

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
جامعة عمّار ثليجي بالأغواط
UNIVERSITE AMAR TELIDJI LAGHOUAT
كلية العلوم
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT Sciences de la Matière

Mémoire de MASTER

Domaine : Sciences de la matière
Filière : Chimie
Option : Chimie des molécules et matériaux
inorganiques

Par :

LAHOUEL KOUIDER

THEME

***Etude du comportement de dépôt d'Al / acier réalisé par la
projection thermique dans un environnement acide***

Soutenu publiquement devant le jury composé de:

<i>Mr. HALITE MOHAMED</i>	<i>M.C.A</i>	<i>Président</i>
<i>Mr. SAIDAT Boubakeur</i>	<i>Pr</i>	<i>Examineur</i>
<i>Mr. FERHAT Mahmoud</i>	<i>M.C.B</i>	<i>Examineur</i>
<i>Mme. AMI Yasmina</i>	<i>M.A.A</i>	<i>Promotrice</i>

Année Universitaire 2016/2017

REMERCIEMENTS

On remercie dieu le tout puissant de nous avoir donné la santé et la volonté d'entamer et de terminer ce mémoire.

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de la faculté de médecine à l'université de Laghouat.

*Je tiens à remercier **Mme. AMI Yasmina** de m'avoir dirigé tout au long de ce travail et m'avoir enrichie de notions très diverses, pour ses conseils et encouragements.*

*Je remercie Monsieur **HALIT Mohamed** d'avoir présider mon jury.*

*Je voudrai exprimer mes vifs remerciements au jury Monsieur **SAIDAT Boubakeur** et à Monsieur **FERHAT Mahmoud** de m'avoir fait l'honneur d'examiner mon travail.*

Merci à tous les enseignements qui nous ont aidés pendant la durée de ce travail.

DEDICACES

A l'homme de ma vie, mon exemple éternel, mon soutien moral
et source de joie et de bonheur, celui qui s'est toujours sacrifié
pour me voir réussir, que dieu te garde dans paradis, à toi *mon*
père.

A la lumière de mes jours, la source de mes efforts, la flamme
de mon coeur, ma vie et mon bonheur ; *maman* que j'adore.

A toute ma famille, et mes amis.

Sommaire

Remerciements

Liste de figures

Liste des tableaux

Introduction générale 1

Chapitre 1 *PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE* 3

Partie 01 :Pluies acides 4

1.1.Généralités 5

1.2. Définition des pluies acides 5

1.3. Source des émissions acidifiantes et leur évolution 5

1.4. Formation des pluies acides 6

1.5. Mesure des pluies acides 7

1.6. Effets nocifs des pluies acides 8

1.6.1. Effets potentiels sur la santé humaine 8

1.6.2. Effets sur les sols et la végétation 8

1.6.3. Lacs et écosystèmes aquatiques 9

1.6.4. Effets potentiels sur les matériaux 9

10

Partie 2 Généralités de la corrosion

2.1. Définition de la corrosion 11

2.2.Type de corrosion 11

2.2.1. Corrosion chimique 11

2.2.2. Corrosion électrochimique 11

2.2.3. Corrosion biochimique 11

2 .3. Morphologie de la corrosion 11

2 .3.1. Corrosion uniforme 12

2 .3.2. La corrosion par piqûres 12

2 .3.3. Corrosion galvanique 13

15

Partie 3 : Généralités de la l'aluminium

3.1. Production de l'aluminium 16

3.2. Principales caractéristiques d'aluminium	16
3.3. Principales caractéristiques d'aluminium	16
	18
Partie 4 : Techniques de projection thermique	
a. Flamme	19
b. Plasma d'arc	19
c. Arc-fil	20
4.1 Avantages et inconvénients de la projection arc-fil	21
	22
Chapitre 2 <i>PARTIE EXPERIMENTALE</i>	
II.1.1 Matériaux utilisés	23
II.1.2 Préparation des échantillons	23
II.1.3 Milieu de la corrosion	26
II.1.4 Tests d'immersion dans la solution corrosive	27
II.1.5 Mesure du pH	27
II.1.6 Mesure du Conductivité	28
II.1.7 Evaluation de la perte du poids	29
II.1.8 Spectrophotométrie d'Absorption Atomique (SAA)	29
	30
Chapitre 3 <i>RESULTATS ET INTERPRETATIONS</i>	
III.1 Perte du poids	31
III.2 La conductivité	33
III.3 Spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA)	34
Conclusion générale	38

Introduction générale

Aucune importance économique de la corrosion n'est plus à démontrer. En effet, elle affecte de nombreuses structures, particulièrement les matériaux métalliques, et peut être définie comme une dégradation physique du matériau et de ses propriétés chimiques sous l'influence de paramètres divers de son environnement. Les dégâts causés par la corrosion occasionnent des pertes financières considérables, et sont parfois à l'origine d'accidents corporels. Les phénomènes de corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs qui interviennent non pas individuellement, mais en relation plus ou moins complexe les uns avec les autres : la nature et la structure du matériau, l'environnement et ses caractéristiques chimiques, la température, le régime hydraulique auquel est soumis le matériau, les contraintes qui lui sont imposées. De ce fait, la corrosion a donné et donne toujours lieu à de nombreuses études car les phénomènes de corrosion rencontrés sont complexes et souvent spécifiques à chaque domaine. L'adoption de mesures préventives contre la corrosion est donc nécessaire et l'utilisation des inhibiteurs est une méthode adaptée et pratique pour protéger les métaux. Cette dernière consiste à utiliser des substances chimiques qui, lorsqu'elles sont ajoutées à de faibles concentrations en présence d'un milieu agressif, peuvent réduire ou bien stopper la corrosion [1].

Les pluies non seulement humidifient fortement ces structures métalliques, mais elles dissolvent également les pellicules protectrices formées, en réduisant leurs épaisseurs et muent à leur propriétés protectrices dont l'objectif de notre travail qui est consacrée essentiellement à déterminer le comportement de l'acier au carbone vis-à-vis la corrosion par les pluies acides.

Pour prévenir à ce phénomène, plusieurs techniques de protections peuvent être utilisées à savoir l'addition des inhibiteurs de corrosion, les revêtements et les traitements de surface. Par ailleurs, le choix de la projection arc par dépôts d'aluminium sur la surface de l'acier au carbone est justifié par sa bonne résistance à la corrosion. Ces dépôts sont utilisés dans de nombreux secteurs industriels : nucléaire, aéronautique, automobile, ainsi que dans l'industrie minière et chimique. Ils permettent d'améliorer davantage les propriétés spécifiques en surface comme une bonne résistance à la corrosion et à l'usure ou des propriétés fonctionnelles (chimique, électrique et magnétique).

Notre étude présentée comprend trois chapitres :

- Dans le premier chapitre, nous présentons une recherche bibliographique étendue sur un aperçu générale sur les pluies acides, la corrosion, caractéristiques de l'aluminium et techniques de projection thermique.
- Le deuxième chapitre est relatif aux procédures expérimentales utilisées: mode opératoire (mesure de ph, conductivité, essais de perte de masse et l'analyse par la spectroscopie d'absorption atomique.).
- Enfin le troisième chapitre nous exposerons les différents résultats obtenus et les interprétations que nous pouvons proposer.

Chapitre I

Synthèse bibliographique

Partie 1

Pluies acides

1. Pluies acides

1.1. Généralités

Aujourd'hui, les pluies sont empoisonnées par la pollution atmosphérique. Ce phénomène est dit pluie acide qui est défini par la présence d'acides dans ces eaux de pluie. Par conséquent, une diminution du pH pouvant atteindre jusqu'à 3, tandis que dans des conditions naturelles le pH des pluies, en absence de pollution atmosphérique, est voisin de la neutralité [2].

1.2. Définition des pluies acides

Le terme précipitations acides (ou pluies acides) comprend la pluie, le brouillard, la neige et le verglas acides.

Il est reconnu par la communauté scientifique que les précipitations naturelles sont modérément acides et ont un pH de 5,6 unités. Cela est dû à la formation d'acide carbonique atmosphérique suite à la dissolution du dioxyde de carbone (CO₂) présent dans l'atmosphère et toutefois à la présence de SO₂ et de NO_x.

En effet, les précipitations sont considérées comme étant acides lorsqu'elles possèdent un pH plus faible que 5,0 unités [3].

1.3. Sources des émissions acidifiantes et leur évolution

On distingue deux types de sources d'acidification des eaux de pluies :

1.3.1. Sources naturelles

Des gaz sont présents dans l'atmosphère de façon naturelle :

- ✓ La dissolution du dioxyde de carbone (CO₂) présent naturellement dans l'atmosphère permet la formation de l'acide carbonique suivant la réaction (1) :



✓ De plus, pour le cas de SO₂ et NO_x qui interagissent avec les gouttelettes d'eau pour former l'acide (H₂SO₄ et HNO₃).

Les sources naturelles des émissions de SO₂

- Eruptions volcaniques et l'oxydation biologique de composés sulfurés.

Pour leur part, les émissions naturelles de NO_x proviennent de :

- Activité microbiologique des sols
- Feux de forêt.

1.3.2. Sources anthropiques

a. Origine des émissions de SO₂

- Exploitation de centrales au charbon et le traitement du gaz naturel
- Combustion de combustibles fossiles.
- Centrales de production de l'électricité.
- Trafic routier.
- Industrie pétrolière.

b. Origine des émissions de NO_x

- Combustion des carburants pour véhicules automobiles
- Combustion des combustibles pour appareils de chauffage résidentiels et commerciaux, ainsi pour les moteurs, chaudières industriels et l'alimentation des centrales électriques.
- Secteur du transport est la source la plus importante de NO_x.

1.4. Formation des pluies acides

Les gouttelettes d'eau se forment et tombent au sol, entraînant avec elles des particules et des produits chimiques en suspension dans l'air. De même pour l'air non pollué, il contient des particules telles que des poussières ou du pollen, ainsi que des gaz d'origine naturelle (le dioxyde de carbone (CO₂)).

La pluie dissout le CO₂ qui se trouve dans l'atmosphère en le transformant par la suite en acide carbonique.

L'acidité naturelle des eaux de pluies est essentielle à la santé de l'écosystème, elle fait dissoudre les minéraux et érode très lentement les roches, en libérant ainsi dans l'environnement des éléments essentiels à la croissance des arbres et de nombreux autres organismes.

La pluie devient excessivement acide en raison des émissions des polluants dans l'air. Deux polluants sont précurseur des pluies acides: le dioxyde de soufre (SO₂) et les oxydes d'azote (NO_x).

En présence de vapeur d'eau, le SO_2 subit une transformation chimique pour devenir de l'acide sulfurique tandis que les NO_x se changent en acide nitrique.



Le rayonnement solaire peut accroître la vitesse de ces réactions. La pluie devient acide au point de porter atteinte à l'environnement lorsqu'elle tombe sur la Terre.

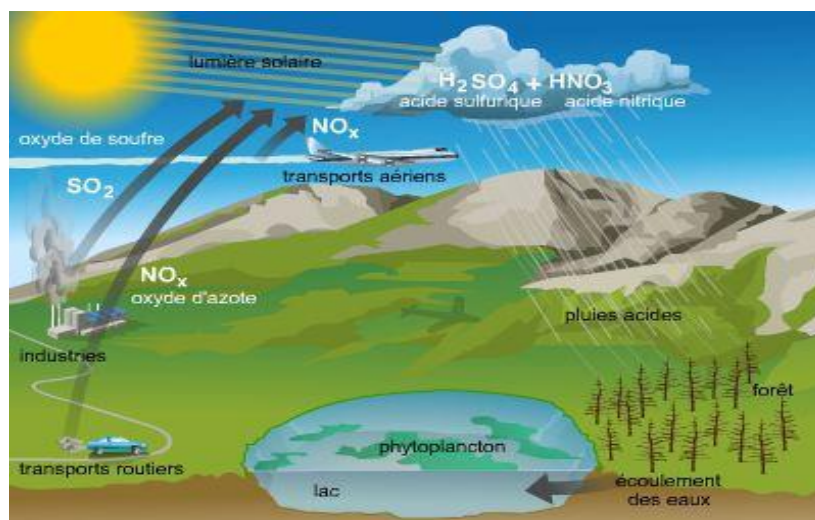


Figure I.1: Formation des pluies acides [4].

1.5. Mesure des pluies acides

Le pH (potentiel d'hydrogène) est une échelle logarithmique qui mesure la quantité d'acide dans un liquide.

La teneur en acide dépend de la concentration des ions hydrogène ; elle est exprimée par une valeur de pH. Cette échelle est aussi appliquée à la mesure de l'acidité des échantillons de précipitations [5].

1.6. Effets nocifs des pluies acides

Il existe un équilibre naturel de l'acidité des pluies, en la compensant au moyen d'autres minéraux alcalins, tels que le calcium, le magnésium et le potassium, présents dans la roche mère, dans l'air, dans les sols et dans les lacs de la terre.

L'altération de la roche mère par l'acide carbonique présent dans la pluie « propre » libère aussi des bicarbonates dans le sol et dans les eaux de surface, ce qui aide à neutraliser les apports acides plus puissants.

Chaque écosystème naturel possède une limite supérieure en termes de sa capacité d'encaisser les effets des pluies acides. Ce niveau-seuil est qualifié de « charge critique » de l'écosystème. Cette charge est le niveau le plus élevé de pluies acides qu'un écosystème peut recevoir à long terme sans que l'environnement ne subisse des effets néfastes. En d'autres mots, si l'on dépasse le seuil, la flore et la faune subiront des dommages.

Il est très important de connaître la charge critique d'une région car elle nous indique la quantité de SO_2 et de NO_x qu'on peut rejeter dans l'environnement sans causer de dommages aux lacs, aux poissons et aux végétaux [4].

1.6.1. Effets potentiels sur la santé humaine

Les particules de sulfates et de nitrates présentes dans l'atmosphère y affectent la santé humaine. Elles y sont formées lorsque le SO_2 et les NO_x entrent en réaction dans l'atmosphère. En raison de leur faible poids, elles peuvent pénétrer très profondément dans les poumons lorsqu'inhalées.

Des études scientifiques ont montré qu'il semble exister une relation entre une mort prématurée suite à des problèmes pulmonaires tels que des bronchites et des allergies, et le niveau élevé de particules fines de sulfates et dénitrates [6].

1.6.2. Effets sur les sols et la végétation

Les ions hydrogène (H^+) contenus dans les gouttelettes d'eau se fixent aux particules d'argile du sol libérant ainsi les ions calcium (Ca^{2+}), magnésium (Mg^{2+}), sodium (Na^+) et potassium (K^+); ceci diminue le pH des sols. En effet, les plantes et les arbres éprouvent de la difficulté à croître en terres acides.

- ✓ Elles altèrent également la structure des cires recouvrant les feuilles ainsi que les aiguilles de certaines espèces d'arbres

- ✓ les précipitations acides diminuent la capacité des arbres à résister au gel ainsi que leur capacité à lutter contre les maladies et les insectes défoliateurs.

1.6.3. Lacs et écosystèmes aquatiques

Les pluies acides engendrent une série d'effets qui portent atteinte aux poissons.

- ✓ Elles réduisent les populations de poissons.
- ✓ Elles éliminent complètement des espèces de poissons dans un plan d'eau touché, et diminuent le nombre d'espèces de végétaux et d'animaux.

Le SO₂ en suspension dans l'air produit de faibles solutions d'acide sulfurique lorsqu'il se dissout dans l'eau des lacs; il devient alors difficile pour les poissons d'absorber de l'oxygène pour respirer.

L'acide sulfurique engendre aussi le largage de métaux tels que l'aluminium dans le lac.

1.6.4. Effets potentiels sur les matériaux

Certains auteurs mentionnent que les précipitations acides peuvent également contribuer à la corrosion des métaux et à la détérioration de la peinture ainsi que de la pierre.

De ce fait, les infrastructures comme les édifices, les ponts ainsi que les monuments et statues sont susceptibles d'être dégradés par les dépôts humides et secs. Cela affecte non seulement leur aspect esthétique, mais également leur aspect fonctionnel en plus de diminuer leurs valeurs monétaire et culturelle.

Partie 2

Généralités sur la corrosion

2. Généralités sur la corrosion

2.1. Définition de la corrosion

Il n'existe pas une définition précise de la corrosion étant donné la diversité des environnements rencontrés (aqueux, biologique, avec ou sans contrainte mécanique, etc.).

En général, la corrosion d'un matériau est l'interaction entre celui-ci et son environnement qui conduit à une modification mesurable du matériau et de ses propriétés. Un système élémentaire de corrosion est constitué du couple matériau-environnement en contact duquel il évolue, et ce, dans des conditions physico-chimiques et mécaniques bien déterminées [1].

2.2. Type de corrosion

Plusieurs types de corrosion existent :

2.2.1. Corrosion chimique [7].

Il s'agit d'une réaction chimique hétérogène entre le métal (phase solide) et son environnement en phase liquide ou gazeuse suivant La réaction (1) :



2.2.2. Corrosion électrochimique [8].

En général, la corrosion des matériaux métalliques est d'origine électrochimique, qui consiste en une réaction chimique marquée par un transfert d'électrons entre deux espèces chimiques.

Le métal hypothèque M de valence n (ou ayant n électrons de valence) peut s'oxyder selon la réaction suivante :



2.2.3. Corrosion biochimique

Ce processus est basé essentiellement sur l'attaque bactérienne des canalisations ou réservoirs enterrés. Elles transforment quelques éléments chimiques présents dans le matériau en ion métallique ou sécrètent des produits chimiques qui sont agressifs vis à vis du métal [9].

2.3. Morphologie de la corrosion

Les différents modes de corrosion sont classés selon l'attaque du métal et la morphologie des surfaces attaquées.

On distingue

2.3.1. Corrosion uniforme ou généralisée

Cette corrosion se caractérise par une attaque de toute la surface de l'échantillon exposée au milieu acide [10 .11].

Ce phénomène se caractérise par la vitesse d'attaque, qui se mesure soit en millimètres par an, soit en milligrammes par décimètre carré et par jour [12].

A l'échelle macroscopique, les lieux cathodiques et les lieux anodiques ne sont pas distingués dans ce mode [11].

La vitesse d'écoulement, le pH et la température du milieu ont une influence importante sur le taux de corrosion uniforme [10].

La figure I.2 montre la variation du taux de corrosion en fonction du pH.

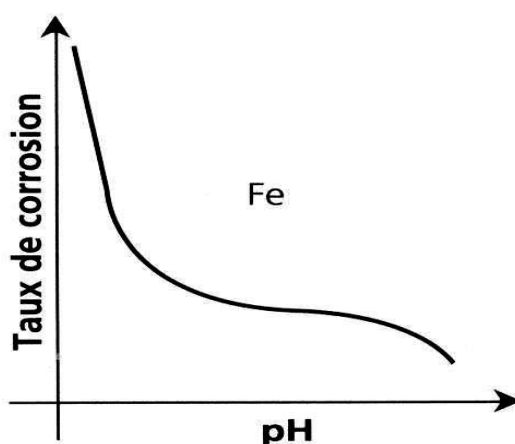


Figure I.2 Variation du taux de corrosion en fonction du pH [10].

2.3.2. Corrosion par piqûres (Fig. I.2)

Cette forme de corrosion est particulièrement insidieuse. L'attaque se limite à des piqûres, très localisées et pouvant progresser très rapidement en profondeur, tandis que le reste de la surface reste indemne. Les solutions les plus agressives contiennent des chlorures, bromures, hypochlorites. En revanche, les iodures et les fluorures sont beaucoup moins actifs.

Cependant, la présence d'un cation oxydant (Fe^{3+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} ,...etc.) permet la formation des piqûres même en absence d'oxygène. Ainsi, la présence désulfure et d' H_2S exacerbe les problèmes de corrosion par piqûres en abaissant systématiquement les critères de résistance.

La corrosion par piqûres produite par certains anions, notamment le chlorure, sur les métaux qui sont protégés par un film d'oxyde mince [11].

C'est l'un des modes de corrosion les plus critiques car l'aspect de surface n'est pas représentatif de la profondeur de la piqure et donc de l'endommagement réel de la structure. Ainsi, l'intégrité d'une structure peut être sévèrement affectée sans qu'une diminution sensible de poids ne soit remarquée [13].

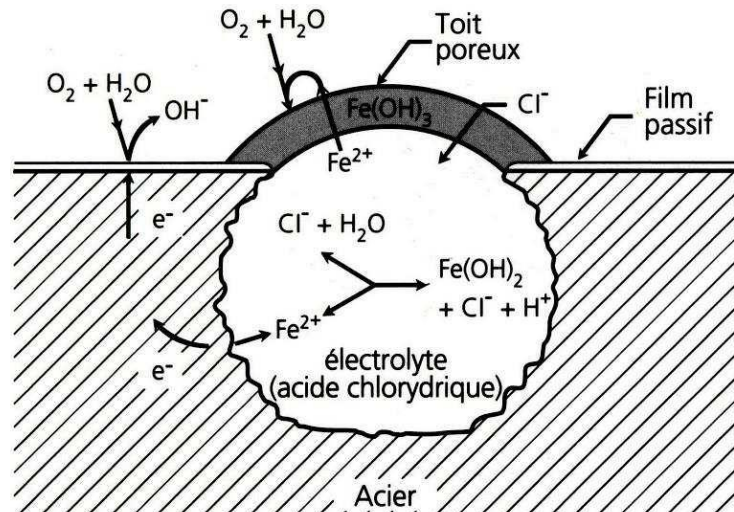


Figure. I.3 : Représentation schématique de la piqûre de l'acier [10].

Les piqûres apparaissent dans le cas où une différence de potentiel entre le métal et la solution corrosive (pour un milieu corrosif de composition globale constante) dépasse une valeur critique E_p , dites "potentiel de piqûre".

2.3.3. Corrosion galvanique ou bimétallique

Elle est due à la formation d'une pile électrochimique entre deux métaux différents. La dégradation du métal le moins résistant s'intensifie [11].

L'attaque peut être considérée comme localisée à un endroit précis, mais la forme de l'usure généralisée (**Fig.I.4**) [14].

Lors d'un couplage entre deux métaux ou alliages différents, un courant électronique va s'établir entre eux en résultant du court-circuit formé.

En général, l'accroissement de la corrosion de l'alliage du moins noble et diminution ou suppression de la corrosion de l'alliage le plus noble [11].

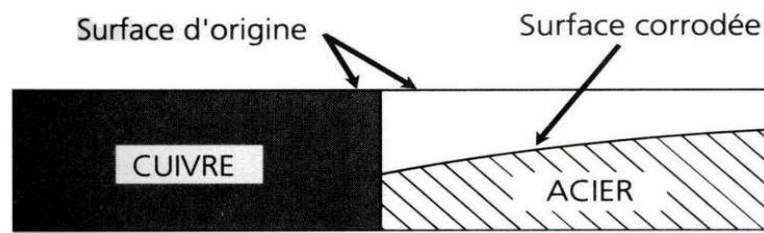


Figure.I.4 : Corrosion galvanique [6].

Partie 3

Généralités sur l'aluminium

3 .Généralités sur l'aluminium

3.1. Historique

- En 1854 → première apparition de l'aluminium par le chimiste français Sainte-Claire Deville .
- En 1886 → invention du procédé d'électrolyse l'aluminium par Paul Héroult (France) et Charles Martin Hall (USA) .
- Depuis, l'aluminium a connu un développement très important industries, l'emballage, le bâtiment, l'électricité, la mécanique ...etc.

3.2. Production de l'aluminium

L'aluminium est un métal très répandu sur terre. Il est le troisième élément après l'oxygène et le silicium.

Les minerais riches en aluminium appelée bauxites, contient de 40 à 60% d'oxyde d'aluminium hydraté mélangé à de la silice et à de l'oxyde de fer.

L'aluminium est produit par électrolyse de l'alumine dans de la cryolithe (Na_3AlF_6) fondue, à environ 1000°C dans une cuve comportant un garnissage intérieur en carbone. Il se dépose donc au fond de cette cuve avec un titre de 99,7%.

Deux tonnes d'alumine et quatre tonnes de bauxite sont nécessaires pour fabriquer une tonne d'aluminium.

3.3. Principales caractéristiques d'aluminium

L'aluminium présente un ensemble de propriétés, ce qui lui donne aujourd'hui une place importante dans les différents domaines de l'industrie. (voir tableau I.1).

Tableau I.1 Caractéristiques de l'aluminium [15].

Propriété	Valeur	Remarque
Numéro atomique	13	
Masse volumique	2698 Kg.m ⁻³	
Point de fusion	660.45°C	Sous 1013.10 ⁻³ bar
Point d'ébullition	2056°C	Sous 1013.10 ⁻³ bar
Pression de vapeur	3.7.10 ⁻³ Pa	à 927 °C
Energie interne massique u	3.98.10 ⁵ J.Kg ⁻¹	
Capacité thermique massique Cp	897 J.Kg ⁻¹ K ⁻¹	à 25°C
Conductivité thermique	237 W. K ⁻¹ m ⁻¹	à 27°C
Coefficient de dilatation	23.110 ⁻⁶ K ⁻¹	à 25°C
Résistivité électrique	26.54810 ⁻⁹ . m.Ω	à 25°C
Susceptibilité magnétique K	0.6.10 ⁻³	à 25°C
Module d'élasticité longitudinal E	69000 MPa	
Coefficient de poisson	0.33	

Partie 4

Techniques de projection thermique

4. Techniques de projection thermique

La projection thermique est basée essentiellement sur la fonte d'un matériau à l'aide d'une source de chaleur, qui est ensuite projeté par un gaz vecteur sur la surface à revêtir où il se solidifie.

L'état physique de la matière à déposer peut être sous forme de poudre, de fil ou de baguette, se fonde soit totalement ou bien partiellement à la source de chaleur (flamme, arc électrique et plasma) [16-17].

Une nécessité d'un écart de 300 K entre la température de fusion et la température de décomposition ou d'évaporation du matériau pour qu'il se projette dans de bonnes conditions [18].

Ces techniques permettent de projeter différents types de matériaux : métaux et alliages, céramiques et dans certaines conditions, des polymères.

a. Flamme

Il est reposé sur la combustion d'un carburant sous forme gazeuse avec l'oxygène de l'air, ayant des températures de l'ordre de 3000 °C. Par contre celles des particules à projeter ne dépassent pas environ 2000 °C.

Les matériaux les plus utilisés restent les alliages auto-fusibles (alliages à base Nickel ou Cobalt contenant des éléments de petite taille tels que le bore et/ ou le silicium et charges éventuellement en carbures).

Le réchauffage à 1150 °C après dépôt est réalisé afin d'améliorer l'adhérence, éliminer en partie les oxydes et diminuer la porosité du dépôt, utilisé dans la projection de l'acier, d'alliages à bas point de fusion ou de polymères est également possible par le procédé flamme-poudre sauf pour les substrats à base d'aluminium [16-18].

b. Plasma d'arc

La source de chaleur utilisée est un plasma thermique créé par l'ionisation partielle d'un gaz plasmagène; avec des températures du jet du plasma comprises entre 10000 et 14000 K. En général, l'argon est le plus utilisé comme gaz porteur dans le cas des particules de poudre. En raison de sa masse molaire élevée (Figure.I.5).

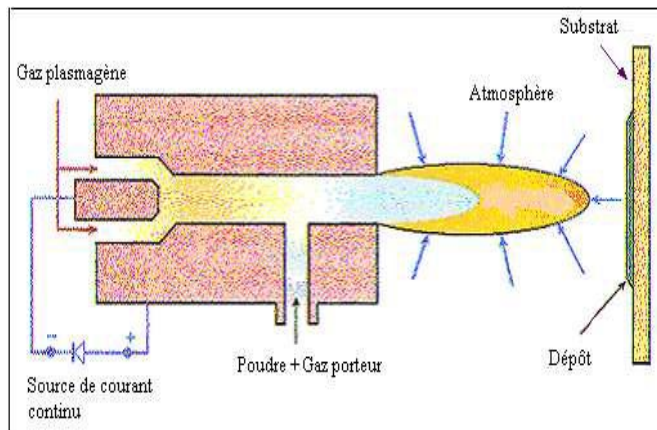


Figure.I.5 : Schéma de principe d'une torche à plasma d'arc [19]

c. Arc-fil

La projection arc-fil est une technique de revêtement de surface relativement économique qui compte de nombreuses applications industrielles [20-21].

Son principe consiste essentiellement à créer un arc électrique entre deux fils ductiles consommable set a atomiser le matériaux aussi fondu par un jet de gaz comprimé (Généralement de l'air) qui le projette sur le substrat à travers un pistolet (Figure.I.6).

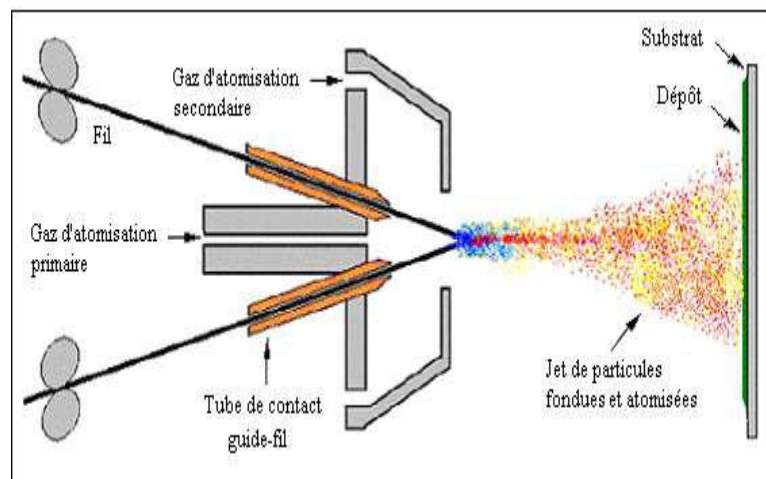


Figure.I.6 : Schéma de principe d'un dispositif de projection à l'arc électrique [22].

Ce procédé est basé sur deux importantes parties respectivement l'entraînement des fils et l'assurance de la fusion puis la projection de ce métal fondu.

La température de l'arc est, d'environ 6000K dans l'air à pression ambiante, qui est largement au-dessus du point de fusion des matériaux projetés.

Cependant, une création des zones d'interaction métallurgique dans le dépôt ou à l'interface dépôt-substrat et des zones de diffusion améliorant, ainsi, sensiblement l'adhérence et la cohésion des dépôts.

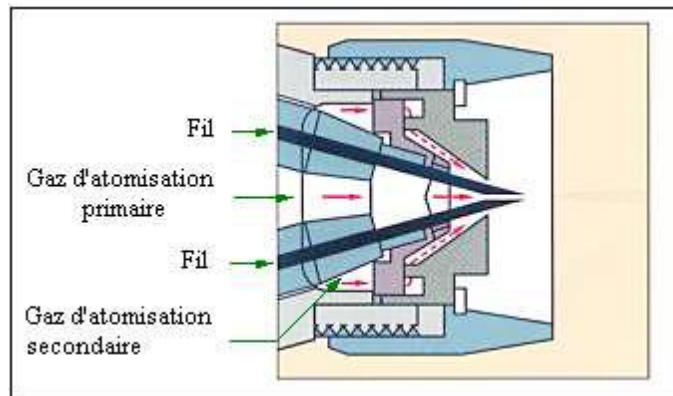


Figure.I.7 : Schéma de la tête d'un pistolet de projection Arc-Fil équipé d'un système de gaz d'atomisation secondaire [23]

La plupart des matériaux métalliques tels que le zinc, le cuivre, l'aluminium, le bronze, l'acier ainsi que de nombreux alliages peuvent être projetés par cette technique, en raison d'une température d'arc élevée.

4.1 Avantages et inconvénients de la projection arc-fil

a. Avantages

- Economique avec une puissance électrique de l'ordre de 5 à 10 kW.
- Rendement énergétique important et une maintenance réduite.
- Compétitivité d'une productivité très élevée (40 kg/h pour certains modèles de pistolet)
- Refroidissement du substrat n'est pas nécessaire ($S_{\text{substrat}} : 100-200^{\circ}\text{C}$).

b. Inconvénients

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

- Dépôts présentant une porosité (de l'ordre 10%) et une teneur en oxyde (jusqu'à 25%)
- Perte des composants les plus volatils (température de l'extrémité des fils

Supérieure à la température de fusion).

Chapiter II

Méthodologie expérimentale

L'objectif de ce travail consiste sur le comportement du fer vis-à-vis de la corrosion dans de l'eau de pluie contenant de l'acide sulfurique, ainsi que la résistance du revêtement d'aluminium réalisé par la projection arc électrique sur l'acier au carbone en suivant la concentration de ce fer.

II.1.1 Matériaux

Un traitement thermique a été réalisé sur un acier au carbone comme étant un substrat revêtu par de l'aluminium pur.

- **Substrat** : L'acier utilisé dans cette étude est un acier S235 JR EN10025-2 laminé à chaud d'épaisseur de 2mm.

Sa composition est C=1,7% ; Mn=1,4% ; P=0,03%, S=0,035% , Cu=0,55%, N=0,012%

- **Aluminium**

Il s'agit d'un aluminium pur sous forme de fils introduits dans le pistolet de la projection fourni par l'entreprise Algérie Métallisation située à Hamadi (Alger).

II.1.2 Préparation des échantillons

Une préparation des échantillons a été faite pour les échantillons traités et non traités ;

A .Acier au carbone (sans traitement)

Les échantillons utilisées sont découpés à partir des plaques rectangulaires de 20 mm×15 mm et d'une épaisseur de 2 mm.

Elles sont ensuite percée d'un trou de 2 mm de diamètre.

- **Polissage mécanique**

Le polissage est effectué pour les échantillons en acier purs à l'aide d'une polisseuse de marque Struers Labopol-5 (voir la figureII.1).

Les échantillons sont polis manuellement au moyen de disques abrasifs en carbure de silicium (SiC), de grade progressif (**600,800, 1200 et 2000**) montés sur des tourets de polissage dont la vitesse est d'environ **500 tr/min** jusqu'à l'obtention d'un bon état de surface, suivi d'un polissage de finition avec un tissu en feutre imprégné de poudre d'alumine (**Al₂O₃**) pour atteindre une rugosité dite 'poli-miroir'.

La figure (II. 1) illustre une polisseuse automatique



Figure II.1 : Polisseuse mécanique.

b. Acier revêtu par de l'aluminium

La plaque d'acier utilisée est de forme rectangulaire de dimensions (20 x 15 cm) et de 2 mm d'épaisseur.

Une préparation de surface préalable de la plaque est nécessaire, par un polissage mécanique puis un grenailage avec des grains de fonte (figure 2).



Figure II .2 : Plaque d'acier grenillée avec des grains de fonte (à droite) et une plaque traitée par l'aluminium (à gauche).

Ce grenailage est réalisé afin d'obtenir une rugosité moyenne ($R_a : 4 \text{ à } 6 \mu\text{m}$) à la surface du substrat, pour avoir une meilleure adhérence du dépôt.

- **Traitement de surface par projection arc**

La projection à arc électrique a été réalisée au sein de l'entreprise Algérie Métallisation par un appareil **ARCSPRAY 234**, à l'aide d'un pistolet de projection.

La figure suivante représente un pistolet de projection :



FigureII.3 : Pistolet de projection à arc électrique « Arc spray 234 ».

Le tableau II.1 résume les conditions opératoires réalisées sur différents échantillons.

Tableau II.1: Condition de la projection arc.

Pression de projection	90 bars
Tension du générateur	40V
Intensité de courant	100A
Distance de projection	150 mm
Angle de tir	90°
Diamètre des fils	1,6mm

L'arc électrique est créé à la sortie de la buse par le contact entre les deux fils d'aluminium. Par balayage sur toute la surface de la plaque d'acier plusieurs fois par le pistolet.

Toute fois, le fil fondu est déposé en plusieurs couches balayées sur toute la surface de la plaque du substrat.

Ensuite, cette plaque est découpée en éprouvettes rectangulaires (**15mm x 10mm**) et percées d'un trou de **2 mm** de diamètre puis elles sont nettoyées aux ultrasons dans un bain d'acétone pendant **1min à 20°C**.

II.1.3 Milieu de la corrosion

L'eau de pluie utilisée dans cette étude présente notre milieu corrosif, collectée dans la région de Tizi Ouzou.

L'analyse de cette eau de pluie a été effectuée au sein de l'agence nationale des ressources en eau (ANRH située à Bir Mourad Raïs Alger) par un auto analyseur à flux continue, sa composition chimique est donnée dans les tableaux II.2 :

Tableau II.2: Tableau donnant la composition de l'eau de pluie

Paramètres physico - Chimiques	Résultats "R"	Valeur maximale Admissible
pH	5,86	6,5 <R< 8,5
Conductivité (ms/cm)	0,22	2,80
Turbidité eau brute (ntu)		2,00
Turbidité eau déc. (ntu)		-
Résidu sec à 110° (mg/l)		2000
Minéralisation globale (mg/l)	Résultats "R"	Valeur maximale admissible
Calcium Ca ⁺⁺	17	200,00
Magnésium Mg ⁺⁺	15	150,00
Sodium Na ⁺	12,0	200,00
Potassium K ⁺	1,00	20,00
Chlorure Cl ⁻	45	500,00
Sulfate SO ₄ ⁻⁻	20	400,00
Bicarbonate HCO ₃ ⁻	70	-
Carbonate CO ₃ ⁻⁻	0,00	-
Silice SiO ₂	3,50	-
TH (°F)	11	-
TAC (°F)	6	-
TA (°F)	0	-
Paramètres de pollution (mg/l)	resultats "R"	Valeur maximale Admissible
Ammonium NH ₄ ⁺		0,50
Nitrite NO ₂ ⁻		0,10
Nitrate NO ₃ ⁻	4,50	50,00
O. Phosphates PO ₄ ³⁻		0,50
Fluorure F ⁻		1,50
Matières Organiques (mg/l O ₂)		3,5

II.1.4 Tests d'immersion dans la solution corrosive

La solution corrosive a été préparée par l'eau de pluie avec une fixation du pH du milieu en différentes valeurs (**3, 4 et 5**), par l'ajout de l'acide sulfurique (H_2SO_4 0,1M) dans des flacons en verre, ainsi qu'une solution témoin de l'eau de pluie.

Ensuite, les échantillons sont suspendus à l'aide d'un fil de pêche.

Ces essais sont réalisés pour les deux types d'échantillons (avec et sans traitement).

La figure II.4 représente la photo du dispositif expérimental d'immersion :



Figure II.4 : Photo du dispositif expérimental de l'immersion.

II.1.5 Mesure du pH

Le pH est mesuré avec un pH mètre (figure II.4).Ce montage comprend une sonde (constituée d'électrodes).

La valeur du pH est affichée par l'appareil juste après avoir plongé cette sonde dans la solution



Figure II.5: pH mètre.

II.1.6 Mesure du Conductance

La Conductance est mesurée avec un conductimètre (figure II.5). Le pH est resté constant .



Figure II.6 : Conductimètre

II.1.7 Evaluation de la perte du poids

Après la préparation des échantillons (avec et sans traitement thermique), une première pesée dite à blanc (m_0) a été prise à l'aide d'une balance de précision numérique.

De plus, les échantillons immergés dans la solution corrosive sont pesés quotidiennement pendant **4 semaines** pour évaluer la progression de la corrosion en fonction du temps.

La perte du poids est mesurée par le calcul de la variation de la masse moyenne pour chaque type d'échantillon par unité de surface de l'éprouvette :

$$\Delta m = \frac{m_0 - m_f}{s}$$

Avec

m_f : Masse finale après immersion qui correspond à un temps donné ;

m_0 [mg]: Masse initiale qui correspond au poids avant immersion ;

S [cm²]: Surface de l'éprouvette.

II.8. Spectrophotométrie d'Absorption Atomique (SAA)

La Spectrophotométrie d'Absorption Atomique consiste à déterminer la concentration en fer présents dans les différentes solutions.

En effet, le suivi de la concentration des ions du fer a été fait par des prélèvements de **2ml** pour chaque solution en fonction du temps. Par la suite, des dilutions ont été effectuées de dix fois, avec une filtration des échantillons.

Ces solutions sont analysées par la SAA au sein de laboratoire de Génie de Procédés à l'Université de Laghouat.

Une série de solutions étalons à différentes concentration respectivement de **1, 2, 3, 5, 8 ppm** ont été préparé afin de tracer une courbe d'étalonnage représentée dans la figure **II.8**:

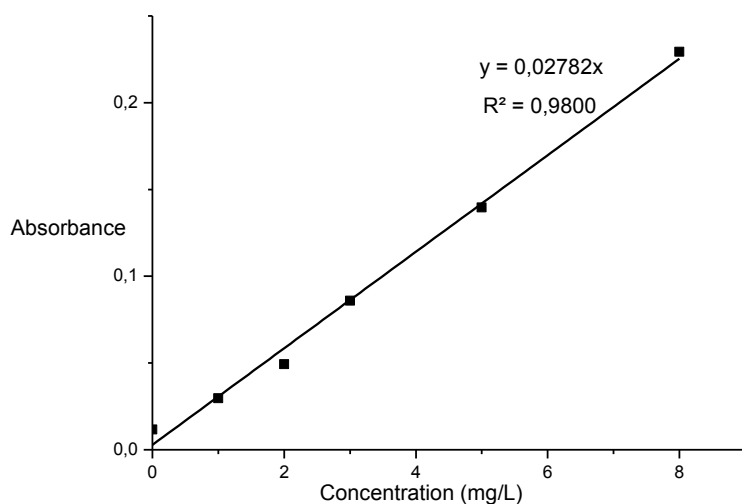


Figure II.7 : Courbe d'étalonnage du fer.

Chapitre III

Résultats et discussions

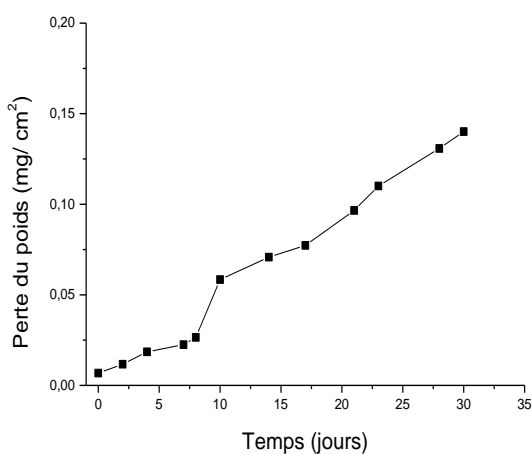
Dans ce chapitre nous présenterons les résultats obtenus par les différentes techniques (perte du poids, SAA et la conductivité) et leur interprétation.

III.1 Perte du poids

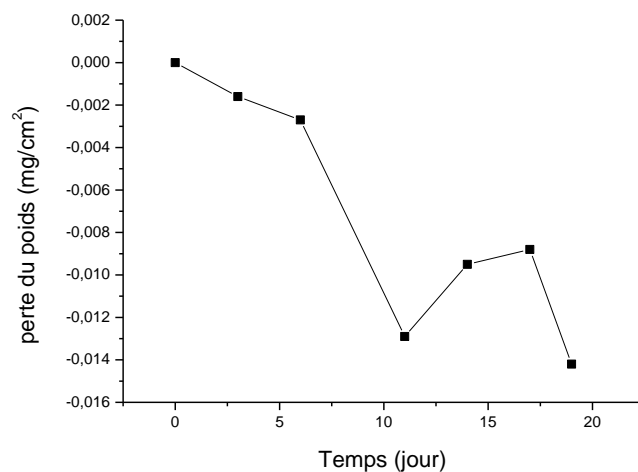
a. Echantillons immergés dans une solution contenant de l'acide sulfurique à différents pH

Les figures III.1 à III.3 représentent les résultats de la perte de poids en fonction du temps dans H_2SO_4 :

➤ à pH=3



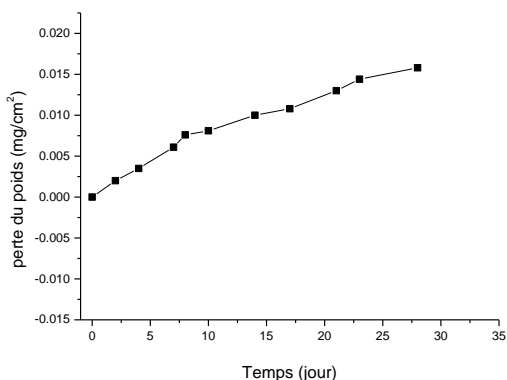
Acier non traité



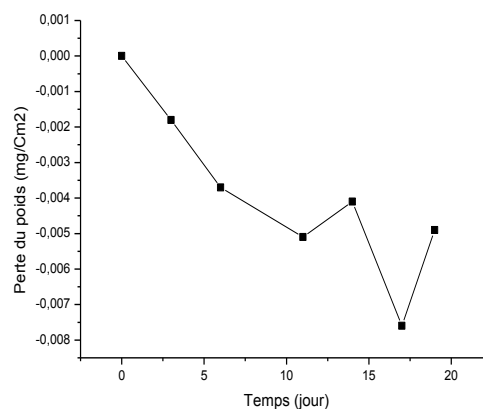
Acier traité

Figure III.1 : Perte du poids d'acier traité et non traité dans H_2SO_4 à pH=3

➤ à pH=4



Acier non traité



Acier traité

Figure III.2 : Perte du poids d'acier traité et non traité dans H_2SO_4 à pH=4

➤ à pH=5

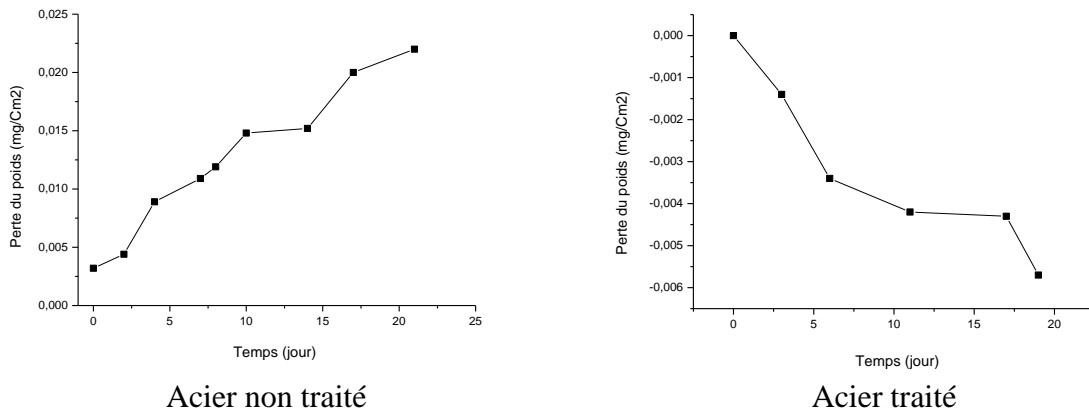


Figure III.3 : Perte du poids d'acier traité et non traité dans H₂SO₄ à pH=5

b . Immersion dans une solution de l'eau de pluie (témoin)

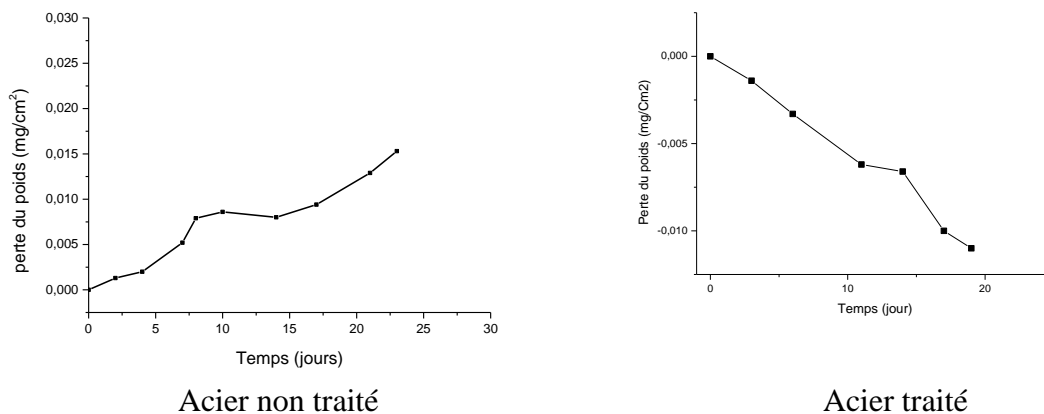


Figure III.4: Perte du poids d'acier traité et non traité de témoin

La même allure des courbes est enregistrée pour tous les pH, une croissance dans le cas du fer non traité contrairement à celui de l'aluminium, une diminution est observée.

III.1.1 Discussion des résultats de perte de poids

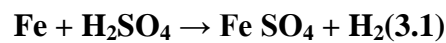
a. Echantillons immergés dans une solution contenant H₂SO₄

D'après les courbes, on a remarqué pour le cas de l'acier non traité, une augmentation de valeurs de perte de poids ($\frac{\Delta m}{s}$) dans le pH = 3 et pH = 4. Toutefois, un gain de poids pour le cas de l'acier traité.

En revanche, dans le cas de l'acier non traité et pour le pH = 5, une augmentation dans les valeurs de $\left(\frac{\Delta m}{s}\right)$ pendant trois semaines, à l'exception des jours 23 et 30 il y a une diminution de $\left(\frac{\Delta m}{s} = 0,0162 \text{ et } 0,0045 \text{ mg/cm}^2\right)$ respectivement, mais un gain de poids a été remarqué dans le cas de l'acier traité.

L'acier est très sensible à l'action du soufre quel'aluminium,ce qui confirme les résultats trouvés par la perte du poids en comparant entre l'acier traité et non traité au même pH [24].

La réaction globale qui se déroule d'un milieu contenant l'acier et l'acide sulfurique conduit à la dissolution du fer et à la formation de sulfate de fer selon l'équation suivante[25] :



Cependant, le produit de corrosion formé d'après l'étude [26] par la même méthode de projection arc de l'acier sur de l'aluminium est Fe_2O_3 .

b. Echantillons émergés dans une solution contenant l'eau de pluie (témoin)

Un essai à blanc a été effectué pour les deux types d'acier traité et non par immersion des échantillons dans l'eau de pluie sans l'ajout d'acide sulfurique(H_2SO_4).

Une très faible variation du poids des échantillons revêtus par l'aluminium dans la solution témoin, contrairement à ceux qui ne sont pas revêtus (valeur maximale est **0.0256 ppm/cm²**).

Ce qui interprète l'empêchement de la dissolution des ions du fer à travers la couche du dépôt.

III.2 Conductance

Un suivi de la conductance a été effectué en fonction du temps, le résultat obtenu est donné dans la figure suivante.

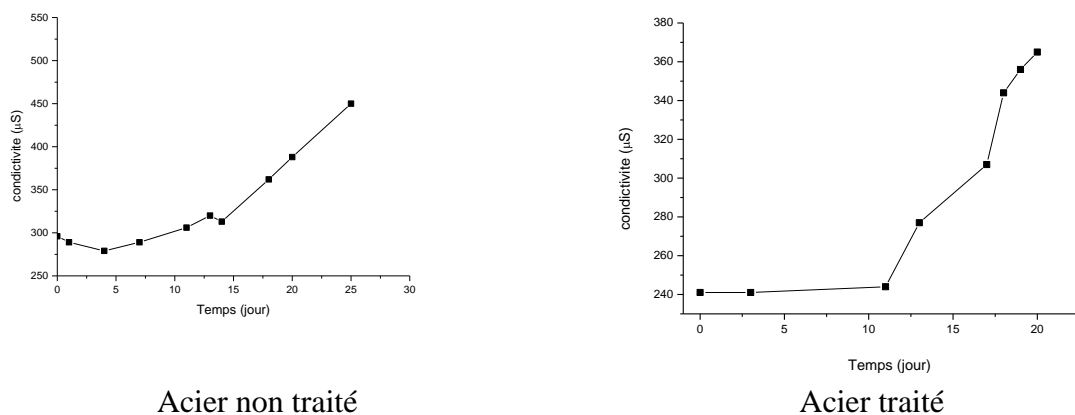


Figure III.5 : Conductance d'acier traité et non traité en fonction du temps.

III.2.1 Discussions des résultats de la conductence

D'après les courbes, on constate que dans le cas de l'échantillon de l'acier non traité, une augmentation dans la conductivité au cours du temps jusqu' à une valeur de **320 μ s** puis une légère diminution dans le 14^{ème} jour suivi d'une croissance jusqu' à la valeur de **521 μ s**.

En revanche, dans le cas d'échantillon revêtu par l'aluminium, nous avons remarqué une présence d'un palier dans les premiers jours (à 10^{ème} jour environ) à une valeur de **240 μ s**, puis une forte croissance de la Conductence dans les jours suivants jusqu'à une valeur de **380 μ s**.

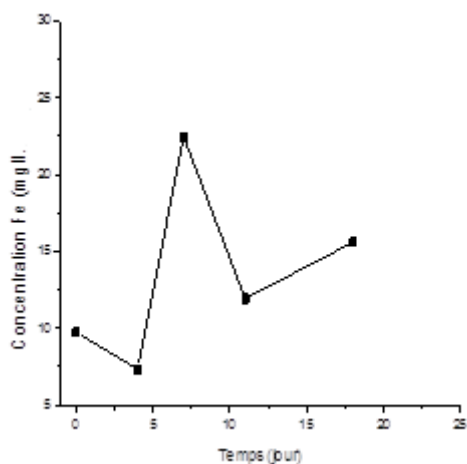
Sachant que l'augmentation de la Conductence s'explique par le passage continu des ions dans la solution.

La stabilité dans le cas de l'échantillon revêtu revient à la présence de la couche d'aluminium projeté sur le substrat qui résiste à l'attaque de H_2SO_4 . Au-delà de 10j, l'augmentation de la Conductance est due à l'attaque de ce dépôt d'aluminium.

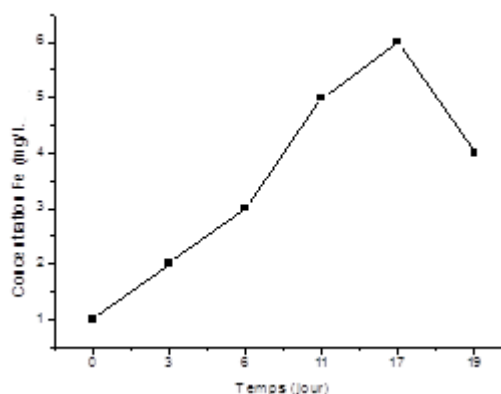
III.3 Spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA)

Les figures III.8 à III.10 représentent la variation de la concentration en fonction du Temps dans H_2SO_4 :

➤ à pH témoin



Acier non traité



Acier traité

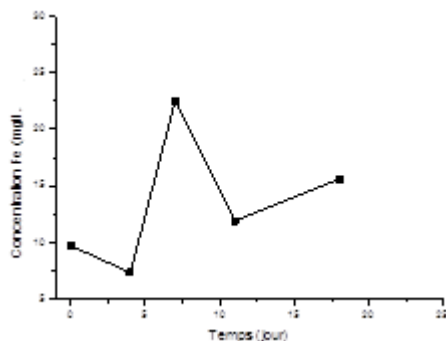
Figure III.6: Résultat de l'analyse par spectrophotométrie d'absorption atomique d'Acier traité et non traité de témoin.

Pour la solution de l'eau de pluie sans ajout de H_2SO_4 , la variation de la concentration du fer dans le cas de l'échantillon traité par l'aluminium, augmente jusqu'à environ **6 ppm**, par

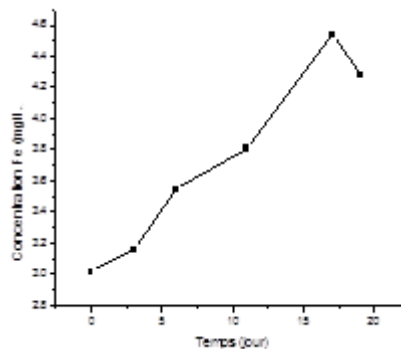
contre, pour celui qui n'est pas revêtu on remarque une allure qui n'est homogène durant les 20 jours d'immersion comprise entre **10 et 25 ppm**.

En absence de la solution acide, le dépôt d'aluminium dure plus qui joue le rôle d'une barrière pour la dissolution des ions du fer.

➤ à pH=3



Acier non traité

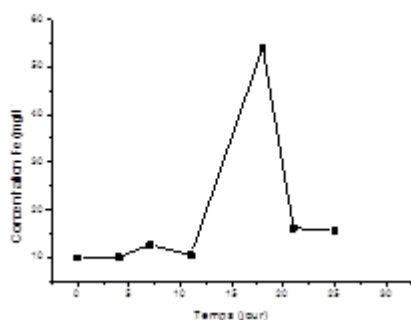


Acier traité

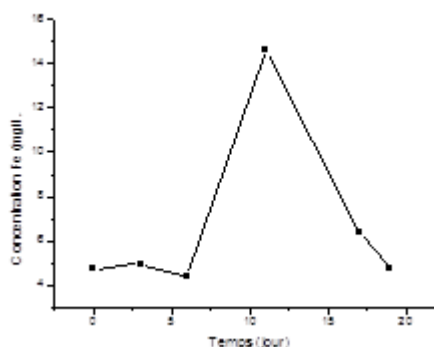
Figure III.7: Résultat de l'analyse par spectrophotométrie d'absorption atomique d'Acier traité et non traité dans H₂SO₄ à pH=3

A pH=3, les valeurs des ions du fer sont faibles dans les cas du fer revêtu par l'aluminium (jusqu'aux **4,5ppm**) contre **25 ppm** dans le cas du fer, revient à l'efficacité du dépôt en cette période.

➤ à pH=4



Acier non traité



Acier traité

Figure III.8 : Résultat de l'analyse par spectrophotométrie d'absorption atomique d'Acier traité et non traité dans H₂SO₄ à pH = 4

A ce pH nous remarquons la même allure dans les deux types (traité et non traité) :

- Une stabilité de la concentration dans les cinq premiers jours ;
- Une augmentation de la concentration de ions du fer jusqu'aux 10 jours ;
- Une diminution après 15 jours.

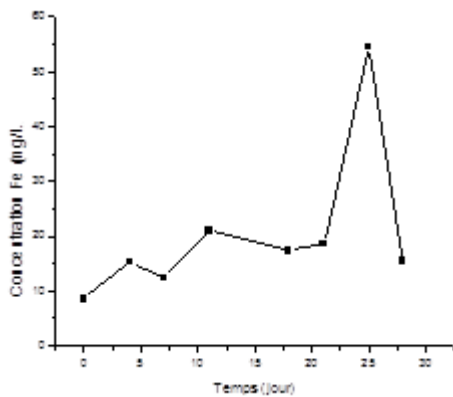
En revanche, la gamme de cette concentration n'est pas la même dans les deux cas :

- Dans les cinq premiers jours, la concentration est de l'ordre de **10 ppm** pour le fer contre **5 ppm** pour l'aluminium.
- Après 10 jours l'augmentation arrive jusqu'aux **50 ppm** pour le fer et **14 ppm** pour celui d'aluminium.
- A vingt jours une descente remarquable de cette concentration explique l'oxydation des ions de fer dans la solution.

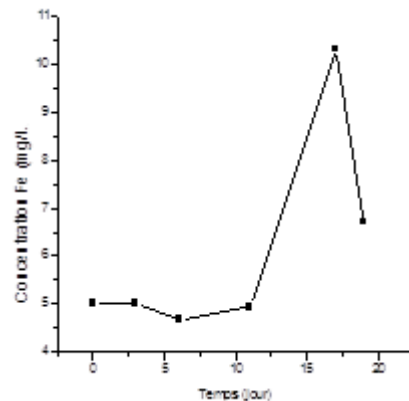
D'après ce tracé on constate que la concentration des ions du fer est importante dans le cas des échantillons d'acier par rapport a ceux revêtus par de l'aluminium.

Donc nous pouvons prédire que l'aluminium joue un rôle protecteur face à la solution acide.

➤ à pH=5



Acier non traité



Acier traité

Figure III.9: Résultat de l'analyse par spectrophotométrie d'absorption atomique d'Acier traité et non traité dans H₂SO₄ à pH= 5

III.3.1 Discussions des résultats de la SAA

a. Echantillons immergés dans un solution contenant H_2SO_4

La réaction électrochimique qui a été déroulée dans un milieu corrosif avec l'immersion d'acier, est obtenue par une libération des ions du fer dans cette solution, cette réaction entraînant donc une dissolution du métal.

A pH=5, l'évolution de la concentration des ions du fer est plutôt croissante, notamment pour les deux cas des échantillons.

Pour le cas du fer non revêtu d'aluminium, une augmentation de l'ordre de **20 ppm** contrairement à celui d'aluminium qui est d'environ de 5 ppm jusqu'au 10ème jour, suivie d'un saut de la concentration arrivant à **10 ppm** au bout de la deuxième semaine. Ceci est expliqué par la résistance du dépôt d'aluminium vis-à-vis la solution corrosive durant les dix premiers jours, au delà de cette période une rupture de cette couche.

Les résultats obtenus à partir des courbes de la spectrophotométrie d'absorption atomique précédentes montrent l'efficacité du traitement à une durée d'environ deux semaines, un éclatement de ce revêtement est probable. Pour confirmer cette proposition, il est nécessaire d'effectuer d'autres analyses notamment le MEB et DRX.

D'après l'étude qui a été menée sur le comportement du fer revêtu par l'aluminium [26], nous trouvons de même que les valeurs des ions du fer sont très importantes pour pH =3 que pour les deux autres.

Conclusion générale

Au cours de ce travail, nous avons suivi l'étude du comportement de l'acier au carbone à la corrosion avant et après traitement par la projection arc d'aluminium, immergé dans l'eau de pluie acidulée avec de l'acide sulfurique (H_2SO_4).

Les résultats nous ont permis de déduire la perte du poids de l'acier en fonction du temps ainsi que la dissolution des ions du fer dans différents pH.

Nous avons étudié l'évolution de la conductivité des eaux de pluies en fonction du temps.

Les résultats obtenus ont permis de déceler l'effet accélérateur du pH de la solution sur la dissolution de l'acier.

- Etude de l'efficacité du traitement de la projection arc durant les deux premières semaines a savoir :
- Une évolution négative dans tout les pH étudiés dans le cas du fer revêtu par l'aluminium qui traduit un gain du poids.
- En revanche, une croissance positive dans la variation de la masse en fonction du temps expliquée par la perte du poids du fer non traité.

Cette variation de la masse pour l'acier traité avec de l'aluminium est due à la réactivité de l'aluminium en lui attribuant une bonne affinité à l'oxygène, ce qui permet la formation d'une pellicule d'oxyde d'alumine (Al_2O_3) [7].

La conductance pour l'acier traité avec l'aluminium est inférieure à celle de l'acier pur qui sont **240** et **521 μ s** respectivement.

D'après les résultats de la SAA, une corrélation entre la perte de masse et la dissolution ionique, avec des concentrations minimales pour le cas de l'acier traité durant les dix premiers jours et qui augmentent par la suite. Ceci est interprété par la probabilité de l'éclatement de la couche du dépôt d'aluminium.

A défaut de quelques techniques de caractérisation comme DRX, nous n'avons pas pu déterminer le produit de corrosion formé.

RECOMMANDATION

A la lumière des résultats obtenus, il est recommandé de bien renforcer ce type de traitement par l'augmentation de nombre d'impasse de projection afin d'améliorer sa qualité de résistance vis-à-vis la corrosion.

Il est nécessaire de compléter l'étude par d'autres techniques de caractérisations notamment EDAX, DRX et MEB.

Références bibliographiques

- [1] M. Benarioua. Mémoire de Magister. Université de HADJ LAKHDAR BATNA (2013).
- [2] Andrews, K & Bilodeau, M, 2002. Les pluies acides, <http://www.cybersciences.com> (2015).
- [3] <http://www.ec.gc.ca/eau-water/default.asp?lang=en&n=FDF30C16-1>. (2015).
- [4] Ogilvie, K. B., l'abécédaire des pluies acides. 2^{ème} édition. Pollution probe (2006).
- [5] <http://www.ec.gc.ca/pluiesacides/acidfact.html>. (2015).
- [6] R.J. Beamish, Loss of fish population from unexploited remote lakes in Ontario. CANADA as consequence of atmospheric fallout of acid. *water res.* 8:85_95 (1974).
- [7] F.Z. Mennad, mémoire de Master; Etude de corrosion de l'acier API5CT GradN 80 dans des puits d'injection d'eau par l'inhibiteur N-(2-aminoéthyl) Université KASDI MERBEH OUARGLA (2015).
- [8] R. Habati. mémoire Master ; Etude de la corrosion des métaux les pluies acides; Université AMAR TELIDJI LAGHOUAT (2014).
- [9] K. Gharbi; mémoire de Master ; Etude de corrosion et protection des équipements de production du gaz brut à HASSI R'mel Université Kasdi Merbah Ouargla (2015).
- [10] J. J. Lamoureux, "Précis de corrosion", Editions MASSON, Paris (1994).
- [11] D. Landolt. "Corrosion et chimie de surface des métaux", traité des Matériaux, Presses Polytechniques et Universitaires Romande, 12, (2003).
- [12] J. Leconte, " Tuyauterie: protection contre la corrosion", Technique de l'ingénieur, traité Génie mécanique, A830, (1981).
- [13] J. Leconte, " Tuyauterie: protection contre la corrosion", Technique de l'ingénieur, traité Génie mécanique, A830, (1981).
- [14] C. Elichegaray, La pollution atmosphérique ambiante en France: source, surveillance, Principaux effets et mesures préventives, *Revue Francophone des Laboratoires*, 23-27, (2006)
- [15] Centre d'Enseignement et de Recherche sur l'Environnement Atmosphérique.
6-8 Avenue Blaise Pascal, Cité Descartes, 77455 Champs sur Marne.
- [16] A. Prôner, Revêtements par projection thermique, *Techniques de l'Ingénieur*, Vol(MD3), M1645, pp11-12.
- [17] E. Pfender, Fundamental Studies Associated with the Plasma Spray Process, *Thermal Spray, Advances in Coatings Technology*, (Ed.) C.C Berndt, (Pb.) AS International, Materials Park, Ohio, USA. pp1-10 (1992).
- [18] P. Fauchais, A. Vardelle, B. Dussoubs, Quo Vadis Thermal Spraying, *Thermal Spray Technology*, Vol.10 (No.1), pp44-66, (2001).
- [19] Air Products and Chemical, Inc: www.thermal-spray-basics.airproducts.com

- [20] Thermal Spraying: Practice, Theory and Application, Committee on Thermal Spraying, American Welding Society, Miami, USA, pp3-12, (1985).
- [21] M. L. Thorpe, Thermal Spray Applications, Advanced Materials and Processes, Vol. 10, pp69-75, (1988).
- [22] www.gordonengland.co.uk
- [23] TAFE in corpora ted, Model Arc jet 9000, Arc Spray System, Concord, N.H (USA),1995
- [24] C. VARGEL, corrosion de l'aluminium, 1^{er} Edition, Dunod, Paris, (1999)
- [25] F.ROPITAL, corrosion et dégradation des matériaux métallique, IFP Publications, EDITION Technique, Paris, (2009)
- [26] F AHNIA Thermally sprayed Al / MO coatings on industrial steel E 335 and effects on electrochemical parameters in simulated acid rain. JOURNAL of ALLOYOS AND COMPOUNDS .JALCON40017, (2016).