

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université M'Hamed Bougara de Boumerdes
Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés



MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

Réalisé par:

- Mlle **REZZOUG Soumya**

En vue de l'obtention du diplôme de **Master**

Filière: Génie des procédés
Spécialité: Génie des polymères
Thème:

***Formulation et Etude des Propriétés d'une
Peinture Anti corrosion
« Phase eau ».***

Soutenu le **30 Août 2020** devant le jury composé de:

Mr AKSAS Hamouche	(MCA)	Président du jury	FT- UMBB
Mme ABDALLAOUI Radia	(MAA)	Membre du jury	FT- UMBB
Mme GHEMATI Djamila	(MCA)	Promotrice	FT- UMBB

ANNEE UNIVERSITAIRE: 2019/2020

Remerciements

Mes remerciements vont premièrement à DIEU le tout puissant qui m'a donné la volonté, la santé et la patience, pour réaliser ce travail.

J'exprime mes profondes gratitudees à mes parents pour leur encouragement, leur soutien et leurs sacrifices.

Je tiens à remercier ma promotrice Mme. Ghemati Djamila, Maitre de conférences (Classe A) à la faculté de technologie-UMBB, d'avoir accepté de diriger ce travail, pour son soutien moral, ses encouragements et ses conseils, pendant toute la durée de préparation de mon mémoire.

Je tiens à remercier également les membres du jury d'avoir accepté de juger ce travail de fin d'études.

Je remercie Mme Kizzi Salima, la directrice du laboratoire ENAP pour m'avoir accueillie dans son laboratoire pour y mener à bien mes travaux de mémoire de fin d'études et pour la confiance qu'elle m'a témoignée.

Je remercie Mme Arab Dahbia, chef service laboratoire centrale de l'ENAP pour son aide précieuse et les qualités humaines et aussi tous les membres de laboratoire central et tout le personnel de l'ENAP.

Je remercie ma famille qui a porté avec moi le poids de mes soucis et mes difficultés. Que mes parents trouvent ici l'expression de mon plus profond attachement et de ma gratitude infinie.

Je tiens à remercier toutes les personnes qui m'ont aidé à mettre ce travail à terme de près ou de loin.

Je remercie tous mes ami(e)s qui ont tenté de me porter de l'aide et du soutien.

A tous ceux que je n'ai pas cité, qu'ils trouvent ici l'expression de ma sincère gratitude.

SOUMYA

Dédicace

A la bougie qui est la source de la lumière de ma vie, qui se fond toujours pour éclairer ma route, à mon cher père Rachid je dédie ce travail et je lui souhaite une longue belle vie et qu'ALLAH me donne la force pour réaliser son rêve d'être un jour Docteur pour lui voir fier de moi inchaALLAH.

A la fleur qui rehausse et aromatise mes jours, qui garde les nuits pour que je me rendorme, à ma très chère mère Habiba je dédie ce travail et je lui souhaite une longue belle vie.

Je dédie aussi ce modeste travail:

A ma sœur: Roukia.

A mes frères: Ferhat, Abdelmadjide, Soheib.

A toutes les familles Rezzoug et Brahimi.

A mes amies Zeineb, Feiza, Souad, Nour, Kenza,

A mes amies de la promotion de Master 'Génie des Polymères'.

SOUMYA

Liste des tableaux

Chapitre II

Tableau II.1: Les principaux facteurs de corrosion.....17

Tableau II.2. Moyens de lutte contre la corrosion suivant les éléments de système.....19

Chapitre III

Tableau III.1: Résultats de contrôle des additifs (dispersants, anti mousse).....45

Tableau III.2: Résultats de contrôle des charges.....45

Tableau III.3: Les résultats de l'extrait sec pour chaque essai.....46

Tableau III.4: Les résultats de la densité (gr/cm^3) de chaque essai.....46

Tableau III.5: le temps d'écoulement de chaque essai.....46

Liste des figures

Chapitre I

Figure I.1. Phénomène de corrosion de Fer.....	12
Figure I.2: Représentation schématique des différentes étapes de formation d'une peinture.....	15

Chapitre II

Figure II.1. Formation des couches barrières (a) cathodiques et (b) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide.....	23
Figure II.2. Mécanismes d'adsorption d'inhibiteurs cathodique et anodique.....	24
Figure II.3. Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique.....	25
Figure II.4. Principe de l'effet barrière dans les composites polymères / charges lamellaires.....	28
Figure II.5. Principe d'action des inhibiteurs passivants dans les films de peintures.....	29

Chapitre III

Figure III.1: Composition du mélange d'essai 01, étape 1.....	39
Figure III.2: Composition de premix 1.....	40
Figure III.3: Composition de l'étape 3.....	40
Figure III.4: Composition de l'étape 4.....	41
Figure III.5: Composition du mélange étape 1 d'essai 02.....	41
Figure III.6: Composition de premix 02.....	42
Figure III.7: Composition de l'étape 3.....	42
Figure III.8: Composition de l'étape 4.....	43
Figure III.9: Composition de l'étape 1 d'essai 03.....	43
Figure III.10: Composition de premix 3.....	44
Figure III.11: Composition de l'étape 3.....	44

Sommaire

Dédicace.	
Remerciements.	
Résumé.	
Liste des figures.	
Liste des tableaux.	
Présentation de l'entreprise.	
Introduction générale.....	1

Chapitre I. Généralités sur les peintures

I.1. Introduction.....	3
I.2. Définition de la peinture.....	3
I.3. Principaux constituants de la peinture.....	3
I.3.1 Les liants.....	3
I.3.2 Les pigments.....	5
I.3.3 Les solvants.....	6
I.3.4 Les charges.....	8
I.3.5 Les additifs.....	8
I.4. Différent types des peintures.....	9
I.4.1. La peinture à l'eau.....	9
I.4.2. La peinture à l'huile.....	9
I.5. Processus de fabrication des peintures.....	9
I.5.1 Empâtage (mouillage).....	9
I.5.2 Broyage (dispersion).....	10
I.5.3 Dilution.....	10
I.5.4 Mise à la teinte.....	10
I.6. Contrôle de la peinture et conditionnement.....	10
1.6.1 Contrôles au laboratoire.....	10
1.6.2 Conditionnement.....	10
I.7. Peinture anticorrosion.....	11
I.7.1. Introduction.....	11

I.7.2. Définition.....	11
I.7.3. Le primaire anticorrosion.....	12
I.7.3.1 Principaux types de primaires anticorrosion.....	12
I.7.3.1. a/ Revêtement en phase aqueuse	12
I.7.3.1. b/ Revêtement à base de solvants organiques.....	13
I.7.3.1. c/ Système hydrides.....	14
I.8. Les revêtements organiques.....	14
I.8.1. Les peintures et les vernis.....	14
I.8.2. Les bitume.....	14
I.8.3. Le revêtement polymérique.....	14
1.9. Les étapes de formation d'un film de peinture.....	14

Chapitre II. La corrosion et ses inhibiteurs

II.1. Introduction.....	16
II.2. Définition de la corrosion.....	16
II.3. Conséquences de la corrosion.....	16
II.4. Les facteurs de la corrosion.....	16
II.4.1 Effet de la température.....	17
II.4.2. Effet de l'acidité.....	17
II.4.3. Régime hydrodynamique.....	17
II.4.4. La salinité.....	18
II.5. Protection contre la corrosion.....	18
II.5.1. Moyens de protection contre la corrosion.....	19
II.5.2. Inhibiteurs de la corrosion.....	20
II.5.2.1. Définition.....	20
II.5.2.2. Propriété principales des inhibiteurs de corrosion.....	20
II.5.2.3. Classification des inhibiteurs de corrosion.....	21
II.6. La protection par revêtement et traitement de surface.....	26
II.6.1. Les revêtement nom métalliques.....	26
II.6.2. Les revêtements métalliques.....	27
II.7. Inhibiteurs de corrosions dans les revêtements organiques.....	27
II.7.1. Effet barrière.....	27
II.7.2. Inhibiteur des réactions de corrosion.....	28
II.7.3. Effet sacrificiel.....	29

II.8. Les nouveaux pigments anticorrosion à base de composé lamellaires dans les revêtements organique.....	30
II.9. Les principaux domaines d'application des inhibiteurs de corrosion.....	30
Chapitre III: Partie expérimentale	
III.1. Introduction	31
III.2. Matériels et méthodes.....	31
III.2.1. Matière premières.....	31
III.2.1. a. Les constituants de peinture.....	31
III.2.1. b. Les inhibiteurs de corrosion utilisés.....	31
III.2.1. b.1.Ascotrant H10.....	31
III.2.1. b.2.Asconium142DA.....	32
III.2.2. Méthode de contrôle.....	32
III.2.2.1. Mesure de densité à l'aide d'un pycnomètre.....	32
III.2.2.2. Détermination de l'extrait sec %.....	33
III.2.2.3. Mesure de la viscosité.....	34
III.2.2.4. Méthode de contrôle finesse de broyage.....	36
III.2.2.5. Détermination séchage HT.....	36
III.2.2.6. Détermination de l'épaisseur de filme sec	36
III.2.2.7. Détermination de l'épaisseur de filme humide.....	37
III.2.2.8. Détermination de l'adhérence.....	37
III.2.2.9. Méthodes d'étude de l'efficacité des inhibiteurs de corrosion.....	38
III.3. Préparation de la peinture (formulation).....	38
III.4. Résultats et discussion.....	45
III.4.1. Contrôles physicochimiques des matières premières	45
III.4.2. Contrôle de produits finis.....	45
Conclusion générale.....	47
Références bibliographiques.....	48

ملخص

يعد استخدام الطلاءات العضوية الواقية مثل الدهانات المضادة للتآكل طريقة مستخدمة على نطاق واسع لتحسين المتانة ومقاومة التآكل للهياكل المعدنية.

الهدف الرئيسي من هذا العمل هو إعداد وتوصيف طلاء مضاد للتآكل (دهان مائي). تم تخصيص الجزء التجريبي أولاً للتحليل الفيزيائي الكيميائي للمواد الخام ، ثم تحضير الدهانات ذات الأساس المائي بنسب مختلفة لنوعين من مثبطات ، وتحديد خصائصها الفيزيائية والكيميائية المختلفة. ASCOTRAN H10 و ASCONIUM 142DA التآكل (الكثافة ، المستخلص الجاف ، اللزوجة) ، وذلك لإثبات مطابقتها ، وأخيراً تقييم التأثير المضاد للتآكل للمثبطات العضوية المستخدمة.

الكلمات المفتاحية: طلاء عضوي ، دهان ، تآكل ، مانع للتآكل ، حماية ضد التآكل.

Abstract:

The use of protective organic coatings such as anticorrosion paints is a widely used method for improving the durability and corrosion resistance of metal structures.

The main objective of this work is the preparation and characterization of an anti-corrosion paint (water-based paint). The experimental part is devoted first to a physico-chemical analysis of the raw materials, then to the preparation of water-based paints with different proportions of two types of corrosion inhibitor ASCOTRAN H10 and ASCONIUM 142DA, and the determination of their different physicochemical characteristics. (density, dry extract, viscosity), in order to prove its conformity, and finally the evaluation of the anticorrosion effect of the organic inhibitors used.

Keywords: organic coating, paint, corrosion, corrosion inhibitor, anticorrosion protection.

Résumé:

L'utilisation des revêtements organiques protecteurs comme les peintures anticorrosion est une méthode largement utilisée pour l'amélioration de la durabilité et la résistance à la corrosion des structures métalliques.

L'objectif principal de ce travail est la préparation et caractérisation d'une peinture anti corrosion (peinture à eau). La partie expérimentale est consacrée d'abord à une analyse physico-chimique des matières premières, puis la préparation des peintures à eau à différentes proportions de deux types d'inhibiteur de corrosion **ASCOTRAN H10 et ASCONIUM 142DA**, et la détermination de leurs différentes caractéristiques physicochimiques (densité, extrait sec, viscosité), dans le but de prouver sa conformité, et enfin l'évaluation de l'effet anticorrosion des inhibiteurs organiques utilisés.

Mots clés: revêtement organique, peinture, corrosion, inhibiteur de corrosion, protection anticorrosion.

Présentation de l'entreprise

L'ENAP est une entreprise nationale publique économique, a une très large gamme de production des peintures.

❖ Historique

L'ENAP est issue de la création en 1984 de deux unités françaises (**DUCO**) et (**ASTRAL**).

Après les restrictions de la **SNIQ** en 1982 L'ENAP a été constituée avec une direction générale située à **Lakhdaria** qui gère les six unités implantées sur le territoire nationale.

L'ENAP a été prise en charge par le vice Ministère des industries chimiques et pétrochimies, le 09 avril 1984.

❖ Unités de production de l'ENAP:

L'ENAP est constituée de six (06) unités de production:

- Une unité à Oued Semar, Alger.
- Une unité à Cherragua Alger.
- Une unité à Bouira.
- Une unité à Mascara.
- Une unité à la wilaya de Souk Ahras.
- Une unité à la wilaya d'Oran.

L'unité de production d'Alger (**UPA**) a pour superficie totale 57876m² avec un effectif de 425 personnes.

❖ Situation Géographique:

L'UPA est implantée dans la zone industrielle d'Oued-Smar. Elle est limitée: au nord par la voie ferroviaire, au sud par une unité de sonatrach, à l'est par la société Alfreix, et à l'Ouest par une entreprise de transport.

❖ Les différents ateliers de l'UPA:

L'unité est composée de 3 ateliers

***Atelier Bâtiment:** cet atelier est spécialisé pour la fabrication des peintures destinées à tous travaux en bâtiment extérieur, intérieur, vitrerie; par exemples: **BLANRROC SUPER**, enduit préparé, etc.

***Atelier carrosserie:** pour la fabrication des peintures destinées aux équipements industriels, véhicules industrielles, panneaux de signalisation routières,....

***Atelier des produits semi-finis:** au niveau de cet atelier se fait la fabrication des produits semi-finis qui sont des matières premières pour les ateliers citées précédemment.

Introduction générale

Introduction générale

Généralement, tout ce qui nous entoure est susceptible de se détériorer; et lorsque la détérioration irréversible d'un métal a lieu par réaction chimique ou électrochimique avec son environnement, il s'agit de corrosion, et les propriétés des matériaux sont alors altérées. Cependant, la prévention contre la corrosion doit être envisagée dès la phase de la conception d'une installation. En effet, des mesures préventives prises au bon moment permettent d'éviter de nombreux problèmes lorsqu'il s'agit de garantir une certaine durée de vie à un objet, notamment pour des industries telles que le nucléaire, l'industrie chimique ou l'aéronautique, où les risques d'accident peuvent avoir des conséquences particulièrement graves pour les personnes et l'environnement.

En matière de protection contre la corrosion, il est possible d'agir sur le matériau lui-même (choix judicieux, formes adaptées, contraintes en fonction des applications, ...), ou sur la surface du matériau (revêtement, peinture, tout type de traitement de surface, ...) aussi sur l'environnement avec lequel le matériau est en contact.

Parmi les méthodes les plus utilisées pour protéger les structures métalliques industrielles, on trouve les revêtements organiques chargés en inhibiteurs de corrosion comme les peintures anticorrosion.

Une peinture est un produit liquide ou en poudre, contenant des pigments, destiné à être appliqué sur une surface pour former un feuil opaque doué de qualités protectrices, décoratives, elle est composée de divers éléments cohésifs à l'état liquide que l'on applique sur un support et qui sèche par évaporation de son solvant pour former le feuil.

La peinture est fabriquée à partir de plusieurs matières telles que les liants ou les résines, les pigments, les charges, les solvants, et les additifs. Pour des enjeux de santé, techniques, et économiques, les peintures doivent répondre à certaines normes internationales afin d'obtenir un produit non toxique avec des performances mécaniques et chimiques améliorées tout en assurant un gain économique remarquable.

La peinture anti corrosion est une peinture dans laquelle est ajouté un inhibiteur de corrosion, cette peinture est destinée généralement pour la décoration des objets en matériaux métalliques tels que les bateaux, les voitures, les citernes ou les réservoirs d'eau,...

L'utilisation des inhibiteurs de corrosion dans les peintures destinées aux matériaux métalliques est devenue nécessaire; ces inhibiteurs permettent de protéger ces matériaux

grâce à une formation d'un film protectrice contre l'eau et les agents agressifs comme l'acide, et le sel.

Les additifs connus pour leur efficacité inhibitrice contre la corrosion sont les chromates, les molybdates, les tungstates, les vanadates, les phosphates, ou les polyphosphates, ainsi que les cations métalliques tels que les ions de zinc ou de l'aluminium. L'action inhibitrice des particules de ces pigments incorporés dans les peintures s'opère via leur dissolution au contact de l'eau et des ions dotés des propriétés d'inhibition doivent diffuser et atteindre la surface métallique pour réparer et inhiber le phénomène de corrosion.

La nature et l'intensité des interactions qu'un revêtement organique anticorrosion établit avec un substrat métallique sont donc déterminantes vis-à-vis de ses propriétés de protection. On décrit ces interactions à travers les notions d'adhérence et/ou d'adhésion. Les interactions à l'interface revêtement/métal induisent la formation d'une zone au sein du film qui possède des propriétés différentes de celles de la masse, et qu'on appelle « interphase ». La connaissance des mécanismes de sa formation et sa caractérisation est essentielle à la compréhension des phénomènes d'adhésion.

L'objectif principal de ce travail de fin d'études est la préparation et caractérisation d'une peinture anti corrosion (peinture à eau), ce travail a été réalisé au sein de l'entreprise nationale algérienne de peinture (ENAP) à Oued Samar-Alger. La partie expérimentale est consacrée d'abord à une analyse physico-chimique des matières premières, puis la préparation et la détermination des différentes caractéristiques d'une peinture à eau à différentes proportions de deux types d'inhibiteur de corrosion **ASCOTRAN H10** et **ASCONIUM 142DA**.

La partie théorique est structurée de deux chapitres:

- ✓ D'abord, un premier chapitre généralités sur les peintures qui comporte: la définition, les principaux constituants, les différents types de peinture, processus de fabrication, et la peinture anti corrosion.
 - ✓ Ensuite, un deuxième chapitre sur la corrosion et ses inhibiteurs: définition et conséquences, facteurs de la corrosion, protection contre la corrosion, définition des inhibiteurs de corrosion, les mécanismes d'action, la protection par revêtement, les inhibiteurs de corrosion dans les revêtements organiques.
- Enfin une conclusion générale.

Chapitre I

Généralités sur les peintures

Chapitre I: Généralités sur les peintures

I.1. Introduction:

On peut parler de peinture à partir du moment où l'homme a trouvé le besoin et le moyen de fixer des couleurs élémentaires que la nature mettait à sa disposition: le sol avec ses terres diversement colorées et malléables, les sucres végétaux, les résidus des premières transformations chimiques (os calcinés), ont dû offrir à l'homme, de bonne heure, la suggestion des couleurs.

I.2. Définition de la peinture:

Une peinture est un revêtement décoratif tout autant qu'une protection pour le support ou subjectile. C'est un produit fluide composé de divers éléments cohésifs à l'état liquide que l'on applique sur un support et qui sèche par évaporation de son solvant pour former un film adhérent, résistant, opaque, blanc ou coloré.

Pour remplir son rôle, le système de peinture doit être adhérent, continu, imperméable et durable dans le temps. Son aspect esthétique (brillance; couleur) doit être conservé.

I.3. Principaux constituants de la peinture:

Une peinture est constituée d'un mélange complexe de matières premières qui sont: les liants, les pigments, les solvants, les charges, les additifs.

I.3.1. Les liants (les résines):

Ce sont des substances macromoléculaires solides ou liquides solubles dans de nombreux solvants organiques, d'origines naturelles ou synthétiques. Ils permettent l'étalement de la peinture en film continu et servent de support aux pigments.

I.3.1.1. Rôle du liant:

Les liants confèrent certaines caractéristiques spécifiques aux peintures comme:

- La brillance.
- La cohésion entre tous les constituants de la peinture,
- Dureté superficielle.
- Résistance aux agressions du milieu et des agents atmosphériques.
- Insolubilité.
- Adhérence sur le support.
- Vitesse de séchage.

- Transparence.
- Souplesse.
- Résistance à l'abrasion.
- Durabilité de film.

I.3.1.2. Types de liants utilisés en peinture:

Les peintures diffèrent entre elles généralement par la nature chimique des liants utilisés, on trouve différents types de liants:

a. Alkydes (glycérophtalique):

Les résines utilisées glycéro-alkydes proviennent de l'estérification de la glycérine. Les glycérophtaliques sont modifiées par les huiles avec une réaction de polycondensation de l'alcool-acide.

b. Les liants naturels:

Sont les huiles siccatives naturelles adaptées à une pratique artistique ou comme additifs, elles forment un film par oxydation au contact de l'air, par exemple: l'huile de lin, soja, coprah, etc. [1].

c. Polyuréthanes:

Ils sont obtenus par addition entre un partenaire réactionnel portant des fonctions isocyanates et un autre contenant des fonctions réactives. La réaction se faisant à température ambiante.

d. Les dérivés cellulosiques:

Ils sont obtenus par modification chimique de la cellulose naturelle en milieu CO supercritique (éther cellulose, ester cellulose, acétate de cellulose).

e. Les dérivés caoutchouc:

Obtenus par modification chimique du caoutchouc naturel (chloration ou traitement thermique), c'est un produit offrant une excellente résistance à l'eau et en milieu corrosif ou marin.

f. Résine acrylique:

Elle est fabriquée par dispersion de polymère (acrylate de polyvinyle) dans de l'eau. Diverses substances sont ajoutées pour stabiliser la peinture et assurer sa conservation.

g. Epoxydes:

Les résines comportant des fonctions époxydiques réagissant par addition avec divers groupes chimiques. Liant durcissant à température ambiante ou à chaud selon la nature des partenaires réactionnels.

I.3.2. Les pigments:

Sont des poudres fines pratiquement insolubles dans le milieu de suspension, elles donnent à la peinture son aspect mate ou brillant et utilisées pour leurs propriétés optiques, protectrices et décoratives.

I.3.2.1. Le rôle de pigment:

Il consiste à colorer et à rendre opaque le feuillet de peinture pour masquer le support et lui donner l'aspect désiré. Il est généralement pour rôle de renforcer les qualités protectrices du feuillet de peinture soit par leurs propriétés chimiques ou physiques.

Les qualités que doit posséder un pigment sont les suivantes:

- Pouvoir couvrant.
- Pouvoir colorant.
- Finesse et propriété de rester en suspension.
- Stabilité à la chaleur.
- Stabilité à la lumière.

I.3.2.2. Classement des pigments: on distingue trois classes:

A. Les pigments minéraux: ces pigments sont utilisés pour tous les types de peinture, et ils sont classés par ordre d'importance d'utilisation décroissante:

- * **BLANC:** Oxyde de titane TiO_2 , Oxyde de zinc ZnO .
- * **BLEU:** Bleu de cobalt, Bleu outremer.
- * **VERT:** Oxyde de chrome, Oxyde de chrome hydraté, Vert de chrome.
- * **JAUNE:** Chromate de plomb, Jaune de zinc.
- * **ORANGE:** Orange de chrome.
- * **ROUGE:** Rouge de cadmium.
- * **BRUN:** Oxyde ferrique et ferreux.
- * **NOIR:** Oxyde de fer.

B. Les pigments organiques: il existe plusieurs centaines de formules chimiques, ils sont généralement d'origine naturelle; extraits des plantes, de coquillages, etc.

Les composées les plus utilisées en peintures sont:

- * Les dérivés de phthalocyanine: bleu et vert.
- * Les dérivés azoïques (dérivés de benzidine, toluidine, dinitraniline), leurs couleurs varient du jaune au rouge.
- * Les pigments de quinacridone: violet, rouge.
- * Les pigments de dioxazine: violet, rouge.
- * Le noir de carbone [2].

C. Les pigments métalliques: on trouve:

- * Les poussières de zinc.
- * La pâte d'aluminium.

I.3.3. Les solvants:

Les solvants sont des produits chimiques organiques liquides et volatiles qui entrent dans le procédé de fabrication des peintures pour maintiennent du liant, pigments et tous les autres composants à l'état liquide et de l'amener à la viscosité adéquate en vue d'une application correcte et aisée. Ces solvants s'évaporent plus ou moins rapidement après application pour ne laisser qu'un film solide.

Les principaux solvants organiques utilisés en peinture sont:

I.3.3.1. Hydrocarbures aromatiques:

Les hydrocarbures aromatiques sont des produits pétroliers spécifiques composés d'atome de carbone et d'hydrogène. Les composés utilisés comme solvants comportent généralement un seul cycle benzénique avec une ou plusieurs chaînes latérales exemples: xylène, toluène, éthylbenzène.... .

Les hydrocarbures aromatiques sont des liquides volatiles incolores, d'odeur agréable. Ils sont peu solubles dans l'eau mais miscibles à la plupart des solvants organiques et aux huiles minérales, végétales ou animales.

I.3.3.2. Les solvants pétroliers:

Les solvants pétroliers les plus utilisés sont: les kérosènes, essences spéciales de pétrole, les white spirites, les solvants naphthas.

Ces mélanges sont souvent additionnés de divers additifs afin de réduire leur plage de température d'ébullition et ils peuvent aussi contenir quelques composés aromatiques en faible proportion de type xylène ou toluène.

I.3.3.3. Les alcools:

Les alcools sont utilisés comme diluants des encres d'imprimeries, des résines, des vernis, des peintures et des colles à moquette, exemple: méthanol, éthanol, isopropanol, etc.

I.3.3.4. Les cétones:

Les cétones sont largement utilisées; car elles sont peu toxiques en général. Elles sont principalement utilisées comme solvants de peinture, laques, vernis, colles.

Les cétones les plus couramment rencontrées sont:

- L'acétone : très répandue autant au laboratoire que dans l'industrie.
- MEK (méthyléthylcétone) : souvent utilisé dans l'encre d'imprimerie, les peintures, les colles.
- MIBK (méthylisobutylcétone) : souvent mélangé à d'autres solvants dans les peintures et les laques.

I.3.3.5. Les esters:

Les esters sont une famille de solvants oxygénés qu'on peut les classer, pour leur utilisation autant que solvants en trois catégories:

- **Les acétates:** ils sont souvent mélangés à un autre solvant comme dans la peinture et la laque pour l'industrie de bois, dans les encres d'imprimerie ou dans les produits anticorrosifs.
- **Les esters d'acide dicarboxyliques:** sont utilisés en formulation de peinture ou dans des préparations décapantes ou de nettoyage.
- **Les agrosolvants:** regroupent les esters acides gras, le lactate d'éthyle, l'ester d'huile végétale, leurs utilisations comme solvants se développent en particulier pour le nettoyage métallique et en décapage des peintures sèches.

I.3.3.6. Les éthers:

Sont des substances oxygénées, on distingue plusieurs catégories selon leur structure et leur utilisation:

- Les éthers aliphatiques saturés.
- Les éthers cycliques.
- Les éthers de glycol [3].

I.3.4. Les charge :

Les charges sont des substances à l'état de fine poudre ou des solides pulvérulents, de granulométrie en général supérieure à celle des pigments, insolubles dans les milieux utilisés, elles sont principalement d'origine minérale, de couleur blanche. Leur rôle est notamment d'abaisser le prix de revient de la peinture. Elles peuvent également modifier certaines caractéristiques mécaniques, chimiques, électriques ou rhéologiques comme:

- La perméabilité, la souplesse, le brillant, la résistance, etc.
- Réduction de l'opacité d'un pigment trop intense.
- Optimisation du pouvoir couvrant,
- Protection des UV.

Les charges sont classées en quatre groupes:

- Carbonate: (craie, calcite, chaux).
- Sulfate: (sulfate de baryte, sulfate de chaux).
- Silicat : (kaolin, amiante, talc mica).
- Silice: (sous forme cristalline, artificielle, fossile).

I.3.5. Les additifs:

Les additifs sont des substances ajoutées à faible quantité dans les peintures pour améliorer certaines propriétés spécifiques soit au niveau des conditions de fabrication et/ou de conservation, soit au cours d'application (exp: la stabilité, l'homogénéité, étalement, etc.).

Les principaux additifs utilisés dans la peinture sont:

- Les agents de mouillage,
- Les agents antipeaux : sont ajoutés aux peintures séchant par oxydation à l'air.
- Les catalyseurs de séchages: sont de diverses natures comme les siccatives.
- Les agents dispersants: facilitent la dispersion des charges et des pigments.
- Les agents anti sédimentations.
- Les agents anti mousse: pour éviter la formation de la mousse.

I.4. Différent types des peintures:

Il existe deux principaux types de peinture:

I.4.1. La peinture à l'eau:

Dans les phases résine nous trouvons les acryliques, les vinyliques et les alkydes qui sont d'utilisation pratique, presque sans odeurs, et elles offrent de belles surfaces.

I.4.2. La peinture à l'huile:

Les solvants utilisés sont de type organique comme l'essence, le white spirit, les cétones aromatiques...etc.

Les résines entrant dans la composition de la peinture à huile peuvent très bien entrer dans la composition des peintures mixtes comme les alkydes.

Les peintures à huile les plus résistantes sont les époxys et les polyuréthanes.

- Les alkydes (glycérophtaliques): elles sont peu à peu remplacées par les peintures en phase aqueuse ou rendues compatibles avec les acryliques pour faire des peintures mixtes.
- Les époxys: la haute qualité en peinture, en particulier pour les sols à fort trafic et toutes les surfaces difficiles qui demandent de bonnes performances.
- les polyuréthanes: peintures classiques mais de très bonne qualité, en particulier à l'extérieur et sur les sols.

I.5. Processus de fabrication des peintures:

Le processus de fabrication des peintures est précédé par une étape de formulation: c'est-à-dire le choix des constituants et la détermination de leurs quantités pour résoudre un problème technique au moindre coût [4].

Ce processus comprend quatre phases essentielles:

I.5.1. Empattage (mouillage) :

C'est une phase qui consiste à mélanger par agitation les charges et les pigments avec une partie de liant (résine) dans une cuve mobile ou fixe à l'aide d'un appareil appelé disperseur, cet empattage dure de 20 à 30 minutes. Cette méthode est facilitée par l'emploi d'un agent mouillant, le bon empattage conditionne en grande partie le rendement de broyeur.

I.5.2. Broyage (dispersion):

Il consiste à broyer le mélange pour le rendre plus homogène et avec une certaine finesse. Cette opération est réalisée par les forces de cisaillement transmises par les microbilles du broyeur ou tri-cylindré.

Un broyage correct signifie des propriétés optimales pour la peinture: pouvoir couvant, teinte, brillance, propriétés mécaniques, stabilité, etc....

I.5.3. Dilution:

Cette étape consiste en l'addition sous agitation du complément de la formule (résines, solvants, additifs) pour stabiliser la dispersion et développer certaines propriétés particulières (étalement, séchage, résistivité, etc...). Elle permet aussi d'obtenir la viscosité désirée de la peinture.

I.5.4. Mise à la teinte:

En fonction des étalons de teinte à réaliser, le coloriste intervient après la phase de dilution pour contrôler la teinte et la corriger éventuellement à l'aide d'un appareil colorimètre relié avec un logiciel qui peut modifier les pourcentages des pigments suivant la couleur désirée.

I.6. Contrôle de la peinture et conditionnement:**I.6.1. Contrôles au laboratoire:**

Après dilution, les paramètres communs et spécifiques à chaque peinture sont contrôlés selon des normes internationales pour conformité ou corrections éventuelles de qualité. Les paramètres à contrôler sont généralement: la viscosité, la finesse, la densité, l'adhérence, l'extrait sec, le rendement, séchage et l'épaisseur du film sec et humide.

I.6.2. Conditionnement:

Les produits contrôlés conformes aux normes sont conditionnés soit en manuel, soit sur des conditionneuses pondérales ou volumétriques ou divers emballages tel que: futs, bidons, boîtes, ...etc.

Les produits sont ensuite palettisés et stockés dans le magasin produit finis en vue de leur expédition vers divers clients.

I.7. Peinture anticorrosion:

I.7.1. Introduction:

Les propriétés anticorrosives d'un système de peinture permettent de préserver efficacement un métal ferreux des agressions quotidiennes, elles concernent aussi tous les produits dont les caractéristiques spécifiques sont d'assurer la meilleure protection possible contre la rouille.

Le terme anticorrosion désigne alors l'ensemble des techniques de protection antirouille, il s'utilise ainsi pour les primaires, les apprêts, les impressions, les sous couches, les peintures ou les systèmes anticorrosion.

I.7.2. Définition:

Normalement, une protection anticorrosion assurée par un système de peinture comprend une superposition de plusieurs couches de peintures compatibles entre elles, formant un film isolant et adhérent sur le substrat métallique.

Les deux propriétés fondamentales attendues par un système de peinture anticorrosion sont donc l'effet barrière (protection passive) et l'adhérence. On complète souvent l'effet protecteur en ajoutant dans le primaire des inhibiteurs de corrosion ou de la poudre de zinc, on parle alors de « primaires riche en zinc » (PRZ) dans lesquels le zinc assure une protection sacrificielle de l'acier. Dans ces deux cas, il s'agit d'une protection active qui agit à l'interface primaire/métal et améliore la durabilité de l'adhérence du système. La multiplication des effets protecteurs assure la performance et la durabilité du système de peinture, mais il faut noter que ces deux propriétés sont essentiellement liées aux phénomènes ayant lieu à l'interface primaire/métal.

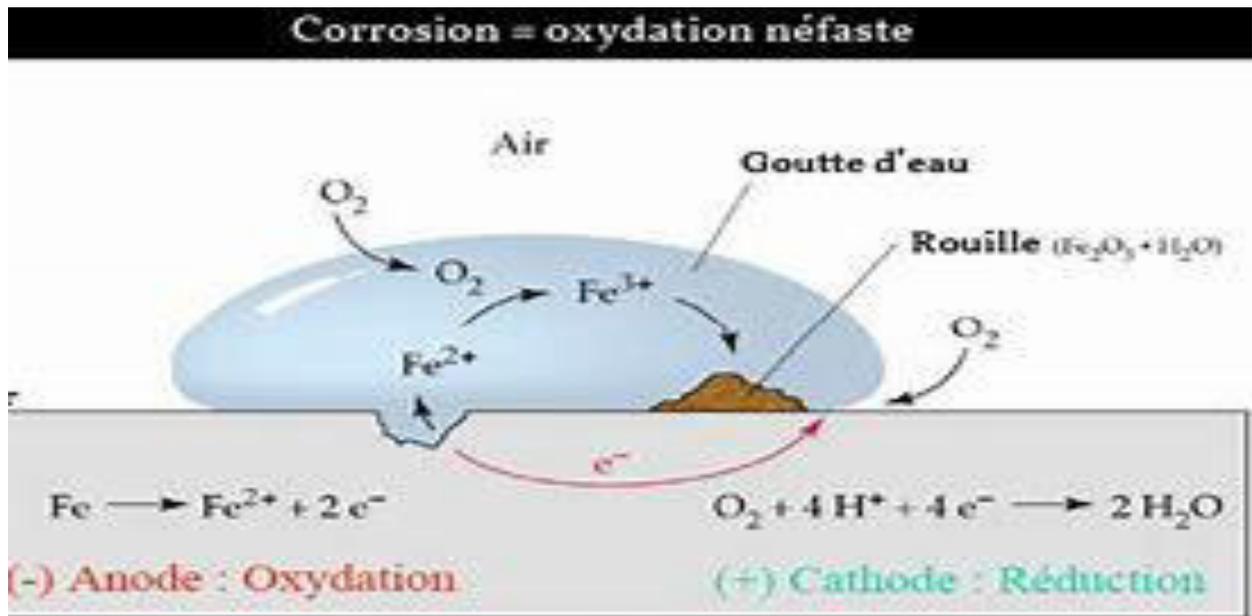


Figure I.1. Phénomène de corrosion de Fer [5]

I.7.3. Le primaire anticorrosion

La couche primaire joue un rôle très important dans tout système de peinture anticorrosion; car elle assure l'adhérence entre ce système et le substrat métallique.

I.7.3.1. Principaux types de primaires anticorrosion

I.7.3.1.a. Revêtements en phase aqueuse

La production des peintures en phase aqueuse a augmenté de façon importante au cours de ces dernières décennies en raison de la réglementation qui vise à limiter l'usage des composés organiques volatils (C.O.V.), ainsi qu'à diminuer la toxicité des additifs. Dans les peintures en phase aqueuse, l'eau remplace les solvants organiques. Cependant, il persiste une certaine quantité de solvants organiques, en général des alcools et des dérivés des éthers de glycol. Leur toxicité neurologique est nettement plus faible mais l'éther de glycol constitue le risque principal de ces peintures, en raison de sa toxicité hématologique à long terme et des risques sur la fécondité. Mais même si les peintures en phase aqueuse contiennent certaines substances nocives (comme toutes les peintures), elles sont donc à préférer aux peintures en phase solvant; car elles sont plus écologiques et plus saines.

Plusieurs types de liants constituent cette famille de revêtements. Ainsi, les latex de peintures acryliques en phase aqueuse trouvent leur application dans de nombreux domaines tels que l'industrie automobile ou l'emballage alimentaire [5]. Ces systèmes sont

également très utilisés en tant que revêtements de protection contre la corrosion [6]. De même, les résines alkydes et les dispersions de polyuréthanes connaissent un développement important de leur utilisation. Enfin, les émulsions de résines époxy réticulées avec des agents durcisseurs de type amine sont de plus en plus utilisées dans le domaine de l'anticorrosion ou des laques de finition [7].

I.7.3.1.b. Revêtements à base de solvants organiques:

Les formulations à base de solvants organiques sont encore largement utilisées. En effet, elles présentent des avantages techniques et économiques par rapport aux systèmes aqueux, même si ces derniers s'améliorent sans cesse. On retrouve dans cette famille de peintures, les liants de leurs homologues en phase aqueuse. Les résines acryliques sont reconnues pour être particulièrement résistantes à l'hydrolyse durant leur exposition à l'extérieur, elles sont obtenues par copolymérisation entre les acides acrylique et méthacrylique.

Les résines alkydes sont très utilisées dans l'industrie de la peinture [8], elles sont obtenues par réaction entre des polyols tels que la glycérine, des diacides comme l'acide ortho-phthalique et/ou des acides gras parmi lesquels on peut trouver l'acide linoléique ou ricinique. La structure du liant comporte, en outre, des groupes hydroxyles excédentaires et des groupes carboxyliques résiduels. La partie polyester apporte le séchage physique et la tenue aux intempéries, tandis que la partie huile apporte la souplesse au film et surtout la possibilité d'une réticulation par oxydation.

Un autre groupe important est celui des polyuréthanes qui résultent de la réaction entre un isocyanate et un composé contenant un hydrogène actif tel que les polyesters, les résines alkydes, époxy, acryliques ou bien encore des amines [9]. Ces peintures se présentent généralement sous la forme d'un système à deux composants. Leurs performances vont dépendre du type d'isocyanate et des co-réactifs utilisés, ainsi que des différents additifs incorporés. Leur excellente tenue aux intempéries ainsi que leurs résistances chimique et mécanique font qu'elles sont largement utilisées dans l'industrie automobile et aéronautique.

Enfin, le dernier groupe important est celui des revêtements à deux composants associant des résines époxy, et des agents durcisseurs à base d'amine. Ce type de revêtement présente de bonnes propriétés de résistance chimique et de stabilité thermique ainsi que de remarquables propriétés d'adhérence sur la plupart des substrats.

I.7.3.1.c. Systèmes hydrides

Dans les environnements très agressifs, l'utilisation de systèmes hybrides est trop recommandée. Ceux-ci combinent des revêtements à haut extrait sec, des revêtements en phase aqueuse et des revêtements phase solvant. En particulier, dans ces systèmes, le primaire anticorrosion est souvent de type époxy-amine solvanté [6].

I.8. Les revêtements organiques:

I.8.1. Les peintures et vernis:

Une peinture est un mélange composé de particules insolubles (les pigments) en suspension dans un milieu aqueux ou organique constitué par un liant et un solvant. En général, l'application d'une peinture consiste en un traitement multicouche d'une épaisseur totale de 100 à 200 μ m.

I.8.2. Les bitume :

Ils sont utilisés principalement pour protéger des structures enterrées en acier ou en fonte. Ils se présentent en général sous la forme d'un revêtement épais (de l'ordre de 5mm), dont la plasticité réduit considérablement les risques de dégradation mécanique.

I.8.3. Les revêtements polymériques:

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

I.9. Les étapes de formation d'un film de peinture:

Les peintures présentent un mode de séchage en plusieurs étapes; le processus final de coalescence peut durer à température ambiante de quelques semaines à plusieurs mois.

- 1- **Concentration de particules:** l'évaporation de solvant concentre les particules de polymère.
- 2- **Formation du film:** l'arrangement des particules est modifié et le volume libre est diminué.

- 3- **Processus de coalescence:** cette étape peut durer longtemps (une semaine à plusieurs mois) [4].

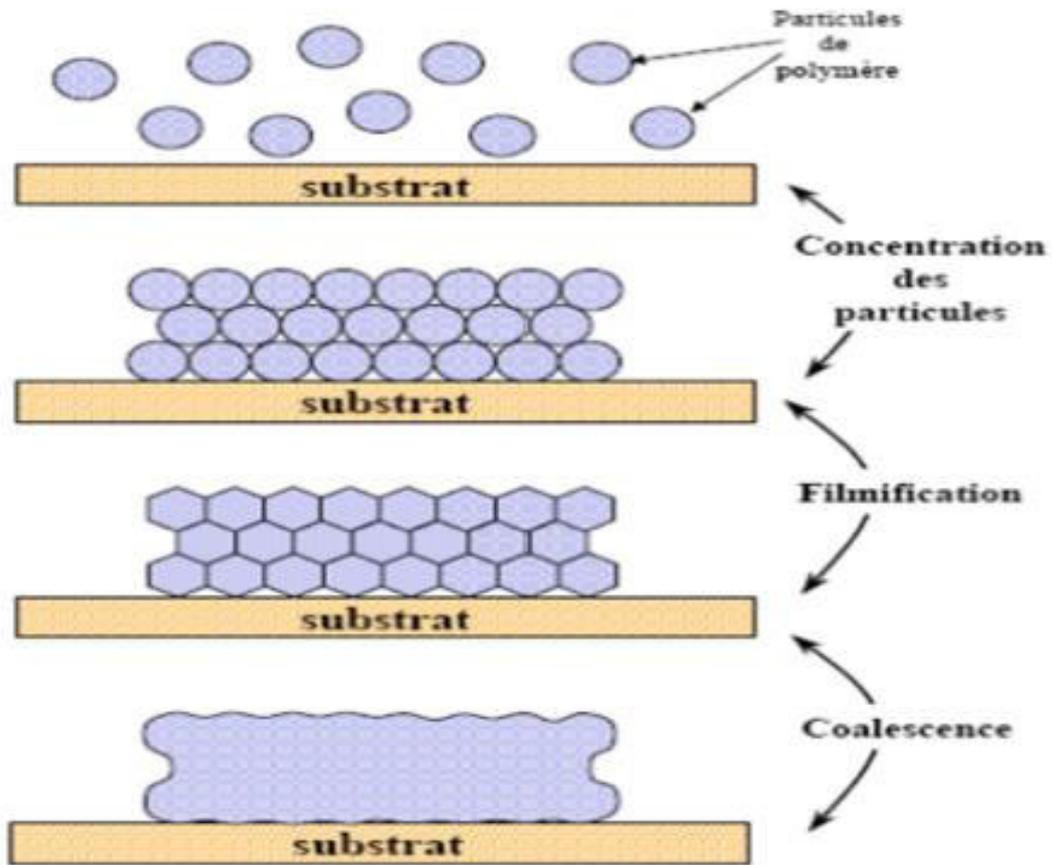


Figure I.2: Représentation schématique des différentes étapes de formation d'une peinture [4].

Chapitre II

La corrosion et ses inhibiteurs

Chapitre II: La corrosion et ses inhibiteurs

II.1. Introduction:

Un métal conservé dans le vide ou ayant une surface parfaitement isolée reste stable indéfiniment. Si l'isolation est imparfaite, la surface du métal en contact avec le milieu ambiant peut dans certains cas subir des modifications, dans ces conditions en effet le métal n'est en général plus stable, il devient sensible à la corrosion qui se manifeste sous des aspects très variés.

II.2. Définition de la corrosion:

Au sens de la norme ISO 8044, la corrosion est définie comme l'interaction physico-chimique entre un métal et son milieu environnant entraînant des modifications dans les propriétés du métal et souvent une dégradation fonctionnelle du métal lui-même, de son environnement ou du système technique constitué par les deux facteurs.

La corrosion d'un métal ou d'un alliage; pouvant être de différentes formes: uniforme, localisée, etc..., et peut se développer selon différents processus, qui caractérisent chacun un type de corrosion.

On peut distinguer trois types de corrosion:

Corrosion chimique, corrosion électrochimique ou corrosion bactérienne.

II.3. Conséquences de la corrosion:

La corrosion résulte d'une action chimique ou électrochimique d'un environnement sur les métaux et les alliages. C'est un fléau qui touche les matériaux utilisés dans de nombreux domaines industriels: industries pétrolières, chimiques, électriques, nucléaires, installations portuaires, génie civil, santé, environnement et agroalimentaire.

Les conséquences sont importantes dans divers domaines et en particulier dans l'industrie: arrêt de production, remplacement des pièces corrodées, aussi les accidents et les risques de pollutions sont des événements fréquents avec parfois de lourdes incidences économiques [10-12].

II.4. Les facteurs de la corrosion

Les phénomènes de la corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs et ils peuvent être classés en quatre groupes principaux (tableau II. 1).

Tableau II.1: Les principaux facteurs de corrosion [10].

Facteurs du milieu corrosif	Facteurs métallurgiques	Facteurs définissant les conditions d'emploi	Facteurs dépendant du temps
<ul style="list-style-type: none"> - Concentration du réactif - Teneur en oxygène - pH du milieu - Température - Pression 	<ul style="list-style-type: none"> - Composition de l'alliage. - Procédés d'élaboration. - Impuretés - Traitement thermique. - Traitement mécanique 	<ul style="list-style-type: none"> -Etat de surface. - Forme des pièces. - Emploi d'inhibiteur. - Procédés d'assemblage. 	<ul style="list-style-type: none"> - Vieillessement - Tensions mécaniques - Modification des revêtements protecteurs.

II.4.1. Effet de la température

Généralement, l'augmentation de la température accélère les phénomènes de corrosion; car elle diminue les domaines de stabilité des métaux et accélère les cinétiques de réactions et de transport. L'importance de son influence diffère cependant en fonction du milieu corrosif dans lequel se trouve le matériau.

II.4.2. Effet de l'acidité

La susceptibilité du matériau à la corrosion est fonction du pH de l'électrolyte. Une forte concentration en protons dans la solution augmente l'agressivité du milieu, ce qui modifie les équilibres des réactions chimiques et électrochimiques. La corrosion augmente avec la diminution du pH du milieu.

II.4.3. Régime hydrodynamique

Le transport des réactifs vers l'interface et des produits de réaction vers l'électrolyte est de nature à modifier la cinétique des réactions électrochimiques en changeant la concentration des espèces et donc le potentiel d'équilibre. Les conditions hydrodynamiques fixent les vitesses de réactions en contrôlant le transport de matière par l'établissement d'une couche limite de diffusion des espèces, appelée couche de Nernst, ce qui explique l'importance de l'agitation de l'électrolyte lors des essais de corrosion en laboratoire.

II.4.4. La salinité

Les chlorures sont des ions agressifs, souvent à l'origine de corrosions localisées, leur présence en solution s'accompagne d'effets complémentaires, d'une part, leur concentration locale induit une acidification du milieu et d'autre part, la salinité a une influence sur la conductivité du milieu aqueux.

II.5. Protection contre la corrosion

La corrosion traduit la réactivité de la plupart des matériaux industriels vis-à-vis des environnements au contact desquels ils sont placés au cours de leur emploi.

Le coût occasionné par la dégradation annuelle des matériaux, a provoqué la mise en œuvre de méthodes de protection.

Aujourd'hui, la protection contre la corrosion comprend une panoplie de traitements tels que la protection cathodique, les traitements de surface par revêtement métallique ou polymérique, ou encore la modification du milieu corrosif par ajout d'inhibiteurs de corrosion. En effet, ces derniers constituent un moyen original pour lutter contre la corrosion. Ce sont des substances qui, lorsqu'elles sont ajoutées à faibles concentrations dans des milieux corrosifs, diminuent voire empêchent, la réaction du métal avec son environnement. La tendance actuelle est la combinaison de deux ou plus de ces moyens de protection.

On distingue deux principaux processus de corrosion:

- La corrosion électrochimique (ou corrosion humide);
- La corrosion sèche. (ou corrosion par les gaz à haute température).

L'étude fondamentale des phénomènes de corrosion en milieu humide relève essentiellement de l'électrochimie, alors que leur étude appliquée constitue un domaine de la science des matériaux qui comporte à la fois des notions de chimie et de physique. En effet, les phénomènes de corrosion prennent place à la surface des matériaux métalliques exposés à un environnement chimiquement agressif.

Non seulement l'amorçage de la corrosion, mais également sa propagation sont essentiellement des processus de surface à la fois chimique et électrochimique. Aussi, pour étudier ces mécanismes, les techniques électrochimiques sont primordiales.

La lutte contre la corrosion doit être une préoccupation constante, depuis la conception des équipements jusqu'à leur entretien quotidien. Si les moyens à mettre en œuvre sont variés et dépendent en grande partie des situations d'utilisations particulières,

le but recherché est d'enrayer la dégradation des équipements pour augmenter leur durée de vie.

Les différents moyens de lutte contre la corrosion sont:

- La protection électrochimique.
- La protection par revêtement et traitement de surface.
- L'action sur le milieu de corrosion.
- Le choix des matériaux.
- La conception et le tracé des assemblages.

II.5.1. Moyens de protection contre la corrosion:

Le comportement en corrosion dépend des sollicitations diverses auxquelles le matériau est soumis qu'elles soient physicochimiques, thermiques ou mécaniques. On en déduit que tout moyen d'action de prévention et / ou lutte contre la corrosion concernera l'un des trois éléments du système étudié voire son ensemble (Tableau II.2) [13].

Tableau II.2. Moyens de lutte contre la corrosion suivant les éléments de système [13].

Élément	Action
Matériau	Choix approprié ; Traitements thermomécaniques ou thermochimiques ; Elaboration ...
Surface	Traitement de surface, préparation, nettoyage ; Revêtement
Milieu	Inhibiteurs ; Contrôle des paramètres physicochimiques (température, pH, aération, teneur en gaz dessous en impuretés...)
Ensemble du système	Protection cathodique Passivation anodique

II.5.2. Inhibiteurs de la corrosion:

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen de lutte original contre la corrosion des métaux et des alliages. L'originalité provient de ce que le traitement anticorrosion ne se fait pas sur le métal lui-même (choix du matériau intrinsèquement résistant à la corrosion), mais par l'intermédiaire du milieu corrosif. Il ne s'agit pas, cependant, de modifier la nature de ce milieu, mais d'ajouter la formulation inhibitrice (molécule isolée, mélange de molécules) en faible quantité au milieu corrosif.

❖ **Un inhibiteur (ou un mélange d'inhibiteurs) peut être utilisé comme unique moyen de protection:**

- Soit comme protection permanente pour que l'inhibiteur permette l'utilisation de matériaux métalliques (ferreux non alliés, par exemple) dans des conditions satisfaisantes de résistance à la corrosion; pour cela, une surveillance de l'installation s'impose [14].
- Soit comme protection temporaire pendant une période où la pièce ou l'installation est particulièrement sensible à la corrosion (stockage, décapage, nettoyage), dans ce cas, la prévision du comportement de l'inhibiteur dans le temps étant plus facile à faire, le contrôle du système sera, a priori, plus simple.

❖ **Un inhibiteur (ou un mélange d'inhibiteurs) peut être combiné à un autre moyen de protection:** protection supplémentaire d'un alliage à haute résistance à la corrosion, comme son addition à un revêtement de surface de peinture, graisse, ou huile, etc.

II.5.2.1. Définition:

Un inhibiteur de corrosion est une substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration choisie pour son efficacité, et qui entraîne une diminution de la vitesse de corrosion sans modifier de manière significative la concentration en agent corrosif contenu dans le milieu agressif.

II.5.2.2. Propriétés principales des inhibiteurs de corrosion

D'une manière générale un inhibiteur doit:

- Abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans en affecter ses caractéristiques physico-chimiques, en particulier sa résistance,
- être stable en présence des autres constituants du milieu, en particulier vis-à-vis des oxydants;

- être stable aux températures d'utilisation;
- être efficace à faible concentration ;
- être compatible avec les normes de non-toxicité ;
- être peu onéreux.

II.5.2.3. Classification des inhibiteurs de corrosion

Les inhibiteurs de corrosion peuvent être classés selon différentes possibilités [15].

II.5.2.3. a. Selon la nature:

a. 1. Inhibiteurs organiques:

Les molécules organiques sont promises à un développement plus que certain en termes d'inhibiteurs de corrosion, leur utilisation est actuellement préférée à celle des inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité. Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière [16]. À partir d'une molécule « mère » possédant une certaine efficacité, il est toujours possible de synthétiser des composés de plus en plus complexes dans le but d'améliorer l'efficacité inhibitrice ou encore certaines propriétés physiques [17]. Ils possèdent au moins un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal, tels que l'azote, l'oxygène, le phosphore ou le soufre.

- **Les groupes fonctionnels usuels, permettant la fixation des inhibiteurs organiques sur le métal, sont:**

- **La fonction amine (-NH₂):** les composés azotés peuvent avoir des effets spécifiques tels que, l'effet de neutralisation ou d'alcalinisation du milieu corrosif, l'action filmante à la surface du métal et/ ou l'hydrophobisation de la surface du métal.
- **La fonction thiol (-SH) :** ces composés sont d'une utilisation moins courante que les précédents, quoiqu'ils puissent être largement aussi efficaces, notamment à température élevée qui entraîne une augmentation du taux de recouvrement de la surface métallique par cet inhibiteur [18]. L'inconvénient majeur résultant de l'emploi des composés soufrés en milieu acide, est le risque de décomposition avec formation de sulfure d'hydrogène favorisant la pénétration d'hydrogène et la fragilisation des aciers.
- **La fonction alcool (-OH) et la fonction carboxyle (-COOH):** ces composés organiques où l'oxygène est le centre actif responsable des propriétés inhibitrices

sont peu nombreux au regard des composés azotés ou soufrés cités précédemment. Pour les fonctions (-OH), comme les alcools acétyléniques sont très utilisés en tant qu'inhibiteurs en milieu acide. Par ailleurs, les acides carboxyliques et carboxylates sont de bons inhibiteurs pour les aciers ordinaires, et, dans une moindre mesure, pour l'aluminium et le cuivre. Ils ont l'avantage de ne pas être dangereux s'ils sont utilisés à faible concentration et ne présentent pas de toxicité apparente.

a. 2. Les inhibiteurs inorganiques (minéraux):

Les molécules minérales sont utilisées le plus souvent en milieu proche de la neutralité, voire en milieu alcalin, et plus rarement en milieu acide.

Ces composés sont ioniques et ce sont leurs produits de dissociation dans l'eau qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions ou cations).

-Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type MeO_4^- , tels les chromates, molybdates, tungstates, vanadates...

-Les cations sont essentiellement Ca^{2+} et Zn^{2+} et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle OH^- [19].

Le nombre de composés en usage à l'heure actuelle va en se restreignant, car la plupart des produits efficaces sont bannis pour des raisons environnementales.

II.5.2.3. b. Selon le mécanisme d'action électrochimique:

On peut distinguer les inhibiteurs anodique, cathodique ou mixte: l'inhibiteur de corrosion forme une couche barrière sur la surface métallique, qui modifie les réactions électrochimiques en bloquant soit les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal) soit les sites cathodiques (siège de la réduction de l'oxygène en milieu neutre aéré ou siège de la réduction du proton H^+ en milieu acide), voire les deux à la fois (Figure II.1) [20].

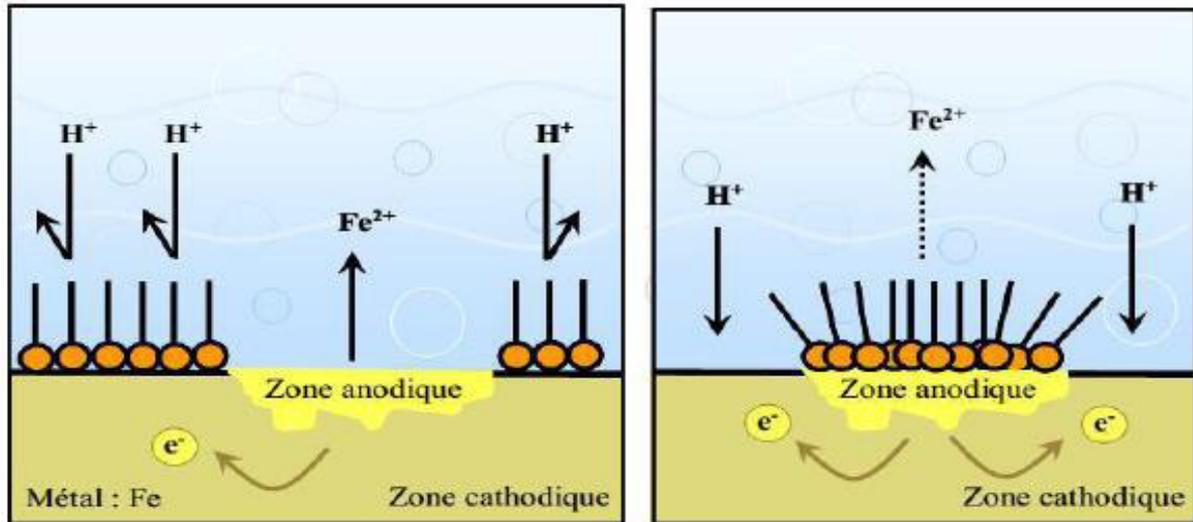


Figure II.1. Formation des couches barrières (a) cathodiques et (b) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide [20].

Selon ce mécanisme d'action électrochimique, on trouve les inhibiteurs fonctionnant par couplage galvanique avec le métal à protéger. Ce sont des inhibiteurs particuliers présents quasi exclusivement dans les peintures comme la poudre de zinc, d'aluminium, ou de magnésium qui agissent comme une anode [21].

Dans le cas d'une protection par inhibiteurs anodiques, ces derniers forment un film sur les surfaces anodiques en bloquant la réaction électrochimique de dissolution du métal. Ils doivent être utilisés avec précaution, car si le film n'est pas couvrant pour la surface totale du substrat, cela peut entraîner, localement, une augmentation de la densité de courant (dans la zone non couverte) et ainsi conduire à un processus localement plus intense qu'en l'absence d'inhibiteurs de corrosion. Aussi, si le film protecteur est altéré par une rayure ou par une dissolution, ou si la quantité d'inhibiteur est insuffisante pour restaurer le film, la partie exposée se corrode en piqûre profonde.

II.5.2.3. c. Selon le mécanisme d'action interfaciale:

Ce mode de classification, consiste à séparer les inhibiteurs par type de mécanisme d'action interfaciale, c'est-à-dire le mode de leur fixation sur la surface métallique, soit par adsorption, soit par formation d'un film intégrant souvent les produits de corrosion du substrat.

- L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des atomes, des ions ou des molécules se fixent sur une surface solide depuis une phase gazeuse, liquide ou une

solution solide [22]. Cette surface a une tendance à capter les atomes et les molécules qui se trouvent à proximité.

D'une manière générale, un inhibiteur cathodique s'adsorbe sur les sites cathodiques de réduction des protons H^+ ou de l'oxygène O_2 . Par ailleurs, un inhibiteur anodique s'adsorbe sur les sites anodiques pour empêcher le passage des atomes métalliques en solution (Figure II.2).

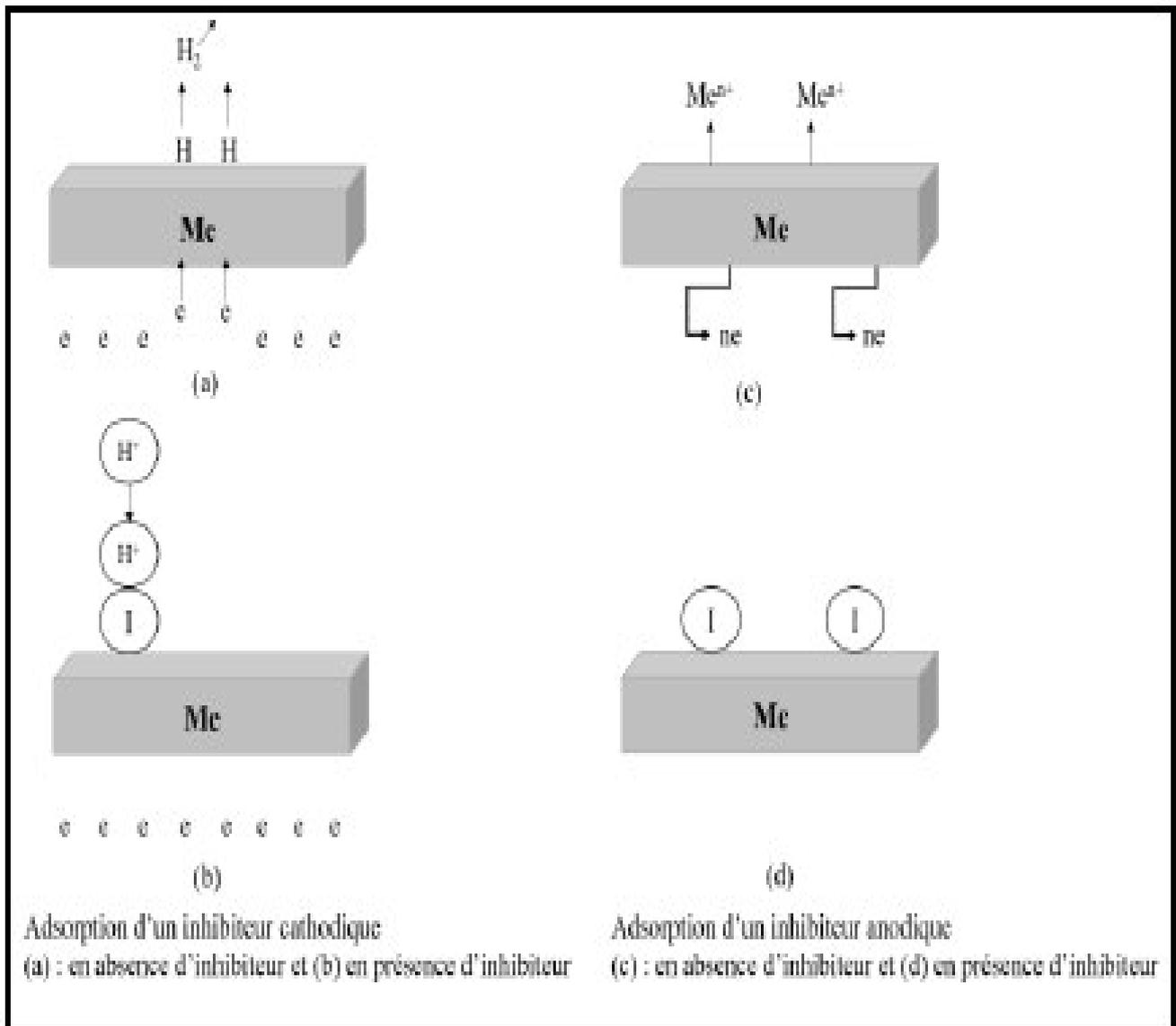


Figure II.2. Mécanismes d'adsorption d'inhibiteurs cathodique et anodique [22]

Dans ce cas l'inhibiteur forme une couche mono-ou multimoléculaire sur le métal (FigureII.3).

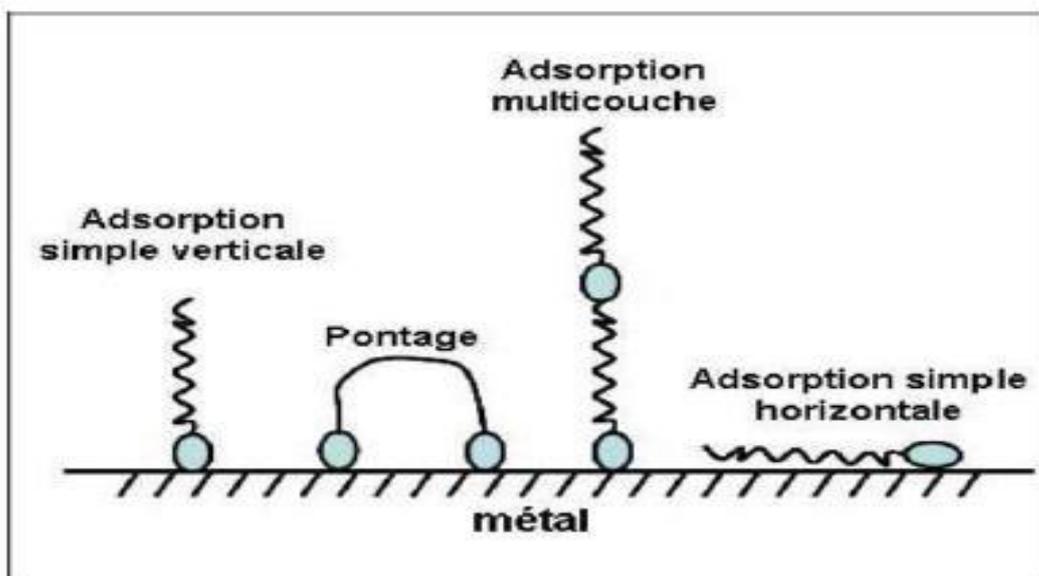


Figure II.3. Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique.

Différents types de forces peuvent être mis en jeu lors de l'adsorption d'un inhibiteur sur la surface métallique, impliquant la distinction entre la physisorption et la chimisorption. La première, encore appelée adsorption physique conserve l'identité aux molécules adsorbées, et met en jeu des forces de Van der Waals ou des forces électrostatiques. Cependant, la chimisorption est un mécanisme plus fréquent que le mécanisme de physisorption. Elle consiste à mettre en commun les électrons entre la partie polaire de la molécule et la surface métallique, ce qui engendre la formation de liaisons chimiques bien plus stables basées sur des énergies de liaison plus importantes. Les électrons disponibles sur la molécule inhibitrice proviennent, en grande majorité des doublets libres des fonctions des molécules inhibitrices tels que l'oxygène, l'azote, le soufre, le phosphore..., ou d'une double ou triple liaison.

- Le deuxième type de mécanisme d'action s'appuie sur la formation d'un film intégrant les produits de dissolution du substrat. Cette forme d'inhibition traduit la formation d'un film tridimensionnel entre les cations métalliques et les molécules d'inhibiteur [23]. Ces inhibiteurs peuvent être à la fois adsorbés à l'interface oxyde/électrolyte, et également incorporés dans des couches barrières par formation de complexes avec les cations métalliques par exemple. Ainsi, ces molécules inhibitrices conduisent à des réseaux homogènes et denses présentant, de ce fait, une faible porosité et une bonne stabilité [24].

Actuellement, la recherche s'intensifie autour des composés "écologiques" tels que les carboxylates, les tanins [25], et les acides aminés qui ont fait l'objet de travaux récents [26].

II.6. La protection par revêtement et traitement de surface:

Un revêtement ayant pour fonction d'isoler le métal du milieu corrosif, il doit être continu, adhérent et inerte par rapport à l'environnement. A cet effet, il faut préparer soigneusement les surfaces à traiter; c'est à dire éliminer toute trace d'oxydation, de graisse ou de tout autre corps étranger, afin que le revêtement joue totalement son rôle de barrière au passage des électrons.

II.6.1. Les revêtements non métalliques:

Les revêtements non métalliques sont soit des peintures, soit des polymères soit des goudrons qui sont des produits organiques.

- ✓ En ce qui concerne les peintures, il faut en appliquer au moins deux types différents: une couche de fond et des couches de finition. La peinture utilisée pour les couches de fond, doit mouiller parfaitement la surface à peindre et y adhérer fortement; ces peintures contiennent souvent des poudres de zinc ou d'aluminium, qui agissent comme anode, ou des pigments (comme le chromate de zinc), qui peuvent jouer le rôle d'inhibiteur.
- ✓ Les polymères utilisés comme revêtement sont soit thermoplastiques (PET, PVC, etc.), soit thermodurcissables (poly époxydes).
- ✓ Les structures enfouies sont souvent protégées par des revêtements à base de goudron, d'asphalte ou de bitume.

II.6.2. Les revêtements métalliques:

Par rapport au métal à protéger, les revêtements métalliques peuvent être soit anodiques, soit cathodiques. Ainsi, le zinc, qui est anodique par rapport à l'acier joue le rôle de d'anode sacrificielle dans les pièces en tôles galvanisées. Le chrome par contre est cathodique par rapport à l'acier par conséquent, au niveau de chaque discontinuité du revêtement, il y a corrosion de l'acier sous le chrome.

II.7. Inhibiteurs de corrosion dans les revêtements organiques

Les revêtements trouvent une place importante dans la chimie et la parachimie grâce à leurs caractéristiques comme:

- Leur grande résistance à la corrosion;
- Leur coût économique.

Les revêtements organiques obtenus à l'aide de peintures liquides se composent de différents constituants, tels que le liant organique ou matrice, qui est l'élément essentiel d'une peinture; le solvant, qui a le rôle de faciliter l'application de la peinture; et les matières solides, comme les pigments pour apporter certaines propriétés fonctionnelles au film sec (couleur, anticorrosion, anti-UV ...), les charges minérales et d'autres adjuvants pouvant servir à modifier la rhéologie ou la conservation de la peinture liquide.

- ❖ Les pigments anticorrosion agissent différemment selon les mécanismes de leur mode d'action:

II.7.1. Effet barrière: son principe consiste en la formation, par la peinture, d'une barrière physique entre le métal et le milieu corrosif (Figure II.4).

L'effet barrière de la peinture dépend de ses caractéristiques intrinsèques comme:

- **L'épaisseur:** plus le feuil de peinture est épais, plus il s'opposera à la pénétration des agents corrosifs tels que O_2 , ions agressifs tels que les chlorures, H_2O ,...
- **La polarité du polymère:** plus la polarité du polymère sera importante, plus les molécules d'eau auront la possibilité de pénétrer aisément au sein du feuil de peinture.
- **Le degré de réticulation:** plus le degré de réticulation du polymère est élevé, plus il sera difficile aux ions chlorure par exemple d'atteindre le métal.

- **Le choix des charges:** les plus couramment utilisées sont les écailles de verre, le mica, ou tout autre produit lamellaire susceptible d'augmenter le trajet de diffusion des espèces agressives donc de retarder leur présence à la surface du métal [27].

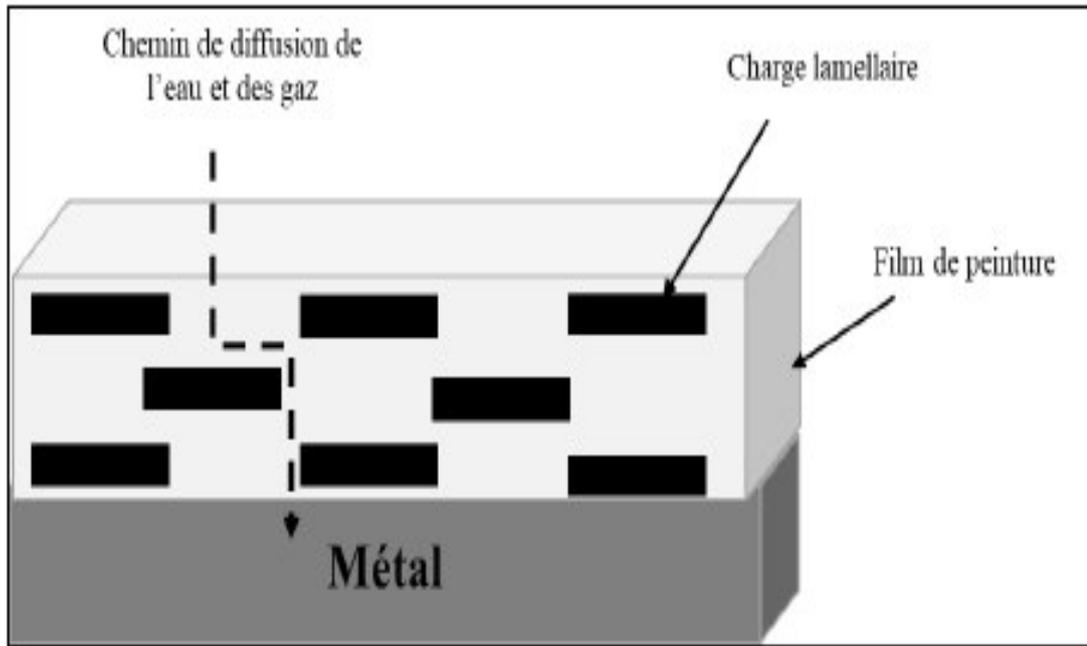


Figure II.4. Principe de l'effet barrière dans les composites polymères / charges lamellaires [27].

II.7.2. Inhibition des réactions de corrosion: cette inhibition est obtenue par la dissolution progressive au cours de la vie de la peinture, des pigments solides dispersés dans le feuil de peinture.

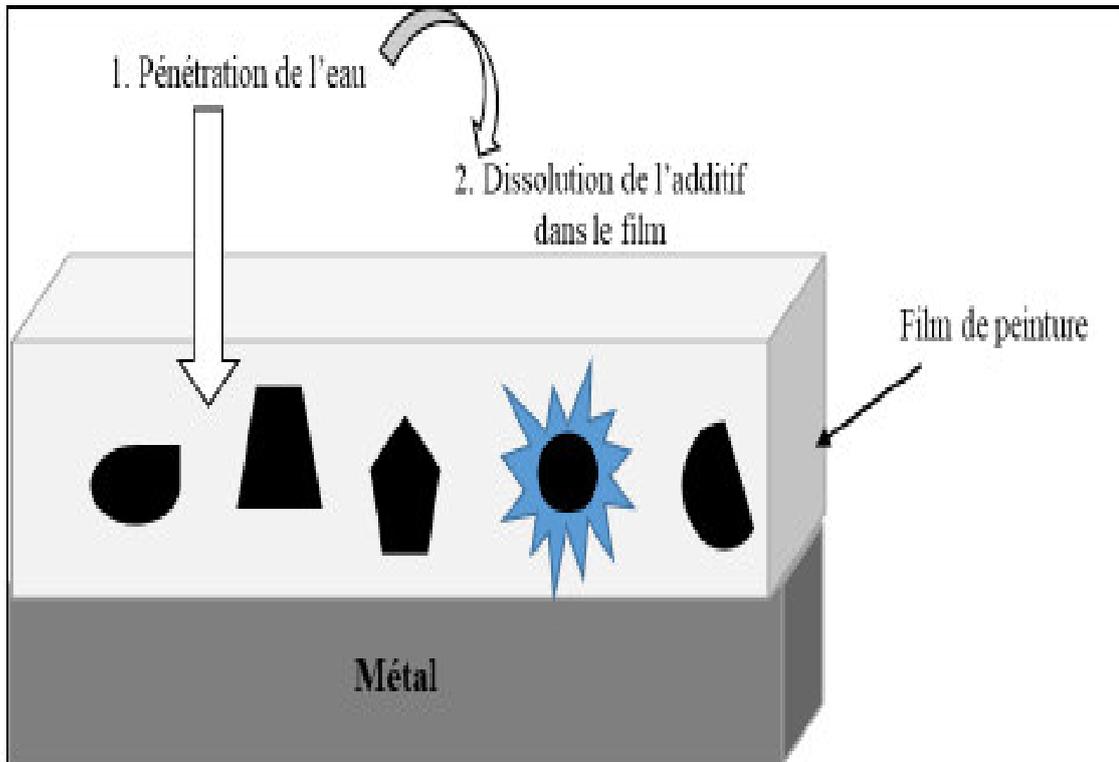


Figure II.5. Principe d'action des inhibiteurs passivants dans les films de peintures [28]

Les produits de dissolution, anions (chromates, phosphates, silicates molybdates...) et/ou cations (zinc, aluminium...), ont pour fonction d'inhiber la réaction anodique et /ou cathodique par la création d'une couche protectrice liée chimiquement au métal (Figure II.5). Des pigments anticorrosion tels que le méta borate de baryum, la ferrite de calcium, le molybdate de zinc, sont utilisés pour leur rôle passivant dans les résines alkydes pour la protection d'acier [28].

II.7.3. Effet sacrificiel: la protection cathodique est obtenue par utilisation d'un métal moins noble que celui que l'on cherche à protéger. Lors de l'application d'une peinture riche en zinc sur l'acier par exemple, le zinc joue le rôle d'anode et l'acier de cathode. Les particules de zinc sont consommées au cours de la réaction d'oxydoréduction [29].

II.8. Les nouveaux pigments anticorrosion à base de composés lamellaires dans les revêtements organiques:

Cette génération de pigments a pour but de stocker une quantité d'inhibiteurs de corrosion dans des structures hôtes, évitant ainsi, leur consommation rapide, et offrant une longévité au pouvoir protecteur anticorrosion du revêtement. Parmi les différents pigments de ce type, on trouve des pigments à base de matériaux lamellaires tels que les argiles cationiques (montmorillonite,...), ou les argiles anioniques comme les hydroxydes doubles lamellaires anioniques (HDL) ... Ces différents minéraux jouant le rôle de « microréservoirs » permettent de réserver les entités d'inhibiteur de corrosion dans leurs espaces interlamellaires. Ces composés lamellaires ont la propriété de libérer progressivement les espèces inhibitrices de corrosion qu'ils emmagasinent grâce à leurs propriétés d'échange ionique.

To et col [30] ont étudié les mécanismes de protection contre la corrosion de l'acier au carbone par une résine époxy contenant de l'argile de type montmorillonite modifiée par l'acide indole-3 butyrique ($C_{12}H_{13}NO_2$) qui est un inhibiteur anodique pour l'acier. La performance d'auto-guérison offerte par l'argile modifiée a été clairement démontrée par les mesures d'impédance électrochimique sur des échantillons rayés. La libération d'inhibiteur par l'argile modifiée était importante pour des pH plus élevés, ce qui constitue un point intéressant pour inhiber le processus de corrosion dans des milieux neutres.

II.9. Les principaux domaines d'application des inhibiteurs de corrosion:

Les inhibiteurs de corrosion sont utilisés dans plusieurs domaines:

- Le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux des procédés industriels, eaux de chaudières, etc.) ;
- L'industrie du pétrole: forage, extraction, raffinage, stockage et transport, dans cette industrie, l'utilisation des inhibiteurs de corrosion est primordiale pour la sauvegarde des installations;
- Les peintures où les inhibiteurs de corrosion sont des additifs assurant la protection anticorrosion des métaux.
- La protection temporaire des métaux, que ce soit pendant le décapage acide, le nettoyage des installations ou le stockage à l'atmosphère (inhibiteurs volatils, incorporation aux huiles et graisses de protection temporaire) ou pour le traitement des huiles de coupe [31].

Chapitre III

Partie expérimentale

Chapitre III : Partie expérimentale

III.1. Introduction :

L'objectif principal de ce travail de fin d'études est la préparation et caractérisation d'une peinture anti corrosion (peinture à eau), ce travail a été réalisé dans le laboratoire de contrôle au sein de l'entreprise nationale algérienne de peinture (ENAP) à Oued Samar-Alger. La partie expérimentale est consacrée d'abord à une analyse physico-chimique des matières premières, puis la préparation des peintures à eau à différentes proportions de deux types d'inhibiteur de corrosion **ASCOTRAN H10** et **ASCONIUM 142DA**, et la détermination de leurs différentes caractéristiques physicochimiques (densité, extrait sec, viscosité), dans le but de prouver sa conformité, et enfin l'évaluation de l'effet anticorrosion des inhibiteurs organiques utilisés.

III.2. Matériels et Méthodes

III.2.1. Matières premières :

a. Les constituants de peinture :

- Le liant :

-Polyvinyle acrylate.

- Les charges :

- Carbonate de calcium.

- Talc industrie.

- Les pigments :

- Oxyde de fer noir.

- Les additifs :

- Propylène glycol.

- Agent mouillant phase eau,

- Biocide phase eau.

- Anti mousse phase eau.

b. Les inhibiteurs de corrosion utilisés :

b.1. ASCOTRAN H10 :

Est un additif anti-flach rust, liquide, il prévient la flache Rust pendant le séchage de la peinture, il peut remplacer l'Emadox A4, cet additif peut être ajouté à la fin, en poste-addition le dosage se situe généralement entre 0.3 et 0.5%.

b.2. ASCONIUM 142DA :

C'est un additif anticorrosion liquide, il procure à la peinture la résistance à la corrosion atmosphérique, il peut remplacer les pigments anticorrosion de type phosphate de zinc, et peut être utilisé seul dans la peinture, il présente l'avantage de ne pas diminuer la brillance comme peut le faire le phosphate de zinc, il est plus efficace à environ 2.5% contre 6-8% pour les pigments.

Remarque : afin d'incorporer l'ASCONIUM 142DA dans la formule, il est recommandé de l'ajouter avant que les charges et la résine soient ensemble dans la formule, ce qui donne 2 possibilités :

* L'ajouter dans le Mill-base, il faudra à ce moment-là l'ajouter après avoir complètement dispersé les charges, il sera nécessaire d'ajouter environ 0.2% de neutralisant (DMEA, MFA, AMP) dans le Mill base pour augmenter le pH à environ 8.5 – 9, et un peu de coalescent (DPM) afin de faciliter l'incorporation de l'ASCONIUM142DA et éviter une augmentation de la viscosité.

* L'ajouter dans la résine, il sera probablement nécessaire de préparer au préalable un premix) et ensuite ajouter ce premix dans la résine.

III.2.2. Méthodes de contrôle :

Afin de préparer une peinture conforme aux normes internationales, il est important d'assurer la conformité des matières premières utilisées dans sa formulation ; pour cela nous avons procédé à la vérification des caractéristiques de toutes les matières premières utilisées dans la fabrication de la peinture anticorrosion selon des méthodes de contrôle normalisées.

Le contrôle de qualité des matières premières utilisées dans la formulation, et des peintures préparées a été effectué à une température **T=20°C- 25°C**, les méthodes physicochimiques de contrôle sont citées au-dessous :

III.2.2.1. Mesure de densité à l'aide d'un PYCNOMETRE.

Cette méthode consiste à déterminer la densité des peintures, vernis et diluants au moyen d'un pycnomètre.

- Mode opératoire

- Peser le pycnomètre avec son couvercle : M1 à l'aide d'une balance de précision.
- Remplir le pycnomètre avec le produit à contrôler jusqu'au bord, en évitant la formation de bulles d'air.
- Placer le couvercle à fond, dans un mouvement de rotation. Essuyer l'excès du produit qui s'est échappé du pycnomètre.
- Peser à nouveau le pycnomètre : M2

$$D = \frac{M2-M1}{V} \quad (\text{III.1})$$

M1 : Poids du pycnomètre vide avec couvercle.

M2 : Poids du pycnomètre rempli avec couvercle.

V : Volume du pycnomètre (100 cc).



Balance de précision



Pycnomètre 100cc

III.2.2.2. Détermination de l'extrait sec % :

Cette méthode consiste à déterminer l'extrait sec à poids constant des matières premières, semi finis et produits finis ; c'est la détermination de la matière non volatile entrant dans la composition de la peinture.

- Mode opératoire :

Cette méthode est applicable dans les conditions suivantes :

- Température de l'étuve : 150°C
- Temps : 2 h jusqu'à poids constant.

- Peser la coupelle en aluminium ou couvercles de boîtes 1/4, soit M1.
- Peser environ 1,5 à 2 g à 1mg près de produit préalablement homogénéisé soit M2.
- Mettre la coupelle à l'étuve pendant au moins 1 h.
- Laisser refroidir dans le dessiccateur puis repeser soit M3.

- Remettre à l'étuve 30min, laisser refroidir dans le dessiccateur et repeser soit M4.
- Si $M3 - M4 < 5 \text{ mg}$ l'opération est terminée.

Les résultats sont exprimés en faisant la moyenne sur deux essais à condition que ceux-ci ne diffèrent pas de plus de 2 %.

$$ES = \frac{(M3 - M1) \times 100}{M2 - M1} \quad (\text{III.2})$$



Dessiccateur



Etuve



Couvercle

III.2.2.3. Mesure de la viscosité :

a/ Viscosité (viscosimètre Coupe Ford) :

La viscosité des peintures est déterminée à l'aide d'un viscosimètre coupe Ford, en secondes. Cette méthode permet de déterminer le temps d'écoulement d'un fluide à traverser un orifice calibré (coupe Ford N 5 ou 6) (en acier inoxydable 5.8mm). Ce temps peut être utilisé pour déterminer la viscosité cinématique. Le temps d'écoulement est mesuré à l'aide d'un chronomètre.

- Mode opératoire :

- Mettre la coupe sur son support horizontal après être assuré de sa propreté.
- Boucher l'ajustage à l'aide d'un doigt placé sous la coupe et la remplir à ras bord avec le produit à essayer, jusqu'à l'obtention d'un ménisque légèrement bombé.

- Eliminer l'excès de produit en posant une plaque de verre sur le dessus de la coupe, en ayant soin de pas n'emprisonner de bulles d'air, puis retirer la plaque en la faisant glisser horizontalement.
- Déboucher l'ajustage en mettant le chronomètre en marche.
- Arrêter le chronomètre au moment de la rupture du filet liquide.
- Comparer le résultat obtenu par rapport aux normes de viscosité des produits à contrôler.



Une coupe Ford



Chronomètre

b. Viscosité (gradient) :

Cette méthode permet de déterminer la masse volumique et calculer la densité des pigments et les charges.

- Mode opératoire :

- Introduire dans le pycnomètre, la quantité pesée de pigment ou charge.
- Peser le pycnomètre complet et le pulvérulent soit P1,
- Ajouter du mazout au $\frac{3}{4}$ du pycnomètre sans couvercle, et le placer dans la centrifugeuse,
- Centrifuger pendant 45 à 3000 t/min pour dégazage complet,
- Retirer le pycnomètre contenant l'échantillon à contrôler, rajouter du mazout, placer le couvercle, et exercer une pression sur ce dernier jusqu'à débordement du mazout par l'orifice.
- Nettoyer le pycnomètre et peser soit (p2).

La densité est calculée selon la formule suivante :

$$D = dm (p1-p0) / ((100*dm)-(p2-p1)) \quad (III.3)$$

Avec (dm) : densité du mazout fixé à 0.836.

III.2.2.4. Méthode de contrôle finesse de broyage.

Cette méthode consiste à déterminer la finesse de broyage des peintures à l'aide d'une jauge North.

- Placer la jauge propre et sèche sur une surface plane.
- Verser à l'extrémité la plus profonde de l'une des rainures (graduation 0) une quantité de peinture suffisante pour qu'elle déborde légèrement de la rainure.
- A l'aide de la raclette tenue verticalement sur la surface de la jauge ou légèrement inclinée, étaler la peinture dans la rainure jusqu'à dépasser l'extrémité de la rainure (graduation 10).
- Déterminer rapidement la finesse en observant la jauge à contre-jour.
- Relever immédiatement la graduation où le produit a un aspect granuleux en particulier là où sur 3 millimètres il y a au moins cinq particules visibles.
 - La mesure doit être faite immédiatement après l'étalement sinon l'évaporation du solvant faussera les résultats.
 - Indiquer la finesse obtenue.

III.2.2.5. Détermination séchage HT :

Cette méthode consiste à étuver un film de peinture ou de vernis à des températures précises et pendant des temps selon des normes fixes.

On indique le temps et la température d'étuvage pour chaque système de peinture ou vernis.

Tous les systèmes sont appliqués au pistolet sur plaques d'acier. On observe un temps de pré séchage à température ambiante de 2 à 5min. Ensuite les plaques sont placées dans l'étuve. Les températures et les temps de cuisson sont variables d'un utilisateur à l'autre selon les normes fixées.

- Enfin, indiquer la température et le temps d'étuvage.

III.2.2.6. Détermination de l'épaisseur de film sec :

Cette méthode consiste à mesurer l'épaisseur d'un film sec de peinture ou de vernis au moyen d'une jauge d'épaisseur magnétique.

- **Mode opératoire :**
 - Tourner la molette dans le sens des aiguilles d'une montre et amener le chiffre 0 en face de l'index du cadran.
 - Appliquer la jauge d'épaisseur magnétique sur la surface du film sec.

- Tourner la mollette dans le sens contraire des aiguilles de la montre jusqu'à la retomber du pôle qui est aussi caractérisé par un bruit sec provoqué par la détente du ressort intérieur.
- Lire l'épaisseur film sec en microns sur le cadre du cadran de la jauge.
- Refaire trois fois la mesure en trois endroits différents et faire la moyenne des lectures.
- Indiquer l'épaisseur moyenne film sec.

III.2.2.7. Détermination de l'épaisseur de film humide :

Cette méthode consiste à déterminer l'épaisseur film humide d'une peinture ou vernis appliqué sur un support approprié au moyen d'une jauge d'épaisseur film humide.

- Appliquer, selon le mode d'application adéquat la peinture ou vernis sur le support approprié préalablement traité (plaque d'acier ou autre support selon le type de revêtement à contrôler).
- Relever aussitôt après l'épaisseur film humide comme suit :
 - ✓ Effectuer en appliquant une légère pression de courts mouvements de la jauge d'épaisseur film humide.
 - ✓ Soulever la jauge verticalement relevé l'épaisseur du film humide à la première dent mouillée.
 - ✓ Faire trois mesures d'épaisseur film humide et prendre la moyenne.

III.2.2.8. Détermination de l'adhérence :

Cette méthode permet de déterminer le comportement d'un film de peinture ou de vernis après incision en quadrillage. Elle consiste à déterminer le degré d'adhérence d'un film sec de peinture ou de vernis selon une notation de 0 à 5.

- Le revêtement ou le système complet à tester doit être appliqué et réticulé dans les conditions normales d'utilisation de ces produits.
- Pour les produits à séchage air, laissez sécher au moins 24 h à température ambiante.
- Pour les produits à séchage four, après étuvage, laissez séjourner les plaques peintes à température ambiante pendant 12h maximum.
- Selon le type de peigne utilisé, pratiquer des incisions espacées de 1 ou 2 mm dans un sens puis dans le sens perpendiculaire afin d'obtenir un quadrillage. Il est important que la pression exercée sur le peigne soit constante et que le feuillet soit incisé jusqu'au support ou jusqu'à la couche immédiatement en dessous (dans le cas d'essais d'adhérence entre couche).

- Souffler ensuite sur la partie quadrillée pour éliminer les fines particules qui se sont détachées de l'incision.
- Appliquer une bande ruban adhésif de façon à ce qu'elle colle entièrement sur la partie quadrillée et qu'il n'y ait aucune bulle d'air entre le ruban et le film de peinture.
- Arracher le ruban d'un mouvement rapide et continu.
- Examiner les parties quadrillées et les traces sur le ruban et noter les résultats selon le tableau des données.
- Comparer les parties quadrillées après scotchage par rapport aux quadrillages du tableau et noter le classement de 0 à 5.

III.2.2.9. Méthodes d'étude de l'efficacité des inhibiteurs de corrosion :

Après les résultats satisfaisants des propriétés physico chimiques des peintures préparées (extrait sec, densité, viscosité, finesse, adhérence, l'épaisseur du film humide et sec), les peintures sont retenues pour une évaluation de l'efficacité anticorrosion.

Les méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion sont celles de la corrosion d'une manière générale, qu'elles soient électrochimiques ou non.

- Les essais électrochimiques apportent d'intéressantes indications quant au mécanisme d'action de l'inhibiteur et sont :
 - ✓ Les tests par spectroscopie d'impédance électrochimiques pour évaluer la résistance du film.
 - ✓ Des tests potentiodynamiques (Tafel, résistance de polarisation linéaire).
 - ✓ Des tests d'immersion dans l'environnement de corrosion afin d'évaluer les paramètres électrochimiques.
 - ✓ Le test brouillard salin (test de corrosion accélérée).

III.3. Préparation de la peinture (formulation) :

La préparation des revêtements a été effectuée suivant les indicateurs donnés par la fiche technique de chaque produit.

Les inhibiteurs organiques sont ajoutés dans les peintures comme des additifs dans le but de trouver le meilleur.

1/ Méthode de formulation :

On a fait 3 essais de formulation :

***Essai 01 :**

Chaque essai contient 3 étapes de formulation de peinture anticorrosion.

L'inhibiteur utilisé dans ces essais c'est l'ASCONIUM 140DA.

***Etape1 :**

Les composants de formulation de la peinture dans l'essai 1, étape 1 sont dispersés dans l'ordre donné dans la figure à haute vitesse pendant 15 à 20 min.

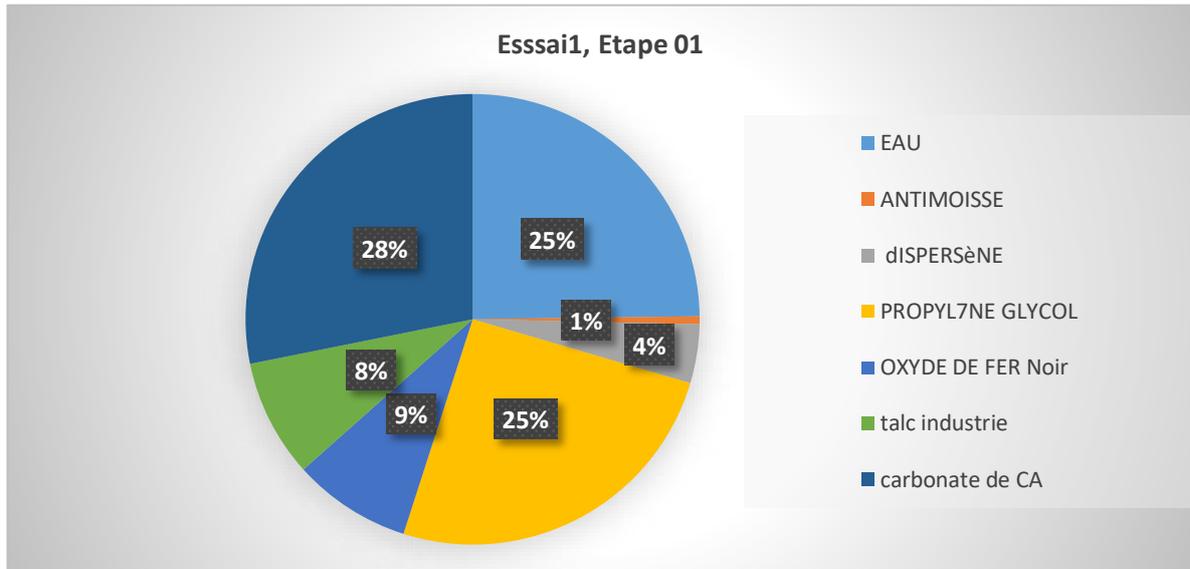


Figure III.1 : Composition du mélange d'essai 01, étape 1

***Etape2 :**

Préparer le premix 1 en mélangeant les composants représentés sur la figure suivante :

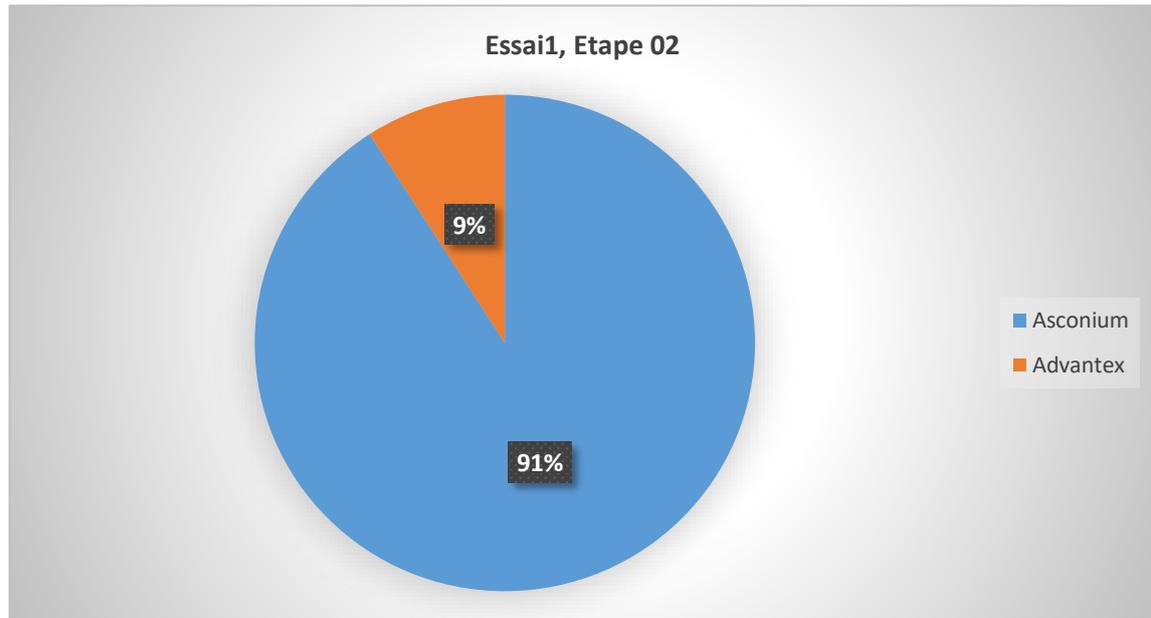


Figure III.2: Composition de prémix 1.

*** Etape3:**

Mélanger dans l'ordre les composants représentés dans la figure suivante puis ajouter le prémix préparé dans l'étape2:

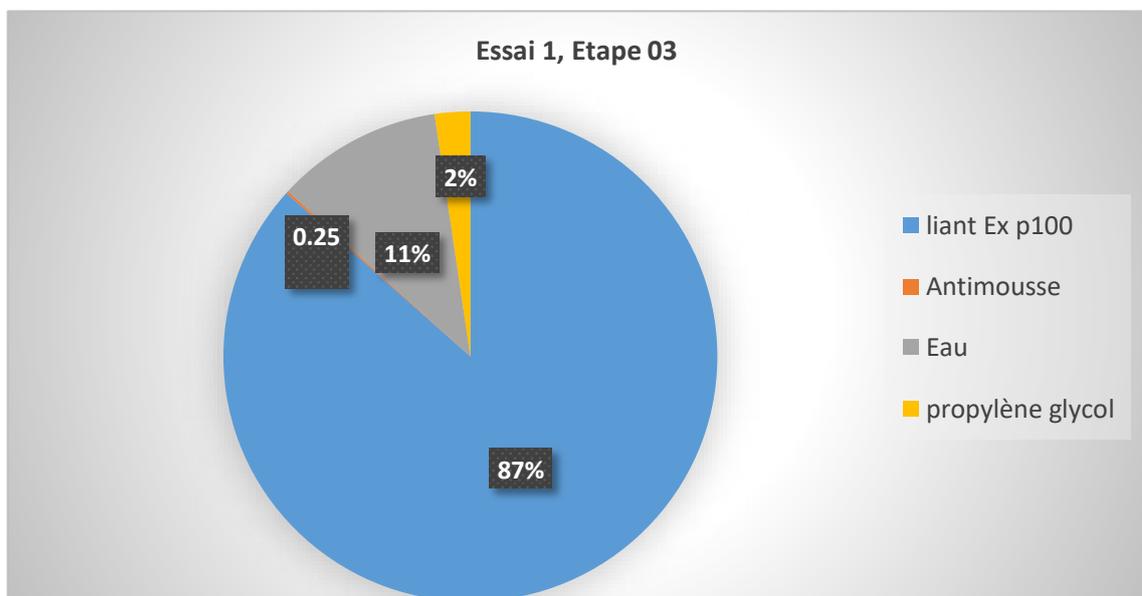


Figure III.3 : Composition de l'étape3.

* **Étape 4:** Puis ajouter à l'étape 3, 100 % solvant eau et 0 % propylène glycol et mélanger la totalité à l'étape 1.

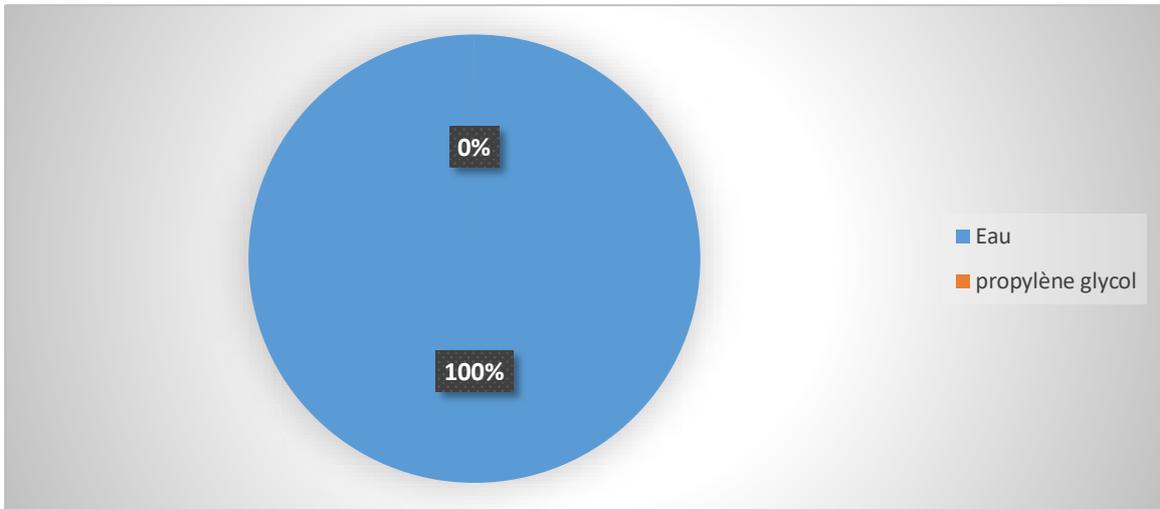


Figure III.4 : Composition de l'étape 4.

* **Essai 02 :**

❖ **Variation dans le pourcentage des composants : diminution de taux propylène glycol à 5%, et augmentation de l'oxyde de fer noir à 27%, Talc à 9%, carbonate de calcium à 30%.**

Étape 01 : dispersé les composants représentés dans la figure suivante dans l'ordre à haute vitesse pendant 15 à 20 minutes pour un volume de 250ml.

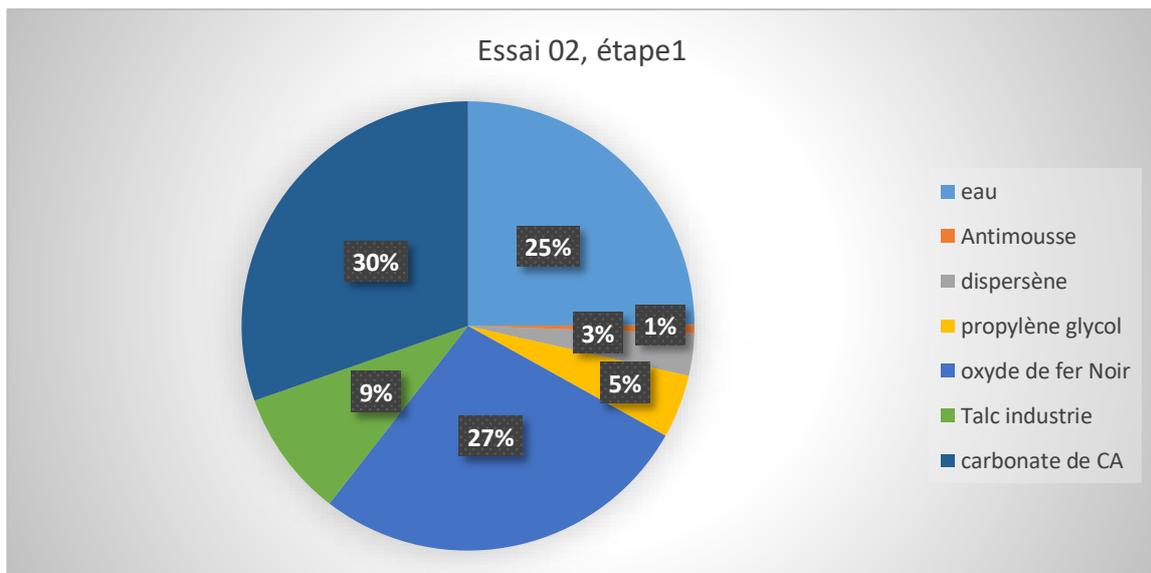


Figure III.5 : Composition du mélange étape 1 d'essai 02.

Etape 02 : Préparer un premix 2, mélanger seulement les composants représentés sur la figure suivante :

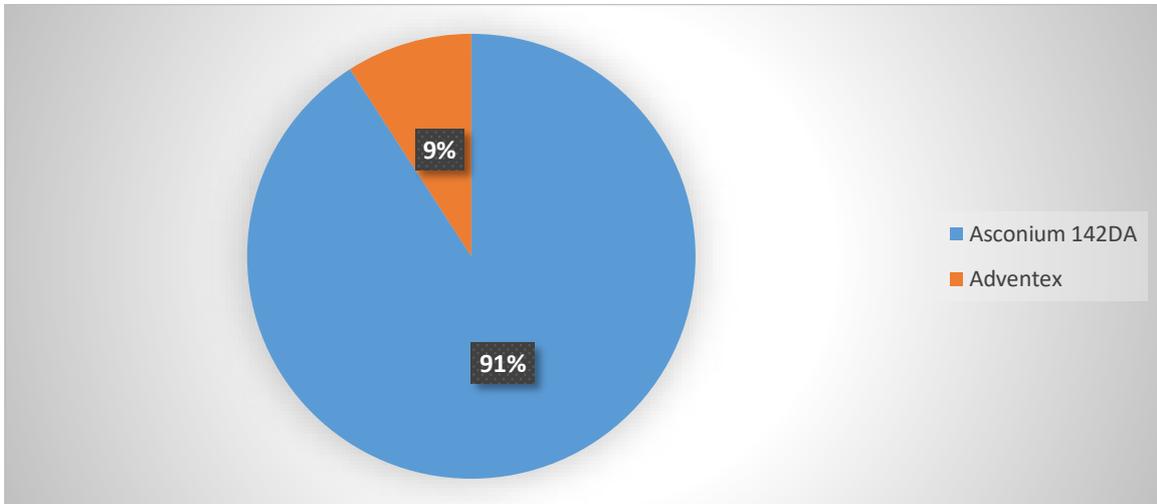


Figure III.6 : Composition de premix 02

Etape 3 : Mélanger les composants représentés sur la figure III.7 dans l'ordre Liant EXP100 : 99.9%, Antimousse : 0.1%, puis ajouté au premix2 de l'étape 2.

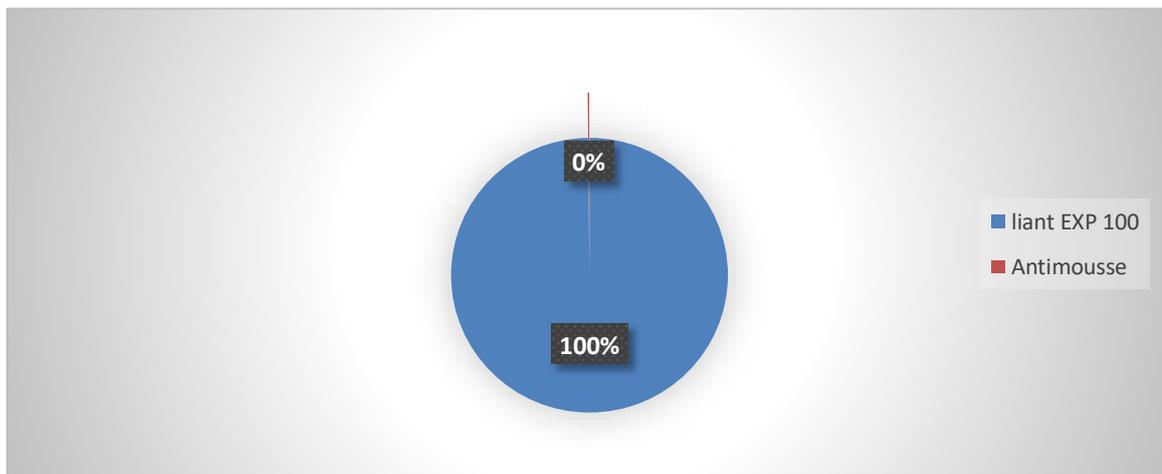


Figure III.7 : Composition de l'étape 3.

Etape 4 : ajouter à l'étape 3, les composants eau, propylène glycol représentés sur la figure et mélanger la totalité à l'étape 1.

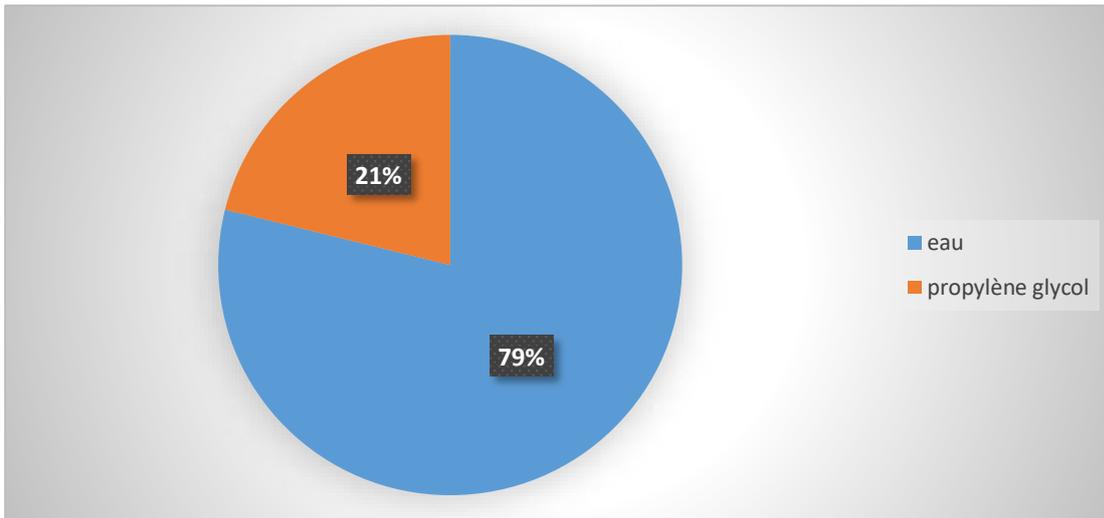


Figure III.8 : Composition de l'étape 4

***Essai 03 :**

Etape 01 : disperser les composants représentés sur la figure III.9 à haute vitesse pendant 15 à 20 min

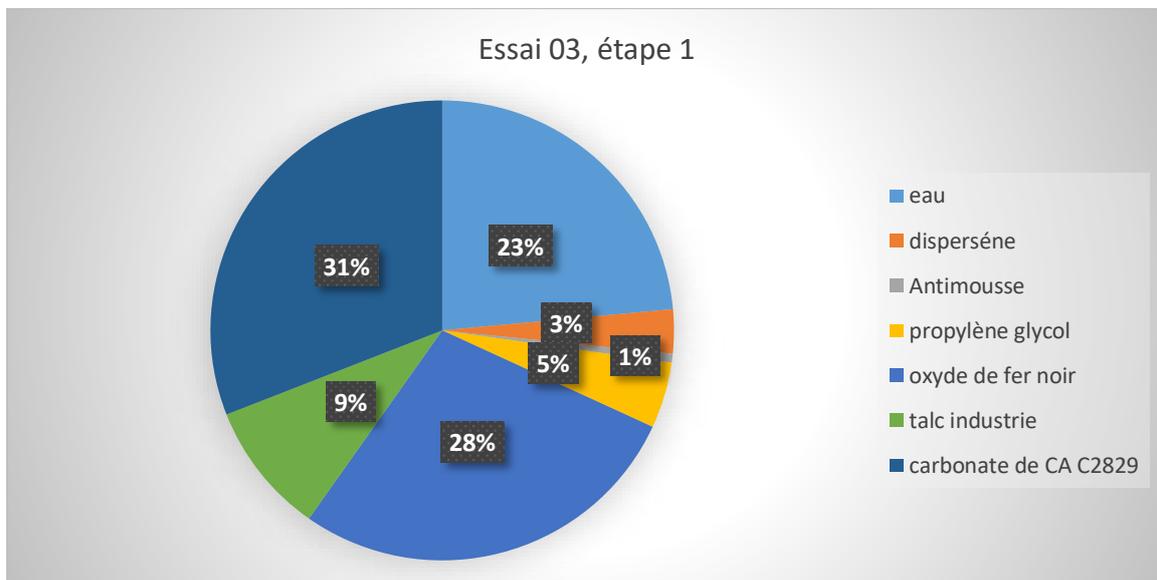


Figure III.9 : Composition de l'étape 1 d'essai 03.

Etape 02 : Préparer le premix 3 en mélangeant les composants suivants :

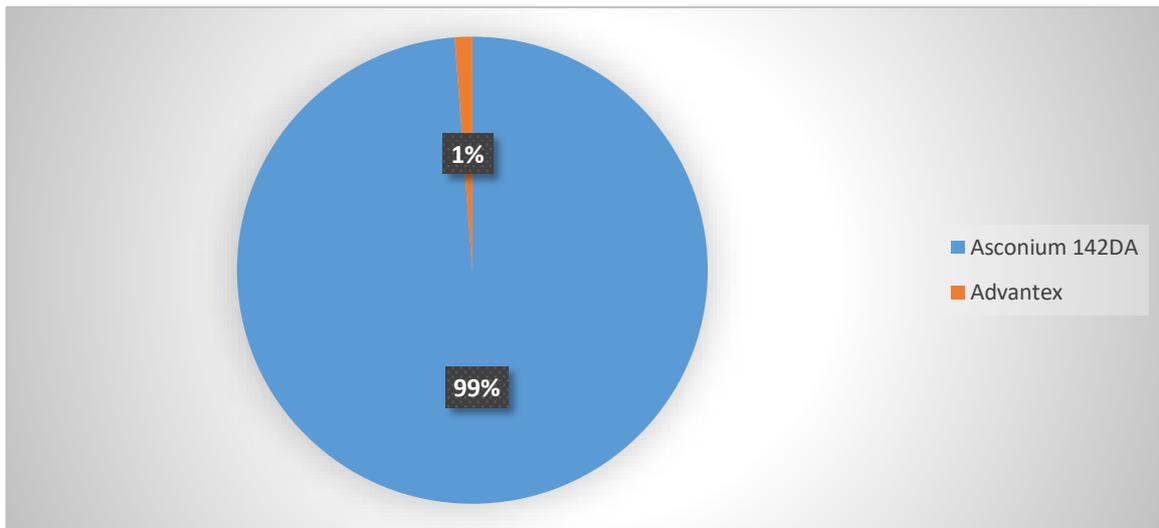


Figure III.10 : Composition de premix3

Etape 03 : mélanger les composants dans l'ordre, puis ajouter le premix 3 de l'étape 02.

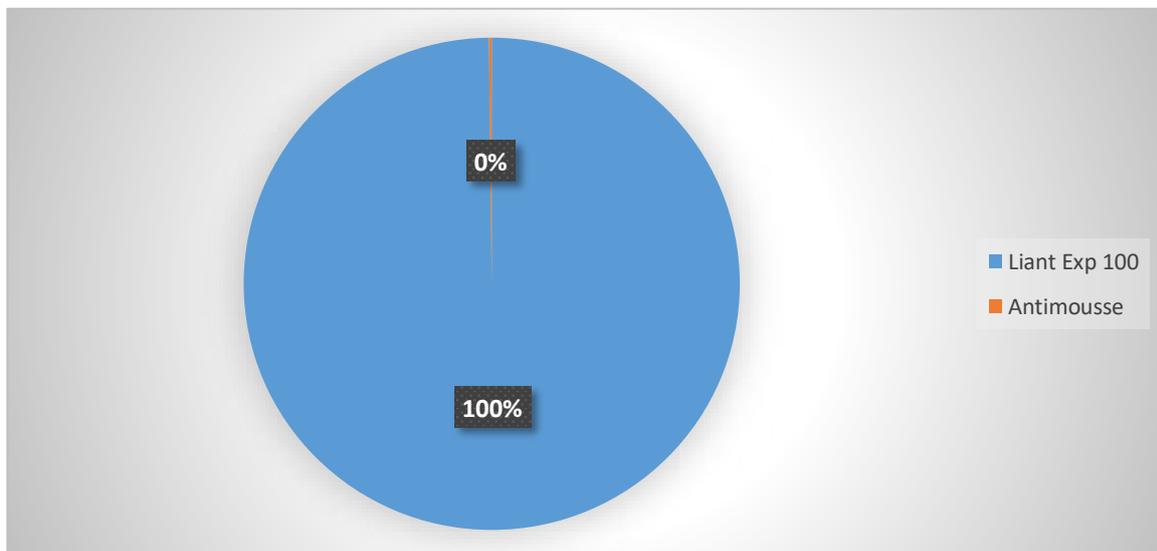


Figure III.11 : Composition de l'étape 3.

Etape 4 : on ajoute à l'étape 3 :

*Eau

*Propylène glycol.

*Ascortan H10, 0.3%.

*Puis ajouter le mélange à l'étape 01.

III.4. Résultats et discussion :

1- Contrôle physicochimique des matières premières :

Tous les résultats de contrôle des paramètres physicochimiques des matières premières obtenus appartiennent aux normes, donc ces résultats montrent que les matières premières utilisées sont conformes, et on peut les appliquer dans la synthèse d'une peinture anticorrosion comme produit fini.

Tableau III.1 : Résultats de contrôle des additifs (dispersens, anti mousse)

Désignation Paramètre	Dispersene phase Eau		Anti mousse phase Eau	
	Norme	Résultat	Norme	Résultat
Densité (gr/cm ³)	1.020± 0.05	1.030	0.87±0.05	0.87

Tableau III.2 : Résultats de contrôle des charges

Désignation Paramètre	Carbonate de calcium DM5	
	Norme	Résultat
Densité (gr/cm ³)	2.700±0.05	2.740
Finesse (µm)	6±4	6

2- Contrôle de produits finis :

Les résultats de contrôle des peintures préparées dans les trois essais, on fait varier le taux des composants sont :

1/ Extrait sec :

Les résultats trouvés pour les trois essais sont représentés dans le tableau suivant :

Tableau III.3 : Les résultats de l'extrait sec pour chaque essai.

N° d'échantillon	Extrait sec (ES) %
Essai01	22
Essai02	23
Essai03	23

2/ La densité :

1/ Essai : M1= (198.45mg)

2 / Essai : M2= (319.54mg)

2/ Essai : M3= (321.65mg)

Tableau III.4 : Les résultats de la densité (gr/cm³) de chaque essai.

Essai/m	Essai1	Essai2	Essai3
(m1)	21.16	21.46	21.47
(m2)	23.14	23.46	23.43
(m3)	24.13	24.63	24.23

Suivant les résultats obtenus, nous observons une augmentation de pourcentage de l'extrait sec et de la densité des peintures dans l'essai 2 et 3 ; cela est dû à l'augmentation de pourcentage de liant et de la charge carbonate de calcium, et la diminution de solvant eau.

3/ La viscosité :

Les temps d'écoulement sont représentés dans le tableau III.5 :

Tableau III.5 : le temps d'écoulement de chaque essai.

Essai	Le temps d'écoulement (s)
Essai01	30
Essai02	28
Essai03	31.5

Conclusion générale

Conclusion générale:

L'utilisation des revêtements organiques protecteurs comme les peintures anticorrosion est une méthode largement utilisée pour l'amélioration de la durabilité et la résistance à la corrosion des structures métalliques.

Ce travail de fin d'études nous a montré que:

- ✓ Avant de faire la formulation d'une peinture, il faut faire la caractérisation des matières premières et déterminer les principaux paramètres physicochimiques afin de confirmer et assurer leurs bonnes qualités.
- ✓ Chaque produit fini doit subir un contrôle de qualité et soit conforme avant d'être commercialisé.
- ✓ Les peintures anticorrosion doivent subir aux différents tests électrochimiques pour évaluer la capacité anti corrosion et l'efficacité des inhibiteurs utilisés.
- ✓ Les paramètres physico-chimiques du produit fini doivent être contrôlés à partir des méthodes de contrôle normalisés.

Enfin, ce travail nous a donné une expérience professionnelle dans le domaine du contrôle et formulation des peintures.

Mon travail expérimental est incomplet; cela est dû à l'arrêt de travail pour tous les stagiaires à l'usine ENAP, à cause de confinement en prévention contre le coronavirus (Covid 19).

Référence bibliographique

Références bibliographiques

- [1] R. Jean, Technique de la peinture, 7^{ème} édition, page 55, 1974.
- [2] N. Boudhar, L. Debbaghi. Synthèse et caractérisation d'une résine alkyde à base de l'huile de coprah et application dans la fabrication d'une peinture glyfour ht blanc, mémoire de fin d'études Master, UMB Boumerdes, 2013.
- [3] www.inrs.fr/accueil/risque/chimiques/focus-agents/solvant.
- [4] M. Kessoumi, F. Z. Kenane. Développement et application d'une peinture époxydique monocouche anticorrosion à faible teneur en COV, mémoire de fin d'études, Université A.M. Oulhadj Bouira, 2016.
- [5] K.D. Weiss. Paint and coatings: a mature industry in transition, Progress in Polymer Science, vol. 22, p. 203-245, 1997.
- [6] M. Zubielewicz, W. Gnot. Mechanisms of non-toxic anticorrosive pigments in organic waterborne coatings, Progress in Organic Coatings, vol. 49, pp. 358-371, 2004.
- [7] E. Almeida, D. Santos. Corrosion performance of waterborne coatings for structural steel, Progress in Organic Coatings, vol. 37, p. 131-140, 1999.
- [8] W. Morgans. Outlines of Paints Technology, ed. Halsted Press, vol. 11, New York, 1991.
- [9] S. Kups Gruninger. Manuel de technologie des peintures et vernis, ed. Eurocol-Editions. 2000.
- [10] M. Bethencourt, et al. Inhibitor properties of 'green' pigments for paints, Prog. Org. Coatings, vol. 46, no. 4, pp. 280–287, 2003.
- [11] P. Lima-Neto, A. P. Araújo, W. S. Araújo, and A. N. Correia. Study of the anticorrosive behaviour of epoxy binders containing non-toxic inorganic corrosion inhibitor pigments, Prog. Org. Coatings, vol. 62, no. 3, pp. 344–350, 2008.
- [12] C. Deyá, G. Blustein, B. delAmo, and R. Romagnoli. Evaluation of eco-friendly anticorrosive pigments for paints in service conditions, Prog. Org. Coatings, vol. 69, no. 1, pp. 1–6, 2010.
- [13] G. Béranger, H. Mazille. Corrosion et anticorrosion: pratique industrielle. Hermès Science Publications, 2002.
- [14] C. Fiaud. Inhibiteurs de corrosion, méthodes de prévention et lutte contre la Corrosion, Tech. D'ingénieur, vol. 33, no. 1, pp. 1–14, 2012.

- [15] G. Béranger, H. Mazille. Corrosion des métaux et alliages: mécanismes et phénomènes. Hermès Science Publications, 2002.
- [16] Y. I. Kuznetsov, A. D. Mercer, and J. G. N. Thomas. Organic Inhibitors of Corrosion of Metals. Boston, MA: Springer US, 1996.
- [17] C. Gorgy. Corrosion inhibitors – Principles, mechanisms and applications, In developments corrosion protection, InTech, 2014.
- [18] A. Popova, E. Sokolova, S. Raicheva, and M. Christov. Study of the temperature effect on mild steel corrosion in acid media in the presence of benzimidazole derivatives, Corros. Sci., vol. 45, no. 1, pp. 33–58, 2003.
- [19] P. R. Roberge, Handbook of corrosion engineering. New York, 2012.
- [20] G. A. Marsh, E. Schaschl. Laboratory method for corrosion inhibitor evaluation, Corrosion, vol. 12, no. 11, pp. 18–22, 1956.
- [21] G. Kreysa, M. Schütze. Corrosion Handbook, Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008.
- [22] A. D. McNaught, A. Wilkinson. Adsorption in IUPAC compendium of chemical terminology, vol. 62, Research Triangle Park, NC: IUPAC, p. 2171, 1990.
- [23] F. Mansfeld. Corrosion inhibition in neutral, Aerated Media, J. Electrochem. Soc., vol. 132, no. 2, p. 290, 1985.
- [24] F. H. Kármán, I. Felhősi, E. Kálman, I. Cserny, and L. Kövér. The role of oxide layer formation during corrosion inhibition of mild steel in neutral aqueous media, Electrochim. Acta, vol. 43, no. 1–2, pp. 69–75, 1998.
- [25] E. Kusmierek, E. Chrzescijanska. Tannic acid as corrosion inhibitor for metals and alloys, Mater. Corros, vol. 66, no. 2, pp. 169–174, 2015.
- [26] J. Buchweishaija. Corrosion inhibition of carbon steel by an amine- fatty acid in acidic solution, Tanzania J. Sci., vol. 29, no. 1, pp. 99–108, 2004.
- [27] J. Peultier, E. Rocca, and J. Steinmetz. Zinc carboxylating: a new conversion treatment of zinc, Corros. Sci., vol. 45, no. 8, pp. 1703–1716, 2003.
- [28] M. E.-A. Slama, A. Beroual, A. Girodet, and P. Vinson. Barrier effect on surface breakdown of epoxy solid dielectric in SF6 with various pressures, IEEE Conference on Electrical insulation and dielectric phenomena (CEIDP), pp. 967–970, 2016.
- [29] D. Fuente, B. Chico, M. Morcillo. The Effects of Soluble Salts at the Metal/Paint interface: Advances in Knowledge. Port. Electrochim. Acta, vol. 24, no. 2, pp. 191–206, 2006.

Références bibliographiques

- [30] T. X. Hang, T. A. Truc, M.-G. Olivier, C. Vandermiers. Corrosion protection mechanisms of carbon steel by an epoxy resin containing indole-3 butyric acid modified clay, *Prog. Org. Coatings*, vol. 69, no. 4, pp. 410–416, 2010.
- [31] C. Fiaud. Inhibiteur de corrosion, Université Pierre & Marie curie, ENSC, Paris. *Techniques de l'ingénieur, Traité corrosion – Vieillissement*, Vol. Cor 1005, pp. 1-14, 2006.