



HAL
open science

Elaboration et caractérisation mécanique et physico-chimique des revêtements déposés sur des substrats en laiton par les techniques de projection thermique et pulvérisation pneumatique pour application d'industrie sanitaire

Sahar Zouari

► **To cite this version:**

Sahar Zouari. Elaboration et caractérisation mécanique et physico-chimique des revêtements déposés sur des substrats en laiton par les techniques de projection thermique et pulvérisation pneumatique pour application d'industrie sanitaire. Mécanique des matériaux [physics.class-ph]. Université Bourgogne Franche-Comté; Université de Sfax (Tunisie), 2019. Français. NNT : 2019UBFCA019 . tel-02798504

HAL Id: tel-02798504

<https://theses.hal.science/tel-02798504>

Submitted on 5 Jun 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



**THESE DE DOCTORAT DE L'ETABLISSEMENT UNIVERSITE BOURGOGNE FRANCHE-COMTE
PREPAREE A L'UNIVERSITE DE TECHNOLOGIE DE BELFORT-MONTBELIARD**

Ecole doctorale n°xxxxx

Ecole doctorale « science pour l'ingénieur et microtechnique »

Doctorat de Matériaux et Procédés

Par

Mme. ZOUARI Sahar

Elaboration et caractérisation mécanique et physico-chimique des revêtements déposés sur
des substrats en laiton par les techniques de projection thermique et pulvérisation
pneumatique pour application d'industrie sanitaire

Thèse présentée et soutenue à « UTBM », le « 06/12/2019 »

Composition du Jury :

Mme. LANGLADE Cécile	Professeur des universités, LERMPS-UTBM	Président
Mme. ALLAIN Nathalie	Professeur des universités, EMMA-UL	Rapporteur
M. BOUGUECHA Anas	Professeur des universités, LA2MP-ENIGa	Rapporteur
M. HADDAR Nader	Professeur des universités, LGME-ENIS	Examineur
M. LIAO Hanlin	Professeur des universités, LERMPS-UTBM	Directeur de thèse
M. ELLEUCH Riadh	Professeur des universités, LASEM-IPEIS	Codirecteur de thèse
M. REGAYEG Mohamed	Ingénieur, PDG de SOPAL	Invité
Mme. GHORBEL Halima	Enseignante-Chercheur, Université de Versailles	Invitée

Learn from yesterday,

Live for today,

Hope for tomorrow.

The important thing
is not to stop **questioning**.

Albert Einstein

REMERCIEMENTS

Cette section est la plus importante du manuscrit. Elle rend hommage à tous ceux qui ont participé, de près ou de loin, à la réussite de ce projet de thèse. MERCI !

Les travaux de recherche de ce mémoire ont été réalisés au sein du Laboratoire des Systèmes ElectroMécaniques (LASEM) à l'École Nationale d'Ingénieurs de Sfax (ENIS) en Tunisie et au sein du Laboratoire d'Etudes et de Recherche sur les Matériaux, les Procédés et les Surfaces « LERMPS » à l'Université de Technologie de Belfort-Montbéliard « UTBM » en France.

A Monsieur Chedly BRADAI et Madame Cécile Langlade,

Je tiens à vous exprimer ma profonde reconnaissance pour m'avoir permis de réaliser mes travaux au sein de vos laboratoires « LASEM » et « LERMPS ».

Particulièrement, je remercie Madame Cécile LANGLADE d'avoir d'abord accepté de présider le jury. Je vous remercie également pour votre support inoubliable le jour où j'ai eu des problèmes de séjour. Que vous trouvez ici l'expression de mes sincères remerciements et de ma respectueuse reconnaissance.

A Monsieur Riadh ELLEUCH,

Je vous remercie d'avoir été mon directeur de thèse et de m'avoir accordé votre confiance. Merci pour vos précieux conseils, votre encadrement sans faille, votre réactivité, votre disponibilité et votre indulgence. Je vous remercie également pour la qualité de votre savoir-faire et de la rigueur qui m'ont été d'un bénéfice inestimable, vos encouragements constants, vos critiques constructives et surtout pour vos qualités humaines et votre soutien moral.

A Monsieur Hanlin LIAO,

Merci pour avoir bien voulu accepté d'encadrer les travaux de cette thèse. Vous n'avez ménagé ni votre temps, ni vos conseils avisés pour permettre le bon déroulement et l'aboutissement de ce travail. Merci pour votre soutien en toutes circonstances. Merci pour votre convivialité et votre façon de toujours privilégier les rapports humains.

A Madame Halima GHORBEL FEKI,

Un grand MERCI pour tous vos efforts infatigables durant la thèse. Je vous remercie énormément pour votre serviabilité et votre gentillesse inconditionnelle. Vous étiez pour moi non seulement une encadrante mais aussi une sœur que je n'avais pas. Merci pour vos aimables discussions, votre soutien infini, votre générosité et votre support continu.

A Monsieur Anas BOUGUECHA et Madame Nathalie ALLAIN,

Je suis très contente de l'honneur que vous me faites en acceptant de juger ce travail. Soyez assuré de mon plus profond respect et de ma sincère gratitude.

Qu'il me soit permis de vous témoigner ma profonde gratitude d'avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail.

A Monsieur Nader HADDAR,

Vous me faites le plaisir d'avoir accepté de se joindre à ce jury en tant qu'examineur. Soyez assuré de ma reconnaissance et de mon respect.

A Monsieur Mohamed REGAYEG,

Je vous remercie vivement d'avoir bien voulu se joindre à ce jury en tant qu'invité. Je suis très reconnaissante à tout ce que vous avez fait pour moi afin de garantir le bon déroulement de mes travaux. MERCI pour votre support moral et financier. MERCI aussi pour votre disponibilité, votre ponctualité, votre respect pour le travail et surtout votre appui d'un grand professionnalisme.

A Monsieur Malek REGAYEG,

Je vous remercie énormément d'être mon tuteur professionnel. MERCI pour vos conseils, votre savoir-faire et votre soutien professionnel.

Je tiens aussi à remercier le personnel de la plate-forme de Sévenans pour leur bonne humeur, leur disponibilité et leurs conseils. Merci pour votre aide et votre savoir-faire.

Je remercie particulièrement **Charles BERNAGE** et **Yoan DANLOS** pour leurs efforts, leur dynamisme et leur serviabilité infinie. Je remercie également **Joël CHAUVELOT** et **Christian ADAM** pour leur bonne humeur et pour tous les services qu'ils ont pu me rendre.

Aussi MERCI à **Sophie COSTIL** pour tout ce qu'elle a fait pour moi, à **Michel MOLIERE** pour ses conseils constructifs et ses discussions intéressantes et à **Pascal HOOG** pour son aide précieuse.

Je voudrais remercier chaleureusement **Farida BAADACHE**, **Sophie LAPRADE** et **Caroline DELAMARCHE**, nos secrétaires d'amour, pour leur professionnalisme, leur support administratif et leur bienveillance pour le bon déroulement des travaux.

Je tiens à remercier également tous mes collègues du laboratoire pour les moments de discussions durant les pauses café et les sorties « After work ».

Je tiens aussi à remercier toutes l'équipe de la société SOPAL, plus particulièrement Mademoiselle **Fatma DERBEL** pour tous ses efforts et son professionnalisme.

Je remercie chaleureusement Docteur Anis TOUMI pour son aide précieuse, son soutien continu et ses conseils permanents. Que tu trouves ici l'expression de ma profonde reconnaissance et mes sincères remerciements.

A ma formidable famille,

Chanceuse de vous avoir dans ma vie ! Mille MERCI pour vos encouragements inconditionnels, votre support moral et financier, votre patience, vos sacrifices et surtout votre amour infini.

Merci d'avoir croire en moi ! Que vous trouvez ici l'expression de mon profond amour que je vous porte. Cette thèse est spécialement dédiée pour vous ♥♥♥

Merci à tous...

« Les mots manquent aux émotions » (Victor Hugo)

TABLE DES MATIERES

REMERCIEMENTS	1
TABLE DES MATIERES	4
LISTE DES FIGURES	8
LISTE DES TABLEAUX.....	12
INTRODUCTION GENERALE ET CONTEXTE INDUSTRIEL	13
CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE	17
I. INTRODUCTION	18
II. LES LAITONS	18
II.1 GENERALITES SUR LES LAITONS	18
II.2 LES DEPOTS ELECTROLYTIQUES	21
II.2.1 Principe	21
II.2.2 Chromage électrolytique.....	22
II.2.3 Défaillances du chromage électrolytique.....	28
III. LES REVETEMENTS	29
III.1 LES TECHNIQUES DE REVETEMENT	29
III.1.1 Projection thermique	29
III.1.2 Peinture	35
III.2 LES MATERIAUX DE REVETEMENT	38
III.2.1 Céramiques (Composite Alumine (Al_2O_3)-Titane (TiO_2)).....	38
III.2.2 Métalliques	39
III.2.2.1 Alliage de Nickel (NiCrBSi).....	39
III.2.2.2 Acier inox (316L)	40
III.2.3 Organiques	42
III.2.3.1 Poly-Ether-Ether-Ketone (PEEK)	42
III.2.3.2 Téflon	43
IV. ETUDE TRIBOLOGIQUE DES REVETEMENTS	47
IV.1 GENERALITES.....	47

IV.2	COMPORTEMENTS A L'USURE DES REVETEMENTS POLYMERES	48
V.	ETUDE DE LA CORROSION DES REVETEMENTS.....	48
V.1	CORROSION DES REVETEMENTS METALLIQUES	49
V.1.1	<i>Types de corrosion.....</i>	49
V.1.2	<i>Formes de corrosion.....</i>	49
V.2	CORROSION DES REVETEMENTS ORGANIQUES.....	53
VI.	SYNTHESE	55
	CHAPITRE II : MATERIAUX & TECHNIQUES	57
I.	INTRODUCTION	58
II.	ELABORATION DES REVETEMENTS	58
II.1	CHOIX DES MATERIAUX DE REVETEMENTS ET PREPARATION DES SUBSTRATS.....	58
II.2	PROJECTION THERMIQUE	59
II.3	PULVERISATION PNEUMATIQUE (PEINTURE).....	63
III.	TECHNIQUES DE CARACTERISATION DES REVETEMENTS	64
III.1	CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE.....	64
III.1.1	<i>Granulométrie Laser</i>	64
III.1.2	<i>Microscope Electronique à Balayage (MEB).....</i>	65
III.1.3	<i>Mesure du taux de porosité.....</i>	66
III.2	CARACTERISATION DE LA SURFACE REVETUE	66
III.2.1	<i>Mesure de la rugosité de surface</i>	66
III.2.2	<i>Energie de surface.....</i>	67
III.2.3	<i>Test de corrosion.....</i>	69
III.2.4	<i>Caractérisation Tribologique</i>	71
III.2.4.1	Evaluation du coefficient de frottement	72
III.2.4.2	Evaluation d'usure.....	72
III.3	CARACTERISATION MECANIQUE DES REVETEMENTS.....	72
III.3.1	<i>Etude de l'adhérence mécanique</i>	73
III.3.2	<i>Identification de la microdureté.....</i>	75
IV.	SYNTHESE	76

CHAPITRE III : DEVELOPPEMENT ET CARACTERISATION DES REVETEMENTS PAR VOIE SECHE.....	77
I. INTRODUCTION	78
II. PROJECTION THERMIQUE PAR PLASMA (APS).....	78
II.1 ELABORATION DES REVETEMENTS (APS)	78
II.2 OBSERVATIONS MACROSCOPIQUES.....	78
III.PROJECTION THERMIQUE A LA FLAMME HAUTE VITESSE (HVOF)	80
III.1 DEVELOPPEMENT DES REVETEMENTS (HVOF)	80
III.2 CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DES REVETEMENTS	81
<i>III.2.1 Observations macroscopiques.....</i>	<i>81</i>
<i>III.2.2 Observations microscopiques (MEB)</i>	<i>82</i>
<i>III.2.3 Porosité</i>	<i>85</i>
III.3 ETUDE DE LA SURFACE DES REVETEMENTS	86
<i>III.3.1 Rugosité surfacique.....</i>	<i>86</i>
<i>III.3.2 Tension de surface</i>	<i>88</i>
<i>III.3.3 Résistance à la corrosion</i>	<i>89</i>
III.4 CARACTERISATION MECANIQUE.....	90
<i>III.4.1 Adhérence mécanique</i>	<i>90</i>
<i>III.4.2 Microdureté.....</i>	<i>91</i>
IV. PROJECTION THERMIQUE A LA FLAMME SIMPLE	92
IV.1 ELABORATION DES REVETEMENTS A LA FLAMME SIMPLE	92
IV.2 OBSERVATIONS MICROSCOPIQUES (MEB).....	93
IV.3 CARACTERISATION DE LA SURFACE REVETUE	94
<i>IV.3.1 Evaluation de la rugosité</i>	<i>94</i>
<i>IV.3.2 Mesure de l'énergie de surface.....</i>	<i>95</i>
<i>IV.3.3 Tenue à la corrosion</i>	<i>96</i>
IV.4 EVALUATION DE L'ADHERENCE MECANIQUE	96
V. SYNTHESE	96
CHAPITRE IV : DEVELOPPEMENT ET CARACTERISATION DES REVETEMENTS PAR VOIE HUMIDE.....	98

I. INTRODUCTION	99
II. DEVELOPPEMENT ET CARACTERISATION DES REVETEMENTS TEFLON	99
II.1 ELABORATION DES REVETEMENTS EN TEFLON	99
II.2 OBSERVATIONS MICROSCOPIQUES (MEB)	101
II.3 CARACTERISATION DE LA SURFACE DES REVETEMENTS.....	102
<i>II.3.1 Mesure de la rugosité.....</i>	<i>102</i>
<i>II.3.2 Evaluation de l'énergie de surface</i>	<i>104</i>
<i>II.3.3 Essai de corrosion.....</i>	<i>104</i>
<i>II.3.4 Evaluation du coefficient de frottement des revêtements Téflon</i>	<i>105</i>
II.3 ADHERENCE MECANIQUE DES REVETEMENTS TEFLON	109
III. SYNTHESE	110
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	112
BIBLIOGRAPHIE	116

LISTE DES FIGURES

Figure 1. Histoire des métaux	18
Figure 2. Diagramme d'équilibre des alliages Cu-	19
Figure 3. Principe de l'électrolyse.....	22
Figure 4. Principales étapes de traitement électrolytique utilisées dans la société SOPAL	27
Figure 5. Exemples de défauts du chromage électrolytique : a) Non-revêtu, b) Brûlure,	28
Figure 6. Classification des procédés de traitement de surface	29
Figure 7. Principe des techniques de la projection thermique	30
Figure 8. Principe de la projection APS	31
Figure 9. Principe de la projection à la flamme conventionnelle	31
Figure 10. Principe de la torche HVOF	32
Figure 11. Représentation schématique des zones affectées d'une surface	33
Figure 12. Représentation de l'accrochage mécanique : (a) Morphologie de la surface et (b) Ancrage des particules sur la surface	34
Figure 13. Composition typique d'une peinture liquide à base d'un solvant	35
Figure 14. Pistolet à peinture : (a) pistolet pneumatique, (b) pistolet électrostatique : procédé corona et procédé tribo-électrique.....	37
Figure 15. Formule chimique du PEEK	42
Figure 16. Répartition des polymères les plus populaires	44
Figure 17. Formule chimique du PTFE	44
Figure 18. Formule chimique du FEP	45
Figure 19. Schéma d'un tribo-système	47
Figure 20. Les types de corrosion	49
Figure 21. Exemple de corrosion généralisée d'un revêtement HVOF de NiCrBSi sur un substrat en acier : a) Au niveau de la surface ; b) Au niveau de la section	50
Figure 22. Schéma d'une pile de corrosion	50
Figure 23. Corrosion par piqûres :a) Amorçage, b) Propagation de piqûres	51
Figure 24. Exemple d'une corrosion par piqûres a) d'un dépôt de chrome électrolytique sur un substrat en acier, b) à la surface d'un acier inoxydable 304L	51
Figure 25. Exemple de corrosion inter-granulaire à la surface d'un acier inoxydable austénitique	52
Figure 26. Exemple de corrosion-érosion produite à la surface d'un acier inoxydable 304L..	52

Figure 27. Exemple de corrosion caverneuse à la surface d'un acier inox 316L.....	53
Figure 28. Exemple de fissuration par corrosion sous contrainte et la corrosion inter-faciale dans un revêtement LPPS en titane sur un substrat en acier St 37	53
Figure 29. Morphologies d'un revêtement PEEK après le test de corrosion selon la norme ASTM D1308-02 à différents instants	54
Figure 30. Forme et dimensions des substrats en laiton	59
Figure 31. Schéma de principe de la projection (APS)	60
Figure 32. Photos du dispositif expérimental de la projection (APS)	60
Figure 33. Photographie du dispositif expérimental de la projection (HVOF).....	62
Figure 34. Photographie du dispositif expérimental de la projection à la flamme conventionnelle	63
Figure 35. Photographie du dispositif expérimental de la pulvérisation (peinture).....	64
Figure 36. Photographie du dispositif de mesure de la granulométrie (LERMPS/ Montbéliard)	65
Figure 37. Photographie du MEB (LERMPS/Montbéliard).....	65
Figure 38. Photographie de l'appareil de carbonisation (LERMPS/Montbéliard)	66
Figure 39. Photographie du profilomètre 3D (LERMPS/Montbéliard)	67
Figure 40. Photographie et principe de l'unité de mesure de l'angle de contact (LERMPS/Montbéliard)	67
Figure 41. Photographie de l'enceinte du brouillard salin (Dycometal SSC400).....	69
Figure 42. Photographie du tribomètre pion-disque (LERMPS/Montbéliard)	71
Figure 43. Principe de détermination du coefficient de frottement.....	72
Figure 44. Schéma de principe de mesure de l'adhérence selon la norme ASTM C633-01	73
Figure 45. Photographie de l'unité de mesure de l'adhérence (LERMPS/Sevenans).....	74
Figure 46. Schéma de principe du test de quadrillage	74
Figure 47. Les classes d'évaluation de l'essai de quadrillage	75
Figure 48. Dispositif de mesure de la microdureté (LERMPS/Sevenans)	76
Figure 49. Problèmes d'adhérence mécanique des revêtements céramiques dus à l'absence de préparation de la surface avant la projection thermique.....	79
Figure 50. Photographies des revêtements composite Alumine-Titane obtenus par (APS).....	79
Figure 51. Morphologie des grains et distribution granulométrique des particules de la poudre NiCrBSi (a) et acier inox 316L (b)	80

Figure 52. Photographie des dépôts HVOF de NiCrBSi et des dépôts de l'inox 316L avant (a) ; (b) et après (c) ; (d) polissage, respectivement.	81
Figure 53. Observations MEB à la surface des revêtements HVOF de NiCrBSi et de l'inox 316L avant le polissage : (a) ; (b) et après le polissage (c) et (d), respectivement	82
Figure 54. Observations MEB des coupes transversales des revêtements HVOF : (a) NiCrBSi ; (b) Inox 316L.	83
Figure 55. Analyses EDS des revêtements HVOF : (a) NiCrBSi ; (b) 316L SS.	84
Figure 56. Mesures de la porosité des revêtements de NiCrBSi et de l'inox 316L en surface (a) et en coupe transversale (b).....	85
Figure 57. Image optique des revêtements NiCrBSi et inox 316L au niveau : de la surface (a) ; (b) et de la section : (c) ; (d), respectivement.....	86
Figure 58. Analyse de la rugosité de surface du substrat en laiton non revêtu :	87
Figure 59. Analyse de la rugosité de surface du revêtement NiCrBSi et inox 316L: avant (a); (b) et après: (c); (d) polissage, respectivement.	88
Figure 60. Photographies de la surface prises après le test de corrosion : (a) Revêtement de NiCrBSi ; (b) Revêtement de l'inox 316L.....	90
Figure 61. Adhérence mécanique des revêtements HVOF de NiCrBSi et de l'inox 316L	91
Figure 62. Mesures de la microdureté au niveau de la coupe transversale des revêtements en NiCrBSi et en inox 316L.	92
Figure 63. Morphologie des particules de la poudre PEEK	92
Figure 64. Distribution granulométrique de la poudre PEEK.....	93
Figure 65. Revêtements PEEK élaborés par la projection à la flamme simple	93
Figure 66. Observations MEB à la surface du revêtement PEEK sur un substrat en laiton non sablé (a) et sur un substrat en laiton sablé (b)	94
Figure 67. Observation MEB au niveau de la section du revêtement PEEK.....	94
Figure 68. Observations 3D de la surface du revêtement PEEK sur un substrat en laiton non sablé (a) et sur un substrat en laiton sablé (b)	95
Figure 69. Photographie de la surface du revêtement PEEK prise après le test de corrosion.	96
Figure 70. Photographie des revêtements Téflon-PTFE et Téflon-FEP appliqués sur des pièces non conformes	100
Figure 71. Photographie des revêtements Téflon-PTFE et Téflon-FEP appliqués sur des pièces nickelées.....	100
Figure 72. Observations MEB des revêtements au niveau de la surface : (a) FEP ; (b) PTFE	101

Figure 73. Observations MEB des revêtements au niveau de la section : (a) FEP ; (b) PTFE	102
Figure 74. Représentation tridimensionnelle de la surface du : (a) revêtement FEP, (b) revêtement PTFE.....	103
Figure 75. Photographies des revêtements avant et après le test de corrosion : (a) revêtement FEP, (b) revêtement PTFE.....	105
Figure 76. Courbes de coefficient de frottement du revêtement FEP glissant sur une bille WC / Co à 50 m, 100 m, 150 m et 500 m à 5 N de charge normale et à une vitesse de glissement de 10 cm / s.....	106
Figure 77. Morphologies MEB de la surface usée du revêtement FEP glissant à (a) 50 m, (b) 100 m, (c) 150 m et (d) 500 m contre la bille WC / Co, sous une charge normale de 5 N et une vitesse de glissement de 10 cm / s.....	107
Figure 78. Morphologies MEB et cartographie élémentaire EDS de la surface usée du revêtement FEP glissant sur (a) 50 m, (b) 100 m, (c) 150 m et (d) 500 m contre une bille de WC / Co, sous une charge normale de 5 N et une vitesse de glissement de 10 cm / s.....	109
Figure 79. Observations MEB de la grille à la surface : (a) du revêtement FEP, (b) du revêtement PTFE.....	110
Figure 80. Photographie d'un robinet complet revêtu du FEP noir	111

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1. Différents types de défauts obtenus après chromage électrolytique	28
Tableau 2. Compositions chimiques de l'alliage NiCrBSi	40
Tableau 3. Composition chimique de l'acier inoxydable 316 L	40
Tableau 4. Propriétés mécaniques et thermiques de l'acier inoxydable 316 L	41
Tableau 5. Exemples de produits en PEEK et propriétés critiques caractéristiques de l'application	43
Tableau 6. Tableau comparatif de certaines propriétés du Téflon FEP et PTFE	46
Tableau 7. Effet des produits chimiques inorganiques sur les polymères	55
Tableau 8. Effet des produits chimiques organiques sur les polymères	55
Tableau 9. Paramètres de la projection (APS) des poudres céramiques	61
Tableau 10. Paramètres de la projection (HVOF) des poudres inox (316L) et (NiCrBSi)	62
Tableau 11. Paramètres de la projection à la flamme conventionnelle de la poudre (PEEK) ..	63
Tableau 12. Paramètres de la pulvérisation et de la polymérisation des peintures (PTFE) et (FEP).....	64
Tableau 13. Energie de surface des liquides usuels selon le modèle Owens-wendt	68
Tableau 14. Les classes d'analyse de la corrosion	70
Tableau 15. Classification des types de détérioration sélectionnés	70
Tableau 16. Conditions expérimentales du test de frottement	71
Tableau 17. Epaisseurs des revêtements HVOF	83
Tableau 18. Mesures de l'angle de contact et des énergies de surface totales du laiton, des revêtements électrolytiques (SOPAL) et des revêtements HVOF de NiCrBSi et de l'inox 316L.	89
Tableau 19. Résultats obtenus des revêtements en NiCrBSi et en acier inoxydable 316L après les essais de corrosion.....	90
Tableau 20. Mesures de l'angle de contact et des énergies de surface totales du PEEK.....	95
Tableau 21. Résultats obtenus le revêtement PEEK après les essais de corrosion.	96
Tableau 22. Mesure de l'angle de contact et des énergies de surface totales des revêtements FEP et PTFE	104

INTRODUCTION GENERALE ET CONTEXTE INDUSTRIEL

L'évolution des technologies et des pratiques conduit aujourd'hui à privilégier la diffusion des méthodes écologiques et économiques dans le domaine industriel. La valeur de la connaissance et du savoir est pendant des années restée la préoccupation spécifique aux industriels électrolytiques. Dans ce contexte, la société SOPAL qui est prééminente en Tunisie dans la production et la distribution des articles en laiton dans différents secteurs (équipements sanitaires et branchement d'eau et du gaz...) s'intéresse à faire le matriçage à chaud, la fonderie gravitaire, l'injection sous pression, l'usinage à commande numérique, le polissage robotisé et le traitement électrolytique de surfaces (nickelage/chromage) des produits de robinetterie sanitaire. Parmi toutes ces activités, SOPAL appuie sa stratégie de croissance essentiellement sur le développement fonctionnel et esthétique de la robinetterie sanitaire et vise l'excellence et l'innovation dans ce domaine d'application. Pour ce faire, elle dispose d'une large chaîne de traitement électrolytique de surface, plus particulièrement le chromage électrolytique connu aussi sous le nom du chromage décoratif, afin de conférer à la surface de ses produits certaines propriétés mécaniques et chimiques pour une longue et meilleure durée de vie. En effet, le chromage électrolytique est une technique de revêtement très répandue. Elle permet d'avoir un dépôt fonctionnel dont les propriétés de résistance à l'abrasion, à l'usure et à la corrosion au-delà de son aspect esthétique [1] [2]. Le chrome décoratif est généralement déposé sur une sous-couche de nickel (en couche unique ou bicouches), puisque ce dernier protège le substrat contre la corrosion. Il fournit au chrome une couleur blanche et il est protégé par le chrome contre le ternissement par oxydation de surface [3].

Les travaux antérieurs montrent que cette technique permet de produire des pièces d'excellentes performances mécaniques et chimiques avec un bon aspect de surface [4] [5].

Pour ce type d'industrie, SOPAL utilise principalement le laiton comme substrat pour ses propriétés intéressantes ; en particulier sa malléabilité [6] [7].

En dépit de la bonne qualité de la surface des revêtements élaborés par la technique de chromage électrolytique, plusieurs facteurs peuvent limiter le choix de cette méthode dans le domaine industriel. En effet, l'électrodéposition du chrome est réalisée au moyen de solutions dans lesquelles le chrome est à l'état d'oxydation six. À ce degré d'oxydation, le chrome est toxique et a la réputation d'être cancérigène [8] [9] [10].

De plus, cette technique utilise aussi la déposition du nickel (Ni) déposé sous une couche de chrome décoratif pour fournir une meilleure protection contre la corrosion permettant de produire une surface lisse de haute qualité. Une évaluation des risques en 1996 a été établie par l'Union Européenne pour enquêter sur le nickel et ses composés vis-à-vis de son impact sur l'environnement et la santé humaine. Cette étude a conclu que le nickel est classé parmi les éléments chimiques nocifs et qui est devenu une substance toxique [11].

En outre, les coûts de la non-conformité autrement dit des produits présentant des défauts surfaciques provoqués lors de l'électrodéposition affectent la productivité de l'industriel. De plus, les coûts de la chaîne de collecte des déchets et des traitements des eaux usées encouragent l'industriel à adopter d'autres techniques plus propres et plus pratiques : « Traiter la pollution c'est bien, mais produire propre, c'est mieux », *Anne Cikankowitz*.

Par conséquent, l'industrie électrolytique, sous la pression des réglementations de l'organisme Registration, Evaluation, Authorisation et restriction of CHemicals "REACH" [11], a recours à la recherche scientifique afin de remédier ces problèmes et trouver des alternatives écologiques économiques et pratiques.

Dans ce contexte, de nombreux travaux de recherche ont été intéressés à produire des revêtements fonctionnels et de bons aspects de surface en utilisant des méthodes économiques et écologiques. Par exemple, Daure et al. [12] ont montré que le chrome pulvérisé par la technique de dépôt physique en phase vapeur (PVD) est un candidat potentiel au chrome électrolytique conventionnel dans certaines applications de frottement par contact. D'autres études ont utilisé différentes autres techniques telles que le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) et la projection thermique [13] [14].

Dans ce cadre, L'objectif principal de cette recherche est de développer un substitut commercial au chromage électrolytique pour l'industrie électrolytique plus particulièrement l'industrie sanitaire SOPAL.

La démarche de ce travail consiste à étudier les propriétés et le comportement en frottement-usure d'un nouveau revêtement par différents process. Ainsi, les stratégies de production écologiques et économiques suivies dans ce travail peuvent être des changements fondamentaux dans le processus de production initial, mais aussi une modification des étapes existantes. En effet, un meilleur compromis entre productivité, rentabilité et impacts environnementaux est exigé.

Les travaux de thèse présentés dans ce mémoire ont été développés au Laboratoire des Systèmes Electro-Mécaniques (LASEM) à l'Ecole Nationale d'Ingénieurs de Sfax en Tunisie et le Laboratoire d'Etudes et de Recherches sur les Matériaux, les Procédés et les Surfaces (LERMPS) à l'Université de Technologie de Belfort-Montbéliard en France. Ce travail s'inscrit

dans le cadre d'un projet de thèse en cotutelle entre les deux universités de Sfax et de Belfort-Montbéliard et en coopération avec la Société de Production d'Articles en Laiton « SOPAL ». Ce projet est financé par l'Union Européen « UE » dans le cadre du programme d'appui à l'Education, la MObilité, la Recherche et l'Innovation « EMORI » géré par l'Agence Nationale de la Promotion de la Recherche scientifique « ANPR ».

Le manuscrit comporte 4 chapitres :

- Le premier chapitre présente une rétrospective bibliographique sur le procédé de chromage électrolytique, les différentes méthodes d'élaboration des revêtements à savoir la projection thermique et la peinture et également des matériaux de revêtement. Ces deux méthodes comportent plusieurs techniques d'application des revêtements. En effet, plusieurs techniques par projection thermique peuvent être employées selon la source d'énergie utilisée telles que la projection plasma atmosphérique (APS), la projection à la flamme haute vitesse (HVOF) et la projection à la flamme simple. Egalement, la peinture peut être appliquée à l'aide de plusieurs techniques comme la pulvérisation pneumatique, le trempage simple et le trempage électro-phorétique. Le choix des matériaux de revêtements et la technique d'élaboration est porté essentiellement sur l'application auxquels ils sont destinés.
- Le deuxième chapitre présente les matériaux et les différentes techniques expérimentales utilisées dans ce projet. Dans ce travail, différentes natures de matériaux ont été utilisées à savoir les matériaux céramiques, les matériaux métalliques et les matériaux organiques. Concernant les techniques utilisées, nous avons utilisé des techniques pour le développement des revêtements par les méthodes de projection thermiques et la pulvérisation pneumatique et aussi des techniques de caractérisation des revêtements élaborés permettant d'identifier les propriétés mécaniques, physico-chimiques et le comportement en frottement de ces dépôts.
- Le troisième chapitre est consacré à l'élaboration et la caractérisation des revêtements par la méthode de la projection thermique. Ce chapitre porte sur l'élaboration des dépôts céramiques ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$) par la technique APS, des dépôts métalliques (NiCrBSi et l'inox 316 L) par la technique HVOF et des polymères (PEEK) par la technique de projection à la flamme simple
- Le dernier chapitre concerne le développement et la caractérisation des dépôts Téflon PTFE et FEP par la technique de pulvérisation pneumatique (peinture).

Ce mémoire est clôturé par une synthèse sur l'ensemble de l'étude et les principaux résultats de recherche et met en évidence des recommandations concernant les futurs travaux à mener pour poursuivre cette étude.

Chapitre I : Revue Bibliographique

I. Introduction

Cette partie de revue concerne la présentation générale sur le laiton et les dépôts électrolytiques en détaillant les principaux problèmes et les défauts du chromage électrolytique rencontrés au sein de la société 'SOPAL'. Ensuite, nous présentons les techniques de revêtements en particulier la projection thermique et la pulvérisation pneumatique (la peinture). Nous terminons par la présentation des matériaux destinés pour des revêtements fonctionnels. Enfin nous rappelons des méthodes de caractérisation tribologique et de l'étude de corrosion.

II. Les laitons

II.1 Généralités sur les laitons

Le cuivre est le premier métal qui a été découvert et utilisé par l'être humain (Figure 1) [15]. C'est un métal de couleur orange qui a été découvert depuis fort longtemps. Dès l'antiquité, les deux principaux alliages de cuivre utilisés sont : le bronze puis le laiton. Depuis cette époque, les alliages de cuivre n'ont cessé de se diversifier, avec le cupro-aluminium à la fin du 19ème siècle et avec le développement des alliages sans plomb aujourd'hui.

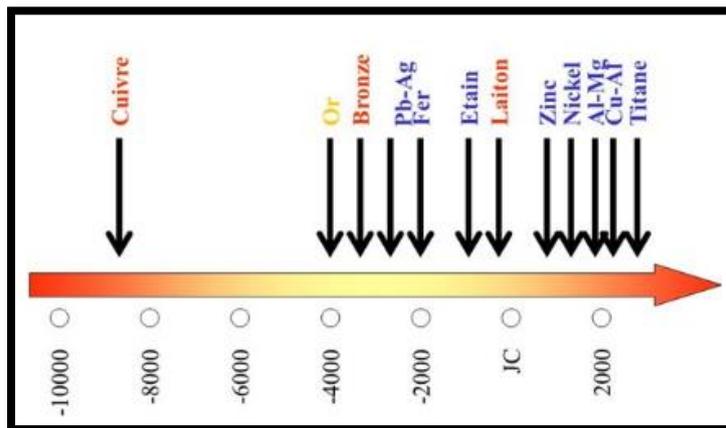


Figure 1. Histoire des métaux [15]

Le laiton est alors un alliage non ferreux essentiellement composé de cuivre et de zinc dans des proportions variables. Selon sa composition, on peut lui attribuer le nom de cuivre jaune, tombac, bronze florentin, similor, archal ou pinchbeck. Selon les propriétés désirées, on peut lui ajouter du plomb, de l'étain, du nickel, du chrome ou du magnésium.

On distingue trois catégories de laiton :

- **Les laitons simples** dites aussi les laitons binaires : ils sont composés uniquement de cuivre et de zinc. La présence du zinc diminue la température du point de fusion et la conductivité électrique de l'alliage. Cependant, il augmente sa dureté et sa résistance mécanique.

▪ **Les laitons au plomb** : ils sont les alliages qui contiennent du cuivre, du zinc et un faible pourcentage de plomb (de 1 à 3%). En effet le plomb permet d'améliorer le facteur d'usinage.

▪ **Les laitons spéciaux** : ils sont les alliages cuivre-zinc contenant de faibles proportions d'éléments d'alliage à savoir : l'étain, l'aluminium, l'arsenic, le magnésium, le nickel...

Ces éléments fournissent aux laitons de meilleures propriétés mécaniques et une bonne résistance à l'oxydation et à la corrosion.

En fonction de la composition de Cuivre (Cu) et de Zinc (Zn) et de la température, différentes phases peuvent se former. Ces phases ont des particularités réparties selon un diagramme d'équilibre (Figure 2) [16].

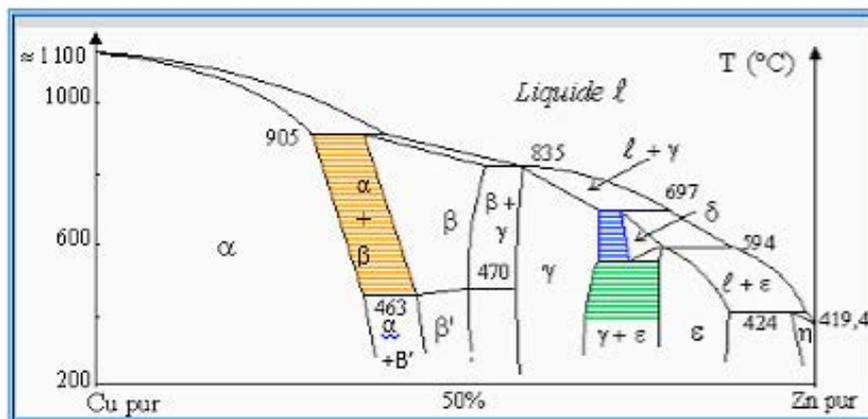


Figure 2. Diagramme d'équilibre des alliages Cu-Zn [16]

D'après ce diagramme d'équilibre des alliages de cuivre-zinc, nous constatons l'existence de plusieurs phases cristallographiques réparties comme suit [17]:

▪ **La phase α** , est une solution solide de zinc dans le cuivre, de structure cubique à faces centrées. Les alliages contenant jusqu'à 35% de Zinc sont monophasés (phase α). Ils sont réputés en vue de leurs propriétés de ductilité et leurs aptitudes à la déformation à froid.

L'alliage de type (α) le plus fréquemment utilisé est celui 64/36. Toutefois, l'alliage à 30% de zinc offre une meilleure ductilité et une bonne résistance à la corrosion.

▪ **La phase β** (haute température) correspond à la composition CuZn de structure cubique centrée. Cette phase apparaît au-delà de 35% de Zinc. Ces alliages présentent une bonne dureté mécanique. La ductilité à froid des alliages ($\alpha + \beta$) n'est pas très bonne, cependant ils présentent une excellente ductilité à chaud grâce à la plasticité de la phase bêta à haute température.

La phase β' (basse température) correspond à la même composition CuZn de structure cubique. En effet, la phase (β) se transforme en phase (β') aux environs de 450 °C à 470 °C. Cela est lié au passage des atomes de Zinc d'une structure aléatoire à une structure ordonnée dans le réseau.

Cette modification a un effet quasiment négligeable sur la microstructure et les propriétés mécaniques. A température ambiante, la phase (β), présente dans l'alliage, est de caractère dur et fragile. Elle ne permet pas donc la déformation à froid et favorise par la suite le fractionnement des copeaux et, par conséquent, l'usinabilité du métal.

- La phase γ est de structure cubique centrée et de formule chimique Cu_5Zn_8 .
- La phase δ est de structure cubique et de formule chimique CuZn_3 .
- La phase ε est de structure hexagonale compacte et de formule chimique CuZn_5 .
- La phase η est une solution solide de cuivre dans le zinc, de structure hexagonale compacte.

Les propriétés de l'alliage (Cu-Zn) dépendent principalement de la composition chimique et des éléments d'addition. Ces éléments, soit ils restent insolubles, soit ils forment une nouvelle phase (composés définis...), soit ils entrent dans la formation des phases du laiton.

Différents éléments d'addition peuvent être présents dans les alliages (Cu-Zn) à savoir le plomb (Pb), le fer (Fe), l'étain (Sn), le magnésium (Mg), le chrome (Cr), le manganèse (Mn), le nickel (Ni) et l'aluminium (Al). Le plomb n'est pas miscible dans les phases du laiton, il conserve sa propre structure cubique à faces centrées. La phase de plomb est observée au microscope dans l'alliage sous forme de globules. Cette phase peut diminuer la dureté mécanique du matériau et elle peut améliorer cependant son facteur d'usinage. Le magnésium et l'étain forment de nouvelles solutions solides qui diminuent les propriétés mécaniques mais qui augmentent considérablement la résistance à la corrosion du laiton. Les éléments d'addition tels que le nickel, l'aluminium, le fer, le manganèse, le cobalt et le silicium peuvent entrer dans la composition des phases (α) et (β') des alliages (Cu-Zn). Ainsi, tous ces éléments d'addition peuvent affecter les proportions de phases (α et β') du laiton [18].

Les laitons se distinguent par avoir de multiples propriétés réparties comme suit [19] [20] [21]:

➤ **Propriétés mécaniques :**

- Ductilité et malléabilité importantes et modelage facile ;
- Excellente plasticité en matriçage ;
- Résistante à l'usure par frottement ;
- Dureté minimale et maximale entre 80 et 170 HB ;
- Pas d'étincelles par impact mécanique et propriété atypique des alliages ;

➤ **Propriétés thermiques :**

- Bonne conductivité thermique ;
- Excellentes propriétés de soudure ;

- Température de fusion (980°C) est inférieure à celle du fer, des aciers, le bronze et le cuivre pur. On peut donc fondre des pièces en laiton par différentes techniques.
- **Propriétés électriques :**
 - Bonne conductivité électrique ;
- **Propriétés chimiques :**
 - Excellente résistance à la corrosion ;
- **Autres propriétés :**
 - Recyclable, ses résidus peuvent se fondre autant de fois qu'il soit nécessaire sans perdre ses propriétés ;
 - Bel aspect esthétique : brillant et doré ;

Toutes ces propriétés rendent le laiton un matériau incontournable et très utilisé dans plusieurs domaines d'applications à savoir les instruments de précision, l'horlogerie, la décoration, les instruments de musique, la serrurerie, l'armement (douilles), la monnaie et la construction. En outre, le laiton est principalement utilisé dans le domaine de la robinetterie sanitaire parce qu'il possède, de plus ses propriétés ainsi-citées, un bel aspect esthétique. Nous nous intéressons à ce domaine d'application 'Robinetterie' qui exige à la fois un très bel aspect décoratif et de très bonnes propriétés mécaniques et chimiques. De ce fait, les traitements de surfaces sont devenus incontournables dont le traitement le plus connu est le chromage décoratif. Il consiste à élaborer un dépôt électrolytique de chrome sur la surface du produit en laiton.

II.2 Les dépôts électrolytiques

II.2.1 Principe

Les dépôts électrolytiques font partie des dépôts obtenus par voie humide et ils sont utilisés pour les opérations de traitement de surface. Ce sont des traitements mettant en œuvre des réactions électrochimiques. Ils consistent à déposer un métal ou un alliage métallique sur les surfaces à revêtir afin d'améliorer certaines propriétés physiques à savoir la protection contre la corrosion et d'autres propriétés d'aspect esthétique (Figure 3) [22].

Le principe d'un dépôt métallique par électrolyse consiste à plonger deux électrodes (Anode et Cathode) dans un bain électrolytique contenant une solution électrolyte pour assurer le transfert ionique. Les deux électrodes sont liées aux bornes d'un générateur de courant afin d'assurer un passage de courant et des électrons entre les deux électrodes. En effet, la cathode, polarisée négativement et constituée de la pièce à revêtir, est le siège de la réaction de réduction conduisant à la formation du dépôt. Cette électrode peut également être le siège d'autres

réactions de réduction dont l'électrolyse de l'eau avec un dégagement d'hydrogène, qui peut être une source de fragilisation de certains substrats. L'anode, est le siège d'une ou de réaction(s) d'oxydation. Elle peut être soluble ou insoluble. Lorsqu'elle est soluble, elle est constituée du métal à déposer et est soumise à la réaction inverse de celle qui se produit à la cathode. Lorsqu'elle est insoluble, la composition du bain varie de façon continue au cours de l'électrolyse.

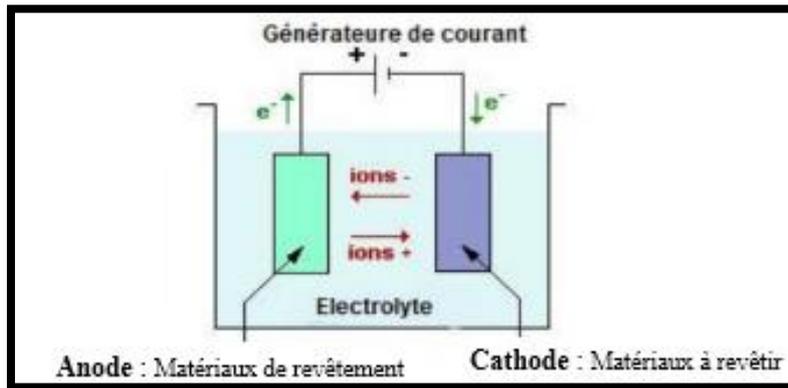


Figure 3. Principe de l'électrolyse [22]

Dans le secteur industriel, les dépôts électrolytiques les plus utilisés sont les revêtements de nickel et de chrome [23]. L'opération de traitement de surface avec le chrome est appelée le chromage.

Ce traitement est utilisé pour deux applications importantes : le chromage décoratif et le chromage dur, pour lesquelles, la couche déposée ne diffère principalement que par son épaisseur [24].

Au cours des travaux de thèse que nous présenterons dans les chapitres suivants, nous nous intéressons à l'application du chromage décoratif sur des produits en laiton, à savoir les robinets. Ces produits sont fabriqués au sein de la société SOPAL dont nous présenterons le principe et les étapes de traitement de surface par la méthode électrolytique qu'elle utilise.

II.2.2 Chromage électrolytique

Le principe du chromage électrolytique, qui est un procédé de revêtement par électrolyse, consiste à déposer du chrome métallique sur le laiton afin de lui conférer les bonnes propriétés de ce métal. Parmi les principales propriétés recherchées par la société SOPAL, nous pouvons citer une bonne adhérence des dépôts électrolytiques, un bon aspect décoratif et une excellente résistance contre la corrosion et contre l'usure. Au sein de la société SOPAL, les pièces en laiton polies minutieusement subissent plusieurs étapes de traitement de surface (Figure 4) :

▪ **Dégraissage chimique :**

La qualité du revêtement dépend énormément des caractéristiques physico-chimiques de la surface à revêtir [25]. De ce fait, la surface des pièces en laiton doit être très propre et exempte de toute trace de graisse provenant principalement des opérations mécaniques antérieures à savoir le polissage.

Le dégraissage chimique est alors utilisé par SOPAL afin de nettoyer la surface du laiton. En effet, les pièces de laiton bien polies sont plongées dans un bain contenant des dégraissants de type (ENPREP). Ces dégraissants organiques sont introduits sous forme de liquide et de poudre. Ils sont économiques, écologiques et ils sont particulièrement utilisés pour éliminer les résidus de la pâte à polir en complément d'une action ultrasonique. La température du bain est menée entre 60°C et 70°C pendant 8 à 15 minutes.

▪ **Dégraissage Ultrason :**

L'utilisation d'ultrasons permet particulièrement de renforcer l'action chimique du dégraissage. Grâce à un transducteur installé dans le bain, des ondes mécaniques produites par un générateur sont transmises au liquide. Ces ondes sonores ainsi produites provoquent une cavitation à la surface de la pièce à nettoyer. Les bulles issues de cette cavitation explosent à la surface de la pièce et induisent de très fortes pressions. Cette action physique favorise le détachement des contaminants essentiellement les résidus de la pâte à polir.

L'action des ultrasons aide aussi au ramollissement des impuretés et favorise ainsi l'infiltration de la solution de dégraissage [26]. Les mêmes dégraissants (ENPREP) sont introduits dans ce bain. La température du bain est menée entre 60°C et 70°C pendant 3 à 4 minutes.

▪ **Rinçage :**

Un simple rinçage à l'eau de robinet est nécessaire pour éliminer la mousse issue des bains de dégraissage. Cette étape dure 3 minutes.

▪ **Dégraissage électrolytique :**

Il s'agit d'une dernière étape de nettoyage avant l'élaboration du dépôt électrolytique. C'est un nettoyage dit de précision. La formulation de ce bain est sensiblement identique à celle du bain de dégraissage chimique. La pièce de robinetterie en laiton passe par deux sortes de dégraissage électrolytique. Le premier est cathodique où la pièce joue le rôle de la cathode. Il est considéré comme un pré-nettoyage suivi directement d'un dégraissage anodique où la pièce est l'anode. Lors de chacun des deux dégraissages électrolytiques, la pièce est placée avec l'électrode de polarité opposée dans un bain contenant un électrolyte. L'application d'un courant continu provoque la formation d'oxygène à l'anode et d'hydrogène à la cathode. Le gaz forme de petites bulles à la surface de la pièce, sous la couche de salissures. Ces bulles montent vers la surface,

ce qui a pour effet de décoller les salissures qui sont ensuite dissoutes dans la solution de dégraissage [27]. La température des bains est entre 55°C et 65°C, le cycle de dégraissage cathodique dure de 1 à 2 minutes alors que celui anodique dure entre 30 et 60 secondes.

▪ **Rincage :**

Après le dégraissage électrolytique, trois rinçages sont effectués à l'eau de robinet. Il s'agit d'un rinçage multiple séries (en cascade). L'arrivée d'eau se situe dans la dernière cuve de rinçage et traverse en cascade les deux autres cuves de rinçage jusqu'à la première. L'eau circule alors à contre-courant du transfert des pièces rincées. Ce bain permet d'éliminer les traces d'ions provenant du bain précédent

▪ **Neutralisation :**

Ce bain consiste simplement à assurer la dé-passivation des pièces pour rendre la surface apte à subir un revêtement. Cette étape se déroule dans un bain à la température ambiante contenant de l'acide sulfurique (98%) et de l'ACTANE KT comme activateurs dans des concentrations bien précises. La durée de la réaction est estimée entre 1 et 2 secondes.

▪ **Rincage :**

Avant de procéder au nickelage, un rinçage à chaud de température qui varie entre 55°C et 65°C avec de l'eau déminéralisée est effectué pendant une durée de 1 à 5 minutes. Ce rinçage permet d'obtenir une surface totalement exempte de toute impureté.

▪ **Nickelage Ni semi-brillant :**

Ce bain permet de construire une première couche de Nickel semi brillant sur les pièces en laiton. Ce bain contient essentiellement du sulfate de nickel, du chlorure de nickel et de l'acide borique préalablement dissous dans l'eau et il contient aussi un ductilisant (NIMAC SF DUCTILIZE), des brillanters (NIMAC 604), (NIMAC 610) et un mouillant (NIMAC 89-103M) dont les concentrations sont bien déterminées. Les ions de Nickel proviennent principalement du sulfate de nickel, le chlorure de nickel fournit des ions de chlorure qui assurent une bonne dissolution des anodes et augmente la conductivité de l'électrolyte d'où la vitesse de déposition. L'acide borique joue un rôle de tampon du pH et il a également un rôle catalytique en diminuant la surtension de déposition du nickel.

Quand le courant passe, les ions positifs du Nickel semi brillant migrent vers le pôle négatif et se déposent sous forme de couche de métal sur la pièce en laiton. L'épaisseur de cette couche dépend du temps d'immersion. Cette étape est effectuée dans un bain de température entre 55°C et 65 °C, un pH entre 3,8 et 4,1 et un temps estimé entre 7 et 9 minutes. Cette couche de Nickel semi-brillant permet particulièrement de recouvrir ou remplir les imperfections et les irrégularités de la surface de la pièce en laiton.

▪ **Nickelage Ni brillant :**

De même que le bain précédent, ce bain contient du sulfate de nickel, du chlorure de nickel et de l'acide borique mais dans des concentrations différentes et avec la présence d'un brillanteur (NIMAC GENIALE), une base (NIMAC 87-LRC) et un mouillant (NIMAC 89-103M) dans des quantités bien précises. Une couche de Nickel brillant est superposée sur la couche du Nickel semi-brillant. Cette couche est formée dans un bain à température entre 55°C et 65 °C et un pH moins acide entre 4,6 et 4,9. Cette étape dure aussi entre 7 et 9 minutes. Cette couche possède une grande réflectivité. L'épaisseur finale du Nickel semi brillant et brillant est entre 10 et 15 µm. Ce double dépôt de Nickel fournit une très bonne résistance à la corrosion [28].

▪ **Rinçage :**

Il s'agit simplement d'un rinçage à l'eau de robinet. Ce rinçage est souvent appelé rinçage mort car il n'est pas alimenté d'eau et il est plus chargé en ions de Nickel provenant du bain précédent. Par conséquent il est souvent utilisé pour le bain de nickel lorsque son niveau baisse. Ce rinçage est suivi directement d'un rinçage à l'eau.

▪ **Bain d'activation cathodique :**

C'est un bain de dé-passivation pour activer la surface de la pièce avant de procéder le chromage. C'est un décapage léger voire un conditionnement du pH et de la composition de la pellicule liquide entraînée dans le bain de traitement en aval.

Cette étape nécessite une température entre 25°C et 35 °C pendant 1 à 2 minutes sous une intensité de 0,5 à 1,5 A/dm². Le bain contient comme additif (METEX PE 304) avec des quantités bien précises.

▪ **Rinçage :**

Il s'agit simplement d'un rinçage intermédiaire pour le transfert des pièces au bain suivant.

▪ **Pré-chromage :**

Cette opération permet d'ajuster le pH entre 1 et 1,5. Ce bain contient de l'acide chromique et de l'acide sulfurique à des concentrations précises. Cette étape est effectuée à une température ambiante et dure pendant 30 à 120 secondes.

▪ **Chromage :**

Au cours de cette étape, la pièce en laiton, qui joue le rôle de cathode, est plongée dans un bain contenant une solution aqueuse constituée essentiellement de l'acide chromique. Cette solution est une source d'ions de chrome responsables de la formation d'une couche de chrome sur la surface de la pièce. Ce bain contient également d'autres additifs en faibles quantités à savoir l'acide sulfurique, source des ions catalyseurs. Les réactions électrochimiques se déroulent à une température de 37 à 39 °C pendant 4,5 à 8,5 minutes.

Ce bain sera maintenu dans les paramètres recommandés et contrôlés par des analyses régulières. Toute variation doit être compensée automatiquement. L'épaisseur de la couche de chrome finale varie entre 0,5 μm et 0,8 μm . L'objectif de la formation de cette couche est de produire des surfaces avec un aspect très brillant, ainsi que de bonnes propriétés de dureté. De plus, cette couche permet d'éviter le ternissement dû à l'oxydation de la couche de nickel [24].

▪ **Rincage:**

Afin d'éviter le choc thermique avant le séchage, un rinçage à chaud à l'eau déminéralisée ($T=55-65\text{ }^{\circ}\text{C}$) est nécessaire après le chromage pendant 1 à 5 minutes.

▪ **Séchage :**

Après le rinçage, les pièces de robinetterie en laiton revêtues passent au séchage à une température comprise entre 80°C et 100°C pendant 5 à 10 minutes. Les produits finis passent ensuite à l'étape de contrôle visuel.

A ce stade, deux cas peuvent se présenter :

- Si les pièces sont exemptes de défauts, elles passent à l'opération d'assemblage.
- Si les pièces présentent des défauts, elles passent aux bains de dé-chromage puis de dé-nickelage et une reprise de tout le procédé de revêtement électrolytique s'avère obligatoire pour pallier ces défauts.

Ces deux étapes sont décrites dans le paragraphe suivant :

- ***Dé-chromage*** : Il s'agit simplement d'immerger les pièces non conformes (présentant les défauts) dans un bain contenant de l'acide chlorhydrique HCl (33 %) à la température ambiante pendant 1 à 2 minutes puis les rincer directement à l'eau de robinet.
- ***Dé-Nickelage*** : Afin d'éliminer la couche de nickel, les pièces sont immergées dans un bain contenant de l'acide chlorhydrique HCl sous le fonctionnement d'un redresseur de courant ($35-45\text{ A/dm}^2$) à la température ambiante pendant 1 à 2 minutes. Les pièces sont ensuite rincées à l'eau de robinet et elles sont prêtes pour la reprise du procédé de revêtement électrolytique.

Dans un environnement fortement exigeant, les industriels doivent prendre en compte, outre la production, trois facteurs principaux : hygiène sécurité environnement, amélioration des performances et nouvelles technologies.

Dans ce contexte, ces industries nécessitent d'une part une qualité d'eau spécifique, fonction de la production (eau industrielle, eau déminéralisée) et d'autre part, une filière de traitement d'eau adaptée aux polluants présents (métaux, tensio-actifs). Tous ces procédés engendrent des Déchets Industriels Spéciaux (DIS), notamment des boues, soumis à des obligations de

traitements particuliers. Pour ce faire, SOPAL dispose d'une chaîne spécifique pour le traitement des eaux usées.

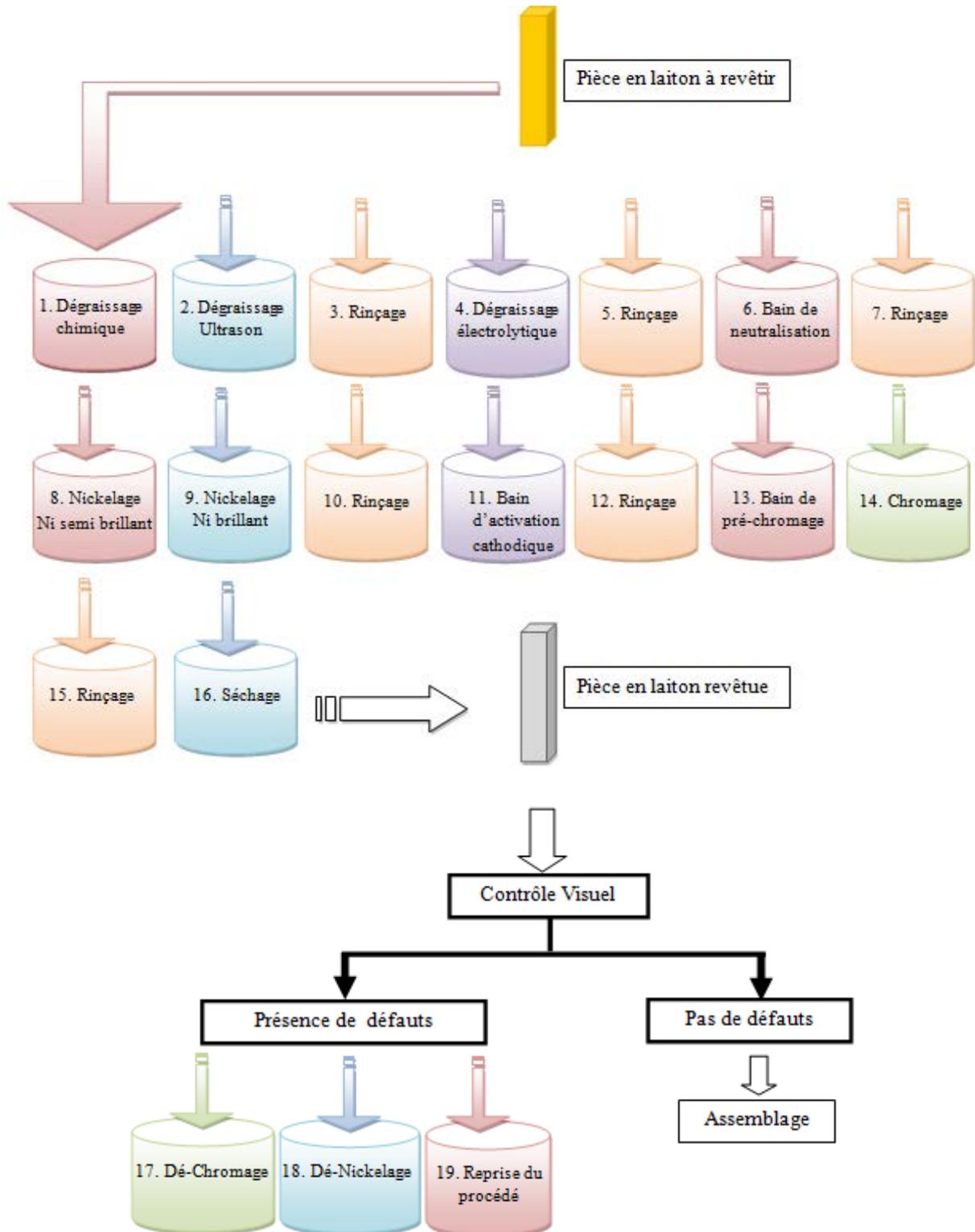


Figure 4. Principales étapes de traitement électrolytique utilisées dans la société SOPAL

II.2.3 Défaillances du chromage électrolytique

En dépit des nombreux avantages du traitement électrolytique ; il permet d'obtenir des revêtements fonctionnels, de bons aspects esthétiques et résistants à la corrosion et à l'usure ; la société SOPAL a rencontré quelques problèmes lors de l'utilisation de ce procédé.

Parmi les problèmes majeurs c'est la production des pièces non conformes présentant des défauts surfaciques. Pour remédier à ce problème, par reprise de toutes les étapes du procédé, la société dépense autant d'argent que de temps.

Les différents types de défauts qui peuvent être rencontrés lors du traitement électrolytique sont résumés dans le tableau 1. En effet, ces défauts peuvent être classés en deux catégories. La première comprend les défauts provoqués lors du traitement de surface. La deuxième catégorie comprend les défauts provoqués pendant l'étape de polissage ; c'est une étape qui précède le traitement électrolytique

Tableau 1. Différents types de défauts obtenus après chromage électrolytique

Défauts de traitement de surface								Défauts de polissage				
Non revêtu	Rugueux	Ecaillé	Taché	Brulé	coups	rayures	Cloque	Attaque	Piqûre	Fissure	Polissage	Déformation

Les défauts les plus rencontrés à SOPAL sont les défauts provoqués lors du traitement de surface et plus particulièrement les défauts liés à la couleur des revêtements à savoir les taches, les brûlures et les pièces comportant des parties non revêtues (Figure 5).

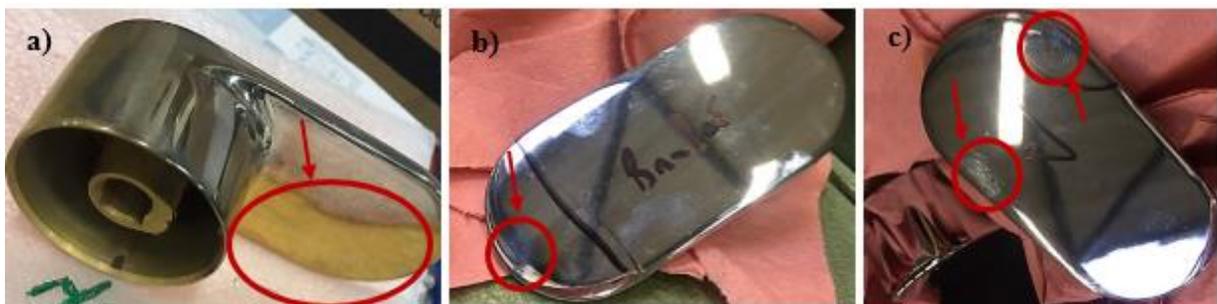


Figure 5. Exemples de défauts du chromage électrolytique : a) Non-revêtu, b) Brûlure, c) taches

Vu la complexité de la chaîne d'électrolyse et les produits chimiques nocifs utilisés, nous avons recours à une étude approfondie sur des techniques de revêtements plus écologiques et qui peuvent pallier les problèmes du chromage électrolytique.

Parmi ces techniques, nous nous intéressons à la projection thermique par voie sèche et à la peinture par voie humide.

III. Les revêtements

III.1 Les techniques de revêtement

Beaucoup de procédés sont disponibles pour la production des revêtements d'épaisseur variable. En fonction de la technique adaptée, les revêtements peuvent être élaborés par voie humide ou sèche. Les principaux procédés utilisés pour le traitement de surface sont présentés dans la figure 6 [29].

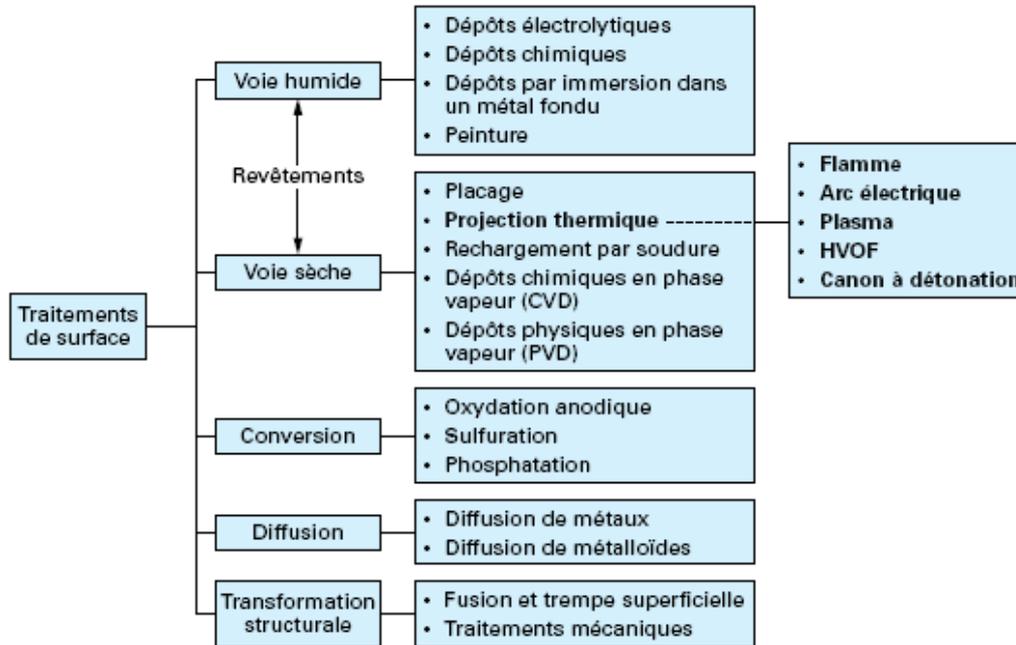


Figure 6. Classification des procédés de traitement de surface [29]

Cette étude s'intéresse aux revêtements élaborés par la méthode de projection thermique et par la peinture. Les principales techniques existantes sont les suivantes :

III.1.1 Projection thermique

La projection thermique est une méthode de couverture de surface permettant d'obtenir des dépôts en mettant en œuvre plusieurs procédés selon la source d'énergie adaptée. Elle consiste généralement à projeter un matériau dans un jet gazeux à haute température. Le matériau est fondu et accéléré et orienté vers la surface à revêtir pour former le revêtement par empilement successif des particules écrasées [30] [31] [32]. Le matériau à déposer peut se présenter sous forme de poudre, de fil ou de baguette (Figure 7) [33].

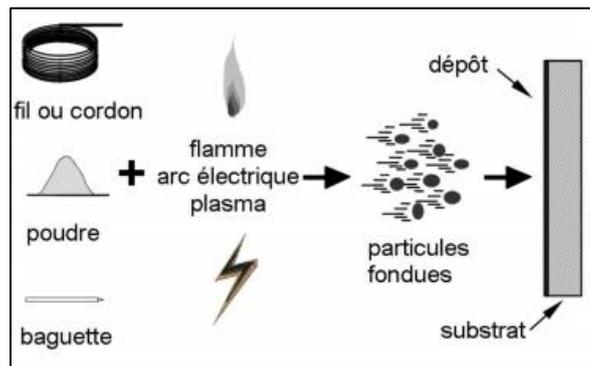


Figure 7. Principe des techniques de la projection thermique [33]

Les revêtements obtenus par projection thermique permettent de protéger ou modifier le comportement d'un matériau à revêtir. De nombreuses industries dans le monde utilisent la projection thermique pour de nombreuses applications à savoir la restauration et la réparation; la protection contre la corrosion; diverses formes d'usure telles que l'abrasion et l'érosion; l'isolation thermique; l'oxydation; les conducteurs électriques ou isolateurs; la décoration et autres [34] [35] [36].

Parmi les principaux procédés de la projection thermique, nous pouvons citer la projection plasma atmosphérique, la projection à la flamme conventionnelle (poudre) et la projection à la flamme supersonique (HVOF).

• Projection Plasma Atmosphérique (APS)

La projection Plasma Atmosphérique APS est une technique d'élaboration des revêtements. En effet, dans la torche de projection, un générateur de courant continu permet de produire une décharge électrique entre deux électrodes l'anode et la cathode. Le gaz plasmagène, principalement constitué de l'hydrogène et de l'argon ou de l'hélium, circule entre ces deux électrodes où il est ionisé pour former le plasma. Le matériau à revêtir est ensuite introduit dans le jet de plasma créé où il est fondu et accéléré vers le substrat pour former le revêtement (Figure 8) [37]. La température du jet du plasma peut atteindre 12000°C. Cette température est supérieure à celle des autres procédés de projection thermique.

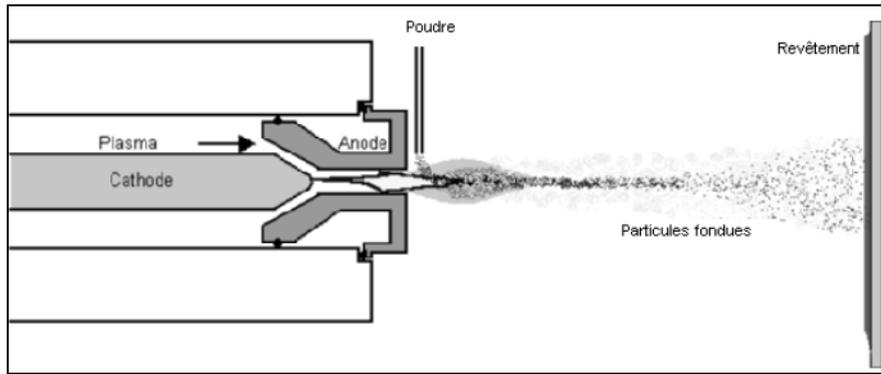


Figure 8. Principe de la projection APS [37]

• **Projection à la flamme conventionnelle**

Il s'agit du procédé le plus simple de tous les procédés de la projection thermique. Il consiste à utiliser une réaction chimique de combustion d'un carburant avec l'oxygène [38]. La poudre est injectée dans le jet de flamme. Celle-ci est fondue et entraînée par le flux gazeux jusqu'à la pièce à revêtir (Figure 9) [39].

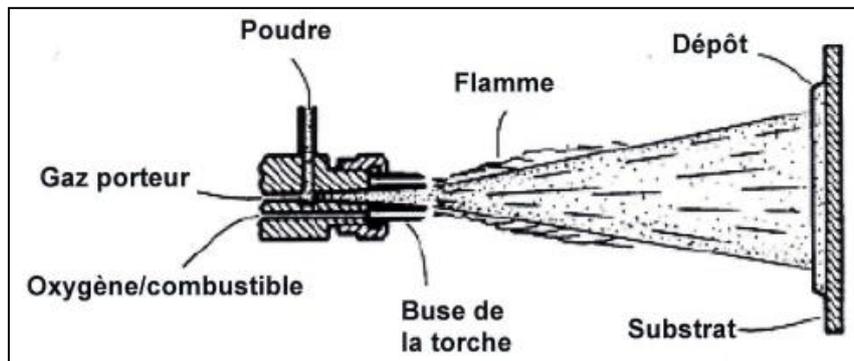


Figure 9. Principe de la projection à la flamme conventionnelle [39]

La vitesse des particules est relativement faible et l'adhérence des dépôts est généralement inférieure à celle du processus de projection à la flamme haute vitesse. Les revêtements obtenus par cette technique contiennent une porosité importante et un taux d'oxydes élevé [40]. Parmi les avantages des pistolets de projection flamme poudre par rapport à celui de projection flamme fil c'est que cette technique est liée à la plus grande variété de revêtements disponibles vue que la plupart des matériaux sont disponibles sous forme de poudres. Cette technique est seulement limitée par les matériaux possédant une température de fusion supérieure à celle de la flamme ou par les matériaux qui se décomposent à la chaleur. Même les revêtements de polymères peuvent aussi être projetés par cette technique.

• **Projection à la Flamme Haute Vitesse (HVOF)**

Le système HVOF (High Velocity Oxy-Fuel) est la projection à la flamme Supersonique. Le principe est présenté dans la figure 10 [38]. Cette technique utilise la technologie des moteurs fusées qui permettent d'avoir une flamme avec une vitesse d'éjection des gaz très importante.

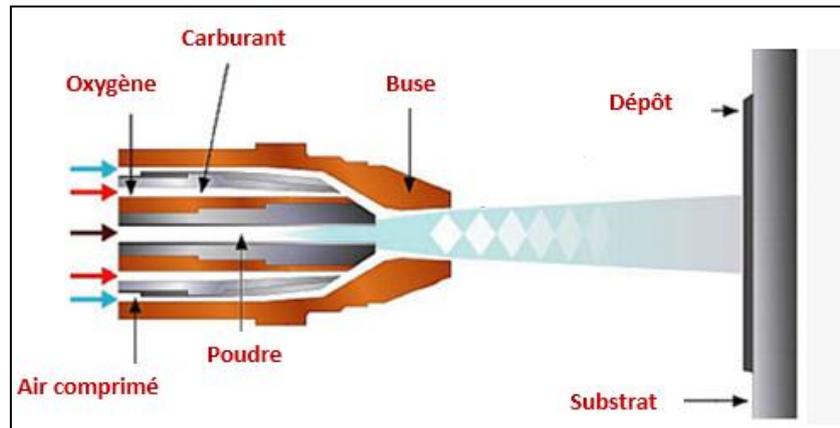


Figure 10. Principe de la torche HVOF [38]

Le procédé de projection HVOF est très fréquemment utilisé pour produire des revêtements fonctionnels particulièrement hautement résistants à l'usure. Les revêtements obtenus par cette technique sont caractérisés d'un taux de porosité faible (<1%) et une bonne adhérence mécanique [41] par rapport à celle obtenue par d'autres procédés à savoir la projection (APS) [42] [43].

➤ ***Principaux paramètres de la projection thermique***

Les paramètres de projection thermique sont nombreux. Ces paramètres influent sur la qualité finale du revêtement obtenu. Parmi ces paramètres, il y a ceux qui sont liés à la torche, au substrat, aux natures et débits des gaz et aussi à la composition et la morphologie du matériau à déposer. Toutefois, un revêtement n'est efficace que lorsque son adhérence au substrat est suffisante [44]. Cependant, l'adhérence dépend essentiellement de l'état de surface du substrat.

➤ ***Préparation de la surface des substrats***

La préparation de la surface est une étape incontournable avant de procéder à la projection thermique. En effet, le mode principal d'adhérence de ces revêtements est l'ancrage mécanique à la surface [39].

Toutefois, une surface industrielle peut présenter un film superficiel pouvant affecter les propriétés du dépôt et causer plusieurs phénomènes de dégradation à savoir l'usure et la corrosion (Figure 11) [45]. Cela impose la réalisation d'une série d'opérations successives indispensables avant la projection thermique à savoir :

- Le nettoyage par dégraissage pour débarrasser la surface de toute contamination;
- Le sablage nécessaire pour créer une certaine rugosité pour l'ancrage des particules;
- Le nettoyage complémentaire au sablage pour éliminer les particules incluses par cette opération;
- Le préchauffage du substrat qui est une étape obligatoire dans certains cas avant la projection thermique ;

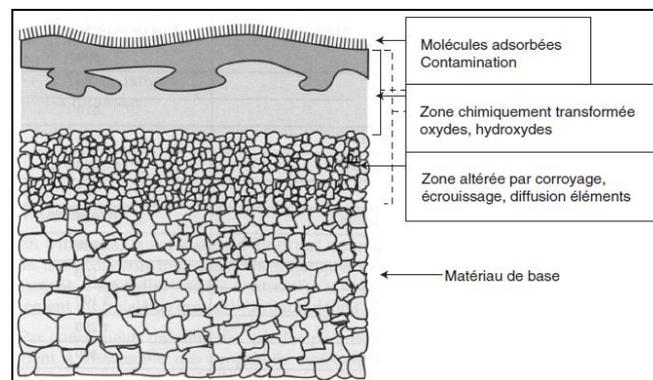


Figure 11. Représentation schématique des zones affectées d'une surface [45]

▪ Nettoyage de la surface

La surface du substrat doit être propre et exempte de toute matière contaminante (graisse, huile...) afin d'éviter les problèmes de détachement du revêtement [25] [46] [47]. Il s'agit alors d'une étape de dégraissage qui implique l'utilisation des dégraissants pouvant être des solvants (élimination des impuretés par dissolution), des produits alcalins (élimination des impuretés par saponification) ou des tensio-actifs (élimination des impuretés par émulsion) [48].

▪ Sablage

Après le nettoyage de la surface du substrat, il est nécessaire de procéder au sablage. D'une part, il permet de décaper la surface et d'éliminer le reste des contaminants. D'autre part, il crée une certaine rugosité à la surface et permet, par conséquent, aux particules fondues lors de la projection de venir s'ancrer dans ces irrégularités et réaliser ainsi un meilleur accrochage mécanique. En effet, les particules fondues suivent les contours des irrégularités, les serrent en se contractant à la solidification lors du refroidissement (Figure 12) [49] [50].

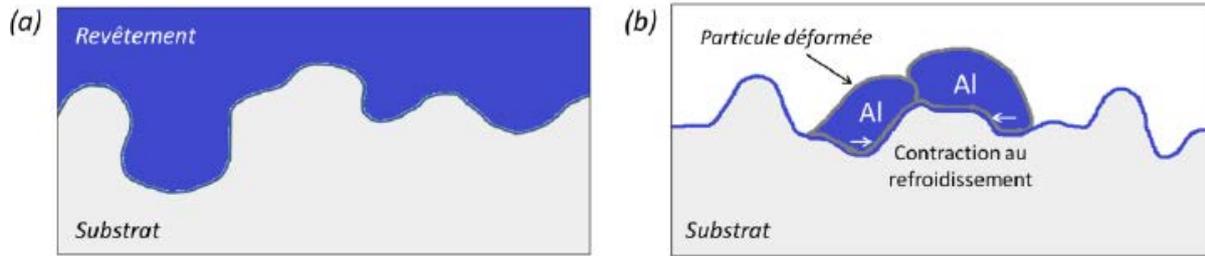


Figure 12. Représentation de l'accrochage mécanique : (a) Morphologie de la surface et (b) Ancrage des particules sur la surface [49]

L'opération de sablage s'effectue généralement en utilisant des particules d'abrasifs (alumine Al_2O_3 ou SiC , SiO_2). Ces dernières sont évacuées par l'air sous une pression définie et elles sont orientées vers le substrat. Sachant que plusieurs paramètres pouvant influencer la rugosité obtenue à savoir le diamètre des particules abrasives, la pression d'air et l'angle d'impact [51] [52] [53] [54], ces paramètres doivent être optimisés afin de réussir cette opération.

Après le sablage, la surface doit être systématiquement nettoyée afin d'enlever les résidus de particules de sablage incrustées sur la surface et pouvant entraver l'adhérence [55].

Ainsi le sablage combiné au dégraissage permet, certes d'obtenir des surfaces propres présentant une topographie propice à l'adhérence des revêtements.

▪ **Préchauffage du substrat :**

En projection thermique, des études antérieures montrent que la température du substrat représente l'un des facteurs les plus importants régissant les propriétés des revêtements pulvérisés [56]. En effet, elle influe précisément la forme des particules écrasées qui deviennent circulaires et peu éclaboussées ce qui améliore la qualité du revêtement [57] [58] [59]. Ceci dépend essentiellement des propriétés thermiques des matériaux utilisés [60].

La conductivité thermique est notamment une propriété qui influe les phénomènes inter-faciaux. En effet, une bonne conductivité thermique augmente l'évacuation de l'énergie thermique sous forme de chaleur. L'augmentation de la température qui se produit à l'impact des particules est alors confinée à l'interface. Ce qui permet d'avoir plus d'interactions et de diffusion inter-faciale. Le préchauffage du substrat a été étudié et montré comme moyen d'amélioration des propriétés inter-faciales. Il permet de minimiser les phénomènes de trempe thermique et d'améliorer la mouillabilité du substrat [61] [62].

Le préchauffage peut se faire alors à la flamme et appliqué à l'arrière du substrat afin d'éviter le risque de toute détérioration de surface et de contrôler facilement la température.

Il peut être aussi effectué à l'aide des résistances chauffantes. Toutefois, ces procédés ne peuvent pas être adaptés lorsqu'il s'agit d'une pièce épaisse ou constituée d'un matériau réfractaire. Donc, le préchauffage s'effectue le plus fréquemment à l'aide d'une torche de projection. Cette dernière sera censée faire des passes devant la surface du substrat permettant d'augmenter sa température sans projeter de la matière. Pour mieux contrôler et cibler la zone à traiter, le préchauffage par faisceaux lasers est une bonne technique pour le préchauffage grâce à leurs propriétés directives. En effet, il est possible d'obtenir différents états de surface en modifiant les caractéristiques du faisceau laser à savoir la forme, la durée, la fréquence, la longueur d'onde du rayonnement [63][64].

Il est même possible de produire une surface oxydée, par accumulation d'impacts laser, permettant d'améliorer l'adhérence des revêtements comme il a été montré dans plusieurs études [65] [66] [67] [68].

III.1.2 Peinture

La peinture est définie comme un produit liquide ou poudreux contenant des pigments et destiné à être pulvérisé sur une surface pour former un revêtement fonctionnel et/ou décoratif [69].

Les peintures sont composées de matières premières pouvant être réparties en cinq grandes familles comme montre la figure 13 : les liants, les charges, les pigments, les solvants et les additifs [70].

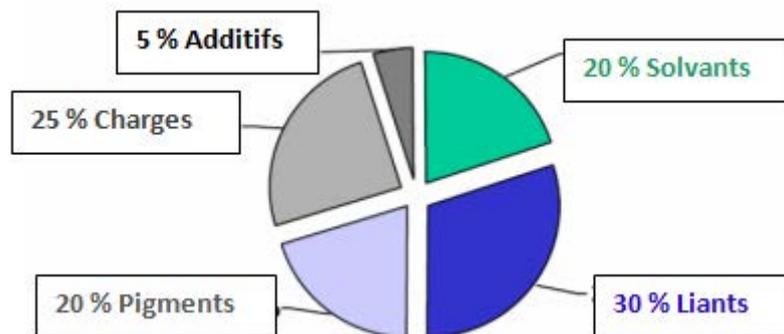


Figure 13. Composition typique d'une peinture liquide à base d'un solvant [70]

La terminologie des principaux composants des peintures est définie dans la norme NFT 36-001 juin 1988 [69] :

▪ **Les liants** : appelés aussi les résines. C'est la partie non volatile du milieu de suspension fournissant au produit les caractéristiques fondamentales à savoir l'adhérence, l'aspect et la résistance à l'abrasion.

▪ **Les matières de charge** : ce sont des substances en poudre insolubles et indispensables en peinture, elles sont incorporées aux peintures dans différentes formes et granulométrie en raison de leurs propriétés physico-chimiques et économiques.

▪ **Les pigments** : ce sont des substances insolubles dans les milieux de suspension, incorporées aux peintures en raison de leurs propriétés optiques, protectrices ou décoratives. Il existe deux grandes catégories de pigments :

Les pigments minéraux : ce sont des pigments stables à la lumière, contenant parfois des métaux lourds et ils sont employés pour des applications très particulières.

Les pigments organiques : ils peuvent être naturels ou synthétiques et ils sont employés pour aboutir à un niveau de qualité spécifique. Il existe d'autres catégories de pigments moins répandus à savoir les pigments métalliques, les pigments fluorescents et phosphorescents, les pigments nacrés ou aussi transparents ou translucides.

▪ **Les solvants** : ce sont des constituants liquides qui servent à dissoudre totalement les liants sans influencer sur les pigments et les charges (insolubles).

▪ **Les additifs** : ce sont des substances incorporées dans la peinture à faible quantité. Ils permettent de développer et améliorer certaines propriétés spécifiques.

Les peintures peuvent aussi contenir des colorants qui, à l'inverse des pigments, possèdent un pouvoir opacifiant faible.

Les peintures peuvent être appliquées moyennant différentes techniques [71]:

▪ **Pulvérisation par projection pneumatique avec ou sans effet électrostatique** :

Il existe deux types de pulvérisation, la pulvérisation de peinture à base de solvant et la pulvérisation d'une poudre (Figure 14).

Pulvérisation de peinture à base de solvant : c'est la méthode la plus répandue surtout dans le secteur industriel. Elle consiste à projeter de la peinture qui passe à travers d'une buse grâce à un flux d'air comprimé (pulvérisation pneumatique). Cette technique met en œuvre des moyens simples et économiques.

Afin d'améliorer la pulvérisation pneumatique, il est conseillé de mettre en œuvre un champ électrostatique qui permet d'augmenter le taux de transfert par effet d'attraction électrique entre les substances de peinture et la surface à revêtir.

Pulvérisation de peinture en poudre : cette technique consiste à utiliser un effet électrostatique sans lequel la poudre ne peut pas adhérer à la surface à revêtir.

Il s'agit alors d'un poudrage électrostatique. En effet, la poudre est fluidisée par de l'air comprimé dans le réservoir et évacuée au pistolet où elle subit une charge électrostatique et est propulsée par l'air comprimé, suivant les lignes de champ, vers la surface de la pièce à revêtir [72]. Cette technique est fréquemment utilisée dans le secteur du bâtiment et du ferroviaire.

Deux méthodes sont adaptées pour charger les particules de poudre :

-*le procédé corona* [73] qui consiste à charger les particules par un processus d'ionisation. La géométrie des pièces à recouvrir est limitée par la formation de la cage de Faraday qui empêche de revêtir les creux et les arêtes.

-*le procédé tribo-électrique* [73] [74] qui crée des charges positives par frottement lors du passage en régime turbulent de particules dans un tube de Téflon.

Ce procédé permet d'éviter la formation de la cage de Faraday. En effet, aucune différence de potentiel n'est appliquée entre la pièce à revêtir et le pistolet. Ainsi, il est possible de recouvrir des pièces de géométries variées.

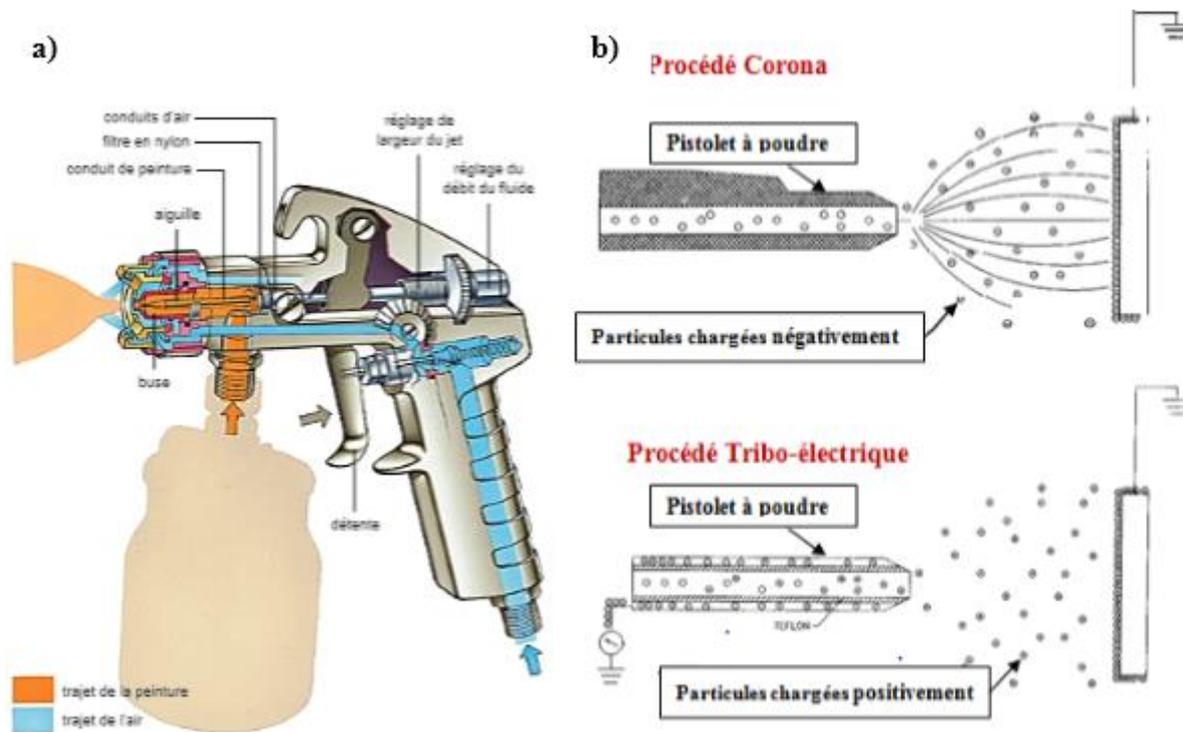


Figure 14. Pistolet à peinture : (a) pistolet pneumatique, (b) pistolet électrostatique : procédé corona et procédé tribo-électrique [73]

▪ Trempage simple

Cette technique consiste simplement à immerger les pièces à revêtir dans un bain contenant de la peinture liquide, puis à les retirer et les laisser égoutter avant séchage ou cuisson du revêtement.

Les domaines d'application de cette technique sont très limités et elle n'est employée que dans des cas très particuliers.

▪ **Trempage électro-phorétique :**

Il existe deux variantes pour cette technique :

Le cataphorèse : il s'agit d'un trempage simple dans un bain électrolytique en mettant la pièce en cathode.

Les particules de peinture chargées positivement vont migrer de l'anode pour se déposer uniformément sur la surface de la pièce en cathode. Les pièces sortantes de ce bain sont ensuite égouttées, rincées puis polymérisées en étuve. Cette technique possède plusieurs avantages à savoir la bonne résistance à la corrosion du revêtement obtenu et elle peut s'appliquer quel que soit la complexité de la pièce. Cependant elle est coûteuse et exige un contrôle rigoureux des bains. L'automobile utilise cette technologie pour déposer une couche de primaire sur les carrosseries de voiture depuis les années 80.

L'anaphorèse : lors de l'anaphorèse, la pièce à revêtir est cette fois reliée à l'anode du générateur de courant. Cette méthode est particulièrement adaptée au traitement des alliages d'aluminium. Les applications sont moins nombreuses par rapport à la cataphorèse, mais semblent être prometteuses pour les alliages d'aluminium.

En dehors de ces techniques décrites brièvement ci-dessus, il faut citer aussi les techniques de retouche utilisées, en particulier, lorsqu'il s'agit de réparer un endommagement, en fabrication ou en service, d'une couche de peinture. Dans ce cas, après le nettoyage de la zone à réparer, la retouche pourra être effectuée simplement à l'aide d'un pinceau, d'un stick ou d'un aérographe.

III.2 Les matériaux de revêtement

Le choix des matériaux de revêtements repose essentiellement sur l'application à laquelle ils sont destinés. Ce choix ne pourra être fait qu'après une étude détaillée de plusieurs paramètres à savoir la technique d'élaboration du revêtement ; la nature de la pièce à revêtir ; la nature du milieu environnant ; la nature, les dimensions, la composition et les différentes propriétés du matériau de revêtement [39].

Dans ce travail, nous nous intéressons à étudier cinq matériaux de revêtement différents destinés à être élaborés par la méthode de projection thermique et de peinture.

III.2.1 Céramiques (Composite Alumine (Al_2O_3)-Titane (TiO_2))

L'alumine (Al_2O_3) mélangée avec du titane (TiO_2) sont très largement utilisés comme matériaux de revêtement dans la projection plasma APS [75].

Composition chimique

Ce composite céramique est essentiellement composé d'Al₂O₃ et de TiO₂ dont le pourcentage de titane peut être à : 3%, 13% et 40%. D'autres éléments peuvent être aussi présents dans cette composition à des pourcentages très faibles à savoir la silice (SiO₂), l'oxyde de fer (Fe₂O₃), l'oxyde de magnésium (MgO) et l'oxyde de calcium (CaO).

Propriétés

Le composite Al₂O₃-TiO₂ est un matériau intéressant permettant d'obtenir de bonnes propriétés physiques et mécaniques. Le titane est un matériau qui possède une meilleure résistance à l'usure, à la rupture et une meilleure dureté par rapport à l'alumine ; il peut être facilement pulvérisé thermiquement en raison de son point de fusion relativement bas, égal à 1855°C. Les revêtements à base d'alumine ou d'oxyde de titane sont assez poreux, une caractéristique qui peut être utile dans les environnements de travail difficiles [76].

Domaines d'application

Les revêtements à base d'alumine-oxyde de titane obtenus par des procédés de projection plasma sont en cours de développement pour une grande variété d'applications nécessitant la résistance à l'usure, à l'érosion et à la fissuration [75]. Ce type de revêtement est très utilisé dans le domaine d'isolation thermique, dans l'industrie nucléaire et aussi dans les prothèses et les implants dentaires [30].

III.2.2 Métalliques

III.2.2.1 Alliage de Nickel (NiCrBSi)

Le NiCrBSi est un alliage très largement utilisé comme matériau de revêtement élaboré par différentes techniques de la projection thermique [77] [78] [79] [80].

Composition chimique

L'alliage de NiCrBSi est un matériau très utilisé en projection thermique. Le tableau 2 présente quelques compositions chimiques adaptées par des études antérieures pour l'élaboration des revêtements fonctionnels en NiCrBSi.

Tableau 2. Compositions chimiques de l'alliage NiCrBSi

Réf	Eléments	Cr	Fe	Si	B	C	Ni	O
[80]	(%)	14,80	3,70	4,28	3,21	0,73	reste	-
[81]	(%)	15	4	4,25	3	0,70	Reste	-
[82]	(%)	12	4	4	2,70	0,60	reste	-
[83]	(%)	16,20	5,31	4,50	2,97	0,63	reste	-
[84]	(%)	15,16	3,87	4,65	3,19	0,76	reste	0,043

Propriétés

Le NiCrBSi est un alliage caractérisé essentiellement par ses propriétés auto-fondantes. La présence du Bore 'B' abaisse la température de fusion et contribue à la formation des phases dures, le Silicium 'Si' augmente les propriétés auto-fondantes. Le Chrome 'Cr' est responsable de la résistance à l'oxydation et à la corrosion du matériau à des températures élevées, dans les milieux alcalins particulièrement [85]. Le carbone favorise la création des carbures qui permettent d'augmenter la dureté et la résistance à l'usure du revêtement [84] [86].

Domaines d'application

Les alliages à base de nickel ont une combinaison unique de propriétés qui leur permet d'être utilisés dans différents domaines d'applications, utilisés seuls ou en combinaison avec d'autres particules [87] [88] [89].

Les alliages NiCrBSi sont largement utilisés dans les applications où une résistance à l'usure combinée à une résistance à l'oxydation ou à la corrosion est requise [90] [91] [92]. Particulièrement, ils sont largement utilisés en revêtements pour améliorer la qualité des surfaces soumises à des conditions tribologiques sévères à savoir les turbines, les chaudières, les échangeurs de chaleur, les extrudeuses, les machines agricoles [78] [80] [88] [93] [94]...

III.2.2.2 Acier inox (316L)

L'acier inoxydable (316L) possède d'excellentes propriétés telles que la résistance chimique très élevée, la bonne ductilité et des caractéristiques mécaniques élevées.

Composition chimique

La composition chimique de l'acier inoxydable 316 L est présentée dans le tableau 3

Tableau 3. Composition chimique de l'acier inoxydable 316 L [30]

Eléments (%)	C	Cr	Fe	Mo	Mn	N	Ni	P	S	Si
Minimum	-	16,5	Reste	2,0	-	-	10,0	-	-	-
Maximum	-	18,5	-	2,5	2,0	0,11	13,0	0,045	0,030	1,0

Propriétés

L'acier inoxydable 316 L est un acier inoxydable austénitique dont la phase austénitique est stabilisée par du nickel. Cette phase, qui possède une faible teneur en carbone, est particulièrement très résistante à la corrosion inter-granulaire. La structure austénitique confère également une excellente ténacité, même aux températures cryogéniques. Comparé aux aciers inoxydables austénitiques au chrome-nickel, l'acier inoxydable 316L offre un fluage, une contrainte à la rupture et une résistance à la traction plus élevés à hautes températures [95]. Les propriétés mécaniques et thermiques de l'acier inoxydable 316 L sont résumées dans le tableau 4 [30].

Tableau 4. Propriétés mécaniques et thermiques de l'acier inoxydable 316 L [30]

Acier Inoxydable	316 L
Structure	Austénitique
Masse volumique (kg.m ⁻³)	8000
Module de Young (N/mm ²)	193x 10 ³
Résistance à la traction (N/mm ²) au minimum	650
Limite d'élasticité minimale 0,2%, (N / mm ²)	300
Dureté (HBN)	270 max
Conductivité thermique 20°C (W.m ⁻¹ . °K ⁻¹)	16.3
Coefficient moyen de dilatation thermique, 20-100°C (°K ⁻¹)	15,9 x 10 ⁻⁶
Résistance électrique, 20°C (μ.Oh.m)	0,74

Domaines d'application

Les aciers inoxydables 316 L sont souvent appelés (inox chirurgical) et (inox marine). Leurs excellentes propriétés mécaniques et chimiques les rendent très appréciés dans différents domaines d'application comme les industries chimiques, pharmaceutiques, pétrolières, agroalimentaires (cuves...), mobilier urbain et aussi intensément en milieu nautique [30] [96] [97].

Les aciers inoxydables 316 L sont également très populaires comme matériaux de revêtements protecteurs obtenus par différentes techniques [98] [99] [100] [101] [102] ou même comme substrats sur lesquels d'autres types de revêtements peuvent s'élaborer [103] [104] [105] [106] [107].

III.2.3 Organiques

III.2.3.1 Poly-Ether-Ether-Ketone (PEEK)

Le poly-éther-éther-Ketone, désigné par PEEK (Poly-Ether-Ether-Ketone), est un polymère thermoplastique semi cristallin (Taux de cristallinité entre 13 et 40%) qui appartient à la famille des poly-aryle-éther-cétones (PAEK). Ce polymère est commercialisé en 1978 par la plus grande société chimique au monde ICI (Imperial Chemical Industries) [108] et il est maintenant utilisé par Victrex.

Composition chimique

Selon la nomenclature universelle, la dénomination du PEEK est poly (oxy1,4-phénylèneoxy-1,4-phénylèncarbonyl-1,4-phénylène). Sa formule est représentée dans la figure 15.

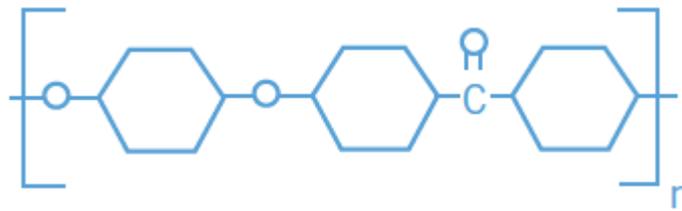


Figure 15. Formule chimique du PEEK [108]

Propriétés

Le PEEK est une chaîne macromoléculaire rigide. Ses températures de transitions sont alors élevées d'où son caractère thermostable [109]. Sa température de transition vitreuse est de 144°C, sa température de fusion est de 334°C alors que sa température de dégradation est de 490°C [110]. Le PEEK possède de très bonnes propriétés en traction et en flexion ainsi qu'une très bonne résistance à la fatigue [111].

Le PEEK est un matériau de très bonne ténacité et d'excellente ductilité. En outre, le PEEK résiste à une large gamme de solvants organiques et non organiques, particulièrement les fluides environnementaux tels que l'eau et les fluides hydrauliques [112]. Cependant, les acides forts à chaud peuvent le détériorer [113]. Comme tous les thermoplastiques, le PEEK est un matériau diélectrique. Grâce à sa résistance chimique et thermique, il est adapté comme isolant électrique en milieu agressif. Le PEEK est un matériau ininflammable intrinsèquement. De plus, lors de sa combustion, les émissions de gaz sont peu toxiques. Cela n'empêche qu'il répond parfaitement aux normes de toxicité et de fumée.

Domaines d’application

Le PEEK est très utilisé dans le domaine industriel, grâce à l’association de plusieurs propriétés critiques (Tableau 5). Son développement est imposé par la nécessité de repousser les limites d’utilisation de certains matériaux [113]. Grâce à ses propriétés très intéressantes, le PEEK est très utilisé comme matériau de revêtement des pièces mécaniques, ainsi que pour les implants médicaux [114] [115] [116].

Tableau 5. Exemples de produits en PEEK et propriétés critiques caractéristiques de l’application [114]

Applications	Tenue en température	Propriétés mécaniques	Stabilité dimensionnelle	Mise en oeuvre aisée	Résistance à l'usure	Résistance chimique	Propriétés électriques	Feu, fumées, toxicité	Aptitude à la stérilisation	Biocompatibilité	Pureté chimique
Automobile :											
— rondelles de butée.....	X	X	X	X	X	X					
— amortisseurs.....	X	X	X	X	X						
Aérospatiale :											
— intérieurs d'avions.....	X	X		X				X			
Transports publics :											
— câblage.....	X	X		X				X			
Industrie :											
— soupape de compresseur ..	X	X	X	X	X	X					
— joints d'étanchéité.....	X	X		X	X	X					
Télétronique :											
— transports plaques Si.....	X	X	X	X	X	X	X	X			X
— support de circuits.....	X	X		X		X	X				
Médical :											
— tubes de dialyse.....		X	X	X		X			X	X	
— dentisterie.....		X		X		X			X	X	

III.2.3.2 Téflon

Téflon-PTFE : le Poly-Tétra-Fluoro-Ethylène (PTFE) est le premier polymère fluoré synthétique jamais produit et est largement connu sous le nom de marque Téflon. Il a été découvert en 1938 par la société américaine ‘E.I. du Pont de Nemours and Compagnie’ officiellement abrégée en ‘DuPont’. Il a été commercialisé en 1949 sous les marques déposées Téflon, Hostalen, Hostafion ou Fluon. Cependant, La marque la plus connue est Téflon de du Pont de Nemours [117].

Téflon-FEP : après le PTFE, des fabricants tels que DuPont ont cherché d’autres moyens de développer des polymères commercialement viables contenant du Fluor. Les polymères fluorés les plus populaires sont répartis généralement dans deux groupes: les homopolymères, le résultat de la polymérisation ou la combinaison des monomères identiques, et les copolymères, le résultat de la polymérisation de deux ou plusieurs monomères différents [118]. Le Fluoro-Ethylène-Propylène, ou Téflon-FEP, a été introduit en 1960 et il était le

premier copolymère fabriqué avec du TFE, le monomère utilisé pour synthétiser du Téflon-PTFE (Figure 16).

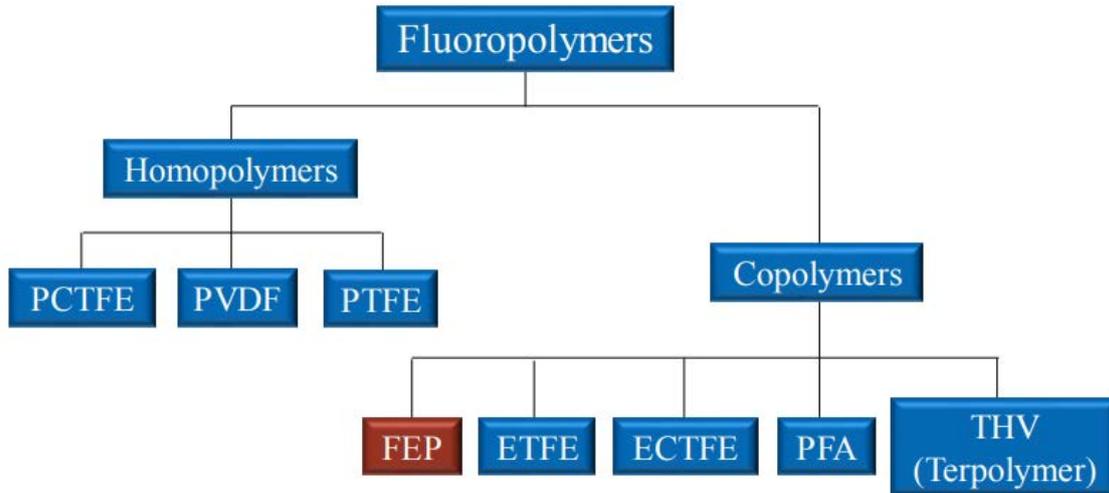


Figure 16. Répartition des polymères les plus populaires [118]

Composition chimique

Téflon-PTFE : c'est un polymère thermoplastique semi cristallin constitué de fluor (F) et de carbone (C) possédant une structure linéaire et ramifiée. Lors de la polymérisation, le monomère Tétra-Fluoro-Ethylène (TFE) gazeux est converti en polymère de Poly-Tétra-Fluoro-Ethylène (PTFE) en présence de certains catalyseurs et d'émulsifiants. La forte liaison C-F ne conduit pas le PTFE à réagir avec d'autres composés. La liaison Carbone-Fluor est l'une des liaisons la plus forte de la chimie inorganique. Ce qui le rend un composé possédant une masse moléculaire élevée. Cette forte liaison ne peut être rompue que dans des conditions extrêmes [119]. La structure moléculaire du PTFE est représentée dans la figure 17.

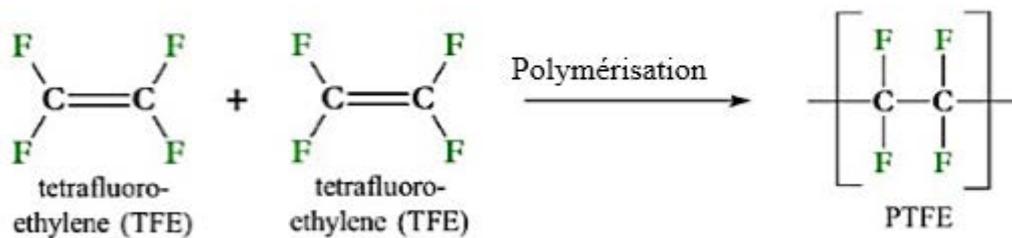


Figure 17. Formule chimique du PTFE [119]

Téflon-FEP : il s'agit d'un thermoplastique dont sa composition est très similaire à celle des polymères fluorés PTFE. Au lieu de monomères identiques de TFE, FEP substitue un

–CF₃ à la place de l'un des atomes de fluor d'un monomère TFE en le changeant en Hexafluoro-Propylène (HFP) (Figure 18).

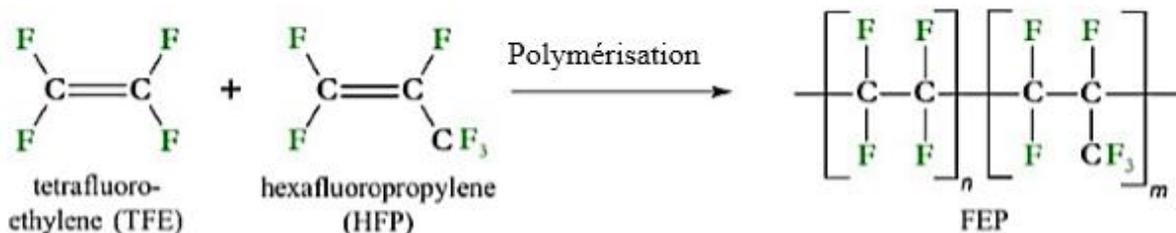


Figure 18. Formule chimique du FEP [119]

Propriétés :

Téflon-PTFE : le PTFE est un matériau très performant en raison de ses propriétés mécaniques et chimiques uniques. Il a fait l'objet d'une attention particulière grâce à sa bonne résistance à l'usure, son faible coefficient de frottement [120] et sa grande stabilité, notamment sa résistance à haute température et sa résistance électronique [121]. De plus, le PTFE est insoluble en raison de l'atome de carbone-fluor fortement lié. Son poids moléculaire élevé est responsable du comportement inerte chimique. Le PTFE n'est pas affecté ni par les réactifs courants (tels que les acides fluorhydrique, chlorhydrique et chlorosulfonique) et ni par les solvants organiques (tels que les hydrocarbures, les hydrocarbures chlorés, ou les esters et le phénol) même au-dessus de la température de transition (327°C) [122]. Le PTFE possède une bonne conductivité thermique comparé aux autres polymères. Sa stabilité thermique est due à la disposition linéaire hautement cristalline des atomes de carbone-fluor qui montre un point de fusion élevé d'environ 342°C. En ce qui concerne les propriétés électriques, le PTFE est considéré comme un excellent isolant et possède de remarquables propriétés diélectriques [119].

Téflon-FEP : l'introduction du monomère HFP dans le PTFE réduit sa capacité à se cristalliser et réduit son point de fusion de 335 ° C pour le PTFE à 260 ° C pour le FEP. Ainsi, ils sont plus faciles à se former. Le FEP partage les propriétés utiles du PTFE (Tableau 6) à savoir le faible coefficient de frottement, la non-réactivité et il est hautement transparent et résistant à la lumière du soleil. Le FEP présente aussi de très bonnes propriétés mécaniques et d'isolation thermique [123] [124] [125] [126].

Tableau 6. Tableau comparatif de certaines propriétés du Téflon FEP et PTFE [126]

Propriétés	Téflon-FEP	Téflon-PTFE	Unité	Norme
Densité	2,12-2,17	2,14-2,18	g/cm ³	ISO12086
Température max en service	205	260	°C	-
Température min en service	-100	-200	°C	-
Absorption d'eau	0,03	0,01	%	DIN53495
Coefficient de frottement	0,35	0,10	-	-
Allongement à la rupture	250-350	250-400	%	DIN53455
Résistance à la traction (23°C)	20-25	25-42	N/mm ²	DIN53455
Module de traction (23°C)	350-700	400-800	N/mm ²	DIN53457
Coefficient de dilatation thermique (20-100°C)	12	12	1/K.10 ⁻⁵	-
Conductivité thermique (23°C)	0,20	0,23	W/K.m	DIN52612
Rigidité diélectrique	50-80	50-80	KV/mm	DIN53481

Domaines d'application

Téflon-PTFE : en raison de ses excellentes propriétés physiques et chimiques, le PTFE a été considéré comme un matériau polymère fonctionnel dans plusieurs domaines industriels. Il est considéré comme matériau préférentiel de revêtement antiadhésif afin de résister aux cycles à haute température. Le PTFE est un polymère technique en termes d'utilisations mécaniques telles que la lubrification, les billes d'appui et les engrenages polymères [127] [128] [129] [130].

La propriété diélectrique du PTFE offre des applications isolantes telles que des revêtements pour câbles, des électrets pour stocker des charges électriques et la fabrication de cartes de circuits imprimés [131] [132]. Dans les applications cliniques, des revêtements de PTFE sont élaborés pour les implants, les prothèses vasculaires et les instrumentations biomédicales en raison de leurs caractéristiques inertes [133]. Le PTFE est aussi utilisé avec d'autres additifs et rempli de micro / nanoparticules pour former un composite permettant d'ajuster certaines propriétés [134].

Téflon-FEP : En tant que proche cousin du PTFE, Le FEP a de nombreuses utilisations similaires au PTFE. En raison de leurs excellentes résistances chimiques aux acides, bases et solvants, leur bonne stabilité à haute température, leurs propriétés autolubrifiantes et antiadhésives, les FEP sont utilisés dans un large éventail d'industries, telles que l'aérospatiale, l'automobile, la pétrochimie, les industries médicale et électrique [135]. D'excellents revêtements FEP hydrophobes et anti-usure ont été élaborés à la surface de substrats métalliques en raison de leur capacité à réduire le frottement des macro-contacts sous la pression globale et la pollution à la surface du revêtement [136] [137].

IV. Etude Tribologique des revêtements

La tribologie est une science qui a bien évolué durant les dernières décennies, au début elle s'est intéressée principalement au volume des matériaux en contact par la détermination des lois de comportement de frottement et d'usure. Ensuite, la tribologie des surfaces a fait son apparition associée à la physico-chimie des surfaces pour enfin arriver à la tribologie des interfaces [138]. Cette dernière approche a permis une meilleure compréhension des mécanismes de frottement et d'usure. La tribologie s'est basée donc sur l'étude des surfaces grâce aux concepts de la physique et mécanique des surfaces. Elle concerne le frottement, l'usure et la lubrification des surfaces de contact entre deux solides. Le frottement et l'usure se produisent à la surface entre deux solides en contact. La lubrification permet de séparer les surfaces en contact par un film lubrifiant et par conséquent de réduire l'usure. La lubrification ne sera pas abordée dans ce travail. Seuls les problèmes liés au frottement et à l'usure en régime non lubrifié seront traités.

IV.1 Généralités

Un contact tribologique ou tribo-système peut être défini comme étant composé de trois corps principaux (Figure 19) : deux solides A et B en contact (appelés premiers corps) et le milieu inter facial I connu par le terme de troisième corps. Ce dernier sépare partiellement ou totalement les deux matériaux en contact et possède des propriétés différentes de celles des premiers corps. L'origine de ce milieu inter facial peut être externe (lubrifiant solide ou liquide) ou interne par formation in situ (détachement des particules des premiers corps). Ce tribo-système est entouré de l'environnement E qui constitue le milieu d'échange du contact avec l'extérieur. Cet environnement peut influencer le comportement physico-chimique des matériaux lors du frottement [139].

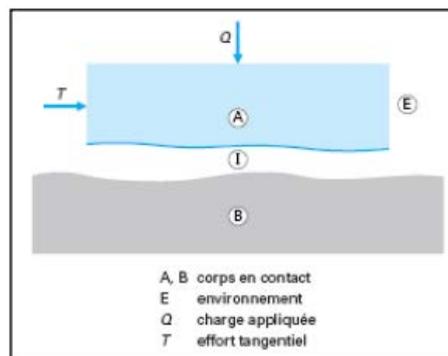


Figure 19. Schéma d'un tribo-système [139]

IV.2 Comportements à l'usure des revêtements polymères

L'étude du comportement à l'usure est intéressante. Dans ce travail, seul le comportement des revêtements polymères Téflon à l'usure est abordé. Ces revêtements représentent une nouvelle génération de dépôts non métalliques dans le domaine de robinetterie. La microstructure du revêtement peut influencer directement les propriétés tribologiques. Par conséquent, certains paramètres microstructuraux comme la porosité et la rugosité peuvent également avoir une influence sur le comportement à l'usure du revêtement [30].

Influence de la porosité : la bibliographie souligne l'effet de la porosité sur le comportement à l'usure. En effet, la présence de larges pores peut fragiliser le dépôt au niveau de ces pores au cours du frottement et la fissuration des spalts situés à côté des pores [140]. Cependant, il a été démontré que la porosité peut influencer positivement la résistance à l'usure de certains dépôts où les pores deviennent des réservoirs de particules abrasives [141] [142] [143]. Par conséquent, le remplissage des pores favorise la résistance à l'usure du dépôt poreux en augmentant l'aire de contact réelle et en diminuant la pression de contact. La déformation plastique et la création de débris deviennent alors plus difficiles.

Influence de la rugosité : la rugosité est un paramètre important lors du contact en frottement. Elle affecte les facteurs qui gouvernent le comportement au frottement et à l'usure et notamment le mode de contact et le comportement du milieu interfacial (troisième corps) [144]. En effet, la rugosité détermine l'aire réelle du contact qui s'effectue par les aspérités de surface. Par exemple, une augmentation de la rugosité de surface permet de diminuer l'aire du contact réelle et par conséquent de limiter les phénomènes d'adhésion. De plus, suivant la forme et l'orientation des rugosités, une rétention ou une circulation plus aisée du troisième corps pourra avoir lieu.

V. Etude de la corrosion des revêtements

La corrosion est un phénomène naturel et inévitable dans de nombreux composants industriels. Il est impossible de l'éliminer, cependant on peut améliorer la résistance à la corrosion. Pour résoudre ce problème, de nombreux efforts ont été déployés afin de produire différents revêtements offrant une bonne résistance contre la corrosion. Dans le secteur industriel, les dépôts décoratifs Ni/Cr sont les plus fréquemment élaborés, par voie électrolytique, pour protéger les produits contre la corrosion atmosphérique à savoir les produits de robinetterie en laiton. Cependant, les exigences industrielles actuelles nécessitent de meilleures performances vis-à-vis la résistance à la corrosion.

Par conséquent, d'autres types de revêtements métalliques ou organiques élaborés par projection thermique et peinture pourraient être une alternative plus intéressante à l'utilisation

des revêtements Ni/Cr. La complexité du processus de la corrosion nécessite tout d'abord l'acquisition de connaissances théoriques et pratiques sur les types et les formes de la corrosion.

V.1 Corrosion des revêtements métalliques

V.1.1 Types de corrosion

Il existe deux types de corrosion (Figure 20) :

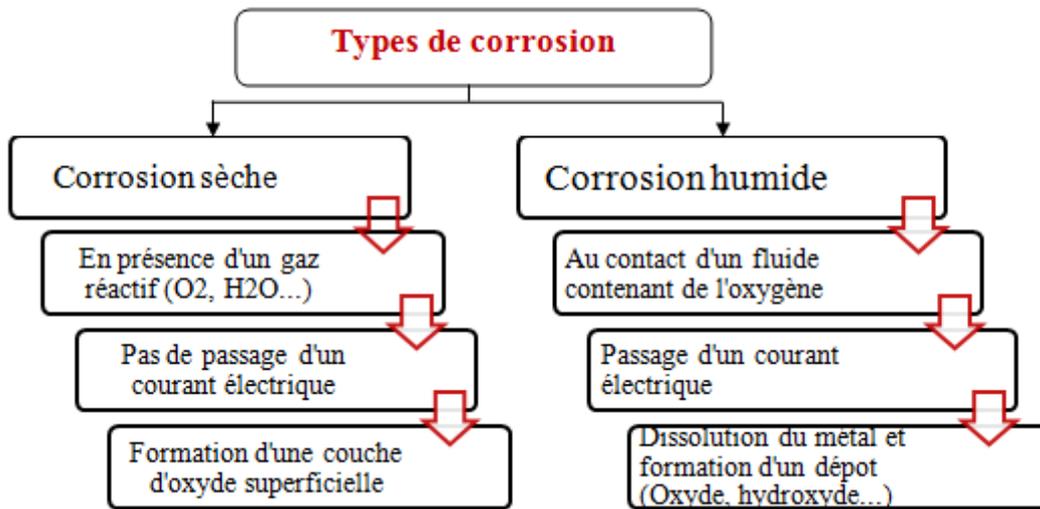


Figure 20. Les types de corrosion

Corrosion sèche : c'est le résultat de l'attaque d'un métal par un agent oxydant gazeux.

La réaction qui se produit est sous la forme suivante :



Corrosion aqueuse : c'est une réaction de nature électrochimique due à l'attaque d'un métal (conducteur électronique) par un électrolyte (conducteur ionique). Elle diffère de la corrosion sèche par le fait que le milieu corrosif participe au déplacement d'ions de la solution vers le métal. Les principaux oxydants qui contribuent à la corrosion sont l'oxygène dissous, les cations métalliques (Cu^{2+} , Fe^{3+} , Sn^{4+}), les anions (NO_2^- , NO_3^- , CrO_4^- , MnO_4^-) et les gaz dissous (O_3 , Cl_2 , SO_3) [145].

V.1.2 Formes de corrosion

Corrosion généralisée : c'est le phénomène de corrosion le plus connu. Il se manifeste d'une façon homogène en tout point du métal, entraînant une diminution uniforme de l'épaisseur [146].

La figure 21 présente un exemple de surface corrodée d'un revêtement NiCrBSi élaboré par la projection HVOF sur un substrat en acier. Une fine couche de produits de corrosion blancs s'est produite à la surface du revêtement, et cette corrosion appartient à la corrosion généralisée [147].

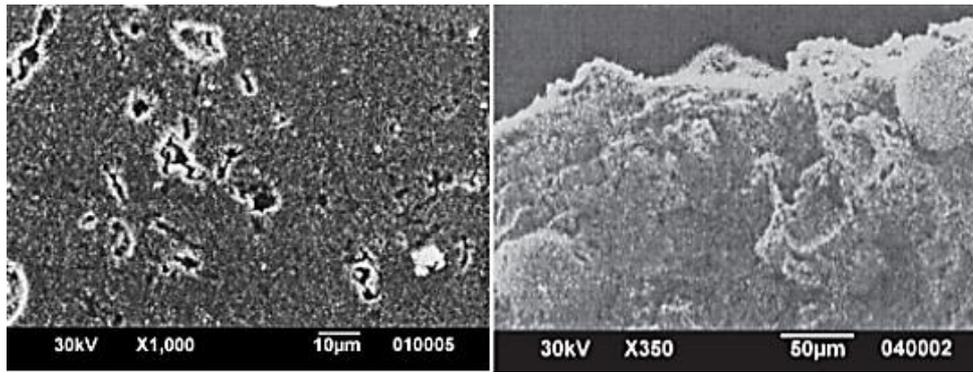


Figure 21. Exemple de corrosion généralisée d'un revêtement HVOF de NiCrBSi sur un substrat en acier : a) Au niveau de la surface ; b) Au niveau de la section [147]

Corrosion localisée : elle représente le cas où le métal est mis en présence d'un environnement présentant un comportement sélectif pouvant avoir des origines multiples tant au niveau du matériau qu'au niveau de l'environnement, on trouve [148] [149]:

- *Corrosion galvanique* : c'est le résultat de la formation d'une pile (Figure 22) où l'on distingue des zones anodiques (attaque du métal) et des zones cathodiques (réduction de l'agent corrosif). Ceci est dû à la présence d'hétérogénéités soit au niveau du métal soit au niveau du milieu agressif.

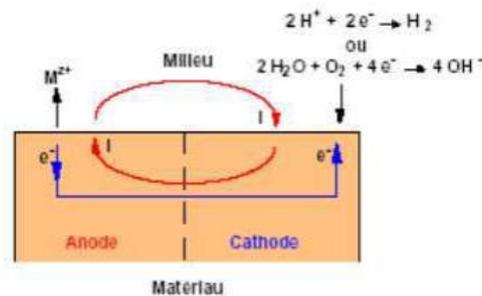


Figure 22. Schéma d'une pile de corrosion [148]

- *Corrosion par piqûres* : il s'agit d'une attaque par piqûration très localisée due à une rupture du film passif protecteur. Ces piqûres se développent et s'auto propagent (Figure 23): au fond du trou créé, l'hydrolyse des ions métalliques dissous provoque une augmentation du degré d'acidité, ce qui entretient le phénomène de corrosion.

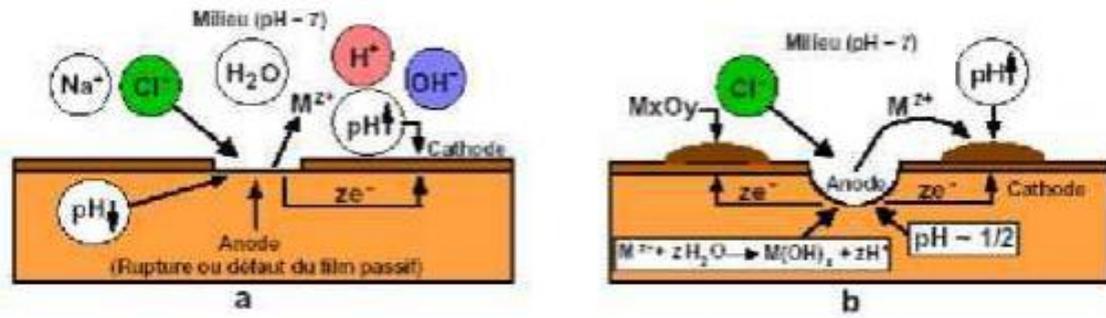


Figure 23. Corrosion par piqûres :a) Amorçage, b) Propagation de piqûres [149]

Cette forme de corrosion apparaît principalement sur des matériaux de base passivés ou sur des matériaux revêtus, galvanisés ou sur des surfaces thermiquement pulvérisées qui sont électro-chimiquement plus nobles que le matériau du substrat. L'aluminium, le titane et les aciers au chrome-nickel sont généralement concernés. Dans le cas des aciers faiblement alliés ou non alliés, les piqûres sont généralement observées (Figure 24) [150] [151].

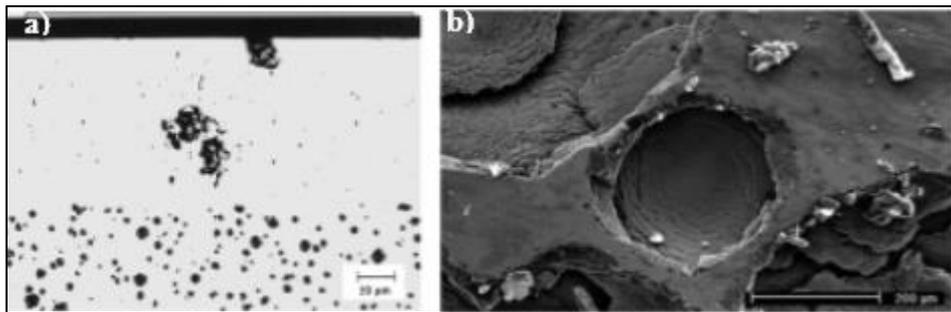


Figure 24. Exemple d'une corrosion par piqûres a) d'un dépôt de chrome électrolytique sur un substrat en acier, b) à la surface d'un acier inoxydable 304L [150] [151]

- *Corrosion inter-granulaire* : elle se manifeste par une attaque sélective aux joints de grains du matériau. Cette forme de corrosion est due à la précipitation d'une phase ou à la formation d'un produit de corrosion aux joints inter-granulaires. Elle concerne les aciers non alliés, les aciers au Cr-Ni contenant du carbone, les alliages à base de nickel contenant du chrome (Figure 25) [152].

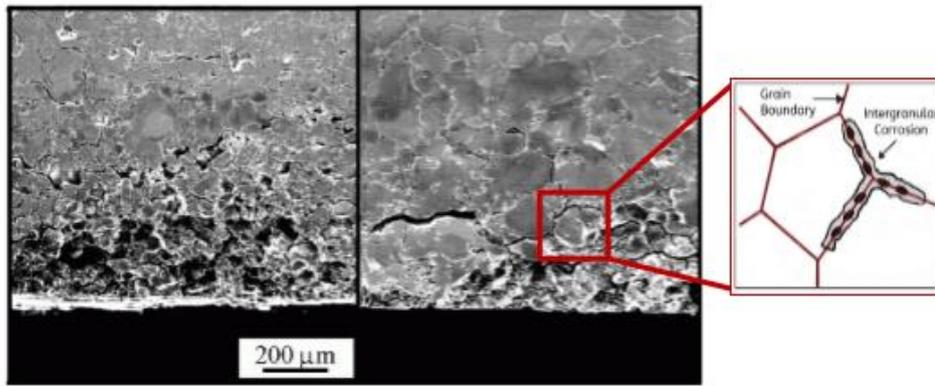


Figure 25. Exemple de corrosion inter-granulaire à la surface d'un acier inoxydable austénitique [152]

- *Corrosion-érosion* : il s'agit d'une dégradation de la surface sous l'effet de l'impact de particules, de gouttelettes liquides, d'un jet, ou sous l'effet d'une vitesse excessive d'un fluide au voisinage d'un défaut de surface. La figure 26 présente un exemple de corrosion-érosion à la surface d'un acier 304L [153].

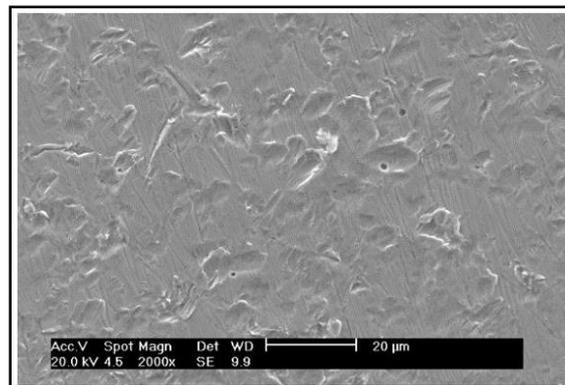


Figure 26. Exemple de corrosion-érosion produite à la surface d'un acier inoxydable 304L [153]

- *Corrosion caverneuse* : appelée aussi corrosion par crevasses, ressemble à la corrosion par piqûres. Elle se manifeste dans des zones confinées de faible volume (les interstices entre plaques, les zones sous dépôts, les joints d'étanchéité...).

Le mécanisme de l'attaque est lié à une modification locale de la composition du milieu. La figure 27 présente un exemple de corrosion par crevasses produite à la surface d'un acier inoxydable 316L [151].

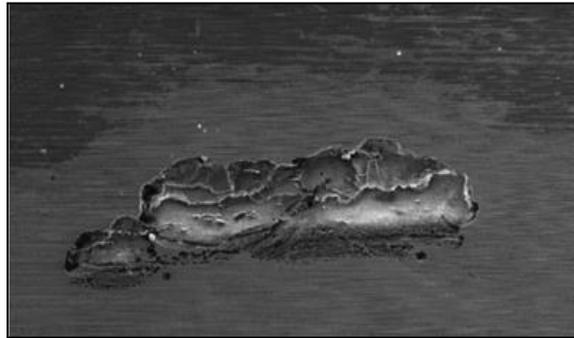


Figure 27. Exemple de corrosion caverneuse à la surface d'un acier inox 316L [151]

- *Corrosion sous contrainte (CSC)* : il s'agit d'une fissuration des matériaux sous l'effet couplé d'une sollicitation mécanique et d'un environnement agressif. Elle se traduit par une altération locale des propriétés mécaniques principalement la ductilité et provoque l'apparition de fissures inter-granulaires d'aspect fragile. Certaines sortes de revêtements obtenus par projection thermique sont sensibles à la corrosion sous contrainte dans des électrolytes bien spécifiques (Figure 28) [150].

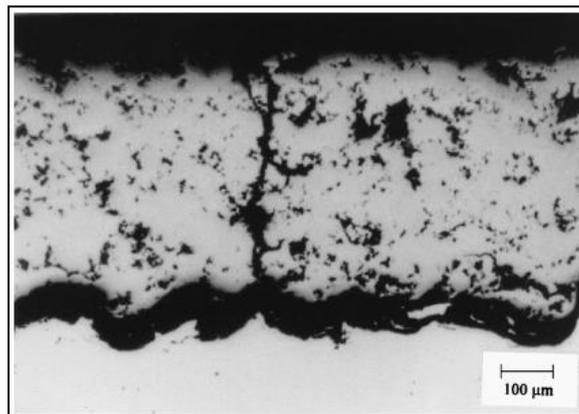


Figure 28. Exemple de fissuration par corrosion sous contrainte et la corrosion inter-faciale dans un revêtement LPPS en titane sur un substrat en acier St 37 [150]

V.2 Corrosion des revêtements organiques

Parmi les stratégies de protection contre la corrosion, les revêtements et les peintures organiques sont utilisés dans environ la moitié des cas [154]. En pratique, les revêtements organiques ne constituent jamais une barrière parfaite, car ils contiennent des pores ou des défauts liés à des dommages mécaniques qui exposent le substrat sous-jacent à des éléments corrosifs. La corrosion et la formation de cloques autour de ces défauts ont été bien documentées avec

plusieurs mécanismes spécifiques rapportés dans la littérature [155] [156]. Particulièrement, les revêtements PEEK ont été produits pour améliorer la résistance à la corrosion de plusieurs métaux pour différentes applications. S. Anita et al [157] ont réussi à élaborer un revêtement PEEK sur un alliage de Titane avec une très bonne résistance à la corrosion. R.C. Carlos et al [158] ont aussi réussi à produire un revêtement PEEK, par projection thermique, très résistant à la corrosion. La figure 29 montre que la morphologie du revêtement a gardé le même aspect même après 2000h.

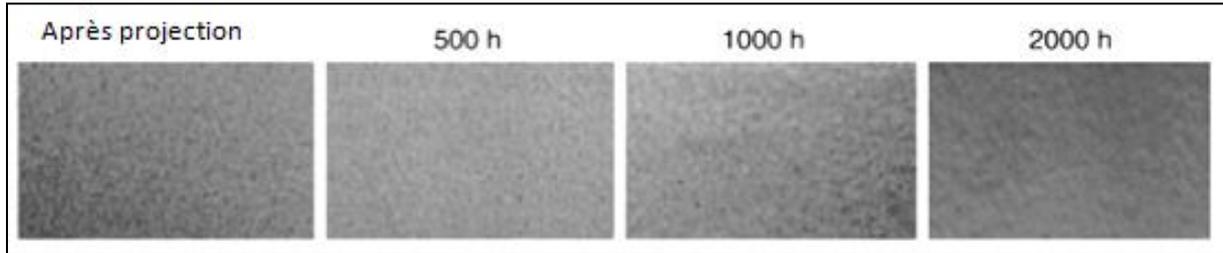


Figure 29. Morphologies d'un revêtement PEEK après le test de corrosion selon la norme ASTM D1308-02 à différents instants [158]

Les revêtements Téflon aussi ont été largement utilisés pour augmenter la résistance à la corrosion de certains matériaux. En effet, ces matériaux ont la résistance chimique la plus élevée parmi les autres matériaux polymères. La résistance à la corrosion est en fonction du niveau de fluor. C'est pourquoi les fluides entièrement fluorés (à savoir le PTFE et le FEP) sont généralement préférés pour des applications où l'attaque chimique est très agressive.

Les tableaux 7 et 8 présentent successivement l'effet des produits chimiques inorganiques et organiques sur les polymères [159].

Tableau 7. Effet des produits chimiques inorganiques sur les polymères [159]

Material	Weak Bases and Salts		Strong Bases		Strong Acids		Strong Oxidants		24-h Water Absorption
	25°C	93°C	25°C	93°C	25°C	93°C	25°C	93°C	Weight Change, %
Polyacetal	1-3	2-5	1-5	2-5	5	5	5	5	0.23
ABS	1	2-4	1	2-4	1-4	5	1-5	5	0.1-0.4
Nylons	1	2	2	3	5	5	5	5	0.2-1.9
Polyester	1	3-4	2	5	3	4-5	2	3-5	0.06-0.09
Polyethylene	1	1	1	1	1	1	1	1	<0.01
Polystyrene	1	5	1	5	4	5	4	5	0.03-0.60
Polysulfone	1	1	1	1	1	1	1	1	0.2-0.3
Polyvinyl chloride	1	5	1	5	1	5	2	5	0.04-1.0
PTFE	1	1	1	1	1	1	1	1	0
PFA	1	1	1	1	1	1	1	1	<0.03
FEP	1	1	1	1	1	1	1	1	<0.01
ETFE	1	1	1	1	1	1	1	1	<0.03
PVDF	1	1	1	2	1	2	1	2	0.04
Polychlorotrifluoroethylene	1	1	1	1	1	1	1	1	0.01-0.10

Tableau 8. Effet des produits chimiques organiques sur les polymères [159]

Material	Aromatic Solvents		Aliphatic Solvents		Chlorinated Solvents		Esters and Ketones	
	25°C	93°C	25°C	93°C	25°C	93°C	25°C	93°C
Polyacetal	1-4	2-4	1	2	1-2	4	1	2-3
ABS	4	5	2	3-5	3-5	5	3-5	5
Nylons	1	1	1	1	1	2	1	1
Polyester	2	5	1	3-5	3	5	2	3-4
Polyethylene	3	4	3	4	3	4	3	4
Polystyrene	4	5	4	5	5	5	4	5
Polysulfone	4	4	1	1	5	5	3	4
PVC	4	5	1	5	5	5	4	5
PTFE	1	1	1	1	1	1	1	1
PFA	1	1	1	1	1	1	1	1
FEP	1	1	1	1	1	1	1	1
ETFE	1	1	1	1	1	1	1	1
PVDF	1	1	1	1	1	1	3	5
PCTFE	1	1	1	1	3	4	1	1

L'effet est défini selon la norme ATSM D543 et D2299 (1 : Pas d'effet, 2 : effet léger, 3 : effet moyen, 4 : ramollissement ou gonflement, 5 : dégradation sévère).

VI. Synthèse

Les travaux de recherche dans cette partie de thèse ont mis l'accent sur le développement des revêtements par différentes techniques d'élaboration. Ces revêtements peuvent être utilisés dans plusieurs domaines d'application. Dans cette étude, nous nous sommes intéressés aux revêtements de chrome électrolytique déposés sur des produits de robinetterie en laiton. La technique d'électrodéposition représente un vrai problème industriel et environnemental. Malgré les nombreuses recherches scientifiques menées autour de cette thématique, il n'existe,

à l'heure actuelle, aucune alternative capable de remplacer le chromage dans le domaine industriel. Cependant, de nombreuses technologies innovantes peuvent offrir une alternative valable avec des exigences et contraintes plus écologiques.

Ce chapitre présente une revue bibliographique, en premier lieu sur la technique conventionnelle de chromage électrolytique et les différents problèmes industriels rencontrés. Ensuite, il expose les autres techniques de revêtements pouvant être des candidats potentiels au chromage ainsi que les différents matériaux de revêtements.

Afin d'assurer la caractérisation de ces revêtements, une étude bibliographique sur l'étude tribologique et le test de corrosion ont été aussi développés dans ce chapitre.

L'élaboration et la caractérisation des revêtements alternatifs aux dépôts de chrome sont présentés dans les chapitres suivants.

Chapitre II : Matériaux et Techniques

I. Introduction

Ce chapitre décrit les différentes techniques d'élaboration des revêtements adoptées ainsi que les différentes techniques de caractérisation physico-chimiques et mécaniques.

II. Elaboration des revêtements

II.1 Choix des matériaux de revêtements et préparation des substrats

➤ Choix de la poudre :

Pour chaque technique d'élaboration des dépôts, nous avons choisi un matériau bien spécifique qui répond principalement aux objectifs de ce travail :

- La poudre céramique $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ avec trois pourcentages de TiO_2 (3%, 13% et 40%) a été choisie pour la projection APS. Cette poudre 'HC Starck' est sous la référence Amperit 742.001 HCST PD 5131-8 et de granulométrie entre 22 et $45\mu\text{m}$ pour celle à 3% de TiO_2 ; sous la référence Amperit 744.001 HCST PD 5011-5 et de granulométrie entre 22 et $45\mu\text{m}$ pour celle à 13% de TiO_2 et sous la référence Amdry 6250 et de granulométrie entre 5 et $22\mu\text{m}$ pour celle à 40% de TiO_2 . La poudre Ni-Al à 5% d'aluminium a été aussi pulvérisée par APS comme sous couche avant la projection de la poudre céramique. Cette poudre 'HC Starck' est sous la référence Amperit 281.002 HCST PD 5100-5 et de granulométrie entre 45 et $90\mu\text{m}$.
- La poudre inoxydable 316 L et la poudre d'alliage de nickel (NiCrBSi) ont été choisies pour la projection HVOF. La poudre inox 316L est fabriquée par atomisation de gaz dans le Laboratoire d'études et de recherche sur les matériaux, les procédés et les surfaces (LERMPS à l'Université de Technologie de Belfort-Montbéliard, France) et elle est de granulométrie égale à $17\mu\text{m}$. La poudre NiCrBSi est une poudre commerciale référencée HOGANAS 1-40 SP379 et de granulométrie égale à $25\mu\text{m}$.
- La poudre polymère Poly-Ether-Ether-Ketone (PEEK) a été choisie pour la projection à la flamme conventionnelle. Cette poudre est référencée Victrex 150XF-PB13224 et de granulométrie égale à $25,06\mu\text{m}$.
- Les deux suspensions Dupont Poly-Tétra-Fluoro-Ethylène (PTFE) de couleur grise et Fluoro-Ethylène-Propylène (FEP) de couleur noire sont sous la référence 420-104 et 959G-203C respectivement. Ces suspensions ont été utilisées pour l'élaboration des revêtements par pulvérisation pneumatique (peinture).

➤ Préparation des substrats :

Les substrats adaptés pour ce travail sont tous en laiton (CuZn40Pb2) et se présentent sous deux formes selon les tests de caractérisation nécessaires :

Des plaquettes rectangulaires de dimensions (60*20*2) mm³ ; ils sont destinés pour les tests de caractérisation physico-chimiques et chimiques (Figure 30.a.).

Des disques de 25mm de diamètre et de 25 mm d'épaisseurs ; Cette forme va servir aux essais d'adhérence et à l'étude tribologique (Figure 30.b.).

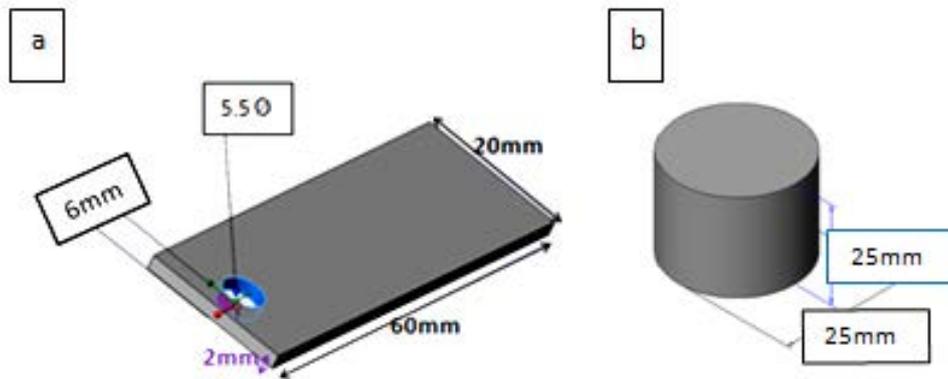


Figure 30. Forme et dimensions des substrats en laiton

Avant l'étape d'élaboration du revêtement, une préparation de la surface à revêtir est nécessaire afin d'aboutir à une meilleure qualité des dépôts. Pour ce faire, un simple protocole a été adopté pour tous les substrats : la surface des substrats a été nettoyée et dégraissée à l'éthanol puis sablée au corindon F150 sous une pression de 4 bars pour créer une rugosité (3µm environ) nécessaire pour le bon accrochage du revêtement.

II.2 Projection thermique

Différentes techniques de projection thermique peuvent être utilisées selon la source d'énergie adaptée. Le principe est toujours le même : il consiste à introduire de la matière à projeter dans une source d'enthalpie qui peut être obtenue par deux façons principales :

- Par combustion des mélanges gazeux (Projection à la flamme à haute vitesse (HVOF) et projection à la flamme conventionnelle) ;
- Par ionisation de gaz des différentes natures (argon, hydrogène, etc.) à l'aide d'une décharge électrique ou d'une exposition à un rayonnement électromagnétique à haute fréquence (projection plasma à l'arc soufflé ou plasma radio fréquence).

Le matériau introduit dans la source d'énergie sera fondu et accéléré vers le substrat pour former un revêtement par empilement successif des particules écrasées et solidifiées [32] [31].

Dans notre travail, trois techniques de projection thermique ont été utilisées : la projection plasma atmosphérique (APS), la projection à la flamme haute vitesse (HVOF) et la projection à la flamme simple.

➤ **Projection Plasma Atmosphérique (APS)**

La projection (APS) consiste à générer un arc électrique permettant la transformation du gaz en plasma. Le matériau qui va servir de revêtement fond au contact du jet de plasma chaud (10000°C en sortie de torche) et est projetée à grande vitesse contre la surface à revêtir (Figure 31) [160].

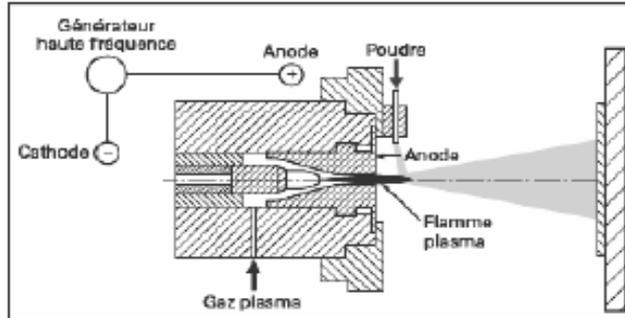


Figure 31. Schéma de principe de la projection (APS) [160]

▪ **Dispositif expérimental et Paramètres de projection :**

La technique de projection plasma atmosphérique (APS) utilise une torche plasma Sulzer-Metco de type F4 (Oerlikon Metco, Suisse) montée sur un robot ABB (Zurich, Suisse) pour assurer son déplacement. Les substrats sont placés sur un support en face de la torche (Figure 32). Un mélange Ar-H₂ a été utilisé comme gaz plasma. L'argon a été utilisé comme gaz porteur pour acheminer la poudre à projeter dans le jet plasma.

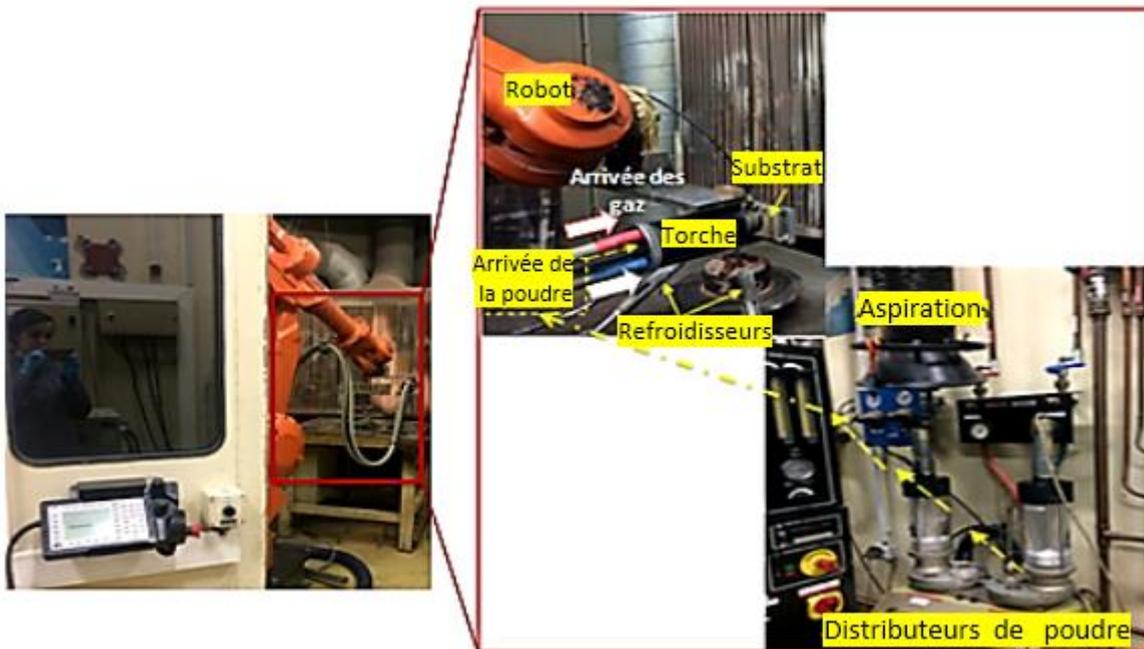


Figure 32. Photos du dispositif expérimental de la projection (APS)

Avant la projection des poudres céramiques Al₂O₃-TiO₂ (3%, 13% et 40% de TiO₂, une couche de Ni-Al a été projetée sur les substrats en laiton pour assurer une meilleure adhérence.

Le Tableau 9 résume les paramètres adaptés pour l'élaboration des revêtements Ni-Al ainsi que les revêtements céramiques par la technique de projection APS.

Tableau 9. Paramètres de la projection (APS) des poudres céramiques

		Ni-Al 95-5	Al ₂ O ₃ -TiO ₂			
			3% TiO ₂	13% TiO ₂	40% TiO ₂	
Paramètres de projection	Distance (mm)	110	110	110	110	
	Intensité (A)	600	600	600	570	
	Gaz (l/min)	Argon	60	33	33	31
		H ₂	11	8	8	9
	Gaz porteur	2	2	3	3,3	
	Rotation plateau (%)	15	15	25	22	
	Agitateur (%)	50	50	40	70	
Cinématique de projection	Vitesse de balayage (mm/s)	400	400	400	400	
	Pas de balayage (mm)	5	5	5	5	
	Nombre de passes	1	7	5	8	

➤ **Projection à la flamme haute vitesse (HVOF)**

La projection à la flamme de type High Velocity Oxy Fuel (HVOF) consiste à utiliser une réaction de combustion entre l'oxygène (comburant) et autres gaz (carburants), le méthane pour notre travail. Ces gaz sont injectés dans une chambre de combustion confinée où ils sont enflammés et brûlés. Le produit de combustion est ensuite accéléré à grande vitesse (1500 à 2500 m/s environ) en passant à travers une buse. La poudre est ensuite injectée dans ce jet de flamme à haute température (entre 2500°C et 3200°C) où elle sera fondue et acheminée vers le substrat pour former le revêtement.

▪ **Dispositif expérimental et Paramètres de projection :**

La projection (HVOF) a été effectuée en utilisant un dispositif type diamant jet (CASTODYN 8000) monté sur un robot ABB 4400 (Figure 33).

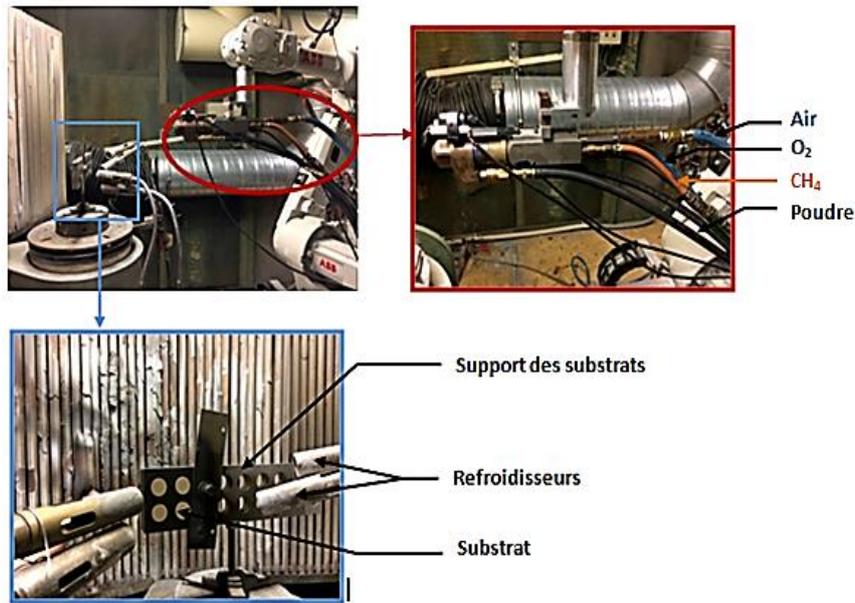


Figure 33. Photographie du dispositif expérimental de la projection (HVOF)

Dans ce travail, nous avons choisi de projeter, par la technique (HVOF), deux types de poudre ; la poudre d'acier inoxydable (316L) et la poudre (NiCrBSi). Les paramètres de projection sont décrits dans le tableau 10.

Tableau 10. Paramètres de la projection (HVOF) des poudres inox (316L) et (NiCrBSi)

Poudres	Débit d'O ₂ (NL/min)	Débit de CH ₄ (NL/min)	Débit de N ₂ (NL/min)	Distance de projection (mm)
NiCrBSi	180	180	40	280
316L SS	180	180	40	280

➤ **Projection à la flamme conventionnelle**

La projection à la flamme conventionnelle avec une vitesse d'éjection des gaz de l'ordre de 100 à 150 m/s représente l'une des alternatives les plus efficaces et économiques pour l'application des revêtements. Elle consiste à utiliser la chaleur générée par la combustion d'un carburant gazeux (de l'acétylène avec de l'oxygène dans notre travail) pour fondre le matériau à projeter (généralement, une poudre ou un fil). Au cours de ce processus, le matériau est chauffé et projeté sur un substrat pour former un revêtement

▪ **Dispositif expérimental et Paramètres utilisés :**

La projection à la flamme conventionnelle a été effectuée en utilisant un pistolet (CASTODYN 8000) monté sur un robot ABB 4400 (Figure 34).

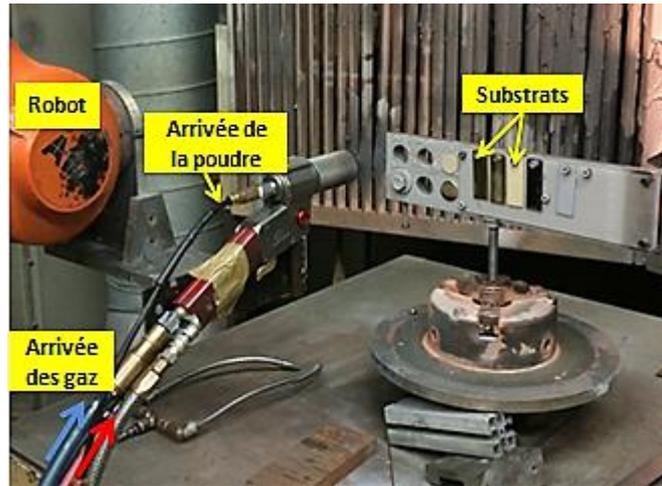


Figure 34. Photographie du dispositif expérimental de la projection à la flamme conventionnelle

Dans ce travail, nous avons choisi de projeter, à la flamme conventionnelle, une poudre polymère ; la poudre Poly-Ether-Ether-Ketone (PEEK). Après la projection, une polymérisation manuelle a été effectuée à la flamme simple ($T= 400^{\circ}\text{C}$) pendant 30 secondes, les échantillons ont ensuite été immergés directement dans de l'eau froide. Les paramètres de projection sont décrits dans le tableau 11.

Tableau 11. Paramètres de la projection à la flamme conventionnelle de la poudre (PEEK)

Poudre	Vitesse (mm/s)	Pression d'O ₂ (bar)	Pression du C ₂ H ₂ (Bar)	Pression d'air (bar)	Débit de N ₂ (L/min)	Distance (mm)	Débit de la poudre (g/min)
PEEK	160	4	0,7	5	10	160	16

II.3 Pulvérisation pneumatique (peinture)

La pulvérisation pneumatique est une méthode très utilisée. Elle consiste à projeter de la peinture à travers une buse sous la pression d'air comprimé.

▪ **Dispositif expérimental et Paramètres utilisés :**

Un pistolet à peinture a été utilisé pour réaliser les revêtements. Ce pistolet, équipé d'une buse de 1 mm, est lié à une source d'air comprimé et montée sur un robot ABB 4400 (Figure 35). Pour cette technique de revêtement, nous avons choisi de projeter deux types de formulations polymère de la gamme Téflon ; le Poly-Tétra-Fluoro-Ethylène (PTFE) et le Fluoro-Ethylène-Propylène (FEP). Les peintures ont été pulvérisées sur des substrats en laiton nickelés et d'autres chromés non conformes. Une fois la poudre est projetée, une polymérisation des dépôts

obtenus est nécessaire. Cette étape a été faite dans un four à des températures et des durées bien précises.

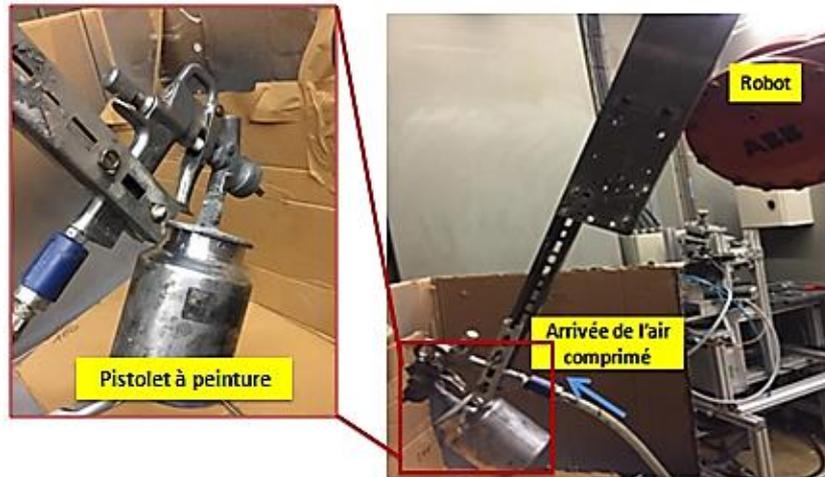


Figure 35. Photographie du dispositif expérimental de la pulvérisation (peinture)

Les paramètres de la pulvérisation et de la polymérisation sont décrits dans le tableau 12.

Tableau 12. Paramètres de la pulvérisation et de la polymérisation des peintures (PTFE) et (FEP)

Peinture	Pression d'air (bars)	Vitesse (mm/s)	Pas (mm)	Distance (mm)	T° de séchage (°C)	T° de cuisson (°C)
PTFE	4	300	30	200	150 (10min)	360 (20min)
FEP	4	300	30	200	160 (5min)	315 (30min)

III. Techniques de caractérisation des revêtements

III.1 Caractérisation physico-chimique

III.1.1 Granulométrie Laser

La granulométrie laser est une technique permettant la mesure de la taille des particules. Elle consiste à utiliser le principe de diffraction de la lumière. Les particules passent à travers un rayon laser fixe. Chaque particule diffracte la lumière selon un angle défini. Cet angle ainsi que l'intensité du rayonnement diffracté sont fonction de la taille des particules. La lumière diffractée est ensuite recueillie par un détecteur. La théorie de Mie et la théorie de Fraunhofer sont utilisées pour la modélisation du signal mesuré. Le résultat est illustré sous forme d'une courbe semi-logarithmique présentant la distribution volumique de la taille des particules. Les mesures de la distribution granulométrique peuvent être effectuées par voie sèche ou humide

(en utilisant l'eau comme dispersant). Les mesures de ce travail ont été menées avec un MASTERSIZER 2000 (Malvern Instrument Ltd., UK) (Figure 36).



Figure 36. Photographie du dispositif de mesure de la granulométrie (LERMPS/Montbéliard)

III.1.2 Microscope Electronique à Balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage (MEB) est une technique permettant d'aboutir à des images avec de très haute résolution. Cette technique consiste à utiliser le principe des interactions électrons-matière. Dans le MEB, un faisceau d'électrons vient de balayer la surface à analyser qui, en réponse, émet des électrons qui seront recueillis par différents détecteurs permettant ainsi de construire l'image. Parmi les électrons émis, nous trouvons les électrons secondaires et rétrodiffusés. Ces électrons sont ceux qui nous renseignent sur la topographie et l'analyse qualitative de l'échantillon.

Dans ce travail, les analyses au microscope électronique à balayage (MEB) ont été menées au laboratoire LERMPS (Montbéliard) de l'Université de Technologie Belfort-Montbéliard à l'aide d'un microscope de marque JOEL (JSM-5800LV Japon) présenté dans la figure 37. Ce dispositif permet d'aboutir à des grossissements très élevés (plus de 50 000). Il est aussi équipé d'un analyseur à dispersion d'énergie X (EDX) qui permet de réaliser des analyses qualitatives et quantitatives de l'échantillon ainsi que des cartographies élémentaires.



Figure 37. Photographie du MEB (LERMPS/Montbéliard)

Avant de procéder à l'observation microscopique des échantillons, Il faut faire les préparations nécessaires : le tronçonnage (observation de la surface et de la section...) l'enrobage à froid ou à chaud, le polissage des surfaces. Egalement, il faut s'assurer de la conductivité de la surface sinon il sera indispensable de faire la métallisation de la surface en déposant une fine couche de carbone à l'aide d'un appareil SCD005/CEA035, Baltec (Figure 38).



Figure 38. Photographie de l'appareil de carbonisation (LERMPS/Montbéliard)

III.1.3 Mesure du taux de porosité

Afin d'évaluer le taux de porosité des revêtements élaborés, nous avons utilisé la technique d'analyse d'image. Cette technique consiste à traiter des images acquises soit par microscopie optique soit par MEB à l'aide d'un logiciel adapté (Image J du N.I.H « National Institutes of Health », USA). La porosité est déterminée pour chaque image en tant que rapport entre l'aire des surfaces noires (représentant les pores) et l'aire totale de l'image [161]

III.2 Caractérisation de la surface revêtue

III.2.1 Mesure de la rugosité de surface

La rugosité de la surface finale joue un rôle très important dans notre application industrielle. Ce facteur dépend principalement de la rugosité surfacique du substrat et des paramètres de l'élaboration des revêtements [30].

Dans ce travail, la mesure de la rugosité a été effectuée à l'aide d'un profilomètre 3D de type AltiSurf 500 d'Altimet muni d'un logiciel Altimap (Figure 39). Ce dispositif permet de fournir, de manière non destructive, des micrographies optiques de surface en 2D et en 3D comme il permet de calculer les paramètres standards de rugosité, de fournir des courbes de profils et de mesurer des hauteurs de marche etc...

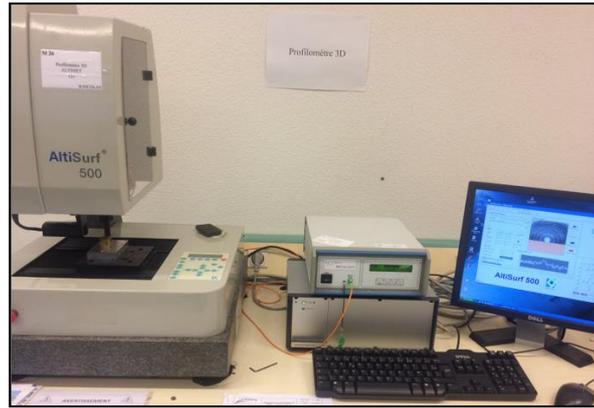


Figure 39. Photographie du profilomètre 3D (LERMPS/Montbéliard)

III.2.2 Energie de surface

La surface d'un matériau caractérise toutes ses performances grâce à ses propriétés spécifiques. L'hydrophobie est l'une des propriétés les plus recherchées pour plusieurs applications. Cette propriété est très intéressante pour notre application de robinetterie. En effet, une surface hydrophobe (non mouillante) est une surface à caractère plus propre et moins salissant qu'une surface classique [162].

La méthode la plus répandue pour caractériser la mouillabilité de la surface est la mesure d'angle de contact [163]. Dans ce travail, la mesure d'angle de contact a été réalisée par la technique de la goutte posée « sessile drop method » à l'aide d'un dispositif de type DIGIDROP Contact Angle Meter (GBX scientific instruments) comme le montre la figure 40.

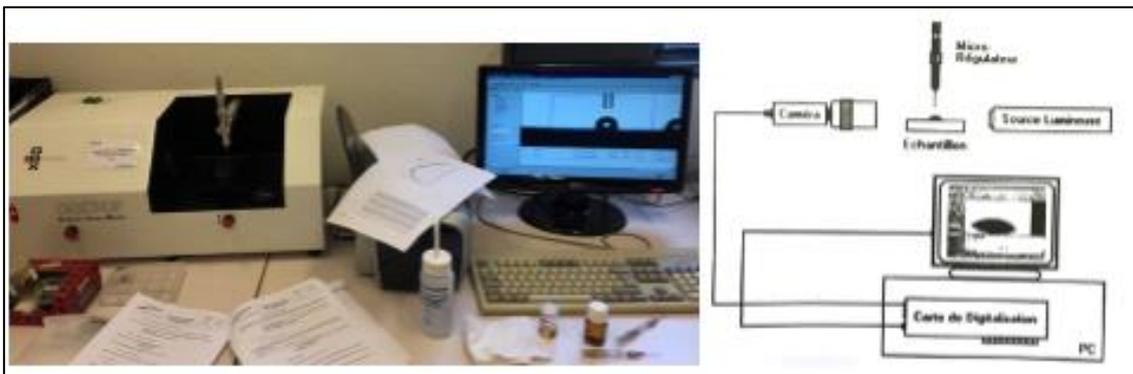


Figure 40. Photographie et principe de l'unité de mesure de l'angle de contact (LERMPS/Montbéliard)

Le principe consiste à déterminer l'angle de contact d'une goutte déposée à la surface de l'échantillon. En fonction des mesures d'angle de contact, deux comportements classiques sont

définis : lorsque l'angle de contact est inférieur à 90°, la surface est considérée comme hydrophile (mouillable). Inversement, la surface est considérée comme hydrophobe (non mouillable) lorsque l'angle de contact est supérieur à 90° [164]. Trois liquides d'essai contenant de l'eau distillée, l' α -bromonaphtalène et de l'éthylène glycol ont été déposées à la surface à l'aide d'une micro-seringue afin de mesurer les valeurs d'angle de contact et de l'énergie de surface selon le modèle d'Owens Wendt [165].

Dans ce modèle, l'énergie de surface totale des liquides et solides est la somme d'une énergie dispersive γ^d et une énergie polaire γ^p tels que :

$$\gamma_L = \gamma_L^d + \gamma_L^p \text{ et } \gamma_S = \gamma_S^d + \gamma_S^p$$

Pour les liquides couramment utilisés, les composantes dispersives et polaires sont données dans le tableau 13.

Tableau 13. Energie de surface des liquides usuels selon le modèle Owens-wendt [165]

Liquide	Tension de surface selon Owen-Wend [mN/m]		
	γ_L	γ_L^d	γ_L^p
Décane	23,4	23,4	0,0
Hexadécane	27,1	27,1	0,0
α -Bromonaphtalène	44,4	44,4	0,0
Ethylèneglycol	48,3	29,3	19,0
Iodure de méthylène	50,8	48,5	2,3
Formamide	58,2	39,5	18,7
Glycérine	63,4	37,0	26,4
Eau	72,8	21,8	51,0

Pour les solides, ces composantes sont calculées à partir des mesures d'angle de contact en utilisant au moins deux liquides dont leurs composantes polaires et dispersives sont connues.

Une régression linéaire est établie sous la forme (Eq.1) :

$$y = ax + b \quad (\text{Eq.1})$$

Les points en x et y se calculent pour chaque liquide selon les formules suivantes (Eq.2) et (Eq.3) :

$$x = \sqrt{(\gamma_L^p / \gamma_L^d)} \quad (\text{Eq.2}) \text{ et } y = \gamma_L \cdot (1 + \cos(\theta)) / 2 \cdot \sqrt{\gamma_L^d} \quad (\text{Eq.3})$$

Cette régression permet d'aboutir directement aux composantes du solide recherchées tels que :

$$\gamma_S^p = a^2 \text{ et } \gamma_S^d = b^2$$

III.2.3 Test de corrosion

Les produits de robinetterie sont exposés à un environnement corrosif. Ils doivent être particulièrement adaptés aux produits corrosifs afin de garantir une longue durée de vie. Puisque la corrosion est un facteur déterminant pour la durée de vie des robinets [166], une évaluation de la résistance à la corrosion a été réalisée dans ce travail au sein de la société SOPAL. Le test d'analyse utilisé est le brouillard salin (Figure 41) suivant la norme ISO10289 [167] pour les revêtements élaborés par projection thermique et la norme NF 077 [168] pour les revêtements élaborés par peinture. Le mode opératoire des essais est adapté suivant la norme NF EN ISO 9227 [169].



Figure 41. Photographie de l'enceinte du brouillard salin (Dycometal SSC400)

Pour les revêtements élaborés par projection thermique, chaque échantillon a été suspendu sur une trame en brouillard salin sous pulvérisation de l'acide acétique pendant 96 heures en aménageant un arrêt de 16 heures à la moitié du traitement sans arrêter le chauffage de la cuve et sans l'ouvrir. La zone d'exposition pour ces expériences était d'environ 1 cm^2 . La température interne de la chambre d'essai était de $35^\circ\text{C} \pm 2$. La concentration en chlorure de sodium était d'environ $50 \text{ g/l} \pm 5$ et l'acide acétique a été ajouté jusqu'à ce que le pH atteigne 3,2.

Les résultats des tests de corrosion ont été évalués selon la norme ISO 10289. Afin de réaliser des analyses de corrosion, deux classes doivent être attribuées à la surface corrodée : premièrement, Rp, une classe de protection, et deuxièmement, RA, une classe d'aspect. Les deux classes représentent un nombre compris entre 0 et 10 en fonction de la zone contenant les défauts (A), comme indiqué dans le tableau 14.

Tableau 14. Les classes d'analyse de la corrosion

Aire des défauts, A (%)	Classes (R _p) ou (R _A)
Pas de défauts	10
0 < A < 0,1	9
0,1 < A < 0,25	8
0,25 < A < 0,5	7
0,5 < A < 1	6
1 < A < 2,5	5
2,5 < A < 5	4
5 < A < 10	3
10 < A < 25	2
25 < A < 50	1
50 < A	0

Le tableau 15 récapitule les types de défauts et leurs classes.

Tableau 15. Classification des types de détériorations sélectionnées

Classes	Types de deteriorations
A	Coloration et / ou changement de couleur dus à la détérioration du revêtement (autres que ceux dus aux produits de corrosion du métal de base)
E	Piqûres superficielles (piqûres de corrosion susceptibles d'atteindre le métal de base)
F	Ecailles
H	Fissures

L'évaluation de la performance est représentée sous la forme suivante en utilisant (Eq.4) :

$$D = RP / RA. \text{ Degré de dégradation. Type de détérioration (Eq.4)}$$

Où le degré de détérioration est : **vs** : très petit ; **s** : petit ; **m** : moyen ; **x** : sévère

Pour les revêtements élaborés par peinture, chaque échantillon a été suspendu sur une trame en brouillard salin sous pulvérisation d'acide acétique pendant 24 heures en aménageant un arrêt de 4 heures à la moitié du traitement sans arrêter le chauffage de la cuve et sans l'ouvrir. Pour ces expériences les pièces exposées étaient des leviers de robinets. La température interne de la chambre d'essai était de $35^{\circ}\text{C} \pm 2$. La concentration en chlorure de sodium était d'environ $50\text{g/l} \pm 5$ et un pH entre 3,2 et 3,5.

Les résultats des tests de corrosion ont été évalués visuellement selon la norme NF077 où une pièce n'est comptée conforme que lorsqu'aucun défaut (à savoir cloques...) n'est présent à sa surface.

III.2.4 Caractérisation Tribologique

Le coefficient de frottement et le taux d'usure sont deux paramètres essentiels pouvant nous renseigner sur le comportement tribologique des matériaux. Ces paramètres ont été évalués à l'aide d'un tribomètre pion-disque (CSM instruments, M27) comme il est représenté dans la figure 42.

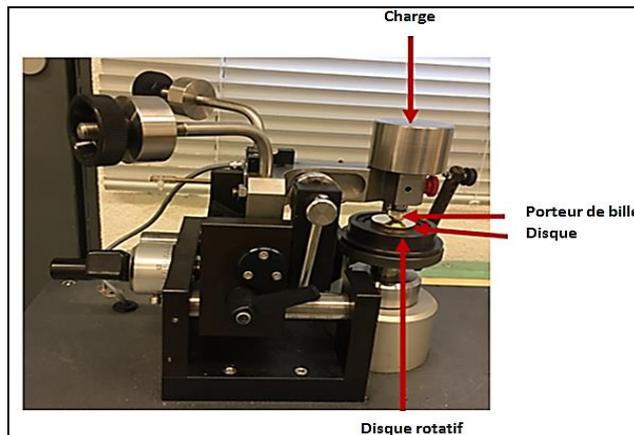


Figure 42. Photographie du tribomètre pion-disque (LERMPS/Montbéliard)

Les conditions expérimentales sont représentées dans le tableau 16.

Tableau 16. Conditions expérimentales du test de frottement

Bille	WC/Co
Charge	5 N
Vitesse	0,1 m/s
Distance de glissement	500 m
Température ; Humidité	19 °C ; 36%

III.2.4.1 Evaluation du coefficient de frottement

L'échantillon sous forme de disque subit un mouvement rotatif tout en étant mis en contact avec un pion (bille) stationnaire sur lequel une charge de compression axiale F_n est appliquée (Figure 43). La vitesse de glissement est maintenue constante et la rotation s'arrête au moment où le pion a parcouru la distance désirée. Le tribomètre est également équipé de deux capteurs permettant la mesure de la force de frottement et l'enregistrement des données du test en temps réel. La force tangentielle F_t est calculée à travers le rayon de la piste R et le coefficient de frottement μ est déduit à partir de cet effort et l'aire du contact apparente A_a :

$$\mu = F_t / F_n \quad (\text{Eq.5}) \quad \text{et} \quad \tau = F_n / A_a \quad (\text{Eq.6})$$

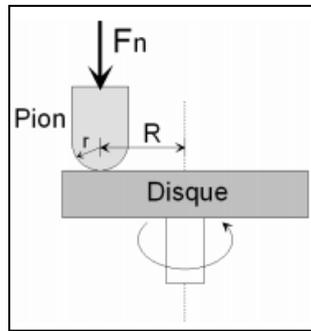


Figure 43. Principe de détermination du coefficient de frottement

III.2.4.2 Evaluation d'usure

Afin de mieux comprendre le comportement tribologique des revêtements, une évaluation de l'usure a été effectuée grâce à un profilomètre 3D à capteur inductif comme décrit précédemment. L'extraction des courbes de profils permet de calculer le volume du creux. Le taux d'usure T est ensuite calculé moyennant la formule suivante (Eq.7) :

$$T = V / (F \cdot d) \quad (\text{Eq.7})$$

T : taux d'usure en $(\text{mm}^3/\text{N} \cdot \text{m})$

V : Volume du creux ($V = 2\pi r$; r est le rayon de la piste) en mm^3

F : Force en N

d : Distance de glissement en m

III.3 Caractérisation mécanique des revêtements

L'adhérence et la microdureté sont deux facteurs importants permettant de nous renseigner sur la qualité des dépôts obtenus. En effet, un revêtement n'est efficace que lorsqu'il adhère bien à la surface. La dureté est la capacité du matériau à résister à une déformation. Pour cela, une étude mécanique a été effectuée pour évaluer ces facteurs.

III.3.1 Etude de l'adhérence mécanique

Les robinets sont soumis à des contraintes mécaniques, particulièrement lors du nettoyage, susceptibles de rayer le revêtement voire l'arracher. Il est alors incontournable d'évaluer l'adhérence des revêtements élaborés. Pour cela, deux techniques ont été utilisées dans cette étude : le test de traction (test de laboratoire) et le test de quadrillage (test industriel).

➤ **Test de traction :** c'est un test destructif très fréquemment utilisé dans le domaine de la projection thermique. Dans cette étude, ce test a été utilisé pour évaluer l'adhérence des revêtements élaborés par APS et HVOF. En effet, le test de traction provoque un détachement au niveau de l'interface revêtement-substrat. Un montage spécifique permet d'effectuer le test de traction selon une norme bien définie (ASTM C633-01) [167]. Ce montage est composé de deux plots de mise en charge et d'un pion de dimensions normalisées (Figure 44). Le revêtement est élaboré sur un côté du pion, lequel est ensuite collé, de part et d'autre, aux deux plots. La colle utilisée est commercialisée sous le référence de FM1000 par la société Cytec limitant potentiellement les effets de diffusion et résistant aux fortes contraintes allant jusqu'à 70 MPa.

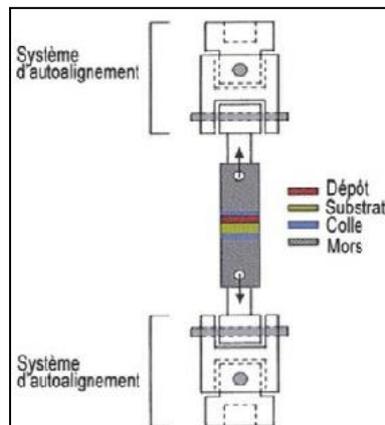


Figure 44. Schéma de principe de mesure de l'adhérence selon la norme ASTM C633-01

Le montage est ensuite placé dans un four pour la polymérisation de la colle ($T= 185^{\circ}\text{C}$, $t= 2$ heures) et inséré, après refroidissement, dans la machine de traction (Figure 45). Une force perpendiculaire et croissante est alors appliquée au montage de manière à provoquer la rupture au niveau de l'interface revêtement-substrat. Pour chaque essai de projection thermique, le test de traction est reproduit sur 5 pions pour avoir une valeur d'adhérence moyenne représentative. Le calcul de l'adhérence (σ_R) du revêtement est effectué en mesurant la force F pour laquelle une rupture au niveau de l'interface revêtement-substrat est provoquée.

Cette adhérence, exprimée en MPa, est déterminée par la formule suivante (Eq.8) :

$$\sigma R = \frac{F}{S} \quad (\text{Eq.8})$$

où S représente l'aire de contact du pion au niveau de la face de la rupture $S=2\pi r^2$; r est le rayon du pion.

Un ensemble de précautions doivent être prises en considération pour limiter les problèmes d'alignement du système pouvant engendrer une contrainte en cisaillement et non en traction [170] [171]. Egalement, la résistance à la rupture de la colle employée doit être supérieure à celle du dépôt/substrat sinon la rupture sera provoquée au niveau de la colle et non à l'interface.



Figure 45. Photographie de l'unité de mesure de l'adhérence (LERMPS/Sevenans)

- **Test de quadrillage :** ce test a été effectué conformément à la norme ISO 2409-2013 [172] pour les revêtements obtenus par flamme et par peinture. Le test est reproduit à trois endroits différents sur la surface du dépôt à l'aide d'une pastille de carbure de tungstène (Figure 46).

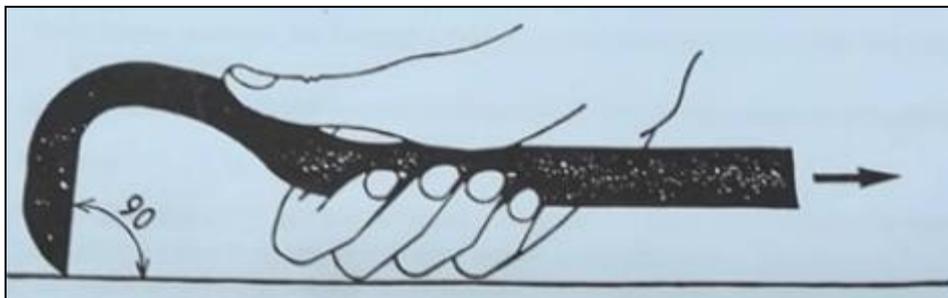


Figure 46. Schéma de principe du test de quadrillage [172]

Le quadrillage couvre une surface de 15 mm² et doit être porté par le burin parallèlement à la surface. La grille est recouverte d'un ruban adhésif (réf.8705 B), qui a ensuite été retiré manuellement. A l'issue de l'essai, un contrôle visuel doit être effectué conformément à la norme.

La classe d'adhérence est évaluée comme suit (Figure 47) :

- 0 lorsque la surface des incisions est parfaitement lisse et qu'aucun carré ne s'est enlevé (excellente adhérence) ;
- 1 lorsque le revêtement s'est détaché au niveau de l'intersection des incisions (bonne adhérence) ;
- 2 lorsque le revêtement s'est détaché le long des incisions et / ou à leurs intersections (bonne adhérence) ;
- 3 lorsque le revêtement s'est partiellement ou totalement détaché le long des incisions et / ou des carrés se sont partiellement ou totalement détachés (mauvaise adhérence) ;
- 4 lorsque de larges bandes de revêtement se sont détachées le long des incisions et / ou des carrés se sont partiellement ou totalement enlevés (mauvaise adhérence) ;
- 5 pour tout autre type de détachement qui ne peut pas être classifié dans la classe 4 (très mauvaise adhérence)

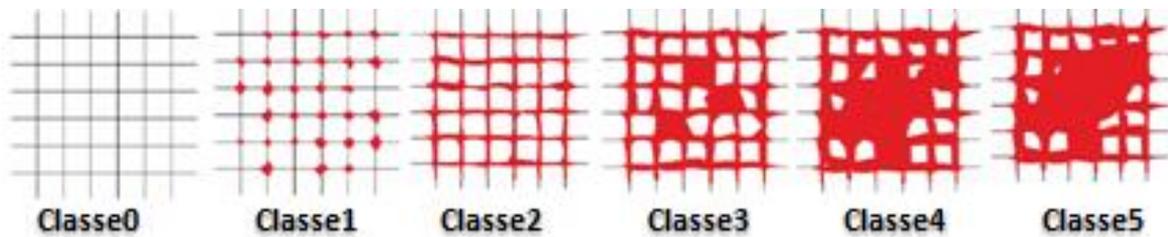


Figure 47. Les classes d'évaluation de l'essai de quadrillage [172]

III.3.2 Identification de la microdureté

La micro-indentation est une technique permettant d'enregistrer en continu des efforts (F) et des profondeurs de pénétration (h) d'un indenteur avec une excellente résolution, sur un cycle complet de mise en charge et décharge.

Il existe différentes méthodes de mesure de la microdureté suivant la forme du pénétrateur. Dans ce travail, Un appareil de modèle LEICA et de référence (M09) a été utilisé (Figure 48). Nous nous sommes intéressés à la dureté Vickers. En effet, l'essai Vickers consiste à appliquer une charge F (Newton) sur une pyramide à base carrée en diamant d'angle au sommet 136°, à maintenir la pression pendant 15 s puis à mesurer la diagonale d (mm). La dureté Vickers Hv

en MPa est le rapport de l'effort appliqué (F) par l'aire (S) de l'empreinte de diagonale (d). Elle est calculée selon la formule suivante (Eq.9) :

$$\frac{F}{S} * 0.102 = \frac{2 * 0.102 * F * \sin\left(\frac{136}{2}\right)}{d^2} = 1.8544 * 0.102 * \frac{F}{d^2} \quad (\text{Eq.9})$$



Figure 48. Dispositif de mesure de la microdureté (LERMPS/Sevenans)

IV. Synthèse

Ce chapitre présente les différents matériaux, techniques de caractérisation physicochimiques, de surface et mécaniques et également les paramètres expérimentaux utilisés dans ce travail. Ceci permettra d'évaluer les propriétés et l'efficacité des différents revêtements que nous avons élaborés.

Les chapitres suivants présentent les résultats obtenus pour les deux techniques de revêtement : la projection thermique et la pulvérisation pneumatique.

CHAPITRE III : Développement et caractérisation des revêtements par voie sèche

I. Introduction

La projection thermique est l'une des méthodes les plus connues pour l'élaboration des revêtements. Elle consiste à projeter différents types de matériaux sur la surface d'un substrat. Le choix de la forme et la nature du substrat ne constitue pas une limite dans la projection thermique. Cette méthode est fréquemment choisie afin d'améliorer les propriétés mécaniques et chimiques d'un matériau à savoir la dureté, la résistance mécanique et la résistance à la corrosion. Cependant, afin d'avoir un revêtement fonctionnel, plusieurs paramètres de projection thermique interviennent à savoir les débits de gaz, la distance de projection, la vitesse de la torche, le nombre de passe et surtout la composition chimique et la distribution granulométrique de la poudre à projeter. En effet, la projection des particules très fines ($<20\mu\text{m}$) risque de les volatiliser et la projection des particules très grandes ($>100\mu\text{m}$) risque de provoquer des in-fondus et des inclusions dans le revêtement. Une optimisation de tous ces paramètres est nécessaire pour réussir la phase de projection thermique. Le mode opératoire ainsi que les conditions expérimentales ont été décrits dans le chapitre II.

Dans ce chapitre, nous traitons alors l'élaboration et la caractérisation des revêtements sur des substrats en laiton par la méthode de la projection thermique. Différents types de revêtements ont été élaborés par différentes techniques de projection thermique telles que la projection plasma (APS), la projection à la flamme haute vitesse (HVOF) et la projection à la flamme simple.

II. Projection thermique par plasma (APS)

Cette partie de thèse concerne la réalisation des dépôts de composites à base d'alumine et de titane par un procédé de projection plasma (APS).

II.1 Elaboration des revêtements (APS)

Des dépôts de composites Alumine (Al_2O_3)- Titane (TiO_2) avec différents pourcentages en TiO_2 (3%, 13% et 40%) ont été élaborés par la technique de projection thermique (APS) selon les paramètres décrits dans le chapitre II. La torche de plasma est montée sur un robot programmé pour réaliser les passes de projection de la poudre sur la surface du substrat en laiton.

II.2 Observations macroscopiques

L'examen à l'œil nu des dépôts, comme le montre la figure 49, permet d'observer un problème d'adhérence mécanique sur toute la surface du substrat. Cela est dû bien évidemment à l'absence de prétraitement de la surface par la méthode de sablage avant la projection thermique. Cette étape est primordiale afin d'assurer l'accrochage mécanique et physique des particules de la poudre projetée.

Les dépôts de composite Alumine–Titane avec différents pourcentages de Titane (3%,13% et 40%), obtenus par la projection thermique (APS), sont présentés dans la figure 50. L'examen macroscopique permet d'observer une bonne homogénéité sur toutes les surfaces des substrats en laiton. Les revêtements obtenus possèdent une rugosité importante. Ils ont subi alors un polissage mécanique afin d'obtenir une surface lisse puisque nous nous intéressons dans cette étude à l'élaboration des dépôts possédant un bel aspect esthétique et décoratif. En revanche, la technique de polissage mécanique à l'aide des papiers abrasifs ou à l'aide d'autres moyens disposés à la société SOPAL s'avère très compliquée. En effet, lors de cette étape, nous avons rencontré des problèmes de détachement de la matière et nous n'avons pas réussi à avoir une surface lisse et homogène. C'est pourquoi, nous avons développé des revêtements avec la méthode de la projection à la flamme (HVOF) et la flamme simple, qui seront exposées dans les paragraphes suivants.



Figure 49. Problèmes d'adhérence mécanique des revêtements céramiques dus à l'absence de préparation de la surface avant la projection thermique



Figure 50. Photographies des revêtements composite Alumine-Titane obtenus par (APS)

III. Projection thermique à la Flamme Haute Vitesse (HVOF)

Cette partie présente les principaux résultats obtenus par la technique de projection HVOF pour la réalisation de revêtements en alliage de nickel (NiCrBSi) et en acier inox (316L).

Une étude approfondie sur la caractérisation physique et mécanique de ces dépôts est menée en conclusions.

III.1 Développement des revêtements HVOF

Des dépôts en NiCrBSi et en inox 316L ont été élaborés à l'aide de la projection thermique en utilisant une torche de projection HVOF selon les conditions expérimentales décrites dans le chapitre II. Cette opération a été effectuée par des nombreux balayages pour répartir la poudre projetée par la flamme sur la totalité de la surface du substrat en laiton. Le nombre de passes de la torche pendant la projection des particules de la poudre détermine l'épaisseur du revêtement. Avant que nous procédions à la réalisation des dépôts par la torche HVOF, une caractérisation physique des poudres de NiCrBSi et de l'inox 316L a été réalisée. L'observation microscopique à balayage et la distribution granulométrique sont présentés dans la figure 51.

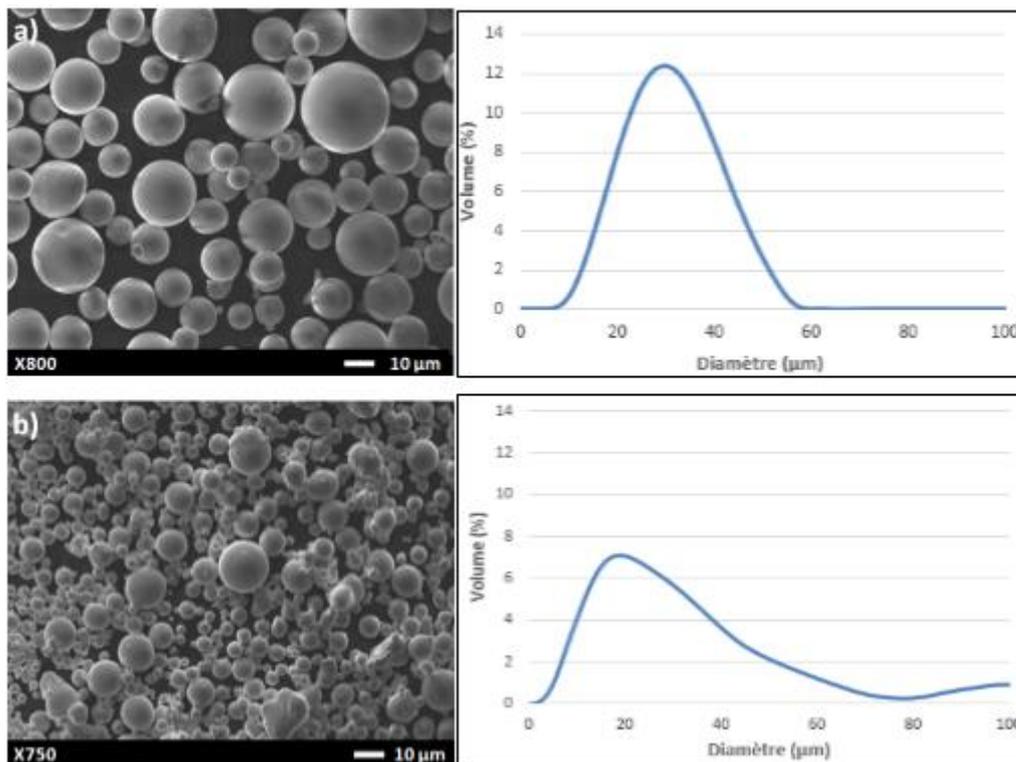


Figure 51. Morphologie des grains et distribution granulométrique des particules de la poudre NiCrBSi (a) et acier de l'inox 316L (b)

Les observations au microscope électronique à balayage permettent de visualiser la morphologie des grains de la poudre de NiCrBSi et de la poudre inox 316L qui apparaissent constitués de fines particules sphériques. Le diamètre des particules de la poudre NiCrBSi (Figure 51 (a)) est compris entre 10 μm et 60 μm . Alors que pour celui de la poudre de l'acier inox (Figure 51 (b)), il est compris entre 5 μm et 70 μm .

La distribution granulométrique des poudres de NiCrBSi et de l'inox 316L est monomodale avec un diamètre moyen de particules : $d_{0,5}$ (moyen) de 25 μm pour la poudre NiCrBSi et un diamètre moyen de particules : $d_{0,5}$ (moyen) de 17 μm pour la poudre de l'acier inox.

III.2 Caractérisation physico-chimique des revêtements

Afin d'évaluer l'efficacité des revêtements HVOF élaborés, plusieurs techniques de caractérisation physico-chimiques ont été utilisées à savoir la Microscopie Electronique à Balayage (MEB), la mesure de l'adhérence mécanique, la mesure de la rugosité de la surface et de la porosité, l'évaluation de la résistance à la corrosion et de la mouillabilité de la surface.

III.2.1 Observations macroscopiques

L'examen macroscopique, présenté dans la figure 52, permet d'observer une bonne homogénéité des dépôts HVOF. Ils sont bien répartis sur toute la surface du substrat en laiton (Figure 52 (a) et (b)). Après la projection thermique HVOF, les revêtements présentent une certaine rugosité. Cette dernière peut être bénéfique pour certaines applications telles que l'application biomédicale. Cependant, dans notre cas, l'objectif industriel est d'obtenir des surfaces lisses et brillantes. Par conséquent, un polissage mécanique est nécessaire pour réduire au maximum voire éliminer cette rugosité. Les surfaces des dépôts obtenues (Figure 52 (c) et (d)) après l'étape de polissage sont lisses, homogènes, brillantes et elles ont un effet poli-miroir.

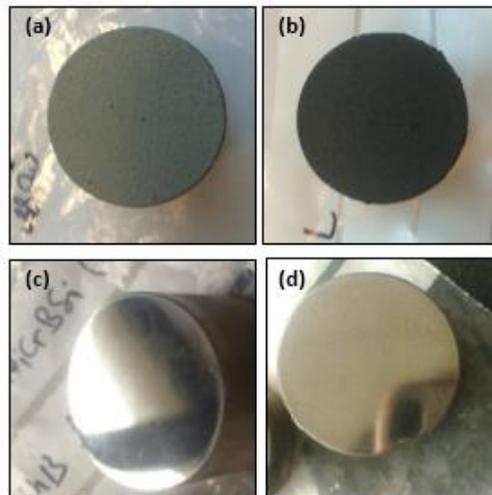


Figure 52. Photographie des dépôts HVOF de NiCrBSi et des dépôts de l'inox 316L avant (a) ; (b) et après (c) ; (d) polissage, respectivement.

III.2.2 Observations microscopiques (MEB)

Les images MEB des dépôts HVOF réalisés à partir des composés métalliques (NiCrBSi) et l'acier inoxydable (316L), avant et après le polissage, sont présentées sur la figure 52. L'observation de la surface des échantillons révèle une microstructure lamellaire caractéristique des revêtements obtenus par projection thermique. Avant l'étape de polissage (Figure 53 (a) et (b)), la surface est rugueuse avec présence de pores et de particules semi-fondues et autres non fondues de différentes formes. Après le polissage (Figure 53 (c) et (d)), les surfaces des échantillons ne sont plus rugueuses et présentent une microstructure homogène avec la présence de quelques pores. Aucune différence significative n'a pu être constatée entre les deux revêtements et aucune fissuration n'a été observée. En effet, la présence des pores peut être liée aux débits de l'oxygène et du carburant [173]. Un taux de porosité faible est toujours demandé afin d'avoir de bonnes performances mécaniques et chimiques.

La présence des particules semi fondues et non fondues dans les revêtements de projection thermique correspondent à des particules qui ne fondaient pas au cours du processus de pulvérisation. Cela peut être lié à la basse température de la flamme [174].

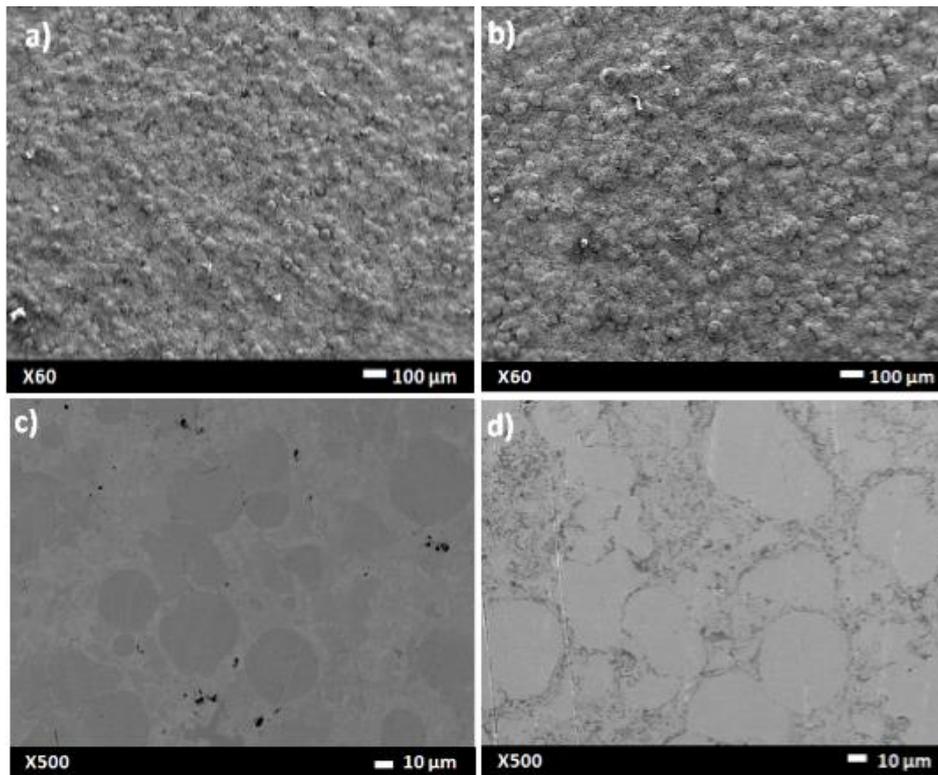


Figure 53. Observations MEB à la surface des revêtements HVOF de NiCrBSi et de l'inox 316L avant le polissage : (a) ; (b) et après le polissage (c) et (d), respectivement

L'interface entre les dépôts HVOF et le substrat en laiton a été observée par microscopie électronique à balayage (MEB). Les coupes transversales de tous les dépôts de NiCrBSi et de l'inox 316L présentent de façon générale une structure relativement dense (Figures 54).

Les deux dépôts sont en contact intime avec le substrat en laiton. Le revêtement en inox 316 L (Figure 54 (b)) est moins épais que celui du NiCrBSi (Figure 54 (a)). Ceci peut être dû au nombre de passes effectués par le pistolet de projection.

Les valeurs moyennes des épaisseurs des deux revêtements sont présentées dans le tableau 17.

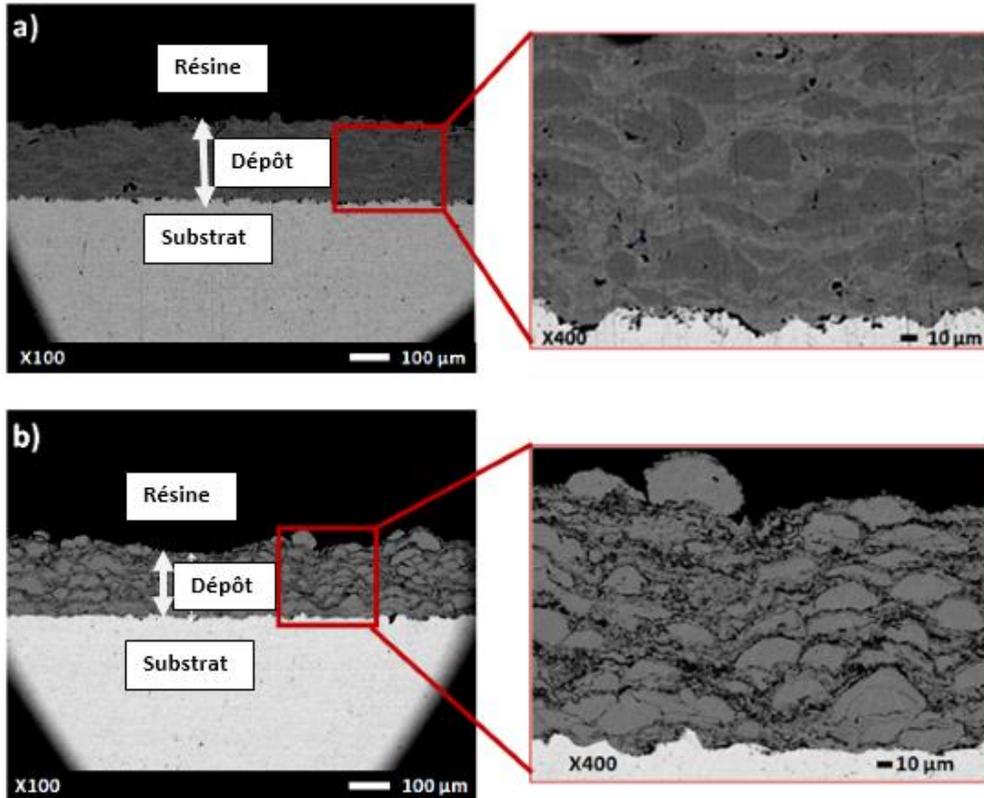


Figure 54. Observations MEB des coupes transversales des revêtements HVOF : (a) NiCrBSi ; (b) Inox 316L.

Tableau 17. Epaisseurs des revêtements HVOF

Revêtements	Nombre de passes	Epaisseurs (μm)
NiCrBSi	10	$195^{\pm 12,5}$
316L SS	7	$158,5^{\pm 24}$

Les observations microscopiques MEB des revêtements NiCrBSi et Inox 316 L permettent de constater la présence de deux phases différentes : une phase grise claire (A) et une autre grise foncée (B). La phase sombre peut inclure des oxydes formés au cours du processus de projection HVOF. Les analyses EDS (Figure 55) confirment la présence d'un taux d'oxygène dans la phase grise foncée (B) pour chacun des revêtements.

De plus, le taux d'oxygène dans le revêtement inox 316 L est plus important que dans le revêtement en NiCrBSi. Dans des études antérieures, la présence d'oxydes était associée à deux facteurs. Le premier concerne une température de flamme plus élevée, qui peut favoriser une microstructure lamellaire, mais augmente les quantités d'oxydes. Le second facteur est lié à la nature du gaz de refroidissement adapté [175]. Dans ce travail, l'air utilisé peut contribuer à l'augmentation du niveau d'oxydes dans les deux revêtements pendant la projection thermique. D'autres auteurs ont estimé que le niveau d'oxydation peut être associé à la taille des particules de la poudre et au choix de la distance de projection [176] [177].

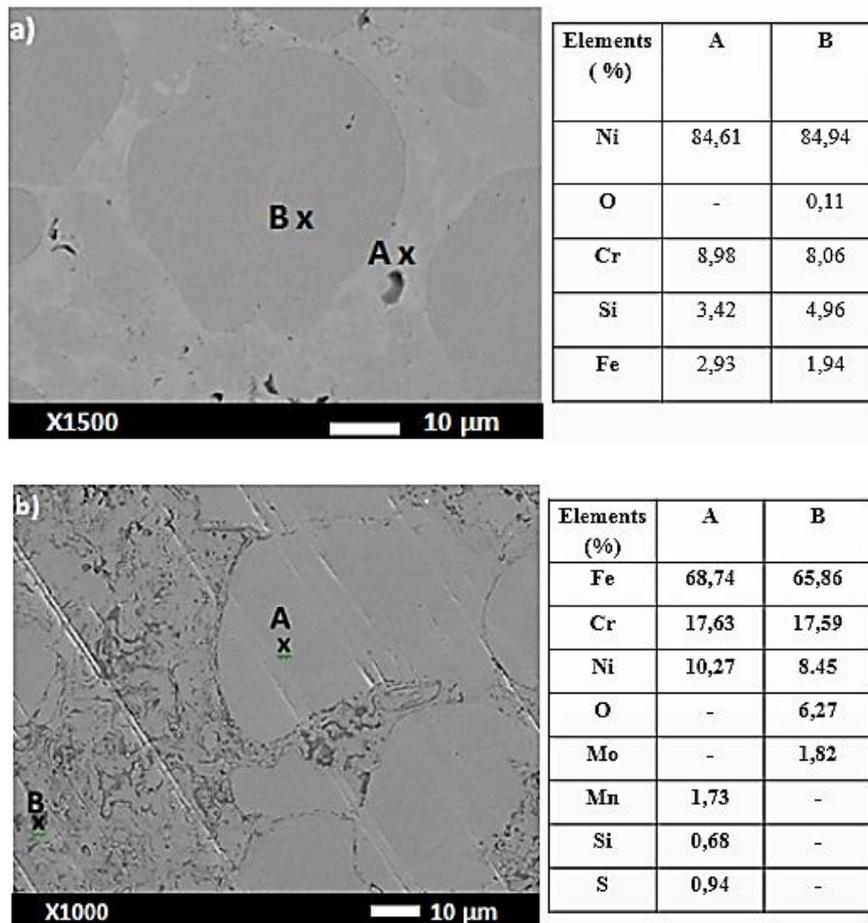


Figure 55. Analyses EDS des revêtements HVOF : (a) NiCrBSi ; (b) 316L SS.

III.2.3 Porosité

La porosité a été évaluée à la surface et au niveau de la coupe transversale des deux revêtements en utilisant la méthode d'analyse d'image. La figure 57 présente des images optiques de surface et en coupe transversale des revêtements en NiCrBSi et en acier inox 316L. Les régions sombres correspondent à des pores sous différentes formes.

À l'aide d'une observation microscopique, une évaluation quantitative de la porosité a été effectuée. Les valeurs de la porosité moyenne à la surface et au niveau de la section des revêtements en NiCrBSi et en acier 316L sont présentées sur la figure 56. Les résultats obtenus montrent que, pour chaque revêtement HVOF, la porosité était plus évidente au niveau de la section qu'au niveau de la surface. De plus, au niveau de la section du revêtement en acier inox 316L, la valeur de porosité moyenne est la plus élevée ($1,7\% \pm 0,9$). L'augmentation de la porosité dans cet échantillon peut être liée à la microstructure du revêtement inox 316L, constitué principalement de particules sphériques, pouvant être des particules non fondues. En effet, ces particules ne pourraient pas adhérer à la surface pour créer une couche continue, en raison de leur température plus basse. La porosité peut être générée pendant le processus de projection entre les particules non fondues, ce qui est en accord raisonnable avec Zhang et Desai [178]. Par conséquent, une plus faible porosité dans l'échantillon de NiCrBSi constitue potentiellement une option intéressante pour l'élaboration de revêtements aux propriétés prometteuses dans les environnements industriels, en particulier dans les applications anticorrosives. En fait, les pores peuvent fournir un chemin pour la pénétration d'agents corrosifs [179]. Ceci peut être bénéfique pour certaines applications, par exemple dans les implants biomédicaux, où une structure poreuse permet la croissance osseuse dans l'implant [180].

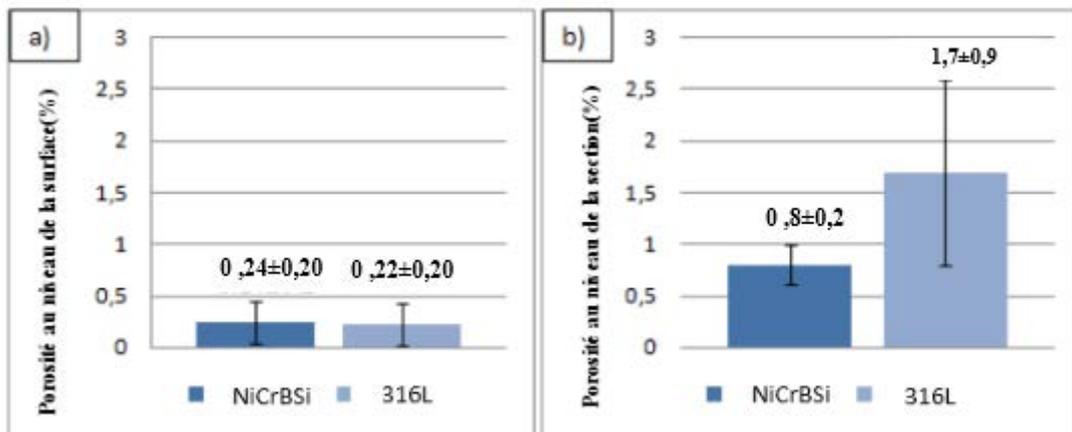


Figure 56. Mesures de la porosité des revêtements de NiCrBSi et de l'inox 316L en surface (a) et en coupe transversale (b).

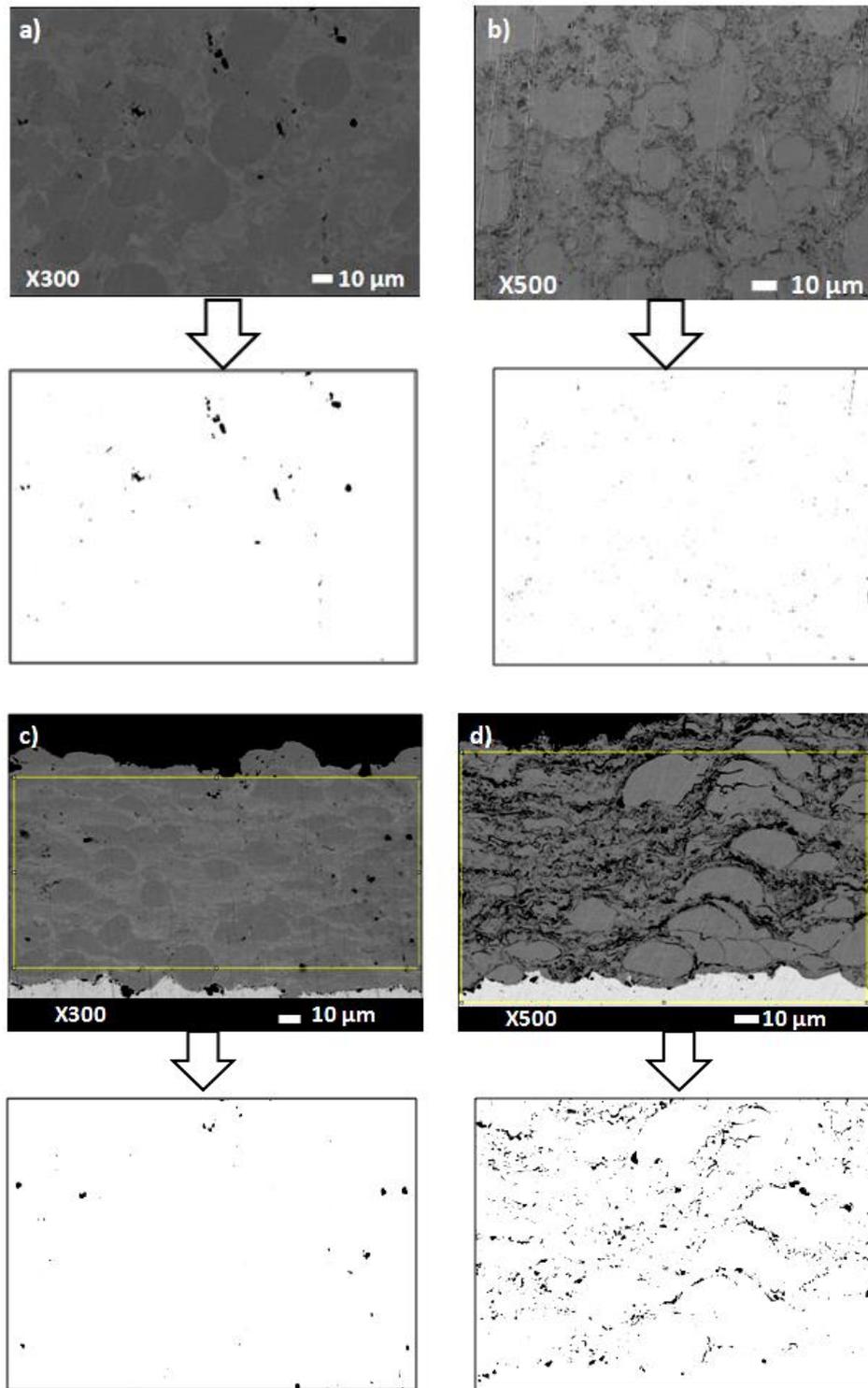


Figure 57. Image optique des revêtements NiCrBSi et inox 316L au niveau : de la surface (a) ; (b) et de la section : (c) ; (d), respectivement.

III.3 Etude de la surface des revêtements

III.3.1 Rugosité surfacique

Les valeurs de la rugosité de surface et les profils topographiques pour le substrat en laiton non revêtu, ainsi que pour les revêtements de NiCrBSi et de l'acier inoxydable 316L, sont

présentées dans les figures 58 et 59, respectivement. L'analyse de la rugosité moyenne de la surface du substrat en laiton non revêtu montre que l'opération de sablage augmente considérablement la rugosité de la surface (Figure 58).

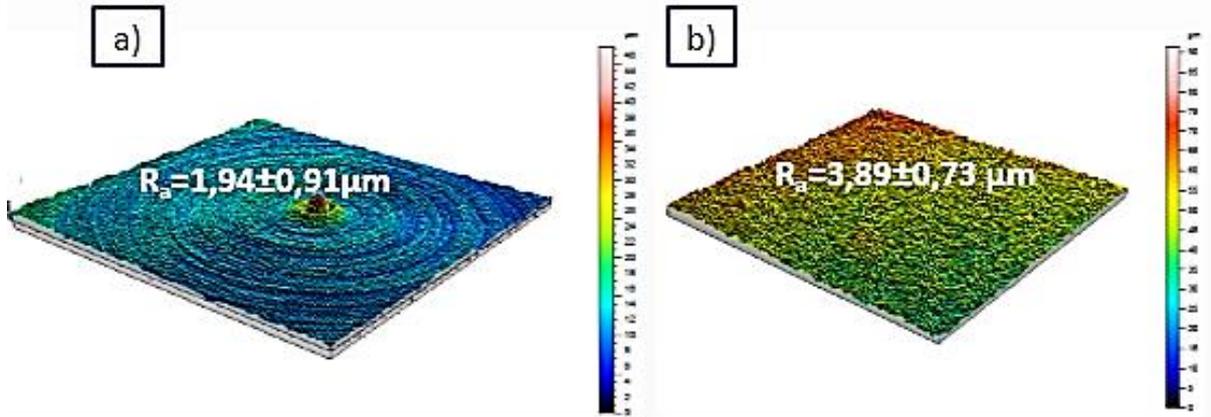


Figure 58. Analyse de la rugosité de surface du substrat en laiton non revêtu :
(a) substrat brut ; (b) substrat brut sablé.

Les diagrammes présentés dans la figure 59 illustrent la variation de la rugosité de la surface après la projection thermique. L'analyse permet de constater d'une part que la rugosité enregistre un saut après la projection thermique pour les deux dépôts (Figure 59 (a) et (b)) et d'autre part que les valeurs de rugosité après le polissage mécanique diminuent de manière significative pour les deux types de dépôts HVOF (Figure 59 (c) et (d)). Ces résultats sont en bon accord avec ceux trouvés par Cirolini et al.[181] et Knotek et al. [182]. Les résultats de ces études montrent que la rugosité de la surface du revêtement était supérieure à celle du substrat. Houdkova et al. [183] et Rodriguez et al.[184] ont trouvé des valeurs de rugosité de surface similaires à celles obtenues dans cette étude pour un revêtement en NiCrBSi sur des substrats en acier au carbone ($6,72 \mu\text{m} \pm 0,95$) et un revêtement en inox 316L sur des substrats en alliage de magnésium ($7,5 \mu\text{m} \pm 1,5$), respectivement.

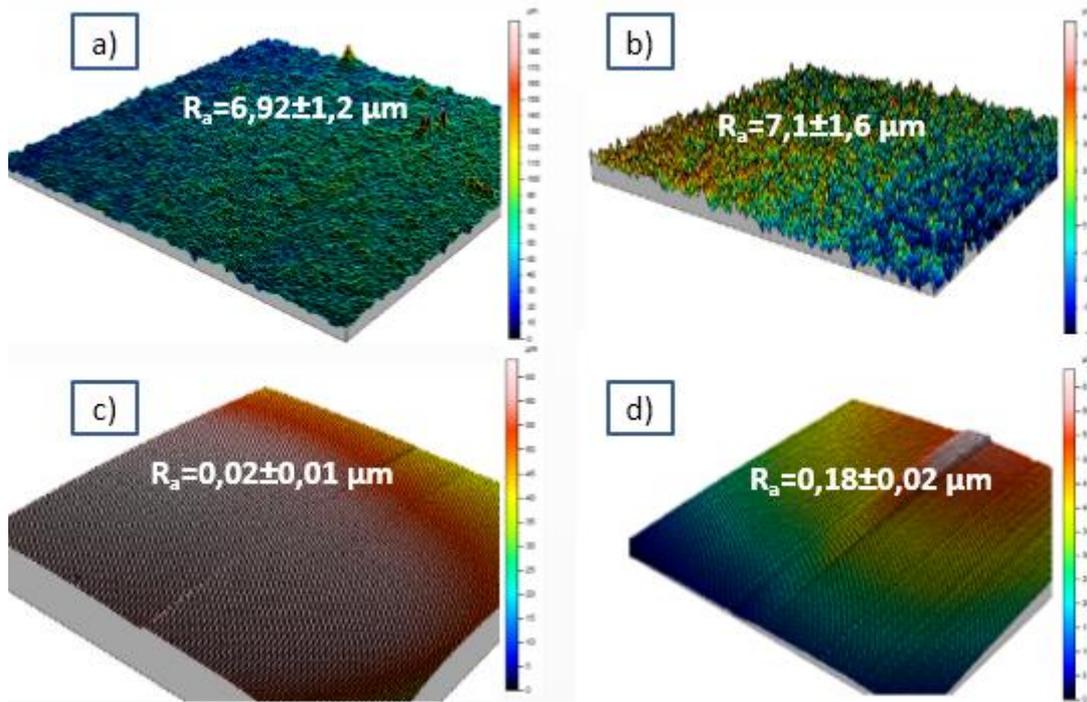


Figure 59. Analyse de la rugosité de surface du revêtement NiCrBSi et inox 316L: avant (a); (b) et après: (c); (d) polissage, respectivement.

De plus, les résultats expérimentaux indiquent que la rugosité de surface du revêtement en acier inoxydable 316L est plus importante que celle du revêtement en NiCrBSi. Selon les observations microscopiques, il peut être suggéré que la présence de particules non fondues peut affecter les propriétés physiques de surface des revêtements HVOF 316L à savoir la rugosité. Ceci est soutenu par une étude précédente [185].

La comparaison des résultats de la rugosité de surface des revêtements polis avec ceux rapportés par Serres et al. [186], pour un revêtement pulvérisé au plasma dans une application écologique, ont montré une rugosité de surface polie de $0,2 \mu\text{m}$. Cette valeur est supérieure à celle obtenue pour les deux revêtements élaborés dans cette étude.

Ces résultats seront pertinents pour des applications industrielles spécifiques du laiton revêtu en NiCrBSi et en acier inox 316L, où la rugosité de la surface est l'un des paramètres majeurs influant les propriétés chimiques et mécaniques du revêtement.

III.3.2 Tension de surface

Pour notre application de robinetterie, la mouillabilité de la surface est une propriété intéressante. Nous cherchons à avoir une surface non mouillante dite aussi hydrophobe. En effet, cela empêche les gouttes d'eau ou même les contaminants organiques comme l'huile d'adhérer à la surface et de laisser par conséquent des empreintes qui peuvent gêner l'aspect décoratif de la surface. Pour ce faire, une évaluation de l'énergie de surface a été effectuée par

la mesure des angles de contact comme décrit dans le chapitre précédent. Les résultats sont présentés dans le tableau 18.

Tableau 18. Mesures de l'angle de contact et des énergies de surface totales du laiton, des revêtements électrolytiques (SOPAL) et des revêtements HVOF de NiCrBSi et de l'inox 316L.

Matériau	Angles de contact, θ (°)			Energie de surface (mN/m)		
	H ₂ O (eau)	C ₂ H ₆ O ₂ (ethylene-glycol)	C ₁₀ H ₇ Br (α -bromonaphthalene)	γ_s^P	γ_s^D	γ_s^T
Laiton	80,20±2,10	73,90±3,40	21,94±3,70	2,94	32,76	35,70
Ni/Cr (SOPAL)	97,61±4,01	70,45±0,13	34,67±3,02	0,21	34,73	34,94
Inox 316L	95,11±3,63	68,89±3,82	40,34±5,51	0,67	32,46	33,13
NiCrBSi	91,04±4,35	70,93±4,60	41,49±3,28	1,43	30,54	31,97

Les deux revêtements HVOF de NiCrBSi et d'inox 316L possèdent une énergie de surface inférieure à celle du revêtement électrolytique Ni/Cr (SOPAL).

III.3.3 Résistance à la corrosion

Les aspects de surface des revêtements de NiCrBSi et de l'acier inox 316L après le contact avec la solution de brouillard salin sont présentés dans la figure 60. Aucun défaut significatif n'a été observé pour le revêtement de NiCrBSi, à l'exception de légères taches. La surface du revêtement en acier inoxydable 316L a montré la présence d'une oxydation. Selon la classe d'analyse de corrosion, présentée dans le chapitre précédent, le revêtement HVOF est conforme aux exigences de la norme s'il fait partie de la classe 'C9'. Cette classe concerne l'oxydation, qui ne dépasse pas 0,1%.

Le tableau 19 résume les résultats obtenus à partir des surfaces des revêtements NiCrBSi et inox 316L après immersion dans une solution de brouillard salin. Les résultats de corrosion obtenus pour l'inox 316L peuvent être liés à la présence de plus de défauts dans ce revêtement à partir duquel la corrosion a été initiée, puis accélérée le long des voies formées par les pores. La rugosité et l'épaisseur de la surface sont deux paramètres clés pouvant influencer énormément la résistance à la corrosion des revêtements.

Bandeira et al. [185] ont étudié les effets de l'épaisseur et de la rugosité des revêtements PANI sur la corrosion de l'alliage d'aluminium. Ils ont constaté que les revêtements d'épaisseur intermédiaire et de faible rugosité superficielle présentent de meilleures performances de corrosion. En effet, lorsque le revêtement est fin, la solution corrosive est proche de l'interface substrat/revêtement. Ainsi, la relation entre l'épaisseur et la résistance à la corrosion est

évidente. De même, lorsque la rugosité de la surface est élevée, cela affecte les voies d'accès à l'interface substrat/revêtement. C'est la raison pour laquelle le revêtement de NiCrBSi présente une meilleure résistance à la corrosion que le revêtement en acier inoxydable 316L. En effet, le 316L est plus mince et plus rugueux que le revêtement NiCrBSi. De plus, sa porosité est plus élevée, ce qui suggère qu'une solution corrosive est plus absorbée dans le revêtement en acier inoxydable 316L. Ceci peut être déduit de la diminution de la protection contre la corrosion observée.

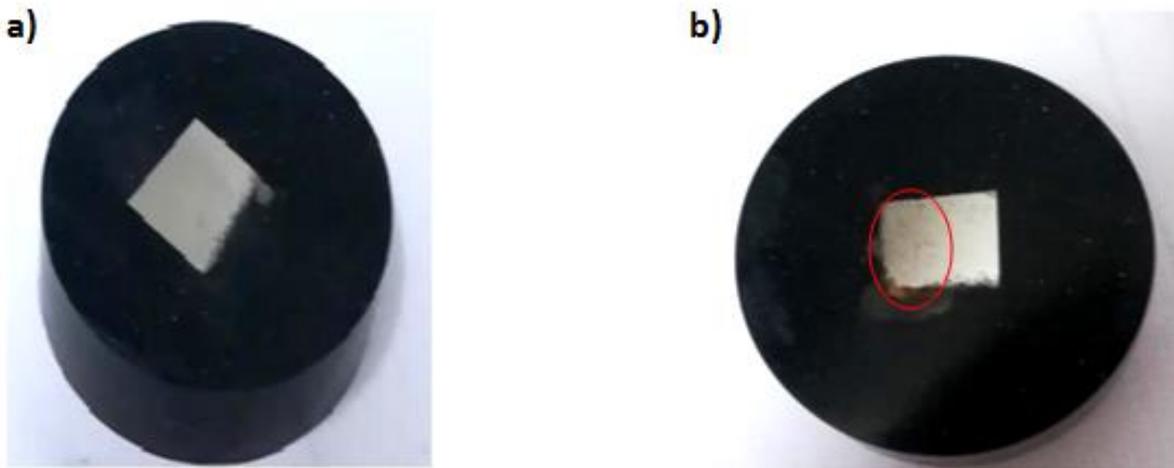


Figure 60. Photographies de la surface prises après le test de corrosion : (a) Revêtement de NiCrBSi ; (b) Revêtement de l'inox 316L.

Tableau 19. Résultats obtenus des revêtements en NiCrBSi et en acier inoxydable 316L après les essais de corrosion.

Revêtements	Classe	Types de détérioration	Degré de détérioration	Performance	Résultats
NiCrBSi	C9	A	vs	10/9 vs A	Conforme
316L	C5	A	m	5/5 m A	Non conforme

III.4 Caractérisation mécanique

III.4.1 Adhérence mécanique

Les valeurs de la résistance à la traction présentées dans la figure 61 varient entre 45 et 70 MPa. La résistance à la traction de la colle est plus importante que celles des revêtements HVOF de NiCrBSi et de l'acier inox 316 L. En comparant la résistance à l'arrachement mécanique des

deux dépôts HVOF élaborés, nous remarquons que les échantillons revêtus en acier inox 316 L résistent mieux à la traction que les échantillons revêtus en NiCrBSi.

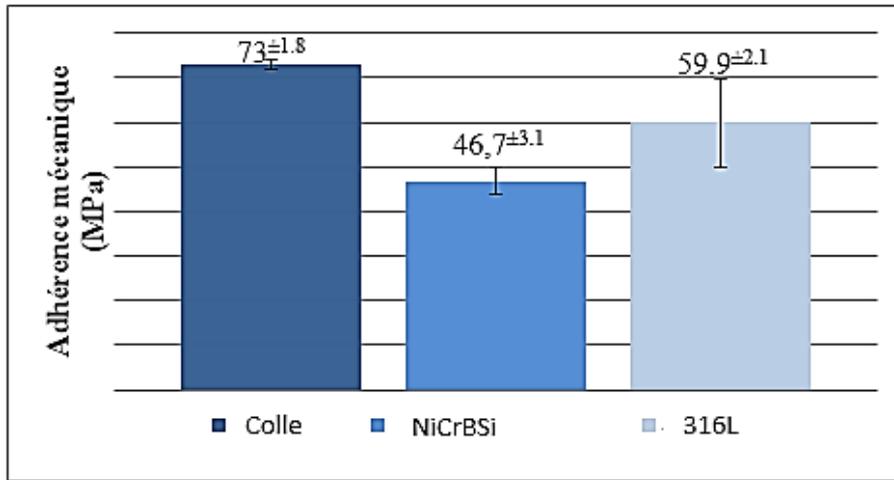


Figure 61. Adhérence mécanique des revêtements HVOF de NiCrBSi et de l'inox 316L

Il est connu que l'adhérence est l'une des propriétés mécaniques essentielles pouvant affecter l'efficacité d'un revêtement. Dans cette étude, la force de liaison des deux revêtements HVOF était toujours suffisante comparée à d'autres résultats, par exemple. ceux rapportés par Dobler et al.[187] et Zeng et al.[188].

III.4.2 Microdureté

Des essais Vickers ont été réalisés sur chaque échantillon sous une charge constante 500 g identifiée $HV_{0,5}$. La figure 62 permet de visualiser la réponse du matériau à l'effort de pression de l'indenteur. Nous remarquons que la microdureté des dépôts de NiCrBSi de valeur moyenne $643,14 \pm 29 HV_{0,5}$ est beaucoup plus importante que celle de l'acier inox 316L de valeur moyenne de dureté égale à $469,13 \pm 23 HV_{0,5}$. Bien qu'il soit connu qu'une augmentation d'oxydes entraîne une augmentation de la microdureté du revêtement, les valeurs obtenues montrent qu'il n'existe pas de corrélation entre la teneur en oxygène et la microdureté. Les résultats de Dobler et al.[187] avec le revêtement en acier inoxydable 316L obtenu par le procédé HVOF confirment aussi cette constatation.

La valeur de la microdureté du revêtement en NiCrBSi obtenue dans notre travail est en accord avec la microdureté des dépôts APS obtenu par l'auteur [189]. De plus, les valeurs de la dureté obtenus pour les dépôts HVOF dans notre étude sont plus élevées que les valeurs de la microdureté du revêtement composite NiCrBSi- Fe_2O_3 pulvérisé au HVOF [190] et de même plus élevées de celles du composite NiCrBSi-graphite projeté au plasma [191].

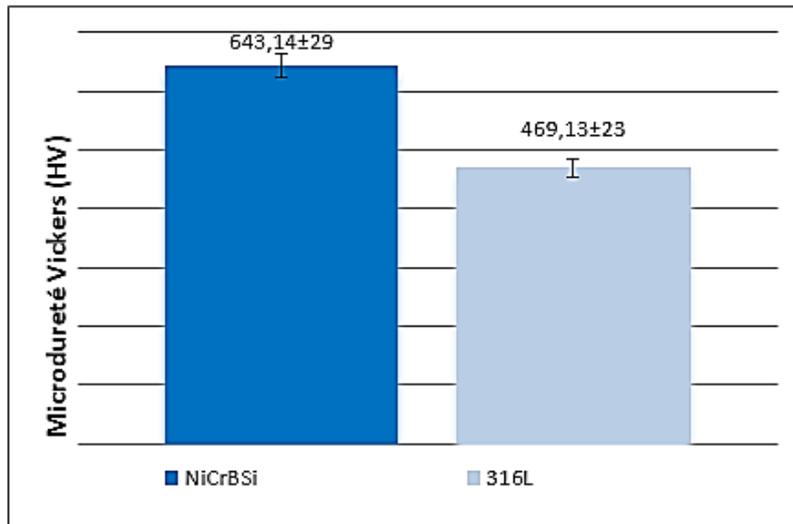


Figure 62. Mesures de la microdureté au niveau de la coupe transversale des revêtements en NiCrBSi et en inox 316L.

IV. Projection thermique à la flamme simple

IV.1 Elaboration des revêtements à la flamme simple

Des dépôts en Poly-Ether-Ether-Ketone (PEEK) ont été élaborés à l'aide d'un pistolet de projection à la flamme simple selon les conditions expérimentales décrites dans le chapitre II. La torche est toujours montée sur un robot programmé pour réaliser les passes de projection de la poudre sur la surface du substrat en laiton.

Avant de procéder à la projection, la morphologie ainsi que la distribution granulométrique des particules ont été étudiées et présentées dans la figure 63.

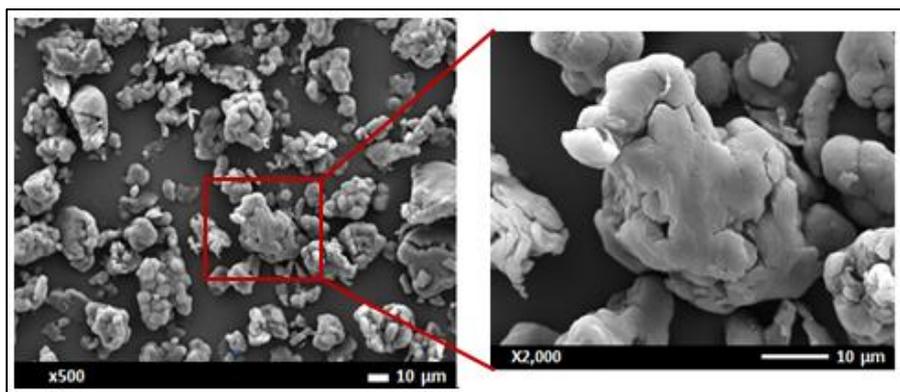


Figure 63. Morphologie des particules de la poudre PEEK

La poudre est composée de particules agglomérées et légèrement allongées. La distribution granulométrique est représentée sur la figure 64. Le diamètre moyen des particules de la poudre PEEK est égal à 25µm.

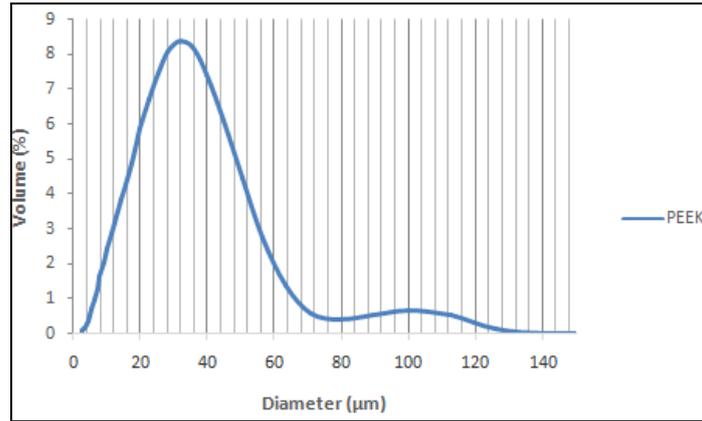


Figure 64. Distribution granulométrique de la poudre PEEK

Au contraire des revêtements HVOF, les revêtements PEEK à la flamme simple adhèrent bien à la surface même sans sablage préalable de la surface. La figure 65 présente l'aspect de la surface obtenu après la projection thermique sans et avec sablage préalable.



Figure 65. Revêtements PEEK élaborés par la projection à la flamme simple

IV.2 Observations microscopiques (MEB)

La figure 66 présente les morphologies du revêtement PEEK sur un substrat en laiton non sablé (Figure 66.a) et sur un substrat sablé (Figure 66.b). Aucune différence remarquable ne peut être déduite entre les deux, car la rugosité de surface ne peut en aucune manière affecter la microstructure du revêtement. Le dépôt présente une microstructure homogène avec la présence de particules semi-fondues et non fondues. Aucune porosité n'a été constatée, ce résultat peut favoriser le revêtement PEEK, révélant de bonnes propriétés mécaniques.

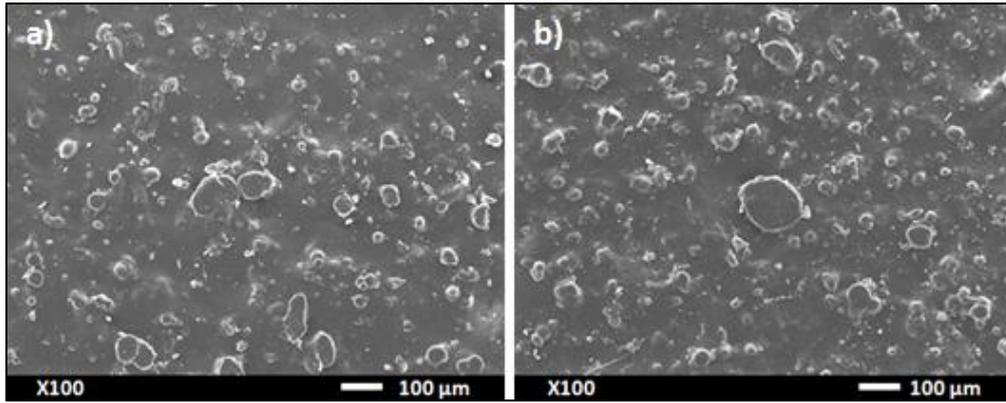


Figure 66. Observations MEB à la surface du revêtement PEEK sur un substrat en laiton non sablé (a) et sur un substrat en laiton sablé (b)

En effectuant une seule passe, le revêtement élaboré était d'une épaisseur égale à $63,4 \pm 4,8 \mu\text{m}$ comme il est représenté dans la figure 67.

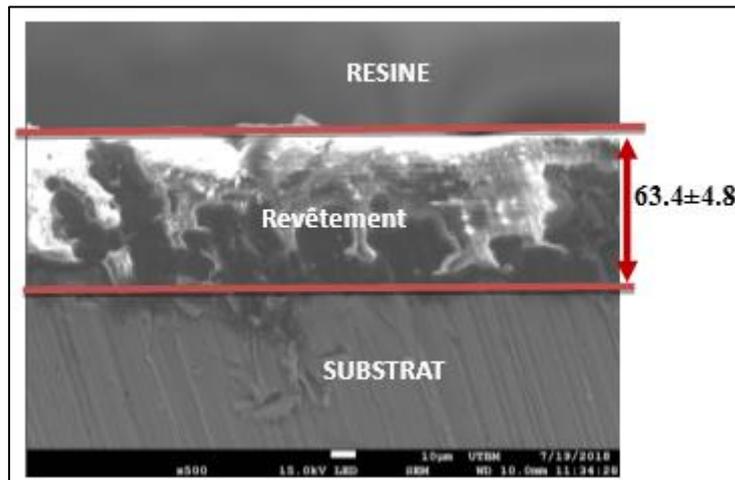


Figure 67. Observation MEB au niveau de la section du revêtement PEEK

IV.3 Caractérisation de la surface revêtue

IV.3.1 Evaluation de la rugosité

Après la projection à la flamme simple, le revêtement PEEK appliqué sur le substrat en laiton non sablé possède une surface plus lisse que celle de celui appliqué sur le substrat sablé. Les valeurs de la rugosité moyenne et le profil morphologique des surfaces des revêtements PEEK sont présentés dans la figure 68. Nous remarquons que le revêtement PEEK appliqué sur le substrat en laiton sablé est quatre fois plus rugueux que celui sur le substrat en laiton non

sablé. L'augmentation de la rugosité de surface est due au sablage et au fait que le revêtement ne pouvait pas couvrir les irrégularités de la surface.

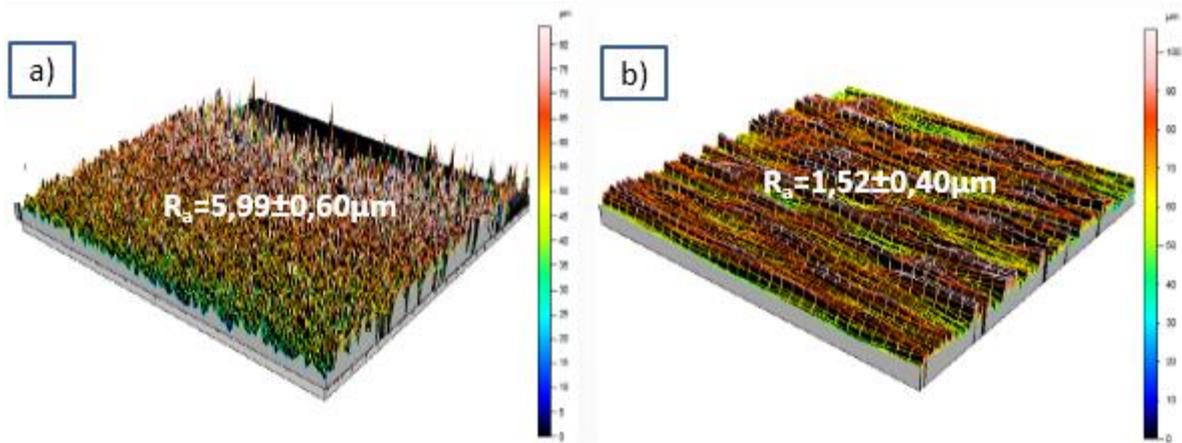


Figure 68. Observations 3D de la surface du revêtement PEEK sur un substrat en laiton non sablé (a) et sur un substrat en laiton sablé (b)

IV.3.2 Mesure de l'énergie de surface

Le tableau 20 présente les valeurs des angles de contact et des énergies de surface des revêtements PEEK appliqués aux substrats en laiton sablés et non sablés. Dans les deux cas, le revêtement présente des valeurs d'angle de contact inférieur à 90° et même inférieurs aux valeurs d'angles de contact du laiton et du revêtement électrolytique Ni/Cr. Par conséquent, la surface est considérée comme hydrophile (mouillable) et possède une énergie de surface importante. Ce caractère hydrophile favorise une forte affinité avec l'eau et permet la création d'un film mince à la surface provoquant les salissures. Cependant, l'industrie sanitaire s'intéresse à développer une surface plutôt hydrophobe permettant d'évacuer l'eau qui lui tombe dessus.

Tableau 20. Mesures de l'angle de contact et des énergies de surface totales du PEEK

Matériau	Angles de contact, θ (°)			Energie de surface (mN/m)		
	H ₂ O (eau)	C ₂ H ₆ O ₂ (ethylene-glycol)	C ₁₀ H ₇ Br (α -bromonaphtalene)	γ_s^P	γ_s^D	γ_s^T
Laiton	80,20±2,10	73,90±3,40	21,94±3,70	2,94	32,76	35,70
Ni/Cr (SOPAL)	97,61±4,01	70,45±0,13	34,67±3,02	0,21	34,73	34,94
PEEK (substrat non sablé)	74,94±6,28	57,51±6,98	37,94±3,26	6,30	31,06	37,36
PEEK (substrat sablé)	81,96±6,57	68,54±6,31	31,99±12,86	5,78	29,97	35,75

IV.3.3 Tenue à la corrosion

Les aspects de surface des revêtements PEEK après le contact avec la solution de brouillard salin sont présentés dans la figure 69. Aucun défaut n'a été observé.



Figure 69. Photographie de la surface du revêtement PEEK prise après le test de corrosion.

Selon la classe d'analyse de corrosion, présentée dans le chapitre précédent, le revêtement PEEK est conforme aux exigences de la norme s'il fait partie de la classe (C10). Cette classe correspond à l'absence des défauts (Tableau21).

Tableau 21. Résultats obtenus le revêtement PEEK après les essais de corrosion.

Revêtement	Classe	Types de détérioration	Degré de détérioration	Performance	Résultats
PEEK	C10	-	-	10/10	Conforme

IV.4 Evaluation de l'adhérence mécanique

L'adhérence mécanique du revêtement PEEK a été évaluée en utilisant le test du quadrillage selon le mode opératoire décrit dans le chapitre précédent. Le test est conforme à la norme (ISO 2409-2013) et la classe d'adhérence est 2 pour les revêtements PEEK appliqués sur une surface sablée et non sablée. Par conséquent, le revêtement PEEK possède une bonne adhérence mécanique.

V. Synthèse

La projection thermique présente différentes techniques permettant l'élaboration d'un large choix de revêtements selon le type de matériau et le domaine d'application.

Dans ce chapitre, nous avons élaboré différents types de revêtements par différentes techniques de projection thermique à savoir le dépôt céramique $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (3%,13% et 40%) par projection APS, les revêtements inox 316L et NiCrBSi par la projection HVOF et le revêtement polymère PEEK par la projection à la flamme simple.

Ce chapitre a montré la faisabilité des revêtements APS, HVOF et flamme simple sur des supports en laiton même s'ils ne répondent pas parfaitement aux propriétés recherchées dans ce travail. En effet, les dépôts céramiques $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ peuvent être élaborés par la technique APS sur des substrats en laiton. Cependant, la rugosité obtenue après la projection thermique est inappréciée pour notre application décorative.

La projection HVOF a permis d'obtenir des revêtements en inox 316L et en alliage de NiCrBSi avec une microstructure homogène et une très bonne adhérence au substrat en laiton.

Même si les propriétés mécaniques et chimiques du revêtement NiCrBSi sont meilleures que celles obtenues pour le revêtement en acier inox 316L, les résultats suggèrent que les deux matériaux conviennent à une enquête sur leur potentiel de fabrication. L'optimisation des paramètres de pulvérisation peut permettre de développer une meilleure qualité de revêtement, qui à son tour garantira une meilleure stabilité et une durée de vie plus longue.

Pour le revêtement polymère PEEK réalisé par la technique de projection à la flamme simple, l'aspect rugueux et mat de la surface était un peu inapprécié pour notre application et le polissage mécanique n'a pas été une bonne solution pour avoir un aspect lisse et brillant. Le revêtement PEEK présente de bonnes propriétés mécaniques et chimiques mais il peut être plus apprécié dans d'autres applications non décoratives.

En conclusion, parmi les quatre revêtements élaborés par la méthode de projection thermique, nous pouvons dire que le dépôt de NiCrBSi est le meilleur candidat qui répond aux objectifs de ce travail et qui peut être une bonne alternative au dépôt de chrome électrolytique.

CHAPITRE IV : Développement et caractérisation des revêtements par voie humide

I. Introduction

La pulvérisation pneumatique « peinture » est une technique de recouvrement de surface d'un objet pour la protéger ou l'ornier. Elle permet d'avoir une très grande qualité de finition. Dans ce contexte, nous avons recours à l'élaboration et à la caractérisation des revêtements sur des substrats en laiton par la technique de peinture. Deux types de revêtements polymères de la gamme Téflon ont été élaborés : le Téflon-PTFE et le Téflon-FEP.

II. Développement et caractérisation des revêtements Téflon

II.1 Elaboration des revêtements en Téflon

Des suspensions de Poly-Tétra-Fluoro-Ethylène (PTFE) de couleur grise et de Fluoro-Ethylène-Propylène (FEP) de couleur noire ont été pulvérisées sur des supports en laiton à l'aide d'un pistolet pneumatique classique monté sur un robot ABB 4400. Selon le fabricant, les suspensions de Téflon ne sont pas très compatibles avec les substrats à forte teneur de cuivre [192]. Par conséquent, il est recommandé d'appliquer une sous couche intermédiaire entre le substrat et le revêtement polymère Téflon.

Dans ce travail notre choix s'est porté sur l'application de ce type de revêtement sur des produits de robinetterie (des leviers de robinet) déjà revêtus mais qui ne sont pas conformes. C'est-à-dire, des pièces qui présentent des défauts surfaciques provoqués par le chromage électrolytique comme expliqué dans la section II.2.3 du chapitre 1. Ceci, nous permettra d'abord de profiter de la couche intermédiaire déjà présente (la couche de chrome non conforme) et ensuite de couvrir cette non-conformité et obtenir une nouvelle couche fonctionnelle et exempte de défauts sans besoin de faire le dé-chromage et la reprise du procédé. Les revêtements appliqués sur ce type de pièces sont présentés dans la figure 70.

Une autre alternative a été envisagée. Elle consiste à appliquer les revêtements Téflon sur des pièces dont l'étape de chromage n'est pas achevée. C'est-à-dire, des pièces qui ont été seulement nickelées. En effet, d'abord la couche de Nickel est considérée dans ce cas comme couche intermédiaire et ensuite ceci permet de se dispenser de l'étape du chromage.

Ces deux alternatives permettent, d'une part, de réduire considérablement les rejets toxiques et d'autre part, de réaliser des revêtements fonctionnels de manière plus économique en temps et en argent. La figure 71 présente les revêtements Téflon appliqués sur des pièces nickelées.

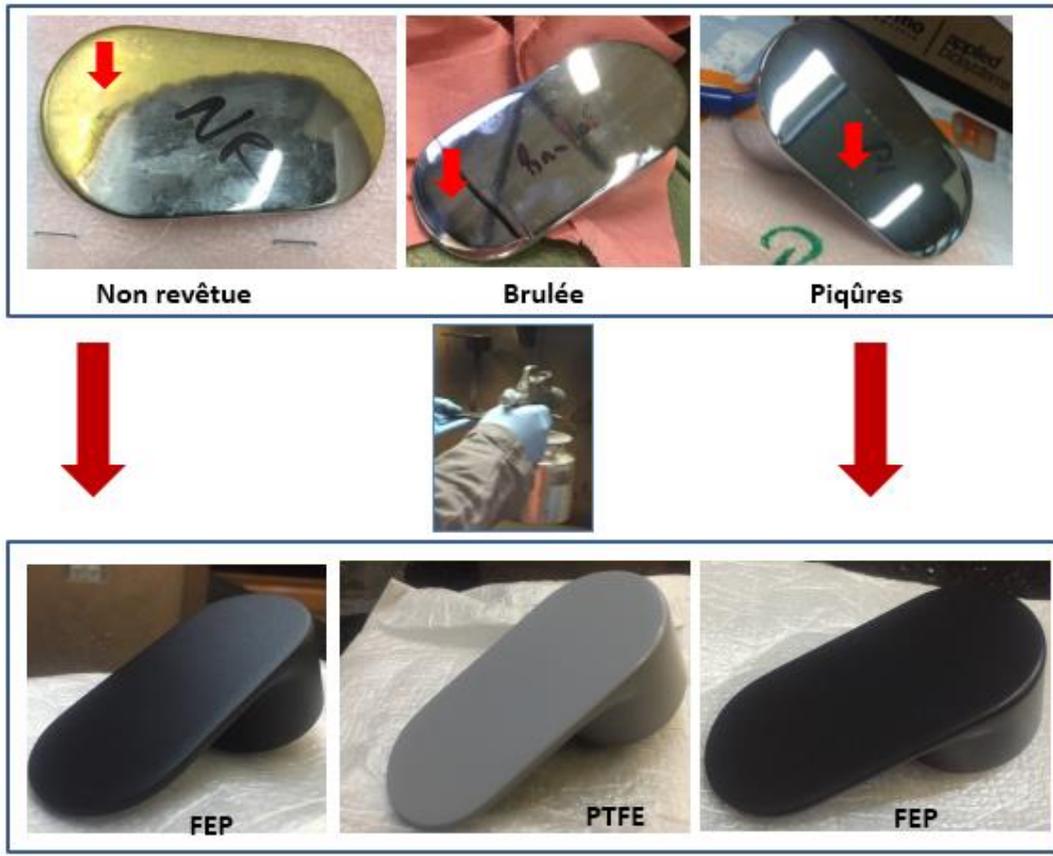


Figure 70. Photographie des revêtements Téflon-PTFE et Téflon-FEP appliqués sur des pièces non conformes

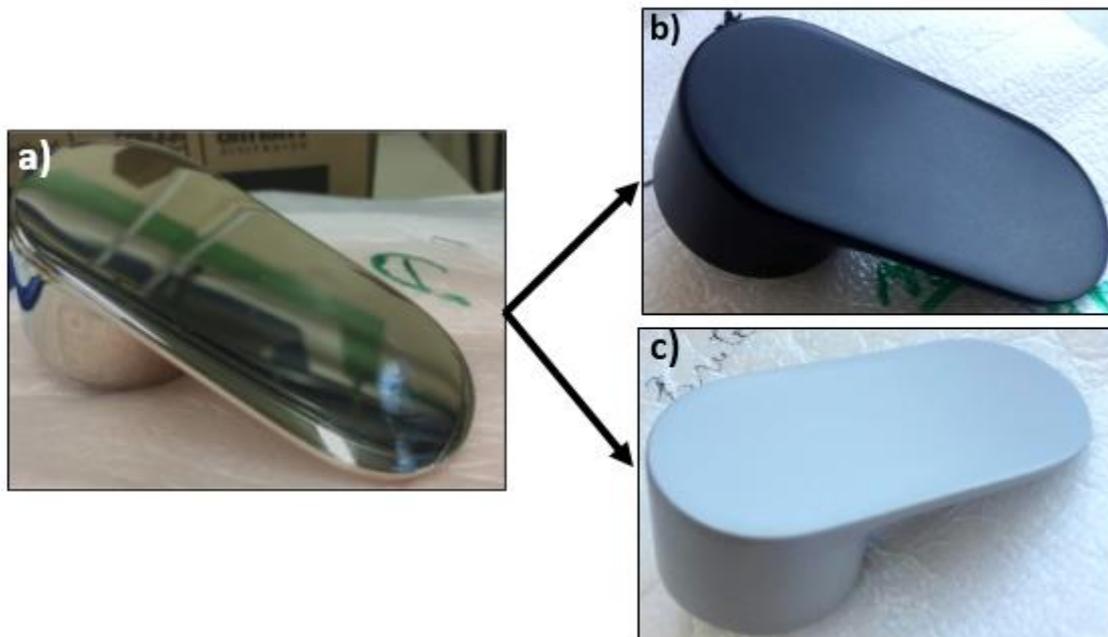


Figure 71. Photographie des revêtements Téflon-PTFE et Téflon-FEP appliqués sur des pièces nickelées

Un simple contrôle visuel confirme que les revêtements Téflon-FEP et Téflon-PTFE permettent parfaitement de couvrir les défauts provoqués par le chromage électrolytique en donnant à la surface un aspect matte et très lisse. Une caractérisation profonde de ces dépôts est nécessaire pour garantir leurs bonnes performances mécaniques et chimiques.

II.2 Observations microscopiques (MEB)

Les observations au microscope électronique à balayage permettent de visualiser la morphologie et l'aspect des phases. Les images MEB, en surface et en coupe transversale, des revêtements réalisés à partir des suspensions de Téflon-FEP et de Téflon-PTFE sont présentées sur les figures 72 et 73 respectivement. Les observations de la surface des dépôts de FEP et de PTFE, présentées dans les figures 72.a et 72.b respectivement, présente une microstructure caractéristique des revêtements obtenus par pulvérisation pneumatique. En outre, nous observons sur les surfaces la présence d'une seule phase homogène avec l'apparition de quelques pores de forme sphérique.

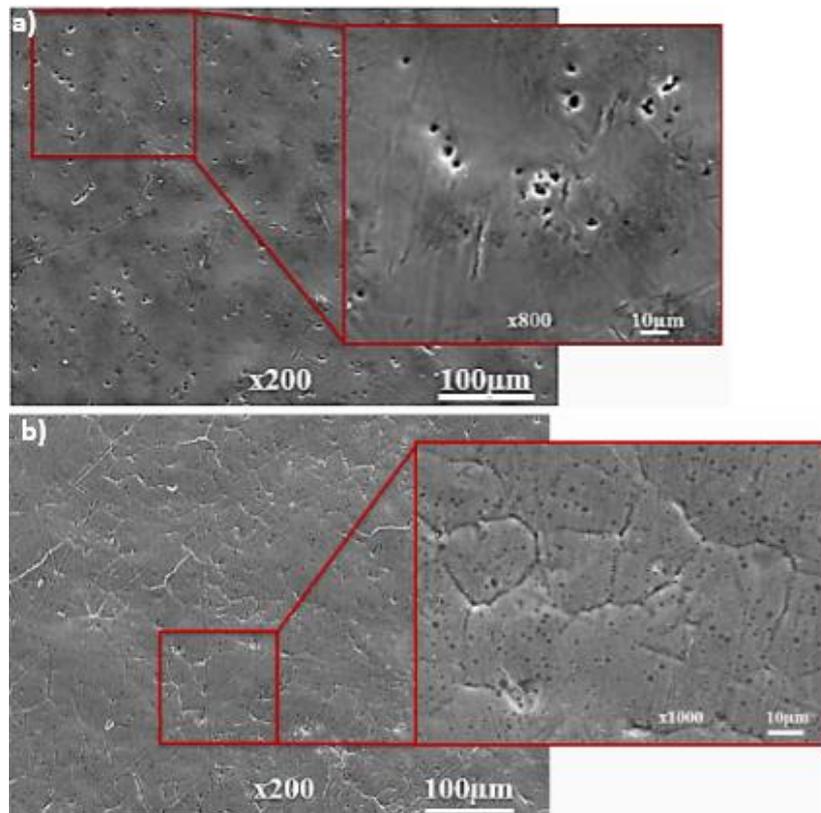


Figure 72. Observations MEB des revêtements au niveau de la surface : (a) FEP ; (b) PTFE

Afin d'examiner en détail les images MEB, nous nous sommes intéressés à observer les micrographies en coupe transversale des revêtements FEP et PTFE présentées dans la figure 73.a et la figure 73.b respectivement. L'observation microscopique des deux types de dépôts,

d'épaisseurs à peu près $12,67 \pm 2,80 \mu\text{m}$ pour le dépôt FEP et environ $14,26 \pm 4,90 \mu\text{m}$ pour le revêtement PTFE de plus une couche intermédiaire électrolytique d'environ $1,53 \pm 0,10 \mu\text{m}$, montre que les revêtements sont bien développés et bien adhérents au substrat.

Bien que l'interface dépôt-substrat présente une certaine rugosité due à l'opération de sablage (pour assurer le bon accrochage), les observations MEB montrent une bonne planéité de la surface. Ceci prouve que les suspensions FEP et PTFE ont bien remplis les irrégularités de la surface sablée.

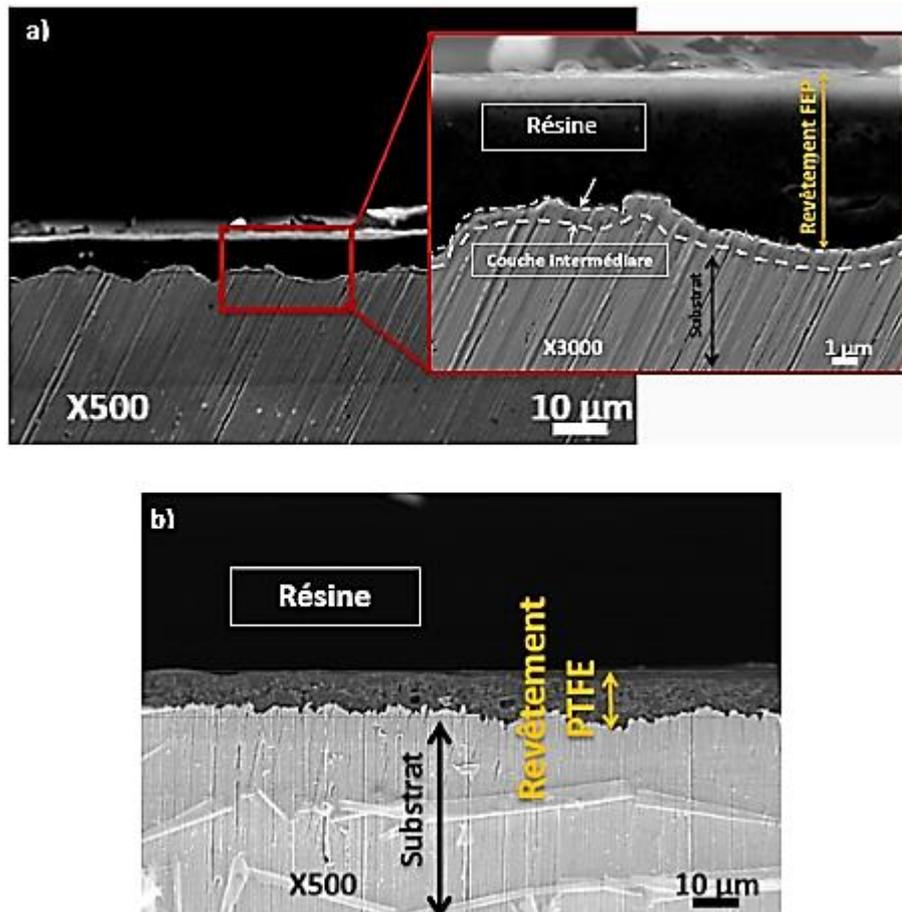


Figure 73. Observations MEB des revêtements au niveau de la section : (a) FEP ; (b) PTFE

II.3 Caractérisation de la surface des revêtements

II.3.1 Mesure de la rugosité

L'état physique de la surface des revêtements Téflon est un paramètre important pour le développement des pièces industrielles de bon aspect physique avec des propriétés bien spécifiques à savoir les propriétés anti-salissantes et hydrophobes. Dans notre travail, les profils des surfaces des dépôts de FEP et PTFE sur les substrats en laiton sont effectués à l'aide d'un

interféromètre optique. La méthode permet d'accéder à la reconstitution 3D de la surface analysée (Figure 74). L'observation des figures montre que la surface de dépôt de PTFE (Figure 74.b) est à peu près trois fois plus rugueuse que celle du FEP (Figure 74.a). En outre, au contraire des dépôts obtenus par la méthode de la projection thermique, aucune opération de polissage n'est nécessaire pour les dépôts obtenus puisque cette rugosité n'est pas remarquable macroscopiquement.

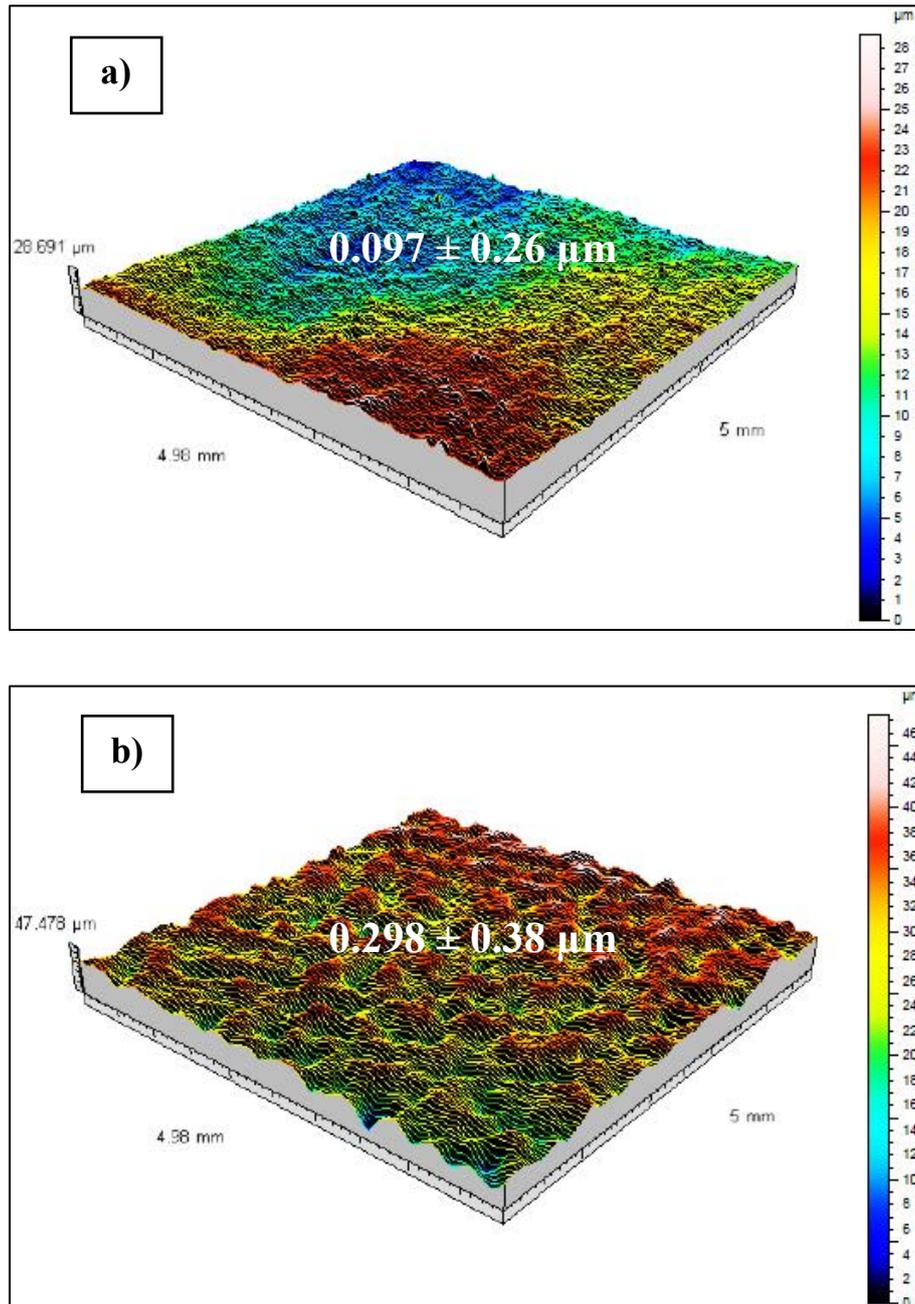


Figure 74. Représentation tridimensionnelle de la surface du : (a) revêtement FEP, (b) revêtement PTFE

II.3.2 Evaluation de l'énergie de surface

L'énergie de la surface est un test important pour caractériser la tension superficielle, liée aux interactions moléculaires d'un fluide. Comme déjà expliqué dans les chapitres précédents, en fonction des mesures d'angle de contact deux comportements classiques peuvent être définis : hydrophile, est un caractère ayant une affinité avec de l'eau, lorsque l'angle de contact est inférieur à 90° ; hydrophobe, est un caractère n'ayant pas une affinité avec de l'eau lorsque l'angle de contact est supérieur à 90° [193].

Les résultats des angles de contact mesurés et des énergies de surface des revêtements FEP et PTFE sont présentés dans le tableau 22. Nous pouvons constater que l'angle de contact avec l'eau pour le laiton est de $80,2^\circ$. Par conséquent, la surface est considérée comme hydrophile. Alors que la valeur obtenue après l'application du revêtement FEP et PTFE augmente à $104,26^\circ \pm 1,6$ et à $104,2^\circ \pm 2,4$ respectivement, ce qui est en accord avec certaines études antérieures [194] [195]. Ceci suggère la formation d'une surface hydrophobe. De même, l'énergie de surface totale est liée à la mouillabilité et représente un paramètre crucial qui peut influencer de manière déterminante les propriétés de surface. L'énergie de surface totale diminue fortement après l'application des revêtements FEP et PTFE. Cette diminution est due peut-être à la présence de liaisons C-F dans le polymère FEP et PTFE. En fait, les liaisons carbone-Fluor 'C-F' fournissent l'énergie de surface la plus basse de tout solide [196]. Cela favorise une bonne hydrophobie qui peut intéresser non seulement le domaine de la robinetterie mais également plusieurs autres applications industrielles.

Tableau 22. Mesure de l'angle de contact et des énergies de surface totales des revêtements FEP et PTFE

Matériau	Angles de contact, θ ($^\circ$)			Energie de surface totale (mN/m)		
	H ₂ O (eau)	C ₂ H ₆ O ₂ (ethylene-glycol)	C ₁₀ H ₇ Br (α -bromonaphtalène)	γ_s^P	γ_s^D	γ_s^T
Laiton	80,20±2,10	73,90±3,40	21,94±3,70	2,94	32,76	35,70
Ni/Cr (SOPAL)	97,61±4,01	70,45±0,13	34,67±3,02	0,21	34,73	34,94
FEP	104,26±1,60	84,86±2,80	71,70±3,70	12,31	13,03	25,34
PTFE	104,2±2,40	85,80±3,60	72,70±4,50	10,47	14,82	25,29

II.3.3 Essai de corrosion

Le test de corrosion est parmi les tests les plus importants pour notre application de robinetterie sanitaire. Le test a été réalisé pour les deux types de revêtement polymère FEP et

PTFE selon le mode opératoire détaillé dans le chapitre II. L'évaluation des résultats est aussi faite suivant un contrôle visuel selon la norme NF077.

Les photographies des pièces de robinetterie (leviers de robinet) revêtus avec du FEP et avec du PTFE avant et après le test de corrosion sont présentées dans la figure 75. Les résultats montrent qu'aucun défaut n'a été détecté à la surface des revêtements. Ces derniers ont gardé le même aspect, la même couleur et la même brillance qu'avant le test de corrosion. Cela prouve la conformité du test de corrosion selon la norme NF077 et valide la possibilité d'utiliser ces revêtements dans le domaine de robinetterie. Nous pouvons conclure donc que ces revêtements peuvent être des candidats promoteurs pour des applications anticorrosives.

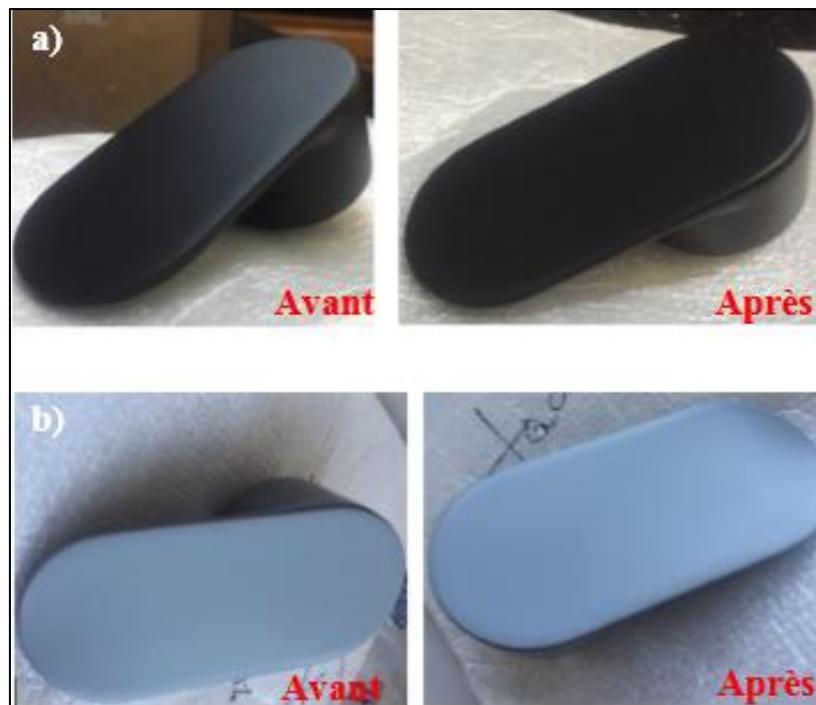


Figure 75. Photographies des revêtements avant et après le test de corrosion : (a) revêtement FEP, (b) revêtement PTFE

II.3.4 Evaluation du coefficient de frottement des revêtements Téflon

La tribologie est la science des phénomènes qui se produisent entre deux systèmes mis en contact. C'est une science pluridisciplinaire qui englobe les études de frottement, de l'usure, des interfaces et de la lubrification [197].

Puisque les produits de robinetterie sont soumis à des actions de frottements lors du nettoyage par exemple, nous nous sommes intéressés à étudier les propriétés tribologiques du revêtement

FEP. Ce dernier a été choisi par ce que c'est le dépôt qui répond mieux aux exigences et attentes industrielles

L'étude tribologique des revêtements polymères FEP a été effectuée à l'aide d'un tribomètre de type 'pion-disque' en régime non lubrifié selon les conditions décrites dans le chapitre II. Les coefficients de frottements des dépôts ont été évalués. Des observations au MEB couplées à des analyses EDS des pistes d'usure des dépôts et des débris d'usure ont été également réalisées.

Les propriétés tribologiques du dépôt dépendent de leur état de surface. Les courbes du coefficient de frottement (CoF) du revêtement FEP pour différentes distances de glissement sont présentées dans la figure 76. Il convient de noter à partir du graphique que les résultats du CoF sont reproductibles. Nous pouvons constater que, au début de l'essai, le CoF du revêtement FEP augmente fortement jusqu'à une distance de glissement d'environ 25 à 50 m et commence ensuite à se stabiliser et à atteindre l'état stationnaire à une distance de glissement d'environ 100 m. Ceci peut être lié au mauvais contact entre le revêtement et la bille au début de l'essai de frottement. Après, le coefficient de frottement devient presque stable à 0,16.

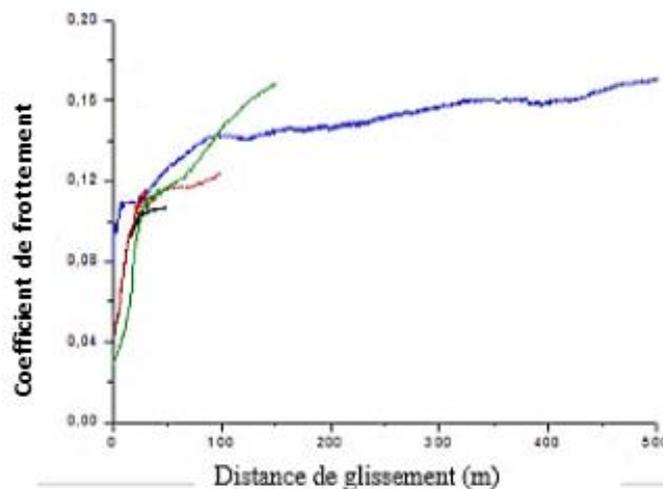


Figure 76. Courbes de coefficient de frottement du revêtement FEP glissant sur une bille WC / Co à 50 m, 100 m, 150 m et 500 m à 5 N de charge normale et à une vitesse de glissement de 10 cm / s.

Néanmoins, la piste d'usure obtenue dans les 50 premiers mètres de la distance de glissement est instable (Figure.77.a). Ensuite, elle demeure relativement stable. La surface usée illustrée sur la figure 77. (b) et la figure 77. (c) est lisse et caractérisée par seulement une légère

éraffure et aucun débris d'usure n'a été observé. Ce qui peut être expliqué par, d'abord la faible distance de glissement parcourue et ensuite, la faible vitesse de glissement (10 cm / s). Cependant, après avoir glissé sur 500 m, la piste d'usure devient plus large et la surface usée du revêtement FEP est caractérisée par une déformation plastique sévère. En effet, nous observons une microfissuration, un écaillage du revêtement FEP et la présence de débris d'usure sur les bords de la piste d'usure ce qui est attribué à l'usure adhésive (Figure 77.d)).

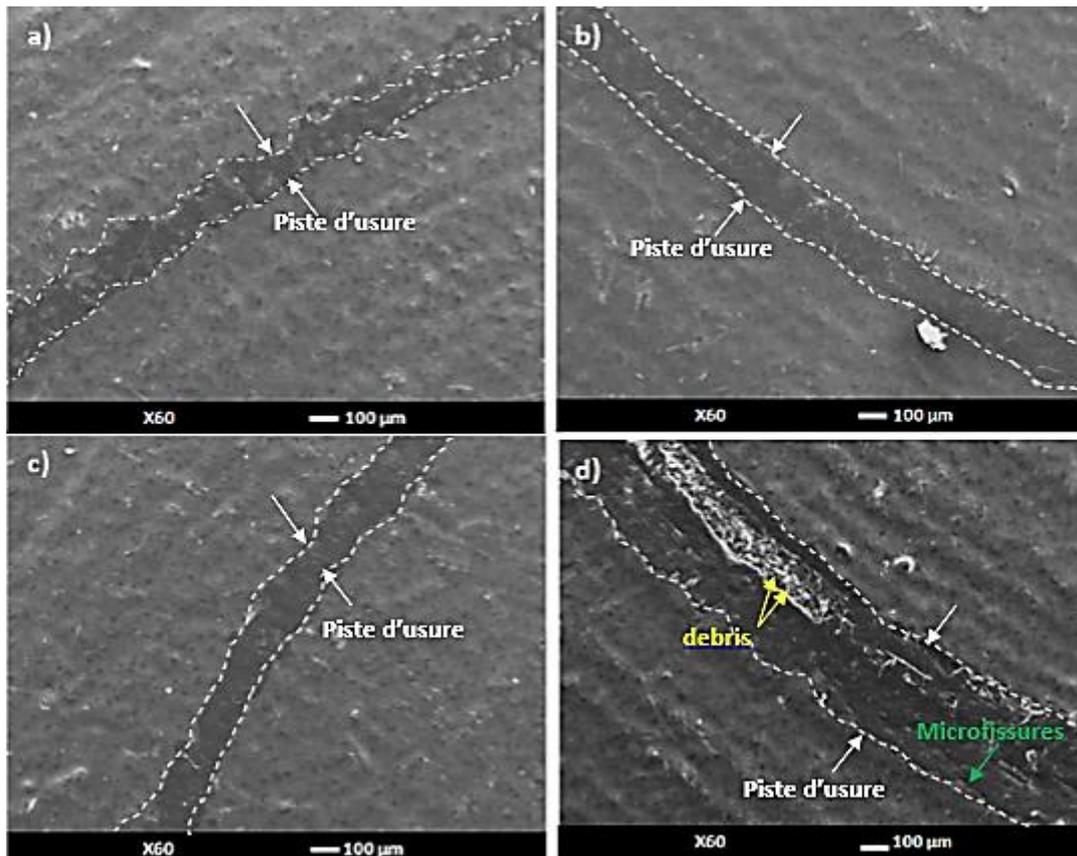


Figure 77. Morphologies MEB de la surface usée du revêtement FEP glissant à (a) 50 m, (b) 100 m, (c) 150 m et (d) 500 m contre la bille WC / Co, sous une charge normale de 5 N et une vitesse de glissement de 10 cm / s.

Une observation MEB accompagnée d'une analyse cartographique des surfaces usées de l'échantillon présentée dans la figure 78, nous a permis d'étudier le mécanisme d'usure et les transformations tribologiques. Toutefois, ces transformations sont liées au changement microstructural à une distance de glissement de moins de 500 m sous une charge normale de 5 N. Les différentes analyses effectuées semblent indiquer que tous les dépôts ne sont pas percés. De plus l'évolution topographique de la surface de la piste usée, qui est en fonction de la

distance de glissement, a été analysée. Après 50 m de glissement, la piste d'usure est composée essentiellement du carbone (Figure 78.a)). Le frottement est relativement lisse et uniforme.

Nous avons analysé l'évolution des éléments chimiques présents sur la surface usée. Aucun changement de la composition chimique n'a été observé sur la surface usée à une distance de glissement égale à 100 m (Figure 78.b)) et aussi à une distance de 150 m (Figure 78.c)). Celui-ci peut être expliqué par le fait que lorsque le revêtement FEP glisse contre une bille métallique, les liaisons –C–F– sont rompues en raison des contraintes mécaniques et du chauffage causé par le frottement. En revanche, le revêtement FEP n'est pas complètement usé. Cependant, au-delà de 500 m, nous observons la présence des éléments de nickel et des traces de cuivre et de zinc (Figure 78.d)). Le revêtement a commencé à s'user complètement.

Il est à noter que ces conditions de frottement sont très sévères comparées aux conditions dans lesquelles les robinets sont réellement soumis. En effet, les robinets lors du nettoyage ne sont pas frottés par un matériau aussi dur que le carbure de tungstène, qui est le matériau de la bille, et l'effort manuel est loin d'être équivalent à 5 N. Par conséquent, les résultats obtenus sont promoteurs d'un long cycle de vie pour les produits de robinetterie revêtus du polymère FEP.

Les caractéristiques de la topographie de surface peuvent être des précurseurs utiles pour prédire d'autres changements qui peuvent survenir à l'interface des deux matériaux telle que la dureté, la déformation élastique-plastique, la composition chimique et l'évolution microstructurale. Cette étude a pour objectif une meilleure compréhension des mécanismes d'usure en fonction de l'évolution de la topographie de la surface.

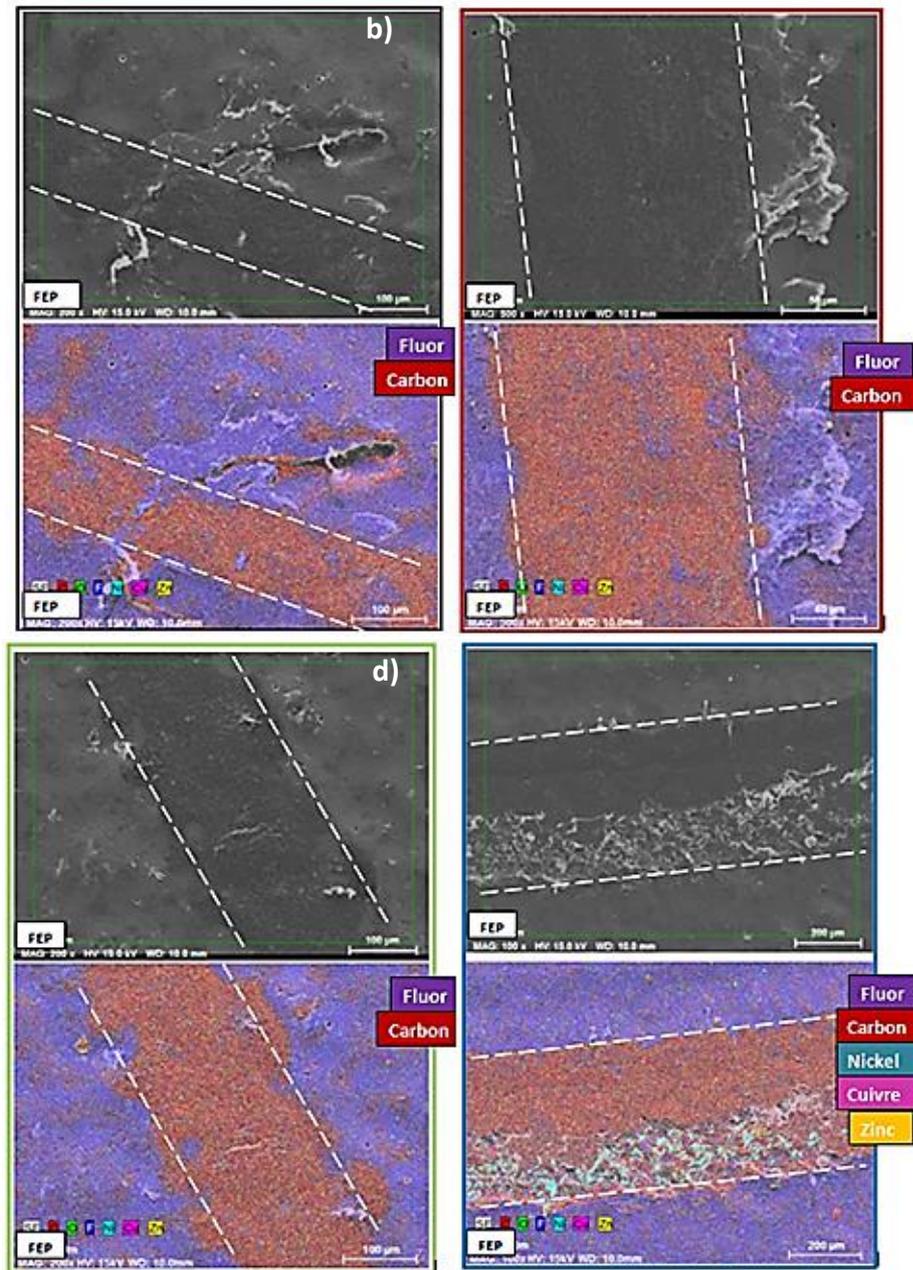


Figure 78. Morphologies MEB et cartographie élémentaire EDS de la surface usée du revêtement FEP glissant sur (a) 50 m, (b) 100 m, (c) 150 m et (d) 500 m contre une bille de WC / Co, sous une charge normale de 5 N et une vitesse de glissement de 10 cm / s.

II.3 Adhérence mécanique des revêtements Téflon

Les observations MEB du test d'adhérence (Test de quadrillage) réalisé sur la surface des revêtements PTFE et FEP sont présentées dans la figure 79.

Selon la norme ISO 2409-2013 et les observations MEB du test d'adhérence, les revêtements FEP et PTFE ont été détachés uniquement le long des incisions et aux intersections des lignes

de la grille et aucun carré de revêtement n'a été détaché (classe 2). Ce résultat prouve que les deux revêtements présentent une bonne adhérence au substrat en laiton.

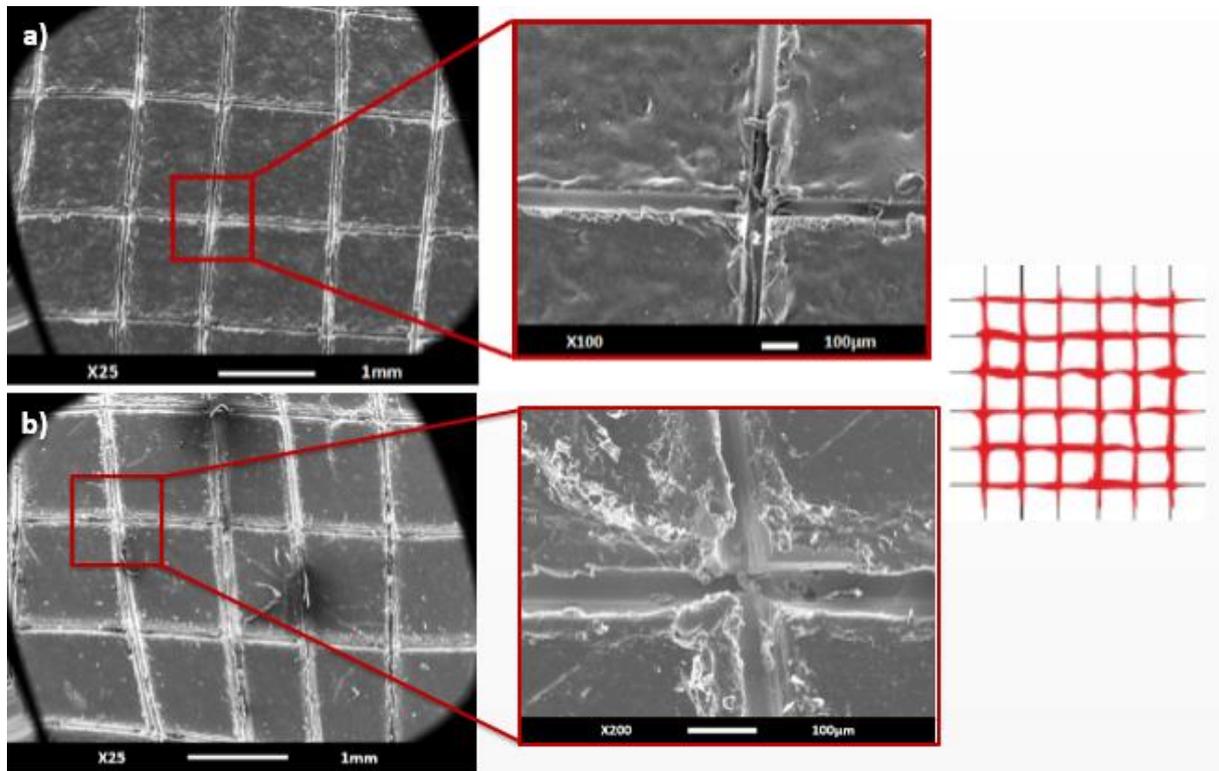


Figure 79. Observations MEB de la grille à la surface : (a) du revêtement FEP, (b) du revêtement PTFE

III. Synthèse

Deux revêtements Téflon de Fluoro-Ethylène-Propylène (FEP) et Tétra-Fluoro-Ethylène Propylène (PTFE) ont été développés sur un robinet en laiton par la technique de peinture. La morphologie, la rugosité, la résistance à la corrosion, la mouillabilité, l'adhérence et le comportement tribologique ont été évalués.

Les résultats montrent que :

- Les revêtements FEP et PTFE possèdent une très bonne adhérence au substrat de laiton selon la norme ISO 2409-2013. Les revêtements de FEP et PTFE sont résistants à la corrosion selon la norme NF077.
- Les mesures d'angle de contact montrent que la technique de pulvérisation simple conduit à des revêtements de FEP et PTFE hydrophobes avec des angles de contact de l'eau supérieurs à 104° .
- Le revêtement FEP possède un faible coefficient de frottement (0,16) en glissant contre une bille de WC / Co à sec et à une charge normale de 5 N.

Ces résultats sont très intéressants et répondent aux besoins industriels dans le domaine de la robinetterie sanitaire. Le revêtement FEP, comme montre la figure 80, peut être un très bon candidat pour remplacer les dépôts de chrome électrolytique car il représente un très bon compromis entre fonctionnalité, écologie et mise en œuvre à faible coût de plus son meilleur aspect esthétique.



Figure 80. Photographie d'un robinet complet revêtu du FEP noir

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Le travail de recherche, présenté dans ce manuscrit, s'inscrit dans le cadre de recherche de nouveaux matériaux et d'une nouvelle technique d'élaboration des revêtements, dans le domaine industriel sanitaire et principalement pour application de robinetterie, ayant de bonnes propriétés physico-chimiques et mécaniques et un bon aspect esthétique. En conclusion, cette étude est basée sur le développement et la caractérisation de nouveaux revêtements sur des produits en laiton utilisés dans le domaine de l'industrie sanitaire. Ce travail porte principalement sur le choix des méthodes écologiques alternatives à la technique du chromage électrolytique. Parmi les techniques utilisées, la projection thermique plasma atmosphérique (APS), la projection à la flamme haute vitesse (HVOF), la projection à la flamme simple et la pulvérisation pneumatique (peinture).

L'objectif de ce travail de recherche est, d'une part, de sélectionner une nouvelle technique de revêtements qui respecte l'environnement et qui peut remplacer la technique conventionnelle du chromage électrolytique tout en gardant les bonnes propriétés physico-chimiques et mécaniques. D'autre part, nous nous sommes intéressés à améliorer les propriétés et les performances des produits en laiton dans le domaine sanitaire à savoir l'adhérence mécanique et la résistance à la corrosion.

Le premier chapitre a été consacré à la présentation des différents procédés d'élaboration des revêtements mis en jeu tels que le chromage électrolytique, la projection thermique qui étale plusieurs techniques et la peinture. Une attention particulière a été portée à la présentation des propriétés des matériaux de revêtements utilisés dans ce travail.

Toutes les techniques d'analyse et de caractérisation des matériaux et des revêtements élaborés sont présentées dans le deuxième chapitre. Au cours de ce chapitre, nous avons décrit les différents principes et modes opératoires de chaque technique de caractérisation et nous avons détaillé les paramètres utilisés pour chaque procédé de revêtement.

Le troisième chapitre a permis de développer et de caractériser les revêtements élaborés par la méthode de la projection thermique. Trois types de dépôts ont été élaborés : les dépôts céramiques ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$) par la technique de projection (APS), les dépôts métalliques (NiCrBSi

et Inox 316L) par la technique de projection HVOF et les dépôts polymères (PEEK) par la technique de projection à la flamme simple.

Ce chapitre a montré la faisabilité d'élaboration de ces revêtements APS, HVOF et flamme simple sur des supports en laiton. En effet, les dépôts céramiques $Al_2O_3-TiO_2$ peuvent être élaborés par la technique APS sur des substrats en laiton. Cependant, la rugosité obtenue après la projection thermique est inappréciée pour notre application industrielle qui exige la présence d'une surface de bon aspect décoratif pour des pièces sanitaires.

La projection HVOF a permis d'obtenir des revêtements en inox 316L et en NiCrBSi avec une microstructure homogène et une très bonne adhérence au substrat en laiton. Les propriétés mécaniques et chimiques du revêtement NiCrBSi sont légèrement meilleures que celles obtenues pour le revêtement en acier inox 316L. Celui-ci n'empêche pas qu'une optimisation des paramètres de pulvérisation de l'acier inoxydable 316L peut permettre de développer une meilleure qualité de revêtement, qui à son tour garantira une meilleure durée de vie.

Concernant le revêtement polymère PEEK, il présente de bonnes propriétés mécaniques et chimiques et peut être une bonne alternative pour le revêtement électrolytique. Cependant, l'aspect esthétique de la surface est un peu inapprécié pour notre application.

Ces résultats nous ont conduit à conclure que, parmi tous les revêtements élaborés par les différentes techniques de projection thermique, le dépôt de NiCrBSi est le meilleur candidat qui répond aux objectifs de ce travail et qui peut être une bonne alternative au dépôt de chrome électrolytique. Cependant, l'industrialisation et la mise en place de cette nouvelle technique peut être un peu contraignant pour l'industriel.

Le dernier chapitre s'est focalisé sur l'élaboration des revêtements par la technique de pulvérisation pneumatique (peinture). Deux types de revêtements Téflon ont été développés sur des supports en laiton : les revêtements Téflon-PTFE et Téflon-FEP. Les résultats montrent que ces dépôts présentent une microstructure homogène avec un taux très faible de porosité. Ces revêtements sont hydrophobes, ils ont de très bonne adhérence mécanique et une bonne résistance à la corrosion. En outre, l'aspect matte et très lisse de la surface, particulièrement pour le Téflon-FEP, favorise fortement l'utilisation de ce type de revêtement dans l'industrie sanitaire au lieu des revêtements de chrome électrolytique.

Par conséquent, la qualité des dépôts Téflon-FEP obtenus par pulvérisation pneumatique « peinture » ainsi que le concept de la technique et son degré d'industrialisation ont suscité un

vif intérêt des exigences et des attentes de l'industriel. Ces revêtements représentent la meilleure alternative pour couvrir les défauts des revêtements de chrome électrolytique voire les remplacer dans un cadre de compromis idéal entre fonctionnalité, écologie et le faible coût.

En perspectives, comme les revêtements Téflon semblent être les meilleurs candidats remplaçant les dépôts de chrome électrolytiques sur nos produits de robinetterie en laiton, il serait intéressant d'étudier encore les performances tribologiques de ce type de dépôts et de développer de nouvelles surfaces antibactériennes à base de Téflon (revêtements composites). Ce type de revêtements permettra d'attirer l'attention de potentiels clients de plusieurs secteurs publics, notamment le secteur hospitalier afin de limiter les contaminations bactériennes.

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

- [1] A. Liang, Y. Li, H. Liang, L. Ni, et J. Zhang, A favorable chromium coating electrodeposited from Cr(III) electrolyte reveals anti-wear performance similar to conventional hard chromium , *Materials Letters*, vol.189, p.221-224, février 2017.
- [2] P. de Lima-Neto, A.N. Correia, et G. P. da Silva, Structural and morphological investigations of the electrodeposited Cr and Ni-Cr-P coatings and their electrochemical behaviors in chloride aqueous medium, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, vol.17, n°7, p.1419-1427, décembre 2006.
- [3] D.L. Snyder, Decorative chromium plating, *Metal Finishing*, vol.97, n°1, p.219-226, janvier 1999.
- [4] M. El-Sharif, J. McDougall, et C. U. Chisholm, Electrodeposition of Thick Chromium Coatings from an Environmentally Acceptable Chromium (III)-Glycine Complex, *Transactions of the IMF*, vol.77, n°4, p.139-144, janvier 1999.
- [5] C. A. Huang, C. K. Lin, et C. Y. Chen, Hardness variation and corrosion behavior of as-plated and annealed Cr–Ni alloy deposits electroplated in a trivalent chromium-based bath, *Surface and Coatings Technology*, vol.203, n°24, p.3686-3691, septembre 2009.
- [6] H. Li et B. Wu, Development of a hybrid cutting force model for micromilling of brass, *International Journal of mechanical sciences*, vol.115, p.586–595, septembre 2016.
- [7] JT. Gau, C. Principe, et M. Yu, Springback behavior of brass in micro sheet forming, *Journal of Materials Processing Technology*, vol.191, n°1, p.7-10, août 2007.
- [8] DE. Kimbrough, Y. Cohen, AM. Winer, L. Creelman, et C. Mabuni, A critical assessment of chromium in the environment, *Critical reviews in environmental science and technology*, vol.29, n° 1, p.1–46, 1999.
- [9] PTS. Silva et al., Extraction and recovery of chromium from electroplating sludge, *Journal of hazardous materials*, vol.128, n°1, p.39–43, janvier 2006.
- [10] BJ. Stoecker, Chromium absorption, safety, and toxicity, *The Journal of Trace Elements in Experimental Medicine: The Official Publication of the International Society for Trace Element Research in Humans*, vol.12, n° 2, p.163–169, mai 1999.

- [11] SL. Hingley, Characterization of Potential Replacements for Nickel Compounds used in Decorative Chromium Plating, Thèse, University of Wolverhampton, 2013.
- [12] JL. Daure, MJ. Carrington, PH. Shipway, DG. McCartney, et DA. Stewart, A comparison of the galling wear behaviour of PVD Cr and electroplated hard Cr thin films, Surface and Coatings Technology, vol.350, p.40-47, septembre 2018.
- [13] L. Vernhes, M. Azzi, et JE. Klemberg Sapieha, Alternatives for hard chromium plating: Nanostructured coatings for severe-service valves, Materials Chemistry and Physics, vol.140, n°2, p.522-528, juillet 2013.
- [14] KO. Legg, M. Graham, P. Chang, F. Rastagar, A. Gonzales, et B. Sartwell, The replacement of electroplating, Surface and Coatings Technology, vol.81, n°1, p.99-105, mai 1996.
- [15] M. Stucky, Les alliages de cuivre aux multiples propriétés fonctionnelles, Metal Blog: le blog des experts de la métallurgie, janvier 2018.
- [16] GV. Raynor, et JC.Chaston, Annotated equilibrium diagrams, Institute of metals, 1944.
- [17] B. Bolle, Etude par diffraction des rayons X de la formation d'une couche de laiton par dépôt d'une couche de cuivre et de zinc et diffusion, Thèse, Université Paul Verlaine-Metz, décembre 1994.
- [18] C. Berne, Etude de la sensibilité à la corrosion sous contrainte des laitons biphasés : Conception d'un test accéléré d'évaluation de la sensibilité à la corrosion sous contrainte de composants de robinetterie gaz, Thèse, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2015.
- [19] H. Li et B. Wu, Development of a hybrid cutting force model for micromilling of brass, International Journal of Mechanical Sciences, vol. 115-116, p.586-595, septembre 2016.
- [20] RC. Hsu, CH. Huang, et MS. Yu, Mechanical and fatigue properties of electro-less Ni-P coating on brass substrates by plasma-etched pretreatment, International Journal of Fatigue, vol.112, p.63-69, juillet 2018.
- [21] P. Varshney, et SS. Mohapatra, Durable and regenerable superhydrophobic coatings for brass surfaces with excellent self-cleaning and anti-fogging properties prepared by immersion technique, Tribology International, vol.123, p.17-25, juillet 2018.

- [22] G. Doukkana, Traitement de surface du laiton: revêtement métallique par voie électrolytique, Université Sidi Mohamed Ben Abdallah Faculté des Sciences et Techniques, juin 2016.
- [23] D. Kihal, Caractérisation et valorisation des boues issues du chromage électrolytique, Thèse, Université 8 Mai 1945 Guelma, 2011.
- [24] P. Benaben, Matériaux métalliques-Traitements de surface-Chromage, Techniques de l'ingénieur, vol. 615, p.1-31, 1997.
- [25] M. Wery, Dégraissage, Techniques de l'ingénieur, M1450, p. 1-26, 1998.
- [26] C. Pétrier, N. Gondrexon, et P. Boldo, Ultrasons et sonochimie, Techniques de l'ingénieur, AF6310, p.1-14, janvier 2008.
- [27] A. Kortejarvi, Electrolytic cleaning method, US Patent, n°3, juillet 1969.
- [28] F. Dennis, M. Larry, et MH. Andreas, Procédé d'application d'un revêtement protecteur sur un article, Institut National de la Propriété Industrielle, janvier 1999.
- [29] D. Sokolov, Contribution au développement de la projection thermique à très faible pression, Thèse, Université de Technologie de Belfort Montbéliard, 2009.
- [30] H. Ghorbel, Elaboration et caractérisation de revêtements composites (Apatite-Alumine) sur métal par projection thermique, Thèse, Université de Technologie de Belfort Montbéliard, 2016.
- [31] L. Pawlowski, The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings (second edition), John Wiley & Sons, 2008, p.1-48.
- [32] P. Fauchais, A. Vardelle, et B. Dussoubs, Quo vadis thermal spraying, Journal of Thermal Spray Technology, vol. 10, n°1, p.44-66, mars 2001.
- [33] R. DJEBALI, Simulation et modélisation des milieux multiphases et multicomposants par l'approche Boltzman sur réseau, Thèse, Université de Limoges, 2011.
- [34] MR. Dorfman, Chapter 22: Thermal Spray Coatings, Handbook of Environmental Degradation of Materials (Third Edition), William Andrew Publishing, 2018, p.469-488.
- [35] H. Herman et S. Sampath, Thermal spray coatings, Metallurgical and Ceramic Protective Coatings, Dordrecht: Springer Netherlands, 1996, p.261-289.
- [36] N. Espallargas, Future Development of Thermal Spray Coatings: Types, Designs, Manufacture and Applications, Woodhead Publishing series in Metals and Surface Engineering, 2015.

- [37] G. Marot, Modélisation de l'essai d'indentation interfaciale et confrontation aux essais normalisés pour la détermination de l'adhérence de revêtements obtenus par projection thermique, Thèse, Université de Lille 1, 2007.
- [38] S. Nourouzi, Contribution à l'étude du procédé arc-fil pour la réalisation de dépôts métalliques durs résistants à l'usure abrasive, Thèse, Université de Limoges, 2004.
- [39] A. Proner, Revêtements Par Projection Thermique, Techniques de l'ingénieur, M1645, p.3-20, 1999.
- [40] JR. Davis, Handbook of Thermal Spray Technology, ASM International US, 2004.
- [41] H. Liao, Etude de l'influence des conditions de projection thermique sur les propriétés mécaniques de revêtement cermet, Thèse, Université de Technologie de Belfort Montbéliard, 1994.
- [42] J. Voyer et B. R. Marple, Sliding wear behavior of high velocity oxy-fuel and high power plasma spray-processed tungsten carbide-based cermet coatings, Wear, vol.225-229, p.135-145, avril 1999.
- [43] V. P. Singh, A. Sil, et R. Jayaganthan, A study on sliding and erosive wear behaviour of atmospheric plasma sprayed conventional and nanostructured alumina coatings, Materials & Design, vol. 32, n°2, p.584-591, février2011.
- [44] B. Jean, Contribution à l'analyse de deux méthodes de caractérisation de l'adhérence appliquées aux dépôts de chrome allié à du carbone, Thèse, 1992.
- [45] R. Lévêque, Traitements et revêtements de surface des métaux, Dunod Paris, 2013.
- [46] A. A. Syed, P. Denoirjean, A. Denoirjean, J. C. Labbe, et P. Fauchais, Influence of substrate surface oxidation stage on the morphology and flattening of splats, High Temperature Material Processes: An International Quarterly of High-Technology Plasma Processes, vol.7, n°2, 2003.
- [47] American Society for Metals (ASM), Metals Handbook: Heat Treating, Cleaning and Finishing, 8th edition, vol.2, Metals Park, 1964.
- [48] M. Mellali, Influence de la rugosité et de la température de surface du substrat sur l'adhérence et les contraintes résiduelles au sein de dépôts d'alumine projetés par plasma, Thèse, Université de Limoges, 1994.
- [49] Y. Smaili, Contribution à la caractérisation mécanique et thermique des revêtements d'alumine et de carbure de tungstène, Thèse, Université Boumerdes, 2006.

- [50] Q. Blochet, Influence de la rugosité de surface du substrat sur l'adhérence de revêtements à base d'aluminium élaborés par projection dynamique par gaz froid (cold spray), Thèse, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2015.
- [51] RL. Apps, The influence of surface preparation on the bond strength of flame-sprayed aluminum coatings on mild steel, *Journal of Vacuum Science and Technology*, vol. 11, n°4, p.741-746, juillet 1974.
- [52] P. Fauchais, A. Vardelle, et M. Vardelle, Les paramètres contrôlant la qualité des dépôts plasmas de céramiques et des cermets obtenus par projection plasma à la pression atmosphérique, *Le Vide, les couches minces*, n°232, p.133–141, 1986.
- [53] E. Pons, Propriétés d'adhérence de revêtements projetés plasma sur substrats fragiles : caractérisation et identification de lois d'interface par Modèles de Zones Cohésives, Thèse, Institut Polytechnique de Grenoble, février 2016.
- [54] CK. Fang et T. H. Chuang, Surface morphologies and erosion rates of metallic building materials after sandblasting, *Wear*, vol. 230, n°2, p.156-164, mai 1999.
- [55] M. Mellali, A. Grimaud, A. C. Leger, P. Fauchais, et J. Lu, Alumina grit blasting parameters for surface preparation in the plasma spraying operation, *Journal of Thermal Spray Technology*, vol.6, n°2, p.217-227, juin 1997.
- [56] M. Fukumoto, E. Nishioka, et T. Matsubara, Flattening and solidification behavior of a metal droplet on a flat substrate surface held at various temperatures, *Surface and Coatings Technology*, vol.120-121, p.131-137, novembre1999.
- [57] M. Sawa, works in Proceeding of the 14th ITSC, ASM International, Japan, p.37–42, 1995.
- [58] Y. Huang, M. Ohwatari, et M. Fukumoto, Effect of substrate material on flattening behavior of plasma sprayed Ni particles, in *Proc. 6th Int. Symposium*, 1996, p.731–36.
- [59] M. Fukumoto, Y. Huang, et M. Ohwatari, Flattening mechanism in thermal sprayed particle impinging on a flat surface, *Thermal Spray, Meeting the Challenges of the 21st Century*, 1998, vol.1, p.401–406.
- [60] P. Fauchais, A. Vardelle, M. Vardelle, et M. Fukumoto, Knowledge concerning splat formation: An invited review, *Journal of Thermal Spray Technology*, vol.13, n°3, p.337-360, septembre 2004.

- [61] X. Jiang, Y. Wan, H. Herman, et S. Sampath, Role of condensates and adsorbates on substrate surface on fragmentation of impinging molten droplets during thermal spray, *Thin Solid Films*, vol.385, n°1, p.132-141, avril 2001.
- [62] J. Cedelle, M. Vardelle, et P. Fauchais, Influence of stainless steel substrate preheating on surface topography and on millimeter- and micrometer-sized splat formation, *Surface and Coatings Technology*, vol.201, n°3, p.1373-1382, octobre 2006.
- [63] N. Sanner, Mise en forme programmable de faisceau laser femtoseconde pour le micro-usinage et la photoinscription de guides d'ondes, Thèse, Université Jean Monnet, décembre 2005.
- [64] R. Bholá et S. Chandra, Parameters controlling solidification of molten wax droplets falling on a solid surface, *Journal of Materials Science*, vol.34, n°19, p.4883-4894, octobre 1999.
- [65] J. Lawrence, L. Li, et J. T. Spencer, The effects of high-power diode laser radiation on the wettability, adhesion and bonding characteristics of an alumina/silica-based oxide and vitreous enamel, *Surface and Coatings Technology*, vol.115, n°2, p.273-281, juillet 1999.
- [66] L. Lavisse, D. Grevey, C. Langlade, et B. Vannes, The early stage of the laser induced oxidation of titanium substrates, *Applied Surface Science*, vol.186, n°1, p.150-155, janvier 2002.
- [67] A. Pérez del Pino, P. Serra, et JL. Morenza, Oxidation of titanium through Nd: YAG laser irradiation, *Applied Surface Science*, vol.197-198, p.887-890, septembre 2002.
- [68] V. Barnier, Etude de l'oxydation de l'aluminium induite par traitement laser Nd : YAG (1064 nm, 10 ns): conséquences sur les propriétés d'adhérence d'un revêtement d'alumine élaboré par projection thermique, Thèse, Université de Bourgogne Franche comté, 2006.
- [69] JC. LAOUT, Formulation des peintures: Physico-chimie et matières pulvérulentes, *Techniques de l'ingénieur*, J2270, p.1-17, septembre 2005.
- [70] N. Fredj, Vieillissements de peintures marines anticorrosion sous contraintes physico-chimiques couplées et/ou cycliques, Thèse, Université de La Rochelle, 2008.
- [71] Les différentes technologies d'application de la peinture, Association de traitement thermique et de traitement de surface, les fiches techniques A3TS.

- [72] MNN. Mintsu, Elaboration d'un revêtement "poudre UV" à base de polyamide, Thèse, INSA de Rouen, janvier 2008.
- [73] ZB. Tomaszewski et P. Penczek, Tribo charging powder coatings, *Macromolecular Symposia*, vol.187, n°1, p.417-426, 2002.
- [74] W. Scharf et C. Rickert, Modified epoxy resins for tribo coatings, US Patent Application, mars 2004.
- [75] ARM. Sahab, NH. Saad, S. Kasolang, et J. Saedon, Impact of Plasma Spray Variables Parameters on Mechanical and Wear Behaviour of Plasma Sprayed Al₂O₃ 3%wt TiO₂ Coating in Abrasion and Erosion Application, *Procedia Engineering*, vol.41, p.1689-1695, janvier 2012.
- [76] CM. Serna Zuluaga, Mechanical Behavior of Al₂O₃-13%TiO₂ Ceramic Coating at Elevated Temperature, Thèse, Université Nationale de Colombie, 2016.
- [77] L. Ya-long, D. Tian-shun, L. Guo-lu, W. Hai-dou, F. Bin-Guo, et Z. Xiao-dong, Microstructure evolution and properties of NiCrBSi thick coating remelted by gas tungsten arc, *Surface and Coatings Technology*, vol.349, p.260-271, septembre 2018.
- [78] C. Navas, R. Colaço, J. de Damborenea, et R. Vilar, Abrasive wear behaviour of laser clad and flame sprayed-melted NiCrBSi coatings, *Surface and Coatings Technology*, vol.200, n°24, p.6854-6862, août 2006.
- [79] W. Żórawski et S. J. Skrzypek, Tribological properties of plasma and HVOF sprayed NiCrBSi-Fe₂O₃ composite coatings, *Surface and Coatings Technology*, vol.220, p.282-289, avril 2013.
- [80] J. M. Miguel, J. M. Guilemany, et S. Vizcaino, Tribological study of NiCrBSi coating obtained by different processes, *Tribology International*, vol. 36, n°3, p.181-187, mars 2003.
- [81] Š. Houdková, E. Smazalová, M. Vostřák, et J. Schubert, Properties of NiCrBSi coating, as sprayed and remelted by different technologies, *Surface and Coatings Technology*, vol.253, p.14-26, août 2014.
- [82] SA. Dilawary, A. Motallebzadeh, E. Atar, et H. Cimenoglu, Influence of Mo on the high temperature wear performance of NiCrBSi hard facings, *Tribology International*, vol.127, p.288-295, novembre 2018.

- [83] LY. Chen, T. Xu, S. Lu, ZX. Wang, S. Chen, et LC. Zhang, Improved hardness and wear resistance of plasma sprayed nanostructured NiCrBSi coating via short-time heat treatment, *Surface and Coatings Technology*, vol.350, p.436-444, septembre 2018.
- [84] N. Serres, F. Hlawka, S. Costil, C. Langlade, et F. Machi, An investigation of the mechanical properties and wear resistance of NiCrBSi coatings carried out by in situ laser remelting, *Wear*, vol.270, n°9, p.640-649, avril 2011.
- [85] W.-M. Zhao, Y. Wang, T. Han, K.-Y. Wu, et J. Xue, Electrochemical evaluation of corrosion resistance of NiCrBSi coatings deposited by HVOF, *Surface and Coatings Technology*, vol.183, n°1, p.118-125, mai 2004.
- [86] F. Otsubo, H. Era, et K. Kishitake, Structure and phases in nickel-base self-fluxing alloy coating containing high chromium and boron, *Journal of Thermal Spray Technology*, vol.9, n°1, p.107-113, mars 2000.
- [87] S. H. Yao, Tribological behaviour of NiCrBSi–WC (Co) coatings, *Materials Research Innovations*, vol.18, n°2, p.332–337, 2014.
- [88] AH. Battez, JL. Viesca, R. González, D. Blanco, E. Asedegbega, et A. Osorio, Friction reduction properties of a CuO nanolubricant used as lubricant for a NiCrBSi coating, *Wear*, vol.268, n°1, p.325-328, janvier 2010.
- [89] MJ. Tobar, C. Álvarez, JM. Amado, G. Rodríguez, et A. Yáñez, Morphology and characterization of laser clad composite NiCrBSi–WC coatings on stainless steel, *Surface and Coatings Technology*, vol.200, n°22, p.6313-6317, juin 2006.
- [90] Q. Ming, L. C. Lim, et Z. D. Chen, Laser cladding of nickel-based hard facing alloys, *Surface and Coatings Technology*, vol. 106, n°2, p.174-182, août 1998.
- [91] E. Fernández, M. Cadenas, R. González, C. Navas, R. Fernández, et J. de Damborenea, Wear behaviour of laser clad NiCrBSi coating, *Wear*, vol.259, n°7, p.870-875, juillet 2005.
- [92] LL. Zhai, CY. Ban, et JW. Zhang, Microstructure, microhardness and corrosion resistance of NiCrBSi coatings under electromagnetic field auxiliary laser cladding, *Surface and Coatings Technology*, vol.358, p.531-538, janvier 2019.

- [93] M. Rosso et A. Bennani, Studies of new applications of Ni-based powders for hardfacing processes, in PM World Congress Thermal Spraying/Spray Forming, 1998, p.524–530.
- [94] RA. Savrai, AV. Makarov, NN. Soboleva, IY. Malygina, et AL. Osintseva, The behavior of gas powder laser clad NiCrBSi coatings under contact loading, *Journal of Materials Engineering and Performance*, vol.25, n°3, p.1068–1075, 2016.
- [95] The Atlas Steel Technical Handbook of Stainless Steel, Atlas Steel Technical Department, août 2013
- [96] M. Saravanan, A. Devaraju, N. Venkateshwaran, A. Krishnakumari, et J. Saarvesh, A review on recent progress in coatings on AISI austenitic stainless steel, *Materials Today: Proceedings*, vol.5, n°6, Part 2, p.14392-14396, janvier 2018.
- [97] J. B. Park et J. D. Bronzino, *Biomaterials: principles and applications*. CRC Press US, 2002.
- [98] M. Villa, S. Dosta, et J. M. Guilemany, Optimization of 316L stainless steel coatings on light alloys using Cold Gas Spray, *Surface and Coatings Technology*, vol.235, p.220-225, novembre 2013.
- [99] D. Guo, C. T. Kwok, et S. L. I. Chan, Fabrication of stainless steel 316L/TiB₂ composite coating via friction surfacing, *Surface and Coatings Technology*, vol.350, p.936-948, septembre 2018.
- [100] K. Dobler, H. Kreye, et R. Schwetzke, Oxidation of stainless steel in the high velocity oxy-fuel process, *Journal of Thermal Spray Technology*, vol.9, n°3, p.407-413, septembre 2000.
- [101] MM. javadi, H. Edris, A. Shafyei, et HS.Jazi, Diffusion behavior of hydrogen through thermally sprayed coating of 316L stainless steel, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol.42, n°9, p.6409-6419, mars 2017.
- [102] D. Yang, B. Tian, et Y. Gao, The lamellar–equiaxed microstructural transition of 316L coatings by low pressure plasma spraying, *Surface and Coatings Technology*, vol.228, p.72-76, août 2013.
- [103] D. Gopi, S. Ramya, D. Rajeswari, et L. Kavitha, Corrosion protection performance of porous strontium hydroxyapatite coating on polypyrrole coated 316L stainless steel, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, vol.107, p.130-136, juillet 2013.

- [104] M. Yazıcı, H. Kovacı, A. F. Yetim, et A. Çelik, Structural, mechanical and tribological properties of Ti and TiN coatings on 316L stainless steel, *Ceramics International*, vol.44, n°12, p.14195-14201, août 2018.
- [105] M. Yazıcı, O. Çomaklı, T. Yetim, A. F. Yetim, et A. Çelik, The effect of plasma nitriding temperature on the electrochemical and semiconducting properties of thin passive films formed on 316L stainless steel implant material in SBF solution, *Surface and Coatings Technology*, vol.100, n°261, p. 181-188, 2015.
- [106] DSR. Krishna et Y. Sun, Effect of thermal oxidation conditions on tribological behaviour of titanium films on 316L stainless steel, *Surface and Coatings Technology*, vol.198, n°1, p.447-453, août 2005.
- [107] AF. Yetim, Wear resistance and non-magnetic layer formation on 316L implant material with plasma nitriding, *Journal of Bionic engineering*, vol.11, n°4, p.620–629, 2014.
- [108] I. Giraud, Elaboration d'ensimages thermoplastiques thermostables : influence sur le comportement mécanique des composites PEEK / fibres de carbone, Thèse, Université Toulouse III Paul Sabatier, juillet 2011.
- [109] SZD. Cheng et B. Wunderlich, Heat capacities and entropies of liquid, high-melting-point polymers containing phenylene groups (PEEK, PC, and PET), *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol.24, n°8, p.1755-1765, août 1986.
- [110] A. Jonas et R. Legras, Thermal stability and crystallization of poly (aryl ether ether ketone), *Polymer*, vol.32, n°15, p.2691-2706, janvier 1991.
- [111] DJ. Kimmish et J. N. Hay, The effect of physical ageing on the properties of amorphous PEEK, *Polymer*, vol.26, n°6, p.905-912, juin 1985.
- [112] EJ. Stober, JC. Seferis, et JD. Keenan, Characterization and exposure of polyetheretherketone (PEEK) to fluid environments, *Polymer*, vol.25, n°12, p.1845-1852, décembre 1984.
- [113] J. Villoutreix et JD. Acetarin, Polyetherethercetone PEEK, *Techniques d'ingénieur*, AM3394, 1998.
- [114] A. Soveja, P. Sallamand, H. Liao, et S. Costil, Improvement of flame spraying PEEK coating characteristics using lasers, *Journal of Materials Processing Technology*, vol.211, n°1, p.12-23, janvier 2011.

- [115] G. Zhang et al., Deposition of PEEK coatings using a combined flame spraying–laser remelting process, *Surface and Coatings Technology*, vol.201, n°1, p.243-249, septembre 2006.
- [116] M. Schmidt, D. Pohle, et T. Rechtenwald, Selective Laser Sintering of PEEK, *CIRP Annals*, vol.56, n°1, p.205-208, janvier 2007.
- [117] Kausch et al., *Matériaux Polymères: Propriétés Mécaniques et Physiques*, PPUR presses polytechniques, vol.14, 2001.
- [118] KJ. Bigham, New focus on FEP, *Resinate special edition*, Zeus Industrial Products US, avril 2018
- [119] E. Dhanumalayan et GM. Joshi, Performance properties and applications of PolyTetraFluoroEthylene (PTFE) : a review , *Advanced Composites and Hybrid Materials*, vol.1, n°2, p.247-268, juin 2018.
- [120] E. L. Lawrence et I. G. Turner, Materials for urinary catheters: a review of their history and development in the UK , *Medical Engineering & Physics*, vol.27, n°6, p.443-453, juillet 2005.
- [121] C. Di Mario, L. Inglese, et A. Colombo, Treatment of a coronary aneurysm with a new polytetrafluoroethylene-coated stent: A case report, *Catheterization and Cardiovascular Interventions*, vol.46, n°4, p.463–465, 1999.
- [122] WE. Hanford et RM. Joyce, PolyTetraFluoroEthylene, *Journal of the American Chemical Society*, vol.68, n° 10, p.2082–2085, 1946.
- [123] B. Hirschmann, G. Oreski, et G. Pinter, Thermo-mechanical characterization of fluoropolymer films for concentrated solar thermal applications, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol.130, p.615–622, 2014.
- [124] M. Šiljegović et al., Optical and dielectric properties of fluorinated ethylene propylene and tetrafluoroethylene–perfluoro (alkoxy vinyl ether) copolymer films modified by low energy N⁴⁺ and C⁴⁺ ion beams , *Radiation Physics and Chemistry*, vol.80, n°12, p.1378-1385, 2011.
- [125] RH. French, JM. Rodríguez-Parada, MK. Yang, RA. Derryberry, et NT. Pfeiffenberger, Optical properties of polymeric materials for concentrator photovoltaic systems, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol.95, n°8, p.2077–2086, 2011.
- [126] *Fluoroplastic Films*, DuPont Teflon FEP, US, 2013

- [127] YP. Khanna, The melting temperature of polytetrafluoroethylene, *Journal of Materials Science Letters*, vol.7, n°8, p.817-818, août 1988.
- [128] T. Suwa, T. Seguchi, M. Takehisa, et S. Machi, Effect of molecular weight on the crystalline structure of polytetrafluoroethylene as-polymerized, *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, vol.13, n°11, p.2183–2194, 1975.
- [129] P. Thomas, The use of fluoropolymers for non-stick cooking utensils, *Surface coatings international*, vol.81, n° 12, p.604–609, 1998.
- [130] X.-D. Yuan et X.-J. Yang, A study on friction and wear properties of PTFE coatings under vacuum conditions, *Wear*, vol.269, n°3, p.291-297, juin 2010.
- [131] Z. Xia, A. Wedel, et R. Danz, Charge storage and its dynamics in porous polytetrafluoroethylene (PTFE) film electrets, *IEEE transactions on dielectrics and electrical insulation*, vol.10, n°1, p.102–108, 2003.
- [132] D. N. Light et J. R. Wilcox, Process considerations in the fabrication of fluoropolymer printed circuit boards, *IEEE Transactions on Components, Packaging, and Manufacturing Technology: Part A*, vol.18, n°1, p.118–126, 1995.
- [133] FH. Su, ZZ. Zhang, et WM. Liu, Study on the friction and wear properties of glass fabric composites filled with nano-and micro-particles under different conditions, *Materials Science and Engineering: A*, vol.392, n°1-2, p.359–365, 2005.
- [134] C. Bureau et al., Improved clinical outcome using polytetrafluoroethylene-coated stents for TIPS: results of a randomized study, *Gastroenterology*, vol.126, n°2, p.469–475, 2004.
- [135] E. Leivo, T. Wilenius, T. Kinos, P. Vuoristo, et T. Mäntylä, Properties of thermally sprayed fluoropolymer PVDF, ECTFE, PFA and FEP coatings, *Progress in Organic Coatings*, vol.49, n°1, p.69–73, 2004.
- [136] Y. H. Yeong et M. C. Gupta, Hot embossed micro-textured thin superhydrophobic Teflon FEP sheets for low ice adhesion, *Surface and Coatings Technology*, vol.313, p.17–23, 2017.
- [137] H.-J. Song et Z.-Z. Zhang, Study on the tribological and hydrophobic behaviors of phenolic coatings reinforced with PFW, PTFE and FEP, *Surface and Coatings Technology*, vol.201, n°3-4, p.1037–1044, 2006.
- [138] M. Gouider, Tribologie des composites Carbone/Carbone: échelles et contributions relatives de la mécanique et de la physico-chimie, Thèse,, INSA de Lyon, 2004.

- [139] M. Delqué, Influence de la microstructure sur le comportement tribologique de dépôts composites projetés plasma, Thèse, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2007.
- [140] S. E. Hartfield-Wünsch et S. C. Tung, The effect of microstructure on the wear behavior of thermal spray coatings, ASM International, Materials Park, OH (United States), 1994.
- [141] J. Voyer et B. R. Marple, Sliding wear behavior of high velocity oxy-fuel and high power plasma spray-processed tungsten carbide-based cermet coatings, *Wear*, vol.225, p.135–145, 1999.
- [142] B. Dalloz, Influence d'un traitement de surface par choc laser sur la microstructure et les propriétés tribologiques en régime non lubrifié de matériaux métalliques poreux élaborés par métallurgie des poudres, Thèse, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 1993.
- [143] B. Dubrujeaud, M. Vardavoulias, et M. Jeandin, The role of porosity in the dry sliding wear of a sintered ferrous alloy, *Wear*, vol.174, n°1-2, p.155–161, 1994.
- [144] P. Kapsa et M. Cartier, Usure des contacts mécaniques : Manifestations de l'usure, *Techniques de l'ingénieur*, p.1-14, 2001.
- [145] S. Marmi, Comportement à la corrosion des revêtements à base de Nickel et de Chrome sur des substrats de cuivre, Thèse, Université Mohamed Khider Biskra, novembre 2017.
- [146] O. M. Vololonirina, Contribution à l'évaluation des capacités des glycérophosphates pour la maintenance dans le béton armé, Thèse, Université Toulouse III-Paul Sabatier, 2011.
- [147] WM. Zhao, Y. Wang, LX. Dong, KY. Wu, et J. Xue, Corrosion mechanism of NiCrBSi coatings deposited by HVOF, *Surface and Coatings Technology*, vol.190, n°2, p.293-298, janvier 2005.
- [148] O. Larabi, Contribution à l'étude de l'inhibition de corrosion d'un acier au carbone par des composés organiques en milieu acide agressif, Thèse, Université de Tlemcen, 2017.
- [149] B. Grosgeat, P. Colon, La corrosion, Société Francophone de Biomatériaux Dentaires, 2009.
- [150] G. Pajonk et HD. Steffens, Corrosion behaviour of coated materials, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, vol.358, n°1, p.285-290, mai 1997.

- [151] JL. Cardoso, ALSN. Cavalcante, RCA. Vieira, P. de Lima-Neto, et MJG. da Silva, Pitting corrosion resistance of austenitic and superaustenitic stainless steels in aqueous medium of NaCl and H₂SO₄, *Journal of Materials Research*, vol.31, n°12, p.1755-1763, juin 2016.
- [152] M. Shimada et al., Optimization of grain boundary character distribution for intergranular corrosion resistant 304 stainless steel by twin-induced grain boundary engineering, *Acta Materialia*, p.2331-2341, 2002.
- [153] DM. López, N. Alonso Falleiros, AP. Tschiptschin, DM. López, N. Alonso Falleiros, et AP. Tschiptschin, Use of Electrochemical Tests for Assessment of the Effect of Erosive Particle Size on the Erosion-Corrosion Behaviour of AISI 304L Austenitic Stainless Steel, *Materials Research*, vol.19, n° 2, p.451-458, avril 2016.
- [154] Committee on Cost of Corrosion in Japan, Survey of corrosion cost in Japan, National Institute for Materials Science, 1999.
- [155] W. Funke, Blistering of paint films and filiform corrosion, *Progress in Organic Coatings*, vol.9, n° 1, p.29-46, avril 1981.
- [156] JD. Crossen, J. M. Sykes, TZhai, et GD. Briggs, Study of the coating/substrate interface by scanning acoustic microscopy cathodic disbonding of epoxy-polyamide lacquer from mild steel, *Faraday Discussions*, vol.107, p.417-424, 1997.
- [157] A. Sak et al., Influence of polyetheretherketone coatings on the Ti–13Nb–13Zr titanium alloy's bio-tribological properties and corrosion resistance, *Materials Science and Engineering: C*, vol.63, p.52-61, juin 2016.
- [158] CRC. Lima, NFC. de Souza, et F. Camargo, Study of wear and corrosion performance of thermal sprayed engineering polymers, *Surface and Coatings Technology*, vol.220, p.140-143, avril 2013.
- [159] S. Ebnesajjid et PR. Khaladkar, *Fluoropolymer Applications in the Chemical Processing Industries*. William Andrew, 2017.
- [160] RW. Smith, *Plasma Spray Processing: The State of the Art and Future from a Surface to a Materials Processing Technology*, 2nd Plasma Technik Symp, vol.1, p.17-38, 1991.
- [161] X. Xu, S. Xu, L. Jin, et E. Song, Characteristic analysis of Otsu threshold and its applications, *Pattern Recognition Letters*, vol.32, n°7, p.956-961, mai 2011.

- [162] A. Gauthier, Hydrophobie dynamique et Dynamiques hydrophobes, Thèse, Ecole Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles de Paris, octobre 2015.
- [163] C. Virgilio, Caractérisation du mouillage de surfaces micro/nanostructurées par méthode acoustique haute fréquence : application aux traitements humides dans l'industrie de la microélectronique, Thèse, Ecole Centrale de Lille mai 2017.
- [164] A. Fourmentin, Revêtements polyuréthane-acrylate organiques/inorganiques super hydrophobes, Thèse, INSA de Lyon, octobre 2016.
- [165] DK. Owens et RC. Wendt, Estimation of the surface free energy of polymers, Journal of applied polymer science, vol.13, n°8, p.1741–1747, 1969.
- [166] B. Fayolle et J. Verdu, Vieillissement physique des matériaux polymères, Techniques de l'ingénieur, AM3150, 2002.
- [167] American Society for Testing et Materials (ASTM), Standard test method for adhesion or cohesion strength of thermal spray coatings, 2001.
- [168] Référentiel de certification NF 077: Robinetterie sanitaire, document technique 1 : spécifications complémentaires applicables à certaines familles de produits, 1982.
- [169] Norme ISO 9227, Essais de corrosion en atmosphères artificielles : Essais aux brouillards salins, 1991.
- [170] DS. Rickerby, A review of the methods for the measurement of coating-substrate adhesion, Surface and Coatings Technology, vol.36, n°1, p.541-557, décembre 1988.
- [171] Y. Danlos, Etude de l'association laser-projection thermique pour l'optimisation de revêtements, Thèse, Université de Technologie de Belfort Montbéliard, 2009.
- [172] Norme internationale ISO2409, version européenne et française: Peintures et vernis- Essai de quadrillage, 1994.
- [173] S. Vignesh, K. Shanmugam, V. Balasubramanian, et K. Sridhar, Identifying the optimal HVOF spray parameters to attain minimum porosity and maximum hardness in iron based amorphous metallic coatings, Defence Technology, vol.13, n°2, p.101-110, avril 2017.
- [174] D. Zois, A. Lekatou, et M. Vardavoulias, Preparation and characterization of highly amorphous HVOF stainless steel coatings », Journal of Alloys and Compounds, vol.504, p.283-287, 2010.
- [175] S. Zouari, H. Ghorbel, Y. Danlos, H. Liao, et R. Elleuch, Comparative Study of HVOF-Sprayed NiCrBSi Alloy and 316L Stainless Steel Coatings on a Brass Substrate, Journal of Thermal Spray Technology, vol. 28, n° 6, p. 1284-1294, 2019.

- [176] A. Sturgeon, The corrosion Behavior of HVOF Sprayed Stainless Steel and Nickel Alloy Coatings in Artificial Seawater, *Corrosion*, 2003.
- [177] S. García-Rodríguez, B. Torres, A. J. López, E. Otero, et J. Rams, Characterization and mechanical properties of stainless steel coatings deposited by HVOF on ZE41 magnesium alloy, *Surface and Coatings Technology*, vol.359, p.73-84, février 2019.
- [178] J. Zhang et V. Desai, Evaluation of thickness, porosity and pore shape of plasma sprayed TBC by electrochemical impedance spectroscopy, *Surface and Coatings Technology*, vol.190, n° 1, p.98-109, janvier 2005.
- [179] WM. Zhao, Y. Wang, LX. Dong, KY. Wu, et J. Xue, Corrosion mechanism of NiCrBSi coatings deposited by HVOF, *Surface and Coatings Technology*, vol.190, n°2, p.293-298, janvier 2005.
- [180] H. Ghorbel, A. Guidara, Y. Danlos, J. Bouaziz, et C. Coddet, Alumina-fluorapatite composite coating deposited by atmospheric plasma spraying: An agent of cohesion between bone and prostheses, *Materials Science and Engineering: C*, vol.71, p.1090-1098, février 2017.
- [181] S. Cirolini, J. H. Harding, et G. Jacucci, Computer simulation of plasma-sprayed coatings I. Coating deposition model », *Surface and Coatings Technology*, vol.48, n°2, p.137-145, novembre 1991.
- [182] O. Knotek, E. Lugscheider, P. Jokiel, U. Schnaut, et A. Wiemers, Chromium coatings by HVOF thermal spraying: Simulation and practical results, décembre 1994.
- [183] Š. Houdková, E. Smazalová, M. Vostřák, et J. Schubert, Properties of NiCrBSi coating, as sprayed and remelted by different technologies, *Surface and Coatings Technology*, vol.253, p.14-26, août 2014.
- [184] S. García-Rodríguez, A. J. López, B. Torres, et J. Rams, 316L stainless steel coatings on ZE41 magnesium alloy using HVOF thermal spray for corrosion protection, *Surface and Coatings Technology*, vol.287, p.9-19, février 2016.
- [185] RM. Bandeira, J. van Drunen, AC. Garcia, et G. Tremiliosi-Filho, Influence of the thickness and roughness of polyaniline coatings on corrosion protection of AA7075 aluminum alloy, *Electrochimica Acta*, vol.240, p.215-224, juin 2017.

- [186] N. Serres, F. Hlawka, A.Cornet, S.Costil, C.Langlade, F.Machi, Performances tribologiques de revêtements éco-conçus, 19ème Congrès Français de Mécanique, 2009.
- [187] K. Dobler, H. Kreye, et R. Schwetzke, Oxidation of stainless steel in the high velocity oxy-fuel process, *Journal of Thermal Spray Technology*, vol.9, n°3, p.407-413, septembre 2000.
- [188] Z. Zeng, N. Sakoda, T. Tajiri, et S. Kuroda, Structure and corrosion behavior of 316L stainless steel coatings formed by HVOF spraying with and without sealing, *Surface and Coatings Technology*, vol.203, n°3, p.284-290, novembre 2008.
- [189] LY. Chen et al., Automatic remelting and enhanced mechanical performance of a plasma sprayed NiCrBSi coating, *Surface and Coatings Technology*, vol.369, p.31-43, juillet 2019.
- [190] W. Żórawski et S. J. Skrzypek, Tribological properties of plasma and HVOF-sprayed NiCrBSi-Fe₂O₃ composite coatings, *Surface and Coatings Technology*, vol.220, p.282-289, avril 2013.
- [191] S. Natarajan, E. Edward Anand, KS. Akhilesh, A. Rajagopal, et PP. Nambiar, Effect of graphite addition on the microstructure, hardness and abrasive wear behavior of plasma sprayed NiCrBSi coatings, *Materials Chemistry and Physics*, vol.175, p.100-106, juin 2016.
- [192] Product informations, Industrial Nonstick coatings, www.teflon.com/Industrial global support.
- [193] A. Fourmentin, Revêtements polyuréthane-acrylate organiques/inorganiques super hydrophobes, Thèse, INSA de Lyon, 2016.
- [194] Z. Feng, H. Xu, et F. Yan, Preparation of flame sprayed poly(tetrafluoroethylene-co-hexafluoropropylene) coatings and their tribological properties under water lubrication, *Applied Surface Science*, vol.255, n° 5, p.2408-2413, décembre 2008.
- [195] T. Kosec et al., Development of multi-component fluoropolymer based coating on simulated outdoor patina on quaternary bronze, *Progress in Organic Coatings*, vol.131, p.27-35, juin 2019.
- [196] T.Nishino, M. Meguro, K. Nakamae, et al. The lowest surface free energy based on-CF₃ alignment. *Langmuir*, vol.15, n°13, p.4321-4323, 1999.

[197] FP. Bowden et D. Tabor, The Friction and Lubrication of Solids. Clarendon Press, Vol.1, Oxford University press, 2001.

Titre : Elaboration et caractérisation mécanique et physico-chimique des revêtements déposés sur des substrats en laiton par les techniques de projection thermique et pulvérisation pneumatique pour application d'industrie sanitaire

Mots clés : Laiton, Projection thermique, Pulvérisation pneumatique, Etude mécanique, Etude physico-chimique.

Résumé : Les alliages de laiton sont utilisés dans de nombreuses applications, plus particulièrement dans le domaine d'industrie sanitaire. Dans ce domaine, le laiton est revêtu d'une couche de chrome par la technique du chromage électrolytique. Cependant, cette technique est réalisée au moyen des solutions dans lesquelles le chrome est à l'état d'oxydation six. À ce degré d'oxydation, le chrome est toxique et a la réputation d'être cancérigène.

Dans ce cadre, l'objectif de ce travail est d'élaborer des revêtements fonctionnels sur des substrats en laiton à l'aide de nouvelles techniques à savoir la projection thermique et la pulvérisation pneumatique. Les propriétés mécaniques et physico-chimiques sont étudiées afin d'évaluer les performances de ces revêtements et la possibilité de leurs utilisations dans le domaine d'industrie sanitaire.

Title : Development and mechanical and physicochemical characterization of coatings deposited on brass substrates by thermal and pneumatic spraying techniques for sanitary industry application

Keywords: Brass, Thermal spraying, Pneumatic spraying, Mechanical study, Physical-chemical study.

Abstract: Brass alloys are used in many applications, especially in the sanitary industrial application. In this field, the brass is coated with an electroplated chromium layer. However, the electroplating technique is achieved by means of solutions in which the chromium is in the six oxidation state. At this degree of oxidation, chromium is toxic and has the reputation of being carcinogenic.

In this context, the main objective of this work is to develop functional coatings on brass substrates using new techniques namely thermal and pneumatic spraying techniques. The mechanical and physical-chemical properties are studied in order to evaluate the performances of these coatings and the potency of their use in the sanitary industrial field.