les particules peuvent atteindre une vitesse de 300 m / s, et à des températures extrêmement élevées, de 13000K à 30000K

La projection de plasma comporte l'avantage de pouvoir être projetée sur les matériaux avec des points de fusion élevés tels que la céramique ou les métaux réfractaires.

Il s'agit d'une méthode de projection polyvalente pour des revêtements de haute qualité et utilisés pour un vaste choix d'applications, y compris les revêtements sur les surfaces de traction, les revêtements pour barrière [6].



Figure I.10: Schéma de la projection plasma [6].

I.6.3 Formation et structure des dépôts

Les dépôts formés par projection thermique sont obtenus par empilements successifs de gouttelettes de matériau fondu ou à l'état pâteux. La structure ainsi formée est du type lamellaire. Afin de réaliser un bon accrochage mécanique, la surface des pièces à revêtir est préalablement préparée pour en augmenter la rugosité et permettre aux particules de s'ancrer dans les irrégularités de surface.

L'adhésion est assurée par un ancrage mécanique du matériau qui pénètre dans les microcavités et irrégularités de surface du substrat avant la solidification.

Les dépôts sont généralement stratifiés, s'ils ne sont pas traités a posteriori. Ils sont poreux, la porosité provenant soit de microcavités dues à un empilage imparfait des gouttelettes, soit de gaz enfermés pendant la solidification. Le taux de porosité varie de moins de 1 % à 15 % suivant les procédés et les matériaux utilisés. Les dépôts comportent des inclusions telles que des oxydes ou encore d'autres matériaux provenant des chalumeaux eux-mêmes, des particules infondues ou partiellement fondues n'ayant pas subi un cycle thermique complet (en raison de leur taille ou de leur cheminement dans la source de chaleur) [6].



Figure I.11 : Construction de dépôt.

I.6.4 Préparation de surface

Les substrats avant projection sont généralement directement issus de l'étape de découpe ou d'usinage, leur état de surface est pollué par les résidus des traitements mécaniques et par les molécules de l'atmosphère adsorbées.



Atmosphère Molécules adsorbées (H₂O ...) Zone contaminée (huiles, graisses ...) Zone chimiquement transformée (oxydes, hydroxydes, composés minéraux ...) Zone altérée par divers phénomènes (écrouissage, oxydation interne, diffusion d'éléments ...)

Figure I.12: Représentation schématique des contaminants d'une surface métallique[6].

La bonne projection exige une préparation rigoureuse des surfaces à revêtir. Si quelques fois on peut obtenir, avec des particules liquides et très chaudes, des liaisons ponctuelles par fusion entre le projectile et le subjectile, cet accrochage reste toujours très insuffisant. En effet, que ce soit pendant les opérations d'usinage sur des pièces rechargées, ou au cours des sollicitations sur des pièces protégées contre la corrosion, les efforts mécaniques induits aux revêtements engendreront son décollement. Il est donc utile et nécessaire de préparer la surface [6].

I.6.4.1 La propreté

La propreté est le constat visuel de la disparition plus ou moins importante des impuretés de toutes natures, pouvant souiller la surface d'un produit. Elle permet aussi de mettre à jour les modifications physiques éventuelles de la structure (défauts ou autres). Cette propreté sera obtenue, suivant le type de polluant de la surface, soit par un dégraissage soigné après usinage dans le cas d'opération de rechargement, soit par un sablage dans le cas d'opération de protection anticorrosion.

I.6.4.2 La rugosité

Pour obtenir une bonne adhérence, la propreté est nécessaire, mais pas suffisante. Il faut créer un accrochage mécanique entre le produit et le support. Celui-ci s'obtient par la réalisation d'une rugosité sur toute la surface par un bombardement intensif de projectiles dans le cas du sablage, ou par l'enlèvement organisé de matière créant un relief, dans le cas d'un usinage.

I.6.4.3 Le préchauffage

Un léger préchauffage de la pièce à traiter, est toujours conseillé afin d'augmenter le pouvoir d'adhérence. Il devient indispensable pour les revêtements à partir de poudre et surtout pour les matières plastiques qui ne sont pas conductrices de chaleur.

I.7 La corrosion I.7.1 Eau de mer

L'eau est un composé très abondant dans la nature qui recouvre plus de 70% de la surface de la terre. On estime qu'il y a sur la planète environ 1.4 Milliards de m3 d'eau.Cependant, la majeure partie (97%) de cette eau se présente sous forme d'eau salée dans les mers et les océans. Compte tenu de sa composition relative stable et du volume énorme qu'elle représente, l'eau de mer constitue une solution électrolytique originale et mérite plus d'attention sur ses propriétés et caractéristiques physicochimiques [10].

Tableau I.2: Composition chimique minérale de l'eau de mer selon Aminot et	Chausse-pied
[10].	

Composé dissous (total)	Concentration (mg .kg-1)	Concentration (mol. kg-1)
Chlorure	19400	5,5 10-1
Sodium	10800	4,7 10-1
Sulfate	2700	1,8 10-2
Magnésium	1300	5,3 10-2
Calcium	410	1,0 10-2
Potassium	400	1,0 10-2
Bicarbonate	142	2,3 10-3
Bromure	62	7,7 10-4
Acide Borique	26	4,2 10-4
Strontium	8	9,1 10-5
Fluorure	1.3	6,8 10-5
Lithium	0.185	2,7 10-5
Rubidium	0.120	1,4 10-6
Iode	0.06	2,4 10-7
Zinc	0.01	1,5 10-7
Cuivre	0.001	1,6 10-8
Mercure	0.00001	4,9 10-11

I.7.1.1 Salinité

La caractéristique la plus importante de l'eau de mer est la salinité, c'est-à-dire leur teneur globale en sels. Une douzaine d'espèces ioniques sont présentés dans l'eau de mer dont la salinité moyenne est voisine de **35 g/l.** La salinité des mers fermées ou isolées peut être différente de celle des grands océans (**voir Tableau I.3**).La salinité peut aussi varier au cours de l'année, en fonction de la saison [10].

Mer	Salinité (g/l)
Mer baltique	8
Mer Caspienne	13
Mer noire	22
Mer d'Irland	32
Mer méditerranée	38 à 40
Golf arabique	57
Mer morte	270

Tableau I.3: Salinité de l'eau	pour différentes mers
--------------------------------	-----------------------

Si la masse totale des sels dissous peut varier, le rapport des concentrations des différents éléments est stable (**Tableau I.3**) Cette constante des proportions est souvent appelée principe de Marcet énoncé comme suit : bien que la teneur totale des sels de l'eau de mer peut être variable, les proportions des principaux constituants restent pratiquement constantes.

A cause de la constance des proportions entre les principaux ions, la mesure de la concentration d'un des constituants permet d'accéder aux valeurs des concentrations des autres éléments. C'est ainsi que l'eau de mer est surtout caractérisée par sa chlorinité reliée à la salinité par la relation [10] :

Salinité=1.8Chlorinité (eq.1.1)

Océan ou	Na ⁺ /Cl ⁻	Mg ²⁺ /Cl ⁻	K ⁺ /Cl ⁻	Ca ²⁺ /Cl ⁻	SO4 ²⁺ /Cl ⁻
mer					
Méditerranée	0.5310	0.06785	0.02008		0.1396
Atlantique	0.5544	0.06670	0.01953	0.02122	0.1393
Pacifique nord	0.5553	0.06632	0.02098	0.02154	0.1396

I.7.1.2 Conductivité électrique

Elle est de l'ordre de **40 µs.cm-1.** La conductivité de l'eau de mer subit des variations importantes suivant la température et la salinité (**Tableau I.5**).

Salinité (‰)	Température		
	25°c	15°c	5°c
10	17.345	13.967	10.616
20	32.188	25.967	20.816
30	46.213	37.351	29.090
35	53.025	42.896	33.457

Tableau I.5: Conductivité de l'eau de mer (µs.cm-1) [10].

I.7.1.3 PH

Le pH de l'eau de mer en surface est stable et proche de 8,2. Il varie très légèrement selon l'activité de la photosynthèse du plancton et des algues marines ainsi qu'avec la profondeur [10] (**Figure I.12**).

Tableau I.6: pH de l'eau de mer [10].

Océan ou mer	РН
Atlantique	8.25
Indien	8.25
Baltique	8.15
Méditerranée	8.00
Rouge	8.20



Figure I.13: influence du PH sur le taux de corrosion.

I.7.1.4 Oxygène dissous

Dans l'eau de mer aérée, la concentration en oxygène dissous est très variable puisqu'elle dépend des facteurs physiques, chimiques et biologiques suivants [10]: 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 les lois physiques et dépend de la pression atmosphérique, de la température et de la salinité de l'eau.

La solubilité de l'oxygène est de 2,8.10-4 mol.1-1 à 20°c en eau pure alors qu'elle est réduite à 2,3.10-4 .mol.1-1 à 20°c pour une salinité de 35‰. En général, la concentration en oxygène dissous est comprise entre 0 et 5.10-3 mol.1-1.

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=α.C.P (éq.1.2)

Avec

- **v** : volume du gaz dissous dans la phase liquide
- α : Coefficient de 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) [11].

Le rôle de l'oxygène sur la tenue à la corrosion des métaux en eau de mer est d'accélérer le processus de corrosion (oxydation du métal), par contre à des teneurs plus ou moins élevée en oxygène le rôle est inversé, par ce que dans ce cas l'oxygène va contribuer à la formation d'un film naturel qui protège le métal.

I.7.1.5 La température

L'augmentation de la température de l'eau de mer devrait se traduire par une plus grande agressivité de celle vis-à-vis des métaux. En d'autres termes, la tenue à la corrosion dans les mers tropicales devrait être moins bonne que dans les mers arctiques.

C'est loin d'être vrai par ce que l'augmentation de la température a des effets contradictoires sur la corrosion : la solubilité de l'oxygène décroît, l'activité biologique augmente et la précipitation des carbonates de magnésium et de calcium, du fait de l'augmentation de la température, crée un film protecteur [10].

I.7.1.6 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 .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 entraînant la corrosion caverneuse et une vitesse élevée peut détruire localement ou totalement le film protecteur fixé à la surface du métal [10].

I.7.2 Les alliages de zinc

Les alliages de zinc sont surtout employés en fonderie sous pression.

Les principaux sont [2] :

- ✓ Les zamaks (Z-A4G Zamak 3; Z-A4U1G Zamak 5), Ces alliages sont caractérisés par un point de fusion relativement bas (385 C), une coulabilité excellente et une agressivité faible vis-à-vis de l'acier, ce qui permet d'obtenir de 200000 à 400000 pièces avec le même moule. Leurs propriétés mécaniques sont excellentes et permettent une multitude d'applications. Ces alliages se prêtent particulièrement aux traitements de surface par galvanoplastie.
- ✓ Les kayems (Z-A4U3G; Z-A4U3G2) qui ont une résistance à l'usure beaucoup plus grande (Utilisés dans la réalisation par fonderie d'outillages complexes de presses, matrices, poinçons ou moules pour matières plastiques).

- ✓ Les ILZRO (Z-A12U1G) excellente coulabilité, insensibles à la vitesse de refroidissement ce qui permet de les mouler en sable. (Pièces prototype, petites séries).
- ✓ Alzen305: 35% d'aluminium, 2.5% à 5% de cuivre utilisés dans des organes de frottement. (Leur structure permet de retenir un film d'huile en surface).

Le zinc entre pour 10 à 40% dans la composition des laitons, des maillechorts

(Cuivre, Zinc, Nickel imitant l'argent) et de certains alliages d'aluminium (Zicral).

Le zinc laminé est utilisé pour la couverture (toits, gouttières) et la fabrication d'accessoires pour le bâtiment. Cet emploi est fondé sur deux propriétés : la facilité de travail du zinc laminé (formage, pliage, soudure) et sa très bonne résistance à la corrosion atmosphérique (toitures).

I.7.3 Comportement à la corrosion des alliages de Zinc I.7.3.1 Importance de la corrosion

Il existe une forte relation entre la corrosion et l'aspect économique de l'entreprise, pour cela plusieurs études ont été mises en place pour déterminer les causes de ce phénomène, les pertes directes dues à la corrosion sont estimées à plus de 3.5% du PNB (Produit national brut) du payées développées malgré les recherches scientifique et le développement technologique, l'élimination totale de la corrosion reste un défi inabordable pour les industriels et les chercheurs. Les effets directs et indirects de la corrosion peuvent être

Résumés dans les points suivants [10] :

- > Pertes directes : remplacement des matériaux corrodés et des équipements dégradés,
- Pertes indirectes : couts des réparations et pertes de production (temps),
- Mesures de protection : inspections, entretiens, etc. La diversité des coûts rend toute estimation des charges économiques dues à la corrosion difficile et incertaine. Cependant, il s'agit sans aucun doute de montants assez élevés.

I.7.3.2 Facteurs de corrosion

Les phénomènes de corrosion dépendent de plusieurs facteurs qui peuvent être classés en quatre groupes principaux tels que les :

- facteurs définissant les modes d'attaque
- facteurs métallurgiques
- facteurs définissant les conditions d'emploi
- facteurs dépendant du temps.

Facteurs	Facteurs	Facteurs	Facteurs dépendant
définissant les	métallurgiques	définissant	du temps
modes		les conditions	
d'attaque		d'emploi	
- concentration du	-composition de	- état de surface	-vieillissement
réactif	l'alliage	- forme de pièce	-tension mécanique
- teneur en	- procédé	-sollicitation	- modification des revêtements
oxygène	d'élaboration	mécanique	protecteurs
- PH de milieu	- impuretés	-emploi d'inhibiteur	
- addition	- traitement	- procédé	
inhibiteur	thermique		
- température	- traitement		
- pression	mécanique		
	- addition		
	protectrices		

Tableau I.7: regroupe les principaux facteurs de corrosion [10].

Au point de vue économique la corrosion est d'une importance primordiale. On estime par exemple que chaque année le quart de la production d'acier est détruit par la corrosion, ce qui correspond environ à 150 millions de tonnes/an ou encore 5 tonnes/seconde. Ces pertes pouvaient être supérieures s'il n'y avait pas la protection contre la corrosion. Le remplacement des équipements et matériel corrodés constitue pour l'industrie une charge financière très élevée à laquelle il faut ajouter le manque à gagner correspondant à l'arrêt des installations nécessaires pour effectuer les réparations.

I.7.3.3 Morphologie de la corrosion

Lors d'une attaque d'un métal par un milieu agressif : la morphologie de la surface de ce métal peut prendre les formes diverses, qui résultent de la répartition des zones anodiques et cathodiques à l'interface métal- électrolyte et éventuellement de l'interaction d'autres phénomènes (biologique, mécanique).

La corrosion peut se produire sur toute la surface du matériau de manière uniforme. On parle alors de corrosion généralisée. L'attaque peut être très fortement ralentie lorsque des films d'oxyde protecteurs se développent à la surface du matériau, état que l'on qualifie de passivité. Mais les matériaux à l'état passif peuvent alors être sujets à des attaques de corrosion localisée. Cette corrosion localisée n'affecte en général qu'une très faible part de la surface du matériau, le reste demeurant à l'état passif, c'est-à-dire pratiquement pas attaqué [12].

Cette attaque peut prendre différentes formes (corrosion par piqûres, corrosion inter granulaire, corrosion caverneuse, corrosion sous contraintes,...) selon les mécanismes qui sont à son origine, mais est toujours liée à des hétérogénéités:

- Des hétérogénéités du milieu environnant, lorsque des variations locales de la composition du milieu conduisent à des effets de couplage galvanique.
- Des hétérogénéités du matériau qui interviennent notamment dans le cas de corrosion galvanique lorsque deux matériaux aux caractéristiques différentes sont liés.

La corrosion inter granulaire se manifeste par une attaque préférentielle des joints de grains du métal et est généralement liée à une modification locale de la composition. La corrosion par piqûres correspond à la rupture du film passif.

Des hétérogénéités de l'interface intervenant dans le cas de corrosion par crevasses, filiforme, corrosion érosion, cavitation- corrosion, corrosion- frottement.

Il convient donc de classer la corrosion suivant les formes qu'elle revêt l'apparence du métal corrodé servant de base. Ainsi dans son livre Fontana a proposé une classification en huit catégories (**voir Figure I.14**) [10].On distingue ainsi les morphologies suivantes :



Figure I.14: Les différentes formes de corrosion [10].

I.7.3.4 Méthodes de prévention contre la corrosion

Pour ralentir la vitesse de dissolution des subjectiles et prolonger la durée de vie, on recourt aux diverses méthodes de protection. Le choix de tel ou tel procédé est dicté par son efficacité dans chaque cas précis ainsi que par les avantages économiques qu'il procède.

En fonction de l'agressivité de l'environnement et des conditions d'utilisation, des mesures doivent néanmoins parfois être prises afin de limiter ou d'empêcher la dégradation.

Il existe divers moyens de préventions focalisées sur le matériau ou le milieu comme nous pouvons voir dans la figure (**Figure I.15**) [10].Les méthodes de protection sont divisées par convention en trois groupes :

I.7.3.4.1 Méthodes électriques :

Reposent sur la variation des propriétés électrochimiques du métal sous l'effet du courant polarisant, et se résume en la protection cathodique ; cette méthode consiste à abaisser le potentiel électrochimique du métal à une valeur telle qu'aucune réaction d'oxydation ne puisse se développer. Le courant de protection peut être délivré, soit par un générateur de courant continu (courant imposé); soit correspondre au courant de dissolution anodique d'un métal plus électronégatif court-circuité avec l'ouvrage métallique à protéger (anodes sacrificielles).

I.7.3.4.2 Méthodes fondées sur la variation des propriétés du milieu corrosif (inhibition)

Ces méthodes consistent à isoler le métal du milieu environnant en agissant sur [10] :

- La diminution de la température ;
- ➤ La diminution de la vitesse ;
- L'élimination de l'oxygène et des oxydants ;
- > La modification de la concentration
- D'une manière générale les inhibiteurs doivent :
- > Abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans affecter les caractéristiques

physico- chimiques, en particulier la résistance mécanique (par exemple, risque de

- fragilisation par l'hydrogène en milieu acide);
- Sont stables en présence des autres constituants du milieu, en particulier vis- à vis des oxydants;
- Sont stables aux températures d'utilisation ;
- Sont efficaces à faible concentration ;
- Sont compatible avec les normes de non- toxicité ;
- Sont peu onéreux.

I.7.3.4.3 Méthodes de protections fondées sur la variation des propriétés du métal corrodant(par revêtement) :

Ce sont des méthodes qui ont pour but de modifier la nature ou les caractéristiques physicochimiques de la surface [10].


Figure I.15: Moyens de prévention de la corrosion

I.7.4 Corrosion du zinc et des alliages de zinc

Dans la majorité des cas, le zinc et ses alliages ne doivent leur longévité qu'à la formation en surface d'une couche d'oxyde (couche passive) qui joue un rôle de barrière entre le milieu oxydant et la surface du matériau, réduisant ainsi la vitesse d'oxydation à une valeur négligeable et permettant de stabiliser l'épaisseur de la couche d'oxyde, sur une échelle de temps comparable à la durée de vie du matériau. Les différents processus électrochimiques jouent un rôle important pour la production et l'application du zinc et ses alliages. Pourbaix a montré, à partir des données thermodynamiques, que le comportement d'un métal dans un système simplifié tel que l'eau à 25°C peut être prévu à l'aide du tracé des diagrammes potentiel-pH. Dans le cas du zinc, le diagramme potentiel-pH du système zinc-H2O à 25°C fait apparaître trois domaines [13]:

> Un domaine de corrosion :

En solution acide ou en présence d'agents oxydants, (même faiblement oxydants), le diagramme prévoit la dissolution du zinc avec la formation d'ions zinciques Zn2+. Il faut cependant ajouter que la cinétique de corrosion du zinc très pur est lente à cause de la très forte surtension de la réduction de l'eau en hydrogène sur ce métal. En solution alcaline, le zinc s'oxyde sous forme d'ions zincates HZnO2⁻, ou bizincates ZnO2-2.

Un domaine de passivité

La corrosion du zinc permet la précipitation d'oxydes et /ou d'hydroxydes sur un étroit domaine de passivation (entre pH=8.5 et pH=10.5). La formation d'oxydes ou d'hydroxydes à la surfacedu métal ralentit le processus de corrosion.

▶ Un domaine d'immunité où la forme la plus stable est le zinc à l'état métallique.



Figure I.16 : Diagramme d'équilibre potentiel-pH du système zinc-eau, à 25°C [13].

Chapitre II : Matériaux et techniques expérimentales

II.1 Introduction

Dans ce chapitre nous présentons le dépôt réalisé sur un substrat en acier A60 par projection thermique à l'arc électrique, ainsi que les différentes techniques de caractérisation :

L'analyse microstructurale, morphologique et la caractérisation basée sur les tests d'électrochimiques et les tests de duretés.

II.2 Matériaux utilisé

II.2.1 Le substrat

Le substrat utilisé pour réaliser les dépôts est un acier d'usage général de type A60. C'est un acier présent une bonne ductilité. Sa composition chimique est représentée dans le tableau II.1.

Tableau II.	l: Ana	lyse du s	ubstrat par	la fluorescence	des rayons X

Acier A60	Fe	Ni	С	Mn	Cu	Si
	Bal	< 0.03	0.1	0.231	0.119	0.044

II.2.2 Dépôts réalisés

Dans notre travail nous avons utilisés le zinc qui est principalement utilisé comme revêtement protecteur. Il se prête facilement à cet usage étant donné sa parfaite adhérence sur le métal de base et il offre une résistance cathodique à la corrosion. Ce dépôt a été projeté sur les surfaces des échantillons par le pistolet à l'arc électrique.

II.2.3 Caractéristiques des dépôts

La composition chimique, et les différentes applications et caractéristiques de fil qu'on a utilisé pour nous dépôts est représenter ils sont résumés dans le tableau suivant :

Elément (gras)	composition
Zn	99.99
Fe	0.002
Pb	0.003
Cd	0.003
Sn	0.001
Cu	0.001
Al	0.001
résidu	0.005

Tableau II.2: composition chimique (en % poids) de Zinc

II.3 Présentation des échantillons

II.3.1 Elaboration des échantillons

- Les échantillons utilisés pour la projection thermique, ont été usinés sur le tour parallèle au niveau du hall de technologie où on a effectué :
- > Un dressage, pour avoir un bon état de surface.
- > Un épaulement, dans le but de fixer les pièces, lors de la projection.
- Un chanfreinage, dans le but d'avoir un contact parfait entre le revêtement et la surface antagoniste.
- Les échantillons élaborés présentent la forme de pions et sont représentés dans la (Figure II.1)



Figure II.1: Echantillon utilisé pour la projection [14].

II.3.2 Préparation des surfaces à revêtir

Après avoir élaboré les échantillons, on a effectué les différentes opérations de préparation de surface suivante :

II.3.2.1 Dégraissage

Ce traitement est d'importance capitale, dont le but est d'éliminer de la surface, toutes traces de substances organiques, huiles, produit gras, pâtes qui sont dues aux différentes manipulations que le matériau a subi auparavant (emballage, déchargement, accrochage, etc...). Les échantillons sont dégraissés et nettoyés avec de l'éthanol.

II.3.2.2 Sablage

C'est une technique de nettoyage des grandes surfaces en utilisant un abrasif projeté à grande vitesse à l'aide d'air comprimé au travers d'une buse, sur le matériau à décaper.

Quand l'abrasif est constitué de biles, On parle aussi ou plutôt de grenaillage. Il permet de décaper, désoxyde, enlève une couche superficielle fragile, il crée rugosité qui facilite l'accrochage d'un revêtement.

A forte puissance les impacts provoquent une déformation plastique et modifient la surface.

A faible puissance avec des abrasifs de gommage, on peut nettoyer sons abimer le substrat.

II.4 Réalisation des dépôts

Afin de bien mener l'opération de projection, il est impératif de respecter certaines étapes telles que la bonne usinabilité des échantillons, qui se représentent sous une forme bien déterminée et une préparation de la surface à savoir le sablage ainsi que les paramètres de projection.

II.4.1 Paramètre de projection

Les différents dépôts ont été obtenus selon les paramètres de projection utilisés par l'entreprise, ils sont résumés dans le tableau II.3 suivant :

Paramètres de projection		
Pression d'air dans le		
moteur	3.8 bars	
Pression d'air dans la buse		
de projection	3 bars	
La vitesse d'avance de fil	0.06 m/s	
électrique		
Tension de générateur	30 V	
Intensité de courant	100 A	
Distance de projection	140 mm	
Vitesse de rotation de la cible	16 tours/min	
Angle de tir	90°	
Vitesse d'avance de la buse	4 mm/tour	

Tableau II.3: paramètre de projection utilisé par l'entreprise

II.4.2 Procédé d'élaboration des échantillons par la projection arc électrique

Dans ce procédé, deux fils constitués du matériau à projeter servent d'électrodes aux bornes desquelles une tension continue de 25 à 40 V est appliquée, ce qui crée un arc à leurs extrémités. Un gaz d'atomisation soufflé entre les deux fils permet de détacher la partie fondue sous forme de gouttelettes puis de les transporter jusqu'au substrat. Les taux de déposition sont élevés (jusqu'à 20 kg.h-1) et les dépôts réalisés sont épais (0,5 mm à 3 mm).

Les matériaux projetés doivent être conducteurs électriques et très filables (zinc, aluminium, cuivre, molybdène et acier), l'utilisation des fils fourrés constitués d'une gaine métallique ductile garnie de poudres de matériaux non-ductiles permet de réaliser des dépôts d'alliages (NiCrAl, NiMoAl, FeCrMn) ou des dépôts métalliques renforcés par des céramiques (carbures, ...) [14].



Figure II.2: Pistolet arc-électrique [14].

II.5 Méthodes de caractérisations des revêtements

II.5.1 Caractérisations microstructurales

II.5.1.1 Le polissage

Le polissage mécanique est obtenu en utilisant une polisseuse qui vise à rendre les surfaces uniformes. Il consiste à abraser la surface à l'aide de papiers abrasif de grande progressif (220, 240,400, 800, 1000, 1500,2000).



Figure II.3: Polisseuse mécanique à papier abrasif [14]

II.5.1.2 Microscope optique

La microscopie optique permet d'obtenir des informations sur les éléments constitutifs des microstructures telles que la texture, la dimension des grains et les différentes phases présentes. Afin de rendre ces éléments visibles à partir d'une surface polie.

Le microscope optique utilisé dans cette étude est de marque PHYWE, permet l'observation des échantillons avec un agrandissement qui varie de 50 à 1000 fois. L'avantage de la microscopie optique c'est qu'elle nous permet l'observation de grandes surfaces et de collecter ainsi une information globale sur l'aspect de la surface observée. Mais vu son faible résolution, il n'est possible de l'utiliser pour une observation fine des objets rugueux ou de petites tailles. La figure II.4 montre le microscope optique, utilisé pour l'observation de nos échantillons [15].



Figure II.4: microscope Optique [15].

II.5.1.3 Diffraction des rayons X (DRX)

Les diagrammes de diffraction RX ont été enregistrés à l'aide d'un diffractomètre de type X'PERT PRO MRD de chez PANalytical, de l'université de Bejaia, équipé d'un tube RX à anode en cuivre (Figure II.5). Les composantes K α 1 et K α 2 sont filtrées par un monochromateur courbe en graphite monté dans le faisceau secondaire. La forte présence de défauts dans ce type de matériaux engendre un bruit de fond important ; pour améliorer la statistique de comptage et augmenter le rapport pics/fond continu, un temps d'acquisition de

40 s par pas angulaire de 0,04° a été utilisé sur l'intervalle s'étalant entre 35° et 100° (2θ).

L'identification des phases cristallines présentes est faite par comparaison des raies observées avec celles des phases appropriées contenues dans la base de données PDF2 [16].



Figure II.5: Dispositif Diffraction X : X'PERT PRO MRD de chez PANalytical.

II.5.2 Caractérisations mécaniques

II.5.2.1 Dureté Rockwell

Il consiste à imprimer dans le métal testé un pénétrateur en diamant de forme géométrique pyramidal à base carrée, d'angle au sommet entre deux faces opposées de 136°, sous l'action d'une force connue. On mesure la diagonale de l'empreinte carrée laissée par le pénétrateur. L'avantage d'un pénétrateur pyramidal (comme d'un pénétrateur conique) est quand on fait varier la charge, on obtient des empreintes géométriquement semblables entre elles, donc des valeurs identiques pour la dureté. Généralement la gamme des forces utilisables (5 à100 kg) permet d'appliquer cette méthode avec toutes les dimensions d'échantillons. En choisissant la force donnant une empreinte telle que la diagonale d doit être inférieur aux deux tiers de l'épaisseur. Le principe de l'essai consiste à appliquer une charge progressive sur la surface polie de l'échantillon, pendant 15 s suivie d'une décharge [17].

II.5.2.2 Essai de traction

L'essai de traction constitue l'essai mécanique le plus classique et le mieux étudié, il consiste à exercer sur une éprouvette, une force croissante ou une déformation constante qui va la déformer progressivement et la rompre.

II.5.2.2.1 Définition

Un essai de traction est une expérience de physique qui permet de : déterminer le comportement élastique d'un matériau ; mesurer le degré de résistance à la rupture d'un matériau ; et ce dans un état de contrainte uniaxiale [18].



Figure II.6: Eprouvette soumise à l'essai de traction [18].

II.5.2.2.2 Courbe obtenue

La courbe tracée lors de l'essai est de la forme : $F(N)=f(\epsilon (\%))$



Figure II.7: Courbe de la contrainte en fonction de la déformation [18]

L'application d'une force provoque initialement une déformation élastique de l'éprouvette. Cela se traduit sur le diagramme par une droite car la déformation est proportionnelle, pour un métal, à la contrainte (loi de HOOKE). Cette déformation élastique est réversible. Si la contrainte est annulée, l'éprouvette revient instantanément à sa forme initiale. Cette déformation élastique est suivie d'une déformation irréversible (permanente) appelée déformation plastique, qui se traduit sur le diagramme par une courbe qui se termine au moment de la rupture de l'éprouvette [18].

II.5.2.2.3 Courbes conventionnelle et rationnelle de traction

L'essai de traction nous permet d'obtenir la réponse du matériau sous forme d'une courbe dite courbe de traction du matériau. Dans le cas général, les machines d'essai fournissent une courbe dite conventionnelle puisqu'on l'on rapporte les efforts *F* à la valeur initiale S0 de la section. Cela peut être accepté dans le domaine des petites déformations ($\varepsilon \le 20\%$). Cependant lorsque les déformations deviennent importantes ($\varepsilon \rightarrow \infty$), la réduction de la section le devient aussi à cause de l'instabilité plastique à tel point que la contrainte réelle ou vraie *v* soit représentée par le rapport de la force à la section instantanée *S*. Une courbe rationnelle de traction est donc la représentation graphique de la contrainte vraie σv en fonction de la déformation relative εv [18].



Figure II.8: Courbe rationnelle de traction [18].

La courbe de traction rationnelle délivre donc des informations plus importantes que l'essai classique. L'intérêt est d'en déduire des lois permettant de modéliser le comportement du matériau. Cependant les propriétés de traction sont souvent définies à partir d'une courbe conventionnelle de traction.

II.5.2.2.4 Certaines caractéristiques déterminées par l'essai de traction

- La limite d'élasticité Re : correspond à la contrainte à partir de laquelle le matériau commence à se déformer plastiquement. En pratique, bien que la définition soit simple, cette limite est difficile à apprécier car le passage du domaine élastique au domaine plastique se fait de façon progressive. La difficulté de lecture donnerait des interprétations erronées de cette limite d'un laboratoire à l'autre. Pour s'en affranchir, on a déterminé une limite conventionnelle d'élasticité à 0,2% (Re 0,2%). C'est la contrainte pour laquelle on mesure une déformation plastique de 0,2%.
- La résistance à la traction Rm : se définit comme la contrainte maximale atteinte durant l'essai de traction.
- L'allongement à la rupture Er : que l'on peut lire sur le diagramme ou sur l'éprouvette rompue.
- la rigidité : est fonction de l'énergie des liaisons entre les atomes ou les molécules constituant le matériau. On mesure la rigidité principalement par le module d'YOUNG.
 Plus ce module est élevé, plus le matériau est rigide.

- la résistance : caractérise la contrainte maximale qu'un matériau supporte avant de se rompre. Cette résistance est fonction de l'intensité des liaisons mais également de la forme des pièces ou de ses défauts.
- la ductilité : correspond à la capacité d'un matériau à se déformer de façon permanente avant de se rompre. Plus l'allongement à la rupture est élevé, plus le matériau est considéré comme ductile. A l'opposé, lorsque la déformation permanent est très réduite ou nulle, on parle d'un matériau fragile. Un matériau fragile peut présenter une résistance très élevée. [18]

II.5.2.3 Caractérisation de la rugosité

Le profilomètre est un instrument de mesure de la rugosité de surface. Voici les étapes générales pour mesurer la rugosité à l'aide d'un profilomètre :

1. Préparation de la surface : La surface à mesurer doit être propre et sèche pour éviter toute influence extérieure sur les résultats.

2. Calibration de l'instrument : Avant de commencer les mesures, il est important de calibrer l'instrument pour s'assurer de la précision des mesures.

3. Placement de l'échantillon : Placez l'échantillon sur la plateforme de mesure et assurez-vous qu'il est bien fixé.

4. Configuration des paramètres : Configurez les paramètres de mesure selon les spécifications de l'échantillon, y compris le mode de mesure (profil linéaire, zone de mesure, etc.) et la plage de mesure (amplitude et longueur de mesure).

5. Mesure : En utilisant un bras de mesure motorisé, le profilomètre balaye la surface de l'échantillon et enregistre les données de profil de la rugosité.

6. Analyse des données : Une fois les mesures terminées, les données peuvent être analysées pour obtenir les statistiques de rugosité telles que la hauteur moyenne (Ra), la rugosité maximale (Rz), etc.

7. Rapport des résultats : Les résultats de mesure peuvent être documentés dans un rapport qui inclut les paramètres de mesure, les résultats de la mesure et les conclusions.



Figure II.9: Profilomètre

II.5.3 Caractérisation électrochimique :

La caractérisation des dépôt étudiés est déterminée par le tracé des courbes du potentiels libre, et de polarisation courant/potentiel en mode semi-logarithmique, qui donnent en outre accès aux paramètres cinétique des réactions d'oxydoréduction du processus de corrosion, à savoir le courant de corrosion, le potentiel de corrosion et les paramètres de Tafel anodiques et cathodiques.

Les tracés des courbes de potentiel d'abondant, et de polarisation sont effectués à l'aide d'un potentiostat de type PGP201 piloté par ordinateur grâce au logiciel Voltamaster 4 et d'une cellule électrochimique de 100ml en verre PYREX à double parois (thermostaté).

La cellule électrochimique contient trois électrodes : l'électrode de travaille, l'électrode de référence et l'électrode auxiliaire [14].





Figure II.10: Dispositif de mesure d'une courbe de polarisation potentiodynamique

Le milieu est défini par sa nature chimique, sa température et son hydrodynamique. La finalité expérimentale de notre étude a orienté le choix de l'électrolyte ver une solution aqueuse de NaCl à 3.5% qui correspond à la concentration en ions chlorures dans l'eau de mer.

II.5.3.1 Méthodes d'étude électrochimiques :

II.5.3.1.1 Potentiel d'abandon :

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

Le tracé des courbes de voltampérométrie nécessite la connaissance du potentiel libre, ce dernier permet de fixer le domaine de balayage de la rampe de potentiel. Le temps d'immersion de l'électrode dans le milieu du traitement anodique ou dans le milieu corrosif a été fixé à une demi-heure, temps suffisant pour atteindre l'état stationnaire, dans la plupart des cas [14].

II.5.3.1.2 Polarisation potentiodynamique :

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

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

$$i = icor \left[e^{\frac{\beta_a \alpha_a . n_a . F.\pi}{RT}} - e^{\frac{-\beta_c \alpha_c . n_c . F.\pi}{RT}} \right]$$

Ou *icorr* est la densité du courant de corrosion, αa et αc , les coefficients de transfert de charge anodique et cathodique, π la polarisation de l'électrode.

Le tracé en coordonnées semi logarithmiques laisse apparaitre, loin de corrosion, l'existence de deux branches linéaires, dites droites de Tafel. Les pentes de ces deux droites, ou coefficients de Tafel βa et βc , et la densité du courant de corrosion sont représentatives du mécanisme réactionnel et de la vitesse de dissolution du métal, à l'état stationnaire.

Les tests de polarisation potentiodynamique en milieu NaCl ont été effectués avec une vitesse de 0.5 mV/s [14].

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1 Introduction

Dans ce chapitre et de manière comparative, on présentera les résultats basés sur l'étude de caractérisation microstructurale des dépôts effectuer par le microscope électronique à balayage (MEB) et le microscope optique métallographique qui nous permettra d'identifier les différents composés présents dans les dépôts. Par la suite, nous présenterons l'étude de caractérisation mécanique (les mesures de traction ainsi que les mesures de dureté) qui nous permettra également de comparer les propriétés mécaniques de chaque échantillon. En fin, nous décrirons les résultats électrochimiques sous forme de courbes afin de mieux comprendre le comportement à la corrosion de nos dépôts.

III.2 Analyse structurale et microstructurale

III.2.1 Analyse microstructurale de dépôt zinc

L'observation par microscope optique de dépôt zinc après le polissage et l'attaque chimique, est présentée dans la figure III.1.



Figure III. 1: Microstructure obtenue de revêtement zinc.

D'après la figure il est remarquable de constaté que le dépôt en Zn présente une morphologie dense, avec des phases grises et marron repartie d'une manière homogène ainsi quelques porosité.



Figure III. 2: Image MEB de dépôt zinc

A travers les micrographies du dépôt réalisé observé par le microscope électronique à balayage (MEB) on remarque ce qui suit :

- Des oxydes en couleur blanche (1)
- Particules non fondus (2)
- La formation des phases avec différent niveau de gris (3)

III.2.2 Analyse structurale des dépôts de zinc obtenu par diffraction des rayons X

La figure III.3 représente le spectre de diffraction de dépôt Zinc. Ce spectre nous donne l'intensité des pics en fonction de la position 2θ (l'angle de diffraction) des différentes phases constituantes de notre dépôt.



Figure III. 3: Spectre DRX pour le dépôt Zinc.

Les pics les plus intenses représentent les phases ZnO aux niveaux de 2θ =44.5° et 2θ =52° respectivement. Les autres pics sont de même nature et moins intenses. Les autres phases en fines proportions sont : les phases Zinc comme éléments de phases résiduelles non combinées avec 2θ =75°, 2θ =93° et 2θ =99°.

III.3 Caractérisation mécanique

III.3.1 Caractérisation du la dureté

La figure III.4 ci-dessous illustre le profil de dureté HRC Rockwell réalisés une charge de 981N sur le long du dépôt en zinc obtenue par la technique de projection arc-fil



Figure III. 4: Dureté Rockwell pour le dépôt Zn

Les valeurs mesurées de dureté Rockwell pour le dépôt Zinc sur la courbe, varie entre HRC=12.66 et HRC=11

La première zone débute de 2 à 4 mm, on observe une diminution de dureté allant de 12.66 HRC jusqu'à 9.66 HRC, cette diminution a été associée par la présence de porosité ainsi que les particules non fondues (figure III.2), ensuite dans la deuxième zone de 4 à 6mm, on remarque une légère augmentation de la dureté de 9.66 HRC jusqu'à 11 HRC. Cette augmentation a été associée à une diminution de la porosité et la présence des oxydes, particulièrement « l'oxyde ZnO » suite à la combinaison de particules fondues du zinc avec l'oxygène de l'air avant contact avec le substrat lors de la projection arc-fil (figure III.3).

La figure III.4 ci-dessous illustre la dureté moyen du dépôt en zinc et d substrat



Figure III. 5: histogramme présente la dureté Rockwell.

A travers de cet histogramme, on remarque que le substrat A60 présente une meilleure dureté par rapport au dépôt de Zinc.

III.3.2 Caractérisation de la rugosité de surface du dépôt de zinc

La caractérisation de la rugosité de surface du dépôt de **zinc** a été obtenue grâce à l'analyse profilométrique de la rugosité Ra et le résultat est montré dans la figure III.6.



Figure III. 6: Profilomètre de dépôt Zinc.

On remarque que le profil de rugosité se compose de différents pics ,certains pics négatifs qui peuvent être expliquer par la présence de porosité dans l'échantillon et d'autres pics dans le sens positive qui peut être également dû à des aspérités de surface qui se sont formés dans les revêtements lors de l'opération de procèdes de projection thermique. La rugosité enregistrée consiste en rugosité arithmétique calculée par le logiciel du profilomètre.

III.3.3 Détermination des propriétés mécaniques par l'essai de traction

L'analyse des résultats des essais de traction est effectuée en se basant sur l'évolution de la courbe contrainte en fonction de la déformation. La figure III.7 présente la courbe contraintedéformation obtenue pour le substrat A60



Figure III. 7: Courbe de contrainte-déformation du substrat A60.

En premier lieu, le comportement de l'éprouvette en acier A60 est linéaire jusqu'à une déformation de 0.010. Une deuxième phase au-delà de cette valeur de déformation est observée, là où la courbe perd sa linéarité initiale traduisant ainsi le début de la déformation plastique jusqu'à la rupture finale des éprouvettes sous une déformation de 0.017.

La figure III.8 présente la courbe contrainte-déformation obtenue pour le revêtement de Zinc obtenu par le procéder de projection (arc-fil)



Figure III. 8: Courbe de contrainte-déformation du dépôt

En premier lieu, le comportement de l'éprouvette revêtu par Zinc est linéaire jusqu'à une déformation de 0.005. Une deuxième phase au-delà de cette valeur de déformation est observée, là où la courbe perd sa linéarité initiale traduisant ainsi le début de la déformation plastique jusqu'à la rupture finale des éprouvettes sous une déformation de 0.010. Les résultats correspondants à ses courbes sont présentés dans ce tableau ci-dessous :

	Module de Young en (MPa)	Résistance élastique Re en (MPa)	La contrainte maximale Rm en (MPa)	L'allongement à la rupture %	L'énergie de résilience (J/cm ²)
Substrat	210000.88	381.970	509.295	0.024	8.747
Dépôt	106502.30	254.647	509.295	0.013	4.609

Fableau III. 1	l: Propriétés	mécaniques	des éprouv	vettes étudiées.
-----------------------	---------------	------------	------------	------------------

La figure III.9 présente la courbe contrainte-déformation obtenue pour le substrat et le revêtement de Zinc



Figure III. 9: Courbe comparative de contrainte-déformation du substrat A60 et dépôt en zinc.

À la lumière des résultats obtenus, on peut clairement observer que le dépôt Zn est plus ductile comparativement au substrat vue la résistance max et la résistance à la rupture. On peut également constater que le module de Young calculé pour le revêtement Zn (106502.30MPa) est plus faible que le substrat (210000MPa), ainsi que la rupture a eu lieu pour une faible déformation plastique et une faible striction de la section de dépôt comparativement au substrat. Ce comportement (dépôt Zinc) est attribué au fait que le matériau testé est quasi-fragile.

III.4 Caractérisation électrochimique

III.4.1 Perte de masse en fonction de temps pour l'échantillon A60 et le dépôt de zinc

On présentera la perte de masse relative sous forme d'histogramme pour les deux échantillons A60 (substrat) et le dépôt (Zn) sur les figures (III.10) et (III.11).





Après 5j a 20j d'immersion de l'échantillon A60 dans la solution de l'eau de mer, on constate que pour 5j la perte de masse est de 0.035(g/cm²), et qu'aux 10j et 15j la perte de masse est pratiquement la même elle est de 0.026(g/cm²) inférieur à celle de 5j. Après 20j d'immersion la perte de masse est considérablement plus élevée pour atteint une valeur 0.039 (g/cm²).



Figure III. 11: Perte de masse pour dépôt

Après 5j a 20j d'immersion de dépôt zinc dans la solution de l'aux de mer, on remarque que les échantillons Zn et A60 sont presque les mêmes sur la figures et on constate que la perte de masse diminuent progressivement de 0.32 (g/cm²) jusqu'à 0.027 (g/cm²) du 5j au 10j et augmente de manière significative à 0.042 (g/cm²) du 15 à 20j, ce qui indique que la perte de masse de dépôt augmente progressivement en termes de temps.

III.4.2 Etude comparative des pertes de masse en fonction de temps pour les échantillons A60 et le dépôt de zinc

On présentera la perte de masse relative de 5j jusqu'à 20j sous forme d'un histogramme pour les deux échantillons A60 et le dépôt sont illustré sur la figure III.12 :





D'après cet histogramme on constate qu'après 5j la perte de masse pour l'acier A60 est un peu élevée par rapport à l'échantillon revêtu, par contre elle est faible et pratiquement la même pour

10j, enfin pour 15j et 20j nous voyons que la perte de masse de dépôt est plus élevée que le substrat. Cette augmentation a été associée à la présence de porosité sur le dépôt.



III.4.2 Microstructure de substrat et le dépôt après le test d'immersion :

Figure III. 13: Image microscopique de substrat après le test d'immersion (X400)



Figure III. 14: Image microscopique de dépôt après le test de corrosion (X400) La figure (III.13) et la figure (III.14) nous montrent clairement que sur le substrat une corrosion importante sur la surface. Cela confirme que lorsque l'acier immergé dans l'eau de mer fait l'objet d'une corrosion uniforme, semblable à celle qui se produit sur un bateau entre les pièces en acier et en laiton, tandis qu'une faible apparition de couche de corrosion sur le dépôt avec une couleur rouge brique. La couche qui est formé est appelé oxyde de zinc, celle-ci consiste à avoir un rôle protecteur grâce à la formation d'une couche d'oxyde de zinc.





Figure III.15 : Courbes de polarisation anodique (a) et cathodique (b) des deux électrodes acier nu et acier revêtu en Zn

Le comportement électrochimique des deux matériaux, le substrat d'acier A60 et l'acier revêtu en Zn dans le milieu marin de 3.5% de NaCl est traduit par les tracés des courbes i-E.

La figure III.15 représente les courbes de polarisation anodique (a) et cathodique(b) des deux électrodes acier nu et acier revêtu en Zn immergés dans une solution de 3.5% en poids de NaCl pour une heure et une vitesse de balayage de 0.1 mV. s⁻ dans température ambiante et milieu aéré. Le tracé des courbes de polarisation est réalisé en partant du potentiel de corrosion en se déplaçant, soit vers des valeurs de potentiel plus positives pour les tracés anodiques, soit vers des valeurs de potentiel plus négative pour les tracés cathodiques.

Domaine anodique

La figure III.15 (a) présente les courbes de polarisation tracées dans le domaine anodique. L'étude comparative de ces deux courbes montre que la dissolution de l'acier dans le milieu de 3.5% de NaCl commence bien avant l'acier revêtu, cependant les courants anodiques enregistrés par ce dernier sont plus élevés comparativement à ceux de l'échantillon en Zn. La dissolution du zinc dans la solution NaCl engendre la formation de la rouille selon les étapes suivantes :

$Zn \longrightarrow Zn^{+2} + 2e^{-1}$	(1)
$Zn^{+2} + 2OH^{-} \longrightarrow Zn(OH)_{2}$	(2)
$4Zn(OH)_2 + 2H_2O + O_2 \longrightarrow 4Zn(OH)_3$	(3)

La réaction d'oxydation du Zn domaine dans une gamme qui s'étale de 0.4 à 1μ A, correspondant à la gamme de potentiel de corrosion de 0.007 à 0.011V.

> Domaine cathodique :

Dans la zone cathodique, la réaction de réduction de l'oxygène a été mise en évidence par la réalisation d'un test de polarisation cathodique des deux électrodes de l'acier nu et l'acier revêtu de Zn dans la solution aérée de 3.5% de NaCl (figure III.15).

Le test des courbes cathodiques obtenues dans le milieu aéré montre l'existence d'un palier de courant de diffusion limite relatif à la réaction de réduction de l'oxygène dissous suivant la réaction suivante :

$$O_2 + H_2O + 4e - \longrightarrow 4OH^-$$
 (4)

Au-delà du i = -0.5 μ A, la contribution de la décharge de l'eau pour donner de l'hydrogéné selon l'équation (2) :

 $H_2O + 2 e - \longrightarrow 2OH^- + H_2$ (5)

Nous remarquons le courant cathodique enregistré sur l'acier nu est plus important. Cela veut dire que le dégagement de l'hydrogène est plus important sur la surface de l'acier nu que sur la surface de dépôt.

III.4.4 La courbe de Tafel i=f(E)



Paramètres de corrosion	Ecorr (mV)	Icorr (mA.cm-2)
Substrat	-689.7	5.1578
Dépôt (Zn)	-379.9	4.47

Figure III.16 : Courbe de polarisation du dépôt de zinc (Zn) et le substrat

Tableau III.2 : les valeurs des paramètres de corrosion pour l'acier A60 et le dépôt

La figure III.16 rassemble l'allure des courbes de polarisation des deux électrodes (substrat et dépôts de Zn) obtenues dans une solution de 3.5% de NaCl dans les conditions expérimentales citées précédemment. Les valeurs associées aux paramètres électrochimiques déterminées par ces courbes sont présentées dans le tableau (III.2). Observant la figure on peut constater que le potentiel de corrosion de dépôt Zn tend vers des valeurs plus positive il enregistre une valeur de -379.9mv, tandis que le substrat enregistre une valeur de -689.7 mv. Il est remarquable aussi que la densité de courant de corrosion de substrat est plus élevée, elle est de 5.1578 μ A/cm², comparativement à celle de dépôt de Zn (4.47 μ A/cm²), la diminution de la densité de courant après dépôt de Zn signifie l'excellente résistance du dépôt Zn par rapport au substrat.

Conclusion générale

Ce travail s'inscrit dans le cadre de l'étude de caractérisation électrochimique de dépôt zinc sur l'acier A60. Afin de déterminer leurs propriétés microstructurale, mécanique et électrochimique en utilisant l'observation par microscope optique et le MEB, la technique de diffraction des rayons X, et les tests de corrosion, les principaux résultats sont mentionné ci-dessous :

- 1. L'observation métallographique montre que le dépôt présente une morphologie dense et homogène avec la présence de quelques porosités.
- 2. Le spectre DRX de dépôt de Zinc révèlent l'apparition d'une nouvelle phase ZnO avec 2θ =44.5° et 2θ =52°.
- 3. La caractérisation mécanique nous a montré que :
 - Les résultats de dureté HRC de l'acier A60 est plus dur en termes de propriété mécanique.
 - L'analyse de rugosité réalisée à l'aide d'un profilomètre de surface nous a évalué une bonne qualité de surface.
 - L'assai de traction montrent que le dépôt zinc est quasi-fragile.
- 4. La caractérisation électrochimique nous a révélés que :
 - Les essais électrochimies réalisé au cours de cette étude à bien confirmé l'importance de dépôt de Zinc, à la résistance à la corrosion..
 - Les résultats obtenus à partir des courbes de polarisation, signifie l'excellente résistance du dépôt Zn par rapport au substrat.

Dans ce travail on a confirmé que le dépôt de Zinc présent un bon comportement électrochimique dans un milieu salin, par rapport à l'acier A60, peut être une solution de lutte contre la corrosion.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

[1] M.Karmaoui, Procédés de transformation et mise en forme des matériaux, Algérie 2020.

[2] A.Aggoune, N.Bachioua, Caractérisation de Zinc de Oued Amizour Tala Hamza potentielet perspectives, mémoire de fin d'étude, université de Bejaia, Algérie 2022.

[3] H.Medjani, Influence de certains additifs organiques sur les caractéristiques d'un revêtement à base de zinc élaboré par voie électrochimique, application : Evaluation de la résistance à la corrosion dans un milieu NaCl à 3 % en poids, mémoire de fin d'étude, universitéde Tizi-Ouzou, 2018.

[4] K.M'hamed, synthèse d'acides phosphoriques & préparation de catalyseurs applications ala catalyse et à l'extraction du Zn (II), Cu (II) et La (III), Thèse de doctorat, université de Tlemcen, Algérie 2009.

[5] F.Ghomari, Science des matériaux de construction, université de Tlemcen, Algérie 2022.

[6] **Z.Teguiche, S.Hassani**, Traitement de surface combinée d'un acier faiblement alliés, mémoire de fin d'étude, Université de Blida, Algérie 2015.

[7] A.PRONER, M1645 revêtement par projection thermique (technique de l'ingénieur), 2005.

[8] **P.Olivier**, Élaboration par projection thermique de barrières de diffusion finement structurées dans le cadre de l'élaboration d'aluminium et étude de leurs performances, thèse de doctorat, université de Limoges, France 2010.

[9] M.Bouzidi, M.Gherbioua, Influence des post-traitements sur le comportement mécaniqueet électrochimique d'un dépôt en acier inoxydable, mémoire de fin d'étude, université de Bejaia, Algérie 2018.

[10] L.Babouri, étude de la résistance à la corrosion des alliages de cuivre en milieu salin, mémoire de magister, université de Skikda, Algérie 2008

[11] M.Touiker, Comportement du cupronickel 90/10 en milieu NaCl 3% par les méthodes électrochimiques classiques, Mémoire de Magister, université de Skikda, Algérie 2002.

[12] J.Crolet, Cout de la corrosion /prévention et lutte contre la corrosion (theme-cor2002) IDp.1-20, France 2002.

[13] Pr. Bacha, N.Dilmi, Elaboration d'une poudre à base d'alliage de zinc comme renfortd'une peinture organique, mémoire de fin d'étude, université de Blida, Algérie 2017.

[14] H.Hamdouche, A.Djenane, étude électrochimique des dépôts en acier inoxydable 18-8 obtenu par projection thermique, mémoire de fin d'étude, université de Bejaia, Algérie 2019.
[15] B.Ouarak, B.Zouaoui, caractérisation électrochimique d'un dépôt à base de fer obtenu par projection flamme-poudre sur un substrat en acier, mémoire de fin d'étude, université de Bejaia, Algérie 2017.

[16] F.Tebri, A.Amirouche, optimisation des températures des post-traitements sur la dureté d'un dépôt en superalliage a base Nickel obtenu par le procédé de projection thermique, mémoire de fin d'étude, université de Bejaia, Algérie 2017.

[17] M.Ayadi, F.Bachioua, M.A.Maafa, effets d'un traitement de surface laser sur le comportement tribologique d'un cermet, mémoire de fin d'étude, université de Bejaia, Algérie 2022.

[18] K.Chiboune, l'analyse de l'effet de l'essaie de traction sur la déformation de l'acier, mémoire de fin d'étude, Université de Bejaia, Algérie 2021.

[19] D.DJEZIRI, Comportement electrochimique d'un dépôt en acier inoxydable realisé par projection thermique, mémoire de magister, Ecole Nationale Polytechnique, Algérie 2007.

Annexes

Annexe I : Essai de dureté

Les résultats des essais dureté sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau 1 : les résultats de l'essai de dureté Rockwell (HRC) de dépôt de zinc avec F=981

HRC			
\mathbf{N}° de	La dureté		
l'empreinte	HRC		
1	12.66		
2	9.66		
3	11		

Annexes II : Essai de traction

Les résultats des essais de traction sont présentés dans les tableaux suivants :

L0 (mm)	F (kN)	$\Delta L (mm)$	3	σ (MPa)
46	2.5	0.11	0.002	127.324
	5	0.205	0.004	254.647
	7.5	0.285	0.006	381.970
	10	0.515	0.011	509.295
	9	1.095	0.024	458.365

Tableau 1 : Les valeurs calculées pour l'acier A60.

Tableau 2 : Les valeurs calculées pour le dépôt de zinc.

L0 (mm)	F (kN)	$\Delta L (mm)$	3	σ (MPa)	
46	2.5	0.05	0.001	127.324	
	5	0.11	0.002 254.647		
	7.5	0.1675	0.003	381.970	
	10	0.28	0.006	509.295	
	9	0.59	0.013	458.365	

Annexe III : Essai électrochimique

Dans ces tableaux ont illustre les résultats des tests de perte de masse des échantillons :

	m ₀ (g)	m5 (g)	m10 (g)	m15(g)	m20 (g)
Acier A60	12.600	12.6279	12.6210	12.6210	12.6310
Dépôt de zinc	14.893	14.9185	14.9145	14.9198	14.9260

Tableau 1 : perte de masse des deux échantillons substrat et le dépôt de zinc.

Tableau 2 : évaluation de la perte de masse relative en fonction de temps.

échantillon	m ₀ (g)	$\mathbf{m}_{\mathbf{f}}\left(\mathbf{g} ight)$	$\Delta m(g/cm^2)$	échantillon	m ₀ (g)	m _f (g)	$\Delta m(g/cm^2)$
1				2			
Acier A60		0.028	0.035			14.9185	0.032
	12.600	0.021	0.026	Dépôt de	14.893	14.9145	0.027
		0.021	0.026	zinc		14.9198	0.034
		0.031	0.039			14.9260	0.042

<u>Résumé</u>

Les dépôts en Zinc produits par différents procédés de projection thermique sont souvent employés pour améliorer le comportement à la corrosion des aciers. Dans cette étude, les dépôts en Zinc ont été réalisés moyennant le procédé de projection arc-fil.

Les dépôts ont été étudiés en termes de leur microstructure et comportement à la corrosion. Le comportement à la corrosion des dépôts ont été évalués par la caractérisation électrochimique dans la solution 3.5% de NaCl. Des mesures de potentiel en circuit ouvert, la polarisation potentiodynamique, les mesures de dureté, rugosité, essai de traction, la microscopie optique et électronique à balayage ainsi que la diffraction des RX ont été réalisés.

Mot clés : Zinc, dépôts, projection thermique, comportement électrochimique.

Abstract

Zinc coating produced by various thermal spraying processes are often used by improve the corrosion behaviour of steels. In this study, zinc deposits were made using the arc-wire projection process.

The coating were studied in terms of their microstructure and corrosion behaviour. The corrosion behaviour of the deposits was evaluated by electrochemical characterization in the 3.5% NaCl solution. Open circuit potential measurements, potentiodynamic polarization, hardness, roughness measurements, tensile test, scanning optical and electron microscopy and RX diffraction were performed.

Keywords: Zinc, coating, thermal projection, electrochemical behavior.

ملخص

غالبًا ما تُستخدم رواسب الزنك الناتجة عن عمليات الرش الحراري المختلفة لتحسين سلوك تآكل الصلب. في هذه الدراسة، تم إجراء رواسب الزنك باستخدام عملية الإسقاط الكهربائي.

تمت دراسة الرواسب من حيث البنية الدقيقة وسلوك التآكل. تم تقييم سلوك التآكل للرواسب عن طريق التوصيف الكهروكيميائي في محلول 3.5٪ كلوريد الصوديوم.

تم إجراء قياسات لإمكانات الدائرة المفتوحة، والاستقطاب الديناميكي المحتمل، والصلابة، والخشونة، واختبار الشد، والمسح الضوئي والمجهر الإلكتروني.

الكلمات الرئيسية: الزنك، الرواسب، الرش الحراري، السلوك الكهروكيميائي.