

**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 :

**AZI Madjid**

**BOUALILI Mouloud**

**Thème**

---

**Caractérisation électrochimique d'un dépôt en Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Zn élaboré par projection thermique.**

---

Soutenu le lundi 24/06/2024 à 09h30 devant le jury composé de :

Pr. KHELFAOUI Youcef

Président

Dr. YOUNES Rassim

Examinateur

Dr. IDIR Abdelhek

Rapporteur

**Année Universitaire 2023-2024**

# **Remerciement**

# Remerciement

En premier lieu, nous remercions Allah, le Tout-Puissant, qui nous a donné le courage et nous a aidés à surmonter les obstacles rencontrés durant la réalisation de ce mémoire.

Notre amour et notre sincère gratitude vont à nos chers parents, sans qui nous n'aurions jamais atteint cette étape importante de notre vie.

Nous tenons également à remercier notre encadrant, le **Dr. IDIR Abdelhek**, pour la confiance qu'il nous a accordée en nous faisant la découverte de cette thématique. Nos remerciements vont aussi aux membres du jury, le **Dr. YOUNES Rassim** et le **Pr. KHELFAOUI Youcef**, pour l'honneur qu'ils nous font en examinant notre mémoire.

Nos vifs remerciements à **Mme. TAIATI**, responsable de formation au sein de la division laboratoire de **SONATRACH**, pour son aide précieuse dans l'accès à notre stage pratique.

Nous exprimons également notre gratitude à notre maître de stage, **Mme. BENHAMMA Sonia**, et au chef de service corrosion électrochimique et métallurgie, **Dr. KHOUKHI Faïza**, pour leur encadrement et l'explication des différents procédés expérimentaux menés au sein de l'organisme de stage. Nous exprimons également notre gratitude à **M. BOUKLOUCHE Issam**, pour ses conseils et son aide.

Un sincère remerciement à toute l'équipe du hall technologie pour avoir facilité l'accès au matériel disponible à l'université.

Nous adressons également un grand remerciement à notre promotion de master.

Enfin, nous n'oublions pas tous nos enseignants durant notre parcours de formation supérieure à l'université de Bejaia.

# Dédicaces

# **Ce travail est dédié**

## **À mes chers parents**

### **Mon Père,**

Votre soutien inébranlable, votre compréhension et votre dignité m'inspirent profondément. Vos encouragements, votre confiance et votre amour m'ont donné la force et la motivation nécessaires pour atteindre ce moment. Votre présence à mes côtés est un cadeau précieux que je chéris. Merci d'être mon rocher et mon inspiration. Que Dieu vous préserve. Je vous aime plus que les mots ne peuvent l'exprimer.

### **Ma Mère,**

Vous m'avez donné la vie, la tendresse et le courage de réussir. Rien de ce que je peux offrir ne pourra exprimer l'amour et la reconnaissance que je vous porte. Vous êtes pour moi la lumière qui guide mon chemin vers la réussite. C'est grâce à vous que j'ai pu accomplir ce succès. Je vous dédie ce modeste travail en témoignage de ma gratitude pour vos sacrifices et l'affection que vous m'avez toujours témoignée.

## **À mes Frères et Sœurs,**

Vous occupez une place spéciale dans mon cœur. Vous avez toujours été là pour moi, avec votre soutien indéfectible et vos conseils avisés. Vos encouragements, votre camaraderie et votre amour fraternel ont été des piliers sur lesquels je me suis appuyé tout au long de ce parcours. Merci d'être les épaules solides sur lesquelles je peux toujours compter.

## **À mes chers amis,**

Je tenais à prendre un moment pour vous dire combien vous comptez pour moi. Votre présence dans ma vie est une source inépuisable de joie et de soutien. À travers les hauts et les bas, vous avez toujours été là, et pour cela, je vous en suis profondément reconnaissant.

**Merci à vous tous.**

**AZI Madjid.**

## **Je dédie ce travail**

Au meilleur père, pour son soutien, son affection et la confiance qui m'a accordé.

A ma chère maman, pour son amour inconditionnelle, ses encouragements et ses sacrifices.

Ainsi qu'à :

Mes frères;

Mes sœurs;

Ma fiancée;

Et mes amis.

**Merci à vous.**

**BOUALILI Mouloud.**

# **Sommaire**

# Sommaire

Remerciement.....	i
Dédicaces.....	ii
Sommaire.....	iv
Liste des figures.....	vii
Liste des tableaux.....	x
Introduction générale.....	1

## Chapitre I : Eléments bibliographique.

Introduction.....	3
I.1. Traitement de surface et utilisation dans l'industrie mécanique.....	3
I.2. Projection thermique.....	3
I.3. Principe de fonctionnement.....	4
I.4. Méthodes de réalisation des dépôts.....	5
I.4.1. Projection thermique a flamme.....	6
I.4.1.1. Projection a flamme classique.....	6
I.4.1.2. Projection à haut vitesse à combustion Oxy-Fuel (HVOF).....	8
I.4.1.3. Projection à canon à détonation.....	9
I.4.2. Projection thermique à l'arc.....	10
I.4.2.1. Projection à l'arc électrique entre deux fils.....	10
I.4.2.2. Projection à l'arc soufflé (projection plasma).....	12
I.4.3. Comparaison entre les paramètres des techniques de projection thermique.....	12
I.4.4. Projection dynamique à froid (cold spray).....	14
I.4.4.1. Définition de la technique.....	14
I.4.4.2. Principes de fonctionnement d'une installation cold spray.....	14
I.4.4.3. Paramètres influencent le cold spray.....	15
I.4.4.4. Comparaison entre le cold spray et les autre procédé de projection.....	16
I.5. Corrosion des revêtements métalliques.....	17
I.5.1. Définition de la corrosion.....	17
I.5.2. Mécanisme de la corrosion.....	18
I.5.3. Type de corrosion.....	18



# Sommaire

---

I.5.3.1. Corrosion sèche.....	18
I.5.3.2. Corrosion humide.....	18
I.5.4. Forme de corrosion.....	19
I.5.4.1. Corrosion généralisée.....	19
I.5.4.2. Corrosion localisée.....	19
I.5.5. Méthode de caractérisation de la corrosion.....	20
I.5.5.1. Technique voltampérométrique ( $i = f(E)$ ).....	20
I.5.5.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	24
I.5.6. Revu de la bibliographie sur la corrosion des revêtements Zn-Al déposé par projection thermique.....	29
I.5.6.2. Travail de Mr. Zhipo ZHAO et al. (2020).....	29
I.5.6.2. Travail de M. ZOU Zhixiang et ses collaborateurs (2023).....	30
I.5.6.3. Synthèse obtenue de ces deux travaux de recherche.....	33

## Chapitre II : Matériaux et techniques expérimentales.

Introduction.....	34
II.1. Matériaux utilisés.....	34
II.1.1. Substrat.....	34
II.1.2. Revêtement.....	34
II.2. Préparation des échantillons.....	34
II.2.1. Préparation de la surface de substrat pour projection.....	34
II.2.2. Pistolet et paramètre de projection.....	35
II.3. Caractérisation microstructural.....	36
II.3.1 Observation métallographique.....	36
II.3.2. Diffraction aux rayons X (DRX).....	37
II.4. Caractérisation mécanique.....	38
II.4.1. Microdurté Vickers.....	38
II.5. Evaluation de comportement électrochimique.....	39
II.5.1. Préparation des échantillons.....	39
II.5.2. Procédure expérimentale.....	40
II.5.2.1. Suivi du Potentiel à l'abandon.....	40
II.5.2.2. Courbe de polarisation.....	40
II.5.2.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	41
II.5.2.4. Caractérisation de la surface de corrosion.....	41

# Sommaire

---

## Chapitre III : Résultats et discussion.

Introduction.....	43
III.1. Caractérisation microstructurale.....	43
III.1.1. Microscopie optique.....	43
III.1.2. Diffraction des rayons X (DRX).....	44
III.2. Caractérisation mécanique.....	47
III.2.1 Microdureté Vickers.....	47
III.3. Caractérisation de comportement électrochimique.....	49
III.3.1. Suivre de potentiel à l'abandon.....	49
III.3.2. Courbe de polarisation.....	50
III.3.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	51
III.3.3. Caractérisation de la surface de corrosion par MEB.....	53
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>59</b>
<b>Perspectives.....</b>	<b>60</b>
<b>Références bibliographique</b>	

# Liste des figures

# Liste des figures

## Chapitre I :

<b>Figure I.1.</b> Principe de la projection thermique.....	4
<b>Figure I.2.</b> Différentes sources d'énergie en projection thermique.....	4
<b>Figure I.3.</b> Principaux procédés utilisés dans la projection thermique.....	5
<b>Figure I.4.</b> Schéma de principes de la projection à flamme-poudre.....	7
<b>Figure I.5</b> Schéma d'un pistolet flamme-fil.....	8
<b>Figure I.6.</b> Schéma de principe de la projection HVOF.....	9
<b>Figure I.7.</b> Schéma de la projection à canon à détonation.....	11
<b>Figure I.8.</b> Schéma d'une installation de projection à l'arc.....	11
<b>Figure I.9.</b> Schéma d'une section d'une torche à plasma.....	12
<b>Figure I.10.</b> Impact Innovations ISS 5/11 .....	14
<b>Figure I.11.</b> Principe du cold spray.....	15
<b>Figure I.12.</b> Température de gaz et vitesse de particules des différents procédés de projection thermique.....	17
<b>Figure I.13.</b> Manifestation de la corrosion dans une surface métallique.....	18
<b>Figure I.14.</b> Corrosion uniforme d'un métal.....	19
<b>Figure I.15.</b> a) Corrosion localisée d'un métal], b) formes de corrosion localisé.....	19
<b>Figure I.16.</b> Courbe de polarisation linéaire $I=f(E)$ .....	20
<b>Figure I.17.</b> Evolution des densités de courant en fonction du potentiel.....	21
<b>Figure I.18.</b> Courbes de polarisation expérimentales logarithmiques.....	23
<b>Figure I.19.</b> Système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale....	24
<b>Figure I.20.</b> Représentation d'impédance électrochimique.....	25
<b>Figure I.21.</b> Réaction électrochimique dans une cellule électrochimique.....	26
<b>Figure I.22.</b> Représentation de Nyquist d'une impédance électrochimique, dans le cas d'un processus de transfert de charge et circuit électrique équivalent.....	27
<b>Figure I.23.</b> Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique dans le cas où la diffusion à travers une couche infinie est le processus limitant la corrosion et le circuit électrique équivalent.....	28
<b>Figure I.24.</b> Influence des effets de l'adsorption sur le diagramme d'impédance.....	28
<b>Figure I.25.</b> Images de microscopie électronique à balayage en rétrodiffusion du revêtement Zn-Al tel que projeté.....	29

## Liste des figures

---

<b>Figure I.26.</b> Diagramme du processus de corrosion synergique du revêtement composite ZnAl.....	30
<b>Figure I.27.</b> Morphologie de surface et les résultats EDS des différents revêtements après corrosion.....	31
<b>Figure I.28.</b> Spectres d'impédance électrochimique (EIS) des différents revêtements après immersion dans une solution de NaCl à 3,5 % en poids pendant différents temps, Nyquist et Bode.....	32

### Chapitre II :

<b>Figure II.1.</b> Schéma explicatif de procédé de cold spray .....	35
<b>Figure II.2.</b> Image illustratif de revêtement obtenu.....	36
<b>Figure II.3</b> Microscope optique de type OLYMPUS DP74 au niveau de hall technologie.....	36
<b>Figure II.4</b> Polisseuse mécanique utilisé au niveau de hall de technologie.....	37
<b>Figure II.5.</b> Diffractomètre utilisé au PTAPC-CRAPC à l'université de Bejaia.....	38
<b>Figure II.6.</b> Microduromètre de type Qness 250 CS Situé au hall de technologies.....	39
<b>Figure II.7.</b> Schéma illustratif de l'électrode préparée.....	39
<b>Figure II.8.</b> Dispositif expérimental pour les mesure potentiampèrométrie et d'impédance au sien de la division laboratoire de SONATRACH.....	41
<b>Figure II.9.</b> Microscope électronique à balayage de type FEI QUANTA 650 utilisé à la division laboratoire de SONATRACH.....	42

### Chapitre III :

<b>Figures III.1.</b> Micrographie optique de la section transversale de revêtement.....	43
<b>Figures III.2.</b> Spectre DRX de revêtement tel que projeter.....	44
<b>Figure III.3.</b> Quantification des phase par DRX.....	46
<b>Figures III.4.</b> Images d'empreintes de l'essai de micro dureté sur le revêtement.....	47
<b>Figures III.5.</b> Image d'empreintes de l'essai de micro dureté sur le substrat.....	48
<b>Figures III.6.</b> Histogrammes des résultats de la micro dureté.....	48
<b>Figures III.7.</b> Potentiel à circuit ouvert de notre revêtement.....	49
<b>Figure III.8.</b> Courbe de polarisation de revêtement Al-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Zn.....	50
<b>Figure III.9.</b> Spectre d'impudence pour notre revêtement.....	52
<b>Figure III.10.</b> Micrographie MEB et spectre EDX de notre revêtement après 264 h d'immersion dans une solution à 3,5% NaCl en poids.....	54

## Liste des figures

---

<b>Figure III.11.</b> Micrographie MEB et spectre EDX de notre revêtement après 432 h d'immersion dans une solution à 3,5% NaCl en poids.....	56
<b>Figure III.12.</b> Micrographie MEB et spectre EDX de notre revêtement après 504 h d'immersion dans une solution à 3,5% NaCl en poids.....	57

# Liste des tableaux

## Liste des tableaux

### Chapitre I :

**Tableau I.1.** Comparaison entre les procédés de la projection thermique.....13

### Chapitre II :

**Tableau II.1.** Composition chimique de l'acier X70.....34

### Chapitre III :

**Tableau III.1.** Paramètres électrochimiques traduisant le comportement électrochimique de revêtement.....50

**Tableau III.2.** Donnée d'impédance pour notre revêtement.....52



# **Introduction générale**

# Introduction générale

La corrosion représente un enjeu critique dans l'industrie du transport de pétrole, compromettant l'intégrité et la sécurité des pipelines et réservoirs. Elle engendre des coûts élevés de maintenance et de réparation, ainsi que des risques environnementaux et économiques importants. Il est donc indispensable de protéger ces infrastructures contre ce phénomène pour assurer leur fiabilité. L'utilisation de technologies avancées, telles que les revêtements anticorrosion et les techniques de surveillance électrochimique, est essentielle pour prévenir et contrôler ce problème.

La projection thermique est une technique de traitement de surface très utilisée. Elle consiste à accélérer et transporter un matériau d'apport, à l'état fondu ou visqueux ou même à l'état solide, vers un substrat où il adhère pour former une couche. Cette méthode permet de déposer divers types de revêtements, tels que des alliages, des céramiques, des carbures et des composites, dans de nombreux secteurs d'activité.

La projection à froid, ou "cold spray", est la plus récente des techniques de projection thermique, développée au milieu des années 1980 à l'Institut de Mécanique Théorique et Appliquée de la division sibérienne de l'Académie russe des sciences. Contrairement aux autres méthodes thermiques, elle n'utilise pas de températures élevées. Elle permet de déposer des revêtements en utilisant un jet de fines particules à très haute vitesse, entraînées par un gaz comprimé supersonique. Les particules restent à l'état solide lors de leur impact sur le substrat et le dépôt s'accumule grâce à la déformation plastique des particules à l'impact.

Les revêtements en zinc-aluminium protègent les métaux contre la corrosion grâce à une protection cathodique due au Zinc et la formation d'une couche passivante d'oxyde d'aluminium, prolongeant ainsi la durée de vie des matériaux.

Notre objectif dans ce travail est d'analyser le comportement d'un revêtement en Al- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Zn déposé par projection dynamique à froid sur un acier pipeline X70 quand il s'agit d'une exposition à un milieu marin qui favorise les réactions corrosives.

# Introduction générale

---

Pour atteindre cet objectif, nous avons structuré notre travail en trois chapitres détaillés comme suit :

Le chapitre un est une revue de la littérature sur notre thématique, dedans nous introduisons et définissons le concept de projection thermique. Nous explorons les différents types de projection thermique, expliquons leur principe de fonctionnement et détaillons le rôle des revêtements dans la protection contre la corrosion. Ce chapitre fournit une base solide en décrivant les mécanismes sous-jacents et les avantages de cette technique dans divers contextes industriels.

Concernant Le deuxième chapitre, sera consacré à présenter notre approche expérimentale. Nous y détaillons les méthodes, essais et tests que nous avons mis en œuvre pour caractériser notre revêtement. Cela inclut des analyses microstructurales, mécaniques et électrochimiques. Nous décrivons les protocoles expérimentaux suivis, les équipements utilisés, ainsi que les conditions spécifiques sous lesquelles les expériences ont été réalisées. Ce chapitre vise à fournir une compréhension claire et complète de la manière dont nous avons procédé pour évaluer les propriétés de notre revêtement.

Finalement, le troisième chapitre vise à synthétiser nos découvertes et à fournir des conclusions basées sur les données expérimentales obtenues nous présentons et analysons les résultats des mesures et observations effectuées sur notre revêtement. Cela comprend des analyses par diffraction des rayons X (DRX), des images capturées à l'aide de microscopes optiques, les résultats de tests de microdureté et des mesures électrochimiques. Nous discutons en détail de ces résultats, en mettant en lumière leurs implications.

Enfin, nous clôturons notre travail par une conclusion générale retraçant l'ensemble des résultats importants obtenus.

# **Chapitre I :**

## **Eléments bibliographique**

**Introduction :**

Le phénomène de corrosion des canalisations et d'autres structures métalliques enfouies ou immergées entraîne chaque année des pertes économiques considérables. Bien que des progrès aient été réalisés dans l'amélioration des méthodes de protection passive contre la corrosion, celle-ci demeure une cause majeure des dégâts considérables dans l'industrie pétrolière. Ce chapitre se concentre sur un examen de l'état de l'art en explorant la littérature sur la projection thermique, une technique clé dans le traitement de surface industriel. Ce procédé implique l'utilisation d'un gaz vecteur pour projeter à haute température des matériaux sur un substrat métallique, modifiant ainsi ses propriétés de surface pour assurer une protection contre la corrosion, la fatigue thermique et l'usure, tout en permettant la rénovation des composants mécaniques. Cette partie de notre travail présente les principes et les différents procédés de projection thermique (tel que la projection à la flamme, à l'arc électrique, au plasma, par détonation et à froid), tout en expliquant leur fonctionnement et en indiquant la capacité des revêtements par projection thermique quand il est sujet de protection contre la corrosion.

**I.1 Traitements de surface et application dans l'industrie mécanique :**

Le traitement de surface ou connue sous le nom d'**ingénierie de surface**, une traduction du concept anglo-saxon de "surface engineering", une opération cruciale en ingénierie des matériaux, englobe divers procédés mécaniques, chimiques, électrochimiques et physiques visant à modifier l'aspect ou la fonction des surfaces matérielles. Les traitements se répartissent en cinq catégories, notamment les revêtements métalliques, les traitements de conversion, les traitements de diffusion, traitements par transformation structurale et les revêtements organiques. Les traitements de surface sont largement utilisés dans des secteurs variés tels que l'automobile, l'aéronautique, et contribuent à améliorer l'aspect, les performances mécaniques et physiques des pièces. Cependant, une mauvaise application peut conduire à des résultats indésirables, soulignant l'importance de l'entretien des équipements pour garantir la qualité du traitement [1, 2, 4].

**I.2. Projection thermique :**

La projection thermique est un procédé industriel de traitement de surface qui implique l'utilisation d'un gaz vecteur pour projeter à haute température et grande vitesse un matériau, sur une surface métallique (substrat). Son objectif est de modifier de manière significative les propriétés de la surface des pièces métalliques. Ce procédé confère des caractéristiques

particulières à ces différentes zones par rapport au reste de la pièce, permettant aux composants mécaniques de résister à des sollicitations ou conditions de fonctionnement qui ne seraient pas envisageables sans ce traitement. Cette combinaison crée un lien indissociable entre la pièce massive, avec ses propriétés mécaniques internes, et le revêtement appliqué, qui garantit exclusivement les propriétés spécifiques à la surface de la pièce [3, 4].

### I.3. Principe de la projection thermique :

La technique de projection thermique implique le chauffage et l'accélération d'un matériau, permettant ainsi à celui-ci de se disperser sous forme de petites gouttelettes sur un substrat, formant ainsi un dépôt par accumulation successive (figure I.1) [6].

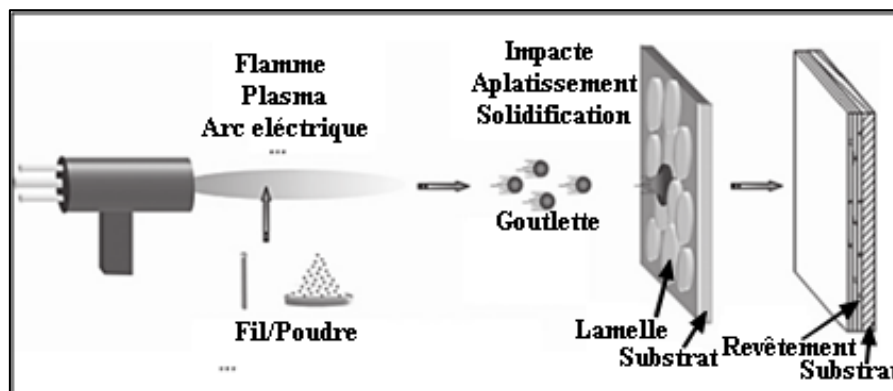


Figure I.1. Principe de la projection thermique [8].

Pour réaliser cela, une source d'énergie suffisamment puissante est nécessaire pour assurer une fusion rapide du matériau, tout en émettant un jet gazeux capable de transporter les particules. Les différentes sources d'énergie utilisées en projection sont détaillées dans la figure I.2 [6].

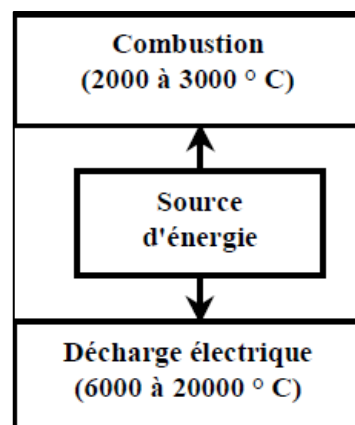


Figure I.2. Différentes sources d'énergie en projection thermique [5].

En ce qui concerne le matériau, il doit avoir un point de fusion nettement inférieur à sa température de décomposition (d'au moins 200°C) ou être capable d'être intégré dans une matrice qui fond facilement. Ce matériau peut se présenter sous forme de fil ou de poudre. La poudre est généralement utilisée en vrac ou sous forme de cordon, ce qui lui donne l'apparence d'un fil [6].

#### I.4. Méthode de réalisation des dépôts :

Diverses méthodes sont employées pour réaliser cette projection thermique, telles que la projection à la flamme avec poudre et fil, la projection thermique à haute vitesse (HVOF), la projection au canon de détonation, la projection à l'arc avec fil, et la projection au plasma et cold spray. Chacune de ces techniques partage le même principe de base, mais présente des variantes, et la configuration finale des dépôts sont étroitement liée à divers facteurs spécifiques associés à chaque méthode. Le choix de la technique et son application méticuleuse sont cruciaux pour obtenir un résultat optimal, que ce soit dans des dépôts sur des pièces neuves ou dans la restauration visant à respecter les dimensions d'origine [4, 7].

Bien que la technologie de projection thermique puisse être mise en œuvre à l'aide de procédés variés, les méthodes d'application demeurent très similaires.

Voici un schéma qui nous a permis de classer les différents procédés de projection thermique selon la source d'énergie (Figure I.3) :

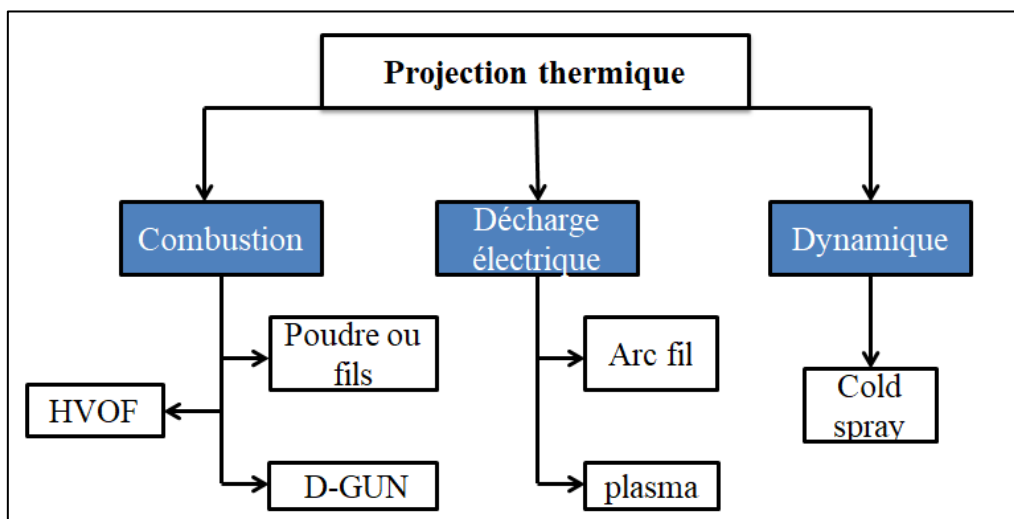


Figure I.3. Principaux procédés utilisés dans la projection thermique.

#### **I.4.1. Projection thermique à flamme :**

Le recours à l'énergie issue d'une réaction chimique de combustion constitue le principe fondamental de trois grandes techniques de projection à la flamme. Selon la propagation spécifique de cette réaction chimique, différentes méthodes peuvent être mises en œuvre [9].

##### **I.4.1.1. Projection a flamme classique :**

Caractérisé par un intervalle de vitesse d'injection de gaz entre 100 et 150 m/s on distingue deux types selon la morphologie des matériaux à déposer [9] :

##### **❖ Projection à flamme-poudre :**

Le terme "projection à flamme-poudre" est couramment employé pour décrire la plus ancienne méthode de projection thermique. Cette technique consiste à introduire un matériau sous forme de poudre dans une flamme oxy-combustible, (généralement alimentée par des mélanges tels que : acétylène/oxygène, hydrogène/oxygène ou propane/oxygène) [9].

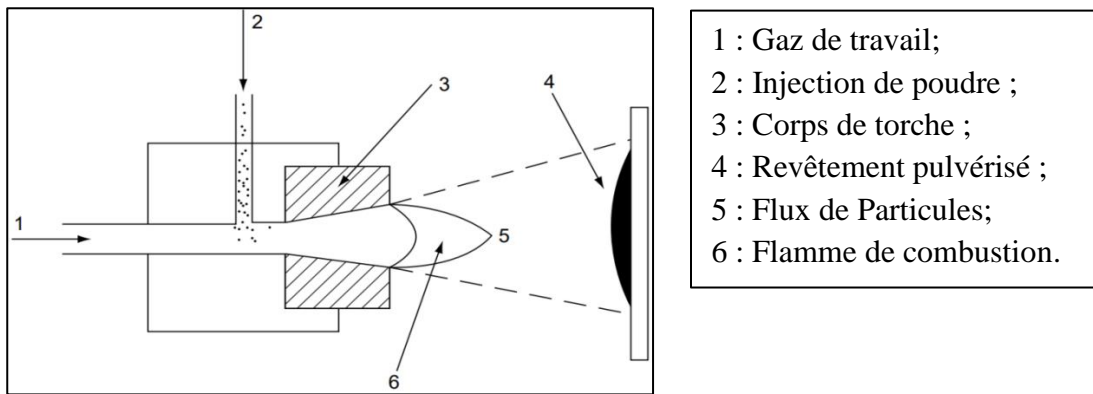
Dans le cadre d'une torche de pulvérisation à flamme (**Figure I.4**), l'énergie chimique résultant de la combustion du gaz combustible dans l'oxygène est utilisée pour générer une flamme intense, la température de fusion des matériaux utilisés doit être inférieure à 0,6 à 0,7 la température de la flamme ( $T_{\text{fusion}} = 0,6-0,7 T_{\text{flamme}}$ ) [10, 11].

##### **➤ Principes de fonctionnement :**

Le processus de projection thermique implique l'utilisation de diverses compositions de gaz de travail, avec des ratios d'oxygène par rapport au carburant variant de 1:1 (atmosphère équilibrée) à 1.1:1 (atmosphère oxydante) [10].

L'admission de gaz se fait axialement (1), et la poudre (2) peut être introduite de manière axiale ou perpendiculaire à la torche (3). Les particules se liquéfient dans la flamme (6) et sont propulsées en direction de la pièce à traiter (4) [10]. (**Voire Figure I.4**)





**Figure I.4.** Schéma de principes de la projection à flamme-poudre [10].

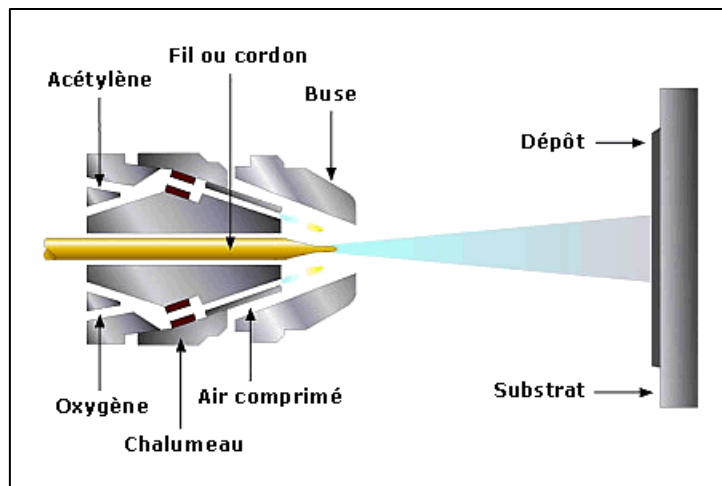
Les températures de flamme se situent entre 3000 et 3350 K, avec des vitesses de flamme de 80 à 100 m/s. Les débits de gaz de travail et les pressions dépendent du type de chalumeau. En ce qui concerne les poudres, leurs propriétés chimiques, telles que la composition chimique, la distribution des éléments et les phases cristallines, sont essentielles [10].

Les propriétés physiques, la morphologie et la distribution granulométrique des particules sont des considérations importantes, avec des tailles de particules généralement comprises entre 5 et 100  $\mu\text{m}$  [10].

Les paramètres de traitement principaux comprennent la distance de pulvérisation, l'atmosphère d'air, et la température de surface du substrat, qui doit être maintenue entre 373 et 473 K pour éviter les contraintes résiduelles. Des traitements post-pulvérisation, tels que la fusion des revêtements en alliage auto-fluxant et le recuit en four, sont utilisés pour améliorer la densité et la résistance des liaisons [10].

#### ❖ Projection à flamme-fil :

Dans la projection flamme-fil, contrairement à la méthode flamme-poudre, la flamme n'est utilisée que pour fondre le métal d'apport, qui est introduit sous forme de fil, cordon ou baguette au centre de la flamme, comme illustré dans la figure ci-dessous. Il utilise les mêmes gaz que la projection flamme-poudre, composés d'oxygène et de gaz combustible, auxquels s'ajoute de l'air comprimé pour atomiser l'extrémité fondue des fils. La température de l'extrémité du fil ou de la tige peut atteindre 0,95 fois la température de la flamme, permettant ainsi la projection de céramiques [13, 14].



**Figure I.5.** Schéma d'un pistolet flamme-fil [13].

➤ **Principes de fonctionnement :**

Le dispositif de projection par flamme utilisé pour créer des dépôts à partir de fils comprend un pistolet, illustré dans la **Figure I.5**, équipé d'un moteur électrique pour entraîner le fil. Un système de contrôle des gaz, comprenant des débitmètres à flotteur pour ajuster le débit d'oxygène et d'acétylène, ainsi que des manomètres régulant la pression des gaz de la flamme, de l'air, et un support échantillon, est également intégré. Pendant la projection, les échantillons sont mis en rotation, et le pistolet est positionné perpendiculairement à la surface des substrats à une distance manuellement contrôlée d'environ 150 mm. Un jet d'air comprimé, situé à environ 80 mm de l'échantillon, est dirigé vers la surface du dépôt après la projection pour réguler le refroidissement [15].

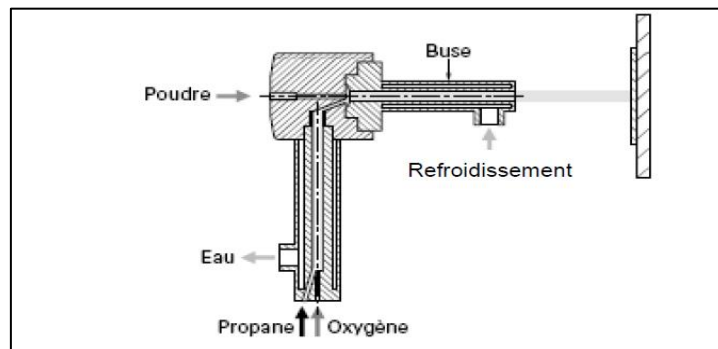
**I.4.1.2. Projection à haut vitesse à combustion Oxy-Fuel (HVOF) :**

La technique HVOF est le procédé de pointe actuel pour la préparation de revêtements en carbure métallique et en céramiques, présentant des similitudes avec le système de détonation, car il implique la combustion confinée dans une chambre pressurisée, suivie de l'accélération des particules dans un canon en direction du substrat, mais contrairement à ce dernier cette technique travaille par combustion contenue [3, 6, 16].

➤ **Principes de fonctionnement :**

Le procédé HVOF repose sur l'utilisation d'un jet à combustion interne qui génère des gaz à des vitesses supersoniques par la détonation d'un mélange d'oxygène (comburant) et d'un carburant variable tel que le propane, le propylène ou un mélange à l'acétylène. La vitesse supersonique de la flamme est obtenue en sortie de buse. La poudre est injectée dans le

flux d'échappement de ce jet, concentrée, puis dirigée à l'intérieur d'une buse pouvant mesurer jusqu'à 300 mm de long. Pour mettre en marche le processus, il est nécessaire d'allumer une flamme pilote qui déclenche ensuite la flamme principale [6].



**Figure I.6.** Schéma de principe de la projection HVOF [9].

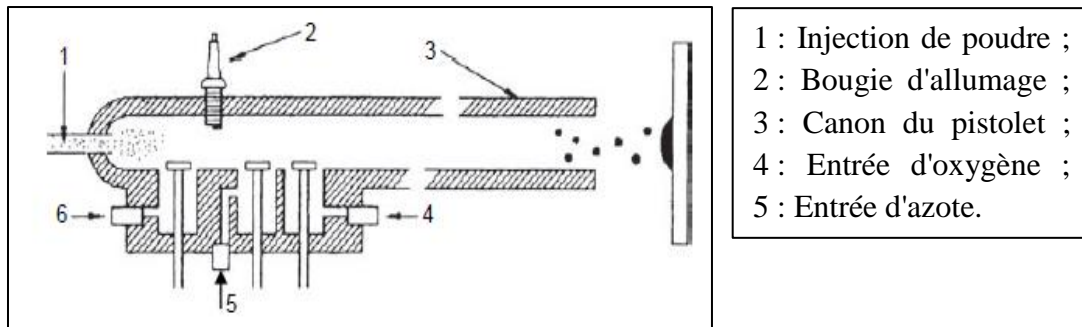
L'espace réduit de la chambre de combustion favorise le transfert thermique entre les particules et la flamme. L'écoulement supersonique transmet une densité de quantité de mouvement importante, ce qui permet d'avoir un dépôt de très bonne qualité avec une dureté. Comparé à la projection au chalumeau, le procédé HVOF présente des avantages tels qu'une augmentation significative de la température des gaz et une vitesse d'éjection plus de dix fois supérieure. [6, 9]

#### **I.4.1.3. Projection à canon à détonation :**

Cette technique a été développée pour répondre à la demande de créer des revêtements denses et fortement liés. Elle partage des similitudes avec la pulvérisation par flamme, car elle repose sur un processus de combustion. Le dispositif utilisé, constitué d'un tube d'un diamètre de 21 à 25 mm et d'une longueur d'environ 1 mètre, est fermé à une extrémité. Il est équipé d'un système de soupapes pour l'injection des gaz et de la poudre, ainsi que d'un dispositif d'allumage entièrement automatisé. La vitesse de projection des poudres peut atteindre jusqu'à 1000 m/s [9, 16].

##### **➤ Principes de fonctionnement :**

Un mélange d'oxygène (4) et d'acétylène (5) est introduit dans le canon avec une charge de poudre (1) (figure I.7). Lorsque le gaz s'enflamme, il provoque une explosion qui accélère la poudre. Pour éviter les retours de flamme, de l'azote est utilisé entre les différentes phases du mélange explosif ; en plus, il purge le canon [10].



**Figure I.7.** Schéma de la projection à canon à détonation [10].

Les allumages sont répétés à une fréquence comprise entre 4 et 10 tirs par seconde (Plus récemment, de nouveaux systèmes de détonation peuvent atteindre jusqu'à 100 détonations par seconde), suivis immédiatement d'un balayage du canon avec un gaz neutre [9, 16, 17].

Selon des études, il a été déterminé qu'une composition contenant 45% en volume d'acétylène dans de l'oxygène permet d'atteindre une température maximale de 4500K [19].

La vitesse de propagation de l'onde de détonation peut atteindre jusqu'à 2930 m/s, tandis que la vitesse des particules a été rapportée à 750 m/s. D'autres recherches ont également signalé des variations de vitesse allant de 1000 à 3000 m/s [18, 20].

#### **I.4.2. Projection thermique à l'arc :**

La projection à l'arc est la méthode initiale exploitant l'énergie d'une décharge électrique pour pulvériser et projeter divers matériaux, tels que l'aluminium, le cuivre, le zinc, le molybdène, ainsi que des aciers et des alliages. Ce procédé implique la formation d'un arc électrique entre deux fils consommables et l'utilisation d'un jet de gaz comprimé. Cependant, sa limitation majeure réside dans la nécessité que les matériaux choisis soient à la fois aptes au tréfilage et électriquement conducteurs [9, 21].

L'intégration de cette source d'énergie dans les techniques de dépôt a ouvert la voie à la création de divers procédés de projection thermique tel que :

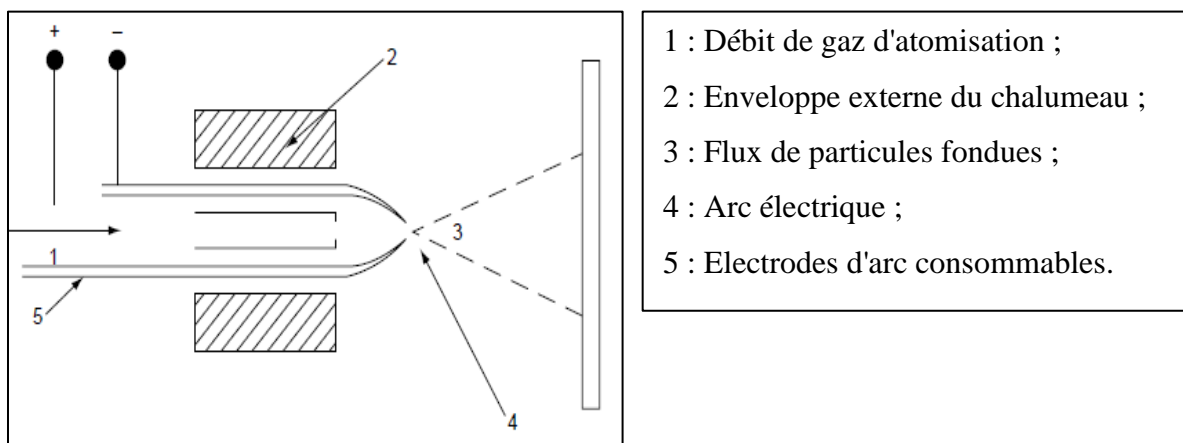
##### **I.4.2.1. Projection à l'arc électrique entre deux fils :**

Dans cette technique, les fils sont dirigés vers la zone de fusion du pistolet par des électrodes guides, assurant ainsi leur positionnement précis et le transfert du courant. Un arc électrique se forme entre ces fils en contact, entraînant leur fusion. Avec une température atteignant environ 6000 K dans la zone de fusion, le métal fondu est pulvérisé au moyen d'un

jet de gaz comprimé. Par la suite, il est projeté sur le substrat, formant des dépôts d'une épaisseur variant de 0.2 à 3 mm [9].

➤ **Principes de fonctionnement :**

Le principe de base de ce procédé repose sur deux fils (5), utilisés comme électrodes d'arc consommables, sont déroulés depuis des bobines et fusionnent pour former une goutte liquide sous l'effet du chauffage par arc (4). Cette goutte est ensuite propulsée par le gaz d'atomisation (1) qui la disperse en fines particules fondues [10] (Voire figure I.8).



**Figure I.8.** Schéma d'une installation de projection à l'arc [10].

Généralement dans cette technique on utilise une puissance électrique de 5 à 10 kW, générant un arc avec une température pouvant atteindre 6100 K et une tension de 20 à 40 V. Les fils utilisés, d'un diamètre de 1.6 à 5.0 mm, peuvent être composés de divers matériaux conducteurs tels que les métaux traditionnels ou des alliages. Les particules fondues formées par ces fils peuvent atteindre des vitesses allant jusqu'à 150 m/s. Les paramètres du processus incluent un taux de dépôt de 50 à 1000 g/min, une distance de pulvérisation de 50 à 170 mm, et diverses conditions atmosphériques. Le recuit en four peut être appliqué post-pulvérisation pour améliorer la densité et la résistance des revêtements [10].

### I.4.2.2. Projection à l'arc soufflé (projection plasma) :

C'est la technique la plus répandue pour le revêtement par projection thermique, utilisée soit en tant que projection plasma à l'air (Air Plasma Spraying : APS), soit en tant que projection sous atmosphère contrôlée. Couramment nommé "projection plasma" car la source d'enthalpie utilisée dans cette technique est un plasma généré par le soufflage d'une décharge d'arc électrique (Un mélange de gaz et de flux élevé le long de l'électrode est ionisé par l'arc et forme le plasma) [13, 9].

#### ➤ Principes de fonctionnement :

Ce procédé utilise un arc électrique intense entre deux électrodes au sein d'un plasma gazeux, initié par une décharge à haute fréquence. La source de chaleur, générée par un arc électrique dans une buse, chauffant un gaz à des températures extrêmement élevées (plus de 20 000 °C), avec des gaz tels que l'argon, l'hydrogène, l'azote ou l'hélium. La forte température provoque une expansion importante du gaz qui est expulsé à grande vitesse de la buse. Ce jet plasma à haute énergie est utilisé pour introduire des particules de revêtement sous forme de poudres, fondant puis se déposant sur le matériau de base prétraité [21].

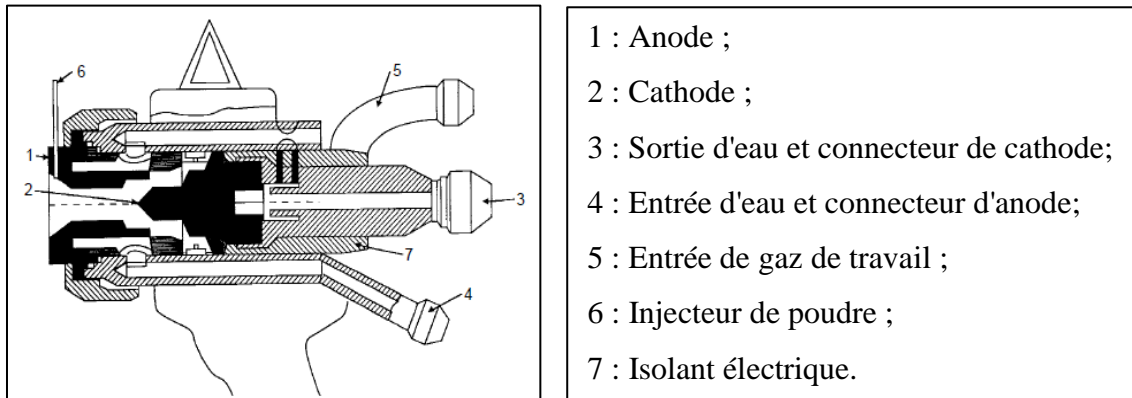


Figure I.9. Schéma d'une section d'une torche à plasma [10].

### I.4.3. Comparaison entre les paramètres des techniques de projection thermique :

La comparaison entre les différentes techniques de projection thermique est résumée dans le tableau ci-dessous fait par le Pr **Nuria Espallargas** [16], à savoir la projection à flamme, la projection à l'arc, le canon à détonation, la projection HVOF (High Velocity Oxygen Fuel), et la projection plasma APS (Atmosphérique Plasma Spray). Cette comparaison met en lumière les propriétés distinctives de chaque technique en termes de

température, vitesse, type de gaz utilisé, puissance, température maximale en vol, vitesse en vol, porosité, et épaisseur du revêtement :

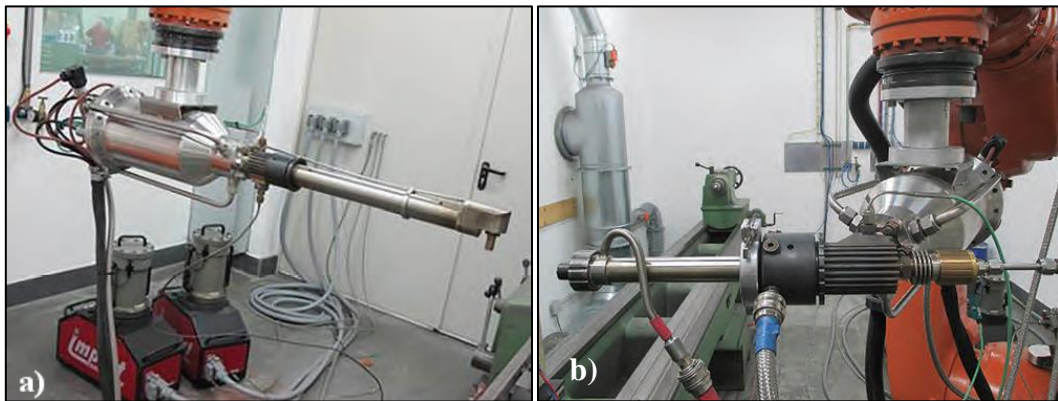
**Tableau I.1.** Comparaison entre les procédés de la projection thermique [16].

Techniques	Projection à flamme	HVOF	Détonation Gun	Projection à l'arc	APS
Température (°C)	3500	2500–3000	>4000	>6000	10,000–15,000
Vitesse (m/s)	80–100	500–2000	>2500	50–100	300–1000
Type de gaz/combustible	O <sub>2</sub> /acétylène, propane, hydrogène	O <sub>2</sub> /gaz naturel, éthylène, propylène, propane, kérosène (liquide), hydrogène	O <sub>2</sub> /acétylène, hydrogène, propane, butane	Air, azote, argon	Argon, hélium, hydrogène, azote et leurs mélanges
Puissance (kW)	20	150–300	–	5–10	40–200
Température max (°C)	2500	3300	–	>3800	>3800
Vitesse des particules (m/s)	50–100	200–1000	750–1000	50–150	50–100
Porosité (%)	10–15	<2	10–20	0 (auto-fluxant)	<2
Épaisseur du revêtement (mm)	100–2500	50–2000	100–400	100–2000	100–1500

#### I.4.4. Projection dynamique à froid (cold spray) :

##### I.4.4.1. Définition de la technique :

Le Cold Spray est une technique de dépôt qui consiste à exposer un substrat métallique à un jet de particules à haute vitesse, accélérées à des vitesses allant de 300 à 1200 m/s. Cette accélération est réalisée grâce à un écoulement supersonique d'un gaz comprimé. Cette technique a été mise au point à la fin des années 1980 à Novossibirsk, en Russie, par le professeur **Anatolii Papyrin** et ses collaborateurs, en examinant des modèles soumis à un écoulement bi-phasique supersonique (composé de gaz et de particules solides) dans une soufflerie, ils ont accompli avec succès le dépôt de divers métaux purs, alliages métalliques et composites sur une gamme variée de matériaux de substrat. Cette réussite démontrait la viabilité du procédé de projection à froid pour diverses applications [22,24].



**Figure I.10.** Impact Innovations ISS 5/11. a) adaptateur de pulvérisation à diamètre intérieur  
b) adaptateur d'alimentation axiale en poudre avec refroidissement à l'eau, Courtesy of Impact Innovations GmbH [25].

##### I.4.4.2. Principes de fonctionnement d'une installation cold spray :

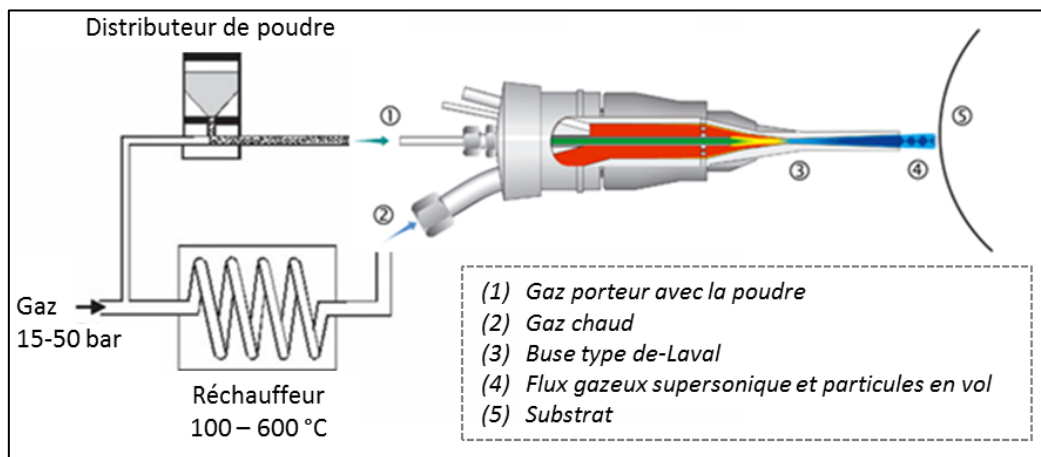
Cette technique se distingue des autres procédés de projection thermique par le fait que les particules projetées demeurent à l'état solide. Contrairement à d'autres méthodes où les particules sont fondues avant d'être projetées et solidifiées après l'impact, le cold spray se base principalement sur le transfert d'énergie cinétique aux particules. Ainsi, la formation des dépôts résulte de la déformation plastique des particules à haute vitesse lors de leur impact sur la surface [28].

Le cold spray repose sur l'injection d'un gaz comprimé (air, azote, hélium) chauffé jusqu'à 800°C à l'aide d'un système de chauffage par bobine dans une tuyère De Laval, Dans



certaines équipements Cold Spray, ce gaz peut être comprimé jusqu'à 5 MPa. La tuyère possède une géométrie convergente-divergente, accélérant le gaz pour atteindre des vitesses d'éjection d'environ 600 à 1200 m.s-1 dans la partie divergente [24,26].

Les particules, introduites axialement avec le gaz porteur dans la partie convergente, sont accélérées lors de la détente du gaz après le col (la section la plus étroite) [24].



**Figure I.11.** Principe du cold spray [27].

#### I.4.4.3. Paramètres gouvernant le cold spray :

La création de dépôts fonctionnels par cold spray exige une maîtrise simultanée de deux aspects essentiels : la déformation et l'adhésion des particules au substrat d'une part, et les caractéristiques microstructurales des dépôts d'autre part [28].

Les investigations réalisées au début de l'étude du processus Cold Spray ont clairement démontré que la vitesse de l'impact des particules sur la surface du substrat joue un rôle prépondérant dans l'application de revêtements par cette méthode. La formation de dépôts lors du processus Cold Spray dépend d'une vitesse critique spécifique pour chaque couple dépôt-substrat. En dessous de cette vitesse, la déformation est insuffisante, provoquant le rebond des particules. Cependant, une vitesse excessive peut empêcher une déformation adéquate, entraînant également le rebond des particules. La vitesse critique est influencée par les propriétés mécaniques des poudres et du substrat. [28, 29]

La vitesse des particules dans le processus Cold Spray est principalement influencée par la température et la pression du gaz, sa composition (air, hélium, azote), la géométrie de la buse, et la morphologie des particules. Les propriétés du gaz et les conditions de projection altèrent la vitesse des particules à la sortie de la buse, affectant ainsi l'énergie cinétique

transférée. La forme et la taille des particules jouent également un rôle. Bien que la vitesse puisse être déterminée théoriquement avec des outils numériques de mécanique des fluides, elle peut également être mesurée expérimentalement [28].

La distance et l'angle de projection jouent aussi un rôle primordial dans la technique de cold spray :

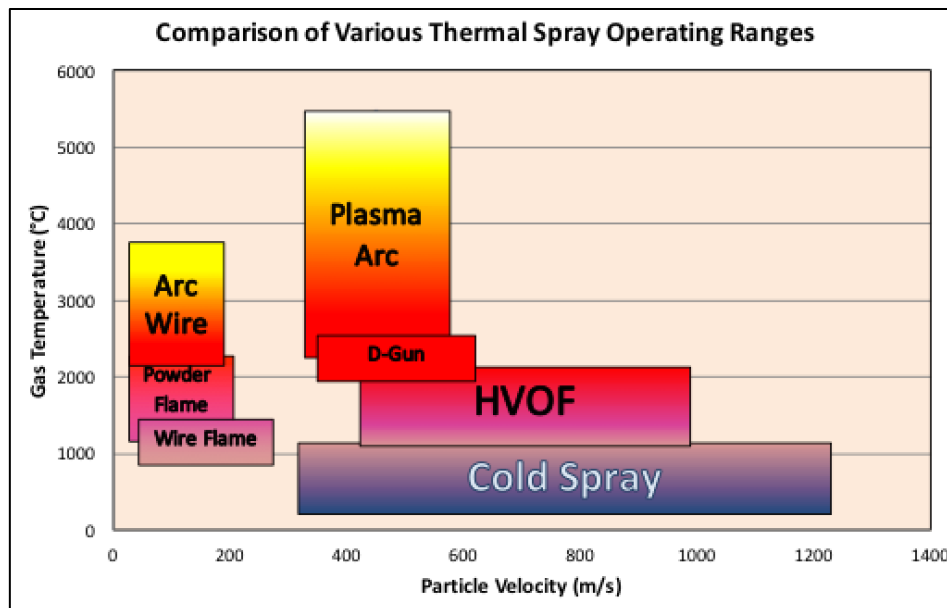
Une étude a conclu que la plage optimale de distance de projection pour la projection cold spray est généralement comprise entre 10 et 100 mm. Cette plage optimale dépend de la nature et de la granulométrie de la poudre utilisée. Lorsqu'on s'éloigne de cette distance optimale, le rendement diminue et le taux de porosité du revêtement augmente [30].

En revanche, la dureté du revêtement semble peu affectée par la distance de projection, comme souligné dans le travail de professeur **Wenya Li** et ses collaborateurs [31].

En ce qui concerne l'angle de projection, les projections sont généralement effectuées avec un angle de 90°. Cependant, dans le cas de pièces présentant une géométrie complexe ou des difficultés d'accès, l'angle de projection peut être ajusté et réduit. Il est important de noter que l'angle de projection exerce une influence significative sur le rendement de projection et sur l'adhérence du dépôt [32].

#### **I.4.4.4. Comparaison entre le cold spray et les autres procédés de projection thermique :**

Le pistolet à projection à froid générique partage de nombreuses similarités avec les dispositifs de projection thermique traditionnels. Cependant, contrairement à ces derniers, le chauffage du gaz dans le processus de projection à froid n'a pas pour but de faire fondre le matériau de pulvérisation. Il vise plutôt à augmenter la vitesse sonique du gaz à travers la buse convergente-divergente, ce qui accroît la vitesse de jet de pulvérisation tout en réduisant la consommation de gaz. Comme le gaz se refroidit rapidement lors de son expansion dans la partie divergente de la buse, il est éjecté du pistolet à une température nettement inférieure, parfois même en dessous de la température ambiante, d'où le terme "projection à froid". Une comparaison des températures de processus et des vitesses de particules entre le cold spray et d'autres procédés de projection thermique traditionnels (**Figure I.12**) montre que le cold spray combine des températures de processus exceptionnellement basses avec des vitesses de particules très élevées, ce qui le positionne de manière distinctive par rapport aux autres technologies de pulvérisation [29].



**Figure I.12.** Température de gaz et vitesse de particules des différents procédés de projection thermique.

Les particules, accélérées à des vitesses de l'ordre de 300 à 1200 m/s, atteignent la surface de la pièce, contrairement à la plupart des autres procédés supersoniques où les vitesses ne dépassent pas les 1000 m/s (voir tableau I.1.) ; Si la vitesse est suffisante et les propriétés du matériau sont appropriées, les particules solides subissent une déformation plastique et s'écoulent au point d'impact. Cela crée une instabilité du flux hydrodynamique à l'interface entre la particule entrante et le matériau sous-jacent, favorisant une liaison à cette interface par un processus similaire au soudage explosif, mais à une échelle microscopique [29]. Cependant, concernant les autres procédés, les particules sont presque à leur état de fusion et le dépôt se forme après le refroidissement des particules bombardées sur le substrat.

## I.5. Corrosion des revêtements métalliques :

### I.5.1. Définition de la corrosion :

La corrosion est définie comme la détérioration indésirable d'un métal ou d'un alliage, résultant de l'interaction du métal avec son environnement et ayant des effets néfastes sur les propriétés du métal qui doit être préservées accompagnées d'une dégradation du métal [33,34].



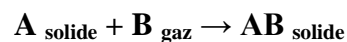
**Figure I.13.** Manifestation de la corrosion dans une surface métallique.

### I.5.2. Mécanisme de la corrosion :

La corrosion se produit lorsque deux zones distinctes d'une structure métallique entrent en contact électrique et jouent des rôles différents, l'une agissant comme anode et l'autre comme cathode. Il est important de noter que ces zones peuvent parfois se chevaucher. Ainsi, la corrosion d'un matériau résulte de l'interaction destructrice entre ce matériau et son environnement agressif. Pratiquement tous les milieux sont corrosifs. On parle de la corrosion par : L'atmosphère, les milieux liquides, les gaz, les sels, etc [38].

### I.5.3. Type de corrosion :

**I.5.3.1. Corrosion sèche :** Il s'agit d'une **réaction chimique d'oxydo-réduction** entre le métal et un agent corrosif non métallique ( $O_2$ , Cl, F,  $SO_2$ , CO,  $CO_2$ ,  $H_2O$  (vapeur)...), avec formation d'un composé (oxyde, chlorure, sulfure, fluorure...), en milieu gazeux [39]. Les produits de la corrosion sèche se forment sous cette réaction :

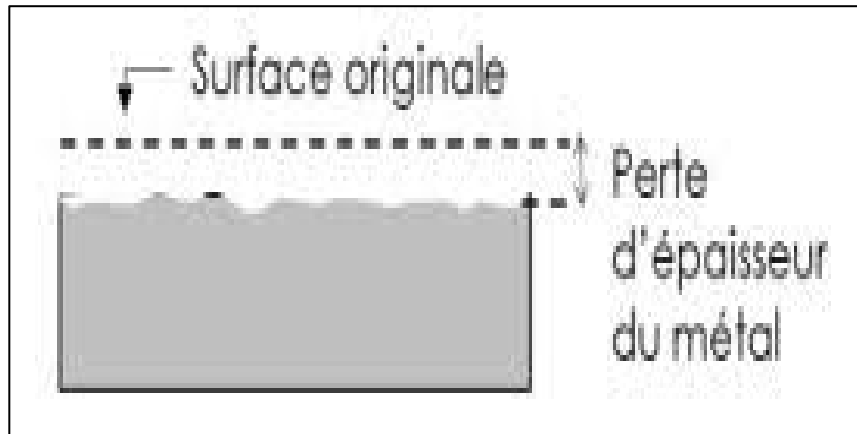


**I.5.3.2. Corrosion humide:** C'est un processus électrochimique résultant de l'attaque d'un métal par un électrolyte. Contrairement à la corrosion sèche, le milieu corrosif favorise le déplacement d'ions de la solution vers le métal suivant cette réaction [35]:



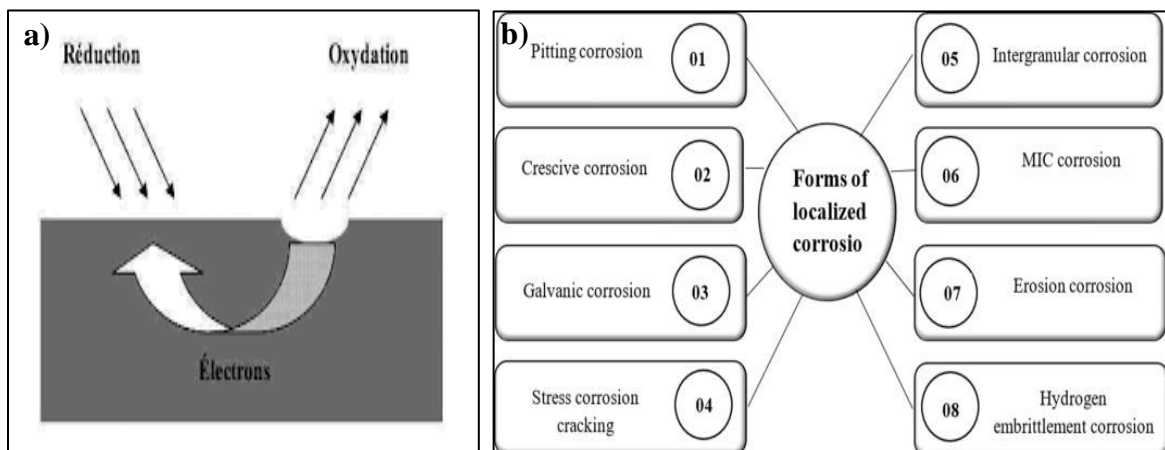
### I.5.4. Forme de corrosion :

**I.5.4.1. Corrosion généralisée :** C'est le phénomène de corrosion le plus connu. Il se manifeste d'une façon homogène en tout point du métal, entraînant une diminution uniforme de l'épaisseur [36].



**Figure I.14.** Corrosion uniforme d'un métal.

**I.5.4.2. Corrosion localisée :** est un processus spécifique où la détérioration métallique se produit de manière anodique à des endroits particuliers sur la surface ou la structure métallique. À la différence de la corrosion uniforme, elle se caractérise par une distinction claire entre les zones anodiques et cathodiques. En pratique, elle résulte souvent de l'hétérogénéité du matériau ou de l'environnement [34].



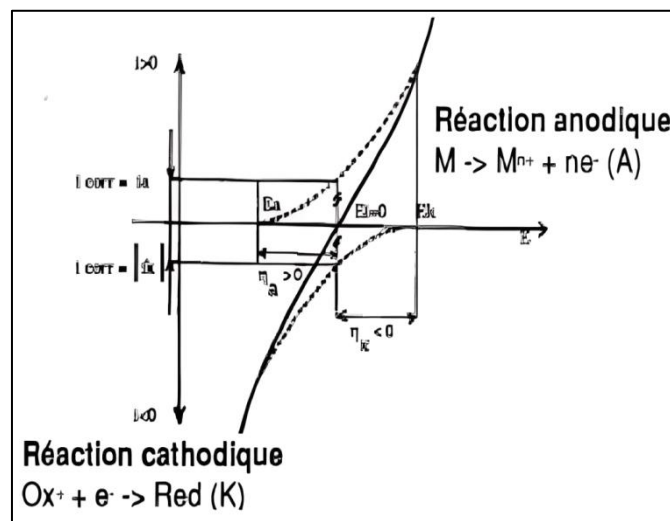
**Figure I.15.** a) Corrosion localisée d'un métal [37], b) formes de corrosion localisé.

### I.5.5. Méthode de caractérisation de la corrosion :

#### I.5.5.1. Technique voltamétrique ( $i = f(E)$ ) :

Les méthodes électrochimiques utilisées pour étudier la corrosion impliquent souvent la création de diagrammes courant-potentiel ( $i = f(E)$ ) à partir d'expérimentations afin d'évaluer le courant de corrosion [45].

Les résultats donnés par cette méthode sont présentés dans la **figure I.16**.



**Figure I.16.** Courbe de polarisation linéaire  $I=f(E)$ .

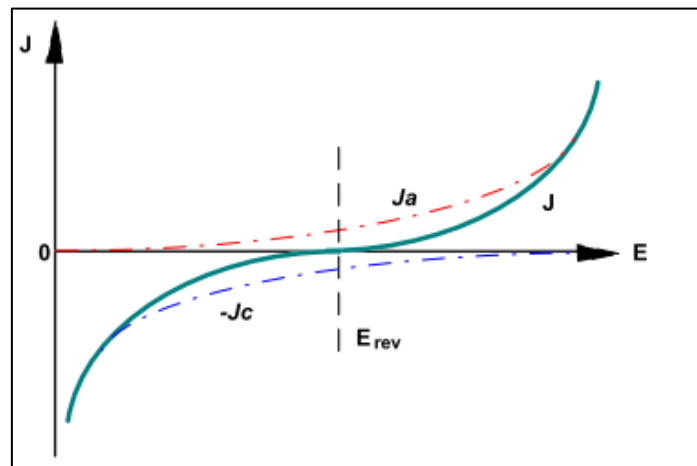
Les courbes intensité-potential, également connues sous les noms de courbes de polarisation globale ou courbes potentiodynamiques, sont des outils essentiels dans l'étude des phénomènes de corrosion des matériaux en milieu corrosif. Pour obtenir une courbe de polarisation, on applique différents potentiels entre l'électrode de travail et une électrode de référence (comme une électrode au calomel saturée) à l'aide d'un potentiostat. Le courant qui circule dans le circuit électrique entre cette électrode de travail et une contre-électrode est mesuré après un certain temps. Cette méthode permet une détermination précise des paramètres électrochimiques d'un métal en contact avec un électrolyte, notamment la vitesse instantanée de corrosion ( $I_{corr}$ ), le potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ), les pentes de Tafel et la résistance de polarisation ( $R_p$ ). Elle offre des mesures rapides et sa mise en œuvre est relativement simple [40].

➤ **Droite de Tafel :**

Expérimentalement, on observe une croissance du courant avec la surtension selon la relation suivante :

$$\eta = a + b \ln i$$

Cette loi est connue sous le nom de loi de Tafel, établie en 1905. Les paramètres  $a$  et  $b$  sont caractéristiques de la réaction et de l'électrode. Le tracé des courbes de polarisation  $i = f(E)$  est effectué de manière linéaire dans un domaine anodique et cathodique restreint, appelé domaine de Tafel. Ces courbes sont également tracées en coordonnées semi-logarithmiques pour des surtensions  $\eta \geq |100| \text{ mV}$  [41].



**Figure I.17.** Evolution des densités de courant en fonction du potentiel.

La courbe ci-dessous représente l'évolution des densités de courant  $j$ ,  $j_a$  et  $j_c$  en fonction du potentiel  $E$  [41].

Pour des valeurs plus élevées de  $\eta$ , soit  $\eta_a$  (anodique) ou  $\eta_c$  (cathodique), une relation exponentielle est souvent observée [41] :

$$J = j_0 e^{\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}}$$

Cela est strictement équivalent à :

$$\ln(j) = \ln(j_0) + \frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}$$

Par conséquent :

$$\eta = \frac{\ln(j_0).Rt}{\alpha nF} + \frac{\ln(j_0).RT}{\alpha nF}$$

Ce qui, selon la relation précédente, permet d'attribuer aux paramètres a et b de l'équation de Tafel une signification physique :

$$a = \frac{\ln(j_0).RT}{(1-\alpha)nF} \quad \text{Et} \quad b = -\frac{RT}{(1+\alpha)nF}$$

Les constantes de Tafel, notées  $\beta_a$  et  $\beta_c$ , sont définies comme l'inverse des pentes des courbes partielles anodiques et cathodiques sur la représentation de Tafel de la courbe de polarisation ( $\log j = f(E)$ ) :

$$\beta_a = \frac{RT}{\alpha zF} \quad \text{Et} \quad \beta_c = \frac{RT}{(1-\alpha)zF}$$

Dans ce contexte :

$$\eta_a = \beta_a \ln\left(\frac{j_a}{j_0}\right) \quad \text{Et} \quad \eta_c = \beta_c \ln\left(\frac{j_c}{j_0}\right)$$

Pour la branche anodique :

$$\mathbf{Log(j_a)} = -\frac{\eta_a}{2.3\beta_a} + \mathbf{log(j_0)}$$

Et pour la branche cathodique :

$$\mathbf{Log(j_c)} = -\frac{\eta_c}{2.3\beta_c} + \mathbf{log(j_0)}$$

La courbe  $\log(I_0)$  en fonction du potentiel appliqué E est couramment utilisée pour la détermination des paramètres cinétiques  $J_0$ ,  $\beta_a$  et  $\beta_c$  est présenté dans la [figure I.18 \[41\]](#).



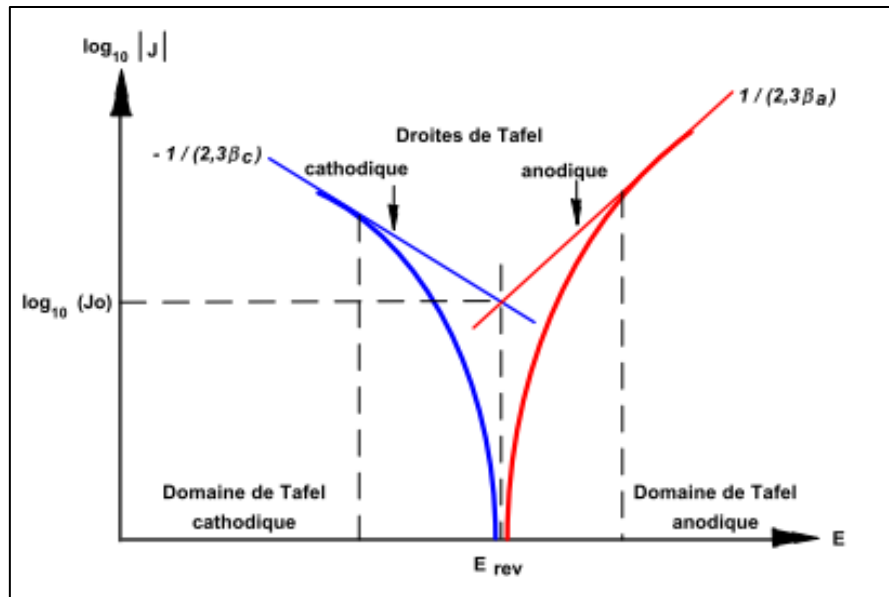


Figure I.18. Courbes de polarisation expérimentales logarithmiques.

➤ **Vitesse de corrosion :**

La corrosion d'un métal se manifeste par une diminution de sa masse. Afin de calculer la durée de vie d'une structure exposée à une corrosion électrochimique, il est crucial de déterminer au fil du temps, la quantité de métal dissoute dans le milieu. En utilisant la loi de Faraday, il est alors possible d'établir une relation permettant d'estimer la vitesse de corrosion [42] :

$$V_{corr} = \frac{I_{corr} \cdot T \cdot M \cdot 10}{n \cdot F}$$

Avec :

$I_{corr}$  : La densité de courant ( $A \cdot cm^{-2}$ ).

$T$  : Le temps correspondant à une année en seconde (S).

$M$  : La masse atomique ( $g \cdot mol^{-1}$ ).

$n$  : Nombre d'électrons échangés.

$F$  : Constante de Faraday.

$d$  : Densité du matériau ( $g \cdot cm^{-3}$ ).

### I.5.5.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique :

#### ➤ Définition :

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une technique d'analyse largement utilisée dans l'étude des interfaces électrochimiques, notamment pour comprendre les processus de corrosion et d'électrochimie [46].

Cette technique électrochimique consiste à appliquer un signal sinusoïdal de faible amplitude, soit en potentiel, soit en courant, à un système, puis à observer sa réponse en fonction des fréquences du signal de perturbation. En mode potentiostatique, la réponse en courant est déphasée d'un angle  $M$  par rapport au potentiel appliqué [47]. Cette perturbation peut être décrite par l'équation :

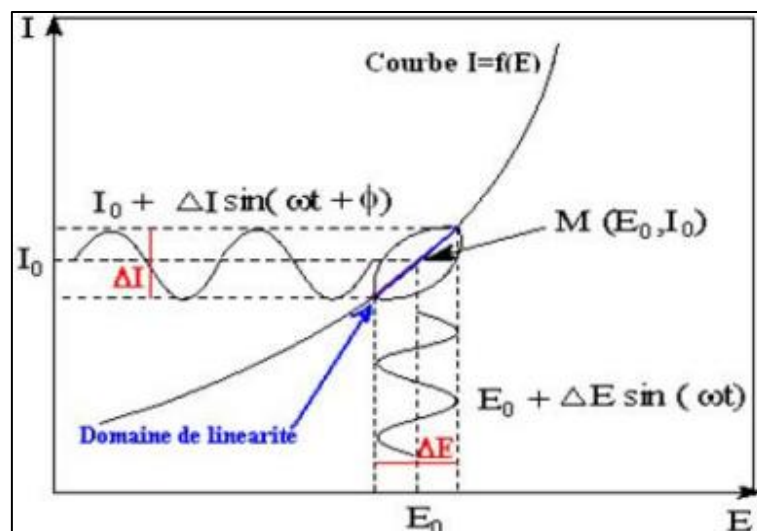
$$E(t) = E_0 + \Delta E \sin(\omega t) ;$$

$$\text{Avec : } \omega = 2\pi f$$

Avec :  $\omega$  représente la pulsation et  $f$  est la fréquence de la perturbation en Hertz.

Si l'amplitude  $\Delta E$  reste suffisamment petite pour satisfaire la condition de linéarité, l'expression du courant s'écrira :

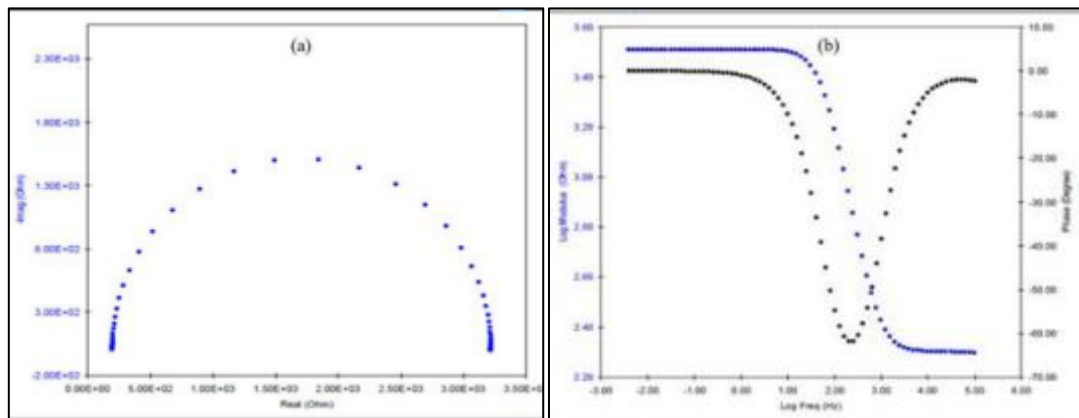
$$I(t) = I_0 + \Delta I \sin(\omega t) ;$$



**Figure I.19.** Système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale [47].

➤ **Résultat obtenu :**

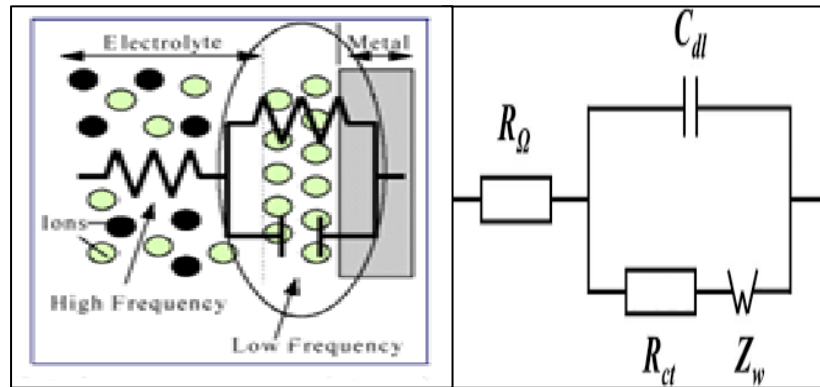
Il y a généralement deux manières de représenter les diagrammes d'impédance électrochimique. La première méthode consiste à les dessiner dans le plan complexe de Nyquist, où les valeurs de la partie réelle (**R**) sont placées sur l'axe des abscisses et les valeurs de la partie imaginaire (**X**) sur l'axe des ordonnées. La deuxième méthode utilise le plan de Bode, où le logarithme du module de la fonction de transfert (**|Z|**) ainsi que la phase (**θ**) sont représentés en fonction du logarithme de la fréquence (**f**). L'analyse des diagrammes permet de comprendre les différents processus à l'œuvre à l'électrode. Parfois, lorsque les constantes de temps des étapes réactionnelles ne sont pas bien distinctes, il est nécessaire de représenter l'impédance du système électrochimique à l'aide d'un circuit électrique équivalent. La prochaine section détaille les diverses formes des diagrammes observées dans le plan de Nyquist en cas de corrosion. Lorsque les processus à l'interface métal/électrolyte ne sont pas trop complexes, un circuit équivalent adapté peut être proposé pour modéliser le diagramme [48].



**Figure I.20.** Représentation d'impédance électrochimique, (a) : Nyquist, et (b) : Bode [48].

➤ **Circuit équivalent :**

L'étude des diagrammes d'impédance électrochimique est une approche visant à saisir les divers phénomènes évoluant à l'interface entre une électrode et un électrolyte. Cette méthode implique la construction d'un modèle du système électrochimique grâce à un circuit électrique équivalent (CEE). Ce modèle permet de caractériser les paramètres électriques (résistances, capacités, inductances, etc.) de chaque composant du circuit, lesquels revêtent une importance physique particulière [49].



**Figure I.21.** Réaction électrochimique dans une cellule électrochimique [50].

Dans la résolution des problèmes électrochimiques, l'étude de la variation de potentiel révèle souvent une chute de tension, notamment observée à haute fréquence, attribuée à la résistance de l'électrolyte, notée  **$R_s$** . À l'interface entre l'acier et l'électrolyte, se forme une zone où se produit une séparation de charges, nommée "double couche". Cette double couche agit comme un condensateur électrique, représenté par une capacité de double couche ( **$C_{dl}$** ), typiquement de l'ordre de quelques dizaines de  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ . En parallèle, une résistance de transfert de charge ( **$R_{ct}$** ) est introduite lorsque la cinétique de la réaction est principalement limitée par le transfert de charge. Pour tenir compte des variations de surface de l'électrode de travail, comme la présence d'impuretés, la rugosité, la corrosion ou les revêtements organiques, on utilise souvent un élément à phase constante (**CPE pour Constant Phase Element**) à la place de la capacité [50].

L'impédance de l'interface électrochimique  $Z(\omega)$  est un nombre complexe qui peut être représenté :

$$Z(\omega) = Z_r + jZ_i$$

$$Z(\omega) = R_s + \frac{R_{ct}}{1 + R\omega C}$$

Les parties réelles  $Z_R$  et imaginaires  $Z_{im}$  de l'impédance vaut donc :

$$Z_R = R_s + \frac{R_{ct}}{1 + (R_{ct}\omega C)^2}$$

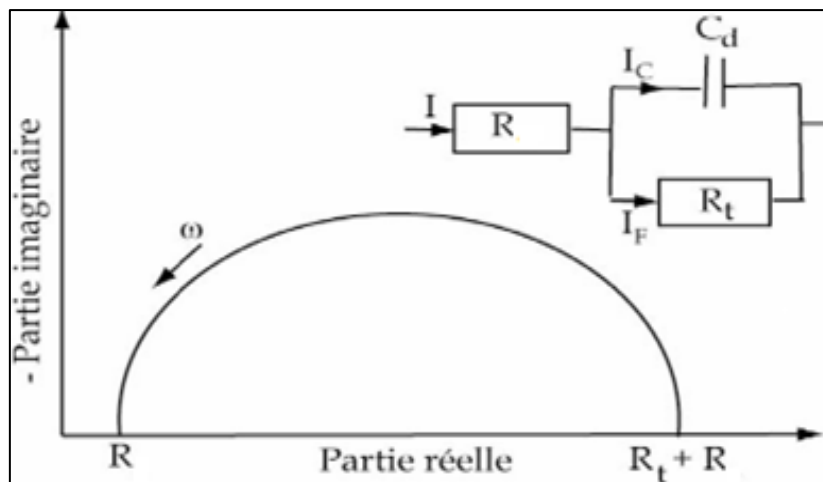
$$Z_i = - \frac{R_{ct}^2 \omega C}{1 + (R_{ct}\omega C)^2}$$

L'impédance décrit un demi-cercle de rayon  $\frac{R_{ct}}{2}$ , dont le centre se situe sur l'axe des réels, à une distance  $R_e + \frac{1}{2R_{ct}}$  de l'origine avec une équation :

$$\left(Z_r - \frac{R_{et}}{2}\right)^2 + Z_i = \left(\frac{R_{et}}{2}\right)^2$$

➤ **Interprétation des résultats :**

L'interface électrochimique est principalement influencée par le phénomène de transfert de charge. Le diagramme d'impédance de Nyquist correspond à un demi-cercle et est représenté par un circuit électrique nommé circuit de **Randles**. Ce circuit inclut une résistance de l'électrolyte ( $R_s$ ) en série avec une capacité de double couche, en parallèle avec une résistance de transfert de charge ( $R_{ct}$ ). La valeur de la résistance de l'électrolyte ( $R_e$ ) est caractérisée à la fréquence maximale, tandis que la valeur de la résistance de polarisation ( $R_p$ ), équivalente à la somme de la résistance de l'électrolyte ( $R_s$ ) et de la résistance de transfert de charge ( $R_t$ ), est établie à la fréquence minimale [51].

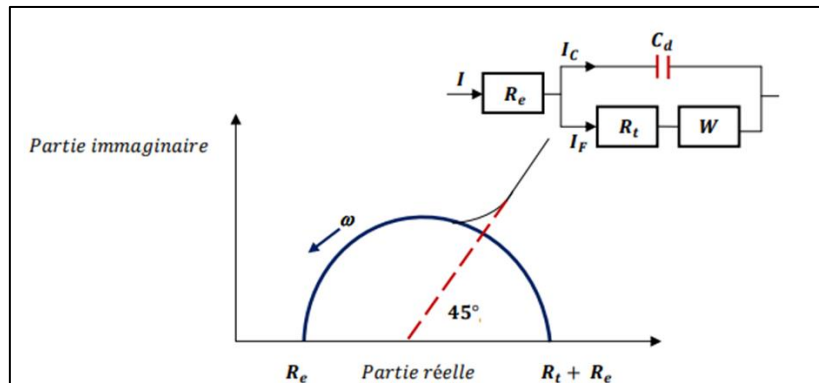


**Figure I.22.** Représentation de Nyquist d'une impédance électrochimique, dans le cas d'un processus de transfert de charge et circuit électrique équivalent [51].

$$\text{Avec : } C_{dl} = \frac{1}{2\pi f_{max} R_{et}}$$

- **Diffusion :**

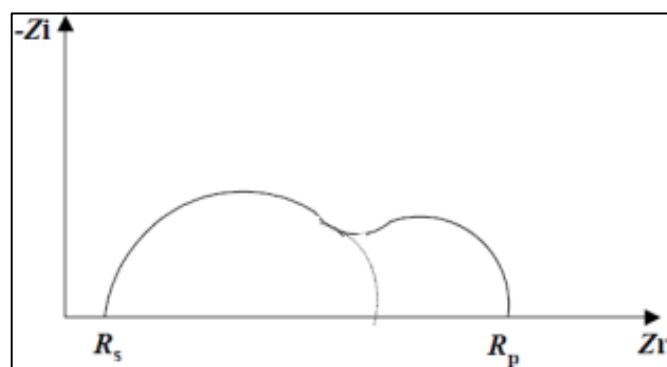
Lorsque la diffusion à travers une couche limite l'oxydation, le diagramme Nyquist montre une boucle capacitive de la double couche à hautes fréquences et une ligne droite à  $45^\circ$  avec l'axe des abscisses à basses fréquences. Cela correspond à la diffusion à travers une couche épaisse. Le modèle électrique associe une capacité en parallèle avec une impédance de diffusion et une résistance de transfert de charge [49].



**Figure I.23.** Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique dans le cas où la diffusion à travers une couche infinie est le processus limitant la corrosion et le circuit électrique équivalent [49].

- **Adsorption :**

Les réactifs, produits de réaction de corrosion peuvent adhérer à l'électrode ou former des complexes chimiques avec elle. Sur le plan électrique, ces processus d'adsorption sont représentés par des capacités. Ces phénomènes créent un deuxième demi-cercle aux basses fréquences dans le diagramme d'impédance. La résistance de transfert de charge peut être déduite du diamètre de ce demi-cercle observé aux hautes fréquences [52].

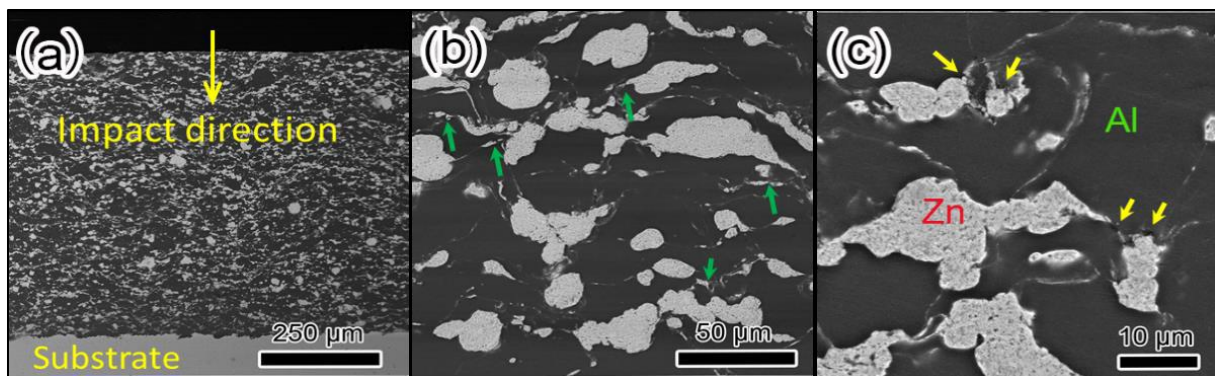


**Figure I.24.** Influence des effets de l'adsorption sur le diagramme d'impédance [52].

### I.5.6. Revu de la bibliographie sur la corrosion des revêtements Zn-Al déposer par projection thermique :

#### I.5.6.2. Travail de Mr. Zhipo ZHAO et al. (2020):

Mr. Zhipo ZHAO et son équipe [43] ont réalisé un revêtement composite Zn-Al par la méthode de dépôt par projection à froid sur un acier de nuance Q235, utilisant des poudres mécaniquement mélangées de zinc et d'aluminium. Ce processus a abouti à un revêtement dense présentant une faible porosité de seulement 0,4 %. Une caractéristique importante de ce revêtement était la répartition uniforme des phases de zinc et d'aluminium, démontrant ainsi le succès du processus de dépôt [43].

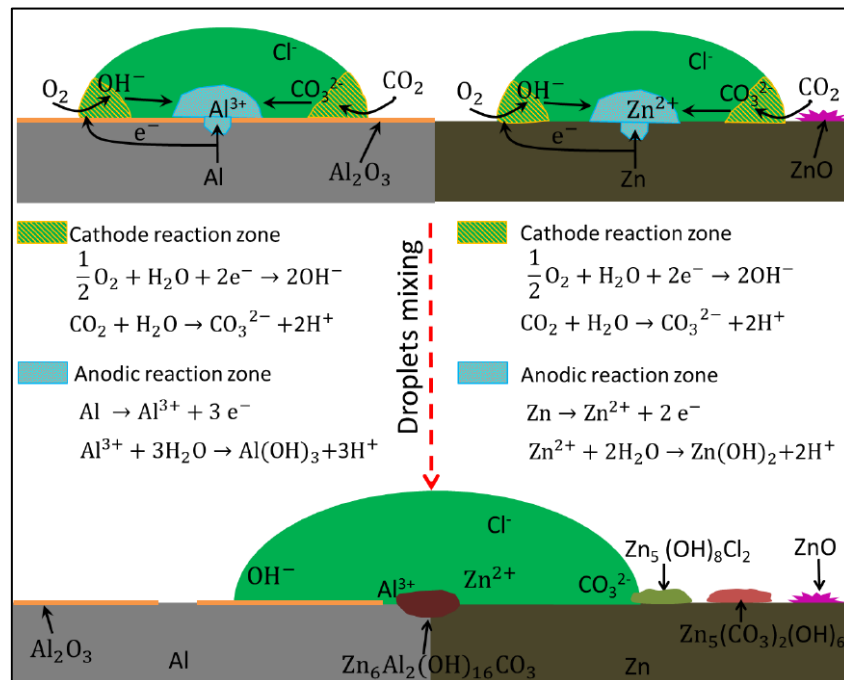


**Figure I.25.** Images de microscopie électronique à balayage en rétrodiffusion du revêtement Zn-Al tel que projeté, à des grossissements de (a) 250 fois, (b) 500 fois et (c) 3000 fois [43].

L'analyse du comportement de corrosion a révélé plusieurs aspects significatifs. Tout d'abord, lors des tests de corrosion au brouillard salin, le revêtement composite a montré une attaque de corrosion uniforme, plutôt qu'une corrosion locale. Cette propriété est particulièrement avantageuse pour une protection à long terme contre la corrosion, notamment dans les environnements marins. De plus, l'analyse des produits de corrosion a identifié la présence de composés typiques des revêtements Zn-Al exposés à des environnements marins tel que ZnO et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Parmi ces produits de corrosion, les carbonates basiques (Zn<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>(OH)<sub>16</sub>CO<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O, Zn<sub>5</sub>(OH)<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O, Zn<sub>5</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>) qui pourraient former une couche protectrice dense [43].

Une avancée significative issue de cette étude a été la proposition d'un mécanisme de corrosion synergique impliquant les phases de zinc et d'aluminium. Ce mécanisme, favorisé par la présence de gouttelettes dans un environnement de brouillard salin, a été observé

comme étant capable d'empêcher la corrosion localisée par piqûres tout en promouvant une dissolution uniforme des deux phases. Cette interaction a ultimement conduit à une amélioration de la résistance globale à la corrosion du revêtement composite, cette découverte permet de vie de revêtement en fonction de son épaisseur [43].



**Figure I.26.** Diagramme du processus de corrosion synergique du revêtement composite Zn-Al [43].

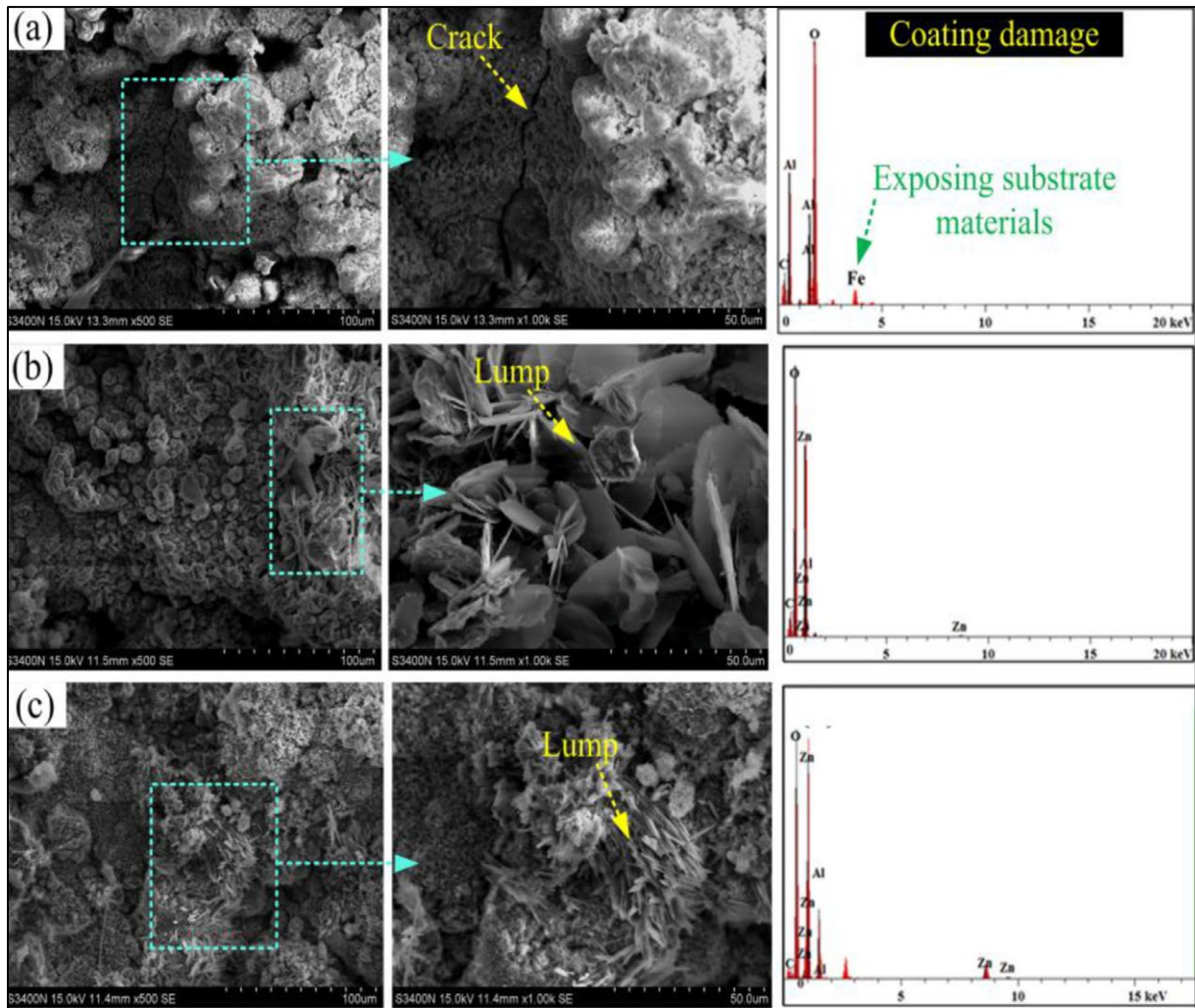
### I.5.6.2. Travail de M. ZOU Zhixiang et ses collaborateurs (2023) :

Dans leur étude, M. ZOU Zhixiang et ses collaborateurs [44] ont mené des expériences visant à évaluer les propriétés de corrosion et de résistance à l'usure d'un revêtement déposé par projection thermique à l'arc. Ils ont préparé plusieurs types de revêtements sur un substrat en acier de qualité Q235, notamment des revêtements en aluminium, en alliage ZnAl, et en pseudo-alliage Zn-Al. Ces revêtements ont ensuite été soumis à des tests de corrosion dans une solution de NaCl à une concentration de 3,5 %, et ce, pour différentes durées [44].

Les résultats de l'analyse par MEB après émergence ont révélé que le revêtement en aluminium présentait des signes de corrosion par piqûres, manifestant des dommages visibles à sa surface. De plus, même le matériau constituant le substrat a montré des indices de corrosion. En contraste, le revêtement en pseudo-alliage Zn-Al a présenté une remarquable résistance à la corrosion. Cette résistance découle de la présence simultanée de couches pures

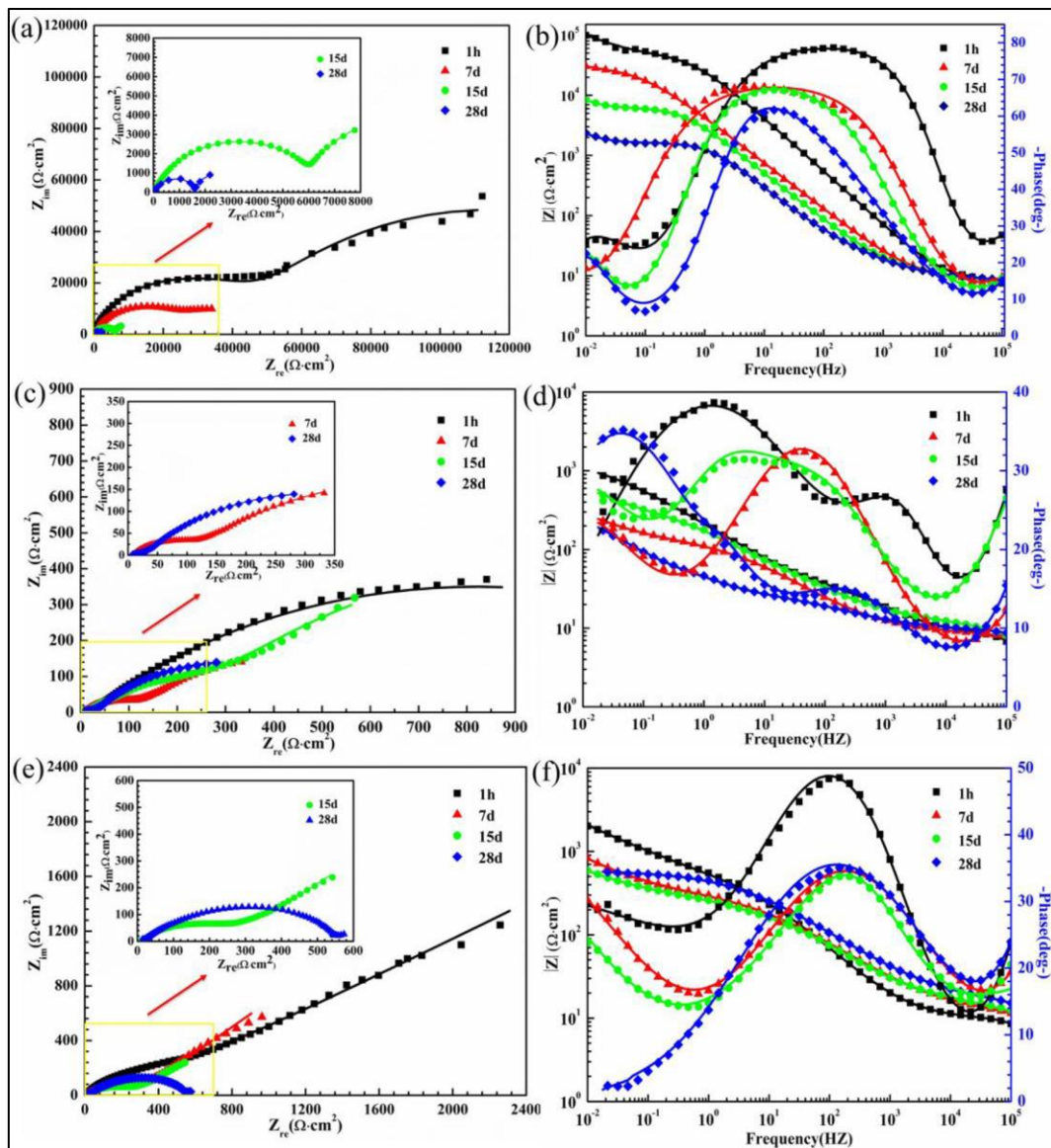


de zinc et d'aluminium agissant comme une anode sacrificielle pour protéger le substrat et former un film passivé protecteur [44].



**Figure I.27.** Morphologie de surface et les résultats EDS des différents revêtements après corrosion : (a) revêtement en Al, (b) revêtement en alliage ZnAl, et (c) revêtement pseudo-alliage Zn-Al [44].

En analysant les résultats de l'IE, les chercheurs ont pu comparer les propriétés électrochimiques des revêtements en aluminium, en alliage ZnAl et en pseudo-alliage Zn-Al. Cela leur a permis de mieux comprendre les mécanismes de corrosion et de résistance à l'usure de ces revêtements, et d'identifier les avantages du pseudo-alliage Zn-Al en termes de performances électrochimiques [44].



**Figure I.28.** Spectres d'impédance électrochimique (EIS) des différents revêtements après immersion dans une solution de NaCl à 3,5 % en poids pendant différents temps, Nyquist et Bode : (a-b) revêtement en Al, (c-d) revêtement en alliage ZnAl, et (e-f) revêtement pseudo-alliage Zn-Al [44].

Les chercheurs ont également examiné la résistance à l'usure des revêtements. Les résultats ont montré que les revêtements en pseudo-alliage Zn-Al pulvérisés par arc présentaient une excellente résistance à l'usure, ce qui les rend appropriés pour des applications où une résistance mécanique est nécessaire [44].

**I.5.6.3. Synthèse obtenue de ces deux travaux de recherche :**

Les travaux de Zhipo Zhao et al. (2020) [43] et de Zou Zhixiang et al. (2023) [44] mettent en évidence l'efficacité des revêtements composites Zn-Al pour améliorer la résistance à la corrosion des aciers.

Zhao et son équipe ont utilisé la projection à froid pour créer un revêtement dense et homogène, présentant une faible porosité et une excellente résistance à la corrosion dans des environnements marins grâce à un mécanisme de corrosion synergique entre les phases de zinc et d'aluminium [43]. De leur côté, Zou et ses collaborateurs ont évalué des revêtements appliqués par projection thermique à l'arc, constatant que le pseudo-alliage Zn-Al offrait une résistance supérieure à la corrosion et à l'usure par rapport aux revêtements en aluminium et en alliage ZnAl, grâce à la formation de films passivés protecteurs et à l'action anodique sacrificielle [44].

Ces résultats montrent que les revêtements Zn-Al, qu'ils soient appliqués par projection à froid ou thermique, sont particulièrement performants pour protéger l'acier contre la corrosion et l'usure.

**Chapitre II :**  
**Matériaux et techniques**  
**expérimentales**

**Introduction :**

Dans ce chapitre, nous décrivons le dispositif de projection thermique utilisé pour réaliser les dépôts, les matériaux étudiés, ainsi que les différentes techniques d'analyse et méthodes d'investigation employées pour examiner et caractériser les dépôts.

**II.1. Matériaux utilisé :****II.1.1. Substrat :**

L'acier utilisé pour substrat dans cette étude est un acier pipeline de nuance X70, Le chiffre après le X correspond à la valeur de la limite d'élasticité minimale. Par exemple, X70 a une limite d'élasticité minimale de 70 Ksi (485 MPa).

Sa composition chimique est donnée par fluorescence au rayon X au niveau du PTAPC-CRAPC à l'université de Bejaia, la composition est présentée dans le tableau ci-dessus :

**Tableau II.1.** Composition chimique de l'acier X70.

Eléments	C	Zn	Cu	Mn	Nb	Ti	Mo	Fe
% massique	0,74	8,48	6,30	1,26	> 0,1	> 0,1	> 0,1	Balance

**II.1.2. Revêtement :**

Pour réaliser notre revêtement nous avons utilisé un mélange de poudre de zinc (Zn), d'aluminium (Al), et d'alumine ( $Al_2O_3$ ), dont les proportions massiques de 20 wt%  $Al_2O_3$  et 20 wt% Zn. Les poudres ont été projetées avec un système de projection dynamique à froid. La distance de projection été 30 mm et la température de projection été 350 °C sous une pression de 30bar.

**II.2. Préparation des échantillons :****II.2.1. Préparation de la surface de substrat pour projection :**

Après avoir le substrat revêtir, diverses opérations de préparation de surface ont été effectuées. Le dégraissage, première étape, consiste à éliminer les huiles et particules diverses déposées à la surface de l'acier durant le stockage et la mise en forme. Ensuite, le grenailage est réalisé en projetant un abrasif sous pression sur la pièce à nettoyer, dans le but d'éliminer les oxydes de surface et d'augmenter la rugosité pour une meilleure adhérence de revêtement projeté. Enfin, un léger préchauffage de la pièce est effectué pour accroître le pouvoir d'adhérence par une modification mécanique et une meilleure mouillabilité de la surface due à

l'oxydation, tout en considérant que les caractéristiques mécaniques de nombreux matériaux diminuent avec l'augmentation de la température.

### II.2.2. Pistolet et paramètre de projection :

Le revêtement est réalisé par projection dynamique à froid (cold spray), où des particules de poudre sont accélérées à des vitesses pouvant atteindre 1500 m/s via un jet de gaz supersonique. Lors de l'impact avec le substrat, ces particules se déforment pour former le revêtement. La qualité du revêtement dépend de la poudre, du substrat, et des paramètres de projection (gaz, pression, température, vitesse).

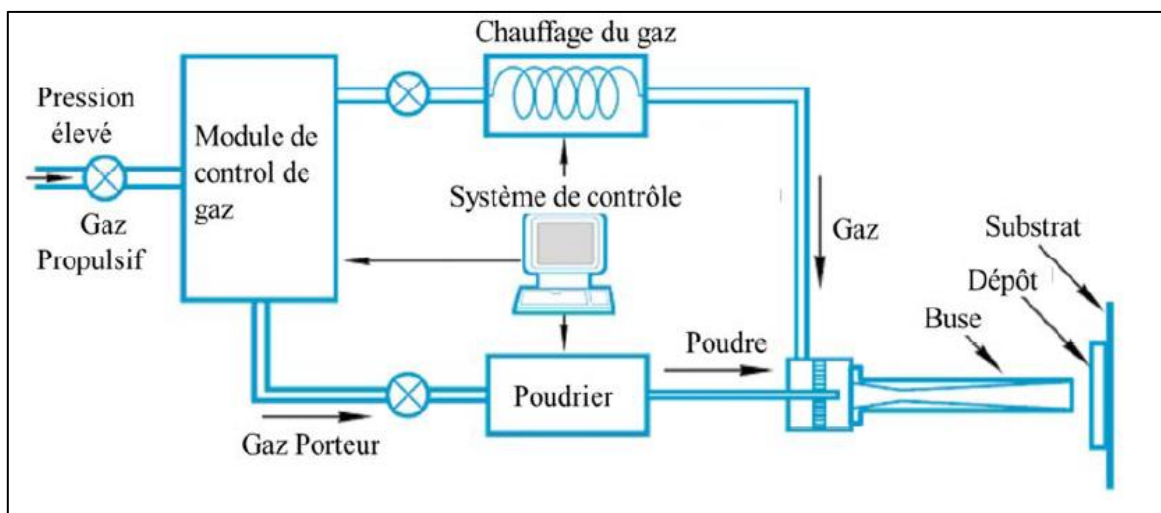


Figure II.1. Schéma explicatif de procédé de cold spray [27].

Le résultat final de procédé de projection et présenter dans la figure II.2 :

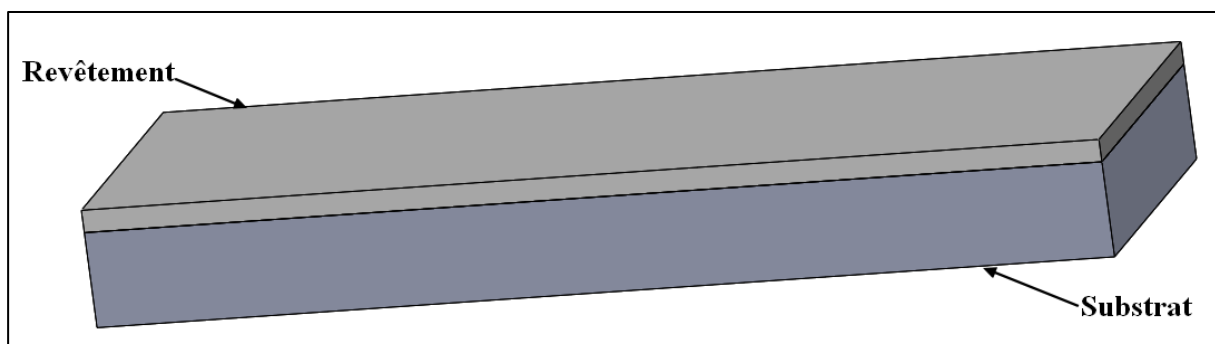


Figure II.2. Image illustratif de revêtement obtenu.



### II.3. Caractérisation microstructural :

#### II.3.2. Observation métallographique :

La métallographie permet de déterminer la microstructure des matériaux en les observant au microscope optique. Cette technique révèle la nature de la structure, la répartition des phases, la taille et la forme des grains, ainsi que la nature et la teneur des inclusions. Elle permet également d'identifier la direction des lignes de glissement en cas de déformations de l'échantillon et les effets des traitements de surface. En revanche, une simple observation d'un objet métallique ne fournit que des informations sur l'état de surface.

Pour l'observation métallographique nous avons découpé un échantillon de taille de 10×10 mm puis nous avons fait une coupe transversale, la surface de la section transversale était l'objet de notre observation. Pour cela nous avons utilisé un microscope optique de type **OLYMPUS DP74** situé au niveau de hall technologie présenté dans la [figure II.4](#).



**Figure II.3.** Microscope optique de type OLYMPUS DP74 situé au niveau de hall technologie.

Avant l'observation par microscope nos échantillon ont été polie par l'aide d'une polisseuse mécanique de type **METASERVE 2000** au niveau de hall technologie présenter dans la [figure II.5](#) en utilisant du papier abrasives de grade 400 jusqu'à 2000. Cette étape

consiste à éliminer les imperfections de surface et préparer une surface lisse, ce qui permet une meilleure visualisation du matériau et assure la reproductibilité des résultats.



**Figure II.4.** Polisseuse mécanique de type METASERE 2000 situé au niveau de hall de technologie.

### **II.3.1. Diffraction aux rayons X (DRX) :**

La diffraction des rayons X (DRX) consiste à analyser la structure cristalline des matériaux en mesurant les angles et les intensités des rayons X diffractés lorsqu'ils traversent un échantillon. Cela permet d'identifier les phases présentes, leur teneurs relatif et de déterminer la taille des cristallites

Les spectres de diffraction des rayons X ont été enregistrés à l'aide d'un diffractomètre de type **PANalytical EMPAREAN**, équipé d'un tube à anode en cuivre (**Figure II.3**) au niveau de PTAPC-CRAPC de l'université de Bejaia. En raison de la forte présence de défauts dans ces matériaux, le bruit de fond est important ; pour améliorer la statistique de comptage et le rapport pics/fond continu, un temps d'acquisition de 27 secondes par pas angulaire de  $0,026^\circ$  a été utilisé entre  $5^\circ$  et  $80^\circ$  ( $2\theta$ ).





**Figure II.5.** Diffractomètre de type PANalytical EMPYREAN situé au PTAPC-CRAPC à l'université de Bejaia.

#### II.4. Caractérisation mécanique :

##### II.4.1. Microdureté Vickers :

Les essais de microdureté sont extrêmement utiles pour le l'ingénierie des matériaux en raison de leur simplicité et de leur faible impact destructif. Toutefois, pour garantir la reproductibilité et l'exactitude des résultats, il est essentiel que le processus opératoire soit exécuté avec une grande précision. L'essai de microdureté a été effectué sur la section transversale de revêtement et sur le substrat au moyen d'un microduremètre de type **Qness 250 CS** au niveau de hall de technologie présenter dans la **figure II.6** en utilisant des charges de 2N (200 gf) et un temps de maintien de 15 secondes. Les valeurs obtenues sont calculé avec cette équation :

$$Hv = \frac{F}{d^2} \times \sin\left(\frac{136}{2}\right)$$

Avec **F** : la charge appliqué (N) et **d<sup>2</sup>** : la moyen des diagonales de l'empreinte (**µm**).



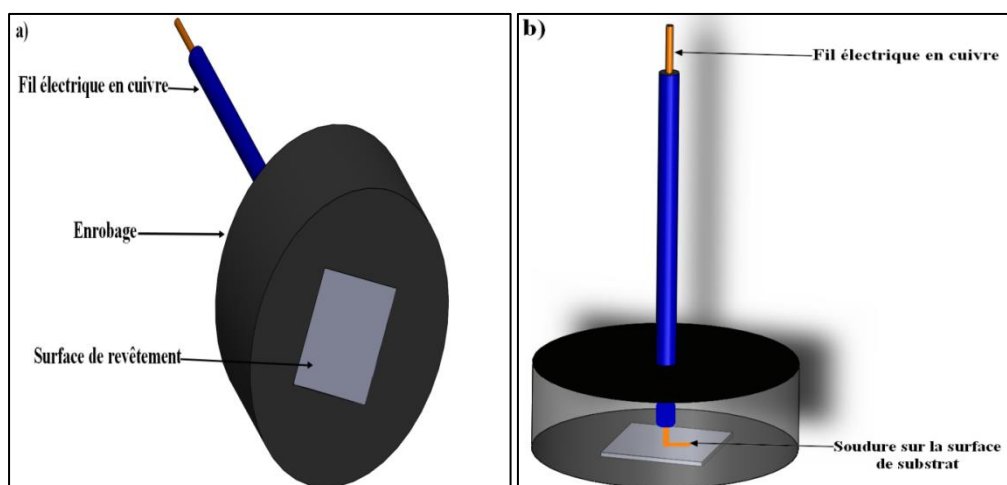
**Figure II.6.** Microduromètre de type Qness 250 CS Situé au hall de technologies.

## II.5. Evaluation de comportement électrochimique :

La résistance à la corrosion des électrodes a été analysée par deux méthodes électrochimiques (la technique potentiométrique et la spectroscopie d'impédance électrochimique) au niveau de **la division laboratoire de SONATRACH à Boumerdes**.

### II.5.1. Préparation des échantillons :

La caractérisation électrochimique des dépôts a nécessité la préparation des électrodes travaillées, nous avons découpé des échantillons de taille 10x10x2 mm. Ensuite, les échantillons ont été enrobés à froid après avoir soudé un fil électrique en cuivre sur leur autre face. La forme finale des électrodes obtenues sont présentés dans la **figure II.7** :



**Figure II.7.** Schéma illustratif de l'électrode préparée : a) vu de dessus, b) vu de face.

**II.5.2. Procédure expérimentale :**

Une série d'échantillons ont été polis et immergés dans une solution corrosive de NaCl à 3.5% en poids de pH= 7,4, pour des durées différentes (254h, 432h, 504h) afin de poursuivre l'évolution de la corrosion en fonction du temps.

**II.5.2.1. Suivi du Potentiel à l'abandon :**

Les tests de l'évolution du potentiel à l'abandon ( $E = f(t)$ ) ont été réalisés pour suivre l'évolution du potentiel de corrosion en fonction du temps. Ces tests permettent de déterminer le temps de stabilisation du potentiel sans application de courant externe, fournissant des informations cruciales sur la stabilité électrochimique des matériaux. Le suivi du potentiel d'abandon permet de comparer les comportements corrosifs des différents matériaux dans des conditions identiques, fournissant ainsi une base solide pour évaluer leur performance électrochimique. La connaissance précise du potentiel d'abandon est essentielle avant de lancer la série de tests potentiodynamiques.

Ces mesures ont été effectuées en utilisant un potentiostat/galvanostat de type ACM présenté dans la [figure II.8](#) pour un temps de 50 minutes avec trois électrodes spécifiques :

- **Electrode de travail** : échantillon d'étude ;
- **Electrodes de référence** : une électrode en calomel saturé en KCl ;
- **Contre électrode** : une électrode graphite.

**II.5.2.2. Courbe de polarisation :**

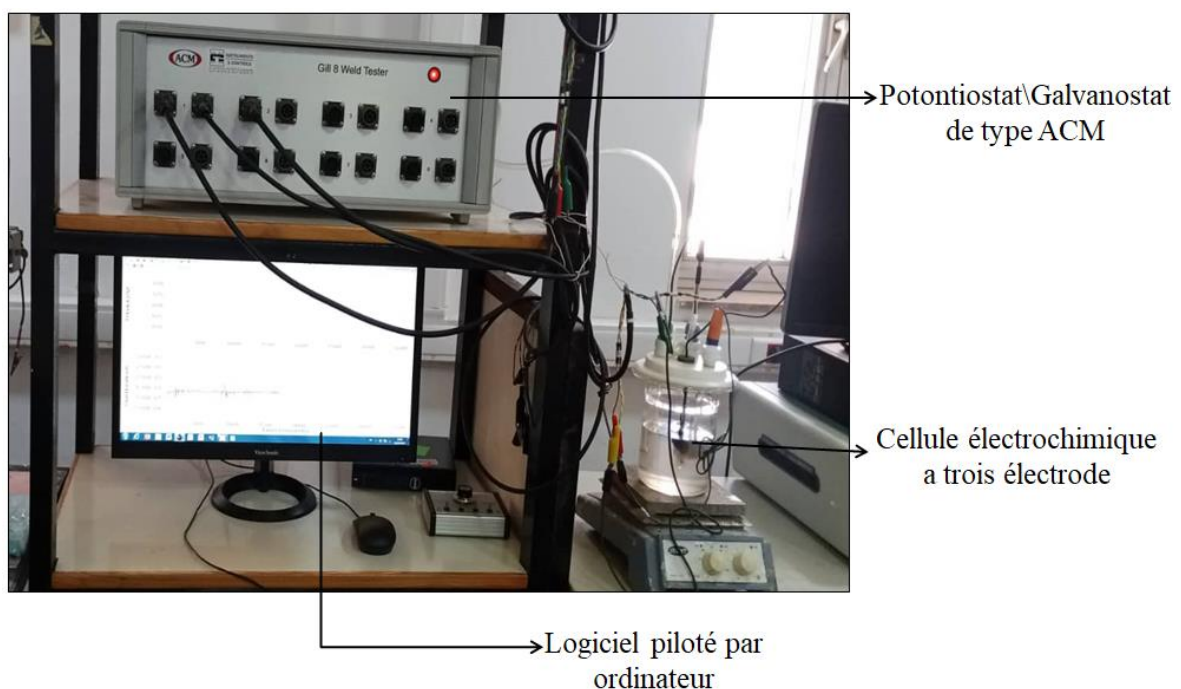
Les courbes de polarisation sont des outils puissants pour l'étude de la corrosion et des réactions électrochimiques, permettant une compréhension approfondie des processus sous-jacents et une évaluation précise des matériaux. La méthode de Tafel, également connue sous le nom de première méthode de Stern, repose sur l'extrapolation des branches anodiques et cathodiques, assimilées à des droites de Tafel sur une courbe  $\log I = (E)$ . Cette technique permet de déterminer la densité de courant de corrosion et le potentiel de corrosion au point d'intersection des deux droites.

La courbe de polarisation a été réalisée en appliquant un scan entre -860 mV et -357 mV avec une vitesse de balayage de 2 mV/s puis la courbe a été tracé à l'aide de logicielle ACMAAnalyser.

### II.5.2.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) :

Contrairement aux méthodes stationnaires de Stern, la méthode d'impédance est non stationnaire et utilisée pour étudier la corrosion des matériaux et l'efficacité des revêtements. Elle est aussi utile comme procédé pour le contrôle de qualité, et peut contribuer à l'interprétation des processus électrochimiques. Le résultat d'impédance est obtenu sous forme de graphe de Nyquist. Ainsi, il est possible de relier les résultats des mesures aux propriétés physique et chimique du matériau et cela à travers une modélisation de la réponse en fréquence de l'échantillon par des circuits électriques équivalents adaptés composés de résistances et condensateurs traduisant le caractère résistif ou capacitif du matériau.

Les tests d'impédance ont été réalisés à la division laboratoire de SONATRACH par un analyseur de fonction de transfert à haute impédance (TFA) au potentiel de corrosion  $E_{corr} \pm 5\text{mV}$  dans une gamme de fréquences qui varient de 100 KHz à  $10^{-2}$  Hz, et une amplitude de 10mV. Les résultats obtenus sont pilotés via un logiciel ACMAlyser.



**Figure II.8.** Dispositif expérimental pour les mesures potentiostatiques et d'impédance au sein de la division laboratoire de SONATRACH.

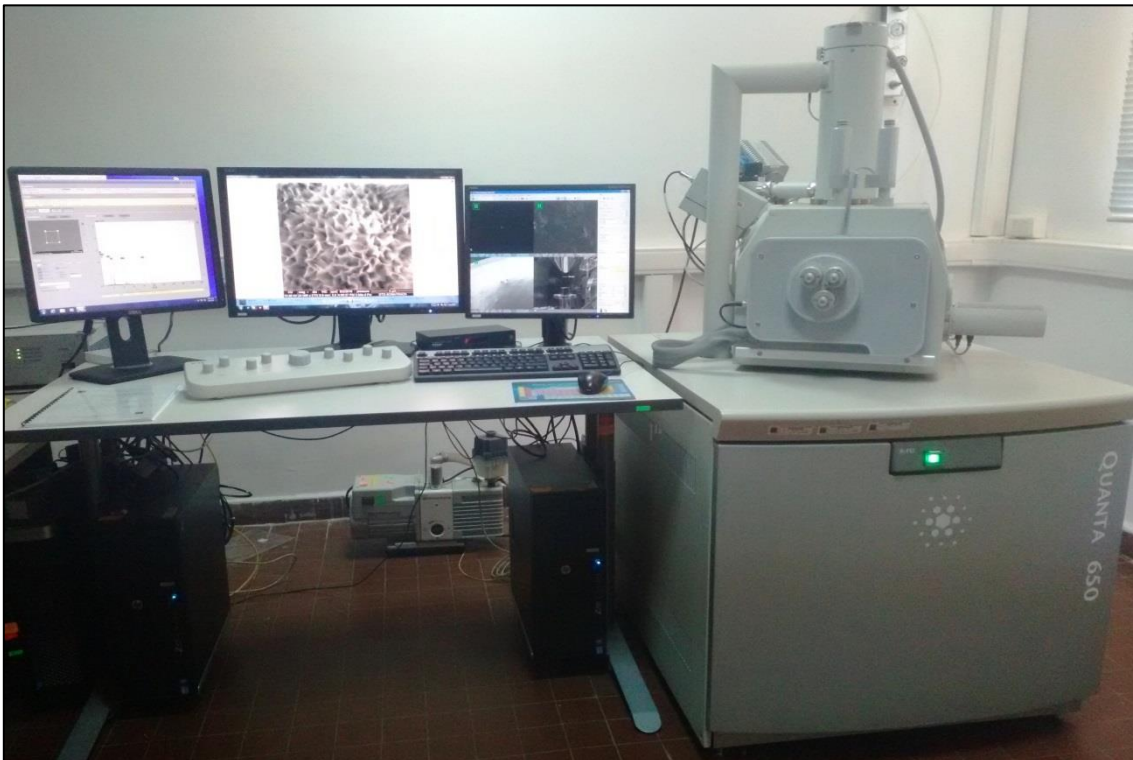
### II.5.2.4. Caractérisation de la surface de corrosion :

La caractérisation de la surface de corrosion est cruciale pour comprendre les mécanismes de dégradation des matériaux et développer des stratégies de prévention efficaces. La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique essentielle pour

analyser les surfaces corrodées, offrant des images à haute résolution et des analyses chimiques précises via la spectroscopie à dispersion d'énergie des rayons X (EDX).

Cette étude se concentre sur l'analyse des surfaces corrodées après les mesures d'impédance, il est possible de suivre l'évolution des phénomènes de corrosion et d'identifier les changements morphologiques et chimiques qui se produisent au fil du temps. L'utilisation de MEB permet d'obtenir une compréhension approfondie de ces processus, facilitant ainsi le développement de stratégies de prévention adaptées et l'amélioration de la durabilité des matériaux.

L'analyse par MEB et EDX a été effectuée au moyen d'une appareil de type **FEI QUANTA 650** présenté dans la figure ci-dessus :



**Figure II.9.** Microscope électronique à balayage de type FEI QUANTA 650 utilisé à la division laboratoire de SONATRACH.

# **Chapitre III :**

## **Résultats et discussions**



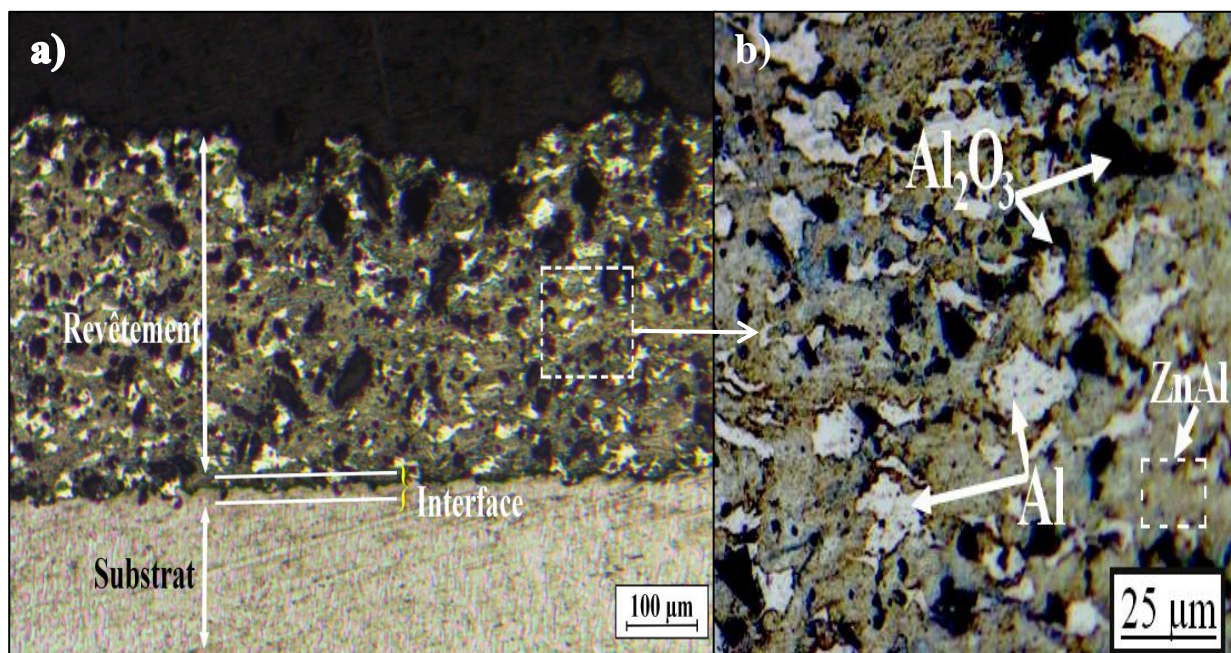
**Introduction :**

Dans ce chapitre, nous présenterons et analyserons les résultats obtenus au cours de notre démarche expérimentale, tels que la microstructure du dépôt obtenu, sa dureté, les spectres de diffraction des rayons X (DRX) et les résultats des essais électrochimiques.

**III.1. Caractérisations microstructurales :****III.1.1. Microscopie optique:**

La micrographie optique a pour rôle de fournir des images de haute résolution de la structure à l'échelle micrométrique des matériaux, permettant une analyse détaillée de leurs caractéristiques morphologiques et microstructurelles

les micrographies Optiques de la section transversale des revêtements présentés ci-dessous (**Figure III.1**) à l'aide d'un microscope optique.



**Figures III.1.** Micrographie optique de la section transversale de revêtement : a) à une échelle de 100 µm, b) agrandissement de la zone encadrée à une échelle de 25 µm.

La **figure III.1** représente une microstructure de la section transversale de revêtement obtenu par microscope optique. Suite à cette observation, On peut clairement observer que le revêtement consiste en une microstructure hétérogène résultante des déformations plastiques des particules poudre sous l'effet de la pression et de la vitesse élevée du procédé de projection dynamique à froid (Cold spray).

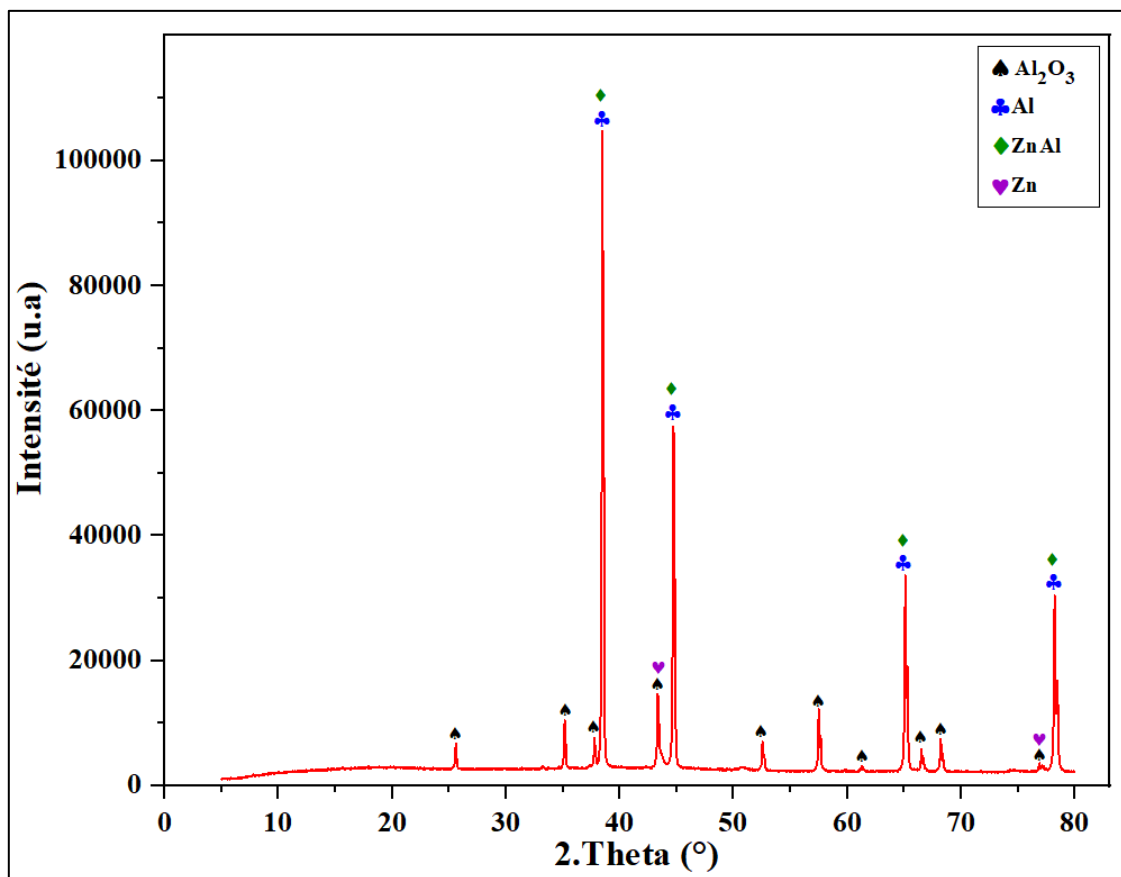
Le revêtement montre aussi la présence de trois phases différentes nommées comme suite :

- Une phase principale de couleur grise, représentant l'alliage de zinc-aluminium (ZnAl) ;
- Une phase grise claire, identifiée comme étant de l'aluminium (Al) ;
- Une phase grise foncé, correspondant à l'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

### III.1.2. Diffraction des rayons X (DRX) :

La diffraction des rayons X permet de déterminer la structure cristalline des matériaux en analysant les motifs de diffraction des rayons X dispersés par les atomes du cristal. Elle est utilisée pour identifier les matériaux, étudier les défauts cristallins et analyser les phases.

Le spectre DRX qui montre les phases présente dans notre revêtement est présenté dans la [figures III.2](#) :



[Figures III.2](#). Spectre DRX de revêtement tel que projeté.



La **figure III.2** montre le spectre de diffraction des rayons X (DRX) de notre échantillon tel que projeté. Ce spectre nous permet d'identifier les phases formées après le processus de projection thermique.

Nous observons que la technique de cold spray a abouti à un revêtement bien incorporé, avec une bonne interaction entre les poudres utilisées initialement, comme l'indiquent l'intensité et la distribution des pics diffractés.

L'analyse de ces spectres nous a permis d'identifier les phases suivantes :

- **Aluminium (Al)** : Une phase d'aluminium de structure cubique avec un paramètre de maille  $a = 4,094 \text{ \AA}$  a été formé après le processus de dépôt. L'intensité des pics d'aluminium montre que cette phase a été bien incorporée dans l'intégralité du revêtement. Cela est avantageux car cela améliore l'efficacité du revêtement en matière de protection contre la corrosion.
- **Alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )** : Nous remarquons également la formation d'une phase d'alumine de structure rhomboédrique résultant de la poudre utilisée au départ et probablement aussi de l'oxydation de la poudre d'aluminium pendant la déposition du revêtement. Les pics d'alumine indiquent que cette phase est bien dispersée et incorporée dans la matrice du revêtement, ce qui influence positivement ses propriétés mécaniques.
- **Alliage de zinc et d'aluminium (ZnAl)** : La formation de cette phase d'alliage suggère une interaction entre le zinc et l'aluminium pendant le processus de déposition, ce qui peut avoir un effet positif sur les propriétés globales du revêtement.
- **Zinc (Zn)** : Les pics montrent que le zinc est présent en petite proportion. La présence de zinc dans le revêtement est cruciale pour ses propriétés anticorrosion, car il forme une couche protectrice sacrificielle qui protège le substrat sous-jacent.

#### ❖ Quantification des phases :

Le spectre de diffraction des rayons X (DRX) nous a permis de déterminer les phases présentes dans notre revêtement et de les quantifier. La **figure III.3** montre les proportions de ces phases dans notre revêtement.

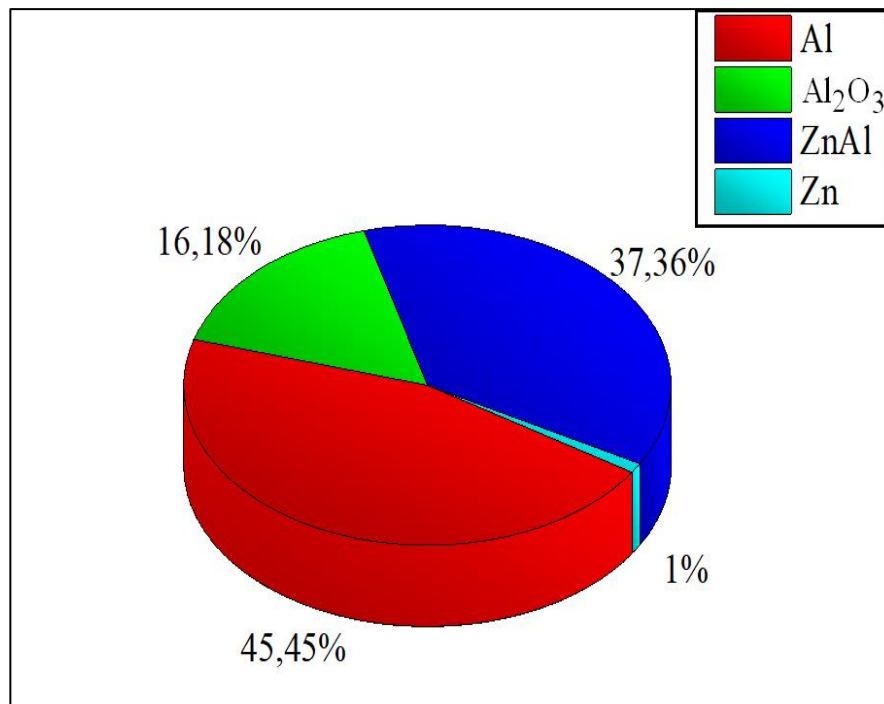


Figure III.3. Quantification des phases par DRX.

La **figure III.3** montre la quantification des phases présente dans notre revêtement. Les résultats indiquent que la proportion la plus importante du revêtement est constituée d'aluminium, représentant 45,45% du total. Cela souligne que l'aluminium est la phase majoritaire après le processus de dépôt.

Ensuite, 37,36% du revêtement est composé d'un alliage de zinc et d'aluminium (ZnAl), ce qui montre une combinaison significative de ces deux éléments pour former un alliage. Ce phénomène est courant dans les revêtements à base de poudre composites, cela influence positivement l'intégrité de notre revêtement en améliorant ces propriétés mécaniques et sa résistance à la corrosion.

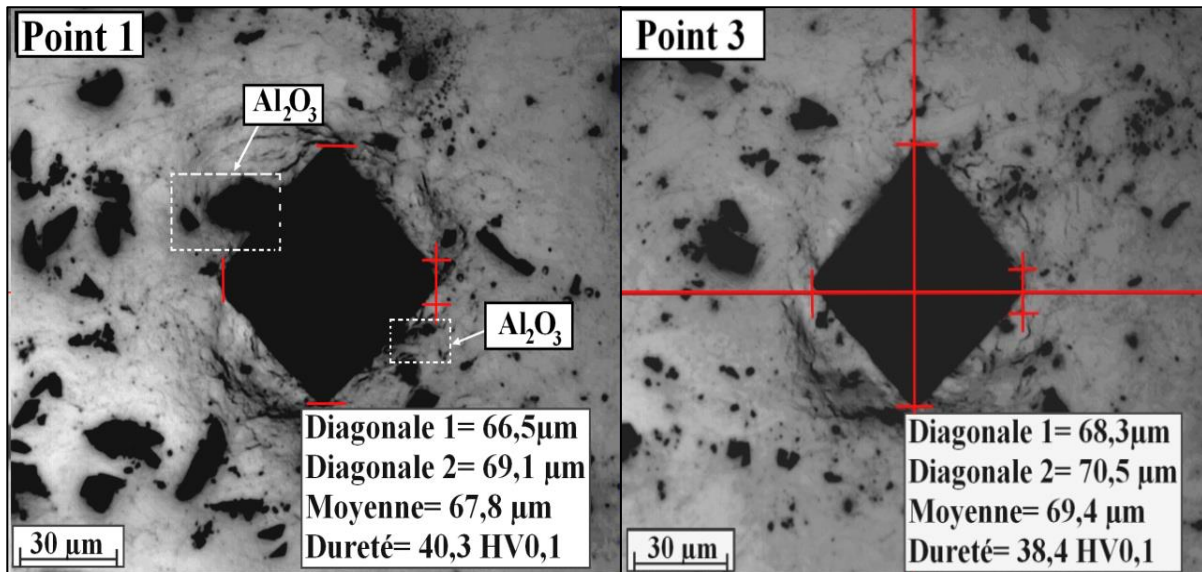
Par ailleurs, 16,18% du revêtement est constitué d'alumine (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), une phase qui apporte des propriétés de dureté et de résistance à l'usure, augmentant ainsi la durabilité du revêtement.

Enfin, une très petite proportion, soit 1%, est constituée de zinc pur, suggérant que la majorité du zinc initial a réagi pour former des alliages avec l'aluminium.

## III.2. Caractérisation mécanique:

### III.2.1 Microdureté Vickers:

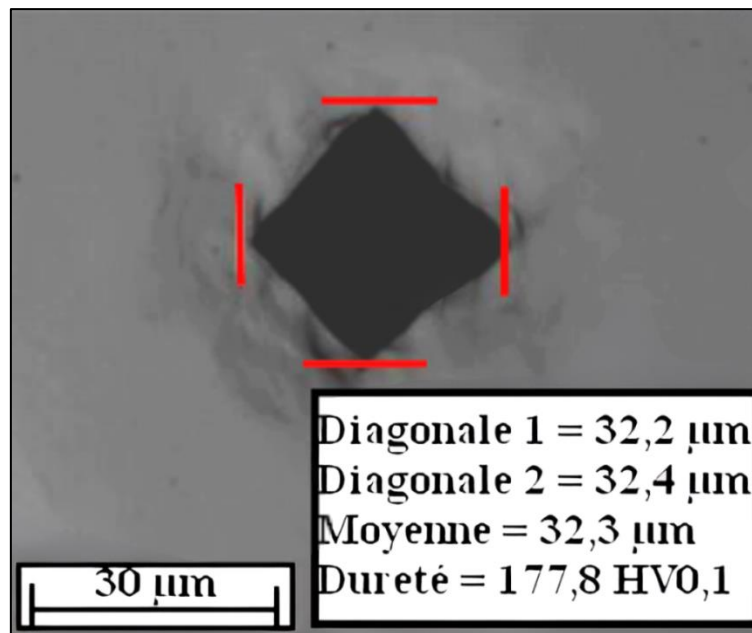
L'essai de microdureté nous a permis d'évaluer la résistance mécanique locale des matériaux, de détecter les variations de dureté pour chaque phase. Les images des empreintes causées par l'indenteur ont été prises à l'aide d'un microscope optique présenté dans la [Figure III.4](#) et la [figure III.5](#).



**Figures III.4.** Image d'empreintes de l'essai de micro dureté sur le revêtement.

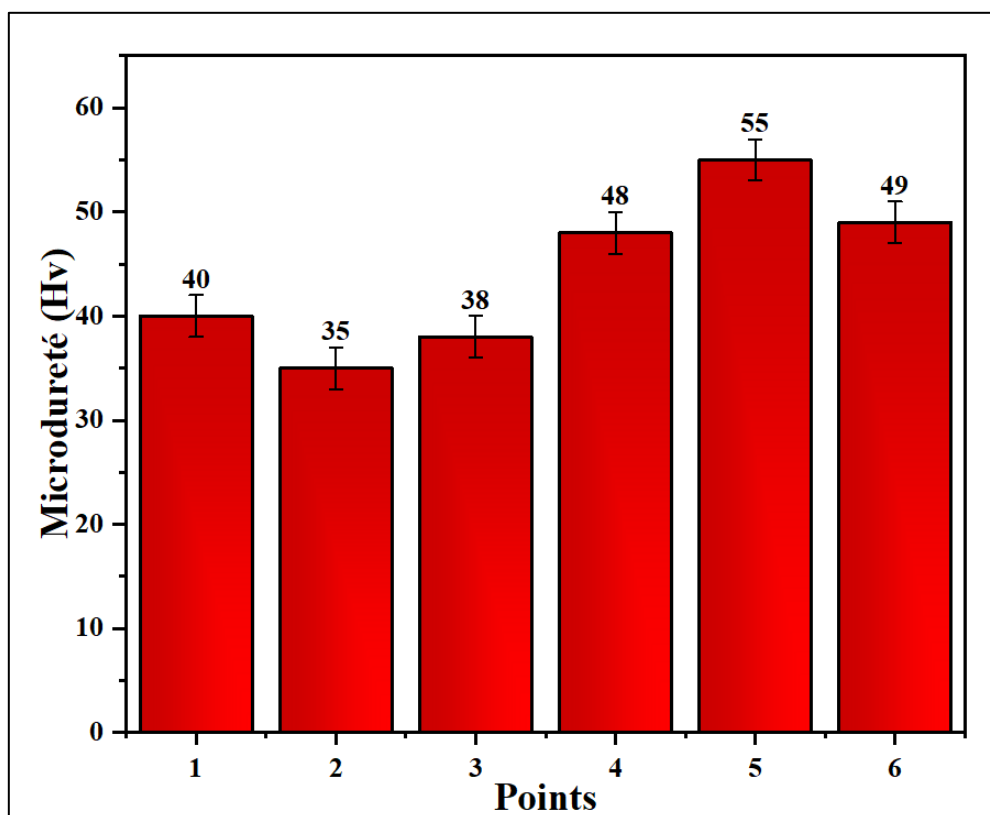
La [Figure III.4](#) présente les empreintes générées par l'indenteur Vickers sur la section transversale de notre revêtement aux points 1 et 3. L'analyse de ces images révèle l'obtention des empreintes de forme pyramidale entourées de déformations plastiques significatives dans la phase molle de l'aluminium environnante à l'empreinte, avec une valeur de dureté mesurée à 38,4 HV au point de test 3. En contraste, au premier point, une légère augmentation de la dureté est observée, attribuée à la présence d'une phase d'alumine adjacente à l'empreinte. Cette phase joue un rôle crucial en limitant les déformations plastiques, agissant ainsi comme un agent de renforcement pour l'intégrité du revêtement.

La [Figure III.5](#) montre l'empreinte réalisée par l'indenteur Vickers sur l'acier du pipeline X70. L'indenteur a induit des déformations plastiques dans le substrat, avec une moyenne diagonale mesurée à 32,3 µm et une dureté de 177,8 HV. Cette valeur est environ 78 % plus élevée que celle du revêtement. Cependant, dans le contexte de notre étude axée sur la résistance du revêtement aux environnements corrosifs, cette différence peut être considérée comme négligeable.



**Figures III.5.** Image d'empreintes de l'essai de micro dureté sur le substrat.

Les résultats de microdureté Vickers du revêtement ont été tracé sous forme d'histogramme présenté dans la **Figures III.6.**



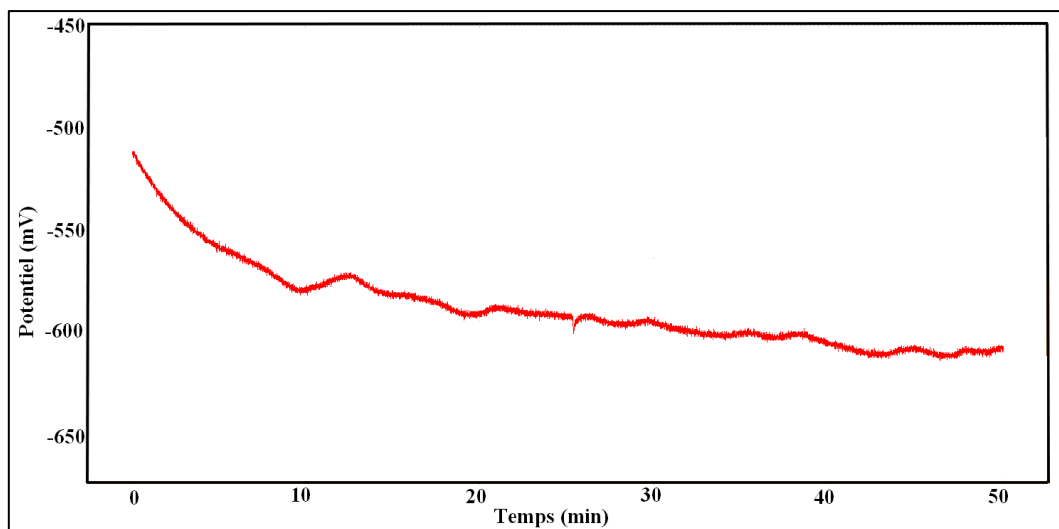
**Figures III.6.** Histogrammes des résultats de la micro dureté.

La **figure III.6** Montre la variation des mesures de micro dureté Vickers du revêtement, on observe que le revêtement présente une plage de dureté variant entre 35 HV et 55 HV, avec une moyenne de 44,1 HV. Ce qui dénote d'un revêtement à comportement ductile et qui est relatif à la présence majoritaire de la phase molle de l'aluminium. L'augmentation significative de la valeur de dureté aux points 4, 5 et 6 peut être attribuée à la présence de la phase d'alumine au sein du cordon de l'empreinte, comme le démontrent les images présentées à la **figure III.4**, celles-ci expliquent la variation de la valeur de la dureté entre les points 1 et 3.

### III.3. Caractérisation de comportement électrochimique :

#### III.3.1. Suivre de potentiel à l'abandon :

Le potentiel en circuit ouvert (OCP) est une mesure essentielle pour évaluer les propriétés électrochimiques des matériaux et comprendre les mécanismes des réactions redox. Grâce à sa capacité à fournir des informations sur l'état d'équilibre d'un système électrochimique. Le résultat de potentiel à circuit ouvert est présenté dans la **figure III.7** :



**Figures III.7.** Potentiel à circuit ouvert de notre revêtement.

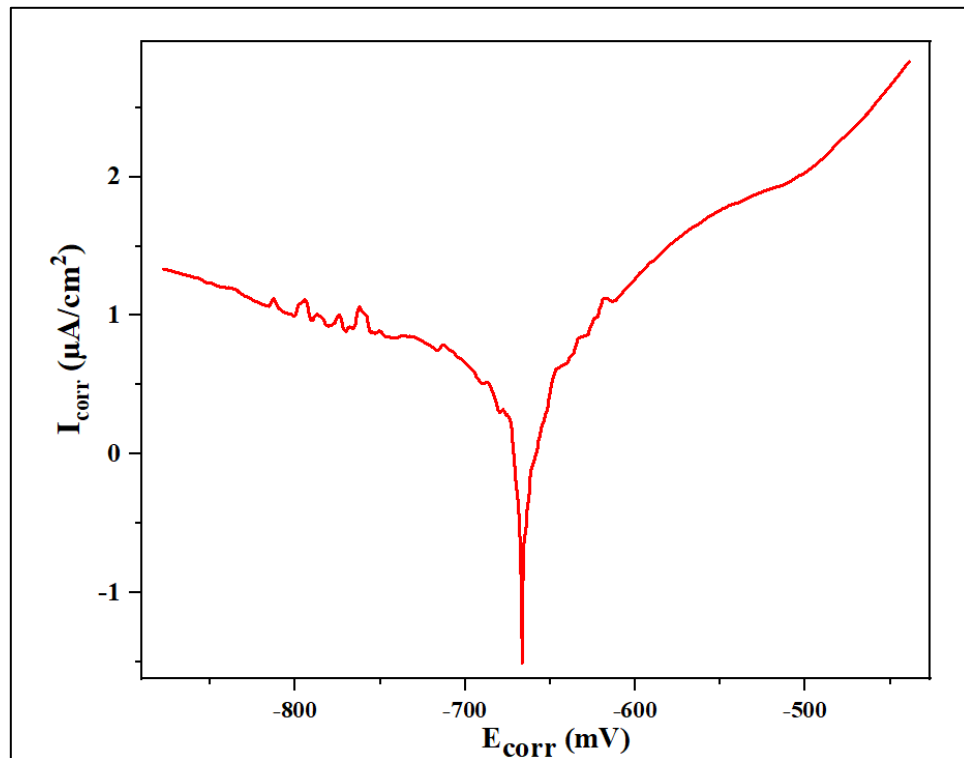
La **figure III.7** représente le Potentiel à Circuit Ouvert (OCP) de notre revêtement. Le potentiel initial est d'environ -500 mV et décroît progressivement avec le temps pour atteindre environ -600 mV après 50 minutes, indiquant une évolution de l'état de surface du revêtement due probablement à la formation d'une couche de corrosion ou à des changements dans la composition de l'électrolyte à proximité de la surface. Après environ 30 minutes, le potentiel se stabilise autour de -600 mV, suggérant que le système a atteint un état d'équilibre où les

taux de dissolution et de formation de produits de corrosion sont équilibrés. De petites fluctuations dans le potentiel sont observées, probablement dues à des processus transitoires à la surface du revêtement, tels que la formation et la dissolution de couches passivante ou l'influence de la composition de l'électrolyte.

### III.3.2. Courbe de polarisation :

La technique voltamétrique, également connue sous le nom de courbe de polarisation, permet d'obtenir des informations précieuses sur les propriétés électrochimiques d'un matériau.

Les résultats obtenus sont présentés dans la [figure III.5](#) et le [tableau III.2](#) :



**Figure III.8.** Courbe de polarisation de revêtement Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Zn.

**Tableau III.1.** Paramètres électrochimiques traduisant le comportement électrochimique de revêtement.

Revêtement	$E_{\text{corr}}$ (mV)	$i_{\text{corr}}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$\beta_a$ (mV)	$\beta_c$ (mV)	$R_p$ (Kohm.cm2)	$V_{\text{corr}}$ ( $\mu\text{m}/\text{an}$ )
Al-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Zn	- 660,85	0,0038	85,3	-265,3	6,65	44,34

La **figure III.8** illustre la courbe de polarisation et les données du **tableau III.2** montrent les caractéristiques de corrosion de notre électrode.

La courbe présente une symétrie caractéristique des courbes de polarisation, cet courbe montre des fluctuations notables du courant de corrosion  $I_{\text{corr}}$  autour de la valeur de -700 mV pour le potentiel de corrosion  $E_{\text{corr}}$ . Les fluctuations initiales indiquent des variations dans le processus de corrosion avant d'atteindre une région plus stable.

Les résultats obtenus à partir de la courbe de polarisation et des paramètres électrochimiques montrent que le revêtement présente une bonne résistance à la corrosion. Le potentiel de corrosion ( $E_{\text{corr}} = -660,85 \text{ mV}$ ) et la faible densité de courant de corrosion ( $I_{\text{corr}} = 0,0038 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) indiquent une tendance modérée à la corrosion supérieure à celle de substrat ou les valeurs sont souvent de l'ordre -680 mV pour le  $E_{\text{corr}}$  et une valeur de  $I_{\text{corr}}$  de l'ordre de  $0,04 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  [53]. La résistance de polarisation ( $R_p = 6,65 \text{ Kohm.cm}^2$ ) est élevée, démontrant que le revêtement offre une barrière substantielle contre la corrosion, essentielle pour les pipelines en acier exposés à des environnements corrosifs tels que les sols ou l'eau de mer. La vitesse de corrosion ( $V_{\text{corr}} = 44,34 \mu\text{m}/\text{an}$ ) est relativement basse, confirmant l'efficacité du revêtement pour ralentir la dégradation du pipeline, assurant une longue durée de vie et réduisant les coûts de maintenance et de remplacement.

Les résultats indiquent que dans un environnement marin, qui est particulièrement corrosif en raison des sels chlorures, le revêtement en Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Zn protège efficacement l'acier X70 sous-jacent en se corrodant en priorité. Ce revêtement offre une excellente résistance à la corrosion, une protection cathodique efficace et une barrière robuste contre les processus électrochimiques, rendant ce revêtement particulièrement adapté aux environnements sévères.

### III.3.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique :

La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) nous a permis de caractériser les interfaces électrodes/électrolytes, d'analyser les mécanismes de réaction et d'évaluer l'efficacité de notre revêtement dans la protection contre la corrosion.

Les spectres d'impédance pour différentes durée d'immersion sont présentés dans la **figure III.6**.

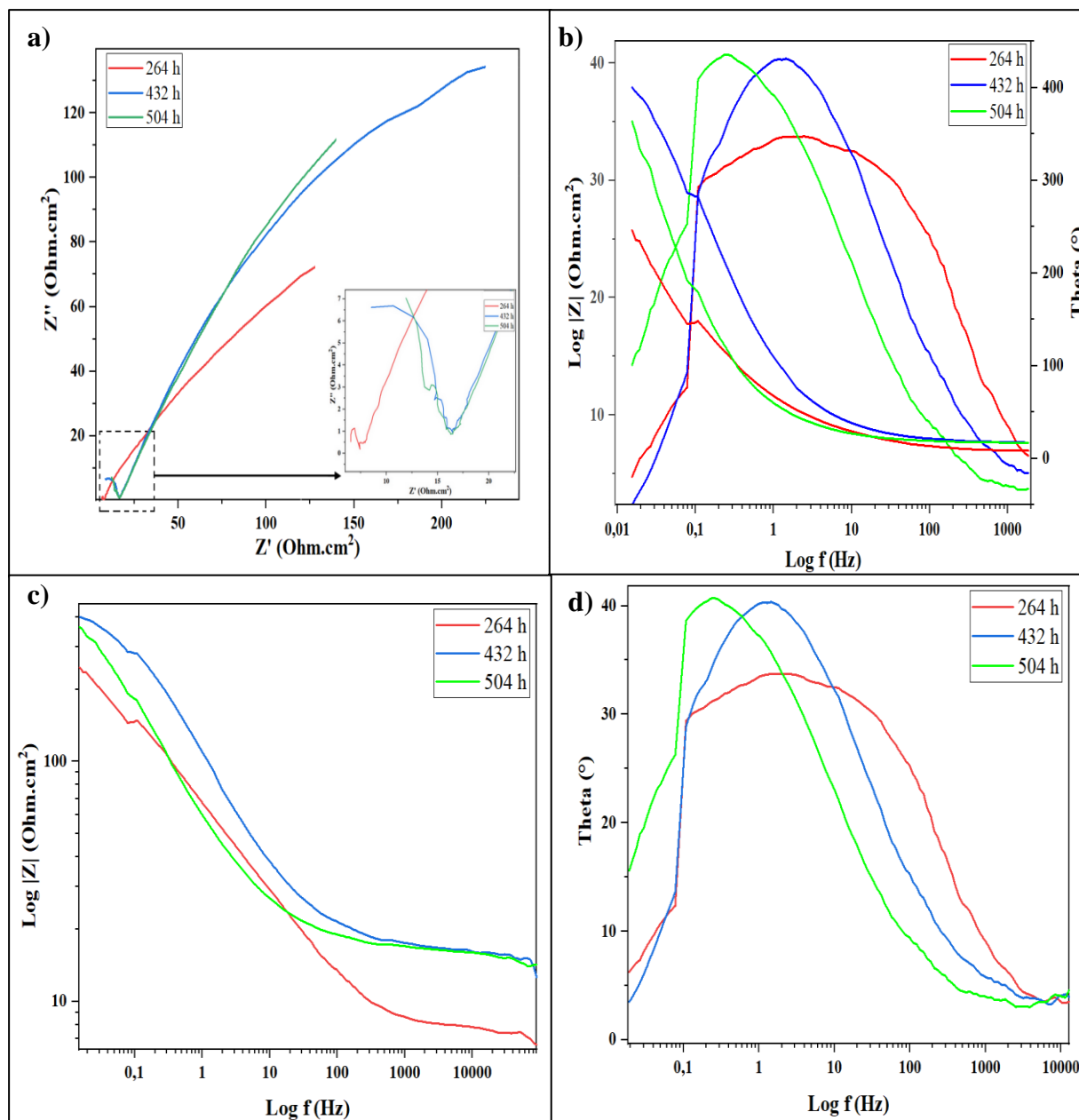


Figure III.9. Spectre d'impédance pour notre revêtement : a) Nyquist, b) Diagramme de Bode, c) Module, d) Phase.

Tableau III.2. donnée d'impédance pour notre revêtement.

Durée d'immersion	$R_s$ ( $\text{Ohm.cm}^2$ )	$R_{ct}$ ( $\text{Ohm.cm}^2$ )	$C_{dl}$ ( $\mu\text{F}$ )	Angle de dépression ( $^\circ$ )	$C_{pe}$ (simens)
264h	6,11	243,9	77,74	26,34	0,71
432h	6,11	243,9	77,74	26,34	0,71
504h	10,38	417,5	$55,43 \times 10^2$	32,84	0,64



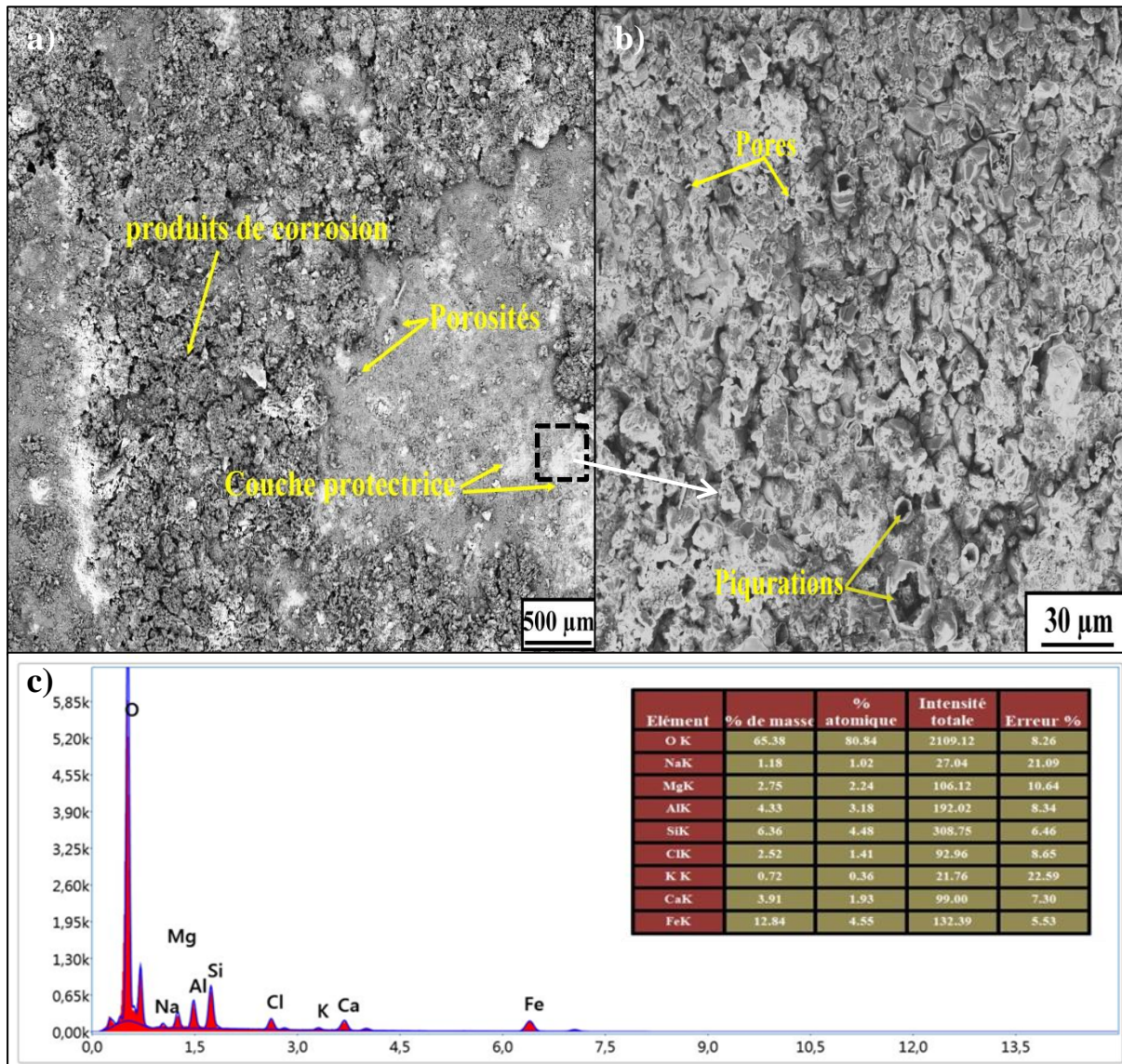
La **figure III.9** et le **tableau III.3** présente les résultats obtenu de l'analyse par spectroscopie d'impédance électrochimique effectué sur notre revêtement pour plusieurs durée d'immersion.

Les spectres d'impédance montrent que le revêtement développe une meilleure résistance à la corrosion au fil du temps. Le diagramme de Nyquist présenter dans la **figure III.9.a** révèle une augmentation de l'arc, indiquant une résistance de transfert de charge croissante. Les courbes de Bode (**figure III.9.b**) montrent une augmentation du module de l'impédance et de la phase d'impédance avec le temps d'immersion, atteignant des valeurs maximales après 504 heures. Cela suggère une formation accrue d'une couche protectrice et des modifications structurelles du revêtement. Les résultats des tests d'impédance (**tableau III.3**) montrent une amélioration progressive de la résistance à la corrosion du revêtement au fil du temps. La résistance de transfert de charge ( $R_{ct}$ ), qui reflète la difficulté avec laquelle les charges traversent l'interface entre l'électrolyte et le revêtement, augmente de manière significative, passant de **243,9 Ohm.cm<sup>2</sup>** à **417,5 Ohm.cm<sup>2</sup>** après 504 heures d'immersion, indiquant une meilleure résistance à la corrosion due à la formation de couches protectrices supplémentaires ou à une passivation accrue. La capacité de la double couche ( $C_{dl}$ ), qui mesure la capacité de stockage de charge à l'interface électrode-électrolyte, reste stable à **77,74 μF** pour les périodes d'immersion de 264 et 432 heures, puis augmente considérablement à **5543 μF** après 504 heures. Cette augmentation peut être attribuée à une augmentation de la surface électrochimique active à l'absorption d'ions et de molécules de la solution sur la surface du revêtement, ou à la formation de produits de corrosion ou de couches passives. La résistance de la solution ( $R_s$ ) reste stable à **6,11 Ohm.cm<sup>2</sup>** au début, puis augmente à **10,38 Ohm.cm<sup>2</sup>** après 504 heures, probablement en raison de l'accumulation de produits de corrosion. Le composant d'élément constant de phase ( $C_{pe}$ ) reste stable à 0,71 siemens jusqu'à 432 heures, puis diminue à 0,64 siemens après 504 heures, indiquant des modifications de surface du revêtement.

### III.3.3. Caractérisation de la surface de corrosion par MEB :

L'analyse de la surface de notre revêtement après immersion par MEB a permis de caractériser avec précision les changements morphologiques et compositionnels, fournissant des détails cruciaux sur la corrosion et la dégradation du matériau.

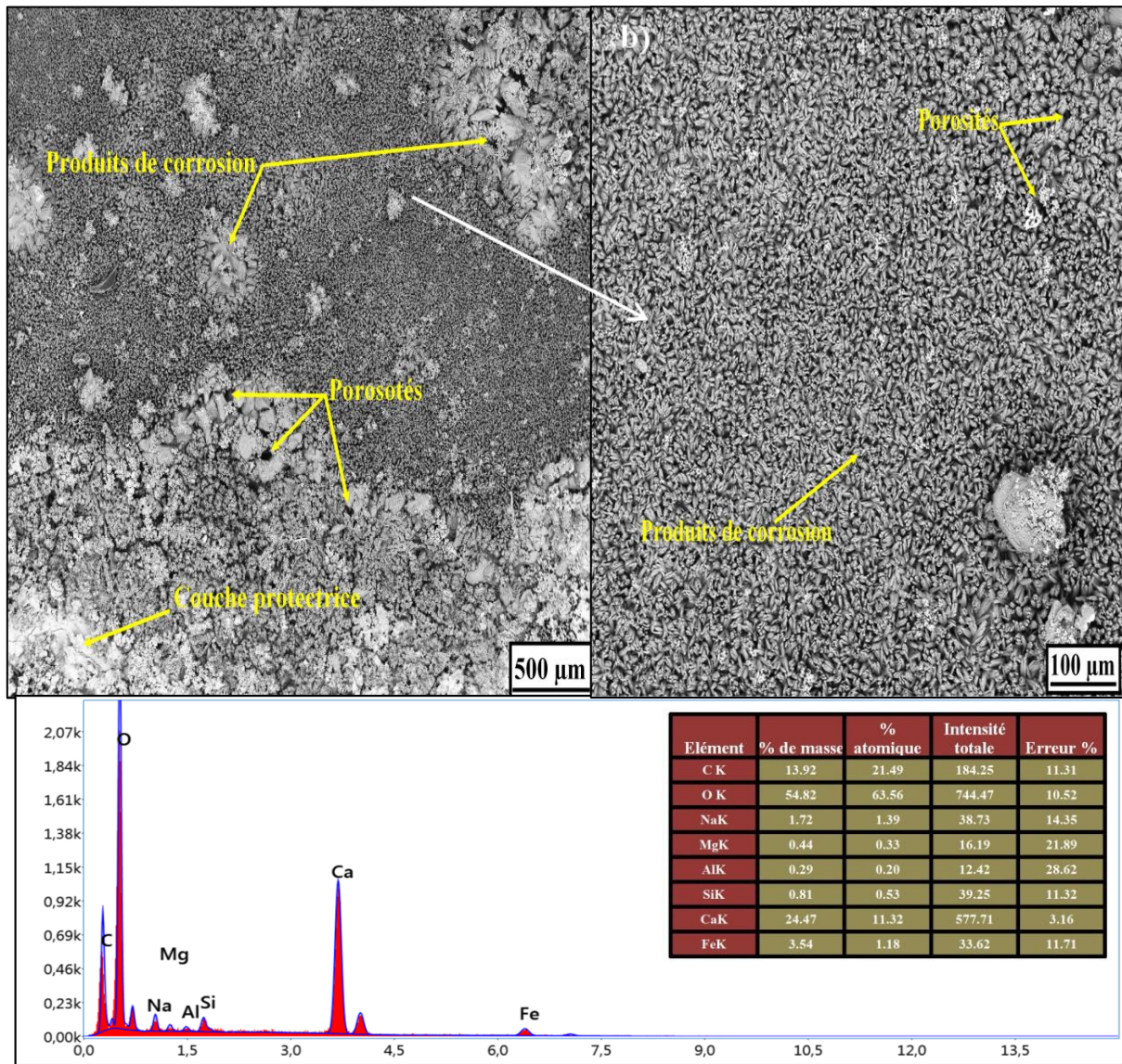
Les figures ci-dessus présentent les images capturées par MEB et les spectres EDX pour chaque durée d'immersion.



La micrographie MEB présentée dans la [figure III.10.a](#) indique que la surface du revêtement est couverte de produits de corrosion. Ces produits résultent de la réaction du revêtement avec la solution saline, ce qui a provoqué une oxydation significative. Toutefois, sous cette couche de produits de corrosion, une couche protectrice de revêtement (probablement d'aluminium) reste visible, Cette couche protectrice est essentielle pour prolonger la durée de vie du revêtement en limitant la vitesse de propagation de la corrosion

ce qui suggère qu'une partie du revêtement conserve ses propriétés protectrices malgré l'exposition prolongée. L'image zoomée à 30  $\mu\text{m}$  (**figure III.10.b**) permet une observation plus détaillée de la couche protectrice formée. On y voit clairement des pores, qui sont des sites potentiels de corrosion future. Ces pores peuvent permettre à l'électrolyte de pénétrer plus profondément et causer la détérioration de substrat, accélérant ainsi le processus de corrosion. Les piquurations observées dans la couche protectrice indiquent des zones de faiblesse dans cette dernière ou la couche n'est pas suffisamment dense ou des endroits où la corrosion a déjà commencé à pénétrer plus profondément dans le revêtement. Ces piquurations sont causées par des attaques localisées de l'électrolyte, souvent dues à des défauts dans le revêtement ou à des impuretés qui favorisent la formation de cellules de corrosion (les minéraux existant dans la solution préparé). Le spectre EDX présenter dans la **figure III.10.c** fournit une analyse quantitative de la composition élémentaire de la zone étudiée. L'oxygène est l'élément le plus abondant, confirmant la formation de produits de corrosion oxydés sur la surface du revêtement. Le fer est présent en quantités significatives, suggérant que le substrat d'acier X70 sous le revêtement a été exposé, ce qui indique que la corrosion a commencé à pénétrer jusqu'au substrat. L'aluminium et le zinc sont des composants principaux du revêtement donc leur présence est logique et ça prouve que le revêtement il reste encore intacte. La présence de sodium et de chlore provient de la solution de NaCl utilisée pour l'immersion, confirmant l'environnement corrosif. Quant à la présence des traces de magnésium, calcium et le silicium est issue de l'utilisation de l'eau minérale pour préparer la solution d'immersion.





**Figure III.11.** Micrographie MEB et spectre EDX de notre revêtement après 432 h d'immersion dans une solution à 3,5% NaCl en poids : a) à 500 µm, b) zoom sur les produits de corrosion, c) spectre EDX.

Après 432 heures d'immersion la progression de la réaction corrosive est plus remarquable, à l'échelle de 500 µm (**Figure III.11a**) nous observant clairement des produits de corrosion, des porosités et une couche protectrice partiellement intacte. Ces observations indiquent que la corrosion est dans état avancé et que le revêtement, bien que encore présent, commence à se dégrader. La présence de produits de corrosion veut dire que la solution à entrer en réaction avec le revêtement, initiant des réactions corrosives sur sa surface. Plus de détail sur la morphologie de la surface sont présenter dans la **figure III.11b**, à une échelle de 100 µm on peut voir plus en détail les porosités et la texture des produits de corrosion. Les porosités peuvent agir comme des points de départ pour la corrosion, offrant des chemins préférentiels pour l'attaque corrosive pour atteindre la surface de substrat. Le spectre EDX



(Figure III.11c) fournit une analyse quantitative des éléments présents sur la surface après corrosion. La quantité significative d'oxygène est typique des produits de corrosion comme les oxydes. La présence notable de fer est carbone mais avec des proportion minime que la durée précédente pourrait provenir de substrat probablement à cause de l'infiltration de la solution à travers les pores ou même on peut envisager que le revêtement pourrait avoir été perforé en certains endroits mais ça prouve que le revêtement développe ces propriété avec l'augmentation de la durée d'immersion , exposant l'acier et contribuant ainsi à la signature de carbone détectée. Les éléments de sodium et de chlore, présents en raison de la solution saline utilisée pour l'immersion, confirment que le sel a joué un rôle actif dans l'attaque corrosive. Les composants principaux du revêtement. Le zinc et l'aluminium, sont toujours détectables, ce qui indique que le revêtement n'est pas complètement érodé et conserve une certaine capacité protectrice. Cependant, la présence de produits de corrosion montre que cette capacité est compromise.

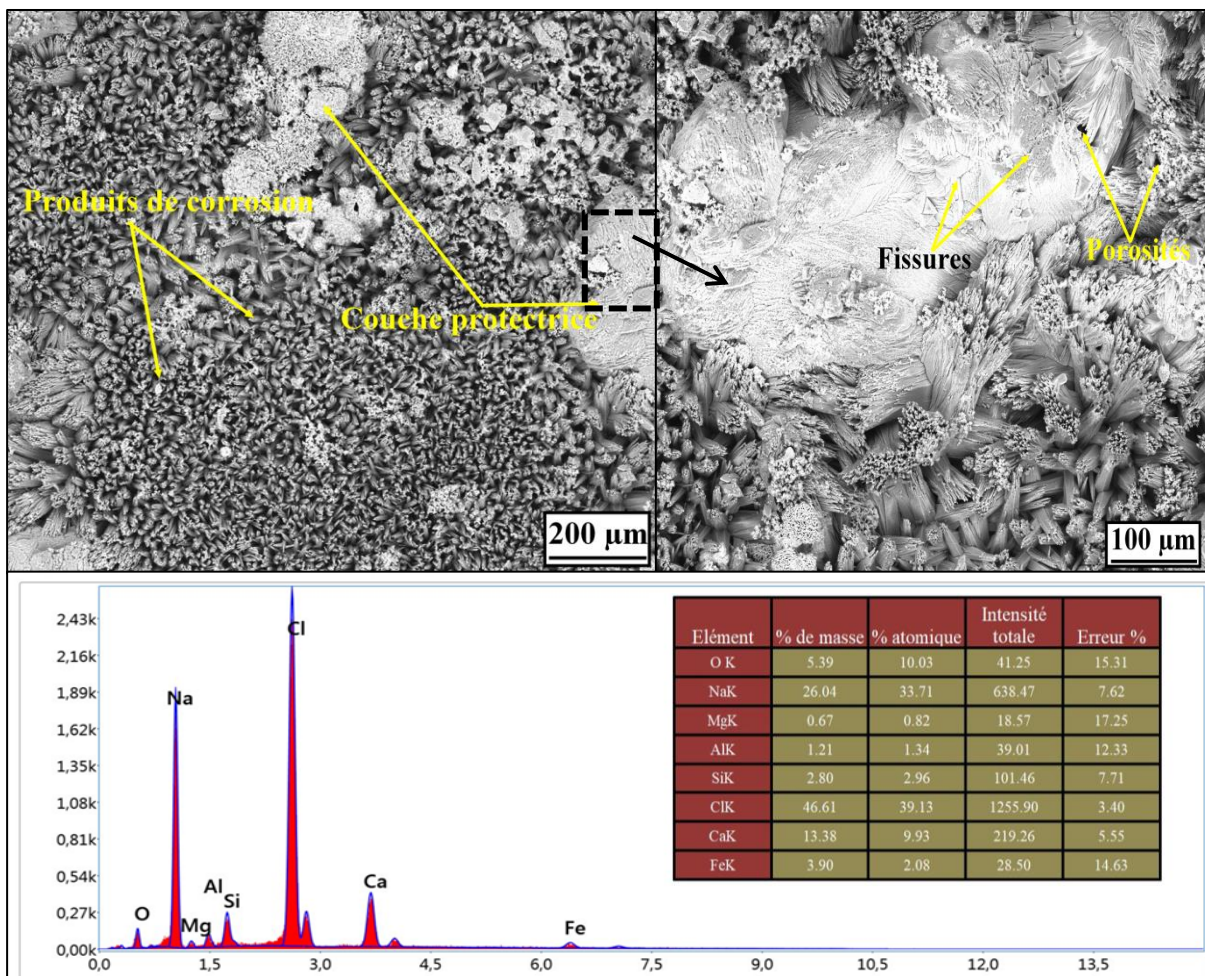


Figure III.12. Micrographie MEB et spectre EDX de notre revêtement après 504 h d'immersion dans une solution à 3,5% NaCl en poids : a) à 200 µm, b) zoom sur la couche protectrice, c) spectre EDX.

La **figure III.12** présente la surface de revêtement après 504 h d'immersion montre que le revêtement présente des signes de corrosion plus élevé que les durées précédentes. La micrographie électronique à balayage (MEB) présentée dans la **figure III.12.a** révèle la présence de produits de corrosion étendus. Ces produits de corrosion sont visibles à la surface du revêtement et indiquent une dégradation chimique active. Nous constatons également la formation d'une couche protectrice plus développée (**figure III.12.b**), suggérant que le revêtement développe ces caractéristiques selon l'augmentation de la durée d'immersion. Cependant, malgré la formation de cette couche protectrice, elle a subi une dégradation à cause de l'attaque de l'électrolyte vu la présence de fissures et de porosité. Les fissures peuvent être dues à des contraintes internes, tandis que la porosité pourrait résulter d'une attaque localisée de l'électrolyte sur la couche protectrice. Le spectre EDX fournit une analyse quantitative des éléments présents dans le revêtement après immersion. L'analyse de la **figure III.12.c** a révélé la présence élevée de sodium et de chlore confirmant que la solution a réagi électrochimiquement avec la surface de revêtement. Le chlore est particulièrement agressif et peut pénétrer la couche protectrice, accélérant ainsi la corrosion du zinc et de l'aluminium dans le revêtement. La détection d'oxygène est indicative de l'oxydation, conduisant à la formation d'oxydes de zinc et d'aluminium, qui sont des produits de corrosion typiques.

# **Conclusion générale**

# Cocnclusion générale

Au fil des années récentes, la technique de projection thermique est devenue un procédé communément utilisé dans le domaine des traitements de surface, offrant une méthode largement adoptée pour prolonger la durabilité des pièces mécaniques. Cette approche permet l'application de divers revêtements métalliques sur les matériaux, visant à protéger leur surface contre la corrosion et l'usure. En effet, elle représente une réponse efficace à de nombreux défis liés au domaine industriel, sous réserve d'une maîtrise adéquate des paramètres de projection.

Notre objectif était de caractériser un revêtement en Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Zn, déposé par pulvérisation à froid, sur un acier X70, couramment utilisé pour le transport des hydrocarbures sous mer dans l'industrie pétrolière. Grâce à notre démarche expérimentale, nous avons pu conclure que :

- L'observation par microscope optique nous indique que le procédé de projection a abouti à un dépôt avec une microstructure lamellaire, avec phases distinctes de ZnAl, Al, et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, indiquant une déformation plastique efficace et une formation complexe de phases.
- L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) révèle que notre revêtement est principalement composé d'aluminium (45,45%), suivi d'un alliage de zinc et d'aluminium (37,36%), et d'alumine (16,18%), avec une petite proportion de zinc pur (1%). Ces phases indiquent une bonne incorporation des matériaux, une interaction efficace entre les poudres et une amélioration des propriétés mécaniques et de résistance à la corrosion du revêtement.
- Les essais de microdureté révèlent que le revêtement présente une dureté moyenne de 44,1 HV, indiquant une structure ductile dominée par la phase molle de l'aluminium. La présence de l'alumine joue un rôle de renforcement des propriétés mécaniques de revêtement en matière de dureté.
- Le revêtement appliqué offre une bonne résistance à la corrosion vu la faible densité de courant de corrosion qui présente.
- La spectroscopie d'impédance indique que le revêtement obtenu améliore progressivement sa résistance à la corrosion avec l'augmentation de la durée d'exposition à un environnement marin, avec une augmentation notable de la résistance de transfert de charge et de la capacité de la double couche, grâce à la formation de couches protectrices et à des modifications structurelles.



## Conclusion générale

---

- L'analyse par MEB a montré que bien que le revêtement se dégrade mais sa capacité de protection se développe avec l'augmentation de la durée d'immersions.
- L'analyse EDX montre une augmentation des produits de corrosion au fil du temps, avec des niveaux élevés d'oxygène, de fer et de chlorure, tout en indiquant que le revêtement conserve partiellement ses propriétés protectrices grâce à la présence de zinc et d'aluminium.

En résumé, le revêtement Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Zn appliqué par Cold Spray assure une protection efficace contre la corrosion en milieu marin, tout en améliorant sa performance de résistance à la corrosion. Néanmoins, une surveillance et une maintenance régulières sont nécessaires pour assurer une protection durable à long terme.

### Perspectives :

Notre étude est basée sur une caractérisation d'un revêtement en Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Zn appliqué par cold spray quand il s'agit de protection contre la corrosion, bien que nos analyses nous ont donné des détails intéressants sur sa performance mais cette étude peut être complétée par les analyses suivantes :

- Procéder à une analyse gravimétrique pour suivre la variation de poids de notre échantillon en fonction de temps d'immersion ;
- Faire un Scratch test ou une coupe transversale pour voir la possibilité d'infiltration de la solution vers le substrat ;
- Caractériser notre revêtement d'un point de vue tribologique pour voir sa résistance à l'usure.

# **Références bibliographique**

### Références bibliographique :

- [1]. Laforest, Valérie. Technologies propres: Méthodes de minimisation des rejets et de choix des procédés de valorisation des effluents. Application aux ateliers de traitement de surface. 1999. Thèse de doctorat. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne; INSA de Lyon.
- [2]. Bouzeghaia, Nora. Traitements de surface. 2016. Cours des Master II. Université de Batna 2.
- [3]. Berger, Lutz-Michael. Application of hardmetals as thermal spray coatings. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2015, vol. 49, p. 350-364. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.jirmhm.2014.09.029>.
- [4]. LEROUX, C. et JACQUOT, P. Les traitements et revêtements de surface des alliages métalliques. Classification–Applications–Tendances et développements. Metallurgical Research & Technology, 2011, vol. 108, no 5, p. 295-31.  
DOI : <https://doi.org/10.1051/metal/2011064>.
- [5]. Coddet, C., Barbezat, G., Fauchais, P., et al. Projection Thermique et revêtements épais: principe de base. Ecole thématique Du CNRS, paru dans Revêtements et Traitement de Surface, Presses polytechniques et universitaires Romandes, 1998, p. 467-477.
- [6]. Kherraf, Allaoua. Propriétés mécaniques et biomécaniques de dépôts obtenus par projection thermique «Application de l’Emission Acoustique». 2014. Thèse de doctorat. Université de Batna 2.
- [7]. Malpica, Alfonso Quintero. Caractérisaton des revêtements par projection thermique à haute vitesse obtenus à partir de différentes poudres de WC-10Co-4Cr pour des applications en aéronautique. 2016. Thèse de doctorat. École de technologie supérieure.
- [8]. Li, C. J., Yang, G. I., et altun, O. Thermal spray coatings for aeronautical and Aerospace applications. Aerospace Materials Handbook, S. Zhang and D. Zhao, Ed., CRC Press, Boca Raton, FL, 2013, p. 281-358.
- [9]. Sokolov, Dmitry. Contribution au développement de la projection thermique à très faible pression. 2009. Thèse de doctorat. Université de Technologie de Belfort-Montbéliard.

## Références bibliographique

---

- [10]. Pawlowski, Lech. The science and engineering of thermal spray coatings. John Wiley & Sons, 2008. p.69-96. **ISBN : 0470754079, 9780470754078.**
- [11]. Mebdoua, Yamina. Etude numérique des Phénomènes thermiques contrôlant la solidification d'une lamelle en projection thermique: application à la formation du dépôt. 2008. Thèse de doctorat. Université de limoges.
- [12]. Proner, Alain. Revêtements par projection thermique .1999. Document technique d'ingénieure. Société AREGA.
- [13]. Belamri, Abdelatif. Caractérisation microstructurale et mécanique de deux revêtements en alliages durs élaborés par projection thermique. Application aux moteurs thermiques.2016.Thèse de doctorat. Université de Bejaia.
- [14]. Lu, Jian. Traitements de surface mécaniques: Principes. Techniques de l'ingénieur. Matériaux métalliques, 2006, No : **M1190v2.**
- [15]. Younes, Rassim, BRADAI, Mohand Amokrane, ADERGHAL, Nadia, et al. Microstructure et Détermination de la température de contact d'un dépôt en céramique Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-13% TiO<sub>2</sub> obtenu par projection thermique. 2015. Université de Bejaia. **URL : <http://depot.umc.edu.dz/handle/123456789/12221>.**
- [16]. Espallargas, Nuria (ed.). Future development of thermal spray coatings: Types, designs, manufacture and applications. 2015. Elsevier. p.7  
**ISBN: 978-0-85709-774-3.**
- [17]. Fagoaga, I., Barykin, G., DE Juan, J., et al. The high frequency pulse detonation (HFPD) spray process. In : ITSC 1999. ASM International. p. 282-287.
- [18]. Smith, R.G. The basic principles of detonation spraying, in Science and Technology of Surface Coatings, B.N. Chapman, and J.C. Anderson (Eds), Academic Press, London, UK.1974. p. 262–270.
- [19]. Tucker JR, Robert C. Plasma and detonation gun deposition techniques and coating properties. Deposition Technologies for Films and Coatings. 1982. p. 454-489.
- [20]. Kadyrov, E. et Kadyrov, V. Gas dynamical parameters of detonation powder spraying. Journal of Thermal Spray Technology, 1995, vol. 4, p. 280-286. **DOI : <https://doi.org/10.1007/BF02646972>.**

## Références bibliographique

---

- [21]. Sampson, E. R. Cored wire application using electric arc spray. In : ITSC 1998. ASM International, 1998. p. 133-137. DOI : <https://doi.org/10.31399/asm.cp.itsc1998p0133>.
- [22]. Ambiger, Krishnamurthy D. et Kumar, Anil. Anti-Wear Behaviour of Plasmasprayed Alumina & Zirconia Coatings on Aluminium 7075T6. International Journal of Technical Research and Applications, 2014, vol. 2, no 4, p.235-242.ISSN: **2320-8163**.
- [23]. Alkhimov, A. P. A method of cold gas-dynamic deposition. In : Sov. Phys. Dokl. 1990. p. 1047-1049.
- [24]. Yu, Min. Elaboration de composites à matrice métallique d'alliages d'aluminium par projection à froid. 2013. Thèse de doctorat. Université de Belfort-Montbéliard.
- [25]. Kay, Charles M. High pressure cold spray: Principles and Applications. Asm International, 2016. P.10. ISBN-13: **978-1-62708-096-5**.
- [26]. Fauchais, Pierre L., Heberlein, Joachim VR, et BOULOS, Maher I. Thermal spray fundamentals: from powder to part. Springer Science & Business Media, 2014.
- [27]. Champagne, Victor K., HELFRITCH, Dennis, LEYMAN, Phillip, et al. Interface material mixing formed by the deposition of copper on aluminum by means of the cold spray process. Journal of thermal spray technology, 2005, vol. 14, p. 330-334. DOI : <https://doi.org/10.1361/105996305X59332>.
- [28]. Bortolussi, Vincent. Etude expérimentale et numérique de la conductivité de revêtements composites métal-polymère déposés par projection dynamique par gaz froid sur substrat composite à matrice organique. 2016. Thèse de doctorat. Paris Sciences et Lettres (ComUE).
- [29]. CHAMPAGNE, Victor K. The cold spray materials deposition process. (No Title), 2007. ISBN : **978-1-84569-378-7**. p. 52-54. DOI : <https://doi.org/10.1533/9781845693787>.
- [30]. Raletz, François, Ezo'o, Guillaume, Germain, Samuel, et al. Optimisation de la distance de tir en projection cold spray. Mécanique & industries, 2011, vol. 12, no 6, p. 533-537. DOI : <https://doi.org/10.1051/meca/2011142>.

## Références bibliographique

---

- [31]. Li, W.-Y., Zhang, C., Guo, X. P., et al. Effect of standoff distance on coating deposition characteristics in cold spraying. *Materials & design*, 2008, vol. 29, no 2, p. 297-304. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2007.02.005>.
- [32]. Gang, Li, Wang, Xiao-fang, et LI, Wen-ya. Effect of different incidence angles on bonding performance in cold spraying. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2007, vol. 17, no 1, p. 116-121. DOI : [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(07\)60058-2](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(07)60058-2).
- [33]. Shreir, Lionel Louis (ed.). *Corrosion: metal/environment reactions*. Newnes, 2013. p. 4-6. ISBN : **0-7506-1077-8**.
- [34]. Lakhdar, Khelifa Mohamed. Détérioration des canalisations sous l'effet des différents facteurs de la corrosion. Mémoire de Magister, Université Mohamed Khider, Biskra, 2014.
- [35]. Marmi, Saida. Comportement à la corrosion des revêtements à base de Nickel et de Chrome sur des substrats de cuivre. 2017. Thèse de doctorat. UNIVERSITE MOHAMED KHIDER-BISKRA.
- [36]. Vololonirina, Oly Miharisoa. Contribution à l'évaluation des capacités des glycérophosphates pour la maintenance dans le béton armé. 2011. Thèse de doctorat. Toulouse 3.
- [37]. Smith, C.A., (1977). *The Corrosion Story, Zinc, Lead and Aluminum, Anti Corrosion*, Part 3, Vol. 24, p.13-15.
- [38]. AFNOR, *Corrosion des métaux et alliages : termes principaux et définitions*, NF EN ISO 8044, paris : AFNOR, 2000, p. 78
- [39]. Michel, Dupeux. *Aide-mémoire science des matériaux*. Dunod, Paris, 2004, p.151. ISBN : **2-10-005458-9**.
- [40]. Han, Junsoo. L'électrochimie et désalliage de Zn-Mg/Al-Zn phase pures et l'importance sur la corrosion de l'alliage Zn-Al-Mg. 2018. Thèse de doctorat. Université Paris sciences et lettres.
- [41]. Abderrahmane, Habchi. Etude De L'effet De La Température Sur La Corrosion De L'acier Xc52 En Présence Du Sulfarlem Et Leur Sel Correspondent Dans Un Milieu H2so4 20%. 2013. Thèse de doctorat. Université KASDI Merbah Ouargla.

## Références bibliographique

---

- [42]. BENSABRA, Hakim. Cours de corrosion et protection des métaux. Université de JIJEL, 2016.
- [43]. Zhao, Zhipo, Tang, Junrong, Tariq, Naeem ul Haq, et al. Microstructure and corrosion behavior of cold-sprayed Zn-Al composite coating. *Coatings*, 2020, vol. 10, no 10, p. 931. DOI : <https://doi.org/10.3390/coatings10100931>.
- [44]. Zhixiang, Zou, Jiao, Zeng, Zhengwei, Liu, et al. Study on the corrosion electrochemistry behavior and wear resistance of the arc thermal sprayed Zn–Al alloy coating. *Journal of Materials Research and Technology*, 2023, vol. 24, p. 8414-8428. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.05.109>.
- [45]. Tayeb, Manseur. Caractérisation et amélioration des propriétés de surface d'un matériau à base d'alliage de magnésium MgZ91 en vue d'une utilisation dans l'industrie automobile. 2010. Mémoire de magistère. Université de Bejaia.
- [46]. Gabrielli, Claude, Keddam, Michel, et Takenouti, Hisasi. Spectroscopie d'impédance électrochimique appliquée à l'étude de la corrosion. *Matériaux & Techniques*, 2007, vol. 95, p. 385-395. DOI : <https://doi.org/10.1051/mattech:2008035>.
- [47]. Thakur, Abhinay et Kumar, Ashish. Sustainable inhibitors for corrosion mitigation in aggressive corrosive media: a comprehensive study. *Journal of Bio-and Tribo-Corrosion*, 2021, vol. 7, p. 1-48. DOI : <https://doi.org/10.1007/s40735-021-00501-y>.
- [48]. Sürme, Yavuz, Gürten, A. Ali, Bayol, Emel, et al. Systematic corrosion investigation of various Cu–Sn alloys electrodeposited on mild steel in acidic solution: dependence of alloy composition. *Journal of alloys and compounds*, 2009, vol. 485, no 1-2, p. 98-103. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.05.150>.
- [49]. Orazem, Mark E. et Tribollet, Bernard. *Electrochemical impedance spectroscopy*. New Jersey, 2008, vol. 1, p. 383-389. DOI: <https://doi.org/10.1149/2.F03192if>.
- [50]. Lebrini, M., Lagrenee, M., Vezin, H., et al. Electrochemical and quantum chemical studies of new thiadiazole derivatives adsorption on mild steel in normal hydrochloric acid medium. *Corrosion Science*, 2005, vol. 47, no 2, p. 485-505. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2004.06.001>.
- [51]. K.rahmouni, Corrosion et protection des bronzes recouverts de patine : étude électrochimique et spectroscopique de la surface d'objets archéologiques et synthèse d'une

## Références bibliographique

---

patine équivalente sur un bronze du commerce, Thèse Doctorat, Université Pierre et Marie Curie (Paris 6) - Université Ibn Tofail (Maroc), (2005).

[52]. Prabhu, R. A., Venkatesha, T. V., Shanbhag, A. V., et al. Inhibition effects of some Schiff's bases on the corrosion of mild steel in hydrochloric acid solution. *Corrosion Science*, 2008, vol. 50, no 12, p. 3356-3362. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.09.009>.

[53]. Ghosh, Rishav, Chinara, Manaswini, Godbole, Kirtiratan, et al. Electrochemical Behavior of X70 and X80 Pipeline Steels in a Simulated Soil Environment with and without the Presence of Chlorides. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2023, p. 1-20. DOI : <https://doi.org/10.1007/s11665-023-08536-7>.



## **Résumé :**

Ce mémoire étudie la performance des revêtements en Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Zn déposés par projection dynamique à froid sur un acier X70, en se concentrant sur leur résistance à la corrosion en milieu marin. Les échantillons revêtus ont été analysés pour leurs propriétés mécaniques (microdureté Vickers) et électrochimiques (courbes de polarisation, spectres d'impédance électrochimique), ainsi que leur microstructure (diffraction des rayons X, microscopie optique). Les résultats montrent que les revêtements Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Zn offrent une bonne adhérence, une résistance mécanique adéquate et une excellente résistance à la corrosion, suggérant leur potentiel pour prolonger la durée de vie des infrastructures pétrolières en environnements corrosifs. Des études futures en conditions réelles sont recommandées pour confirmer ces conclusions.

**Mots-clés :** Corrosion, Projection dynamique à froid, Revêtements Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Zn, Propriétés électrochimiques, Microdureté.

---

## **Abstract :**

This work investigates the performance of Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Zn coatings applied via cold spray on X70 steel, focusing on their corrosion resistance in marine environments. The coated samples were analyzed for their mechanical properties (Vickers microhardness), electrochemical behavior (polarization curves, electrochemical impedance spectra), and microstructure (X-ray diffraction, optical microscopy). The results indicate that Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Zn coatings provide good adhesion, adequate mechanical resistance, and excellent corrosion resistance, suggesting their potential to extend the lifespan of petroleum industry infrastructure in corrosive environments. Future studies under real-world conditions are recommended to validate these findings.

**Keywords :** Corrosion, Cold Spray, Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Zn Coatings, Electrochemical Properties, Microhardness.

---

## **ملخص :**

تدرس هذه المذكرة أداء طلاءات Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Zn التي تم تطبيقها باستخدام تقنية الرش البارد على فولاذ X70 ، مع التركيز على مقاومتها للتآكل في البيئات البحرية. تم تحليل العينات المطلوبة من حيث خصائصها الميكانيكية ، وسلوكها الكهروكيميائي ، وبنيتها الدقيقة. تشير النتائج إلى أن طلاءات Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Zn توفر التصاقاً جيداً، ومقاومة ميكانيكية كافية، ومقاومة ممتازة للتآكل، مما يشير إلى إمكانيتها في إطالة عمر البنية التحتية لصناعة البترول في البيئات التآكلية. يوصى بإجراء دراسات مستقبلية في ظروف واقعية للتحقق من هذه النتائج.

**الكلمات المفتاحية :** التآكل، الرش البارد، طلاءات Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Zn، الخصائص الكهروكيميائية، الصلادة الدقيقة.