



RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE



MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ DE 20 AOÛT 1955 - SKIKDA

FACULTÉ DE TECHNOLOGIE

DÉPARTEMENT DE GÉNIE DES PROCÉDÉS

Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de :

Master

Filière : Génie des Procédés
Spécialité : Génie Chimique

Effet des nanoparticules de SiO_2 sur les performances barrière
des revêtements époxydiques pour la protection anticorrosion

Réalisée par : -Tabani Ghada
-Bichari Maroua

Soutenu le 20/06/2026, devant le jury suivant :

1. Chenouf Meriem	Université de 20 Août 1955 - Skikda	Encadrante
2	Université de 20 Août 1955 - Skikda	Co-encadrant
3	Université de 20 Août 1955 - Skikda	Président
4	Université de 20 Août 1955 - Skikda	Examineur

Année Universitaire 2025- 2026.



Remerciement

Avant tout, toute ma gratitude envers Dieu Tout-Puissant pour la santé, le bien-être, ainsi que pour la patience et la clarté d'esprit qui ont permis la réalisation du projet.

Je remercie mes parents pour leur soutien moral et matériel, ainsi que pour leur patience et leurs encouragements durant mon parcours universitaire.

Je souhaite que Dieu Tout-Puissant leur accorde santé, bien-être et longévité.

Je remercie également **la Dr. CHENOUF MERIEM**, directrice de ce mémoire, pour ses orientations de qualité, ses conseils rigoureux, son approche scientifique et sa disponibilité, qui ont grandement contribué à la réalisation de ce travail.

J'adresse mes sincères remerciements au **Pr. BOUSSAHA EL HADI** pour ses conseils pertinents, sa méthodologie rigoureuse et son accompagnement précieux, qui ont significativement contribué à la réussite de ce mémoire.

Je remercie Madame **HAFIANE NASSIMA** pour sa supervision durant la partie pratique de mon travail. Son professionnalisme, sa rigueur et sa présence ont été d'une aide précieuse pour la réussite des expériences.

Je remercie Monsieur **DJELALI ABD EL KARIM** pour son soutien technique et son accompagnement lors de la phase expérimentale

Je remercie aussi l'équipe de l'inspection de l'unité CP2K pour leurs efforts, qui ont contribué au bon déroulement du travail, en particulier **Mr A. SBIHI** et **Mr A. BOUGULOUF** et **Mme I. BOUAITA**.

Je remercie chaleureusement les membres du jury pour leur évaluation de ce travail et pour leur intérêt envers son contenu scientifique, Ce mémoire exprime des remerciements sincères aux contributeurs et témoigne d'une haute considération et d'un profond respect

Merci!

Dédicace

« La détermination mène au succès, quelles que soient les difficultés. »

Ce travail est dédié à ma mère, qui a toujours été une source de soutien, d'encouragement et de force dans ma vie. Sa patience et son dévouement sont à l'origine de mes succès, et bien que les mots soient insuffisants, ma gratitude et mon amour pour elle sont immenses.

Je dédie ce travail

À ma mère, qui a toujours été une lumière dans ma vie, m'apportant soutien et générosité. Son encouragement constant et sa patience ont été cruciaux pour mes succès, et je lui suis profondément reconnaissant. Les mots ne sauraient exprimer pleinement ma gratitude et mon amour pour elle.

À mon cher père

Ce texte exprime une profonde gratitude envers une personne qui a fourni un soutien inestimable tout au long de la vie de l'auteur. Grâce à sa sagesse, ses conseils et sa patience, cette personne a inspiré l'auteur à persévérer et à travailler dur pour atteindre ses objectifs, devenant ainsi un modèle de détermination et de courage.

À mes chères sœurs, soundous et lina

vosre présence chaleureuse a été pour moi une source de réconfort tout au long de ce parcours. Vos encouragements et votre affection sincère ont constitué un véritable soutien, me permettant de continuer mon chemin avec assurance et détermination.

À mes chères amies Sara et Selma, Maroua Votre présence a renforcé notre relation, la transformant en un lien fraternel qui m'a soutenu dans les moments difficiles et joyeux, allégeant mon parcours.

À ma belle-famille et à tous ceux qui m'ont soutenu, votre présence a été une force. Je remercie sincèrement la promotion 2026 de Master 02 en génie chimique pour leur soutien et leur accompagnement tout au long de mon parcours, qui a été marqué par des souvenirs inoubliables. Ce travail est le fruit de cette aventure collective.

Ghada

Dédicace

Alhamdoulillah pour m'avoir donné la force et le courage de mener à bien ce modeste travail. C'est avec une profonde gratitude et une grande émotion que je dédie ce travail : Allah le Tout-Puissant, qui m'a accordé la force et patience nécessaires pour mener ce travail à bien. Je lui exprime toute ma gratitude pour m'avoir guidée.

À mon cher père

À la lumière qui a illuminé mon chemin, à mon cher papa, dont j'ai porté le nom avec fierté, à mon premier enseignant, cet homme qui a consacré sa vie à faire de moi une meilleure personne. Je suis reconnaissante pour tes conseils avisés et ton soutien sans faille. Tu m'as inspiré à viser plus haut et à poursuivre mes rêves. Je suis infiniment reconnaissante pour ton soutien indéfectible, ta confiance en moi et ton amour.

À ma chère mère

À celle qui a été le premier soutien de mes ambitions, à celle qui a été mon refuge et ma main droite tout au long de cette étape. À celle grâce à qui trouvé ma voie dans la vie et repris confiance en moi. À ce cœur tendre dont les prières m'ont toujours entourée.

À mes belles sœurs Faten, Faiza et Takoua

À la source de ma force, de mon soutien et de mon réconfort, à la bonté de mes jours et à leur sérénité.

À mon cher frère Yasser Khalil

Mon deuxième soutien après mon père, à mon pilier inébranlable et à la sécurité de ma vie.

À mes cousines Wedjdane et Ritage

Qui ont rempli ma vie de tant de bonheur et de joie.

À mes précieuses amis Batoul, Djihane et Nada

Rencontrées au cours de ce parcours universitaire et devenues des amies proches et précieuses.

À tous ma famille bien-aimée

À ceux dont l'amour dépassé toute description, à tous ceux qui ont été une aide et un soutien sur ce chemin, à vous qui êtes la lumière qui ne s'éteint jamais

Maroua

المخلص

في طلاء مضاد للتآكل مطبق على (SiO_2) في هذا العمل، تمت دراسة تأثير إدماج جسيمات السيليكا النانوية عينات من الفولاذ، بهدف تحسين مقاومتها للتآكل.

تم تقييم الأداء المضاد للتآكل باستعمال الطريقة الوزنية من خلال حساب فقدان الكتلة وسرعة التآكل. وقد أجريت بتركيز 3.5%، ومحاليل حمض (NaCl) الاختبارات في أوساط عدوانية مختلفة، شملت محلول كلوريد الصوديوم بتركيز مختلف، بالإضافة إلى دراسة تأثير درجات حرارة مختلفة (H_2SO_4) الكبريتيك أظهرت النتائج التجريبية أن إضافة جسيمات السيليكا النانوية تحسن من السلوك المضاد للتآكل للطلاء المطبق على الفولاذ، غير أن فعالية هذه الحماية تبقى مرتبطة بنسبة الجسيمات النانوية المضافة إلى الطلاء تبرز هذه الدراسة أهمية استخدام جسيمات السيليكا النانوية كمضافات واعدة في الطلاءات المضادة للتآكل المخصصة لحماية المواد المعدنية.

الكلمات المفتاحية: التآكل، الفولاذ، جسيمات السيليكا النانوية، الطلاء المضاد للتآكل، الطريقة الوزنية، فقدان الكتلة، سرعة التآكل، كلوريد الصوديوم، حمض الكبريتيك

Résumé

Dans ce travail, nous avons étudié l'effet de l'incorporation de nanoparticules de silice (SiO_2) dans un revêtement anticorrosion appliqué sur des échantillons d'acier afin d'améliorer leur résistance à la corrosion.

L'évaluation des performances anticorrosion a été réalisée par la méthode gravimétrique à travers le calcul de la perte de masse et de la vitesse de corrosion. Les essais ont été effectués dans différents milieux agressifs, notamment une solution de chlorure de sodium (NaCl 3,5 %), des solutions d'acide sulfurique (H_2SO_4) à différentes concentrations, ainsi qu'à différentes températures.

Les résultats expérimentaux obtenus montrent que l'ajout des nanoparticules de silice améliore le comportement anticorrosion du revêtement appliqué sur l'acier. Toutefois, l'efficacité de cette protection dépend de la teneur en nanoparticules incorporées dans le revêtement.

Cette étude met en évidence l'intérêt de l'utilisation des nanoparticules de silice comme additifs prometteurs dans les revêtements anticorrosion destinés à la protection des matériaux métalliques.

Mots clés : Corrosion, acier, nanoparticules de silice, revêtement anticorrosion, méthode gravimétrique, perte de masse, vitesse de corrosion, NaCl , H_2SO_4 .

Abstract

In this work, the effect of incorporating silica nanoparticles (SiO_2) into an anticorrosion coating applied to steel samples was investigated in order to improve their corrosion resistance.

The anticorrosion performance was evaluated using the gravimetric method through the determination of mass loss and corrosion rate. The tests were carried out in different aggressive media, including a 3.5% sodium chloride (NaCl) solution, sulfuric acid (H_2SO_4) solutions at different concentrations, and under different temperature conditions.

The experimental results showed that the addition of silica nanoparticles improved the anticorrosion behavior of the coating applied to steel. However, the protective efficiency depended on the amount of nanoparticles incorporated into the coating.

This study highlights the potential of silica nanoparticles as promising additives in anticorrosion coatings intended for the protection of metallic materials.

Keywords: Corrosion, steel, silica nanoparticles, anticorrosion coating, gravimetric method, mass loss, corrosion rate, NaCl , H_2SO_4 .

Table des matières

Introduction générale.....	1
Les références bibliographiques	5
Chapitre I: généralité sur la corrosion.....	7
I. Introduction.....	8
I.1. Définition de la corrosion.....	9
I.2. Mécanismes de la corrosion.....	9
I.3. Types de corrosion des matériaux métalliques.....	11
I.3.1. Corrosion chimique.....	11
I.3.2. Corrosion biochimique (bactérienne).....	12
I.3.3. Corrosion électrochimique.....	13
I.4. Les formes de la corrosion.....	15
I.4.1. Corrosion uniforme « généralisée ».....	15
I.4.2. La corrosion localisée.....	16
I.4.2.1. Macroscopique.....	16
A. Corrosion galvanique	16
B. Corrosion par érosion et par cavitation... ..	17
C. Corrosions par crevasse.....	17
D. Corrosions par piquêrre	18
E. Corrosions par frottement.....	18
I.4.2.2. Microscopique	19
F. Corrosions inter cristalline... ..	20
G. Corrosion sélective.....	20
H. Corrosion sous contrainte	21
I. Corrosion fatigue.....	21
II .5. Facteurs influençant la corrosion.....	22
I.5.1. Facteurs définissant Le mode d'attaque	22

I.5.1.1. Concentration des réactifs.....	22
I.5.1.2. Influence de ph du milieu... ..	23
I.5.1.3. Influence de la température du milieu	24
I.5.1.4. Influence de l'hydrodynamique du milieu.....	24
.5.1.5. Influence de Teneur en oxygène.....	24
I.5.2. Facteurs métallurgiques	25
I.5.3. Facteurs définissant les conditions de l'emploi	25
I.5.3.1. Etat de surface.....	25
I.5.3.2. Forme des pièces (état structurale).....	25
I.6. Méthodes de protection contre la corrosion.....	26
I.6.1. Inhibiteurs de corrosion.....	26
I.6.1.1. Classification selon la nature de l'inhibiteur.....	27
I.6.1.2. Classification selon le mécanisme d'action électrochimique	27
I.6.2. La protection électrochimique	28
I.6.3. chois des alliages résistants à la corrosion.....	29
I.6.4. Le choix judicieux des matériaux.....	31
I.6.5. Traitement de surface.....	32
I.6.5.1. Dégraissage.....	33
I.6.5.2. Décapage.....	34
I.6.5.3. Polissage	34
I.6.5.4. Lavage, rinçage, égouttage, séchage.....	35
I.6.6. Protection par revêtements.....	35
I.6.6.1. revêtements métalliques.....	36
I.6.6.2. revêtements inorganiques non métalliques	37
I.6.6.3. Les revêtements organiques.	37
I.6.6.3.1. Rôle des revêtements organiques dans la protection anticorrosion	39
Les références bibliographiques	43
Chapitre II : peinture anticorrosion et gel de silice	50
II.1. Introduction.....	51

II.2. Définition de la peinture.....	51
II.3 Principaux constituants de la peinture	51
II.3.1 Les liants (les résines).....	51
II.3.1.1. Fonction du liant.....	51
II.3.1.2. Types de liants utilisés en peinture.....	52
II.3.2. Les pigments.....	53
II.3.2.1. Le rôle du pigment.....	53
II.3.3. Les solvants	54
II.3.3.1. Hydrocarbures aromatiques.....	54
II.3.3.2. Les solvants issus du pétrole.....	54
II.3.3.3. Les alcools.....	54
II.3.3.4. Les cétones.....	55
II.3.3.5. Les esters	55
II.3.3.6. Les éthers.....	55
II.3.4. Les charges	55
II.3.5. Les additifs	56
II.4. Différentes sortes de peintures.....	57
II.4.1. Selon le milieu dispersant.....	57
II.4.1.1 La peinture à l'eau (phase aqueuse).....	57
II.4.1.2 La peinture à l'huile (solvantée).....	57
II.4.2. Selon la teneur en extrait sec	57
II.4.2.1. Peinture á haut extrait sec.....	57
Caractéristiques	58
II.4.2.2. Peinture à bas extrait sec.....	58
Caractéristiques	58
II.4.3. Selon la forme physique	58
II.4.3.1. Peinture Poudre	58
II.4.3.2. Peinture liquide.....	58
II.5 Variété de peintures (Domaines d'utilisation des peintures)	59

II.5.1 Peinture pour bâtiments.....	59
II.5.2 Peinture carrosseries.....	59
II.5.3 Les peintures marines.....	59
II.5.4 Les peintures industrielles.....	60
..II.6 Peinture anticorrosion.....	60
II.6.3 Le primaire anticorrosion.....	61
II.6.3.1 Principaux types de primaires anticorrosion.....	61
II.6.4 Processus de fabrication des peintures.....	63
II.6.5. Contrôle de la peinture et conditionnement... ..	64
II.6.6. Systèmes de peintures anticorrosion.....	64
II.6.7. Mécanismes de protection contre la corrosion des peintures anticorrosion	66
II.6.7.1 Protection active.....	66
II.6.7.2. Adhésion au support... ..	66
II.6.7.3. Effet barrière.....	67
II.7. Nanomatériaux dans les revêtements.....	69
II.7.1. SiO ₂ Nanoparticules.....	73
II.7.1.1. La structure du gel de silice.....	73
II.7.1.2. Facteurs d'influence sur la structure du gel	74
II.7.1.3. Propriétés physico-chimiques du gel de silice.....	74
II.7.1.4. Surface ou fonctionnalisation... ..	76
II.7.2. Effet de la silice sur la microstructure du revêtement	77
II.7.3. Impact de la silice sur la performance de corrosion	78
II.7.4. Effet de la silice sur les propriétés mécaniques du revêtement	79
Les références bibliographiques.....	80
Chapitre III.....	87
III.1. Introduction.....	88
III.2. Méthodes d'étude de corrosion	88
III.2.2. Synthèse des nanoparticules de silice et formulation d'un revêtement époxy nanostructuré.....	88

II.3. La préparation des solutions.....	96
II.3.1. la solution NaCl pour 3,5 %	96
II.3.2. la solution H ₂ SO ₄	96
II.3.3. Tests température.....	97
III.4. Résultat et discussion	97
III.4.1. L'émersion dans NaCl pour 3,5%.....	97
III.4.2. L'émersion dans H ₂ SO ₄ (Acide sulfurique).....	103
III.4.2.1. L'émersion dans H ₂ SO ₄ Pour 1%.....	104
III.4.2.2 L'émersion dans H ₂ SO ₄ Pour 3%.....	107
III.4.2.3. L'émersion dans H ₂ SO ₄ Pour 5%	111
III.4.2.4. Test de température à 30°.....	115
III.4.2.5 .Test de température à 60°	118
III.4.2.6. Test de température à 90°	121
Conclusion générale.....	126

Listes des figures

Figure	titre	Page
Chapitre I : généralité sur la corrosion		
Figure I.1	Représentation schématique du mécanisme de corrosion électrochimique de l'acier en présence d'eau et d'oxygène	05
Figure I.2	Schéma illustrant le mécanisme de corrosion chimique par oxydation du fer en présence d'oxygène et de vapeur d'eau	06
Figure I.3	Aspect générale d'une corrosion bactérienne	07
Figure I.4	Diagramme de stabilité du fer dans l'eau	08
Figure I.5	la différence entre la corrosion localisée et généralisée	09
Figure I.6	Corrosion uniforme	10
Figure I.7	corrosion galvanique	11
Figure I.8	Aspect et mécanisme de la corrosion-érosion	11
Figure I.9	Corrosion caverneuse	12
Figure I.10	corrosion par piquûre	12
Figure I.11	corrosion par frottement	13
Figure I.12	corrosion par inter cristalline	14
Figure I.13	corrosion sélective	14
Figure I.14	La corrosion sous contrainte	15
Figure I.15	corrosion fatigue	15
Figure I.16	L'attaque de l'acier par les ions chlore	16
Figure I.17	l'évolution de la vitesse de corrosion de l'acier dans l'eau en fonction de la température	18
Figure I.18	Diagramme d'evans montrant le déplacement du potentielle de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur anodique, cathodique ou mixte	21
Figure I.19	principe de la protection cathodique	22

Figure I.20	Principe de la protection anodique d'un métal passivables : déplacement du potentiel dans le domaine passif correspondant à : $E_{pass} < E < E_{pit}$	23
Figure I.21	a) Apparence de la surface d'échantillons d'AZ31 ayant subi différents prétraitements après immersion pendant 1 h dans une solution à 5% NaCl b) Vitesses de corrosion associées aux différents échantillons calculées par des mesures de perte de masse et de dégagement d'hydrogène	26
Figure I.22	Présentation d'un Nettoyage de surfaces lors le polissage électrolytique	28
Figure I.23	(a) Classification de quelques dépôts usuels comparés aux aciers, (b) mécanisme de corrosion des revêtements anodiques, (c) mécanisme de corrosion des revêtements cathodiques	30
Figure I.24	Représentation schématique d'une cellule de corrosion à l'interface entre le revêtement organique et le substrat métallique	33
Figure I.25	Systèmes de protection par les peintures	35
Chapitre II : Peintures anticorrosion et gel de silice		
Figure II.1	Composition typique de la formulation d'une peinture	49
Figure II.2	Processus de fabrication des peintures	56
Figure II.3	Systèmes de peintures anticorrosion	57
Figure II.4	Schéma de la diffusion des espèces corrosives à travers un revêtement organosilane	60
Figure II.5	Influence de la morphologie des charges sur les chemins de diffusion : (a) charges lamellaires et (b) charges sphériques	61
Figure II.6	Approches pour la synthèse des nanoparticules	62
Figure II.7	Motif de base de la silice	65

Figure II.8	Images AFM de nano revêtements : (a) matrice avec 10 % en poids de silice non fonctionnalisée, et (b) matrice avec 10 % en poids de silice fonctionnalisée « Avec l'aimable autorisation de TWI Ltd. »	70
Chapitre III : Procédures expérimentales		
Figure III.1	Les produits utilisés	84
Figure III.2	Préparation des nano particules silice.	85
Figure III.3	Les matériels utilisés pour la préparation de nanoparticules	85
Figure III.4	Filtration et maturation du gel	86
Figure III.5	La poudre de silice préparée	86
Figure III.6	L'agitation de peinture qui contient de nanoparticule silice	87
Figure III.7	Le polissage des aciers.	88
Figure III.8	Les aciers avant polissage	88
Figure III.9	Les aciers après le polissage	89
Figure III.10	Les aciers après l'application de revêtements	89
Figure III.11	Étuve.	89
Figure III.12	Pied à coulisse	90
Figure III.13	Solution mère (NaCl).	90
Figure III.14	Préparation de l'acide sulfurique.	91
Figure III.15	bain-marie	91
Figure III.16	L'évolution de la perte de masse en fonction de temps d'immersion dans la solution NaCl de concentration 3.5% pour les quatre aciers.	95
Figure III.17	L'évolution de la vitesse de corrosion en fonction de temps d'immersion dans la solution NaCl de concentration 3.5% pour les quatre aciers	95

FigureIII.18	L'évolution de la vitesse de corrosion en fonction de temps d'immersion dans la solution NaCl de concentration 3.5% pour les aciers 1et 3	96
Figure III.19	L'évolution de la perte de masse en fonction de temps d'immersion dans la solution H ₂ SO ₄ de concentration 1% pour les quatre aciers.	100
FigureIII.20	L'évolution de la vitesse de corrosion en fonction de temps d'immersion dans la solution H ₂ SO des concentrations 1% pour les quatre aciers.	100
Figure III.21	L'évolution de la vitesse de corrosion en fonction de temps d'immersion dans la solution H ₂ SO des concentrations 1% pour les aciers 01 et 03.	101
Figure III.22	L'évolution de la perte de masse en fonction de temps d'immersion dans la solution H ₂ SO ₄ de concentration 3% pour les quatre aciers.	104
Figure III.23	L'évolution de la vitesse de corrosion en fonction de temps d'immersion dans la solution H ₂ SO des concentrations 3% pour les quatre aciers	104
Figure III.24	L'évolution de la vitesse de corrosion en fonction de temps d'immersion dans la solution H ₂ SO des concentrations 3% pour les aciers 01 et 03	105
Figure III.25	L'évolution de la vitesse de corrosion en fonction de temps d'immersion dans la solution NaCl des concentrations 5% pour les quatre aciers	108
Figure III.26	L'évolution de la vitesse de corrosion en fonction de temps d'immersion dans la solution H ₂ SO ₄ des concentrations 5% pour les quatre aciers	109

Figure III.27	L'évolution de la vitesse de corrosion en fonction de temps d'immersion dans la solution H_2SO_4 des concentrations 5% pour les aciers 01et 03	109
Figure III.28	L'évolution de la perte de masse en fonction de temps d'immersion dans bain marie pour les quatre aciers à température 30 C°	112
Figure III.29	L'évolution de la vitesse de corrosion en fonction de temps d'immersion dans bain marie pour les quatre aciers a température 30 C°	113
Figure III.30	L'évolution de la perte de masse en fonction de temps d'immersion dans bain marie pour les quatre aciers à température 60 C°	115
Figure III.31	L'évolution de la vitesse de corrosion en fonction de temps d'immersion dans bain marie pour les quatre aciers a température 60 C°	116
Figure III.32	L'évolution de la perte de masse en fonction de temps d'immersion dans bain marie pour les quatre aciers à température 90 C°	118
Figure III.33	L'évolution de la vitesse de corrosion en fonction de temps d'immersion dans bain marie pour les quatre aciers à température 90 C°	119

Listes des tableaux

Tableau I.1	Le tableau résume les principaux facteurs de corrosion	13
Tableau.I.2	Le tableau présent les types de revêtement organique	32
Tableau II.1	Le tableau résume les caractéristiques de la silice nanométrique	64
Tableau III.1	Présentation des solutions et leur quantités	84
Tableau III.2	Données de perte de masse et vitesse de corrosion des aciers immergés dans la solution de NaCl à 3,5 %	87
Tableau III.3	Volume de chaque concentration	91
Tableau III.4	Données de perte de masse et vitesse de corrosion des aciers immergés dans la solution NaCl à 3.5%	92
Tableau III.5	Données de perte de masse et vitesse de corrosion des aciers immergés dans la solution H ₂ SO ₄ à 1 %.	97
Tableau III.6	Données de perte de masse et vitesse de corrosion des aciers immergés dans la solution H ₂ SO ₄ à 3 %.	102
Tableau III.7	Données de perte de masse et vitesse de corrosion des aciers immergés dans la solution H ₂ SO ₄ à 5 %.	106

Tableau III.8	Données de perte de masse et vitesse de corrosion des aciers immergés dans le bain marie à 30°.	110
Tableau III.9	Données de perte de masse et vitesse de corrosion des aciers immergés dans le bain marie à 60°	113
Tableau III.10	Données de perte de masse et vitesse de corrosion des aciers immergés dans le bain marie à 90°	116

Liste des abréviations

OMC	Organisation Mondiale du Commerce : Organisation internationale chargée de réglementer les échanges commerciaux entre les pays membres.
REACH	Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals. Règlement européen relatif à l'enregistrement, l'évaluation, l'autorisation et la restriction des substances chimiques afin de protéger la santé humaine et l'environnement
COV	Composés Organiques Volatils : Substances organiques susceptibles de s'évaporer facilement dans l'atmosphère et pouvant présenter des risques pour la santé et l'environnement
PRZ	Pigment Riche en Zinc : Pigment utilisé dans les revêtements anticorrosion afin d'assurer une protection galvanique du substrat métallique.
NF EN ISO 4618	Norme internationale définissant la terminologie relative aux peintures, vernis et revêtements, notamment la notion d'« échelle nanométrique ».
Échelle nanométrique	Domaine dimensionnel compris approximativement entre 1 et 100 nanomètres (nm).
AFM	Atomic Force Microscopie (Microscopie à Force Atomique) : Technique de caractérisation permettant d'observer et d'analyser la topographie des surfaces à l'échelle nanométrique.
TWI Ltd	The Welding Institute Limited : Organisme britannique spécialisé dans la recherche, l'ingénierie et les technologies liées au soudage, aux matériaux et à la protection contre la corrosion

Méthode gravimétrique	Méthode d'évaluation de la corrosion basée sur la mesure de la perte de masse.
Nanoparticules	Particules dont la taille est comprise entre 1 et 100 nm.
Agglomération	Regroupement des nanoparticules en amas pouvant altérer les propriétés du revêtement
Sol-gel	Procédé de synthèse permettant l'élaboration de matériaux à partir d'une solution liquide évoluant vers un gel.
Approche descendante (Top-down)	Réduction progressive d'un matériau massif vers l'échelle nanométrique.



Introduction générale

Chaque année, 150 millions de tonnes d'acier sont éliminées en raison de la corrosion, soit l'équivalent de 5 tonnes par seconde, ce qui représente approximativement un quart de la production mondiale annuelle d'acier [1].

Un acier plus résistant pourrait aussi contribuer à réduire les coûts liés à la maintenance et au renouvellement. D'après l'Organisation Mondiale de la Corrosion (OMC), le coût engendré par la corrosion s'élève à 3 à 4 % du Produit Intérieur Brut des nations développées [1].

Tous les métaux ont tendance à se détériorer en surface lorsqu'ils sont exposés à des environnements corrosifs. La corrosion désigne la dégradation des matériaux due à des interactions physico-chimiques avec leur milieu environnant, provoquant des changements dans les caractéristiques du métal qui sont généralement accompagnés d'une détérioration de sa fonctionnalité (modification de ses propriétés mécaniques, électriques, etc.) [2].

Une peinture est une substance qui peut être liquide, pâteuse ou en poudre, contenant des pigments, et qui est destinée à être appliquée sur une surface pour créer un film opaque avec notamment des caractéristiques de protection ou d'ornementation [3].

Pour préserver les métaux de cette réaction d'oxydation. Elle offre des bénéfices comparés à d'autres méthodes de protection telles que l'acier inoxydable. Elle est moins onéreuse, attrayante et simple à mettre en œuvre et à repositionner. Actuellement, les revêtements à base de solvant, notamment les résines « époxy », dominent largement l'industrie, non pas tant pour des raisons de performance, mais plutôt en raison du conservatisme [4].

Le marché des systèmes de revêtement écologiques est en pleine expansion et les revêtements basés sur le sol-gel sont perçus comme une base pour l'élaboration de prétraitements et de revêtements de remplacement potentiels. La principale raison pour laquelle le processus sol-gel est considéré comme une technique prometteuse pour le développement de revêtements alternatifs est sa flexibilité, qui permet l'incorporation

de composés inhibiteurs de corrosion et la possibilité d'obtenir des matériaux fonctionnels avec des propriétés sur mesure [5].

Au fil des années, de nombreuses nanostructures d'oxydes ont été examinées. On a examiné les propriétés des oxydes suivants en tenant compte de leur mode d'action potentiel pour la protection contre la corrosion :

Silice (SiO_2), Cérine (CeO_2), Oxyde de Zinc (ZnO), dioxyde de Titane (TiO_2), Zircone (ZrO_2) et Alumine (Al_2O_3), Pour donner suite à la comparaison de divers nanomatériaux, les nanoparticules de (SiO_2) ont été choisies pour cette étude, pour plusieurs raisons:

pourrait renforcer les propriétés de barrière du revêtement (protection en limitant la diffusion de l'eau et de l'air de l'environnement vers la surface du substrat, empêchant ainsi la corrosion) [6,7], pourrait potentiellement améliorer la durabilité mécanique [8, 9, 10].et est l'un des oxydes métalliques les moins coûteux [11].

L'objectif de cette recherche est d'étudier les revêtements protecteurs écologiques, un domaine en pleine expansion qui suscite un intérêt croissant en raison des exigences réglementaires liées au règlement REACH (Enregistrement, Évaluation, Autorisation et Restriction des substances Chimiques). Cette étude vise également à explorer les bénéfices potentiels de l'intégration de nanoadditifs afin d'améliorer les performances anticorrosion et les propriétés mécaniques des systèmes de revêtement.

L'objectif principal est d'identifier les différents nanoadditifs et résines actuellement utilisés ou en cours de développement dans le domaine de la protection contre la corrosion, ainsi que de rechercher des alternatives écologiques susceptibles d'offrir une protection efficace tout en réduisant l'impact environnemental.

Nous avons structuré ce mémoire en deux parties complémentaires :

La première partie (théorique) comprend deux chapitres :

Chapitre I : présente les généralités sur la corrosion et sa protection, leur mécanisme, leurs types, leur morphologie, leurs facteurs et leurs méthodes de protection.

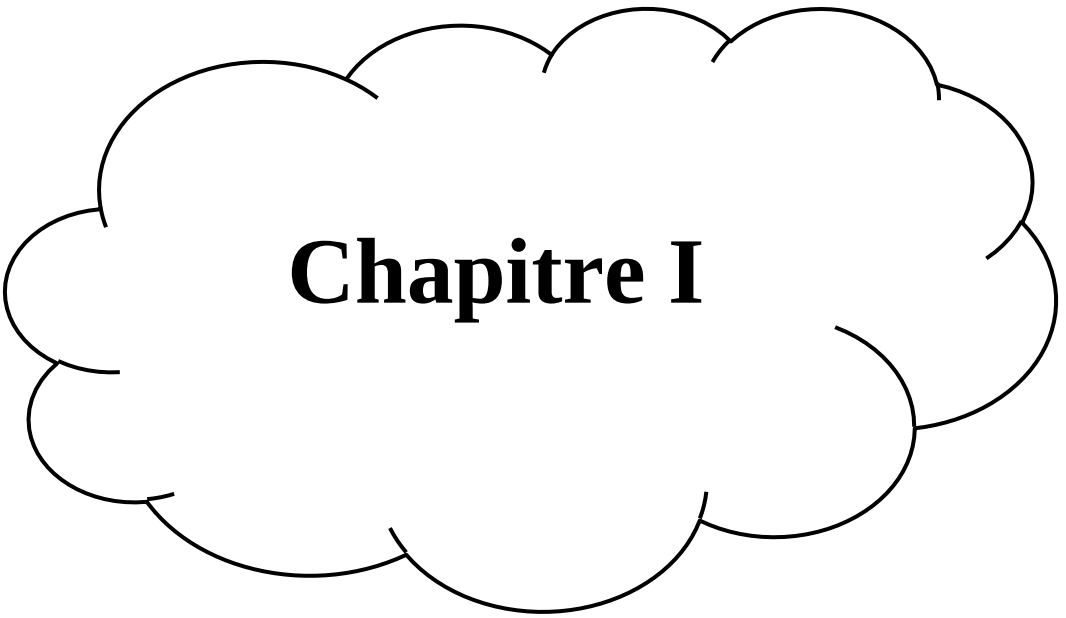
Chapitre II : Dans cette section, nous avons parlé, les principaux types des peintures et ses types, les peintures anticorrosion et ses mécanismes, La structure de gel de silice (SiO_2) nanoparticules et leur performance dans les peintures anticorrosion.

La deuxième partie (une partie expérimentale): inclut un chapitre qui expose en détail les éléments expérimentaux de notre recherche, les produits testés, la procédure de test, les conditions d'opération ainsi que l'analyse des résultats expérimentaux, accompagnée de débats qui permettent de dégager des conclusions sur l'efficacité véritable du système de peinture examine.

Les références :

- [1] La corrosion : un ennemi industriel redoutable. <https://veillechimie.imist.ma>. Janvier 2019.
- [2] A. SHORT, «Introduction to corrosion and its control, corrosion in the metals and its prevention, » National Corrosion Service, NPL, p. 1-9, 2003.
- [3] J-L. Laout, Formulation des peintures - Physico-chimie et matières pulvérulentes, Techniques de l'ingénieur [J2270] (2005).
- [4] B. Normand, N. Pébère, C. Richard, B. Balland, Prévention et lutte contre la corrosion : Une approche scientifique et technique. Collection des sciences appliquées de l'INSA de Lyon. Matériaux. Presses polytechniques et universitaires romandes. Lausanne 2004.
- [5] K.Y. Blohowiak, J. H. Osborne, J. E. Seebergh, 2010. Boeing researchers develop 'green' sol-gel coatings. SAE International. [Online] Available from: <http://articles.sae.org/8318/>
- [6] A. Zhu, A. Cai, J. Zhang, H. Jia, J. Wang, 2008. PMMA-grafted Silica/PVC nanocomposites: mechanical performance and barrier properties. Journal of Applied Polymer Science. 108(4), pp.2189-2196.
- [7] Y. Zhao, N. Dan, Y. Pan, N. Nitin, R.V. Tikekar, 2013. Enhancing the barrier properties of colloidosomes using silica nanoparticle aggregates. Journal of Food Engineering. 118(4), p.421-425.
- [8] R.Z. Zand, V. Flexer, M. De Keersmaecker, K. Verbeken, A. Adriaens, A. 2015. Effects of activated ceria and zirconia nanoparticles on the protective behaviour of silane coatings in chloride solutions. International Journal of Electrochemical Science. 10, pp.997-1014.
- [9] I.A. Rahman, V. Padavettan, 2012. Synthesis of silica nanoparticles by sol-gel: size-dependent properties, surface modification, and applications in silica-polymer nanocomposites –A review. Journal of Nanomaterials, Article ID 132424.
- [10] M. Myers, 2011. Current and impending developments in silica nanoparticle use in UV-curable systems. Paints & Coatings Industry.
- [11] M.H. Kim, H.K. Kim, Y.K. Kim, S.R. Ryoo, H.S. Cho, K.E. Lee, H. Jeon, R. Ryoo, D.H. Min, 2011. Facile synthesis of - 217 - monodispersed mesoporous silica

nanoparticles with ultra large pores and their application in gene delivery. ACS Nano. 5(5), pp.3568-3576.



Chapitre I

Introduction

La corrosion est un processus qui a émergé avec l'avancement de la métallurgie, lorsque l'homme a commencé à fabriquer des métaux qui n'existaient pas sous leur forme naturelle dans l'environnement. Sur le plan économique, elle constitue un défi crucial, à la fois périlleux et onéreux, du fait des pertes de matière qu'elle provoque ainsi que des dépenses requises pour sa prévention et sa sauvegarde. Selon les estimations, dans les nations développées, la corrosion engendre des pertes allant de 6 % à 10 % du produit intérieur brut (PIB) [1].

Aux États-Unis, les estimations récentes suggèrent que l'impact économique de la corrosion dépasse les 500 milliards de dollars chaque année [2].

D'après les calculs de l'Association Nationale des Ingénieurs en Corrosion (NACE) publiés en 2016, le coût économique mondial de la corrosion est estimé à environ 2,5 trillions de dollars. L'étude de la corrosion nécessite la mobilisation de plusieurs disciplines scientifiques, notamment l'électrochimie, la physique des solides, la métallurgie, la chimie et la thermodynamique. Au-delà de son caractère multidisciplinaire, la corrosion représente un enjeu industriel majeur en raison des dégradations qu'elle provoque sur les matériaux métalliques, entraînant des pertes économiques importantes ainsi que des risques pour la sécurité et la fiabilité des installations. Par conséquent, la compréhension des mécanismes de corrosion et le développement de méthodes de protection efficaces constituent des défis essentiels pour assurer la durabilité et les performances des structures et équipements industriels [3].

Dans leur utilisation quotidienne, les composants métalliques sont souvent soumis à des environnements liquides ou gazeux hostiles. Le phénomène de corrosion résulte de la tendance innée des systèmes physiques à se diriger vers un état plus stable sur le plan thermodynamique. Cela entraîne des pertes économiques considérables en causant la dégradation et la ruine des constructions métalliques [4,5].

L'acquisition de connaissances approfondies, tant théoriques que pratiques, sur la corrosion des métaux est indispensable en raison de l'importance économique et de la complexité du phénomène de corrosion.

I.1. Définition de la corrosion

La corrosion se définit comme un phénomène d'interaction entre un métal ou un alliage métallique et son milieu environnant, entraînant une dégradation graduelle de ses caractéristiques fonctionnelles, et contribuant ainsi à sa réintégration dans un état thermodynamiquement plus stable, comme l'oxyde ou le sulfure [6].

Cette définition se focalise sur les métaux, excluant ainsi les composés non métalliques. Effectivement, malgré la possibilité que les plastiques se dilatent ou se fissurent, que le bois se divise, que le granit soit érodé ou que le ciment Portland subisse une dissolution, on réserve strictement le terme « corrosion » à l'attaque chimique des métaux, c'est-à-dire à leur altération due à l'interaction avec leur environnement, en contraste avec leur état original avant les processus d'extraction et de fabrication [7].

D'après le Petit Robert, la corrosion fait référence à l'action de corroder, soit de détruire lentement et graduellement par un processus chimique. Le mot, dérivant du latin corroder, a pour signification « ronger » ou « attaquer ». On peut donc définir la corrosion comme un processus de dégradation de la surface d'un métal ou d'un alliage sous l'influence d'agents chimiques et/ou de phénomènes électrochimiques [3].

La corrosion se définit comme une réaction irréversible à l'interface entre un matériau et son milieu environnant, qui entraîne soit une diminution de la matière, soit la dissolution d'un élément de l'environnement dans le matériau [8].

La corrosion peut se produire lorsque le métal est soumis à un environnement humide, qu'il soit plongé dans de l'eau douce ou salée, ou encore qu'il entre en contact avec des terres contenant des solutions corrosives [9].

Ainsi, nous sommes en mesure de formuler une définition générale de la corrosion : La corrosion découle de l'interaction physico-chimique entre un métal et son environnement (milieu), elle est irréversible et provoque une détérioration du matériau et de ses caractéristiques.

I.2. Mécanismes de la corrosion

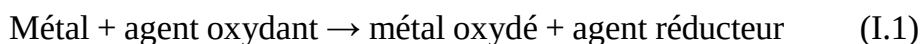
La corrosion peut se manifester à travers différents processus spécifiques, chacun étant associé à une forme particulière de corrosion.

La corrosion chimique découle d'une réaction hétérogène entre une phase solide et une phase liquide, sans l'implication d'un courant électrique. Néanmoins, il est ardu de fournir des exemples concrets, car elle est souvent liée à la corrosion électrochimique. La corrosion électrochimique apparaît en cas d'hétérogénéités, que ce soit à l'intérieur du métal ou dans l'environnement corrosif. Ces disparités provoquent la création d'anodes et de cathodes à l'échelle microscopique sur la surface du matériau, formant ainsi des microcellules électrochimiques.

Un flux de courant est alors établi entre les électrodes. Les zones anodiques sont sujettes à la corrosion, alors que les zones cathodiques sont le lieu d'une ou plusieurs réactions de réduction. On observe fréquemment ce type de corrosion dans les conduites enfouies et dans les constructions subaquatiques en environnement marin. De plus, la corrosion par frottement se produit lorsque la couche de produits corrosifs, fixée à la surface métallique, est partiellement endommagée par le mouvement du fluide ou les particules solides qu'il transporte. Cela entraîne une accélération du processus de corrosion. En réalité, ces diverses formes de corrosion n'apparaissent que rarement de façon isolée, rendant l'analyse et l'interprétation des mécanismes impliqués plus complexe [10].

La corrosion des métaux découle d'une réaction irréversible d'oxydoréduction entre le métal et un agent oxydant présent dans son milieu environnant.

La réaction suivante illustre comment l'oxydation du métal s'accompagne de la réduction de l'agent oxydant :



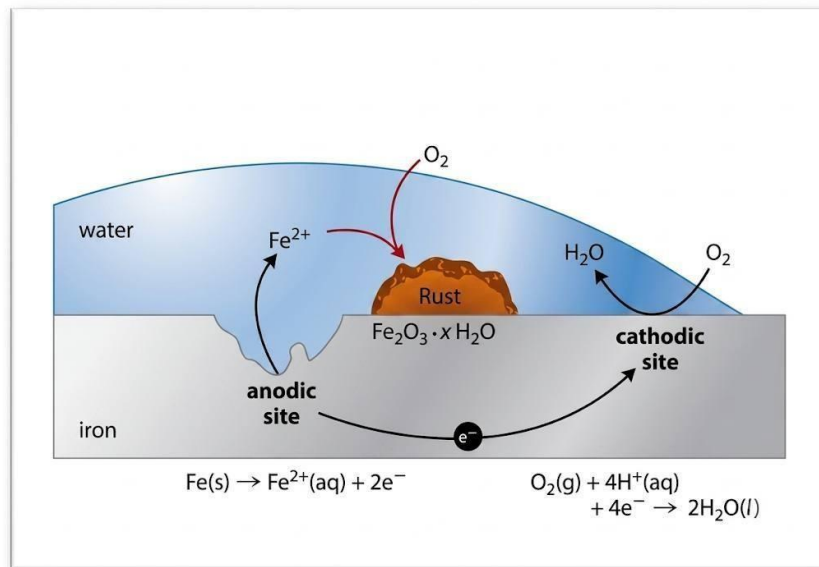


Figure I.1 : Représentation schématique du mécanisme de corrosion électrochimique de l'acier en présence d'eau et d'oxygène [12].

I.3. Types de corrosion des matériaux métalliques

I.3.1. Corrosion chimique

La corrosion chimique découle d'une interaction directe entre le métal et son environnement, provoquant sa détérioration graduelle. Elle se révèle essentiellement dans des milieux non électrolytiques ou sous l'action de gaz réactifs comme l'oxygène (O₂), l'hydrogène (H₂) et le dioxyde de carbone (CO₂). Quand ce processus se produit en phase gazeuse ou à des températures hautes, on parle de corrosion sèche, également connue sous le nom de corrosion à haute température [11,13].

La corrosion chimique se réfère à une réaction hétérogène qui se produit entre une phase solide, telle que le métal, et une phase liquide ou gazeuse. Quand le réactif est sous forme gazeuse, on désigne cela comme corrosion sèche ; quand il se présente en tant que liquide, le métal endure une attaque qui entraîne la création d'un produit de corrosion sur sa surface [14].

La corrosion chimique, qui n'est pas un conducteur électrique, se traduit par l'effet de l'oxygène sur le fer, par exemple. Dans cette situation, le fer subit une corrosion superficielle qui crée une couche d'oxyde imperméable. Grâce à l'élévation de la température, l'oxygène s'infiltré en profondeur, facilitant ainsi la progression de l'attaque jusqu'à l'élimination totale du métal [15].

La réaction qui se produit est de la forme :

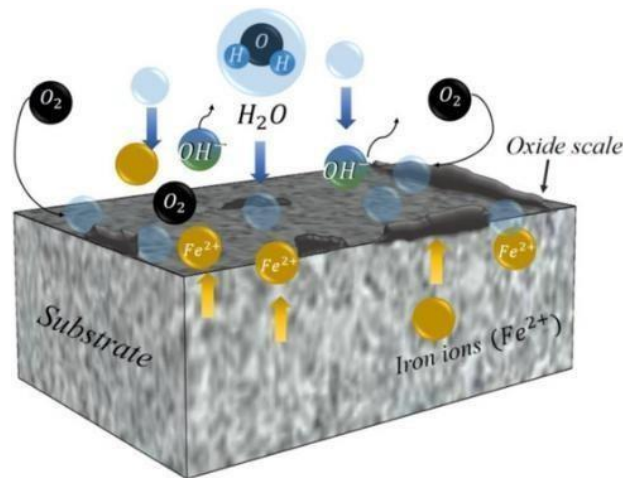
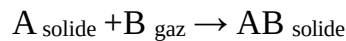


Figure I.2: Schéma illustrant le mécanisme de corrosion chimique par oxydation du fer en présence d'oxygène et de vapeur d'eau [15].

I.3.2. Corrosion biochimique (bactérienne)

La corrosion bactérienne est due à la prolifération de grandes populations de bactéries anaérobies dans des environnements aquatiques riches en sulfates. Ces micro-organismes créent un environnement qui favorise la décomposition des matières métalliques. À l'heure actuelle, la gestion de ce genre de corrosion s'appuie principalement sur des méthodes biologiques, qui comprennent entre autres le traitement des environnements corrosifs par l'injection de substances antibactériennes [16].

Aussi connue sous le nom de bio corrosion, cette occurrence est définie comme un processus où les bactéries agissent soit directement, en instaurant des conditions propices à la corrosion, telles que la génération d'acide sulfurique, soit indirectement, en accélérant un processus de corrosion déjà présent [17].

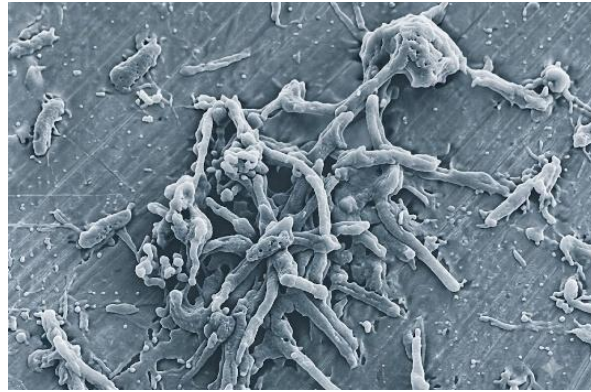
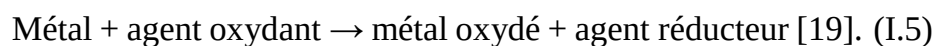


Figure I.3 : Aspect générale d'une corrosion bactérienne [17].

I.3.3. Corrosion électrochimique

La corrosion électrochimique est causée par l'oxydation des métaux, se transformant en ions ou oxydes, tandis que l'agent corrosif subit une réduction dans une solution électrolytique, entraînant des transferts d'électrons et générant un flux de courant électrique [18].

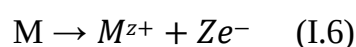
L'hétérogénéité du métal ou de l'environnement réactionnel provoque la formation d'une pile électrochimique, ce qui caractérise la corrosion humide [15]. La corrosion des métaux est une réaction d'oxydoréduction irréversible entre le métal et un agent oxydant de son environnement, où le métal est oxydé et l'agent subit une réduction simultanée.



L'érosion électrochimique d'un métal M ayant une valence z, dans un milieu aqueux, découle de l'exécution simultanée de deux réactions complémentaires [20].

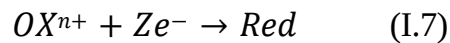
- **La réaction anodique correspondant à l'oxydation du métal :**

Implique sa dissolution dans le solvant ou l'électrolyte, accompagnée de la libération d'électrons.



- La réaction cathodique correspondant à la réduction d'un oxydant dissous dans la solution :

Peut s'écrire de manière générale comme suit :



- À l'anode, une réaction d'oxydation provoque la dissolution du métal avec le courant circulant vers la solution.
- À la cathode, une réaction de réduction entraîne le dépôt de substances sur le métal, avec le courant s'écoulant de la solution vers celui-ci, généralement produisant des ions hydroxyles ou de l'hydrogène.

Le graphique de Pourbaix aide à déterminer les régions de stabilité des diverses espèces chimiques dans l'eau et leur état stable associé (figure).

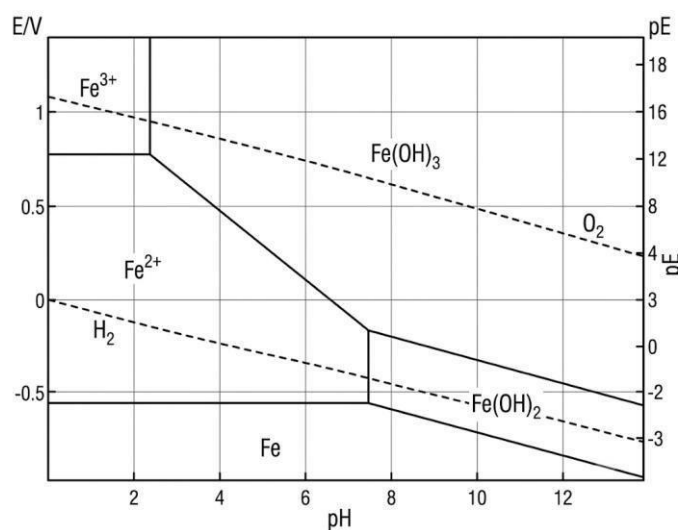


Figure I.4 : Diagramme de stabilité du fer dans l'eau [22].

Dans le cadre de la corrosion électrochimique, on a :



Dans un environnement acide, la dissolution du fer est facilitée par des ions Fe^{2+} et Fe^{+3} , augmentant la corrosion. À l'inverse, dans des environnements neutres, ces ions forment des hydroxydes $Fe(OH)_2$ et $Fe(OH)_3$, ce qui passiver la surface métallique et ralentit la corrosion [21].

I.4. Les formes de la corrosion

Lorsqu'un métal est corrodé, la surface peut varier en fonction des zones anodiques et cathodiques, influencées par des phénomènes biologiques ou mécaniques. La corrosion se présente souvent sous forme généralisée. La formation de films protecteurs d'oxyde peut ralentir la corrosion, un état connu sous le nom de passivité. Cependant, même dans cet état, des attaques de corrosion localisée peuvent survenir, touchant principalement une petite partie de la surface, tandis que le reste demeure presque intact [23].

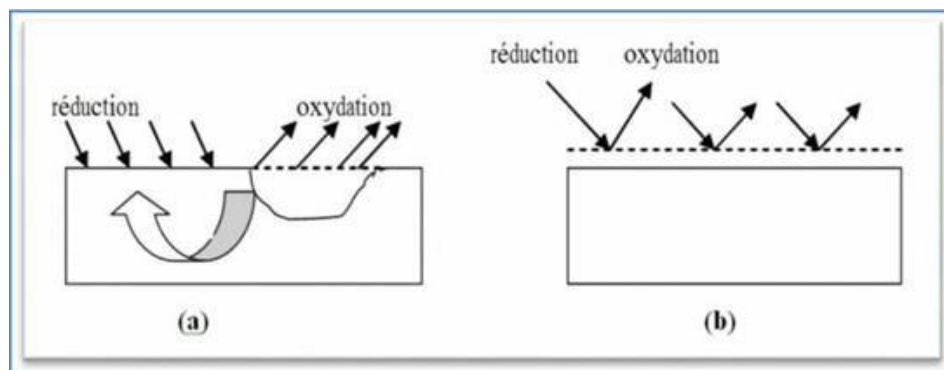


Figure I.5 : la différence entre la corrosion localisée et généralisée, (a) Corrosion localisée et (b) corrosion généralisée [24].

I.4.1. Corrosion uniforme « généralisée »

C'est l'occurrence la plus courante qui se manifeste par une attaque généralisée de la surface par l'environnement, comme c'est le cas pour les aciers au carbone exposés à l'atmosphère. On observe alors la création d'une couche uniforme d'oxydes de fer qui recouvre l'ensemble de la surface. Cette uniformité du comportement pourrait être attribuée à la nature intrinsèque homogène du matériau.

Dans ce contexte, la vitesse de corrosion est représentée par la perte de masse [25].

Lorsqu'il s'agit de corrosion qui affecte l'intégralité de la surface de l'objet exposé à un environnement hostile, sans distinction entre le site anodique et cathodique, on parle alors de corrosion uniforme [26].

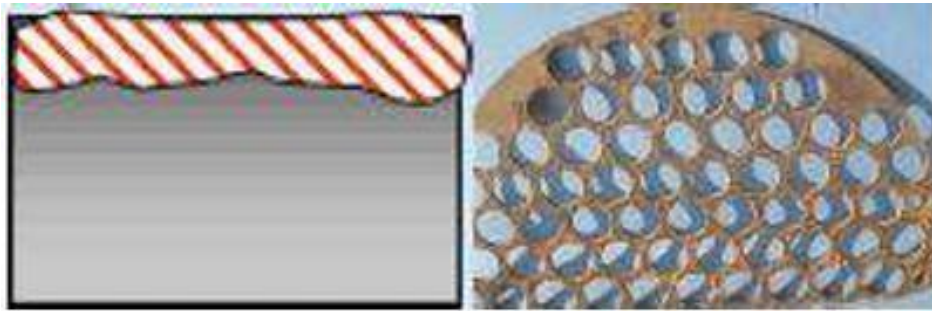


Figure I.6 : Corrosion uniforme [27].

I.4.2. La corrosion localisée

La corrosion localisée est la forme de corrosion la plus sournoise, Elle se produit sur une section du métal qui constitue un emplacement spécifiquement anodique, nettement identifié, dont la surface est minime par rapport au reste de la structure métallique qui forme la zone cathodique, Ses types sont divisés au niveau Macroscopique et Microscopique [28].

I.4.2.1. Macroscopique

A. Corrosion galvanique :

C'est la situation où deux métaux distincts sont plongés dans le même sol. L'électrode (l'anode) moins noble se corrode tandis que l'autre reste préservée [29] [30].



Figure I.7: corrosion galvanique [31].

B. Corrosion par érosion et par cavitation

Ceci est le résultat d'une combinaison d'une réaction électrochimique et d'un processus d'élimination mécanique de matière. Elle se produit fréquemment sur des métaux exposés à un flux de fluide rapide. La corrosion par cavitation est une variante spécifique de la corrosion érosive, se manifestant par la création et l'éclatement de bulles de vapeur dans un fluide en contact de la surface métallique [32].



Figure I.8 : Aspect et mécanisme de la corrosion-érosion [25].

C. Corrosions par crevasse

Également connue sous le nom de corrosion en cavité. Ce processus se réalise sur des sites spécifiques de la surface et est généralement lié à la présence de petites quantités de solution stagnante dans des cavités. Il peut se produire en raison de modifications locales de l'environnement. Il s'agit d'une attaque sur les parties métalliques les plus difficiles d'accès pour l'oxygène [28].

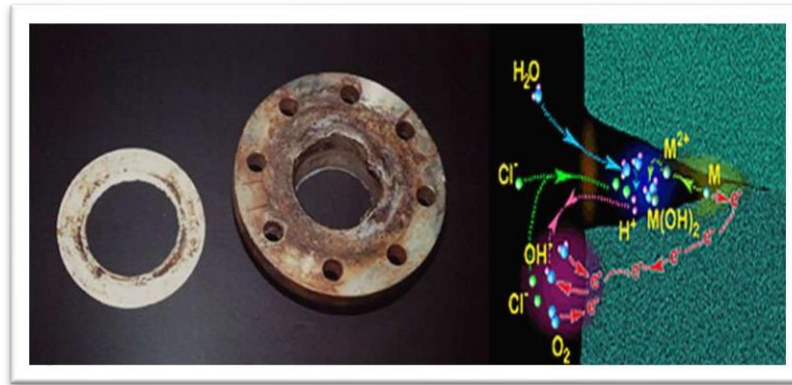


Figure I.9: Corrosion caverneuse. [33].

D. Corrosions par piqûre

La corrosion par piqûres se caractérise par une dissolution locale suivie de la création de cavités sur des surfaces métalliques revêtues d'un film passif, lorsqu'elles sont mises en contact avec une solution aqueuse contenant des anions hostiles, comme le chlorure et le sulfate. La corrosion par piqûre est l'une des formes les plus dévastatrices, car elle peut entraîner la rupture des métaux et des alliages par suite d'une perforation ou pénétration. La corrosion par piqûre peut se manifester sur une surface relativement réduite tout en s'étendant considérablement sous la surface [34].

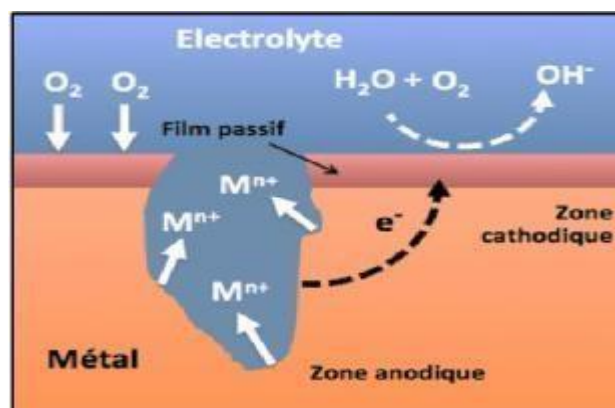


Figure I.10 : corrosion par piqûre [35].

E. Corrosions par frottement

La corrosion par frottement fait référence aux détériorations causées par la corrosion à l'endroit où deux surfaces métalliques se déplacent l'une par rapport à l'autre. Elle survient principalement lorsque l'interface est exposée à des vibrations

(mouvement réciproque répété de deux surfaces en contact) et à des contraintes de compression.

Ce déplacement relatif peut être minime (déplacements limités à quelques micromètres). On préfère généralement le terme tribocorrosion lorsqu'il s'agit de parler d'un mouvement de frottement continu dans un environnement corrosif [36].



Figure I.11: corrosion par frottement [37].

I.4.2.2. Microscopique

F. Corrosions inter cristalline

La corrosion intergranulaire fait référence à une dissolution sélective des zones d'apparition des joints de grains à la surface des matériaux lorsqu'ils sont exposés à des environnements hostiles.

Les environnements pouvant provoquer une attaque intergranulaire sont extrêmement divers : gaz, solutions, sels en fusion, métaux à l'état liquide... Plusieurs facteurs sont à l'origine des phénomènes observés.

Par conséquent, l'apparition de phases étrangères à proximité des joints de grains peut provoquer, en fonction de la nature du milieu agressif, la dissolution sélective des précipités ou des zones avoisinantes appauvries en un composant constituant la matrice [38].

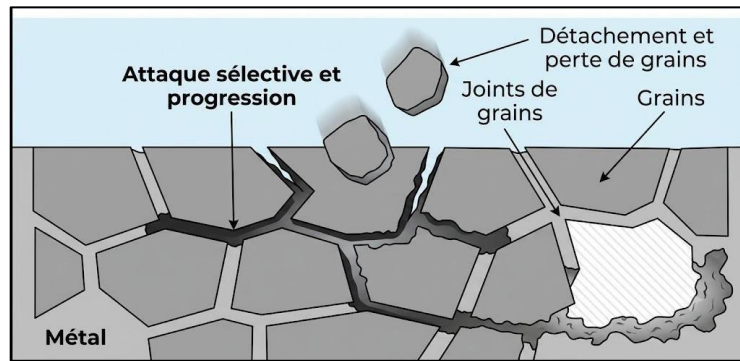


Figure I.12: corrosion par intercrystalle [39].

G. Corrosion sélective

Dans certaines conditions agressives, un des composants de certains alliages peut être soumis à une attaque préférentielle. L'attaque peut être localisée, entraînant des perforations, ou répartie de manière homogène, conduisant à une diminution des propriétés mécaniques. Dans ce second scénario, les détériorations peuvent passer inaperçues à l'œil nu, la pièce gardant sa forme et son état de surface d'origine. Les divers cas de corrosion sélective sont classés en fonction des alliages pris en compte :
Dézincifiassions des laitons : Corrosion sélective du zinc (ou corrosion de l'alliage suivie d'une redéposition du cuivre). Le laiton acquiert la couleur rouge du cuivre [40].



Figure I.13: corrosion sélective [41].

H. Corrosion sous contrainte

Des fissures se produisent dans un métal à la suite de l'application simultanée de contraintes et d'un environnement corrosif. Les fissures sont de type intergranulaire ou transgranulaire et apparaissent fréquemment en forme de branches.

Il existe diverses sources pour les contraintes : thermique, écouissage résiduel, soudage, charge appliquée et produits de corrosion (action de coin). Le degré minimal de contrainte requis varie en fonction de la température, de la composition de l'alliage et des conditions environnantes. Ce sont les tensions qui présentent le plus grand danger. Au début du phénomène, la vitesse de fissuration est stable, mais elle se précipite très vite à cause de la réduction de la section [34].

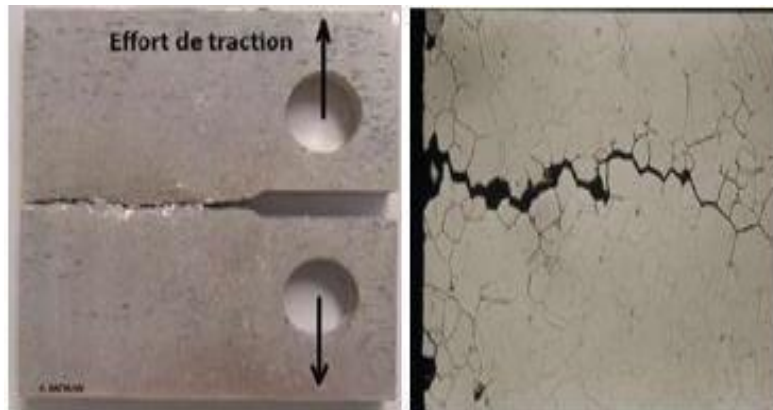


Figure I.14 : La corrosion sous contrainte [25].

I. Corrosion fatigue

La fatigue de corrosion se réfère, par définition, à la fatigue dans un milieu corrosif. Il est crucial de ne pas confondre la fatigue de corrosion avec la corrosion sous contrainte, qui indique le début et l'expansion de fissures sous une pression constante ou une tension résiduelle. Dans de nombreux scénarios, la fatigue de corrosion demeure un processus d'expansion de fissure transgranulaire [36] [43].



Figure I.15: corrosion fatigue [42].

II .5. Facteurs influençant la corrosion

Les facteurs influençant les phénomènes de corrosion peuvent être regroupés en quatre catégories majeures, telles que :

- éléments déterminants pour les modes d'attaque : comme la concentration du réactif, le niveau d'oxygène, l'acidité du milieu, l'ajout d'inhibiteurs, ainsi que la température et la pression.
- éléments métallurgiques : la constitution de l'alliage, le processus de fabrication, les impuretés présentes, les traitements à chaud et à froid ainsi que les ajouts protecteurs.
- éléments déterminant les conditions d'emploi : l'état de surface, la géométrie des pièces, les contraintes mécaniques, l'utilisation d'inhibiteurs et les techniques d'assemblage.
- facteurs liés au temps : le vieillissement, les contraintes mécaniques, la température et la modification des couches de protection [44].

I.5.1. Facteurs définissant Le mode d'attaque

I.5.1.1. Concentration des réactifs

- **Influence d'ions chlorures (Cl^-) (la salinité)**

Les ions corrosifs, comme les ions chlorure (Cl^-) jouent un rôle crucial dans la corrosion de différents métaux. Les ions chlorure sont particulièrement reconnus pour leur pouvoir corrosif, du fait de leur aptitude à accélérer la détérioration des couches d'oxyde protectrices qui se trouvent sur les surfaces métalliques. Quand ils sont en concentration suffisante, les ions chlorure ont la capacité de traverser le film passif qui se crée naturellement sur les métaux, révélant le métal sous-jacent à des agressions corrosives [45].

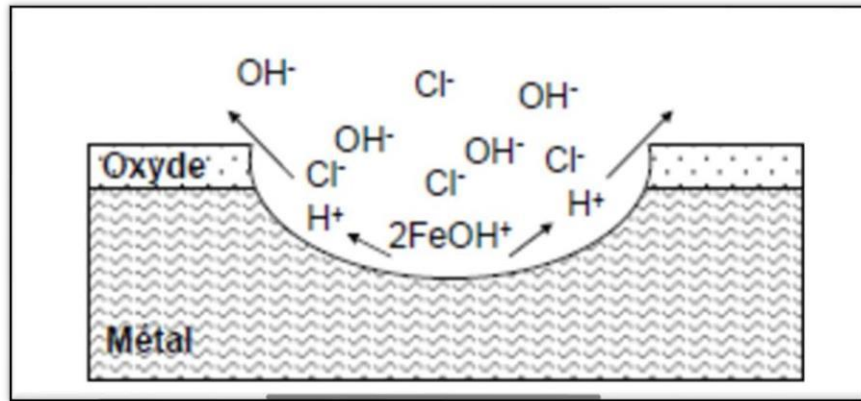


Figure I.16 : L'attaque de l'acier par les ions chlore [46].

- **Influence des cations de Calcium :**

Les données indiquent qu'en présence d'un environnement stagnant, la durée d'initiation de la corrosion par piqûres se réduit avec l'accroissement de la concentration en ions chlorures. Cependant, à une concentration identique d'ions chlorures, le Ca^{2+} est capable d'allonger la période d'initiation de cette corrosion par piqûres. Selon les différents débits du milieu, le taux de corrosion sans pré-corrosion dans une solution à 3% de NaCl est supérieur à celui avec pré-corrosion. De plus, le taux de corrosion avec pré-corrosion dans la solution à 3% de NaCl est plus élevé que celui dans la solution à 3% de NaCl + CaCl_2 . L'examen de la couche de corrosion révèle qu'elle est constituée de CaCO_3 , FeCO_3 et Fe_3C [47].

I.5.1.2. Influence de pH du milieu

Une concentration élevée en protons dans la solution intensifie l'agressivité de l'environnement, ce qui altère les équilibres des réactions chimiques et électrochimiques. La corrosion s'intensifie à mesure que le pH de l'environnement diminue [19].

I.5.1.3. Influence de la température du milieu

En général, la corrosion a tendance à s'accélérer avec l'élévation de la température, étant donné qu'elle réduit les zones de stabilité des métaux et amplifie les vitesses des réactions et des transports. Toutefois, l'importance de son impact varie selon l'environnement corrosif dans lequel le matériau est présent [48,49].

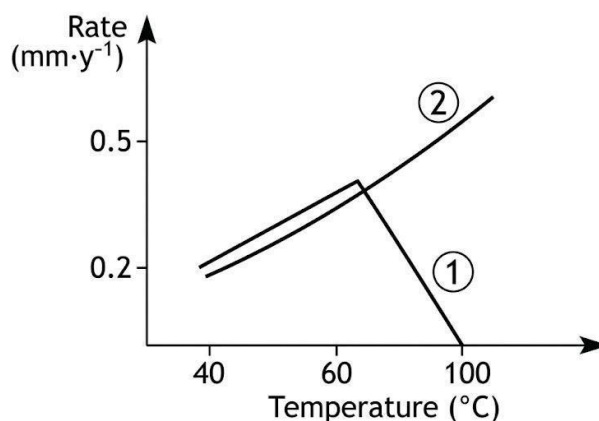


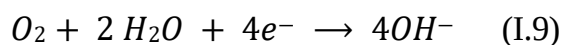
Figure I.17 : l'évolution de la vitesse de corrosion de l'acier dans l'eau en fonction de la température [50].

I.5.1.4. Influence de l'hydrodynamique du milieu

Le déplacement des réactifs vers l'interface et des produits de réaction vers l'électrolyte peut altérer la vitesse des réactions électrochimiques en modifiant la concentration des espèces et, par conséquent, le potentiel d'équilibre. Les vitesses de réactions sont déterminées par les conditions hydrodynamiques, qui régulent le transport de substances en établissant une couche limite de diffusion des espèces, nommée couche de Nernst. Cela souligne l'importance du brassage de l'électrolyte lors des tests de corrosion en laboratoire [51,52].

I.5.1.5. Influence de Teneur en oxygène

L'oxygène dissous agit comme un agent oxydant en participant à la réaction cathodique de réduction. En consommant les électrons produits à l'anode, il favorise la dépolarisation cathodique et accélère ainsi le processus de corrosion :



Cela favorise donc la réaction d'oxydation à l'anode, c'est-à-dire la corrosion [34].

I.5.2. Facteurs métallurgiques

L'exemple le plus illustratif de l'effet métallurgique est la corrosion intergranulaire des aciers inoxydables austénitiques, observée au niveau des joints de grains où se produit un phénomène de précipitation de carbures de chrome, laissant ainsi les grains adjacents appauvris en chrome et donc dépourvus de protection. La sensibilité de ce phénomène est due à une opération de soudage ou de traitement thermique effectuée dans une plage de température propice à la formation et à la précipitation des carbures de chrome. La résolution de ce problème pourrait passer par une approche métallurgique impliquant l'ajout d'éléments tels que : (Ti-Nb), qui ont une plus grande avidité pour le carbone que le chrome.

On peut également mentionner le cas où la présence d'impureté (MnS) affecte de manière significative la résistance à la corrosion des aciers [25].

I.5.3. Facteurs définissant les conditions de l'emploi

I.5.3.1. Etat de surface

La surface des pièces a une grande importance sur le comportement du métal face à la corrosion. Les défauts de finition, les perforations et les égratignures sont généralement le point de départ pour l'apparition de la corrosion qui se propage aisément [25].

I.5.3.2. Forme des pièces (état structurale)

C'est une question de structure à l'échelle du réseau, de taille de grain (plus le grain est fin, plus l'attaque est faible) [25].

Le tableau suivant résume les principaux facteurs de corrosion (I.1) [4,53].

Facteurs définissant Le mode d'attaque	Facteurs métallurgiques	Facteurs définissant les conditions d'emploi	Facteurs dependent du temps
• Concentration du réactif • Teneur en oxygène • pH du milieu • addition d'inhibiteurs • température • pression	• composition de l'alliage • procédé d'élaboration • impuretés • traitements thermiques • traitements mécaniques • addition protectrice	• état de surface • forme des pièces • sollicitations mécaniques • emploi d'inhibiteurs • procédés d'assemblage	• vieillissement • tension mécanique • température • modification des revêtements protecteurs

I.6. Méthodes de protection contre la corrosion

Il est essentiel de se préoccuper constamment de la lutte contre la corrosion, depuis l'élaboration des matériels jusqu'à leur maintenance journalière. Bien que les méthodes à déployer soient diverses et conditionnées par les contextes d'usage spécifiques, l'objectif demeure identique : freiner la détérioration des appareils pour prolonger leur longévité, en évitant que se produisent les réactions électrochimiques qui provoquent une dissolution et une corrosion du métal ; en d'autres termes, diminuer ou même stopper le flux d'électrons de l'anode vers la cathode [54].

I.6.1. Inhibiteurs de corrosion

Les inhibiteurs de corrosion sont des substances ajoutées en faible quantité dans un milieu corrosif afin de diminuer la vitesse de corrosion en modifiant les réactions se produisant à l'interface métal/électrolyte [55].

I.6.1.1. Classification selon la nature de l'inhibiteur

• Inhibiteurs organiques

Les inhibiteurs organiques s'adsorbent à la surface métallique et réduisent la vitesse de corrosion en formant une couche protectrice. Leur efficacité est généralement liée à la présence d'atomes tels que l'azote, le soufre ou l'oxygène dans leur structure moléculaire [56–58].

• Inhibiteurs minéraux

Les inhibiteurs minéraux sont principalement utilisés dans les milieux neutres ou alcalins. Ils agissent grâce à certains cations et anions capables de limiter les réactions de corrosion, tels que les chromates, molybdates, phosphates et silicates [34].

I.6.1.2. Classification selon le mécanisme d'action électrochimique

• Inhibiteurs cathodiques

Les inhibiteurs cathodiques diminuent la vitesse des réactions cathodiques en augmentant la surtension à la cathode, ce qui réduit le courant de corrosion [59].

• Inhibiteurs anodiques

Les inhibiteurs anodiques agissent en réduisant les réactions anodiques responsables de la dissolution du métal et contribuent ainsi à ralentir la corrosion [59].

• Inhibiteurs mixtes

Les inhibiteurs mixtes agissent simultanément sur les réactions anodiques et cathodiques, assurant une protection plus globale contre la corrosion [60].

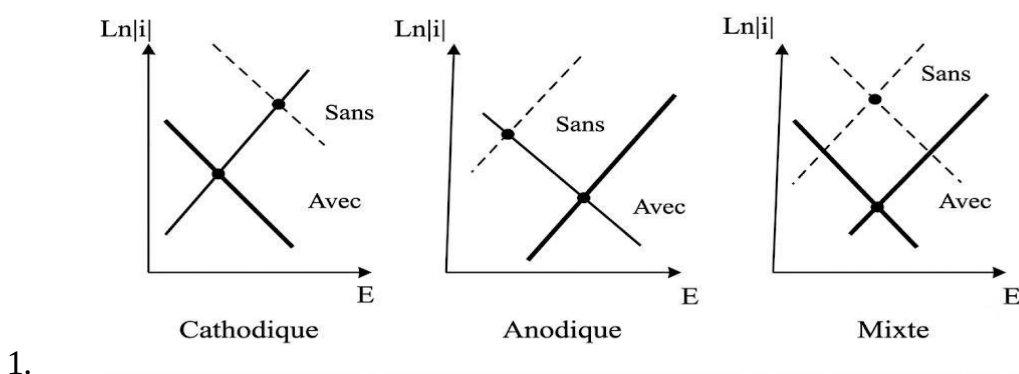


Figure I.18: Diagramme d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur anodique, cathodique ou mixte [25].

I.6.2. La protection électrochimique

L'originalité de la protection électrochimique réside dans sa capacité à intervenir de manière maîtrisée sur les réactions d'oxydation et de réduction qui se déroulent lors du processus de corrosion. Effectivement, cette technique implique d'attribuer au métal à protéger un potentiel tel que la vitesse de corrosion devient extrêmement basse, voire inexistante [63].

- **Protection cathodique**

La protection cathodique est une technique électrochimique utilisée pour préserver les métaux. L'objectif est de polariser de manière cathodique le métal à protéger. Pour réaliser cela, le métal à protéger est connecté électriquement à un autre matériau ayant un potentiel électrochimique inférieur, qu'il soit intrinsèque ou extrinsèque, qui sert alors d'anode. C'est ce matériau qui se corrodera plutôt que le métal à protéger. Selon la stratégie utilisée, il existe deux types d'anodes [64].

Elle implique la réduction du potentiel (métal – milieu), afin de le positionner dans sa zone d'immunité ($E \leq E_{\text{prot}}$). Il faut maintenir cette dernière tout au long de sa période d'utilisation. Deux options ne sont quasiment jamais mises en œuvre [65], il existe la protection par anode sacrificielle et la protection par courant imposé, elle vise à réduire le potentiel d'électrode du métal, ou à abaisser le potentiel du métal à protéger à un niveau inférieur au potentiel de protection où la réaction d'oxydation du métal devient insignifiante. Cette réduction du potentiel est réalisée par le transfert de courant entre la surface à protéger (cathode) et une électrode secondaire (anode) [63].

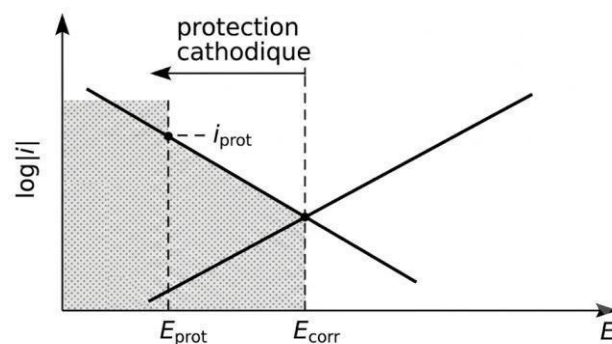


Figure I.19 : principe de la protection cathodique [25].

- **La protection anodique**

La protection anodique est une méthode qui vise à augmenter de manière artificielle le potentiel du métal pour le situer dans la zone de passivation.

L'application de la protection anodique concerne les métaux passivables, dont le potentiel de corrosion est situé dans la zone active $E_{cor} < E_p$. Dans ce contexte, un anodique de polarisation permet de transférer le potentiel dans la zone passive.

Le courant nécessaire pour conserver l'état passif du métal correspond au courant passif, qui est généralement très faible [66].

Il est basé sur la caractéristique de certains métaux et alliages à se passiver dans un environnement spécifique, lorsqu'ils sont soumis à un courant anodique. Avant d'appliquer cette technique, des tests préliminaires sont indispensables pour établir la densité de courant associée à l'instauration de la passivité et définir la plage de potentiel dans laquelle le matériau demeure passif, autrement dit, l'étendue du plateau de passivité [63].

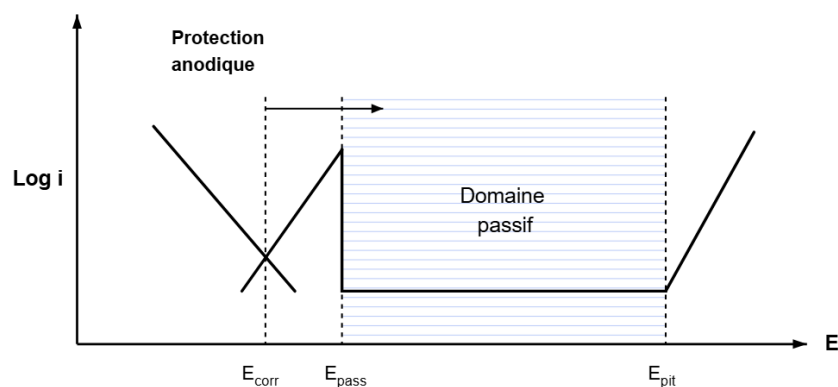


Figure I.20 : Principe de la protection anodique d'un métal passivables : déplacement du potentiel dans le domaine passif correspondant à : $E_{pass} < E < E_{pit}$ [25].

I.6.3. choix des alliages résistants à la corrosion

La sélection des matériaux doit se faire principalement en considérant les conditions et l'impact négatif de fonctionnement. La résistance à la corrosion est une caractéristique du système métal-environnement, et non simplement du métal lui-même

; la résistance absolue à la corrosion n'est pas une notion existante. On peut prendre, par exemple, un certain matériau :

- **Les alliages de cuivre**

Le cuivre offre une bonne résistance à la corrosion dans l'eau de mer, l'eau douce, qu'elle soit froide ou chaude, ainsi que dans les acides non oxydants désaérés et dilués. Il est conseillé de ne pas l'utiliser en présence d'acides oxydants, d'ammoniaque et d'amines, d'eau à circulation rapide (érosion-corrosion), d'acide sulfhydrique, de soufre et de sulfures.

- **Les alliages d'aluminium**

L'aluminium, un métal hautement réactif, doit sa capacité à résister à la corrosion à l'établissement d'une couche protectrice d'alumine (Al_2O_3). On l'utilise fréquemment en présence d'ammoniaque, d'eau distillée, dans un environnement industriel ou urbain, ainsi que de soufre, de sulfures et de fréons. L'utilisation de mercure et de ses sels, d'eau de mer ou d'eau contenant des métaux lourds tels que le fer ou le cuivre doit être évitée, tout comme l'emploi dans des acides forts et des environnements caustiques.

- **Les alliages de nickel**

Le nickel est particulièrement résistant aux environnements caustiques (comme la soude et la potasse) ainsi qu'aux acides non oxydants dilués. Il est conseillé de ne pas l'utiliser en présence d'acides et de sels oxydants, d'hypochlorites, d'eau salée, ainsi que dans des environnements soufrés ou sulfureux. L'intégration de certains composants d'alliage comme le chrome et le molybdène confère des propriétés notables de résistance à la corrosion.

- **Les alliages de titane**

Tout comme l'aluminium, sa robustesse est due à la création d'un oxyde de protection (TiO_2). On l'utilise couramment dans le domaine aéronautique et industriel en cas de présence d'eau de mer, d'acide nitrique, de solutions oxydantes (FeCl_3 , CuSO_4) et d'hypochlorites. Cependant, son utilisation doit être évitée dans des environnements tels que HF , F_2 , H_2SO_4 , les acides organiques, les solutions alcalines à chaud, les halogénures en fusion et à haute température, l'air, l'azote ou l'hydrogène.

Le métal se fragilise rapidement avec la formation d'hydrures de titane, très sensible à l'endommagement par ce dernier, qui apparaît dès que la température dépasse 250°C (ou moins en cas de chargement cathodique).

Afin de prévenir le danger de la corrosion galvanique (attaque du métal de moindre valeur), il est essentiel d'opter pour une sélection appropriée des matériaux en contact ou bien d'assurer la séparation des différents métaux par l'intermédiaire d'un isolant électrique [25].

I.6.4. Le choix judicieux des matériaux

L'option du matériau doit essentiellement prendre en considération l'impact défavorable et les conditions d'opération. On ne trouve pas de métaux ou d'alliages présentant une résistance totale à la corrosion, toutefois, on connaît certains matériaux qui résistent à la corrosion dans des environnements hostiles. La résistance à la corrosion n'est qu'un aspect parmi d'autres dans la sélection des matériaux, même si elle se révèle fréquemment décisive [25].

L'option des matériaux considère les facteurs suivants :

Champ d'application, Nature et degré des contraintes mécaniques et thermiques, traitements choisis, coût et disponibilité des matériaux [67].

- **Protection par la géométrie des pièces**

On peut réduire les risques de corrosion en concevant les objets avec une forme appropriée aux conditions d'usage, ce qui peut significativement affecter leur longévité.

Il est conseillé de se conformer aux directives suivantes :

- Pour les éléments en contact avec un fluide (eau, etc.), il est essentiel de prévoir une bonne évacuation pour prévenir le problème d'accumulation (toits métalliques, contenants métalliques, etc.).

- Favoriser le passage des fluides dans les tuyaux afin de prévenir le danger de corrosion, d'érosion et de corrosion due à la cavitation [68].

Il est possible de minimiser les risques de corrosion en modelant les objets en fonction des conditions d'utilisation, ce qui peut exercer une influence notable sur leur durée de vie [69].

- **Élimination des zones humides**

En règle générale, la corrosion atmosphérique ne survient qu'en présence d'humidité. Prévoyant une évacuation de l'eau plus ou moins efficace, on prévient la formation d'humidité qui pourrait provoquer la corrosion [66].

I.6.5. Traitement de surface

Un revêtement destiné à protéger le métal de l'environnement corrosif doit être uniforme, adhésif et inactif vis-à-vis de son environnement. Pour ce faire, il est essentiel de préparer minutieusement les surfaces à traiter, c'est-à-dire supprimer toute marque d'oxydation, de gras ou d'autres substances étrangères, afin que le revêtement puisse pleinement exercer son rôle d'obstacle à la traversée des électrons [70].

Les caractéristiques suivantes doivent être présentes dans les traitements de surface :

- être uniformes.
- avoir une forte adhérence avec le substrat.
- favoriser une excellente adhésion du primaire (promoteur d'adhésion).
- avoir une densité suffisante (constituer une couche « barrière »)
- posséder, si cela est réalisable, la capacité de s'autoréparer pour assurer une protection contre les éraflures [70].

La plupart des procédés de surface requièrent un traitement préalable pour obtenir une condition de surface adaptée à l'application du traitement ultérieur. Du point de vue du secteur industriel, le prétraitement sert à supprimer les résidus de graisse, les produits utilisés lors de la fabrication (comme les agents de démoulage), ou encore les particules issues du processus d'usinage des pièces.

Ce processus permet également d'éliminer la couche d'oxyde et d'hydroxyde qui se forme naturellement sur le matériau ainsi que de retirer une partie des impuretés métalliques présentes, habituellement localisées à la surface du matériau. Pour commencer, on procède à un dégraissage de la surface en utilisant des solvants organiques tels que l'acétone, l'hexane, l'isopropanol, les méthyles éthyles cétones ou un mélange aqueux de bases comme Na_2CO_3 , Na_3O_4 , Na_2SiO_3 et un agent tensioactif dans l'eau [71].

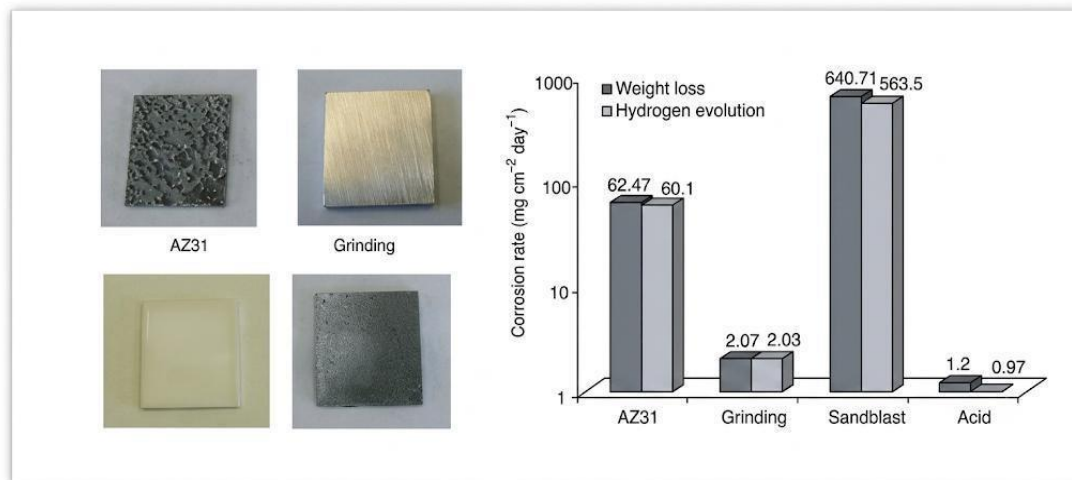


Figure I.21 : *a) Apparence de la surface d'échantillons d'AZ31 ayant subi différents prétraitements après immersion pendant 1 h dans une solution à 5% NaCl*
b) Vitesses de corrosion associées aux différents échantillons calculées par des mesures de perte de masse et de dégagement d'hydrogène [72].

Dans les ateliers de traitement de surface, on retrouve fréquemment et de manière complémentaire les deux méthodes de dépôt : la pulvérisation et le trempage-retrait. La pulvérisation, qui convient parfaitement au traitement de grandes surfaces, a servi pour les premières avancées concernant les revêtements sol-gel anticorrosion dans l'industrie aéronautique. Notamment, l'entreprise Boeing a conçu des dispositifs spécifiques pour le traitement des fuselages d'avion post-assemblage [73].

I.6.5.1. Dégraissage

Il est indispensable de réaliser cette opération pour retirer les résidus de saleté ou de graisse (principalement des molécules organiques et du carbone) présents sur la surface de l'élément en zinc avant d'appliquer tout traitement thermique (comme la soudure) ou finition Superficielle (tels que le satinage, le polissage électrolytique, etc.). L'opération de dégraissage peut être réalisée par les méthodes suivantes :

- Nettoyage avec des solvants organiques,
- Utilisation de détergents à base d'acides dilués,
- Pulsations de vapeur et d'eau chaude sous pression,
- Emploi d'ultrasons.

Toutes ces techniques peuvent être mises en œuvre. Elles se distingueront par le délai de mise en application et la facilité qu'offre chacune d'entre elles [74].

I.6.5.2. Décapage

Il s'agit d'un processus visant à retirer les couches d'oxyde recouvrant une surface métallique. Ces dernières n'assurent pas une bonne adhérence du métal à appliquer sur la surface à traiter, ce qui requiert leur suppression complète par décapage chimique avant de procéder aux opérations d'électrodéposition, On emploie fréquemment l'acide chlorhydrique à température ambiante [75].

I.6.5.3. Polissage

- **Polissage chimique**

L'emploi principal se fait avec des combinaisons d'acide nitrique, acétique et phosphorique à l'état concentré. Le temps d'immersion peut aller de 15 secondes à 10 minutes, en fonction de l'élément, nous fonctionnons à température ambiante [76].

- **Polissage électrolytique**

Le polissage électrolytique présente, comparé au polissage strictement chimique, l'avantage d'une plus grande flexibilité d'application grâce à la possibilité de manipuler deux paramètres additionnels : Tension et courant de l'électrolyse [76].

- **Polissage mécanique**

L'usinage par polissage est employé soit comme une étape de « prétraitement », pour supprimer les défauts géométriques de la surface (rugosité), soit comme finition afin d'apporter à celle-ci un aspect ou un « éclat » spécifique. Le processus s'effectue en plusieurs phases : initialement avec un abrasif grossier (tel que le carbure de silicium) à granulométrie décroissante, puis avec un abrasif fin (comme l'alumine en suspension aqueuse ou la pâte diamantée...). Il est réalisé à l'aide de meules, de brosses, de tampons ou sur des bandes abrasives, des feutres ou des tissus [77].

- **Polissage électrochimique**

Dans le processus de polissage électrochimique, la pièce sert d'anode et les paramètres de fonctionnement incluent la composition de l'électrolyte. Les facteurs tels que la température et l'agitation du bain, les conditions et la durée de polarisation, etc.,

sont sélectionnés afin d'aboutir à une dissolution privilégiée des aspérités et donc à une surface lisse, sans ondulation. Il est important de noter que les procédés de polissage, en particulier le polissage mécanique, « perturbent » la surface et peuvent entraîner des changements structuraux ou des altérations mécaniques locales.

Il est parfois essentiel d'effectuer une restauration physico-chimique, par le biais d'un traitement thermique, pour réduire notamment le niveau de contraintes en surface [78].

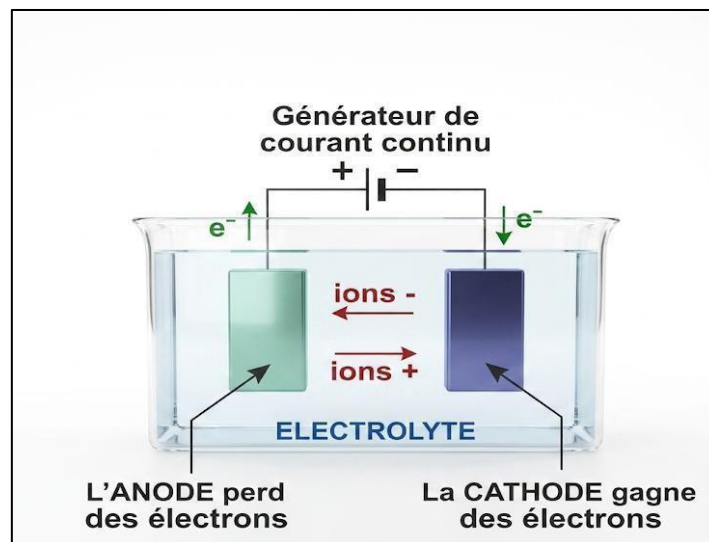


Figure I.22: Présentation d'un Nettoyage de surfaces lors le polissage électrolytique [79].

I.6.5.4. Lavage, rinçage, égouttage, séchage

Les lavages retirent les composants solubles ou les particules faiblement adhérentes de la surface. À la suite d'un traitement en phase liquide, les rinçages stoppent la réaction et prévient le transfert de matière [80].

I.6.6. Protection par revêtements

Le revêtement des matériaux constitue une méthode couramment utilisée et relativement simple pour prévenir la corrosion. En créant une barrière physique, il permet d'isoler électriquement la surface des conduites de leur environnement, empêchant ainsi les réactions corrosives. Lorsqu'il est correctement appliqué, un revêtement peut protéger plus de 99 % de la surface d'une conduite. Cependant, malgré leur efficacité, les revêtements présentent inévitablement des défauts. Ceux-ci peuvent

résulter de imperfections de fabrication, d'une application inadéquate, de phénomènes naturels, de la fin du cycle de vie du revêtement ou encore des contraintes exercées par le sol sur la structure métallique [81], ils sont des types des revêtements :

I.6.6.1. revêtements métalliques

On identifie deux sortes de revêtement métallique : le revêtement métallique anodique et le revêtement métallique cathodique, en fonction de la position relative du métal qui compose le revêtement par rapport au métal à préserver dans la classification électrochimique, Par conséquent, pour l'acier, les revêtements basés sur le zinc et l'aluminium sont des revêtements anodiques, tandis que ceux qui sont basés sur le plomb, le cuivre, l'étain, le nickel et l'or constituent des revêtements cathodiques. Il existe plusieurs méthodes pour la mise en œuvre de cette protection, à savoir :

- Plongée dans un bain de fusion : le métal à protéger est submergé dans un bain à haute température du métal protecteur.
- Métallisation par pulvérisation : le métal en fusion est dispersé sous forme de fines gouttelettes sur la structure à protéger [86].

- **Revêtements anodiques (ou sacrifiés)**

Quand le dépôt est de moindre valeur que le substrat, l'inverse se produit. Le dépôt agit en tant qu'anode et se dégrade, tandis que le substrat, qui sert de cathode, demeure à l'abri. De plus, il est important de souligner que la longévité du revêtement est liée à son épaisseur [83].

- **Revêtements cathodiques (ou nobles)**

Le chrome, le nickel ou le cuivre constituent des revêtements de qualité supérieure par rapport à un substrat en acier, contrairement au zinc, au cadmium ou à l'aluminium. Dans les deux scénarios, la couche sert de barrière entre le métal substrat et l'environnement corrosif [83].

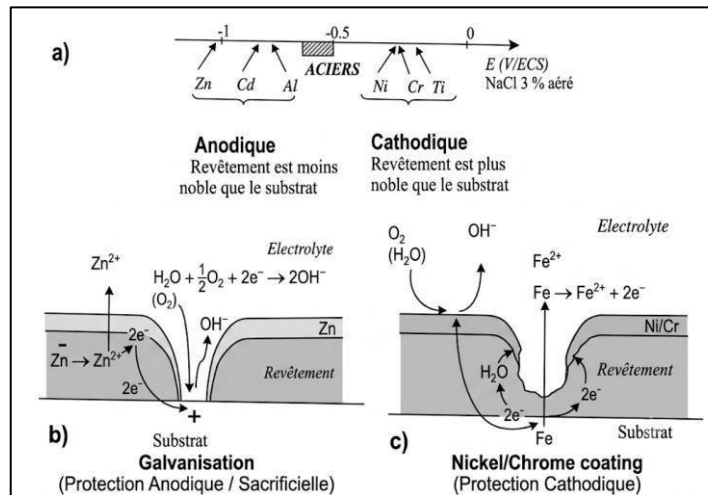


Figure I.23 : (a) Classification de quelques dépôts usuels comparés aux aciers, (b) mécanisme de corrosion des revêtements anodiques, (c) mécanisme de corrosion des revêtements cathodiques [87].

I.6.6.2. revêtements inorganiques non métalliques

On identifie deux catégories de revêtement inorganique sans métal:

Les strates de conversion : Elles sont classées en fonction de leurs méthodes de production, à savoir :

- Le processus d'anodisation
- La technique de phosphatation
- La méthode de chromatisation

Les strates qui ne font pas partie des substrats : Ce genre de couche comprend le revêtement inorganique non métallique suivant :

- Les émaux
- Le ciment
- Le matériau réfractaire en céramique [88].

I.6.6.3. Les revêtements organiques

Les revêtements organiques constituent une barrière plus ou moins étanche entre le métal et l'environnement électrolytique [82].

Elles constituent une barrière ayant une imperméabilité variable entre le matériau et l'environnement. Ils sont classés en trois catégories : [83].

- **Les peintures et vernis**

La peinture est une combinaison d'éléments insolubles (les pigments) en suspension dans un médium aqueux ou organique formé par une matière liante et un solvant. Les pigments jouent un rôle dans la prévention de la corrosion et peuvent aussi servir à des fins décoratives. Le liant garantit l'unité du film et son adhésion à la surface, alors que le solvant facilite l'application de la peinture en état liquide. Habituellement, l'application d'une peinture implique un processus à plusieurs couches, dont l'épaisseur totale varie de 100 à 200 μm et qui comprend :

- Une couche primaire appliquée sur le métal qui renferme les pigments destinés à prévenir l'oxydation du matériau (épaisseur de 10 à 40 μm). On fait la distinction entre les peintures réactives primaires PPR (primer de lavage) et les peintures primaires d'atelier (primer de boutique). Les premières sont des solutions de phosphatation ou de chromatisation qui, comme nous l'avons déjà indiqué, facilitent l'adhérence des couches suivantes. Les secondes, qui sont plus épaisses, il est joué un rôle de protection plus prononcé. D'autres revêtements de base jouent un rôle de protection contre la corrosion par alcalinisation (minium) ou par action galvanique (peinture à base de zinc).
- Des strates intermédiaires qui améliorent la protection, amplifient l'étanchéité et réduisent les irrégularités.
- Une couche finale pour assurer l'étanchéité et améliorer l'aspect esthétique.

- **Les bitumes**

Ces derniers sont principalement utilisés pour la protection de structures en acier ou en fonte qui sont enterrées. Ils apparaissent généralement sous la forme d'une couche dense (environ 5 mm), dont la souplesse diminue grandement les dangers de détérioration mécanique.

- **Les revêtements polymériques**

On trouve une large gamme de ce genre de revêtement, tels que les thermoplastes (polyéthylène, polypropylène, PVC, PTFE,), les caoutchoucs (naturels ou synthétiques), et les thermodurcissables (polyuréthane, époxydes, polyester ...) [84].

Le tableau suivant présent les types de revêtement organique (I.2) [82].

Type	Caractéristiques
Les peintures	Effet barrière et esthétique
Les bandes	Ces articles sont principalement destinés à la réparation des revêtements aux points de soudure ou dans les zones significatives de détérioration.
Polyéthylènes	Possèdent une excellente isolation électrique, sont très étanches à l'eau et aux gaz, mais leur adhérence est moyenne.
Époxydes	Très bonne adhérence et résistance moyenne.
Revêtements en bitumes	Il sert à protéger les conduites en acier et en fonte.

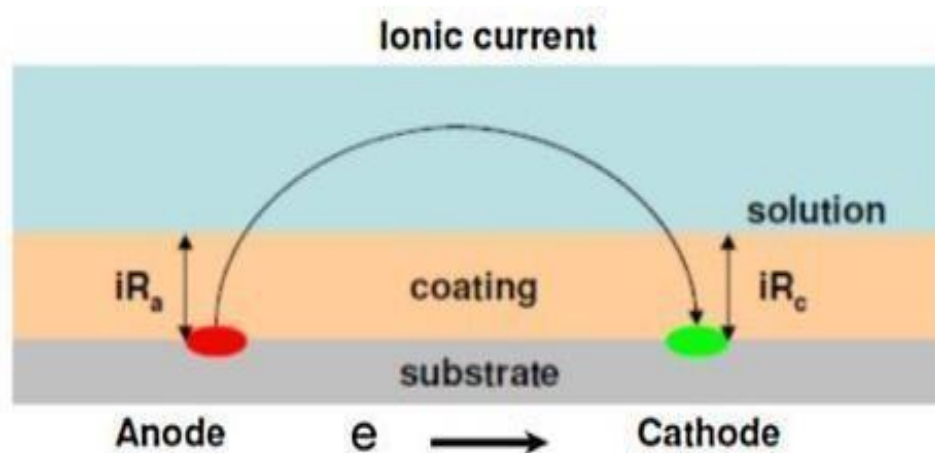


Figure I.24 : Représentation schématique d'une cellule de corrosion à l'interface entre le revêtement organique et le substrat métallique [85].

I.6.6.3.1. Rôle des revêtements organiques dans la protection anticorrosion

La détérioration des matériaux due à la corrosion représente un enjeu crucial dans le domaine industriel. Cela entraîne donc un changement dans le matériau, notamment en ce qui concerne ses propriétés fonctionnelles, mécaniques, électriques, optiques, esthétiques ou autres. Le revêtement organique figure parmi les plus

couramment employés à l'échelle mondiale. Ce genre de couverture est essentiellement constitué de polymères et de pigments, ces derniers étant responsables de la coloration du revêtement. Pour faire simple, le revêtement organique est élaboré à partir de peinture. La durabilité est l'atout majeur de ce genre de revêtement. L'application du revêtement organique est possible sur divers substrats tels que l'acier au carbone, l'acier inoxydable, l'acier au silicium et l'aluminium [89].

Aussi ce type de revêtement constitue des systèmes complexes, où chaque élément a une fonction déterminée dans la lutte contre la corrosion. Généralement, une matrice polymère (liant) est présente qui renferme divers additifs et pigments, chaque composant ayant une fonction spécifique. L'un des traits essentiels des matériaux polymères, la température de transition vitreuse, est directement tributaire de la matrice polymère et peut être modifiée par l'ajout de pigments. La présence de pigments et de charges peut renforcer la protection contre la corrosion, en agissant comme un élément bloquant, inhibiteur ou de protection cathodique [90].

En général, pour qu'un revêtement anticorrosion efficace soit appliqué à une pièce, certaines conditions doivent être remplies :

- Un maintien solide et durable du film sur le substrat.
- L'absence de défauts qui apparaissent à la surface.
- Une inertie chimique du dépôt dans l'environnement pris en compte.
- Une conductivité extrêmement basse, conçue pour éviter un couplage galvanique défavorable au substrat [91].

L'application des revêtements organiques de protection anticorrosion se manifeste par un système multicouche constitué de diverses strates, chacune remplissant un rôle précis.

- **Couche de primaire**

Un primaire garantit l'adhérence au métal, le raccord avec la couche supérieure qui assume la fonction principale de protection et la couche de finition qui joue souvent un rôle esthétique. Un primaire offre également une mouillabilité au support et a généralement des caractéristiques d'inhibition là où la couche se dégrade pour freiner l'avancement de la détérioration.

Les primaires conçus pour le traitement des surfaces métalliques sont généralement formulés pour prévenir la corrosion.

On distingue deux catégories de bases de primaires :

Des primaires colorés avec des composants anodiques métalliques pour l'acier. Quand le revêtement subit des dommages et que le substrat en acier est dévoilé, le pigment agit comme une anode sacrificielle jusqu'à son épuisement. On utilise principalement les primaires contenant du zinc (de 40 à 80 % de zinc).

Des primaires qui présentent une excellente adhérence et des propriétés chimiques robustes, avec l'époxy bicomposant comme type standard. L'adhésion nécessaire n'est obtenue que sur une surface entièrement nettoyée. Il est possible que ces primaires contiennent des pigments qui préviennent la corrosion. Le phosphate de zinc est couramment utilisé dans les formulations contemporaines de primaires.

- **Couches intermédiaires**

Il s'agit de couches d'imperméabilité qui préservent le primaire de l'intrusion d'eau, d'oxygène et d'ions. Elles sont disposées entre la couche primaire et la couche de finition. Des couches intermédiaires sont mises en place afin d'obtenir une épaisseur finale pour le film du système. Il arrive que certaines couches minces appelées d'accrochage soient nécessaires lorsque les différentes strates d'un système ne sont pas compatibles. Plusieurs strates assurent l'absence de défauts. Il est important de s'assurer que ces couches demeurent compatibles avec la couche de finition.

- **Couche de finition**

C'est la couche finale d'un système de peinture qui, en plus d'assurer l'étanchéité, remplit plusieurs fonctions : une résistance élevée aux impacts mécaniques, thermiques, à l'abrasion, ainsi qu'aux agressions chimiques ou physiques (hydrocarbures, solvants), et aussi un aspect décoratif [92,93].

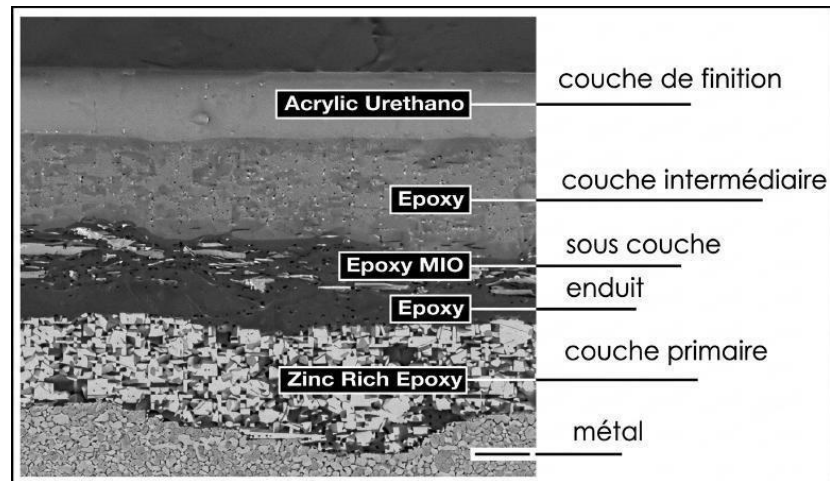


Figure I.25: Systèmes de protection par les peintures [94].

Référence Chapitre 01 :

- [1] S. Chevalier, (2010) « Coût de la corrosion : une approche macro-économique et métallurgique », *Porquerolles, France* p.7-9.
- [2] A. A. Rodriguez, C. M. Miller and C. N. Monty, (2021) « Field Testing and Cost–Benefit Evaluation of Corrosion-Protective Coatings on Winter Maintenance Equipment in the State of Ohio». *Journal of Cold Regions Engineering*, 35(1), 04020031.
- [3] J. M. Meyer, (1998) «Biocompatibilité et corrosion des alliages dentaires». *Revue médicale de la Suisse romande*, 118(1), 17-25.
- [4] J. Benard, A. Michel, *Métallurgie générale*, Masson, Paris, 1991.
- [5] Info DLC, Etat de la recherche sur la corrosion d’aciers d’armatures, Bulletin d’informations techniques, vol3, N°. 11 ,1998.
- [6] D. Brasher et al, *British corrosion journal*; 3, N°.5, 1968.
- [7] H. H. Uhlig, R. Winston Revie, *Corrosion and corrosion control*; third edition, 1984
- [8] F. Toumelin-Chemela, (1998) «Propriétés électrochimiques des alliages métalliques utilisés en odontologie». *Encycl Med Chir*, 23-063.
- [9] H. Hamani, (2018) « *Synthèse, caractérisation et étude du pouvoir inhibiteur de nouvelles molécules bases de Schiff* ». Thèse de doctorat, Université de Sétif.
- [10] G. Daufin & J.(s.d.). Talbot, *Étude de quelques problèmes de corrosion dans l’industrie laitière. Première partie : Généralités sur la corrosion des métaux et alliages*, Mémoires originaux, p. 376.
- [11] R. Mehibil. Etude de l'efficacité inhibitrice de quelques nouveaux inhibiteurs, dits non polluants, sur la corrosion de deux types d'alliages d'aluminium. Université de Skikda
- [12] T. L. Brown, H. E. LeMay, B. E. Bursten, C. J. Murphy, P. M. Woodward, & M. W. Stoltzfus, (2018). *Chemistry: The Central Science* (14th ed.). Pearson Education.
- [13] D. Nadir, R. Rabah. *Introduction à la corrosion et aux inhibiteurs de corrosion*, 2004.
- [14] P. Steinmetz & C. Rapin, (1995) « La corrosion des alliages dentaires: phénoménologie et exemple : Actualités en Bio-matériaux », *Cahiers de biomatériaux dentaires*, Paris: Romillat.

- [15] M. Hamani, (2019) « Etude de l'efficacité de l'inhibition de la corrosion d'un acier au carbone dans HCl à 1M ». Thèse de doctorat, Université Mohamed BOUDIAF de M'Sila.
- [16] B.Lefevre, B. (2014). Corrosion des aciers revêtues de Zinc dans les zones confinées des carrosseries automobiles, Thèse de doctorat, Université de Pierre et Marie Curie, Paris VI.
- [17] J.SARRAZIN, M.VERDAGIR, l'oxydo-réduction, Edition Ellipses,(1991).
- [18] Phénomènes de corrosion ; protection des métaux.
- [19]D. Landolt,(1993) « Corrosion et chimie de surfaces des métaux », 1ère Ed,Traité des matériaux. Vol.12, *Lausanne: Presses polytechniques et universitaires romandes*.
- [20]P. J. Cunaat, (2000) « Aciers inoxydables: Propriétés. Résistance à la corrosion ». *Techniques de l'ingénieur. Corrosion vieillissement*, (M4541), M4541-1.
- [21] Mme. BOULMERKA Rihane, (s.d) Etude de la corrosion des instruments chirurgicaux dentaires lors de la stérilisation.thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar Annaba, Algérie.
- [22] M. Pourbaix and J.Burbank, (1964) « Atlas D'équilibres électrochimiques ». *Journal of The Electrochemical Society*, 111(1), 14C.
- [23] F. Dabosi, G. Beranger, B. Baroux, Corrosion Localisée, Les Editions de Physique, EDP Sciences, 1994.
- [24] B. Sonia & T. Amina, Etude de l'inhibition de la corrosion d'un acier dans NaCl 3% par différents cations métalliques, Université A. MIRA – BEJAIA, 2017.
- [25] H. Bensaada, Corrosion et Protection des Métaux, cours 1èreAnnée Master : Génie des Matériaux, Université de Jijel, 2016.
- [26] B .Boufatah, Efficacité de deux inhibiteurs de corrosion dans les unités GPL à Hassi Messaoud, Mémoire d'ingénieur IAP, P (6-10), 2008.
- [27] D. William, Jr. Callister, Science et Génie des Matériaux, Modulo Editeur, 2001, p 505-520.

- [28] C. Defontaine, Mécanismes de corrosion, systèmes de protection et vieillissement accéléré, Journée thématique, 2011.
- [29] K.Mohamed Lakhdar, Détérioration des canalisations sous l'effet des différents facteurs de la corrosion. Mémoire de Magiste, Université Mohamed Khider, Biskra, 2014.
- [30] A.SYLVAIN, multimédia de la corrosion, éditeur INSA, Lyon, page 8, 2007.
- [31] Christelle, Corrosion galvanique, Le site Voyage de naissance, 2011.
- [32] H. El bakouri, Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux au carbone en milieu acide orthophosphorique par un antibiotique organique. Mémoire du DESA, Université Mohammed 1, Oujda, Maroc, 2000.
- [33] Corrosion caverneuse, *Corrosion-Doctors.org*, disponible sur :
https://www.cdcorrosion.com/mode_corrosion/corrosion_caverneuse.htm
- [34] D. Landolt, Corrosion et chimie de surface des métaux, traité des Matériaux, Presses Polytechniques et Universitaires Romande, 12, 2003.
- [35] **Corrosion par piqure**, *ResearchGate*, disponible sur :
<https://www.researchgate.net/>.
- [36] JAAP. Schijve, Fatigue of structures and materials, Springer, 2ème édition, p 457-479, 2008.
- [37] **Corrosion par frottement**, *Corrosion-Doctors.org*, disponible sur :
https://www.cdcorrosion.com/mode_corrosion/corrosion_frottement.htm
- [38] V. Flavien, Etude expérimental et modélisation des effets de l'hydrogène sur les propriétés mécaniques et le comportement en fatigue d'un acier à haute limite d'élasticité. Thèse de doctorat en Sciences et Génie des Matériaux, L'école nationale supérieure des mines de Saint-Étienne, 2014.
- [39] Accoast spécialiste portuaire. Principe de la corrosion intergranulaire.
- [40] G. Moretti, G. Quartone et al, Some derivatives of indole as mild steel corrosion inhibitors in 0.5M sulphuric acid, Br. Corros. J, 31, 49, 1996.
- [41] https://www.cdcorrosion.com/mode_corrosion/corrosion_selective.htm.
- [42] https://www.cdcorrosion.com/mode_corrosion/fragilisation_hydrogene.htm.
- [43] N. Le Bozec, Réaction de Réduction de l'Oxygène sur les Aciers Inoxydables en Eau de Mer Naturelle, Thèse de doctorat, Université de Bretagne occidentale, 2000.
- [44] R.D.Kane, S.Srinivasan; « Experience survey on corrosion monitoring and

mitigation techniques for sweet well production »; CLI International, INC, Houston,TX,

- [45] Corrosive effects of chlorides on metals. Pitting corrosion, 294, 139-178. (Ma, 2012). Ma, F.-Y. (2012).
- [46] AL HAJJAR Hikmat thèse doctorat Toulouse Le 23 juin 2008, p8.
- [47] H.BENTRAH, mémoire de magistère, Université de Biskra, (2007).
- [48] D.C. DE WAARD, « Carbonic acid corrosion of steel », Corrosion, Vol. 31, N°5, 1975.
- [49] clintonchinogurei, « propriétés inhibitrices de l'huile de cade sur la corrosion de l'aluminium », mémoire de master, Université Badji Mokhtar, Annaba – Algérie, 2018.
- [50] L Lazzari et M. Pedferri, Corrosion science and engineering, Sham Suisse, Springer, 2006.
- [51] C. Fiaud, « Inhibiteurs de corrosion M160 », Techniques de l'ingénieur, 2000.
- [52] P. BOUMERSBACH, « Electrochemical characterization of a corrosion inhibitor: influence of temperature on the inhibition mechanism », 207th Meeting of the Electrochemical Society, Quebec City (Canada), 15–20 mai 2005.
- [53] https://pubs.acs.org/cms/10.1021/j100854a041/asset/j100854a041.fp.png_v03.
- [54] M.C, NEBBAR, mémoire de magistère, Université de Biskra, (2010).
- [55] Richardson DE, Goree JG. Experimental verification of a new two parameter fracture model. Fracture mechanics: twenty-third symposiums. ASTM STP 1189, 1993. p. 738–50
- [56] D.Q. Zhang, Z.X. An, Q.Y. Pan , L.X.Gao, G.D.Zhou, Comparative Study of Bis-Piperidiniummethyl Urea and Mono-Piperidiniummethyl-Urea as Volatile Corrosion Inhibitors for Mild Steel, Corro.Sci., 48(6):1437-1448(2006).
- [57] P.E et P. A. Schweitzer, Corrosion of Linings & Coatings: Cathodic and Inhibitor Protection and Corrosion Monitoring. Boca Raton: CRC Press, 2006. doi: 10.1201/9780849382482.
- [58] C. Verma, E. E. Ebenso, et M. A. Quraishi, « Molecular structural aspects of organic corrosion inhibitors: Influence of –CN and –NO₂ substituents on designing of potential corrosion inhibitors for aqueous media », J. Mol. Liq., vol. 316, p. 113874, oct. 2020, doi: 10.1016/j.molliq.2020.113874.
- [59] F. Mansfeld, Corrosion inhibition in neutral Aerated Media, J. Electrochem. Soc, vol. 132, no 2, p.290, 1985.

- [60] M. A. Migahed, Corrosion inhibition of steel pipelines in oil fields by N, N- di (poly oxy ethylene) amino propyl lauryl amide, Prog. Org. Coat. 5491, 98, 2005.
- [61] E. L. Din-stirbu, Comportement à la corrosion des alliages d'aluminium utilisés dans l'industrie automobile pour la fabrication de radiateur de chauffage, Thèse de doctorat, INSA de Lyon, P46-48, 2005.
- [62] X. Li, S. Deng, H. Fu, Inhibition Effect of methyl violet on the corrosion of cold rolled steel in 1.0 M HCl solution, Corrosion Science, 52, 10, p. 3413. 26, 2010.
- [63] KANGNIVI, Clarisse. Moyens de lutte contre la corrosion, EPAC/GME5, p 2-8.
- [64] M. Roche, "L'essentiel sur la protection cathodique (Cefracor)," 2015.
- [65] B. Normand, Prévention et lutte contre la corrosion: une approche scientifique et technique. EPFL Press, 2004.
- [66] M. Annou, Etude de la résistance à la corrosion des dépôts composites (Ni-Al₂O₃). Mémoire de magister, Université Kasdi Merbah, Ouargla, 2013.
- [67] W. Harz Allah, « Corrosion et moyen de protection », 2006, <http://thesis.univ-biskra.dz/2425/3/Chapitre%2001.pdf>.
- [68] I. Tushinsky Leonid, K. Iliya, P. Alexandr, S. Victor, R. Peter, Coated Metal: Structure and properties of metal-coating compositions, Edition Springer, 2002.
- [69] F. Khoukhi, « Etude de l'efficacité de deux inhibiteurs de corrosion dans les milieux multiphasiques (eau, huile et gaz) », Mémoire de magister, Université M'Hamed Bougara de Boumerdes, 2008.
- [70] J. Gray, B. Luan. « Protective coatings on magnesium and its alloys — a critical review ». J. Alloys Compd. 336 (2002), 88–113.
- [71] D. Höche, A. Nowak, John-Schillings. « Surface cleaning and pre-conditioning surface treatments to improve the corrosion resistance of magnesium (Mg) alloys ». Corros. Prev. Magnes. Alloy. Woodhead Publishing, 2013, 87–109.
- [72] G.-L. Song, Z.Xu, « Surface processing and alloying to improve the corrosion. resistance of magnesium (Mg) alloys ». Corrosion. Prev. Magnes. Alloy. Elsevier, 2013, 110–134.
- [73] R.Jahren, D. Ung, D.Berry,K. Blohowiak,T. Alberts, SURFAIR 2004, Toulouse, 2004

- [74] Hamida ESSOM, Corrosion protection, Publication de l'université Badji Mokhtar, Annaba, (2010-2011).
- [75] Simon Nuytten, « Durabilité de la Protection Anticorrosion par Galvanisation des Structures Métalliques, Projet interdisciplinaire à option ENAC Master Génie Civil », École Polytechnique Fédérale de Lausanne, (2013).
- [76] Q ANH NGUYEN ANH, « contribution à l'étude de la diffusion et du transfert de spin à une interface ferromagnétique -normal mesurés sur des nanofils électrodéposé », Thèse de doctorat, France. (2009).
- [77] DJOUDER Wahib & BOUFASSA Khaled, « Electrodeposition de l'alliage Zn_Mn en milieu citrate Application dans le béton armé ». Mémoire master, Université de Bejaia, (2015).
- [78] B. Bouzidi, « dépôt par électrodéposition et caractérisation de matériaux destinés à la fabrication de cellules photovoltaïques à base de couches minces ». Mémoire de Magister université de Sétif, (2018).
- [79] ACHOURI Linda, « étude cinétique de l'électrodéposition d'un alliage Zn-Co en milieu acide », Thèse magister, université d'Annaba, (2017).
- [80] M. Paunovic, M. Schlesinger, John Wiley. « Fundamentals of Electrochemical Deposition » (2006).
- [81] Rajani & Kleiner, 2003b.
- [82] Matériaux métalliques. Phénomène de corrosion. 5^{ème} chapitre protection et lutte contre la corrosion. Pp 89.104
- [83] ABEKHTI, Nadia & BENDAHIR, Aicha. la corrosion dans les installations pétrolières de surface, causes, effets et remèdes, Thèse de Master, génie chimique, Université Adrar 2018/2019, p54 .
- [84] J. Kittel, Nouvelle donnée sur l'origine du pouvoir anticorrosion de revêtements organiques et sur sa dégradation, thèse de doctorat, université de Paris 6, p 129, 2001.
- [85] J. M. Sykes, E.P. Whyte, X. Yu, Z.S. Sahir, Does “coating resistance” control corrosion? , Prog. Org. Coatings. 102 (2017) 82–87.
- [86] A. Campa, Protection des surfaces métalliques contre la corrosion, technologie professionnelle pour les mécaniciens, Tome 2, les Editions Foucher, Paris, 1971.

- [87] B. Normand, N. Pébère, C. Richard, M.Wery ; « Prévention et lutte contre la corrosion » ; Presses Polytechniques et Universitaires Romands, 2004.
- [88] M. Boulkroune, Inhibition de la corrosion du zinc en milieu acide, Thèse de doctorat en sciences en chimie, université de Constantine1, 2014.
- [89] B.benfedda, thèse de doctorat, université tizi-ouzou ,(2013).
- [90] W. Bosh, W. Funke, Livre FATIPEC, édité par EREC, 131 (1990).
- [91]S.D. Pech, Thèse de Doctorat ; « Etude du comportement anti-corrosion de revêtements amorphes base Si élaborés par dépôt chimique en phase vapeur assisté plasma » ; L’Institut National des Sciences Appliquées de Lyon ;(2006) p70.
- [92] JEAN-CLAUDE LAOUT. Protection et décoration par peintures. Technique d’ingénieur, disponible sur :
www.technique-d'ingenieur.fr/dossier/Protection_et_decoration_par_peinture/M1505
- [93] R. HUDSON. Coating for the protection of structural steel work.NPL, 2003. PP.1-7, Disponible sur : <http://www.npl.co.uk/ncs/docs/steelwork.pdf>.
- [94] <http://corrosion-doctors.org/PaintCoatings/Introduction.htm>.
- [95] R.M.Pineda Huitron, P.E. Ramírez López, P.N. Jalali, L.Pelcastre, & M. Kärkkäinen,
(2020). Scale formation on HSLA steel during continuous casting Part I: The effect of temperature–time on oxidation kinetics. Metals, 10(9), 1243.
<https://doi.org/10.3390/met10091243> (Figure 3).



Chapitre II

II.1. Introduction

Nous pouvons définir la peinture dès que l'homme a découvert la nécessité et la méthode de fixer les couleurs élémentaires offertes par la nature : le sol avec ces terres aux teintes variées et ductiles, ainsi que les jus végétaux et les résidus issus des premières transformations chimiques (os calcinés), ont sans doute tôt fait de suggérer à l'homme l'éventail des couleurs [1].

II.2. Définition de la peinture

Une peinture sert à la fois de couverture décorative et de protection pour le support ou l'objet à peindre. Il s'agit d'un produit fluide constitué de plusieurs composants adhérents en phase liquide que l'on déploie sur une surface et qui se solidifie par la volatilisation de son solvant pour élaborer un feuillet adhésif, durable, non transparent, de couleur blanche ou teintée.

Le système de peinture doit, pour accomplir sa fonction, être adhésif, ininterrompu, étanche et résistant au fil du temps. Il faut préserver son aspect esthétique (brillance, couleur) [2].

II.3 Principaux constituants de la peinture

Une peinture est formée d'une combinaison complexe de matières premières, comprenant : les liants, les pigments, les solvants et les charges.

II.3.1 Les liants (les résines)

Il s'agit de substances macromoléculaires solides ou liquides qui se dissolvent dans une multitude de solvants organiques, qu'elles soient d'origine naturelle ou synthétique. Ils autorisent la peinture se déposer en une couche uniforme, servant de base aux pigments.

II.3.1.1. Fonction du liant

Les liants apportent des attributs particuliers aux peintures tels que :

- La brillance.
- L'harmonie entre tous les éléments de la peinture
- Dureté en surface.
- Résistance face aux agressions environnementales et aux agents atmosphériques.

- Insolubilité.
- Collage sur la surface.
- Rapidité du séchage.
- Transparence.
- Souplesse.
- Résistance à l'abrasion.
- Durabilité de film.

II.3.1.2. Types de liants utilisés en peinture

Les peintures varient généralement en fonction de la nature chimique des liants employés. On peut trouver différents types de liants:

- **Alkydes (glycérophthalique)**

Les résines glycérophthaliques exploitent la glycérine à travers un processus d'estérification. Les huiles entraînent une réaction de polycondensation qui modifie les glycérophthaliques de l'acide acétique.

- **Les liants naturels**

Ce sont des huiles siccatives naturelles qui conviennent à une utilisation artistique ou comme additifs. Elles créent un film par oxydation lorsqu'elles sont exposées à l'air, telles que : l'huile de lin, de soja, de coprah, etc [3].

- **Polyuréthanes**

Ils sont réalisés par la combinaison d'un agent réactionnel possédant des fonctions isocyanates et d'un autre contenant des fonctions réactives la température de l'environnement.

- **Les dérivés de la cellulose**

Ils sont produits par une transformation chimique de la cellulose naturelle en environnement CO supercritique (éther de cellulose, ester de cellulose, acétate de cellulose).

- **Les dérivés du caoutchouc**

Par suite d'une transformation chimique du caoutchouc naturel (comme la chloration ou le traitement thermique), on obtient un produit qui présente une excellente résistance à l'eau et aux environnements corrosifs ou marins.

- **Résine acrylique**

Elle est produite en dispersant du polymère (acrylate de polyvinyle) dans de l'eau. Différentes substances sont incorporées pour stabiliser la peinture et garantir sa préservation.

- **Époxydes**

Les résines époxydiques sont caractérisées par la présence de fonctions époxydes capables de réagir par addition avec divers groupes chimiques. Cette réaction conduit à la formation d'un liant réticulé qui peut durcir à température ambiante ou à chaud, selon sa composition et les agents de réticulation employés

II.3.2. Les pigments

Ce sont des poudres fines presque impossibles à dissoudre dans le milieu de suspension, qui confèrent à la peinture une finition mate ou brillante et qui sont employées pour leurs caractéristiques optiques, Protectrices et ornementales.

II.3.2.1. Le rôle du pigment

Il s'agit de teindre et d'opacifier la couche de peinture afin de cacher le substrat et lui conférer l'apparence souhaitée.

Son rôle est généralement de renforcer les caractéristiques protectrices de la couche de peinture, que ce soit par ses propriétés chimiques ou physiques. Voici les caractéristiques qu'un pigment doit avoir:

- Capacité de couverture
- Capacité de coloration.
- Subtilité et capacité à demeurer en suspension.
- Stabilité face à la chaleur.
- Stabilité face à la lumière [4].

II.3.3. Les solvants

Les solvants sont des produits chimiques organiques liquides et volatiles utilisés dans le processus de production de peintures, afin de conserver le liant, les pigments et tous les autres éléments à l'état liquide et d'atteindre la viscosité appropriée pour une application optimale. Ces solvants s'évaporent à des rythmes variables après leur application, laissant uniquement un revêtement solide. Les solvants organiques majeurs employés dans la peinture sont :

II.3.3.1. Hydrocarbures aromatiques

Les hydrocarbures aromatiques sont des composés pétroliers distinctifs, constitués d'atomes de carbone et d'hydrogène. Les composés employés en tant que solvants comprennent.

Habituellement, il s'agit d'un unique cycle benzénique associé à une ou plusieurs chaînes latérales, comme le xylène, le toluène, l'éthyle benzène, etc.

Les hydrocarbures aromatiques sont des liquides volatiles sans couleur, qui dégagent une odeur plaisante. Ils possèdent une faible solubilité dans l'eau, mais sont compatibles avec la majorité des solvants organiques ainsi que les huiles minérales, végétales ou animales.

II.3.3.2. Les solvants issus du pétrole

Les solvants pétroliers couramment utilisés comprennent : les kérosènes, les essences spécialisées de pétrole, les white spirits et les solvants naphtas.

Ces mélanges sont fréquemment enrichis de différents additifs pour abaisser leur intervalle de température d'ébullition et ils peuvent également inclure des composés aromatiques en petites quantités comme le xylène ou le toluène.

II.3.3.3. Les alcools

Les alcools servent à diluer les encres d'impression, les résines, les vernis, les peintures et les adhésifs pour moquette, tels que le méthanol, l'éthanol, l'isopropanol, entre autres.

II.3.3.4. Les cétones

Les cétones sont fréquemment employées en raison de leur faible toxicité générale. On les utilise principalement comme solvants pour la peinture, les laques, les vernis et les colles.

On rencontre le plus souvent les cétones suivantes :

- L'acétone : largement utilisée tant dans les laboratoires que dans l'industrie.
- MEK (méthyl éthyle cétone) : fréquemment employé dans la fabrication des encres d'impression, des peintures et des adhésifs.
- MIBK (méthyl isobuthyl cétone) : fréquemment combiné avec d'autres solvants dans les peintures et vernis.

II.3.3.5. Les esters

On peut regrouper les esters, qui sont une catégorie de solvants oxygénés, en trois catégories selon leur utilisation en tant que solvants : les acétates, Les esters d'acide dicarboxyliques, Les agro solvants.

II.3.3.6. Les éthers

On classe les substances oxygénées en différentes catégories en fonction de leur structure et de leur usage :

- Les éthers saturés de type aliphatique.
- Les éthers en boucle.
- Les glycols étheriques [5].

II.3.4. Les charges

Sont des matières en forme de poudre fine ou de solides pulvérulents, généralement dotées d'une granulométrie plus grande que celle des pigments et qui ne se dissolvent pas dans les milieux employés. Elles proviennent majoritairement du domaine minéral et présentent une couleur blanche. Leur fonction consiste à en particulier pour réduire le coût

de fabrication de la peinture. Elles peuvent aussi modifier certains aspects mécaniques, chimiques, électriques ou rhéologiques.

On distingue quatre catégories de charges :

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

II.3.5. Les additifs

Sont des composants ajoutés en petites quantités dans les peintures afin d'optimiser certaines caractéristiques spécifiques, soit en termes de conditions de production et/ou de conservation, soit lors de leur application (par exemple : la stabilité, l'homogénéité, l'étalement) [6].

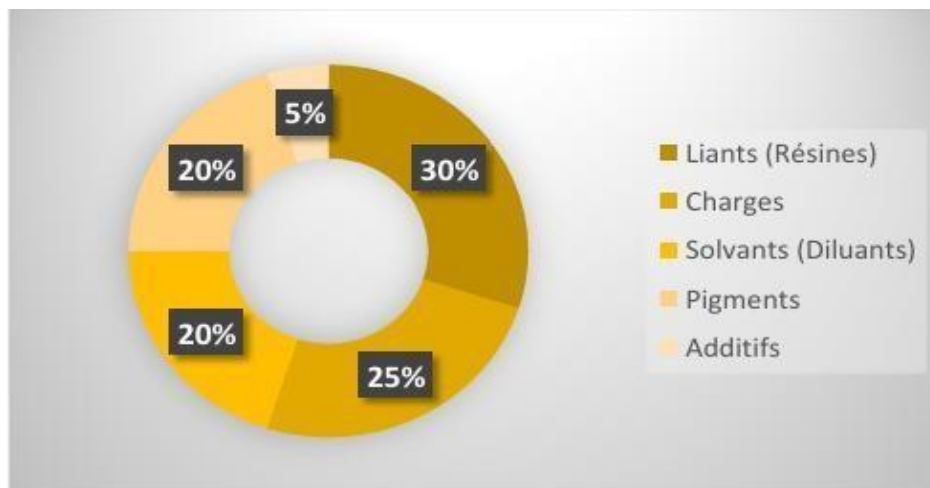


Figure II.1 : Composition typique de la formulation d'une peinture [7].

II.4. Différentes sortes de peintures

II.4.1. Selon le milieu dispersant

On distingue deux grandes catégories dans ce milieu :

II.4.1.1 La peinture à l'eau (phase aqueuse)

Les résines utilisées sont principalement acryliques et vinyliques, alkydes en émulsion sont pratiques à utiliser, quasiment inodores et procurent une belle finition de surface.

II.4.1.2 La peinture à l'huile (solvantée) :

On utilise des solvants organiques tels que l'essence, le white spirit, les cétones aromatiques, etc....

Les résines utilisées dans les peintures à l'huile peuvent également être utilisées dans les peintures mixtes telles que : les alkydes, Les époxys et les polyuréthanes sont des peintures à l'huile les plus durables.

- Les peintures à base d'alkydes (glycérophtaliques) : sont progressivement supplantées par les peintures à l'eau ou adaptées pour être compatibles avec les acryliques afin de produire des peintures mixtes.
- Les époxys : une qualité supérieure en matière de peinture, spécialement pour les sols soumis à un trafic intense et toutes les surfaces exigeant de hautes performances.
- Les polyuréthanes : des peintures traditionnelles d'une qualité remarquable, notamment en ce qui concerne Sur les surfaces extérieures et les sols [6].

II.4.2. Selon la teneur en extrait sec

II.4.2.1. Peinture à haut extrait sec

Qui contiennent des quantités minimales de solvant ou de co-solvant (20% et 30%).

Caractéristiques

- Contenu bas en solvants.

- Épaisseur importante du film.
- Durabilité appréciable.
- Amélioration de la résistance mécanique et chimique.
- Diminution des émissions nuisibles.

II.4.2.2. Peinture a bas extrait sec

Les peintures à faible teneur en matières solides contiennent une proportion assez faible de composants solides et un volume significatif de solvants. Après mise en œuvre, elles affichent une réduction plus significative en raison de l'évaporation des solvants, ce qui peut diminuer l'épaisseur définitive du film sec. Elles ont généralement une résistance moindre et peuvent produire des émissions plus importantes de composés organiques volatils (COV).

Caractéristiques

- Concentration élevée en solvants
- Plus de résidu après séchage.
- Plus, fines.
- Moins durables.
- Émissions accrues de COV [8].

II.4.3. Selon la forme physique

II.4.3.1. Peinture Poudre

Les peintures en poudre ont l'avantage d'être exemptes de solvant et totalement applicables, dans le sens où toutes les poudres peuvent être utilisées, sans générer de déchets. Cependant, pour obtenir un film de peinture uniforme, il est requis d'utiliser une quantité plus importante de produit.

II.4.3.2. Peinture liquide

Un solvant (que ce soit de l'eau ou un solvant organique) est nécessaire pour garantir leur utilisation. Une fois appliqué, le solvant se dissipe et laisse une pellicule solide qui

adhère au substrat. Elles sont simples à mettre en œuvre et présentent un éventail d'applications, notamment dans le secteur du bâtiment et de l'industrie [9].

II.5 Variété de peintures (Domaines d'utilisation des peintures)

On peut classer les diverses peintures en cinq principales catégories d'utilisation.

II.5.1 Peinture pour bâtiments

Un peintre en bâtiment est la personne chargée de l'application des revêtements muraux sur un édifice. Il habille les murs et plafonds, maîtrise l'art de la finition et se charge de la maintenance des résidences. Pour obtenir le rendu souhaité, le peintre en bâtiment doit maîtriser et préparer tous les types de surfaces tels que le béton, le plâtre, le bois, la brique et le métal.

Les différentes préparations assureront que le support est propre, sain, lisse et de surface plane, prêt à recevoir la couche finale de peinture. Le peintre en bâtiment est généralement le dernier intervenant sur un site de construction, travaillant seul ou en groupe en fonction de l'ampleur des tâches à réaliser. Il est capable d'intervenir aussi bien sur des projets de rénovation que sur des constructions neuves. Une fois son intervention terminée, l'endroit est nettoyé et rendu habitable. Ils doivent se conformer à des normes de discrétion, d'organisation et de précision [10].

II.5.2 Peinture carrosseries

Ces articles sont conçus pour le service et la maintenance des carrosseries automobiles. Les revêtements pour l'industrie automobile doivent se conformer à de nombreuses exigences. Malgré l'importance que le consommateur accorde à l'esthétique, il est essentiel de garantir la résistance à la corrosion et aux chocs divers (comme le transport de pierres). Pour garantir diverses fonctions de sécurité, les revêtements contemporains se composent de différentes strates, chacune ayant un rôle précis [10].

II.5.3 Les peintures marines

Il s'agit de revêtements polymères organiques principalement utilisés pour leur fonction de protection en milieu marin.

II.5.4 Les peintures industrielles

Conçues pour une application en milieu industriel, ces techniques sont utilisées par les fabricants pour la finition des produits qu'ils réalisent. Ces dernières sont principalement mises en avant dans des secteurs tels que la construction automobile, les produits d'emballage, le placage des métaux, ainsi que l'industrie générale (aéronautique, ferroviaire, électroménager, mobilier...) [10].

II.6 Peinture anticorrosion

II.6.1 Introduction

Les caractéristiques anticorrosives d'un système de peinture contribuent à protéger efficacement un métal ferreux des attaques quotidiennes. Ces propriétés s'appliquent également à tous les produits dont les spécificités visent à fournir la meilleure protection envisageable antirouille.

L'expression anticorrosion fait référence à toutes les méthodes de protection contre la rouille. Elle s'applique donc aux produits primaires, apprêts, impressions, sous-couches, peintures ou systèmes anticorrosion [11].

II.6.2 Définition

Généralement, un système de peinture anticorrosion offre une protection en superposant plusieurs couches de peintures compatibles, créant ainsi un film isolant et adhérent sur le matériau métallique.

Ainsi, un système de peinture anticorrosion doit offrir deux caractéristiques essentielles l'effet barrière (protection passive) et l'adhérence. On renforce souvent l'effet de protection en ajoutant des inhibiteurs de corrosion dans le primaire on parle de « primaires riches en zinc » (PRZ) lorsque l'on utilise de la poudre de zinc, qui assure alors une protection sacrificielle de l'acier. Dans ces deux scénarios, nous assistons à une protection proactive

qui opère à l'interface primaire/métal et renforce la longévité de l'adhésion du système. L'accroissement des effets de protection garantit l'efficacité et la pérennité du système de peinture, mais il est important de souligner que ces deux caractéristiques dépendent principalement des phénomènes qui se produisent à l'interface primaire/métal [11].

II.6.3 Le primaire anticorrosion

La couche de base est essentielle dans tout système de peinture anti-corrosion (antirouille), car elle garantit l'adhésion entre ce système et le substrat métallique.

II.6.3.1 Principaux types de primaires anticorrosion

- **Revêtements en phase aqueuse**

L'augmentation significative de la production de peintures à base d'eau au cours des dernières décennies est principalement due à la réglementation qui cherche à restreindre l'utilisation des composés organiques volatils (C.O.V.) et à réduire la toxicité des additifs. Dans les peintures à base d'eau, l'eau prend le relais des solvants organiques. Toutefois, on note la présence de certaines quantités de solvants organiques, généralement des alcools et des dérivés d'éthers de glycol. Ces peintures présentent principalement le risque lié à l'éther de glycol, en raison de sa toxicité hématologique sur le long terme et de ses effets potentiellement néfastes sur la fertilité, bien que leur toxicité neurologique soit considérablement moindre.

Cependant, bien que les peintures à base d'eau renferment certains composés nuisibles (comme toutes les peintures), il est préférable de les privilégier aux peintures à base de solvant, puisqu'elles sont plus respectueuses de l'environnement et plus salubres. Cette gamme de revêtements est composée de divers types de liants. Par conséquent, les latex de peintures acryliques à base d'eau sont utilisés dans divers secteurs tels que l'industrie automobile ou l'emballage alimentaire [11].

Ces systèmes sont aussi largement employés comme couches de protection contre la corrosion [12].

De même, on observe une croissance significative de l'utilisation des résines alkydes et des dispersions de polyuréthanes. Pour finir, les émulsions de résines époxy durcies par

des agents de durcissement de type amine connaissent une utilisation croissante dans les secteurs anticorrosion et des finitions de peinture [13].

- **Revêtements à base de solvants organiques**

L'utilisation de formulations contenant des solvants organiques demeure répandue. Effectivement, elles offrent des bénéfices techniques et économiques comparativement aux systèmes aqueux, bien que ces derniers continuent de s'améliorer constamment. Dans cette catégorie de peintures, on observe les liants similaires à ceux de leurs équivalents à base d'eau. Les résines acryliques, obtenues par copolymérisation des acides acrylique et méthacrylique, sont connues pour leur remarquable résistance à l'hydrolyse lorsqu'elles sont exposées à l'extérieur [14].

Les résines alkydes, largement employées dans le secteur de la peinture, sont produites grâce à une réaction entre des polyols tels que la glycérine et des diacides comme l'acide ortho-phthalique, ou encore avec des acides gras tels que l'acide linoléique ou ricinique. De plus, la composition du liant inclut des groupes hydroxyle en surplus et des groupes carboxylique résiduels. La portion polyester garantit le séchage physique et la résistance aux intempéries, tandis que la portion huile offre de la flexibilité au film et surtout l'option d'une réticulation par oxydation.

Un autre groupe majeur comprend les polyuréthanes, qui sont le produit de la réaction entre un iso-cyanate et un composé possédant un hydrogène actif comme les polyesters, les résines alkydes, époxy, acryliques ou même des amines [15].

- **Systèmes hybrides**

On recommande souvent l'emploi de systèmes hybrides dans des environnements extrêmement hostiles. On utilise des revêtements à fort contenu solide, des revêtements à base d'eau et des revêtements à base de solvant dans ces cas. Notamment, dans ces systèmes, le primaire anticorrosion est fréquemment de type époxy-amine solvanté [11].

II.6.4 Processus de fabrication des peintures

La production de peintures commence par une phase de formulation, qui consiste à sélectionner les composants et à définir leurs proportions afin de résoudre un problème technique tout en minimisant les coûts [6].

Ce processus comprend quatre phases essentielles :

II.6.4.1. Empattage (mouillage)

Il s'agit d'une étape où l'on mélange par agitation les charges et les pigments avec une portion de liant (résine) dans un récipient mobile ou fixe grâce à un dispositif appelé disperseur, cette opération de mélange dure entre 20 et 30 minutes. L'utilisation d'un agent mouillant facilite cette méthode et un bon espacement conditionne en grande partie le rendement du broyeur.

II.6.4.2. Broyage (dispersion)

Il s'agit de réduire le mélange en une consistance plus uniforme et d'une certaine finesse. Cette action est effectuée grâce aux forces de cisaillement générées par les microbilles du broyeur ou du tri-cylindré. Un broyage adéquat se traduit par des caractéristiques idéales pour la peinture : capacité de couverture, couleur, brillance, propriétés mécaniques, stabilité, etc.

II.6.4.3. Dilution

Cette phase implique l'incorporation du complément de la formule (résines, solvants, additifs) tout en agitant pour stabiliser la dispersion et développer certaines caractéristiques spécifiques (telles que l'étalement, le séchage, la résistivité, etc.). Elle permet également d'atteindre la viscosité souhaitée de la peinture.

II.6.4.4. Mise à la teinte

Selon les standards de coloris à obtenir, le spécialiste des couleurs intervient après l'étape de dilution pour vérifier et éventuellement ajuster la teinte à l'aide d'un dispositif colorimétrique connecté à un logiciel capable de modifier les proportions des pigments en fonction de la couleur souhaitée.

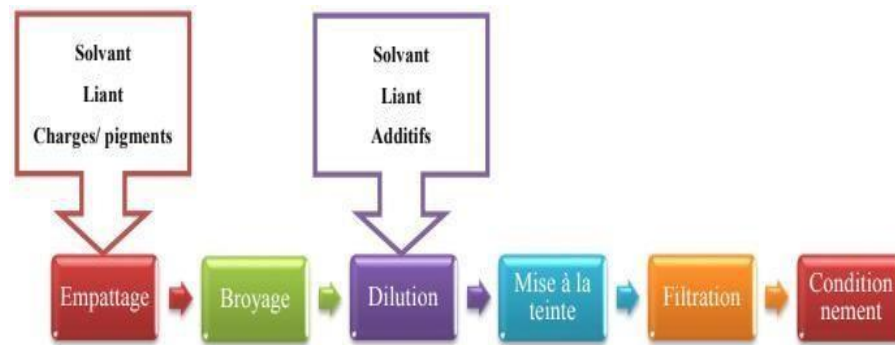


Figure II.2: Processus de fabrication des peintures [16].

II.6.5. Contrôle de la peinture et conditionnement

II.6.5.1. Contrôles au laboratoire

À la suite de la dilution, les paramètres, qu'ils soient généraux ou spécifiques à chaque type de peinture, sont vérifiés conformément aux standards internationaux en vue d'une conformité ou d'éventuelles rectifications de qualité. On contrôle généralement les paramètres suivants : la viscosité, la finesse et la densité, l'adhérence, la matière sèche, le rendement, le séchage et l'épaisseur du film sec et humide.

II.6.5.2. Conditionnement

Les produits conformes aux normes sont emballés soit manuellement, soit à l'aide de conditionneuses à poids ou à volume, ou avec différents types d'emballages tels que : fûts, bidons, boîtes, etc.

Les articles sont par la suite conditionnés sur palettes et entreposés dans l'entrepôt des produits finis, en préparation pour leur distribution aux différents clients [13].

II.6.6. Systèmes de peintures anticorrosion

La norme NF EN ISO 4618 [17] définit un revêtement comme « un produit liquide ou en poudre pigmenté qui, une fois appliqué sur une surface, crée un revêtement opaque ayant des caractéristiques spécifiques de protection, de décoration ou techniques ». La composition d'une peinture repose sur plusieurs catégories principales de composants : le liant, les charges, les pigments et les additifs.

Le liant constitue la matrice du revêtement et lui confère ses propriétés physico-chimiques et mécaniques. Dans le domaine de la protection des structures métalliques, les résines époxydes sont largement utilisées en raison de leur résistance à la corrosion et de leur bonne adhésion sur l'acier [18,13, 19, 20].

Les pigments et les charges contribuent aux propriétés fonctionnelles du revêtement. Certains pigments dits inhibiteurs de corrosion permettent de limiter la progression de la corrosion à l'interface métal/revêtement, notamment les phosphates de zinc [11,21].

Les additifs sont incorporés en faibles quantités afin d'améliorer les propriétés générales du revêtement et peuvent contribuer à la protection contre la corrosion.

Un système de protection anticorrosion est généralement constitué de plusieurs couches, chacune ayant une fonction spécifique. La couche primaire assure l'adhésion au substrat métallique. La couche intermédiaire contribue à ralentir la diffusion des espèces agressives vers l'interface. La couche de finition assure la protection vis-à-vis des agressions extérieures et contribue à la durabilité du système [21].

Les performances et la durabilité d'un système anticorrosion dépendent fortement de la formulation du revêtement ainsi que des conditions d'exposition. La qualification des systèmes de protection est définie selon leur résistance aux environnements d'utilisation [22].

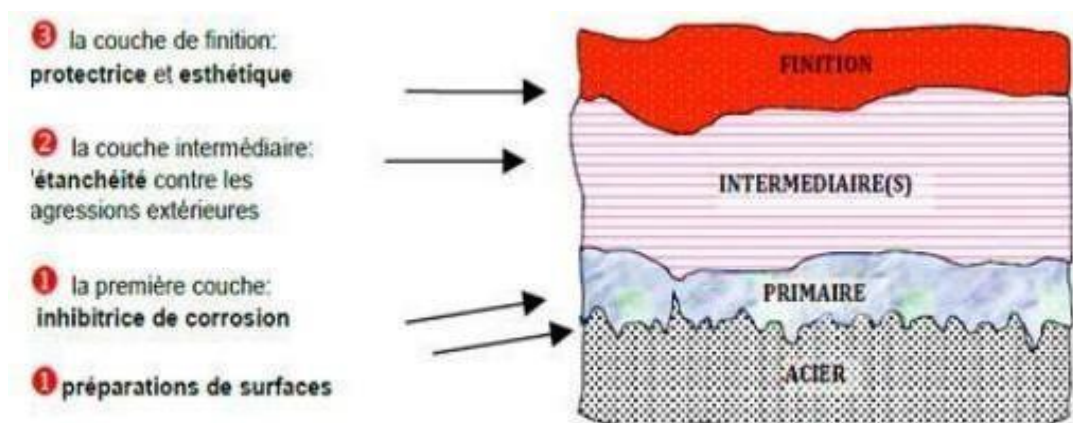


Figure II.3: Systèmes de peintures anticorrosion [23].

II.6.7. Mécanismes de protection contre la corrosion des peintures anticorrosion

Un film organique appliqué sur un support métallique offre une défense contre la corrosion par le biais de trois mécanismes associés et complémentaires : la protection active (agents anticorrosion), l'adhérence au substrat et l'effet barrière [24,25].

II.6.7.1 Protection active

Une façon de réduire l'apparition de la corrosion sous le revêtement consiste à intégrer des pigments anticorrosifs. Ces pigments ayant une solubilité variable inhibent les réactions anodiques et/ou cathodiques. L'option de l'inhibiteur de corrosion est fortement liée au système examiné [26].

Il doit se conformer à plusieurs critères :

- Son efficacité doit être applicable sur une vaste gamme de pH.
- Le composé généré lors de l'inhibition à l'interface ne doit pas compromettre l'adhérence du film au substrat.
- Sa solubilité doit être suffisamment grande pour se diffuser jusqu'au substrat.

Il n'est pas obligatoire que tous les systèmes de peinture incluent des inhibiteurs de corrosion, mais leur utilisation est vivement conseillée pour les couches primaires [27].

L'apparition de la corrosion provoque des changements localisés du pH à la surface, ce qui entraîne l'émergence de bulles et le décollement du revêtement. Avec le changement de pH, les pigments anticorrosion deviennent solubles et créent une barrière protectrice à la jonction du revêtement et du métal.

Dans une recherche concernant l'effet inhibiteur d'un pigment anticorrosion intégré dans un revêtement appliqué sur de l'acier, des analyses ont montré la présence d'espèces concentrées à l'interface sous une bulle. Sans délamination ou vésicules, ces espèces n'ont pas été observées à l'interface, ce qui a permis d'identifier un processus de dissolution-précipitation du pigment anticorrosion, déclenché localement par une variation du pH [28].

II.6.7.2. Adhésion au support

La protection contre la corrosion et l'adhérence au support sont deux caractéristiques intimement liées qui contribuent à ralentir les processus de délaminage et de cloquage du revêtement [24,29, 30].

Il est difficile de déterminer si l'apparition de la corrosion entraîne la perte d'adhérence ou si une délamination localisée favorise les réactions corrosives [31,32].

L'adhérence au substrat métallique peut être assurée par différents types d'interactions à l'interface. En fonction du relief du substrat, un ancrage mécanique peut se produire lorsque le revêtement s'infiltre dans les irrégularités de surface. Une rugosité adaptée du métal favorise cet ancrage à condition d'une bonne mouillabilité du revêtement [33], les liaisons covalentes constituent des interactions fortes à l'interface, bien qu'elles ne soient pas toujours dominantes dans l'adhésion métal/revêtement. L'utilisation de promoteurs d'adhésion, tels que les silanes, permet d'améliorer l'adhérence et de renforcer les liaisons à l'interface [24,34,35].

Les interactions polaires, notamment les liaisons hydrogène, jouent également un rôle important dans l'adhésion entre le revêtement et le substrat métallique. En milieu agressif, la présence d'eau peut perturber ces interactions et conduire à une dégradation progressive de l'adhésion, favorisant ainsi le délaminage et le cloquage [25,36].

II.6.7.3. Effet barrière

Un revêtement ne peut jamais être totalement étanche aux liquides et aux gaz. Les espèces corrosives (H_2O , Cl^- , O_2) peuvent pénétrer à travers le revêtement jusqu'à atteindre le substrat métallique, où elles favorisent l'apparition de zones anodiques et cathodiques à l'interface, et la propriété de barrière d'un revêtement correspond à sa capacité à ralentir la migration des espèces agressives de l'environnement vers l'interface métal/revêtement [37].

La corrosion résulte de réactions électrochimiques nécessitant le transfert de charges entre les zones anodiques et cathodiques. Le transport des charges peut se faire par les électrons dans le métal et par les ions dans le revêtement [38,39,41].

La résistance ionique du film est un facteur essentiel dans la durabilité de la protection anticorrosion. La présence de défauts ou de pores facilite la diffusion des espèces agressives et diminue la performance barrière du revêtement [41].

L'effet barrière est fortement lié à la capacité du revêtement à limiter la perméabilité de l'eau et de l'oxygène. Cette diffusion dépend de la structure du matériau, de sa densité et de la présence éventuelle de défauts internes.

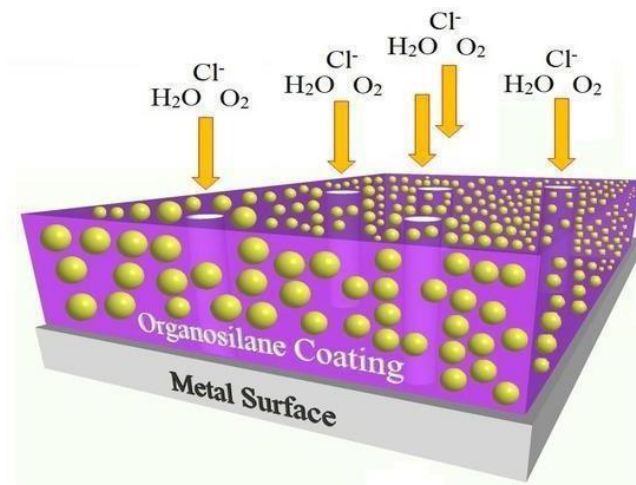


Figure II.4: Schéma de la diffusion des espèces corrosives à travers un revêtement organosilane. [36].

Il est généralement admis que la présence d'eau dans le film joue un rôle majeur dans la dégradation de la protection anticorrosion. Pour améliorer l'effet barrière, il est possible d'agir sur la structure du revêtement, sa compacité, son épaisseur ainsi que sur la nature des charges et des additifs utilisés [42,43].

Les charges peuvent également contribuer à améliorer les propriétés barrières en augmentant la tortuosité des chemins de diffusion des espèces agressives vers le substrat métallique.

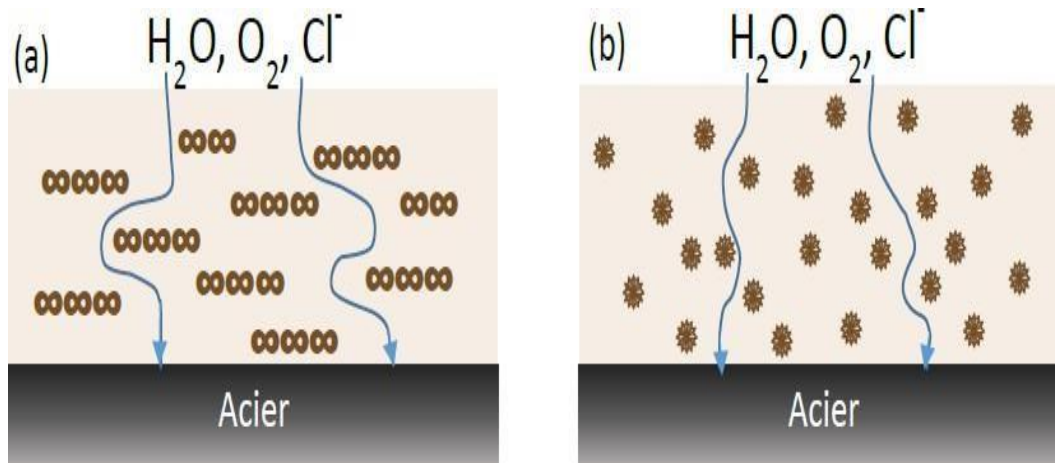


Figure II.5 : Influence de la morphologie des charges sur les chemins de diffusion : (a) charges lamellaires et (b) charges sphériques [44].

II.7. Nanomatériaux dans les revêtements

L'Organisation internationale de normalisation décrit le terme « nanomatériau » comme une matière ayant des dimensions à l'échelle nanométrique ou possédant une structure interne ou de surface au niveau nanométrique ; elle définit « échelle nanométrique » comme la gamme de taille s'étendant approximativement de 1 nm à 100 nm [45].

Dans cette catégorie de nanomatériaux, on distingue un sous-groupe dénommé « nanoparticules », qui présentent la taille précisée précédemment dans les trois dimensions. L'élaboration des nanomatériaux peut être effectuée par deux méthodes, comme indiqué dans la figure suivante.

Tandis que l'approche ascendante cherche à construire structure par structure, atome par atome ou molécule par molécule, l'approche descendante, quant à elle, vise à diminuer la taille des matériaux de l'échelle macroscopique jusqu'à l'échelle nanométrique.

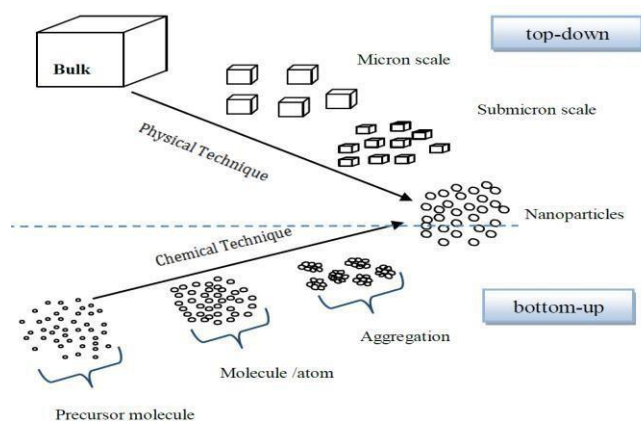


Figure II.6: Approches pour la synthèse des nanoparticules [46].

L'emploi de nanomatériaux dans les compositions de revêtements s'est révélé extrêmement prometteur. Les pigments et les charges de nanoparticules, les dispersions de nano polymères ainsi que les nano additifs sont maintenant commercialisés, et de nombreux autres restent en cours de développement. L'objectif de la nanotechnologie est d'explorer les nouvelles caractéristiques et comportements des substances à l'échelle nanométrique, avec le potentiel d'améliorer les performances et de favoriser l'avancement de nouveaux matériaux. Les nanoparticules et les nanomatériaux ont été conçus en conséquence des avancées actuelles en nanotechnologie. Les nanomatériaux et les nano additifs ont le potentiel de produire de nouvelles propriétés et d'accomplir des fonctions inédites qui surpassent l'efficacité des structures plus volumineuses ou qui sont impossibles à réaliser avec celles-ci. De nombreux produits sont actuellement disponibles sur le marché, intégrant des nano-additifs, tels que des cosmétiques, des médicaments ou encore des écrans solaires, pour n'en citer que quelques-uns [47-49].

Grâce à leur stabilité thermique unique ainsi qu'à leurs propriétés barrières mécaniques et moléculaires, de nombreuses études ont été réalisées sur les nano-additifs intégrés aux revêtements [50,51]. L'incorporation de nanoparticules dans des matrices polymériques à un volume très faible peut exercer une influence considérable sur les propriétés du revêtement. C'est pourquoi la nanotechnologie a également été mise à profit pour l'élaboration d'additifs de taille nanométrique destinés aux revêtements utilisés pour

protéger l'acier et d'autres métaux des environnements corrosifs. De plus, des revêtements intégrant des nanoparticules ont été élaborés pour des usages spécifiques, ce qui représente l'une des principales applications de la nanotechnologie dans le domaine de la construction. Les principaux défis qui entravent la croissance continue des revêtements basés sur la nanotechnologie peuvent être classés en quatre catégories principales :

1. Pour obtenir des revêtements uniformes, il est crucial de disperser correctement les nanoparticules, car elles ont une forte propension à s'agglomérer.
2. La caractérisation des nanoparticules dans les revêtements exige des techniques spécialisées souvent absentes dans les laboratoires de recherche et développement des fabricants de revêtements de petite et moyenne taille.
3. La caractérisation des nanoparticules dans les revêtements exige des techniques spécialisées souvent absentes dans les laboratoires de recherche et développement des fabricants de revêtements de petite et moyenne taille [52,53].
4. Les coûts des matériaux pour les nano additifs ont diminué grâce à l'augmentation des fournisseurs, aux techniques de production améliorées et à la hausse des ventes.

Les nanoparticules peuvent être intégrées dans les revêtements pour améliorer leurs fonctionnalités, avec des choix spécifiques basés sur les propriétés souhaitées, comme le carbonate de calcium pour le renforcement des polymères, les nanotubes de carbone pour l'optimisation des pulvérisations, et l'oxyde de tungstène pour ses caractéristiques thermochromiques [54,55].

L'incorporation de nanomatériaux dans des réseaux organiquement modifiés vise à renforcer les revêtements contenant des nano-éléments. Les nanoparticules peuvent être choisies pour obtenir des propriétés spécifiques, et les nanomatériaux sont classifiés en différentes catégories, telles que les nanomatériaux stratifiés, les nanoparticules d'oxyde métallique et les nano capsules. Les nanomatériaux stratifiés offrent des fonctionnalités contrôlables grâce à leur structure composée de couches empilées, On utilise souvent des structures multicouches là où un obstacle avantageux est nécessaire.

Ces propriétés barrières sont cruciales pour sauvegarder le contenu, en empêchant l'intrusion de l'humidité et de l'oxygène [56, 57, 58].

Les structures nanométriques de plusieurs types d'oxydes ont été analysées au cours des années. Dans cette recherche, les propriétés des oxydes suivants ont été étudiées en mettant l'accent sur leur rôle potentiel dans la résistance à la corrosion, tels que : la silice (SiO_2), le cérium (CeO_2), l'oxyde de zinc (ZnO), le titane (TiO_2), la zircone (ZrO_2) et l'alumine (Al_2O_3).

Tableau II.1 : les caractéristiques de la silice nanométrique.

Oxyde de métal	Avantages	Désavantages	Méthodes potentielles pour la prévention de la corrosion
SiO_2	• Coût bas [62] • Améliorer les Caractéristiques thermiques et mécaniques [60], [63] • Résistance aux rayures [76,64, 61] • Résistance à l'abrasion [56, 57] • Faible toxicité [65] • Applications dans les systèmes durcissables aux UV [57] • Capacité à être fonctionnalisé avec une variété de molécules et de polymères [56]	• L'augmentation de la viscosité du système peut influencer le comportement de durcissement du revêtement [59]	• Barrière [51,66,67]

II.7.1. SiO₂ Nanoparticules

On désigne couramment les nanoparticules de SiO₂ ou d'oxyde de silicium sous l'appellation silice. On le retrouve à l'état cristallin dans la nature (sous forme de sable), mais il est aussi possible de le produire industriellement (silice amorphe) dans différentes configurations : silice colloïdale, silice pyrogénée, gels de silice. La distinction majeure réside dans le fait que la silice colloïdale se présente sous une forme liquide, constituée d'une suspension de petites particules non poreuses et généralement sphériques de silice amorphe dispersées dans un milieu liquide. Sa surface peut être assez étendue et la dimension des particules minimale [68].

II.7.1.1. La structure du gel de silice

Le gel de silice possède une structure amorphe, et sa texture poreuse est déterminée par les conditions de son traitement et préparation [69]. Les gels de silice sont constitués d'un arrangement désordonné de particules micro scopiques. une structure cristalline pourrait exister dans les gels de silice, basée sur leur analyse des diffractogrammes. Ce constat est en contradiction avec les résultats obtenus par plusieurs chercheurs grâce à leurs travaux sur les gels de silice via la diffraction aux rayons X [70].

L'analyse par diffraction des rayons X du gel de silice révèle que son diffractogrammes présente une intensité plus faible comparativement à celui de la cristobalite (de niveau d'intensité moyen) et de la silice vitreuse (qui génère le pic le plus fort) [71].

Les formes amorphes sont représentées par les bandes diffusées sur le diffractogrammes, tandis que les pics correspondent aux formes cristallines [71].

Cependant, l'intensité de diffraction du gel de silice s'accroît à mesure que le pic décroît, suggérant la présence éventuelle de quelques particules cristallines dans le gel. De plus, ces analyses fournissent des informations sur l'uniformité et les changements de structures du matériau suite aux traitements thermiques auxquels il peut être soumis [71].

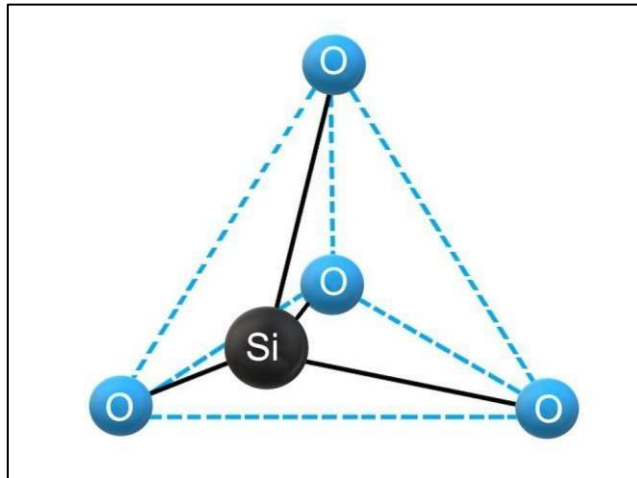


Figure II.7: Motif de base de la silice [72].

II.7.1.2. Facteurs d'influence sur la structure du gel

Il est clairement démontré que la consistance finale d'un gel dépend des facteurs physico-chimiques et des conditions de toutes les phases de sa confection [73,74].

Il convient d'identifier six facteurs majeurs :

- Lors de la formation du réseau de gel, les dimensions des particules de silice primaire.
- Concentration de silice dans la solution et la nature dense du réseau gélifié.
- La concentration de N_2SiO_3 , le pH et la température de traitement.
- Le gel subit une pression mécanique avant ou pendant le processus de séchage.
- Conditions opérationnelles de température, de pH et de pureté du Na_2SiO_3 utilisées dans la préparation du gel souhaité. Et de la tension superficielle du milieu liquide qui s'échappe des pores du gel.
- Conditions de température, durée et type d'atmosphère dans laquelle le gel est créé puis séché.

II.7.1.3. Propriétés physico-chimiques du gel de silice

L'établissement exact des caractéristiques physico-chimiques des gels de silice reste une préoccupation de premier plan [70].

Effectivement, les gels de silice sont essentiellement constitués de silice, ce qui en fait un matériau de choix pour l'analyse des phénomènes physiques de surface ainsi que des

interactions entre les phases liquide et solide, et gazeuse et solide. Toutefois, l'attrait théorique de ces caractéristiques était accompagné d'un intérêt pratique de grande envergure.

Assurément, l'utilisation courante des gels de silice semble majoritairement liée à leurs propriétés physiques. Au-delà de ces caractéristiques, une importance spécifique est accordée à la structure et à la texture des gels de silice [70].

1. Porosité

On reconnaît que tous les gels sont poreux, ce qui signifie qu'ils permettent au liquide de les pénétrer. Cependant, le transit du liquide est généralement très lent. De plus, on suppose que les gels contiennent des canaux de forme uniforme et qu'ils sont séparés les uns des autres. C'est une représentation très défectueuse, et assurément, les gels ont bien plus l'apparence d'une éponge, où les canaux sont extrêmement entrecroisés. Ainsi, on ne peut pas déterminer un canal sans juger de son diamètre. On peut généralement définir un gel comme étant une structure extrêmement fine à l'échelle ultramicroscopique. La subtilité de la structure est généralement due à l'absence de synérèse, bien qu'elle ait constamment tendance à se réaliser. Cette tendance pourrait découler d'une attraction réciproque entre les éléments solides du gel, équivalente à une pression externe [74].

2. Adsorption

Le terme adsorption fait référence à l'adhésion de substances sur la surface colloïdale du gel, et par extension, à la variation des concentrations aux surfaces limites des dispersions colloïdales.

Il est crucial de ne pas mélanger ce terme avec le terme absorption, qui signifie l'intégration profonde d'un phénomène en surface, d'une adhésion de surface. Quand des gels sont mélangés avec des solutions de certains composés, ces derniers peuvent être adsorbés par le gel. Autrement dit, ils se fixent partiellement sur la surface des particules colloïdales du gel, tandis qu'une partie demeure dans le solvant. L'adsorption, tout comme l'absorption, est fréquemment sélective. Autrement dit, les gels ont une tendance prononcée à préférer certains éléments en fonction de leur nature. Une autre adsorption notable concerne les gels de silice pour certains matériaux radioactifs [74].

3. Diffusion dans les gels

La perméabilité, qui est permise par la porosité des gels, facilite également la diffusion des substances dissoutes dans le liquide d'imbibition. Effectivement, dans les gels fortement hydratés (ou plus généralement en solvant), la propagation des petites molécules tend à se faire à une vitesse similaire à celle du solvant pur. Le retard de diffusion des grosses molécules est d'autant plus prononcé que la molécule possède une taille importante. Si la concentration en solvant du gel se réduit, autrement dit, s'il se solidifie, le taux de diffusion de toutes les molécules décroît d'autant plus rapidement qu'elles sont volumineuses et devient vite insensible [74].

II.7.1.4. Surface ou fonctionnalisation

Il est impératif d'effectuer de nombreuses études pour réussir à convertir les nanoparticules fonctionnelles en produits disponibles sur le marché,

La chimie de surface, la surface spécifique et le degré d'agglomération sont des critères importants qui peuvent influencer considérablement le degré de renforcement, quel que soit le domaine d'application.

Lorsque les nanoparticules sont correctement dispersées, une petite quantité seulement peut considérablement améliorer les propriétés du matériau, mais les nanoparticules doivent faire face à certains défis tels que les problèmes avec la dispersion et l'agglomération qui sont généralement la principale cause de la mauvaise performance. Pour surmonter ce problème, une modification chimique de la surface des nanoparticules est effectuée. Le traitement de surface ou la modification de surface des nanoparticules inorganiques peuvent conduire à une meilleure distribution des nanoparticules et à une amélioration de l'interface nanoparticule-matrice, ce qui entraîne des compositions améliorées. Cependant, le comportement des nanoparticules activées dépendra fortement des groupes attachés et des forces inter partielles dominantes entre les particules [69].

• Fonctionnalisation de la silice

La silice présente un grand nombre de groupes silanols à sa surface, qui a été déterminé à environ 4,6 OH par nm² [69].

Ces groupes silanols influent fortement sur la charge de surface de la silice et sa stabilité en solution. Ils peuvent servir de groupes réactifs pour faciliter le greffage chimique, néanmoins leur propension à établir des liaisons hydrogène mutuelles peut provoquer une interaction intense entre les charges et entraîner la formation d'agglomérats [75].

Pour obtenir des revêtements dotés de caractéristiques supérieures, il est nécessaire d'utiliser des dispersions contenant de la silice non agrégée, ce qui peut influencer des propriétés comme la densité de réticulation [75].

Une faible densité de réticulation peut provoquer des revêtements défectueux ou poreux, réduisant ainsi la capacité de protection qu'ils pourraient garantir. L'impact sur la solidité mécanique sera également déterminé par la dimension et la répartition des nanoparticules de silice, étant donné que la dureté et le module de Young en sont fortement liés : l'agglomération accroîtra la taille de la silice et provoquera une réduction des caractéristiques mécaniques du produit final.

Cela aura aussi un impact sur l'esthétique, car l'accumulation peut nuire à la brillance et à l'aspect brumeux [75].

Pour prévenir ou diminuer les problèmes d'agglutination, on peut modifier la surface de la silice grâce à des agents de couplage. Cette altération de la surface peut mener à la fonctionnalisation de la particule, renforçant ainsi l'interaction chimique entre la particule et le revêtement. C'est crucial puisque la fonctionnalisation peut donner l'occasion de gérer la compatibilité entre la nanoparticule et la matrice, permettant ainsi d'adapter la microstructure du produit final. L'aptitude à gérer et ajuster les interactions entre les particules ainsi qu'entre celles-ci et le revêtement peut conduire à l'optimisation du traitement des nanoparticules.

Donc, le traitement de surface peut contribuer à supprimer ou diminuer cet effet indésirable, menant à des systèmes de revêtement perfectionnés [75].

II.7.2. Effet de la silice sur la microstructure du revêtement

L'incorporation de nano-silice dans une matrice polymère ou une résine peut influencer la microstructure du revêtement. Toutefois, une performance améliorée peut être

offerte si elle est intégrée de manière appropriée et en quantité suffisante, étant donné que le chargement et la dispersion des nanoparticules sont cruciaux pour la performance finale du revêtement, il a été découvert que l'ajout de nanoparticules de SiO_2 à un revêtement époxy générerait un revêtement plus dense sans aucune indication d'agglomération des nanoparticules. De plus, la silice a largement amélioré la microstructure de la matrice du revêtement, ce qui est dû à une augmentation de la densité de réticulation [76].

II.7.3. Impact de la silice sur la performance de corrosion

L'intégration de nanoparticules de silice dans une résine époxy améliore la protection contre la corrosion. Cette amélioration à un réseau de pores optimisé et à la propension de la silice [76].

Pour remplir les éventuels vides dans le revêtement tout en augmentant la densité de réticulation. Amélioration de la protection contre la corrosion grâce à l'ajout des nanoparticules de silice. Il existe une quantité précise de nanoparticules de silice qui peut être intégrée et qui améliorera le comportement anticorrosion d'un revêtement de silane, mais un excès peut conduire à un revêtement plus poreux et défectueux diminuant la protection contre la corrosion [77, 78].

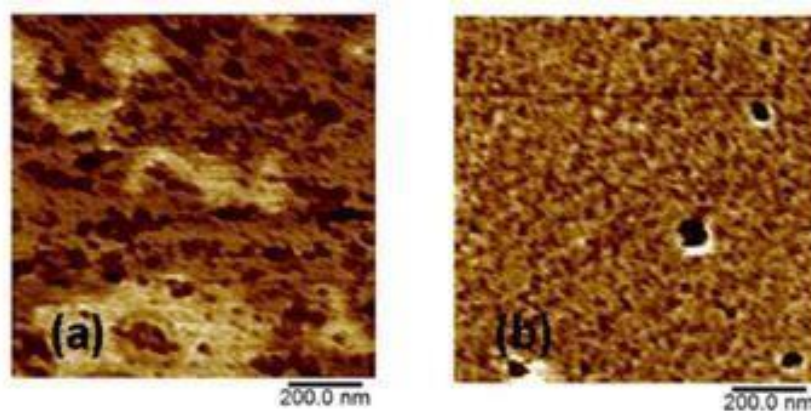


Figure II.8 : Images AFM de nano revêtements : (a) matrice avec 10 % en poids de silice non fonctionnalisée, et (b) matrice avec 10 % en poids de silice fonctionnalisée « Avec l'aimable autorisation de TWI Ltd. » [79].

II.7.4. Effet de la silice sur les propriétés mécaniques du revêtement

Les caractéristiques mécaniques des revêtements nano activés dépendent grandement de la fiabilité et des attributs internes de la surface du revêtement. Sous des contraintes mécaniques, des cavités ou des anomalies apparaissent entre les nanoparticules ou entre Les nanoparticules et le matériau matriciel peuvent constituer des éléments déclencheurs pour l'initiation des fissures. Les données indiquent que l'alignement entre le réseau organique et inorganique contribue à la fabrication d'un matériau plus résistant aux déformations élastiques et plastiques. Ceci est sans doute attribuable à une souplesse augmentée associée à une densité de réticulation diminuée qui empêche l'apparition de défauts depuis le début.

Cependant, la distribution des nanoparticules est un autre élément essentiel pour obtenir des caractéristiques mécaniques appropriées. Certaines recherches ont indiqué que les agglomérats dans un revêtement nano-activé peuvent provoquer des fissures à la surface du dit revêtement, menant à une détérioration de celui-ci et à une diminution de ses caractéristiques mécaniques [80].

Les références

- [1] LEBRETON, Rodolphe, Peintures en solvant : Composition, risques toxicologiques, mesures de prévention, INRS, 2005.
- [2] Pierre GRANDOU, Paul PASTOR, Les peintures et les vernis, les constituants : liants, solvants, plastifiants, pigments, colorants, charges, adjuvants. Ed. Hermann, Paris, France, 1966, p 5, (Document interne de l'ENAP).
- [3] R. Jean, Technique de la peinture, 7ème édition, page 55, 1974.
- [4] 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.
- [5] <https://www.inrs.fr/accueil/risques/chimiques.html>.
- [6] 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.
- [7] E.C.L. Struik, Physical aging in amorphous polymers and other materials, PhD thesis, Delft university, 1977.
- [8] MISEV, T.A.; Nouveaux développements dans le domaine des liants pour émulsion, hauts extraits secs et peintures en poudre susceptibles de satisfaire aux exigences de la future directive COV de la CEE; Double Liaison - Physique, Chimie et Economie des Peintures et Adhésifs, 490-491, 16-24 (1997).
- [9] E.N.A.P; Chimie générale des résines et émulsions; Manuel industriel, 2003.
- [10] Bill Nimmo, Gareth Hinds, Beginners guide to corrosion.NPL, 1-9, 2003.
- [11] M. Zubielewicz, W. Gnot, Mechanisms of non-toxic anticorrosive pigments in organic Waterborne coatings, Progress in Organic Coatings, vol. 49, pp. 358-371, 2004.
- [12] E. Almeida, D. Santos. Corrosion performance of waterborne coatings for structural Steel, Progress in Organic Coatings, vol. 37, p. 131-140, 1999.
- [13] K.D. Weiss, Paint and coatings: a mature industry in transition, Progress in Polymer Science, vol. 22, p. 203-245, 1997.

- [14] W. Morgans. Outlines of Paints Technology, ed. Halsted Press, vol. 11, New York, 1991.
- [15] S. Kups Gruninger, Manuel de technologie des peintures et vernis, ed. Eurocol-Editions.2000.
- [16] A. Mahdjouba, Evaluation de la gestion des déchets peintures dans l'entreprise nationale de peinture – unité de lakhdaria, Mémoire étudiant, 2016.
- [17] NF.EN.ISO.4618, Peintures et vernis – Termes et définitions, (2014), p125.
- [18] D.E. Floyd, D.E. Peerman, H. Wittcoff, Characteristics of the polyamide-epoxy resin system, J. Appl. Chem. (1957) 250–260.
- [19] A. Adomenas, K. Curran, M. Falconer-Flint, Epoxy resins and curing agents, in: Surf. Coatings, Springer Netherlands, 1993, p179–192.
- [20] J. Cognard, The metal/polymer interphase in adhesive joints, Int. J. Adhes. Adhes. 11 (1991), p114–116.
- [21] P.A. Sorensen, S. Kiil, K. Dam-Johansen, C.E. Weinell, Anticorrosive coatings: a review, J. Coatings Technol. Res. 6 (2009) ,p135–176.
- [22] NF.EN.ISO.12944-2, Peintures et vernis - Anticorrosion des structures en acier par systèmes de peinture - Partie 2 : classification des environnements, (2017), p12.
- [23] Définition d'un système de peinture. Disponible sur : <https://www.metaltop.fr/content/579-definition-systeme-peinture>
- [24] S.B.Lyon, R.Bingham, D.J.Mills, Advances in corrosion protection by organic coatings: what we know and what we would like to know, Prog. Org. Coatings. 102, (2017), p 2–7.
- [25] G. Grundmeier, W. Schmidt, M. Stratmann, Corrosion protection by organic coatings: electrochemical mechanism and novel methods of investigation, Electrochim. Acta. 45 (2000), p2515–2533.
- [26] H. Leidheiser, Towards a better understanding of corrosion beneath organic coatings, Corrosion. 39 (1983), p189–201.
- [27] F. Galliano, D. Landolt, Evaluation of corrosion protection properties of additives for waterborne epoxy coatings on steel, Prog. Org. Coatings. 44 (2002), p 217–225.

- [28] M.A. Hernandez, F. Galliano, D. Landolt, Mechanism of cathodic delamination control of zinc – aluminum phosphate pigment in waterborne coatings, *Corros. Sci.* 46 (2004), p 2281–2300.
- [29] R.A. Dickie, Paint adhesion, corrosion protection, interfacial chemistry, *Prog. Org. Coatings*. 25 (1994), p3–22.
- [30] S. Bistac, M.F. Vallat, J. Schultz, Durability of steel/polymer adhesion in an aqueous environment, *Int. J. Adhes.* 18 (1998), p365–369.
- [31] A.C. Rouw, Model epoxy powder coatings and their adhesion to steel, *Prog. Org. Coatings*. 34 (1997), p 181–192.
- [32] W. Funke, Blistering of paint films and filiform corrosion, *Prog. Org. Coatings*. 9 (1981), p 29–46.
- [33] P.R. Seré, A.R. Armas, C.I. Elsners, A.R. Di Sarli, The surface condition effect on adhesion and corrosion resistance of carbon steel / chlorinated rubber / artificial sea water systems, *Corros. Sci.* 38 (1996), p 853–866.
- [34] K.W. Allen, A review of contemporary views of theories of adhesion, *J. Adhes.* 21:3–4 (1987), p 261–277.
- [35] R.G. Schmidt, J.P. Bell, Investigation of steel/epoxy adhesion durability using polymeric coupling agents. II. Factors affecting adhesion durability, *J. Adhes.* 25:2 (1988), p 85–107.
- [36] P. Pokorný, & M. Kouřil, (2024), Predicted Corrosion Performance of Organofunctional Silane Coated Steel Reinforcement for Concrete Structures: An Overview. *Buildings*, 14(6), 1756. <https://doi.org/10.3390/buildings14061756>.
- [37] J.M. Sykes, E.P. Whyte, X. Yu, Z.S. Sahir, Does “coating resistance” control corrosion? , *Prog. Org. Coatings*. 102 (2017), p 82–87.
- [38] P. Marcus, *Corrosion mechanisms in theory and practice*, Second Edi, 2002.
- [39] R.C. Bacon, J.J. Smith, F.M. Rugg, Electrolytic resistance in evaluating protective merit of coatings on metals, *J. Ind. Eng. Chem.* 40 (1948), p 161–167.
- [40] J.E.O. Mayne, Mechanisms of protection by paints, in: *Corrosion. Control*, Ed. L.L. S, Newnes-Butterworths-London, 1976, p 2666–2676.

- [41] Z.W. Wicks, F.N. Jones, S.P. Pappas, D.A. Wicks, Organic coatings, 2017.
- [42] S.S. Jamali, P. Mokhtarian, D.J. Mills, A probabilistic model for estimation of ionically permeable inhomogeneities in polymer coatings, Prog. Org. Coatings. 87 (2015), p20–27.
- [43] A.R. Di Sarli, C.I. Elsner, Influence of coating thickness on the barrier effect of marine paint binders: an assessment using impedance measurements, J. Chem. Technol. Biotechnol. 55 (1992), p285–292.
- [44] Laura Villareal, (2020), Couplage des analyses calorimétrique, gravimétrique et électrochimique pour l'étude de l'effet barrière de peintures anticorrosion (Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, Université de Toulouse, université de Toulouse, France).
- [45] *Commission Recommendation of 18 October 2011 on the definition of nanomaterial*. Official Journal of the European Union, 2011. Disponible sur : https://ec.europa.eu/research/industrial_technologies/pdf/policy/commission-recommendation-on-the-definition-of-nanomater-18102011_en.pdf
- [46] A. Yaya, B. Agyei-Tuffour, D. Dodoo-Arhin, E. Nyankson, E. Annan, D. S. Konadu, E. Sinayobye, E. A. Baryeh, C. P. Ewels, 2012. Layered nanomaterials- A review, Global Journal of Engineering, Design and Technology.
- [47] S.E. McNeil, 2011. Unique benefits of nanotechnology to drug delivery and diagnostics, Methods in Molecular Biology. 697, p.3-8.
- [48] P. Lu, P. Huang, Y. Chen, L. Chiueh, D. Y. Shih, 2015. Analysis of titanium dioxide and zinc oxide nanoparticles in cosmetics. Journal of Food and Drug Analysis. 23(3), p.587-594.
- [49] A. Morlando, D. Cardillo, T. Devers, K. Konstantinov, 2016, Titanium doped tin dioxide as potential UV filter with low photocatalytic activity for sunscreen products. Materials Letters. 171, p.289-292.
- [50] C. Katsoulis, E. Kandare, B. K. Kandola, 2011. The effect of nanoparticles on structural morphology, thermal and flammability properties of two epoxy resins with different functionalities. Polymer Degradation and Stability. 96, p.529-540.
- [51] A. Zhu, A. Cai, J. Zhang, H. Jia, J. Wang, 2008. PMMA-grafted-silica/PVC

Nanocomposites: mechanical performance and barrier properties. *Journal of Applied Polymer Science*. 108(4), pp.2189-2196.

[52] The Royal Society & The Royal Academy of Engineering.

Nanoscience and Nanotechnologies: Opportunities and Uncertainties. *Chapter 5: Possible adverse health, environmental and safety impacts. London, UK, 2004.*

[53] D. B. Warheit, 2004. Nanoparticles: Health impacts? *Materials Today*. 7(2), p32-35.

[54] J. H. Taphouse, T. L. Bougher, V. Singh, P. P. S. S. Abadi, S. Graham, and B. A. Cola, 2013. Carbon nanotube thermal interfaces enhanced with sprayed on nanoscale polymer coatings. *Nanotechnology*, 24(10):105401.

[55] K. Balani, R. Anderson, T. Laha, M. Andara, J. Tercero, E. Crumpler, A. Agarwal, 2007. Plasma-sprayed carbon nanotube reinforced hydroxyapatite coatings and their interaction with human osteoblasts in vitro. *Biomaterials*. 28, p618-624.

[56] J. Yang, L. Bai, G. Feng, X. Yang, M. Lv, C. Zhang, H. Hu, X. Wang, 2013. Thermal reduced graphene based polyethylene vinyl alcohol nanocomposites: enhanced mechanical properties, gas barrier, water resistance, and thermal stability. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 52(47), p16745-16754.

[57] L. Zhang, F. Zhan, X. Yang, G. Long, W. Yingpeng, T. Zhang, Y. Huang, Y. Ma, A. Yu, Y. Chen, 2013. Porous 3D graphene-based bulk materials with exceptional high surface area and excellent conductivity for supercapacitors. *Scientific Reports*. 3, Article n°1408.

[58] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, J. Hone, 2008. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science*. 321(5887), p385-388.

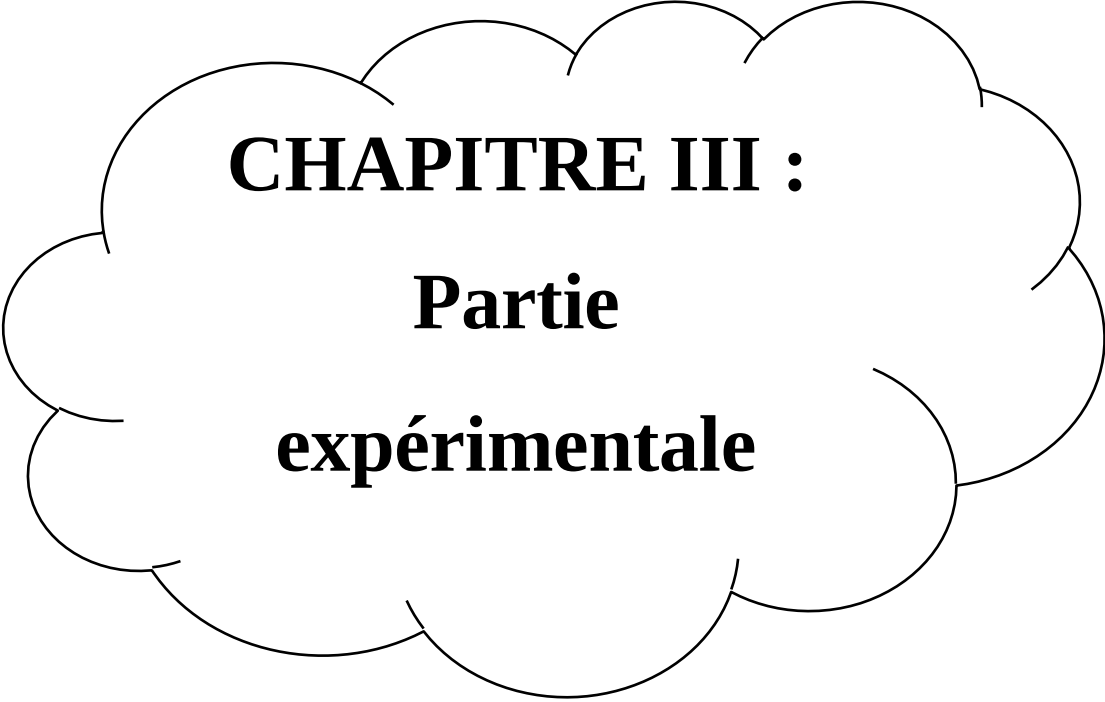
[59] M. F. Montemor, M. G. S. Ferreira, 2011. A review on the use of nanostructured and functional organosilane coatings modified with corrosion inhibitors as environmentally friendly pre-treatments for metallic substrates. *European Federation of Corrosion Publications*. 58, p39-64.

[60] I. A. Rahman, V. Padavettan, 2012. Synthesis of silica nanoparticles by sol-gel: size-dependent properties, surface modification, and applications in silica-polymer

Nano composites –A review. *Journal of Nanomaterials*, Article ID 132424.

- [61] M. Myers, *Current and impending developments in silica nanoparticle use in UV-curable systems. Paint & Coatings Industry Magazine*, 2011.
- [62] M. H. Kim, H. K. Na, Y. K. Kim, S. R. Ryoo, H. S. Cho, K. E. Lee, H. Jeon, R. Ryoo, D. H. Min, 2011. Facile synthesis of monodispersed mesoporous silica nanoparticles with ultralarge pores and their application in gene delivery. *ACS Nano*. 5(5), pp.3568-3576.
- [63] Z. Z. Wang, P. Gu, Z. Zhang, L. Gu, Y. Z. Xu, 2011. Mechanical and tribological behaviour of epoxy/silica nanocomposites at the micro/nano scale. *Tribology Letters*. 42, p185-191.
- [64] J. Wang, W. Guangming, S. Jun, T. Yang, Q. Zhan, B. Zhou, Z. Deng, 2000. Scratch-resistant improvement of sol-gel derived nano-porous silica films. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 18(3), p219-224.
- [65] T. J. Webster, 2009, *Safety of nanoparticles: from manufacturing to medical applications*. New York: Springer-Verlag.
- [66] Y. Zhao, N. Dan, Y. Pan, N. Nitin, R. V. Tikekar, 2013. Enhancing the barrier properties of colloidosomes using silica nanoparticle aggregates. *Journal of Food Engineering*. 118(4), p421-425.
- [67] I. Santana, A. Pepe, E. Jimenez-Pique, S. Pellice, I. Milosev, S. Cere, 2015. Corrosion protection of carbon steel by silica-based hybrid coatings containing cerium salts: Effect of silica nanoparticle content. *Surface and Coatings Technology*. 265, p106-116.
- [68] L. T. Zhuravlev, 2000. The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 173, p1-38.
- [69] K. WINNACKER, L. KÜCHLER *Technologie minérale*, tome IV, édition Eyrolles (1965).
- [70] M. BAVAREZ *Contribution à l'étude de groupements superficiels du gel de silice*, thèse université de Nancy (1966).
- [71] N. Zhucongshen, Houlisong, Ganfaxi, Jiang Zhonghong. Low-temperature synthesis of $\text{ZrO}_2\text{--TiO}_2\text{--SiO}_2$ glass by the sol-gel method. *Proceedings of the International Workshop*.

- [72] B. Bolland, G. Barbotin, Defects in silica films, their nature their properties tire deinstabilities in silicon devices, G.Barbottin et A.Vapaille, Elsevier editions, vol., p104-149, (1986).
- [73] J. ZARZYCKI, M. PRASSAS, J. PAALIPPOU « Synthesis of glasses from gels, the problems of monolithic gels », Journal of materiels sciences, 17 (1982), p3371-3379.
- [74] P. GILARD Traité de physico-chimie des silicates tome I, edition publicite impression Bruxelles, (1947).
- [75] P. Greenwood, 2010. Surface modifications and applications of aqueous silica sols. Doctoral thesis, Chalmers University of Technology.
- [76] X. Shi, T. A. Nguyen, Z.suo, Y.Liu, R. Avci, 2009. Effect of nanoparticles on the anticorrosion and mechanical properties of epoxy coating. Surface and Coatings Technology. 204, p 237-245.
- [77] P. H. Suegama, A. A. C.Recco, A. P. Tschiptschin, I. V. Aoki, 2007. Influence of silica nanoparticles added to an organosilane film on carbon steel electrochemical and tribological behavior Progress in Organic Coatings. 60, p 90-98.
- [78] P. H. Suegama, H. G. de Melo, A. A. C. Recco, A. P. Tschiptschin, I.V. Aoki, 2008, Corrosion behaviour of carbon steel protected with single and bi-layer of silane films filled with silica nanoparticles Surface and Coatings Technology. 202, p2850-2858.
- [79] Influence of silica nanoparticles on corrosion resistance of sol-gel based coatings on mild steel.
- [80] M.Rostami, Z. Ranjbar, M. Mohseni, 2010. Investigating the interfacial interaction of different aminosilane treated nanosilicas with a polyurethane coating. Applied Surface Science. 257, p 899-904.



CHAPITRE III :

Partie

expérimentale

III.1. Introduction

Ce travail expérimental a été réalisé au niveau du laboratoire du Hall de Technologie. Dans ce chapitre, nous présentons les matériaux et réactifs utilisés, les protocoles expérimentaux suivis ainsi que les techniques d'analyse employées pour la caractérisation des échantillons étudiés.

III.2. Méthodes d'étude de corrosion

III.2.1. Méthode gravimétrique

Cette méthode relativement simple, ne nécessite pas un appareillage important, mais ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Elle consiste à exposer des échantillons de surface (s) dans un milieu corrosif maintenue à température constante pendant un temps (t), et à mesurer la différence de masse Δm des échantillons avant m_i et après m_f chaque essai. La vitesse de corrosion est donnée par la relation suivante :

$$V_{corrosion} = \frac{\Delta m}{S \times t}$$

$\Delta m = m_i - m_f$: perte de masse exprimée en g

m_i : masse de l'échantillon avant l'essai en (g).

m_f : masse de l'échantillon après l'essai en (g).

S : surface de l'échantillon exposé en (cm²).

t: temps d'immersion en (heure).

III.2.2. Synthèse des nanoparticules de silice et formulation d'un revêtement époxy nanostructuré

III.2.2.1. Matériaux et réactifs

La synthèse des nanoparticules de silice a été réalisée à partir de silice commerciale et de deux réactifs chimiques, à savoir l'hydroxyde de sodium (NaOH) et l'acide chlorhydrique (HCl).

De l'eau distillée a été utilisée comme solvant pour dissolution du produit chimique (NaOH)

Tableau III.1 : présentation des solutions et leurs quantités

Réactif	Formule Chimique	Quantité utilisée	Rôle
Hydroxyde de sodium	NaOH	10 g	Préparation du milieu basique
Silice commerciale	SiO_2	8 g	Précurseur de la silice
Acide chlorhydrique	HCl	Goutte á goutte	Acidification / gélification
Eau distillée	H_2O	100 ml	Solvant



Figure III.1 : les produits utilisés

III.2.2.2. Préparation de la solution basique et dispersion de la silice :

Une solution de NaOH a été préparée par dissolution du réactif dans l'eau distillée sous agitation magnétique jusqu'à obtention d'une solution homogène.

Ensuite, une quantité déterminée de silice commerciale a été introduite progressivement dans la solution basique sous agitation continue et chauffage modéré à une température environ (80-90) °C. Ce procédé a permis une bonne dispersion de la silice dans le milieu réactionnel.



Figure III.2 : préparation des nano particules silice.

III.2.2.3. Procédé sol-gel et formation du gel de silice

Après l'obtention de la solution de silicate de sodium, celle-ci a été acidifiée progressivement par ajout goutte à goutte d'acide chlorhydrique (HCl) sous agitation constante. Le pH a été ajusté jusqu'à une valeur neutre (pH = 7), conduisant ainsi à la formation d'un gel de silice selon le procédé sol-gel.



Figure III.3 : les matériels utilisés pour la préparation de nanoparticules.

III.2.2.4. Filtration et maturation du gel

Le gel obtenu a été séparé par filtration à l'aide d'un papier filtre. Le gel a ensuite été laissé au repos pendant 24 heures afin d'éliminer l'excès de solvant et de permettre sa maturation.

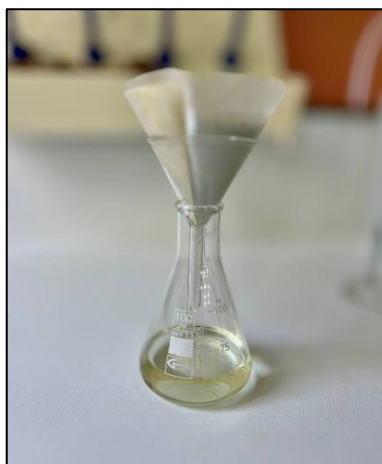


Figure III.4 : Filtration et maturation du gel

III.2.2.5. Séchage et obtention de la poudre de silice :

Le matériau récupéré a été séché dans une étuve à 100 °C pendant environ 4 heures, conduisant à la formation d'une poudre sèche.

Cette poudre a ensuite été broyée afin d'obtenir des nanoparticules de silice sous forme fine et homogène.



Figure III.5 : la poudre de silice préparée.

III.2.2.6. Préparation du revêtement époxy nanostructuré :

Un époxy commerciale a été utilisée comme matrice principale pour la formulation du revêtement.

Après la synthèse des nanoparticules de silice, celles-ci ont été incorporées dans une peinture époxy commerciale afin d'élaborer des revêtements nanostructurés.

Quatre formulations ont été préparées en maintenant une masse totale constante de 20 g pour chaque échantillon. Les concentrations massiques en nanoparticules de silice ont été fixées à 0 %, 1 %, 3 % et 5 %.



Figure III.6 : l'agitation de peinture qui contient de nanoparticule silice

Les compositions des différentes formulations sont présentées dans le Tableau

Tableau III.2 Composition des formulations du revêtement époxy nanostructuré.

Échantillon Pourcentage	Peinture	Nanoparticules de silice
0 %	20 g	0 g
1 %	19.8 g	0.2 g
3 %	19.4 g	0.6 g
5 %	19 g	1 g

Ensuite, les pièces en acier sont revêtues d'une peinture contenant un pourcentage déterminé de nanoparticule silice, conformément aux indications ci-dessus

III.2.2.7 Préparation des échantillons

- **Le polissage**

Définition : Le polissage est un procédé de finition de surface dont le but est d'améliorer l'apparence d'une pièce en la rendant lisse, éclatante et uniforme



Figure III.7 : Le polissage des aciers.



Figure III.8 : Les aciers avant polissage



Figure III.9 : Les aciers après le polissage

- **Les aciers après l'application de revêtements**

Les revêtements préparés ont ensuite été appliqués sur un matériau métallique (Acier carbone). Des disponibles au laboratoire afin d'obtenir des films homogènes destinés aux tests ultérieurs



Figure III.10 : Les aciers après l'application de revêtements

Puis, nous laissons les aciers à température ambiante pendant 24 heures, puis nous les plaçons dans une étuve pendant 2 heures à une température de 60 °C.



Figure III.11 : Étuve.

- **Les surfaces des aciers**

Les dimensions ont été mesurées à l'aide d'un pied à coulisse, Les surfaces calculées à partir de ces mesures sont présentées dans les tableaux ci-dessous.



Figure III.12 : pied à coulisse

Pour calculer la surface, nous appliquons la formule suivante :

$$S = [(l \times a) \times 2] + [(l \times e) \times 2] + [(a \times e) \times 2]$$

II.3. La préparation des solutions

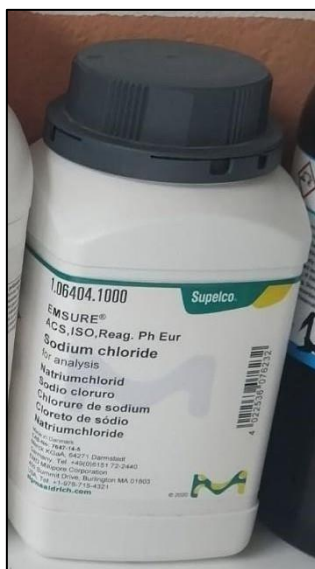


Figure III.13 : solution mère (NaCl).

II.3.2. la solution H₂SO₄

Tableau III.3 : Volume de chaque concentration.

Concentration (%)	1%	3%	5%
Volume (ml)	2.83	8.56	14.44

En utilisant une pipette graduée de 10 ml pour prélever le volume d'acide sulfurique, puis on le place dans une fiole jaugée de 500ml et complète le volume restant par l'eau distillée jusqu'au le tré de jauge.



Figure III.14 : préparation de l'acide sulfurique.

II.3.3. Tests température

- Les essais ont été réalisés dans un bain-marie à 30 °C, 60 °C et 90 °C.
- Les échantillons d'acier ont été immergés dans les solutions



Figure III.15 : bain-marie

III.4. Résultat et discussion

La vitesse de corrosion (V_c) a été déterminée selon la relation suivante :

$$V_{\text{corrosion}} = \frac{\Delta m \text{ (g)}}{S(\text{cm}^2) \times t(\text{h})}$$

III.4.1. L'émersion dans NaCl pour 3,5%

Tableau III.4: Données de perte de masse et vitesse de corrosion des aciers immergés dans la solution de NaCl à 3,5 %.

Échantillon01 : (0% nanoparticule silice)					
t(h)	m ₀ (g)	m ₁ (g)	Δm(g)	S (cm²)	V corrosion ×10 ^{- 5} (g/cm².h)
1	9.5020	9.5020	0.0000	8.17	0
2		9.5015	0.0005		2.9835
3		9.5013	0.00074		3.0191
4		9.5009	0.0011		3.3659
5		9.5004	0.00167		4.0880
24		9.4934	0.0086		4.4030
48		9.4842	0.0178		4.5317
72		9.4594	0.0426		7.2419
96		9.3582	0.1438		18.3557
120		9.2189	0.2831		28.8862
144		9.0955	0.4065		34.5777
168		9.0259	0.4761		34.6797
Échantillon02 : (1% nanoparticule silice)					
t(h)	m ₀ (g)	m ₁ (g)	Δm (g)	S (cm²)	V corrosion ×10 ^{- 5} (g/cm².h)
1	12.2640	12.2580	0.00016	10.015	1.5976
2		12.2560	0.00047		2.3734
3		12.2398	0.00104		3.4605
4		12.2383	0.00154		3.8442
5		12.2341	0.00213		4.2536
24		12.2336	0.01119		4.6540

48		12.2297	0.02462		5.1213
72		12.2295	0.04923		6.8257
96		12.2269	0.16353		17.00
120		12.2244	0.24960		20.77
144		12.2241	0.31261		21.68
168		12.2212	0.37272		22.16
Échantillon03 : (3% nanoparticule silice)					
t(h)	m ₀ (g)	m ₁ (g)	Δm (g)	S (cm ²)	V corrosion ×10 ^{- 5} (g/cm ² .h)
1	15.3400	15.3400	0.0000	12.44	0
2		15.3398	0.0002		1.1443
3		15.3396	0.0004		1.1525
4		15.3394	0.0006		1.3149
5		15.3392	0.0008		1.3996
24		15.3348	0.0052		1.7641
48		15.3280	0.0120		2.0096
72		15.3070	0.03299		3.6841
96		15.2440	0.0960		8.0386
120		15.1800	0.1600		10.7180
144		15.0751	0.2649		14.7910
168		14,9576	0.3824		18.2878
Échantillon04 : (5% nanoparticule silice)					
t(h)	m ₀ (g)	m ₁ (g)	Δm(g)	S (cm ²)	V corrosion ×10 ^{- 5}
1		15.9478	0.0002		1.58228
2		15.9476	0.0004		1.58228

3	15.9480	15.9470	0.001	12.64	2.63713
4		15.9465	0.0015		2.96677
5		15.9456	0.0024		3.79747
24		15.9264	0.0216		7.12025
48		15.8952	0.0528		8.70253
72		15.8472	0.1008		11.0759
96		15.8136	0.1344		11.0759
120		15.612	0.336		22.1519
144		15.256	0.692		38.0186
168		14.8989	1.0491		49.4038

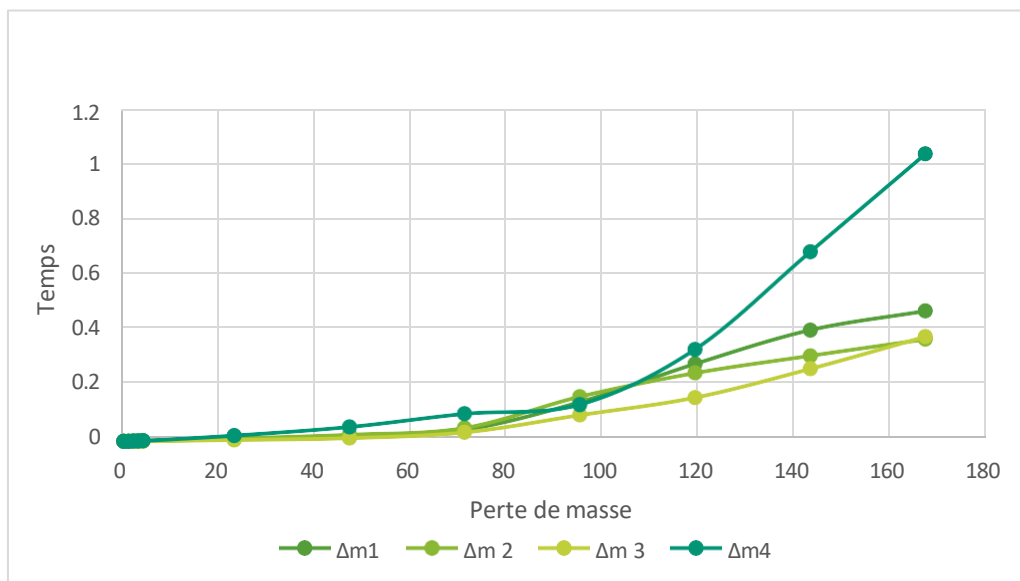


Figure III.16: L'évolution de la perte de masse en fonction de temps d'immersion dans la solution NaCl de concentration 3.5% pour les quatre aciers.

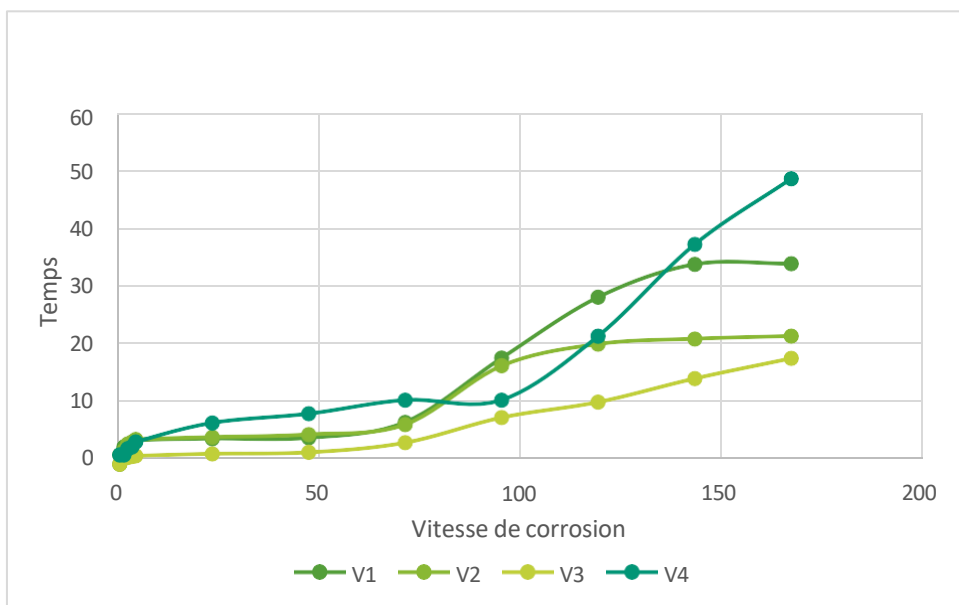


Figure III.17 : L'évolution de la vitesse de corrosion en fonction de temps d'immersion dans la solution NaCl de concentration 3.5% pour les quatre aciers.

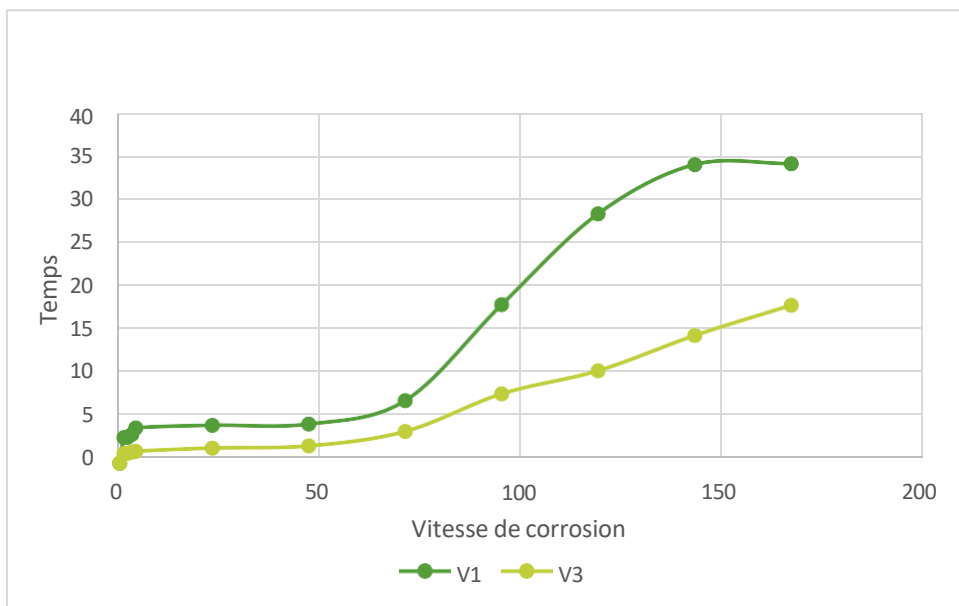


Figure III.18 : L'évolution de la vitesse de corrosion en fonction de temps d'immersion dans la solution NaCl de concentration 3.5% pour les aciers 1 et 3.

Discussion

On observe que la perte de masse augmente progressivement avec le temps d'immersion pour les quatre aciers. L' échantillon 03 présente les plus faibles valeurs de perte de masse, tandis que l' échantillon 04 enregistre les valeurs les plus élevées à la fin de l'essai.

Et La vitesse de corrosion augmente progressivement avec le temps d'immersion pour tous les échantillons, en raison de la pénétration des ions chlorure (Cl^-) à travers le revêtement. Cependant, les performances des revêtements diffèrent selon la teneur en nanoparticules de silice.

Échantillon 01 (0 % de silice) présente la vitesse de corrosion la plus élevée parmi les échantillons protégés, car l'absence de silice limite l'effet barrière du revêtement.

Échantillon 02 (1 % de silice) la corrosion diminue légèrement grâce à l'amélioration de la compacité du film protecteur.

Échantillon (3 % de silice) montre la meilleure résistance à la corrosion. Cette teneur optimale en silice améliore l'adhérence du revêtement et réduit la diffusion des ions chlorure.

Échantillon 5 % de silice) la vitesse de corrosion augmente fortement. L'excès de silice entraîne une agglomération des nanoparticules, provoquant des défauts et un décollement partiel du revêtement, ce qui facilite l'attaque corrosive.

Conclusion de milieu salin (solution de NaCl à 3,5 %)

Les résultats obtenus en milieu NaCl à 3,5 % montrent que la **valeur optimale est de 3 % de nanoparticules de silice**. En effet, cet échantillon présente les plus faibles pertes de masse et les vitesses de corrosion les plus faibles. Cette amélioration est due à la formation d'un revêtement plus compact et plus homogène, limitant la pénétration des ions chlorure (Cl^-). En revanche, une teneur de 5 % en silice provoque une agglomération des nanoparticules et un décollement partiel du revêtement, ce qui réduit son efficacité protectrice.

III.4.2. L'émersion dans H₂SO₄ (Acide sulfurique)

III.4.2.1. L'émersion dans H₂SO₄ Pour 1%

Tableau III.5: Données de perte de masse et vitesse de corrosion des aciers immergés dans la solution H₂SO₄ à 1 %.

Échantillon01					
t(h)	m ₀ (g)	m ₁ (g)	Δm (g)	S (cm ²)	V corrosion (1) ×10 ^{- 5} (g/cm ² .h)
1	9.4784	9.4781	0.00029	8.10	3.580
2		9.4778	0.0006		3.7037
3		9,4775	0.0009		3.7037
4		9,4772	0.0012		3.7076
5		9.4766	0.0018		4.444
6		9.4755	0.0029		5.9670
24		9.4612	0.0172		8.8734
48		9.4359	0.0425		10.9311
72		9.3934	0.0850		14.5747
Échantillon02					
t(h)	m ₀ (g)	m ₁ (g)	Δm (g)	S (cm ²)	V corrosion (2) ×10 ^{- 5} (g/cm ² .h)
1	12.3435	12.3431	0.00032	10	3.2
2		12.3428	0.0007		3,7
3		12.3421	0.0014		4.6667

4		12.3414	0.0021		5.25
5		12.3406	0.0029		5.8
6		12.3395	0.004		6.6667
24		12.3246	0.0186		7.75
48		12.3031	0.0404		8.4167
72		12.2656	0.0779		10.82
Échantillon03					
t(h)	m ₀ (g)	m ₁ (g)	Δm (g)	S (cm ²)	V corrosion (3) ×10 ^{- 5} (g/cm ² .h)
1	15.3522	15.3522	0	12.23	0
2		15.3520	0.0002		0.8177
3		15.3518	0.0004		1.09
4		15.3514	0.0008		1.6354
5		15.3509	0.0013		2.1260
6		15.3501	0.0021		2.8618
24		15.3409	0.0113		3.8498
48		15.3282	0.024		4.0883
72		15.2737	0.0785		8,9148
Échantillon04					
t(h)	m ₀ (g)	m ₁ (g)	Δm(g)	S (cm ²)	V corrosion (4) ×10 ^{- 5} (g/cm ² .h)
1	15.9524	15.9522	0.0002	12.5	1.6
2		15.9517	0.0005		2
3		15.9511	0.00085		2.2667

4		15.9506	0.0012		2.4
5		15.9490	0.002		3.2
6		15.9485	0.0042		5.6
24		15.9456	0.0192		6.4
48		15.9412	0.0752		12.53
72		15.8187	0.1337		14,855

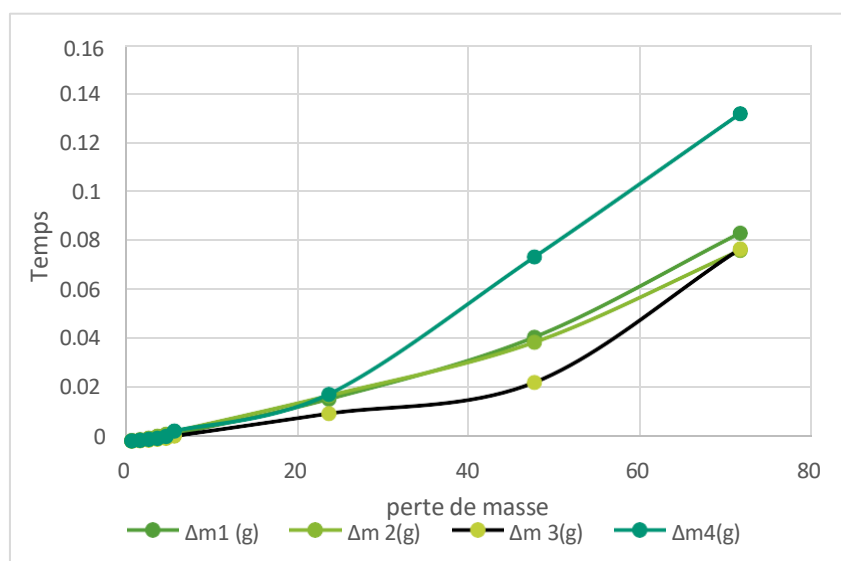


Figure III.19: L'évolution de la perte de masse en fonction de temps d'immersion dans la solution H_2SO_4 de concentration 1% pour les quatre aciers.

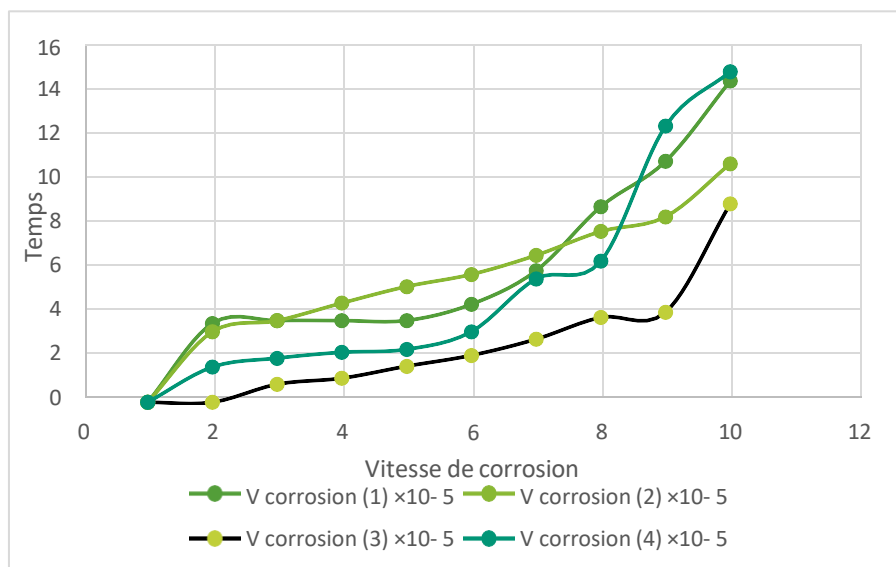


Figure III.20: L'évolution de la vitesse de corrosion en fonction de temps d'immersion dans la solution H_2SO_4 des concentrations 1% pour les quatre aciers.

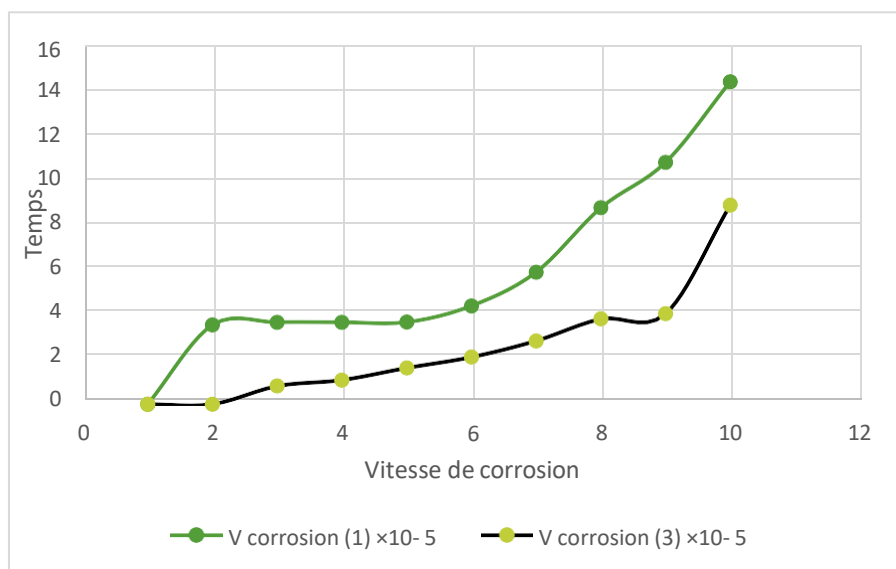


Figure III.21: L'évolution de la vitesse de corrosion en fonction de temps d'immersion dans la solution H_2SO_4 des concentrations 1% pour les aciers 01 et 03.

Discussion

La perte de masse augmente progressivement pour toutes les éprouvettes, mais elle demeure plus faible pour l'échantillon 03.

La corrosion augmente avec le temps d'exposition sous l'effet de l'acidité du milieu.

L'échantillon 03 (3 % de silice) présente les valeurs de corrosion les plus faibles, indiquant une excellente stabilité du revêtement.

Les échantillons 01 et 02 montrent une protection intermédiaire.

Échantillon 04 (5 % de silice) perd une partie de son efficacité protectrice à cause de la surcharge en silice, qui fragilise la structure du revêtement.

Interprétation

L'acidité du milieu accélère les réactions électrochimiques, mais la présence de 3 % de silice ralentit efficacement ce phénomène

III.4.2.2 : L'émersion dans H₂SO₄ Pour 3%

Tableau III.6 : Données de perte de masse et vitesse de corrosion des aciers immergés dans la solution de H₂SO₄ à 3%.

Échantillon01					
t(h)	m ₀ (g)	m ₁ (g)	Δm (g)	S (cm²)	V corrosion (1) ×10 ^{- 5} (g/cm².h)
1	9.3556	9.3541	0.0015	8.10	18.5185
2		9.351	0.0046		28.3950
3		9.347	0.0086		35.391
4		9.3374	0.0182		56.1728
5		9.232	0.0236		58.271
6		9.3244	0.0312		64.1976
24		9.2138	0.1418		72.9423
48		9.0113	0.3443		88.5545
72		8.7102	0.6454		110.665
Échantillon02					

t(h)	m ₀ (g)	m ₁ (g)	Δm (g)	S (cm²)	V corrosion (1) ×10 ^{- 5} (g/cm².h)
1	12.2473	12.2456	0.0017	10	17
2		12.2421	0.0052		26
3		12.2372	0.0101		33.67
4		12.2308	0.0165		41.25
5		12.2225	0.0248		49.6
6		12.2146	0.0327		54.5
24		12.1058	0.1415		58.96
48		11.9297	0.3176		66.167
72		11.7082	0.5391		74.875
Échantillon03					
t(h)	m ₀ (g)	m ₁ (g)	Δm (g)	S (cm²)	V corrosion (1) ×10 ^{- 5} (g/cm².h)
1	15.2322	15.2306	0.0016	12.23	13.082
2		15.2280	0.0042		17.171
3		15.2243	0.0079		21.532
4		15.2181	0.0141		28.822
5		15.2122	0.02		32.7065
6		15.2064	0.0258		35.1594
24		15.1042	0.128		43.6086
48		15.0522	0.22		44.6306
72		14.7552	0.477		54.1700
Échantillon04					

t(h)	m ₀ (g)	m ₁ (g)	Δm (g)	S (cm ²)	V corrosion (1) ×10 ⁻⁵ (g/cm ² .h)
1	15.7945	15.7924	0.0021	12.5	16.8
2		15.7854	0.0091		36.4
3		15.7774	0.0171		45.6
4		15.7664	0.0281		56.2
5		15.7521	0.0424		67.84
6		15.7353	0.0592		78.93
24		15.5363	0.2582		86.067
48		15.2098	0.5847		97.45
72		14.6645	1.13		125.556

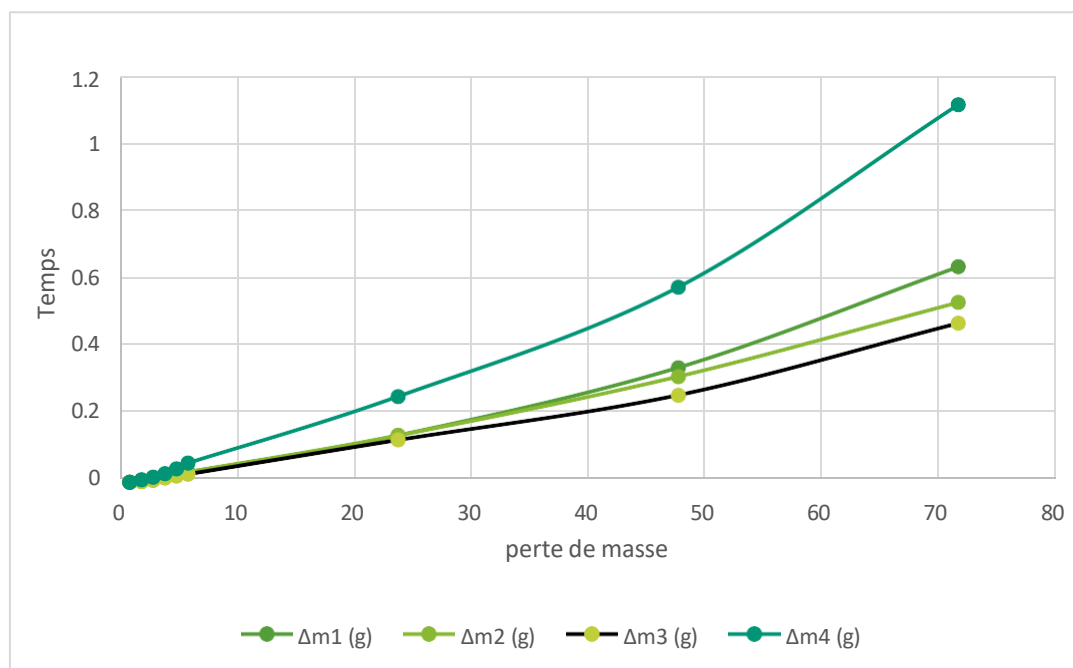


Figure III.22: L'évolution de la perte de masse en fonction de temps d'immersion dans la solution H₂SO₄ de concentration 3% pour les quatre aciers.

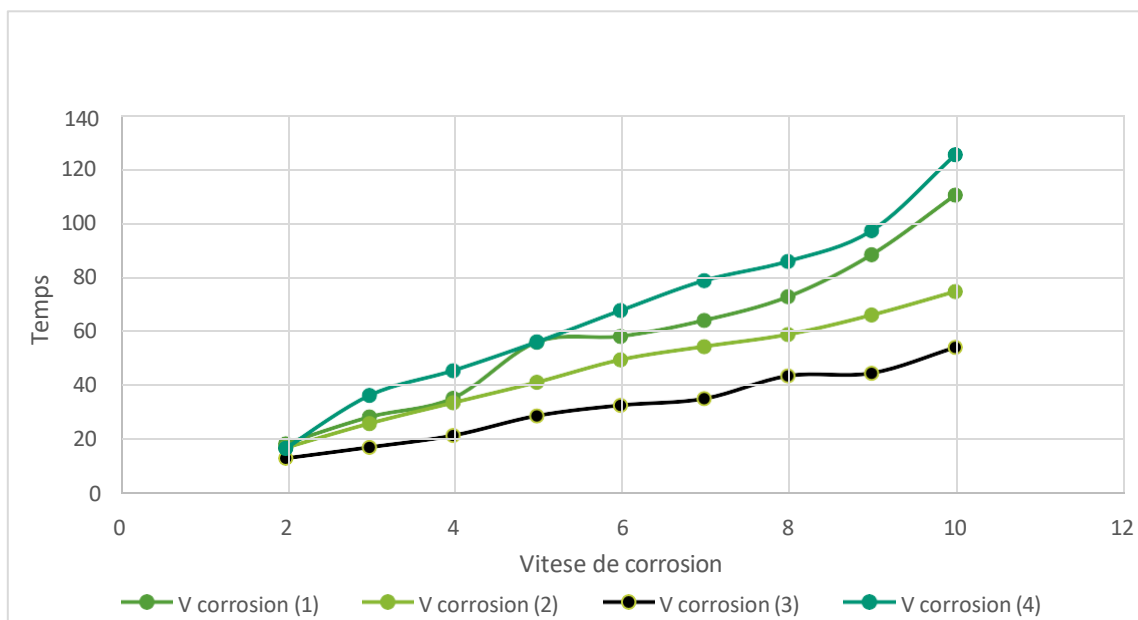


Figure III.23: L'évolution de la vitesse de corrosion en fonction de temps d'immersion dans la solution H_2SO_4 des concentrations 3% pour les quatre aciers.

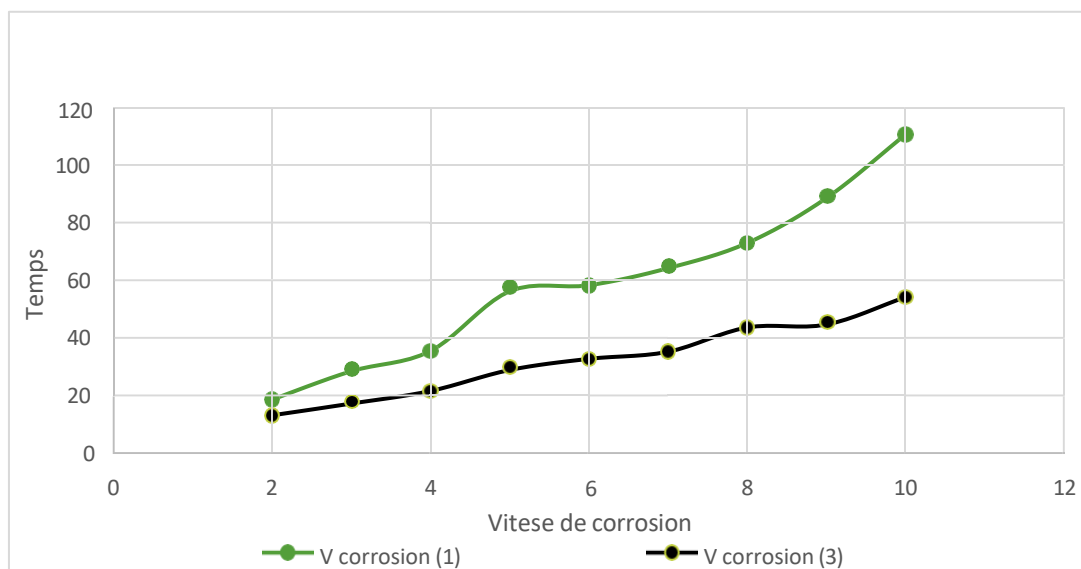


Figure III.24: L'évolution de la vitesse de corrosion en fonction de temps d'immersion dans la solution H_2SO_4 des concentrations 3% pour les aciers 01 et 03.

Discussion

L'augmentation de la concentration en acide entraîne une augmentation importante de la perte de masse

Et L'augmentation de la concentration acide accentue l'attaque du métal.

Les vitesses de corrosion augmentent pour tous les échantillons.

Échantillon 03 conserve la meilleure résistance grâce à la formation d'une barrière protectrice plus homogène.

Échantillon 04 présente une dégradation importante du revêtement liée à l'excès de silice.

Échantillon 01 reste le plus vulnérable en raison de l'absence de renforcement par les nanoparticules.

Donc, Échantillon 03 demeure le plus résistant dans H_2SO_4 à 3 %.

III.4.2.3 : L'émersion dans H_2SO_4 Pour 5%

Tableau III.7 : Données de perte de masse et vitesse de corrosion des aciers immergés dans la solution de H_2SO_4 à 5 %.

Échantillon01					
t(h)	m_0 (g)	m_1 (g)	Δm (g)	S (cm ²)	V corrosion (1) $\times 10^{-5}$ (g/cm ² .h)
1	8.6945	8.6913	0.0032	8.10	39.5061
2		8.6873	0.0072		44.444
3		8.6791	0.0154		63.3744
4		8.6714	0.0231		71.2962
5		8.6623	0.0322		79.5061
6		8.6523	0.0422		86.8321
24		8.5165	0.1780		91.5637
48		8.2729	0.4216		108.4362
72		7.9013	0.7932		136.008

Échantillon02					
t(h)	m ₀ (g)	m ₁ (g)	Δm (g)	S (cm²)	V corrosion (2) ×10 ^{- 5} (g/cm².h)
1	11.6897	11.6864	0.0033	10	33
2		11.6826	0.0071		35.5
3		11.6785	0.0112		37.333
4		11.6728	0.0169		42,25
5		11.6613	0.0284		56.8
6		11.6532	0.0365		60.833
24		11.5372	0.1525		63.542
48		11.3145	0.3752		78.1667
72		10.9997	0.690		95.833
Échantillon03					
t(h)	m ₀ (g)	m ₁ (g)	Δm (g)	S (cm²)	V corrosion (3) ×10 ^{- 5} (g/cm².h)
1	14.7356	14.7336	0.002	12.23	16.3532
2		14.7314	0.0042		17.1709
3		14.7286	0.007		19.0788
4		14.7258	0.0098		20.0327
5		14.7226	0.0130		21.1039
6		14.718	0.0176		23.8095
24		14.6399	0.0957		32.3660
48		14.4356	0.3000		48.5321
72		14.1626	0.573		64.5968

Échantillon04					
t(h)	m ₀ (g)	m ₁ (g)	Δm (g)	S (cm ²)	V corrosion (4) ×10 ⁻⁵ (g/cm ² .h)
1	14.6472	14.643	0.0042	12.5	33.6
2		14,6347	0.0125		50
3		14.6214	0.0258		68.8
4		14.603	0.0442		88.4
5		14.5818	0.0654		104.64
6		14.5208	0.1264		168.53
24		14.0824	0.5648		188.26
48		13.4719	1.1753		195.8833
72		12.7722	1.8750		208.333

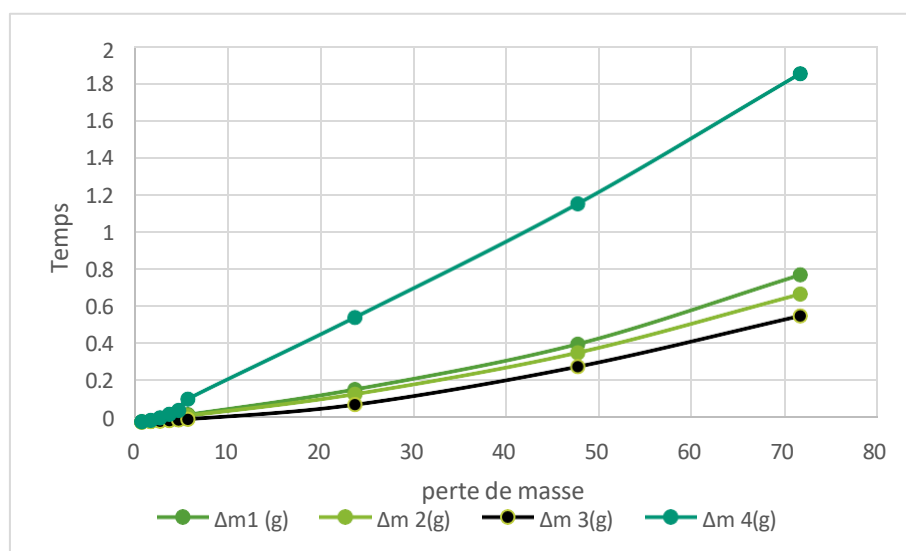


Figure III.25: L'évolution de la vitesse de corrosion en fonction de temps d'immersion dans la solution H₂SO₄ des concentrations 5% pour les quatre aciers

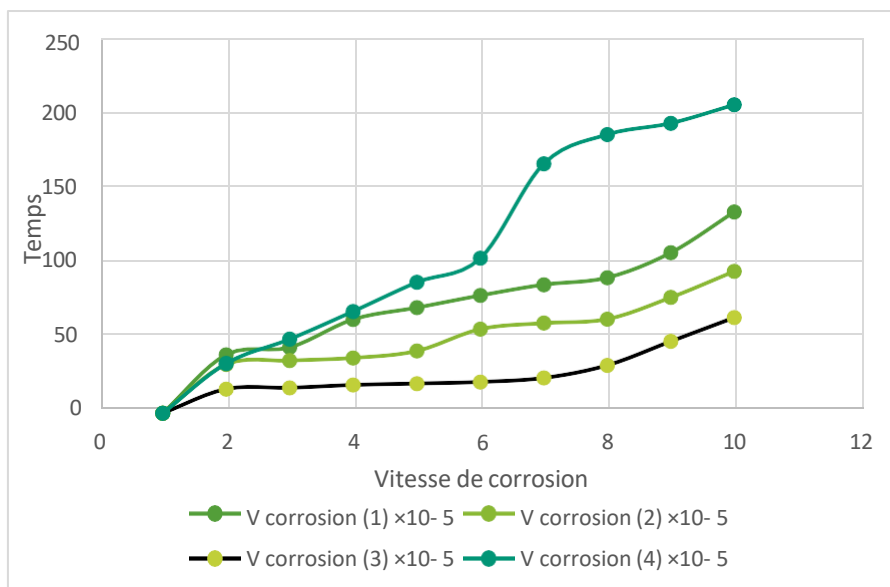


Figure III.26: L'évolution de la vitesse de corrosion en fonction de temps d'immersion dans la solution H_2SO_4 des concentrations 5% pour les quatre aciers

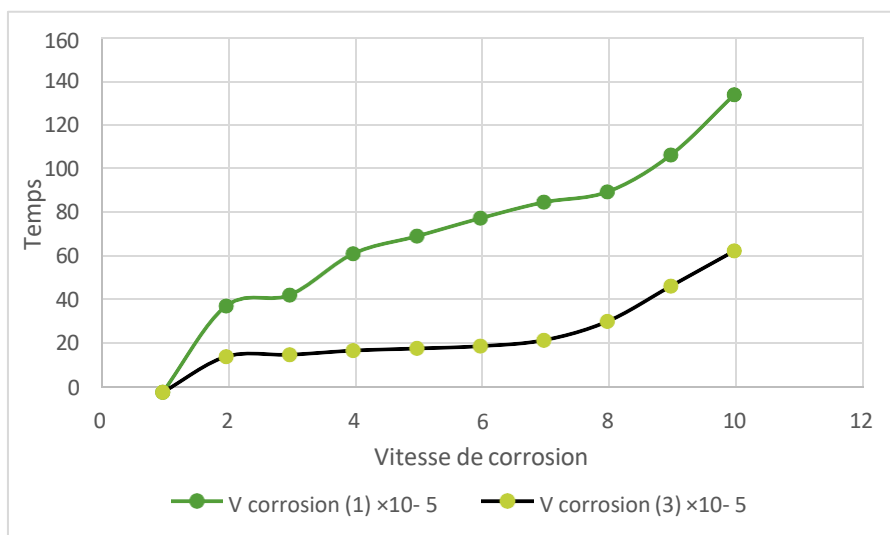


Figure III.27 : L'évolution de la vitesse de corrosion en fonction de temps d'immersion dans la solution H_2SO_4 des concentrations 5% pour les aciers 01 et 03

Discussion

La perte de masse atteint ses valeurs les plus élevées, particulièrement pour l'acier
4

Cette concentration représente le milieu le plus agressif.

Toutes les vitesses de corrosion augmentent considérablement.

Malgré l'agressivité du milieu, l'échantillon 03 demeure le plus résistant.

L'échantillon 04 présente les vitesses de corrosion les plus élevées à cause du décollement du revêtement induit par la forte teneur en silice.

Les échantillons 01 et 02 subissent une attaque importante, mais restent moins dégradés que l'échantillon 04.

Ainsi, le revêtement contenant 5 % de silice perd son efficacité dans les conditions fortement agressives.

Conclusion de milieu acide (solution de H_2SO_4)

Les essais réalisés dans les solutions d' H_2SO_4 montrent que l'augmentation de la concentration acide accroît l'agressivité du milieu et accélère la corrosion. Malgré cela, l'échantillon contenant 3 % de silice conserve les meilleures performances anticorrosion dans toutes les concentrations étudiées. Cette teneur optimale permet d'obtenir une couche protectrice homogène qui limite l'attaque acide. À l'inverse, la teneur de 5 % entraîne une détérioration des propriétés du revêtement à cause de l'agglomération des particules de silice.

Valeur optimale : 3 % de silice, Parce qu'elle offre la meilleure résistance aux milieux acides grâce à une meilleure cohésion du revêtement.

III.4.2.4 Les tests de température

Tableau III.8 : l'émersion dans bain marie à Température 30 C°

Échantillon01					
t(h)	m_0 (g)	m_1 (g)	Δm (g)	S (cm ²)	V corrosion (1) $\times 10^{-5}$

					(g/cm².h)
1	9.3002	9.3002	0	9.643288	0
2		9.2999	0.0003		1.5554
3		9.2997	0.0005		1.7283
4		9.2995	0.0007		1.8147
5		9.2993	0.0009		1.8666
6		9.2991	0.0011		1.9011
Échantillon02					
t(h)	m ₀ (g)	m ₁ (g)	Δm (g)	S (cm²)	V corrosion (1) ×10 ^{- 5} (g/cm².h)
1	12.0397	12.0397	0	10.63732	0
2		12.0397	0		0
3		12.0395	0.0002		0.6267
4		12.0392	0.0005		1.1751
5		12.039	0.0007		1.3161
6		12.0387	0.001		1.5668
Échantillon03					
t(h)	m ₀ (g)	m ₁ (g)	Δm (g)	S (cm²)	V corrosion (1) ×10 ^{- 5} (g/cm².h)
1	15.0159	15.0159	0	11.767476	0
2		15.0159	0		0
3		15.0159	0		0
4		15.0158	0.0004		0.2124
5		15.0158	0.0004		0.2699

6		15.0157	0.0002		0.3283
Échantillon04					
t(h)	m ₀ (g)	m ₁ (g)	Δm (g)	S (cm ²)	V corrosion (1) ×10 ⁻⁵ (g/cm ² .h)
1	15.6529	15.6529	0	14.98609	0
2		15.6529	0		0
3		15.6529	0		0
4		15.6528	0.0001		0.1668
5		15.6526	0.0003		0.3336
6		15.6526	0.0003		0.3336

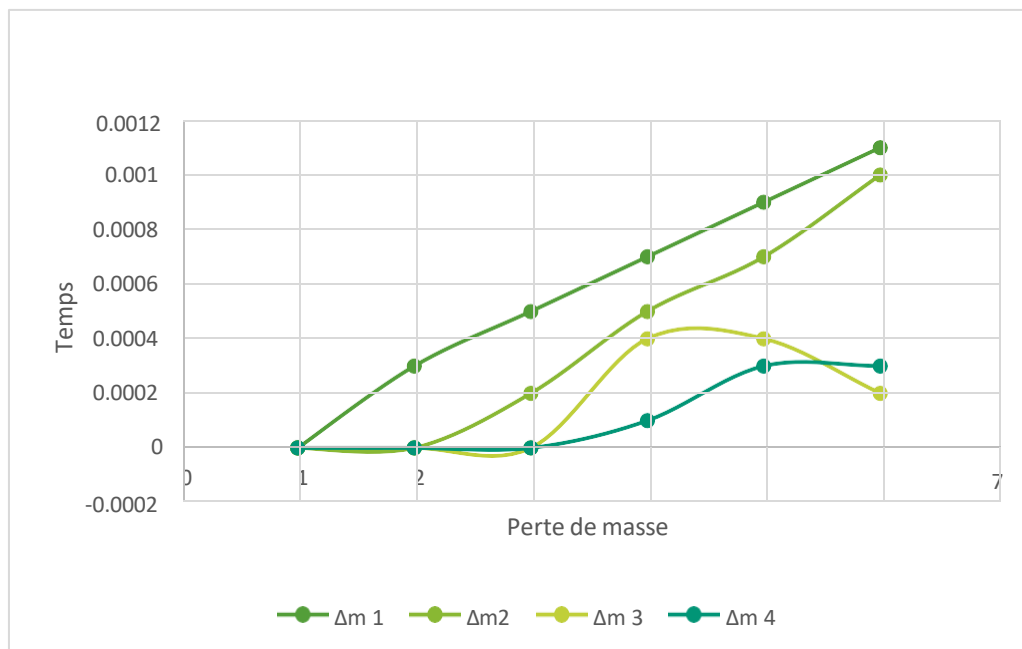


Figure III.28 : L'évolution de la perte de masse en fonction de temps d'immersion dans bain marie pour les quatre aciers à température 30 C°

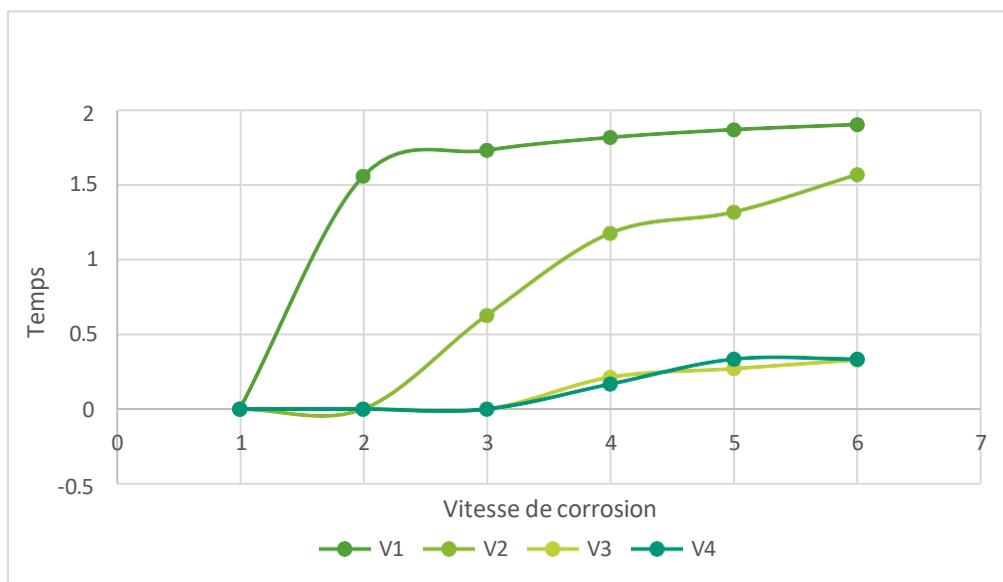


Figure III.29: L'évolution de la vitesse de corrosion en fonction de temps d'immersion dans bain marie pour les quatre aciers à température 30 C°

Discussion : Les pertes de masse et la vitesse de corrosion restent faibles pour tous les échantillons. L'augmentation de la teneur en silice améliore la stabilité du revêtement, et l'échantillon contenant 5 % de silice présente les meilleures performances.

Et par informations la faible température limite la cinétique des réactions de corrosion

III.4.2.5 : l'émersion dans bain marie à Température 60 C°

Tableau III.9 : L'émersion dans bain marie à Température 60 C°

Échantillon01					
t(h)	m ₀ (g)	m ₁ (g)	Δm (g)	S (cm ²)	V corrosion (1) ×10 ⁻⁵ (g/cm ² .h)
1		9.2992	0.0003		3.111
2		9.2987	0.0008		4.148

3	9.2989	9.298	0.0015	9.643288	5.185
4		9.2973	0.0022		5.7034
5		9.2964	0.0031		6.4293
6		9.2952	0.0043		7.4318
Échantillon02					
t(h)	m ₀ (g)	m ₁ (g)	Δm (g)	S (cm ²)	V corrosion (1) ×10 ^{- 5} (g/cm ² .h)
1	12.0388	12.039	0.0002	10.63732	1.8802
2		12.0387	0.0005		2.3502
3		12.0383	0.0009		2.8203
4		12.0379	0.0013		3.0553
5		12.0373	0.0019		3.5723
6		12.0367	0.0025		3.917
Échantillon03					
t(h)	m ₀ (g)	m ₁ (g)	Δm (g)	S (cm ²)	V corrosion (1) ×10 ^{- 5} (g/cm ² .h)
1	15.0154	15.0156	0.0002	11.767476	1.6996
2		15.0153	0.0005		1.6996
3		15.015	0.0008		1.6996
4		15.0146	0.0012		1.91205
5		15.0142	0.0016		2.20948
6		15.0137	0.0021		2.5494
Échantillon04					
t(h)	m ₀ (g)	m ₁ (g)	Δm (g)	S (cm ²)	V corrosion

					(1) $\times 10^{-5}$ (g/cm ² .h)
1		15.6518	0.0002	14.98609	1.3346
2		15.6516	0.0004		1.3346
3		15.6514	0.0006		1.3346
4		15.6511	0.0009		1.5014
5		15.6507	0.0013		1.7349
6		15.6502	0.0018		2.0019

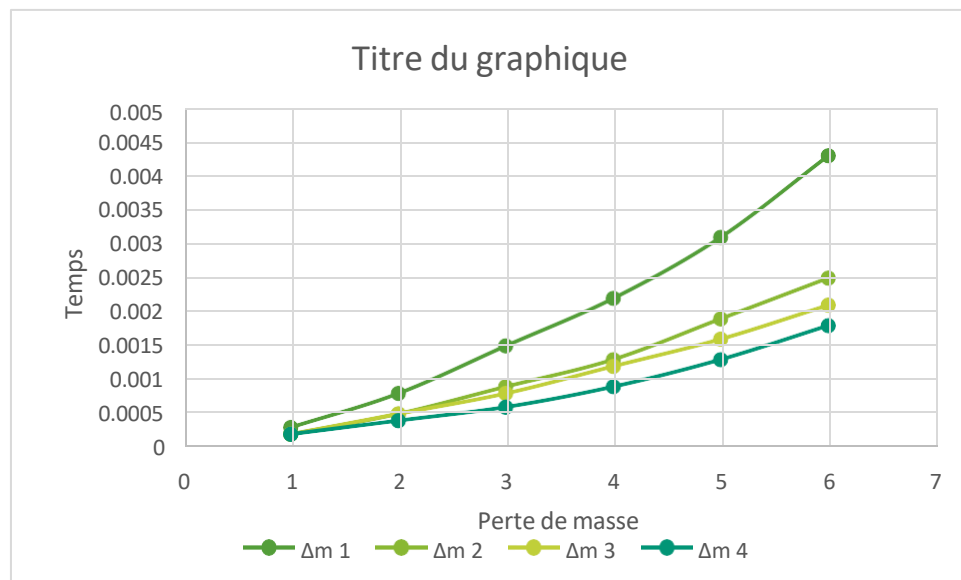


Figure III.30: L'évolution de la perte de masse en fonction de temps d'immersion dans bain marie pour les quatre aciers à température 60 C°

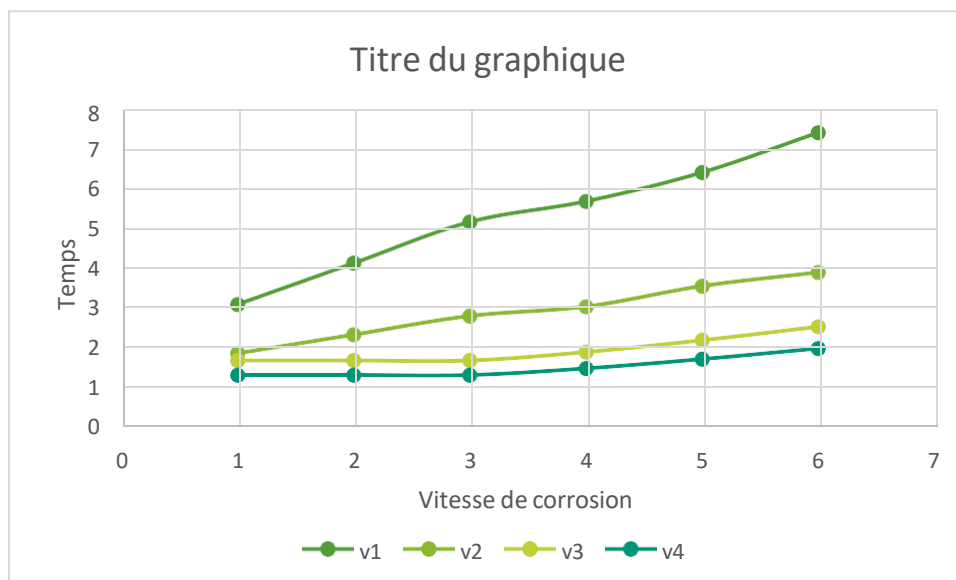


Figure III.31 : L'évolution de la vitesse de corrosion en fonction de temps d'immersion dans bain marie pour les quatre aciers à température 60 C°

Discussion L'élévation de la température accélère les réactions électrochimiques.

Les vitesses de corrosion augmentent dans tous les aciers.

Les échantillons contenant de la silice conservent une meilleure résistance que l'échantillon 01.

Échantillon 04 reste le plus performant, indiquant que le revêtement résiste encore aux contraintes thermiques à cette température.

III.4.2.6 : l'émersion dans bain marie à Température 90 C°

Tableau III.10: l'émersion dans bain marie à Température 90 C°

Échantillon01					
t(h)	m ₀ (g)	m ₁ (g)	Δm (g)	S (cm ²)	V corrosion (1) ×10 ⁻⁵ (g/cm ² .h)
1		9.2945	0.0008		8.2959

2	9.2937	9.2932	0.0021	9.643288	10.888
3		9.2913	0.004		13.827
4		9.2889	0.0064		16.592
5		9.288	0.0073		15.14
6		9.285	0.0103		17.802
Échantillon02					
t(h)	m ₀ (g)	m ₁ (g)	Δm (g)	S (cm ²)	V corrosion (1) ×10 ^{- 5} (g/cm ² .h)
1	15.0353	15.036	0.0007	10.63732	6.5806
2		15.0353	0.0014		6.5806
3		15.0345	0.0022		6.894
4		15.0332	0.0035		8.2258
5		15.0313	0.0054		10.153
6		15.0293	0.0074		11.594
Échantillon03					
t(h)	m ₀ (g)	m ₁ (g)	Δm (g)	S (cm ²)	V corrosion (1) ×10 ^{- 5} (g/cm ² .h)
1	15.0125	15.0131	0.0006	11.767476	5.0988
2		15.0124	0.0013		5.5237
3		15.0117	0.002		5.66533
4		15.0105	0.0032		6.7984
5		15.0087	0.005		8.498
6		15.0069	0.0068		9.63107
Échantillon04					

t(h)	m ₀ (g)	m ₁ (g)	Δm (g)	S (cm ²)	V corrosion (1) ×10 ⁻⁵ (g/cm ² .h)
1		15.6494	0.0008	14.98609	5.3383
2		15.6488	0.001368		4.671
3		15.6478	0.0024		5.3383
4		15.6467	0.003499		5.8387
5		15.6448	0.0054		7.2067
6		15.6433	0.0069		7.6738

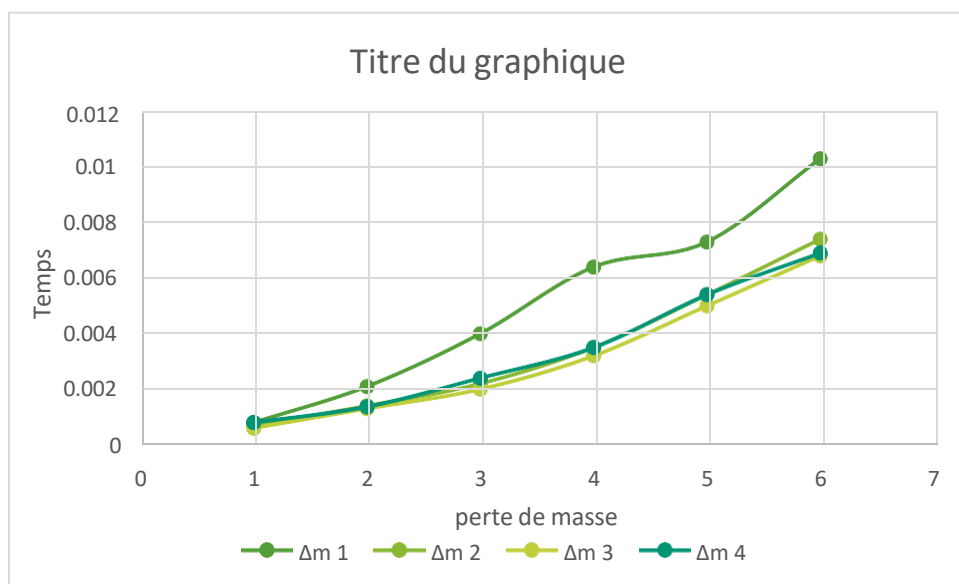


Figure III.32: L'évolution de la perte de masse en fonction de temps d'immersion dans bain marie pour les quatre aciers à température 90 C°

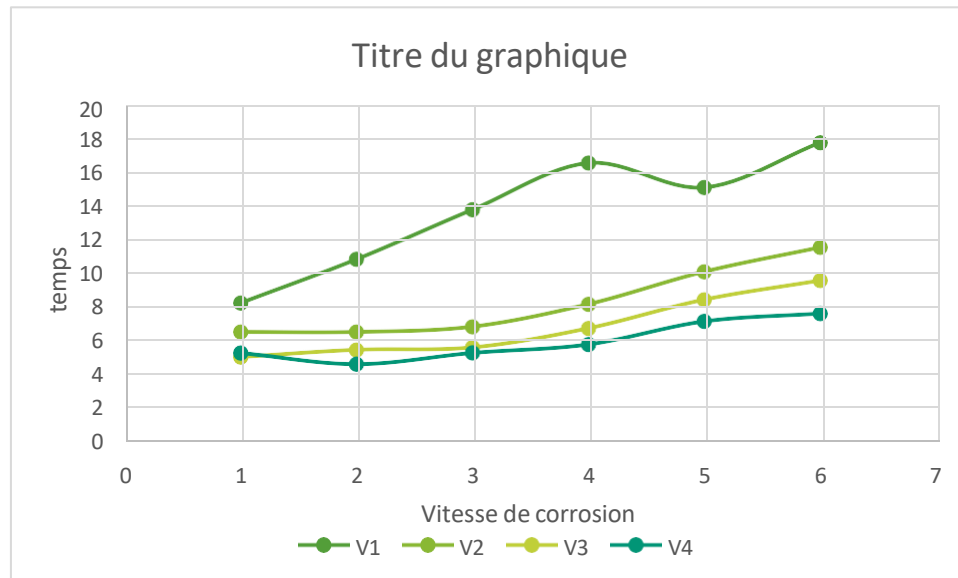


Figure III.33 : L'évolution de la vitesse de corrosion en fonction de temps d'immersion dans bain marie pour les quatre aciers à température 90 °C

Discussion :

À 90 °C, la corrosion devient plus importante.

L'augmentation de température favorise la diffusion des espèces corrosives et accélère les réactions d'oxydoréduction.

Les échantillons enrichis en silice présentent toujours une meilleure résistance que l'acier non modifié.

04 conserve la vitesse de corrosion la plus faible, montrant qu'en milieu thermique, la forte teneur en silice améliore la stabilité thermique du revêtement.

Échantillon 01 enregistre les vitesses de corrosion les plus élevées.

Conclusion de milieu thermique

Les essais thermiques montrent que l'augmentation de la température favorise les réactions électrochimiques et augmente les vitesses de corrosion. Toutefois, le revêtement contenant **5 % de silice** présente les meilleures performances aux différentes températures étudiées, la présence d'une quantité plus importante de silice améliore la stabilité thermique du revêtement et lui permet de mieux résister aux contraintes liées à l'élévation de la température.

Valeur optimale : 5 % de silice, Parce qu'elle améliore la stabilité thermique du revêtement et réduit la vitesse de corrosion à haute température.

Conclusion :

D'après l'ensemble des résultats obtenus, il apparaît que l'efficacité du revêtement dépend du milieu d'exposition. Dans les milieux corrosifs chimiques (NaCl et H₂SO₄), la **teneur optimale est de 3% de nanoparticules de silice**, car elle garantit la meilleure protection contre la corrosion grâce à la formation d'une barrière compacte et homogène. En revanche, dans les essais de température, la **teneur optimale est de 5 %**, puisqu'elle confère au revêtement une meilleure stabilité thermique. Ainsi, le choix de la teneur en silice doit être adapté aux conditions de service : **3 % pour les milieux corrosifs et 5 % pour les environnements à température élevée.**

Conclusion générale

Au terme de ce travail, nous avons étudié l'influence de l'incorporation de différentes teneurs en nanoparticules de silice dans un revêtement époxydique appliqué sur l'acier au carbone. L'objectif principal était d'évaluer les performances anticorrosion de ces revêtements dans différents milieux agressifs : des solutions d'acide sulfurique (H_2SO_4) de différentes concentrations, une solution saline de chlorure de sodium (NaCl à 3.5 %) ainsi qu'un essai de stabilité en bain-marie à des températures 30 °, 60° et 90°. L'évaluation des performances a été réalisée par la méthode gravimétrique, basée sur la mesure de la perte de masse et le calcul de la vitesse de corrosion des échantillons au cours du temps. Cette approche a permis de comparer l'efficacité protectrice des différentes formulations élaborées.

Les résultats obtenus ont montré que l'ajout de nanoparticules de silice améliore considérablement les propriétés anticorrosion du revêtement époxydique. Cependant, cette amélioration dépend fortement de la teneur en nanoparticules incorporée. Les essais réalisés dans les milieux acide et salin ont révélé que l'échantillon 3 présente les meilleures performances anticorrosion, caractérisées par les plus faibles pertes de masse et les vitesses de corrosion les plus faibles. Cette formulation assure une protection efficace de l'acier au carbone grâce à une meilleure barrière contre la pénétration des espèces corrosives.

Concernant l'essai de résistance en bain-marie, les résultats ont montré que l'échantillon 4 possède la meilleure stabilité et la meilleure tenue du revêtement face à l'action prolongée de l'eau chaude, traduisant une bonne cohésion du film protecteur et une meilleure résistance au vieillissement.

Par ailleurs, l'augmentation de la concentration des agents corrosifs entraîne une augmentation de la vitesse de corrosion pour l'ensemble des échantillons. Néanmoins, les revêtements contenant des nanoparticules de silice ont conservé une meilleure résistance à la dégradation comparativement aux formulations moins performantes.

Cette étude confirme l'intérêt de l'utilisation des nanoparticules de silice comme

charge de renforcement dans les revêtements époxydiques destinés à la protection de l'acier au carbone contre la corrosion. Les résultats obtenus montrent que le choix de la teneur optimale en nanoparticules est un facteur déterminant pour améliorer les performances du revêtement. L'échantillon 3 s'est révélé le plus efficace dans les milieux corrosifs étudiés, tandis que l'échantillon 4 a présenté la meilleure résistance lors de l'essai en bain-marie.

Ce travail ouvre des perspectives intéressantes pour le développement de revêtements nanocomposite plus performants et encourage la réalisation d'études complémentaires portant sur la durabilité à long terme, l'adhérence du revêtement et l'utilisation d'autres nanoparticules susceptibles d'améliorer davantage les propriétés anticorrosion des systèmes de protection.

