

COMPORTEMENT A LA CORROSION DES REVETEMENTS DE CERMET EN MILIEU MARIN.

Assia LEKOU, Kamel BELMOKRE et Smail BRIOUA

Laboratoire de corrosion et traitement de surface. Département des sciences de la matière,
Université 20Aout SKIKDA.

Reçu le 12 Juillet 2015 – Accepté le 12 Avril 2016

Résumé

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

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

Les résultats obtenus ont montré l'existence d'un couplage galvanique entre le substrat et le revêtement et l'acier revêtu se comporte mieux dans l'eau de mer synthétique que l'acier nu.

Nous avons enregistré un taux de corrosion plus élevé de l'acier revêtu dans le milieu agité devant celui non agité, et que, l'augmentation de l'agitation accélère le processus de corrosion de notre revêtement.

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

Mots Clés : revêtement WC Co Cr, projection thermique, corrosion, l'eau de mer synthétique, méthodes électrochimiques.

Abstract

Metallic coatings are commonly used to protect steel. In this context, cermet coatings are suggested to be used in the marine environment because of the absence of harmful elements in their chemical compositions.

This research has been devoted to the study of the electrochemical behavior of the cermet coating applied to low alloyed carbon steel (35CD4) by the thermal spraying technique in synthetic seawater using stationary electrochemical methods ($E = F(T)$; $\log i = f(E)$; R_p) and non-stationary (electrochemical impedance spectroscopy).

The results obtained showed the existence of a galvanic coupling between the substrate and the coating and the coated steel behaves better in synthetic seawater than bare steel.

We have recorded a higher corrosion rate of the coated steel in the agitated medium before the non-agitated one, and that the increase in stirring accelerates the corrosion process of our coating.

The study by electrochemical impedance spectroscopy at the corrosion potential conducted on the steel in the coated state confirms the results obtained by the conventional electrochemical methods.

Keywords: Co Cr WC coating, thermal spraying, corrosion, synthetic seawater, electrochemical methods.

ملخص

يتم استخدام الطلاء المعدني عادة لحماية الصلب. في هذا السياق واقتراح الطلاء سيرميت لاستخدامها في البيئة البحرية بسبب غياب العناصر الضارة في التركيب الكيميائية. كرسنا هذا البحث إلى دراسة السلوك الكهروكيميائي للطلاء سيرميت على الكربون الصلب وسبائك منخفضة (35CD4) بواسطة تقنية الرش الحراري في مياه البحر الاصطناعية ووسائل الطرق الكهروكيميائية ثابتة ($E = f(T)$; $\log i = f(E)$; R_p) وغير ثابتة (التحليل الطيفي مقاومة الكهروكيميائية).

وأظهرت النتائج المتحصل عليها وجود اقتران كلفاني بين الركيزة والطلاء والفولاذ المطلي يتصرف على نحو أفضل في مياه البحر الاصطناعية لالغارية الصلب.

نحن سجلت أعلى معدل التآكل من الصلب المطلي في وسط لوح قبل غير المتحركة، والتي زادت الإثارة يسرع عملية التآكل الطلاء لدينا.

الدراسة التي الطيفي مقاومة الكهروكيميائية إلى إمكانية تآكل أنابيب الصلب المطلي مع دولة تؤكد النتائج التي تم الحصول عليها عن طريق الطرق الكهروكيميائية التقليدية..

الكلمات المفتاحية : طلاء مرحاض Co Cr ، الرش الحراري والتآكل، ومياه البحر الاصطناعية، والطرق الكهروكيميائية.

1. INTRODUCTION

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

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

Les dépôts de cermet obtenus sont devenus une alternative prometteuse au regard des nouvelles contraintes environnementales dont plusieurs directives européennes conduisent à une suppression progressive des revêtements électrolytiques de chrome dur. La souplesse de la technique de projection thermique permet d'entrevoir de nouvelles applications de ces traitements dans des installations marines, qu'elles soient liées à des zones portuaires ou des structures en bord de mer [1].

Ces matériaux composites sont composés de deux phases : une première phase dure WC et une deuxième à base de cobalt, constitue généralement le liant métallique. Elles sont caractérisées par un taux de porosité variant de 0.4% à 5% et qui dépend de la composition de la poudre de départ et des conditions de fonctionnement [2-4]. Malheureusement, les revêtements de cermet, ne sont pas de parfaites barrières contre la corrosion et ne protègent donc pas les métaux par suite de l'existence des défauts ou de diffusion de l'oxygène et de l'eau à travers eux.

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

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

2. MATERIELS ET METHODES

2.1. Substrat :

Dans le but d'étudier la protection de l'acier par revêtement métallique à base de carbure de tungstène, un acier

faiblement allié de type 35CD4 a été choisi. Il s'agit d'un acier au carbone dont la composition est donnée dans le tableau 1. Cet acier possède une résistance mécanique moyenne grâce aux traitements thermiques, mécaniques et thermomécaniques [5]. Il possède également un très large domaine d'utilisation, il est souvent considéré comme un acier de construction. Les échantillons se présentent sous la forme de pions cylindriques de 30 mm de diamètre. Les pions sont préalablement polis sur papier à base de SiC jusqu'au grade 2000, puis rincés à l'acétone et à l'eau, et enfin séchés afin de limiter la corrosion de l'acier.

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

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

2.2. Revêtement

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

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

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

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

2.2.1. Conditions d'élaboration du revêtement

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

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

2.2.2. Microstructure

2.2.2.1. La porosité

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

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

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

On a choisi le test chimique.

A. Test chimique

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

La composition chimique de la solution d'attaque est regroupée dans le tableau 3.

Tableau 3 : Composition chimique de la solution d'attaque [6]

	Concentration g/l
$K_4Fe(CN)_6$	10
$K_3Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$	10
$NaCl$	60

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

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

Les résultats montrent que notre revêtement possède un taux de porosité

$$P = 2\%$$



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

2.3. Milieux d'étude

2.3.1. Eau de mer synthétique

La préparation de ce milieu se fait selon la norme ASTM D1141 (tableau 4)

Tableau 4 : Composition de l'eau de mer simplifiée préparée à partir de la norme ASTM D11

Sel	Concentration (mol/l)	Concentrations (g/l)
$NaCl$	0.42	24.5448
Na_2SO_4	0.0288	4.0907
$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	0.0546	11.1007
$CaCl_2 \cdot 2H_2O$	0.0105	1.5437
KCl	0.00932	0.2345
$NaHCO_3$	0.002792	0.2345

2.4. Réalisation des électrodes de travail

Les échantillons destinés aux essais électrochimiques ont la forme d'un disque de surface utile 1cm².

2.5. Montage expérimental

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

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

3. Résultats et discussion

3.1. Influence du revêtement

3.1.1. Evolution du potentiel d'abandon

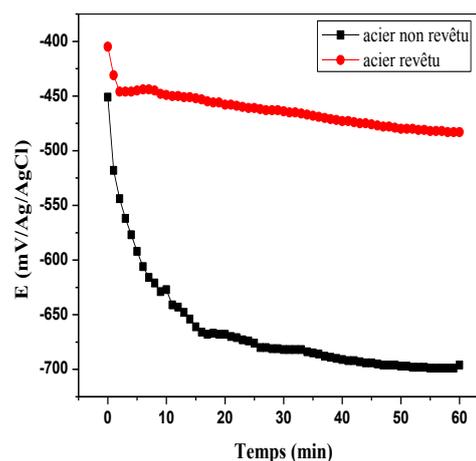


Figure 2 : Evolution du potentiel d'abandon de l'acier non revêtu et revêtu dans l'eau de mer synthétique.

D'après les résultats obtenus, nous soulignons une différence très importante entre les deux allures.

L'acier revêtu présente des valeurs de potentiel plus nobles que celles de l'acier non revêtu ; cela nous confirme le

comportement meilleur du revêtement de cermet dans l'eau de mer synthétique devant celui du substrat.

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

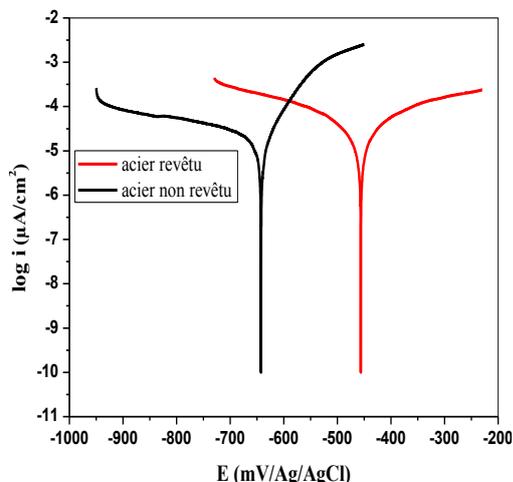


Figure 3 : Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier non revêtu et de l'acier revêtu dans l'eau de mer synthétique.

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

Tableau 5 : paramètres électrochimiques de corrosion

	$i_{corr} (\mu A/cm^2)$	$V_{corr} (\mu m/an)$
Acier	3.4861	253.4
Acier revêtu	1.6263	19.02

Le potentiel d'abandon dans l'eau de mer synthétique agitée est moins noble que dans celle non agitée ; cela signifie que l'agitation a pour effet d'homogénéiser le milieu, elle favorise le mouvement des particules chargées vers l'interface provoquant la dissolution rapide du substrat à travers les pores du revêtement.

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

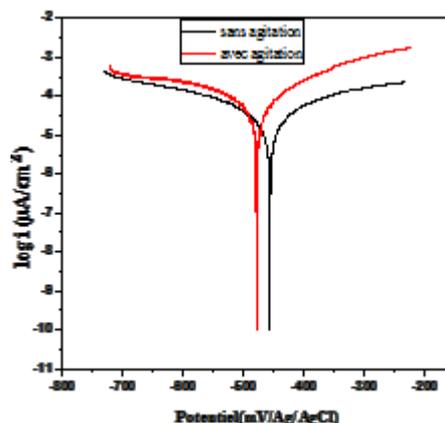


Figure 5 : Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier revêtu dans EDM synthétique en présence et en absence de l'agitation.

Tableau 6 : Paramètres électrochimiques de l'acier revêtu dans EDM synthétique sans et avec agitation

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

3.2. Influence de l'agitation

3.2.1. Evolution du potentiel d'abandon

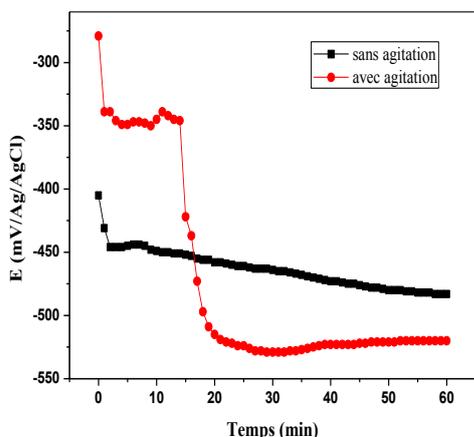


Figure 4 : Courbes de l'évolution du potentiel d'abandon en fonction du temps de l'acier revêtu immergé dans l'eau de mer synthétique agitée et non agitée.

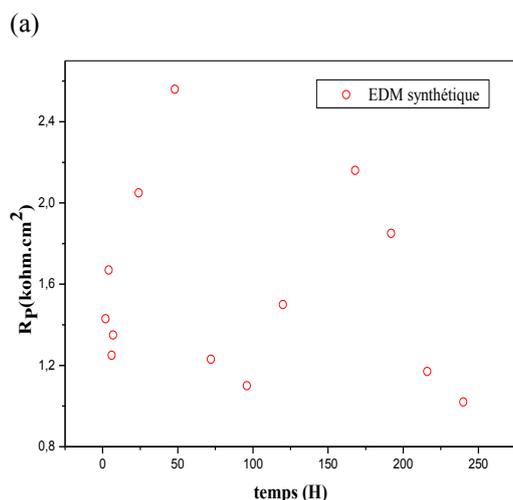
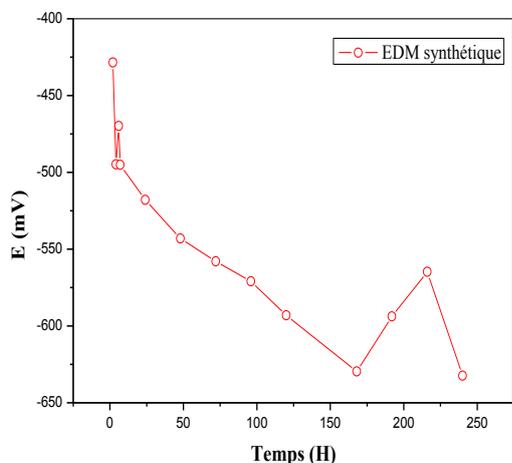
D'après l'allure des courbes et les résultats obtenus (tableau 6), nous notons que :

- L'agitation du milieu provoque une augmentation de la densité de courant de corrosion et du potentiel à courant nul en diminuant la résistance à la corrosion se traduisant par une vitesse de corrosion élevée dans le milieu agité. Ceci peut être attribué à la conductivité élevée du milieu agité.

Le courant cathodique du milieu agité est semblable à celui non agité ; cela peut être lié à l'encombrement entre les ions sous l'effet de l'agitation qui va ralentir l'attaque au début.

La pente anodique du milieu agité diffère de celle en milieu non agité aux faibles et aux hautes surtensions, cet état de fait favorise la corrosion dans le milieu agité.

3.3. Essais de vieillissement de courte durée



(a) **Figure 6** : Evolution du potentiel d'abandon et de la Rp en fonction du temps d'immersion dans l'eau de mer synthétique pendant 10 jours.

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

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

Au delà de 48 h, la Rp diminue.

3.4. Observation microscopique

L'observation microscopique de l'état de surface des échantillons immergés pendant 10 jours dans EDM synthétique, atteste de l'existence de défauts à la surface de l'acier revêtu (figure 7).



Figure 7 : Observation au microscope optique des échantillons corrodés après 10 jours d'immersion

3.5. Etude par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

A l'aide de cette technique, on a étudié les interactions revêtement/acier/milieu pour différentes durées d'immersion. Pour la mener à bien, on a fixé trois durées d'immersion. Les diagrammes d'impédance tracés après 1 heure d'immersion à potentiel libre de corrosion présentent une seule boucle capacitive.

Le circuit électrique proposé dans ce cas est un R(Q)R (figure 8).

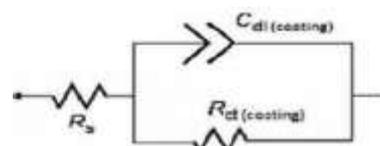


Figure 8 : Circuit électrique équivalent.

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

Dans ce cas, nous avons proposé le modèle suivant (figure 9).

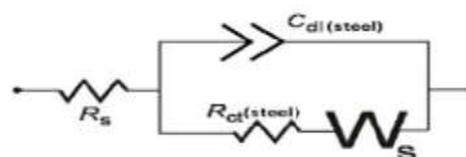


Figure 9 : Circuit électrique équivalent choisi pour l'acier revêtu au court du temps.

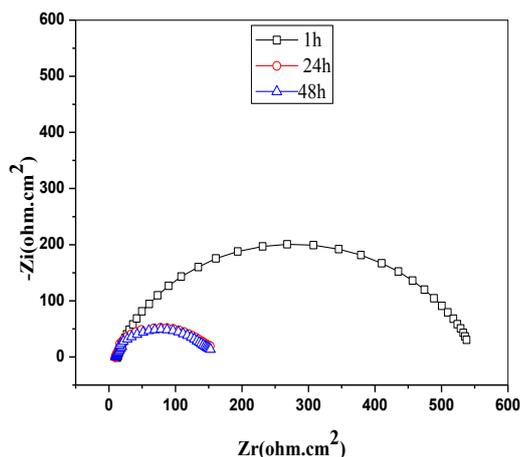


Figure 10 : Spectres d'impédance de l'acier revêtu dans l'eau de mer synthétique en fonction du temps d'immersion

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

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

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

CONCLUSION

Dans un premier temps, les caractéristiques microstructurales ont montré que le revêtement possède des propriétés de surface excellentes.

Les résultats obtenus permettent de tirer les conclusions suivantes :

- Le taux de corrosion de l'acier à l'état nu est plus élevé devant celui à l'état revêtu.
- Les deux méthodes électrochimiques que nous avons utilisées, nous confirment que le mécanisme de corrosion de notre revêtement est le même quelque soit le milieu d'étude qui se traduit par une dégradation du substrat à travers les pores du revêtement.

- Les résultats obtenus par les méthodes stationnaires ont révélé que l'eau de mer est plus agressive que l'eau de mer synthétique ; ces résultats sont corrélés avec ceux obtenus par la SIE.
- L'agitation augmente le taux de corrosion de notre revêtement.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] S. Brioua, thèse de doctorat (étude du comportement des structures métalliques immergées en milieu marin par des revêtements de cermets élaborés par projection thermique HVOF), université de Skikda, 2011.
- [2] C.J. Li, A. Ohmori, Y. Harada, J. Mater. Sci. 31 (1996) 785-794.
- [3] D. Chidambaram, C.R. Clayton, M.R. Dorfman, Surf. Coat. Technol. 176 (2004) 307-317.
- [4] J. M. Perry, A. Neville, V.A. Wilson, T. Hodgkiess. Surf. Coat. Technol. 137 (2001) 43-51.
- [5] <http://www.mssmat.ecp.fr/matériau meb/meb.html>
- [6] Taux de porosité chimique.