



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

Développement d'un vernis hybride éco-responsable pour la protection anticorrosion : Synergie entre huile moteur valorisée et nanoparticules de CaCO_3 issues de coquilles d'œufs

Réalisé par : - AYACHE Amani

- YAHIAOUI Soundous

Soutenu le 24/06/2026, devant le jury suivant :

N°	Nom et Prénom	Grade	Etablissement d'affiliation	Qualité
1	BOUSSAHA EL HADI	Professeur	Université de 20 Août 1955 - Skikda	Encadrant
2	DELIMI AMEL	MCA	Université de 20 Août 1955 - Skikda	Présidente
3	CHENOUF MERIEM	MCB	Université de 20 Août 1955 - Skikda	Examinatrice
4	BOULTIF WALID	MCB	Université de 20 Août 1955 - Skikda	Examineur

Année Universitaire 2025-2026

REMERCIEMENTS

Nous remercions avant Allah le Tout-Puissant de nous avoir accordé la santé, la force et la persévérance nécessaires à la réalisation de ce travail.

*Nous adressons nos sincères remerciements à nos **parents** pour leur amour, leur soutien et leurs encouragements tout au long de notre parcours universitaire.*

*Nous tenons à exprimer notre profonde gratitude à Monsieur le Professeur **BOUSSAHA El Hadi**, notre encadrant, pour ses conseils avisés, sa disponibilité et son accompagnement tout au long de ce mémoire.*

*Nos remerciements vont également à Monsieur **DJILANI Abdel Karim** pour son aide précieuse, ses orientations techniques et son soutien durant la phase expérimentale.*

*Nous adressons également nos remerciements aux **membres du jury** pour avoir accepté d'évaluer ce travail et pour l'intérêt qu'ils lui ont porté.*

*Enfin, nous remercions toutes **les personnes** qui nous ont soutenues de près ou de loin, ainsi que nos amies pour leurs encouragements et leur présence tout au long de cette expérience.*

À tous, nous exprimons notre profonde reconnaissance et notre sincère gratitude

Dédicace

*Avant tout, je rends grâce à **Allah** Tout-Puissant pour m'avoir accordé la force, la patience et la persévérance nécessaires pour mener ce travail à son terme.*

*À mes très chers **parents**, pour leur amour inconditionnel, leurs sacrifices et leur soutien constant qui ont été ma plus grande source de motivation.*

*À mon **frère** et mes **sœurs**, pour leur affection, leur présence et leurs encouragements précieux.*

*À mes chers **amis**, pour leur soutien, leurs encouragements et les précieux moments partagés tout au long de ce parcours.*

*À ma binôme **Soundous**, pour la collaboration, le partage des efforts et l'esprit d'équipe qui ont contribué à la réalisation de ce mémoire.*

Enfin, chaque parcours est une expérience qui construit la suite.

Amani.

Dédicace

*Avant tout, je rends grâce à **Allah**, le Tout-Puissant, de m'avoir accordé la force et la persévérance nécessaires pour mener ce travail à son terme. Je dédie ce mémoire à mes chers **parents**, **Samia** et **Hussein**, pour leur amour, leurs sacrifices et leur soutien constant tout au long de mon parcours.*

*À ma sœur **Ritedj** et à mon frère **Anis**, avec toute mon affection. Je leur souhaite beaucoup de réussite et de bonheur, avec une pensée particulière pour ma sœur à qui je souhaite un grand succès au baccalauréat.*

*À **mes chères amies** ainsi qu'à **Aymen**, pour leur soutien, leurs encouragements et leur présence durant cette aventure.*

*À ma binôme **AYACHE Amani**, pour sa patience, son soutien et tous les efforts partagés tout au long de ce projet. Je lui souhaite beaucoup de réussite dans sa vie.*

*Enfin, je dédie ce travail à toutes **les personnes** qui m'ont soutenue et encouragée de près ou de loin.*

À tous, j'adresse mes plus sincères remerciements et ma profonde gratitude.

Soundous.

ملخص:

تتمحور هذه الدراسة حول تثمين النفايات وتطوير طلاءات صديقة للبيئة لحماية الفولاذ الكربوني (C1020) من التآكل. ركز العمل التجريبي على صياغة وتقييم نوعين من الطلاء لحماية السطح: التركيبة الأولى تم فيها تعديل الورنيش التجاري بإضافة زيت المحركات المستعمل بنسب مختلفة (5%، 10%، و15%)، بينما اعتمدت التركيبة الثانية على دمج تآزري بين الزيت المستعمل والجسيمات النانوية لكاربونات الكالسيوم (CaCO_3) المستخلصة من قشور البيض. تم تقييم كفاءة الأنظمة المحضرة في أوساط أكالة مختلفة (H_2SO_4 NaCl) باستخدام الطريقة الوزنية. أظهرت النتائج أن إضافة الزيت ساهمت في تحسين الخصائص الهيدروفوبية للطلاء، في حين أدى إدخال الجسيمات النانوية (التركيبة الهجينة) إلى قفزة نوعية في كفاءة الحماية؛ حيث عملت كحشوات سدت المسامات الدقيقة ووفرت حائلاً ممتازاً أدى إلى انخفاض حاد في سرعة التآكل بمرور الوقت وحتى في درجات الحرارة المرتفعة.

كلمات مفتاحية: حماية من التآكل، فولاذ C1020، ورنيش، زيت مستعمل، جسيمات نانوية، مقارنة، طريقة

وزنية.

Résumé :

Cette étude s'inscrit dans le cadre de la valorisation des déchets pour le développement de revêtements écologiques destinés à la protection de l'acier au carbone (C1020) contre la corrosion. Le travail expérimental s'est articulé autour de la formulation et de la comparaison de deux types de revêtements : le premier système consiste en une modification du vernis par l'incorporation d'huile moteur usagée à différents taux (5%, 10% et 15%), tandis que le second système repose sur une combinaison synergique entre l'huile usagée et des nanoparticules de carbonate de calcium (CaCO_3) extraites de coquilles d'œufs. L'efficacité protectrice a été évaluée par la méthode gravimétrique dans des milieux agressifs (H_2SO_4 et NaCl). Les résultats ont montré que l'ajout d'huile améliore le caractère hydrophobe, mais c'est l'introduction des nanoparticules (système hybride) qui apporte une amélioration remarquable des performances ; ces dernières agissent comme des charges colmatant les microporosités, renforçant l'effet barrière et réduisant drastiquement la vitesse de corrosion au cours du temps, même à haute température.

Mots-clés : Protection anticorrosion, Acier C1020, Vernis, Huile usagée, Nanoparticules, Étude comparative, Méthode gravimétrique.

Abstract:

This study focuses on waste valorization and the development of eco-friendly coatings for the corrosion protection of carbon steel (C1020). The experimental work involved the formulation and comparison of two distinct coating systems: the first system consists of a commercial varnish modified by incorporating used motor oil at various ratios (5%, 10%, and 15%), while the second system is based on a synergistic combination of the used oil and calcium carbonate (CaCO_3) nanoparticles extracted from eggshell waste. The protective efficiency was evaluated via the weight loss method in aggressive environments (H_2SO_4 and NaCl). The results revealed that while the oil addition enhanced the hydrophobic properties, the introduction of nanoparticles (hybrid system) significantly boosted the overall protection performance. The nanoparticles successfully sealed the micro-pores of the varnish, providing an outstanding barrier effect that drastically lowered the corrosion rate over time, even under thermal stress.

Keywords: Corrosion protection, C1020 steel, Varnish, Used oil, Nanoparticles, Comparative study, Gravimetric method.

Résumé	i
Liste des figures	xi
Liste des symboles et formules chimiques	xiii
Liste des abréviations	xiv

Sommaire

Intitulé	Page
Introduction Générale	1
Chapitre I : Généralités sur les revêtements protecteurs	
I.1. Introduction	5
I.2. Importance de la protection anticorrosion	5
I.3. Rôle des revêtements dans la durabilité des matériaux	5
I.4. Applications industrielles	6
I.5. Notions fondamentales sur la corrosion	7
I.5.1. Définitions et mécanismes de corrosion	7
I.5.2. Formes de corrosion	7
I.5.3. Facteurs influençant la corrosion	14
I.6. Les revêtements : classification et mécanismes de protection	15
I.6.1. Définition d'un revêtement	15
I.6.2. Classification des revêtements	15
I.6.3. Mécanismes de protection assurée par les revêtements	19
I.7. Les peintures anticorrosion	20

Liste des tableaux

I.7.1. Définition d'une peinture anticorrosion	20
I.7.2. Composition d'une peinture anticorrosion	21
I.7.3. Types de peintures anticorrosion	23
I.8. Modes d'application des revêtements	26
I.8.1. Épaisseur du revêtement	28
I.8.2. Temps de séchage et conditions d'application	28
I.9. Performances et critères d'évaluation des peintures anticorrosion	29
I.9.1. Propriétés physico-chimiques recherchées	29
I.9.2. Adhérence et cohésion	29
I.9.3. Résistance à la corrosion et aux agents chimiques	29
I.9.4. Méthodes d'essais normalisées (ISO, ASTM)	30
I.10. Applications industrielles des peintures anticorrosion	30
I.10.1. Secteur pétrolier et gazier	31
I.10.2. Industrie maritime	31
I.10.3. Infrastructures (ponts, pipelines, réservoirs)	31
I.10.4. Installations industrielles diverses	31
I.11. Conclusion	32
Références bibliographiques	33

Chapitre II : Étude sur les vernis – formulation, propriétés et procédés	
II.1. Introduction	37
II.2. Généralités sur les vernis	37
II.2.1. Définition et rôle des vernis	37
II.2.2. Historique et évolution technologique	38
II.3. Composition chimique des vernis	39
II.3.1. Les liants (résines)	39

Liste des tableaux

II.3.2. Les solvants et diluants	40
II.3.3. Les additifs	40
II.4. Classification des vernis	41
II.4.1. Selon la nature du solvant	41
II.4.2. Selon la nature du liant	41
II.4.3. Selon le mode de séchage	42
II.5. Propriétés des vernis	42
II.5.1. Propriétés physico-chimiques	42
II.5.2. Propriétés rhéologiques	43
II.5.3. Propriétés mécaniques et de surface	44
II.5.4. Propriétés optiques	45
II.6. Formulation des vernis	46
II.6.1. Principes de formulation	46
II.6.2. Optimisation des propriétés	46
II.6.3. Approche expérimentale et modélisation	47
II.7. Procédés de fabrication des vernis	48
II.7.1. Étapes de fabrication	48
II.7.2. Équipements industriels	49
II.7.3. Paramètres opératoires	50
II.8. Méthodes de caractérisation des vernis	50
II.8.1. Caractérisation physico-chimique	50
II.8.2. Caractérisation rhéologique	51
II.8.3. Caractérisation mécanique	51
II.8.4. Caractérisation de surface et morphologique	51
II.8.5. Caractérisation optique	51
II.8.7. Essais de durabilité et de résistance	52
II.9. Conclusion	52
Références bibliographiques	53

--	--

Chapitre III : Matériels, méthodes expérimentales et résultats	
III.1. Introduction	56
III.2. Méthodes d'étude de corrosion	56
III.2.1. Méthode gravimétrique	56
III.3. Matériel utilisé dans l'étude	57
III.3.1. Préparation des échantillons	60
III.3.2. Milieux choisis	62
III.3.3. Dispositifs utilisés	63
III.4. Préparation des solutions	63
III.5. Procédé expérimental	67
III.5.1. Mélange de vernis + huile traitée	67
III.5.2. Mélange de vernis + huile traitée + nanoparticules de coquille d'œuf	69
III.6. Résultats et discussions	71
III.6.1. Méthode gravimétrique	71
III.6.2. Méthode gravimétrique (test de température)	104
III.6.2.1. Revêtement (vernis + huile traitée)	105
III.6.2.2. Revêtement (vernis + huile traitée + nanoparticule)	113
III.7. Étude comparative entre les revêtements vernis-huile purs et modifiés par des nanoparticules	119
III.8. Conclusion	121
Références bibliographiques	122
Conclusion générale	123

Liste des figures

Figure	Intitulé	Page
Chapitre I : Généralités sur les revêtements protecteurs		
Figure I.1	Corrosion généralisée : exemple d'une porte et d'un véhicule corrodés	8
Figure I.2	Corrosion localisée	8
Figure I.3	Exemple de corrosion galvanique	9
Figure I.4	Corrosion par piqûres	10
Figure I.5	Corrosion par crevasse sous un joint	11
Figure I.6	Corrosion intergranulaire	11
Figure I.7	Corrosion sélective du laiton (Cu-Zn)	12
Figure I.8	Corrosion sous contrainte	13
Figure I.9	Corrosion-érosion	13
Figure I.10	Revêtement cathodique (cas du nickel sur fer)	16
Figure I.11	Revêtement anodique (cas du zinc sur fer)	17
Figure I.12	Composition de la peinture	21
Figure I.13	Systèmes de protection par les peintures	24
Figure I.14	Application des peintures par brossage	26
Figure I.15	Application des peintures par pulvérisation	27
Figure I.16	Application des peintures par trempage	28
Chapitre II : Étude sur les vernis – formulation, propriétés et procédés		
Figure II.1	Vernis du bois	38
Figure II.2	Fabrication de vernis	49

Chapitre III : Matériels, méthodes expérimentales et résultats		
Figure III.1	Dispositif expérimental d'immersion en milieu d'étude	57
Figure III.2	Échantillons en acier au carbone C1020	57
Figure III.3	Vernis époxy-phénolique [3]	58
Figure III.4	Huile moteur traitée	58
Figure III.5	Préparation de la poudre de coquille d'œuf	60
Figure III.6	Opération de polissage de l'échantillon sur polisseuse mécanique	60
Figure III.7	Préparation et homogénéisation du mélange vernis + huile traitée	61
Figure III.8	Préparation de la poudre de coquille d'œuf et son incorporation dans le mélange	62
Figure III.9	Application des mélanges par immersion et séchage des échantillons d'acier	62
Figure III.10	Solution H_2SO_4	64
Figure III.11	Solutions H_2SO_4 préparées	65
Figure III.12	Solution mère	65
Figure III.13	Masse pesée et solution NaCl préparée	65
Figure III.14	Immersion des échantillons avec mélange (verniss + huile traitée) dans H_2SO_4	67
Figure III.15	Immersion des échantillons avec mélange (verniss + huile traitée) dans NaCl	68
Figure III.16	Immersion des échantillons avec mélange (verniss + huile traitée + nanoparticules de coquille d'œuf) dans H_2SO_4	69
Figure III.17	Immersion des échantillons avec mélange (verniss + huile traitée + poudre de coquille d'œuf) dans NaCl	70
Figure III.18	Évolution de la vitesse de corrosion en fonction du temps d'immersion dans H_2SO_4 pour acier C1020 sans revêtement	72
Figure III.19	Évolution de la vitesse de corrosion d'acier C1020 dans H_2SO_4 avec revêtement 5 % huile	74
Figure III.20	Évolution de la vitesse de corrosion d'acier C1020 dans H_2SO_4 avec revêtement 10 % huile	77
Figure III.21	Évolution de la vitesse de corrosion d'acier C1020 dans H_2SO_4 avec revêtement 15 % huile	79
Figure III.22	Évolution de la vitesse de corrosion en fonction du temps d'immersion dans NaCl pour acier C1020 sans revêtement	82
Figure III.23	Évolution de la vitesse de corrosion d'acier C1020 dans NaCl avec revêtement 5 % huile	84
Figure III.24	Évolution de la vitesse de corrosion d'acier C1020 dans NaCl avec revêtement 10 % huile	86
Figure III.25	Évolution de la vitesse de corrosion d'acier C1020 dans NaCl avec revêtement 15 % huile	89
Figure III.26	Évolution de la vitesse de corrosion en fonction du temps d'immersion dans H_2SO_4 pour acier C1020 sans revêtement	91

Liste des tableaux

Figure III.27	Évolution de la vitesse de corrosion d'acier C1020 dans H ₂ SO ₄ avec revêtement 5 % huile	93
Figure III.28	Évolution de la vitesse de corrosion d'acier C1020 dans H ₂ SO ₄ avec revêtement 10 % huile	96
Figure III.29	Évolution de la vitesse de corrosion en fonction du temps d'immersion dans NaCl pour acier C1020 sans revêtement	98
Figure III.30	Évolution de la vitesse de corrosion en fonction du temps d'immersion dans NaCl pour acier C1020 avec revêtement 5 %	100
Figure III.31	Évolution de la vitesse de corrosion en fonction du temps d'immersion dans NaCl pour acier C1020 avec revêtement 10 %	103
Figure III.32	Dispositif expérimental pour le test de température	104
Figure III.33	Évolution de la vitesse de corrosion du revêtement (vernis + huile traitée) à 40 °C dans H ₂ SO ₄ 5 %	106
Figure III.34	Évolution de la vitesse de corrosion du revêtement (vernis + huile traitée) à 80 °C dans H ₂ SO ₄ 5 %	108
Figure III.35	Évolution de la vitesse de corrosion du revêtement (vernis + huile traitée) à 40 °C dans NaCl 5 %	110
Figure III.36	Évolution de la vitesse de corrosion du revêtement (vernis + huile traitée) à 80 °C dans NaCl 5 %	112
Figure III.37	Évolution de la vitesse de corrosion du revêtement (vernis + huile + nanoparticule) à 40 °C dans H ₂ SO ₄ 5 %	113
Figure III.38	Évolution de la vitesse de corrosion du revêtement (vernis + huile + nanoparticule) à 80 °C dans H ₂ SO ₄ 5 %	115
Figure III.39	Évolution de la vitesse de corrosion du revêtement (vernis + huile + nanoparticule) à 40 °C dans NaCl 5 %	117
Figure III.40	Évolution de la vitesse de corrosion du revêtement (vernis + huile + nanoparticule) à 80 °C dans NaCl 5 %	118

Liste des tableaux

N° du tableau	Intitulé	Page
Chapitre I : Généralités sur les revêtements protecteurs		

Liste des tableaux

Tableau I.1	Applications industrielles des revêtements anticorrosion	6
Tableau I.2	Facteurs influençant la corrosion	14
Chapitre III : Matériels, méthodes expérimentales et résultats		
Tableau III.1	Présentation de concentration des solutions choisies	63
Tableau III.2	Propriétés des solutions	63
Tableau III.3	Volumes de chaque concentration	65
Tableau III.4	Évolution de la vitesse de corrosion d'acier C1020 en fonction du temps dans la solution H ₂ SO ₄ sans revêtement	71
Tableau III.5	Évolution de la vitesse de corrosion d'acier C1020 en fonction du temps dans la solution H ₂ SO ₄ avec revêtement 5 % huile	73
Tableau III.6	Évolution de la vitesse de corrosion d'acier C1020 en fonction du temps dans la solution H ₂ SO ₄ avec revêtement 10 % huile	75
Tableau III.7	Évolution de la vitesse de corrosion d'acier C1020 en fonction du temps dans la solution H ₂ SO ₄ avec revêtement 15 % huile	78
Tableau III.8	Évolution de la vitesse de corrosion d'acier C1020 en fonction du temps dans la solution NaCl sans revêtement	81
Tableau III.9	Évolution de la vitesse de corrosion d'acier C1020 en fonction du temps dans la solution NaCl avec revêtement 5 % huile	83
Tableau III.10	Évolution de la vitesse de corrosion d'acier C1020 en fonction du temps dans la solution H ₂ SO ₄ avec revêtement 10 % huile	85
Tableau III.11	Évolution de la vitesse de corrosion d'acier C1020 en fonction du temps dans la solution NaCl avec revêtement 15 % huile	87
Tableau III.12	Évolution de la vitesse de corrosion d'acier C1020 en fonction du temps dans la solution H ₂ SO ₄ sans revêtement	90
Tableau III.13	Évolution de la vitesse de corrosion d'acier C1020 en fonction du temps dans la solution H ₂ SO ₄ avec revêtement 5 % huile	92
Tableau III.14	Évolution de la vitesse de corrosion d'acier C1020 en fonction du temps dans la solution H ₂ SO ₄ avec revêtement 10 % huile	95
Tableau III.15	Évolution de la vitesse de corrosion d'acier C1020 en fonction du temps dans la solution NaCl sans revêtement	97
Tableau III.16	Évolution de la vitesse de corrosion d'acier C1020 en fonction du temps dans la solution NaCl avec revêtement à 5 %	99
Tableau III.17	Évolution de la vitesse de corrosion d'acier C1020 en fonction du temps dans la solution NaCl avec revêtement à 10 %	102
Tableau III.18	Vitesse de corrosion à 40 °C : cas du revêtement (vernis + huile traitée) dans la solution de H ₂ SO ₄	105
Tableau III.19	Vitesse de corrosion à 80 °C : cas du revêtement (vernis + huile traitée) dans la solution de H ₂ SO ₄	107
Tableau III.20	Vitesse de corrosion à 40 °C : cas du revêtement (vernis + huile traitée) dans la solution de NaCl	109

Liste des tableaux

Tableau III.21	Vitesse de corrosion à 80 °C : cas du revêtement (vernis + huile traitée) dans la solution de NaCl	111
Tableau III.22	Vitesse de corrosion à 40 °C : cas du revêtement (vernis + huile + nanoparticule) dans la solution de H ₂ SO ₄	113
Tableau III.23	Vitesse de corrosion à 80 °C : cas du revêtement (vernis + huile + nanoparticule) dans la solution de H ₂ SO ₄	114
Tableau III.24	Vitesse de corrosion à 40 °C : cas du revêtement (vernis + huile + nanoparticule) dans la solution de NaCl	116
Tableau III.25	Vitesse de corrosion à 80 °C : cas du revêtement (vernis + huile + nanoparticule) dans la solution de NaCl	118

Liste des symboles et formules chimiques

Symbole	Formule Signification (Unité)
CaCO₃	Carbonate de calcium (Nanoparticules de coquille d'œuf)
Cl⁻	Ion chlorure
Δm	Perte de masse (g)
e⁻	Électron
Fe	Fer (Acier)
Fe²⁺	Ion ferreux (Produit de corrosion)
H⁺	Ion hydrogène
H₂	Hydrogène gazeux
H₂SO₄	Acide sulfurique
M	Masse molaire (g/mol)
mf	Masse finale (g)
mi	Masse initiale (g)
N	Vitesse d'agitation (tr/min)
n	Indice de réfraction (Sans unité)
NaCl	Chlorure de sodium (Milieu salin)
O₂	Oxygène gazeux
ρ	Masse volumique (g/cm ³) (ou g/ml)
S	Surface exposée (cm ²)
t	Temps d'immersion (h)
T	Température (°C)
Tg	Température de transition vitreuse (°C)
Vcorr	Vitesse de corrosion (g/cm ² .h)

Liste des abréviations

Abréviations	Signification
ASTM	American Society for Testing and Materials
ATG	Analyse Thermogravimétrique
ATEX	Atmosphères Explosibles
COV	Composés Organiques Volatils
CSC	Corrosion Sous Contrainte
DGEBA	Diglycidyl Éther du Bisphénol A
DSC	Analyse Calorimétrique Différentielle
DOE	Design of Experiments
FTIR	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier
ISO	Organisation Internationale de Normalisation
MEB	Microscopie Électronique à Balayage
PVC	Polychlorure de Vinyle
SSPC	Society for Protective Coatings
UV	Ultraviolet

Introduction générale

La corrosion des matériaux métalliques, en particulier de l'acier, représente un défi technologique, économique et industriel majeur à l'échelle mondiale. Les coûts directs et indirects liés à la dégradation des infrastructures se chiffrent en milliards de dollars chaque année, nécessitant le développement continu de méthodes de protection performantes [1]. Parmi ces méthodes, l'application de revêtements polymères, tels que les vernis, demeure la stratégie la plus largement adoptée pour isoler le substrat métallique de son environnement agressif [2].

Cependant, à l'ère de la transition écologique, l'industrie des revêtements anticorrosion fait face à des pressions environnementales sans précédent. La majorité des formulations commerciales dépendent fortement de solvants volatils, de résines synthétiques d'origine pétrolière et d'additifs chimiques toxiques, dont l'impact sur les écosystèmes et la santé humaine est sévèrement décrié [3]. Parallèlement, la gestion des déchets industriels et biologiques constitue un autre défi écologique majeur de notre siècle. D'une part, les huiles moteurs usagées, classées comme déchets dangereux, menacent gravement les ressources en eau et les sols si elles ne sont pas correctement valorisées [4]. D'autre part, les déchets de l'industrie agroalimentaire, tels que les coquilles d'œufs, sont générés en quantités massives et finissent généralement dans les décharges sans aucune valorisation, alors qu'ils constituent une source précieuse de carbonate de calcium (CaCO_3) [5].

C'est dans ce contexte socio-économique et environnemental, et s'inscrivant pleinement dans les principes de l'économie circulaire et du développement durable, que se situent les travaux de cette présente étude. L'objectif principal de ce travail est de concevoir un vernis hybride éco-responsable à haute performance anticorrosion en exploitant le concept de la valorisation des déchets. Plus précisément, il s'agit d'étudier l'effet synergique entre une huile moteur usagée traitée (comme additif fonctionnel) et des nanoparticules de CaCO_3 synthétisées à partir de coquilles d'œufs (comme charge nanométrique), afin de renforcer les propriétés barrières et mécaniques d'un vernis protecteur. Cette approche permet non

seulement d'améliorer la durabilité de la protection des métaux, mais contribue également à réduire l'empreinte carbone et à donner une seconde vie à des déchets polluants, ouvrant ainsi la voie à une application potentielle dans le domaine des Startups vertes. Pour mener à bien cette étude, notre manuscrit est structuré en trois chapitres principaux :

Le premier chapitre est dédié à une revue bibliographique approfondie sur les phénomènes de corrosion, leurs mécanismes, ainsi que l'impact environnemental des méthodes de protection traditionnelles et l'importance de la valorisation des déchets.

Le deuxième chapitre est dédié aux généralités sur les vernis protecteurs et leurs propriétés barrières.

Le troisième chapitre regroupe la partie expérimentale et la discussion des résultats. Il décrit la méthode gravimétrique (perte de masse) ainsi que les tests de température utilisés pour évaluer les performances anticorrosives du vernis formulé.

Enfin, une conclusion générale mettra en lumière les principaux livrables de ce projet ainsi que les perspectives envisagées pour son développement futur.

Références bibliographiques

- [1] R. W. Revie and H. H. Uhlig, Corrosion and corrosion control: an introduction to corrosion science and engineering. John Wiley & Sons, 2008.
- [2] N. K. Akafuah et al., "Evolution of the automotive body coating process," Coatings, vol. 6, no. 2, 2016.
- [3] P. A. Sorensen et al., "Anticorrosive coatings: a review," Journal of Coatings Technology and Research, vol. 6, 2009.
- [4] C. J. Kanu, "Environmental impact of waste engine oil," Journal of Environmental Protection, vol. 5, no. 4, 2014. [5] T. Boronat et al., "Development of eco-friendly composites from eggshell waste," Journal of Polymers and the Environment, vol. 23, 2015.

Chapitre I

Généralités sur les revêtements protecteurs

I.1. Introduction

La corrosion métallique est le phénomène suivant lequel les métaux et alliages ont tendance, sous l'action d'agents atmosphériques ou de réactifs chimiques, à retourner à leur état originel d'oxydes, de sulfures, de carbonates etc., plus stables dans le milieu environnant. Elle se développe de ce fait, suivant différents processus, chacun d'eux caractérisant un type de corrosion : corrosion chimique, bactérienne et électrochimique. La corrosion peut alors se manifester sous différents aspects : généralisée, localisée, intergranulaire, par fissuration etc. [1] Les conséquences sont importantes : arrêt de production, accidents graves et risques de pollutions. Dans cette optique, ce chapitre met l'accent sur l'usage des peintures anticorrosion comme barrière protectrice fondamentale pour la pérennité des structures métalliques.

I.2. Importance de la protection anticorrosion

L'intérêt porté à la protection contre la corrosion repose sur trois piliers fondamentaux que sont l'économie, la sécurité et la conservation des ressources. Sur le plan économique, il s'agit de réduire les pertes financières massives engendrées par la dégradation des infrastructures. En matière de sécurité, la mise en place de mesures préventives est indispensable pour éviter les défaillances critiques pouvant compromettre l'intégrité des installations. Enfin, la protection contribue à la conservation des matières premières et de l'énergie, s'inscrivant ainsi dans une démarche de gestion durable des ressources naturelles. [2]

I.3. Rôle des revêtements dans la durabilité des matériaux

La durabilité des revêtements dépend de plusieurs mécanismes complémentaires. D'une part, le film appliqué sur le métal agit comme une barrière qui augmente la résistance électrique du système et limite ainsi les échanges ioniques responsables de la corrosion. D'autre part, certains revêtements contiennent des pigments inhibiteurs capables de réagir

en présence d'humidité afin de former une couche passive protectrice à l'interface métal-revêtement. Enfin, la qualité de l'adhérence, notamment en milieu humide, joue un rôle déterminant car elle empêche l'apparition de phénomènes de corrosion sous-film et le décollement prématuré du revêtement. Ainsi, la protection assurée ne repose pas uniquement sur un effet d'isolation, mais également sur des interactions physico-chimiques à l'interface. [3]

I.4. Applications industrielles

Les revêtements anticorrosion sont essentiels dans les industries où la longévité et l'esthétique du métal sont cruciales : [4]

Tableau I.1. Applications industrielles des revêtements anticorrosion.

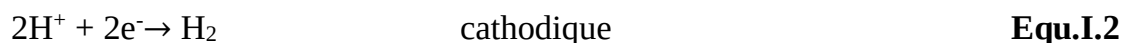
Industrie	Application
La construction	Structures en acier, ponts, toitures métalliques
Marine	Navires, plateformes offshore, installations portuaires
Industrie du pétrole et gaz	Pipelines, réservoirs, équipements de forage
Automobile	Châssis, panneaux de carrosserie, composants du moteur
Industrie aérospatiale	Pièces de structure d'avion
Architecture	Façade en aluminium, murs-rideaux, châssis de fenêtres

I.5. Notions fondamentales sur la corrosion

I.5.1. Définitions et mécanismes de corrosion

La corrosion est l'attaque destructrice d'un métal résultant d'une réaction chimique ou électrochimique avec son environnement. Elle concerne exclusivement les métaux et alliages métalliques et doit être distinguée des dégradations d'origine purement physique telles que l'érosion ou l'usure. La corrosion du fer et de ses alliages est appelée rouille et se caractérise par la formation d'oxydes ferriques hydratés. [3]

La corrosion des métaux repose sur une réaction d'oxydoréduction irréversible entre le métal et un agent oxydant présent dans le milieu. Cette réaction globale résulte de deux réactions partielles simultanées. [5]



La réaction globale de corrosion du fer peut alors s'écrire :



I.5.2 Formes de corrosion

I.5.2.1. Corrosion uniforme :

Cette corrosion se caractérise par une attaque de toute la surface de l'échantillon exposé au milieu. Ce type d'attaque est responsable de la perte la plus élevée en tonnage d'acier. Le mécanisme de corrosion électrochimique, définit parfaitement l'attaque uniforme. (fig.I.1)[6]



Figure I.1. Corrosion généralisée : exemple d'une porte et véhicule corrodés. [6]

I.5.2.2 Corrosion localisée :

La corrosion localisée survient sur une partie du métal à un taux bien supérieur au reste de la surface, elle peut avoir plusieurs formes, de façon globale, si la progression de la corrosion s'accomplit à une vitesse uniforme en tout point de la surface, on parle de corrosion uniforme. Si la progression des vitesses de corrosion est non homogène, on parle de corrosion localisée. (fig.I.2)[7]



Figure I.2. Corrosion localisée. [7]

Les différents types de corrosion localisée sont :

- Corrosion galvanique.
- Corrosion par piqûres.
- Corrosion par crevasses.
- Corrosion intergranulaire.
- Corrosion sélective.
- Corrosion sous contrainte.
- Corrosion avec érosion.

I.5.2.2.1 Corrosion galvanique :

C'est l'une des formes les plus courantes de corrosion en milieu aqueux. Elle est due à la formation d'une pile électrochimique entre deux matériaux dans laquelle une des électrodes (L'anode) se consomme au bénéfice de l'autre (la cathode) qui reste intacte.

(Figure I.3)[7]

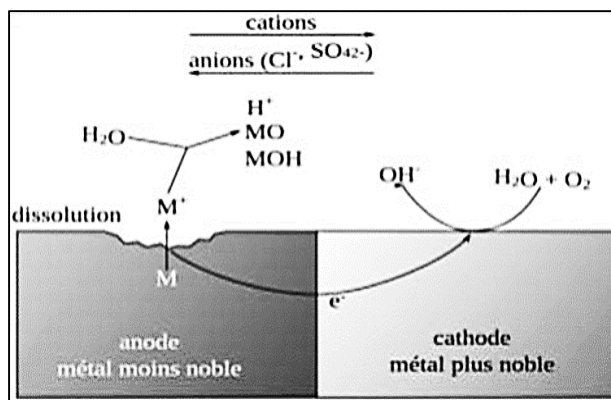


Figure I.3. Exemple de corrosion galvanique. [7]

I.5.2.2 Corrosion par piqûres :

Cette forme de corrosion est particulièrement insidieuse. L'attaque est limitée aux piqûres, est très localisée et peut progresser rapidement en profondeur, laissant indemne le reste de la surface (Figure I.4). Une fois que la fosse commence, les propriétés de la solution environnante changent. Ceci est exacerbé par les phénomènes d'hydrolyse et d'acidification associés à la solution contribue à aggraver la situation. Les solutions les plus corrosives sont celles contenant du chlorure ou du bromure, voire de l'hypochlorite. Les iodures et les fluorures sont beaucoup moins agressifs que ceux mentionnés ci-dessus. La présence de sulfures et d' H_2S augmente le problème de piqûres en réduisant systématiquement la résistance électrique du matériau. L'acier inoxydable est particulièrement sensible à la corrosion par piqûres. Les moyens pour réduire ce type de corrosion sont d'éviter les zones stagnantes et les dépôts, d'agir sur le milieu en travaillant à des températures faibles ou d'utiliser une protection cathodique. [7]

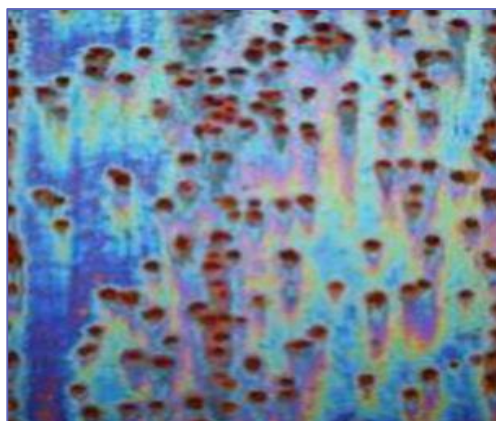


Figure I.4. Corrosion par piqûres. [7]

I.5.2.3. Corrosion par crevasse (caverneuse) :

Elle est due à une différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux parties d'une structure créant ainsi une pile électrochimique. Cette attaque sélective du métal est observée dans les fissures et autres endroits peu accessibles à l'oxygène. Souvent, la corrosion caverneuse est

associée à la présence de petits volumes de solution corrosive stagnante dans des cavités et des surfaces jointives ou dans des dépôts discontinus. (Fig.I.5) [7]



Figure I.5. Corrosion par crevasse sous un joint. [7]

I.5.2.2.4. Corrosion intergranulaire (intercristalline) :

C'est une forme de corrosion qui se propage dans le métal en consommant les zones associées aux joints de grains, elle peut être liée à la structure atomique et à la composition des joints de grains en absence de précipitation (corrosion intergranulaire hors précipitation) ou à la décoration des joints de grains par une précipitation (corrosion intergranulaire liée à la précipitation d'une seconde phase).(Fig.I.6)[7]

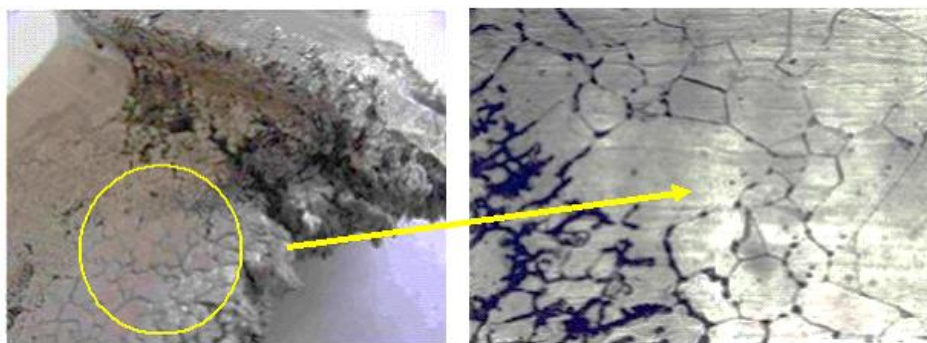


Figure I.6. Corrosion intergranulaire. [7]

I.5.2.2.5. Corrosion sélective :

Pour certains alliages, l'attaque intervient sélectivement sur l'un des constituants (qu'il s'agisse d'une solution solide ou d'un mélange de phase). Les exemples les plus connus sont l'attaque des laiton par la dézincification (attaque sélective du zinc) qui se traduit par l'existence des zones poreuses de cuivre. Cette attaque peut être très localisée (taches) et se propager alors dans l'épaisseur de l'alliage plutôt que latéralement. L'addition d'arsenic, d'antimoine ou de phosphore dans le laiton permet d'éviter le phénomène. Les fontes grises peuvent être le siège d'une dissolution sélective du fer qui conduit à laisser en place une structure poreuse de graphite, d'où le nom corrosion graphitique ou graphitisation donné à cette forme d'attaque qui est favorisée par les sulfates. Dans tous les cas ces attaques sélectives conduisent à modifier profondément les caractéristiques mécaniques du matériau. (Fig.I.7)[7]

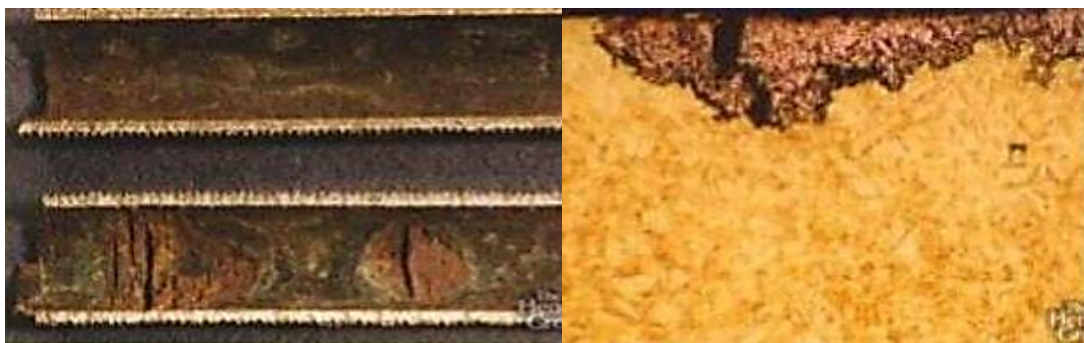


Figure I.7. Corrosion sélective du laiton (Cu-Zn). [7]

I.5.2.2.6. Corrosion sous contrainte :

Ce type de corrosion, particulièrement sournois et dangereux pour les installations, se caractérise par l'apparition de fissures inter ou transgranulaires dont la direction générale de propagation est perpendiculaire à la plus grande contrainte (Figure I.8). Cette dernière

peut être d'origine résiduelle (cintrage, écrouissage, laminage à froid...), d'origine thermique (dilatation, variation de pression), ou inhérente à la fonction de l'installation (câbles de ponts suspendus, structures de soutènement...). Les surfaces de rupture Fissures de CSC présentent un aspect fragile et la perte de matière est généralement très faible. [7]



Figure I.8. Corrosion sous contrainte. [7]

I.5.2.2.7. Corrosion érosion :

Qui est due à l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'un enlèvement mécanique de matière. Elle a souvent lieu sur des métaux exposés à l'écoulement rapide d'un fluide. (Fig.I.9)[8]



Figure I.9. Corrosion érosion. [8]

I.5.3. Facteurs influençant la corrosion

Tableau I.2. Facteurs influençant la corrosion. [9]

Facteurs relatifs au milieu et définissant le mode d'attaque (Milieu corrosive).	-Concentration du réactif. -Teneur en Oxygène, en impuretés, en gaz -Dissous (CO₂, NH₃ H₂S...). -Acidité du milieu, salinité, résistivité. -Température, pression. -Présence de bactéries
Facteurs métallurgiques	-Composition d'alliage, hétérogénéités cristallines. -Procédés d'élaboration. - Impuretés dans l'alliage, inclusions. -Traitements thermiques, mécaniques. -Additions protectrices.
Facteurs définissant les conditions d'emploi	-Etat de surface, défauts de fabrication. - Formes de pièces. - Sollicitations mécaniques. - Emploi d'inhibiteurs. -Procédés d'assemblage (couples galvanique, soudure, etc.). - Croûte d'oxydes superficiels. -Force électromotrice extérieure (électrolyse).
Facteurs dépendants du temps	-Vieillessement. - Tensions mécaniques internes ou externes. -Température- modalité d'accès de l'oxygène ou autre gaz dissous. - Modification des revêtements protecteurs. - Apparition d'un dépôt (calcique ou autre).

I.6. Les revêtement : classification et mécanismes de protection

I.6.1. Définition d'un revêtement

Le revêtement anticorrosion correspond à une couche de matériau déposé sur un support métallique dans le but de ralentir les processus de dégradation dus à la corrosion et d'assurer la protection des installations industrielles. En fonction du principe de protection mis en œuvre, on distingue trois types principaux de revêtements : barrières, inhibiteurs et sacrificiels. Les revêtements barrières agissent par isolement du métal vis-à-vis du milieu agressif, tandis que les revêtements inhibiteurs interviennent par l'action de substances chimiques qui freinent les réactions électrochimiques. Les revêtements sacrificiels, quant à eux, protègent le métal par un mécanisme électrochimique reposant sur leur corrosion préférentielle. Les performances de ces revêtements dépendent essentiellement de leur formulation, de l'environnement d'exposition et des conditions d'application. [10]

I.6.2. Classification des revêtements

I.6.2.1. Revêtements métallique

Les revêtements métalliques sont couramment employés pour protéger l'acier, notamment contre la corrosion atmosphérique, on peut aussi les appliquer sur d'autres substrats comme le cuivre et ou le laiton, outre leurs effets anticorrosion ils remplissent souvent une fonction décorative.

La protection reste donc assurée tant qu'une quantité suffisante de revêtement est présente, donc dans ce type de revêtement l'épaisseur joue un rôle important en général, elle est comprise entre 100 et 200 μm [11]

Selon leur comportement, il existe deux types de revêtements métalliques :

A. Revêtements nobles ou cathodiques :

Le métal à protéger est moins noble que le revêtement. C'est le cas par exemple d'un revêtement de nickel ou de cuivre sur l'acier. En cas de défaut du revêtement, la pile qui se forme peut conduire à la perforation rapide du métal de base, celui-ci se corrode localement et joue un rôle d'anode. Les revêtements plus nobles que le substrat ne doivent donc contenir aucun défaut. (fig.I.10)[11]

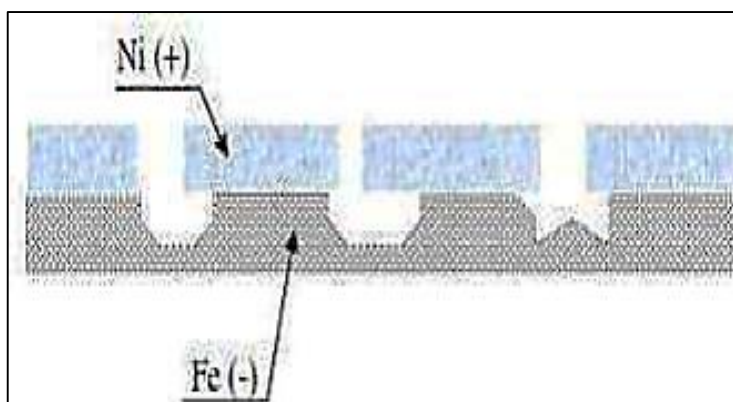


Figure I.10. Revêtement cathodique (cas du nickel sur fer). [11]

B. Revêtements anodiques ou sacrificiels :

Le substrat est plus noble que le revêtement, c'est le cas du procédé de galvanisation (revêtement de zinc). Le phénomène s'inverse, le dépôt joue le rôle de l'anode et se détériore, alors que le substrat (cathode) reste protégé. Dans ce cas, la durée de vie du revêtement est proportionnelle à son épaisseur ce qui implique très souvent l'augmentation de l'épaisseur du revêtement. (fig.I.11)[11]

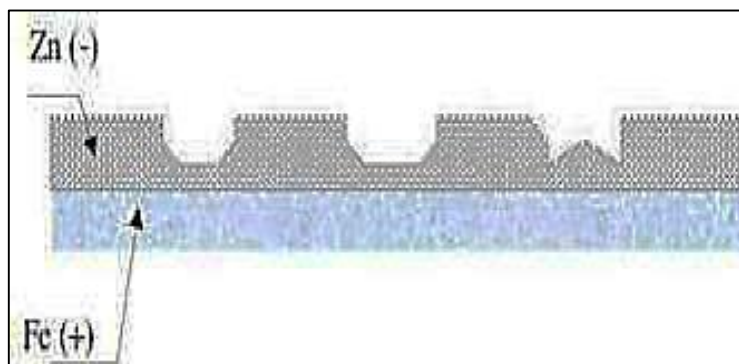


Figure I.11. Revêtement anodique (cas du zinc sur fer). [11]

I.6.2.2. Revêtements organique

Les revêtements organiques forment une barrière plus au moins imperméable entre le substrat métallique et le milieu, ils se divisent en trois familles [12] :

A. Les revêtements en bitume

On utilise ces revêtements pour protéger les structures enterrées en acier ou en fonte. Ils se présentent en général sous forme d'un revêtement épais (de l'ordre de 5mm), dont la plasticité réduit considérablement les risques des endommagements mécaniques. [12]

B. Les revêtements polymériques

Il existe une grande variété de revêtements polymériques pour la protection des métaux contre le milieu agressif :

- Les thermoplastes (PVC, propylène, etc.)
- Les caoutchoucs (naturels ou synthétiques)
- Les thermodurcissables (époxydes, polyesters, etc.).

L'efficacité de la protection polymérique dépend de la résistance chimique intrinsèque dans le milieu et de l'absence de défauts. Son épaisseur est de l'ordre 100 à 500 μm , mais elle varie selon les cas. [12]

C. Les peintures et les vernis :

Ils sont distingués par des couches très minces ($<100 \mu\text{m}$), leurs principaux constituants sont : [12]

1. le liant qui assure la cohésion du film et son adhérence au substrat ;
2. le solvant qui permet d'appliquer la peinture à l'état liquide ;
3. les pigments qui sont des composés qu'on ajoute aux peintures pour donner une couleur ;
4. les additifs et les charges ont différentes fonctions :
 - Les additifs modifient certaines propriétés des peintures comme la viscosité, la résistance à l'oxydation ou la tension de surface ;
 - Les charges qui sont des substances bon marché, elles peuvent également améliorer certaines propriétés des films comme la résistance à l'abrasion.

Les métaux peints comportent en général plusieurs couches, ils peuvent avoir :

- Une couche d'accrochage fabriquée par phosphatation, c'est une couche de peinture primaire appliquée par électrophorèse (immersion de l'objet dans une émulsion de polymère en présence d'un champ électrique)
- Une couche polymérique qui permet d'améliorer la résistance mécanique du revêtement ;
- Une ou deux couches de finition appliquées au pistolet, suivi d'un recuit au four.

I.6.2.3. Revêtements inorganique

On distingue deux types de revêtements inorganiques non métalliques [11] :

A. Les couches de conversion.

Elles sont distinguées selon leur procédé de fabrication, à savoir [11] :

- ✓ L'anodisation
- ✓ La phosphatation
- ✓ La chromatisation.

B. Les couches étrangères aux substrats

Ce type de couches inclut les revêtements inorganiques non métalliques suivants [11] :

- ✓ Les émaux
- ✓ Le ciment
- ✓ La céramique réfractaire.

I.6.3. Mécanismes de protection assurée par les revêtements

Les revêtements appliqués sur les surfaces métalliques jouent un rôle crucial dans la prévention de la corrosion en offrant différents mécanismes de protection, qui peuvent être classés principalement en trois catégories : barrière physique, passivation, et protection cathodique et anodique.

I.6.3.1. Barrière physique

La barrière physique consiste à appliquer un revêtement qui isole complètement le métal de l'environnement corrosif. Il peut s'agir de peintures, de vernis, de revêtements polymères ou de couches céramiques, qui empêchent le contact direct avec l'eau, l'oxygène ou les ions agressifs. Ce mécanisme est simple mais efficace, car il crée une protection passive empêchant l'initiation de la corrosion. [7]

I.6.3.2. Passivation

La passivation est un processus chimique ou électrochimique qui transforme la surface du métal en une couche protectrice stable, souvent composée d'oxydes ou d'hydroxy-oxydes. Cette couche, chimiquement inerte, réduit considérablement la réactivité du métal et empêche son oxydation ultérieure. Des métaux comme l'aluminium ou l'acier inoxydable bénéficient naturellement de ce mécanisme, qui peut être renforcé par des traitements comme l'anodisation ou l'ajout de pigments inhibiteurs dans les revêtements. [13]

I.6.3.3. Protection cathodique et anodique

Ces mécanismes reposent sur des principes électrochimiques :

- **Protection cathodique :**

Le métal à protéger est rendu cathodique par rapport à une anode sacrificielle ou par l'application d'un courant externe. Cela empêche le métal de se corroder, car la corrosion se produit préférentiellement sur l'anode sacrificielle. [14]

- **Protection anodique :**

Elle consiste à polariser le métal de manière à le maintenir dans une zone passive de potentiel, favorisant la formation d'une couche protectrice stable. Ce mécanisme est particulièrement utile pour les métaux capables de former naturellement des films passifs, comme le titane ou l'acier inoxydable. [15]

I .7. Les peintures anticorrosion

I .7.1. Définition d'une peinture anticorrosion

Une peinture est une préparation fluide (liquide, pâteuse ou pulvérulente) qui peut s'étaler en couche mince sur toutes sortes de matériaux (appelés subjectiles) pour former, après séchage ou réticulation (durcissement), un revêtement mince. Pour remplir son rôle, le système de peinture doit être adhérent, continu, imperméable et durable dans le temps. Son aspect esthétique (brillance, couleur) doit être conservé. Dans sa conception, la peinture est un matériau composite particulier puisqu'elle comporte généralement, dans sa composition de nombreux éléments, qui confèrent au produit des propriétés physico-chimiques spécifiques. Les peintures en phase solvant contiennent des solvants organiques

indispensables pour la mise en solution (ou en dispersion) des liants qui les constituent. Comme toutes les peintures. [16]

I.7.2. Composition d'une peinture anticorrosion

Comme toutes les peintures, elles sont constituées des éléments principaux suivants : (fig.I.12)

- Liant
- Pigments
- Charges
- Solvants
- Additifs

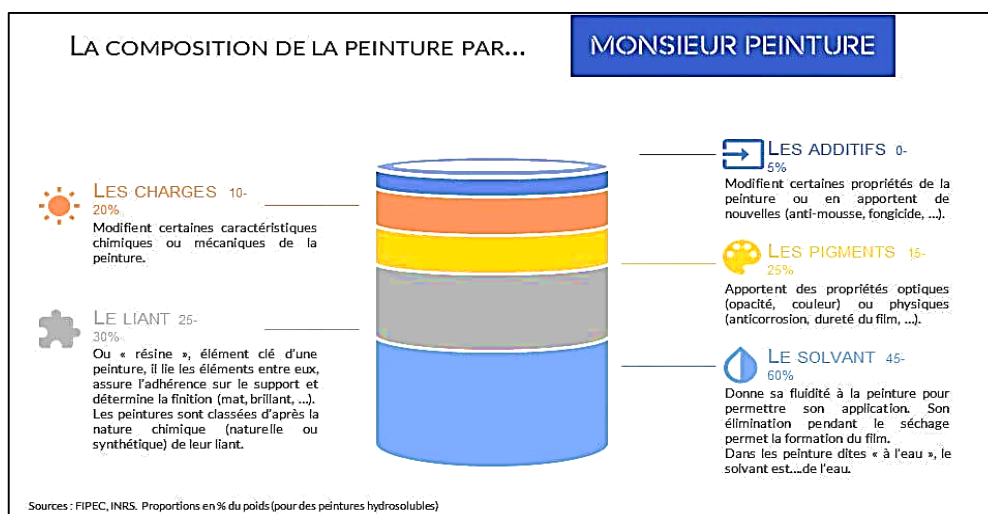


Figure I.12. La composition de la peinture.

I.7.2.1. Les liants

Le liant, également appelé résine ou polymère, est le constituant principal d'une peinture. C'est une substance d'origine naturelle ou synthétique capable de se présenter sous une forme liquide, visqueuse ou solide.

Le rôle du liant est d'assurer :

- l'adhérence au support ;
- la cohésion entre tous les composants de la peinture ;
- la durabilité du film

La nature chimique du liant détermine très largement la résistance de la peinture à un agent de dégradation (le rayonnement solaire, l'eau, les agents chimiques, la température). L'épaisseur d'un système de peinture conditionne aussi, dans une large mesure, sa durabilité. Les épaisseurs nécessaires peuvent varier très largement. [17]

I.7.2.2. Les pigments

Poudre minérale ou organique, blanche ou colorée qui donne l'opacité à la peinture. Substance solide, très fine, insoluble dans le liant et qui donne à la peinture sa teinte et son pouvoir couvrant. On distingue les pigments organiques (le noir de carbone, le noir de fumée) et les pigments minéraux (les oxydes de fer, cuivre de chromate).

- **Pour les pigments blancs** : L'oxyde de titane, l'oxyde de zinc.
- **Pour les pigments de couleurs** : Les chromates de plomb, les rouges molybdènes, le bleu de Prusse, les verts de phtalocyanine. [17]

I.7.2.3. Les solvants

Constituant liquide, simple ou mixte, volatil dans des conditions normales de séchage, ayant la propriété de dissoudre totalement le liant, même à forte concentration. Industriellement, pour des raisons techniques et économiques, la partie volatile est constituée généralement par un mélange de solvants vrais et de liquides non solvants du liant désignés sous le vocable « solvants latents » et « diluants ». Ces composés organiques peuvent être incorporés aux solvants vrais sans provoquer la précipitation du liant ou du polymère.

Ils sont éliminés du film de peinture par évaporation pendant le séchage. Ils sont choisis de manière à ce que l'évaporation soit progressive afin que le réseau de la peinture puisse

s'organiser. Ils sont également choisis selon des critères économiques, d'hygiène et de sécurité. Dans l'industrie des peintures, les solvants sont presque exclusivement utilisés sous forme de mélange.

Il est possible de regrouper les nombreux solvants utilisés dans les peintures en cinq familles distinctes : les hydrocarbures, les alcools, les éthers de glycol, les esters et les cétones. [17]

I.7.2.4. Les Charges

Les charges sont des substances à l'état de fine poudre ou des solides pulvérulents, de granulométrie en général supérieure à celle des pigments ($>1\ \mu\text{m}$), insoluble dans les milieux utilisés, principalement d'origine minérale, de couleur blanche. Leur rôle est notamment d'abaisser le prix de revient de la peinture. Elles peuvent également modifier certaines caractéristiques mécaniques, chimiques et électriques. [17]

I.7.2.5. Les additifs

Les additifs sont des substances ajoutées en faible quantité qui jouent des rôles divers pour développer certaines qualités propres et améliorer soit les conditions de fabrication et/ ou de conservation et/ ou d'application, soit certaines propriétés spécifiques. Ce sont, par exemple, les agents de mouillage et de dispersion des charges et des pigments, les agents anti sédimentation, les agents anti-peau, les fluidifiants, les épaississants, qui jouent un rôle dans la formation du film de peinture en tant que catalyseur en apportant une tenue supplémentaire à certaines agressions. [17]

I.7.3. Types de peintures anticorrosion

Par convention, les systèmes de protection anticorrosion par peintures sont constitués d'un primaire, d'une ou plusieurs couches intermédiaires et d'une couche de finition. Chaque type de peinture décrit ci-dessous remplit un rôle spécifique au sein de ce système, assurant protection, adhérence et durabilité selon les conditions d'exposition et l'usage prévu.

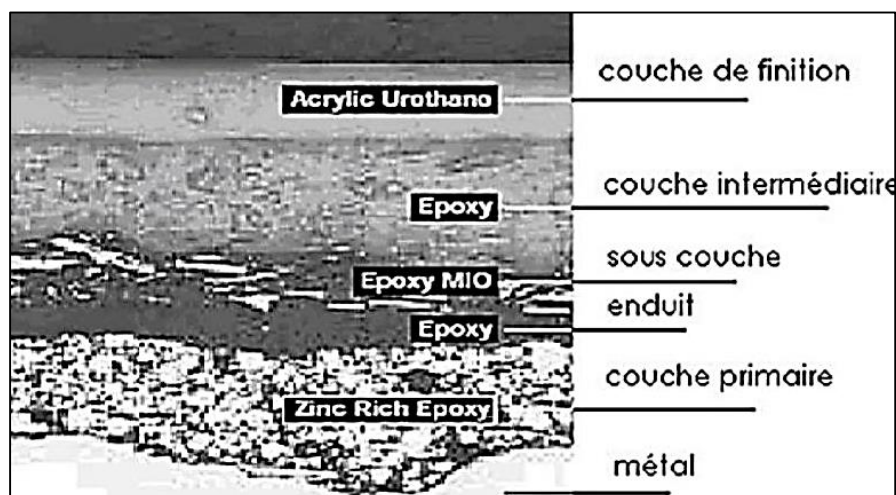


Figure I.13. Systèmes de protection par les peintures. [18]

I.7.3.1. Le primaire anticorrosion

La couche primaire joue un rôle très important dans tout système de peinture anticorrosion car elle assure l'adhérence entre ce système et le substrat métallique. Dans cette partie, nous allons donc commencer par présenter différents types de primaires parmi lesquels sera choisi celui que nous allons étudier. [19]

I.7.3.2. Peintures riches en zinc

Les peintures riches en zinc sont utilisées pour la protection des structures exposées à des environnements très sévères, tels que les ponts et les structures offshore ou côtières. Elles assurent une protection cathodique de l'acier grâce à une forte teneur en poudre de zinc, généralement supérieure à 80 % en masse.

Contrairement à la galvanisation, la protection est assurée par une résine (époxy, silicate d'alkyle ou autre résine à séchage physique), qui influence l'adhérence, la dureté et la durabilité du revêtement.

Les peintures au silicate de zinc, souvent à base de silicate d'éthyle, sont des peintures bicomposantes qui durcissent par réaction avec l'humidité de l'air. Elles sont adaptées aux applications extérieures de longue durée, même à basse température. [19]

I.7.3.3. Peintures époxy

Les peintures époxy sont des peintures bicomposantes utilisées pour protéger les surfaces métalliques et en béton contre les agressions mécaniques et chimiques. Elles peuvent servir de primaire, couche intermédiaire ou finition.

Elles durcissent par réaction chimique, formant un film dur, adhérent et résistant. Leurs propriétés dépendent du type de résine et de durcisseur.

Sous l'effet des UV, elles peuvent se matifier et perdre leur couleur ; une finition polyuréthane est donc recommandée en extérieur. La polymérisation se fait généralement à partir de +10 °C, avec des versions spéciales pouvant durcir à basse température. [19]

I.7.3.4. Peintures polyuréthane

Les peintures polyuréthane sont principalement utilisées comme couches de finition pour les systèmes de peinture exposés aux environnements extérieurs. Certaines formulations peuvent aussi être appliquées directement sur le métal grâce à des pigments anticorrosion. Elles sont flexibles, faciles à nettoyer, avec une bonne brillance et une excellente tenue de la couleur. Contrairement aux époxy, elles résistent aux UV et ne jaunissent pas, ce qui les rend idéales comme finition sur des systèmes époxy.

Les peintures polyuréthane sont généralement bicomposantes, composées d'une base (résines polyester, acrylique ou polyéther) et d'un durcisseur à base d'isocyanates. Le choix des composants permet d'adapter les propriétés, notamment pour obtenir une peinture non jaunissante pour l'extérieur. [19]

I.7.3.5. Peintures intumescents

Les peintures intumescents sont utilisées pour la protection des structures contre l'incendie. Appliquées sur l'acier de construction, elles retardent son échauffement et prolongent le temps avant la perte de capacité portante, permettant ainsi l'évacuation et l'intervention des secours.

Elles sont généralement utilisées en milieu intérieur sec et appliquées dans un système comprenant un primaire anticorrosion, la couche intumescence, et souvent une couche de finition. L'épaisseur du film sec dépend de la section de l'acier et de la durée de résistance au feu requise. [19]

I.8. Modes d'application des revêtements

Les revêtements anticorrosion peuvent être appliqués selon plusieurs procédés, choisis en fonction de la nature du matériau, de la géométrie des pièces et des performances recherchées. Les principaux modes d'application utilisés dans l'industrie sont le brossage, la pulvérisation et le trempage. Chaque méthode présente des caractéristiques spécifiques influençant l'épaisseur du film, l'adhérence et la durabilité du revêtement. [20]

➤ Application par brossage

Le brossage est une technique d'application manuelle couramment utilisée pour les surfaces de petites dimensions, les travaux de maintenance ou les zones difficilement accessibles. Cette méthode permet une bonne pénétration du revêtement dans les irrégularités du support, favorisant ainsi l'adhérence. Toutefois, le brossage conduit généralement à une épaisseur de couche peu uniforme et dépend fortement de l'opérateur, ce qui limite son utilisation pour les applications industrielles de grande envergure. [21]

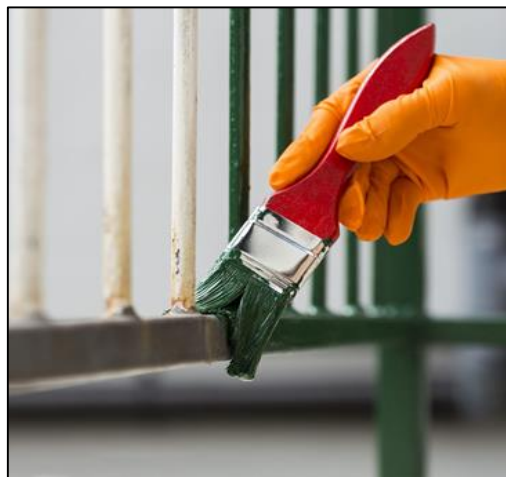


Figure I.14. Application des peintures par brossage. [22]

➤ Application par pulvérisation

La pulvérisation constitue la méthode la plus répandue dans l'industrie pour l'application des revêtements anticorrosion. Elle permet d'obtenir une couche homogène et un meilleur contrôle de l'épaisseur par l'application de passes successives. Cette technique offre un rendement élevé et une qualité de finition supérieure. Cependant, elle nécessite l'utilisation d'équipements spécifiques ainsi que le respect strict des conditions d'application, notamment la température ambiante, l'humidité relative et la ventilation. [21]



Figure I.15. Application des peintures par pulvérisation. [23]

➤ Application par trempage

Le trempage consiste à immerger entièrement la pièce dans un bain de revêtement, puis à la retirer à une vitesse contrôlée. Cette méthode est particulièrement adaptée aux pièces de géométrie complexe, car elle permet un recouvrement uniforme de toutes les surfaces. L'épaisseur du film obtenu dépend principalement de la viscosité du revêtement, du temps d'immersion et de la vitesse de retrait, suivis d'une phase de drainage et de séchage. [10]

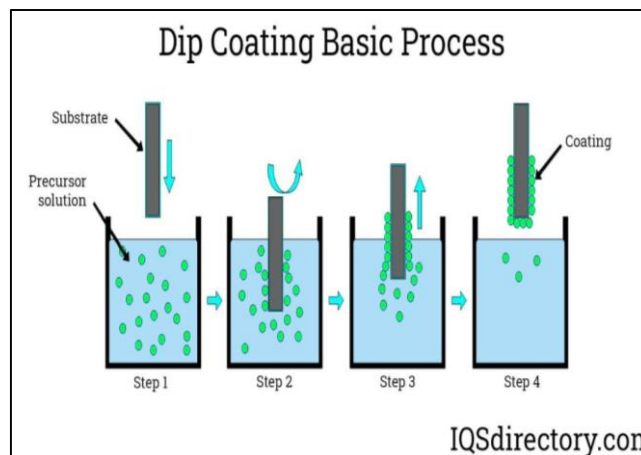


Figure I.16. Application des peintures par trempage. [24]

I.8.1. Épaisseur du revêtement

L'épaisseur du revêtement est un paramètre déterminant pour assurer une protection efficace contre la corrosion. Elle varie selon le mode d'application utilisé : le brossage génère généralement des couches épaisses mais irrégulières, tandis que la pulvérisation permet un contrôle précis de l'épaisseur. Le trempage, quant à lui, offre une épaisseur relativement uniforme, influencée par les paramètres du procédé et les propriétés rhéologiques du revêtement. [25]

I.8.2. Temps de séchage et conditions d'application

Le temps de séchage d'un revêtement dépend de sa composition, de l'épaisseur appliquée et des conditions environnementales telles que température et humidité. Des conditions inappropriées peuvent provoquer des défauts comme une adhérence insuffisante, le cloquage ou le craquèlement. Le respect des recommandations du fabricant et des normes en vigueur est donc essentiel pour garantir la performance et la durabilité du système de protection. [26]

I.9. Performances et critères d'évaluation des peintures anticorrosion

Les peintures anticorrosion jouent un rôle fondamental dans la protection des substrats métalliques. Leur efficacité repose sur des propriétés physico-chimiques spécifiques, telles que la stabilité chimique du film, sa faible perméabilité à l'eau et à l'oxygène, ainsi que sa résistance aux milieux agressifs. Ces caractéristiques permettent de freiner les réactions électrochimiques responsables de la corrosion, assurant ainsi une protection durable des structures. [27]

I.9.1. Propriétés physico-chimiques recherchées

Les peintures anticorrosion doivent présenter des propriétés physico-chimiques optimales, telles que la stabilité chimique, la faible perméabilité à l'eau et à l'oxygène, ainsi que la résistance aux environnements agressifs. Ces caractéristiques limitent les réactions électrochimiques responsables de la corrosion et assurent une protection durable des métaux. [27]

I.9.2. Adhérence et cohésion

L'adhérence et la cohésion constituent des paramètres fondamentaux dans l'évaluation des peintures anticorrosion. Une bonne adhérence assure un contact efficace entre le revêtement et le substrat, empêchant la pénétration des agents corrosifs. La cohésion, quant à elle, correspond à la résistance interne du film de peinture. Ces propriétés sont généralement évaluées à l'aide d'essais normalisés tels que le test de quadrillage ou l'essai d'arrachement. [28]

I.9.3. Résistance à la corrosion et aux agents chimiques

La résistance à la corrosion et aux agents chimiques est une exigence majeure pour les peintures anticorrosion destinées aux environnements sévères. Elle traduit la capacité du revêtement à conserver ses propriétés protectrices lorsqu'il est exposé à des milieux agressifs tels que les solutions salines, acides ou alcalines. Cette résistance est évaluée par des essais accélérés, notamment le test au brouillard salin et les essais d'immersion. [29]

I.9.4. Méthodes d'essais normalisées (ISO, ASTM)

➤ **Test au brouillard salin**

Le test au brouillard salin est l'un des essais les plus utilisés pour évaluer la résistance à la corrosion des peintures. Il consiste à exposer des échantillons revêtus à une atmosphère saline artificielle pendant une durée déterminée. Les dégradations observées permettent d'apprécier l'efficacité du revêtement. [29]

➤ **Essais d'immersion**

Les essais d'immersion permettent d'évaluer la résistance des peintures anticorrosion en contact prolongé avec des liquides agressifs. Les échantillons sont immergés dans des solutions spécifiques afin d'observer d'éventuelles dégradations telles que le cloquage, la perte d'adhérence ou la corrosion du substrat. [30]

➤ **Mesure de l'adhérence**

La mesure de l'adhérence par arrachement permet de quantifier la force nécessaire pour détacher le revêtement du substrat. Cette méthode fournit une valeur numérique exprimée en méga pascals, traduisant la qualité de l'adhérence du système de peinture. [28]

➤ **Test d'impact et flexion**

Les tests d'impact et de flexion évaluent la résistance mécanique des peintures anticorrosion. Le test d'impact mesure la capacité du revêtement à résister aux chocs sans fissuration, tandis que le test de flexion permet d'apprécier sa capacité à suivre la déformation du substrat sans perte d'adhérence. [31]

I.10. Applications industrielles des peintures anticorrosion

Les peintures anticorrosion jouent un rôle essentiel dans de nombreux secteurs industriels pour protéger les structures métalliques contre les environnements agressifs. Leur application permet de prévenir la détérioration due à la corrosion, d'augmenter la durée de

vie des équipements, et de réduire les coûts de maintenance. Ces systèmes de revêtement sont adaptés à des conditions extrêmes rencontrées dans l'industrie pétrolière, l'industrie maritime, les infrastructures civiles et diverses installations industrielles. [32]

I.10.1. Secteur pétrolier et gazier

Dans le secteur pétrolier et gazier, les revêtements anticorrosion sont essentiels pour protéger les installations offshore, les pipelines et les structures exposées à des environnements agressifs comprenant eau de mer, sel, gaz corrosifs et variations thermiques. Ces revêtements, appliqués sur l'acier des pipelines et des plateformes, permettent de prolonger la durée de service des équipements et de réduire les coûts liés à la corrosion, tout en assurant la sécurité et la continuité des opérations. [33]

I.10.2. Industrie maritime

Les structures en acier des navires, des plateformes offshore et des installations portuaires dans l'industrie maritime subissent un fort degré de corrosion, car elles sont constamment exposées à l'eau de mer, au sel et aux produits chimiques. Des peintures anti-rouille et des revêtements spéciaux sont choisis contre la pénétration de l'humidité, de la salinité, de l'abrasion et des ions chlorure, tout en veillant à une bonne adhérence, malgré sa tendance à une dégradation rapide dans cet environnement marin hostile. [34]

I.10.3. Infrastructures (ponts, pipelines, réservoirs)

Les infrastructures modernes telles que ponts, réservoirs, pipelines et bâtiments intègrent de l'acier et des alliages métalliques qui nécessitent une protection permanente contre la corrosion. Les systèmes de revêtements anticorrosion (peintures organiques, revêtements polymères, couches protectrices métalliques, galvanisation) sont essentiels pour garantir la durabilité des structures en réduisant les effets de la corrosion atmosphérique, des eaux de ruissellement et des agressions chimiques. [35]

I.10.4. Installations industrielles diverses

Les revêtements anticorrosion trouvent des applications dans diverses installations industrielles, y compris les équipements manufacturiers, les usines chimiques et les structures exposées à des environnements corrosifs. Ils servent non seulement à prolonger

la durée de vie des composants métalliques, mais aussi à réduire les coûts de maintenance et à améliorer la sécurité de fonctionnement en milieu agressif. [10]

I.11.Conclusion

Ce chapitre a permis de présenter les notions fondamentales relatives à la corrosion ainsi que les principaux systèmes de protection par revêtements anticorrosion. Les différents types de revêtements, leurs mécanismes de protection, leurs modes d'application et leurs critères d'évaluation ont été exposés afin de mettre en évidence leur rôle essentiel dans la durabilité des structures métalliques.

Parmi ces revêtements, les vernis occupent une place importante grâce à leurs propriétés protectrices et esthétiques. Leur efficacité dépend fortement de leur composition, de leur formulation et des conditions de mise en œuvre. Ainsi, afin de mieux comprendre leur comportement et leur potentiel dans la protection anticorrosion, le chapitre suivant sera consacré à l'étude des vernis, en abordant leur composition, leurs propriétés ainsi que leurs procédés de fabrication et de caractérisation.

Références bibliographiques

- [1] J. Benard, A. Michel, J. Philibert, and J. Talbot, *Métallurgie Générale*. Paris, France: Masson Éditeurs, 1969.
- [2] R. W. Revie and H. H. Uhlig, *Corrosion and Corrosion Control*, 4th ed. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, 2008.
- [3] D. A. Jones, *Principles and Prevention of Corrosion*, 2nd ed. Upper Saddle River, NJ, USA: Prentice Hall, 1996.
- [4] P. R. Roberge, *Handbook of Corrosion Engineering*, 2nd ed. New York, NY, USA: McGraw-Hill, 2012.
- [5] R. Mehibil, *Etude de l'efficacité inhibitrice de quelques nouveaux inhibiteurs, dits non polluants, sur la corrosion de deux types d'alliages d'aluminium*, Mémoire de Master, Université de Skikda, 2008.
- [6] D. Landolt, *Corrosion et Chimie de Surface des Métaux*, *Traité des matériaux*.
- [7] L. L. Shreir, *Corrosion*, vols. 1–2. London, UK: Newnes-Butterworths, 1976.
- [8] E. Durif, *Caractérisation du couplage mécano-électrochimique en pointe de fissure lors de la Fissuration assistée par Corrosion Sous Contrainte – cas du Zircaloy-4 en milieu aqueux halogéné*, Ph.D. dissertation, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2012.
- [9] O. Sebouai and S. Benmesmoudi, “*Étude comparative de l’inhibition de corrosion d’un acier par deux types de produits chimiques par la méthode de perte de masse : influence de la température*,” Master’s thesis, Université de Tlemcen, 2017.
- [10] P. R. Roberge, *Handbook of Corrosion Engineering*, 2nd ed. New York, NY, USA: McGraw-Hill, 2012.
- [11] I. I. J. Catonné, *Les revêtements protecteurs dans l’industrie : principes et choix*. Lyon, France: CAST, 1977.
- [12] A. Campa, *Protection des surfaces métalliques contre la corrosion*, vol. 2. Paris, France: Technologie professionnelle, 1971.

-
- [13] N. D. Tomashov and G. P. Chernova, *Passivité et protection des métaux contre la corrosion*. Paris, France: Éditions Mir, 1967.
- [14] V. Cicek, *Cathodic Protection: Principles and Applications*. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, 2013.
- [15] W. Von Baeckmann, W. Schwenk, and W. Prinz, *Manuel de la protection cathodique*. Paris, France: Éditions Technip, 1997.
- [16] Z. W. Wicks, F. N. Jones, and S. P. Pappas, *Organic Coatings: Science and Technology*, 2nd ed. New York, NY, USA: Wiley-Interscience, 1999.
- [17] P. Grandou and P. Pastor, *Les peintures et les vernis : constituants, liants, solvants, pigments, charges et adjuvants*. Paris, France: Éditions Hermann, 1966.
- [18] B. Ghezali, *Élaboration et caractérisation d'une peinture d'accrochage*, Master's thesis, Université 8 Mai 1945 – Guelma, Guelma, Algeria, 2015.
- [19] Tikkurila, "Different Types of Industrial Metal Coatings," Tikkurila Oyj, accessed Jan. 2026.
- [20] M. G. Fontana, *Corrosion Engineering*, 3rd ed. New York, NY, USA: McGraw-Hill, 1986.
- [21] SSPC, *Paint Application Specification No. 1 (SSPC-PA 1)*. Pittsburgh, PA, USA: Society for Protective Coatings, 2016.
- [22] W. von Baeckmann, W. Schwenk, and W. Prinz, *Handbook of Cathodic Protection*. Gulf Professional Publishing, 1997.
- [23] H. S. Aljibori et al., "Advances in corrosion protection coatings: A review," *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*, vol. 12, no. 3, pp. 345–367, 2023.
- [24] A. S. Hamdy and S. H. A. Mourad, "Corrosion protection of steel by organic coatings," *Surface and Coatings Technology*, vol. 200, pp. 6157–6166, 2006.
- [25] ISO 2808, *Paints and varnishes - Determination of film thickness*, International Organization for Standardization, Geneva.
- [26] W. Funke, *Industrial Coatings: Theory and Practice*. Amsterdam, Netherlands: Elsevier, 1997.
- [27] ISO 12944, *Paints and varnishes - Corrosion protection of steel structures by protective paint systems*, ISO, Geneva, 2018.

-
- [28] ISO 4624, Paints and varnishes - Pull-off test for adhesion, ISO, Geneva.
- [29] ISO 9227, Corrosion tests in artificial atmospheres - Salt spray tests, ISO, Geneva.
- [30] ISO 2812, Paints and varnishes - Determination of resistance to liquids, ISO, Geneva.
- [31] ISO 6272, Paints and varnishes - Impact resistance test, ISO, Geneva.
- [32] H. S. Aljibori et al., “Advances in Corrosion Protection Coatings: A Comprehensive Review,” *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*, 2023.
- [33] National Institute of Standards and Technology (NIST), *Coatings for Corrosion Protection: Offshore Oil and Gas Operation Facilities*, NIST Special Publication 1035, U.S. Department of Commerce.
- [34] K. A. Chandler, *Marine and Offshore Corrosion*. London, UK: Butterworth-Heinemann, 1985.
- [35] S. Dohare, *Corrosion Protection and Modern Infrastructure*. In: *Introduction to Corrosion – Basics and Advances*, edited by A. Singh. London, U.K.: IntechOpen, 2023. doi: 10.5772/intechopen.111547.

CHAPITRE II

Etude sur les vernis – formulation, propriétés et procédés

II.1. Introduction

Les vernis sont des revêtements largement utilisés dans l'industrie pour protéger les surfaces contre la corrosion, l'humidité et les agents chimiques, tout en améliorant leur aspect esthétique. Ils occupent une place importante dans le domaine des matériaux et du génie chimique grâce à l'utilisation des résines et des polymères dans leur formulation. [1]

Ce chapitre présente les généralités sur les vernis, leurs composants, leurs procédés de fabrication ainsi que leurs principales applications industrielles.

II.2. Généralités sur les vernis

II.2.1. Définition et rôle des vernis

Scientifiquement, le vernis est défini comme une substance filmogène [1] constituée d'un liquide plus ou moins visqueux à base d'une résine naturelle (copal, mastic, dammar) ou synthétique (acrylique, cétonique, polyuréthane) en solution ou en dispersion dans une essence ou une huile. Appliqué en couche mince sur une surface, il subit un processus de transformation (par évaporation des produits volatils) pour former une pellicule solide, continue et adhérente appelée film [2]. Historiquement, trois techniques fondamentales se distinguent : le vernis gras, le vernis maigre et le vernis à base de résine synthétique [1].

Le rôle d'une couche de vernis est double : un rôle de protection et un rôle esthétique [1]. Sur le plan fonctionnel, il sert d'écran isolant entre le milieu extérieur agressif (poussières, pollution, rayons ultraviolets) et le support, assurant ainsi la longévité et la durabilité de celui-ci. Sur le plan esthétique, il permet d'ajuster l'aspect visuel de la surface (brillance ou matité) tout en restant un film incolore et translucide qui laisse voir le support [2].

La différence fondamentale entre le vernis et la peinture réside dans l'opacité : si le produit contient des particules pigmentaires solides rendant le film opaque, il s'agit d'une peinture.

À l'inverse, le vernis se distingue par sa transparence, sa fonction n'étant pas de masquer le support, mais de le protéger tout en préservant son aspect naturel. [2]



Figure II.1. Vernis du bois. [3]

II.2.2. Historique et évolution technologique

II.2.2.1. Vernis naturels (résines végétales)

Celles-ci sont utilisées depuis longtemps et sont dédiées aux vernis pour la peinture à l'huile. Les résines tendres (telles que le mastic et le Dammar) produisent ce qu'on appelle des vernis « maigres ». Ils sont aisément réversibles ; cependant, ils sont critiqués pour leur tendance à jaunir sous l'exposition à la lumière et à craqueler. Quant aux vernis dits « durs », ils sont obtenus à partir de résines solides comme le copal et l'ambre. Ils résistent bien au vieillissement et aux solvants, bien qu'ils aient tendance à se colorer avec le temps. [4]

II.2.2.2. Vernis synthétiques (polymères)

Ces substances, d'usage plus récent, s'adaptent aussi bien aux peintures à l'huile qu'à l'acrylique. Qu'il s'agisse de résines acryliques ou cétoniques (cyclohexanone), ces matières issues des hydrocarbures s'apparentent aux résines tendres sans toutefois égaler leur

profondeur ni leur éclat. En revanche, elles demeurent incolores, bien que leur stabilité à long terme ne soit pas totalement garantie. [4]

II.2.2.3. Tendance actuelle : vernis écologiques et à faible COV

Face aux préoccupations environnementales croissantes, l'industrie des vernis s'oriente de plus en plus vers le développement de produits écologiques et à faible teneur en composés organiques volatils (COV). Ces vernis permettent de réduire les émissions polluantes et les effets nocifs sur la santé humaine et l'environnement. Les formulations modernes privilégient l'utilisation de résines aqueuses et de solvants moins toxiques tout en conservant de bonnes propriétés de protection et d'adhérence. Cette évolution répond aux exigences environnementales et aux nouvelles réglementations industrielles visant à limiter la pollution atmosphérique. [4]

II.3. Composition chimique des vernis

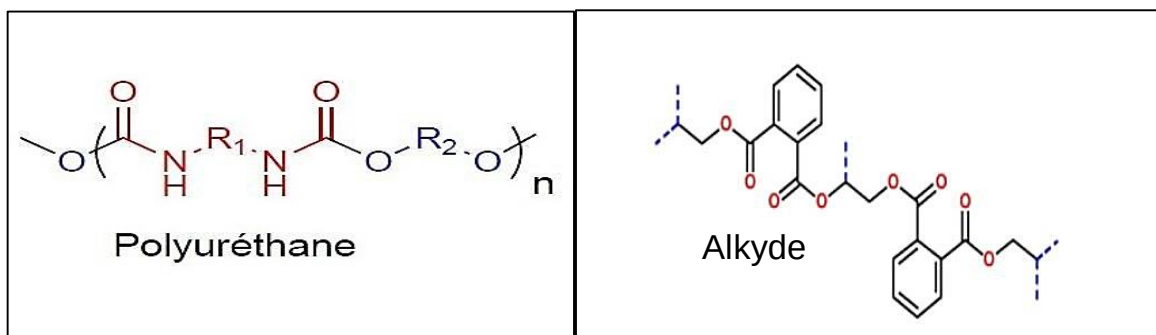
La formulation des vernis repose sur une connaissance approfondie des éléments constitutifs qui composent ces revêtements. Ceci est une exploration des composants essentiels dans la formulation des vernis. [5]

II.3.1. Les liants (résines)

Les résines constituent l'élément principal qui donne au vernis sa résistance et ses caractéristiques particulières. On trouve divers types de résines dans la composition des vernis, comme : [5]

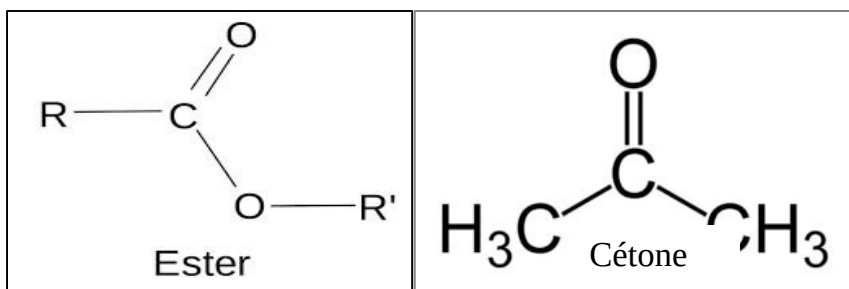
Alkydes : employées pour leur multifonctionnalité et leur résistance.

Polyuréthanes : Offrent une excellente résistance aux rayures et une dureté accrue.



II.3.2. Les solvants et diluants

Les solvants sont des liquides utilisés pour la dissolution des résines afin de produire une solution liquide qui peut être appliquée. Ils se volatilisent ensuite lors de la procédure de séchage. On utilise fréquemment certains types de solvants, tels que : Esters et cétones. [5]



II.3.3. Les additifs

Ces éléments peuvent comprendre des agents de séchage, des agents anti-UV, des stabilisateurs, des pigments et d'autres matières qui donnent au vernis ses caractéristiques spécifiques. [5]

II.4. Classification des vernis

Les vernis peuvent être classés selon plusieurs critères fondamentaux qui déterminent leurs propriétés physico-chimiques, leur mode d'application et leur impact environnemental. [6]

II.4.1. Selon la nature du solvant

Le choix du solvant influence directement la viscosité, le temps d'évaporation et le taux d'émissions de composés organiques volatils (COV) : [6]

- **Vernis en phase aqueuse** : Utilisent l'eau comme principal fluide de dispersion. sont privilégiés pour leur faible impact environnemental et leur faible odeur, bien que leur séchage dépende fortement des conditions thermo-hygrométriques. [6]
- **Vernis en phase solvant** : Formulés à base de solvants organiques (hydrocarbures, esters, cétones). Ils offrent une excellente mouillabilité et un film tendu, mais libèrent une quantité importante de COV lors de l'application. [6]

II.4.2. Selon la nature du liant

Le liant (ou résine) constitue la matrice du vernis et définit ses performances mécaniques et chimiques : [7]

- **Vernis acryliques** : Reconnus pour leur excellente résistance aux rayons UV, leur clarté optique (absence de jaunissement) et leur bonne adhérence sur divers substrats. [6]
- **Vernis polyuréthanes** : Offrent une résistance exceptionnelle à l'abrasion, aux chocs et aux agressions chimiques (solvants, acides). Ils sont souvent utilisés sous forme bi-composante. [7]
- **Vernis époxydiques** : Caractérisés par une dureté élevée et une résistance anticorrosive remarquable, particulièrement adaptés aux milieux industriels agressifs. [7]

- **Vernis alkydes** : Résines traditionnelles (souvent modifiées par des huiles) qui sèchent par auto-oxydation, offrant un bon compromis entre flexibilité et brillance. [6]

II.4.3. Selon le mode de séchage

Le processus de transition de l'état liquide à l'état solide (formation du film) s'effectue via trois mécanismes principaux : [6]

- **Séchage physique** : Formation du film par simple évaporation des solvants ou de l'eau, sans modification chimique de la structure des polymères (processus réversible). [6]
- **Séchage chimique** : Implique une réaction de polymérisation ou de réticulation (par exemple, réaction entre une résine et un durcisseur, ou auto-oxydation à l'air), créant un réseau tridimensionnel irréversible. [6]
- **Séchage UV** : Réticulation ultra-rapide déclenchée par une exposition à un rayonnement ultraviolet, qui active les photo-initiateurs présents dans la formulation pour lier les oligomères. [7]

II.5. Propriétés des vernis

II.5.1. Propriétés physico-chimiques

II.5.1.1. Viscosité (Importance en génie des procédés)

La viscosité est la résistance d'un fluide à l'écoulement. En génie des procédés, elle détermine le choix du mode d'application (pulvérisation, trempé, rouleau) et influence l'étalement (nappage) sur le support. Une viscosité mal maîtrisée peut entraîner des défauts comme des coulures (trop basse) ou une "peau d'orange" (trop haute). [8]

II.5.1.2. Densité (Masse volumique)

La densité permet de contrôler la conformité de la formulation et de calculer les rendements (poids de vernis par surface). Elle est généralement mesurée à l'aide d'un pycnomètre à une température de 20°C. [9]

II.5.1.3. Teneur en extrait sec (Extrait sec massique ou volumique)

Il s'agit de la fraction du vernis qui reste sur le support après évaporation des solvants et durcissement. C'est la matière "utile". Plus l'extrait sec est élevé, plus le vernis est considéré comme écologique (moins de COV - Composés Organiques Volatils). [10]

II.5.1.4. Temps de séchage

Le séchage se décompose en plusieurs étapes : séchage "hors poussière", séchage "au toucher", et séchage "à cœur" (polymérisation complète). Il dépend de la température, de l'humidité et de la circulation de l'air. [11]

II.5.2. Propriétés rhéologiques

II.5.2.1. Comportement newtonien et non-newtonien

Le comportement rhéologique définit la relation entre la contrainte appliquée et le taux de cisaillement.

Comportement Newtonien : La viscosité reste constante quel que soit le cisaillement (cas de certains vernis très fluides ou solvantés simples).

Comportement Non-Newtonien : La majorité des vernis sont "pseudoplastiques" ; leur viscosité diminue lorsque le cisaillement augmente (pendant l'application), ce qui facilite l'étalement. [12]

II.5.2.2. Thixotropie

La thixotropie est une propriété réversible : le vernis devient moins visqueux sous l'effet d'une contrainte constante (agitation, application) et reprend sa structure initiale (sa viscosité haute) après un temps de repos. C'est essentiel pour éviter que le vernis ne coule après avoir été posé sur une surface verticale. [12]

II.5.2.3. Influence sur l'application industrielle

En génie des procédés, la rhéologie dicte le paramétrage des machines. Un vernis thixotrope sera pompé facilement dans les tuyauteries (cisaillement haut) mais se fixera instantanément sur la pièce sans couler. La maîtrise de ces courbes de viscosité permet d'optimiser le débit des buses et l'épaisseur du revêtement. [12]

II.5.3. Propriétés mécaniques et de surface

II.5.3.1. Dureté

La dureté d'un vernis exprime sa résistance à la pénétration, à la rayure ou à la déformation mécanique. Elle est souvent évaluée par des tests de dureté Shore ou par l'essai de dureté au crayon (norme Wolff-Wilborn). Une dureté optimale assure la protection du support contre les chocs. [12]

II.5.3.2. Adhérence

C'est la propriété la plus critique. Elle définit la force de liaison entre le vernis et son support (métal, bois ou plastique). Une bonne adhérence empêche le décollement prématuré du revêtement face aux contraintes environnementales. [12]

II.5.3.3. Résistance à l'abrasion

Cette propriété mesure la capacité du vernis à subir une usure par frottement sans perdre son épaisseur ou ses propriétés protectrices. C'est un facteur déterminant pour les vernis industriels soumis à des frottements constants. [12]

II.5.3.4. Résistance chimique

Elle définit l'inertie du vernis face aux agents agressifs (solvants, acides, bases, eau saline). Un vernis performant doit agir comme une barrière étanche pour éviter la corrosion du substrat. [12]

II.5.4. Propriétés optiques

II.5.4.1. Brillance (Lustre)

La brillance est la capacité de la surface du vernis à réfléchir la lumière de manière spéculaire. Elle dépend de la lissé de la surface à l'échelle microscopique. Un vernis peut être classé comme brillant, satiné ou mat selon son indice de réflexion mesuré au brillance mètre. [13]

II.5.4.2. Transparence

La transparence est la propriété qui permet à la lumière de traverser le film de vernis sans être diffusée, laissant ainsi apparaître le support (substrat). Pour un vernis, l'absence de pigments opaques et la pureté de la résine sont essentielles pour garantir une clarté maximale. [13]

II.5.4.3. Indice de réfraction

L'indice de réfraction (n) mesure le changement de direction de la lumière lorsqu'elle pénètre dans le film de vernis. C'est une propriété fondamentale qui influence à la fois la brillance et la perception de la profondeur de la couleur du support situé en dessous. [13]

II.6. Formulation des vernis

II.6.1. Principes de formulation

- **Choix des matières premières**

Le choix des composants constitue l'une des étapes les plus cruciales de la formulation. Il repose sur la sélection minutieuse d'un liant (résine), de solvants et d'additifs. La résine choisie dépend des propriétés finales recherchées (résistance chimique, dureté). Elles se caractérisent par leur sélection en fonction soit de leur pouvoir solvant, soit de leur vitesse d'évaporation, tout en permettant de spécifier tous les additifs (agent mouillant, agents anti-mousse) pour corriger certains défauts. [14]

- **Compatibilité des composants**

La compatibilité thermodynamique résine/solvant (paramètres de solubilité de Hansen) détermine la stabilité du vernis. Ces incompatibilités sont à l'origine de phénomènes de précipitation, d'un voile du film (perte de transparence) ou encore de défauts d'adhérence. S'ils ne sont pas parfaitement miscibles dans la phase liant, cela entraînera une séparation de phase (ou un désaccord de phase) pendant le stockage et/ou l'application : c'est donc l'un des défis pour le formateur. [14]

II.6.2. Optimisation des propriétés

- **Ajustement de la viscosité**

La viscosité est un paramètre rhéologique critique qui conditionne l'application du vernis (étalement, nivellement, et absence de coulures). Son optimisation repose sur un équilibre rigoureux entre la fraction volumique des solides, la nature des solvants et l'incorporation d'agents rhéologiques spécifiques. [6]

- **Stabilité du système**

La stabilité colloïdale du vernis durant le stockage est essentielle pour éviter les phénomènes de sédimentation, de synérèse ou de floculation. Elle est assurée par le contrôle des interactions de surface (répulsion électrostatique ou stérique) entre les composants de la formulation. [7]

- **Performance du film**

L'optimisation finale du film sec vise à maximiser ses propriétés barrières, sa résistance mécanique (dureté, adhérence) et sa durabilité chimique. Cela dépend directement de la densité de réticulation et de l'organisation macromoléculaire de la matrice polymère après séchage. [6]

II.6.3. Approche expérimentale et modélisation

- **Plans d'expériences (DOE)**

L'utilisation des plans d'expériences (Design of Experiments - DOE) permet de structurer la démarche d'essais de manière systématique. Cette méthodologie statistique réduit le nombre d'expériences nécessaires tout en identifiant précisément les effets principaux et les interactions cachées entre les variables de formulation. [7]

- **Optimisation multi-paramètres**

L'optimisation multi-paramètres combine les modèles mathématiques issus des plans d'expériences (via des fonctions de désirabilité, par exemple) pour trouver le compromis idéal. Elle permet de maximiser simultanément des performances contradictoires, telles qu'une haute dureté du film et une flexibilité optimale. [7]

II.7. Procédés de fabrication des vernis

La production industrielle des vernis repose essentiellement sur des opérations unitaires de transfert de matière et de mélange mécanique. Contrairement aux peintures, la fabrication des vernis qui sont des systèmes clairs et non pigmentés évite généralement les étapes intensives de broyage, se concentrant plutôt sur la solubilisation complète des macromolécules et l'optimisation de la compatibilité physico-chimique des constituants. [15]

II.7.1. Étapes de fabrication

Le protocole opératoire suit une séquence rigoureuse visant à garantir la parfaite limpidité et la stabilité thermodynamique du produit final :

- **Pré-mélange** : Cette phase initiale consiste à homogénéiser les solvants, les co-solvants et une partie des additifs (agents d'étalement, plastifiants). Elle permet d'ajuster les paramètres de solubilité du milieu récepteur avant l'introduction des polymères. [15]
- **Dissolution des résines** : Il s'agit de l'étape maîtresse du procédé. Les résines (qu'elles soient sous forme solide ou de solutions hautement visqueuses) sont incorporées sous agitation. Le processus implique un gonflement initial du réseau polymérique suivi d'une diffusion moléculaire complète jusqu'à l'obtention d'une phase monophasique transparente. [15]
- **Homogénéisation** : Une fois la résine totalement solubilisée, les additifs finaux et les solvants d'ajustement sont introduits. Cette étape stabilise la viscosité cinématique de la formulation et standardise les propriétés rhéologiques du vernis avant sa filtration. [15]

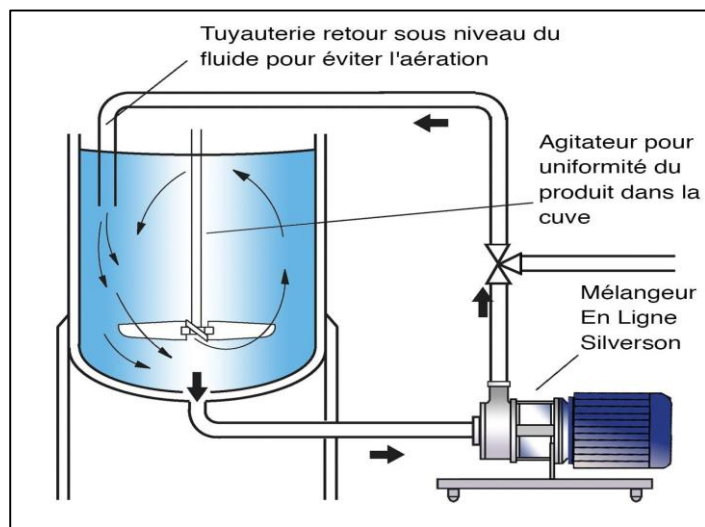


Figure II.2. Fabrication de vernis. [16]

II.7.2. Équipements industriels

L'efficacité du mélange dépend directement du choix de la géométrie des mobiles d'agitation et de la puissance dissipée au sein du fluide :

- **Agitateurs** : Les cuves sont équipées de turbines à haut cisaillement (de type Cowles) pour la phase de dissolution, permettant de fragmenter les blocs de résine, tandis que des agitateurs à faible cisaillement (pales ou hélices) sont privilégiés pour l'homogénéisation afin d'éviter l'incorporation d'air. [15]
- **Broyeurs (si nécessaire)** : Bien que le vernis soit un système limpide, l'usage de broyeurs à immersion ou à billes reste indispensable lors de l'incorporation d'agents de matité insolubles (comme les silices pyrogénées) pour assurer leur agglomération et leur dispersion homogène. [15]
- **Cuves de formulation** : Ce sont des réacteurs en acier inoxydable, généralement dotés d'une double enveloppe permettant une thermorégulation précise du milieu, essentielle pour contrôler la viscosité et la cinétique de dissolution. [15]

II.7.3. Paramètres opératoires

Le contrôle des variables de procédé conditionne directement la répétabilité des lots et les performances du revêtement :

- **Température (T) :** Un apport thermique modéré favorise la diffusion du solvant au sein de la résine et diminue la viscosité globale. Néanmoins, elle doit être maintenue sous un seuil critique pour limiter la volatilisation des solvants légers et prévenir tout risque d'auto-inflammation (zones ATEX). [15]
- **Vitesse d'agitation (N) :** Elle est ajustée selon la dynamique du procédé : maximale lors de la dissolution pour maximiser l'aire interfaciale, puis réduite en phase finale pour éviter la formation d'un vortex excessif et l'occlusion de micro-bulles d'air. [15]
- **Temps de mélange (t) :** C'est le temps nécessaire pour atteindre l'échelle d'homogénéité moléculaire. Un sous-mélange génère des hétérogénéités structurales (grains ou gradients de viscosité), tandis qu'un sur-mélange induit une consommation énergétique inutile et un risque de dégradation mécanique des chaînes polymères. [15]

II.8. Méthodes de caractérisation des vernis

La caractérisation des vernis constitue une étape essentielle permettant d'évaluer leurs performances, leur qualité et leur aptitude à une application donnée. Elle repose sur un ensemble de techniques expérimentales visant à analyser les propriétés physico-chimiques, mécaniques, rhéologiques et optiques des films formés.

II.8.1. Caractérisation physico-chimique

- Mesure de la viscosité : réalisée à l'aide de viscosimètres (Brookfield, coupe Ford), elle permet d'évaluer l'aptitude à l'application
- Détermination de la densité : utile pour le contrôle qualité et la formulation

- Teneur en extrait sec : obtenue par évaporation du solvant, elle indique la quantité de matière formant le film
- Analyse chimique : techniques comme la spectroscopie infrarouge (FTIR) pour identifier les groupes fonctionnels

II.8.2. Caractérisation rhéologique

- Étude du comportement d'écoulement (newtonien ou non newtonien)
- Mesure de la thixotropie et de la viscosité en fonction du taux de cisaillement
- Utilisation de rhéomètres pour simuler les conditions réelles d'application

II.8.3. Caractérisation mécanique

- Test de dureté (pendule, crayon) pour évaluer la résistance du film
- Test d'adhérence (méthode quadrillage/cross-cut)
- Résistance à l'abrasion : essais Taber
- Résistance aux chocs : mesure de la tenue aux impacts

II.8.4. Caractérisation de surface et morphologique

- Microscopie optique et électronique (MEB) pour observer la structure du film
- Mesure de rugosité (profilométrie)
- Angle de contact : évaluation de la mouillabilité et de l'énergie de surface

II.8.5. Caractérisation optique

- Brillance : mesurée avec un brillancemètre à différents angles
- Transparence et turbidité

- Indice de réfraction

II.8.6. Caractérisation thermique

- Analyse thermogravimétrique (ATG) : stabilité thermique et dégradation
- Analyse calorimétrique différentielle (DSC) : transitions thermiques (T_g, polymérisation)

II.8.7. Essais de durabilité et de résistance

- Résistance aux UV et au vieillissement climatique (tests accélérés)
- Résistance chimique (acides, bases, solvants)
- Tests de corrosion (brouillard salin) pour applications métalliques

II.9. Conclusion

En conclusion, ce chapitre a permis de synthétiser les fondements théoriques et technologiques des vernis, en mettant en lumière l'importance de leur composition, de leurs mécanismes de séchage et de leurs propriétés rhéologiques et mécaniques pour le génie des procédés.

Cette étude bibliographique constitue le socle indispensable à notre démarche. Les méthodes de formulation, d'optimisation et de caractérisation expérimentale présentées ici seront directement appliquées dans le chapitre suivant, dédié à la valorisation et à l'évaluation des performances de notre propre système de revêtement anti-corrosion.

Références bibliographiques

- [1] M. Thoury, Identification non-destructive des vernis des œuvres d’art par fluorescence UV, Ph.D. dissertation, Optique et photonique, Université Pierre et Marie Curie – Paris VI, Paris, France, 2006.
- [2] A. Rebaïa Nadji, Peintures et vernis : Polycopié de cours (2ème année Master Génie des procédés). Guelma, Algérie: Université 8 Mai 1945, Département de Génie des Procédés, 2014.
- [3] K. Tator, “Organic coatings,” in ASM Handbook Vol. 13A, ASM International, pp. 817–833, 2003. [4] B. Ghezali, “Élaboration et caractérisation d’une peinture d’accrochage,” Master’s thesis, Université 8 Mai 1945 – Guelma, 2015.
- [5] P. Bertrand, Sur les mécanismes de rayure des vernis de finition automobile, 2001.
- [6] P. Bentley and G. P. A. Turner, Introduction to Paint Chemistry and Principles of Paint Technology, 4th ed. Boca Raton, FL, USA: CRC Press, 1997.
- [7] A. A. Tracton, ed., Coatings Technology Handbook, 3rd ed. Boca Raton, FL, USA: CRC Press, 2005.
- [8] AFNOR, NF EN ISO 2884: Peintures et vernis - Détermination de la viscosité au moyen de viscosimètres à cône et plateau, 2006.
- [9] A. Paillet and M. Dupeux, Peintures et vernis : Constituants, formulation et propriétés. Paris, France: Techniques de l’Ingénieur, 2014.
- [10] ISO 3251, Peintures, vernis et plastiques - Détermination de la teneur en matières non volatiles, ISO, 2019.

- [11] J. Gnassia, Revêtements par peinture : Application et séchage, Techniques de l'Ingénieur, 2002.
- [12] A. Paillet, Rhéologie et propriétés mécaniques des peintures et vernis, Techniques de l'Ingénieur, 2012.
- [13] A. Paillet, Peintures et vernis : Propriétés optiques et aspect des films, Techniques de l'Ingénieur, 2015.
- [14] J. Roire, Formulation des peintures et vernis : Mise en œuvre et caractéristiques, Techniques de l'Ingénieur, 2008.
- [15] M. Miskovic, Industrial Polymer and Coatings Technology: Formulation, Processes, and Applications. Academic Press, 2018.
- [16] J. Roire, “Formulation des peintures et vernis : mise en œuvre et caractéristiques,” Techniques de l'Ingénieur, 2008.

Chapitre III

Procédures expérimentales

III.1. Introduction

Le stage de mise en situation professionnelle a été réalisé au niveau du laboratoire (Hall de Technologie). Ce chapitre présente les protocoles expérimentaux, les produits chimiques ainsi que les méthodes analytiques utilisés dans le cadre de cette étude.

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 corrosive 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 :

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

V corrosion : peut exprimer en g/cm².h

Δm : 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).

Avec **$V_{corrosion}$** est la vitesse de corrosion de l'échantillon après immersion dans La Solution respectivement sans et avec revêtement. [1]

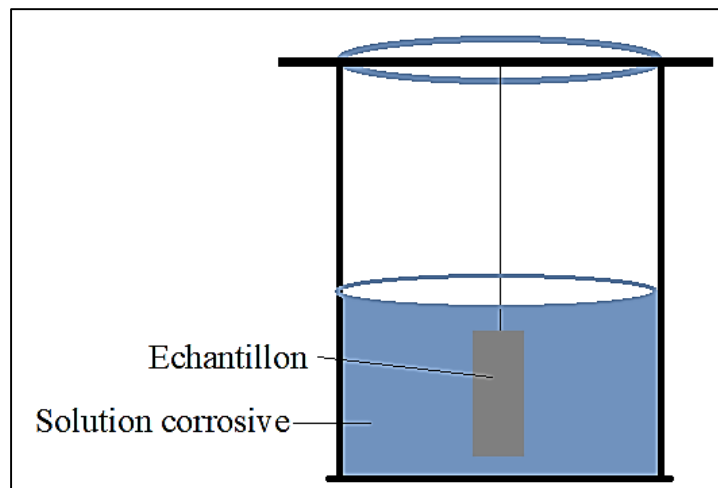


Figure III.1. Dispositif expérimental d'immersion en milieu d'étude. [2]

III.3. Matériel utilisé dans l'étude

1. L'Echantillon que nous avons choisis dans notre étude est :
✓ **Acier au carbone C1020**



Figure III.2. Échantillons en acier au carbone C1020.

2. Vernis époxy-phénolique

Le vernis époxy-phénolique est un polymère complexe réticulé en trois dimensions, réputé pour sa haute résistance à la chaleur et à la corrosion. Il est obtenu par le mélange

et la réticulation de deux composants principaux : d'une part, une résine époxy (généralement du DGEBA, issu de la réaction entre le bisphénol A et l'épichlorhydrine), et d'autre part, une résine phénolique thermodurcissable (issue de la réaction entre le phénol et le formaldéhyde). Ce réseau tridimensionnel final confère au vernis sa structure particulièrement solide et protectrice.



Figure III.3. Vernis époxy-phénolique. [3]

3. Huile traitée moteur

Pour cette étude, nous avons utilisé de l'huile moteur usagée qui a été préalablement traitée.

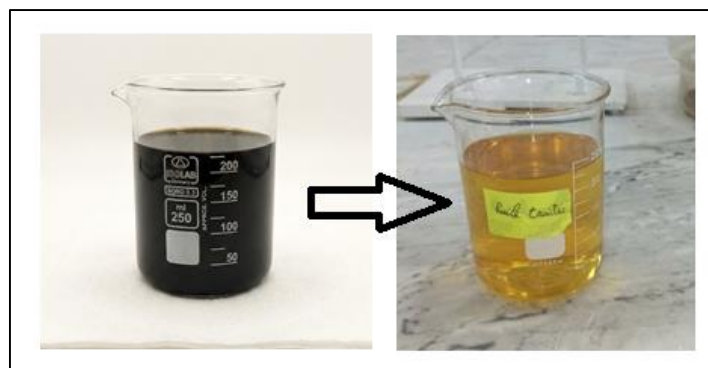


Figure III.4. Huile moteur traitée.

4. Nanoparticules de coquille d'œuf

La préparation de la poudre de coquille d'œuf se déroule selon les étapes suivantes :

- **Séparation de la membrane** : Retrait manuel complet de la membrane interne des coquilles.
- **Lavage** : Rinçage abondant à l'eau courante, suivi d'un lavage final à l'eau distillée.
- **Séchage** : Séchage des coquilles dans une étuve réglée à 80 °C jusqu'à élimination totale de l'humidité.
- **Broyage et Tamisage** : Broyage mécanique des coquilles séchées, puis tamisage pour obtenir une poudre fine et homogène.
- **Analyse morphologique et contrôle granulométrique** : Afin d'évaluer la morphologie et de contrôler la finesse de la poudre de coquille d'œuf obtenue après les étapes de broyage et de tamisage, une caractérisation visuelle a été réalisée à l'aide d'un microscope optique de type Zeiss Primo Star iLED.

Les analyses morphologiques, couplées aux mesures directes effectuées via le logiciel dédié (ZEN Lite), ont permis de vérifier l'homogénéité des dimensions des grains et de confirmer l'obtention d'une poudre hautement divisée et fine. Cet état de finesse est idéal pour assurer une bonne dispersion de cette charge naturelle au sein de la matrice du vernis, optimisant ainsi ses propriétés protectrices.



Figure III.5. Préparation de la poudre de coquille d'œuf.

III.3.1. Préparation des échantillons

➤ Polissage

Nous avons effectué le polissage des échantillons à l'aide d'une polisseuse métallographique pour obtenir un état de surface miroir, nécessaire pour la caractérisation.



Figure III.6. Opération de Polissage de l'échantillon sur polisseuse mécanique.

➤ Formulation et application des revêtements protecteurs

Dans cette étape, nous avons procédé à la formulation de nos propres mélanges protecteurs à base de vernis, afin d'évaluer leur efficacité anticorrosion sur les échantillons d'acier. Pour cela, deux mélanges de formulations ont été préparées :

A. Revêtement par mélange (Vernis +huile traitée)

Ce mélange a été préparé en incorporant de l'huile traitée dans le vernis à différentes concentrations : 5%, 10% et 15%.

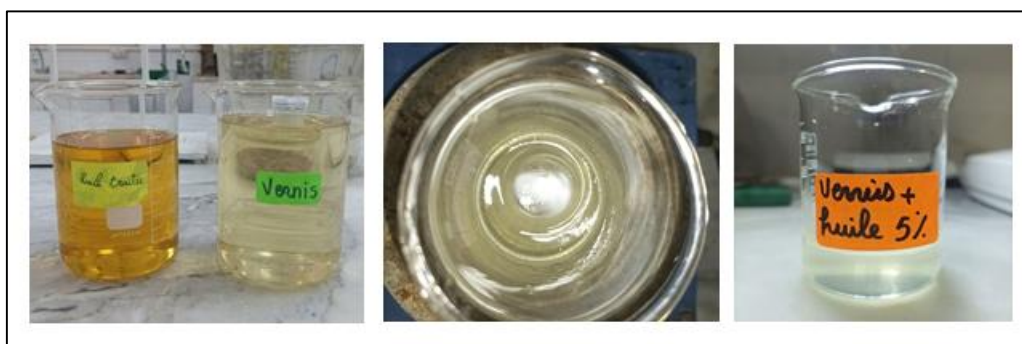


Figure III.7. Préparation et d'homogénéisation du mélange vernis+ huile traitée.

B. Revêtement par mélange (Vernis+ huile traitée+ Nanoparticules de coquille d'œuf) :

Ce mélange a été également formulé à différentes concentrations d'huile (5%, 10% et 15%) en ajoutant 5g de la poudre de coquille d'œuf (comme charge naturelle) aux mélanges précédents de vernis et d'huile traitée.



Figure III.8. Préparation de la poudre de coquille d'œuf et son incorporation dans le mélange.

L'application de ces mélanges sur la surface des échantillons d'acier a été réalisée de manière homogène pour former un film protecteur.

Les échantillons d'acier ont été revêtus par la méthode d'immersion dans les différents mélanges préparés, puis suspendues pour un séchage complet à température ambiante.

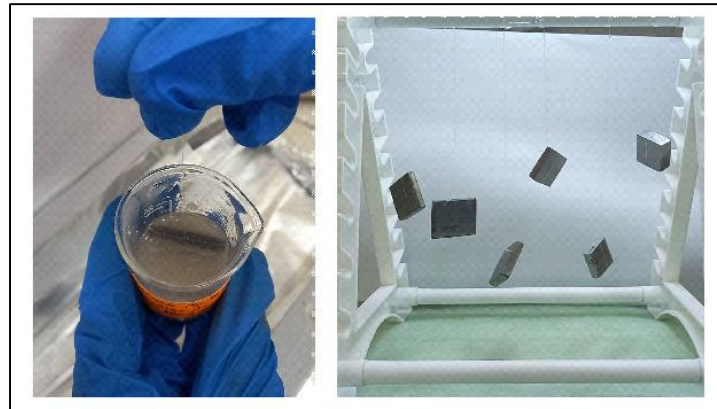


Figure III. 9. Mode d'application des mélanges par immersion et séchage des échantillons d'acier.

III.3.2. Milieux choisis

En utilisant dans notre étude deux solution agressive avec des différentes concentrations qui monter dans le tableau suivant :

Tableau III. 1. Présentation de concentration des solutions choisies.

Solutions	Concentration		
H ₂ SO ₄ (%)	1	3	5
NaCl (%)	3	4	5

III.3.3. Dispositifs utilisés

Pour la préparation des solutions qui nous avons besoin dans nos expériences, nous utilisons les dispositifs suivants :

- ✓ Balance électronique ;
- ✓ une spatule ;
- ✓ Des béchers ;
- ✓ Des fioles jaugées de 100ml et de 1000ml ;
- ✓ Entonnoir ;
- ✓ Verre de montre ;
- ✓ Pipette.

III.4. Préparation des solutions

Tableau III. 2. Propriétés des solutions.

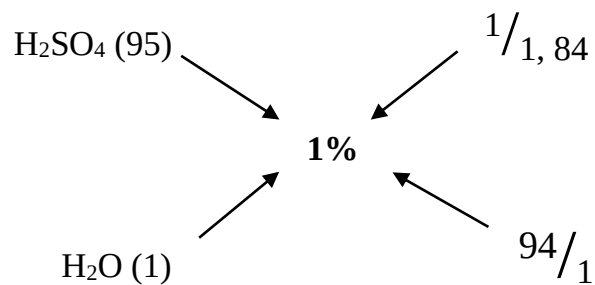
	Acide sulfurique	chlorure de sodium
Solution chimique	H ₂ SO ₄	NaCl
Pourcentage massique (%)	95	//
La masse volumique ρ (g/ml)	1.84	//
La masse molaire M (g/mol)	98.08	58.44

- Solution acide : H_2SO_4



Figure III.10. Solution H_2SO_4 .

- ✓ A titre d'exemple solution de 1% H_2SO_4



$$V(\text{H}_2\text{SO}_4) = V(\text{solute}) + V(\text{solvant})$$

$$V(\text{H}_2\text{SO}_4) = 94 + 0,54 = 94,54 \text{ ml}$$

$$\begin{array}{rcl} 0,54 & \longrightarrow & 94,54 \text{ ml} \\ X & \longrightarrow & 1000 \text{ ml} \end{array} \quad \left. \vphantom{\begin{array}{rcl} 0,54 & \longrightarrow & 94,54 \text{ ml} \\ X & \longrightarrow & 1000 \text{ ml} \end{array}} \right\} X = 5,71 \text{ ml}$$

Tableau III.3. Volumes de chaque concentration.

Concentration(%)	1%	3%	5%
Volume (ml)	5,71ml	17,40ml	29,23ml

En utilisant une pipette graduée de 10 ml pour prélever 5,71ml d'acide sulfurique, puis on le place dans une fiole jaugée de 1000ml et complète le volume restant par l'eau distillée jusqu'au le tré de jauge.

**Figure III.11.** Solutions H_2SO_4 préparés.

- **Solution chlorure de sodium : NaCl**

La préparation du chlorure de sodium est différente des solutions précédentes en raison de sa nature en poudre.

On peut préparer les concentrations par la dissolution de la masse dans l'eau.

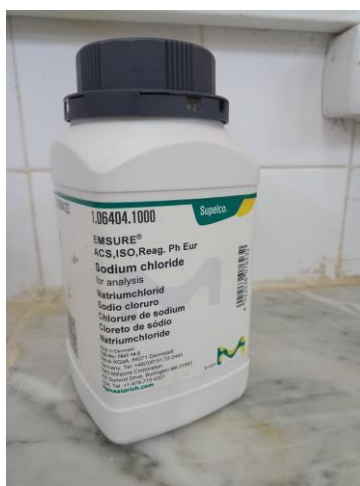


Figure III.12. Solution mère.

✓ A titre d'exemple 5% NaCl

- Utilisez une balance électronique pour mesurer 5 g de NaCl.
- Pressez la quantité pesée dans la fiole jaugée en utilisant un entonnoir, puis ajoutez de l'eau distillée en agitant.
- Une fois que la couleur blanche a disparu, nous poursuivons avec l'eau distillée jusqu'à ce que la jauge soit très élevée.

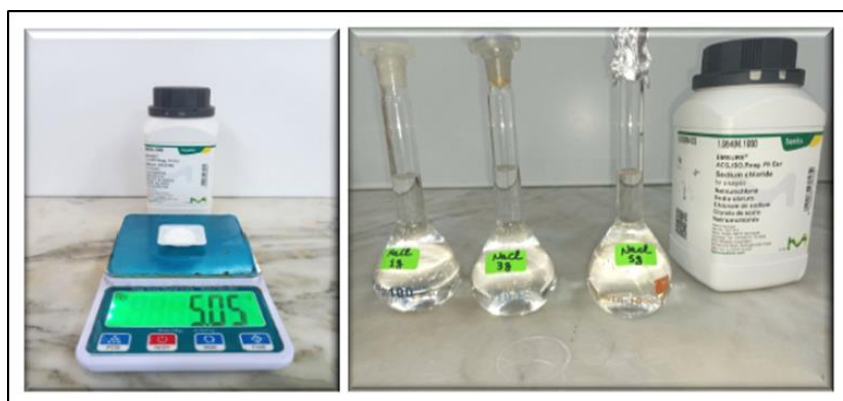


Figure III.13. Masse pesée et solution NaCl préparée.

III.5. Procédé expérimental

III.5.1. Mélange de vernis+ huile traitée

A. Sans revêtement

Afin d'évaluer la cinétique de corrosion brute de l'acier C1020 et de servir de référence (témoin) pour nos tests ultérieurs, des échantillons métalliques nus, sans aucun traitement de surface ni revêtement, ont été directement immergés. Ces éprouvettes ont été placées dans les différentes solutions agressives préparées, à savoir l'acide sulfurique (H_2SO_4) aux concentrations (1%, 3% et 5%) et le chlorure de sodium (NaCl) aux concentrations (3%, 4% et 5%).

L'immersion a été maintenue pendant une durée totale de 5 heures à température ambiante. Pour suivre rigoureusement l'évolution de la perte de masse au fil du temps, des mesures gravimétriques successives ont été effectuées de manière systématique à des intervalles réguliers d'une heure (chaque heure), permettant ainsi de calculer la vitesse de corrosion initiale du métal non protégé.

B. Avec revêtement

❖ Le cas de la solution H_2SO_4

- Mesuré à l'aide d'une balance le poids initial de chaque échantillon
- Nous les plaçons dans une solution contenant différentes concentrations d'acide sulfurique à différents concentrations (1%,3% ,5%)
- Laissons ensuite chaque échantillon dans la solution pendant 6 heures, 17heures, jusqu'à la dégradation totale de la couche de mélange (vernis+ huile traitée) et le retour des échantillons à leurs poids initiaux (m_0).

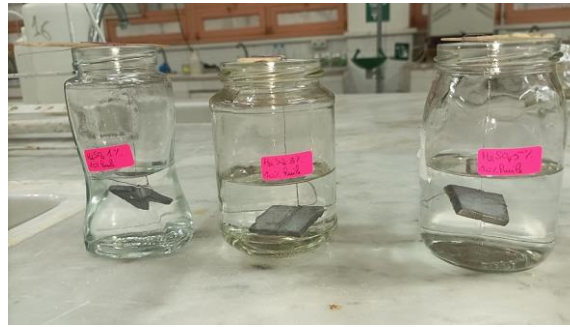


Figure III.14. Immersion des échantillons avec mélange (verniss+ huile traitée) dans la solution de H_2SO_4 .

- À chaque fois, après avoir retiré l'échantillon, on le nettoie avec de l'eau distillée.
- On le pèse et puis le remettre dans la solution pour la période de temps spécifiée.

❖ **Le cas de la solution NaCl**

- On place d'autres échantillons de l'acier C1020 dans 100ml d'eau distillée contenant une solution de NaCl à 5% et on le laisse de 6heures, jusqu'à la dégradation totale de la couche de mélange (verniss+ huile traitée) et le retour des échantillons à leurs poids initiaux (m_0). Le poids initial étant mesuré au préalable.



Figure III.15. Immersion des échantillons avec mélange (verniss+ huile traitée) dans la solution de NaCl.

Ensuite, nous mesurons le poids de l'échantillon à chaque fois, comme indiqué précédemment, après l'avoir nettoyé avec de l'eau distillée.

III.5.2. Mélange de vernis + huile traitée + nanoparticules de coquille d'œuf

A. Sans revêtement (échantillons témoins)

Cette étape consiste à réitérer le même protocole expérimental décrit précédemment (voir section III.5.1.A). Les échantillons d'acier C1020 nu ont été immergés dans les mêmes conditions (pendant 5 heures à température ambiante) et dans les mêmes solutions agressives (H_2SO_4 à 1%, 3%, 5% et NaCl à 3%, 4%, 5%). Le suivi gravimétrique horaire a été maintenu afin de valider la reproductibilité des vitesses de corrosion de référence.

B. Avec revêtement

- Mesuré à l'aide d'une balance le poids initial de chaque échantillon
- Nous les plaçons dans une solution contenant différentes concentrations d'acide sulfurique dans 100 ml d'eau distillée (1%, 3% et 5%).
- Laissons ensuite chaque échantillon dans la solution pendant 6 heures, 17 heures, jusqu'à la dégradation totale de la couche de mélange (verniss + huile traitée + nanoparticules de coquille d'œuf) et le retour des échantillons à leurs poids initiaux (m_0).



Figure III.16. Immersion des échantillons avec mélange (verniss + huile traitée + nanoparticules de coquille d'œuf) dans la solution de H_2SO_4 .

- À chaque fois, après avoir retiré l'échantillon, on le nettoie avec de l'eau distillée.
- On le pèse et puis le remettre dans la solution pour la période de temps spécifiée.

❖ **Le cas de la solution NaCl**

- On place d'autres échantillons de l'acier C1020 dans 100ml d'eau distillée contenant une solution de NaCl à 5% et on le laisse de 6heures, jusqu'à la dégradation totale de la couche de mélange (verniss+ huile traitée+ nanoparticules de coquille d'œuf) et le retour des échantillons à leurs poids initiaux (m_0). Le poids initial étant mesuré au préalable.



Figure III.17. Immersion des échantillons avec mélange (verniss+ huile traitée+ poudre de coquille d'œuf) dans la solution de NaCl.

Ensuite, nous mesurons le poids de l'échantillon à chaque fois, comme indiqué précédemment, après l'avoir nettoyé avec de l'eau distillée.

III.6. Résultats et discussions

III.6.1. Méthode gravimétrique

III.6.1.1. Cas solution de H₂SO₄

a) Sans revêtement

Tableau III.4. Evolution de la vitesse de corrosion d'acier C1020 en fonction du temps dans la solution H₂SO₄ sans revêtement.

H ₂ SO ₄ 1%					
t(h)	1	2	3	4	5
m ₀ (g)	20,4474				
mf (g)	20,4399	20,4301	20,42	20,4071	20,3931
Δm (g)	0,0075	0,0173	0,0274	0,0403	0,0543
S (cm ²)	14,7272				
V corrosion ×10 ⁻⁴ (g/cm ² .h)	5,0926	5,8734	6,2016	6,841	7,3741
H ₂ SO ₄ 3%					
t(h)	1	2	3	4	5
m ₀ (g)	20,9841				
mf (g)	20,9608	20,9608	20,9036	20,8673	20,828
Δm (g)	0,0233	0,0233	0,0805	0,1168	0,1561
S (cm ²)	15,9425				
V corrosion ×10 ⁻⁴ (g/cm ² .h)	14,615	16,4654	16,8331	18,3158	19,5828
H ₂ SO ₄ 5%					
t(h)	1	2	3	4	5
m ₀ (g)	23,4167				
mf (g)	23,3958	23,3789	23,3588	23,3375	23,3191
Δm (g)	0,0209	0,0378	0,0579	0,0792	0,0976

S (cm ²)	16,1499				
V corrosion $\times 10^{-4}$ (g/cm ² .h)	12,9412	11,7028	11,9505	12,2601	12,0867

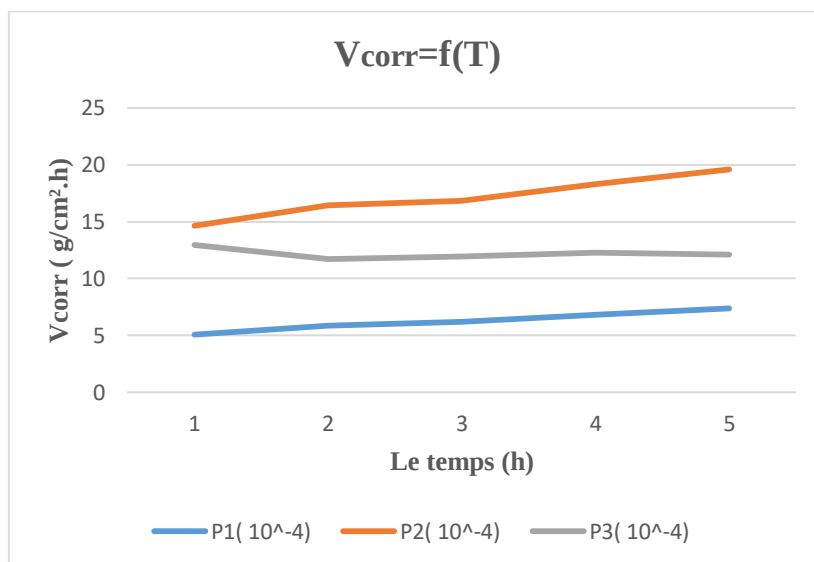


Figure III.18. L'évolution de la vitesse de corrosion en fonction de temps d'immersion dans la solution H₂SO₄ à différentes concentrations pour acier C1020 sans revêtement.

Discussion

D'après le tableau et la figure au-dessus qui représentent l'évolution de la vitesse de corrosion de l'acier C1020 en fonction du temps d'immersion dans la solution de H₂SO₄ à différentes concentrations sans revêtement. On remarque que:

- La vitesse de corrosion augmente avec le temps pour les concentrations de 1% et 3% d'acide sulfurique, ce qui traduit l'attaque continue des ions acides sur la surface libre du métal.
- **L'augmentation est plus marquée pour la concentration (3%)**

À 5 heures d'immersion, la vitesse atteint son maximum avec environ $19,58 \times 10^{-4}$ (g/cm².h) pour 3%, contre seulement $7,37 \times 10^{-4}$ (g/cm².h) pour 1%.

- Pour la concentration de 5%, on observe un comportement différent caractérisé par une légère baisse puis une stabilisation de la vitesse autour de $12,08 \times 10^{-4}$

(g/cm².h) à 5 heures. Ce phénomène s'explique par la saturation du milieu ou la formation d'une couche de produits de corrosion qui ralentit la diffusion des agents agressifs.

- L'effet de la concentration est donc directement proportionnel entre 1% et 3% : plus la concentration d'H₂SO₄ est élevée, plus la corrosion est rapide, avant d'atteindre un seuil critique à 5%.

L'acier C1020 non protégé est très sensible à la corrosion acide, et l'agressivité du milieu augmente globalement avec la concentration d'H₂SO₄

✓ Avec revêtement (Vernis+ Huile traité) à 5%

Tableau III.5. Evolution de la vitesse de corrosion d'acier C1020 en fonction du temps dans la solution H₂SO₄ avec revêtement 5% huile.

H ₂ SO ₄ 1%								
t(h)	1	2	3	4	5	23	28	31
m ₀ (g)	20,343							
mf (g)	20,4354	20,4351	20,4335	20,433	20,4327	20,4313	20,4022	20,3475
Δm (g)	0,0924	0,0921	0,0905	0,09	0,0897	0,0883	0,0592	0,0045
S (cm ²)	14,7272							
Vcorrosion ×10 ⁻⁴ (g/cm ² .h)	62,741	31,2687	20,4836	15,2778	12,1815	2,6068	1,4356	0,0985
H ₂ SO ₄ 3%								
t(h)	1	2	3	4	5	23	/	/
m ₀ (g)	20,7929							
mf (g)	20,8931	20,8929	20,8915	20,8906	20,8905	20,4497	/	/
Δm (g)	0,1002	0,1	0,0986	0,0977	0,0976	0,3432	/	/
S (cm ²)	15,9425							
Vcorrosion ×10 ⁻⁴ (g/cm ² .h)	62,8508	31,3627	20,6157	15,3206	12,244	9,35972	/	/

H ₂ SO ₄ 5%								
t(h)	1	2	3	4	5	23	/	/
m ₀ (g)	23,2638							
mf (g)	23,3457	23,3455	23,3441	23,3436	23,3431	23,2388	/	/
Δm (g)	0,0819	0,0817	0,0803	0,0798	0,0793	0,025	/	/
S (cm ²)	16,1499							
V _{corrosion} ×10 ⁻⁴ (g/cm ² .h)	50,7123	25,2942	16,5738	12,353	9,8204	0,673	/	/

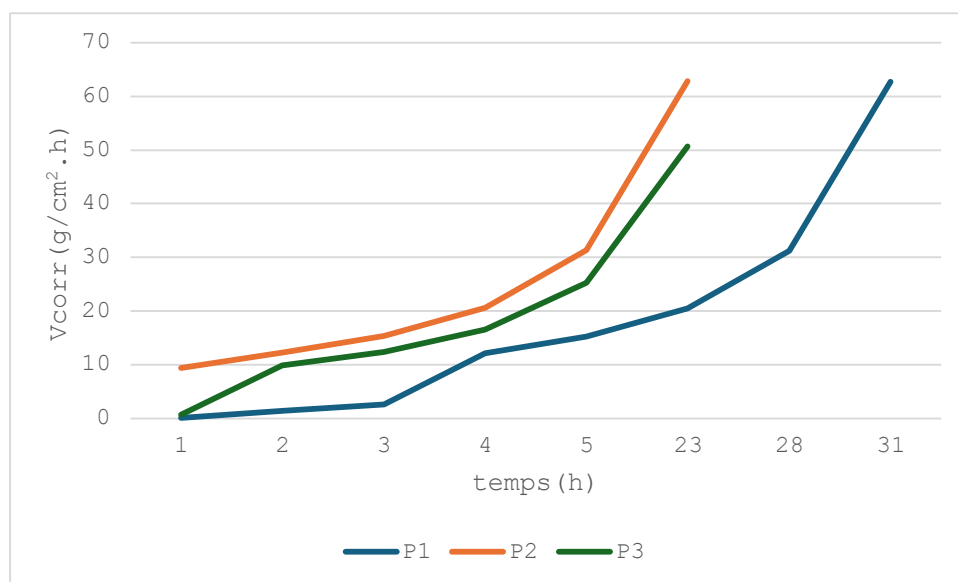


Figure III.19. Evolution de la vitesse de corrosion d'acier C1020 en fonction du temps dans la solution H₂SO₄ avec revêtement 5% huile.

Discussion

D'après le tableau et la figure ci-dessus qui représentent l'évolution de la vitesse de corrosion de l'acier C1020 en fonction du temps d'immersion dans la solution acide H₂SO₄ à différentes concentrations avec revêtement (Vernis + 5% Huile traitée). On remarque que:

- La vitesse de corrosion diminue de manière drastique au cours du temps pour toutes les concentrations d'acide sulfurique, ce qui montre l'efficacité immédiate du revêtement protecteur dès les premières heures d'exposition.
- La diminution est remarquable dès la première heure :
Pour la solution à 3%, la vitesse chute de $62,85 \times 10^{-4}$ (g/cm².h) à 1 heure pour atteindre seulement $12,24 \times 10^{-4}$ (g/cm².h) à 5 heures, avant de s'effondrer à $9,35 \times 10^{-4}$ (g/cm².h) après 23 heures.
- Pour la concentration de 5%, la vitesse de corrosion reste la plus faible tout au long du test, affichant une valeur quasi nulle de $0,67 \times 10^{-4}$ (g/cm².h) à 23 heures, ce qui prouve une excellente stabilité de la barrière protectrice même dans le milieu le plus agressif.
- L'effet barrière du vernis se confirme sur le long terme (jusqu'à 31 heures pour 1%), où la vitesse devient presque négligeable ($0,09 \times 10^{-4}$ (g/cm².h)), traduisant une isolation efficace du métal contre l'attaque acide.

L'acier C1020 protégé par le vernis additivé d'huile traitée présente une excellente résistance à la corrosion acide. Ce revêtement joue un rôle de barrière efficace qui limite considérablement l'agressivité du milieu H₂SO₄.

✓ **Avec revêtement (Vernis+ Huile traité) à 10%**

Tableau III.6. Evolution de la vitesse de corrosion d'acier C1020 en fonction du temps dans la solution H₂SO₄ avec revêtement 10% huile.

H ₂ SO ₄ 1%								
t(h)	1	2	3	4	5	24	48	73
m ₀ (g)	20,3043							
m _f (g)	20,393	20,393	20,3929	20,3924	20,3924	20,392	20,3827	20,3674
Δm(g)	0,0887	0,0887	0,0886	0,0881	0,0881	0,0877	0,0784	0,0631
S (cm ²)	14,7272							

V corrosion $\times 10^{-4}$ (g/cm ² .h)	60,2286	30,1143	20,0535	14,9553	11,9642	2,4812	1,109	0,5869
H₂SO₄ 3%								
t(h)	1	2	3	4	5	24	/	/
m ₀ (g)	20,2431							
mf(g)	20,3308	20,3306	20,3302	20,33	20,3299	20,1362	/	/
Δm (g)	0,0877	0,0875	0,0871	0,0869	0,0868	0,1069	/	/
S (cm ²)	15,9425							
Vcorrosion $\times 10^{-4}$ (g/cm ² .h)	55,0101	27,4423	18,2112	13,627	10,8891	2,7938	/	/
H₂SO₄ 5%								
t(h)	1	2	3	4	5	24	48	/
m ₀ (g)	22,9937							
mf(g)	23,0737	23,0732	23,0713	23,0703	23,0701	23,0649	22,9749	/
Δm (g)	0,08	0,0795	0,0776	0,0766	0,0764	0,0712	0,0188	/
S (cm ²)	16,1499							
V corrosion $\times 10^{-4}$ (g/cm ² .h)	49,5359	24,6131	16,0166	11,8576	9,4613	1,8369	0,2425	/

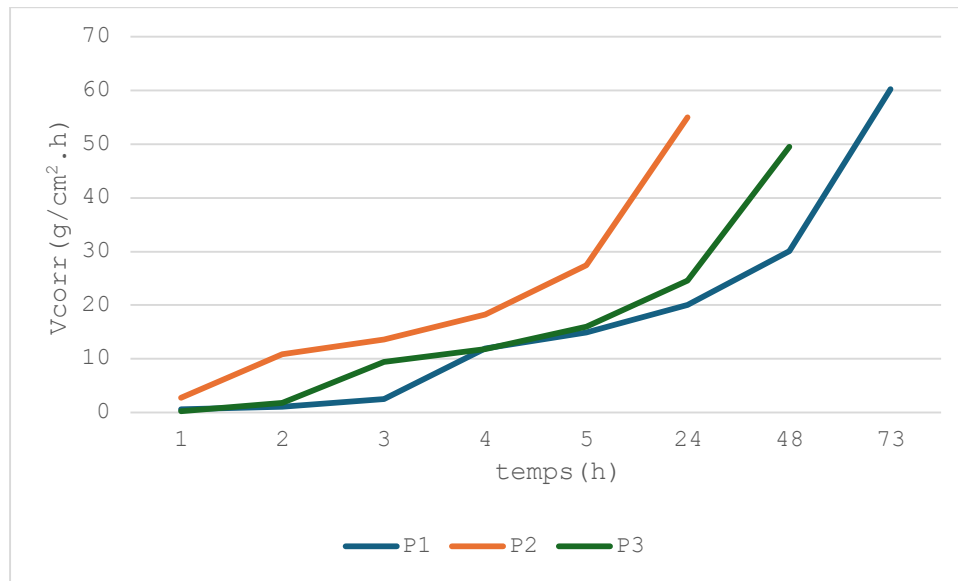


Figure III.20. Evolution de la vitesse de corrosion d'acier C1020 en fonction du temps dans la solution H_2SO_4 avec revêtement 10% huile.

Discussion

Le tableau et la figure ci-dessus présentent l'évolution de la vitesse de corrosion de l'acier C1020 protégé par un revêtement contenant 10% d'huile traitée en fonction du temps d'immersion dans différentes solutions d' H_2SO_4 .

À l'analyse de ces résultats, on remarque que :

- **Chute globale de la vitesse de corrosion**

Pour toutes les concentrations (1%, 3% et 5%), la vitesse de corrosion est maximale à $t = 1h$ (entre 49 et 60×10^{-4} (g/cm².h), puis elle diminue drastiquement au cours du temps pour atteindre des valeurs quasi-nulles à long terme.

- **Efficacité du revêtement à long terme**

Ce comportement confirme l'excellent effet barrière hydrophobe du film protecteur. Après 48 à 73 heures d'immersion, la cinétique de corrosion est presque totalement bloquée. À titre d'exemple, pour la solution à 1%, la vitesse s'effondre à $0,58 \times 10^{-4}$ (g/cm².h) à 73h.

- **Effet de la concentration**

L'augmentation de la concentration d'acide de 1% à 5% ne compromet pas la protection. À 48h, la vitesse de corrosion pour la solution la plus concentrée (5%) se stabilise à une valeur extrêmement faible de $0,24 \times 10^{-4}$ (g/cm².h).

L'augmentation du taux d'huile traitée à 10% dans le vernis renforce durablement la barrière protectrice de l'acier C1020 contre l'attaque agressive de l'acide sulfurique, assurant une stabilité optimale du film sur de très longues périodes d'immersion

- ✓ **Avec revêtement (Vernis+ Huile traité) à 15%**

Tableau III.7. Evolution de la vitesse de corrosion d'acier C1020 en fonction du temps dans la solution H₂SO₄ avec revêtement 15% huile.

H ₂ SO ₄ 1%								
t(h)	1	2	3	4	5	26	62	67
m ₀ (g)	20,2423							
mf(g)	20,3174	20,3174	20,3174	20,3173	20,3164	20,314	20,2148	/
Δm(g)	0,0751	0,0751	0,0751	0,075	0,0741	0,0717	0,0275	/
S (cm ²)	14,7272							
Vcorrosion ×10 ⁻⁴ (g/cm ² .h)	50,9941	25,4970	16,9980	12,7315	10,0630	1,8725	0,3012	/
H ₂ SO ₄ 3%								
t(h)	1	2	3	4	5	26	62	67
m ₀ (g)	20,0096							
Mf(g)	20,0969	20,0963	20,0958	20,0951	20,0942	19,6339	/	/
Δm (g)	0,0873	0,0867	0,0862	0,0855	0,0846	0,3757	/	/
S(cm ²)	15,9425							

Vcorrosion $\times 10^{-4}$ (g/cm ² .h)	54,7593	27,1915	18,0231	13,4076	10,6131	9,0638	/	/
H₂SO₄ 5%								
t(h)	1	2	3	4	5	26	62	67
m ₀ (g)	22,837							
Mf(g)	22,9185	22,9182	22,9177	22,9171	22,9163	22,8794	22,868	22,8128
Δm (g)	0,0815	0,0812	0,0807	0,0801	0,0793	0,0424	0,031	0,0242
S(cm ²)	16,1499							
Vcorrosion $\times 10^{-4}$ (g/cm ² .h)	50,4647	25,1395	16,6564	12,3995	9,8205	1,0098	0,3096	0,2237

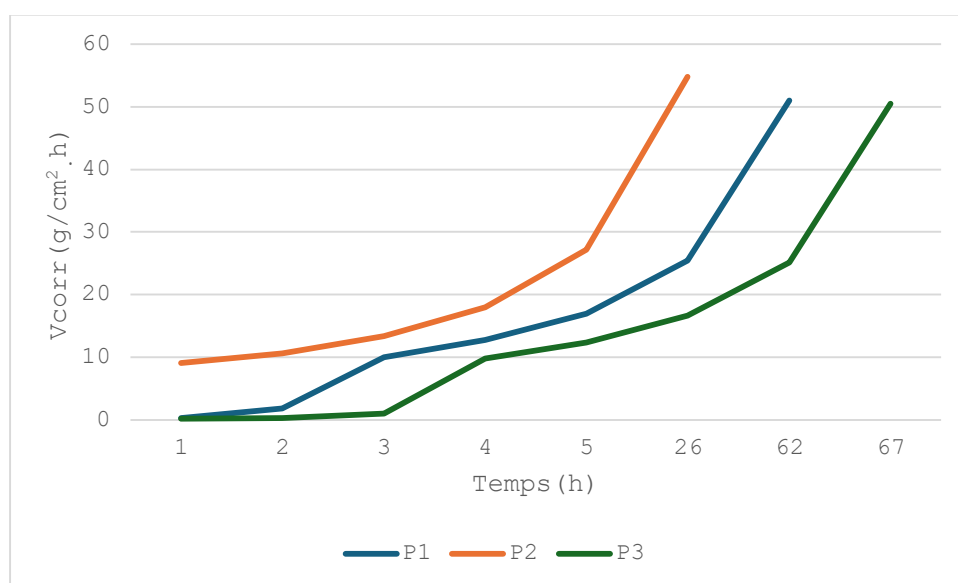


Figure III.21. Evolution de la vitesse de corrosion d'acier C1020 en fonction du temps dans la solution H₂SO₄ avec revêtement 15% huile.

Discussion

D'après le tableau et la figure ci-dessus qui représentent l'évolution de la vitesse de corrosion de l'acier C1020 en fonction du temps d'immersion dans la solution acide H_2SO_4 à différentes concentrations avec revêtement (Vernis + 15% Huile traitée). On remarque que:

- La vitesse de corrosion diminue d'une manière continue et très prononcée au cours du temps pour toutes les concentrations d'acide, confirmant le maintien à long terme du pouvoir protecteur du film.
- Une baisse remarquable est enregistrée pour la concentration (1%) sur une longue période d'immersion :
La vitesse passe de $50,99 \times 10^{-4} \text{ g/cm}^2.\text{h}$ à 1 heure pour atteindre $10,06 \times 10^{-4} \text{ g/cm}^2.\text{h}$ à 5 heures, puis s'effondre jusqu'à une valeur quasi nulle de $0,30 \times 10^{-4} \text{ g/cm}^2.\text{h}$ après 62 heures.
- Pour la concentration de 5%, le revêtement montre une efficacité encore plus importante et durable. À 26 heures, la vitesse chute à $1,00 \times 10^{-4} \text{ g/cm}^2.\text{h}$ et continue de décroître pour atteindre $0,22 \times 10^{-4} \text{ g/cm}^2.\text{h}$ à 67 heures d'immersion.
- L'incorporation de 15% d'huile traitée optimise remarquablement l'imperméabilité du vernis. Cette concentration élevée renforce l'effet barrière contre la diffusion des ions agressifs H^+ , assurant une excellente stabilité de la barrière protectrice même lors des périodes d'immersion prolongées.

L'acier C1020 protégé par le vernis additivé de 15% d'huile traitée présente une résistance à la corrosion maximale et hautement durable, ce qui prouve l'efficacité de cette formulation pour bloquer l'attaque corrosive du milieu H_2SO_4 .

III.6.1.2. Cas solution de NaCl

a) Sans revêtement

Tableau III.8. Evolution de la vitesse de corrosion d'acier C1020 en fonction du temps dans la solution NaCl sans revêtement.

NaCl 3%					
t(h)	1	2	3	4	5
m ₀ (g)	15,3221				
Mf(g)	15,3214	15,3208	15,3205	15,3202	15,32
Δm (g)	0,0007	0,0013	0,0016	0,0019	0,0021
S (cm ²)	11,8622				
V corrosion ×10 ⁻⁴ (g/cm ² .h)	0,5901	0,4795	0,4496	0,4004	0,354
NaCl 4%					
t(h)	1	2	3	4	5
m ₀ (g)	15,7129				
Mf(g)	15,7126	15,7124	15,7121	15,7118	15,7114
Δm (g)	0,0003	0,0005	0,0008	0,0011	0,0015
S (cm ²)	11,8093				
V corrosion ×10 ⁻⁴ (g/cm ² .h)	0,254	0,2116	0,2258	0,2328	0,254
NaCl 5%					
t(h)	1	2	3	4	5
m ₀ (g)	19,955				
Mf(g)	19,9547	19,9543	19,954	19,9539	19,9532
Δm (g)	0,0003	0,0007	0,001	0,0011	0,0018
S (cm ²)	12,4033				
V corrosion ×10 ⁻⁴ (g/cm ² .h)	0,2418	0,2821	0,2687	0,2217	0,2902

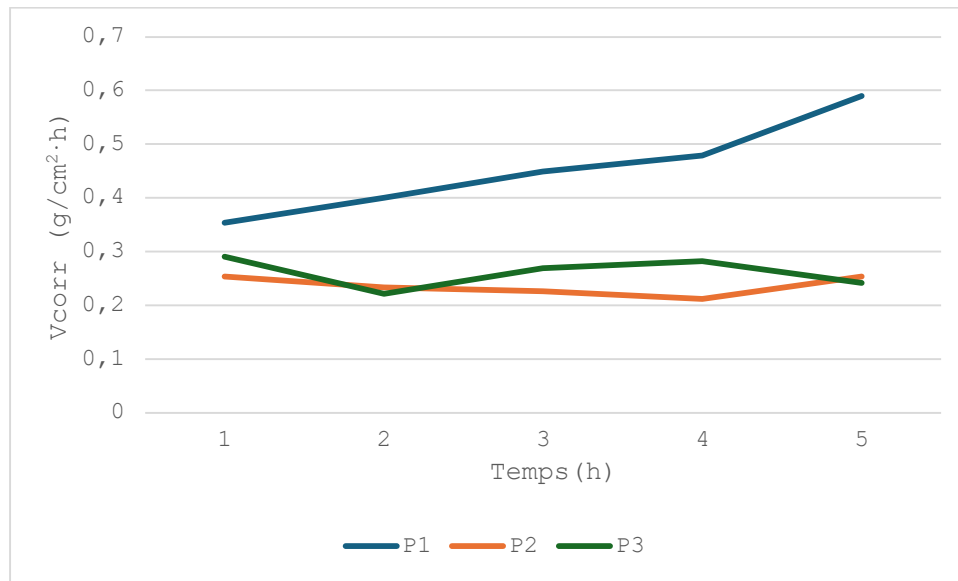


Figure III.22. L'évolution de la vitesse de corrosion en fonction de temps d'immersion dans la solution NaCl à différentes concentrations pour acier C1020 sans revêtement.

Discussion

L'analyse des courbes et du tableau montre deux phénomènes principaux :

- **Effet du temps**

La vitesse de corrosion (V_{corr}) diminue progressivement au cours du temps (surtout à 3%). Cela s'explique par la formation spontanée d'une couche de produits de corrosion (oxydes de fer) à la surface de l'acier C1020, qui agit comme une barrière physique limitant la diffusion de l'oxygène.

- **Effet de la concentration**

Contre toute attente, V_{corr} est plus faible à 4% et 5% qu'à 3%. Bien que l'augmentation de NaCl augmente la conductivité du milieu, elle diminue fortement la solubilité de l'oxygène dissous dans l'eau (effet de salting-out). L'oxygène étant l'élément essentiel pour la réaction cathodique, sa rareté aux fortes concentrations ralentit le processus global.

Nous pouvons conclure que la cinétique de corrosion de l'acier C1020 en milieu salin est gouvernée par la disponibilité de l'oxygène. À partir de 4% de NaCl, la baisse de l'oxygène dissous devient le facteur limitant majoritaire, ce qui bloque la réaction cathodique et diminue la vitesse de corrosion globale.

b) Avec revêtement

✓ **Avec revêtement (Vernis+ Huile traitée) à 5%**

Tableau III.9. Evolution de la vitesse de corrosion d'acier C1020 en fonction du temps dans la solution NaCl avec revêtement 5% huile.

NaCl 3%							
t(h)	1	2	3	4	5	24	27
m ₀ (g)	15,3067						
mf (g)	15,3716	15,3711	15,3709	15,3706	15,3704	15,3612	15,3063
Δm (g)	0,0649	0,0644	0,0642	0,0639	0,637	0,0545	0,0004
S (cm ²)	11,8622						
Vcorrosion×10 ⁻⁴ (g/cm ² .h)	54,7116	27,145	18,0404	13,4671	10,7399	1,9143	0,0124
NaCl 4%							
t(h)	1	2	3	4	5	24	27
m ₀ (g)	15,6936						
Mf (g)	15,7604	15,76	15,7588	15,7585	15,7584	15,7568	15,6938
Δm (g)	0,0668	0,0664	0,0652	0,0649	0,0648	0,0632	0,0002
S (cm ²)	11,8093						
Vcorrosion×10 ⁻⁴ (g/cm ² .h)	56,5655	28,1134	18,4035	13,7391	10,9744	2,2298	0,0062
NaCl 5%							
t(h)	1	2	3	4	5	24	27

m_0 (g)	19,9443						
Mf (g)	20,0091	20,0089	20,0083	20,0082	20,0081	19,9839	19,9434
Δm (g)	0,0648	0,0646	0,064	0,0639	0,0638	0,0396	0,0009
S (cm ²)	12,4033						
$V_{\text{corrosion}} \times 10^{-4}$ (g/cm ² .h)	52,2441	26,0414	17,1997	12,8796	10,2875	1,3302	0,0268

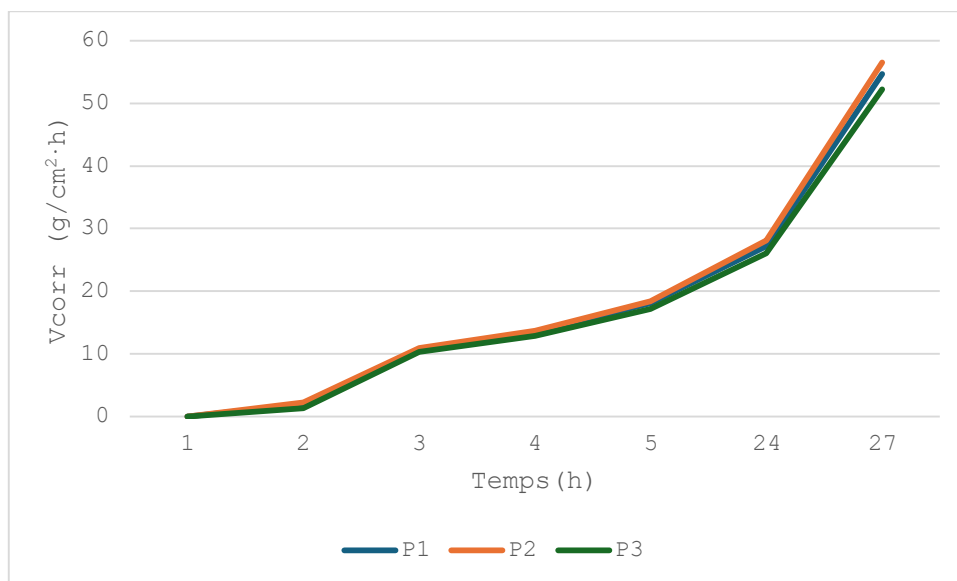


Figure III.23. Evolution de la vitesse de corrosion d'acier C1020 en fonction du temps dans la solution NaCl avec revêtement 5% huile.

Discussion

L'analyse des résultats montre deux faits majeurs :

- **Chute drastique de la vitesse de corrosion**

Contrairement au cas sans revêtement, la vitesse de corrosion (V_{corr}) chute de manière spectaculaire dès les premières heures (passant d'environ 55×10^{-4} g/cm².h à presque 0 après 27 heures). Cela prouve l'efficacité protectrice du film de vernis enrichi à 5% d'huile, qui forme une barrière hydrophobe isolant presque totalement la surface de l'acier du milieu agressif.

- **Effet de la concentration**

On remarque que les trois courbes (3%, 4%, 5%) sont presque superposées et suivent la même tendance décroissante. Cela montre que la présence du revêtement inhibe l'effet agressif des ions Cl^- et rend la vitesse de corrosion indépendante de la concentration en sel du milieu extérieur.

Nous pouvons conclure que le revêtement (Vernis + 5% Huile) offre une excellente protection barrière à long terme pour l'acier C1020. Il bloque efficacement les sites actifs du métal et limite la diffusion des agents corrosifs (O_2 et Cl^-), annulant ainsi l'effet de la salinité du milieu sur la cinétique de corrosion.

✓ **Avec revêtement (Vernis+ Huile traitée) à 10 %**

Tableau III.10. Evolution de la vitesse de corrosion d'acier C1020 en fonction du temps dans la solution NaCl avec revêtement 10% huile.

NaCl 3%								
t(h)	1	2	3	4	5	24	48	80
m_0 (g)	15,3015							
mf (g)	15,3821	15,382	15,382	15,3814	15,3811	15,3672	15,3632	15,2998
Δm (g)	0,0806	0,0805	0,0805	0,0799	0,0796	0,0657	0,0617	0,0017
S(cm^2)	11,8622							
$V_{\text{corrosion}} \times 10^{-4}$ ($\text{g}/\text{cm}^2.\text{h}$)	67,9469	33,9313	22,6209	16,8392	13,4208	2,30775	1,0836	0,0196
NaCl 4%								
t(h)	1	2	3	4	5	24	48	80
m_0 (g)	15,6873							
mf(g)	15,7627	15,7622	15,7621	15,7618	15,7618	15,7566	15,7162	15,6853

Δm (g)	0,0754	0,0749	0,0748	0,0745	0,0745	0,0693	0,0289	0,002
S (cm ²)	11,8093							
Vcorrosion $\times 10^{-4}$ (g/cm ² .h)	63,8479	31,7122	21,1133	15,7714	12,6171	2,4451	0,5098	0,0231
NaCl 5%								
t(h)	1	2	3	4	5	24	48	80
m ₀ (g)	19,9396							
mf(g)	20,0143	20,0139	20,0139	20,0137	20,0133	19,9939	19,9877	19,9354
Δm (g)	0,0747	0,0743	0,0743	0,0741	0,0737	0,0543	0,0481	0,0042
S (cm ²)	12,4033							
Vcorrosion $\times 10^{-4}$ (g/cm ² .h)	60,2259	29,9517	19,9678	14,9355	11,8839	1,8241	0,8079	0,04638

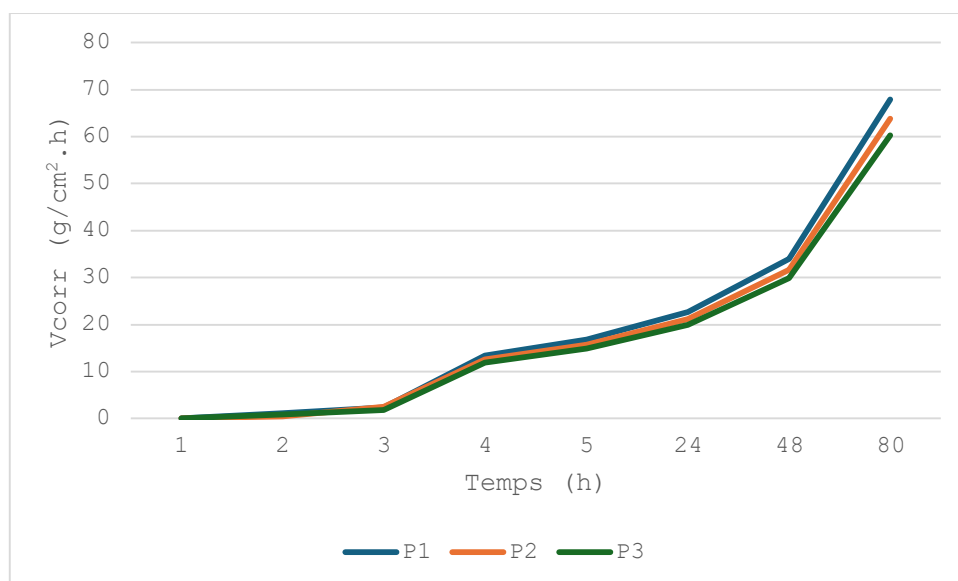


Figure III.24. Evolution de la vitesse de corrosion d'acier C1020 en fonction du temps dans la solution NaCl avec revêtement 10% huile.

Discussion

L'analyse des résultats montre que l'augmentation du taux d'huile à 10% offre une protection maximale et durable (jusqu'à 80 heures) :

- **Evolution au cours du temps**

Au début ($t=1h$, la vitesse de corrosion est maximale pour toutes les solutions (environ 60×10^{-4} à 67×10^{-4} (g/cm².h). Après 24h, elle chute fortement, pour finir par s'annihiler presque totalement à 80h avec des valeurs extrêmement faibles (proches de $0,02 \times 10^{-4}$ (g/cm².h). Cela prouve l'efficacité du film protecteur sur le long terme.

- **Effet de la concentration**

Les trois courbes (3%,4%,5%) sont presque confondues. Cela montre que le revêtement est tellement étanche qu'il bloque les ions Cl⁻ rendant la corrosion indépendante de la salinité du milieu.

L'incorporation de 10% d'huile confère une excellente protection barrière, très stable et durable jusqu'à 80h, annulant ainsi tout effet de la concentration en sel du milieu.

✓ **Avec revêtement (Vernis+ Huile traitée) à 15 %**

Tableau III.11. Evolution de la vitesse de corrosion d'acier C1020 en fonction du temps dans la solution NaCl avec revêtement 15% huile.

NaCl 3%								
t(h)	1	2	3	4	5	29	62	75
m ₀ (g)	15,2910							
Mf(g)	15,3626	15,3624	15,3622	15,3621	15,3614	15,3611	15,3499	15,2878
Δm (g)	0,0716	0,0714	0,0712	0,0711	0,0704	0,0701	0,0589	0,0032
S (cm ²)	11,8622							

Vcorrosion $\times 10^{-4}$ (g/cm ² .h)	60,3598	30,0956	20,0075	14,9846	11,8696	2,0378	0,8009	0,0360
NaCl 4%								
t(h)	1	2	3	4	5	29	62	75
m ₀ (g)	15,6741							
Mf(g)	15,7425	15,7425	15,7425	15,7424	15,7419	15,7337	15,728	15,6725
Δm (g)	0,0684	0,0684	0,0684	0,0683	0,0678	0,0596	0,0539	0,0016
S (cm ²)	11,8093							
Vcorrosion $\times 10^{-4}$ (g/cm ² .h)	57,9205	28,9602	19,3068	14,4589	11,4825	1,7403	0,7362	0,0181
NaCl 5%								
t(h)	1	2	3	4	5	29	62	75
m ₀ (g)	19,9302							
Mf(g)	20,0039	20,0038	20,0036	20,0033	20,0029	19,9979	19,986	19,9259
Δm (g)	0,0737	0,0736	0,0734	0,0731	0,0727	0,0677	0,0558	0,0043
S (cm ²)	12,4033							
Vcorrosion $\times 10^{-4}$ (g/cm ² .h)	59,4197	29,6695	19,7259	14,7340	11,7227	1,8821	0,7256	0,0462

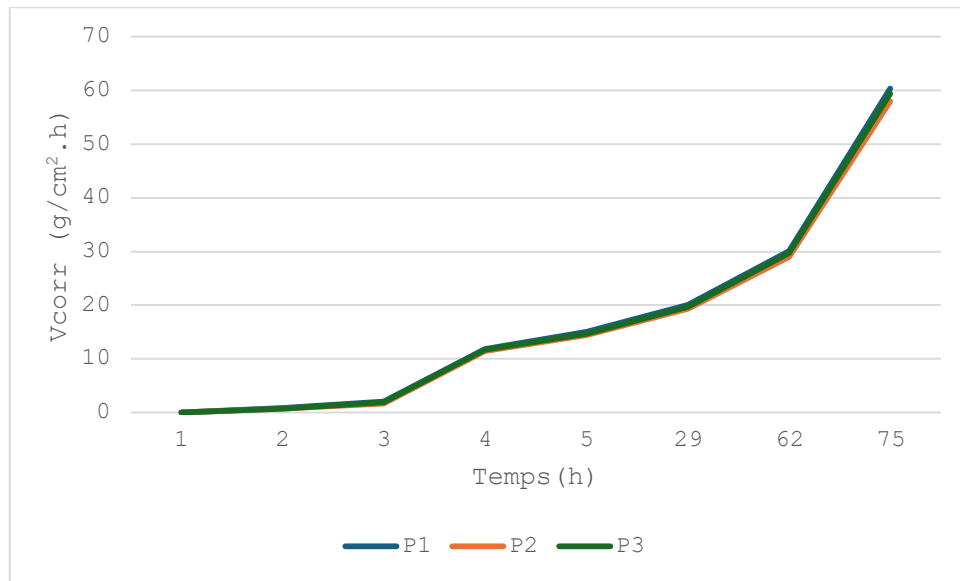


Figure III. 25. Evolution de la vitesse de corrosion d'acier C1020 en fonction du temps dans la solution NaCl avec revêtement 15% huile.

Discussion

L'analyse des résultats de ce cas montre une excellente efficacité protectrice sur une durée prolongée (jusqu'à 75 heures) :

- **Évolution au cours du temps**

À la première heure ($t = 1h$), la vitesse de corrosion initiale se situe entre environ 57×10^{-4} et $60 \times 10^{-4} g/cm^2 \cdot h$ pour toutes les solutions. Elle chute de manière continue au fil du temps pour atteindre des valeurs extrêmement faibles à 75h (proches de $0,01 \times 10^{-4}$ à $0,04 \times 10^{-4} g/cm^2 \cdot h$). Cela confirme la durabilité de l'effet barrière.

- **Effet de la concentration**

Les trois courbes (3%, 4%, 5%) sont quasiment confondues. L'étanchéité du film à 15% d'huile empêche la pénétration des ions Cl^- rendant la protection indépendante de la salinité.

L'incorporation de 15% d'huile confère une protection barrière maximale, stable et durable jusqu'à 75h, annulant tout effet de la concentration en sel du milieu extérieur.

B) Revêtement (Vernis+ Huile traitée+ Nanoparticules)

a) Cas solution de H_2SO_4

➤ Sans revêtement

Tableau III.12. Evolution de la vitesse de corrosion d'acier C1020 en fonction du temps dans la solution d' H_2SO_4 sans revêtement.

H_2SO_4 1%					
t(h)	1	2	3	4	5
$m_0(g)$	10,8774				
mf(g)	10,8676	10,8657	10,8619	10,8568	10,8551
$\Delta m(g)$	0,0098	0,0117	0,0155	0,0206	0,0223
S (cm ²)	9,3140				
V corrosion $\times 10^{-4}$ (g/cm ² .h)	10,521	6,2808	5,5472	5,5293	4,7884
H_2SO_4 3%					
t(h)	1	2	3	4	5
$m_0(g)$	18,2014				
mf(g)	18,1965	18,1958	18,1952	18,1928	18,1915
$\Delta m(g)$	0,0049	0,0056	0,0062	0,0086	0,0099
S (cm ²)	13,3104				
V corrosion $\times 10^{-4}$ (g/cm ² .h)	3,6813	2,1036	1,5526	1,6152	1,4875
H_2SO_4 5%					
t(h)	1	2	3	4	5
$m_0(g)$	13,0902				

mf(g)	13,0817	13,0786	13,072	13,072	13,061
$\Delta m(g)$	0,0085	0,0116	0,0182	0,0182	0,0292
S (cm ²)	12,3676				
V corrosion $\times 10^{-4}$ (g/cm ² .h)	6,8727	4,6896	4,9052	5,0333	4,722

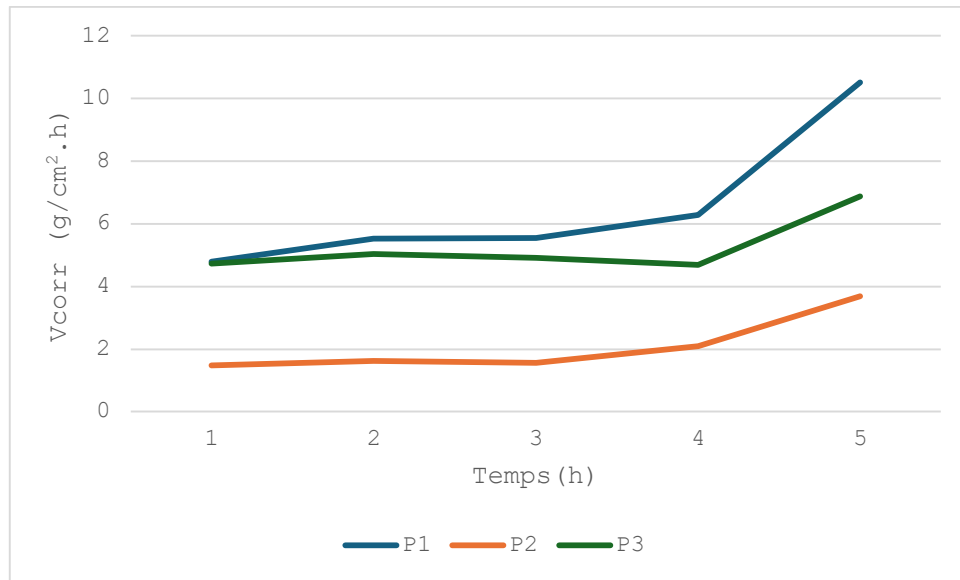


Figure III.26. L'évolution de la vitesse de corrosion en fonction de temps d'immersion dans la solution H_2SO_4 à différentes concentrations pour acier C1020 sans revêtement.

Discussion

L'analyse des courbes de corrosion de l'acier C1020 dans le milieu acide (H_2SO_4) sans protection montre les phénomènes suivants :

- **Évolution au cours du temps**

Pour toutes les concentrations, la vitesse de corrosion (V_{corr}) est maximale à la première heure ($t = 1h$), atteignant $10,521 \times 10^{-4}$ (g/cm².h) pour 1% H_2SO_4 . Ensuite, elle diminue progressivement pour se stabiliser après 5 heures. Cela s'explique par l'attaque acide initiale très agressive, suivie d'une relative saturation de l'interface par les produits de dissolution.

- **Effet de la concentration**

On remarque un comportement non linéaire. La vitesse de corrosion à 3% (comprise entre $3,6813$ et $1,4875 \times 10^{-4}$) est inférieure à celle à 1% (allant de $10,521$ à $4,7884 \times 10^{-4}$). Cependant, elle augmente à nouveau à 5% (allant de $6,8727$ à $4,722 \times 10^{-4}$). Ce décalage est lié au mécanisme d'oxydoréduction en milieu acide, où l'activité des ions H^+ (réduction cathodique) entre en compétition avec la viscosité et la conductivité de la solution à de fortes concentrations.

En milieu acide fort (H_2SO_4) et en absence de revêtement, l'acier C1020 subit une attaque directe et sévère. La cinétique de corrosion dépend fortement de l'acidité (pH) du milieu et de la réactivité des ions H^+ à la surface du métal.

✓ **Avec revêtement (Vernis+ Huile traitée+ Nanoparticules) à 5 %**

Tableau III.13. Evolution de la vitesse de corrosion d'acier C1020 en fonction du temps dans la solution H_2SO_4 avec revêtement 5% huile.

H_2SO_4 1%									
t(h)	1	2	3	4	5	24	44	68	93
$m_0(g)$	10,8547								
mf(g)	10,9504	10,9503	10,9501	10,9496	10,9483	10,947	10,9432	10,9389	10,9218
$\Delta m(g)$	0,0957	0,0956	0,0954	0,0949	0,0936	0,0923	0,0885	0,0842	0,0671
S (cm ²)	9,3140								
V corrosion $\times 10^{-4}$ (g/cm ² .h)	102,7485	51,3205	34,1421	25,4724	20,0987	4,12908	2,1595	1,3294	0,7746
H_2SO_4 3%									
t(h)	1	2	3	4	5	24	44	68	93
$m_0(g)$	18,1911								
mf(g)	18,2995	18,2991	18,2986	18,2981	18,2971	18,2967	18,2930	18,2780	18,2609
$\Delta m(g)$	0,1084	0,108	0,1075	0,107	0,106	0,1056	0,1019	0,0869	0,0698
S (cm ²)	13,3104								

V corrosion $\times 10^{-4}$ (g/cm ² .h)	81,4400	40,5697	26,9213	20,0970	15,9273	3,3056	1,7399	0,96010	0,5638
H₂SO₄ 5%									
t(h)	1	2	3	4	5	24	44	/	/
m ₀ (g)	130604								
mf(g)	13,1665	13,1664	13,1656	13,1656	13,1646	13,1463	12,7416	/	/
Δm (g)								/	/
S (cm ²)	12,3676								
V corrosion $\times 10^{-4}$ (g/cm ² .h)	85,788674	42,853909	28,353655	21,265241	16,85048	2,89398644	5,85841598	/	/

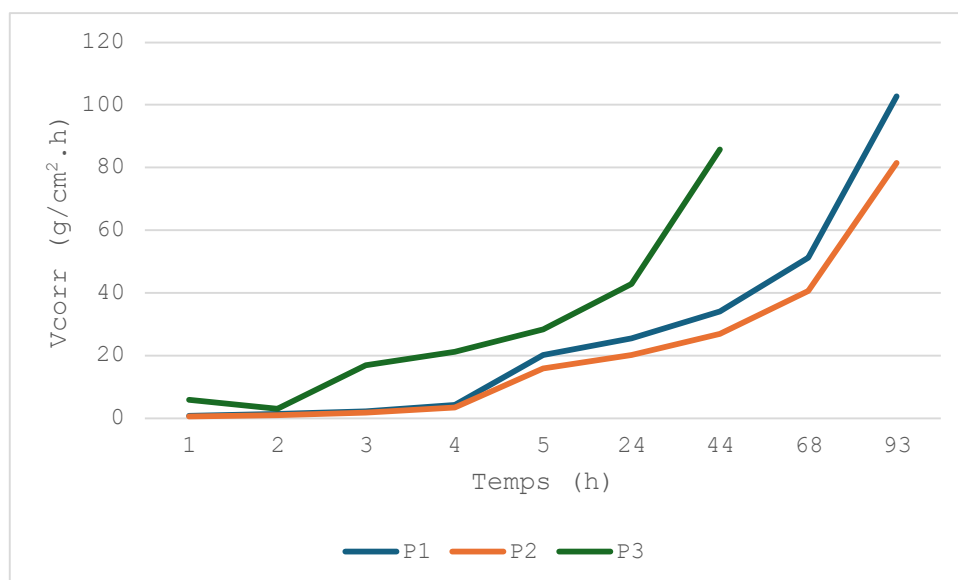


Figure III.27. Evolution de la vitesse de corrosion d'acier C1020 en fonction du temps dans la solution H₂SO₄ avec revêtement 5% huile.

Discussion

L'analyse des résultats montre que l'incorporation des nanoparticules de CaCO₃ (poudre de coquille d'œuf) améliore significativement la résistance de l'acier en milieu acide sur une longue durée (jusqu'à 93 heures) :

- **Évolution au cours du temps**

À la première heure ($t=1h$), la vitesse de corrosion initiale est maximale pour toutes les solutions (allant de $81,4400 \times 10^{-4}$ à $102,7485 \times 10^{-4}$ (g/cm².h). Ensuite, on observe une chute continue et spectaculaire au fil du temps. À 93h, V_{corr} s'effondre pour atteindre des valeurs extrêmement faibles (entre $0,5638 \times 10^{-4}$ et $0,7746 \times 10^{-4}$ (g/cm².h), ce qui prouve la durabilité et l'efficacité de la protection.

- **Effet synergique des nanoparticules**

L'ajout de la nano-poudre de $CaCO_3$ joue un rôle de charge (filler) qui colmate les micropores du vernis. Cela crée un chemin de diffusion plus tortueux pour les ions agressifs H^+ et SO_4^{2-} , retardant ainsi leur pénétration jusqu'à la surface du métal.

- **Effet de la concentration**

Les trois courbes suivent la même tendance décroissante et restent proches, indiquant que le revêtement composite limite l'effet direct de l'augmentation de l'acidité.

Le revêtement composite à 5% (Vernis + Huile + Nano- $CaCO_3$) offre une excellente protection barrière contre l'attaque acide de H_2SO_4 . L'effet synergique entre l'huile hydrophobe et les nanoparticules de coquille d'œuf permet de stabiliser le film et de réduire drastiquement la vitesse de corrosion à long terme.

✓ Avec revêtement (Vernis+ Huile traitée+ Nanoparticules) à 10 %

Tableau III.14. Evolution de la vitesse de corrosion d'acier C1020 en fonction du temps dans la solution H_2SO_4 avec revêtement 10% huile.

H_2SO_4 1%									
t(h)	1	2	3	4	5	20	47	87	92
$m_0(g)$	10,8208								
mf(g)	10,8666	10,8664	10,8663	10,8662	10,8655	10,8644	10,8597	10,8537	10,8441
$\Delta m(g)$	0,0458	0,0456	0,0455	0,0454	0,0447	0,0436	0,0389	0,0329	0,0233
S (cm ²)	9,3140								
V corrosion $\times 10^{-4}$ (g/cm ² .h)	49,1732	24,4792	16,2837	12,1859	9,5984	2,3405	0,8886	0,4060	0,2719
H_2SO_4 3%									
t(h)	1	2	3	4	5	20	47	87	/
$m_0(g)$	18,0849								
mf(g)	18,1483	18,1479	18,1476	18,147	18,1465	18,1348	18,1267	18,0851	/
$\Delta m(g)$	0,0634	0,063	0,0627	0,0621	0,0616	0,0499	0,0418	0,0002	/
S (cm ²)	13,3104								
V corrosion $\times 10^{-4}$ (g/cm ² .h)	47,6319	23,6657	15,7020	11,6638	9,2559	1,8744	0,6681	0,0017	/
H_2SO_4 5%									
t(h)	1	2	3	4	5	20	/	/	/
$m_0(g)$	12,5371								
mf(g)	12,5975	12,5974	12,5969	12,5965	12,5957	12,349	/	/	/
$\Delta m(g)$	0,0604	0,0603	0,0598	0,0594	0,0586	0,1881	/	/	/
S (cm ²)	12,2676								
V corrosion $\times 10^{-4}$ (g/cm ² .h)	49,2353	24,5769	16,2487	12,1050	9,5536	7,6665	/	/	/

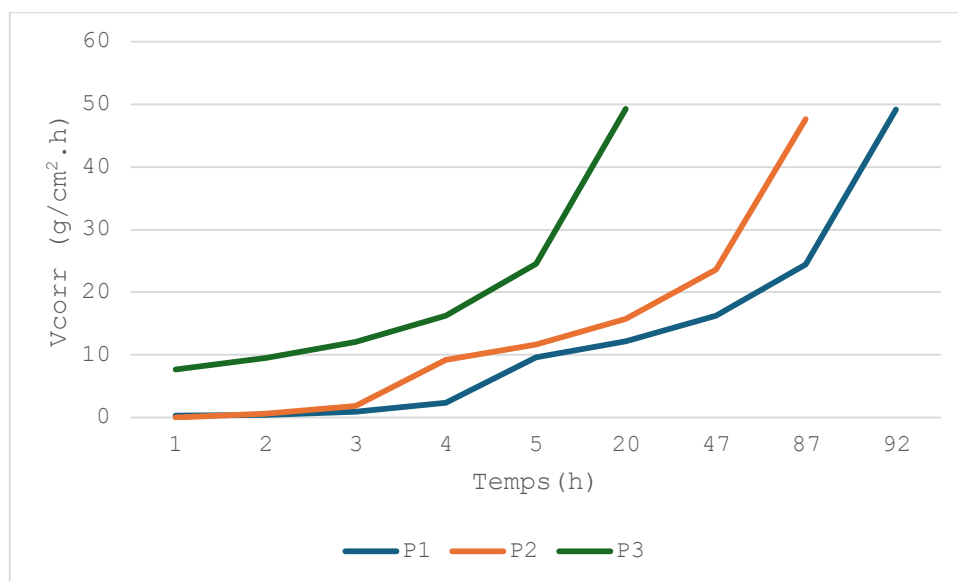


Figure III.28. Evolution de la vitesse de corrosion d'acier C1020 en fonction du temps dans la solution H_2SO_4 avec revêtement 10% huile.

Discussion

L'analyse des résultats montre que l'élévation du taux d'huile à 10% combinée aux nanoparticules de $CaCO_3$ stabilise et prolonge l'efficacité protectrice du film en milieu acide (jusqu'à 92 heures) :

- **Évolution au cours du temps**

À la première heure ($t=1h$), la vitesse de corrosion initiale se situe autour de 47 à 49×10^{-4} ($g/cm^2.h$) pour toutes les solutions. On assiste ensuite à une diminution continue et remarquable au fil du temps. À 87h-92h, V_{corr} s'effondre pour atteindre des valeurs quasi nulles (ex : $0,0017 \times 10^{-4}$ pour 3% et $0,2719 \times 10^{-4}$ ($g/cm^2.h$) pour 1%), ce qui confirme la haute durabilité de la barrière.

- **Effet de la concentration**

Les trois courbes (1%, 3%, 5%) sont presque parfaitement superposées et confondues durant les premières heures. Cela prouve que l'augmentation de la fraction d'huile à 10% a renforcé l'épaisseur et l'étanchéité du dépôt composite, bloquant efficacement l'attaque des ions H^+ indépendamment de l'acidité du milieu.

Donc, nous pouvons conclure que le revêtement composite à 10% d'huile offre une protection barrière maximale, hautement stable et durable à long terme contre l'agressivité de H_2SO_4 , en rendant la cinétique de corrosion insignifiante et indépendante de la concentration du milieu acide.

b) Cas solution de NaCl

➤ **Sans revêtement**

Tableau III.15. Evolution de la vitesse de corrosion d'acier C1020 en fonction du temps dans la solution NaCl sans revêtement.

NaCl 3%					
t(h)	1	2	3	4	5
$m_0(g)$	17,2611				
mf(g)	17,2595	17,2573	17,2522	17,2481	17,2477
$\Delta m(g)$	0,0016	0,0038	0,0089	0,013	0,0134
S (cm ²)	11,563				
V corrosion $\times 10^{-4}$ (g/cm ² .h)	1,3837	1,6431	2,5656	2,8106	2,3177
NaCl 4%					
t(h)	1	2	3	4	5
$m_0(g)$	11,3086				
mf(g)	11,3076	11,3067	11,3018	11,3	11,2996
$\Delta m(g)$	0,001	0,0019	0,0068	0,0086	0,009
S (cm ²)	10,3653				
V corrosion $\times 10^{-4}$ (g/cm ² .h)	0,9647	0,9165	2,1867	2,0742	1,7365

NaCl 5%					
t(h)	1	2	3	4	5
m ₀ (g)	18,5032				
m _f (g)	18,5026	18,4918	18,4854	18,4819	18,4813
Δm(g)	0,0006	0,0114	0,0178	0,0213	0,0219
S (cm ²)	14,9712				
V corrosion ×10 ⁻⁴ (g/cm ² .h)	0,4007	3,8073	3,9631	3,5568	2,9256

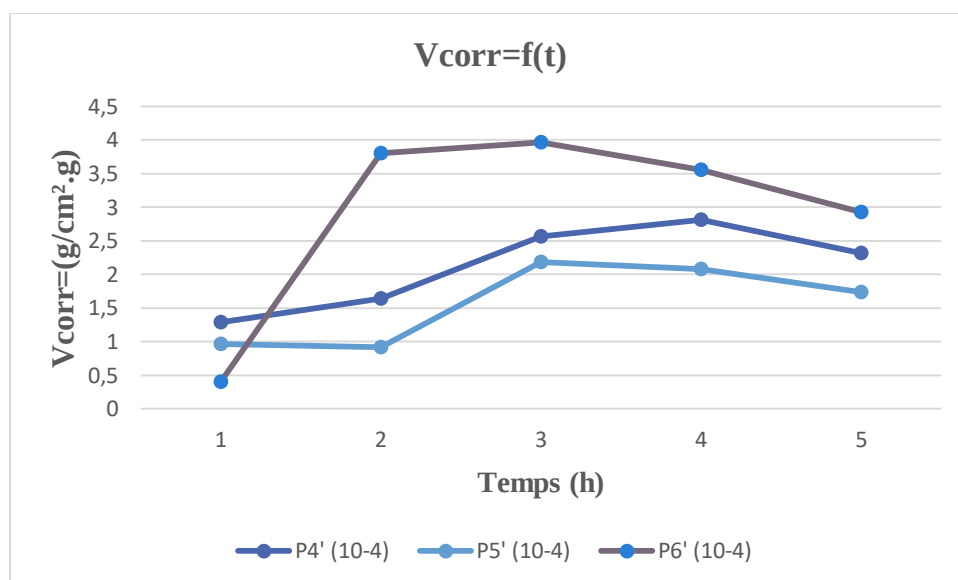


Figure III. 29. L'évolution de la vitesse de corrosion en fonction du temps d'immersion dans la solution NaCl à différentes concentrations pour acier C1020 sans revêtement.

Discussion

L'analyse des résultats de corrosion de l'acier C1020 non protégé dans ce milieu salin montre le comportement suivant :

- **Évolution au cours du temps**

Contrairement au cas de l'acide, on observe ici une augmentation globale de la vitesse de corrosion (V_{corr}) durant les premières heures. Pour la solution à 5% par exemple,

V_{corr} monte de $0,4007 \times 10^{-4}$ à 1h pour atteindre un pic de $3,9631 \times 10^{-4}$ (g/cm².h) à 3h, avant de commencer à fléchir. Cela traduit l'effet destructeur progressif des ions Cl-sur la surface du métal au début de l'immersion.

- **Effet de la concentration**

On remarque qu'après 5 heures d'immersion, la vitesse de corrosion la plus élevée est enregistrée pour la concentration à 5% ($2,9256 \times 10^{-4}$ (g/cm².h)), suivie de celle à 3% ($2,3177 \times 10^{-4}$ (g/cm².h)), tandis que la solution à 4% présente la vitesse la plus faible ($1,7365 \times 10^{-4}$ (g/cm².h)). Ce comportement fluctuant illustre la compétition complexe entre la conductivité ionique du milieu (qui stimule l'attaque) et la baisse de solubilité de l'oxygène dissous aux fortes salinités.

En milieu salin (NaCl) et sans protection, l'acier C1020 subit une corrosion par piqûres dynamique. La cinétique est contrôlée par le pouvoir pénétrant des ions chlorures, montrant une agressivité accrue au fil des heures avant la stabilisation relative par les produits de corrosion.

✓ **Avec revêtement (Vernis+ Huile traitée+ Nanoparticules) à 5 %**

Tableau III.16. Evolution de la vitesse de corrosion d'acier C1020 en fonction du temps dans la solution NaCl avec revêtement à 5%.

NaCl 3%								
t(h)	1	2	3	4	5	24	47	93
m_0 (g)	17,2477							
mf(g)	17,3337	17,3337	17,3337	17,3337	17,3331	17,3326	17,3195	17,2429
Δm (g)	0,086	0,086	0,086	0,086	0,0854	0,0849	0,0718	0,0048
S (cm ²)	11,5630							
$V_{\text{corrosion}} \times 10^{-4}$ (g/cm ² .h)	74,3752	37,1876	24,7917	18,5938	14,7713	3,0593	1,3212	0,0446

NaCl 4%								
t(h)	1	2	3	4	5	24	47	93
m ₀ (g)	11,2996							
mf (g)	11,3868	11,3867	11,3862	11,3859	11,3859	11,3848	11,3699	11,2911
Δm (g)	0,0872	0,0871	0,0866	0,0863	0,0863	0,0852	0,0703	0,0085
S (cm ²)	10,3653							
V _{corrosion} ×10 ⁻⁴ (g/cm ² .h)	84,1268	42,0152	27,8493	20,8146	16,6517	3,4249	1,4430	0,0882
NaCl 5%								
t(h)	1	2	3	4	5	24	47	93
m ₀ (g)	18,4813							
mf (g)	18,6128	18,6128	18,6123	18,6121	18,6107	18,6040	18,5886	18,4789
Δm (g)	0,1315	0,1315	0,131	0,1308	0,1294	0,1227	0,1073	0,0024
S(cm ²)	14,9712							
V _{corrosion} ×10 ⁻⁴ (g/cm ² .h)	87,8353	43,9177	29,1671	21,8419	17,2865	3,4149	1,5249	0,0172

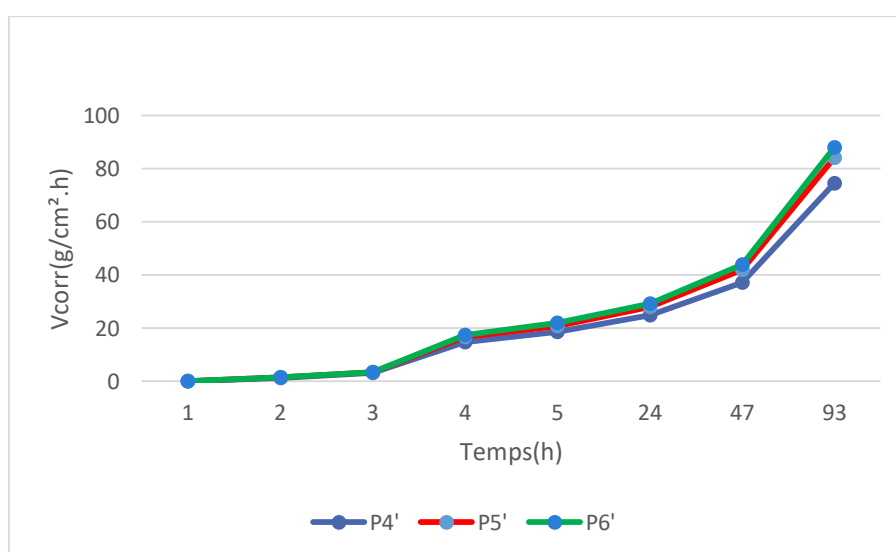


Figure III.30. L'évolution de la vitesse de corrosion en fonction de temps d'immersion dans la solution NaCl à différentes concentrations pour acier C1020 avec 5%.

Discussion

L'analyse des résultats montre que l'application du revêtement composite à 5% d'huile enrichi en nanoparticules de CaCO_3 apporte une excellente amélioration de la résistance de l'acier en milieu salin sur une période allant jusqu'à 93 heures

- **Évolution au cours du temps**

À la première heure d'immersion ($t=1\text{h}$), la vitesse de corrosion initiale est maximale pour toutes les solutions (allant de $74,3752 \times 10^{-4}$ à $87,8353 \times 10^{-4}$ ($\text{g}/\text{cm}^2.\text{h}$)). Par la suite, on observe une diminution drastique et continue de V_{corr} au fil du temps. À 93h, elle s'effondre pour atteindre des valeurs extrêmement faibles (comprises entre $0,0172 \times 10^{-4}$ et $0,0882 \times 10^{-4}$ ($\text{g}/\text{cm}^2.\text{h}$)), ce qui démontre la durabilité de la barrière protectrice.

- **Effet de la concentration**

Malgré la variation de la salinité (3%, 4% et 5% de NaCl), les trois courbes suivent exactement la même tendance décroissante et restent très proches. L'action conjuguée de l'huile hydrophobe et des nano-charges de coquille d'œuf permet de sceller les micropores du vernis, bloquant ainsi efficacement la diffusion des ions agressifs Cl^- vers le substrat métallique.

Donc, nous pouvons conclure que le revêtement composite à 5% d'huile offre une protection barrière hautement efficace et stable à long terme pour l'acier C1020 en milieu salin, neutralisant ainsi l'effet de la concentration en NaCl sur la cinétique de corrosion.

✓ Avec revêtement (Vernis+ Huile traitée+ Nanoparticules) à 10 %

Tableau III.17. Evolution de la vitesse de corrosion d'acier C1020 en fonction du temps dans la solution NaCl avec revêtement à 10%.

NaCl 3%									
t(h)	1	2	3	4	5	26	47	70	88
m0(g)	17,1723								
mf(g)	17,2488	17,2488	17,2487	17,2486	17,2474	17,2467	17,244	17,2328	17,1932
$\Delta m(g)$	0,0765	0,0765	0,0764	0,0763	0,0751	0,0744	0,0717	0,0605	0,0209
S (cm ²)	11,563								
Vcorrosion $\times 10^{-4}$ (g/cm ² .h)	66,1593	33,0796	22,0242	16,4965	12,9897	2,4747	1,3193	0,7474	0,2053
NaCl 4%									
t(h)	1	2	3	4	5	26	47	70	
m0(g)	11,277								
mf(g)	11,321	11,3208	11,3208	11,3206	11,3199	11,3198	11,3169	11,2886	
$\Delta m(g)$	0,044	0,0438	0,0438	0,0436	0,0429	0,0428	0,0399	0,0116	
S (cm ²)	10,3653								
Vcorrosion $\times 10^{-4}$ (g/cm ² .h)	42,4493	21,1281	14,0854	10,5158	8,2776	1,5881	0,8190	0,1598	
NaCl 5%									
t(h)	1	2	3	4	5	26	47	70	88
m0(g)	18,4527								
mf(g)	18,5257	18,5256	18,5255	18,5253	18,5247	18,5236	18,5216	18,5113	18,4524
$\Delta m(g)$	0,073	0,0729	0,0728	0,0726	0,072	0,0709	0,0689	0,0586	0,0003
S (cm ²)	14,9712								
Vcorrosion $\times 10^{-4}$ (g/cm ² .h)	48,7602	24,3467	16,2088	12,1232	9,6184	1,8214	0,9791	0,5591	0,0022

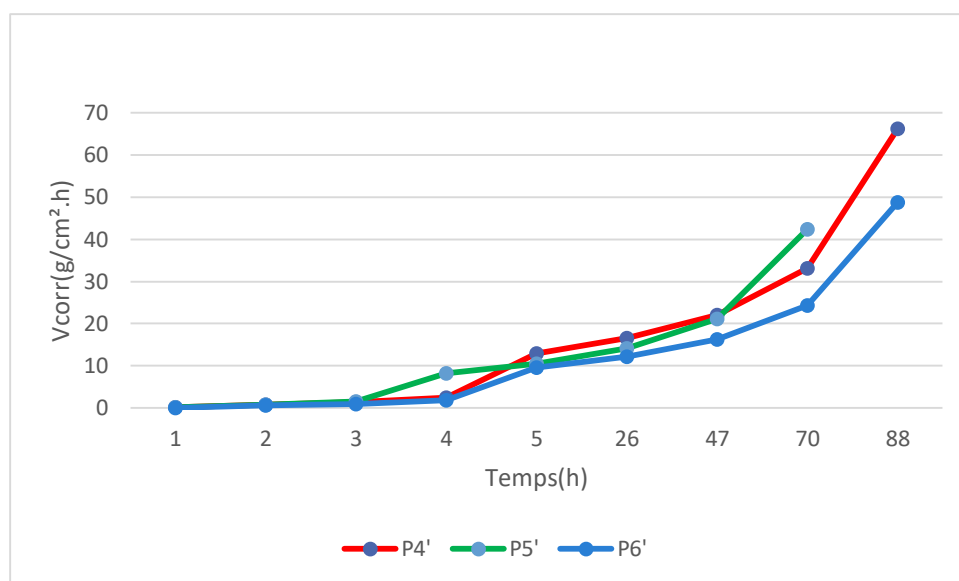


Figure III.31. L'évolution de la vitesse de corrosion en fonction de temps d'immersion dans la solution NaCl à différentes concentrations pour acier C1020 avec 10%.

Discussion

L'analyse des résultats montre que l'augmentation du taux d'huile à 10% associée aux nanoparticules de CaCO_3 améliore considérablement et prolonge la durabilité de la protection en milieu salin (jusqu'à 88 heures) :

- **Évolution au cours du temps**

À la première heure ($t=1\text{h}$), les vitesses de corrosion initiales se situent entre $42,4493$ et $66,1593 \times 10^{-4} (\text{g/cm}^2.\text{h})$. Par la suite, on assiste à une baisse continue et très marquée de V_{corr} au fil du temps. À 88h, la vitesse de corrosion s'annihile presque totalement pour atteindre des valeurs extrêmement basses (ex : $0,0022 \times 10^{-4} (\text{g/cm}^2.\text{h})$ pour la solution à 5%), ce qui confirme la grande efficacité du film à long terme.

- **Effet de la concentration**

Malgré les différences de salinité du milieu, les trois courbes suivent une trajectoire descendante similaire et tendent à se confondre au bout de 26 heures d'immersion. Le

renforcement du réseau polymérique par les nano-charges de coquille d'œuf colmate les pores de manière plus dense, bloquant presque totalement la perméation des ions chlorures (Cl^-) et de l'oxygène.

Le revêtement composite à 10% d'huile offre une protection barrière supérieure, stable et durable en milieu salin. En colmatant les micropores du vernis, il bloque la diffusion des agents corrosifs, rendant la corrosion insignifiante et indépendante de la concentration en NaCl.

III.6.2. Méthode gravimétrique (teste de température)

Afin d'évaluer la stabilité thermique et la durabilité des revêtements élaborés dans des conditions industrielles réelles, il est indispensable d'étudier l'influence de la température. L'élévation thermique (à 40°C et 80°C) constitue un facteur critique qui accélère généralement la cinétique de corrosion en stimulant la diffusion des agents agressifs (H^+ et Cl^-) à travers le film protecteur. Ce test permettra ainsi de vérifier la capacité de nos formulations à maintenir leur effet barrière face à l'activation thermique du milieu.



Figure III.32. Dispositif expérimental pour le teste de température.

III.6.2.1. Revêtement (vernis + huile traitée)

✓ Cas solution de H_2SO_4 **Tableau III.18.** Vitesse de corrosion à 40C° cas du revêtement (vernis + huile traitée) dans la solution de H_2SO_4 .

H_2SO_4 5% à 40 C°				
5% huile				
t(h)	1	2	3	4
m_0 (g)		17,892		
mf (g)	17,9757	17,9757	17,9756	17,9754
Δm (g)	0,0837	0,0837	0,0836	0,0834
S(cm ²)		8,9099		
Vcorrosion $\times 10^{-4}$ (g/cm ² .h)	93,9404	46,9702	31,2760	23,4009
10% huile				
t(h)	1	2	3	4
m_0 (g)		22,6725		
mf(g)	22,8084	22,8081	22,8065	22,8038
Δm (g)	0,1359	0,1356	0,134	0,1313
S(cm ²)		12,3676		
Vcorrosion $\times 10^{-4}$ (g/cm ² .h)	109,8838	54,8206	36,1158	26,5411
15% huile				
t(h)	1	2	3	4
m_0 (g)		14,4293		
mf(g)	14,5936	14,5927	14,5917	14,5903
Δm (g)	0,1643	0,1634	0,1624	0,161
S(cm ²)		11,214		
Vcorrosion $\times 10^{-4}$ (g/cm ² .h)	164,5132	72,8553	48,2729	35,8926

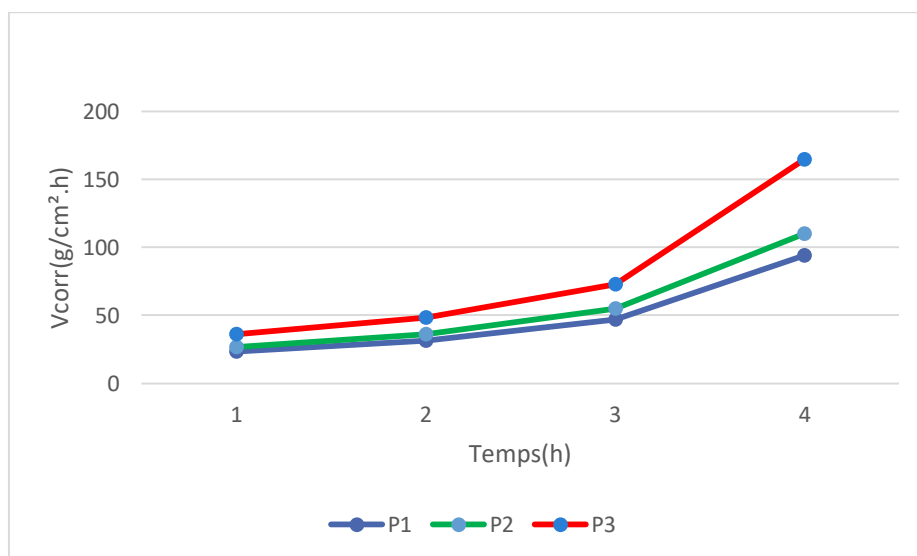


Figure III.33. Évolution de la vitesse de corrosion du revêtement (vernis + huile traitée) sous l'effet de la température (40C°) dans la solution de 5% H₂SO₄.

Discussion

Le tableau (Tableau III.18) et la figure (Figure III.33) montrent l'évolution de la vitesse de corrosion de l'acier protégé par le revêtement (Vernis + Huile traitée) à 40C° dans une solution de H₂SO₄ à 5%. On remarque que :

- **Diminution de la vitesse avec le temps**

Malgré la température élevée (40C°), la vitesse de corrosion chute continuellement après la première heure pour toutes les formulations. Le revêtement conserve donc son efficacité barrière.

- **Effet de la température**

L'élévation à 40C° accélère l'agressivité initiale des ions acides. La vitesse à t=1h est plus élevée qu'à température ambiante, atteignant son maximum ($164,51 \times 10^{-4}$ (g/cm².h) pour le taux de 15% d'huile.

- **Stabilisation à moyen terme**

Après 4 heures d'immersion, les vitesses convergent vers des valeurs minimales (entre 23 et 35×10^{-4} (g/cm².h), ce qui prouve la restructuration et la stabilité du film protecteur.

Donc La température de 40C°accélère la cinétique de corrosion initiale. Néanmoins, le bio-vernis formulé démontre une bonne stabilité thermique et réussit à freiner efficacement la dégradation de l'acier au cours du temps.

Tableau III. 19. Vitesse de corrosion à 80C° cas du revêtement (vernis + huile traitée) dans la solution de H₂SO₄.

H ₂ SO ₄ 5% à 80 C°				
5% huile				
t(h)	1	2	3	4
m ₀ (g)	17,892			
mf(g)	17,9751	17,9745	17,9738	17,9675
Δm(g)	0,0831	0,0825	0,0818	0,0755
S(cm ²)	8,9099			
Vcorrosion ×10 ⁻⁴ (g/cm ² .h)	93,2670	46,2968	30,6026	21,1843
10% huile				
t(h)	1	2	3	4
m ₀ (g)	22,6725			
mf(g)	22,8028	22,7924	22,7698	22,6982
Δm(g)	0,1303	0,1199	0,0973	0,0257
S(cm ²)	11,8954			
Vcorrosion ×10 ⁻⁴ (g/cm ² .h)	109,5381	50,3976	27,2654	5,4012
15% huile				
t(h)	1	2	3	4
m ₀ (g)	14,4293			
mf(g)	14,5775	14,5606	14,5049	14,4271
Δm(g)	0,1482	0,1313	0,0756	0,0022
S(cm ²)	11,2140			
Vcorrosion ×10 ⁻⁴ (g/cm ² .h)	132,1562	58,5428	22,4719	0,4904

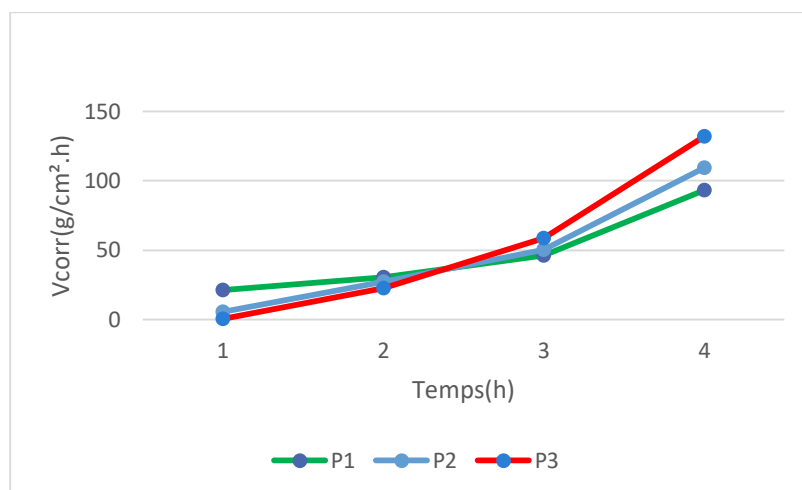


Figure III.34. Évolution de la vitesse de corrosion du revêtement (vernis + huile traitée) sous l'effet de la température (80C°) dans la solution de 5% H₂SO₄.

Discussion

Le tableau (Tableau III.19) et la figure (Figure III.34) montrent l'évolution de la vitesse de corrosion de l'acier protégé par le revêtement (Vernis + Huile traitée) à 80C° dans une solution de H₂SO₄ à 5%. On remarque que :

- **Chute de la vitesse au cours du temps**

Même à une température très élevée de 80C°, la vitesse de corrosion décroît de manière drastique après la première heure pour toutes les formulations, confirmant la persistance de l'effet barrière du film protecteur.

- **Effet bénéfique du taux d'huile à long terme**

L'augmentation du pourcentage d'huile améliore considérablement la protection à la 4ème heure. La vitesse s'effondre à seulement $0,49 \times 10^{-4}$ (g/cm².h) pour le taux de 15% d'huile, contre $21,18 \times 10^{-4}$ (g/cm².h) pour le taux de 5%.

- **Phénomène de post-réticulation thermique**

La forte baisse de la vitesse à long terme suggère que la chaleur à 80C° pourrait accélérer la réticulation (durcissement) du bio-vernis ou la formation d'une couche passive complexée très stable à l'interface métal/revêtement.

Donc bien que la température de 80C°soit sévère, le revêtement formulé avec 15% d'huile offre la meilleure stabilité thermique et une protection maximale à moyen terme, bloquant presque totalement la cinétique de corrosion de l'acier.

✓ **Cas solution de NaCl**

Tableau III.20. Vitesse de corrosion à 40C° cas du revêtement (vernis + huile traitée) dans la solution de NaCl.

NaCl 5% à 40 C°				
5% huile				
t(h)	1	2	3	4
m0		15,2215		
mf	15,3299	15,3294	15,3287	15,328
Δm	0,1084	0,1079	0,1072	0,1065
S(cm ²)		11,8954		
Vcorrosion $\times 10^{-4}$ (g/cm ² .h)	91,1276	45,3536	30,0396	22,3826
10% huile				
t(h)	1	2	3	4
m0		19,8947		
mf	20,0067	20,0066	20,0064	20,0059
Δm	0,112	0,1119	0,1117	0,1112
S(cm ²)		14,7888		
Vcorrosion $\times 10^{-4}$ (g/cm ² .h)	75,7329	37,8326	25,1767	18,798
15% huile				
t(h)	1	2	3	4
m0		15,3307		
mf	15,4688	15,4669	15,466	15,4651
Δm	0,1381	0,1362	0,1353	0,1344
S(cm ²)		11,8043		
Vcorrosion $\times 10^{-4}$ (g/cm ² .h)	116,9912	57,6908	38,2064	28,4642

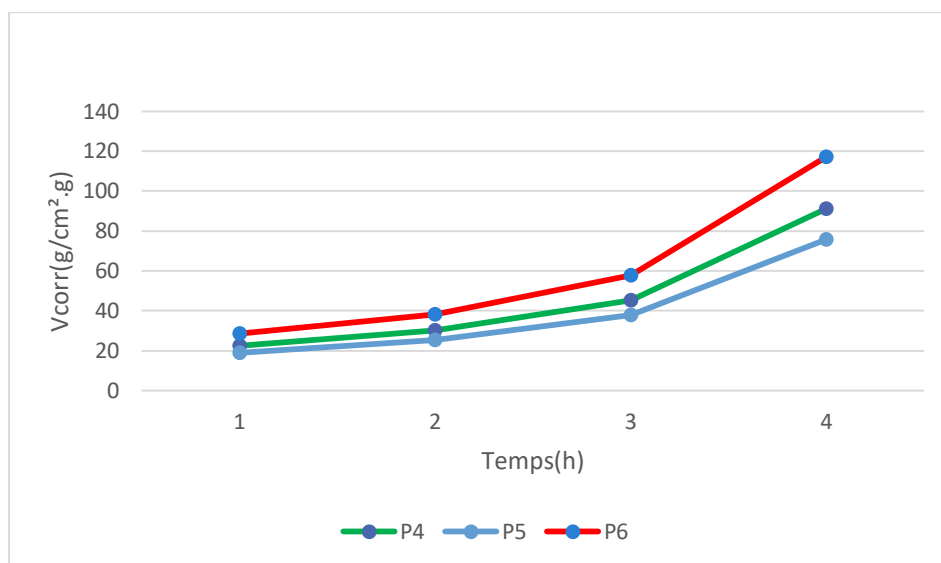


Figure III.35. Évolution de la vitesse de corrosion du revêtement (verniss + huile traitée) sous l'effet de la température (40C°) dans la solution de 5% NaCl.

Discussion

Le tableau (Tableau III.20) et la figure (Figure III.35) montrent l'évolution de la vitesse de corrosion de l'acier protégé par le revêtement (Vernis + Huile traitée) à 40C° dans une solution saline de NaCl à 5%. On remarque que :

- **Diminution continue de la vitesse**

Pour toutes les formulations, la vitesse de corrosion chute de manière importante après la première heure. Cela confirme que le revêtement maintient son efficacité et son rôle de barrière protectrice contre la pénétration des ions chlorures (Cl^-) à 40C°.

- **Effet du taux d'huile initial**

À $t = 1\text{h}$, la vitesse de corrosion augmente avec le taux d'huile, enregistrant sa valeur maximale ($116,99 \times 10^{-4} \text{ (g/cm}^2\text{.h)}$) pour la formulation à 15%. L'élévation de température favorise une diffusion initiale plus rapide du milieu à travers les pores du film.

- **Stabilisation et efficacité à moyen terme**

Après 4 heures d'immersion, les vitesses se stabilisent à des valeurs minimales (entre 18 et $28 \times 10^{-4} \text{ (g/cm}^2\text{.h)}$), ce qui prouve le blocage des sites actifs du métal grâce à la

restructuration stable du film hydrophobe.

Donc bien que la température de 40C° stimule l'activité corrosive initiale des ions Cl⁻, le bio-vernis formulé présente une excellente résistance en milieu salin, réduisant efficacement la cinétique de corrosion au cours du temps.

Tableau III.21. Vitesse de corrosion à 40C° cas du revêtement
(vernis + huile traitée) dans la solution de NaCl.

NaCl 5% à 80C°				
5% huile				
t(h)	1	2	3	4
m ₀ (g)		15,2215		
mf(g)	15,3256	15,3236	15,3211	15,3189
Δm(g)	0,1041	0,1021	0,0996	0,0974
S(cm ²)		11,8954		
Vcorrosion ×10 ⁻⁴ (g/cm ² .h)	87,5128	42,9157	27,9099	20,4700
10% huile				
t(h)	1	2	3	4
m ₀ (g)		19,8947		
mf(g)	20,0033	19,9986	19,9979	19,9953
Δm(g)	0,1086	0,1039	0,1032	0,1006
S(cm ²)		14,7888		
Vcorrosion ×10 ⁻⁴ (g/cm ² .h)	73,4339	35,1279	23,2608	17,0061
15% huile				
t(h)	1	2	3	4
m ₀ (g)		15,3307		
mf(g)	15,4584	15,456	15,4537	15,4531
Δm(g)	0,1277	0,1253	0,123	0,1224
S(cm ²)		11,8043		
Vcorrosion ×10 ⁻⁴ (g/cm ² .h)	108,1809	53,0738	34,7331	25,9227

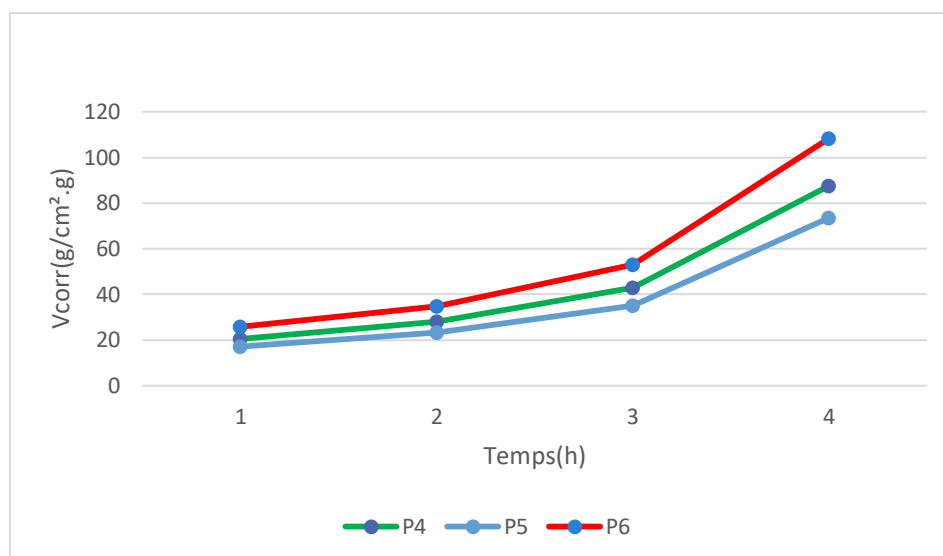


Figure III.36. Évolution de la vitesse de corrosion du revêtement (verniss + huile traitée) sous l'effet de la température (80C°) dans la solution de 5% NaCl.

Discussion

Le tableau (Tableau III.21) et la figure (Figure III.36) montrent l'évolution de la vitesse de corrosion de l'acier protégé par le revêtement (Vernis + Huile traitée) à 80C° dans une solution saline de NaCl à 5%. On remarque que :

- **Chute drastique de la vitesse**

Pour toutes les formulations, la vitesse de corrosion décroît rapidement après la première heure. Le revêtement maintient une excellente performance barrière contre les ions chlorures (Cl^-) même sous cette contrainte thermique sévère (80C°).

- **Effet de la concentration d'huile à long terme**

À la 4ème heure d'immersion, l'augmentation du taux d'huile montre une influence stabilisatrice. La vitesse finale la plus faible est enregistrée pour le taux de 10% ($17,00 \times 10^{-4} \text{ g/cm}^2.\text{h}$), suivie de près par le taux de 5% ($20,47 \times 10^{-4} \text{ g/cm}^2.\text{h}$).

- **Réticulation thermique du film**

La diminution continue des vitesses suggère que la température de 80C° favorise une post-réticulation (durcissement thermique) bénéfique du bio-vernis, limitant ainsi la diffusion des agents agressifs à travers le film au cours du temps.

Donc malgré la sévérité du milieu combinant une température de 80C° et l'agressivité des ions Cl⁻, le revêtement formulé démontre une remarquable stabilité thermique et une protection efficace à long terme pour l'acier.

III.6.2.2. Revêtement (verniss + huile traitée + Nanoparticules)

✓ Cas solution de H₂SO₄

Tableau III. 22. Vitesse de corrosion à 40C° cas du revêtement (verniss + huile+ nanoparticules) dans la solution de H₂SO₄.

H2SO4 5% à 40 C°								
	5% huile				10 % huile			
t(h)	1	2	3	4	1	2	3	4
m0(g)	12,2781				13,5794			
mf (g)	12,3682	12,3655	12,3581	12,3446	13,6954	13,6936	13,6926	13,654
Δm(g)	0,0901	0,0874	0,08	0,0665	0,116	0,1142	0,1132	0,0746
S (cm ²)	13,7508				11,2130			
Vcorr ×10-4(g/cm ² .h)	65,5234	31,7799	19,3928	12,0902	103,4513	50,9230	33,6514	16,6324

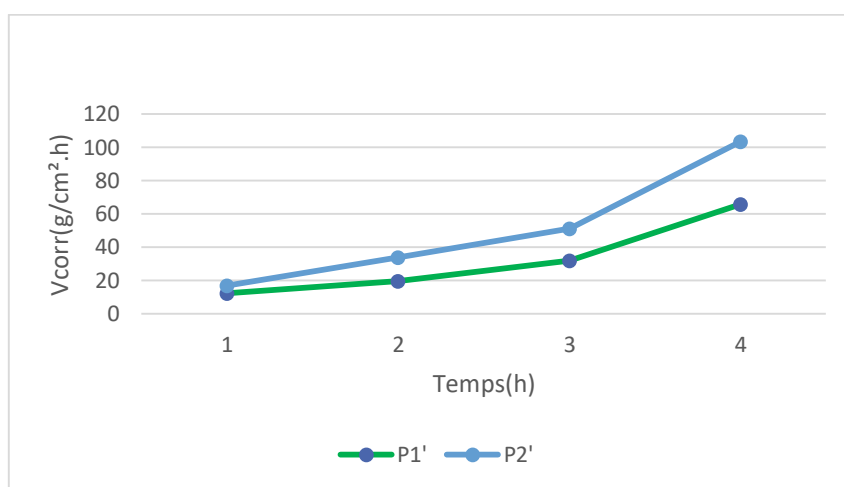


Figure III.37. Évolution de la vitesse de corrosion du revêtement (verniss + huile+ nanoparticules) sous l'effet de la température (40C°) dans la solution de 5% H₂SO₄.

Discussion

Le tableau (Tableau III.22) et la figure (Figure III.37) présentent l'évolution de la vitesse de corrosion de l'acier protégé par un revêtement nanocomposite (Vernis + Huile traitée + Nanoparticules) à 40°C dans une solution d' H_2SO_4 à 5%. On remarque que :

- **Chute continue de la vitesse de corrosion**

Pour les deux taux d'huile (5% et 10%), la vitesse de corrosion décroît de manière drastique au cours du temps, traduisant une excellente efficacité protectrice globale.

- **Effet de synergie des nanoparticules**

En comparant ces résultats avec le revêtement sans nanoparticules à 40°C, les vitesses de corrosion initiales ($t=1$ h) sont nettement plus faibles (elle passe de 109,88 à $103,45 \times 10^{-4}$ (g/cm².h) pour le taux de 10%). Les nanoparticules agissent en colmatant les micro-pores et les fissures du vernis, bloquant ainsi le cheminement des ions agressifs (H_3O^+).

- **Influence du taux d'huile**

La formulation contenant 5% d'huile associée aux nanoparticules affiche les performances les plus optimales à long terme, stabilisant la vitesse finale à seulement $12,09 \times 10^{-4}$ (g/cm².h) à la 4^{ème} heure.

Donc l'intégration des nanoparticules dans la matrice du bio-vernis génère un effet barrière renforcé (effet de tortuosité). Ce système nanocomposite améliore considérablement la résistance thermique et chimique de l'acier contre l'attaque acide à 40°C.

Tableau III.23. Vitesse de corrosion à 80°C cas du revêtement (vernis + huile+ nanoparticules) dans la solution de H_2SO_4 .

H ₂ SO ₄ 5% à 80 C°								
	5% huile				10 % huile			
t(h)	1	2	3	4	1	2	3	4
m0(g)	12,2781				13,5794			
mf (g)	12,1613	/	/	/	13,6776	13,6395	13,4859	/

$\Delta m(g)$	0,1168	/	/	/	0,0982	0,0601	0,0935	/
$S (cm^2)$	13,7508				11,213			
$V_{corr} \times 10^{-4} (g/cm^2.h)$	84,9405	/	/	/	87,5769	26,7992	27,7951	/

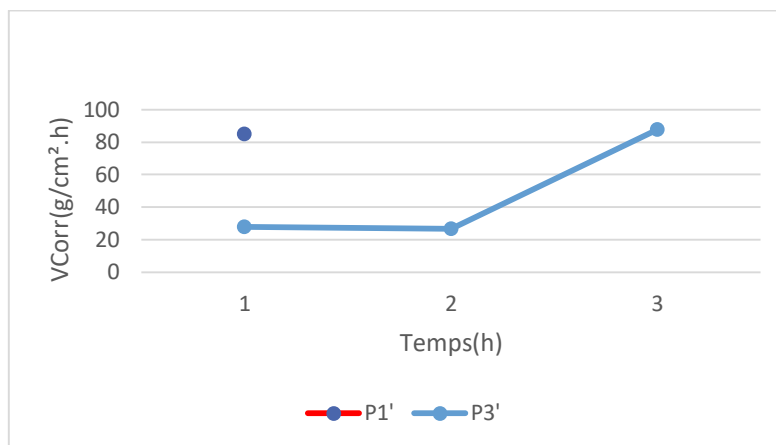


Figure III.38. Évolution de la vitesse de corrosion du revêtement (verniss + huile + nanoparticules) sous l'effet de la température (80°C) dans la solution de 5% H_2SO_4 .

Discussion

Le tableau (Tableau III.23) et la figure (Figure III.38) présentent l'évolution de la vitesse de corrosion de l'acier protégé par le revêtement nanocomposite (Vernis + Huile traitée + Nanoparticules) à 80°C dans une solution d' H_2SO_4 à 5%. On remarque que :

- **Chute immédiate de la vitesse**

Pour la formulation à 10% d'huile, la vitesse de corrosion chute drastiquement dès la deuxième heure, passant de 87,57 à $26,79 \times 10^{-4} g/cm^2.h$, puis se stabilise. Cela montre l'efficacité à chaud de la barrière nanocomposite.

- **Effet de la température combinée aux nanoparticules**

Bien que la température de 80°C soit très agressive, l'effet de synergie entre les nanoparticules (qui colmatent les pores) et le traitement thermique favorise une réticulation rapide du film, ce qui compense l'activation thermique de l'acide.

- **Limitation des données à 5%**

Pour le taux de 5% d'huile, l'absence de valeurs au-delà de la première heure ($84,94 \times 10^{-4} \text{g/cm}^2 \cdot \text{h}$) empêche de suivre sa cinétique à moyen terme, mais sa valeur initiale reste proche de celle à 10%.

Donc le revêtement nanocomposite à 10% d'huile maintient une stabilité et d'excellentes performances anticorrosives sous des conditions thermiques extrêmes (80C°), confirmant le rôle clé des nanoparticules pour renforcer la compacité du film face à l'attaque acide.

✓ **Cas solution de NaCl**

Tableau III.24. Vitesse de corrosion à 40C° cas du revêtement (vernis + huile+ nanoparticules) dans la solution de NaCl.

NaCl 5g à 40C°								
	5% huile				10% huile			
t(h)	1	2	3	4	1	2	3	4
m0(g)	18,408				15,5527			
mf (g)	18,5628	18,5628	18,562	18,5605	15,6586	15,6577	15,6568	15,6543
$\Delta m(g)$	0,1548	0,1548	0,154	0,1525	0,1059	0,105	0,1041	0,1016
S (cm^2)	15,2267				12,0794			
$V_{\text{corr}} \times 10^{-4}(\text{g/cm}^2 \cdot \text{h})$	101,6635	50,8317	33,7127	25,0382	87,6699	43,4624	28,7265	21,0275

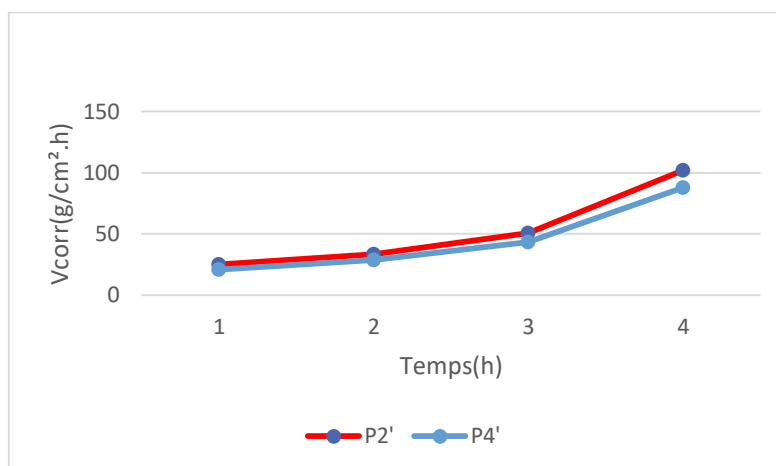


Figure III. 39. Évolution de la vitesse de corrosion du revêtement (verniss + huile+ nanoparticules) sous l'effet de la température (40C°) dans la solution de 5% NaCl.

Discussion

Le tableau (Tableau III.24) et la figure (Figure III.39) montrent l'évolution de la vitesse de corrosion du revêtement nanocomposite à 40C° dans NaCl 5%. On remarque que :

- **Chute continue de la vitesse**

Pour les deux taux d'huile (5% et 10%), la vitesse décroît fortement entre la 1ère et la 4ème heure, atteignant environ 21 et 25 $\times 10^{-4}$ g/cm².h.

- **Excellente synergie**

Les nanoparticules colmatent les pores du vernis, ce qui bloque efficacement la diffusion des ions chlorures (Cl⁻) malgré la température de 40C°.

- **Stabilité des courbes**

Les deux profils sont presque superposés, prouvant que les nanoparticules stabilisent le pouvoir protecteur indépendamment du taux d'huile.

Donc le système nanocomposite offre une protection renforcée et stable à 40C° en milieu salin au cours du temps.

Tableau III.25. Vitesse de corrosion à 80C° cas du revêtement (vernis + huile+ nanoparticules) dans la solution de NaCl.

NaCl 5g à 80 C°								
	5% huile				10% huile			
t(h)	1	2	3	4	1	2	3	4
m0(g)	18,408				15,5527			
mf (g)	18,556	18,556	18,553	18,5519	15,6532	15,6472	15,643	15,6421
$\Delta m(g)$	0,148	0,148	0,145	0,1439	0,1005	0,0945	0,0903	0,0894
S (cm ²)	15,2267				12,0794			
$V_{corr} \times 10^{-4}(g/cm^2.h)$	97,1976	48,5988	31,7424	23,6262	83,1994	39,1161	24,9184	18,5025

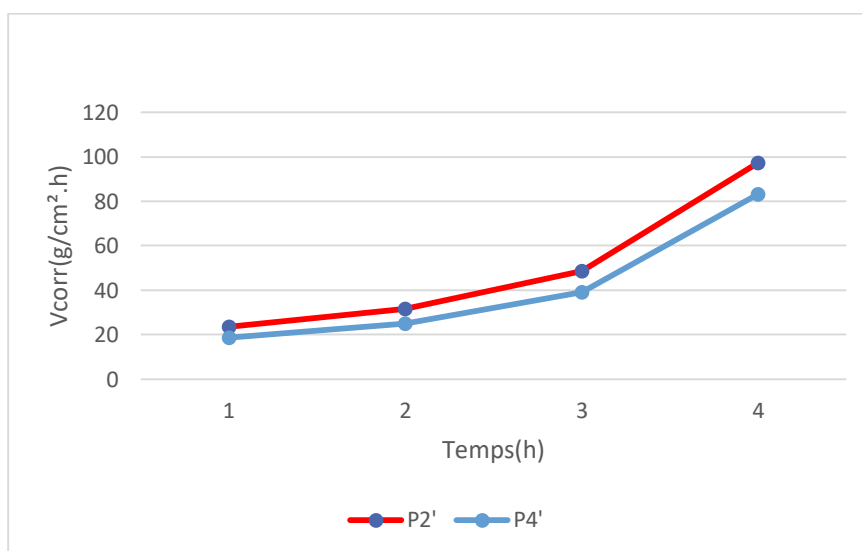


Figure III.40. Évolution de la vitesse de corrosion du revêtement (vernis + huile+ nanoparticules) sous l'effet de la température (80C°) dans la solution de 5% NaCl.

Discussion

Le tableau (Tableau III.25) et la figure (Figure III.40) présentent l'évolution de la vitesse de corrosion du revêtement nanocomposite (Vernis + Huile + Nanoparticules) à 80C° dans une solution saline de NaCl à 5%. On remarque que :

- **Décroissance rapide de la vitesse**

Pour les deux taux d'huile (5% et 10%), la vitesse de corrosion chute fortement après la première heure, passant de près de 83 et 97×10^{-4} pour s'établir à 18,50 et $23,62 \times 10^{-4}$ g/cm².h à la 4ème heure.

- **Synergie efficace à chaud**

Malgré la sévérité de la température (80C°) qui accélère normalement la diffusion des ions chlorures (Cl-), l'action combinée des nanoparticules (effet de tortuosité) et de la post-réticulation thermique du vernis maintient un excellent effet barrière.

- **Performance optimale à 10%**

La formulation à 10% d'huile affiche la vitesse finale la plus faible, confirmant un meilleur compromis de compacité face à l'agression saline à haute température. **Donc** le revêtement nanocomposite à 10\% d'huile assure une protection stable et hautement performante contre la corrosion en milieu marin, même sous des contraintes thermiques extrêmes (80C).

III.7. Étude comparative entre les revêtements vernis-huile purs et modifiés par des nanoparticules.

Cette étude comparative met en évidence l'apport qualitatif de l'introduction des nanoparticules de CaCO₃ (coquille d'œuf) dans la matrice du bio-vernis (Vernis + Huile). L'analyse croisée des performances anticorrosives révèle les points clés suivants :

1. En milieu acide (H₂SO₄)

➤ À température ambiante

Contrairement au revêtement pur qui reste sensible à l'augmentation de l'acidité, le revêtement nanocomposite à 10% d'huile bloque totalement l'attaque acide. Les courbes de corrosion (1% ,3% ,5%) deviennent parfaitement confondues, rendant la cinétique de corrosion insignifiante et indépendante de la concentration du milieu.

➤ **Sous l'effet de la température (40C° et 80C°)**

L'élévation thermique accélère l'agressivité initiale des ions H^+ . Cependant, le système nanocomposite (notamment à 10% d'huile) affiche des vitesses initiales nettement inférieures au revêtement pur (ex : chute de 109,88 à 103,45 $\times 10^{-4}$ (g/cm².h) à 40C°), prouvant une excellente stabilité thermique et barrière face à l'activation acide.

2. En milieu salin (NaCl)

➤ **À température ambiante**

Sans protection, l'acier subit une corrosion par piqûres évolutive due aux ions Cl^- . L'application du film nanocomposite inverse cette tendance : la vitesse de corrosion s'effondre dans le temps pour atteindre des valeurs quasi-nulles (0,0022 $\times 10^{-4}$ (g/cm².h pour le film à 10% d'huile).

➤ **Sous l'effet de la température (40C° et 80C°)**

Bien que la chaleur stimule la diffusion des ions chlorures, le revêtement modifié par les nanoparticules maintient une efficacité supérieure au film pur. À 80C°, la formulation nanocomposite à 10% d'huile stabilise la vitesse finale à un seuil minimal de 18,50 $\times 10^{-4}$ g/cm².h.

3. Interprétation physique du gain de performance

Le saut de performance du revêtement modifié par rapport au revêtement pur repose sur deux mécanismes complémentaires :

➤ **L'effet de colmatage**

Les nanoparticules de $CaCO_3$ agissent comme une charge passive qui scelle les micropores et les fissures intrinsèques du vernis pur.

➤ **L'effet de tortuosité**

Ce colmatage dense impose un chemin de diffusion sinueux et tortueux pour les agents agressifs (H^+ , Cl^- , O_2), retardant et limitant drastiquement leur accès à la surface métallique.

Donc l'intégration des nanoparticules génère un effet synergique remarquable avec l'huile hydrophobe. Elle transforme le bio-vernis d'une simple barrière organique en un bouclier nanocomposite performant, durable et hautement stable face aux contraintes chimiques et thermiques extrêmes.

III.8. Conclusion

En guise de conclusion, ce troisième chapitre a permis de valider expérimentalement l'efficacité de la stratégie de valorisation écologique adoptée, en transformant des déchets industriels (huiles moteurs usagées) et ménagers (coquilles d'œufs) en un revêtement protecteur à haute valeur ajoutée. Les essais gravimétriques menés sur l'acier au carbone C1020 ont mis en évidence l'agressivité sévère et non contrôlée des milieux acide (H_2SO_4) et salin (NaCl) en l'absence de protection. Cependant, l'application du bio-vernis formulé a radicalement inversé cette cinétique, entraînant une chute drastique et continue des vitesses de corrosion au cours du temps. L'apport majeur de ce travail réside dans l'élaboration du système nanocomposite par l'introduction des nanoparticules de CaCO_3 issues de la poudre de coquille d'œuf. Ce traitement a généré un effet synergique remarquable avec l'huile hydrophobe, où les nano-charges ont joué un rôle de "filler" en colmatant les micropores intrinsèques du vernis. Ce phénomène a imposé un chemin de diffusion hautement tortueux aux agents agressifs (H^+ , Cl^- et O_2), bloquant ainsi leur pénétration vers le substrat métallique. Les tests thermiques à 40°C et 80°C ont également confirmé la supériorité de ce revêtement modifié, particulièrement pour la formulation à 10% d'huile, qui a démontré une excellente stabilité thermique et une protection maximale à long terme, rendant la cinétique de corrosion quasi-insignifiante et indépendante de la concentration du milieu. Ce chapitre confirme ainsi le succès d'un revêtement hybride, à la fois performant, durable et respectueux de l'environnement.

Références bibliographiques

- [1] N. Saigaa, Étude physicochimique de l'inhibition de la corrosion d'un acier au carbone en milieu acide sulfurique, Université Larbi Tébessi, Tébessa, Algérie, 2016.
- [2] A. Bai and C.-C. Hu, "Effects of electroplating variables on the composition and morphology of nickel/cobalt deposits plated through means of cyclic voltammetry," *Electrochimica Acta*, vol. 47, pp. 3447–3456, 2002.
- [3] Chroma Merchandise, Manufacturer and Dealer of Industrial Primers, Wood Coatings and Tar Products, Unit C-1, New Sonal Industrial Estate, Saki Vihar Road, near Sakinaka Industrial Market, Andheri East, Mumbai 400072, India.
<https://www.chromamerchandise.co.in/>

Conclusion Générale

Ce travail de recherche s'inscrit dans une démarche doublement éco-responsable, visant d'une part à lutter contre la corrosion de l'acier au carbone C1020, et d'autre part à valoriser des déchets polluants industriels et ménagers à travers l'élaboration d'un revêtement hybride nanocomposite performant, durable et respectueux de l'environnement. Les investigations expérimentales menées par la méthode gravimétrique ont permis de mettre en évidence, dans un premier temps, l'agressivité sévère et non contrôlée des milieux acide (H_2SO_4) et salin (NaCl) sur l'acier en l'absence de protection. L'application du bio-vernis pur, composé de vernis et d'huile traitée, a démontré une amélioration notable de la résistance à la corrosion, caractérisée par une diminution progressive des vitesses de corrosion au cours du temps, notamment grâce au phénomène de post-réticulation thermique lors des tests à haute température.

L'apport exceptionnel de cette étude réside dans l'incorporation des nanoparticules de CaCO_3 issues de la poudre de coquille d'œuf, qui a littéralement transcendé les performances du revêtement. Ce système nanocomposite, particulièrement à un taux de 10% d'huile, a offert une protection barrière maximale et hautement stable à long terme. En milieu acide, il a réussi à rendre la cinétique de corrosion insignifiante et totalement indépendante de la concentration du milieu, tandis qu'en milieu salin, les vitesses de corrosion finales se sont effondrées pour atteindre des valeurs quasi-nulles. Le mécanisme de ce saut qualitatif repose sur l'effet synergique entre l'huile hydrophobe et les nano-charges, où ces dernières jouent le rôle de "filler" en colmatant les micropores et les fissures intrinsèques du vernis. Ce phénomène impose un chemin de diffusion hautement tortueux qui bloque efficacement la perméation des agents agressifs comme les ions H^+ , Cl^- et l'oxygène vers la surface métallique. En somme, ce projet confirme qu'il est scientifiquement et techniquement possible de transformer des déchets nocifs en solutions technologiques durables à haute valeur ajoutée pour le secteur de la protection industrielle.

Pour ouvrir des horizons futurs à ce travail, il serait particulièrement intéressant de compléter cette étude par des tests électrochimiques, tels que les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique, afin d'approfondir la compréhension des mécanismes réactionnels à l'interface métal-revêtement. De même, l'évaluation des propriétés mécaniques du film, notamment son adhérence, sa dureté et sa résistance aux rayures, ainsi que l'étude de sa durabilité face au vieillissement ultraviolet (UV), constitueraient des étapes prometteuses pour valider son application à grande échelle en milieu extérieur.