

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES



Faculté des Sciences de l'Ingénieur

Thèse de Doctorat

Présentée par :

Mme. Brahimi Née Ziouche Aicha

En vue de l'obtention Du Diplôme de **DOCTORAT en Sciences :**

Filière : Sciences et Génie des Matériaux

Option : Physique des Matériaux

ELABORATION ET CARACTERISATION DES COUCHES MINCES SUR LES ACIERS PAR LES METHODES NON DESTRUCTIVES

Devant le jury composé de :

BLIZAK Salah	Maitre de conférences A	U.M.B.B	Président
BENSOUICI Fayçal	Maitre de conférences A	U.M.B.B	Examineur
BENKHEDA Younes	Professeur	U. Blida	Examineur
YOUSFI Hamid	Professeur	ENP	Examineur
ZERGOUG Mourad	Directeur de Recherche	CRTI	Encadreur
ABAIIDIA Seddik El Haq	Professeur	U.M.B.B	Co-Encadreur

Année universitaire : 2017/2018.

REMERCIEMENTS

Mes travaux de thèse ont été réalisés au niveau du centre de recherche en technologies industrielles- CRTI Chéraga en partenariat avec l'unité de recherche des matériaux, Procédés et environnements-URMPE, université de Boumerdès.

Premièrement, je tiens à remercier tous les membres de mon jury. Tout d'abord, Monsieur BLIZAK Salah, Président du jury, Maitre de conférences A à l'université de Boumerdès, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury.

Monsieur BENSOUICI Fayçal, Maitre de conférences A à l'université de Boumerdès, pour l'honneur qu'il m'a fait pour sa participation à mon jury de thèse en qualité de rapporteur de mon travail, pour le temps consacré à la lecture de cette thèse.

Monsieur BENKHEDDA Younes, Professeur à l'université de Blida, pour sa participation à mon jury de thèse en qualité d'examineur de mon travail et pour toutes remarques intéressantes qu'il m'a faites.

Monsieur YOUSFI Hamid, Professeur à l'école nationale polytechnique-Alger, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant d'être membre de mon jury de thèse. Je tiens à l'assurer de ma profonde reconnaissance pour l'intérêt qu'il porte à ce travail.

Monsieur ZERGOUG Mourad et Monsieur ABAIDIA Seddik El Haq, Je les remercie tous deux pour la confiance qu'ils m'ont témoigné en acceptant la direction scientifique de mes travaux et pour avoir consacré beaucoup de leur temps à me suivre et à m'orienter durant toutes ces années.

Je remercie Mr HADDAD Ahmed, Mr BADJI Riad, Mr BOUCHEROU Nacer et Melle ALLAG Aicha, qui ont toujours eu les bonnes idées et a partagé leurs connaissances scientifiques enrichissantes, et aussi pour leur soutien permanent pour mes travaux de recherches que sur le plan humain.

Je tiens également à exprimer ma reconnaissance à Melle Zoubiri Nabila, Mme MESSADI Narimene, Mme HAMIDI Houda et Mr GHERRAS Bilal pour leur aide et soutien permanent.

A titre plus personnel, Je remercie chaleureusement mon Mari, pour la grande patience, l'encouragement son soutien moral ininterrompu et ses nombreux conseils tout le long de ma thèse.

Finalement je remercie mes parents, ma famille et mes amis pour leurs soutiens qui m'a été bien utile durant ma thèse.

Résumé

Le but de cette étude est l'évaluation et la caractérisation par les méthodes non destructives, les courants de Foucault et les courants de Foucault pulsés, l'effet des traitements thermiques sur des aciers faiblement alliés et des aciers inoxydables duplex ainsi que sur des couches minces élaborés par électrodéposition.

Des caractérisations structurales par microscope électronique à transmission (MET), des caractérisations mécaniques (dureté, résilience,...) et électrochimiques ont été effectuées sur les aciers traités.

Les couches minces protectrices contre la corrosion sont élaborées à partir d'un bain de nickel et de l'alumine avec une variation de la quantité d'alumine de 5-20g / l. La morphologie de la surface et la microstructure des revêtements Ni-Al₂O₃ ont été déterminées au moyen de la microscopie électronique à balayage (MEB) et de la diffraction des rayons X (XRD). Les résultats obtenus de la mesure de la dureté par nano-indentation, la mesure de l'épaisseur et les essais électrochimiques ont abouti à une augmentation de la résistance à la corrosion lorsque la quantité d'alumine augmente. Il a été trouvé une bonne corrélation entre les résultats obtenus à partir des essais non destructifs et les méthodes traditionnelles.

Mots clé : Corrosion, revêtement, traitement thermique, contrôle non destructif, couches minces.

Abstract

The aim of this study is to evaluate and to characterize by the nondestructive methods, the eddy currents and the pulsated eddy currents, the effect of the heat treatments on steels low alloy and stainless steels duplex and applied on anticorrosive coating thin film elaborated by electrodeposition, compare the results regarding the advantages and disadvantages of each one of these inspection techniques. Structural characterizations by electron microscope with transmission (MET), of the mechanical characterizations (hardness, impact charpy...) and electrochemical were carried out on treated steels.

The Protective coating was prepared by electrodeposition from chloride electrolyte containing nickel and alumina. A variation of amount of alumina from 5-20g/l was elaborated. Surface morphology and microstructure of Ni-Al₂O₃ coatings were determined by means of scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD). Nano indentation hardness measurement, thickness measurement and electrochemical tests were improve that the corrosion resistance and the mechanical proprieties increase when the amount of alumina increase. It was found a good correlation between the results obtained from the nondestructive testing and the traditional methods.

Key Word: Corrosion, Coating, heat treatment Nondestructive testing; thin film.

ملخص

الهدف من هذه الدراسة هو تقييم قدرة اثنين من التقنيات غير المدمرة: تيار الدوامة ونبض الدوامة الحالية للكشف عن التعديلات المختلفة في الركيزة المعدنية بعد المعالجة الحرارية والطلاء المضادة للتآكل ومقارنة النتائج المتعلقة بالمزايا وعيوب كل من تقنيات التفتيش هذه. وأعدت الأغشية الرقيقة المقاومة للتآكل بواسطة الطلاء الكهربائي من حمام النيكل والألومينا مع تغيير في كمية الألومينا من 5-20 غرام / لتر. تم تحديد مورفولوجيا السطح والهيكل المجهرى للطلاء نيكل-الألومينا باستخدام المجهر الإلكتروني والحيود بالأشعة السينية النتائج التي تم الحصول عليها من قياس نانو المسافة البادئة صلابه، قياس سمك والاختبارات الكهروكيميائية تضمن أن زيادة في مقاومة التآكل مع زيادة كمية الألومينا. تم العثور على علاقة جيدة بين النتائج التي تم الحصول عليها من الاختبارات غير المدمرة والطرق التقليدية.

الكلمات المفتاحية: التآكل، الطلاء، التقنيات غير المدمرة، الأغشية الرقيقة

INTRODUCTION GENERALE	01
 CHAPITRE I	
GENERALITES SUR LES ACIERS FAIBLEMENT ALLIES ET LES ACIERS INOXYDABLES	
Introduction	04
I-1- Acier faiblement allié à haute limite élastique (HLE)	04
a) I-1-2- Les catégories et les spécifications des aciers à HLE	05
a- Les aciers Micro-Allies Ferrito- Perlitique	05
b- Les aciers Perlitiques de construction laminée	06
c- Les aciers A Ferrite Aciculaire	07
d- Les aciers à double phase (DUALE PHASE)	08
e- Les aciers de forme d'inclusion contrôlée	09
I-1-2- Influence des éléments d'addition sur les propriétés des aciers éléments de micro-alliages	09
a- Titane	09
b- Niobium	10
c- Vanadium	10
I-2- Les aciers inoxydables	10
I-2-1- Elements α -genes, γ -genes	11
a- Eléments α -genes	11
b- Eléments γ -genes	11
I-2-2- Diagramme d'équilibre de phase	11
a- Système Fer-Chrome	11
b- Système Fer-Chrome-Nickel	12
I-2-3- Influence des éléments d'alliages	13
- Le Chrome	13
- Le molybdène	13
- Le Silicium	13
- Le Vanadium	13
- Le titane	13
- Le niobium	13
- Le Nickel	13
- Le Manganèse	14

SOMMAIRE

- Le Cuivre	14
- Le Carbone	14
- L'Azote	14
- Le Soufre	14
I-2-4- Les différents types d'aciers inoxydables	14
a) Aciers Martensiques	15
b) Aciers ferritiques	15
c) Aciers Austénitiques	15
d) Aciers inoxydables duplex	16
I-3- Traitement thermiques	16
I-3-1- Interaction avec les traitements thermiques des aciers faiblement alliés	17
a- Traitement de normalisation	17
b- Trempe et revenu	17
c- Traitement de surface ou thermochimiques	18
d- Traitements de relaxation des contraintes	19
e- Particularités propres à chaque élément	19
I-3-2- Effet des traitements thermiques sur les transformations structurales des aciers inoxydables duplex	19
a- Transformations à température supérieure à 1050° C	20
b- Transformations à température entre 600° C et 1050° C	20
- L'austénite secondaire (γ_2)	2
- La phase sigma (σ)	21
- Le carbones et Nitrures de chrome	21
c- Transformation à température inférieure à 600° C	22

CHAPITRE II : LA CORROSION ET LES METHODES DE PROTECTION CONTRE LA CORROSION

II.1 Généralités Sur Corrosion	23
II.1.1. Définition :	23
II.1.2 Différents Types De Corrosion :	23
a) Corrosion Généralisée	23
b) La Corrosion Localisée	24
c) Corrosion Par Piqures	25

SOMMAIRE

d) La corrosion caverneuse	25
e) La corrosion intergranulaire	26
f) La corrosion sous contrainte	26
g) La biocorrosion	26
II.2- Origines des différents types de corrosion	27
II.3.Résistance à la corrosion	28
II.3.1 Passivité	28
II.4 Interprétation électrochimique	29
II.5 Lutte Et Protection Contre La Corrosion	32
II.5.1 Choix Du Matériau	33
II.5.2 Emploi D'inhibiteurs De Corrosion	33
a) Inhibiteurs Anodiques Ou Passivant	33
b) Inhibiteurs Cathodiques	33
c) Inhibiteurs Organiques	34
II.5.3. Protection cathodique	34
a- Protection par anode sacrificielle	34
b- Protection par courant imposé	35
II.5.4 Utilisation Des Revêtements	35
a) Les Revêtements Organiques	35
b) Les Revêtements Métalliques	36
II. 6. Généralités Sur L'électrodéposition	
II.6.1. Définition	37
II.6.2. Relation De Nernst	38
II.6.3. Loi De Faraday	39
II.7. Les Dépôts Electrolytiques Des Métaux Et Des Alliages	41
II.7. 1. Principe De L'électrodéposition	41
- Interface Electrode- Electrolyte	41
II.7.2 Techniques Electrochimiques De Réalisation Des Dépôts	41
a) La Voltamétrie Cyclique	41
b) Chronoampérométrie	42
II.7.3. Facteurs influant sur les Dépôts Electrolytiques	43
a) Température	43

SOMMAIRE

b) Agitation de l'électrolyse	43
c) PH du bain	43
d) La densité de courant	43
e) Conductibilité de l'électrolyte	44
f) Nature de l'électrolyte	44
g) Concentration de l'électrolyte	44
h) Métal de base	44

CHAPITRE III

LE CONTROLE NON DESTRUCTIF ET LE MAGNETISME

Introduction	45
III 1. Les Différentes Techniques De Contrôle Non Destructif	45
III.2. Contrôle Par Courants De Foucault	46
III.2.1. Principes Des Courants De Foucault	47
III.2.2. Diagramme d'impédance	50
III.2.3. Choix de la fréquence	51
III.2.4. Conductivité électrique des alliages Fe-C à l'état D'équilibre	52
III.2.5. Mesures par courant de Foucault	53
a) Mesure de diamètre de tube et épaisseur d'un conducteur plan	54
b) Mesure de revêtement isolant sur un matériau conducteur	54
c) Mesure de revêtement conducteur sur un matériau conducteur	55
III.2.6. Les capteurs à courants de Foucault	55
1- La fonction du capteur	56
2- le mode de mesure	56
III 3 Contrôle Par Courants De Foucault Pulsés	58
- Intérêt de contrôle par les courants de Foucault pulsés	60
III.4. le Magnétisme	61
III.4.1. Propriétés électriques et magnétiques des matériaux	62
a) Définition de la susceptibilité	62
b) Définition de la conductivité électrique	62
c) Définition de la perméabilité magnétique	62
III.4.2. Classification des matériaux magnétiques	63
III.4.2.1. Classification suivant le cycle d'hystérésis	63
a) Les matériaux magnétiques doux	63

SOMMAIRE

b) Les matériaux magnétiques durs	64
III.4.2.2. Classification suivant la susceptibilité	64
a- Diamagnétisme	65
b- Paramagnétique	65
c- Ferromagnétique	65
III.5 Les matériaux ferromagnétiques	66
a- A l'échelle atomique	66
b- A l'échelle cristalline	66
c- A l'échelle du grain	66
III.6. Les domaines de Weiss et les parois de Bloch	67
III.7. Hystérésis et cycle d'aimantation	67

CHAPITRE IV

APPROCHE EXPERIMENTALE ADOPTEE

Introduction	68
IV.1. Identification des matériaux étudiés	68
IV.1.1 Analyse Chimique	68
IV.1.2 Traitements thermiques	70
IV.1.3 Préparation des échantillons pour l'analyse microstructurale	70
IV.1.4. Observation au microscope optique	71
IV.2. Caractérisation mécanique	72
IV.2.1. Essais de traction et de dureté	72
IV.2.2. Essais de résilience (Charpy)	73
IV.3. Caractérisation non destructive par les méthodes magnétiques et électromagnétiques	74
IV.3.1. Magnétomètre à échantillon vibrant (VSM)	74
IV.3.2. Caractérisation par les courants Foucault classiques	72
IV.3.3. Courant de Foucault pulsés	77
- Système d'excitation	79
- Système capteur- cible	79
- Amplification	79
IV.3.4 Réalisation des capteurs	79

SOMMAIRE

IV.4. Elaboration de couches minces à base de nickel (Ni)et de nickel-alumine (Ni-Al ₂ O ₃) :	80
IV.4.2. Voltamétrie cyclique	81
IV.4.3 La chronoampérométrie	82
IV.5. Essais Electrochimique	85
IV.5 .1 Appareillage et préparation	86
a- Choix de milieux normalisés	86
b- Les électrodes	87
- Electrode de travail	87
- Électrode auxiliaire	87
- Électrode de référence	87
IV.5.2. Méthodes électrochimiques	87
a) Mesure du potentiel libre	87
b) Courbes voltampérométriques ou courbe de polarisation	88
c) Détermination de la vitesse de corrosion	89
d) Polarisation cyclique	90
e) Mesure de perte de masse	91
IV.6. Observation au microscope électronique à balayage et analyse de la composition chimique par EDS	91
IV.7. Observation en microscopie électronique en transmission	92
IV.8. Diffraction des rayons X	93
- Principe d'analyse	93
IV.9. La nanoindentation	94
- Principe	94
- Propriétés mesurées	95
Conclusion	95

CHAPITRE V RESULTATS ET INTERPRETATION

Introduction	100
V.1 Effet des traitements thermiques des matériaux :	100
V.1.1. Caractérisation microstructurale et mécaniques	100
V.1.1.1. Acier inoxydable duplex 2205	100
a) Métallographie avant traitement thermique	100

SOMMAIRE

b) Métallographie après traitement thermique	101
c) Caractérisation mécaniques	104
V.1.1.2. Aciers faiblement alliés	105
a) Métallographie avant traitement thermique	105
b) Métallographie après traitement thermique	106
c) Caractérisation mécaniques	107
V.1.2. Comportement électrochimique vis à vis la corrosion :	108
a) Acier inoxydable duplex 2205	108
b) Aciers faiblement alliés	110
V.1.3. Caractérisation magnétique	112
a) Acier inoxydable duplex 2205	112
b) Aciers faiblement alliés	114
V.1.3. Caractérisation non destructives par les courants de Foucault :	115
a) Acier inoxydable duplex 2205	115
b) Aciers faiblement alliés	116
V.1.4. Caractérisation non destructives par les courants de Foucault pulsés	118
V.2 Caractérisation des couches mince à base de Nickel (Ni) et Nickel-Alumine (Ni-Al ₂ O ₃), élaborées par électrodéposition :	120
V.2.1. Caractérisation microstructurale et mécaniques	120
V.2.1.1 Morphologie des couches élaborées par microscope électronique à balayage	120
V.2.1.2. Diffraction des rayons X (DRX)	121
V.2.1.3 Dureté des revêtements (Nanoindentation)	122
V.2.2. Analyse électrochimique	122
V.2.2.1. Substrats (Etat nu et avec revêtement de nickel)	122
V.2.2.2. Revêtements composites (Ni-Al ₂ O ₃)	123
V.2.3. Caractérisation non destructives	124
V.2.3.1. Epaisseurs des revêtements	124
V.2.3.2 caractérisation par les courants de Foucault et les courants de Foucault pulsés	124
Conclusion	126
CONCLUSION GENERALES	127
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE	131

LISTE DES ILLUSTRATIONS GRAPHIQUES :

Figure I.1: Durcissement de la solution solide de la ferrite par les éléments d'alliages	05
Figure I.2 : Acier micro allié ferritoperlitique	06
Figure 1.3: Acier perlitique de construction laminée	07
Figure 1.4: Acier de ferrite aciculaire	08
Figure 1.5 Formation d'un film passif dans les aciers faiblement alliés et les aciers inoxydables	11
Figure 1.6– Diagramme d'équilibre des alliages binaires fer-chrome	12
Figure -1.7- Coupes du diagramme ternaire fer-chrome-nickel pour des teneurs croissantes en aciers inoxydables	12
Figure 1.5. Le résultat de la nitruration d'un acier microallié livré brut de laminage	18
Figure II.1: Corrosion généralisé	24
Figure II.2: Corrosion généralisé et localisé	24
Figure II.3- La corrosion par piqures	25
Figure II.4- La corrosion caverneuse	25
Figure II.5- La corrosion intergranulaire	26
Figure II.6- La corrosion sous contrainte	26
Figure II.7- La biocorrosion	27
Figure II.8 – Représentation schématique du film passif	29
Figure II.9- Courbes individuelles et globale de polarisation en fonction de la différence de potentiel métal solution	30
Figure II.10 courbes de polarisations individuelles : a) de la réaction anodique $I_A = f(E)$ et b) de la réaction cathodique $I_K = f(E)$	31
Figure II.11 courbes anodique de polarisation d'un acier inoxydable en milieu acide : $I_A = f(E)$	32
Figure. II.12 : Schéma de montage d'une cellule d'électrolyse	38
Figure. II.13: Courbe de polarisation	39
Figure II.14 : Réactions d'oxydation et de réduction	40
Figure (II.15) : L'allure générale d'un voltaграмme et ces grandeurs caractéristiques.	42

Figure III.1 : Distribution des courants de Foucault générés par une bobine excitatrice	48
Figure III.2 Principe des courants de Foucault	48
Figure III.3 : profondeur de pénétration des courants de Foucault	49
Figure III-4: Diagramme d'impédance normalisé	50
Figure III-5: Variation de la résistivité électrique en fonction de la température.	52
Figure III-6 : Schématisation de la répartition des courants de Foucault	53
Figure III-7 : Mesure de revêtement par courants de Foucault	55
Figure III.8 : Sonde à courants de Foucault	57
Figure III.9. Analogie électrique d'un matériau a contrôlé simulant à une bobine	59
Figure III.10 : Aimantation d'un matériau ferromagnétique	67
Figure III.11 Cycle d'hystérésis typique d'un matériau ferromagnétique	68
Figure. IV.1 : Appareil d'analyse chimique à étincelle	70
Figure. IV.2 : représentation schématique des séquences des traitements thermiques utilisées	71
Figure. IV.3 : Microscope optique « ZEISS »	73
Figure IV.4 : Dimensions de l'éprouvette de traction selon Afnor NF A89-200	73
Figure. IV.5: Duromètre	74
Figure. IV.6 : Forme et dimensions de l'éprouvette de résilience	74
FigureIV.7: Schéma d'un Cycle d'Hystérésis	76
FigureIV.8 Magnétomètre à échantillon vibrant VSM	77
Figure IV. 9. Système de mesure par courants de Foucault	80
Figure IV.10. Appareil de mesure d'épaisseur par induction magnétique	78
Figure IV.11. Système de mesure par courants de Foucault pulsés	78
Figure IV.12. Pièce référence en aluminium avec défauts (différentes profondeurs)	81
Figure IV.13 PEC pour des différentes distances sonde-pièce.	82
Figure IV.14 L'amplitude de PEC en fonction de la variation de la profondeur du défaut	82
Figure IV.15 : PEC amplitude selon la variation de profondeur en aluminium.	83
Figure IV.16 : Montage d'électrodéposition	84
Figures IV.17 voltampérométrie cyclique	86
Figures IV.18 voltammogramme résultant du bain de Nickel	87

LISTE DES ILLUSTRATIONS GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figures IV.19 courant transitoire lors de l'électrodéposition de Ni	88
Figure IV.20 : Schéma du dispositif expérimental de mesure électrochimique	90
Figure. IV.21. Montage et appareil de mesures électrochimiques	91
FigureIV.22 Extrapolation de Tafel	94
Figure.IV.23. Microscope électronique a balayage de type ZEISS Gemini SEM 300	96
Figure.IV.24. diffractomètre du type BRUKER Discover D8	98
Figure.IV.25. schemas de principe de l'indentation	99
Fig.IV.22. appareil de Nanoindentation Anton Paar AE TTX	95
Figure V.1 : Microstructure de l'acier inoxydable duplex 2205 à l'état initial (agrandissement X500)	100
FigureV.3. Micrographie électronique à transmission du duplex 2205 traitée à 1150°C pendant 1 heure et vieillie à 850 ° C pendant 4 heures	102
FigureV.4. Evolution de la fraction volumique de la phase σ suite au vieillissement	103
Figure V.5 Microstructure de duplex 2205 traitée à 1150 ° C pendant 1 heure et vieillie à 950 ° C pendant 4 heures.	103
Figure V.6 Effet du traitement de vieillissement sur les propriétés mécaniques de l'acier inoxydable duplex, a) Dureté, b) Énergie d'impact	104
Figure V.7 Microstructure des trois nuances d'aciers X42 ; b ; X60 ; c : X70 (Agrandissement X500).	105
Figure V.8 Microstructure des acier faiblement alliés (X70,X60 et X42) à 750°C agrandissement X 500 a)X 70, b)X 60, C) X42	106
Figure V.9 Microstructure des acier faiblement alliés (X70, X60 et X42) à 1100°C agrandissement X 500 a)X 70, b)X 60, C) X42	106
Figure V.10 polarisation cyclique obtenue après vieillissement, a) 2h, b) 4h	108
Figure V.11 effet du traitement de vieillissement sur la vitesse de corrosion	109
Figure V.12. Courbe de polarisation potentiodynamique des aciersX70, X60 et X42 dans NaCl 3% sans traitement thermique	110
Figure V.13. Courbe de polarisation potentiodynamique des aciersX70, X60 et X42 dans NaCl 3% avec traitement thermique	110
Figure V.14 Effet du traitement de vieillissement sur le comportement on the magnétique du duplex 2205. a) 2h, b) 4h	112

LISTE DES ILLUSTRATIONS GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure V.15 Effet du traitement de vieillissement sur les paramètres magnétiques intrinsèques	113
Figure V.16: Effet du traitement de vieillissement sur l'impédance normalisé des courant de Foucault (Z/Z_0)	115
Figure V.17 : Effet du temps d'émersion sur l'impédance normalisé des courant de Foucault (Z/Z_0) à 850 °C	116
Figure V.18: Diagramme d'impédance des trois nuances, traites thermiquement	116
Figure V.19: Diagramme d'impédance des trois nuances, traites thermiquement et corrodées	116
Figure V.20: Les résultats obtenus pour les courants de Foucault pulsés appliqué sur les aciers X 70, X60 et X42 avant et après traitement thermique.	118
Figure V.21 Le Max et le min des pic des courants de Foucault pulsés (PEC) en fonction des traitements thermiques effectués.	119
Figure V. 22. La concordance entre la dureté et le max des pics des signaux des courants de Foucault pulsés appliqués sur les trois nuances d'aciers	119
Figure.V.23. Morphologie des différents dépôts élaborés a 100 μm a) Ni pur ; b) Ni-Al ₂ O ₃ ; c)	120
Figure.V.24. Spectres de diffraction des rayons X (DRX) de différentes couches élaborées a : Ni pur ; b : Ni-Al ₂ O ₃ .	121
Fig.V.25. Courbe de Tafel : a) Substrat nu ; b) revêtement nickel pur	122
Figure.V.26. Courbe de Tafel : c) X60 revêtement Ni-Al ₂ O ₃	123
Figure.V.27 Diagramme d'impédance des couches élaborées sur l'acier	124
Figure.V.28. courants de Foucault pulsés appliqués pulsés sur les couches élaborées en Nickel et Nickel-Alumine.	125
Figure.V.29 Maximum et Minimum des signaux des Courants de Foucault pulsés appliqués pulsés sur les couches élaborées en Nickel et Nickel-Alumine.	125

LISTE DES TABLEAUX : 45

Tableau III.1 : propriétés des principales méthodes de contrôles non destructifs	
Tableau IV.1: Composition chimique de l'acier inoxydable 2205	70
Tableau IV.2. Composition chimique des nuances d'aciers à haute limite élastique	71
TableaIV.3. Composition du bain de nickel	88

LISTE DES ILLUSTRATIONS GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Tableau IV.4. Les propriétés de Nickel	89
Tableau IV.5. Les propriétés de Al ₂ O ₃	89
Tableau V.1 : Concentrations relatives des principaux éléments d'alliage pour l'austénite, la ferrite, la phase sigma and et l'austénite secondaire	104
Tableau V.2: Les résultats des essais de traction sur l'acier inoxydable duplex et les aciers faiblement alliés	107
Tableau V.3 : Les résultats des essais de dureté.	107
Tableau V.4 : potentiel de piquuration et de repassivation obtenues de la polarisation cyclique.	109
Tableau V.5 : Extraction des paramètres électrochimiques de l'extrapolation de Tafel	111
Tableau V.6 : paramètres magnétiques intrinsèques des aciers faiblement alliés traités	114
Tableau V.7: Les orientations cristallographiques des différents revêtements	121
Tableau.V.8. La dureté des différents revêtements en fonction de variations la concentration d'Al ₂ O ₃	122
Tableau.V.9. Les paramètres de corrosion des substrats nu et revêtus Ni avec 0,5% Hcl	123
Tableau.V.10. Les paramètre de corrosion des revêtements Ni-Al ₂ O ₃ et Ni/Ni-Al ₂ O ₃	124
Tableau.V.11. Epaisseur de Dépôt Ni- Al ₂ O ₃ en différentes concentrations de Al ₂ O ₃ .	124

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES ACIERS FAIBLEMENT ALLIES ET LES ACIERS INOXYDABLES

Introduction :

Le Fer est un élément chimique qui ne s'obtient pas facilement à l'état pur. Lorsqu'on lui ajoute des éléments d'alliage judicieusement choisis et dosés, ses propriétés d'emploi deviennent bien plus intéressantes et variées [3].

Les métaux ferreux sont des produits de base sans lesquels une économie industrialisée moderne ne saurait exister. Les aciers (faiblement allié, fortement allié, inoxydable, ...) sont des métaux ferreux qui omniprésents et indispensables pour faire face à des besoins élémentaires tels que l'industrie pétrolière, le nucléaire, l'aérospatiale, le transport,[3]

Les aciers sont essentiellement des alliages de fer et de carbone, qui contiennent en outre certains autres éléments introduits en faibles quantités au moment de leur élaboration (dans les aciers alliés, on introduit par exemple des éléments d'alliages dans le but de modifier les propriétés des aciers de base). Dans tous les cas, la teneur en carbone des aciers est inférieure à 1,5 %. En fonction du nombre d'éléments d'alliage ajoutés au fer et de leur teneur, les aciers présentent un très grand nombre de nuances différentes. [4]

On distinguera des aciers non alliés ($\leq 1\%$ d'alliage), peu alliés (teneur de chaque élément d'alliage $< 5\%$ ou bien fortement alliés $\geq 5\%$). Ils sont en fonction de la garantie qui donne les propriétés d'usage, l'acier de base, de qualité ou les aciers spéciaux. Ces derniers sont placés dans les deux familles :

- a) Les aciers d'usages courants : Charpente, rond à béton, construction mécanique, à limite élastiques [4],....
- b) Les aciers d'usages spéciaux : Aciers à outils, aciers inoxydables, réfractaires [4]

Dans ce travail nous avons ciblé deux types d'acier :

- Les aciers faiblement alliés à haute limite élastique (HLE)
- Les aciers inoxydables duplex

I-1 Acier faiblement allié à haute limite élastique (HLE):

Les aciers faiblement alliés à haute limite élastique (HLE) sont un groupe d'aciers à faible teneur en carbone qui utilisent un peu d'éléments d'alliage pour atteindre les limites d'élasticité plus supérieures à 275 MPa en état laminé ou normalisé. Ces aciers ont de meilleures propriétés mécaniques et améliorent parfois la résistance à la corrosion que les aciers au carbone

laminés. D'ailleurs, parce que la haute limite élastique des aciers HLE peut être obtenue à basse teneur en carbone, la soudabilité des aciers HLE est comparable ou meilleure à celle des aciers doux [5].

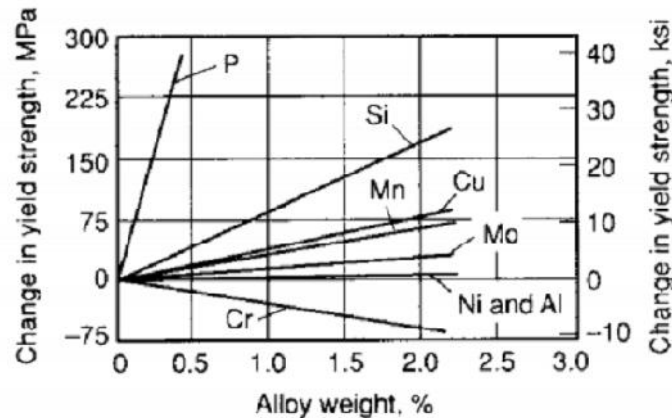


Figure I.1: Durcissement de la solution solide de la ferrite par les éléments d'alliages [4]

I.1.2 Les catégories et les spécifications des aciers à HLE :

Les aciers HLE incluent un grand nombre de nuances standards et sont conçus pour fournir des combinaisons spécifiques de propriétés telles que la résistance, la ténacité, la formabilité, la soudabilité et la résistance à la corrosion atmosphérique.

Ces aciers ne sont pas considérés comme des aciers alliés, bien que leurs propriétés désirées soient accomplies par l'usage des petites additions d'alliages. Au lieu de cela, ils sont classés comme une catégorie d'acier séparée, qui est semblable à l'acier au carbone doux laminé, avec des propriétés mécaniques rehaussées obtenues par de judicieuses additions d'alliages et des techniques de traitement spéciales tel que le laminage contrôlé.

Les aciers HLE peuvent être divisés en cinq catégories. [5]

a) Les Aciers Micro-Alliés Ferrito-Perlitique

Ces aciers emploient des additions d'éléments de micro alliage tels que le niobium et le vanadium pour augmenter la limite d'élasticité d'acier laminé à chaud sans teneur élevée de carbone et/ou de manganèse. Les propriétés des matériaux structuraux résultent de la découverte qu'une très petite quantité de niobium et de vanadium (<0.10 %) renforcent la résistance mécanique des aciers au carbone-manganèse. La teneur en carbone peut être réduite pour améliorer la soudabilité et la dureté parce que les effets de durcissement du niobium et du vanadium ont compensé la réduction de la dureté en raison de la réduction du taux de carbone (figure I.2).

Le développement des procédés de laminage couplés à la composition chimique produit une limite d'élasticité élevée accompagnée d'un abaissement progressif du taux de carbone. Beaucoup de la classe des aciers HLE micro alliés ont une basse teneur en carbone égale ou inférieure à 0.06 %, pouvant développer des limites d'élasticité de 485 MPa. La haute limite élastique est réalisée par les effets combinés de la taille de grain fin des grains de ferrite développés pendant le laminage à chaud et de la précipitation durcissant des carbures de type MC telle que TiC, NbC, VC [5].

Ces aciers peuvent également inclure d'autres éléments pour la résistance à la corrosion et le Durcissement de la solution solide, ou augmenter la trempabilité (si des produits de transformation autres que la ferrite-perlite sont désirés).

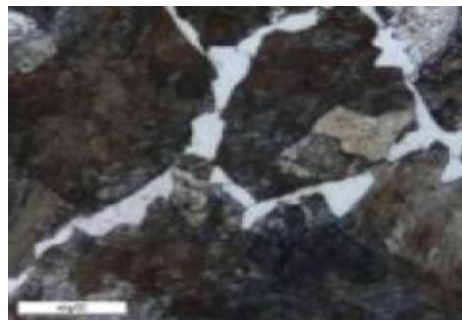


Figure I.2 : Acier micro allié ferritoperlitique [4]

b) Les Aciers Perlitiques De Construction Laminée

Les aciers perlitiques de construction laminée sont un groupe spécifique d'acier HLE ayant des propriétés mécaniques augmentées (et, dans certains cas, la résistance à la corrosion atmosphérique) sont obtenus par l'addition des quantités modérées d'un ou plusieurs éléments d'alliage. Certains de ces aciers sont des aciers en Carbone-Manganèse et diffèrent des aciers ordinaires seulement en ayant un plus grand contenu de manganèse (figure I.2). D'autres aciers de construction perlitiques contiennent un peu d'éléments d'alliage, qui sont ajoutés pour augmenter la soudabilité, la dureté, et la résilience. : Les aciers perlitiques de construction laminée sont caractérisés par des limites d'élasticités dans la gamme de 290 à 345 MPa. Ils ne sont pas prévus pour la trempe et ne devraient pas être soumis à un tel traitement. Pour certaines applications, ils peuvent être recuits, normalisés, ou soumis à un effort relaxé, ou des processus qui peuvent changer les propriétés mécaniques.

Quand ces aciers sont employés en structures soudées, le soin doit être pris dans le choix de la catégorie et dans les spécifications des détails de procédure de soudage. Certaines catégories peuvent être soudées sans préchauffage ou post chauffage. L'inconvénient de base de ces aciers

est le fait que la microstructure perlitique augmente la température de transition, mais n'améliore pas la limite d'élasticité.

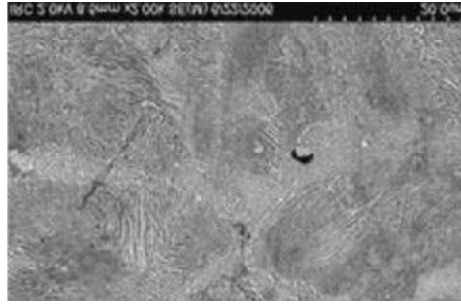


Figure I.3: Acier perlitique de construction laminée [4]

c) Les Aciers A Ferrite Aciculaire

Une autre approche au développement des aciers HLE est d'obtenir une microstructure de ferrite aciculaire très fine et de haute résistance, au lieu de la microstructure polygonale habituelle de ferrite, pendant la transformation de refroidissement des aciers à ultra bas carbone ($<0.08\% \text{ C}$) avec la trempabilité suffisante (par des additions de manganèse, de molybdène, et/ou de bore) (figure I.4). Le Niobium peut également être employé pour le durcissement par précipitation et l'affinement de grain. La différence principale entre la structure de la ferrite aciculaire (désignée également sous le nom de la bainite à faible teneur en carbone) et celle de la ferrite polygonale est que la première est caractérisée par une densité de dislocation élevée, et les grains fins fortement ovales qui ne sont pas exhibés en ferrite polygonale [6].

Les aciers de ferrite aciculaire peuvent être obtenus par trempe ou, de préférence, par le Refroidissement à l'air avec les alliages appropriés pour la trempabilité. L'avantage principal de ce type d'acier HLE est la combinaison peu commune d'une haute limite d'élasticité (415 à 690 MPa), d'une résilience mécanique élevée, et d'une bonne soudabilité. Une application importante de ces aciers est le pipeline (gazoduc, oléoduc). Les propriétés d'un acier de ferrite aciculaire laminé sont récapitulées dans la figure I.3.

L'application principale de l'acier de ferrite aciculaire implique les canalisations d'hydrocarbures dans des conditions arctiques. Cette application exige une combinaison de dureté supérieure, de haute résistance, d'excellente résistance à la fissuration induite par l'hydrogène et la soudabilité de premier ordre de champ.

Les teneurs nominales des éléments d'alliage sont 0.024 à 0.027 % C, 0.92 à 1.00 % Mn, 3.54 à 3.63 % Ni, et 0.050 à 0.055 % Nb [6].

En réponse à ces besoins, les chercheurs ont développé un acier de ferrite aciculaire dur pour le pipeline par l'optimisation du contenu de carbone et de niobium, l'addition du bore, et/ou l'application du refroidissement en ligne accélérée.

Dans ce pipeline, le contenu optimum en carbone s'étend de 0.01 à 0.05 %. En dessous de 0.01 % de carbone, les grains de la zone affectée thermiquement (ZAT) proches de la zone fondue sont fragilisés, à cause de la fissuration intergranulaire induite par l'hydrogène et de la perte de *dureté dans la ZAT*. L'addition du bore et/ou de l'application du refroidissement en ligne accélérée assure une dureté supérieure et une haute résistance, avec des caractéristiques de soudage souhaitables [7].

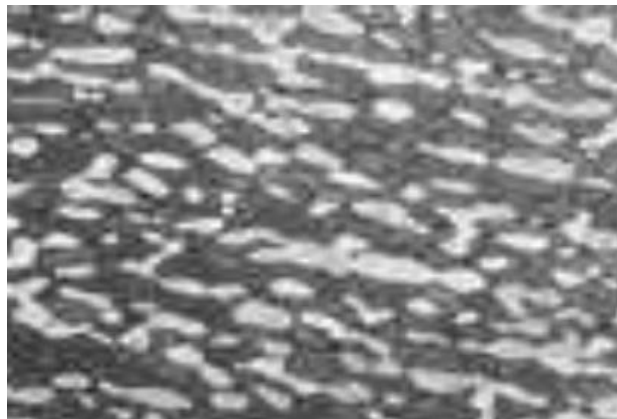


Figure I.4: Acier de ferrite aciculaire [4]

d) Les Aciers A Double Phase (Duale Phase)

Ces aciers ont une microstructure de ferrite polygonale (de 80 à 90 %) et des îles de martensite de 10 à 20 % dispersées dans toute la matrice de ferrite. Le terme de duale phase se rapporte à la prédominance dans la microstructure de deux phases, la ferrite et la martensite. Ces aciers ont une basse limite d'élasticité et une résistance à la traction approximativement de 550 MPa. Les aciers duals-phase peuvent être produits à partir des aciers à faible teneur en carbone de trois manières :

- L'austénitisation inter-critique des aciers de carbone-manganèse suivi d'un refroidissement rapide.
- Un laminage à chaud avec des éléments favorisant la formation de ferrite tel que le silicium et les éléments qui retardent la transformation, tels que le chrome, le manganèse, et/ou le molybdène.
- Le recuit continu de l'acier laminé à froid de carbone-manganèse a suivi de trempage et adoucissement [7].

e) Les Aciers De Forme D'inclusion Contrôlée

Un développement important dans les aciers HLE micro alliés est l'utilisation du contrôle de la forme d'inclusion. Les inclusions de sulfure, qui sont plastiques aux températures de laminage et ainsi s'allongent et aplatissent pendant le laminage, affectent défavorablement la ductilité dans (par l'épaisseur) la direction transversale courte. L'objectif principal du contrôle de la forme d'inclusion est de produire des inclusions de sulfure avec la plasticité négligeable même aux températures de laminage les plus élevées [4].

I.1.2. Influence Des Eléments D'addition Sur Les Propriétés Des Aciers Eléments De Micro Alliage

La teneur limite qui distingue les aciers micro alliés des aciers faiblement alliés se situe aux environs de 0,1 % C [8].

Dans le cas des aciers faiblement alliés, pour une teneur inférieure à 0,1 % C les effets des éléments métalliques en solution solide homogène sont considérés comme très faibles. Dans le cas du micro alliage, la formation de composés très fins et très nombreux modifie considérablement les microstructures et les propriétés [9].

Les éléments principaux de micro alliage sont :

- le titane ;
- le niobium ;
- le vanadium.

Le mode d'action des trois éléments retenus passe par les phénomènes de précipitation, mais avec des interactions avec les phénomènes métallurgiques de transformation de phase, de recristallisation après écrouissage à chaud ou à froid et de blocage des mouvements des joints de grain ou des dislocations [8].

a) Titane

Élément d'addition bien connu pour désoxyder, dénitrurer ou fixer l'azote, le titane étant réputé délicat à utiliser en raison de la formation de précipités grossiers, cubiques, très durs (surtout de nitrures, mais aussi des oxy-carbo-sulfures) très néfastes pour la ductilité, la ténacité, la tenue en fatigue et l'usinabilité.

Les progrès de la métallurgie secondaire et l'emploi du vide ont permis de s'affranchir de ces inclusions et l'on peut ainsi utiliser le titane en micro alliage avec des précipitations fines. Comme indiqué dans les conditions générales, la présence de titane en solution puis la

précipitation a pour conséquence de retarder la recristallisation, de durcir la matrice en fixant l'azote et le carbone.

b) Niobium

Ce sont sans doute des précipités les plus fins qui sont obtenus d'où un durcissement global très intéressant ; le niobium est également très efficace pour le contrôle des grains en TTM (traitement thermomécanique) [9].

c) Vanadium

Le vanadium se redissout facilement et peut se révéler plus souple d'emploi que le niobium ou le titane quand les cycles thermiques sont plafonnés en température spécialement en traitement thermique ou en formage à basses températures ; mais en contrepartie, il ne permet pas de contrôler le grain par les effets de recristallisation ou de blocage des joints.

Il faut également tenir compte d'une interaction vanadium aluminium en ce qui concerne la formation de nitrures ; la disponibilité de l'azote pour la formation de VN dépend des conditions de précipitation du nitrure d'aluminium qui peut se substituer à VN suivant les conditions d'équilibre et de cinétique ; si l'azote est sous la forme de NAl, le durcissement sera dû au carbure VC seul [8].

I-2 Les aciers inoxydables :

Les aciers inoxydables sont des alliages Fe-Cr et Fe-Ni-Cr contenant éventuellement des éléments d'alliage soit de type interstitiel comme le carbone ou l'azote, soit de type métallique tel que le molybdène, le titane... Le qualificatif "inoxydable" est habituellement attribué lorsque l'alliage présente une concentration minimale d'environ 11 à 12% de chrome. Si l'on se réfère à une classification selon la composition chimique de l'alliage, les désignations d'aciers inoxydables au chrome, d'aciers inoxydables au chrome-nickel ou d'aciers inoxydables au chrome-nickel-molybdène sont employées. Cette classification est cependant un peu restrictive car l'addition d'éléments d'alliage leur confère une large variété de structures et donc de propriétés physiques, mécaniques et chimiques [10]. Un acier est considéré comme inoxydable s'il possède les caractéristiques suivantes :

- Haute résistance contre des éléments chimiques agressifs,
- Bonne résistance à la corrosion (en milieu aqueux et au contact de l'air humide),
- Résistance aux tâches, aux rouilles et aux piqûres ainsi qu'à l'oxydation à chaud.

C'est au chrome qu'ils doivent leurs principales propriétés. L'oxyde de ce métal forme une véritable peau protectrice. Mais comme nous le verrons plus loin, en présence de certains paramètres, cette peau ne met pas pour autant les aciers inoxydables à l'abri du « danger ». La

formation des piqûres en milieu chloruré est parfois constatée et constitue leur point faible, leur première cause de détérioration. Ce phénomène, à la fois important et complexe, est responsable de nombreux échecs dans la pratique.

De plus, si la surface de l'acier inoxydable est endommagée localement, la couche de passivation se rétablit rapidement au contact de l'oxygène contenu dans l'air ou dans l'eau. Cependant, en présence de chlorures, une rupture locale dans le film passif peut se produire. On observe alors des phénomènes de corrosion localisée (par piqûres,...)

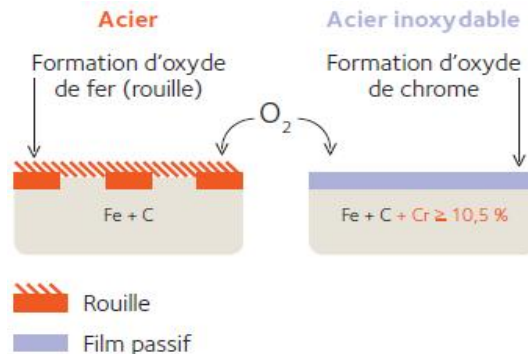


Figure I.5 Formation d'un film passif dans les aciers faiblement alliés et les aciers inoxydables [3]

I.2.1 Elements α -genes, γ -genes:

a) Eléments α -genes :

Ils favorisent la formation d'une structure cristallographique cubique centrée (ferrite) comme le chrome, molybdène, silicium, titane, niobium, vanadium, tungstène, l'aluminium.

b) Eléments γ -genes :

Ce sont les éléments qui favorisent la formation d'une structure cristallographique cubique à faces centrées (austénite) comme le nickel, carbone, azote, cobalt et le manganèse. C'est sur ces bases que plusieurs diagrammes ont été proposés, les diagrammes Fe-Cr et Fe-Cr-Ni nous renseignons sur la structure des aciers inoxydables.

I.2.2 Diagramme d'équilibre de phases :

a) Système Fer-Chrome :

Le diagramme binaire complet à l'équilibre fer-chrome (figure 1.6) montre que l'existence de la phase γ est limitée à l'intérieur d'un domaine appelé « boucle γ » ; cette situation étant due au chrome qui, compte tenu de sa structure cristallographique favorise le développement du domaine α [11].

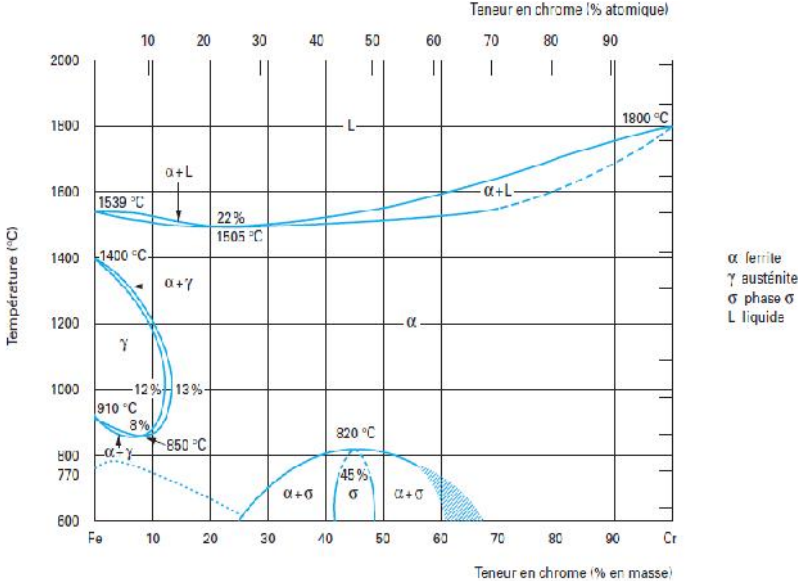


Figure I.6– Diagramme d'équilibre des alliages binaires fer-chrome [11]

b) Système Fer-Chrome-Nickel :

En totalité ou au moins partiellement. La figure-1.7- montre une coupe verticale du diagramme Fe-Cr-Ni correspondant à 18% de chrome. On voit que l'importance de la transformation austénite ferrite varie avec la teneur en nickel. Mais il faut noter que la présence de nickel en fortes proportions engendre une hystérèse importante lors de la transformation $\gamma \rightarrow \gamma'$ à un point tel que l'austénite va rester parfaitement stable à la température ambiante, notamment lorsque la teneur en carbone de l'acier ne sera plus nulle.

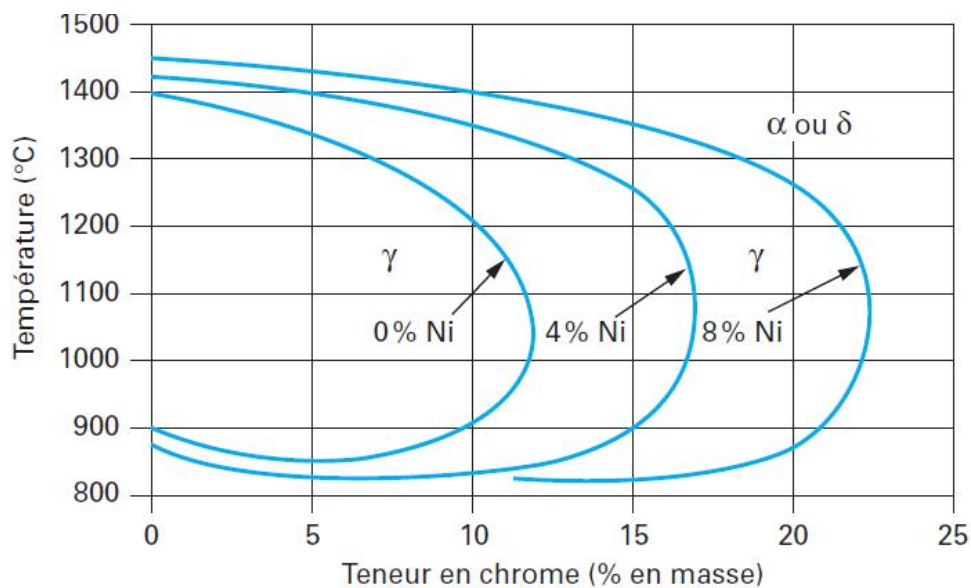


Figure -I.7- Coupes du diagramme ternaire fer-chrome-nickel pour des teneurs croissantes en aciers inoxydables [11].

1.2.3 Influence des éléments d'alliage :

- Le Chrome :

C'est un élément stabilisateur de fer (α). Il est la cause de la passivation de l'acier et constitue, et augmente la résistance à la corrosion (sauf en milieu sulfurique), au-delà de 12%, l'élément d'alliage essentiel des aciers inoxydables [11].

- Le molybdène :

C'est un élément formateur de fer (α). Il améliore la résistance à la corrosion des aciers inoxydables en milieux réducteurs. En présence d'ions halogènes, il améliore en particulier la résistance à la corrosion par piqûres. De plus, il augmente la résistance du film passif et la résistance mécanique à chaud. L'alliage contenant 2 à 5% de molybdène, exposé à des températures de 500 à 1000°C pendant des durées allant de 1 à 1000 heures manifeste la formation de différents composés intermétalliques (altération de la résistance à la corrosion ainsi que les caractéristiques mécaniques)[11].

- Le silicium :

C'est un élément également formateur de fer (α). Il améliore les propriétés d'emploi à haute température (la résistance à l'oxydation à chaud) mais diminue la résistance à la fissuration lors du soudage. A teneurs élevées et dans certaines conditions, il augmente la résistance à la corrosion par exemple en milieux concentrés d'acide nitrique. Il possède un effet sigmagène [11].

- Le vanadium :

Formateur de fer (α), intervient qu'en faible quantité dans les aciers martensitiques au chrome par formation de carbures pour rendre des aciers insensibles à la surchauffe. De plus il élève la résistance mécanique à chaud [11].

- Le titane :

C'est un formateur de ferrite. Il se combine dans les aciers ferritiques et austénitiques avec le carbone pour former un carbure de titane et avec l'azote pour former un nitrure de titane dont l'existence rend l'acier insensible à la corrosion intergranulaire.

- Le niobium :

Il s'agit d'un formateur de ferrite. Il se combine également avec le carbone dans les aciers au Cr et au Cr-Ni et s'oppose à la corrosion intergranulaire.

- Le nickel :

C'est un élément stabilisateur du fer (γ). Il élargit en effet le domaine d'existence de l'austénite en fonction de sa teneur jusqu'aux températures inférieures à 20°C. Il est avec le chrome un des plus importants éléments d'alliage des aciers inoxydables austénitiques. Le Ni améliore la résistance à la corrosion et renforce en particulier la résistance à la corrosion sous tension, et favorise la mise en œuvre par déformation plastique.

- Le manganèse :

Il stabilise le fer (γ) et n'a pas d'influence reconnue sur la résistance à la corrosion, classé comme élément gammagène mais il joue toutefois un rôle alphagène pour des teneurs supérieures à 7%.

- Le cuivre :

Il est additionné aux aciers austénitiques dans des cas particuliers pour améliorer la résistance à la corrosion ou pour accroître l'aptitude à la frappe à froid.

- Le carbone :

Il favorise le fer (γ). C'est l'élément essentiel non métallique de tous les aciers. Il élargit fortement le domaine austénitique. Son effet aux basses teneurs est d'environ 30 fois celui du nickel. Pour des raisons de corrosion chimique, la teneur en C est dans la plupart des cas maintenue très basse. Il provoque la formation de carbures de chrome $Cr_{23}C_6$ en diminuant la résistance à la corrosion intergranulaire.

- L'azote :

Stabilisateur d'austénite. Il agit comme le carbone. La solubilité de l'azote augmente dans les aciers au Cr et au Cr-Ni avec l'accroissement de la teneur en Cr. Dans les aciers austénitiques l'azote accroît la stabilité de l'austénite et les caractéristiques mécaniques sans compromettre les valeurs de ténacité. Il retarde l'apparition de composés intermétalliques dans les aciers austéno-ferritiques.

- Le soufre :

Il améliore l'usinabilité par enlèvement de copeaux. L'augmentation de la teneur en S conduit cependant à remettre en cause la résistance à la corrosion ce qui est à considérer lors du choix des aciers dans certaines conditions de sollicitations.

1.2.4. Les différents types d'aciers inoxydables :

Les aciers inoxydables sont plus couramment classés selon leur structure micrographique. Ce type de classification a permis de mettre en évidence quatre grandes familles d'aciers inoxydables :

- Les aciers ferritiques (structure cubique centrée).
- Les aciers martensitiques (structure quadratique).
- Les aciers austénitiques (structure cubique à faces centrées).
- Les aciers austéno-ferritiques (duplex).

a) Aciers martensitiques

Ces aciers contiennent de 11.5 à 18% de chrome, la teneur en nickel peut aller jusqu'à 6% (amélioration de la ténacité) tandis que pour le molybdène, la teneur est limitée à 1.5% (amélioration de la résistance à la corrosion et la trempabilité). Les aciers martensitiques sont obtenus après trempe de la structure austénitique, ce qui confère à ces nuances une haute dureté ainsi que des valeurs de résistance mécaniques élevées (limite d'élasticité) [12].

b) Aciers ferritiques

Les aciers inoxydables ferritiques sont caractérisés par le fait que leur structure reste ferritique dans tout l'intervalle de température, c'est-à-dire qu'ils ne subissent pas de transformation $\alpha \leftrightarrow \gamma$. Aujourd'hui, pratiquement la teneur en Cr dans les aciers ferritiques est comprise entre 13 et 30% et le carbone est inférieur à 0.10%, Ils ne contiennent pas de nickel. On préfère additionner ceux qui stabilisent la ferrite comme par exemple le Mo pour améliorer la résistance à la corrosion. Pour des résistances à la corrosion élevées les aciers inoxydables ferritiques sont élaborés avec des teneurs en C et N extrêmement basses [12].

c) Aciers austénitiques :

Les aciers inoxydables austénitiques du type Fe-Cr-Ni représentent 80% du marché mondial. Les aciers inoxydables dits austénitiques, parce qu'ils conservent à température ordinaire la structure gamma, leur relative facilité de fabrication et de mise en œuvre, leur aptitude à la déformation et une grande résistance à la corrosion expliquent leur emploi dans des domaines d'applications très variés. La grande stabilité structurale des aciers inoxydables austénitiques dans un large domaine de température permet de les utiliser à la fois à basse température pour le stockage de gaz liquides et à haute température dans les échangeurs de chaleur.

Dans les aciers inoxydables austénitiques actuels, les limites des teneurs des éléments d'additions, s'inscrivent : Cr : 16 à 35%, Ni : 7 à 26%, $C \leq 0.12\%$ (% en masse). D'autres éléments d'alliage tels que Ti, Nb y sont ajoutés pour résister à certains types de corrosion comme la corrosion intergranulaire [12].

d) Aciers inoxydable duplex

Les propriétés des aciers duplex sont dues, pour la plupart, à la structure biphasée de l'alliage. Ils combinent favorablement les propriétés mécaniques et de corrosion des aciers austénitiques et ferritiques. Ceci se traduit par une limite d'élasticité élevée (entre 200 et 600 MPa) alliée à une ductilité satisfaisante (25 à 45%). La résistance à la rupture peut atteindre 850 MPa, pour des aciers duplex contenant 80% de ferrite [12].

Contrairement aux aciers ferritiques, ils n'ont pas de transition brutale ductile-fragile, ils peuvent donc être utilisés sans précautions particulières jusqu'à -50°C . Les aciers duplex possèdent une excellente coulabilité, c'est pourquoi ils constituent la majorité de la production de pièces moulées en acier inoxydable. La production de tôles fortes ou minces, de produits longs ou de tubes est moins développée en raison des précautions particulières à mettre en œuvre, car la teneur en ferrite et la taille de grains visés dépendent étroitement des conditions de refroidissement.

I.3 Traitements thermiques :

Les traitements thermiques sont constitués par un certain nombre d'opérations combinées de chauffage et de refroidissement ayant pour but :

- D'améliorer les caractéristiques des matériaux et rendre ceux-ci plus favorables à un emploi donné, à partir des modifications suivantes :
 - Augmentation de la résistance à la rupture et de la limite élastique R_m , R_e , A % en donnant une meilleure tenue de l'élément.
 - Augmentation de la dureté, permettant à des pièces de mieux résister à l'usure ou aux chocs.
- De régénérer un métal qui présente un grain grossier (affiner les grains, homogénéiser la structure) cas des matériaux ayant subi le forgeage.
- De supprimer les tensions internes (écrouissage) des matériaux avant subit une déformation plastique à froid (emboutissage, fluotournage).

En dehors du recuit de recristallisation qui permet de supprimer l'écrouissage, les traitements thermiques ne s'appliquent pas aux métaux purs, mais seulement à quelques alliages pour lesquels on recherche principalement une augmentation de la limite élastique et une diminution de la fragilité. En général les traitements thermiques ne changent pas la composition chimique de l'alliage.

- CD : Refroidissement avec une vitesse donnée :
- lente (dans le four, à l'air).
- Assez rapide (dans l'huile).
- Très rapide (dans l'eau).

I.3. 1. Interaction avec les traitements thermiques des aciers faiblement alliés:

Même si les aciers microalliés sont souvent utilisés après des traitements thermomécaniques, leur présence joue un rôle dans les traitements thermiques traditionnels qui sont utilisés pour des produits déterminés comme par exemple :

- Le recuit de normalisation qui assure une bonne homogénéité des propriétés et une absence de contraintes internes ;
- La trempe et le revenu ;
- Des traitements thermochimiques ou superficiels.

a) Traitement de normalisation :

Un certain nombre de produits sont livrés à l'état normalisé ou normalisés après une opération de formage ou de soudure, en vue de respecter certaines des garanties de propriétés ou d'homogénéité des propriétés, d'absence de contraintes résiduelles ou, tout simplement, pour le respect de règlements particuliers comme pour les appareils à pression.

Il s'agit des plaques (souvent épaisses), des barres ou des grosses pièces. Comme le traitement de normalisation comporte un chauffage dans l'austénite aux environs de 900 °C, il n'y a pas de remise en solution du niobium ou du titane d'où une perte de durcissement.

La présence de précipités fins permet un affinement du grain austénitique et, par suite, du grain ferritique ou d'une autre structure ; cet affinement peut s'ajouter ou se substituer à celui assuré classiquement par le nitrure d'aluminium et permet une amélioration relative des propriétés (Re et résilience).

b) Trempe et revenu :

Comme pour la normalisation, on peut utiliser les précipités pour contrôler la taille de grain austénitique avant le traitement de trempe avec un faible effet durcissant sauf si le vanadium est utilisé, ce qui est traditionnel en aciers trempés et revenus.

On trouve donc des combinaisons d'éléments comme les couples : Nb-Al, Ti-Al, Nb-V, etc. L'effet bénéfique de l'affinement du grain γ sur la ténacité peut se révéler intéressant pour des nuances à haute résistance, c'est par exemple le cas pour de grosses pièces forgées ou moulées.

c) Traitements de surface ou thermochimiques :

Les traitements thermiques ou thermochimiques des pièces en vue de durcissements locaux peuvent se faire sur des nuances classiques d'aciers faiblement alliés ou sur des aciers ayant subi des traitements thermomécaniques. Dans les deux cas, les éléments de microalliage jouent un rôle intéressant.

L'emploi du vanadium comme élément de durcissement étant classique dans ce type d'applications, les autres éléments peuvent être utilisés en réglage de la taille de grain austénitique ; cela est encore plus intéressant pour les aciers adaptés à la nitruration avec forte teneur en aluminium, car il y a une température limite de réchauffage relativement basse de 650 °C. La (figure I.8) montre ainsi le résultat de la nitruration d'un acier microallié livré brut de laminage.

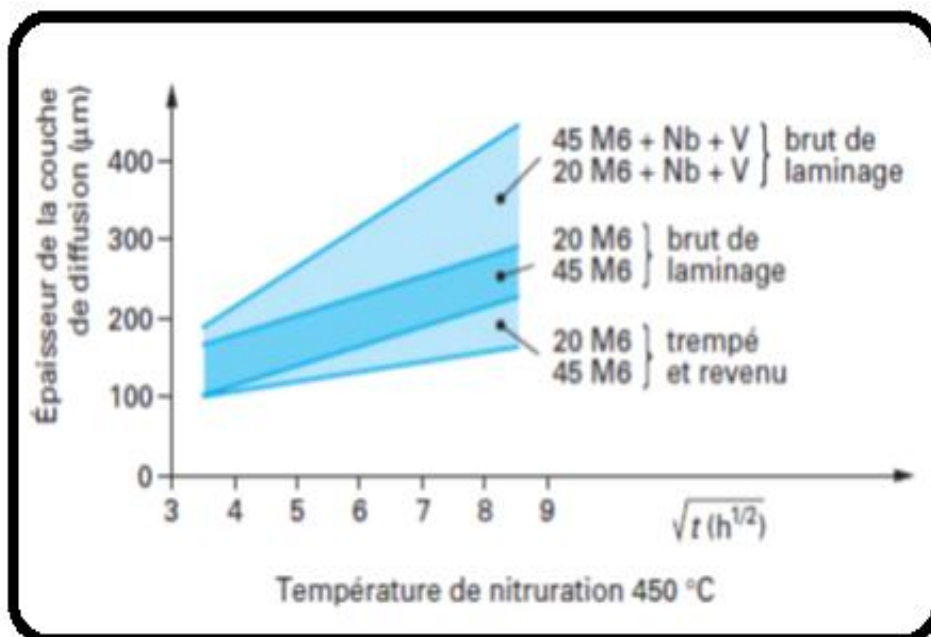


Figure I.8. Le résultat de la nitruration d'un acier microallié livré brut de laminage [11]

d) Traitements de relaxation des contraintes :

Le microalliage est particulièrement intéressant pour les ensembles devant subir des traitements de relaxation des contraintes, car la baisse de la teneur en carbone et le fait que les précipités ne coalescent pas facilement se traduisent par un maintien des caractéristiques mécaniques après traitement, mais ceci à condition de respecter des températures adaptées à ces nuances, (inférieures à 600 C°) [9] [11].

e) Particularités propres à chaque élément :

Dans le cadre de ces applications pour lesquelles les températures d'austénitisation ne dépassent pas les 900 à 950 °C, le rôle des éléments est limité par les critères de mise en solution.

Ainsi, les carbonitrides de niobium non redissous vont essentiellement bloquer le grossissement des grains γ et permettre d'obtenir des structures fines. Après normalisation, on obtient un petit durcissement dû aux précipités en même temps que l'affinement de grain qui amplifie nettement celui provenant de NAl, d'où un gain global intéressant qui permet un abaissement de la teneur en carbone de tôles épaisses soudables.

Le titane, qui sera comme le niobium non redissous, peut permettre également un affinement du grain γ s'ajoutant à celui de NAl, mais l'addition de titane reste néanmoins plus délicate du point de vue ténacité

I.3. 2. Effet des traitements thermiques sur les transformations structurales des aciers inoxydables duplex :

Les alliages austéno-ferritiques présentent de nombreuses évolutions structurales par traitements an isothermes ou isothermes. Ceux-ci concernent pour majeure partie la phase ferritique car celle-ci est connue pour présenter des vitesses de diffusion plus élevées que la phase austénitique de par sa faible compacité et d'autre part, comme nous l'avons vu, pour présenter un enrichissement en chrome et molybdène, éléments alphagène, constituants privilégiés dans la formation de phases intermétalliques.

Nous regrouperons en trois catégories les évolutions structurales rencontrées dans les alliages austéno-ferritiques :

- celles se produisant au-dessus de 1050 °C (Cette transformation peut présenter une structure de type ferrite aciculaire).
- celles se produisant dans l'intervalle 600-1050 °C (précipitation des carbures et des nitrures et formation des phases intermétalliques).

- celles se produisant en dessous de 600 °C (Les aciers austéno-ferritiques peuvent présenter un phénomène de fragilisation à température inférieure à 600 °C) [

a) Transformations à température supérieure à 1050°C :

Lors d'un refroidissement lent à partir des températures supérieures à 1050°C, les aciers inoxydables duplex se solidifient complètement en mode ferritique (ferrite delta). Cette solidification est suivie par une transformation à l'état solide en austénite. Cette transformation est réversible, tout réchauffage au-dessus de 1050 °C jusqu'à 1300°C entraîne une augmentation de la quantité de ferrite.

b) Transformations à température entre 600°C et 1050°C :

Cet intervalle de température est le siège de précipitation de la plupart des phases secondaires, tel que les carbures, les nitrures et les phases intermétalliques. Ces précipités ont en général une structure cristalline différente de celle du soluté ou du solvant. Entre 700°C et 950°C environ, une transformation structurale peut surgir donnant comme résultat : carbures, phase σ et austénite secondaire γ_2 , avec une migration des interfaces ferrite/austénite vers l'intérieur des grains ferritiques. L'origine de cette transformation structurale est la décomposition eutectoïde de la ferrite, au cours de laquelle résulte un gradient de concentration des éléments d'addition entre précipité et matrice. La phase γ_2 s'enrichit en Ni et rejette le Cr et le Mo, encourageant ainsi la précipitation des phases riches en ces deux éléments, tels que les carbures de Chrome et la phase sigma.

- L'austénite secondaire (γ_2) :

La formation de γ_2 est fonction de la température, elle est relativement rapide et se produit par différents mécanismes.[12] :Au-dessous de 650 °C, la composition de γ_2 est semblable à celle de la ferrite qui l'entoure, ce qui implique une transformation sans diffusion dont les caractéristiques sont similaires à celles de la transformation martensitique.□□ Dans l'intervalle de température entre 650 et 800 °C, la vitesse de diffusion est plus importante, l'austénite précipite. On note, que les teneurs en Chrome et en Azote dans γ_2 sont inférieures à celles dans l'austénite primaire.□□

Entre 700 et 900 °C, une transformation semblable à la transformation eutectoïde donne naissance à un mélange $\gamma_2 + \sigma$, La phase γ_2 s'enrichit en Nickel et rejette le Chrome et le Molybdène, encourageant ainsi la précipitation des phases riches en ces deux éléments, tels que les carbures de Chrome et la phase sigma.

- **La phase sigma (σ) :**

C'est une phase non magnétique, dure et fragilisante avec une structure tétragonale de 30 atomes par maille [13]. Avec le fer la phase sigma contient du Chrome et du Molybdène Fe - 30%Cr- 4%Ni-4à7% Mo qu'elle puise dans la matrice, provoquant ainsi une baisse de la résistance à la corrosion des systèmes Fe-Cr-Ni. De plus, cette phase qui se forme dans l'intervalle de température 650 et 1000 °C engendre une perte dramatique de la ténacité des aciers inoxydables. La précipitation de la phase sigma ne dépend pas seulement de la composition chimique de l'acier. En effet, d'autres facteurs influencent sa formation telle que la taille des grains car plus petite est la taille des grains, plus grande sera la probabilité de formation de la phase sigma. Aussi, la phase sigma se forme plus facilement dans les régions de grande énergie telles que les joints de grains et les interfaces. La température de mise en solution influe aussi sur la précipitation, à savoir :

1. Les températures de mise en solution élevées induisent le grossissement des grains, ce qui réduit le taux de la phase sigma formée.
2. D'un autre côté, aux hautes températures, on assiste à une croissance de la teneur en ferrite, ce qui encourage la précipitation de la phase sigma durant les traitements de vieillissement. A 850 °C, la formation de la phase sigma débute après seulement deux minutes, une précipitation lente comparée à celle des carbures et des nitrures qui eux précipitent après quelques secondes. La phase sigma apparaît préférentiellement dans les joints de grains des phases γ/δ , mais elle peut aussi apparaître dans les joints de grains δ/δ et γ/γ . Après germination, cette phase croît sous différentes formes : plaquettes, forme eutectoïde lamellaire $\sigma + \gamma_2$ ou agrégat lamellaire $\sigma + \delta$. La formation de la phase sigma dans les aciers inoxydables austénoferritiques peut être décrite par la transformation eutectoïde de la ferrite en $\sigma + \gamma_2$. Elle germe dans les interfaces δ/γ , puis croît à l'intérieur des grains ferritiques.

- **Carbures et Nitrures de Chromes :**

Les carbures de Chrome précipitent entre 650 et 950 °C principalement dans les joints de grains γ/δ où la ferrite (phase très riche en Chrome) est en contact direct avec l'austénite (Phase très riche en Carbone). Ils peuvent aussi précipiter dans les joints de grains γ/γ , δ/δ et à des degrés moindre à l'intérieur des grains austénitiques et ferritiques [].

L'une des caractéristiques des aciers inoxydables austénoferritiques est que la précipitation des carbures de Chrome observée dans les joints de grains est discontinue et est accompagnée de la formation de la phase γ dans les zones déchromées, ce qui génère le déplacement des joints de grains [6]. La précipitation des carbures et des nitrures est favorisée par la diminution de la solubilité des éléments C et N dans l'austénite à des températures inférieures à celles de mise en solution. Les carbures qui précipitent fréquemment dans l'acier inoxydable duplex 2205 sont du type $M_{23}C_6$. [12, 13, 14].

c) Transformations à température inférieure à 600°C :

A température inférieure à 600°C, les aciers austénoferritiques peuvent présenter une fragilisation de la ferrite par transformation localisée de la ferrite α . La phase alpha prime α' est très riche en chrome, jusqu'à 80% et possède une structure cubique centrée cohérente avec la structure de la ferrite α . Elle se forme par décomposition spinodale ou par germination et croissance, selon la teneur en chrome et la température. Sa marge de température est 300°C - 550°C. La cinétique de précipitation de la phase α' est plus faible que celle de la phase sigma. Les aciers inoxydables duplex peuvent être sévèrement fragilisés par cette phase pendant le service. Pour cela la température maximale d'utilisation de ces nuances est limitée à 300°C [6, 12]. D'autres formes de précipités apparaissent aussi, telles que la phase R (Fe_2Mo) riche en Mo et les nitrures Cr_2N mais moins vite que les premières citées. L'effet de ces phases secondaires se traduit par une réduction de la ténacité [11, 15].

**CHAPITRE II : LA CORROSION ET LES METHODES DE PROTECTION CONTRE
LA CORROSION**

II.1 Généralités Sur Corrosion :

II.1.1. Définition :

La corrosion est une interaction physico-chimique entre un métal et son environnement entraînant des modifications dans les propriétés du métal et souvent une dégradation fonctionnelle du métal lui-même, de son environnement ou du système technique constitué par les deux facteurs [16].

II.1.2 Différents Types De Corrosion :

Le plus souvent, la première manifestation tangible de la corrosion est d'ordre visuel : On constate le phénomène par sa localisation ou par la modification de l'aspect extérieur de l'objet qu'il affecte. Aussi, les diverses formes de corrosion que l'on rencontre ont souvent un nom évocateur de la manière dont elles se manifestent. C'est le cas de la corrosion générale, de la Corrosion par piqûres, ou encore de la corrosion intergranulaire. D'autres formes de corrosion portent un nom associé au mécanisme mis en œuvre. C'est le cas de la corrosion sous contrainte, de la corrosion par effet de crevasse ou de la corrosion-érosion.

En réalité, il n'y a pas systématiquement de relation biunivoque entre le type de corrosion et la morphologie du dommage. Cette dernière permet tout au plus de privilégier certaines formes de corrosion possibles [17]. Généralement, on peut résumer les différents processus de la corrosion comme ci-dessous :

a) Corrosion Généralisée

C'est le phénomène de corrosion le plus simple et le mieux connu. Il survient dans le cas d'un environnement homogène (absence de gradient de température, de pression ou de concentration le long de l'interface) et lorsque le métal lui-même présente vis à vis de cet environnement un comportement suffisamment homogène [18].

Cette homogénéité de comportement peut être le fait soit d'une homogénéité intrinsèque du matériau due à l'absence d'inclusions ou de défauts structuraux, soit au non sélectivité de l'environnement vis à vis de ces défauts.

La vitesse de corrosion est en général exprimée en termes de perte de masse par unité de surface et par unité de temps (après desquamation dans le cas d'un oxyde adhérent) ou par l'épaisseur de métal corrodé en fonction du temps.

CHAPITRE II : LA CORROSION ET LES METHODES DE PROTECTION CONTRE LA CORROSION

Dans certains cas particuliers, cette corrosion générale peut être notablement accélérée par l'action d'agents extérieurs au couple matériau-milieu environnant.

la corrosion générale résultait de l'existence simultanée de deux réactions électrochimiques uniformément réparties sur la surface du matériau : la réaction anodique, qui correspond à l'oxydation du métal (formation d'un oxyde, passage en solution), et la réaction cathodique qui correspond à la réduction de l'oxydant présent dans le milieu (H^+ , O_2 dissous...)[17].



Figure II.1: Corrosion généralisé [3].

b) La Corrosion Localisée

Le premier type affectant la totalité de la structure du métal, n'est pour cette raison préjudiciable que sur le plan de l'esthétique mais ne modifie que très peu les propriétés mécaniques du matériau. Au contraire, la corrosion localisée est plus dangereuse car les dégâts qu'elle provoque en profondeur diminue fortement la résistance du métal en général ce type de corrosion se manifeste sur les matériaux qui présente une hétérogénéité sur leur surface. Les formes de corrosion localisées sont nombreuses mais il possible d'en distinguer les plus souvent rencontrées [17].



Figure II.2: Corrosion généralisée et localisée [3]

c) Corrosion Par Piqures

C'est un phénomène pratiquement immédiat qui se déclenche en principe peu après l'immersion du métal dans un électrolyte (eau de mer, ...)

Ce type de corrosion se développe initialement sur un germe de piqure. La dissolution de ce germe entraîne l'apparition d'une acidité locale, suffisante pour dépassiver l'acier. Cette dépassivasson entraîne localement une acidification par hydrolyse de sels de chrome par exemple, entraînant l'auto-entretien du phénomène. Le couplage entre une zone anodique microscopique (le germe) et une zone cathodique de très grande dimension (la surface passive) entraîne une dégradation très rapide localisée.

Les conditions de stabilité du germe sont liées à un paramètre électrochimique : le potentiel métal/solution. La résistance à la corrosion par piqure sera d'autant plus forte que le potentiel sera plus élevé. Dans la pratique, on recherche une nuance d'acier dont le potentiel par piqure soit très supérieur au potentiel libre du métal dans le milieu considéré [17].

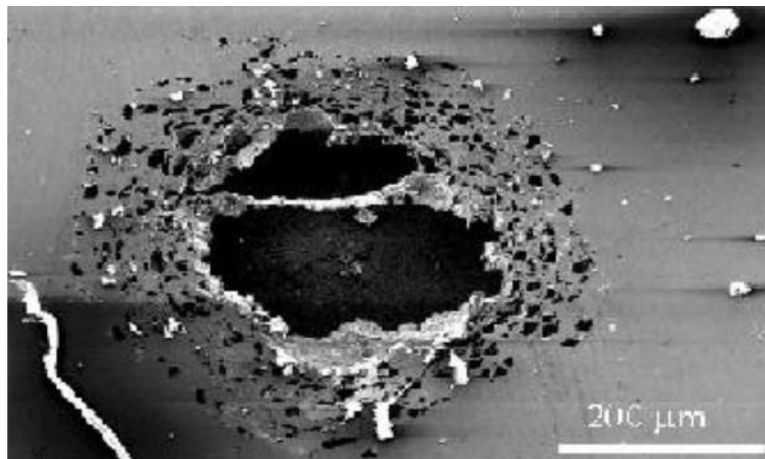


Figure II.3- La corrosion par piqures [3]

d) La corrosion caverneuse

Cette corrosion est due à une différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux parties d'une structure, créant ainsi une pile électrochimique. On observe une attaque sélective du métal dans les fentes et autres endroits peu accessibles à l'oxygène.



Figure II.4- La corrosion caverneuse [3]

e) La corrosion intergranulaire

C'est une attaque sélective aux joints de grains. Souvent, il s'agit de phases qui précipité lors d'un traitement thermique



Figure II.5- La corrosion intergranulaire [3]

f) La corrosion sous contrainte

C'est une fissuration du métal qui résulte de l'action commune d'une contrainte mécanique (force de traction) et d'une réaction électrochimique. La corrosion sous l'effet de la fatigue est due à l'application répétée des contraintes.

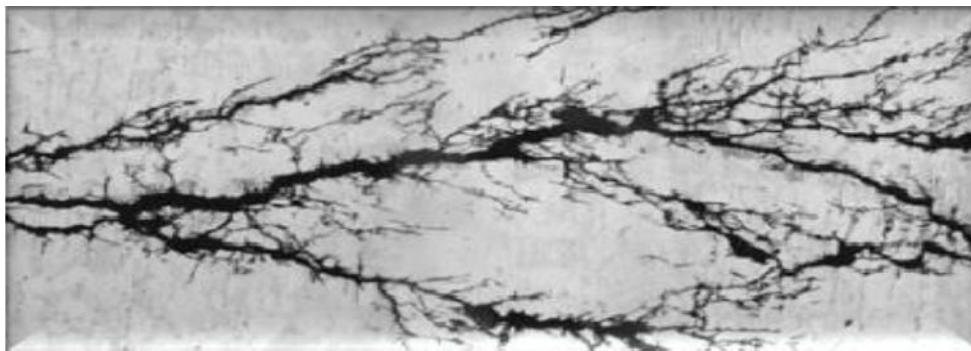


Figure II.6- La corrosion sous contrainte [3]

g) La biocorrosion

La biocorrosion, appelée encore corrosion bactérienne, rassemble tous les phénomènes de corrosion dans lesquels les bactéries agissent directement ou par l'intermédiaire de leur métabolisme en jouant un rôle primordial, soit en accélérant un processus déjà établi, soit en créant les conditions favorables à son établissement. Lorsque les colonies de microorganismes se fixent à la surface du matériau, elles créent ce que l'on appelle alors un biofilm.



Figure II.7- La biocorrosion [3]

II.2- Origines des différents types de corrosion

Le comportement à la corrosion d'un matériau en service dépend d'une multitude de facteurs qui peuvent être classés en quatre groupes :

1er Groupe : composition chimique de l'environnement

- Teneur en O₂.
- PH.
- Température.
- Pression.
- Addition d'inhibiteurs.
- Concentration des réactifs.

2e Groupe : composition chimique et microstructure du matériau

- Composition chimique de l'alliage.
- Procédé d'élaboration.
- Impuretés et inclusions.
- Traitements thermiques.
- Traitements mécaniques.

3e Groupe : facteurs dépendent des modes d'emploi

- Etat de surfaces.
- Forme des pièces.
- Sollicitations mécaniques.
- Procédés d'assemblage.

4e Groupe : facteurs dépendent du temps

- Vieillessement.
- Tensions mécaniques (contraintes, etc.).
- Température.

CHAPITRE II : LA CORROSION ET LES METHODES DE PROTECTION CONTRE LA CORROSION

- Modification des revêtements protecteurs.

II.3. Résistance à la corrosion :

La résistance à la corrosion n'est donc pas une propriété intrinsèque du métal, mais plutôt une propriété de l'interface métal / milieu. D'où la nécessité de caractériser la composition chimique et la microstructure de celle-ci, ainsi que son comportement électrochimique. La corrosion dépend donc d'un système extrêmement complexe, dont les effets se manifestent, en pratique, sous une multitude d'aspects, parfois inattendus [19].

II.3.1 Passivité :

Le phénomène de passivité présente une très grande importance dans la mesure où il constitue la base du mécanisme de résistance à la corrosion des aciers inoxydables. Le phénomène de passivité se caractérise par la présence d'un film très mince (épaisseur de l'ordre de 10 à 20 nm), appelé film passif ou couche passive, à la surface de l'alliage métallique qui rend sa vitesse de corrosion négligeable. Le film passif, fortement solidaire du substrat métallique, empêche ou rend insignifiant le contact entre l'alliage et les agents plus ou moins agressifs du milieu environnant. Pour que le phénomène de passivité puisse s'établir, et se maintenir, il est nécessaire que l'alliage fer-chrome ait une teneur minimale en chrome de l'ordre de 11 %. Autrement dit, il existe un effet de seuil au-delà duquel le phénomène de passivité peut exister et au-dessous duquel il est impossible. De plus, si la couche passive devait être détruite localement par suite d'un endommagement accidentel (rayure par exemple), elle possède la propriété de pouvoir se reconstituer dans un grand nombre de milieux, ce qui traduit la propriété d'auto passivation de l'alliage métallique dans ce milieu.

Plusieurs travaux ont été réalisés sur la nature du film passif formé sur l'acier inox, dans des milieux neutres ou légèrement alcalins [18]. Ces études montrent que le film passif est généralement formé par :

- Une couche interne d'oxyde de chrome, Cr_2O_3
- Une couche externe d'oxyde de fer. Cette couche dépend du potentiel appliqué lors de l'étude électrochimique. Pour de faibles potentiels, l'oxyde de fer est sous forme Fe_3O_4 ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$). A des potentiels élevés, l'oxyde de fer est sous forme Fe_2O_3 et FeOOH .
- Une couche d'oxyde du nickel (NiO) en quantité moins élevée que celle trouvée dans du nickel massif contribue également à la formation du film passif.

CHAPITRE II : LA CORROSION ET LES METHODES DE PROTECTION CONTRE LA CORROSION

D'autres travaux ont également montré qu'une couche mince de Cr₂O₃ est immédiatement formée, à la surface de l'acier inox, par contact avec l'air. C'est cette couche qui majoritairement protège l'acier du milieu environnant [11,19].

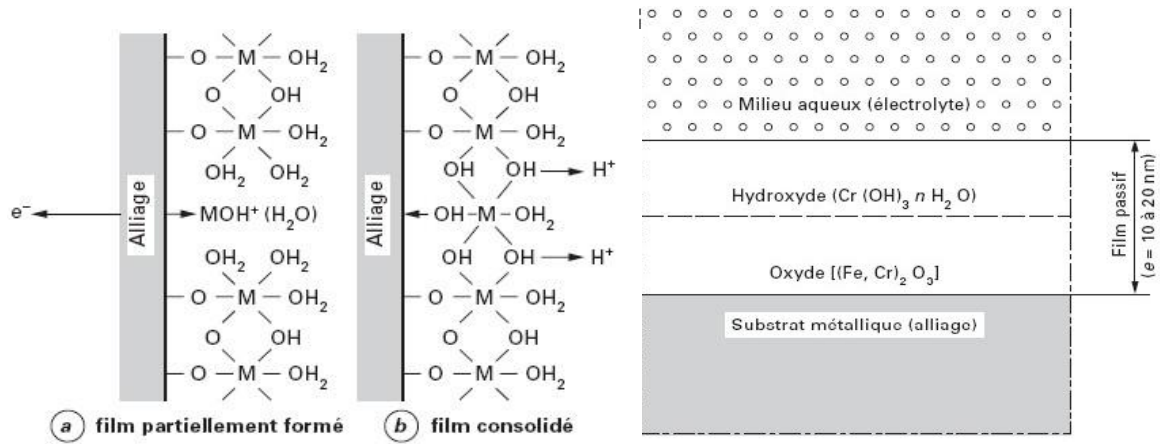


Figure II.8– Représentation schématique du film passif [11]

II.4 Interprétation électrochimique

En milieux aqueux, la corrosion est un phénomène électrochimique qui met en présence un alliage métallique et un électrolyte, c'est-à-dire un milieu liquide capable de conduire l'électricité. Elle se traduit par le passage d'ions métalliques en solution.

La nature électrochimique de la corrosion en milieux aqueux d'un métal M de valence z qui se corrode est le siège de deux réactions simultanées :

- la réaction anodique d'oxydation qui correspond à la dissolution du métal dans la *solution (électrolyte) avec libération d'électrons* :



- la réaction cathodique de réduction d'un oxydant dissous dans la solution s'écrit de manière générale :



Dans le cas du fer, il s'agit de la réduction de l'ion métallique Fe³⁺ en un ion métallique Fe²⁺ de valence inférieure :



La corrosion d'un métal tel que le fer nécessite la présence d'un oxydant dans la solution car la réaction de réduction utilise les électrons produits lors de la réaction de dissolution du métal.

CHAPITRE II : LA CORROSION ET LES METHODES DE PROTECTION CONTRE LA CORROSION

Comme dans toute réaction électrochimique, les réactions anodique d'oxydation et cathodique de réduction ont un potentiel d'équilibre noté :

- EK pour la réaction cathodique ;
- EA pour la réaction anodique d'oxydation.

Le potentiel d'équilibre EK correspond au potentiel d'un métal inattaquable dans une solution qui contient un système oxydoréduction. En l'absence de tout courant imposé, il se produit un échange entre le métal et la solution et à l'équilibre, la vitesse de réduction de l'oxydant Ox^{n+} + Red est égale à la vitesse d'oxydation au réducteur. La réaction correspondante s'écrit :



Si à l'aide d'une source extérieure, on impose un potentiel E différent du potentiel d'équilibre EK, on provoque soit une réaction anodique si E est inférieur à EK ($E < EK$), soit une réaction cathodique si E est supérieur à EK ($E > EK$). Les réactions anodique (A) et cathodique (K) se traduisent par des densités de courant électrique anodique (i_A) et cathodique (i_K) évoluant en fonction de la différence de potentiel entre le métal ou alliage et la solution aqueuse.

La courbe résultante ou courbe globale $i = h(E)$, obtenue en faisant varier de manière continue le potentiel (E), est la somme algébrique des courbes individuelles de polarisation relatives à l'oxydation et à la réduction (figure 9). La valeur absolue de la densité de courant d'échange varie avec le métal ou l'alliage, son état de surface, la concentration des espèces Ox^{n+} et Red, et également avec la température.

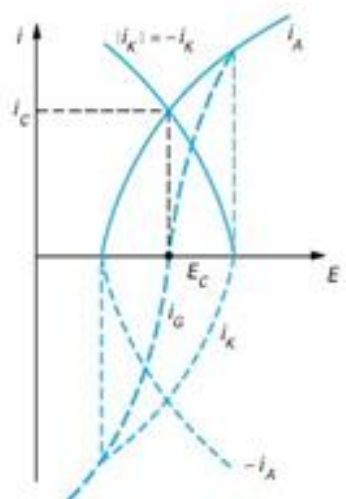


Figure II.9- Courbes individuelles et globale de polarisation en fonction de la différence de potentiel métal solution [23]

CHAPITRE II : LA CORROSION ET LES METHODES DE PROTECTION CONTRE LA CORROSION

Le potentiel d'équilibre E_A de la réaction de dissolution anodique représente le potentiel pris par le métal ou l'alliage par rapport à la solution. Pour qu'un métal ou alliage puisse se corroder, il faut qu'il existe dans la solution un oxydant tel que le potentiel d'équilibre E_K de sa réaction cathodique de réduction soit plus élevé que le potentiel d'équilibre de la réaction anodique de dissolution, c'est-à-dire que $E_K > E_A$. Dans le cas contraire ($E_K < E_A$), un processus de corrosion ne peut s'établir (figure II.10). Le raisonnement basé sur les deux potentiels d'équilibre E_A et E_K reste théorique, car la complexité des alliages métalliques et des solutions ne permet pas un accès direct à ces potentiels ou aux courbes de polarisation individuelles. Par contre, la courbe globale, qui est la résultante des courbes individuelles, peut être déterminée expérimentalement (figure II.9). Le point E_C pour lequel la densité de courant totale est nulle ($i_A = -i_K$) est dit potentiel de corrosion dans le milieu considéré. La densité du courant de corrosion au point E_C est :

$$i_C = i_A = |i_K| \quad (II.5)$$

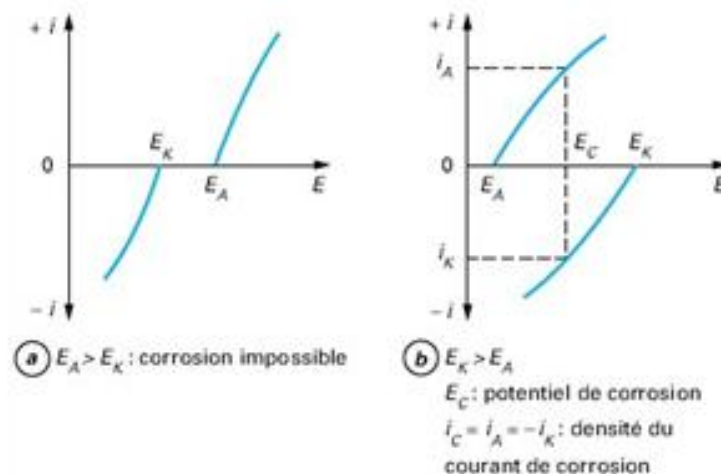


Figure II.10 courbes de polarisations individuelles : a) de la réaction anodique $i_A = f(E)$ et b) de la réaction cathodique $i_K = f(E)$ [23]

Lorsqu'on s'éloigne du potentiel de corrosion E_C en imposant une différence de potentiel positive $E - E_C > 0$, la réaction de dissolution ou réaction anodique d'oxydation l'emporte et la densité de courant anodique i_A augmente.

Pour certaines caractéristiques de la solution, la courbe de polarisation anodique $i = f(E)$ des alliages métalliques a la forme caractéristique de la figure II.11. Elle présente un maximum pour $E = E_p$. Pour $E_{th} < E < E_p$, il y a dissolution selon la réaction :



Pour $E_p < E < E_{pp}$; (E_{pp} représentant le potentiel de passivation), on observe la réaction :



CHAPITRE II : LA CORROSION ET LES METHODES DE PROTECTION CONTRE LA CORROSION

qui se produit simultanément avec la précédente. La formation de l'oxyde M_2O_z freine la dissolution du substrat métallique et on note corrélativement une diminution de la densité de courant.

Pour $E_{pp} < E < E_{tp}$; (E_{tp} représentant le potentiel de transpassivation), la densité de courant reste constante, ce qui signifie que l'alliage métallique se passive spontanément dans le milieu considéré. Dans cet état stationnaire, les réactions se déroulant à l'interface substrat métallique/couche passive sont identiques aux deux précédentes et à l'interface couche passive/solution, la réaction traduisant la dissolution de la couche passive est de type :



Par contre, la densité de courant résiduel i_r est très faible, voire négligeable.

Pour $E > E_{tp}$, la densité de courant augmente de nouveau (transpassivité) et il se produit une réaction (oxydation de l'eau) de type :



qui entraîne la destruction de la couche passive. Selon la position relative des courbes élémentaires de polarisation des réactions anodique et cathodique, trois cas peuvent se présenter.

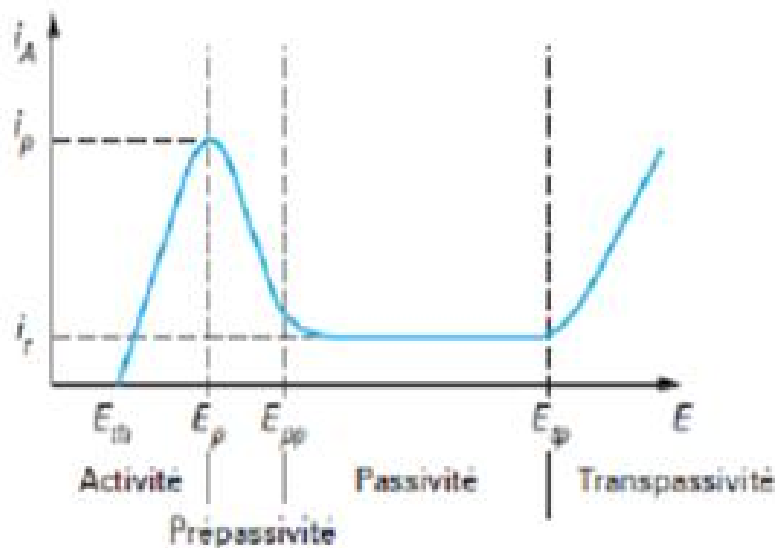


Figure II.11 courbes anodique de polarisation d'un acier inoxydable en milieu acide : $i_A = f(E)$ [23]

II.5. Lutte et Protection contre La Corrosion :

La prévention contre la corrosion doit être envisagée dès la phase de conception d'une installation. En effet, des mesures préventives prises au bon moment permettent d'éviter de nombreux problèmes lorsqu'il s'agit de garantir une certaine durée de vie des pièces, notamment pour des industries telles que le nucléaire, transport d'hydrocarbure ou bien l'industrie

CHAPITRE II : LA CORROSION ET LES METHODES DE PROTECTION CONTRE LA CORROSION

l'aéronautique ,où les risques d'accident peuvent avoir un impact direct et particulièrement graves sur les personnes, l'environnement et aussi les systèmes économique.

II.5.1 Choix Du Matériau

La première idée est de choisir un matériau qui résiste mieux dans l'environnement considéré. On peut utiliser des aciers dits inoxydables, des aluminiums, des céramiques, des polymères (plastiques), mais le choix du matériau doit aussi prendre en compte les contraintes de l'application, (résistance mécanique, esthétique, etc.)

Le choix des matériaux prend en compte les facteurs suivants :

- Domaine d'utilisation,
- Nature et niveau des sollicitations mécaniques et thermiques,
- Traitements sélectionnés,
- Prix et disponibilité des matériaux.

II.5.2 Emploi D'inhibiteurs De Corrosion

Un inhibiteur est une substance chimique que l'on ajoute en petite quantité au milieu pour diminuer la vitesse de corrosion du matériau métallique à protéger. Leur domaine d'utilisation recouvre les milieux acides, la vapeur, et les eaux de refroidissement [20].

a) Inhibiteurs Anodiques ou Passivant

Leur mode d'action consiste à élever la valeur du potentiel de corrosion du matériau afin de l'amener à une valeur pour laquelle il y a formation d'un film passif protecteur. La concentration en inhibiteur doit être suffisante pour atteindre l'intensité critique de passivation.

b) Inhibiteurs Cathodiques

Au contraire des précédents, l'action de ces inhibiteurs se traduit par une diminution de la vitesse de la réaction cathodique et donc par un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs moins nobles. Suivant leur mode d'action, on peut les classer en trois catégories :

- Les poisons cathodiques : ils rendent plus difficile la réduction des ions H^+ . Ce sont par exemple les composés à base d'arsenic, d'antimoine ou de bismuth. Toutefois, ces composés inhibant la recombinaison moléculaire de l'hydrogène, favorisent sa pénétration dans le matériau et peuvent donner lieu à la formation de cloques ou à une fragilisation par l'hydrogène.

CHAPITRE II : LA CORROSION ET LES METHODES DE PROTECTION CONTRE LA CORROSION

- Les précipités cathodiques : les carbonates de calcium et de magnésium ont tendance à précipiter sur les sites cathodiques qui présentent un pH plus élevé. De même, les sels de zinc peuvent précipiter sous forme d'hydroxydes. Dans le cas de l'utilisation de ce type d'inhibiteur, le pH du milieu doit être ajusté afin de ne pas précipiter les sels sous la forme d'une suspension non protectrice.
- Les désoxygénant : au-dessus d'un pH de 6, la corrosion de l'acier est liée à la présence d'oxygène dissous. L'addition de composés tels que les sulfites (Na_2SO_3) ou l'hydrazine (N_2H_4) permet d'en diminuer la concentration. Toutefois, l'ajout de catalyseurs est souvent nécessaire [21].

c) Inhibiteurs Organiques

Ils constituent un groupe important qu'il soit difficile de classer dans les catégories précédentes car ils modifient à la fois les réactions anodique et cathodique en affectant l'ensemble de la surface. Leur efficacité, qui est fonction de leur concentration, suggère que leur action est le résultat d'une adsorption à la surface du matériau. Cette adsorption dépend de la charge ionique de l'inhibiteur et des charges électriques présentes à la surface du métal. De ce fait, on observe souvent des effets de synergie avec des ions tels que les chlorures ou les bromures. La structure moléculaire est un paramètre important pour l'adsorption : forces de liaison, compacité de la couche adsorbée, interaction entre molécules. Donne la composition chimique et la formule de quelques inhibiteurs organiques courants [22].

II.5.3. Protection cathodique

a- Protection par anode sacrificielle :

Il s'agit d'imposer, par couplage galvanique, au potentiel du métal à protéger, une valeur suffisamment négative. On utilise alors des anodes solubles (à base de plomb, zinc ou magnésium) en court-circuit avec le métal à protéger [23]. C'est la méthode par anode sacrificielle.

Si l'on considère le cas de blocs de zinc utilisés pour protéger les coques en acier des bateaux, on a deux réactions qui vont se produire :

à l'anode : $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2e^-$

à la cathode (acier) : $1/4 \text{O}_2 + 1/2 \text{H}_2\text{O} + e^- \rightarrow \text{OH}^-$

En fait, le potentiel du fer E_c devient plus négatif que son potentiel de corrosion naturelle : la réaction d'oxydation du fer est remplacée par celle du zinc.

CHAPITRE II : LA CORROSION ET LES METHODES DE PROTECTION CONTRE LA CORROSION

b- Protection par courant imposé :

Dans ce cas, on impose, à l'aide d'une source extérieure, un courant ou un potentiel cathodique par rapport à une anode constituée par un matériau inaltérable (titane platiné, graphite...). C'est la méthode par courant imposé.

On impose un courant entre le métal à protéger (cathode) et une électrode ; à partir d'un certain potentiel, il n'y aura plus possibilité d'oxydation du fer qui se trouve alors à un potentiel $E_p < E_m$.

La réaction suivante se produit alors : $\frac{1}{4} O_2 + \frac{1}{2} H_2O + e^- \rightarrow OH^-$ C'est à dire la réduction de l'eau en H_2 , l'ion OH^- réagissant aussitôt. Cette méthode est très délicate à mettre en œuvre car une surveillance continue du courant imposé est nécessaire : en effet, un courant trop élevé entraîne une augmentation de pH à la cathode par libération d'ions OH^- , ce qui peut induire des réactions parasites sur certains métaux. Cet excès d'intensité crée aussi un dégagement d'ions H^+ (baisse du pH) à l'anode, d'où d'autres réactions parasites. Au contraire, une valeur de courant trop faible ne permet pas à la protection de fonctionner.

De plus, les ions Mg^{2+} et Ca^{2+} présents en milieu marin vont former en surface des dépôts de $Mg(OH)_2$; ces dépôts, en protégeant la surface de l'acier de l'eau de mer, limitent fortement les valeurs de courant nécessaires pour que la protection cathodique fonctionne : il faut donc obligatoirement faire évoluer au cours du temps les conditions de protection.

II.5.4 Utilisation Des Revêtements

a) Les Revêtements Organiques

Les revêtements organiques forment une barrière plus ou moins imperméable entre le matériau et le milieu. Ils se divisent en trois familles :

- Les peintures et vernis ;
- Les revêtements polymériques.
- Les Peintures et Vernis

Une peinture est un mélange composé de particules insolubles (les pigments) en suspension dans un milieu aqueux ou organique constitué par un liant et un solvant. Les pigments assurent l'inhibition de la corrosion et peuvent également avoir une fonction décorative. Le liant assure la cohésion du film et son adhérence au substrat, tandis que le solvant permet d'appliquer la peinture à l'état liquide. En général, l'application d'une peinture consiste en un traitement multicouche d'une épaisseur totale de 100 à 200 μm comprenant :

CHAPITRE II : LA CORROSION ET LES METHODES DE PROTECTION CONTRE LA CORROSION

- Une couche primaire adhérente au métal qui contient les pigments destinés à retarder l'oxydation du matériau (épaisseur 10 à 40 μm).
- Des couches intermédiaires qui renforcent la protection, augmentent l'étanchéité et diminuent les irrégularités.
- Une couche de finition pour l'étanchéité et l'esthétique.

- Les Revêtements Polymériques

Il existe une grande variété de ce type de revêtement comme les thermoplastes (polyéthylène, polypropylène, PVC, PTFE, ...), les caoutchoucs (naturel ou synthétique), et les thermodurcissables (polyuréthane, époxydes, polyesters, ...).

Leur épaisseur est normalement de 100 à 500 μm . On les applique par divers procédés : par poudre, au pistolet, par laminage, par immersion.

L'application par poudre est particulièrement répandue pour les thermoplastes, soit par immersion dans un lit de poudre agité, soit par projection au pistolet. L'objet ainsi recouvert subit ensuite un recuit entraînant la transformation de la poudre en un revêtement polymérique compact.

Les produits thermodurcissables sont quant à eux souvent employés à l'état liquide, la solution contenant un mélange de résine et de durcisseur. Ils se distinguent des peintures et vernis par le fait qu'ils produisent en général des couches plus épaisses.

Il faut souligner que, comme pour les peintures, l'absence de défauts joue un rôle primordial pour ces types de revêtements. Leur résistance mécanique peut donc jouer un rôle important dans le cas de pièces travaillant dans des conditions sévères. Par exemple, des tuyaux métalliques flexibles recouverts de Rilsan sont utilisés dans l'industrie pétrolière offshore pour l'acheminement du brut. Dans de telles conditions, un déchirement local du revêtement peut entraîner une corrosion rapide du métal sous-jacent par infiltration d'eau de mer [24].

b) Les Revêtements Métalliques

On les emploie couramment pour protéger l'acier, notamment contre la corrosion atmosphérique. On peut aussi les appliquer sur d'autres substrats comme le cuivre ou le laiton, comme c'est le cas par exemple pour les revêtements de chrome sur les robinets. D'une manière générale, on distinguera deux types de revêtements métalliques :

- Les revêtements anodiques : le métal protecteur est moins noble que le métal à protéger. C'est le cas du procédé de galvanisation (revêtement de zinc) que nous avons déjà évoqué. En cas de défaut du revêtement, il y a formation d'une pile

CHAPITRE II : LA CORROSION ET LES METHODES DE PROTECTION CONTRE LA CORROSION

locale et ce dernier se corrode en protégeant cathodiquement le métal de base. La protection reste donc assurée tant qu'une quantité suffisante de revêtement est présente. Plus que l'absence de défaut, c'est donc l'épaisseur qui est un élément important de ce type de revêtement. En général, elle est comprise entre 100 et 200 μm .

- Les revêtements cathodiques : le métal protecteur est plus noble que le métal à protéger. C'est le cas par exemple d'un revêtement de nickel ou de cuivre sur de l'acier. En cas de défaut du revêtement, la pile de corrosion qui se forme peut conduire à une perforation rapide du métal de base, aggravée par le rapport "petite surface anodique" sur "grande surface cathodique". Dans ce cas, la continuité du revêtement est donc le facteur primordial [23].

Il y a plusieurs voies physiques et chimiques d'élaboration des revêtements métalliques, nous pouvons citer :

- Dépôt par procédé physique (évaporation sous vide et pulvérisation cathodique, ...)
- Dépôt par procédé chimique (CVD)
- Projections thermique
- Electrolyses
- Électrodéposition

Dans notre travail nous avons opté pour la méthode d'électrodéposition vu qu'elle présente des avantages de facilité de conditions expérimentales et le faible coût de l'élaboration.

II.6. Généralités Sur L'électrodéposition

Dans cette partie, on exposera Les généralités sur l'électrodéposition, la cinétique d'électrodéposition, les différentes lois et relation de cette technique et les techniques électrochimique utilisée pour l'électrodéposition.

II.6.1. Définition

L'électrodéposition est une technique permettant de réduire les espèces présentes en solution afin de réaliser un dépôt sur un substrat. Le schéma de principe, figure (II.12), présente les différents éléments d'un montage d'électrodéposition. Pour réaliser une électrodéposition, le substrat est placé à la cathode d'une cellule d'électrolyse qui renferme un électrolyte contenant les ions du métal à déposer, et selon les cas, un sel porteur, un agent tampon, des agents complexant ou des additifs, ...

CHAPITRE II : LA CORROSION ET LES METHODES DE PROTECTION CONTRE LA CORROSION

Le générateur permet de faire circuler un courant entre les deux électrodes dont le potentiel diffère de leur potentiel d'équilibre [25].

L'électrolyte est choisi en fonction du dépôt désiré. La couche obtenue a bien évidemment des caractéristiques précises qui dépendent des différents paramètres du mécanisme électrolytique [26].

Cette opération a pour but de conférer au métal certaines propriétés de surface [23,19]. Dont :

- La résistance à la corrosion ;
- L'aspect (mat, semi-brillant, brillant...) ,
- Les propriétés optiques ;
- La soudabilité ; conductibilité, résistance de contact ;
- La dureté ;
- La ductilité ;
- La résistance à l'usure, à l'abrasion et au frottement.

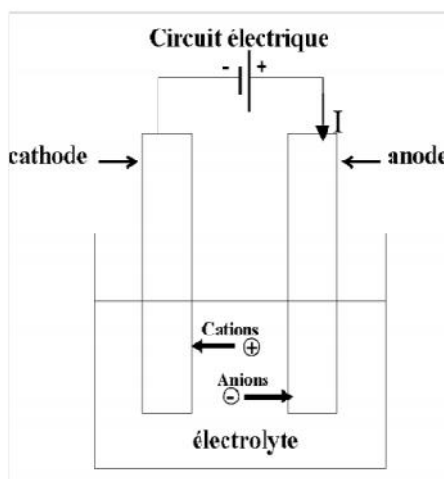


Figure. II.12 : Schéma de montage d'une cellule d'électrolyse.

II.6.2. Relation De Nernst

L'échelle des potentiels représentés sur la figure. (II.13) reporte les potentiels d'équilibre dans les conditions standard (1 atm, 25 °C, activité 1M/l). Mais en réalité, dans une expérience d'électrodéposition, les conditions de travail sont différentes des conditions standard. On définit alors un autre potentiel à l'aide de l'équation de Nernst et s'applique à une réaction d'électrode en équilibre. Elle permet de relier la potentielle thermodynamique (ou d'équilibre) E d'un couple

CHAPITRE II : LA CORROSION ET LES METHODES DE PROTECTION CONTRE LA CORROSION

redox en solution à son potentiel standard E en fonction des concentrations de ses espèces en solution et de leur température [23] :

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a(ox)}{a(red)} \quad (II.8)$$

E_0 : potentiel standard pris dans la condition standard (donné par les tables)

F : Constante de Faraday (96500 C.mol).

n : nombre d'électron mis en jeu. R : Constante des gaz parfaits (8,314 J.mol⁻¹).

T : température (K).

a : (ox ou red activité de l'espèce)

Lorsqu'on applique à une électrode un potentiel inférieur à son potentiel d'équilibre, on parle d'une réaction de réduction et la polarisation est dite cathodique. Lorsque le potentiel appliqué est supérieur au potentiel d'équilibre, on parle d'une réaction d'oxydation et la polarisation est anodique. La courbe donnant le courant (I) en fonction du potentiel (E) est appelée courbe de polarisation la figure. II.13. Le supplément de tension η s'appelle surtension.

Le supplément de tension η s'appelle surtension.

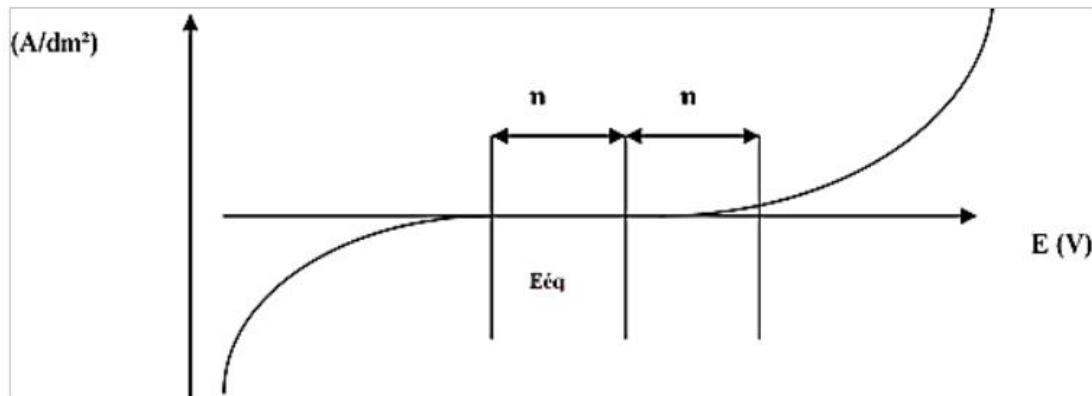


Figure. II.13: Courbe de polarisation [19].

II.6.3. Loi De Faraday :

Cette méthode consiste en une dissolution électrolytique, localisée, du revêtement métallique avec mesure de la quantité d'électricité nécessaire à la dissolution (norme NFA91111).

La masse du revêtement mise en solution par électrolyse est donnée par la loi de Faraday :

$$m = \frac{1}{F} \cdot \frac{M}{n} \cdot I \cdot t \quad (II.9)$$

Avec $M = \rho \cdot s \cdot e$,

CHAPITRE II : LA CORROSION ET LES METHODES DE PROTECTION CONTRE LA CORROSION

ρ (g/cm³) masse volumique.

s (cm²) surface du substrat,

e (cm) épaisseur du revêtement,

F : constante de Faraday (96500 C/mol)

n : valence du métal.

I (A) : courant d'électrolyse.

t (s) : temps d'électrolyse.

M : masse molaire

Alors, l'épaisseur (e) du dépôt donné par la formule suivante [27] :

$$e = \frac{1}{F} \cdot \frac{M}{n\rho} \cdot \frac{I}{s} \cdot t \quad (\text{II.10})$$

M , n , ρ c'est des paramètres intrinsèques du matériau.

- **Anode et cathode métalliques**

Lorsqu'un métal M est en contact avec une solution de ses ions M^{n+} , deux phénomènes peuvent se produire (figure II.14)

- a) Des atomes du métal s'oxydent en perdant chacun n électrons :



Les ions M^{n+} partent alors en solution, tandis que les électrons restent dans le métal et un

Courant électrique peut en être extrait. Le métal constitue dans ce cas une électrode. Par définition, une électrode qui est le siège d'une oxydation est appelée **anode**.

- b) Des électrons provenant du métal réduisent des ions M^{n+} en solution et se déposent sur le solide sous forme d'atomes M



Le métal est dans ce cas le siège d'une réduction et l'électrode est appelée **cathode**.

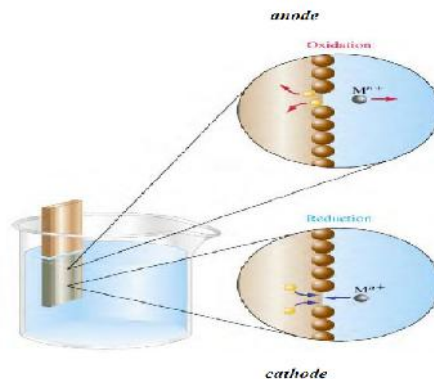


Figure II.14 : Réactions d'oxydation et de réduction [29].

II.7. Les Dépôts Electrolytiques Des Métaux Et Des Alliages

II.7. 1. Principe De L'électrodéposition

Le but de l'électrodéposition est d'appliquer une couche superficielle sur un métal pour Conférer à cette surface les propriétés désirées : esthétique, magnétique et/ou électrique. Le principe de l'électrodéposition" est très simple : c'est une électrolyse. Il s'agit de réactions redox (oxydo-réduction), qui sont déclenchées par une source de courant.

Cette méthode électrochimique est opérée souvent à partir des bains de galvanoplastie traditionnels. Le bain d'électrolyse constitue la plupart du temps, l'élément critique de la cellule. Il contient le sel métallique approprié (des sulfates, des chlorures ou d'autres sels). Le substrat (électrode de travail) sur lequel doit s'effectuer le dépôt constitue la cathode d'un montage électrolytique, l'électrolyte dans lequel il baigne contenant des ions métalliques M de charge positive. La polarisation des électrodes va provoquer une migration de ces ions vers la cathode, c'est-à-dire le substrat. L'ion métallique est neutralisé par les électrons fournis par la cathode et se dépose sur celle-ci sous forme de métal M suivant la réaction.

- Interface Electrode- Electrolyte :

La relation de Nernst relie le potentiel thermodynamique d'équilibre E d'un système électrochimique en solution à son potentiel standard E^0 et les activités des couples Ox et Red intervenant à la réaction d'électrode. Pour une électrode à l'équilibre.

La production d'une réaction électrochimique nécessite la réalisation des conditions rendant le potentiel d'électrode différent du potentiel d'équilibre, c'est-à-dire l'établissement d'un sur-potentiel(surtension) d'électrode :

$$\eta = E - E_{th} \quad (II.13)$$

II.7.2 Techniques Electrochimiques de Réalisation des Dépôts

a) La Voltamétrie Cyclique

La voltamétrie cyclique est une technique d'électro-analyse basée sur la mesure de flux du courant résultant de la réduction ou de l'oxydation des composés tests présents en solution sous l'effet d'un balayage cyclique de la différence de potentiel entre deux électrodes spécifiques. Elle permet d'identifier et de mesurer quantitativement un grand nombre de composés et également d'étudier les réactions chimiques incluant ces composés [28]. La volta-ampérométrie cyclique est une méthode de choix pour l'étude de la réversibilité d'un transfert électronique puisque l'on trace sur la même courbe volt- ampérométrique les courbes d'oxydation et de réduction. L'allure générale

CHAPITRE II : LA CORROSION ET LES METHODES DE PROTECTION CONTRE LA CORROSION

de tels voltampérogrammes ainsi que les principales grandeurs caractéristiques sont représentées dans la figure ci-dessous (Figure II.15).

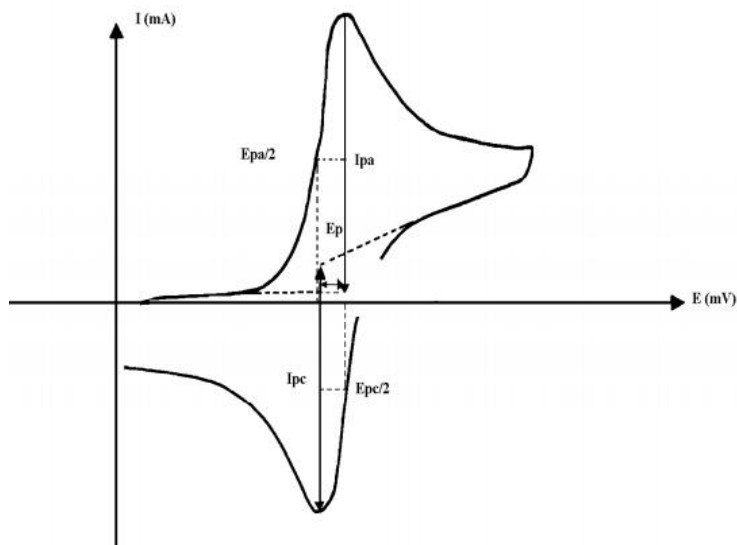


Figure II.15 : L'allure générale d'un voltampérogramme et ces grandeurs caractéristiques [29].

I_{pa}, I_{pc} : courants de pic anodique et cathodique.

E_{pa}, E_{pc} : potentiels de pic anodique et cathodique.

E_{pa}/2, E_{pc}/2 : potentiels à mi-hauteur des pics anodiques et cathodiques.

ΔE_p : différence de potentiel entre E_{pa} et E_{pc}.

b) Chronoamperometrie

La coulométrie est une méthode d'électrolyse exhaustive qu'on peut réaliser en imposant soit un courant, soit un potentiel à l'électrode de travail. Cette méthode permet d'évaluer la quantité de substance en partant de nombre de coulomb dépensé pour sa transformation électrochimique.

Le principe de cette technique consiste à la mesure de la quantité d'électricité Q mise en jeu au cours d'une transformation électrochimique. Dans une réaction électrochimique, la quantité de matière transformée m est liée à la quantité d'électricité Q mise en jeu par les lois de Faraday :

$$m = \frac{(AQ)}{nF} \quad (\text{II.14})$$

Avec

A : le poids atomique de l'élément à doser.

n : le nombre d'électrons mis en jeu.

F : la constante de Faraday.

CHAPITRE II : LA CORROSION ET LES METHODES DE PROTECTION CONTRE LA CORROSION

- La mesure de Q permet d'atteindre l'un des trois paramètres m , A ou n (à la condition de connaître les deux autres).
- La coulométrie peut donc être utilisée pour déterminer :
 - le nombre d'électrons échangés (n) en opérant sur une masse connue de substrat.
 - la masse du substrat (m) si le nombre d'électrons échangés est connue

II.7.3. Facteurs influant sur les Dépôts Electrolytiques

a) Température

Deux effets opposés peuvent être prévus. Si la température du bain augmente, la vitesse de diffusion des ions et la conductibilité du bain croît aussi ; cela accélère le processus de microcristallisation. Cependant, dans le même temps, les surtensions diminuent et cela favorise la croissance des grains. En effet, la température augmente la mobilité latérale des atomes métalliques dans la couche de croissance et les atomes peuvent atteindre plus facilement les centres actifs de croissance, ils favorisent une croissance de petits cristaux [29].

b) Agitation de l'électrolyse

Au cours de l'électrolyse, la concentration de l'électrolyte au niveau de la cathode diminue. Il est nécessaire de maintenir une certaine agitation pour uniformiser les concentrations afin d'obtenir un dépôt continu et régulier. En outre, cela facilite la diffusion des ions et s'oppose à l'épuisement de la couche de diffusion [29].

c) PH du bain

Il joue également un rôle important. Dans des bains de nickelage, un pH trop grand donne un dépôt mat. Pour éviter ces inconvénients, les solutions d'électrolytes sont maintenues à un pH constant par addition d'une substance tampons. Cela permet d'éviter les modifications de qualité du dépôt qui résulteraient des variations de l'acidité [29].

d) La densité de courant

Si la densité de courant croît, un effet favorable peut être constaté au début : la vitesse de formation des germes augmente sans que la vitesse de croissance de ceux-ci soit modifiée. En effet, par une accélération de l'électrolyse, il est possible d'obtenir une augmentation de la vitesse de diffusion des ions [29].

Cependant, si la densité de courant devient trop grande, la croissance des cristaux est irrégulière. Au-delà d'un seuil, il se forme un dépôt pulvérulent qui ne tarde pas à se désagréger.

e) Conductibilité de l'électrolyte

L'addition d'électrolytes indifférents, c'est-à-dire qui ne prennent pas part au processus électrolytique mais permettant de diminuer la résistance de l'électrolyte, est souvent intéressante. La tension appliquée à la cellule peut être plus petite dans ce cas et, de ce fait, l'énergie consommée est plus faible [29].

f) Nature de l'électrolyte

L'utilisation de sels complexes donne des dépôts très cohérents et qui adhèrent bien au métal [23]. L'expérience a montré que l'électrolyse de sels complexes donne des dépôts de meilleure qualité que ceux obtenus à partir des sels simples. Ainsi, le dépôt d'argent réalisé en électrolysant une solution d'un sel simple (par exemple, nitrate d'argent AgNO₃) est formé de longues aiguilles et est peu consistant alors qu'avec des solutions cyanurées, le dépôt est très compact et très adhérent. Les cristaux sont alors petits.

g) Concentration de l'électrolyte

En général, une augmentation de concentration conduit à une meilleure microcristallisation, Tandis qu'une diminution de celle-ci donne des dépôts incohérents.

En effet, si la concentration augmente, le nombre des ions devient plus grand, la vitesse de leur décharge croît et cela favorise le dépôt des grains fins. Par exemple, il est possible d'obtenir des dépôts compacts d'étain en utilisant des solutions très concentrées de chlorure stanneux, bien que ce métal donne en général des dépôts à gros grains. Néanmoins, lorsque la concentration dépasse une limite déterminée, les germes ne peuvent grossir et le dépôt devient pulvérulent [20].

h) Métal de base

La structure du dépôt est souvent semblable à la structure de la surface métallique à recouvrir (effet épistatiques). Les propriétés de la couche dépendent beaucoup de celles de la surface métallique qui doit être très propre et parfaitement polie [29].

CHAPITRE III : LE CONTROLE NON DESTRUCTIF ET LE MAGNETISME

Introduction :

Le contrôle non destructif est défini comme un ensemble de méthodes permettant d'inspecter une partie d'un matériau ou d'un système sans altérer son bon fonctionnement [30]. Cette méthode regroupe différentes techniques telles que les ultrasons, la radiographie, les rayons X, les courants de Foucault,... [31].

Il est utilisé dans divers domaines de l'industrie, pour détecter, entre autres, la présence de défauts, de mesurer l'épaisseur d'un matériau ou d'un revêtement ou encore de déterminer des paramètres caractéristiques d'un échantillon comme, par exemple, sa conductivité électrique.

Son but est de déceler dans une pièce, le plus souvent métallique et en respectant son intégrité, toute particularité de sa structure pouvant avoir une influence sur son comportement en service, et s'assurer qu'elle ne présente aucun défaut de fabrication, causant un endommagement lors du fonctionnement [30].

III 1. Les Différentes Techniques De Contrôle Non Destructif

On distingue plusieurs méthodes de contrôle non destructif tel que le contrôle visuel, le ressuage, la magnétoscopie, la radiographie, le contrôle par ultrasons et le contrôle par courants de Foucault...

Les principales méthodes de contrôles non destructifs sont données avec leurs applications, avantages, et précautions d'emploi, dans le tableau (III.1) :

Tableau III.1 : propriétés des principales méthodes de contrôles non destructifs

Méthode	Application	Avantages	Précautions d'emploi inconvenients
Inspection visuelle/optique	Détection de défaut en surface où des dommages structuraux sur tous matériaux.	Utilisation simple là où les autres méthodes sont impraticables. Efficacité améliorée par aides optiques.	Fiabilité dépend de la compétence de l'opérateur. Accessibilité requise pour vision directe.
Ressuage	Détection des criques en surface sur tout matériau, pièces de fonderie, forgées, usinées, soudures.	Utilisation simple, précision, rapidité, interprétation facile.	Défaut doit être ouvert en surface et accessible à l'opérateur. Peut-être caché par de la limaille

Courants de FOUCAULT	Détection des défauts des surfaces métalliques, criques, trous, corrosion, contrôle de traitement thermique. Mesure de conductivité sur zones exposées au feu.	Recherche de criques sur trous de rivetage non accessibles par les deux méthodes précédentes. Rapidité, sensibilité, portable.	Sensible aux combinaisons des variations des paramètres influents dans les matériaux, sondes spéciales requises pour chaque application.
Rayon X	Détection de défauts internes tels que criques, corrosion, inclusion, et variations d'épaisseur.	Grande sensibilité. Enregistrement sur films.	Radiations dangereuses opérateurs qualifiés. Matériels de traitement de films, Source électrique et équipement spéciaux.
Magnétoscopie	Détection des défauts en surface ou proches de la surface sur matériaux ferromagnétiques de formes quelconques, contrôle de traitement thermique.	Principe simple. Facile, grande sensibilité.	Nettoyage préalable. Démagnétisation après inspection, détection dépend de l'orientation du défaut.
Ultrasons	Détection de défauts en profondeur, criques, décollement. Mesure d'épaisseur sur différents métaux.	Rapidité, sensibilité, facilité de mise en œuvre. Lecture immédiate des résultats.	Opérateur qualifiés, source électrique, sensibilité des modes de détection à l'orientation de crique, étalonnage nécessaire.
Rayons gamma	Détection de défauts internes tels que criques, corrosion.	Radiographie dans des zones où l'application des rayons X est impossible. Source électrique non nécessaire	Radiations dangereuses. Matériel de traitement de film.

III.2. Contrôle Par Courants De Foucault :

Le contrôle par courants de Foucault est une méthode de contrôle non destructif qui utilise les phénomènes de propagation d'onde électromagnétiques.

Le passage d'un courant variable à travers une bobine génère un champ magnétique, la propagation de ce dernier dans une pièce conductrice électromagnétique induit des courants de Foucault, qui à leur tour créent un champ magnétique opposé au champ d'excitation entraînant une variation d'impédance de la bobine, la mesure de celle-ci est à la base du contrôle par courant de Foucault [32].

Ils dépendent des caractéristiques électriques, magnétiques et structurales du matériau (dimension, conductivité électrique, perméabilité magnétique).

Toute variation ou modification des lignes de courants induits dans la pièce se manifeste par une variation du flux magnétique, ce qui entraîne une variation d'impédance de la sonde. Les anomalies dans la structure conductrice sont détectées par la variation d'impédance de la sonde d'excitation. Le système de mesure par courants de Foucault se base sur la mesure de cette variation d'impédance.

Ce procédé de contrôle permet de déterminer les caractéristiques de la pièce à contrôler (conductivité électrique, perméabilité magnétique, dimension, revêtement, ...), et de détecter certaines anomalies dans la structure métallique.

III.2.1. Principes Des Courants De Foucault

Le comportement des différents paramètres influant sur la répartition des courants induits peut être analysé par la résolution des équations de Maxwell. Cette résolution étant assez complexe, la résolution analytique a été envisagée moyennant des hypothèses très restrictives et a permis l'apparition de la notion de profondeur de pénétration standard (ou effet de peau). Même avec le développement des méthodes numériques, cette notion est encore largement utilisée sans toutefois tenir compte des conditions de sa validité.

Le phénomène d'effet de peau est régi par la propagation du champ magnétique dans la pièce (courants induits) qui est inversement proportionnelle aux propriétés électriques et magnétiques du milieu de propagation (perméabilité magnétique et résistivité électrique). Ces propriétés jouent un rôle d'atténuateur de la propagation. De cette manière, on peut injecter de l'énergie électromagnétique dans un dispositif sans qu'il y ait contact. L'évolution de cette énergie va permettre, par l'intermédiaire de mesures, d'accéder à des informations concernant la zone de propagation.

La figure III.1 montre la création ainsi que le mode de propagation des courants de Foucault.

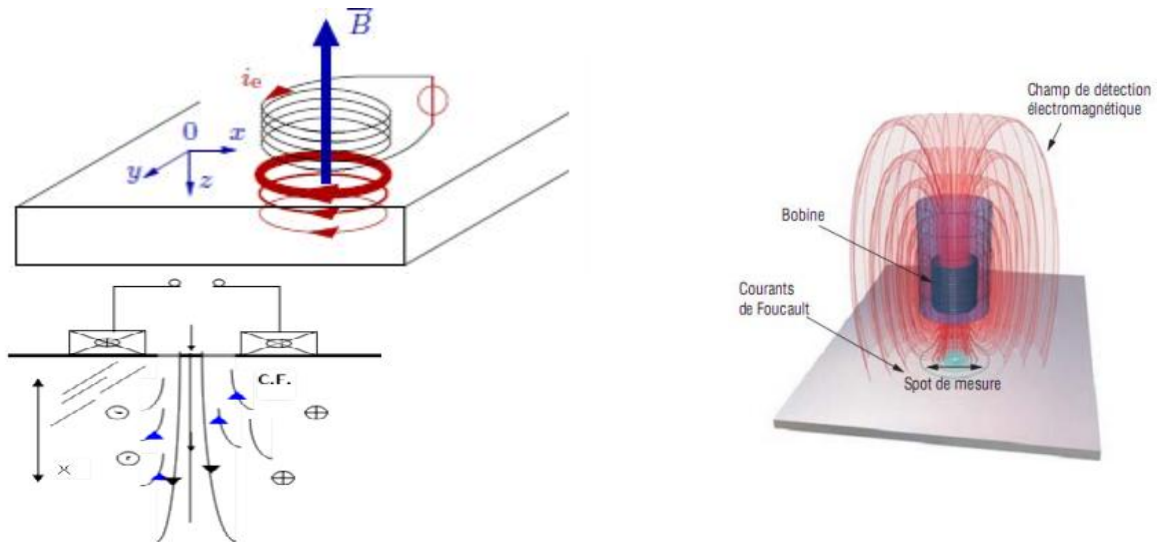


Figure III.1 : Distribution des courants de Foucault générés par une bobine Excitatrice [11].

Par application d'un champ magnétique variable situé près d'un matériau conducteur, les courants de Foucault sont créés. Ce sont des boucles fermées de courants induits circulant dans des plans perpendiculaires au flux magnétique. Ils circulent parallèlement aux spires de la bobine et au plan de la surface. Les courants de Foucault produisent à leur tour un champ magnétique qui s'oppose au champ d'excitation. Le champ d'équilibre est affaibli (dans le cas des non ferromagnétique), ce qui provoque un changement d'impédance de la bobine d'excitation. La figure III.2 est une illustration de cette technique de contrôle.

A Partir de l'analyse d'impédance de la bobine d'excitation, les caractéristiques électriques, magnétiques et géométriques de l'échantillon peuvent être extraites par calcul [33].

Les courants de Foucault produisent dans le matériau conducteur une induction résultante ou un champ résultant qui varie en module et en phase, en fonction de la profondeur pénétrée.

Leur intensité et leur répartition dépendent de certains paramètres tels que [34] [35]:

- La conductivité électrique,
- La perméabilité magnétique,
- La fréquence de travail,
- Le couplage entre le conducteur (échantillon à contrôler) et le capteur,

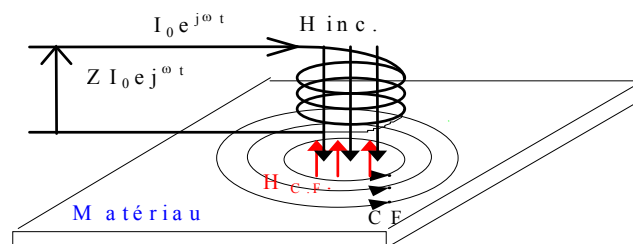


Figure III.2 Principe des courants de Foucault

Il est possible de négliger le temps de propagation des ondes électromagnétiques si les dimensions des cibles sont faibles devant la longueur d'onde. Les fréquences utilisées généralement pour le CND par courants de Foucault et plus particulièrement dans ces travaux ne dépassent pas 2 MHz, Ce qui correspond à une longueur d'onde

$$\lambda = \frac{c}{f} = 150 \text{ m}$$

- f est la fréquence du signal d'excitation
- c la vitesse de la lumière dans le vide.

La propagation des ondes électromagnétiques est régie par les équations de Maxwell qui permettent de décrire le comportement de ces ondes dans un milieu spécifique.

Le rapport existant entre les densités de courants à la surface et un point interne situé à une distance x de la surface est exprimé par [36]:

$$j_x/j_0 = e^{-\beta} \sin(\omega t - \beta). \quad (\text{III.1})$$

La profondeur de pénétration standard :

C'est la profondeur δ pour laquelle l'amplitude du courant diminue dans le rapport $1/e$.

$$J_\delta/j_0 = 1/e ; \text{ avec } j_0 = \text{densité du courant de surface}$$

La pénétration des courants de Foucault diminue lorsque la conductivité, la perméabilité magnétique ou la fréquence augmente [36], les courants de Foucault circulent de plus en plus en surface. Ce phénomène est appelé « l'effet de peau ». La densité de courant s'atténue exponentiellement avec la profondeur. A une profondeur δ la densité de courant atteint 37 % de la densité de surface.

La sensibilité de mesure ou de la détection dépend de ce paramètre. A deux fois la constante de pénétration standard (2%), la densité de courant de Foucault atteint 13.5% de celle de la surface et à (3%) la valeur de densité est inférieure à 5%.

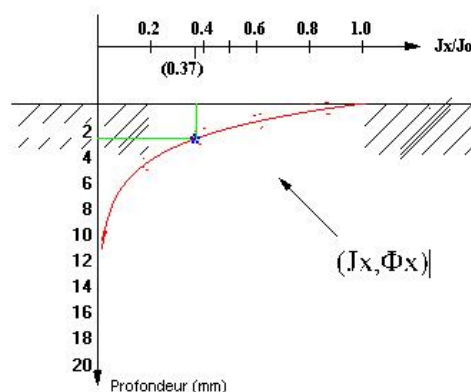


Figure III.3 : profondeur de pénétration des courants de Foucault.

III.2.2. Diagramme d'impédance :

Dans un premier cas, on supposera que les dimensions de l'échantillon et la conductivité électrique du matériau sont constantes. La bobine encerclant le spécimen est alimentée par un générateur de fréquence variable. L'augmentation de la fréquence à partir de zéro provoque l'apparition des courants de Foucault, qui se traduit par une augmentation de la partie réelle et une décroissance de la partie imaginaire de l'impédance de la bobine.

La fréquence augmente, les courants de Foucault circulent de plus en plus en surface. Les courants de Foucault génèrent un champ opposé au champ induit, ce qui atténue le flux total à l'intérieur du conducteur. Pour une fréquence très élevée, le flux total tend à s'annuler et les courants de Foucault circulent en surface. Ce qui tend à annuler la partie active et réactive de l'impédance.

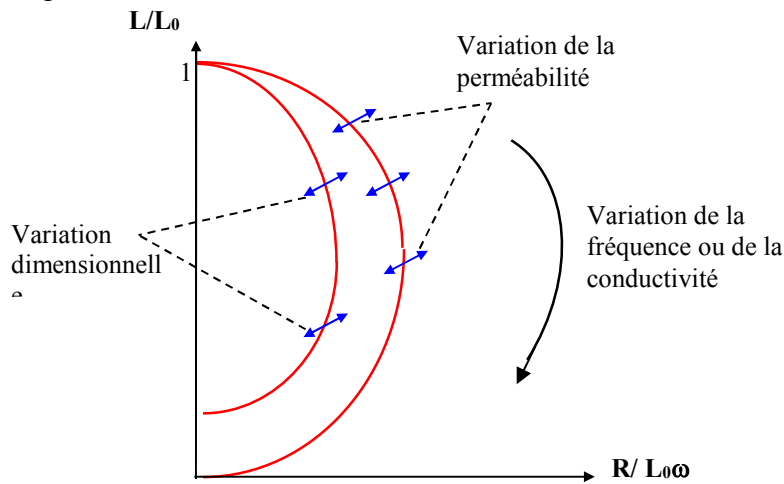


Figure III.4: Diagramme d'impédance normalisé

III.2.3. Choix de la fréquence :

Le premier facteur qui intervient dans le choix de la fréquence est la pénétration des courants de Foucault [8]. Pour des pénétrations importantes, il faudrait choisir des fréquences basses. Plusieurs paramètres interviennent à la fois, la conductivité est indépendante de la variation du diamètre et la variation d'impédance est fonction de la conductivité et du diamètre, alors un choix judicieux de la fréquence permettra la séparation de ces deux dernières caractéristiques.

Les autres facteurs essentiels sont :

- Une sensibilité élevée, la détection de petits défauts, une fréquence basse est appropriée.
- Une variation linéaire correspondant à une fréquence élevée.

L'ensemble des caractéristiques d'un alliage métallique est fonction de la composition chimique, du procédé d'élaboration et des traitements thermiques.

La conductivité électrique d'un matériau est due, sous l'influence d'un champ électrique, à la variation de vitesse des électrons libres de plus grandes énergies situées dans la première zone de BRILLOUIN [34]. Dans les conditions théoriques idéales (cristal parfait à 0°K), ces électrons ne trouvent pas de résistance à leurs mouvements ; leurs vitesses ne peuvent cependant pas augmenter indéfiniment. En pratique, le potentiel périodique correspondant à la structure cristalline est désorganisé par des imperfections du réseau. De même, la propagation des électrons est aussi perturbée par différents types de défauts.

Les électrons subissent également des collisions avec les phonons provenant de l'agitation thermique du réseau. Ces considérations conduisent à définir un intervalle de temps τ séparant deux collisions successives.

La densité de courant J dans un métal s'écrit :

$$J = N e v \quad (\text{III.2})$$

Dans laquelle N est le nombre d'électrons libres par unité de volume.

La vitesse moyenne v acquise par un électron pendant le temps τ est proportionnelle au

champ électrique E :

$$v = \frac{e\tau}{m} E \quad (m = \text{masse de l'électron})$$

D'où

$$J = \frac{Ne^2\tau}{m} E \quad (\text{III.3})$$

Le libre parcours moyen L des électrons en fonction du temps de relaxation est :

$L = V_f \cdot \tau$, avec V_f = vitesse à la surface de fermi.

On obtient en définitive la conductibilité du métal :

$$\sigma = \frac{Ne^2L}{mV_f} \quad (\text{III.4})$$

Cette expression montre que la conductibilité électrique est d'autant plus élevée que le nombre de porteurs par unité de volume est grand et que le libre parcours moyen L est grand. Ce dernier paramètre est fonction de certaines particularités du réseau qui sont de deux types :

- Les électrons sont diffusés par les vibrations thermiques du réseau et cela de plus en plus lorsque la température T s'élève. D'où une première composante ρT de la résistivité électrique ρ ($\rho=1/\sigma$) qui s'annule au zéro absolu et croît avec T .
- Les électrons sont diffusés par tous les défauts atomiques que peut comporter un métal tels que les lacunes, atomes étrangers, joints de grains ou dislocation, mais également dans le cas d'alliages métalliques. Tous ces obstacles sont à l'origine d'une deuxième

composante ρ_D de la résistivité électrique qui en première approximation, est indépendante de la température.

La loi de MATHIESSEN donne alors la résistivité électrique totale $\rho = \rho_D + \rho_T$, qui se traduit par le diagramme de la figure (III-5).

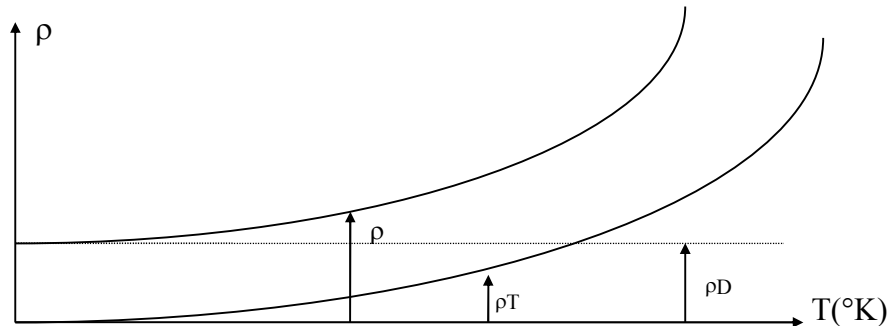


Figure III.5: Variation de la résistivité électrique en fonction de la température.

ρ dépend donc des caractéristiques physiques et chimiques du métal ou de l'alliage considéré. Cette valeur appelée résistivité résiduelle, est par exemple de l'ordre de $10^{-8} \Omega m$ par pourcentage atomique d'impureté chimique.

Dans le cas de la détermination d'un état métallurgique à des fins de contrôle non destructif, les valeurs comparatives sont intéressantes. On peut très bien accepter que les mesures soient effectuées à la température ambiante.

Il est important que la température, à laquelle sont réalisés les examens, soit aussi constante que possible de telle sorte que l'on ait :

$$\Delta\sigma_T \ll \Delta\sigma_D. \quad (\text{III.5})$$

En contrôle par courants de Foucault, la conductivité électrique est souvent donnée en (%IACS).

Dans ce système, la conductivité électrique d'un matériau est représentée en % par rapport à celui du cuivre pur à 20°C qui représente 100%.

La conductivité électrique d'un matériau est donnée par la formule :

$$\sigma = \%IACS = 172/\rho. \quad (\text{III.6})$$

III.2.4. Conductivité électrique des alliages Fe-C à l'état D'équilibre :

En règle générale, σ_D peut donner des informations sur le pourcentage d'une substance (A) ajouté à un élément de base (B). En effet, l'élément (A) qui pour de faibles valeurs, peut être considéré comme un défaut dans un métal de base, déforme les zones de BRILLOUIN. Les électrons de conduction sont donc diffusés par les différences de potentiels qui apparaissent autour des atomes (A).

Dans le cas de solution solide et pour des métaux qui ont des valeurs atomiques similaires, la règle de « NORDHEIM » traduit ces propriétés : $\sigma_D = Kx(1-x)$ ou (K) est une constante et (x) la concentration atomique de l'élément (A).

Cette loi n'est cependant pas valable dans le cas d'alliages dont les états énergétiques sont de forme complexe en raison de la couche (3d) incomplètement remplie. Quoi qu'il en soit, la présence d'atomes de carbone dans le fer conduit alors à une diminution de la conductivité électrique du matériau.

Analogie entre un petit défaut volumique et une variation de la conductivité électrique :

Considérons un tube de section (S) portant une rainure longitudinale de surface (ΔS) et de longueur (ΔL). ΔL est très faible devant la longueur moyenne (L) d'une ligne de courant. La bobine induit des nappes de courants cylindriques situés dans le plan de section principale du tube [37].

R_s et R_d sont respectivement les résistances de la zone saine et de la zone défectueuse.

$$R_s = \frac{1}{\sigma} \frac{L}{S} \quad R_d = \frac{1}{\sigma} \left(\frac{L - \Delta L}{S} \right) + \frac{1}{\sigma} \left(\frac{\Delta L}{S - \Delta S} \right) = \frac{L}{\sigma S} \left(1 - \frac{\Delta L}{L} \right) + \frac{\Delta L}{\sigma S} \left[1 + \frac{\Delta S}{S} \right] \quad (\text{III.7})$$

$$\text{soit : après calcul} \quad R_d = \frac{1}{\sigma} \frac{L}{S} \left[1 + \frac{\Delta L}{L} \frac{\Delta S}{S} \right] = \frac{1}{\sigma} \frac{L}{S} \left[\frac{1}{\left(1 - \frac{\Delta L}{L} \frac{\Delta S}{S} \right)} \right] \quad (\text{III.8})$$

$$\text{Tout se passe comme si} \quad \sigma' = \sigma \left[1 + \frac{\Delta L}{L} \frac{\Delta S}{S} \right] \quad (\text{III.9})$$

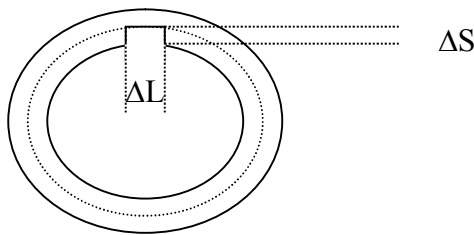


Figure III. 6 : Schématisation de la répartition des courants de Foucault

III.2.5. Mesures par courant de Foucault :

Les épaisseurs suivantes peuvent être mesurées par courant de Foucault [38]:

- Section transversale d'un tube cylindrique.
- Epaisseur de fine feuille de métal, revêtement conducteur sur un substrat conducteur ou isolant.
- Epaisseur d'un revêtement isolant sur un substrat conducteur.

a) Mesure de diamètre de tube et épaisseur d'un conducteur plan :

Le diamètre d'un tube cylindrique peut être mesuré par une bobine encerclante ou une sonde axiale interne. La relation entre la variation d'impédance et le diamètre de la bobine est approximativement constante à basse fréquence [12]. Par contre, la mesure du diamètre à des fréquences élevées offre deux avantages :

- réduire la contribution de la conductivité.
- augmenter la sensibilité.

L'application importante de la mesure d'épaisseur est la détection d'éventuelle corrosion. La mesure d'épaisseur du conducteur plan sur un substrat non-conducteur est réalisée par des palpeurs de surfaces mais malheureusement l'effet de la conductivité du matériau ne peut pas être négligé du fait que la sensibilité de celui-ci est plus élevée en basse fréquence que celle de la variation d'épaisseur.

b) Mesure de revêtement isolant sur un matériau conducteur :

La mesure de faible épaisseur d'un revêtement isolant sur un matériau conducteur telle que la peinture, la porcelaine plastic, se base sur l'effet d'éloignement de la sonde appelé aussi Lift-off. Pour négliger l'influence de la conductivité électrique, la mesure doit se faire à des fréquences élevées. L'épaisseur d'ordre de micron peut être mesurée avec une bonne précision.

Dû à la profondeur de pénétration des courants de Foucault pour une fréquence donnée, l'influence du support sous-jacent en acier ne sera ressentie que pour une épaisseur inférieure à la profondeur standard convenablement étalonnée, cela permettra la mesure de faibles épaisseurs.

c) Mesure de revêtement conducteur sur un matériau conducteur :

Il est possible de mesurer l'épaisseur de fine couche de métal sur un substrat conducteur où il y a pénétration totale des courants de Foucault ayant des conductivités assez différentes.

La méthode est utilisée pour mesurer l'épaisseur d'un revêtement conducteur protecteur très fin sur un matériau ferromagnétique. L'emploi de sonde de petit diamètre augmente la sensibilité de la mesure de faible épaisseur de revêtement [39].

Pour un revêtement plus conducteur que celui du métal de base, l'emploi de sonde de faible diamètre et une fréquence plus élevée est recommandé afin de concentrer le maximum des courants induits dans le matériau de revêtement [39].

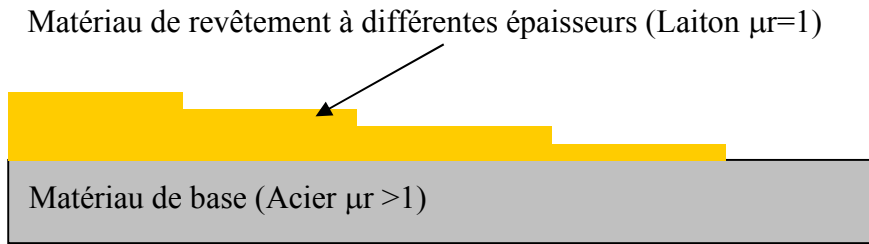


Figure III. 07 : Mesure de revêtement par courants de Foucault

III.2.6. Les capteurs à courants de Foucault :

La réalisation de capteurs est très importante dans le contrôle non destructif par courants de Foucault, elle permet la mise en place d'un système d'émission et de réception d'un champ magnétique alternatif. Ces deux fonctions peuvent être réalisées par un seul élément ou par deux éléments distincts. Les capteurs magnétiques transforment les variations du champ magnétique en une variation de tension mesurable.

La sensibilité aux défauts et autres paramètres du contrôle de matériau peut être modifiée par la conception de la sonde, il suffit d'établir la direction de circulation des courants de Foucault, de régler l'intensité du champ magnétique, de choisir la bobine de taille appropriée et de la géométrie de la pièce à contrôler.

Elles effectuent des mesures ponctuelles, elles sont maintenues perpendiculairement à la surface, leurs profils doivent épouser le mieux possible celui de l'échantillon.

L'utilisation de la ferrite comme noyaux des sondes permet :

- d'augmenter l'induction magnétique (perméabilité importante),
- d'augmenter le flux magnétique (réductance très faible),
- de diminuer la surface de contact (l'assimiler à un point) par la focalisation du champ magnétique.

Différents types de Capteurs :

On distingue trois principaux types capteurs :

- **Bobines encerclantes** : elles sont utilisées pour le contrôle des produits cylindriques. Elles effectuent des mesures globales
- **Sonde interne** : c'est une bobine de petite dimension, qui permet le contrôle interne des produits cylindriques creux.
- **Palpeurs** : ils sont destinés aux surfaces planes, et maintenus perpendiculairement à eux, leurs profils doivent épouser le mieux possible celui de l'échantillon, pour l'obtention d'une meilleure sensibilité.

On trouve aussi des capteurs tournants destinés au contrôle d'alésage ou des profilés, pour la recherche des défauts longs et fins [40].

Il existe aussi des sondes focalisées afin de réduire la dispersion du champ magnétique qui permettent aussi [41-42]:

- Une mesure ponctuelle.
- Meilleure concentration.
- Augmentation de la densité de courant en surface.
- Diminution de la profondeur de pénétration.
- L'utilisation d'un blindage permet de diminuer les pertes du champ magnétique.

On peut les classer aussi selon d'autres critères :

1) La fonction du capteur :

Si l'excitation se fait par l'intermédiaire d'un ou de plusieurs bobinages différents pour la réception et la transmission, on parlera de capteur simple ou à fonction séparée. Si le capteur est constitué d'un ou plusieurs bobinages qui agissent à la fois comme émetteur et récepteur, on parlera de capteur double fonction.

2) Le mode de mesure :

Lorsque la mesure (la réception) se fait par comparaison de zones adjacentes au moyen d'un couple de bobinages, on parlera de capteur différentiel, dans le cas contraire on parlera de capteur absolu.

Mesure de l'impédance de la sonde

L'impédance d'une sonde à Courants de Foucault est donnée par :

$$Z = R + jL\omega \quad (\text{III.10})$$

Le calcul de la partie réelle de la sonde R est donné par la loi d'ohm :

$$R = \frac{\rho L}{s} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} \rho & \text{Résistivité électrique} \\ L & \text{Longueur du fil} \\ S & \text{section du fil} \end{cases} \quad (\text{III.11})$$

Le diamètre de la sonde est un des paramètres importants de la sonde d'où :

$$R = \frac{\rho \pi D N}{s} \quad (\text{III.12})$$

avec D Diamètre de la sonde

N Nombre de spires

Le calcul de l'impédance de la sonde est appliqué pour des sondes à vide afin de prendre en considération les pertes dans le noyau qui peuvent s'avérer difficile à évaluer, en particulier pour les noyaux ferritiques.

La partie réactive est alors calculée en supposant seulement l'effet inductif et en négligeant la mutuelle [11].

$$L = \frac{4 \pi S 10^{-7}}{l} kn \quad \text{avec } S: \text{section et } l: \text{longueur du fil} \quad (\text{III.13})$$

Si la longueur de la bobine n'est pas grande devant son diamètre, un paramètre correcteur « kn » est introduit appelé le coefficient de « Nagaoka » obtenu selon la formule de « Nagaoka » ou selon des tables en fonction du rapport (rayon de la bobine/longueur de la bobine).

Les sondes à courants de Foucault sont généralement fabriquées à section rectangulaire, courte, multicouche.

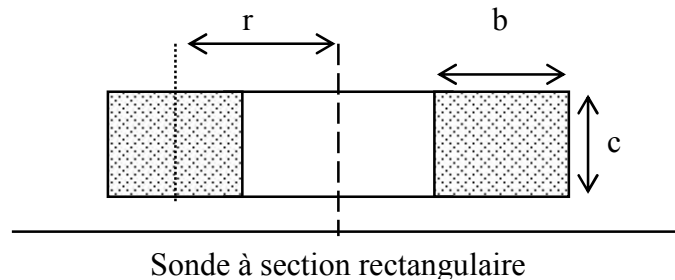


Figure III.8 : Sonde à courants de Foucault

Deux expressions existent pour un solénoïde relativement long ($c \gg b$) ou relativement court ($b \gg c$).

$$\begin{aligned} \text{pour } c > b \quad L &= 0.019739 \frac{2 r N^2 (Kn - kn)}{b} \\ c > b \quad L &= 0.001 (N^2 r p f) \end{aligned} \quad (\text{III.14})$$

(Kn, kn, p, f): coefficients déterminés selon des tables de « Nagaoka » en fonction de c/b pour un solénoïde.

Ces formules sont précises mais demandent des interpolations selon des graphes et des tables.

Pour des commodités pratiques on utilise des formules approximatives plus simples.

$$\begin{aligned} \text{pour } \frac{b}{c} > 10 \quad L &= \frac{r^2 N^2}{9r + 10b} - \frac{cr N^2}{10 \pi b} \\ b \text{ et } c < r \quad L &= \frac{r N^2}{13.5} \log_{10} \left(\frac{4}{\sqrt{b^2 + c^2}} \right) \end{aligned} \quad (\text{III.15})$$

Afin d'optimiser la sensibilité du capteur, nous avons opté pour plusieurs formes géométriques.

On améliore la pénétration des courants de Foucault en augmentant le diamètre des sondes. Le diamètre utile est généralement égal au diamètre de la sonde auquel on ajoute quatre fois l'épaisseur standard δ [10].

$$D_{eff} = D_c + 4\delta \quad \text{ou} \quad \delta = \frac{503}{\sqrt{\sigma \mu_r F}} \quad (\text{III.16})$$

D_{eff} : Diamètre utile ;

σ : Conductivité électrique ;

μ_r : perméabilité magnétique ;

F : fréquence.

Par l'augmentation du diamètre de la sonde, on fait descendre le point d'efficacité le long de la courbe d'impédance de la même manière que la fréquence ou la conductivité électrique. Il est nécessaire que le bobinage soit sur l'extrémité de la ferrite. Afin de répondre à ces conditions, des tests seront fait pour confirmer ces résultats par :

- La réponse par le diagramme d'impédance sur un matériau conducteur,
- La réponse de la variation de la partie réelle, de la partie imaginaire et de l'impédance en fonction de la fréquence sans et avec la présence de l'échantillon,
- Des cartographies des pièces étalons.

III 3 Contrôle Par Courants De Foucault Pulsés :

La technique de contrôle par courants de Foucault pulsés (CFP) est une méthode d'inspection et d'identification de la corrosion en multicouches qui suit les mêmes lois physiques que les courants de Foucault.

Cette méthode de contrôle est basée sur le principe de l'induction électromagnétique utilise un équipement simple et relativement peu coûteux. Les défauts présentent alors des changements de courant d'induction. Les courants de Foucault pulsée peuvent pénétrer profondément dans la pièce, même si celle-ci est en plusieurs couches non mécaniquement collées. C'est l'avantage le plus important par rapport à la méthode de contrôle par Ultrason qui exige un contact mécanique entre les couches. La méthode de contrôle par les courants de Foucault pulsée permet de détecter la perte en métal dans une structure en multicouche.

. L'utilisation d'une "impulsion" (signal à durée finie) permet d'avoir une excitation à large bande spectrale. L'analyse se fait alors soit de manière temporelle, soit de manière fréquentielle. La variation du contenu spectral de l'impulsion est obtenue en agissant sur la

forme et la durée de l'impulsion. On utilise essentiellement des signaux rectangulaires, en forme de trapèze, de demi-sinusoïde, des impulsions de courtes durées [43] .

La plupart du temps, ces signaux sont exploités de manière temporelle. La caractérisation de la grandeur recherchée se fait par l'étude de l'évolution d'un point particulier du signal, passage par zéro, extremum,

Modèle de calcul d'impédance de la bobine [43]

Nous supposons que le système sonde conducteur est équivalent à une inductance en série avec une résistance dont on peut calculer les valeurs, en s'appuyant sur le fonctionnement d'un circuit RLC, avec une valeur constante de la capacité de décharge.

Ce circuit compose d'un condensateur, d'une self-inductance et d'une résistance est représenté par la figure (III.9):

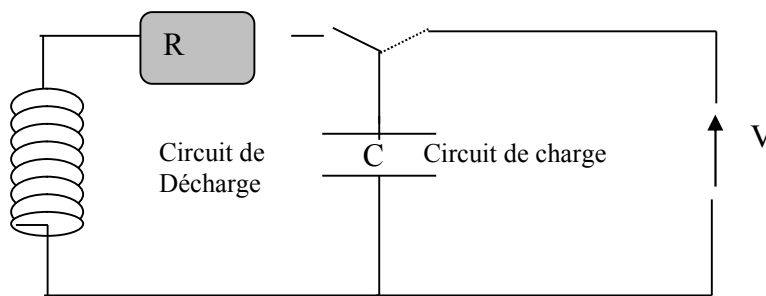


Figure III.9: Analogie électrique d'un matériau a contrôlé simulant à une bobine

Soit Q la charge du condensateur de ce circuit à l'instant t . V est la différence de potentiel aux bornes du condensateur.

La relation entre le courant I et la

$$I = -\frac{dQ}{dt} \quad \text{tension } V \text{ aux bornes du condensateur}$$

est:

$$(III.17)$$

$$Q = C V \quad (III.18)$$

$$V = L \frac{dI}{dt} + RI \quad (III.19)$$

D'après les III.17 et III.18 nous obtenons $I = -\frac{Cdv}{dt}$ et on le combine avec l'équation III.19

on obtient l'équation différentielle suivante :

$$\frac{d^2V}{dt^2} + \frac{R}{L} \frac{dV}{dt} + \frac{1}{LC} V = 0 \quad (\text{III.20})$$

C'est une équation différentielle du deuxième ordre, dont la solution est de la forme:

$$V = Ae^{-\alpha t} \cos \omega t \quad (\text{III.21})$$

A, α sont des constantes.

En remplaçant l'expression de V dans l'équation (4), on obtient :

$$(\alpha^2 - \omega^2 - \alpha \frac{R}{L} + \frac{1}{LC}) \cos(\omega t) + (2\alpha\omega - \frac{R}{L} \omega) \sin(\omega t) = 0 \quad (\text{III.22})$$

Les conditions aux limites nous permettent de trouver les équations:

$$(\alpha^2 - \omega^2 - \alpha \frac{R}{L} + \frac{1}{LC}) = 0 \quad (\text{III.23})$$

$$(2\alpha\omega - \frac{R}{L} \omega) = 0 \quad (\text{III.24})$$

$$\Rightarrow \alpha = \frac{R}{2L} \quad (\text{III.25})$$

$$\Rightarrow \omega^2 = \frac{1}{LC} - \alpha^2 \quad (\text{III.26})$$

de (III.24) et (III.25), on peut avoir :

$$L = \frac{1}{(\omega^2 + \alpha^2)C} \cdot R = \frac{2\alpha}{(\omega^2 + \alpha^2)C} \quad (\text{III.27})$$

Avec ω la pulsation d'oscillation et α le coefficient d'amortissement.

- **Intérêt de contrôle par les courants de Foucault pulsés :**

Une excitation mono-fréquence ne donne que deux informations (amplitude et phase ou résistance et réactance). La connaissance exacte d'un défaut (position, dimensions) nécessite donc l'utilisation de plusieurs fréquences pour augmenter le nombre d'informations. On peut donc faire :

- soit du contrôle multi fréquentiel : dans la pratique, il est limité à 4 fréquences [44]. Il est utilisé essentiellement pour discriminer les signaux dus à des configurations connues.
- soit du contrôle par courants de Foucault pulsés (CFP) : on utilise une excitation ayant un contenu spectral déterminé et de durée limitée pour pouvoir utiliser une intensité d'excitation plus importante. Ceci permet d'augmenter la densité de courant de Foucault dans une large gamme de profondeur.

La méthode de contrôle par courants de Foucault pulsés consiste à exciter le capteur avec un signal carré et mesurer la différence de potentiel aux bornes de ce dernier. Ce système est basé sur la décharge de la capacité à travers la bobine, la capacité se charge lentement pour une large période et se décharge rapidement, la tension à travers l'enroulement augmente rapidement, et varie jusqu'à atteindre la valeur zéro.

Le principe de mesure par courants de Foucault pulsés est schématisé dans la figure (1-2)

III.4. le Magnétisme :

Les premières études du magnétisme ont été faites par Langevin [45] basées sur l'hypothèse suivante : « Il existe à l'intérieur d'une substance paramagnétique des porteurs de moments magnétiques constants, ces porteurs possèdent une liberté complète d'orientation, aussi la statistique de Boltzmann leur est applicable ».

Malheureusement, certains matériaux font apparaître d'autres phénomènes non expliqués par la théorie de Langevin, ainsi Weiss postula que les interactions mutuelles entre porteurs magnétiques sont équivalentes à un champ fictif à l'intérieur des corps ferromagnétiques proportionnel à l'aimantation.

La transition entre la phase ordonnée ferromagnétique et la phase désordonnée paramagnétique se fait à la température critique T_c pour laquelle l'aimantation spontanée est nulle.

L'accord général de la théorie du champ effectif avec l'expérience est remarquable et fournit une confirmation solide des hypothèses de base, d'autre part la théorie de Heisenberg donne une interprétation satisfaisante des différentes actions mutuelles (théorie du champ moléculaire).

Le magnétisme est inséparable de la mécanique quantique, car un système purement classique en équilibre thermique ne peut avoir de moment magnétique même dans un champ magnétique extérieur.

III.4.1. Propriétés électriques et magnétiques des matériaux :**a) Définition de la susceptibilité :**

Toute substance placée dans un champ magnétique $\vec{H}$ s'aimante, c'est-à-dire que chacun de ses éléments de volume acquiert un moment magnétique.

Donc il existe une relation approximativement linéaire entre l'aimantation M et le champ magnétique $\vec{H}$.

Si de plus le milieu considéré est isotrope, on aura la relation suivante :

$$M = X_m H$$

Où X_m est une constante scalaire sans dimension caractéristique du milieu appelée susceptibilité magnétique.

b) Définition de la conductivité électrique :

La conductivité est un paramètre qui caractérise la réponse d'un milieu matériel sous forme de courant électrique, à l'application d'un champ électrique macroscopique.

La loi d'ohm permet de définir cette conductivité σ d'un milieu par :

$$J = \sigma E. \quad (\text{III.28})$$

Le domaine de cette loi constitutive est vaste puisque la gamme des conductivités s'étend sur plus de vingt ordres de grandeur ($10^{-12} < \gamma < 10^8 \text{ S/M}$).

Ce qui permet de classer les divers matériaux entre les très bons conducteurs (les métaux), semi-conducteurs, et les très mauvais conducteurs (les isolants).

Cette classification repose sur les mécanismes responsables de la conduction

(Mobilité, densité volumique), qui sont directement liés à la nature cristalline, la pureté et la température. Dans notre cas ce qui nous intéresse se sont les métaux qui se caractérisent par une conductivité très grande ($< 10^4 \text{ S/M}$), dont la conduction est assurée par des électrons libres,

c) Définition de la perméabilité magnétique :

Une relation entre l'aimantation $\vec{M}$ et le champ magnétique $\vec{H}$ implique également une relation linéaire entre l'induction magnétique $\vec{B}$ et le champ magnétique $\vec{H}$ (non ferromagnétique), car chaque matière aimantée peut être décrite à l'aide de deux paramètres

seulement qui sont l'induction magnétique $\vec{B}$ et le champ magnétique $\vec{H}$ et c'est la perméabilité magnétique qui traduit cette liaison.

L'induction $\vec{B}$ est donnée par la relation suivante :

$$\vec{B} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M}) \quad (\text{III.29})$$

Avec

$$\mu_0 = 4\pi 10^{-7} \text{ H/M : Perméabilité du vide}$$

$$\vec{M} = X_m \vec{H} \quad (\text{III.30})$$

D'où

$$\vec{B} = \mu_0 (\vec{H} + X_m \vec{H}) \quad (\text{III.31})$$

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H} (1 + X_m) \quad (\text{III.32})$$

On définit alors la perméabilité relative μ_r (dimension)

$$\mu_r = 1 + X_m \quad (\text{III.33})$$

et la perméabilité absolue μ :

$$\mu = \mu_0 \cdot \mu_r \quad (\text{III.34})$$

on aura alors :

$$\vec{B} = \mu_0 \cdot \mu_r \vec{H} \quad (\text{III.35})$$

III.4.2. Classification des matériaux magnétiques :

III.4.2.1. Classification suivant le cycle d'hystérésis :

a) Les matériaux magnétiques doux :

Ils doivent avoir une aptitude à inverser très facilement leur aimantation et à transmettre des variations de flux magnétique (d'où une induction B_s et une résistivité ρ élevée), leur coercivité est inférieure à 100 A/m, et leur perméabilité relative supérieure à 500.

Les matériaux les plus doux présentent une bonne pureté et peu de défauts de manière à permettre des déplacements aisés des parois de domaines magnétiques, les performances optimales sont obtenues lorsque les constantes d'anisotropie magnéto cristalline et de magnétostriction sont à la fois proches de zéro. Ces matériaux ont des applications variées (blindages, transformateurs d'impulsions et HF, filtres, amplificateurs magnétiques...).

Les matériaux magnétiquement doux dissipent de l'énergie dans un régime dynamique, cette énergie est sous forme de chaleur, ces pertes magnétiques se décomposent en pertes par hystérésis et pertes par courants de Foucault.

b) Les matériaux magnétiques durs :

Ils sont utilisés dans la fabrication d'aimants permanents. La fonction première d'un aimant étant de créer une induction magnétique statique, souvent en circuit ouvert, l'aimant est soumis à l'action de son propre champ démagnétisant H_d . Il en résulte que son point de fonctionnement ne se situe pas en B_r mais en point (B_d, H_d) ; point d'intersection de la droite de pente $p = \mu_0 (1-N)$ (N = coefficient de désaimantation) avec la courbe de désaimantation.

Un volume d'aimant V_a travaille au point optimal (B_m, H_m) pour lequel le produit BH atteint sa valeur maximum $(BH)_{max}$. Cette valeur est appelée énergie spécifique maximale ou produit d'énergie maximale ; c'est une caractéristique première du matériau.

Suivant le terme dominant de l'anisotropie, on distingue :

1-Les matériaux à anisotropie de forme élevée :

Tels que les alliages de Fe-Co, Fe-Co-Cr et surtout les AlNiCo qui sont constitués de particules allongées et isolées dans une matrice non magnétique.

2-Les matériaux à anisotropie magnéto cristalline :

Tels que les ferrite de baryum $BaO_6 Fe_2O_3$, les alliages à base de terres rares $Sm CO_5$, $Sm_2 CO_{17}$ ainsi que le tout récent $Nd_2Fe_{14} B$ qui représente l'aimant le plus puissant actuellement connu.

III.4.2.2. Classification suivant la susceptibilité :

La susceptibilité magnétique $\chi_T = (\partial M / \partial H)$, exprime la réponse d'un milieu sous l'action d'un champ extérieur H . La mesure de la susceptibilité permet de déterminer le type du matériau.

a) Diamagnétisme :

Ce type de magnétisme est caractérisé par une susceptibilité négative de faible amplitude. Le diamagnétisme est dû à un mouvement orbital des électrons, provoqué par le champ magnétique appliqué. Ce mouvement peut être assimilé à un courant microscopique dont le comportement serait comparable à celui induit dans un solénoïde. En vertu de la loi de Lenz, le courant induit s'oppose au champ qui le produit, ce qui est en accord avec le fait que χ_r est négatif, le cas des gaz rares, certains métaux et un nombre de composés organiques.

Le diamagnétisme provient de la tendance des charges électriques, quels que soient leurs signes à protéger partiellement l'intérieur de l'élément qu'elles entourent (effet écran), tout se passe comme si sous l'influence de ce champ, les charges créaient un champ magnétique induit qui s'oppose au champ appliqué H . La susceptibilité est dans ce cas très faible, négatif et indépendant de la température. Ce phénomène apparaît dans tous les matériaux.

b) Paramagnétique :

On appelle paramagnétisme l'ensemble des propriétés magnétiques de certaines substances dont les atomes (ions) possédant un moment magnétique constant indépendant du champ magnétique extérieur, caractérisé par une susceptibilité relative positive, de faible amplitude. On les rencontre dans les substances dont les atomes possèdent un moment magnétique permanent, lorsque ces moments ne sont pas couplés les uns aux autres.

C'est un magnétisme non coopératif, il ne fait pas appel aux interactions d'échanges, les matériaux qui relèvent de ce modèle n'ont pas d'aimantation spontanée, l'orientation des moments magnétiques est aléatoire ce qui donne un moment résultant nul.

Sous un champ magnétique extérieur, les corps paramagnétiques possèdent une aimantation non nulle, la susceptibilité est positive et inversement proportionnelle à la température absolue.

c) Ferromagnétique :

Ce type de magnétisme est caractérisé par une susceptibilité positive et une amplitude importante. Un matériau Ferromagnétique peut faire apparaître une induction très importante pour des faibles valeurs du champ d'excitation extérieur. Un corps ferromagnétique à un moment magnétique spontané à l'échelle microscopique, les spins électroniques sont arrangés de façons régulières. Le ferromagnétisme est dû à l'existence d'interactions internes entre les moments magnétiques qui tendent à aligner les spins. Cette propriété des matériaux

magnétique disparaît dès que la température devient supérieure à une température critique T_c , dite température de Curie.

III.5 Les matériaux ferromagnétiques

Dans les matériaux ferromagnétiques tels que : les éléments de transition (le chrome (Cr), le manganèse (Mn), le fer (Fe), le cobalt (Co) et le nickel (Ni)), la plupart des lanthanides (métaux de transition communément appelés terres rares), plusieurs alliages et les ferrites ; la susceptibilité magnétique χ et la perméabilité magnétique μ_r ont des valeurs très élevées, qui peuvent aller de 10^1 à 10^6 . La propriété caractéristique des matériaux ferromagnétique est de présenter une aimantation spontanée même en l'absence d'un champ magnétique extérieur. Cette propriété vient de l'aimantation spontanée des domaines magnétiques dont le matériau est composé, appelés domaines de Weiss, séparés par des parois, appelés parois de Bloch.

a) A l'échelle atomique :

Tout corps ferromagnétique se distingue par l'existence d'un fort moment magnétique atomique permanent, cette interaction entre atomes voisins est régit par l'énergie d'échange. Ainsi dans ce type de matériau, les moments magnétiques à l'échelle atomique sont pratiquement tous alignés, cet alignement disparaît pour des températures supérieures à la température de Curie, dû à l'agitation thermique.

b) A l'échelle cristalline :

L'énergie responsable de l'orientation de l'aimantation le long de certaines directions cristallographiques est appelée « énergie d'anisotropie magnétocristalline » ; elle est minimale pour les directions de facile aimantation.

La maille élémentaire du réseau cristallin peut être légèrement déformée, ce qui se traduit par l'existence de l'énergie magnétoélastique. Ainsi dans le Fer par exemple, la maille élémentaire n'est pas exactement cubique mais légèrement quadratique avec une distorsion de l'ordre de 10^{-5} . La variation de cette énergie dépend des caractéristiques mécaniques du réseau.

c) A l'échelle du grain :

L'énergie magnétostatique, directement liée à la densité de charges magnétiques à la surface du matériau impose une structure multi domaines. Les régions où l'aimantation est

constante sont appelées domaines de Weiss (domaines de fermeture pour les domaines qui referment le flux en surface). Ces domaines sont séparés par des parois appelées généralement « parois de Bloch ».

III.6. Les domaines de Weiss et les parois de Bloch :

Dans un matériau ferromagnétique, la matière se divise en domaines magnétiques, appelés les domaines de Weiss. Dans chaque domaine, les moments magnétiques des atomes sont parallèles, c'est-à-dire chaque domaine est aimanté à saturation et présente une aimantation spontanée.

En l'absence d'un champ magnétique extérieur, le corps est non aimanté, les moments magnétiques des domaines de Weiss sont orientés de façon chaotique (figure III.10 a).

En présence d'un champ magnétique externe, les domaines orientés favorablement par rapport au champ extérieur vont croître au détriment des autres domaines et le matériau est faiblement aimanté (figure III.10 b).

Quand le champ appliqué est suffisamment fort tous les domaines s'orientent dans la direction du champ appliqué (figure III.10 c) (CIUPRINA 2001) [46].

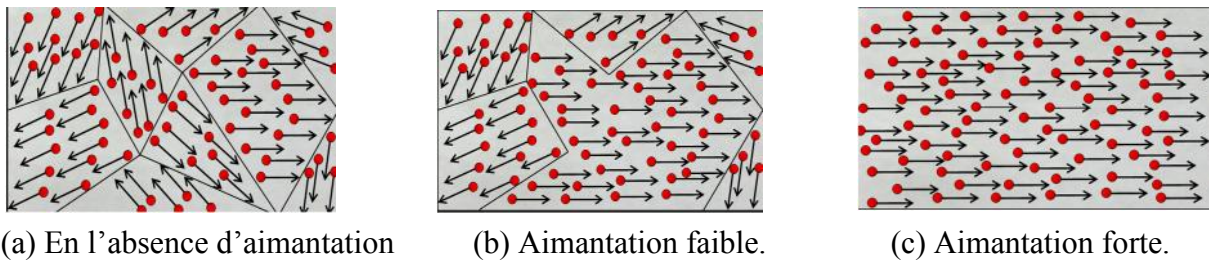


Figure III.10 : Aimantation d'un matériau ferromagnétique

III.7. Hystérésis et cycle d'aimantation :

Les phénomènes de magnétisation d'un matériau ferromagnétique sont décrits par son cycle d'hystérésis, montrant ainsi l'ensemble de modification de la microstructure du matériau.

Considérons un circuit magnétique fermé, si aucune résistance ne vient freiner le déplacement des parois, il suffit d'un champ infiniment faible pour aimanter la substance à saturation, dans

ces conditions la susceptibilité $\chi = \frac{M}{H}$ est infinie et la perméabilité $\mu = 1 + \chi$ est aussi infinie.

Lorsqu'un corps ferromagnétique est aimanté par l'application d'un champ magnétique extérieur alternativement croissant et décroissant, un cycle d'hystérésis peut représenter ce phénomène.

L'aimantation dépend de plusieurs facteurs : l'état magnétique initial du corps, la forme, l'amplitude du champ extérieur, son orientation, etc. Lorsque l'on magnétise un corps pour la première fois, sous l'action d'un champ, son aimantation suit une courbe dite de première aimantation, jusqu'à sa valeur de saturation, comme montré dans la figure III.11. Après avoir aimanté un matériau jusqu'à sa saturation, si le champ d'excitation H décroît, B décroît également, mais en suivant une courbe située au-dessus de la courbe de première aimantation. Lorsque H est ramené à 0, un champ magnétique B_r , appelé champ rémanent, subsiste. Pour annuler ce champ, il faut inverser le courant, c'est-à-dire imposer une valeur négative de H . Le champ magnétique s'annule en correspondance d'une valeur de l'excitation appelée champ coercitif H_c .

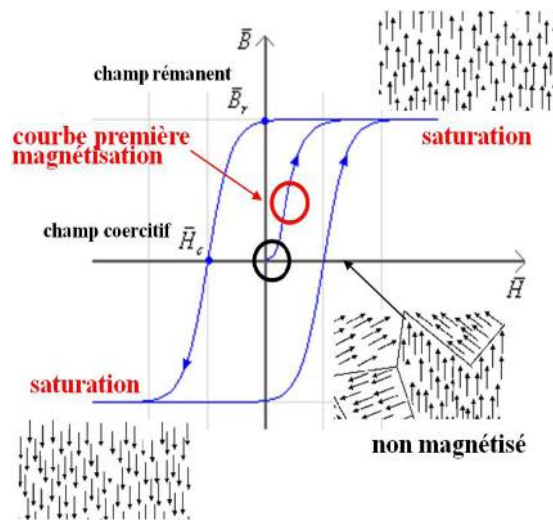


Figure III.11 Cycle d'hystérésis typique d'un matériau ferromagnétique.

Nous avons introduit les différentes techniques du contrôle non destructif et principalement, nous avons présenté les courants de Foucault et les courants de Foucault pulsés qui sont l'objet d'étude de la thèse.

En vue du contrôle de matériaux ferromagnétiques, nous avons étudié le magnétisme et les propriétés magnétiques des matériaux.

En fonction des propriétés magnétiques nous avons pu classer les matériaux en différentes familles : diamagnétiques, paramagnétiques, ferromagnétiques et présenté le comportement hystérétique en fonction du champ externe appliqué.

CHAPITRE IV. APPROCHE EXPERIMENTALE ADOPTEE**Introduction :**

Les différentes modifications subies par les matériaux choisis que ce soit en termes de traitement thermique ou bien de revêtements déposés en forme de couches mince sont évaluées et caractérisées par les méthodes non destructives et par les méthodes d'analyse électrochimiques et de topographie de surface. Une description des matériaux, de l'électrolyte et des montages expérimentaux réalisés permet ; d'établir une démarche expérimentale assurant une bonne reproductibilité des résultats.

Nous présentons dans ce chapitre les différentes techniques d'élaboration et de caractérisations appliqué sur les matériaux choisis à savoir :

- La préparation des échantillons pour le traitement thermique, la micrographie et les essais électrochimiques.
- Les caractérisations mécaniques : essais de traction, mesures de la dureté et mesures de résilience (Charpy).
- Evaluation non destructif par les méthodes magnétiques et électromagnétiques.
- Elaboration de couches minces protectrice à base de nickel et nickel-alumine par électrodéposition.
- Comportement électrochimique vis-à-vis la corrosion dans différents milieux corrosifs.
- Caractérisations microstructurales par microscope électronique à balayage et diffraction des rayons X.

IV.1. Identification des matériaux étudiés

Les études expérimentales sont réalisées sur deux types de matériaux ferreux, il s'agit d'un acier inoxydable austéno-ferritique (duplex) de nuance 2205 et une série d'acier à haute limite élastique de grade « API 5LX42 », « API 5LX60 » et « API 5LX70 », prélevés sur des tubes utilisés pour la canalisation du pétrole et gaz.

IV.1.1 Analyse Chimique

L'analyse de la composition chimique de ces métaux par spectrophotométrie à étincelle a permis d'obtenir les pourcentages massiques des différents éléments d'alliage les constituant. Les quantités sont données dans les tableaux II.1 et II.2.



Figure.IV.1 Appareil d'analyse chimique à étincelle

a) **L'acier inoxydable :**

La composition chimique de l'acier inoxydable présente une faible teneur en carbone, ceci permet de minimiser le risque de précipitation des carbures de Chrome lors du traitement thermique. Le taux de Nickel et du Chrome sont plus élevé, ce qui permet d'augmenter sa résistance à la corrosion généralisée. On remarque que les teneurs de tous les éléments sont dans les limites recommandées pour les aciers inoxydables duplex.

Tableau IV.1: Composition chimique de l'acier inoxydable 2205

Eléments en %	C	Mo	Cu	Ni	Mn	Cr	P	Si	S
2205	0.024	2.713	0.13	5.706	0.799	22.65	0.53	0.014	0.0014

b) **Les aciers faiblement alliés :**

La composition chimique des aciers à haute limite élastique présente une faible teneur en carbone ce qui peut améliorer la soudabilité de ce type d'acier. Les éléments d'addition telle que le niobium, le titane et le vanadium contribuent à l'amélioration de la limite d'élasticité, la dureté, la résilience et la soudabilité. Lors d'un traitement thermique, le manganèse remplit la fonction de diminuer la température de transformation pour favoriser la formation de la ferrite aciculaire, le silicium favorise la formation de la ferrite polygonale par l'augmentation de la température de la transformation $\alpha \rightarrow \gamma$ parce qu'il est un élément alpha-gène.

Tableau IV.2. Composition chimique des nuances d'aciers à haute limite élastique

Elément en %	C	Mo	Cu	Ni	Mn	Cr	P	Si	S	Al	Nb	V	Ti
X70	0.075	0.008	0.162	trace	0.888	Trace	0.022	0.163	0.0075	0.038	0.03	trace	0.07
X60	0.090	0.013	0.194	0.03	1.466	<0.055	0.031	0.052	0.0043	0.035	0.092	<0.05	0.008
X42	0.095	0.016	0.204	<0.073	1.79	<0.055	0.016	0.335	0.0048	0.282	0.04	0.010	0.012

Il est à noter que la composition chimique des trois nuances correspond aux limites exigées par la norme pour les aciers à haute limite élastique.

IV.1.2 Traitements thermiques :

Afin d'étudier les transformations de phase qui se produisent dans les différentes nuances de métaux ferreux étudiés, différents types de traitements thermiques isothermes ont été effectués. Leur application est détaillée dans ce qui suit :

Les aciers inoxydables duplex présentent des propriétés physiques très intéressantes et une résistance à la corrosion très élevée. Toutefois, dans l'intervalle de températures entre 700 et 1000°C, nous constatons la présence des précipitations de phases secondaires qui ont une grande influence sur ces propriétés [14]. L'acier inoxydable duplex 2205 objet de cette étude a été soumis à des traitements thermiques de 700 à 950 °C avec un pas de 50°C pour deux temps de maintien de 2 heures et 4 heures.

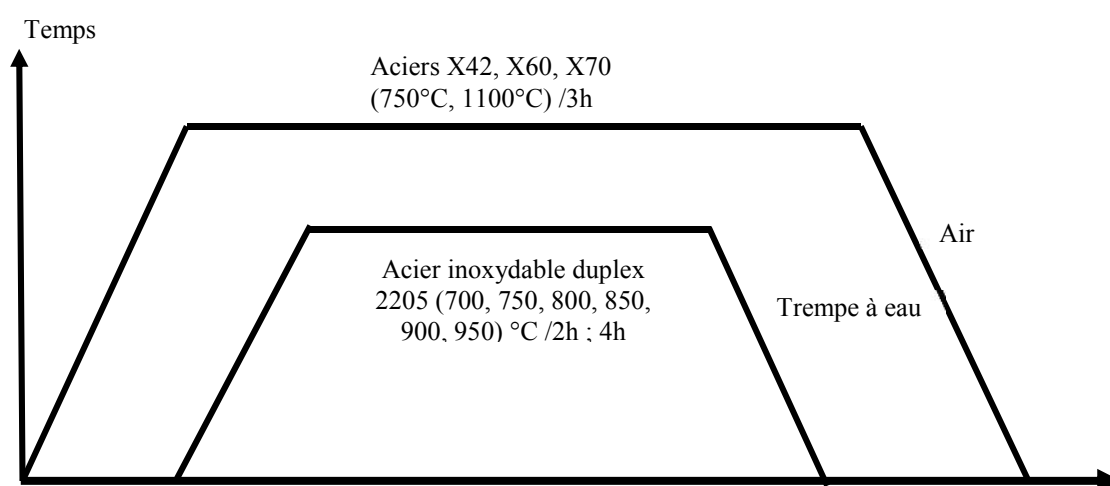


Figure IV.2 : Représentation schématique des séquences des traitements thermiques utilisées

Les aciers faiblement alliés ont été soumis à des traitements thermiques à 750°C et 1100°C pendant 3 heures sous une atmosphère contrôlée sous argon, dans le but de modifier la microstructure et les propriétés mécaniques (transformations de phases, taille de grains, précipitation, dureté ...), tout en préservant la composition chimique inchangée.

La figure IV.2 présente les traitements thermiques effectués sur les métaux ferreux étudiés

IV.1.3 Préparation des échantillons pour l'analyse microstructurale

La préparation des échantillons a été faite pour la révélation de la microstructure avant et après traitement thermique.

Après un découpage des échantillons par une tronçonneuse, un polissage a été réalisé en utilisant des papiers abrasifs de différentes granulométries : 120, 320, 800, 500, 1000, 1200, 2400 et 4000. Les papiers ont été utilisés successivement dans l'ordre croissant de la granulométrie en prenant soin de l'orientation de l'échantillon de 90° afin d'éliminer les rayures laissées par le polissage précédent. Sur chaque papier, on maintient en contact l'échantillon pendant 2 à 5 minutes.

La révélation de la microstructure au moyen d'attaques chimiques dépend des détails microstructuraux recherchés (contraste de phase, joints de grains, précipités, ...etc).

Le choix du réactif d'attaque chimique de l'acier duplex 2205 utilisé dans ce travail est :

- L'attaque ordinaire à la solution « Glyceregia » :

Pour réaliser cette attaque, nous avons utilisé un réactif à l'eau régale glycinée dont la constitution est de : 10ml HNO 14N (densité 1.40), 20-50ml HCL 12 N (densité 1.18) et 30ml de glycérol. L'utilisation de ce réactif permet la révélation des grains de ferrite et d'austénite et leurs interfaces, les joints des macles et la phase sigma. Cette attaque est réalisée à la température ambiante avec des durées allant de 30 s à 5 mn.

En ce qui concerne les aciers faiblement alliés nous avons opté pour une attaque chimique qui se constitue de :

- L'acide picrique 4% (4g acide picrique+100ml d'éthanol) quelque seconde (5s) puis le nital 1% (1cm³ d'acide nitrique HNO₃ et 95cm³ d'alcool éthylique CH₃CH₂OH) avec un temps l'attaque qui varie entre 5 à 20 secondes.

IV.1.4. Observation au microscope optique :

Nous avons utilisé un microscope optique de marque ZEISS Axio Plan équipé d'une caméra numérique avec logiciel (AXIO Cam MRc) permettant l'acquisition et la sauvegarde des différentes images.

L'estimation des proportions des différentes phases après traitement thermique est basée sur le traitement des images obtenues de l'attaque électrolytique. Nous avons utilisé pour l'estimation de taux de phase a été effectué par le logiciel Image J. Les taux de la phase σ sont par la suite utilisés pour l'étude de la cinétique de précipitation.

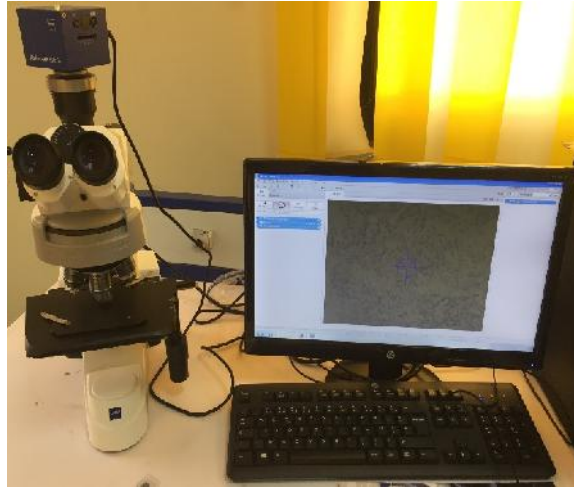


Figure. IV.3 : Microscope optique « ZEISS »

IV.2. Caractérisation mécanique

IV.2.1. Essais de traction et de dureté ;

Des éprouvettes sont préparées selon la norme AFNOR NF A89-200 (figure 4). Les essais de traction ont été réalisés à l'aide d'une machine d'essais hydraulique de marque INSTRON pilotée par le logiciel Merlin d'une capacité de 600 kN. Ces essais ont été effectués à température ambiante avec une vitesse de déformation constante.

La figure IV.4 présente le schéma d'une éprouvette normalisée.

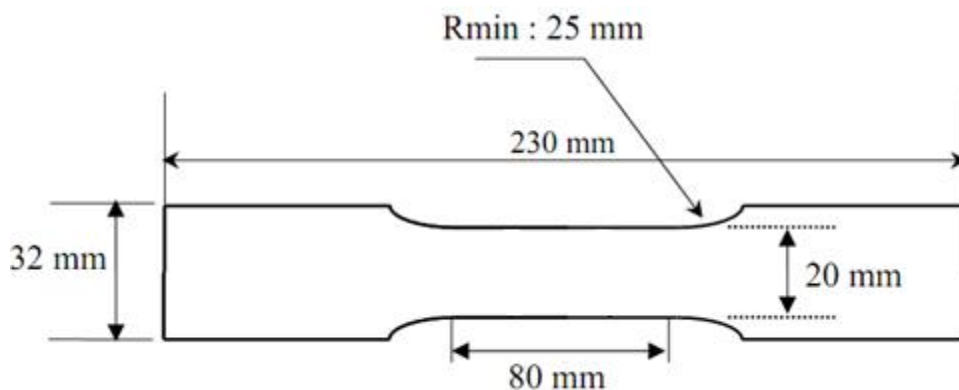


Figure IV.4: Dimensions de l'éprouvette de traction selon Afnor NF A89-200.

On appelle dureté la propriété d'un corps de s'opposer à la déformation plastique provoquée par des contacts de la couche superficielle. La rapidité et la simplicité de l'essai de dureté, ainsi que la possibilité de juger des propriétés d'une pièce sans la détruire, contribuent à sa large extension pour le contrôle de la qualité du métal des pièces et des produits métalliques.

Pour cela on a utilisé la dureté Vickers HV qui est le rapport entre la charge appliquée et la surface projetée de l'empreinte rémanente :

$$HV = (1.854 \cdot F) / (9.81 \cdot d^2)$$

Avec **F** la charge appliquée et la diagonale de l'empreinte en μm .



Figure. IV.5 : Duromètre

Cet essai a été appliqué sur les échantillons avant et après le traitement thermique.

IV.2.2. Essais de résilience (Charpy) :

La résilience d'un matériau caractérise sa capacité à absorber un choc sans se rompre; celle-ci peut être mesurée sur des machines de type Charpy. La résistance au choc Charpy représente l'énergie du choc absorbée par l'éprouvette lors de sa rupture, rapportée à la section initiale de l'éprouvette. Pour réaliser ces essais, des éprouvettes entaillées ont été préparées selon la norme NF A 03-161, avec les dimensions de 55x10x5 mm (figure IV.6). Les entailles usinées dans les éprouvettes ont une forme en V de 45° d'ouverture et de 2mm de profondeur.

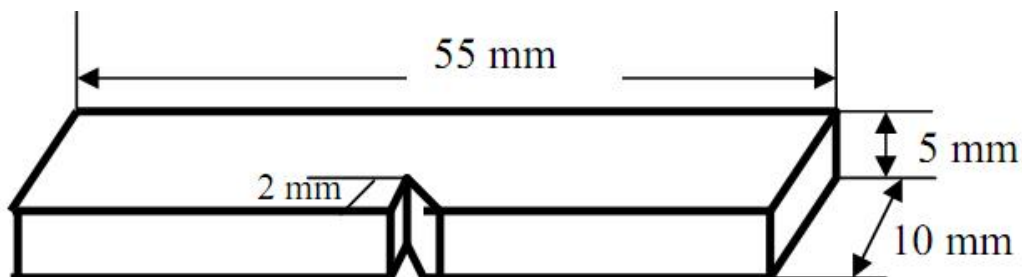


Figure. IV.6 : Forme et dimensions de l'éprouvette de résilience.

Ce test a été appliqué sur l'acier inoxydable après traitement thermique afin d'étudier l'effet du ce dernier sur ses propriétés mécaniques.

IV.3. Caractérisation non destructive par les méthodes magnétiques et électromagnétiques :

Dans le contrôle non destructif, nous avons opté pour les méthodes magnétiques et électromagnétiques qui permettent une évaluation plus profonde à savoir :

- Le cycle d'hystérésis par l'utilisation d'un magnétomètre à échantillon vibrant (VSM) .
- Les courants de Foucault classiques,
- Les courants de Foucault pulsés,

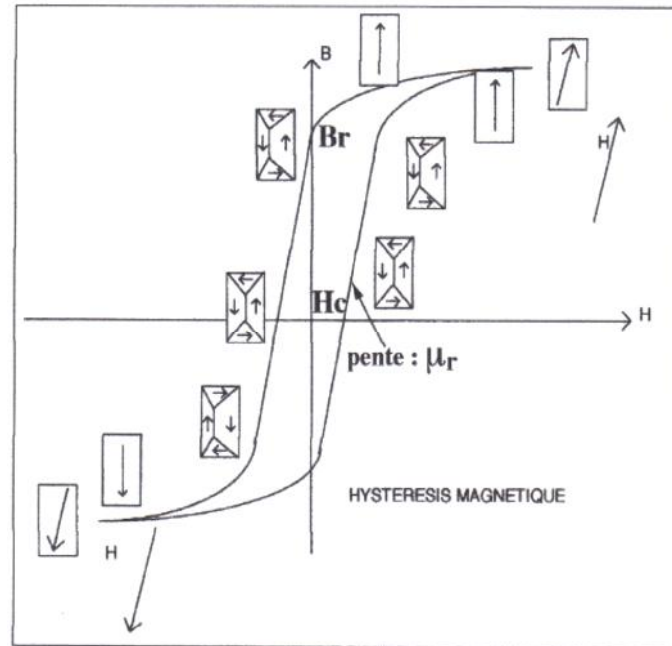
IV.3.1. Magnétomètre à échantillon vibrant (VSM) :

Pour étudier les propriétés magnétiques des matériaux ferromagnétiques, plusieurs techniques de caractérisations magnétiques sont utilisées.

Dans ce travail, nous avons utilisé un magnétomètre à échantillon vibrant (VSM), pour effectuer les mesures magnétiques (cycles hystérésis, champs coercitif, saturation, ...).

Dans le cas du cycle d'hystérésis (Figure IV.7.), le matériau est porté alternativement de saturation à saturation dans deux directions opposées, à l'aide d'une excitation magnétique extrême alternative. Partant de l'état saturé, nous retrouvons alors les phénomènes inverses de ceux décrits lors de la première aimantation et ayant abouti à la saturation :

- Partant de l'état saturé, alors que H diminue, les moments magnétiques vont retourner dans la direction de facile aimantation la plus proche.
- De nouveaux domaines de fermeture vont apparaître : phénomène de germination.
- Décroissance des domaines orientés favorablement par rapport à H .
- Croissance de ceux orientés dans la direction opposée.
- Disparition des domaines défavorablement orientés.
- Enfin rotation des moments magnétiques pour s'aligner dans la direction de H .



FigureIV.7 : Schéma d'un Cycle d'Hystérésis

a) Principe de fonctionnement

Le Magnétomètre à échantillon vibrant est une technique de caractérisation non destructive, le principe de fonctionnement du VSM se base sur la vibration d'un échantillon magnétique à proximité d'un ensemble de bobines en créant un flux variable. Ce flux est proportionnel au moment magnétique qui est mesuré et tracé en fonction du champ magnétique (H), de l'angle du champ, et de la température de l'échantillon. L'échantillon est relié par une tige (porte échantillon) à une source de vibration. L'échantillon est placé au milieu d'un ensemble de bobinage de détection dans lesquels une tension est induite. Un aimant entourant l'échantillon est utilisé pour faire varier le champ dans lequel l'échantillon est exposé de sorte que l'aimantation peut être mesurée en fonction du champ appliqué.

Les mesures magnétiques ont été effectuées à l'aide d'un VSM -09 de marque Microsense avec un champs magnétique extérieur appliqué entre -22000 à 22000 Oe.



FigureIV.8 Magnétomètre à échantillon vibrant VSM

IV.3.2. Caractérisation par les courants Foucault classiques :

Le principe physique de la méthode magnétique repose sur l'aimantation du matériau, qui est influencée par l'empilement de défauts microstructuraux (dislocations, joints de grains) qui influencent les propriétés mécaniques de l'acier.

Les courants de Foucault ont une répartition différente selon que l'échantillon est sain ou en présence d'un défaut. La microstructure est influencée par la présence de défauts ponctuels, tels que les lacunes atomiques, les interstices, les dislocations et leurs amas ou précipités. En général, les propriétés ferromagnétiques du matériau étudié dépendent de la microstructure, de la micro-dureté et du traitement thermique [11].

Les tests électromagnétiques effectués par courants de Foucault sont obtenus avec un analyseur d'impédance de marque Agilent 4284A.

Le principe de cette méthode consiste à mesurer les variations de résistance et de réactance inductive de la bobine, qui sont directement liées à la modification de la dureté, de la composition de phase, de la résistance mécanique et de la composition chimique. L'impédance est généralement représentée sur un diagramme d'impédance, où la composante de résistance est tracée le long d'un axe et la réactance inductive le long de l'autre axe.

Par conséquent, des valeurs différentes de résistivité et de perméabilité magnétique conduisent à une impédance caractéristique de la bobine pour chaque type de matériau, qui correspond à des points particuliers sur le diagramme d'impédance [30].

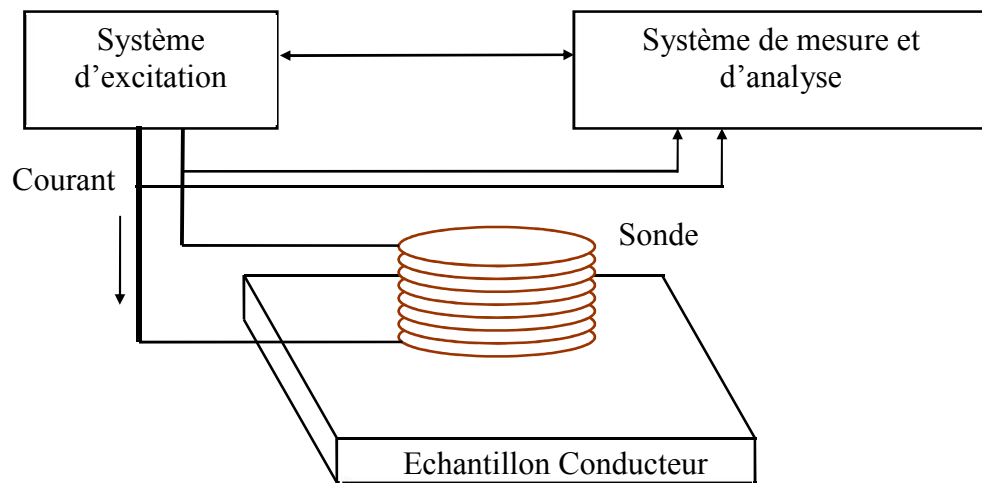


Figure IV. 09. Système de mesure par courants de Foucault [64].

L'utilisation des courants de Foucault est très importante dans l'évaluation des microstructures. Nous allons étudier le comportement de l'impédance et de la phase sur les différents milieux étudiés pour nos matériaux.

La mesure d'épaisseur des revêtements (coating thickness measurement) est une partie des critères essentiels de caractérisation de couches minces et de revêtements. Une épaisseur minimum de couche(s) sur une pièce est requise pour garantir des propriétés physiques, corrosives et mécaniques.

Dans notre cas nous avons utilisé un appareil de mesure d'épaisseur qui se basant sur le principe des courants de Foucault conformément à la norme NF EN ISO 3882.



Figure IV.10. Appareil de mesure d'épaisseur par induction magnétique.

IV.3.3. Courant de Foucault pulsés (PEC° :

La méthode de contrôle par courants de Foucault pulsés (PEC) consiste à exciter le capteur avec un signal carré et mesurer la différence de potentiel aux bornes de ce dernier. Ce système est basé sur la décharge de la capacité à travers la bobine, la capacité se charge lentement pour une large période et se décharge rapidement, la tension à travers l'enroulement augmente rapidement, et varie jusqu'à atteindre la valeur zéro.

Le traitement du signal des acquisitions obtenues est en fonction de l'application envisagée, il peut s'avérer très simple ou compliqué selon les performances attendues et le nombre de paramètres de l'élément à identifier.

Donc contrairement aux méthodes de contrôle par courants de Foucault classiques et système multifréquences, la méthode de contrôle par courants de Foucault pulsés est choisie pour sa pénétration car elle permet une évaluation plus importante en épaisseur, cependant l'excitation avec un signal carré fournit un spectre riche en fréquence, ce qui permettra après analyse la détermination d'un grand nombre de paramètres telle que la localisation des défauts et leurs profondeurs.

L'évaluation des matériaux par les courants de Foucault pulsés (PEC) a été appliquée sur les échantillons en acier faiblement allié traités thermiquement corrodés et non corrodés. Un signal de tension carré est produit par un générateur de fonction (Agilent 33120A) qui excite la bobine enroulée autour de la sonde. Ceci produit du champ magnétique temporaire pour générer des courants de Foucault dans le spécimen métallique, par la suite le champ magnétique du courant de Foucault influe sur le comportement de la sonde de mesure

a) Système du contrôle par Courants de Foucault Pulsé (PEC) :

Dans cette partie on va développer la chaîne de contrôle par courant de Foucault pulsé (FigureIV.11) qui est constitué d'un system de génération d'impulsion, Oscilloscope numérique, Sondes et Echantillons a contrôlé.

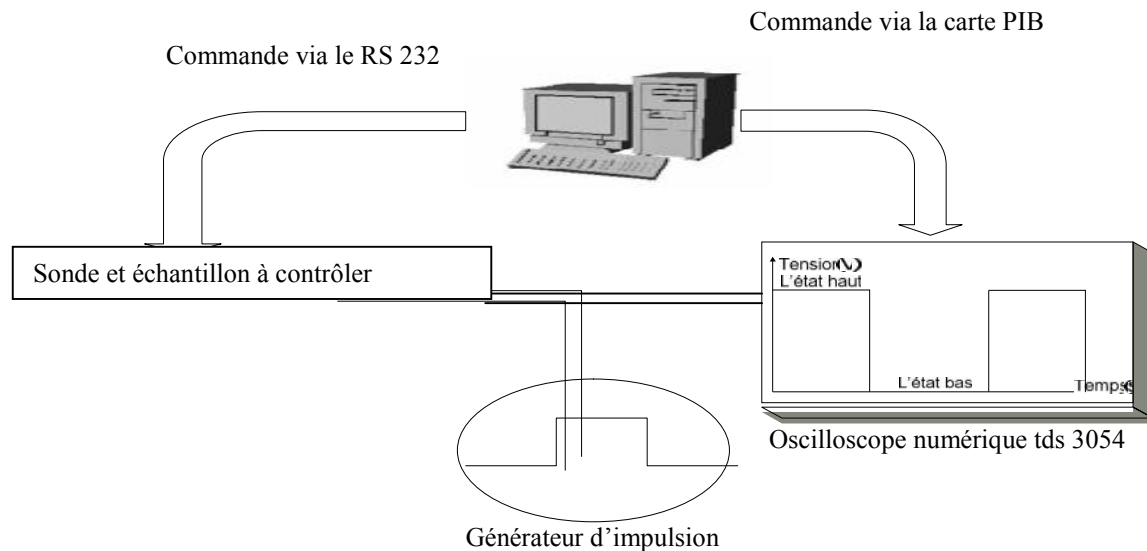


Figure IV.11. Système de mesure par courants de Foucault pulsés.

La chaîne de mesure a été conçue de manière à pouvoir identifier la réponse du capteur de défauts et les changements de structures.

- **Système d'excitation :**

Le bloc est composé d'un générateur GBF fournissant un signal carré d'amplitude variable qui alimente le capteur d'excitation, via un amplificateur de puissance suivi par une capacité de décharge.

Le choix de la fréquence du signal carré doit être suffisant pour la charge et la décharge totale d'une capacité ($5RC$).

- **Système capteur- cible :**

Pour la mesure, nous utilisons une sonde réceptrice et une sonde émettrice définies au chapitre précédent, maintenues perpendiculaire à la surface de la pièce afin de produire des courants de Foucault parallèle à la surface.

Amplification :

Après le passage du signal d'excitation à travers le capteur émetteur, le signal au niveau du capteur de réception, sera amplifié par un étage d'amplification d'amplitude.

- **Système de mesure :**

Après l'amplification du signal obtenu il est numérisé par analyse temporel ou fréquentiel à l'aide programme élaboré via d'un oscilloscope numérique.

Un programme sous Matlab a été élaboré qui permet de commander l'oscilloscope numérique pour l'acquisition du signal via la carte GPIB et la table de déplacement via le port série.

b) Automatisation de la chaine de contrôle

Afin d'automatiser notre chaine de mesure nous avons développé un programme sous Matlab qui permet de commander l'oscilloscope numérique pour l'acquisition du signal via la carte GPIB et la table de déplacement via le port série.

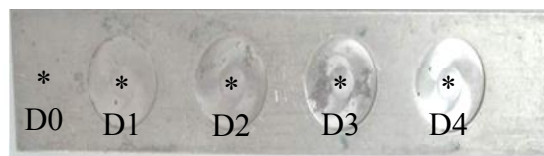
Le développement de la technique des courants de Foucault pulsés a été réalisé grâce au progrès de l'électronique. L'information contenue dans le signal reçu, offre la possibilité de déterminer plusieurs paramètres dans le but d'analyser le matériau. Comme toutes techniques de CND, l'interprétation du signal est la plus délicate et difficile dans le sens où une expérience est exigée à l'opérateur.

A cet effet, les travaux de recherche évoluent dans le sens de faciliter l'interprétation à l'opérateur et de minimiser le risque d'erreur. Nous évaluerons les aptitudes et les performances de cette technique dans la détermination des caractéristiques de contrôle des matériaux.

Le signal obtenu lors du contrôle par CFP (figureIV.12) d'un matériau conducteur, nous renseigne sur la nature de ce dernier. L'analyse d'amplitude peut nous donner des informations sur un éventuel changement microstructural ou la présence d'une anomalie. Afin d'améliorer le contrôle par CFP on utilise l'outil de traitement du signal comme la transformée de Fourier. Le signal obtenu par CFP présente trois paramètres importants, l'amplitude du premier pic, l'amplitude du deuxième pic et le déphasage qui peut être obtenue lors du contrôle des structures en présence de différentes anomalies.

Le terme lift-off désigne universellement l'effet de décollement du capteur de la surface de la pièce à contrôler. Il peut fausser l'interprétation des résultats mais il peut être aussi un avantage pour détecter l'uniformité ou bien la mesure du revêtement isolant effectuée sur une pièce conductrice.

Nous avons procédé à l'étude de la variation de la distance pièce-sonde (pièce en Aluminium).



FigureIV.12 Pièce référence en aluminium avec défauts (différentes profondeurs)

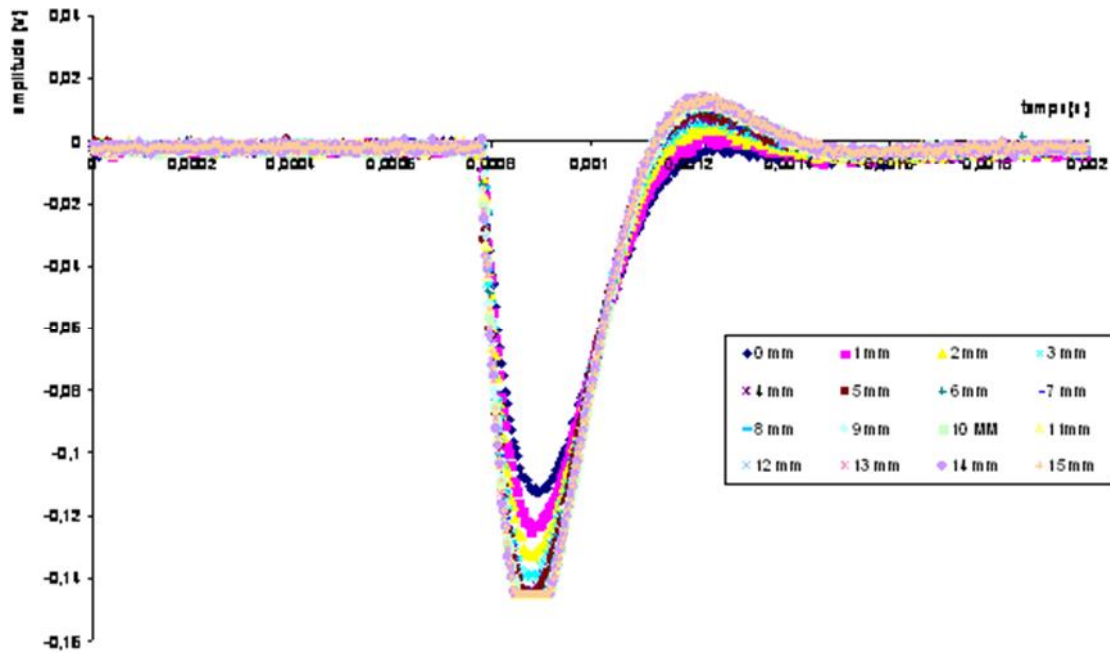


Figure IV.13 : PEC pour des différentes distances sonde-pièce.

Pour les défauts situés à différentes profondeurs, le résultat obtenu par PEC indique une variation de l'amplitude, plus le défaut est profond, et plus le signal est significatif, la création de la PEC est faible, ce qui est dû au manque de métal sur la surface (comme la corrosion). On peut faire la différence entre les défauts de surface et les défauts profonds par le comportement du signal (amplification ou atténuation du signal par rapport à l'état sans défaut). La relation entre pic profond et amplitude est linéaire. Ce résultat est important, il permet de déterminer facilement la profondeur de corrosion [67].

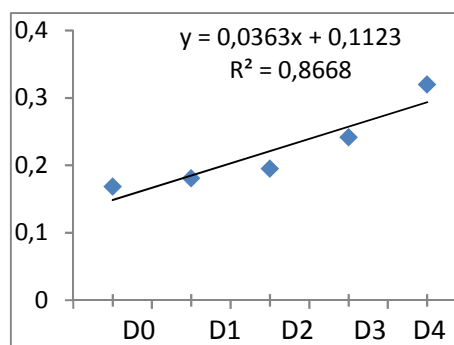


Figure IV.14 L'amplitude de PEC en fonction de la variation de la profondeur du défaut

Les méthodes PEC permettent de détecter les défauts situés à différentes profondeurs. Le résultat obtenu montre que lorsque le défaut est important, l'amplitude est significative. Nous avons effectué les tests sur des échantillons avec différentes profondeurs par rapport à la surface d'inspection (Figure IV.13). La relation entre le pic d'amplitude et la profondeur est linéaire. Ce

résultat est important, il permet de déterminer facilement la profondeur de corrosion (Figure IV.14).

on finira par rencontrer plusieurs variances structurelles avec des fissures ou d'autres défauts, rendant l'inspection plus complexe. Une autre source de bruit commune est la variation constante de la distance de décolage. Une variation significative de l'amplitude du signal est notée. Cette variation est due à la création des courants de Foucault sur la surface du conducteur. La remarque importante dans ce cas est la profondeur de détection par cette méthode. Il sera quantifié facilement, la profondeur selon le pic d'amplitude suit environ une loi linéaire (Figure IV.14). Si le défaut est situé dans la deuxième ou la troisième couche (Figure IV.15). Nous notons que l'amplitude diminue exponentiellement selon les couches profondes. C'est expliqué par l'écart entre le spécimen et la sonde[67].

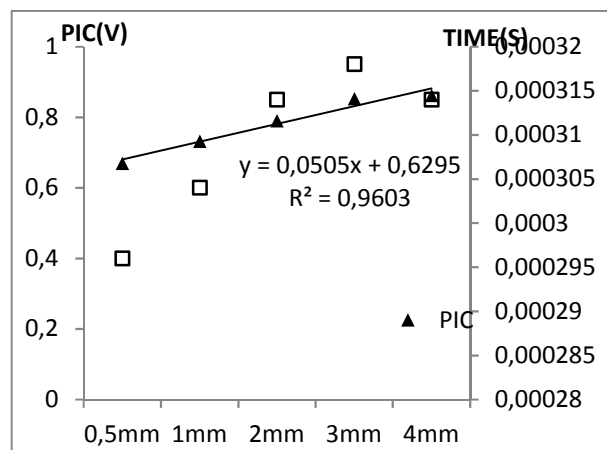


Figure IV.15 PEC amplitude selon la variation de profondeur en aluminium.

IV.3.3 Réalisation des capteurs

La méthode de contrôle par les courants de Foucault classiques et Pulsés consiste à mesurer la différence de potentiel d'un capteur.

Les capteurs, que nous avons réalisé effectuent des mesures en mode émission réception, ils sont maintenus perpendiculairement à la surface. La distance du capteur et le plan de l'échantillon doit être nulle. Le support que nous avons utilisé est un bâtonnet de ferrite de forme circulaire.

Notre étude a pour but d'assimiler le champ magnétique résultant à un point matériel. Afin de minimiser les champs latéraux, nous avons opté pour une construction d'un capteur large pour minimiser l'effet de bords. Plusieurs études ont démontré que le champ est plus uniforme au centre de la sonde [31].

La sensibilité aux défauts et autres paramètres de contrôle de pièces peut être modifiée par la conception du capteur, il suffit d'établir la direction de la circulation des courants de

Foucault, de régler l'intensité du champ magnétique et de choisir le capteur de taille appropriée à la géométrie de la pièce à contrôler.

Le diamètre du fil de bobinage a été choisi de telle façon à augmenter l'inductance propre des capteurs (augmentation du nombre de spires) et à diminuer la valeur de la résistance (échauffement par effet joule).

L'utilisation de la ferrite comme noyau (support) des capteurs a permis :

- D'augmenter l'inductance magnétique (perméabilité magnétique importante).
- D'augmenter le flux magnétique (réductance très faible).
- De diminuer la surface de contact.

IV.4. Elaboration de couches minces à base de nickel (Ni) et de nickel-alumine (Ni-Al₂O₃) :

L'électrodéposition est l'une des méthodes les plus utilisées dans l'élaboration des couches minces. La facilité de contrôler les paramètres expérimentaux tel que ; le bain de l'électrolyte, le PH, le potentiel, temps,...etc.

le dispositif expérimental d'électro déposition regroupe, un potentiostat de marque autolab Metrohm, un pH – mètre Avec thermomètre de marque Hanna, un agitateur magnétique et une cellule électrochimique cylindrique de volume de 100 ml.



Figure IV.16. Montage d'électrodéposition.

Les échantillons en acier ont subi plusieurs cycles de polissage en utilisant des papiers abrasifs de différentes granulométries : 120, 320, 500, 800, 1000, 1200, 2000, 2400 et 4000. Ensuite nous avons émergé les échantillons dans une solution acide à faible concentration d'acide

fluorhydrique (HF) pour activer la surface et assurer une bonne adhérence. Après l'activation de surface on procède à un rinçage à l'aide de l'éthanol et l'eau distillé.

Le bain électrolytique est un mélange complexe d'espèces solubles du métal à déposer, d'électrolyte et de particules solides permettant d'obtenir les propriétés et les caractéristiques désirées.

Un montage électrochimique a été réalisé pour toutes les opérations de déposition électrolytique, (figure IV.16). La plaquette rectangulaire d'acier (substrat) d'une surface de 1 cm² est prise comme cathode, alors comme anode nous avons utilisé une grille de platine pour assurer une bonne conductivité électrique d'une géométrie rectangulaire et une électrode de référence au chlorure d'argent Ag/AgCl. Ces électrodes sont plongées dans un bain d'électrolyse (bain de nickel) avec un thermomètre et une électrode de verre à un pH-mètre. Le bain est soumis à une agitation magnétique pendant toutes les opérations de l'électrodéposition.

IV.4.2. Voltamétrie cyclique

La voltampérométrie à balayage linéaire en tension ou voltamétrie est une méthode d'étude du comportement dynamique d'un système électrochimique dans lequel l'électrode de travail est soumise à une variation linéaire de potentiel en fonction du temps. Cette technique consiste alors à enregistrer la réponse en courant de l'électrode et permet d'identifier les processus se déroulant à l'interface solide/liquide. La tension $E(t)$, appliquée à l'électrode de travail s'écrit:

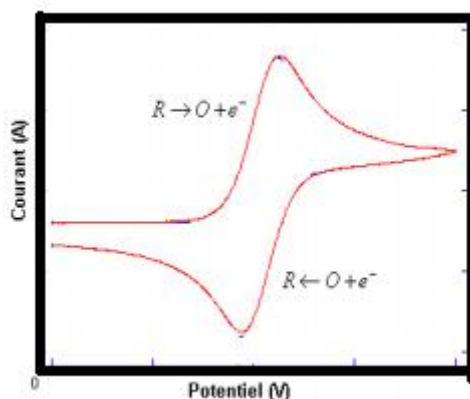
$$E(t) = E_i \pm Vbt.$$

Où E_i est la valeur initiale de tension d'électrode et V (V/s) la vitesse de balayage. L'intérêt de la voltampérométrie réside dans le fait que le contrôle du potentiel de l'électrode de travail par rapport à une électrode de référence permet de définir la nature de la réaction électrochimique qui se produit à la surface. La réponse en courant caractérise quant à elle la cinétique de la réaction électrochimique. Ces réactions seront caractérisées par des pics sur le tracé de la caractéristique $I(V)$.

Dans le cas de la voltamétrie cyclique, un balayage de potentiel, avec une vitesse constante est appliqué à la cellule, d'une valeur initiale E_i jusqu'à une borne E_1 , repart vers une borne E_2 avant de revenir à E_i . E_1 et E_2 sont appelées bornes (cathodique ou anodique) du cycle, les courbes obtenues ont l'allure de la figure IV.17). La valeur de E_i est souvent prise égale au potentiel libre de l'électrode, encore appelé potentiel de circuit ouvert. C'est le potentiel pour

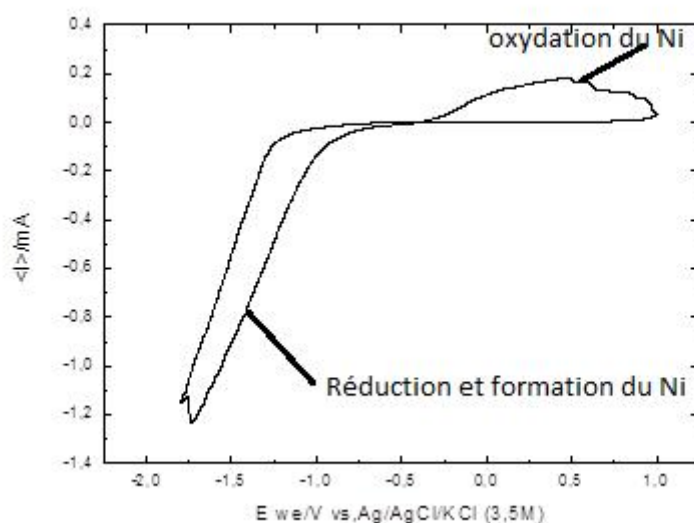
lequel aucun courant ne traverse l'électrode. Lorsqu'un courant négatif est enregistré, par convention, on parle du courant cathodique. Par contre, si un courant positif apparaît, on parle alors du courant anodique.

La voltamétrie cyclique est, alors, une méthode principale pour étudier la dépendance potentiel-courant d'un système d'électrode-électrolyte [47].



Figures IV.17. Voltampérométrie cyclique

Le comportement électrochimique du bain électrolytique peut être étudié à l'aide de la voltamétrie cyclique. Elle permet de visualiser les différentes réactions se produisant à la surface de l'électrode de travail lors de l'électrodéposition. Le potentiel entre l'électrode de travail et la contre électrode varie linéairement dans une gamme variant du potentiel initial E_i au potentiel final E_f , avec une vitesse de balayage (v) dépendant des cinétiques des réactions [47]. Cette variation de potentiel conduit à une modification de courant suite aux réactions d'oxydation et de réduction des composés à l'interface métal/solution. Le courant mesuré est enregistré en fonction du potentiel et la courbe obtenue est appelée un voltammogramme. Nous avons effectué un balayage aller/retour entre le potentiel initial de -0,6 V/Eoc (Eoc le potentiel d'abandon) et le potentiel final de -1,6 V/Eréf avec une vitesse de balayage de $V_b = 20$ mV/s. Il faut souligner que le temps entre le dernier polissage et l'essai de voltamétrie doit être suffisamment court et identique pour tous les essais afin de garantir une bonne reproductibilité des résultats.



Figures IV.18 Voltammogramme résultant du bain de Nickel

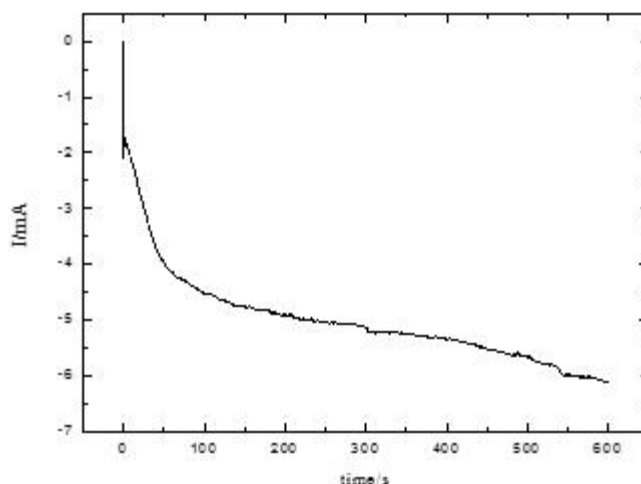
IV.4.3 La chronoampérométrie :

La chronoampérométrie est une méthode qui consiste à suivre l'évolution du courant lorsqu'on impose une tension à l'électrode de travail. Le choix des potentiels de dépôt pour l'élaboration des couches métalliques par chrono ampérométrie se fait à partir d'expériences de voltampérométrie cyclique.

La valeur du potentiel de l'électrode imposée est liée aux réactions qui seront susceptibles de se produire [47].

La chronoampérométrie est une méthode électrochimique qui consiste à imposer ou fixer un potentiel et en mesure le courant en fonction du temps. Cette méthode présente un intérêt principal dans le cas des processus avec formation d'une phase nouvelle, et notamment dans le cas des dépôts métalliques, Elle permet alors de mettre clairement en évidence quantitativement les phénomènes de nucléation, puis de croissance cristalline [47].

L'allure de courbe $i=f(t)$ représente dans la figure IV.14, Au début de chaque courbe transitoire, il y avait inévitablement une diminution du courant qui correspond à la charge de la double couche et au temps nécessaire pour la formation des premiers germes sur les sites actifs de la surface. Ensuite, le courant croît sous l'effet de l'augmentation du nombre de germes jusqu'à atteindre un maximum, puis il diminue pour atteindre le courant limite indiquant la réponse d'un système électrochimique.



Figures IV.19 Courant transitoire lors de l'électrodéposition de Ni

L'électrodéposition s'effectue à une densité de courant de l'ordre de 2 A/dm^2 , un pH qui égale environ 4 et une température d'environ de 30°C avec un temps de 10 min.

Le tableau suivant présente la composition et les concentrations des sels utilisés pour le bain de Nickel :

Tableau IV.3. Composition du bain de nickel.

Composition	Concentration (g/l)	Concentration (mol/l)
NiCl ₂ 6H ₂ O	24	0.1
NiSO ₄ 6H ₂ O	21.4	0.4
H ₃ BO ₃	18.54	0.3
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ 2H ₂ O	5.85	0.1

Pour le dépôt des couches composite de Ni-Al₂O₃, des ajouts d'oxyde d'aluminium (Alumine), ont été effectués dans le bain du Nickel avec des concentrations de 5-10-15-20% .

1. La source principale d'ions Ni^{+2} est constituée par le chlorure de nickel qui favorise la dissolution anodique par réduction de la polarisation anodique. Elle accroît aussi la conductivité, le pouvoir de répartition et influence l'interface cathodique. Ces effets s'accroissent avec la teneur en chlorure.
2. L'acide Borique (H_3BO_3) faiblement ionisé : $\text{H}_3\text{BO}_3 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{BO}_3^- + \text{H}^+$;
 - Il agit comme tampon dans les électrolytes de nickelage.
 - Il agit en régulant le pH dans le film cathodique.
 - Il évite la précipitation d'hydroxyde de nickel $[\text{Ni}(\text{OH})_2]$. Son effet est maximal autour de pH 4 ± 1 .

- Il minimise le dégagement d'hydrogène dans le voisinage immédiat de la cathode et permet ainsi de fixer le pH de la solution.

Tableau IV.4. Les propriétés de Nickel

Propriétés chimique	
Symbole	Nickel, Ni
Masse Atomique	58,6934 u $\pm$ 0,0002 u
Propriétés physique	
Température de fusion	1455 °C
Température d'ébullition	2 913 °C
Solubilité	Sol. Dans HNO ₃ , HCl + ions Pt, HCl + H ₂ O ₂
Masse volumique	8,902 g·cm ⁻³
État d'oxydation	2, 3

Les particules solides utilisées sont des fines particules de dioxyde d'aluminium (Al₂O₃) avec les propriétés suivantes :

Tableau IV.5. Les Propriétés de Al₂O₃

Propriétés chimique	
Formule Brute	Al ₂ O ₃
Masse Molaire	101,9613 $\pm$ 0,0009 g/mol
Propriétés physique	
Température de fusion	2 054 °C
Température d'ébullition	3 000 °C
Solubilité	Sol l'éther d'éthylique, l'éthanol (95 %), l'eau
Masse volumique	3,97 g·cm ⁻³
Taille des grains	1.691 μ m

IV.5. Essais Electrochimique :

Afin de déterminer le comportement à la corrosion des matériaux étudiés sous différentes sollicitations (thermiques, chimique, couches minces déposées,...) ; nous avons mis en œuvre les méthodes électrochimiques suivantes :

- Le suivi du potentiel de corrosion en fonction du temps ;
- Le tracé des courbes de polarisation ;
- Le tracé des courbes de polarisation cyclique

- La mesure de perte de poids et le suivi de la vitesse de corrosion au cours du temps;

IV.5.1 Appareillage et préparation :

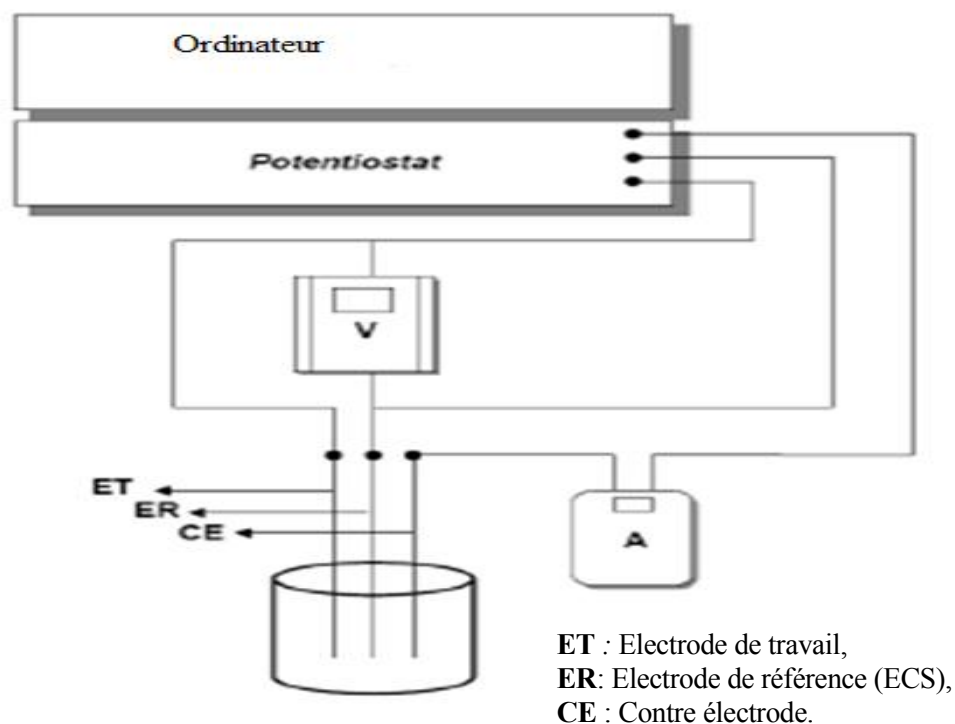


Figure IV.20 : Schéma du dispositif expérimental de mesure électrochimique

a) Choix de milieux normalisés :

Pour l'étude électrochimique de nos échantillons (brut, traité thermiquement et avec dépôt de couches minces) nous avons choisi deux milieux :

- Un milieu acide de type chloridrique (1 mol/l de HCl).
- Un milieu alcalin de chlorure de sodium (3,5g/l de NaCl)

L'appareillage utilisé dans les mesures électrochimiques est constitué :

- ❖ Un appareil de marque Metrohm Autolab, constitué d'un potentiostat/ Glavanostat muni d'un logiciel de commande et traitement Nova 2.0.
- ❖ Une cellule électrochimique a doublé parois de 100 ml de volume, munie de 05 orifices permettant le placement d'une électrode de travail, une électrode de référence, une contre électrode en platine et un thermomètre.



Figure IV.21. Montage et appareil de mesures électrochimiques

b) Les électrodes :

- **Electrode de travail :**

Les électrodes de travail sont les différents échantillons traités (traité thermiquement, sans dépôt, avec dépôt) l'objet de notre travail. Le contact électrique entre l'interface métal/solution et le potentiostat/ Galvanostat est assuré par un câble électrique avec deux pince crocodile, à la contre surface étudiée de l'échantillon ; ce dernier est ensuite coloré par un vernis organique, de manière à ne laisser exposer au milieu corrosif de l'étude que la surface à étudier de l'échantillon.

- **Électrode auxiliaire**

Une contre électrode appelée aussi électrode auxiliaire en platine, qui permet d'assurer une bonne circulation du courant.

- **Électrode de référence**

L'électrode de référence utilisée est une électrode en calomel saturé.

IV.5.2. Méthodes électrochimiques

a) Mesure du potentiel libre

Les courbes de polarisation nécessitent la connaissance du potentiel libre, les immersions de l'échantillon une durée de 90 minutes. Ce temps est suffisant pour obtenir une stabilisation satisfaisante du potentiel libre.

Le suivi temporel du potentiel de corrosion a un double objectif : d'une part, il permet d'avoir une première idée du comportement de la surface en milieu corrosif (corrosion, formation d'une couche de produit de corrosion), et d'autre part, il permet de déterminer le temps nécessaire à l'obtention d'un régime stationnaire, indispensable pour les tracés potentiodynamique. Cette mesure est effectuée entre l'électrode de travail et l'électrode de référence [48].

En outre c'est la seule mesure électrochimique qui ne cause absolument aucune perturbation à l'état du système étudié. [48-17].

Bien qu'il s'agit d'un potentiel mixte, qui n'est pas une quantité thermodynamique, il peut être interprété à l'aide des diagrammes tension- pH de Pourbaix qui définissent pour chaque couple métal / milieu les domaines de stabilité de l'état métallique (immunité par protection cathodique), du cation en solution (corrosion active), et des composés solides en surface (passivation). Les mesures de potentiel de corrosion sont donc systématiquement complétées par des tracés de courbe intensité/potentiel, ou courant/ tension [17]

b) Courbes voltampérométriques ou courbe de polarisation

Une courbe potentiodynamique décrit l'évolution de la densité de courant de l'électrode de travail soumise à une différence de potentiel. Cette courbe donne des informations sur la vitesse de la réaction électrochimique et sur les éventuelles modifications de la surface de l'électrode de travail étudié. On impose, grâce à un potentiostat, une différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence et on mesure la densité de courant résultant traversant l'électrode de travail. La courbe classiquement étudiée est le logarithme décimal de la densité de courant, $\log(I)$ exprimée en A/cm^2 , en fonction du potentiel appliqué E , exprimé en mV/ECS. Une courbe potentiodynamique est composée de deux branches :

- une branche anodique correspondant à la superposition des courants résultant des réactions d'oxydation :



- une branche cathodique correspondant à la superposition des courants résultant des réactions de réduction:



Une mesure de la résistance de polarisation (R_p) est effectuée et donne des informations sur la cinétique de corrosion.

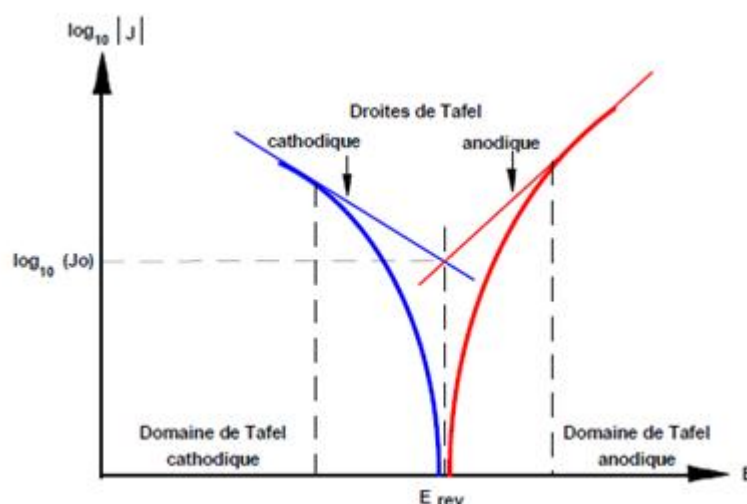
c) Détermination de la vitesse de corrosion

La vitesse de corrosion peut être déterminée à partir de l'exploitation des courbes intensité/potentiel.

Par construction, anode et cathode peuvent être séparées et le courant de corrosion I_{corr} , intensité commune des composantes anodique et cathodique au point de courant nul (figure. II.2), peut être estimé directement [12] et [23].

La détermination par un procédé électrochimique indirect de la valeur de I a donné lieu à un grand nombre de travaux dont la plupart sont similaires aux publications originelles de Stern et coll, qui a laissé son nom à deux méthodes. Ils sont simplement copiés sur la détermination du courant d'échange d'un couple redox en cinétique électrochimique. Au potentiel d'équilibre correspond le potentiel de corrosion et le courant de corrosion. Les difficultés existantes pour un potentiel redox s'ajoutent à celles liées au fait que E_{corr} est un potentiel mixte. L'impossibilité de calculer I à l'aide de la seule valeur du potentiel de corrosion conduit naturellement à exploiter la forme de la courbe courant-tension au voisinage de ce point, là où les composantes anodique et cathodique contribuent de manière appréciable au courant global. La première méthode est une méthode d'extrapolation, la deuxième une méthode locale. Toutes deux reposent sur une forme analytique des relations élémentaires $I = f(E)$: la loi de Tafel [22].

L'extrapolation des branches anodique et cathodique assimilées à des droites de Tafel dans le plan ($\log I$, E) aboutit au point (I_{corr} , E_{corr}) (Figure IV.22). Hypothèse fondamentale est l'existence des lois de Tafel pour les deux composantes ou pour l'une d'entre elles si l'autre garde une valeur constante (processus cathodique limité par la diffusion de l'oxygène dissous). L'ensemble des conditions est cependant assez contraignant : lois de Tafel conservées sur une large plage de potentiel, réactions éloignées de leur potentiel d'équilibre respectif (irréversibilité), pas de couple redox de vitesse appréciable introduisant une composante anodique parasite [23].



FigureIV.22 Extrapolation de Tafel

d) Polarisation cyclique :

La polarisation cyclique est un type

Pour la majorité des expériences, les espèces électroactives se trouvent sous la forme d'une solution. La méthode des trois électrodes est la technique la plus répandue puisque le potentiel électrique de référence ne change pas facilement durant la mesure. La méthode utilise une électrode de référence, une électrode de travail, et une contre-électrode (aussi appelée électrode secondaire ou électrode auxiliaire). Un électrolyte support est habituellement ajouté à la solution afin d'assurer une conductivité suffisante. La combinaison du solvant, de l'électrolyte et du matériel d'électrode spécifique utilisé détermine le domaine d'électro activité (domaine de potentiel à l'intérieur duquel le solvant - ou l'électrolyte support - ne subissent pas de réactions d'oxydoréduction ; soit le domaine de potentiel à l'intérieur duquel l'analyse peut être réalisée).

En voltampérométrie cyclique, le potentiel d'électrode suit un potentiel modifié linéairement avec le temps, le potentiel est mesuré entre l'électrode de référence et l'électrode de travail et le courant est mesuré entre l'électrode de travail et la contre-électrode. Ces données sont ensuite tracées comme l'intensité (i) fonction du potentiel (E). Comme le montre la forme du potentiel, le balayage qui s'ensuit produit un pic de courant pour tous les analyses qui peuvent être réduits dans l'intervalle de potentiel du balayage. Le courant s'accroît lorsque le potentiel atteint le potentiel de réduction de l'analyte, puis chute lorsque la concentration de l'analyte est en baisse autour de la surface de l'électrode. Lorsque le potentiel appliqué est inversé, il atteindra le potentiel qui réoxydera le produit formé lors de la première réaction de réduction, et produit un

courant de polarité inversée lors du balayage suivant. Le pic d'oxydation aura de manière usuelle une forme similaire au pic de réduction. Par conséquent, l'information sur le potentiel et les proportions de composés obtenus lors de la réaction électrochimique.

Mesure de perte de masse :

La vitesse de corrosion peut être exprimée par la méthode de mesure de la perte de masse. Pour déterminer correctement la perte de masse d'un échantillon corrodé, il est nécessaire d'éliminer la totalité des produits de corrosion avant la pesée. La vitesse de corrosion est alors estimée en utilisant la formule suivante [29] :

$$V_{\text{corr}} = \frac{\Delta m}{\rho \cdot S \cdot \Delta t}$$

V_{corr} : vitesse de corrosion (cm/an) ;

$\Delta m / \Delta t$: perte de masse par unité de temps (g/ an) ;

ρ : masse volumique du métal (g/cm³) ;

S : surface de l'échantillon en contact avec le liquide (cm²).

Pour déterminer le taux de corrosion (ou vitesse de corrosion en mm/an) par perte de poids, les échantillons ont été préparés et pesés avec une balance de précision de 10⁻⁴ g., puis immergés dans une la solution choisi pendant une période allant d'un jour à quelques mois.

La surface corrodée des échantillons a été nettoyée par grattage de la surface afin d'enlever les couches compactes de produits de corrosion, puis immergée dans une solution d'acétone pour dissoudre les traces d'oxydes qui adhèrent à la surface. La surface est ensuite rincée à l'eau distillée. Les échantillons séchés sont enfin pesés pour déterminer la perte de poids.

IV.6. Observation au microscope électronique à balayage et analyse de la composition chimique par EDS

La microscopie électronique à balayage est une puissante technique d'observation de la topographie des surfaces. Son utilisation dans l'analyse des microstructures des aciers présente l'avantage d'obtenir des résolutions nettement supérieures à celles obtenues en microscopie optique.

Il est très utilisé pour la caractérisation des couches minces ; il fournit une image de la surface et des informations sur la morphologie, l'homogénéité, ...

Cette technique est basée principalement sur la détection des électrons secondaires émergents de la surface sous l'impact d'un faisceau d'électrons primaires qui balaie la surface à observer et permet d'obtenir des images avec un pouvoir séparateur souvent inférieur à 5 nm et une

grande profondeur de champ. L'instrument permet de former un faisceau très fin (jusqu'à quelques nanomètres) quasi parallèle d'électrons fortement accélérés par des tensions réglables de 0,1 à 30 kV, de le focaliser sur la zone à examiner et de la balayer progressivement. Des détecteurs d'électrons spécifiques (secondaires, rétrodiffusés, parfois absorbés...), complétés par des détecteurs de photons, permettent de recueillir les signaux lors du balayage de la surface et d'en former diverses images significatives.

Pour l'analyse des compositions chimiques des matériaux, le microscope électronique à balayage est souvent équipé d'un système EDS (spectrométrie à dispersion d'énergie). Cette technique permet d'analyser le spectre d'un rayonnement X au moyen de l'énergie des photons détectés. Toutes les observations et microanalyses ont été réalisées sur un microscope à balayage de marque ZEISS Gemini SEM 300. Pour les analyses EDS, la vitesse de comptage des rayons a été estimée à 2×10^3 coups/s. Les pourcentages en masse de chaque élément à partir des spectres sont obtenus en utilisant la méthode de correction « ZAF » qui tient compte des effets de matrice.



Figure.IV.23. Microscope électronique a balayage de type ZEISS Gemini SEM 300

IV.7. Observation en microscopie électronique en transmission

Le microscope électronique à transmission (MET) est un outil de caractérisation puissant car il permet d'accéder à trois types d'information :

- La microstructure (morphologie et répartition des cristaux) grâce à l'image,
- la structure cristalline grâce à l'image de diffraction.
- et s'il en est équipé, à la composition chimique locale grâce à la spectroscopie des RX

ou des pertes d'énergie des électrons. L'utilisation du MET a rendu possible l'analyse fine des structures (champ clair, champ sombre) et l'étude des réseaux cristallins par les diagrammes de diffraction électronique. L'observation de nos différents échantillons a été effectuée à l'aide d'un microscope de marque JEOL JEM 2010 à une tension de 200kV.

IV.8. Diffraction des rayons X :

La diffraction des rayons X (DRX) est la technique essentielle utilisée dans l'étude cristallographique des solides ayant de structures ordonnées (cristaux) provoquent un phénomène discontinu (contrairement aux gaz, aux liquides et aux solides amorphes dont le comportement vis-à-vis des rayons X donne lieu à un phénomène de diffusion continue) en ne renvoyant le faisceau X incident que dans certaines directions privilégiées

a) Principe d'analyse :

Le principe d'analyse repose sur la diffraction des rayons X monochromatiques par les plans atomiques des cristaux du matériau étudié (Figure III.5). La diffraction aura lieu seulement dans les matériaux cristallisés et lorsque la relation de Bragg est vérifiée :

$$2 d(hkl) \cdot \sin\Theta = n \cdot \lambda$$

Avec :

$d(hkl)$: Distance interréticulaire, c'est-à-dire distance séparant les plans d'indice (hkl).

Θ : Angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié.

n : Ordre de la réflexion.

λ : Longueur d'onde du faisceau de rayons X.

La relation de Bragg comporte trois paramètres : $d(hkl)$, Θ et λ . Le terme $d(hkl)$ est déterminé par la nature du matériau. Pour réaliser les conditions de diffraction sur une famille de plans (hkl), un seul des deux autres est nécessairement fixé, l'autre étant nécessairement variable. Le choix du paramètre variable détermine deux groupes de méthodes de diffraction des RX :



Figure.IV.24.Diffractomètre du type BRUKER Discover D8

Θ fixé, λ variable : la méthode de LAUE.

λ fixé, Θ variable : la méthode du cristal tournant et la méthode des poudres.

Pour étudier les caractérisations structurales de différentes couches déposées et les produits de la corrosion, nous avons utilisé le diffractomètre du type BRUKER Discover D8.

IV.9. La nanoindentation

La nanoindentation est une technique d'indentation instrumentée permettant la détermination des propriétés mécaniques locales des matériaux. Elle peut aussi bien être appliquée aux matériaux massifs qu'aux revêtements ou couches minces.

Principe :

La nanoindentation consiste à mesurer la profondeur d'enfoncement d'un indenteur de géométrie connue dans un matériau dans le but d'obtenir ses propriétés élastoplastiques. La nanoindentation consiste à mesurer la profondeur d'enfoncement d'un indenteur de géométrie connue dans un matériau dans le but d'obtenir ses propriétés élastoplastiques.

La pointe utilisée sur notre appareillage est une pointe Berkovich (géométrie pyramidale à base triangulaire). Nous pouvons appliquer une force normale comprise entre 0,3mN et 500mN.

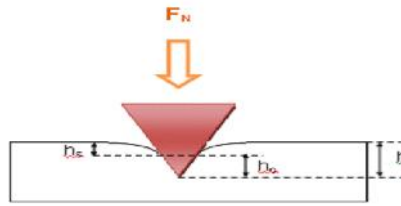


Figure.IV.21. schemas de principe de l'indentation

Durant un test d'indentation un système d'acquisition enregistre la force appliquée en fonction de la profondeur de pénétration de la pointe.

Propriétés mesurées :

Selon la norme NF EN ISO 14577, Les deux principales propriétés mesurées sont le module élastique (E) et la dureté (H), Il est aussi possible de déterminer :

- ❖ Le fluage d'un matériau
- ❖ Travail élastique et travail plastique



Figure.IV.25. appareil de Nanoindentation Anton Paar AE TTX

Conclusion ;

Les différentes investigations et méthodes de caractérisation ont été présentées dans ce chapitre. L'application des méthodes non destructives avec les méthodes classiques utilisées dans la caractérisation des matériaux permet d'élargir l'utilisation des techniques non destructives dans plusieurs aspects.

CHAPITRE V : RESULTATS ET INTERPRETATION

Introduction

Nous présentons dans ce chapitre les principaux résultats obtenus à partir des investigations effectuées aux chapitres précédents, avec interprétation et discussion, il s'organise en deux parties principales.

La première partie, concerne le comportement métallurgique, mécanique, électrochimique et l'évaluation non destructive des matériaux traités thermiquement.

La deuxième partie, la caractérisation microstructurale, mécanique électrochimique et magnétique des couches minces en Nickel (Ni) et Nickel-Alumine (Ni-Al₂O₃), élaborées par électrodéposition.

V.1 Effet des traitements thermiques des matériaux :

V.1.1. Caractérisation microstructurale et mécaniques

V.1.1.1. Acier inoxydable duplex 2205

a) Métallographie avant traitement thermique :

L'acier inoxydable austéno-ferritique (duplex) de nuance 2205 utilisé dans ce travail est caractérisé par la présence d'une structure biphasée constituée de deux phases, l'austénite γ de structure c.f.c et la ferrite δ de structure c.c. La figure 1 présente une micrographie optique de l'échantillon référence avec un traitement d'homogénéisation à 1050°C pendant une heure. Il montre une microstructure composée de grains de ferrite γ et austénitiques δ qui se présentent allongés dans le sens du laminage. Les deux phases ont une taille de grain presque égale à cause de la présence des deux qui retardent la croissance des grains l'une de l'autre. A l'exception de certaines macles qui apparaissent dans les grains austénitiques, la microstructure ne contient aucun type de précipité dans les conditions de recuit.

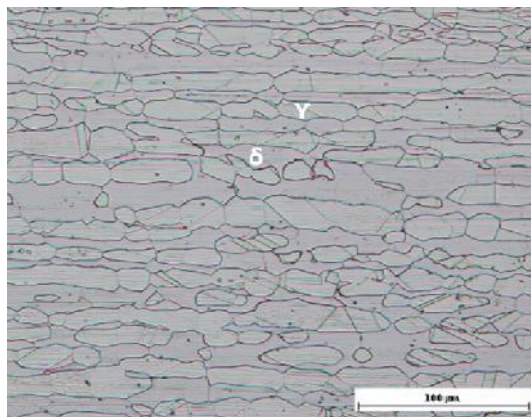


Figure V.1 : Microstructure de l'acier inoxydable duplex 2205 à l'état initial (agrandissement X500).

b) Métallographie après traitement thermique :

La figure V.2.a montre une micrographie optique de l'échantillon traitée à 1150 ° C pendant une heure puis vieillie à 850°C pendant 10 minutes. La micrographie illustre le stade primaire de la transformation de la ferrite qui commence par la précipitation des carbures de chrome $M_{23}C_6$ aux interfaces δ/γ . Ces interfaces, résultant de la rencontre des régions austénitiques riches en Carbone et riches en Chrome, sont considérées comme les sites préférentiels de précipitation [49, 50].

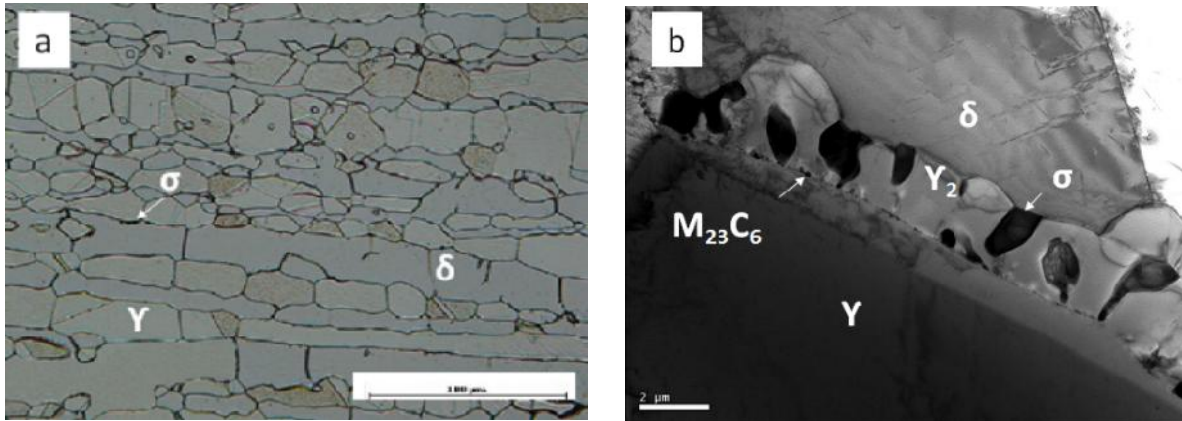


Figure V.2. Microstructure du duplex 2205 traitée à 1150°C pendant 1 heure et vieillie à 850°C pendant 15 minutes. (a) micrographie optique, (b) micrographie électronique à transmission.

La figure 2b est une micrographie électronique à transmission obtenue après traitement en solution à 1150 ° C pendant une heure et vieillissement à 850 ° C pendant 10 minutes. elle met en évidence la courbure de l'interface δ/γ qui accompagne la précipitation du carbure précédemment attribuée à la différence des énergies interraciales au niveau de la liaison entre la limite des grains et les noyaux nouvellement formés [51]. Au cours de leur précipitation, les carbures $M_{23}C_6$ captent le chrome de leurs régions ferritiques environnantes entraînant une déplétion en chrome dans ces régions. Cela améliore la migration de l'interface δ/γ originale à l'intérieur des grains de ferrite laissant les carbures derrière les grains austénitiques. De plus, les régions de chrome appauvries créent un gradient de concentration dans les grains de ferrite qui constituent une force motrice pour la formation d'une nouvelle austénite appelée austénite secondaire γ_2 . La figure 3 montre également la présence de certaines particules individuelles qui précipitent à l'interface δ/γ et se développent à l'intérieur du grain de ferrite. Il a été rapporté [52, 51] que la précipitation préférentielle de la phase dans la ferrite δ est due à sa richesse en chrome et en molybdène appelée σ éléments de formation. De plus, elle montre que les interfaces δ/γ_2 présentent une légère courbure à l'intérieur des grains de ferrite δ . Ces

interfaces se sont révélées actives en raison de leur haute énergie libre [52, 53] qui facilite la diffusion du Nickel de la ferrite à l'austénite secondaire. Inversement, les interfaces δ / γ semblent planaires et ont été classées comme moins actives [4] en raison de leur faible énergie libre. Au cours de sa formation, la phase absorbe le chrome et rejette le nickel conduisant à la formation de régions appauvries en chrome et enrichies en nickel dans le voisinage des particules σ . Par conséquent, la formation d'austénite secondaire γ_2 dans ces régions est bien évidente.



Figure V.3. Micrographie électronique à transmission du duplex 2205 traitée à 1150°C pendant 1 heure et vieillie à 850 ° C pendant 4 heures.

La figure V.3 est une micrographie électronique à transmission du duplex 2205 vieillie à 850 ° C pendant quatre heures. Il illustre la croissance des particules qui présentent des précipités grossiers dans les grains de ferrite δ . La croissance des particules est principalement favorisée par la grande diffusion de Chrome et Molybdène [52, 54, 55].

La figure V.4 montre que la fraction de volume de phase σ augmente continuellement avec la température de vieillissement croissante de 700°C à 850°C puis diminue jusqu'à atteindre sa valeur minimale à 950°C. Ceci est cohérent avec les études antérieures [56, 57, 68] qui ont trouvé la température de 850°C comme la température la plus critique pour la formation de la phase σ au cours du vieillissement du duplex 2205.

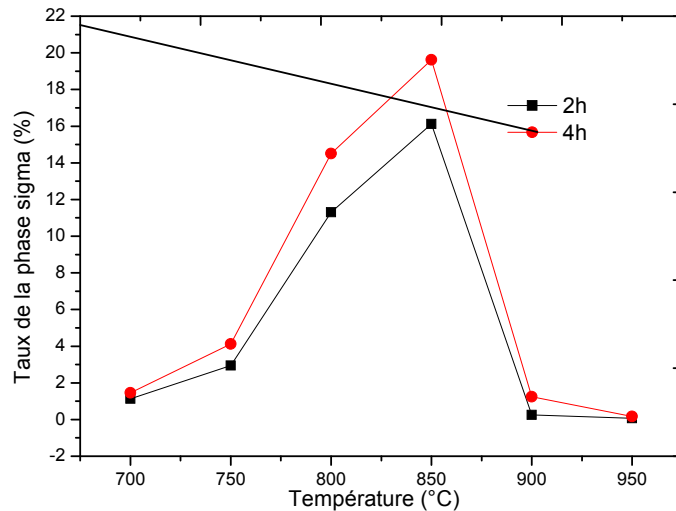


Figure V.4 Evolution de la fraction volumique de la phase σ suite au vieillissement

On note que pour la même température de vieillissement, la quantité de phase obtenue après quatre heures de maintien est toujours supérieure à celle obtenue après deux heures de maintien. Ces résultats sont supportés par l'examen microstructural de l'échantillon vieilli à 950 ° C pendant quatre heures (voir figure V.5) qui montre la présence de précipités de phase σ de très petite taille.

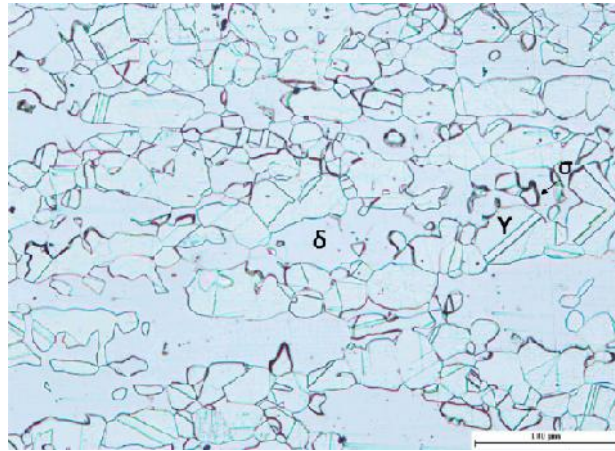


Figure V.5 Microstructure de duplex 2205 traitée à 1150 ° C pendant 1 heure et vieilli à 950 ° C pendant 4 heures.

Le tableau V.1 montre les concentrations relatives des principaux éléments d'alliage pour l'austénite, la ferrite, la phase sigma et l'austénite secondaire. Les résultats concordent avec l'effet attendu des éléments d'alliage dans le duplex 2205 qui sont des stabilisateurs austénitiques ou ferritiques. Par ailleurs, la précipitation de la phase au cours du vieillissement est bien remarquée par la concentration des éléments de formation de σ . En effet, la phase σ est enrichie en chrome et en molybdène et contient des concentrations plus élevées de Silicium que la ferrite δ alors que l'austénite secondaire γ_2 est riche en

Nickel et Manganèse. Cette évolution de la composition chimique confirme les phénomènes de diffusion survenus dans la ferrite δ au cours des différentes transformations de phase décrites précédemment.

Tableau V.1 : Concentrations relatives des principaux éléments d'alliage pour l'austénite, la ferrite, la phase sigma and et l'austénite secondaire.

Phase	Fe	Cr	Mo	Ni	Mn	Si
γ .(wt%)	64.98	21.98	2.76	8.90	1.70	0.45
δ .(wt%)	63.58	25.01	3.87	5.01	1.39	0.54
σ .(wt%)	55.51	29.02	9.01	4.69	1.39	0.98
γ_2 .(wt%)	66.60	18.86	2.24	9.65	2.54	0.49

c) Caractérisation mécaniques :

L'évolution de la dureté Vickers et de l'énergie d'impact en fonction de la température de vieillissement présentée sur la figure. V.6 (a-b). Elle révèle la relation étroite entre les propriétés mécaniques du duplex vieilli et la fraction volumique en phase. La dureté (figure V.6 a) augmente avec la température de vieillissement jusqu'à atteindre son niveau maximum à 850 ° C. Au-dessus de cette température, la dureté diminue significativement avec la température. L'augmentation de la dureté enregistrée pendant le vieillissement entre 700 et 850°C peut être directement liée à la quantité de la phase précipitée dont la dureté est presque deux fois celle de l'austénite. Cependant, la précipitation en phase σ n'est pas le seul facteur qui provoque le durcissement au cours du vieillissement. Il a été rapporté [14, 58] que le changement de l'état de contrainte interne, les substructures de dislocation ainsi que la déformation plastique locale provoquée par les phénomènes de précipitation pourraient jouer un rôle dans le durcissement de l'acier inoxydable duplex au cours du processus de vieillissement.

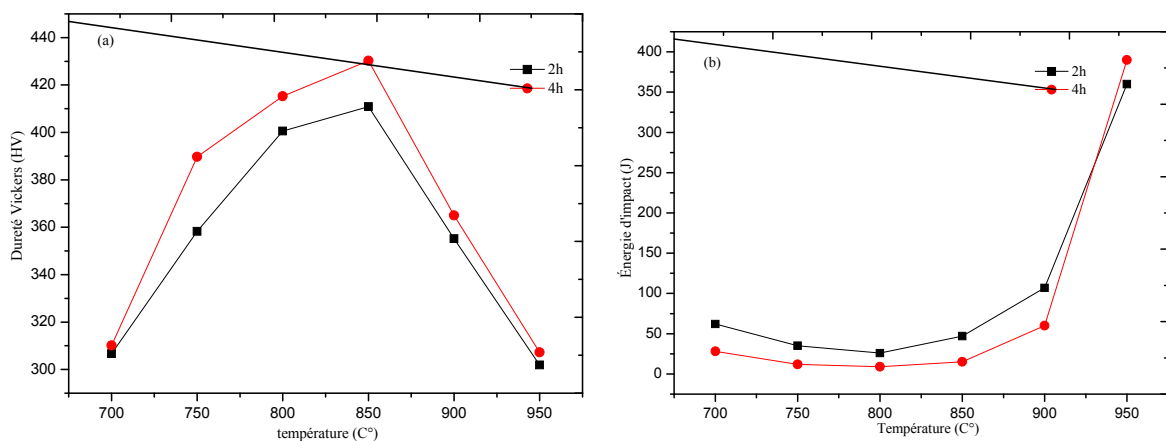


Figure V.6 Effet du traitement de vieillissement sur les propriétés mécaniques de l'acier inoxydable duplex, a) Dureté, b) Énergie d'impact.

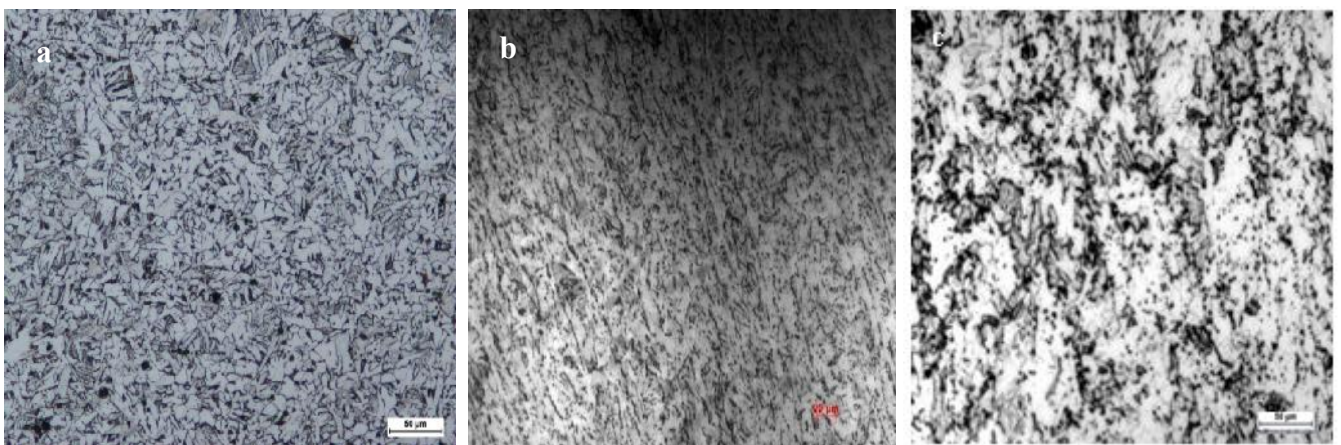
La figure V.6.b montre l'évolution de l'énergie d'impact charpy avec la température de vieillissement. Il est illustré la chute de la ténacité de l'acier inoxydable due à sa forte fragilisation provoquée par la précipitation en phase σ . Le vieillissement à 700 °C a provoqué une diminution remarquable de la ténacité par rapport à l'échantillon reçu et recuit ayant une énergie d'impact de 433 J. Cette perte de ductilité s'est poursuivie avec l'augmentation de la température de vieillissement jusqu'à 850°C. Au-dessus de cette température, l'énergie d'impact de l'acier augmente jusqu'à un vieillissement à 950°C mais toujours inférieure à l'énergie d'impact enregistrée après un recuit de solution à 1150°C. Ce comportement de fragilisation peut s'expliquer par l'augmentation de la phase σ connue par son effet nocif sur la ductilité de l'acier inoxydable duplex [54, 58].

V.1.1.2. Aciers faiblement alliés :

a) Métallographie avant traitement thermique :

Dans les aciers faiblement alliés La faible teneur en carbone et le contenu en alliages des échantillons d'acier suggèrent que l'on peut s'attendre à avoir principalement une microstructure ferritique [12].

Les différentes micrographies obtenues avant les traitements thermiques appliqués sont présentées sur la figure 7. La microstructure de l'acier au carbone X42 (figure 7a) est une structure ferrite/perlite. La microstructure du X60 (figure 7b) se compose de ferrite, de perlite et d'une quantité mineure de bainite. Et enfin, la microstructure de l'acier X70 (figure 7c) est constituée de ferrite aciculaire, de perlite et de martensite. La taille des grains y est très fine.

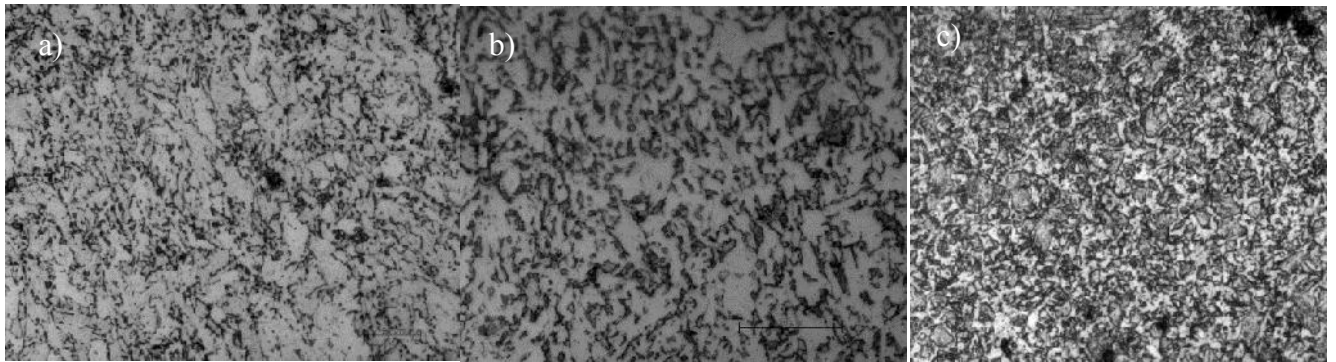


FigureV.7: Microstructure des trois nuances d'aciers X42 ; b ; X60 ; c : X70 (Agrandissement X500).

En générale, nous avons une structure à grains fins ferritique ; il se peut qu'il y ait quelques grains de perlite qui n'apparaissent pas clairement. La présence des carbures de type MC est également probable mais pas nettement visible. Les petites « taches noirs » ponctuelles réparties sur l'ensemble de la micrographie seraient des attaques chimiques localisées.

b) Métallographie après traitement thermique :

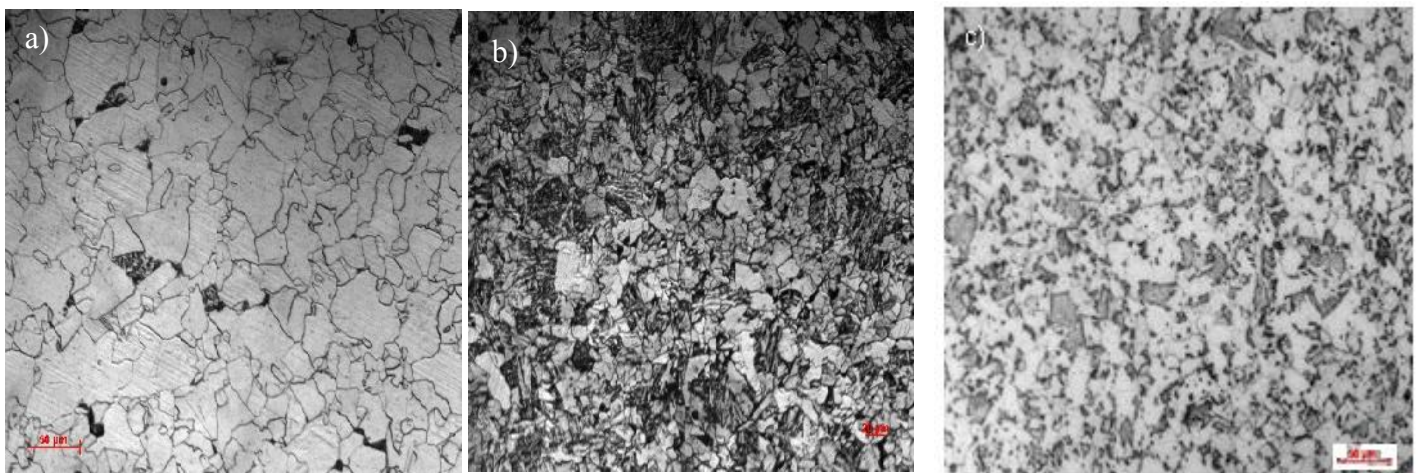
Les observations microscopiques après le traitement thermique des aciers faiblement alliés à 750°C et 1100°C sont présentés sur les figures V.8 et V.9.



**Figure V.8 Microstructure des acier faiblement alliés (X70,X60 et X42) à 750°C
agrandissement X 500 a)X 70, b)X 60, C) X42**

Pour le traitement à 750°C une structure ferrite et perlite est observée avec une présence des éléments à dispersoïdes sous forme des carbures ou des carbonitride vont bloquer le grossissement des grains, ce qui va augmenter les propriétés mécaniques.

En ce qui concerne le traitement à 1100 °C le grain devient plus grand pour les trois types d'acier, cette modification est très importante pour le X70 si l'on compare avec les autres nuances.



**Figure V.9 Microstructure des acier faiblement alliés (X70,X60 et X42) à 1100°C
agrandissement X 500 a)X 70, b)X 60, C) X42**

c) Caractérisation mécaniques :

Les valeurs de la limite d'élasticité et de la résistance maximale à la traction pour les trois éprouvettes de métal de base supérieures aux valeurs minimales ($Re_{0.2} > 483 \text{ MPa}$, $R_m > 566 \text{ MPa}$) et inférieure aux valeurs maximales ($Re_{0.2} < 621 \text{ MPa}$, $R_m < 758 \text{ MPa}$) indiquées par la norme API 5L (**Tableau V.2**), alors en dit que les nuances sont conformes à la norme API 5L.

Tableau V.2: Les résultats des essais de traction sur l'acier inoxydable duplex et les aciers faiblement alliés

Nuances	Limite élastique $Re_{0.2}$ (MPa)	Résistance R_m (MPa)	Fmax (KN)	Allongement (%)
X42	452,61	460,39	112,89	19
X60	515,31	598,22	150,84	33
X70	581,60	652,51	567,85	38

Après les essais de dureté sur nos échantillons on a obtenu les résultats suivants :

Tableau V.3 : Les résultats des essais de dureté.

Nuances	Dureté Hv/10 (Kgf)
X42	140,56
X42 750°C	172,2
X42 1100°C	232,67
X60	205,67
X60 750°C	216,98
X60 1100°C	262,96
X70	176,86
X70 750°C	182,53
X70 1100°C	194,133

Le tableau V.3 montre la dureté Vickers des trois nuances d'aciers. On remarque que l'acier X60 a une dureté plus importante que celle des deux autres nuances la X70 et X42, cette variation de dureté est sûrement caractérisée par une meilleure teneur en éléments d'alliages comme le niobium, vanadium et le titane dans la nuance X60 par rapport au X70 et X42 respectivement, ces éléments ont tendance à améliorer les propriétés mécaniques des alliages tout comme la dureté.

Une petite variation de la dureté avec l'augmentation de la température ceci est due probablement à la stabilité la ferrite et une transformation de l'austénite en perlite, la microstructure est ferrite+perlite avec une taille de grains différents comme montre les figures (V.8 et V.9).

V.1.2. Comportement électrochimique vis à vis la corrosion :

a) Acier inoxydable duplex 2205

La figure V.10 (a-b) montre les courbes de polarisation cyclique du duplex âgé après trois heures d'immersion dans 1M / L dans une solution de HCl tracée par le potentiel de corrosion (E_{corr}).

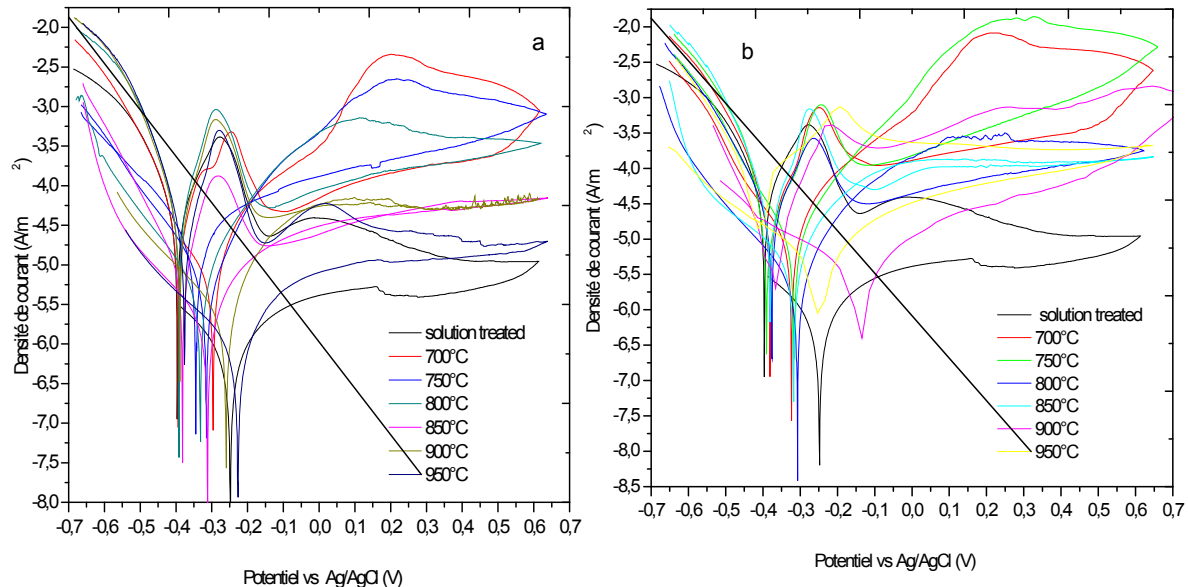


Figure V.10 polarisation cyclique obtenue après vieillissement, a) 2h, b) 4h

On notera que les courbes obtenues après deux heures de vieillissement (figure 10a) montrent une tendance similaire à celles obtenues après quatre heures de vieillissement (figure 10b).

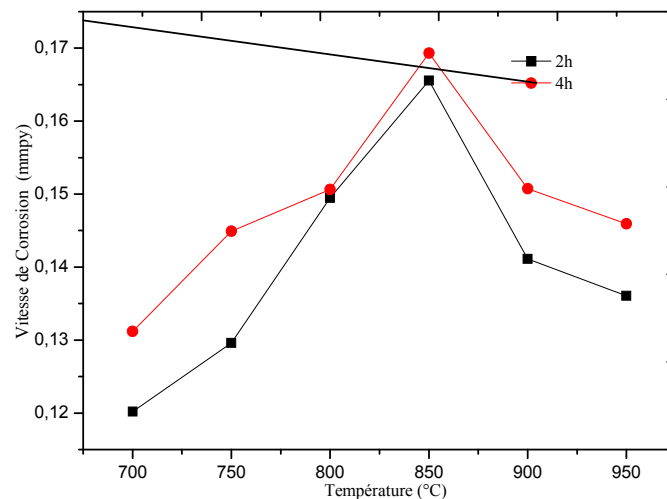
Une réduction significative du potentiel de piquure (E_{pit}) est observée avec l'augmentation du temps de vieillissement, ceci est lié à la formation de phases secondaires résultant de la formation de phase intermétallique. Ce qu'il faut remarquer, c'est que la réduction de la résistante à la corrosion n'est pas seulement liée à la réduction d' E_{pit} , mais aussi à la diminution des potentiels de repassivation (E_{rep}).

Dans ce domaine, le potentiel de piquuration se déplace vers les valeurs les moins nobles jusqu'à ce qu'il atteigne son minimum à 850°C, puis revient presque à celui de l'état recuit lorsque la température de vieillissement augmente jusqu'à 950°C. Les résultats obtenus à partir de la polarisation cyclique donnée dans le tableau 3 indiquent que E_{pit} et E_{rep} prennent leur plus faible valeur après vieillissement à 850°C. Après cela, ils s'améliorent à nouveau avec l'augmentation de la température de vieillissement à 950°C. Les résultats révèlent également que les échantillons traités pour quatre heures sont plus sensibles à la corrosion par piquures que ceux âgés de deux heures.

Tableau V.4 : potentiel de piquuration et de repassivation obtenues de la polarisation cyclique.

T (°C)	2h		4h	
	E _{pit} (V)	E _{rep} (V)	E _{pit} (V)	E _{rep} (V)
700	-0,09589	-0,1713	-0,10541	-0,15384
750	-0,11722	-0,18867	-0,12621	-0,16279
800	-0,11459	-0,3656	-0,12338	-0,34147
850	-0,10092	-0,37649	-0,11892	-0,39766
900	-0,14889	-0,18639	-0,15377	-0,15964
950	-0,15931	-0,13768	-0,18416	-0,15016

Les précipités à base de chrome regroupés au niveau des joints de grains forment une phase anodique quasi continue, ce qui permet ensuite le développement de la corrosion par piqûres. Ces phases anodiques qui ont conduit au couplage galvanique à l'intérieur du matériau et par conséquent à la propagation de la corrosion par piqûre sont donc déterminantes et ont des origines multiples.

**Figure V.11 Effet du traitement de vieillissement sur la vitesse de corrosion**

L'évolution de la vitesse de corrosion (obtenue par la méthode de perte de poids) avec la température de vieillissement, est présentée dans la figure V.11. On observe qu'il atteint son maximum à 850 ° C, température à laquelle une fraction volumique maximale de la phase est obtenue. Cette évolution du comportement à la corrosion du matériau étudié peut être directement liée à la précipitation en phase au cours du processus de vieillissement.

En effet, la diffusion de Cr et de Mo qui se produit lors de la précipitation de la phase σ provoque une forte déplétion de ces éléments au voisinage des particules σ . De plus, le Ni rejeté lors de la formation de la phase diffuse vers ses régions voisines des grains ferritiques. De ce fait, le film passif du duplex est significativement affecté permettant l'accélération du

processus de corrosion. Il a été rapporté [59] que le grossissement des particules en phase favorise la diminution de la résistance à la corrosion du duplex et que le type de corrosion passe d'une forme localisée à sélective en augmentant la fraction volumique de la phase [60].

b) Aciers faiblement alliés :

Les courbes de polarisations sans et avec traitement thermique des aciers, en milieu NaCl 3% sont présentées sur les figures V.12. et V.13.

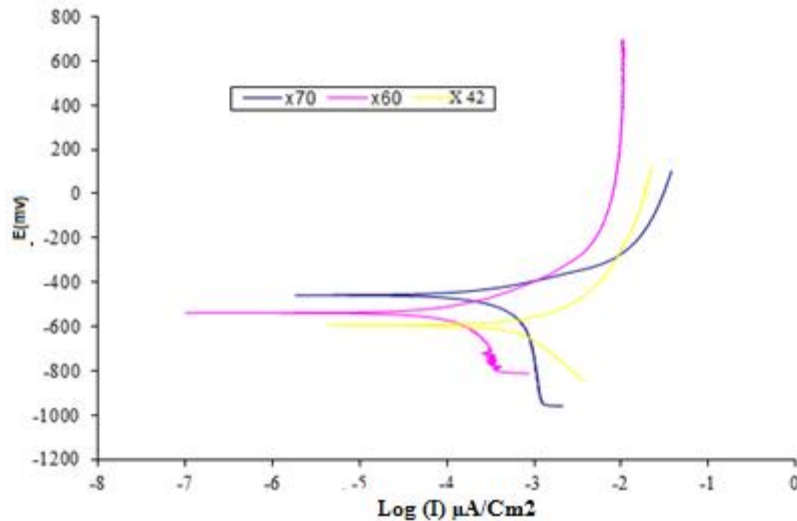


Figure V.12. Courbe de polarisation potentiodynamique des aciers X70, X60 et X42 dans NaCl 3% sans traitement thermique.

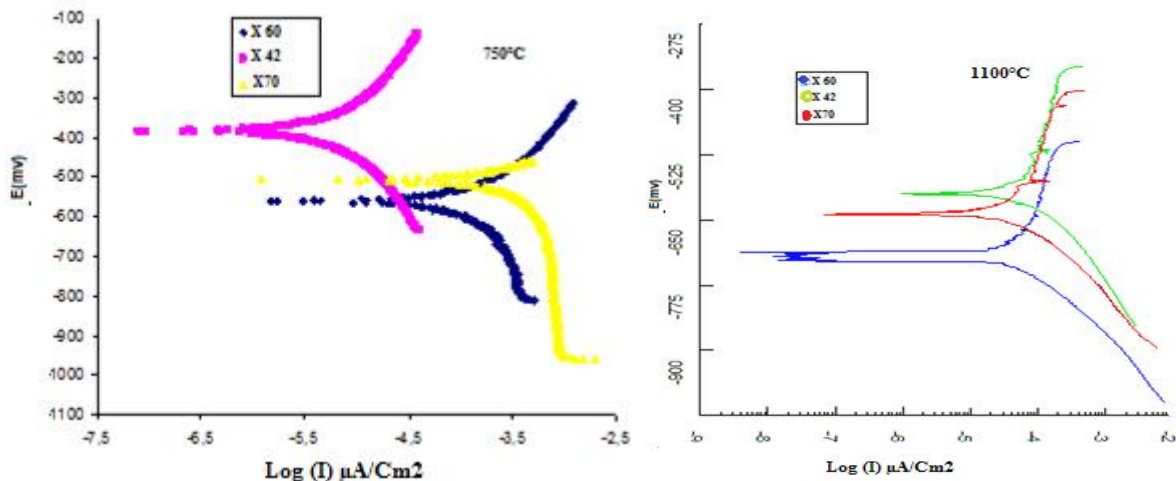
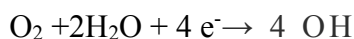


Figure V.13. Courbe de polarisation potentiodynamique des aciers X70, X60 et X42 dans NaCl 3% après traitement thermique.

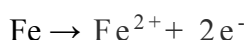
On observe dans les courbes de polarisation sans traitement thermique que les deux branches cathodique et anodique, loin de E_{cor} , conservent leur linéarité ce qui indique que les réactions, d'oxydation du Fer et de réduction d'oxygène et/ou l'évolution d'hydrogène, sont sous

contrôle d'activation. Après traitement thermique on note pour la courbe cathodique une modification de pente de droite de Tafel et translation de cette branche vers les densités de courant les plus faibles.

La réaction cathodique étant l'évolution d'hydrogène et la réduction de l'oxygène selon les deux réactions suivantes :



Dans le domaine anodique, on note une légère diminution du potentiel. Ainsi, la vitesse de dissolution de l'acier est régie par le mécanisme suivant :



Sans traitement thermique pour les aciers étudiés, il apparaît que le potentiel de corrosion évolue dans le sens négatif. En effet, ce comportement est dû vraisemblablement à une activation de la surface au départ, suivie d'une attaque uniforme des électrodes dans la solution corrosive considérée.

Avec traitement thermique, on note une évolution du potentiel de corrosion vers des valeurs positives. L'accroissement du potentiel de l'acier est attribué à l'adsorption des molécules sur la surface de l'électrode, de ce fait anoblissement de potentiel

Tableau V.5 : Extraction des paramètres électrochimiques de l'extrapolation de Tafel .

Paramètres	Ic $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	Vc mm/an	Ec mV	Rp Ohms
X42	387	179	-535	369.7
X60	170.2	378.60	-561.4	287.3
X70	368.6	170.3	-595	176.5
X42 750°C	201	2.360	-489	220.5
X60 750°C	118,7	54,83	-551,9	232.5
X 70 750°C	431,7	199,4	-525,7	154.3
X42 1100°C	320.3	3.758	-525	200
X60 1100°C	115,4	53,33	-545	198.6
X70 1100°C	672,9	310,8	-527,9	132.7

Dans le tableau V.5, les résultats électrochimiques de l'extrapolation de Tafel sont présentés. Les valeurs du taux de corrosion des échantillons sont liées au comportement électrochimique des électrodes au milieu très corrosif.

Pendant l'essai électrochimique, il y avait une dissolution rapide de métal dans le milieu chloré (changement de couleur de la solution). Nous pouvons voir la même remarque pour toutes les nuances étudiées, mais l'effet de la corrosion est réduit pour le X70.

La forme de corrosion remarquable a pu être de deux types : une corrosion uniforme comprenant toute la surface de l'échantillon et de la corrosion localisée. À quelques points, la corrosion est située en tant qu'étant petite piqure due aux influences des espèces actives agressives (environnement marin). Pour les échantillons traités, la résistance de la corrosion s'améliore lorsque la température augmente.

V.1.3. Caractérisation magnétique

a) Acier inoxydable duplex 2205

La figure 14 (a-b) montre la boucle d'hystérésis magnétique des échantillons vieillis à des températures différentes pendant deux et quatre heures respectivement. Les courbes présentent une tendance similaire et ont une zone étroite. Le matériau tel que reçu et recuit présente un comportement magnétique doux typique similaire à celui publié dans d'autres travaux de recherche [61].

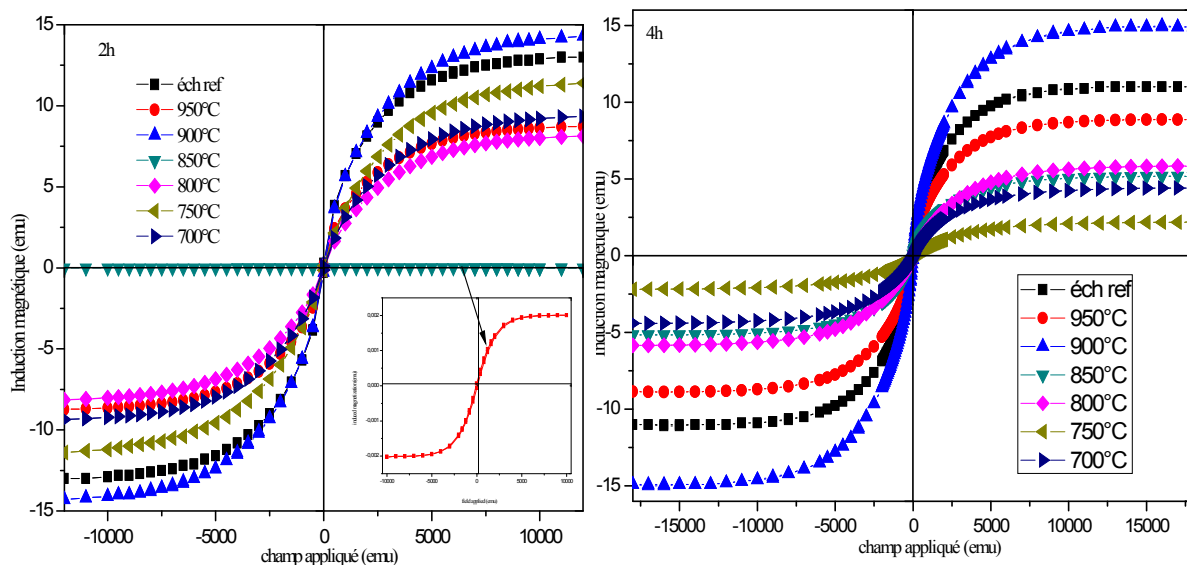


Figure V.14 Effet du traitement de vieillissement sur le comportement on the magnétique du duplex 2205. a) 2h, b) 4h

Les résultats indiquent que la réponse magnétique la plus faible du matériau vieilli est enregistrée après vieillissement à 850 ° C pendant quatre heures.

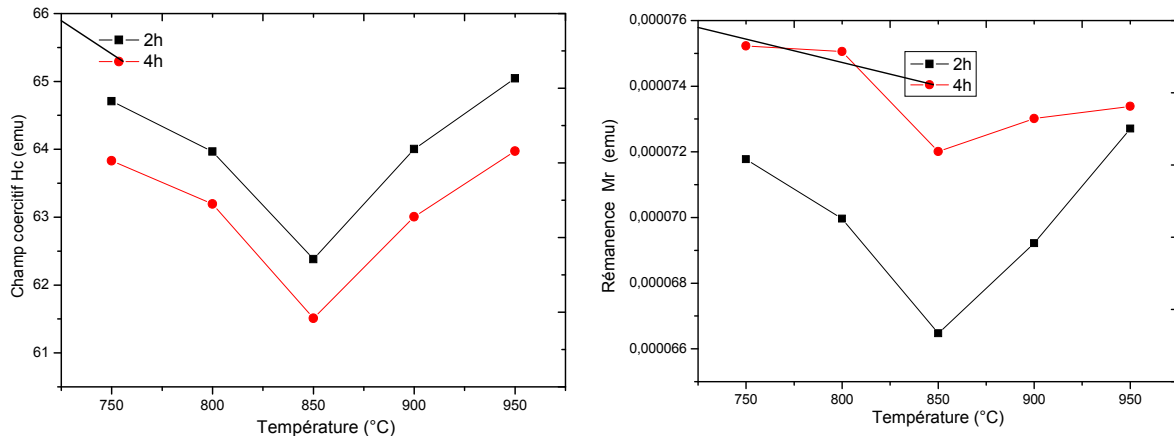


Figure V.15 Effet du traitement de vieillissement sur les paramètres magnétiques intrinsèques(a) le champ coercitif, (b) rémanence

Les paramètres intrinsèques M_s et H_c illustrés sur la figure V.15 sont présentés en fonction de la température de vieillissement. On observe que ces propriétés diminuent avec le traitement de vieillissement jusqu'à atteindre leurs valeurs minimales à 850 °C. De plus, M_s diminue rapidement avec le H_c lorsque la température augmente de 700 à 850 °C. L'évolution des paramètres magnétiques peut être expliquée sur la base des transformations de phase et des phénomènes de diffusion qui se produisent au cours du vieillissement. Comme on sait généralement que le M_s est indépendant de la microstructure du matériau (morphologie du grain, taille des grains) [62], la composition chimique locale de la phase magnétique (ferrite) serait le principal paramètre qui contrôle son évolution. Comme démontré ci-dessus, la ferrite ((phase magnétique unique dans le DUPLEX) se transforme en α phase et en austénite secondaire δ_2 , qui sont toutes deux non-magnétiques, par un processus de diffusion de Cr, Mo et Ni. Ainsi, la formation accrue de ces phases entre 700 °C et 850 °C réduit l'étendue de la phase magnétique dans le matériau et explique la chute de la saturation magnétique.

L'évolution du champ coercitif (H_c) dépend de nombreux paramètres microstructuraux, principalement la quantité de phase magnétique et sa répartition dans la microstructure du matériau [62]. Il a été expliqué précédemment que la phase σ précipite à partir de la ferrite δ et se développe à l'intérieur de ses grains. Ceci permet, d'une part, la consommation d'une partie des grains magnétiques ainsi qu'une réduction de leur taille. D'autre part, il permet la formation d'une région non magnétique entourant la phase magnétique. Ainsi, la variation de H_c peut être fortement liée à l'évolution de phase σ décrite dans la figure V.4.

b) Aciers faiblement alliés

Les résultats obtenus par les mesures magnétiques sont très importants et fournissent plus d'information sur les changements apportés aux matériaux.

Les paramètres intrinsèques M_r , M_s , et H_c extraite du différents cycle d'hystérésis des aciers faiblement alliés sont présentés sur le tableau V.6.

Les résultats de cette recherche indiquent que des dommages matériels provoqués par les changements microstructuraux et la fissuration micro sont fortement reliés aux changements des propriétés micro-magnétiques et peuvent être corrélés avec le comportement mécanique et la modification dans la microstructure.

Tableau V.6: paramètres magnétiques intrinsèques des aciers faiblement alliés traités

	M_r (T)	M_s (T)	H_c (A/m)
X 60 intact	0,031159	0,037072	810,24
X 60 T1 intact	0,030628	0,037088	794,88
X 60 T2 intact	0,036378	0,037453	1114,0096
X60 Nacl	0,032224	0,037701	855,2448
X60 T1 Nacl	0,033449	0,037384	909,568
X60 T2 Nacl	0,036246	0,037097	1101,3632
X 70 intact	0,029609	0,037045	757,4528
X 70 T1 intact	0,029814	0,037063	764,5184
X 70 T2 intact	0,030382	0,037002	786,4832
X70 Nacl	0,031383	0,037105	822,8352
X70 T1 Nacl	0,029784	0,037024	767,232
X70 T2 Nacl	0,030902	0,037059	801,7408

Pour le comportement magnétique les matériaux traités à 1100°C a plus important champ coercitif. Également l'exposition à un milieu corrosif engendre la présence d'oxyde, en fait nous remarquons que l'augmentation résiduelle magnétique pour l'échantillon corrodé et qui ont traité thermiquement.

Les matériaux corrodés perdent ses qualités magnétiques, et d'une part, pour le traitement dans la température l'énergie stockée devient plus importante.

Les résultats obtenus indiquent que des changements microstructuraux et la fissuration micro sont fortement reliés aux changements des propriétés magnétiques et peuvent être corrélés avec le comportement mécanique et la modification dans la microstructure.

V.1.3. Caractérisation non destructives par les courants de Foucault :

a) Acier inoxydable duplex 2205

L'évolution de l'impédance normalisée obtenue à partir des mesures de courant de Foucault est présentée sur la figure V. 16. Ce dernier montre que le vieillissement à 850 ° C réduit l'état ferromagnétique du matériau à son minimum en raison des changements microstructuraux décrits précédemment. De plus, la diminution de l'impédance normalisée entre 700 ° C et 850 ° C est provoquée par l'augmentation de la conductivité électrique (courant) du matériau. Ceci est attribué à la précipitation des particules non magnétiques connues par leur bonne conductivité électrique par rapport aux particules ferromagnétiques [64]. Ces résultats sont corroborés par ceux publiés par Camerini et al [65] qui ont affirmé que l'augmentation de la quantité de phase σ qui diminue la perméabilité magnétique du DUPLEX.

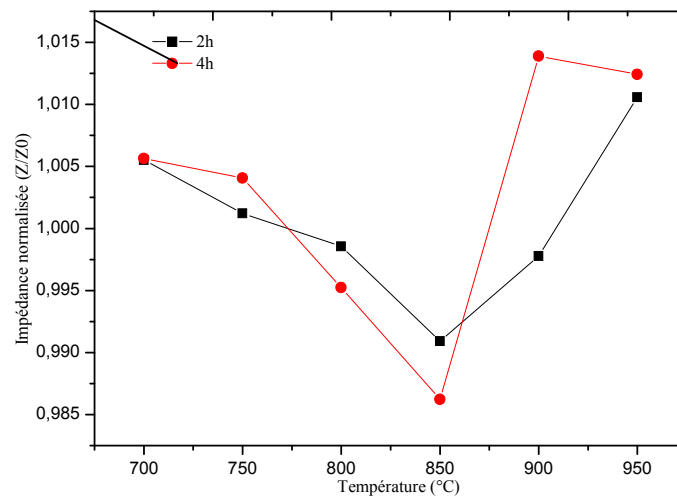


Figure V.16: Effet du traitement de vieillissement sur l'impédance normalisée des courants de Foucault (Z/Z_0)

La figure V.17 montre l'impédance normalisée de l'échantillon vieilli à 850 ° C pendant deux et quatre heures, puis immergé dans 1 mol / l de solution de HCl pendant différentes périodes. Les résultats montrent l'efficacité de la technique du courant de Foucault pour détecter la corrosion de surface du matériau. De plus, l'impédance normalisée diminue lorsque l'on augmente le temps d'immersion en raison de la perte de poids qui se produit à la surface du matériau. Notez que le matériau vieilli pendant quatre heures présente une plus grande sensibilité à la corrosion que celui vieilli pendant deux heures. Ces résultats sont confirmés par la norme ISO 11463 [66] qui recommande l'utilisation de la technique des courants de Foucault pour évaluer la corrosion par piquûres.

On voit l'influence de la température sur la résistance à la corrosion. Si la température augmente, la résistance à la corrosion devient meilleure.

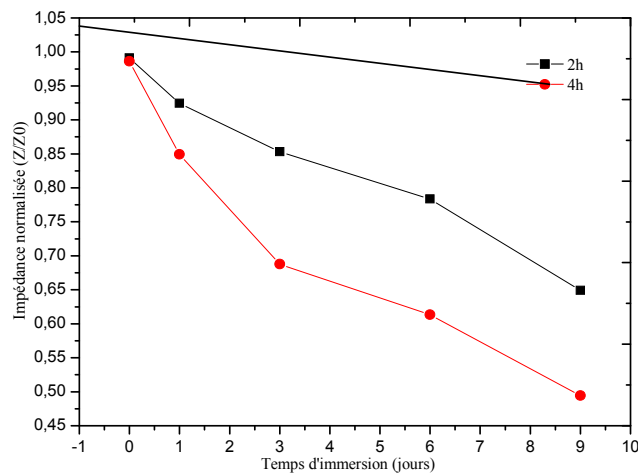


Figure V.17 : Effet du temps d'émersion sur l'impédance normalisée des courant de Foucault (Z/Z_0) à 850 °C

b) Aciers faiblement alliés :

Les différents traitements mentionnés précédemment ont provoqué des changements dans la microstructure. Une analyse par courant de Foucault peut expliquer la situation. Nous présentons dans les figures V.18 et V.19 le diagramme d'impédance (DI) pour les différents types d'acier étudiés à différentes températures. La modification de la microstructure entre les échantillons peut être détectée.

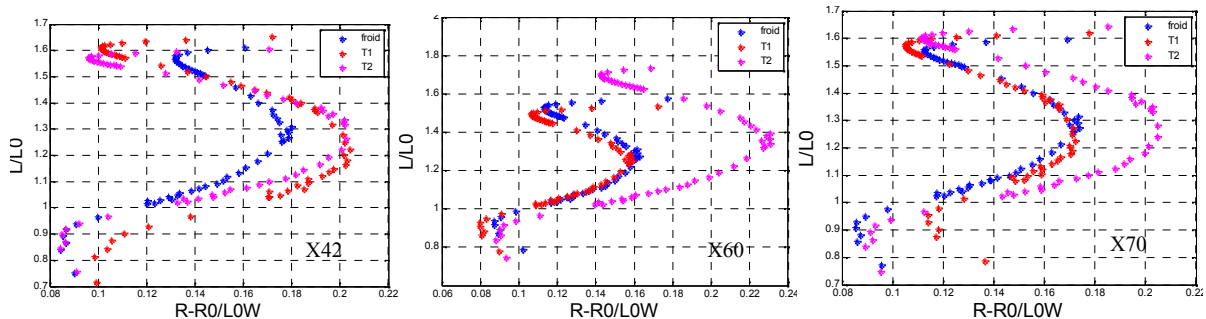


Figure V.18: Diagramme d'impédance des trois nuances, traités thermiquement

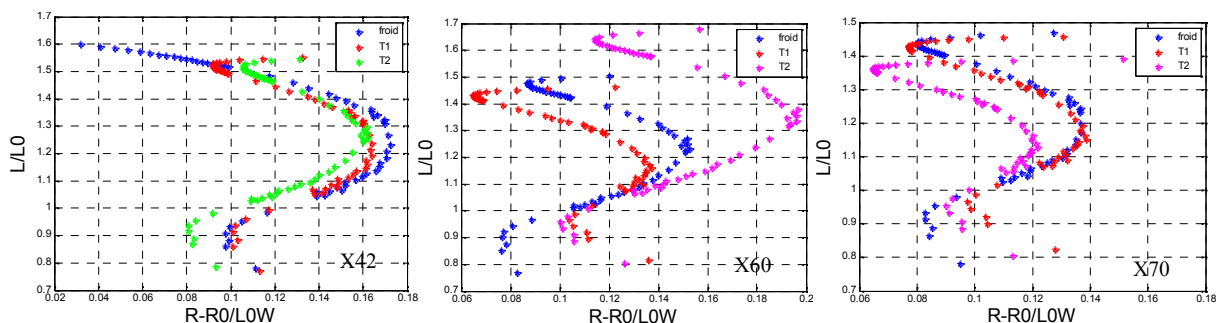


Figure V.19 : Diagramme d'impédance des trois nuances, traités thermiquement et corrodés

La trajectoire de DI est particulièrement significative entre les échantillons traités, non traités et corrodés du fait de l'effet de pénétration des courants de Foucault.

Le diagramme d'impédance donne des informations sur des défauts, la corrosion est plus importante pour l'échantillon non traité.

Deux paramètres doivent être considérés, à savoir la conductivité et la perméabilité. Les trajectoires de l'impédance dues à la variation de fréquence sont différentes pour chaque nuance et chaque traitement. Ce résultat approuve le fait que la microstructure obtenue pour chaque traitement est différente. L'utilisation d'une basse fréquence dans les essais de matériaux ferromagnétiques permet une bonne résolution en raison de la séparation dans la conductivité et la perméabilité. Le résultat le plus significatif dans le cas de la caractérisation des matériaux ferromagnétiques est la relation entre les paramètres électriques et magnétiques donnés par l'impédance, et la dureté et la taille des grains.

Une autre remarque énergétique est constatée par le diagramme d'impédance, par les pertes de Joules qui sont plus importantes pour les échantillons traités thermiquement comparativement au spécimen de référence et donc non traité. De la même manière qu'auparavant, la figure montre les diagrammes d'impédance pour les échantillons corrodés. Les trajectoires pour les échantillons refroidis présentent une bonne résolution à basse fréquence que les échantillons corrodés. La même explication est requise à savoir la pénétration des courants de Foucault.

La pénétration des courants de Foucault est importante, celle-ci donne un aperçu sur la propagation des courants dans le matériau. A haute fréquence, la sensibilité est meilleure, mais dans notre cas on s'intéresse à la structure du conducteur et donc à une grande profondeur de pénétration des courants.

- La trajectoire représentant l'échantillon non traité est décalé par rapport aux autres échantillons, ce qui montre que les traitements effectués ont modifiés les microstructures. L'élargissement des trajectoires à basse fréquence prévoit que les microstructures ont subi de larges modifications qui sont liées aux caractéristiques du matériau.

V.1.4. Caractérisation non destructives par les courants de Foucault pulsés :

Le diagramme pulsé nous permet de décrire quantitativement la structure obtenue, car le matériau est inspecté sur une large gamme de fréquence, cette bande de fréquence nous permet de contrôler le spécimen à partir d'une pénétration des courants de Foucault importante jusqu'à une pénétration de quelques microns. Cette dernière présente un grand intérêt dans le sens où elle nous permet de détecter des micros défauts. Une analyse plus approfondie des diagrammes figures (V18), montre que la variation d'impédance est en relation directe avec la microstructure obtenue quelque soit le traitement effectué.

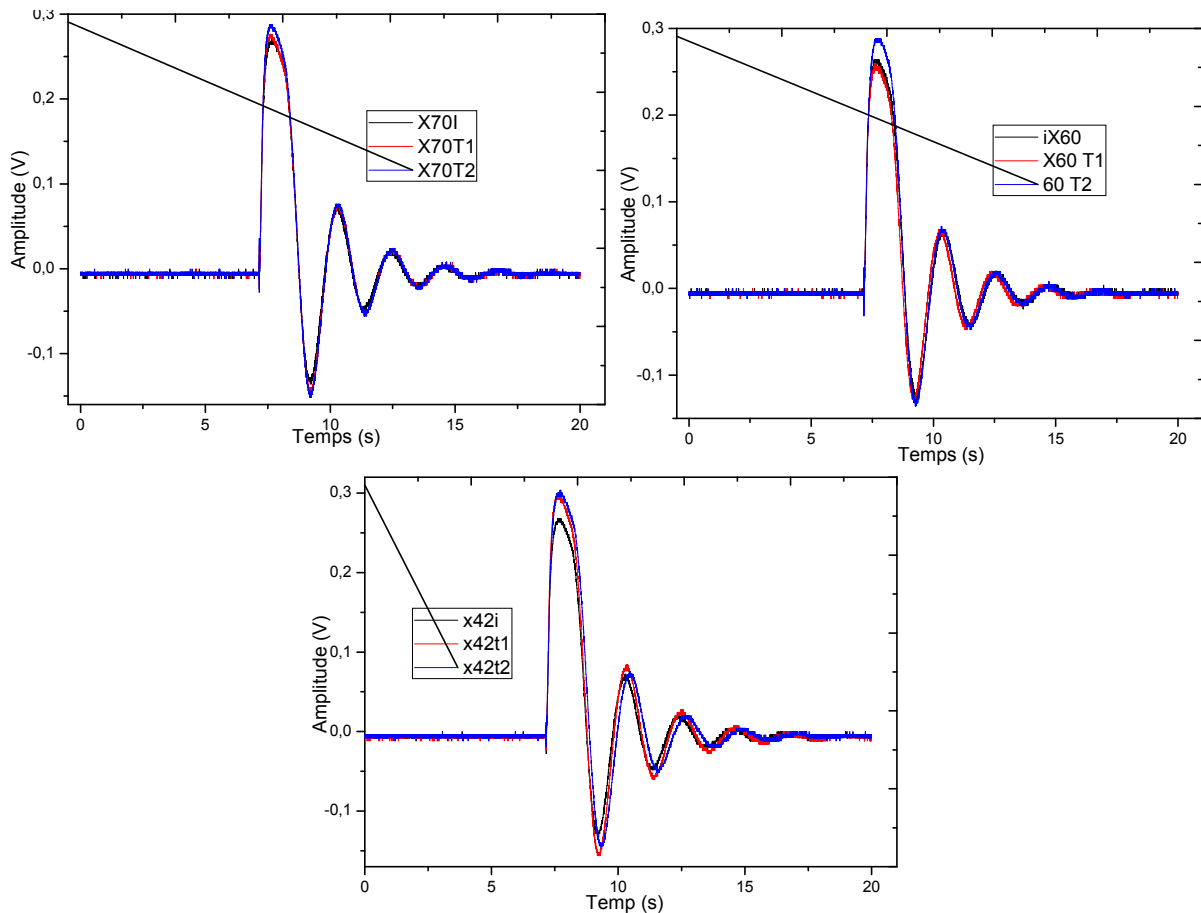


Figure V.20 : Les résultats obtenus pour les courants de Foucault pulsés appliqué sur les aciers X 70, X60 et X42 avant et après traitement thermique.

La figure V.21 présente les maximums et les minimums des pics des signaux des courants de Foucault pulsés (PEC) ; obtenus après un traitement de signal effectué par transformé de Fourier (FFT).

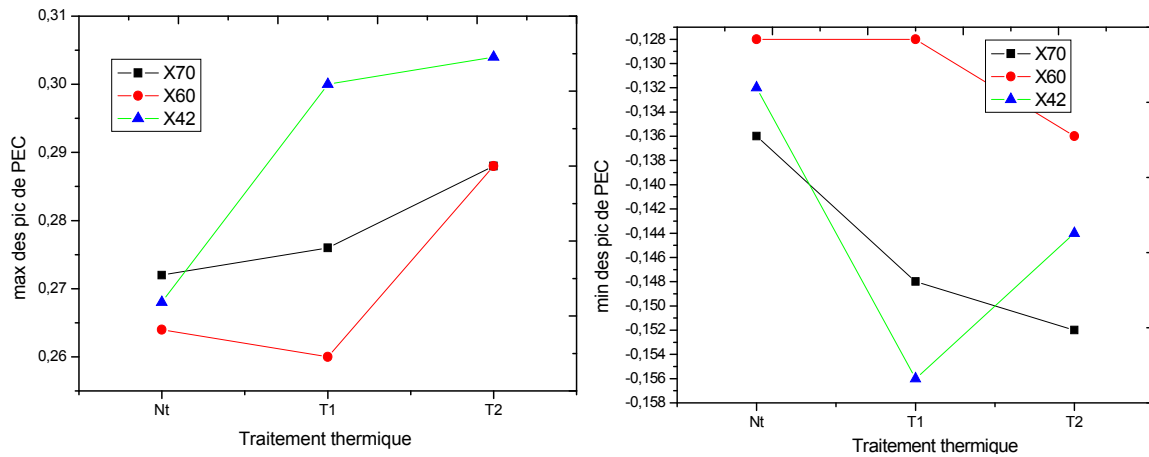


Figure V. 21. Le Max et le min des pic des courants de Foucault pulsés (PEC) en fonction des traitements thermiques effectués.

Les résultats obtenus en amplitude de PEC ou de FFT sont différentes pendant chaque traitement thermique effectué. Le comportement du FFT indique le comportement différent des échantillons traités thermiques et non traités. Cela est confirmé pour tous les échantillons.

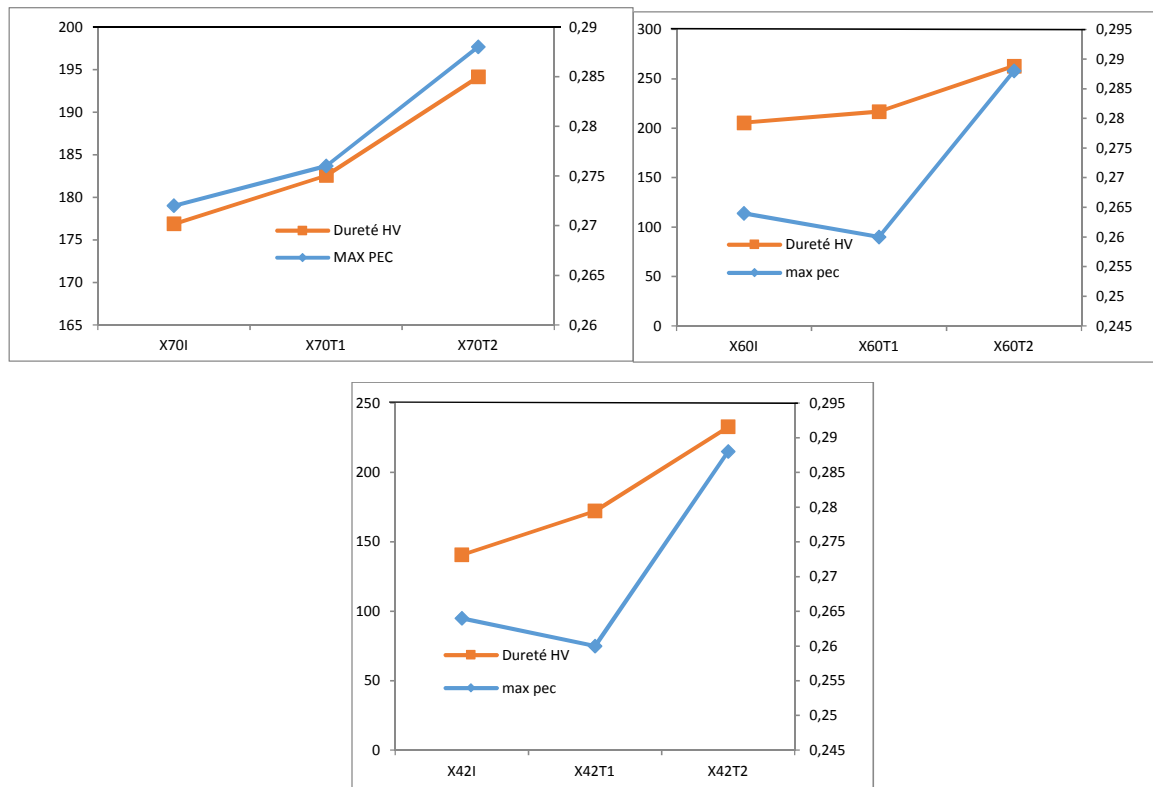


Figure V. 22. La concordance entre la dureté et le max des pics des signaux des courants de Foucault pulsés appliqués sur les trois nuances d'aciers

La figure V.22 montre une relation proportionnelle entre l'évolution de la dureté et l'amplitude du pic des signaux des courants de Foucault pulsés (PEC).

L'originalité dans ce travail est d'avoir montré l'existence d'une relation entre la dureté et l'amplitude des PEC dans une structure ferromagnétique.

Nous constatons que les états métallurgiques dans les matériaux ferreux peuvent être analysés par les courants de Foucault et les courants de Foucault pulsés.

V.2. Caractérisation des couches mince à base de Nickel (Ni) et Nickel-Alumine (Ni-Al₂O₃), élaborées par électrodéposition :

V.2.1. Caractérisation microstructurale et mécaniques

V.2.1.1 Morphologie des couches élaborées par microscope électronique à balayage :

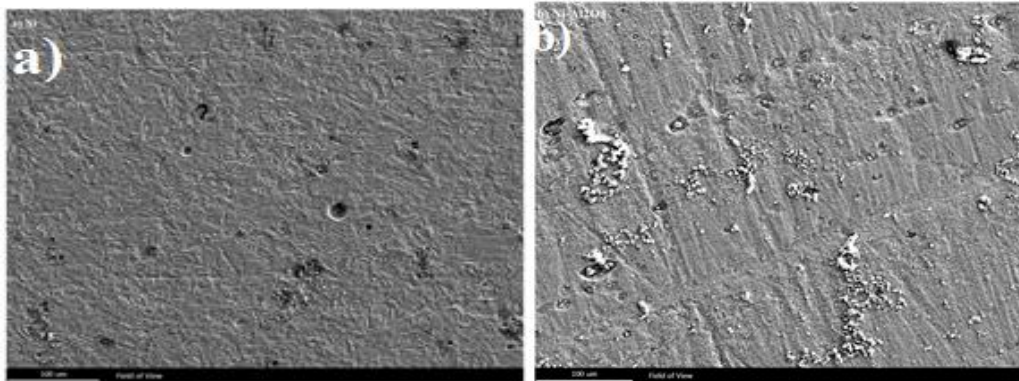


Figure.V.23. Morphologie des différents dépôts élaborés a 100μm

a) Ni pur ; b) Ni-Al₂O₃.

- On observe que morphologie de nickel obtenue dans les revêtements composites en présence d'oxyde d'aluminium change comme avec l'incorporation des nanoparticules dans le dépôt [30].
- Le dépôt de nickel pur comme le montre la figure (V.23. a) que ce dernier est uniforme sur la surface, contrairement aux dépôts de Ni-Al₂O₃ figure. (V.23. b) il y a une certaine rugosité qui apparaît. Cette tendance qui peut être due à la nucléation et la croissance des cristaux en présence de Al₂O₃, on remarque aussi la formation des petites masses avec une taille moyenne des particules de Al₂O₃ non uniforme sur l'ensemble des revêtements.

V.2.1.2. Diffraction des rayons X (DRX)

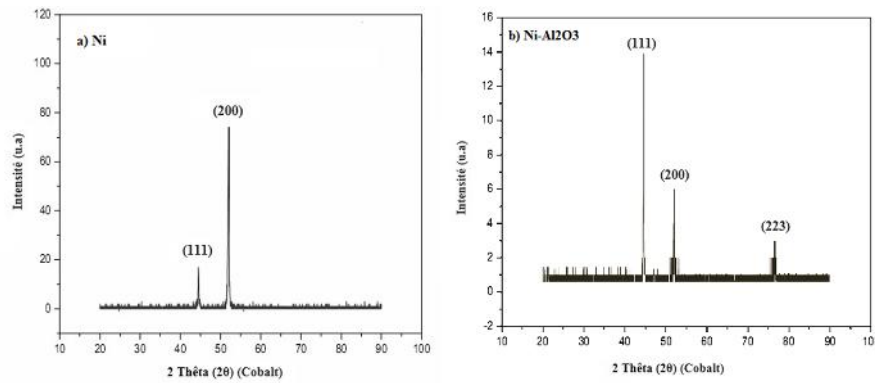


Figure.V.24. Spectres de diffraction des rayons X (DRX) de différentes couches élaborées.a : Ni pur ; b : Ni-Al₂O₃.

Le tableau suivant expose les paramètres des diffractions de nos revêtements :

Tableau.V.7. Les orientations cristallographiques des différents revêtements

(Hkl)	(111)		(200)		(223)	
Echantillons	2θ°	Intensité (μ.a)	2θ°	Intensité (μ.a)	2θ°	Intensité (μ.a)
Ni pur	44,46	17	51,94	79	/	/
Ni-Al ₂ O ₃	44,6	14	51,59	7	76,48	3

Discussion :

Pour obtenir les indices de Miller des plans de nos couches, nous avons utilisé logiciel EVA 4 Bruker.

- Les analyse de DRX ont montré que les couches codéposé d'oxyde d'aluminium soit de type α -Al₂O₃ avec les paramètres de maille d(A°) = 1.1472.
- La figure (V.24 a) montre le spectre de DRX obtenu à partir d'un revêtement de nickel pur et les orientations préférentielles des pics sont (111), (200).
- La Figure (V.24. b), représente le revêtements de Ni-Al₂O₃ avec un pourcentage de 20% d'alumine, Dans ces spectres la présence de Al₂O₃ dans les revêtements, l'orientation préférentielle des cristaux de Ni change, le pic de diffraction (200) de Nickel diminue, pendant que le pic de diffraction (111) augmente en intensité par rapport au dépôt de Ni.
- On constate une diminution remarquable des intensités des pics avec la présence de Al₂O₃, ce qui est du probablement à une structure compacte par rapport au dépôt de nickel pur. Alors que, les pics d'Al₂O₃ sont difficilement détectés.
- Ces résultats sont tout à fait en accord avec les travaux antérieurs [29,30].

V.2.1.3 Dureté des revêtements (Nanoindentation) :

Les mesures de dureté des revêtements ont été déterminées par la technique de nanoindentation sur les revêtements élaborés dans cette étude, les résultats sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau.V.8. La dureté des différents revêtements en fonction de variations la concentration d'Al₂O₃

Echantillons	Dureté (Hv)
Dépôt de Nickel Pur	11,49
Dépôt de Nickel + 5g/l Al ₂ O ₃	17,83
Dépôt de Nickel + 10g/l Al ₂ O ₃	22,92
Dépôt de Nickel + 15g/l Al ₂ O ₃	31,07
Dépôt de Nickel + 20g/l Al ₂ O ₃	37,82

Ces résultats montrent que, les revêtements élaborés possèdent une bonne dureté pour couches micrométriques, et on remarque aussi que le revêtement Ni- Al₂O₃ à une dureté élevée par rapport à celle de Nigrâce la présence à la variation de la concentration des particules Al₂O₃ dans la matrice de nickel.Elle atteint une valeur maximale pour une concentration de 20g/l vis la nature de nos revêtements composites (métallique-céramique) et par conséquent elle améliore les propriétés mécaniques des revêtements.

V.2.2. Analyse électrochimique

V.2.2.1. Substrats (Etat nu et avec revêtement de nickel) :

À la lecture des paramètres de corrosion des substrats nus et revêtus avec de nickel pur, la nuance X60 est la moins résistante à la corrosion même après avoir déposé une couche de nickel.

par contre les nuances X42 et X70 ils ont une bonne capacité anticorrosion comme on peut le constater sur la figure V.25 que le dépôt de nickel a amélioré la résistance à la corrosion pour où on observe que le potentiel de corrosion augmente vers des valeurs plus nobles (Tableau.V.10).

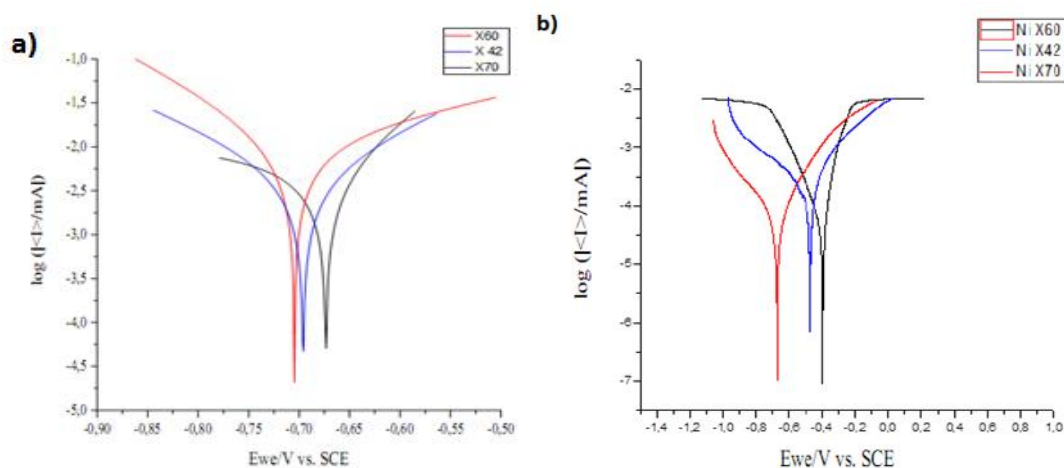


Figure.V.25. Courbe de Tafel : a) Substrat nu ; b) revêtement nickel pur

Tableau.V.9. Les paramètres de corrosion des substrats nu et revêtus Ni avec 0,5% Hcl

Echantillon	E_{corr} (mV)	I_{corr} (μA)	V_{corr} (mm/année)	R_p (ohm)
X42	-535	4,025	0.7642	359.19
X60	-561.4	11,689	0.9167	324.51
X70	-595	6,700	0.6468	342.98
X42/Ni	-501,452	3,869	0.7168	384.67
X60/Ni	-529,248	10,952	0.8652	369.79
X70/Ni	-402.986	6,563	0.6049	387.44

V.2.2.2. Revêtements composites (Ni-Al₂O₃) :

Après avoir élaboré les revêtements Ni-Al₂O₃ et ni/Ni-Al₂O₃ sur la nuance X60 pour but d'améliorer la résistance à la corrosion les paramètres de corrosion obtenue après des tests électrochimiques sont présents sur le tableau V.11.

On constate qu'à la présence d'oxydes d'aluminium dans les dépôts à nettement amélioré et augmenté les propriétés anticorrosion de nos échantillons.

D'après les résultats on constate que la résistance à la polarisation à augmenter en fonction de la concentration d'Al₂O₃ dans les dépôts, et aussi on constate que la vitesse de corrosion a diminué pour les couches en Ni-Al₂O₃, cette amélioration est due aux propriétés de nickel et d'oxyde d'aluminium à résister à la corrosion dans le milieu étudié.

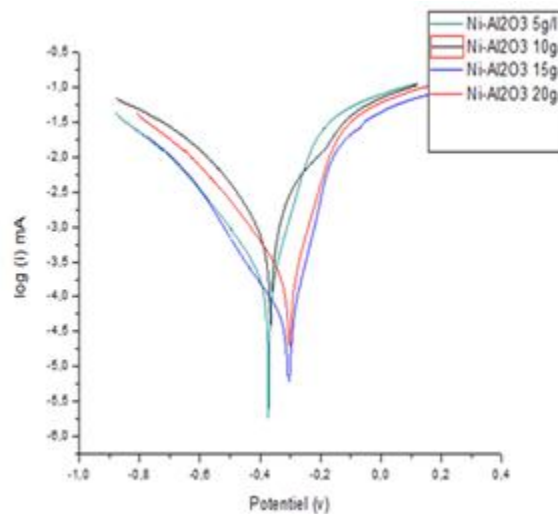
**Figure.V.26. Courbe de Tafel : c) X60 revêtement Ni-Al₂O₃**

Tableau.V.10. Les paramètre de corrosion des revêtements Ni-Al₂O₃

Echantillon	E _{corr} (mV)	I _{corr} (μA)	V _{corr} (mmpy)	R _p (ohm)
Dépôt de Nickel + 5g/l Al ₂ O ₃	-397,651	9,952	0,6835	384,67
Dépôt de Nickel + 10g/l Al ₂ O ₃	-386,056	9,689	0,6619	408,64
Dépôt de Nickel + 15g/l Al ₂ O ₃	-304,896	9,375	0,5467	423,82
Dépôt de Nickel +20g/l Al ₂ O ₃	-301,293	9,236	0,4903	429,61

V.2.3. Caractérisation non destructives:**V.2.3.1. Epaisseurs des revêtements :**

Les mesures d'épaisseur des revêtements déposés ont été déterminées par un appareil de mesure d'épaisseur des revêtements de la marque Elcometer par courant de Foucault.

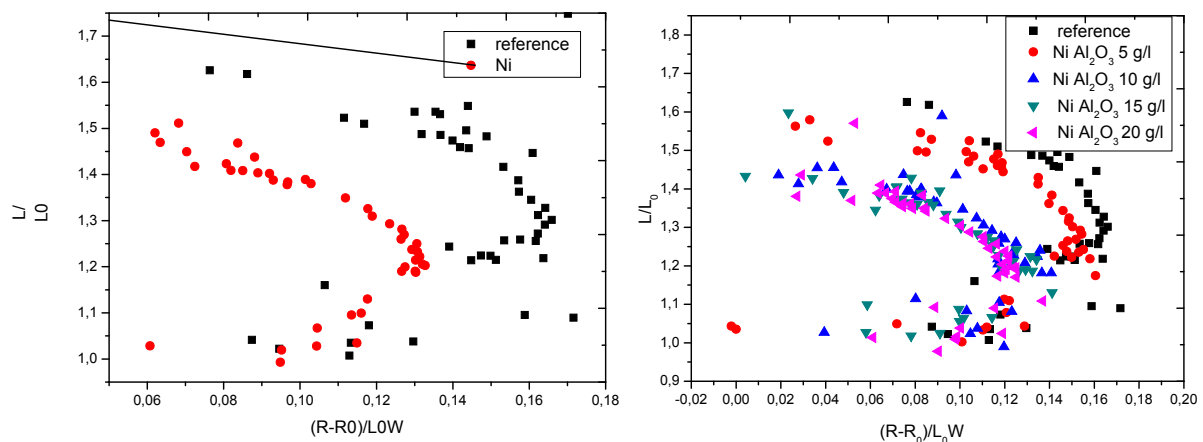
Tableau.V.11. Epaisseur de Dépôt Ni- Al₂O₃ en différentes concentrations de Al₂O₃.

Echantillons	Epaisseurs (μm)
Dépôt de Nickel Pur	2,7
Dépôt de Nickel + 5g/l Al ₂ O ₃	3,6
Dépôt de Nickel + 10g/l Al ₂ O ₃	4,9
Dépôt de Nickel + 15g/l Al ₂ O ₃	7,6
Dépôt de Nickel + 20g/l Al ₂ O ₃	10,3

On constate que l'épaisseur du dépôt augmente avec l'augmentation de la quantité des Particules solides (Al₂O₃) ajoutées, ceci est dû à l'élévation du taux d'Al₂O₃ dans le revêtement de Ni- Al₂O₃.

V.2.3.2 caractérisation par les courants de Foucault et les courants de Foucault pulsés :

La figure V.27 présente les diagrammes d'impédances mesurées sur les couches élaborées en Nickel et Nickel-Alumine sur la nuance X 60.

**Figure.V.27 Diagramme d'impédance des couches élaborées sur l'acier**

Il est à remarquer que les traitements ont été effectués en tenant compte des conditions initiales à savoir la température et les différentes fluctuations dues aux équipements. La

normalisation du diagramme d'impédance permet de ne plus tenir compte des conditions opératoires. Nous constatons à travers les résultats obtenus que :

Les diagrammes d'impédance sont différents pour chaque, figure (V.27). En effet les courbes obtenues montrent que chaque dépôt possède une trajectoire distincte, l'écartement entre chaque trajectoire représentant un temps d'exposition est plus important à basse fréquence. La mesure d'impédance à partir des diagrammes d'impédance obtenue est indépendante du temps d'exposition sont liés à la microstructure obtenue

Comparativement au spécimen de référence, l'écartement des trajectoires pour les spécimens corrodés plus étroits. Nous remarquons que l'apport du nickel n'augmente pas les valeurs électromagnétiques de spécimens. Les couches élaborées ont créé d'autre phénomène qui sont détectés par courants de Foucault et donc les trajectoires entre chaque échantillon sont plus réduites. L'apport de l' Al_2O_3 contribue à la baisse de l'aspect magnétique et résistive des matériaux.

Les figures V.28 et V.29 présentent les résultats obtenus par les courants de Foucault pulsés sur les couches élaborées en Nickel et Nickel-Alumine.

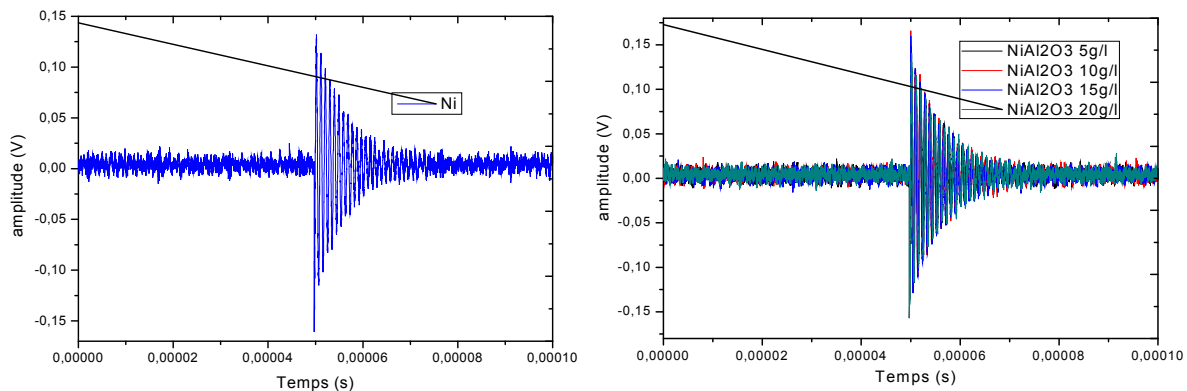


Figure.V.28. Courants de Foucault pulsés appliqués pulsés sur les couches élaborées en Nickel et Nickel-Alumine.

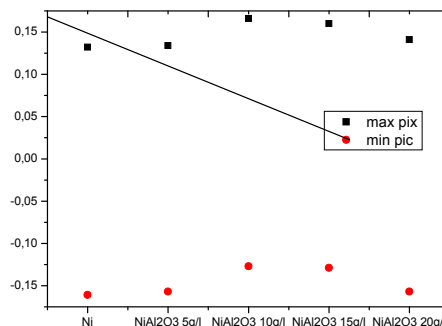


Figure.V.29 Maximum et Minimum des signaux des Courants de Foucault pulsés appliqués pulsés sur les couches élaborées en Nickel et Nickel-Alumine.

Les paramètres les plus importants pouvant influencés ce type de contrôle sont la conductivité σ et la perméabilité μ .

À cet effet l'attaque du système de mesure s'effectue à des champs très élevés. La magnétisation s'effectue dans la zone linéaire du cycle d'hystérésis et donc loin de la zone de Weiss où l'influence de la perméabilité est minime. Pour remédier à cet inconvénient, il est nécessaire de saturer le matériau. Les résultats obtenus sur le contrôle d'échantillons montrent l'atténuation d'amplitude, due à la modification effectuée en surface des matériaux.

Conclusion :

Nous avons montré dans ce travail que toutes les modifications de microstructure sur les échantillons traités thermiquement ont été détectées et peuvent être quantifiées par les méthodes magnétiques.

L'utilisation de la basse fréquence permet d'avoir une bonne résolution d'impédance dans le cas des courants de Foucault.

Les résultats sont semblables pour les échantillons en acier. Le diagramme d'impédance montre une bonne sélectivité aux différentes structures obtenues pour chaque échantillon traité. Ces résultats sont confirmés par des micrographies et des essais mécaniques.

Pour les courants pulsés, tous les travaux actuels sont dans l'optimisation de ce type de contrôle pour des applications définies. La nouveauté dans ce travail est qu'en plus de cette optimisation effectuée, la technique a présenté une sensibilité dans l'évaluation des structures traitées thermiquement.

En ce qui concerne les revêtements élaborés, les résultats obtenus présente une amélioration de la résistance à la corrosion du matériau.

L'application des méthodes non destructives sur les couches élaborées a permis l'évaluation des spécimens élaborés dans la détection d'anomalies et dans la caractérisation des structures obtenues. Ceci nous a ramené à élargir l'application des méthodes non destructives sur plusieurs types de matériaux.

CONCLUSION GENERALE

Le contrôle et l'évaluation non destructifs par procédés magnétiques des matériaux sont très demandés dans l'industrie grâce au gain économique et au gain temporel en plus de l'augmentation de la durée de vie de l'installation et de la minimisation du risque d'accident.

La recherche et l'investigation dans ce domaine étant très compétitives, la technique de contrôle par courants de Foucault, par les courants de Foucault pulsé et par le tracé du cycle d'hystérésis tient par sa sensibilité une place importante qui la sollicite pour résoudre des problèmes complexes dans le nucléaire, l'aérospatiale et la pétrochimie.

Ces techniques font appels à diverses disciplines, lorsqu'elles sont appliquées sur la détection des défauts et de la corrosion, sans oublier que les travaux de recherche et de développement nécessitent des moyens technologiques très grands.

L'étude menée est pour la plus grande partie expérimentale. Nous ne nous sommes pas limités à observer les phénomènes physiques, notre travail expérimental a porté sur de nombreux aciers ayant subi différents traitements, ceci dans le but de relier les transformations métallurgiques et les variations d'état par des caractérisations des microstructures des aciers inoxydables et faiblement allié.

La simplicité de ces techniques et les divers avantages qu'elle offre dans la détermination des propriétés intrinsèques des matériaux n'empêche pas la difficulté de développer une analyse analytique qui explique les phénomènes physiques pour une meilleure exploitation.

En effet, ces techniques font appelés à diverses disciplines, et ainsi la coopération de plusieurs laboratoires de différents domaines, sans oublier que les travaux de recherche et de développement nécessitent des moyens technologiques très grands.

Dans le contrôle par courant de Foucault, le système de mesure est très important, en effet il apparaît, après étude des différents types de sondes à géométrie différente qu'il est nécessaires de souligner que le succès d'une recherche et la faisabilité d'une application donnée dépend de la conception de la sonde, de telle sorte que celle-ci soit le mieux adapté au problème considéré. L'étude relative entreprise dans la réalisation des sondes a permis d'optimiser certains de ces paramètres et mieux comprendre l'influence du champ électromagnétique sur les structures métalliques dans le Contrôle non destructif par Courants de Foucault. Chaque contrôle et mesure effectués par cette technique nécessitent l'emploi d'une sonde appropriée.

La réalisation de sondes de contrôle par courants de Foucault a été satisfaisante au vue des résultats de tests et de contrôle d'échantillon. Les paramètres fondamentaux à retenir pour

la construction d'une sonde sont surtout de réduire la réluctance du circuit de mesure et de permettre un échange d'énergie optimale entre la sonde et le matériau à tester.

Un palpeur magnétique doit être réalisé dans un matériau de forte perméabilité magnétique et de faible conductivité électrique. Les résultats obtenus par la sonde dont le noyau et le bobinage sont de formes coniques, nous permettent de conclure que la sensibilité augmente par cette géométrie et que le champ résultant au point de contact avec le matériau à tester peut-être assimiler à un point matériel. L'influence du champ latéral est minimisée de façon notable.

Ce travail a permis une étude par voie non destructive sur l'état métallurgique, sur la qualité des transformations subies par des matériaux conducteurs. Des échantillons ont été soumis à de forte température à des différent temps d'exposition, de trempe et de corrosion.

L'évaluation non destructive par les courants de Foucault et les courants de Foucault pulsé a révélé que l'impédance mesurée lors du contrôle est influencée par le caractère métallurgique du spécimen, en l'occurrence, au phénomène de diffusion qui s'y est produit ainsi qu'aux changements de structures. Les expérimentations réalisées et les résultats obtenus ont montré que les mesures par courant de Foucault pulsé et classique peuvent être corrélées avec l'évolution des propriétés métallurgiques. Toute modification métallurgique de la structure entraîne des variations simultanées de la conductivité et de la perméabilité. En faisant une comparaison avec les duretés et la taille des grains, on a montré que l'impédance est proportionnelle aux duretés en fonction des temps d'exposition. Ces résultats sont importants. Il faudrait noter que Le champ d'excitation magnétique doit être dans le domaine de Weiss pour les matériaux ferromagnétiques.

Certaines limites de cette technique peuvent être remédiées par l'utilisation d'autres procédés électromagnétiques. La technique des courants de Foucault pulsés présente de grandes potentialités dans la complémentarité des courants de Foucault. Actuellement, les applications des courants de Foucault pulsés ne sont qu'au stade du laboratoire. Le travail que nous avons présenté à pour objectif d'évaluer et d'optimiser les paramètres de contrôle de cette technique.

Les résultats obtenus expliquent le comportement des courants de Foucault pulsés et l'influence des différents paramètres électromagnétiques sur le contrôle. La technique permet la mesure du revêtement, la détection des défauts ;...

Contrairement aux courants de Foucault classique ou la pénétration ne dépasse pas les 2 mm, les courants de Foucault pulsés atteignent une profondeur supérieure à 8mm.

CONCLUSION GENERALE

La décroissance du champ magnétique en présence des différents milieux est confirmée pour les courants de Foucault pulsés, cette décroissance est à exploiter pour la mesure du revêtement. Nous avons montré que pour les PEC, l'amplitude et la dureté suivent la même évolution, l'épaisseur de corrosion et l'amplitude suivent une loi linéaire. Ce résultat est important dans le sens qu'il permet la mesure de la corrosion uniquement par la mesure du PEC

Pour la troisième technique magnétique, l'utilisation de la technique magnétique présente de grandes potentialités dans le développement des applications des méthodes de contrôle non destructif pour les matériaux ferromagnétiques.

Actuellement, ces applications ne sont qu'au stade du laboratoire. Le travail que nous avons présenté a pour objectif d'évaluer la capacité de la technique à suivre la qualité d'un traitement subi par le matériau.

La connaissance précise des relations microstructurales et micro magnétique revêt une grande importance dans la recherche appliquée. L'étude théorique permet la compréhension des phénomènes de génération et de détection des résultats magnétiques.

L'étude menée est pour la plus grande partie expérimentale, Nous ne nous sommes pas limités à observer ce phénomène, notre travail expérimental a porté sur de nombreux aciers ayants subit différents traitements, ceci dans le but de relier les transformations métallurgiques et les variations d'état de contraintes résiduelles aux évolutions de l'information obtenu par les procédés magnétiques. Parallèlement, pour caractériser la microstructure de l'acier, des observations métallographiques au microscope optique et des tests de micro duretés ont été effectuées.

Des observations métallographiques, des tests de duretés, électrochimiques ont été effectuées. Les résultats montrent que dans le cas des structures ferritiques qui subissent des changements, le signal observé manifeste une faible amplitude, ceci est essentiellement dû à la présence de nouvelles phase qui peut être néfaste aux matériaux (cas de la phase σ dans les aciers inoxydables).

Une analyse plus fine des différentes structures montre une bonne corrélation entre la dureté du matériau, les résultats électrochimiques et les résultats magnétiques. Un contrôle en temps réel par ce genre de techniques permet de déterminer l'état de l'élément inspecté.

L'élaboration et la caractérisation des revêtements composites nickel-dioxyde d'aluminium a été menée. Pour cela, l'influence des concentrations d' Al_2O_3 a fait l'objet principal.

Les revêtements, qui ont été réalisés par électrodéposition sur des substrats d'acier préalablement traités, ont été étudiés par plusieurs méthodes de caractérisation, tel le test

CONCLUSION GENERALE

d'adhérence, la diffraction par rayons X, la mesure de dureté par nanoindentation, la microscopie électronique à balayage et les tests électrochimiques.

Après cette étude, des résultats intéressants ont été obtenus et des conclusions en ont été tirées :

- Les résultats de la caractérisation des substrats nous ont confirmé les grades de nuance qui sont conformes à la norme API 5L.
- Les épaisseurs des revêtements élaborés sont de l'ordre micrométrique.
- Le test de qualité de dépôt (choc thermique) effectué pour tous les dépôts électrodéposés nous amène à conclure que ces revêtements ont une très bonne adhérence.
- La diffraction des rayons X à montrer que, la structure est bien cristalline. Les pics sont très bien résolus. Le dépôt de nickel pur montre les orientations préférentielles des pics (111) et (200), et pour les pics de Al_2O_3 une orientation (223) est de type α .
- La dureté par le test de nanoindentation, sur les différents revêtements électrodéposés, a montré que ces derniers possèdent une bonne dureté, qui augmente avec l'addition de particules solides dispersées dans la matrice métallique, et aussi que les revêtements multicouches ont une dureté bien meilleure que les autres. Cette augmentation est due essentiellement à l'augmentation de la concentration des particules solides Al_2O_3 , et qui a pour effet d'améliorer les propriétés mécaniques des dépôts.
- Les tests de corrosion ont révélé que les revêtements de Ni, Ni- Al_2O_3 ont une bonne résistance à la corrosion vu la bonne résistance à la polarisation enregistrée et la décroissance de la vitesse de corrosion a été mesurée avec les concentrations de Al_2O_3 dans les différents revêtements.
- Une évaluation non destructive par courant de Foucault et pulsés des couches élaborées a été effectuée, la réponse par ces méthodes était très intéressante. Le champ de recherche dans cet axe reste ouvert à ce jour, nous avons montré l'influence du Ni et de Al_2O_3 sur la variation d'impédance et donc on pourrait à l'avenir déterminer ces dépôts.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE :

- [1] Dumont-Fillon, "Contrôle non destructif (CND)", traité Mesures et Contrôle, techniques de l'ingénieur R1400, 1996.
- [2] F. Thollon "Conception et optimisation de capteur à courant de Foucault pour la détection de défauts profonds dans les pièces amagnétiques". Ecole centrale de Lyon, 31 Janvier 1995.
- [3] Guy Murry, Aciers généralité, technique de l'ingénieur, traité Matériaux métallique, M300, centre français d'exploitation 2002.
- [4] Guy Murry ; transformation dans les aciers, normalisation (AFNOR), techniques de l'ingénieur, traité Matériaux métallique, M1 115, centre français d'exploitation 2002.
- [5] Muriel Hantcherli, pour l'obtention de grade de Docteur de l'école nationale supérieure des mines de Saint-Etienne, 15 avril 2010.
- [6] M. Dupeux, Aide-mémoire science des matériaux, DUNOD, Paris 2004
- [7] J. Barralis et G. Maeder, Professeurs à l'école nationale supérieure d'arts et métiers, Précis de métallurgie élaboration, structures-propriétés et normalisation, 1997 6^{ème} édition.
- [8] American Petroleum Institute, API Specification 5L, 42nd Edition, 2000, 168 pages
- [9] American Petroleum Institute, API Specifications 5L, 41st edition, 1995, 119 pages.
- [10] Alfred R. Akisanya, Udoka Obi, Neill C. Renton "Effect Of Aging On Phase Evolution And Mechanical Properties Of High Tungsten Super-Duplex Stainless Steel" Materials Science And Engineering A 535 (2012) 281-289.
- [11] Piere-Jean CUNAT : Aciers inoxydables, Critères de choix et de structure, Techniques de l'ingénieur, M 1115.
- [12] Marco Breda, Massimo Pellizzari, Marco Frigo " Σ -Phase In Lean Duplex Stainless Steel Sheets" Acta Metall. Sin. (Eng.Lett.). 2015, 28(3) 331-337.
- [13] Tian Liang, Xiaoqiang Hu, Xiuhong Kang And Dianzhong LI "Microstructure Evolution Of A Cold-Rolled 25Cr-7Ni-3Mo-0.2N Duplex Stainless Steel During Two-Step Aging Treatments" Acta Metall. Sin. (Engl. Lett.) Vol. 26 No. 5 Pp.517-522 October 2013.
- [14] R. Badji, N. Kherrouba, B. Mehdi, B. Cheniti, M. Bouabdallah, C. Kahloun, B. Bacroix "Precipitation Kinetics And Mechanical Behavior In A Solution Treated And Aged Dual Phase Stainless Steel" Materials Chemistry And Physics 148 (2014) 664-672.
- [15] R. Badji, M. Bouabdallah, B. Bacroix, C. Kahloun, K. Bettahar, N. Kherrouba "Effect Of Solution Treatment Temperature On The Precipitation Kinetic Of Σ -Phase In 2205 Duplex Stainless Steel Welds" Materials Science And Engineering A 496 (2008) 447-454.
- [16] Metals handbook Vol.1 «Properties and Selection: Irons, Steels, and High Performance Alloys », ASM International, USA, 2005.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [17] F. ROPITAL, corrosion et dégradation des matériaux métalliques, Edition TECHNIP
- [18] Matériaux Métalliques, Métallurgie, Jean Philiber, Dunod, Paris, 2013
- [19] I. DJEDID, Etude sur les défaillances des aciers API- 5LX60 pour pipeline Cas de la ligne GZ1, Université de Tlemcen, 2013.
- [20] Y. Berger, « Corrosion et inhibiteurs des puits et collectes », Edition Technip, Paris, (1981).
- [21] : J. Vincent Genod, le transport des hydrocarbures liquides et gazeux par canalisation, éditions Technip, Paris, (1980).
- [22] : H. Uhlig, « corrosion et protection », Edition Technique et Documentation, Dunod, Paris, (1970).
- [23] : J.C. Scully, « Corrosion, Protection, principes fondamentaux », Edition Technique et Documentation, Masson, Paris, (1995).
- [24] : B. Normand, N. Pébère, C. Richard, M. Wery, prévention et lutte contre la corrosion, une Approche scientifique et technique, édition presses polytechniques et universitaires romandes, Italie, (2004).
- [25] : A. Godon « Relations Structure/Composition/Propriétés de revêtements électrodéposés De nickel de taille de grain nanométrique », thèse Doctorat de l'université de La Rochelle, 03 Décembre 2010.
- [26] : S. Glastone, Electrochimie des Solutions, Félix Alcan, 3ème Edition, Paris, 3ème Edition, 2008.
- [27] : NF A91-111. 11. 76, Revêtements Métalliques, Mesure de l'épaisseur par la Méthode Coulométrique par Dissolution Anodique, Spécification Générales.
- [28] : C. Rochaix, Electrochimie, "Thermodynamique-cinétique", Nathan.
- [29] : L. Lacourcelle, Revêtements métalliques par voie électrolytique « Introduction », Technique de l'ingénieur 4-1989, pp M 1591.
- [30] Paul McIntire, Non destructive testing handbook, American society for non-destructive testing, Second edition, Volume 4, electromagnetic Testing, editor 1986.
- [31] Deeds W.E., Lord C.V., " Determination of multiple properties with multiple eddy current measurements", International advances in NDT, 198 1, vol. 8, pp 3 17-333
- [32] Fisher J.L., Beissner R.E., Doherty J.E., " Effect of crack depth on pulsed eddy currents. ", 15th symposium on nondestructive evaluation, San-Antonio, apr 85, pp 2 1-26.
- [33] Gary L. Burkhardt and Jeffrey S. Stolte, Magnetic sensor for measurement of stainless steel cladding thickness. Southwest Research Institute NDE Science and Technology Division, P. O. Drawer 28510 San Antonio, Texas 78228-0510, 2000.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [34] Zur Theorie des Ferromagnetismus." *ZP* 49, 619--636. Recd. 20 May. Heisenberg. *Z.Für Phys.* N°49, 1228. Pp 619.
- [35] Edward M. Purcell, *Electricité et magnétisme*, BERKELY cours de physique, volume 2, library Armand colin, paris, 1973.
- [36] Advanced manual for eddy current test method. Canadian general standards Board, CAN/CGSB-48. 14-M86.
- [37] N. J. Siakavellas, Two simple models for Analytical Calculation of Eddy Currents in Thin Conducting Plates. *IEEE Transactions on Magnetics*, Vol 33, No. 3, May 1997, p 2245.
- [38] Paul McIntire, *Non destructive testing handbook*, American society for non destructive testing, Second edition, Volume 4, electromagnetic Testing, editor 1986.
- [39] : R. Levy, M. Saurat, *Contrôle des revêtements en production industrie*, technique de L'ingénieur 4-1989, pp M 1680
- [40] P.Hammond, The calculation of the magnetic field of rotating machines, *Proc.Ins.elctr Pt3* (514s), pp508-515 1962.
- [41] G. Wache, J. Jardin, R. Link., *Caractérisation des capteurs utilisés en contrôle non destructif par courants de Foucault*, 6ème Conférence Européenne sur les Contrôles Non Destructifs 1999.
- [42] William F. Avrin, Eddy current measurements with magneto-resistive sensors, *Non-destructive Evaluation of Aging Aircraft*, San Diego, CA 92126, Airports and Aerospace Hardware IV A.K Mal, editor, *Proceeding of SPIE*, vol. 3994 U.S.A (2000).
- [43] N.D.T EXPERT BOOK Electromagnetic testing, Edition 2000.
- [44] John Bowler et Marcus Johnson Pulsed Eddy-Current Response to a Conducting Half-Space *IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS*, VOL. 33, NO. 3, MAY 1997
- [45] Charles Kittel. *Physique de l'état solide*. Dunod Université. 5^e édition.
- [46] J. Catty, J. Chicois, P. Meilland, *Les techniques de caractérisation micromagnétiques*, *Revue pratique de contrôle industriel*. Supplément au n° 203. Mars 1997. Pp 46-49.
- [47] Corrosion behavior of Ni/Al₂O₃ and Ni/zrO₂ Nanocomposite thin films, Stasi Iuliana, université of galati, Automobile DACIA, 2012
- [48] : C. Basalo. *Canalisation de l'eau et de gaz corrosion ; dégradation et protection*, technique et documentation (Lavoisier), 1987.
- [49] Lai j. K. L, Wong k. W, LI D. J "Effect Of Solution Treatment On The Transformation Behaviour Of Cold-Rolled Duplex Stainless Steels" *Materials Science & Engineering. A, Structural Materials: Properties, Microstructure And Processing* 1995, Vol. 203, No1-2, Pp. 356-364

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [50] C.S Tedmon, JR. AND, D.A.VERMILYEA “Some Observation On Cabride Precipitation And Grain Boundary Migration In C Duplex Stailless Steel” Metallurgical Transactions Vol 1, July 1970-2043-2045.
- [51] Kwang Min Lee, Hoon Sung Cho, Dap Chun Choi “Effect Of Isothermal Treatment Of SAF 2205 Duplex Stainless Steel On Migration Of Δ/Γ Interface Boundary And Growth Of Austenite” Journal Of Alloys And Compounds 285 (1999) 156–161.
- [52] T.H. Chen, J.R. Yang “Effects Of Solution Treatment And Continuous Cooling On Σ -Phase Precipitation In A 2205 Duplex Stainless Steel” Materials Science And Engineering A311 (2001) 28–41.
- [53] C.H. Shek, K.W. Wong, J.K.L. Lai, Review Of Temperature Indicators And The Use Of Duplex Stainless Steel For Life Assessment, Mater Sci Eng. R 19 (1996) 153–200.
- [54] T.H. Chen , K.L. Weng, J.R. Yang “The Effect Of High-Temperature Exposure On The Microstructural Stability And Toughness Property In A 2205 Duplex Stainless Steel” Materials Science And Engineering A338 (2002) 259-270
- [55] C.H. Shek, K.W. Wong, J.K.L. Lai, Review Of Temperature Indicators And The Use Of Duplex Stainless Steel For Life Assessment, Mater Sci Eng. R 19 (1996) 153–200.
- [56] R. Badji, M. Bouabdallah, B. Bacroix, C. Kahloun, B. Belkessa, H. Maza, Phase Transformation And Mechanical Behavior In Annealed 2205 Duplex Stainless Steel Welds, Mater Charact. 59 (2008) 447–453.
- [57] Y. S. Ahn And J. P. Khang “Effect Of Aging Treatments On Microstructure And Impact Properties Of Tungsten Substituted 2205 Duplex Stainless Steel” Materials Science And Technology 2000 Vol 16 382-388.
- [58] G. Fargas, M. Anglada, A. Mateo Effect Of The Annealing Temperature On The Mechanical
- [59] K. Ravindranath And S. N. Malhotra “The Influence Of Aging On The Intergranular Corrosion Of 22 Chromium-5 Nickel Duplex Stainless Steel” Corrosion Science 1995, Vol. 37, No. 1, Pp. 121-132.
- [60] Bo Denga, Zhiyuwangb, Yiming Jianga, Haowanga, Juan Gaoa, Jin Li “Evaluation Of Localized Corrosion In Duplex Stainless Steel Aged At 850 °C With Critical Pitting Temperature Measurement” Electrochimica Acta 54 (2009) 2790–2794.
- [61] J.Dille, M. C. L. Areiza, S. S. M. Tavares, G. R. Pereira, L. H. De Almeida, J.M.A Rebello “ Microstructure Evolution During Aging At 800°C And Its Effect On The Magnetic Behavior Of UNS S32304 Lean Duplex Stainless Steel” 426, 2017, Pages 102–107.
- [62] J. Sort, J. Nogués, S. Suriñach , J.S. Muñoz , M.D. Baró, Correlation Between Stacking Fault Formation, Allotropic Phase Transformations And Magnetic Properties Of Ball-Milled Cobalt Materials Science And Engineering A 375–377 (2004) 869–873.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [63] Qi Zenga,, Ian Bakera, Virginia McCrearyb, Zhicheng Yanc Soft Ferromagnetism In Nanostructured Mechanical Alloying Feco-Based Powders Journal Of Magnetism And Magnetic Materials 318 (2007) 28–38.
- [64] A. Haddad And M. Zergoug Monitoring Of Metal Powder By Eddy Current Int. J. Microstructure And Materials Properties, Vol. 5, No. 1, 2010. Pp.3 – 14.
- [65] C. Camerini, R.Sacramento, M.C.Areiza, A.Rocha, R.Santos, J.M.Rebello, G. Pereira Eddy Current Techniques For Super Duplex Stainless Steel Characterization Journal Of Magnetic Materials 388 (2015) 96-100.
- [66] INTERNATIONAL ORGANISATION FOR STANDARDIZATION, Corrosion Of Metals And Alloys-Evaluation Of Pitting Corrosion, ISO 11463-1995.
- [67] A. Ziouche, M. Zergoug, N. Boucherrou, H. Boudjellal, M. Mokhtari, and S. Abaidia Pulsed Eddy Current Signal Analysis of Ferrous and Non-Ferrous Metals under Thermal and Corrosion Solicitations RUSSIAN JOURNAL OF NONDESTRUCTIVE TESTING Vol. 53 No. 9 2017; pp. 652–659.
- [68] A. Ziouche, A. Haddad, R. Badji, M. Zergoug, N. Zoubiri, W. Bedjaoui, and S. Abaidia; Microstructure, Corrosion and Magnetic Behavior of an Aged Dual-Phase Stainless Steel, Journal of Materials Engineering and Performance, Volume 27, Issue 3, March 2018; pp 1249–1256.