

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université 8 Mai 1945 Guelma

Faculté des Sciences et de la Technologie

Département de Génie des Procédés

Mémoire de Projet de Fin d'Etudes

2^{ème} Année Master

*Valorisation des déchets sidérurgiques par application dans
la fabrication des peintures antirouilles*

Filière : Génie des Procédés

Spécialité : Génie chimique

Présenté par:

TORCH Ahlam

BOUNEFLA Loubna

Sous la direction de:

Pr. BENHAMZA M H

2018-2019



REMERCIEMENT

Remerciements

Au terme de notre stage, nous présentons nos remerciements les plus considérables à l'équipe du laboratoire de l'Entreprise Nationale des Peintures ENAP de Souk-Ahras et l'équipe du Laboratoire d'Analyses Industrielles et Génie des Matériaux (LAIGM) de l'Université de 8 Mai 1945 Guelma, pour avoir pu nous offrir la possibilité et l'opportunité d'effectuer ce stage de fin de cycle du Master.

Il nous a été agréable de s'acquitter d'une dette de reconnaissance auprès de toutes les personnes, dont l'intervention au cours de ce stage, a favorisé son aboutissement.

Notre gratitude et nos sincère remerciement s'adresse à Pr. BENHAMZA.M.H notre encadreur, à Mlle Ferdeneche H. chercheuses au niveau du Center de Recherches Industrielset Technologiques, CRTI, ainsi que tous les techniciens et ingénieurs rencontrés lors de notre stage ; et ceci pour leur indéniable disponibilité et pour toute l'attention qu'ils nous ont portée. Puissent-ils trouver dans cet humble travail l'expression de notre profonde reconnaissance.

Enfin, on voudra exprimer notre gratitude à tous les professeurs pour les conseils apportés tout au long de notre cursus.

DEDICACE



Dédicace

Premièrement merci à dieu

En ce jour solennel qui vient couronner mes efforts je profite de l'occasion pour exprimer toute mes gratitudes en vers ma famille.

Pour les deux êtres, qui m'ont donné la vie qui m'ont vu grandir, qui m'ont transmis le savoir et qui étaient pour moi un cœur veillant. Pendant tout ma vie, les deux que je ne pourrais jamais assez remercier; à ma mère Zohra et mon père Madjid.

*A mon frère Djamel Eddine et ma sœur Loubna
Et surtout à ma petite Jouri.*

A mes amies Hladjer, Ilham, Malika, Wissal.

*A toute la Famille TORCH et la Famille
MAAFA.*

*A toute la promotion de Génie de Chimique (2018-
2019).*





Dédicace

Premièrement merci à dieu

*En ce jour solennel qui vient couronner mes efforts
je profite de l'occasion pour exprimer toute mes
gratitudes en vers ma famille.*

*Pour les deux êtres, qui m'ont donné la vie qui
m'ont vu grandir, qui m'ont transmis le savoir et
qui étaient pour moi un cœur veillant. Pendant
tout ma vie, les deux que je ne pourrais jamais
assez remercie à ma mère et mon père.*


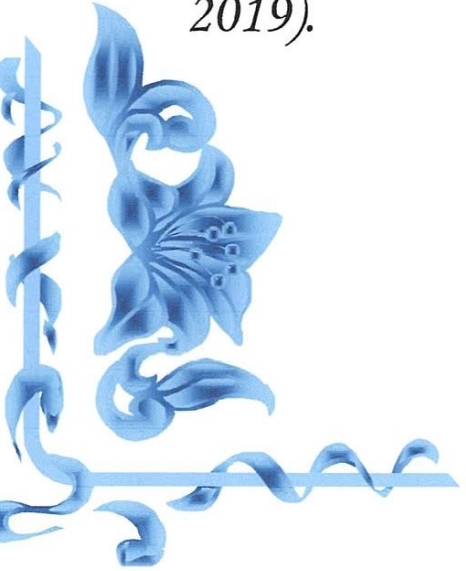
A mon frère et ma sœur.

A celui qui proche de mon cœur Mokhtar.

A mes amies.

A toute la Famille Bounefla et la Famille Djetni

*Et à toute la promotion de Génie Chimique (2018-
2019).*



SOMMAIRE

Sommaire

Introduction générale.....	01
----------------------------	----

Chapitre I : Présentation de l'entreprise ENAP

I.1	Présentation de l'entreprise ENAP.....	03
I.2	L'unité de production de SOUK AHRAS.....	03
	I.2.1 Organisation de l'unité.....	04
	a) Département de maintenance.....	04
	b) Département de production.....	04
	c) Département commerciale.....	04
	d) Département laboratoire.....	04
	I.2.2 Activité de l'unité.....	04
	I.2.3 Système technologique.....	05
I.3	Domaines d'application des peintures de l'ENAP.....	06
I.4	Processus de fabrication des peintures.....	07
	I.4.1 Ligne Fabrication Résines Alkydes (Polycondensation).....	07
	I.4.2 Ligne Fabrication Émulsion.....	08
I.5	Contrôle de la qualité recherche et développement.....	08
	A. Contrôle de la Qualité.....	08
	B. Recherche et Développement.....	09
I.6	Objectif du notre travail.....	10

Chapitre II : Généralité sur les peintures

II.1	Introduction.....	11
II.2	Définition de la peinture.....	11
II.3	Compositions de peinture.....	11
	II.3.1 Les résine.....	11
	II.3.2 Les pigments.....	12
	II.3.3 Les charges.....	13
	II.3.4 Les solvants.....	13
	II.3.5 Les additifs ou les adjuvants.....	15
II.4	Rôle des peintures.....	15
II.5	Types de peintures.....	16
	II.5.1 Peintures à l'eau.....	16
	II.5.2 Peintures aux résines.....	17
	II.5.3 Peinture en phase solvant.....	17
	II.5.4 Peintures naturelles.....	18
	II.5.5 Peinture en phase aqueuse.....	18
	II.5.6 Peinture en poudre.....	18
II.6	Type de peinture suivant le mode de formation de film.....	20

II.6.1 Séchage physique.....	20
II.6.2 Polymérisation par action chimique.....	20
II.7 Mode de fabrication des peintures.....	21
II.7.1 Contrôle des matières premières.....	21
II.7.2 Préparation d'une peinture.....	21
II.8 Processus de fabrication des peintures.....	23
II.9 Actions sur la consistance des peintures.....	23
II.10 Différentes gammes de peintures.....	23
II.10.1 Peinture pour bâtiments.....	23
II.10.2 Peinture de carrosseries.....	23
II.10.3 Les peintures marines.....	24
II.10.4 Le vernis.....	24
II.11 Les peintures antirouille.....	24
II.11.1 Composition et utilisations des peintures antirouille.....	24
▪ Peinture antirouille phase aqueuse.....	24
▪ Peinture antirouille phase solvant.....	24
II.11.2 Leurs utilisations.....	25
II.11.3 Avantages et inconvénients des peintures antirouille.....	25
II.11.4 Application d'une peinture antirouille.....	25
▪ Préparation du support.....	25
▪ L'application de la peinture antirouille.....	25
II.12 Conclusion.....	26

Chapitre III : Méthode d'analyse électrochimique

III.1 Introduction.....	27
III.2 Généralité sur le phénomène de corrosion	27
III.2.1 Définition de la corrosion.....	27
III.2.2 Les facteurs de la corrosion.....	27
III.2.3 L'origine de la corrosion.....	28
III.3 Les types de corrosion électrochimique.....	28
III.3.1 Corrosion chimique (sèche).....	28
III.3.2 Corrosion biochimique (bactérienne).....	29
III.3.3 Corrosion électrochimique (humide).....	29
III.4 Morphologie de la corrosion	29
III.4.1 Corrosion uniforme ou généralisée.....	29
III.4.2 Corrosion localisée.....	30
III.5 Corrosion des métaux.....	33
III.5.1 Attaque électrochimique.....	33
III.5.2 L'inertie.....	34
III.6 Généralité sur l'utilisation des inhibiteurs de la corrosion.....	34
III.6.1 Historique.....	34
III.6.2 Définition.....	35
III.6.3 Condition d'utilisation.....	35
III.6.4 Propriétés essentielles d'un inhibiteur.....	35
III.6.5 Les classes d'inhibiteur de corrosion.....	36
III.6.5.1 Selon la formulation des produits.....	37
III.6.5.1.1 Les inhibiteurs organique.....	37

III.6.5.1.2 Les inhibiteurs minéraux.....	37
III.6.5.2 Selon le mécanisme d'action électrochimique.....	37
III.6.5.2.1 Les inhibiteurs anodiques.....	38
III.6.5.2.2 Les inhibiteurs cathodiques.....	38
III.6.5.2.3 Les inhibiteurs mixtes.....	38
III.7 Les méthodes d'analyses électrochimiques.....	39
III.7.1 Méthode stationnaires.....	39
III.7.2 Méthode transitoire ou non stationnaire.....	41
III.7.3 Voltamètre cyclique.....	41
III.7.4 Intérêt de la méthode.....	42
III.8 La protection contre la corrosion	42
III.8.1 Protection physique.....	42
III.8.2 Protection par passivation.....	43
III.8.3 Protection par dépôt métallique.....	44
III.8.3.1 Métal de protection avec un potentiel électrochimique moins élevé.....	44
III.8.3.2 Métal de protection avec un potentiel électrochimique plus élevé.....	45
III.8.3.3 Protection par anode sacrificielle.....	45
III.8.3.4 Protection électrochimique.....	45
III.9 Conclusion.....	46

Chapitre IV : Résultats et discussions

IV.1 Introduction.....	47
IV.2 Préparation d'échantillons.....	47
IV.2.1 Matières premières.....	47
IV.2.2 Contrôle des matières premières.....	48
IV.2.3 Electrodes.....	50
IV.2.4 Préparation de la solution corrosive.....	50
IV.3 Formulations des peintures.....	50
IV.4 Caractérisations des peintures.....	52
IV.5 Application des peintures.....	55
IV.5.1 Observations macroscopique.....	56
IV.5.2 Essais de corrosion.....	56
IV.6 Analyse électrochimique.....	57
IV.6.1 Conditions opératoires.....	57
IV.6.2 Tracé de la courbe de Tafel : $l\alpha = f(E)$	58
IV.6.3 Interprétation des résultats et discussions.....	59
IV.7 Conclusion.....	60
Conclusion générale.....	61

LISTE DES FIGURES ET DES TABLEAUX

Liste des figures

Figure I-1	Processus de fabrication des peintures.....	07
Figure I-2	Ligne de fabrication résines alkydes.....	07
Figure I-3	Ligne de fabrication émulsion.....	08
Figure I-4	Quelques échantillons de matière première.....	08
Figure I-5	Contrôle de finesse contrôle de finesse.....	09
Figure I-6	Contrôle de viscosité.....	09
Figure I-7	Différents types de peintures produites dans l'ENAP.....	10
Figure II-1	Principe de fonctionnement des pigments.....	13
Figure II-2	Différentes étapes de fabrication d'une peinture.....	22
Figure II-3	Processus de fabrication des peintures.....	22
Figure III-1	Corrosion généralisée Exemple d'une porte et d'un véhicule corrodés.....	29
Figure III-2	Corrosion galvanique résultante d'un assemblage se deux métaux différent.....	30
Figure III-3	Corrosion par piqure de l'aluminium.....	31
Figure III-4	Mécanisme de la corrosion sélective d'un laiton (alliage cuivre zinc).....	31
Figure III-5	Aspect et mécanisme d'attaque de la corrosion caverneuse.....	32
Figure III-6	Corrosion au niveau des joints de grains d'une structure métallique.....	32
Figure III-7	La fragilisation par-hydrogène d'une pièce métallique.....	33
Figure III-8	Classement des inhibiteurs de la corrosion.....	36
Figure III-9	Diagramme d'Evans montrant le déplacement de potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur de corrosion.....	38
Figure III-10	Détermination du paramètre électrochimique à partir du droit de tafel...	39
Figure III-11	Protection par passivation.....	43
Figure III-12	Les causes de la corrosion.....	44
Figure III-13	Protection électrochimique.....	45
Figure IV-1	Les différents échantillons de la matière première.....	48
Figure IV-2	Prise d'huile de l'échantillon.....	48
Figure IV-3	Jauge de finesse.....	49
Figure IV-4	Montage expérimental de formulation de la peinture.....	52
Figure IV-5	Viscosimètre Coupe Ford.....	52
Figure IV-6	Pycnomètre.....	53
Figure IV-7	Etuve thermostatique.....	54
Figure IV-8	Balance de précision.....	54
Figure IV-9	Dessiccateur.....	55
Figure IV-10	Différents échantillons après séchage	55
Figure IV-11	Application de la peinture sur les différents substrats enrobés.....	56
Figure IV-12	Les différents échantillons après immersion.....	56
Figure IV-13	Le Potentiostat-galvano stat, Model 273A versa stat 3.....	57
Figure IV-14	Tracé de la courbe de Tafel 40pour la formule 100% calamine après dix (10) jours.....	58
Figure IV-15	Tracé de la courbe de Tafel pour les formules 100%, 30% et % de calamine après trente (30) jours.....	59
Figure IV-16	Comparaison des tracés des courbes de Tafel pour les trois formules 100%, 30% et 40% ainsi que celle de référence GLIFER.	59

Liste des tableaux

Tableau I-1	Domaines d'application des peintures de l'ENAP.....	06
Tableau II-1	Comparaison des propriétés des peintures en phase aqueuse et en phase solvant.....	19
Tableau III-1	Les principaux facteurs de corrosion.....	28
Tableau IV-1	Test de la prise d'huile.....	48
Tableau IV-2	Caractéristiques et normes.....	51

ملخص

التآكل هو ظاهرة تعتمد على عدد كبير من العوامل التي لا تحدث بشكل فردي، ولكن في علاقات أكثر أو أقل تعقيداً مع بعضها البعض. طبيعة وهيكل المادة والبيئة والخصائص الكيميائية ودرجة الحرارة، وما إلى ذلك هي العوامل التي تؤثر على التآكل.

وسائل مكافحة التآكل متعددة ويجب أن تكون مناسبة لكل حالة. تبقى الوقاية السلبية هي الحل الأفضل لتجنب التآكل. الطريقة الأكثر شيوعاً هي تطبيق طلاء مضاد للماء (مثل الطلاء او الدهن) على سطح المواد. دور الطلاء هو الحد من تدفق المنتجات المسببة للتآكل (الأكسجين، الماء) وهذا من خلال خلق حاجز مادي.

تحاول هذه الدراسة فحص الدهانات الجديدة المضادة للصدأ، والتي يتم صياغتها على أساس نفايات الصلب، في صورة أصباغ كالألوان السوداء وخام أحمر (من مصنع الحجار للصلب، عنابة) وهذا بكميات مختلفة النسب المئوية. تم إعداد صبغ الطلاء المختلفة على مستوى الشركة الوطنية الجزائرية للدهانات (ENAP) في SOUK-AHRAS ومخبر

التحاليل الصناعية وهندسة المواد LAIGM

في الدراسة الحالية، تم إعداد ثلاثة تركيبات جديدة للطلاء. تتكون هذه التركيبات من نسب مختلفة من الكالامين الأسود وخام أحمر: 100 % كالامين، 30 % كالامين وخام 70 %، و40 % كالامين وخام 60 %. تم إجراء توصيفات مختلفة لهذه الدهانات، مثل اللزوجة والكثافة ومحتوى المواد الصلبة والاختبار الكهروكيميائي.

أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها من القياسات والتوصيفات على عينات الطلاء المختلفة، أن الطلاء الصياغة الجديد II (كالامين أسود 30% وخام أحمر 70%)، له خصائص مثيرة للاهتمام ويمكن بالتالي استخدامه كطلاء مضاد للتآكل.

Résumé

La corrosion est un phénomène dépendant d'un grand nombre de facteurs qui interviennent non pas individuellement, mais en relation plus ou moins complexe les uns avec les autres. La nature et la structure du matériau, l'environnement et ses caractéristiques chimiques, la température, etc... sont des facteurs qui influent sur la corrosion.

Les moyens de lutte contre la corrosion sont multiples et doivent être appropriés à chaque cas. La prévention passive demeure la meilleure solution pour éviter la corrosion. La manière la plus commune est d'appliquer un revêtement (comme la peinture) imperméable sur la surface des matériaux. Le rôle du revêtement est de limiter le flux des produits corrosifs (Oxygène, eau) et ceci en créant une barrière physique.

Cette étude tente d'examiner des nouvelles peintures anti-rouilles, formulées à base des déchets sidérurgique, sous forme de pigments qui sont la calamine noire et le minerai rouge (de l'unité sidérurgique d'El Hadjar, Annaba) et ceci en quantité à différents pourcentages. La formulation des différentes formules de peinture, a été préparée au niveau de l'Entreprise Nationale Algérienne des peintures (ENAP) de SOUK-AHRAS et le laboratoire d'Analyses Industrielles et Génie des Matériaux LAIGM.

Dans le présent travail trois nouvelles formulations de peinture ont été préparées. Ces formulations sont composées à différents pourcentage de calamine noire et de minerai rouge : 100% calamine, 30% calamine et 70% minerai, et 40% calamine et 60% minerai. Différentes caractérisations de ces peintures ont été entreprises telles que la viscosité, la densité, l'extrait sec et le test électrochimique.

Les résultats obtenus des mesures et de caractérisations sur les différents échantillons de peintures, montrent que la nouvelle peinture de formulation II (à 30% de calamine noire et 70% de minerai rouge), présente des caractéristiques intéressantes et peuvent ainsi être utilisées comme peinture anticorrosion.

Summary

Corrosion is a phenomenon depending on a large number of factors that do not occur individually, but in more or less complex relationships with each other. The nature and structure of the material, the environment and its chemical characteristics, temperature, etc.; are factors which influence corrosion.

The means of combating corrosion are multiple and must be appropriate to each case. Passive prevention remains the best solution to avoid corrosion. The most common way is to apply a waterproof coating (such as paint) to the surface of the materials. The role of the coating is to limit the flow of corrosive products (Oxygen, water) and this by creating a physical barrier.

This study attempts to examine new anti-rust paints, formulated on the basis of steel waste, in the form of pigments that are black calamine and red ore (from the El Hadjar steel plant, Annaba); and this in quantity to different percentages. The formulation of the different paint formulas, was prepared at the Algerian National Company of Paints (ENAP) of SOUK-AHRAS and the laboratory of Industrial Analyzes and Engineering Materials LAIGM.

In the present work three new paint formulations have been prepared. These formulations are composed of different percentages of black calamine and red ore: 100% calamine, 30% calamine and 70% ore, and 40% calamine and 60% ore. Various characterizations of these paints have been undertaken, such as viscosity, density, solids content and electrochemical test.

The results obtained from the measurements and characterizations on the different paint samples, show that the new formulation paint II (30% black calamine and 70% red ore), has interesting characteristics and can thus be used as anti-corrosion paint.

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

La corrosion des métaux regroupe de multiples phénomènes liés au milieu dans lequel elle se déroule. Ces phénomènes dépendent d'un grand nombre de facteurs qui interviennent non pas individuellement, mais en relation plus ou moins complexe les uns avec les autres (la nature et la structure du matériau, l'environnement et ses caractéristiques chimiques, la température, etc...).

La corrosion cause des problèmes majeurs, puisque l'on estime que cinq (5) tonnes d'acier disparaissent chaque seconde dans le monde. Ceci est donc un problème économique, mais aussi de sécurité et de protection environnementale.

Les moyens de lutte contre la corrosion sont multiples et doivent être appropriés à chaque cas. La prévention passive demeure la meilleure solution pour éviter la corrosion des installations métalliques. La manière la plus commune d'empêcher un métal de se corroder ou de retarder sa corrosion, est d'appliquer un revêtement (une peinture) imperméable sur sa surface. Si la couche du revêtement fournit une barrière protectrice parfaite au métal dans un environnement corrosif, alors ni l'oxygène, ni l'eau ne pourront atteindre sa surface et la corrosion sera finalement empêchée. Le rôle du revêtement est donc de limiter le flux de ces produits (Oxygène, eau) en créant une barrière physique.

Malheureusement, la plupart des revêtements, tels que les peintures, ne sont pas de parfaites barrières contre la corrosion et ne protègent donc pas les métaux par suite de l'existence des défauts ou de diffusion de l'oxygène et de l'eau à travers eux. Pour toutes ces raisons, il est nécessaire de recourir à d'autres méthodes de protection des métaux, telles que, les inhibiteurs de corrosion, la protection anodique et la protection cathodique. Un revêtement comporte en général différents éléments qui, outre un rôle protecteur, sont susceptibles de remplir des fonctions adaptées.

La peinture à base de *GLYFER* (qui est une peinture antirouille) assure l'adhésion avec le métal et le lien avec la couche immédiatement supérieure qui est chargée de la fonction protectrice principale ; une ou plusieurs couches intermédiaires, et la couche de finition qui remplit souvent un rôle esthétique.

L'objectif essentiel dans cette étude est d'examiner des nouvelles peintures antirouille formulées à base des déchets sidérurgique, sous forme de pigments qui sont la calamine noire et le minerai rouge (de l'unité sidérurgique d'El Hadjar, Annaba) et ceci en quantité à différents pourcentages. La formulation des différentes formules de peinture, a été préparée au niveau de l'Entreprise Nationale Algérienne des peintures(ENAP) de SOUK-AHRAS.

Ce travail est divisé en deux parties :

1. Formulation des peintures de type *GLYFER* composée de deux pigment à savoir la calamine noire et le minerai rouge. Caractérisation de ces nouvelles formules (viscosité, la densité, l'extrait sec, la finesse, etc.).
2. Etude électrochimique effectuée au laboratoire d'Analyses Industrielles et Génie des Matériaux, pour trois formules : à 100% calamine, à 40% calamine et 60% minerai, puis à 30% calamine et 70% minerai. Cette étude est effectuée dans un intervalle du temps bien précis, après cinq (5) jours, dix (10) jours et un (1) mois. La technique électrochimique utilisée est :
 - Potentiel de corrosion par le suivi du potentiel en fonction du temps d'immersion,
 - Méthodes de polarisation potentiodynamiques par la méthode de droite de Tafel.

Le présent travail de recherche est constitué de quatre chapitres avec une introduction et une conclusion générales :

1. Présentation de l'entreprise ENAP,
2. Généralité sur les peintures,
3. Méthodes d'analyse électrochimique,
4. Résultats et discussion,

CHAPITRE I

PRESENTATION DE L'ENTREPRISE ENAP

I.1 Présentation de l'entreprise ENAP

Après la réorganisation des Entreprises Nationales des Industries Pétrochimique, l'Entreprise National des Peintures ENAP est née par le décret N° 419-82 en date du **04/12/1982**. Elle est entrée en activité à partir de janvier **1985**. Son siège administratif se trouve à LAKHDARIA (Wilaya) BOUIRA, c'est une entreprise par action avec un chiffre d'affaire qui vaut **500.000.000 DA**

L'Entreprise Nationale des Peintures ENAP est chargée dans le cadre du plan national du développement des activités de production des peintures et de ces dérivés, dans le but de couvrir les besoins dans ce volet.

Elle a plusieurs produits tels que la peinture des véhicules, les vernis, les diluants, les émulseurs, les colles et les résines. Ces derniers sont des produits semi fabriquées qui entre dans la composition de toutes les peintures.

L'entreprise est composée de six unités réparties à travers le territoire national :

A : à l'est du pays « **UNITE DE SOUK AHRAS** »

B : à l'ouest du pays « **UNITE D'ORON** » ET « **UNITE DE SIG (MASKARA)** »

C : au centre du pays « **UNITE DE LAKHDARIA** », « **UNITE D'OUED ESSMAR** » et « **UNITE D'ECHRAGA** ».

Parmi les unités les plus importantes se trouvent l'unité de **SOUK AHRAS** « **UPSAS** ».

I.2 L'unité de production de SOUK AHRAS :

Elle est située au nord de la ville de Souk-Ahras dans la zone industrielle route d'Annaba. Elle a une superficie de 13 hectares. Elle est réalisée par une entreprise étrangère Belge (BGESA) et avec le concours de quelques entreprises nationales.

Les travaux de construction de l'unité ont commencé en Mai 1974, et elles sont terminées la 30/10/1984 date à laquelle l'unité est entrée en production.

L'unité comprend 19 services dont 3 ateliers de production et 9 ateliers de maintenances. La capacité de production a atteint les 40000 tonnes par ans de peinture et de résines.

I.2.1 Organisation de l'unité :

L'unité de Souk-Ahras comprend un effectif qui est réparti en quatre groupes sections appelés département :

a- Département de maintenance : Comprend le service transport maintenance et le bureau de méthode.

b- Département de production : englobe 3 services qui sont les suivants :

- Fabrication résines.
- Production peinture blanche
- Peintures teintées.

c- Département commerciale : englobe les services suivants :

Vente, gestion des stocks et matières premières avant l'utilisation.

d- Département laboratoire (laboratoire central) : comprend 3 services :

- Contrôle matières premières avant l'utilisation et durant le stockage
- Service assistance de la qualité des produits finis et de présentation des produits dans le marché extérieur.
- Service développement et recherche : chargé d'étudier des nouvelles formules pour peinture et résine. Auxquels s'ajoute les cellules de contrôle qualité peinture et cuisson résine lors de la fabrication.

Les services personnel et sécurité : est chargé de veiller sur la sécurité de l'unité et hygiène dans le poste de travail et la prévention contre les risques d'accidents du personnel et les maladies professionnelles.

I.2.2 Activité de l'unité :

- ❖ La Fabrication des peintures, colles et semi- finis.
- **Segments des peintures :** bâtiment, industrie, carrosserie, vernis, diluants, colles.
- **Segments des semi-finis :** émulsions, résines alkydes et siccatifs.

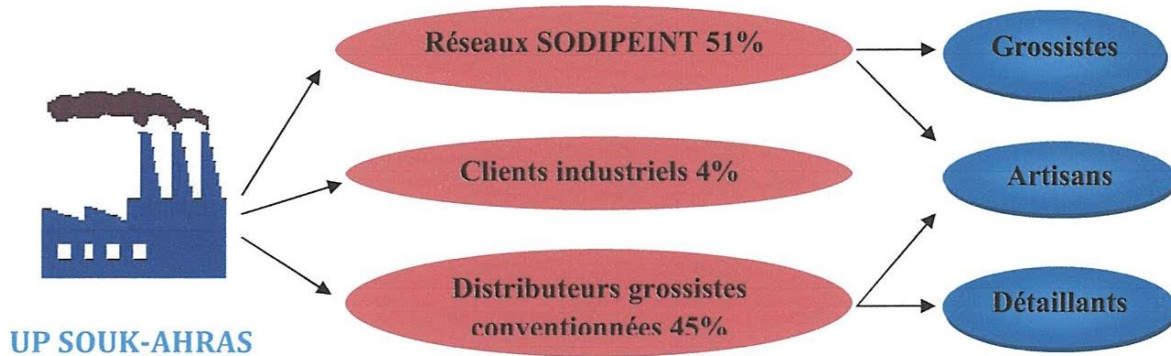
❖ Capacité théorique de production :

- Peintures (en une équipe) : 20.000 tonnes /an.
- Émulsions + colles (en 03 équipes) : 5.000 tonnes /an.
- Résines alkydes (03 équipes) : 7.500 tonnes /an.

❖ Marché de l'unité et le réseau de distribution :

La totalité des produits fabriqués par l'unité est commercialisée sur le marché national.

La distribution des produits sur le marché national se fait selon le circuit suivant :



La distribution des produits "Grand Public et droguerie" s'effectue principalement par l'entreprise SODIPEINT et les distributeurs conventionnés.

Les clients industriels spécifiques sont pris en charge directement par l'unité (circuit direct).

1.2.3 Système technologique :

Équipements techniques de pointe d'origine européenne.

❖ **Le processus de fabrication des peintures** : Après préparation des matières premières, le processus comprend les phases suivantes : Empattage, Broyage, Dilution, Filtration, Mise à la teinte Conditionnement.

❖ **Nature des matières premières utilisées** : Ce sont les liants (résines glycérophtaliques, acétate de polyvinyle en phase aqueuse...), pigments (dioxyde de titane, oxydes de fer...), charges (carbonate de calcium, sulfate de baryte, talc), solvants (aliphatiques, aromatiques, alcools, acétates), additifs (huiles, minérale, siccatifs...etc.).

I.3 Domaines d'application des peintures de l'ENAP :

Tableau I-1 : Domaines d'application des peintures de l'ENAP

Gammes produits	Ligne de produit	Destinations
Bâtiment	<ul style="list-style-type: none"> - Vinyliques + acryliques (peintures, crépis et enduits à eau) - Glycérophthaliques (peintures brillantes satinées, mâtes et vernis). - Peintures à l'huile - Peintures et vernis - Mastic - Lis bois 	<ul style="list-style-type: none"> - Travaux de bâtiment intérieur et extérieur (droguerie et professionnel) - Sols, réservoirs en béton - vitrerie
Anticorrosion	<ul style="list-style-type: none"> - Système ALKYDE - Système EPOXY - Système POLYURETHANE - Système CAOUTCHOUC CHLORE 	<ul style="list-style-type: none"> - Structures et charpentes métalliques en ambiance rurale - Structures métalliques en intérieure en ambiance agressive (industrielle, marine) - Structures métalliques en intérieure et extérieure en - Ambiance agressive, aviation, marine - Structures métalliques en ambiance marine, bateaux et infrastructures portuaires
Industrie	<ul style="list-style-type: none"> - Système ALKYDE - Système ACRYLIQUE - Système VINLIQUE - Système POLYURETHANE 	<ul style="list-style-type: none"> - Matériels agricoles, véhicules industriels panneaux de signalisation routière - Électroménager, tôle galvanisée - Équipements industriels
Carrosserie	<ul style="list-style-type: none"> - Système ALKYDE - Système ACRYLIQUE - Système POLYURETHANE - Système CELLULOSIQUE - Mastics polyester et CELLULOSIQUE 	<ul style="list-style-type: none"> - Véhicules industriels, retouches réfection - tôlerie automobile
Bois	<ul style="list-style-type: none"> - Vernis ALKYDE - Vernis POLYURETHANE - Vernis CELLULOSIQUE - Mordant 	<ul style="list-style-type: none"> - Menuiserie et ébénisterie
Colles	<ul style="list-style-type: none"> - Vinyliques à l'eau 	<ul style="list-style-type: none"> - Papier, carton et bois
Résines	<ul style="list-style-type: none"> - ALKYDES 	<ul style="list-style-type: none"> - Fabrication de peintures (bâtiment, industrie et encres)
Emulsions	<ul style="list-style-type: none"> - Vinyliques /Acryliques 	<ul style="list-style-type: none"> - Fabrication de peintures et colles
Siccatis	<ul style="list-style-type: none"> - Octoates et naphtésates 	<ul style="list-style-type: none"> - Fabrication de peintures et encres
Diluants	<ul style="list-style-type: none"> - Synthétiques, cellulosiques, nettoyage et spécifiques 	<ul style="list-style-type: none"> - Droguerie et industrie

I.4 Processus de fabrication des peintures :

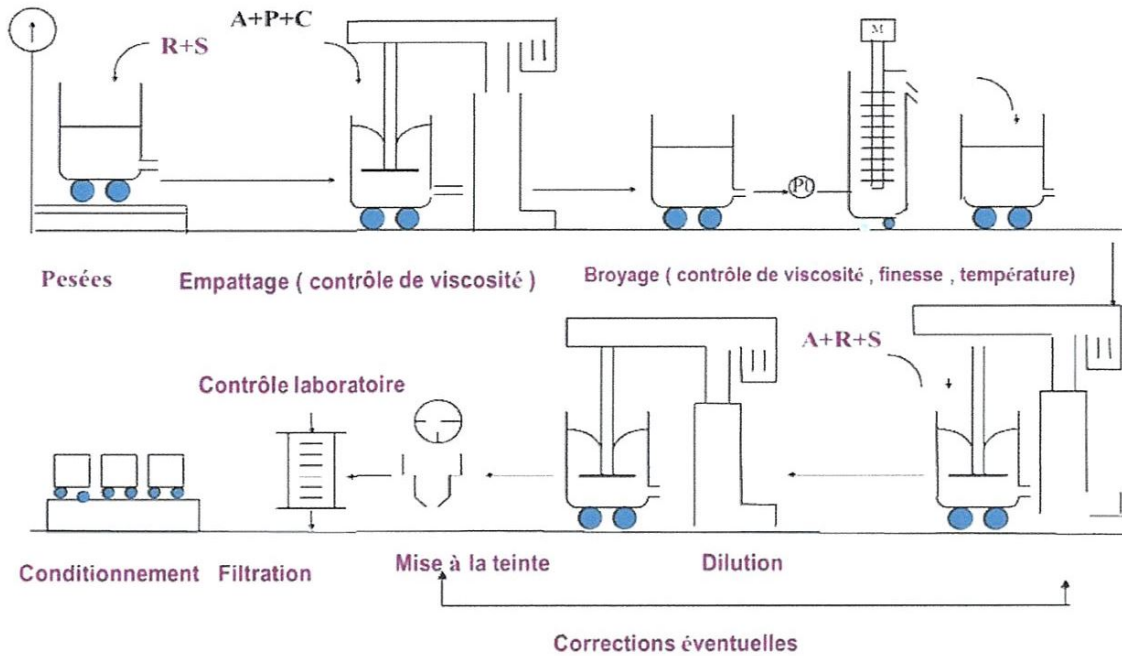


Figure I-1 : Processus de fabrication des peintures

I.4.1 Ligne Fabrication Résines Alkydes (Polycondensation) :

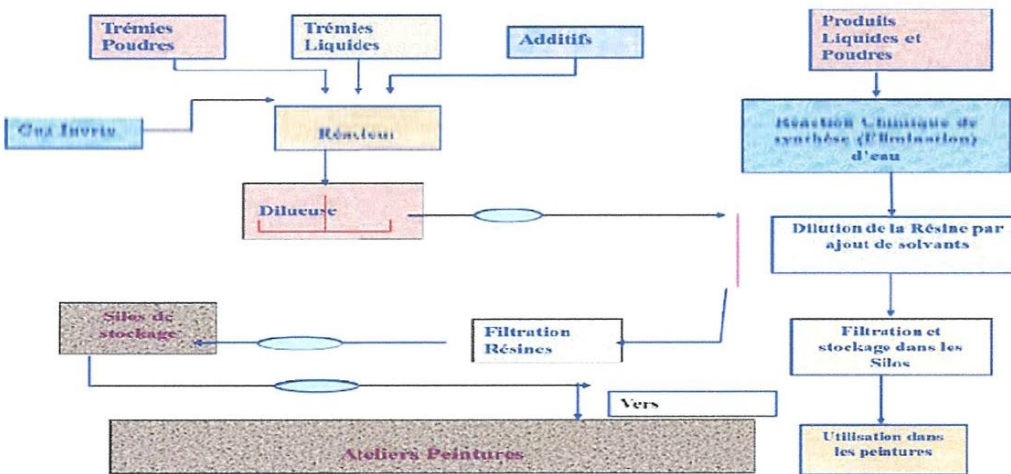


Figure I-2 : ligne de fabrication résines alkydes

I.4.2 Ligne Fabrication Émulsion :

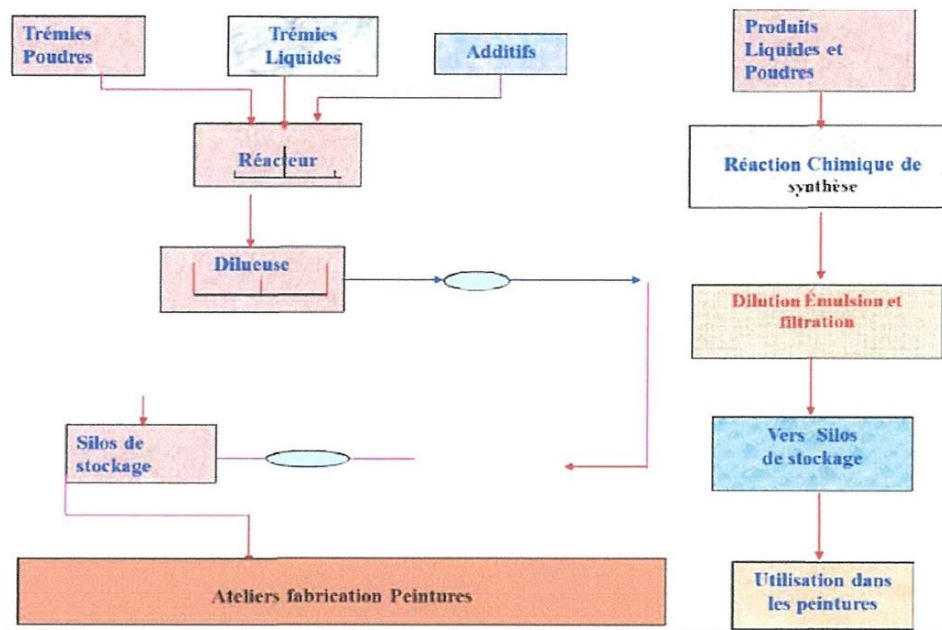


Figure I-3 : ligne de fabrication émulsion

I.5 Contrôle de la qualité recherche et développement :

A. Contrôle de la Qualité :

- Contrôle des Matières Premières à la réception :



Figure I-4 : quelques échantillons de matière première

- Contrôle produits en cours de fabrication (finesse, viscosité...)

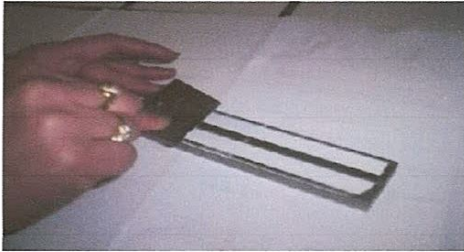


Figure I-5 : contrôle de finesse



Figure I-6 : contrôle de viscosité

- **Contrôle Produits à la fin de fabrication :**
 - Finesse
 - Viscosité
 - Densité
 - Teinte
 - Aspect
 - Blancheur
 - Dureté
 - Résistance au Choc
 - Rendement
 - Lavable

- **Contrôle et Suivi durant le stockage et vieillissement :**
 - Aspect
 - Stabilité
 - Vieillesse accélérée

B. Recherche et Développement :

Activité qui s'articule sur la base de :

- Être à l'écoute des besoins clients
- Anticipation et Veille Commerciale

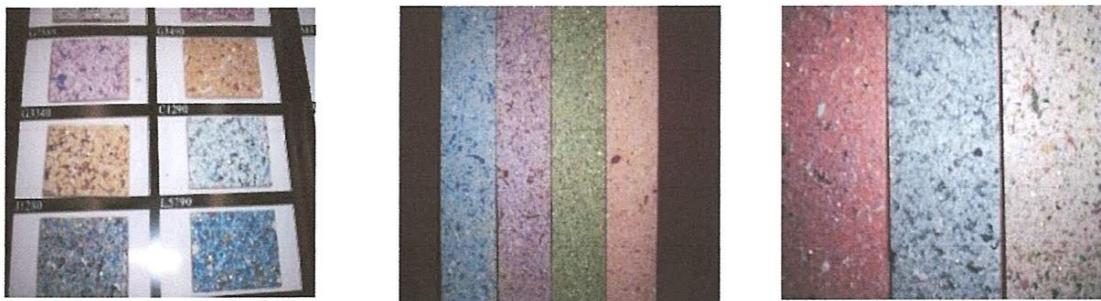


Figure I-7 : Différents types de peintures produites dans l'ENAP

I.6 Objectif du travail au niveau de l'unité peintures de SOUK-AHRAS :

Dans le cadre de la préparation du projet de fin d'études pour le diplôme de Master de Génie des Procédés (Génie Chimique), on a effectué un stage pratique au sein de « L'E.N.A.P » de l'unité peintures de SOUK-AHRAS.

La période de notre stage a été consacrée au travail expérimental de notre projet et ceci au niveau du laboratoire central (service développement et recherche). Durant cette période les travaux suivants ont été réalisés :

- Contrôle de matière première, mesure des différentes caractéristiques de la peinture préparée par nos soins tels que la viscosité, l'extrait sec, la prise d'huile, la densité, etc.

CHAPITRE II

GENERALITE SUR LES PEINTURES

II.1 Introduction :

Les peintures sont appliquées sur un large éventail de surfaces et ceci pour assurer la protection des substrats car elles sont efficaces et peu coûteuses. La gamme des produits est extrêmement large et permet de répondre à des cas de corrosion très particuliers.

II.2 Définition de la peinture :

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 [1].

II.3 Composition de peinture :

Une peinture est une dispersion de particule appelés selon leurs matières (pigments et charges) dans des substances macromoléculaires plus ou moins visqueuses appelés (matières filmogènes ou liants), liquides volatils appelés (solvants ou diluant) permettre de régler la viscosité de l'ensemble. Les peintures comprennent essentiellement des divers constituants, ces derniers sont classés en cinq grandes catégories :

- Les liants (résines),
- Les solvants ou les diluants,
- Les pigments,
- Les charges,
- Les additifs ou les adjuvants.

II.3.1 Les résine :

La résine, est le constituant principal de la peinture, quel que soit son type. Il assure le lien entre tous les composants, ainsi que l'adhérence de la peinture au subjectile. De lui dépendent les modes de séchage et de formation du film de peinture ainsi que les caractéristiques physiques et chimiques de la peinture [2].

Le liant est une macromolécule d'origine naturelle (huiles siccatives, gommes, résines naturelles...) ou synthétique (dérivés du caoutchouc, de la cellulose, produits vinyliques, acryliques, polyesters, poly époxydiques...). Un ou plusieurs liants peuvent être utilisés dans une même peinture ; certains peuvent jouer également le rôle de « durcisseur » en assurant une réticulation de la peinture lors du séchage.

Il existe une grande variété de liants dont le choix et la combinaison adéquats sont fonctions des types des peintures pouvant être obtenues.

La résine a des différentes propriétés [3]:

- La couleur (chaque résine a une couleur différente)
- La viscosité
- La solubilité (chaque résine est soluble dans un solvant)
- L'indice d'acide en (%)

On utilise différentes résines comme :

- Les alkydes
- Les cellulosique
- Les époxydique

II.3.2 Les pigments :

Ce sont des substances minérales ou organiques généralement sous forme de particules fines (poudres), pratiquement insoluble dans le milieu de suspension, ils sont utiles pour les propriétés protectrices et décoratives. Le meilleur pigment qui nous donne la couleur blanche c'est le dioxyde de titane (TiO_2) [4].

❖ Les pigments minéraux :

- L'oxyde de fer (jaune, noir et rouge)
- Cuivre et chromate

❖ Les pigments organiques : ce sont des pigments artificiels par exemple :

- Le noir de carbone qui provient de la combustion de bois
- Le noir de fumée qui provient de la combustion de gaz naturel.

❖ Les pigments métalliques : se trouvent sous forme de poudre brillante comme l'aluminium et le zinc.

➤ **Le rôle des pigments :**

- **Aspect de la couleur :** Par leurs dispersions dans le solvant, les pigments ont la particularité d'absorber et de dériver les rayons lumineux.

- **Effet mécanique :** Si les grains des pigments occupent tous les vides existant entre les grosses particules, le pigment jouera un rôle dans la résistance mécanique de la peinture (résistance à l'absorption) et parfois joue un rôle utile dans l'adhérence.
- **Effet de protection :** Les pigments sont des bons isolants du courant électrique, ils protègent les métaux des corrosions et parfois ils jouent le rôle d'ignifugeant. Leurs principes de fonctionnement sont indiqués dans la figure (II.1) [5,6].

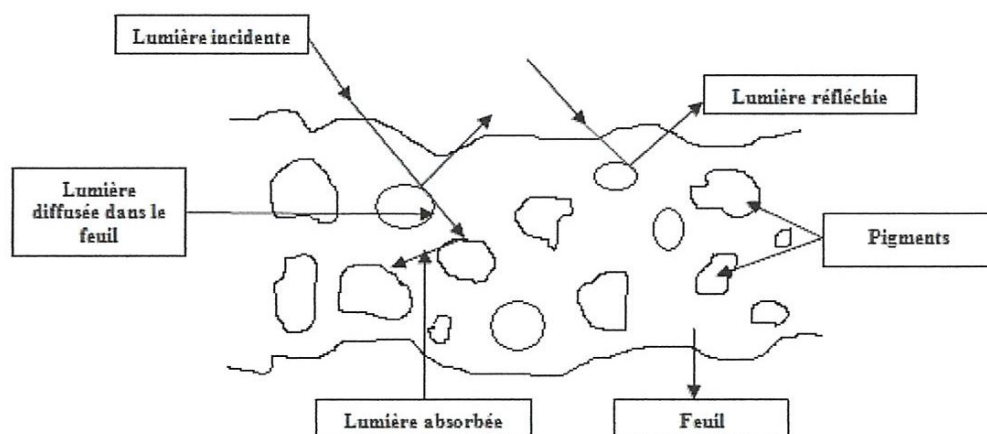


Figure (II-1) : principe de fonctionnement des pigments

II.3.3 Les charges :

Sont ainsi appelés les pigments ayant un faible pouvoir opacifiant conférant à la pellicule finale des propriétés spécifiques bénéfiques pour cela, une sélection judicieuse des types spécifiques de charges rend possible l'amélioration des caractéristiques finales d'une peinture et modifier les propriétés rhéologiques (régler la viscosité). Ils sont utilisés pour diminuer le prix de revient de la peinture. Les plus représentatifs sont le carbonate de calcium (CaCO_3), les barytes (BaSO_4), etc.

II.3.4 Les solvants :

Dans l'industrie de la peinture, le diluant désigne le mélange de solvants qui est ajouté à la peinture concentrée et qui permet d'obtenir la peinture prête à l'emploi. Dans ces conditions pour éviter des ennuis, il faut se conformer rigoureusement au mode d'emploi de la peinture.

Le choix des solvants est très important car il règle la facilité d'application d'une peinture et conditionne le résultat obtenu [7].

On classe les solvants en trois catégories :

- **Solvants légers** : $T_{eb} < 100^{\circ}\text{C}$.
- **Solvants moyens** : $100^{\circ}\text{C} < T_{eb} < 130^{\circ}\text{C}$.
- **Solvants lourds** : $T_{eb} > 130^{\circ}\text{C}$.

Dans un film de peinture, l'évaporation des solvants doit être continue et régulière, sans paliers pour éviter leur emprisonnement, les solvants légers partant les premiers. L'évaporation se fera rapidement au départ pour éviter les coulures au moment de l'application mais pas trop, cependant pour ne pas risquer la rétention des solvants lourds. Le dernier solvant à partir doit être un bon solvant des éléments filmogènes contenus dans la peinture.

La prise du film, son temps de hors poussières, le blush, la tension de la pellicule, le brillant final obtenu, sont conditionnés par le choix et l'équilibre des solvants. Chimiquement, on distingue plusieurs familles de solvants : alcools, esters, cétones, hydrocarbures aliphatiques et aromatiques [3].

➤ **Dans le groupe des alcools, on rencontre :**

- Alcools éthylique et isopropyliques dénaturés (légers),
- Butanol (moyen),
- Les glycols (alcools lourds).

➤ **Dans le groupe des esters :**

- Acétate d'éthyle (très léger),
- Acétate de butyle (moyen),
- Acétate d'éthyle glycol (lourd).

➤ **Dans le groupe des cétones :**

- Acétone (très léger),
- Méthyléthylcétone (léger),
- Méthylisobutylcétone (moyen).

➤ **Dans le groupe des hydrocarbures aromatiques :**

- Toluène (léger),
- Xylène (moyen),
- Solvants naphta (lourds).

➤ **Dans le groupe des hydrocarbures aliphatiques :**

- White spirite à moins de 5% d'aromatiques et à 18% d'aromatiques,
- Essence de térébenthine,

- Solvants chlorés (trichloréthylène, perchloréthylène...).

II.3.5 Les additifs ou les adjuvants :

Ces sont des substances de divers natures chimiques incorporées dans les peintures pour développer certaines propriétés spécifiques. Il existe des additifs pour séchage, pour l'anti nuance et des additives thixotropies.

On peut distinguer selon le rôle des additifs les types suivants :

- ✓ **Les siccatifs :** ces sont des accélérateurs de séchage pour les peintures qui sèchent par oxydation (le séchage à l'air).
- ✓ **Les agents anti-peaux :** ces sont des adjuvants susceptibles de ralentir ou empêcher la formation des peaux à la surface des peintures au contact de l'air.
- ✓ **Les agents anti-mousses :** ce sont des adjuvants susceptibles de diminuer ou d'éviter la formation des mousses inter temps actives soit en cours de fabrication, soit au cours de l'application.
- ✓ **Les agents mouillants :** ce des adjuvants qui confèrent aux peintures la propriété de mouiller plus facilement la surface peindre.
- ✓ **Les agents fongicides et bactéricides :** ce sont des adjuvants susceptibles de réduire ou d'empêcher l'attaque des peintures (liquide ou sous forme de fil sec) par champignons.
- ✓ **Les agents divers :** dispersants, émulsionnants, épaississants, stabilisants, etc.... [3,5].

II.4 Rôle des peintures :

La peinture est un mélange de matière hétérogènes dont les deux fonctions principes sont de protéger les supports (bois, plastiques, matériaux, maçonneries...) et de les décorer (couleur, brillance, structure...) et cela selon les besoins.

- **Rôle de protection :** que ce soit la protection contre la corrosion des structures et objets métalliques, la protection contre les intempéries des matériaux de construction ou encore la protection des bois contre les dégradations photochimiques ou biologiques.
- **Rôle de décoration :** il est également important pour rendre plus agréable le cadre de vie, les lieux de travail, des objets. Souvent, les formules peinture qui assurent la protection n'ont qu'un effet décoratif réduit, d'où l'utilisation de systèmes peinture de diverses couches jouant des rôles différents mais complémentaires. On distingue dans ce cas les couches primaires où d'impression, qui sont directement au contact du support, les couches intermédiaires et enfin la couche de décorative.

La sélection d'un système de peinture adéquat et toujours une opération délicate qui doit prendre en compte de nombreux paramètres, tels que la nature des surfaces à traiter, leur préparation, l'ambiance dans laquelle l'objet peint sera placé, les sollicitations mécaniques et chimiques et auxquelles il sera soumis, les moyens d'application disponibles etc.... [5].

II.5 Types de peintures

Les peintures à l'eau sont constituées à partir d'une colle ou d'un colloïde délayé dans l'eau. Ce sont des peintures pour maçonneries d'une manière générale, elles adhèrent mal sur les métaux et le bois et celles ne sont pas lessivables. Par contre elles sont bon marché, faciles à colorer et appliquer. Le film est rigide et fragile. Les peintures à l'eau sont aussi appelée *peintures à émulsion*.

Une émulsion est obtenue par dispersion, dans un milieu liquide de particules, non miscible avec le premier. Une dispersion de résine synthétique est constituée par une distribution fine de polymère, dans la phase liquide, l'eau pour la plupart du temps. D'une manière générale une émulsion contient : une substance filmogène hydrophobe dispersée dans l'eau, un colloïde stabilisateur (caséine, gomme arabique ou autre), et des adjuvants destinés à garantir la conservation. On devrait parler de la peinture en dispersion plutôt que de la peinture en émulsion d'autant qu'on disperse des pigments, mais cela serait trop simple.

A partir de matières première décrites précédemment sont formulées des peintures liquides parmi lesquelles on distingue celles en phase solvant, en phase aqueuses et celles durcissant sous rayonnement ultraviolet, des peintures en poudre.

II.5.1 Peintures à l'eau

- ✓ **Les colles :** (animales, d'amidon cellulosiques) : ces peintures, réservées pour l'intérieur (plafond), sont sensibles à l'eau et aux produit chimiques ; elles résistent au frottement mais peuvent se putréfier dans les locaux humides,
- ✓ **La caséine :** elle donne des produits relativement lavables, imperméables et ignifuges,
- ✓ **La chaux :** la chaux éteinte est mélangée à l'eau et appliquée sous forme de badigeon avec parfois une addition d'alun qui améliore sa tenue, cette peinture posséd un pouvoir bactéricide et peut être employée à l'extérieur sous réserve d'être renouvelée fréquemment,
- ✓ **Les silicates :** ce sont des peintures pour maçonneries extérieur (béton, enduits au mortier), se combinant avec la chaux contenue dans le support, manquant de souplesse et dont les coloris sont plus nombreux, souple, suit les mouvements du support et attaque le verre,

l'aspect est mat terne mais la résistance est bonne aux intempéries, et leur porosité permet la respiration du mur,

✓ **Le ciment** : le liant est du ciment blanc ce qui donne des peintures intermédiaires entre les silicates et la chaux, lavables, elles sont déconseillées sur le fer et le bois,

✓ **Les fluates** : ces sont des peintures imperméabilisantes formant une pellicule dure au contact de la chaux libre du ciment, elles sont généralement employées pigment, ce qui conserve leur couleur aux matériaux.

II.5.2 Peintures aux résines

Les peintures aux résines sont des mélanges de résines synthétiques diluées dans l'eau ou un solvant approprié mais elles sont insolubles dans l'huile ; l'application ~~en~~ est commode car les outils se nettoient à l'eau.

Le séchage est rapide et le film ne comporte aucune trace de brosse ou de rouleau. Il est lisse et lavable, résistant aux intempéries et au soleil.

Parmi ces peintures on citera :

✓ **Les peintures glycérophthaliques** : ce sont des résines alkydes modifiées à l'acide gras et diluées dans un solvant naphta ou à base d'essence, imperméables et possédant une bonne résistance aux produit acide, les oléo glycérophthaliques sont diluées dans l'huile, elles sont peu sensibles au soleil, aux intempéries et aux lessivages,

✓ **Les peintures vinyliques dont le diluant est l'eau** : elles sont hors poussier en une ou deux heures et sèches en six heures au plus, non toxiques, elles craignent le gel

✓ **Les peintures au caoutchouc chloré** : elles ont une excellente résistance aux produits chimiques mais elles sont d'application délicate et nocive (solvant benzéniques)

✓ **Les peintures aux polyuréthannes** : peu employées car onéreuses, elles supportent des lavages violents et nombreux (enlèvements de graffitis par exemple), elles sont surtout employées dans l'industrie nucléaire

✓ **Les peintures aux résines époxydes** : ce sont des peintures épaisses, très résistantes au produit chimiques, d'une excellente adhérence mais couteuses. Elles sont surtout employées dans l'industrie ou dans des cas particuliers comme peintures de sol, cuvelage étanche pour hydrocarbure, etc.

II.5.3 Peinture en phase solvant

Les peintures en phase solvant sont des solutions de polymérisations qui, après durcissement, donnent sur le support une pellicule filmogène continue et adhérente. L'état

solide se caractérise par la formation de liaisons chimiques et l'obtention d'un réseau macromoléculaire tridimensionnel [5,8].

II.5.4 Peintures naturelles

Le terme « peinture naturelle » est très vague et peut être interprété différemment selon les personnes. En effet, par exemple l'adjectif « naturel » ne désigne pas forcément quelque chose de sain pour l'homme (ex : amiante, plomb...). Généralement les produits naturels nécessiteront quand même une transformation en vue d'obtenir le produit final, car ils ne seront pas utilisables tels quels ils sont puisés dans l'environnement [4].

II.5.5 Peinture en phase aqueuse

Ces peintures sont obtenues à partir de liants hydro dispersés et/ou hydrosolubles dont les principales caractéristiques sont présentées ci-après :

- Liants hydrosolubles : macromolécules de type alkyde, acryliques en solution, d'aspect limpide, de masse moléculaire comprise entre 1000 et 5000 et dont le diamètre n'excède pas $0.001\mu\text{m}$. Ces liants sont généralement solubilisés dans un mélange solvant constitué de glycol et d'eau. Le mélange pondéral éther de glycol/eau dépend de la nature chimique du polymère d'une part et de la solubilité de l'éther de glycol dans l'eau d'autre part [6].

- Liants hydro dispersés : parmi lesquels on distingue les dispersions colloïdales et les émulsions :

- *Les dispersions colloïdales* : d'aspect translucide, et sont des suspensions de particule polymérique dans l'eau. Ces particules, de masse moléculaire comprise entre 50 000 et 200 000, ont un diamètre compris entre $0.001\mu\text{m}$ et $0.1\mu\text{m}$.

- *Les dispersions émulsion* : d'aspect opaque, sont des dispersions de liquides non miscibles entre eux. L'un des liquides forme la phase continue (eau). L'autre forme la phase dispersée discontinue constituée de particules polymériques dont le diamètre est généralement de l'ordre de $0.1\mu\text{m}$ et les masses moléculaires comprises entre 200 000 et 1 000 000.

II.5.6 Peinture en poudre :

Pour pouvoir comparer ces différents types de peinture, il faut considérer les aspects techniques (en terme de spécificité d'installations), du coût énergétique du solvant et/ou formation du film de peinture, de quantité de produit (obtention d'un film homogène), du coût de composition (additifs spécifiques), et en fin d'impact environnemental notamment sur la présence de Co-solvants résiduels.

Pour les différencier rapidement, les peintures à haut extrait sec, n'ont pas permis d'avancées technologiques rapides. Elles sont donc un peu délaissées au profit des deux autres produits.

Les peintures à l'eau semblent avantagées, car elles peuvent être appliquées à partir des installations déjà utilisées pour les peintures solvantées. De plus, une faible quantité de peinture est nécessaires pour former un film homogène avec des propriétés optiques et de résistance chimique et physique équivalentes aux références solvantées. Cependant, la composition résiduelle en Co-solvant est encore importante et des additifs très spécifiques et chers sont utilisés notamment pour stabiliser les charges et pigments dans la formulation. A côté de cela, les peintures poudres présentent l'avantage d'être sans solvant et 100% applicables, au sens où toute la poudre peut être appliquée, sans production de déchets. Par contre, une quantité supérieure de produit est nécessaire pour former un film de peinture homogène [9].

Tableau II-1 : Comparaison des propriétés des peintures en phase aqueuse et en phase solvant

PROPRIETES NATURE	PEINTURES EN PHASE AQUEUSE			PEINTURE EN PHASE SOLVANTS
	HYDRODILUABLES		HYDROSOLUB LES	
	EMULSIONS	DISPERSIONS COLLOIDALES		
Propriétés physiques du liant				
Aspect	Opaque blanc	moléculaire	Limpide	
Diamètre des particules	0.1 à 10µm	0,01 à 0,1 µm	< 0.001µm	
(Masse moléculaire (g)	à 10 ⁴ 10 ³	2×10 ⁴ à 2 ×10 ³	5×10 ³ à 5×10 ⁴	
Viscosité	Indépendante de la masse moléculaire	Partiellement dépendante de la masse moléculaire	Directement dépendante de la masse moléculaire	
Formulation				
Contrôle de la viscosité	Nécessité d'épaississant	Epaississement par tiers solvants	Viscosité fonction de la masse moléculaire	
Dispersion des pigments	Difficile	Bonne	Excellente	
Extrait sec pondéral	Elevé	Moyen	Moyen à faible	
Formulation	Complexe	Intermédiaire	Aisée	
Application				
Difficultés d'application (*)	Nombreuses	Moyennement importantes	Peu importantes	
Formation du film (**)	Coalescence	Coalescence et séchage physique	Séchage physique	

(*) Critères : méthode d'application, propriétés rhéologiques (tendu du film), mouillage du support.

(**) Une réaction chimique peut également se produire au cours de la formation du film.

II.6 Type de peinture suivant le mode de formation de film

II.6.1 Séchage physique

Processus simple de formation de film, les solvants sont employés pour leur mise en solution. Dans le cas de ces peintures, la détrempe du film est donc possible et dans cette famille on a en particulier :

- Les peintures cellulosiques.
- Les peintures au caoutchouc chloré.
- Les peintures acryliques thermoplastiques.

II.6.2 Polymérisation par action chimique

○ L'oxydation

L'oxydation de l'atmosphère se diffuse dans le film après départ des solvants et provoque une lente polymérisation en réagissant avec les groupes chimiques oxydables du liant utilisé.

○ Action de chaleur

La polymérisation débute à un seuil de température. Quand il n'est pas atteint, la réaction est incomplète, le film ne possède pas les caractéristiques recherchées et peut voir des faiblesses rédhibitoires. On trouve dans cette catégorie :

- Les peintures Glycéro-aminoplastes.
- Les peintures époxy-polyamines.
- Les systèmes acryliques.

○ Réaction chimiques diverses

La plupart de ces produits sont utilisés en deux éléments que l'on mélange au moment de l'emploi, et le mélange dispose d'une stabilité limitée dans le temps (quelques heures à quelques jours suivant le type de peinture).

On distingue :

- Les peintures polyuréthanes.
- Les peintures aminoplaste à catalyse acide
- Les peintures polyesters
- Les peintures époxy-polyamines [3].

II.7 Mode de fabrication des peintures

II.7.1 Contrôle des matières premières

La première opération est réalisée lors de fabrication de peinture consiste au contrôle des matières premières utilisées en vue de vérifier sa conformité. Le contrôle de certaines propriétés est donc indispensable telles que la viscosité, la densité, l'extrait sec et autres ; à savoir chaque matière première et ses caractéristique propres. Les résultats trouvés seront comparés avec ceux de la fiche technique accompagnée.

II.7.2 Préparation d'une peinture

Les étapes de préparation d'une peinture industrielle sont différentes, et selon l'unité ENAP, l'opération se déroule en cinq étapes :

❖ **L'empattage** : les pigments et les charges sont dispersés en présence d'un agent mouillant dispersant pour avoir une pâte d'empattage.

❖ **Broyage** : opération de dispersion de matières pulvérulentes (en générale, pigment et matière de charge) dans un liant ou tous autres milieux appropriés par action mécanique. Le broyage ne désigne pas ici une opération de fragmentation en particules solides plus fines, mais seulement une opération de dispersion. Par cette opération on peut obtenir, soit des pâtes, soit des produits broyés, soit directement des peintures.

❖ **Le diluant** : dans cette phase, on ajoute le reste du liant et certains additifs tels que l'agent d'étalement et résines de réticulation.

❖ **La filtration** : après broyage et dilution, ont procédé à la filtration de la peinture afin d'éliminer les impuretés.

❖ **Le conditionnement** : qui est la dernière étape du processus de fabrication, et qui consiste à remplir le produit final (peinture) dans les boîtes [5,6].

Les différentes étapes, ainsi que les diverses matières premières utilisables sont présentés par le schéma suivant :

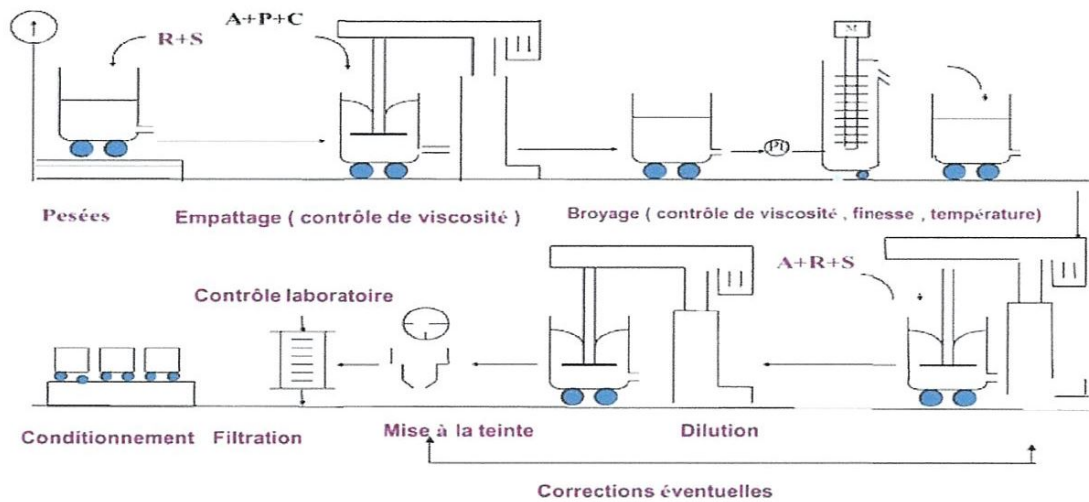


Figure II-2 : Différentes étapes de fabrication d'une peinture [5].

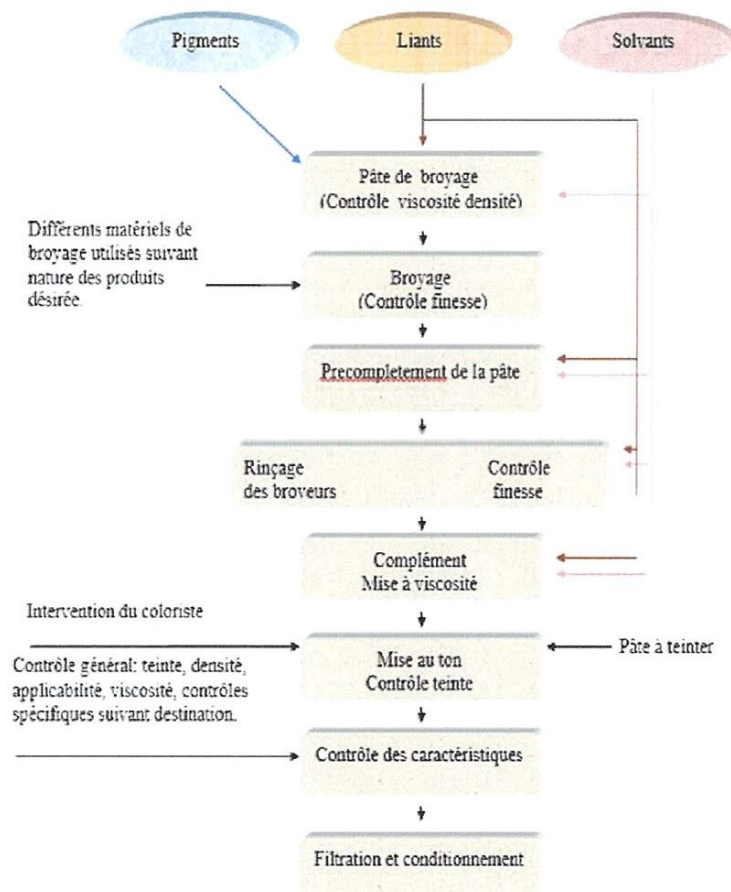


Figure II-3 : Processus de fabrication des peintures

II.8 Processus de fabrication des peintures :

Les différentes étapes, les diverses matières premières utilisées ainsi que les différentes opérations nécessaires pour fabriquer une peinture, peuvent être représentées par la figure précédente II.3.

II.9 Actions sur la consistance des peintures

Il y a plusieurs actions qui sont effectuées pour modifier la consistance des peintures, parmi celles-ci on distingue :

- ✚ **Fluidification** : le moyen le plus simple est l'utilisation des solvants, cependant il est parfois possible d'abaisser fortement et rapidement la viscosité, en ajoutant une faible quantité d'un produit très polaire, tel que les acides
- ✚ **Épaississement** : son rôle est d'augmenter la viscosité des peintures d'un côté et d'éviter le dépôt des pigments et des charges de l'autre.
- ✚ **Action conservatrice** : certains produits sont introduits pour protéger le support tel que : l'anticorrosion pour limiter l'attaque du fer par les peintures dispersées dans l'eau par exemple (le benzoate de soude).
- ✚ **Fongicide** : l'emploi de ces produits est indispensable dans tous les liants à base d'eau, afin d'éviter la décomposition des peintures dans les bidons de peinture [3].

II.10 Différentes gammes de peintures

II.10.1 Peinture pour bâtiments

Ce type de peinture est utilisé à l'intérieur des bâtiments et on emploie largement les peintures brillantes, satinées et mates. Il est utilisé aussi à l'intérieur où le sujet est dans la plupart des cas du béton et où les surfaces doivent être dépoussiérées.

II.10.2 Peinture de carrosseries

Les peintures de carrosseries sont destinées pour la protection et la décoration des véhicules légers et lourds, on distingue deux secteurs bien distincts :

- ✓ Carrosserie retouche et réparation, des véhicules déjà peints
- ✓ Carrosserie en construction.

II.10.3 les peintures marines

Ce sont des peintures spécialement étudiées et formulées pour la protection des surfaces en contact avec l'eau ou situées au bord de la mer [9].

II.10.4 Le vernis

Solution translucide d'une matière résineuse dans un solvant que l'on applique par couches fines sur un support pour le décorer ou le protéger.

Le liant est généralement un corps plus ou moins transparent qui a l'apparence d'une résine. Dissous seul dans un solvant, il forme un vernis : *liant + solvant = vernis*.

Les nombreuses modifications qui interviennent dans la composition et la préparation des vernis rendent leur classification difficile. Le vernis à l'alcool, par exemple, est une résine dissoute dans un solvant volatil ne contenant aucune huile siccatrice ; le vernis à l'asphalte est une solution d'asphalte qui produit un revêtement opaque, noir. Appliqué en mince pellicule, le vernis durcit en séchant [4].

II.11 Les peintures anti-rouille

La peinture anti-rouille est destinée à protéger les surfaces métalliques des effets de l'humidité et du temps. Il existe deux grands types de peinture anti-rouille : *les peintures anti-rouille curatives et les peintures anti-rouille préventives*. Les premières traitent la rouille, les secondes les protègent. Elles se déclinent aussi bien en phase aqueuse qu'en phase solvant, selon les besoins.

II.11.1 Composition et utilisations des peintures anti-rouille

▪ Peinture anti-rouille phase aqueuse

Les peintures anti-rouille en phase aqueuse sont des peintures alkydes : des peintures à l'eau de dernière génération, composées de résines alkydes en solution dans de l'eau. Ce sont des peintures mixtes, qui allient les avantages d'une peinture à l'eau à ceux d'une peinture à l'huile.

▪ Peinture anti-rouille phase solvant

Les peintures anti-rouille en phase solvant sont des peintures glycérophtaliques ou polyuréthanes. Les premières sont, comme leur nom l'indique, des peintures contenant une résine glycérophtalique faisant office de liant. Autrefois appelées peintures à l'huile, elles sont de moins en moins utilisées, principalement en raison de leur toxicité. Les polyuréthanes sont quant à elles composées d'une résine polyuréthane et d'un solvant.

II.11.2 Leurs utilisations

Certaines peintures antirouille servent à protéger les métaux neufs, d'autres peuvent être appliquées directement sur un métal déjà corrodé. La peinture antirouille en phase aqueuse est particulièrement recommandée en intérieur ; elle est alors monocouche. Il convient de vérifier sur les emballages les particularités de chacune.

II.11.3 Avantages et inconvénients des peintures antirouille

Les peintures antirouille s'appliquent généralement directement sur le support, sans nécessiter de sous-couche, exception faite des supports très corrodés. Elles offrent un bel aspect laqué ou tendu. Elles peuvent même s'appliquer sur le bois.

Attention cependant aux odeurs fortes des peintures antirouille en phase solvant. L'application se fait en couche épaisse et nécessite de respecter strictement les conditions d'application, y compris les contraintes climatiques. Le choix des coloris et du lustre est également assez restreint.

II.11.4 Application d'une peinture antirouille

Comme toutes les peintures, la peinture antirouille nécessite une préparation adéquate du support, à savoir :

- **Préparation du support :**

La préparation du support est la même qu'il s'agisse d'une peinture antirouille phase aqueuse ou phase solvant. Si la surface est nue, un décalaminage peut s'imposer, suivi d'un dépoussiérage et d'un dégraissage. Si la surface est déjà couverte, commencez par éliminer les parties non adhérentes par brossage, ponçage et/ou décapage (sablage si besoin). Si le métal est déjà oxydé, appliquez une peinture antirouille curative qui traitera la rouille et empêchera sa réapparition. Sinon, optez pour une peinture antirouille préventive.

- **L'application de la peinture antirouille**

La peinture antirouille s'applique en couche épaisse, quel que soit le type et sauf avis contraire du fabricant. En phase aqueuse, elle s'applique de préférence au pinceau ou au rouleau si la surface est plane, généralement en une couche. Attention, le temps ne doit pas être humide. En phase solvant, elle s'applique au pinceau ou au rouleau laqueur 5 mm en passes croisées. Vous devrez la laisser sécher et appliquer une seconde couche si vous travaillez en extérieur [10].

II.12 Conclusion :

Dans ce chapitre l'étude des différents composants de peintures ainsi que leur type et spécialement celles des peintures antirouille ont été présentés. Cette dernière est destinée à protéger les surfaces métalliques des effets de l'humidité, du temps et de la corrosion. Les étapes de préparation de la peinture et leur processus de fabrication ont été aussi énumérés.

CHAPITRE III
METHODE D'ANALYSE ELECTROCHIMIQUE

III.1 Introduction

L'importance considérable de la corrosion dans la vie quotidienne (domestique ou industrielle) n'est plus à démontrer. En effet, ce phénomène touche pratiquement le transport, le secteur médical, l'électronique, etc. Dans les pays industrialisés les conséquences de la corrosion ne résident pas seulement dans les accidents que peut provoquer (sécurité public en jeu) mais aussi le mauvais impact sur l'environnement. Pour étudier le phénomène de la corrosion on applique des méthodes d'analyse électrochimique 'stationnaire ou non stationnaire' [11].

III.2 Généralités sur le phénomène de corrosion

III.2.1 Définition de la corrosion

Le nom « corrosion » vient de latin « corroder » qui signifie ronger ou attaquer. En effet, la corrosion est une dégradation du matériau ou de ses propriétés (physico-chimique, mécaniques, etc.) et ceci par interaction chimique avec le milieu environnant.

Cette définition admet que la corrosion est un phénomène nuisible car il détruit le matériau et réduit ses propriétés, le rendant inutilisable pour une application prévue. Mais d'un autre point de vue la corrosion est un phénomène bien venu, voir souhaité ; car elle détruit et élimine un nombre d'objets abandonnés dans la nature. Certains procédés industriels font également appel à la corrosion comme l'anodisation de l'aluminium, le polissage électrochimique, etc.... [11].

III.2.2 Les Facteurs de la corrosion

Les phénomènes de la corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs qui peuvent être classés en quatre groupes principaux (tableau III-1), [12].

Tableau III-1 : Les principaux facteurs de corrosion

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

III.2.3 Origine de la corrosion

Les causes de la corrosion sont multiples et complexes et elles résultent d'interactions chimiques et /ou physiques entre le matériau et son environnement.

Les différents paramètres qui favorisent la corrosion d'un matériau sont [13] :

- Composition chimique et microstructure du métal,
- Composition chimique de l'environnement,
- Paramètres physiques (températures, irradiation, etc....)
- Sollicitations mécaniques (contraintes, chocs, frottement, etc....).

III.3 Types de corrosion électrochimique

Selon la nature de l'environnement et son comportement qui entoure le métal, on peut déterminer le type de corrosion [14] :

III.3.1 Corrosion chimique (sèche)

La corrosion chimique est l'attaque directe du métal par son environnement. Ce type de corrosion se développe dans une solution non électrolyte ou sur action des gazeux (d'O₂, H₂Set CO₂) Lorsque le réactif est gazeux ou si cette corrosion se produit à haute température, elle est alors appelée : corrosion sèche ou corrosion à haut température.

La réaction qui se produit est de la forme :



III.3.2 Corrosion biochimique (bactérienne)

La corrosion bactérienne est due à la présence de colonies importantes de bactéries dites anaérobies qui se développent dans les eaux contenant des sulfates. La lutte contre cette forme de corrosion est à l'heure actuelle essentiellement d'ordre biologique, elle est réalisée par injection de produits bactéricides dans les milieux corrosifs.

III.3.3 Corrosion électrochimique (humide)

Si le réactif est liquide, il est en général, accompagné d'une corrosion électrochimique produite essentiellement par l'oxydation d'un métal sous forme d'ions ou d'oxydes et réduite l'agent corrosif existant dans la solution électrolyte. Par ailleurs, elle se produit par des transferts électroniques entre un métal et une solution électrolytique à son contact (circulation d'un courant électrique).

Pour une corrosion électrochimique on a :



III.4 Morphologie de la corrosion

En tenant compte de la forme et des sites de l'attaque, les principaux types de corrosion sont regroupés en deux grandes familles [4]:

III.4.1 Corrosion uniforme ou généralisée



Figure III-1 : Corrosion généralisée : Exemple d'une porte et d'un véhicule corrodés

On parle de la corrosion uniforme lorsque toute la surface du métal en contact avec la solution est attaquée de la même façon, elle se traduit par une dissolution uniforme de la

surface métallique en contact avec l'agent agressif. Cette forme de corrosion du matériau se développe dans les milieux acides ou alcalins (Fig. III-1).

III.4.2 Corrosion localisée

Ce phénomène survient au contraire lorsque le matériau est mis en présence d'un environnement présentant vis-à-vis de lui un comportement sélectif. Cette sélectivité peut avoir des origines multiples tant au niveau du matériau (alliage hétéro phase, présence d'inclusion, protection de surface localement défectueuse, matériau bimétallique, etc.), qu'au niveau de l'environnement (variation locale de composition, de PH ou de température) ; (Fig. III.2).

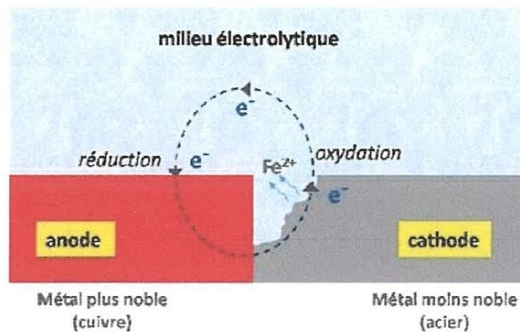


Figure III-2 : Corrosion galvanique résultante d'un assemblage de deux métaux différents.

Cette forme de corrosion s'effectue dans quelque point de surface d'un matériau, les chercheurs ont subdivisé ce type de corrosion sous plusieurs types :

❖ Corrosion galvanique

C'est 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, (Fig. III-5).

❖ Corrosion par piqure

Elle se produit quand les métaux protégés par un film d'oxyde mince comme l'Aluminium et ses alliages et les aciers inoxydables qui sont mis en contact avec un milieu aqueux (pour un PH voisin de la neutralité) et contenant les halogénures, notamment le Chlorure Cl^- , (Figure III-3).

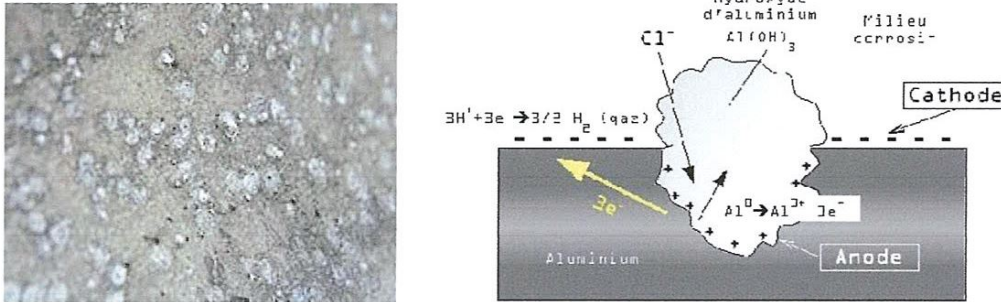


Figure III-3 : Corrosion par piqure de l'Aluminium.

❖ Corrosion par érosion

La corrosion par érosion affecte de nombreux matériaux (Aluminium, acier, etc.), elle est due à l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'un enlèvement mécanique de la matière, elle est souvent favorisée par l'écoulement rapide d'un fluide (Fig. III-4).

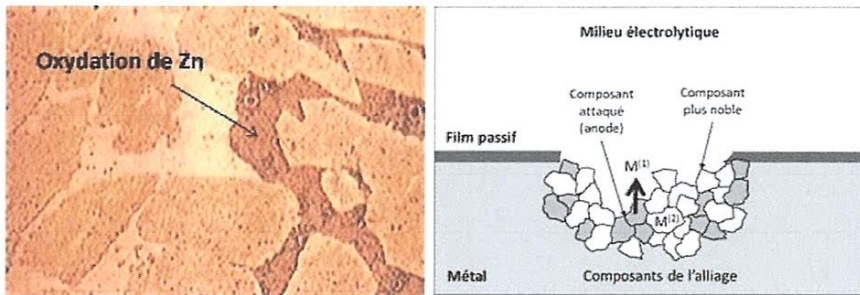


Figure III-4 : Mécanisme de la corrosion selective d'un laiton (alliage cuivre-zinc).

❖ Corrosion caverneuse

Cette forme d'attaque est généralement associée à la présence de petits volumes de solution stagnante dans des interstices, sous des dépôts et des joints, ou dans des cavernes ou crevasses, par exemple sous les écrous et têtes de rivets.

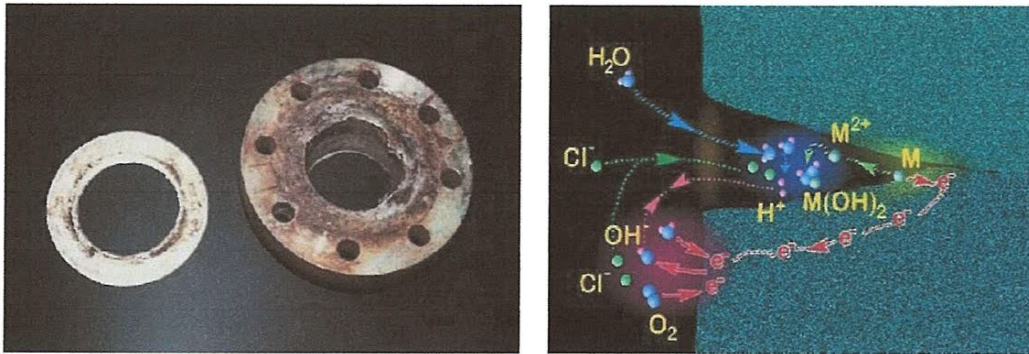


Figure III-5 : Aspect et mécanisme d'attaque de la corrosion caverneuse.

❖ Corrosion inter granulaire

Cette forme de corrosion se manifeste par une attaque localisée aux joints de grains du matériau. L'hétérogénéité au niveau du joint de grain et l'existence d'un milieu corrosif jouant le rôle d'électrolyte, représentent deux conditions pour développer cette forme de corrosion (Fig. III-6).

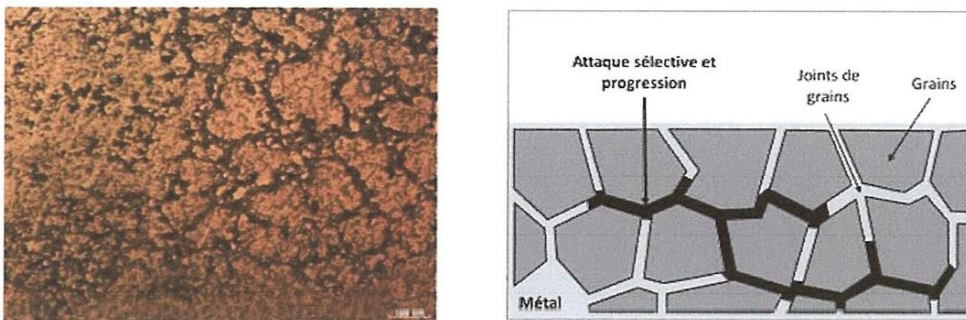


Figure III-6 : Corrosion au niveau des joints de grains d'une structure métallique.

❖ Corrosion fatigue

La corrosion fatigue se distingue de la corrosion sous contrainte(CSC) par le fait que les contraintes appliquées ne sont plus statiques, mais cycliques (efforts périodiques alternés).

❖ Fragilisation par l'hydrogène

La présence d'hydrogène dans un réseau métallique peut entraîner d'importantes détériorations du métal avec chute catastrophique de ses propriétés mécaniques.

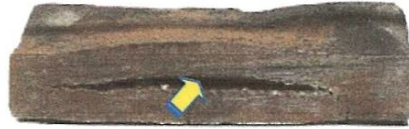


Figure III-7 : Fragilisation par l'hydrogène d'une pièce métallique.

III.5 Corrosion des métaux

La corrosion signifie la destruction du métal par action chimique ou électrochimique. Le métal est graduellement attaqué par son milieu et se transforme en oxyde, en sel ou en tout autre composé. On reconnaît l'existence de deux mécanismes fondamentaux de la corrosion : l'attaque chimique directe et l'attaque électrochimique [15].

III.5.1 Attaque électrochimique

Caractérisée par la formation de petites plaques de cellules électriques. Le métal et la solution corrosive servent de conducteurs entre les deux pôles d'une cellule, ce qui permet le passage du courant électrique d'induction. Ici, l'attaque est locale, contrairement à l'attaque chimique directe qui est uniforme. Selon les circonstances, l'attaque électrochimique peut être provoquée par un gal vanisage ou par une concentration des cellules. Une cellule galvanique se rencontre lorsque deux métaux différents sont assemblés par un procédé électrique et sont immergés dans une solution électrolytique. Le métal ayant le plus fort potentiel individuel d'électrode ou venant en tête de l'autre dans l'échelle électromotrice est attaqué, alors que l'autre est protégé. L'intensité de l'attaque diminue graduellement grâce à la polarisation, en d'autres termes, parce que les électrodes recueillent certains produits de l'électrolyse. L'intensité de l'attaque dépend également des surfaces respectives des métaux qui servent de bornes positives et négatives. Ainsi, les clous ou vis d'acier utilisés sur les solins en cuivre sont attaqués très rapidement alors que la corrosion des clous en cuivre utilisés sur les solins en acier est négligeable.

En d'autre terme Une cellule de concentration apparaît lorsque deux surfaces d'un même type de métal sont soumises à différentes concentrations d'oxygène dissout ou de liquide excitateur. L'attaque se produit à la surface, aux endroits où les concentrations d'oxygène dissout ou de liquide excitateur est faible. Ainsi, dans les régions industrielles ou du bord de mer ou les joints de chevauchement métalliques sont imbibés d'eau ou exposés à la pluie, ces derniers sont attaqués au point de chevauchement où la solution agit, empêchant ainsi la concentration d'augmenter [15].

III.5.2 L'inertie de la corrosion

Lorsque l'agent corrosif et le métal forment, en réagissant, une couche protectrice adhérente. L'action chimique du métal est modifiée, décalant ainsi le rang qu'il occupe dans l'échelle des forces électromotrices. L'Aluminium nous offre un bon exemple : bien qu'il occupe une place relativement élevée dans l'échelle des forces électromotrices, il n'est pas attaqué aussi aisément que le fer ou l'acier. Une pellicule d'oxyde d'aluminium, épaisse et très adhérente, se forme et protège le métal qu'il recouvre. Toutefois, cette pellicule d'oxyde n'adhère pas parfaitement au fer et à l'acier, ce qui permet à la corrosion de s'étendre.

La piqure est une forme de corrosion localisée. C'est une sorte d'attaque électrochimique, formant des cellules galvaniques ou de concentration, ou encore des deux sortes. Les cellules galvaniques sont causées par des différences de composition locales sur la surface du métal, qui sont propres à la fabrication ou causées par le morcellement de la couche passive ou protectrice. Les cellules de concentration se forment à la base des interactions de surface [15].

III.6 Généralités sur l'utilisation des inhibiteurs de corrosion

III.6.1 Historique

Tout comme pour bien d'autres domaines, il est difficile de déterminer l'origine exacte de l'inhibition considérée comme une technologie à part. Néanmoins, il y'a quelques décennies, il a été observé que le dépôt calcaire formé à l'intérieur des conduites transportant certaines, eaux naturelles protégeait cette conduite ; plutôt que d'améliorer sans cesse la résistance à la corrosion des conduites en agissant directement sur ces dernières, il s'avère plus pratique d'ajuster les concentrations minérales des solutions transportées, qui sont à l'origine des dépôts calcaires « protecteurs ». En 1945, on comptait moins de 30 papiers traitant des inhibiteurs. Dans un article de 1948[3], Waldrip se référait à un rapport datant de 1943 au sujet de sa discussion concernant la protection contre la corrosion des puits de pétrole. De nombreux articles concernant l'inhibition ont été rédigés durant la période couvrant 1945 à 1954 : ceux-ci traitaient entre autre de l'inhibition dans les domaines de l'aviation, des chaudières, des circuits de refroidissement, des moteurs diesel, des sels de déneigement, des raffineries de pétrole, des pétroliers, etc.

Les articles publiés durant cette période témoignent d'un grand développement technologique en matière d'inhibition de corrosion. Un nombre croissant de résumés, d'articles et d'autres

ouvrages évoquant ce sujet a été recensé ; en 1970, plus de 647 articles traitant de l'inhibition sont dénombrés [16].

III.6.2 Définition

La définition d'un inhibiteur de corrosion n'est pas unique, néanmoins celle retenue par la Nationale Association of Corrosion Engineers (NACE) est la suivante : un inhibiteur est « une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration ».

L'inhibition retarde les réactions d'électrodes comme le transfert de charges ou le transport de masse et spécialement le processus de corrosion. Il consiste dans l'utilisation des substances chimiques dite inhibiteurs de corrosion, qui, en les ajoutant en petites quantités à l'environnement corrosif, réduisent la vitesse de corrosion du métal par action sur le milieu ou sur la surface du métal [16].

III.6.3 Conditions d'utilisation

Un inhibiteur (ou un mélange d'inhibiteurs) peut être utilisé comme unique moyen de protection [6] :

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

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

III.6.4 Propriétés essentielles d'un inhibiteur de corrosion

D'une manière générale, un inhibiteur de corrosion doit répondre à un certain nombre d'exigences : il doit abaisser la vitesse de corrosion du métal tout en conservant les

caractéristiques physico-chimiques de ce dernier ; être stable aux températures d'utilisation ; être stable en présence des autres constituants du milieu mais également ne pas influencer sur la stabilité des espèces contenues dans ce milieu, être efficace à faible concentration; peu onéreux et compatible avec les normes de non-toxicité[17].

III.6.5 Les classes d'inhibiteurs de corrosion

Il existe plusieurs façons de classer les inhibiteurs. Des classements simples peuvent être proposés [18] :

- ❖ Soit à partir de la formulation des produits (inhibiteurs organiques et inhibiteurs minéraux).
- ❖ Soit à partir de leur mécanisme d'action électrochimique (inhibiteurs cathodique, anodiques ou mixtes).
- ❖ Soit à partir de leur mécanisme d'action interrassiale (inhibiteurs agissant par adsorption à la structure du métal ou par formation d'un film protecteur).
- ❖ Selon le domaine d'application.

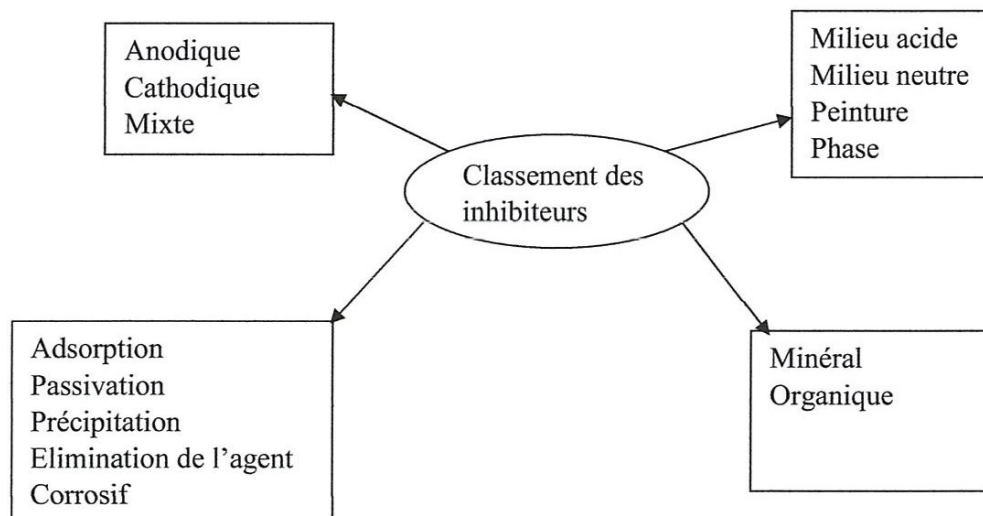


Figure III-8 : classement des inhibiteurs de la corrosion.

III.6.5.1 Selon la formulation des produits

III.6.5.1.1 Les inhibiteurs organiques

Les inhibiteurs organiques représentent un groupe très important d'inhibiteurs de corrosion. Les molécules organiques sont promises à un développement plus que certain en termes d'inhibiteur de corrosion ; leur utilisation est actuellement préférée à celle d'inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement. Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produit l'industrie pétrolière. Ils possèdent au moins un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal, tel que l'Azote, l'Oxygène, le Phosphore ou le Soufre. Les groupes fonctionnels usuels qui permettant leur fixation sur le métal sont [19] :

- Le radical aminé (-NH₂).
- Le radical mercaptan (-SH).
- Le radical hydroxyle (-OH).

Ces inhibiteurs sont les plus utilisés dans les milieux acides, ils agissent d'abord par adsorption à la surface des métaux, avant même d'intervenir dans les processus réactionnels, pour diminuer la vitesse de corrosion. Cette adsorption des inhibiteurs organiques peut se faire essentiellement par deux types de liaison : électrostatiques ou chimiques.

III.6.5.1.2 Les inhibiteurs minéraux :

Les inhibiteurs minéraux sont utilisés en milieux alcalins et presque jamais en milieux acides. Les molécules minérales se dissocient en solution et les anions et les cations assurent en fait l'inhibition. Les oxydations de type XO₄ⁿ⁻ (les chromates, les molybdates, les silicates et les phosphates) sont les plus importants inhibiteurs minéraux.

III.6.5.2 Selon le mécanisme d'action électrochimique :

L'inhibiteur de corrosion forme une couche barrière sur la surface métallique, qui modifie les réactions électrochimiques en bloquant soit les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal) soit les sites cathodiques (siège de la réduction de l'oxygène en milieu neutre aéré ou siège de la réduction du proton H⁺ en milieu acide). Soit les deux sites anodique et cathodique (les inhibiteurs mixtes).

III.6.5.2.1 Les inhibiteurs anodiques :

Ces inhibiteurs diminuent la densité du courant partiel anodique et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens positif. Ils ne modifient pas l'apparence du métal, mais un film mince s'y installe. Ils comportent des agents oxydants tels que les chromates et les nitrites, ou d'autres sels comme les hydroxydes, les silicates, les borates, les carbonates et les benzoates. Ces derniers nécessitent de l'oxygène, lorsque leur teneur en oxygène est insuffisante.

III.6.5.2.2 L'inhibiteur cathodique

Ces inhibiteurs réduisent la réaction cathodique en empêchant l'oxygène d'atteindre la surface à protéger et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens négatif. Les sels de magnésium, de manganèse, de zinc et de nickel font partie de ces inhibiteurs. Ces sels diminuent le taux de corrosion du fer et l'acier. Les inhibiteurs cathodiques forment un film visible sur le métal mais n'arrêtent pas complètement l'attaque.

III.6.5.2.3 Les inhibiteurs mixtes

Beaucoup d'inhibiteurs ne peuvent être classés ni anodiques, ni cathodiques, pour cela ils sont nommés mixtes. Ces inhibiteurs diminuent la vitesse des deux réactions partielles, mais modifient peu le potentiel de corrosion [19].

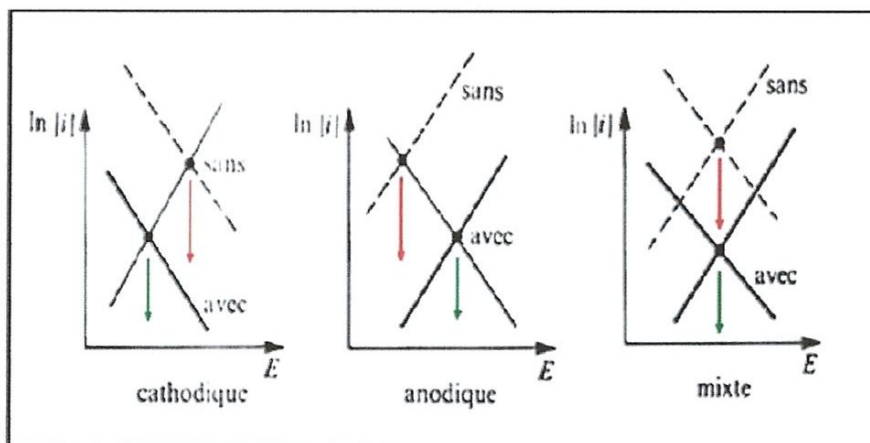


Figure III-9 : Diagrammes d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur de corrosion.

III.7 Les méthodes d'analyses électrochimiques

Les méthodes électrochimiques peuvent être classées selon deux groupes distincts : les méthodes stationnaires et les méthodes non stationnaires ou transitoires [19].

III.7.1 Méthode stationnaires :

Les techniques stationnaires permettant d'étudier un système se trouvant dans un état quasiment d'équilibre thermodynamique.

a- Méthode des droites de Tafel :

Il s'agit en fait d'une méthode d'extrapolation basée sur l'équation $I=f(E)$ de Butler Vollmer. Par conséquent, les hypothèses nécessaires à l'établissement de cette équation sont à l'origine des limites liées à l'exploitation de cette technique.

Si on représente la courbe de polarisation obtenue en coordonnées $\log i$ (densités de courant) $=f(E)$, l'intersection des droites anodique et cathodique, extrapolées au potentiel de corrosion, donne la densité de courant de corrosion $i_{\text{corr}}(\text{A} \cdot \text{cm}^2)$.

A partir de la loi de Faraday, il est alors possible de définir une relation permettant d'estimer la vitesse de corrosion : $V_{\text{corr}} = i_{\text{corr}} \cdot M / n \cdot F \cdot p$

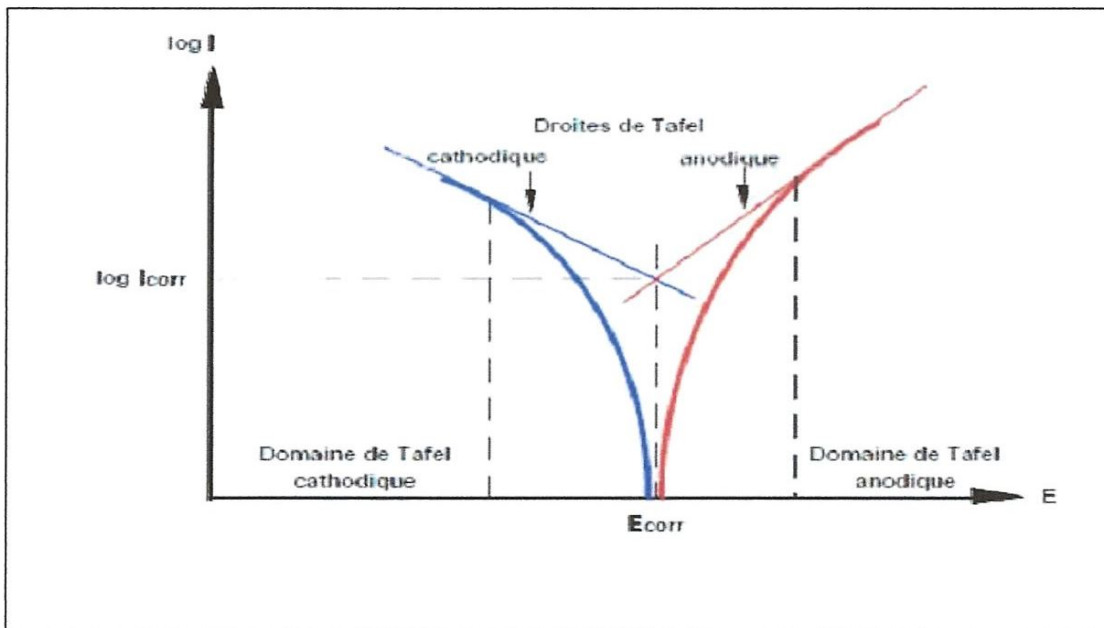


Figure III-10: Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel

Cette méthode peut être aisément mise en œuvre en laboratoire (par l'utilisation d'un Potentiostat), mais elle présente un certain nombre de limitations :

- Les écarts de potentiel imposées à l'électrode doivent être relativement importants (généralement plus de 100 mV) ; il est donc probable qu'une modification appréciable de l'état de surface du métal et donc de i_{corr} se produisent pendant le tracé de ces courbes.
- Les courbes $E=f(\log i)$ doivent être linéaires sur au moins une décade en courant, ce qui ne peut pas toujours être vérifié à cause de la présence de dégagement gazeux ou d'un processus de polarisation par diffusion.

b- Méthode de la résistance de polarisation

Elle consiste à mesurer la résistance de polarisation R_P , qui est la pente (dE/dI) à $I=0$, de la courbe stationnaire tracée au voisinage du potentiel de corrosion. La mesure expérimentale est rapide, en réalisant des cycles de polarisation pour des faibles surtensions (de l'ordre de $\pm 20\text{mV}$) autour du potentiel de corrosion E_{corr} . La relation entre cette résistance et le courant de corrosion est établie à partir de l'équation de Butler-Vollmer et elle nécessite donc la même hypothèse que la méthode des droites de Tafel. Le courant de corrosion peut finalement être simplement exprimé :

$$I_{\text{corr}} = B/R_P$$

Avec $B = b_a \cdot b_c / 2.3(b_a + b_c)$ — constante

Cette constante B , mettant en jeu un certain nombre de constantes cinétiques, peut être estimée à partir du tracé des droites de Tafel, avec les inconvénients déjà signalés, en particulier les modifications d'état de surface de l'électrode qui peuvent être relativement importantes. Il est toutefois possible de déterminer B par calibration à partir de mesures de pertes de masse.

Ces techniques stationnaires restent toutefois insuffisantes pour caractériser des mécanismes complexes, mettant en jeu plusieurs étapes réactionnelles et ayant des cinétiques caractéristiques différentes, (ce qui est le cas lors des processus d'inhibition). L'utilisation des méthodes transitoire devient alors indispensable.

III.7.2 Méthode transitoire ou non stationnaire

➤ Méthode de Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE).

Les méthodes électrochimiques classiques présentent l'inconvénient de négliger certaines composantes caractéristiques de l'interface métal/solution et de ne pas pouvoir séparer et analyser les étapes élémentaires d'un processus complexe. C'est le cas en particulier des termes capacitifs de la double couche électrochimique. D'autre part, ni la méthode de Tafel, ni celle de Stern et Gerry ne permettent de déterminer directement la contribution de la résistance de la solution à l'évaluation des courants de corrosion.

L'impédance électrochimique est la réponse de l'interface à un signal sinusoïdal (i ou E), surimposé à un signal continu et le système métal/solution peut alors être assimilé à un circuit électrique.

Les principales applications en laboratoire de cette technique d'étude restent l'estimation de la résistance de polarisation et l'étude des mécanismes élémentaires de corrosion, mais la spectroscopie d'impédance électrochimique permet également de séparer les différentes composantes, à savoir la résistance d'électrolyte R_e et la résistance de transfert R_t , qui peuvent être différentes de la résistance de polarisation. La détermination du courant de corrosion s'effectue alors à partir de la relation du même type que celle établie dans le cas précédent :

$$I_{\text{corr}} = B/R_t$$

$$\text{Avec } B = \text{constant} = b_a \cdot b_c : 2.3 (b_a + b_c)$$

Les mesures d'impédance sont intéressantes car elles peuvent permettre d'explicitier les mécanismes de corrosion. Toutefois, elles nécessitent un appareillage spécifique (analyseur de fonction de transfert) et leur exploitation est toujours plus délicate que pour les deux méthodes précédentes.

III.7.3 Voltamètre cyclique

Les différentes techniques de voltamètre peuvent être mises en œuvre pour étudier la réponse d'un système électrochimique soumis à une polarisation : voltamètre linéaire, cyclique, à vague carrée, etc. Chacune présente une modulation particulière du potentiel en fonction du temps. Le choix se fait généralement au regard de l'information souhaitées : les méthodes pulsionnelles sont très souvent mises en place pour détecter de très faibles

concentrations (nano molaires), leur seuil de détection et leur sensibilité sont améliorés par une minimisation du courant capacitif.

Le voltamètre cyclique est une des plus importantes techniques d'électroanalyses et une des plus largement utilisées. Sa force réside dans la simplicité de mise en œuvre et la richesse des informations collectées pour l'étude de processus redox (réaction oxydoréduction). Cette technique consiste à faire varier linéairement avec le temps, le potentiel de l'électrode de travail entre deux bornes de potentiel et de mesurer le courant qui en résulte. Le balayage du potentiel se fait dans un sens puis dans l'autre, définissant un cycle de mesure [19].

III.7.4 Intérêt de la méthode

L'intérêt du voltamètre sur une électrode à disque tournant peut se résumer comme suit :

- ✚ La facilité du traitement mathématique pour les réactions irréversibles.
- ✚ Domaine de variation de ω assez important, ce qui correspond à un intervalle de temps d'observation plus large qu'en polarographie.
- ✚ Emploi d'électrodes solides qui permettent de travailler dans un large domaine de surtensions anodiques.

Mais l'inconvénient de la méthode est lié à la reproductibilité médiocre des voltammogrammes. En effet, la surface de l'électrode est mal définie (surface géométrique différente de la surface réelle) et elle se contamine facilement.

II.8 Protection contre la corrosion

La protection électrochimique d'un métal consiste à éviter la réaction d'oxydation [20] :



Il suffit donc de faire arriver des électrons sur ce métal pour favoriser la réaction inverse.

III.8.1 Protection physique

Afin d'éviter la réaction d'oxydoréduction, on recouvre le métal par une couche étanche (peinture, plastique, etc.) et dont le rôle sera de créer une barrière électrique entre le métal et le milieu environnant.

Les peintures à base de métaux lourds (minium de plomb, chromate de plomb ou de zinc) ont largement été utilisées. Elles le sont de moins du fait de leurs toxicités.

Les peintures à base de métaux lourds (minium de plomb, chromate de plomb ou de zinc) ont largement été utilisées. Elles le sont de moins du fait de leurs toxicités.

Elles sont désormais remplacées par des revêtements organiques (polyéthylène, résines époxy, etc.) qui sont bien moins toxiques. Ainsi l'épaisseur du film protecteur mis en place dépendra de l'utilisation finale du produit afin de pallier à l'usure par frottement, rayures...

III.8.2 Protection par passivation

Certaines oxydations peuvent se produire avec des vitesses de corrosion très faibles. Les oxydes ainsi formés sont peu poreux et protègent le métal de la corrosion en profondeur. Ce phénomène peut être obtenu par oxydation initiale ou bien naturellement comme dans le cas des armatures métalliques dans les bétons.

En effet, l'eau de gâchage du béton permet de former autour de l'acier des produits, qui le protègent par passivation.

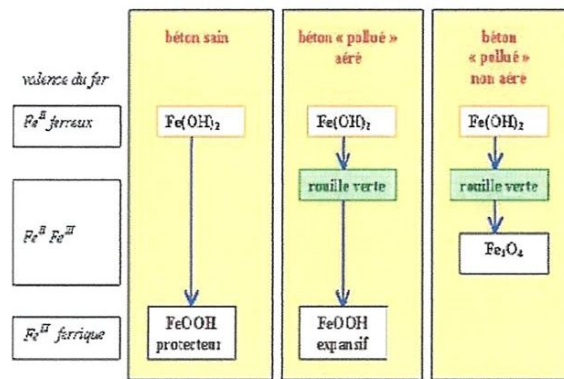


Figure III-11 : protection par passivation.

Plus exactement, sous la rouille, une armature est recouverte d'une fine couche protectrice de produits blancs, à base de ferrite Fe(OH)₂ et d'hydroxyde de calcium Ca(OH)₂.

Cette protection est très utilisée pour l'Aluminium. On parle dans ce cas d'anodisation. Les pièces protégées sont souvent teintées de couleur orange ou bleu. On l'utilise également pour les dépôts de zinc lors d'une galvanisation. Les objets obtenus ont alors une finition noire, bleu ou olive.

On retrouve également ce phénomène de passivation avec les pièces chromées ou nickelées. L'épaisseur des couches passivant peut atteindre quelques dizaines de µm dans les cas les plus favorables. De ce fait, en fonction de l'agressivité de l'environnement, la couche passivant peut-être détruite et la corrosion attaque plus profondément le métal. Dans le cas du béton, la diffusion progressive de CO₂ dans le béton tend à dépassiver les fers à béton.

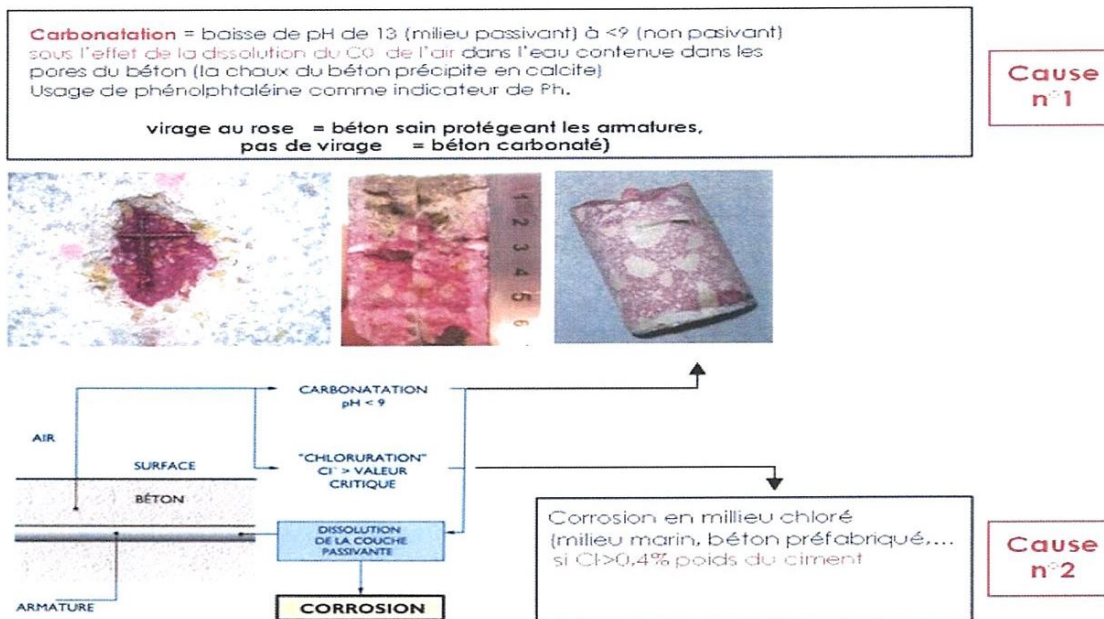


Figure III-12 : Les causes de la corrosion

III.8.3 Protection par dépôt métallique

L'idée est de recouvrir le métal utilisé par un autre métal qui se fera oxydé. Il existe deux méthodes pour cela [20] :

III.8.3.1 Métal de protection avec un potentiel électrochimique moins élevé

C'est le cas des tôles galvanisées ou l'acier est recouvert de zinc.

Le zinc va progressivement se passiver et former ainsi une couche de protection. Donc, si la couche protectrice est altérée mécaniquement (chocs, rayures, etc.), il se forme une pile de corrosion entre le zinc et l'acier mais ce dernier sera toujours protégé. Le zinc sera oxydé en priorité du fait de son potentiel électrochimique plus faible (règle du Y) cette protection durera tant que le métal passivant n'est pas entièrement consommé.

III.8.3.2 Métal de protection avec un potentiel électrochimique plus élevé

C'est le cas des pièces chromées ou nickelées. Le principe est identique mais si la couche passivante est altérée et que le revêtement apparait, il se forme une pile de corrosion qui attaquera l'acier. Le fer deviendra le meilleur réducteur et sera attaqué aussi bien par les agents de l'environnement (O_2 , H^+ , etc.) que par la couche de métal qui était censée le protéger.

III.8.3.3 Protection par anode sacrificielle

Le métal à protéger est relié électriquement à un autre métal de potentiel électrochimique moins élevé. Il se crée alors une pile de corrosion dont l'anode (très souvent du Zn ou du Mg) se fera oxyder en ions d'où le nom d'anode sacrificielle. Cette protection cesse de fonctionner dès que l'anode est totalement consommée.

III.8.3.4 Protection électrochimique

On relie le fer à protéger au pôle positif ou au pôle négatif d'un générateur. C'est le potentiel imposé qui permet la protection. Dans le cas du béton, la protection cathodique des armatures métalliques est un traitement appliqué de façon permanente qui permet de ralentir voire d'arrêter leur corrosion. Elle consiste à abaisser le potentiel électrochimique de l'armature jusqu'à une valeur seuil appelée potentiel de protection qui est telle que la vitesse de corrosion de l'acier devient négligeable. Le courant de polarisation qui circule de l'anode vers l'armature se situe entre 2 et 50 mA par mètre carré de surface d'armature.

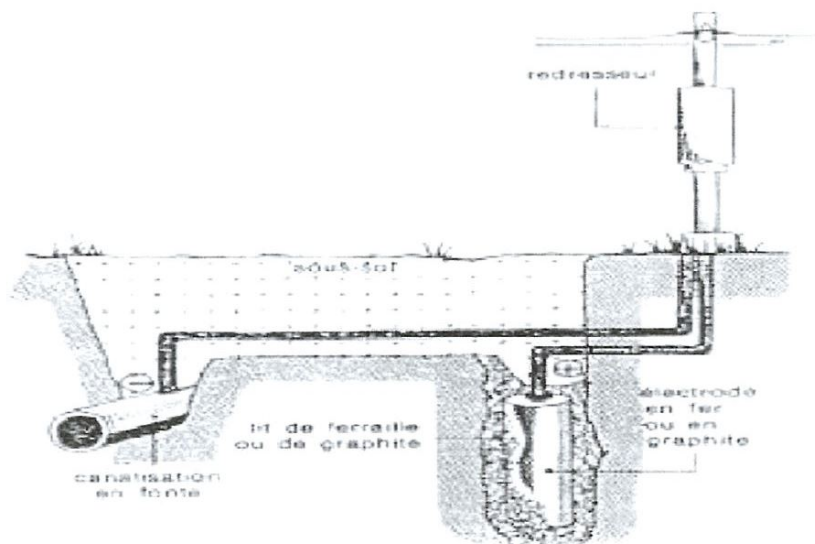


Figure III-13 : Protection électrochimique.

III.9 Conclusion

Dans ce chapitre nous nous sommes intéressées à l'étude des différents types de corrosion et ses inhibiteurs. Ces derniers constituent un moyen à part entière de protection contre la corrosion métallique. Ils présentent l'originalité d'être le seul moyen d'intervention à partir du milieu corrosif, ce qui en fait une méthode de contrôle de la corrosion facile à mettre en œuvre et peu onéreuse, pour peu que le ou les produits utilisés soient d'un coût modéré. Les nombreuses études consacrées, depuis une cinquantaine d'années, à ces composés, ont abouti à proposer des produits ou des mélanges de produits précis correspondant à des systèmes de corrosion (couples métal-milieu corrosif) donnés.

Pour bien protéger les métaux on trouve deux méthodes, la première méthode de protection très souvent utilisée consiste à construire des installations en alliage à bas prix et à les recouvrir d'un revêtement mince qui les isole du réactif corrosif. La seconde consiste à modifier le processus électrochimique de corrosion en portant le métal à protéger à un potentiel pour lequel l'intensité du courant anodique est très faible ou nulle.

CHAPITRE IV

RESULTATS ET DISCUSSIONS

IV.1 Introduction

Le travail de recherche de la présente étude consiste à la valorisation des déchets sidérurgiques par leurs applications dans la fabrication de peinture antirouille ainsi que sa caractérisation.

Ce chapitre énumère les différentes méthodes de préparation, de contrôle et de mesure effectuées (telles que la prise d'huile, l'opacité, la finesse, l'extrait sec etc....) ainsi que la formulation de peintures. Ces mesures ont été réalisées au niveau du laboratoire central de l'Entreprise Nationale Algérienne des Peintures (ENAP) et le Laboratoire d'Analyses Industrielles et Génie des Matériaux LAIGM de l'université 08 mai 1945 de Guelma.

Dans ce chapitre nous présentons différentes formulations de peinture, la première de type Glyfer fabriquée par l'ENAP et les trois autres à base de Minerai Rouge et Calamine Noir proposées par nos soins. Les différentes méthodes de préparation, de contrôle et de mesure effectuées ainsi que la formulation des différentes peintures sont présentées ci-dessous. Ensuite ces peintures sont appliquées sur des supports, et ces derniers sont soumis à un milieu corrosif que nous étudierons par la méthode électrochimique (Voltamétrie).

IV.2 Préparation des échantillons :

IV.2.1 Matière première :

➤ *La calamine noire :*

C'est un sous-produit de fabrication de l'acier provenant du complexe d'El-Hadjar de Annaba (Algérie) Elle est créée par oxydation des couches superficielles des brames et billettes d'aciers au cours du refroidissement en coulée continue et au cours des traitements de réchauffage et du formage à chaud.

➤ *Le minerai rouge :*

Produit brut de minerai avec une teneur en Fer faible (minerais pauvre).

La préparation de ces échantillons se déroule en quatre étapes :

La calamine sous forme de granulats est lavée et séchée dans une étuve à 120°C pendant une journée. Ensuite le broyage de calamine et du minerai rouge est effectué avec un broyeur à disque. Enfin le tamisage pour obtenir des poudres très fines de près de (20µm).

Ceci afin de maximiser la valorisation de ces déchets qui sont ensuite utilisés comme pigment dans la préparation des différentes peintures à étudier.

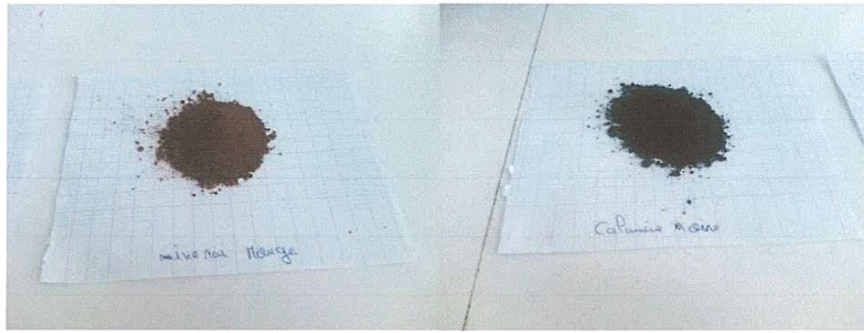


Figure IV-1 : les différents échantillons de la matière première

VI.2.2 Contrôle des matières premières :

➤ **Détermination de la prise d’huile :**

On pèse la quantité appropriée du pigment à soumettre à l’essai puis elle est mélangée avec quelques gouttes de l’huile de lin, jusqu’à former une pâte.



Figure IV-2 : Prise d’huile de l’échantillon

Le tableau ci-dessous présente la prise d’huile probable et la quantité appropriée du pigment à soumettre dans l’essai, selon la norme exigée par l’ENAP.

Tableau IV-1 : Test de la prise d’huile

Prise d’huile probable	Masse de la prise d’essai
Moins de 5	20g
10 à 30	10g
30 à 50	5g
50 à 80	2g
Plus de 80	1g

La prise d'huile P_h est calculée par la relation suivante

$$P_h = \frac{93 \cdot V_n}{m}$$

V_n : volume en millilitre d'huile nécessaire

m : masse en gramme de pigment utilisé

93 : densité de l'huile de lin (*100), (masse de l'huile de lin)

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau suivant :

	V_n	M	P_h
La calamine noire	0.5 ml	5 g	9.3
Le minerai rouge	1.2 ml	10 g	11.16

✓ *Interprétation des résultats :*

Le P_h du minerai rouge est égale 11,16 ; cela veut dire que le point de l'obtention sous forme de pâte est acceptable à celle de la norme demandée car l'échantillon a une bonne absorption.

Par contre, pour la calamine noire, la valeur du P_h est éloignée de la norme car la calamine noire n'est pas trop absorbant ; donc difficile d'être mise sous forme de pâte.

➤ **Détermination de la finesse :**

La finesse d'une peinture est mesurée à l'aide de la jauge de finesse. Ce paramètre est réalisé au cours de la fabrication pour vérifier la bonne dispersion des grains.

La Jauge *Hegman* est un bloc plat en acier dont la surface est entaillée de deux rainures plates et uniformes, figure IV.3. Ces rainures s'étendent d'une profondeur maximale à une extrémité de La Jauge et de façon décroissante jusqu'à rejoindre le point zéro à l'autre bord du bloc d'acier. La profondeur des rainures peut être lue grâce à l'échelle gravée sur les côtés, l'échelle s'étend de 0 à 8. Plus la valeur est élevée, plus les particules sont petites.



Figure IV-3 : Jauge de finesse

L'échantillon du produit est placé au point le plus profond des rainures, puis il est étalé à l'aide de la règle de précision en position inclinée jusqu'à l'autre extrémité. Pour déterminer le point de mesure pour lequel de grosses particules ou des traces sont visibles, le bloc doit être mis à hauteur des yeux.

✓ *Interprétation des résultats :*

Pour la calamine noire on a obtenu la valeur 8 pendant 45 min ; ce qui confirme que la finesse de notre l'échantillon est bon. Mais pour le minerai rouge il n'y a pas de mouvement du point de mesure à cause de la présence de la silice et d'alumine dans la composition de ce pigment, qui est très dur au broyage et ceci nous confirme que l'échantillon n'est pas conforme.

IV.2.3 Electrode

Les tests électrochimiques ont été mis en œuvre dans une cellule à double paroi en verre et de forme cubique. La cellule est maintenue, par l'intermédiaire d'un bain thermostatique, elle est surmontée d'un couvercle rodé. Ce dernier est percé de cinq orifices rodés permettant le passage, en position fixe et reproductible, des électrodes de travail (ET) de référence (ER) et auxiliaire ou contre électrode (CE).

Pour la préparation des électrodes ces étapes ont été effectuées :

- ✓ Polissage de l'électrode par papier abrasif grossier
- ✓ Deuxième polissage de l'électrode par papier abrasif plus fin
- ✓ Nettoyage par l'acétone
- ✓ Couvrir les électrodes par un papier d'aluminium.

IV.2.4 Préparation de la solution corrosive

Le milieu d'étude est une solution électrolytique de chlorure de sodium à une concentration de 3.5%.

IV.3 Formulations de peinture :

Plusieurs formulations de peinture à base de calamine et de pigment de fer ont été mises en œuvre aux niveaux du laboratoire de l'entreprise nationale de peinture ENAP Souk-Ahras. Nous avons choisi une peinture anticorrosive à base d'oxyde de fer rouge « *GLYFER Economique* » comme référence.

Le GLYFER Economique :

Le *GLYFER* économique et une peinture antirouille utilisée particulièrement pour les métaux ferreux et ouvrages métalliques. Leurs caractérisations physico-chimiques sont données dans le tableau IV.2.

Le *GLYFER* présente les caractéristiques suivantes :

- ✓ Primaire d'accrochage à base de résine alkyde modifiée en phase aqueuse, *GLYFER* économique offre une adhérence parfaite sur de nombreux supports et une excellente durabilité dans le temps
- ✓ Nature Alkyde à base de pigments inhibiteurs de corrosion
- ✓ Son utilisation pour les métaux ferreux et ouvrages métalliques
- ✓ Propriétés de bonne résistance à la corrosion sous différentes ambiances et il aussi est un bon garnissant.

Tableau IV-2 : Caractéristiques et normes

Densité	Viscosité 20-25°C	Rendement 4-5m ² /kg (±0.5)	Séchage à 20-25°C	Aspect	Condition	Stockage
1.490±0.05	150"±10"CF4	Pour une épaisseur du film humide de 110µ (50µ sec)	HT : 4h Sec: 12h	Mat	1kg, 4kg, 25kg.	12mois dans sous emballage d'origine fermé

Les étapes générales de préparations des différentes peintures sont, voir figure IV.4 :

- ✓ Peser les matières entrant dans la formulation à savoir : Pigment, calamine, résine (liant) et solvant,
- ✓ Mélanger ces matières en fonction du choix de la formule jusqu'à l'obtention de la finesse de la peinture, suivie de l'étape de dilution,
- ✓ Mélanger les ingrédients poudre (charge et pigments) avec de la résine et du solvant sous agitation avec un agitateur mécanique type « Draiswerke GMBH Mannheim waldhof ». On appelle cette étape l'empattage, elle dure jusqu'à l'obtention de la finesse selon les normes. Dans notre cas la finesse demandée est de 6±0.5, après on passe à l'étape de dilution où on ajoute les autres ingrédients : siccatifs, anti-peau, gel et le reste de la résine et solvant. On fait le mélange pendant 15min.

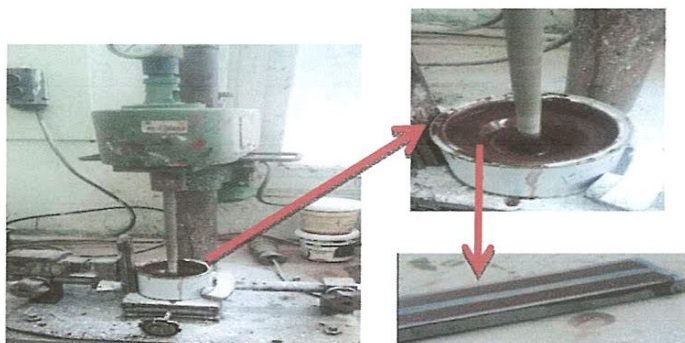


Figure IV-4 : Montage expérimental de formulation de la peinture

Les ratios pour la préparation des peintures sont présentés dans le tableau suivant :

	La calamine noire	Le minerai rouge
Formule 1	100 %	/
Formule 2	30%	70 %
Formule 3	40%	60 %

IV.4 Caractérisations des peintures :

➤ Détermination de la viscosité « Coupes Ford » :

La viscosité des peintures est déterminée en fonction de temps d'écoulement en secondes à un intervalle de température de 20–25 °C. La température des essais est de 20±1°C.

Pour déterminer la viscosité on utilise un viscosimètre *Coupes Ford* (figure IV.5) ; on met la coupe sur son support horizontal après s'être assuré de sa propreté, on bouche l'ajustage à l'aide du doigt placé sous la coupe et on la remplit à rebord avec le produit du test. Puis on débouche l'ajustage en mettant le chronomètre en marche, une fois l'écoulement est terminé on arrête le chronomètre au moment de la rupture du filet liquide.



Figure IV-5 : Viscosimètre Coupe Ford

Les résultats trouvés sont donnés dans le tableau suivant

Formulation	Résultat
Formule 1	140 secondes
Formule 2	145secondes
Formule 3	/

✓ *Interprétation des résultats :*

La viscosité des deux formules 1 et 2 sont dans de la norme (norme : 150 ± 10 CF4) par contre pour la troisième formule la viscosité ne peut être mesurée par ce type de viscosimètre car elle presque sous forme de pâte

➤ **Détermination de la densité « Pycnomètre » :**

Cette méthode détermine la densité des peintures, vernis et diluants au moyen d'un pycnomètre. Pour déterminer la densité on utilise un pycnomètre, on pèse le pycnomètre avec son couvercle soit M_1 , on remplit le pycnomètre avec le produit à contrôler jusqu'au bord, en évitant la formation de bulles d'air.

On place le couvercle à fond, dans un mouvement de rotation, et on essuie l'excès du produit qui s'échappé du pycnomètre. Après on pèse le pycnomètre avec le produit et son couvercle soit M_2 .



Figure IV-6 : Pycnomètre

La norme de la densité est donnée $1,490 \pm 0.05$, elle se calcul par la formule suivante :

$$D = \frac{M_2 - M_1}{V}$$

M_1 : Poids du pycnomètre vide avec son couvercle

M_2 : Poids du pycnomètre rempli avec son couvercle et fermé

V : Volume du pycnomètre (100_{CF}).

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau suivant :

Formule	Résultat
1	1.45
2	1.47
3	1.54

✓ *Interprétation des résultats :*

D'après les résultats trouvés, la densité des trois formules est dans la norme.

➤ **Détermination de l'extrait sec :**

L'extrait sec est le résidu obtenu par évaporation des solvants et des matières volatiles contenues dans la peinture, les matières non-volatiles entrent dans la composition solide du revêtement. Ces ingrédients restent après séchage et constituent le film de la peinture.

L'extrait sec se calcul par la formule suivant :

$$E_s = \frac{M_2 - M_1}{x} * 100$$

M1 : masse de la coupelle vide

M2 : masse de la coupelle avec le produit après séchage

X : la masse de l'échantillon déposé sur la coupelle vide.

On pèse la coupelle vide soit M1, après on mesure 1,5 g de produit qu'on veut tester dans la coupelle soit M2.

On met la coupelle dans une étuve thermostatique pendant environ 1h30 à 150 °C, et après on la laisse refroidir dans le dessiccateur puis on pèse à nouveau la coupelle, soit M3.



Figure IV-7 : Etuve thermostatique



Figure IV-8 : balance de précision



Figure IV-9 : Dessiccateur



Figure IV-10 : Différents échantillons après séchage

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau suivant :

Formule	Résultat
1	74%
2	73%
3	79%

✓ *Interprétation des résultats :*

L'extrait sec pour les formules est considéré acceptable pour ce genre de peinture antirouille.

IV.5 Application des peintures

L'application des trois peintures est effectuée au pistolet pneumatique (à air déshuilé, déshydraté, dépoussiéré comprimé à la pression 2,5 bar), dans une cabine d'application sur la

surface des électrodes qui sont laissés au séchage pendant 48 heures. Pour l'application, les échantillons sont simplement déposés à plat et exposés au jet. Ce dernier est tenu à une distance d'environ 30 cm de la lame.

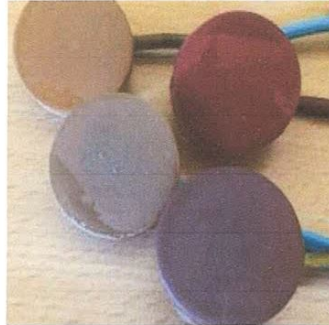


Figure IV-11 : Application de la peinture sur les différents substrats enrobés

IV.5.1 Observations macroscopique :

On peut évaluer la résistance à la corrosion de chaque échantillon immergé dans la solution saline à l'œil nu. Après trente (30) jours de l'immersion on a observé des petites bulles ou des gonflements sur la surface de l'acier revêtu des peintures de formule I et III. Pour l'échantillon de référence *GLYFER* et celui de formule II, on constate quand même des petites piqures de corrosion pour le premier et des gonflements mineurs pour le second.

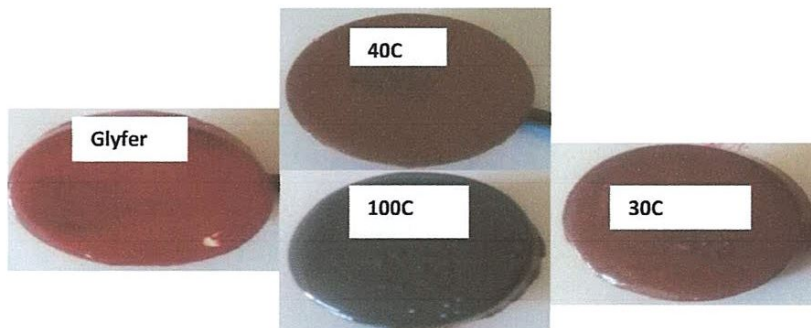


Figure IV-12 : Les différents échantillons après immersion

IV.5.2 Essais de corrosion

Une étude comparative de ces formulations de peinture est réalisée et ceci afin de déterminer les meilleures formules de protection contre la corrosion de l'acier. Pour cela, un test d'immersion qui consiste à soumettre les électrodes recouvertes par les différentes

formules de peinture en plus de la peinture de référence, dans une solution saline de Na Cl à 3.5%, à l'air libre et à température ambiante.

IV.6 Analyse électrochimique :

Versa STAT 3 est une plateforme d'analyse électrochimique avec options offrant à la fois des fonctionnalités de base standard et la possibilité d'élargir la gamme de mesures.

Le Potentiostat/Galvanostat polyvalent s'adresse à de nombreuses et différentes applications, notamment la corrosion, le stockage d'énergie, les capteurs, la nanotechnologie et l'électrochimie physique.

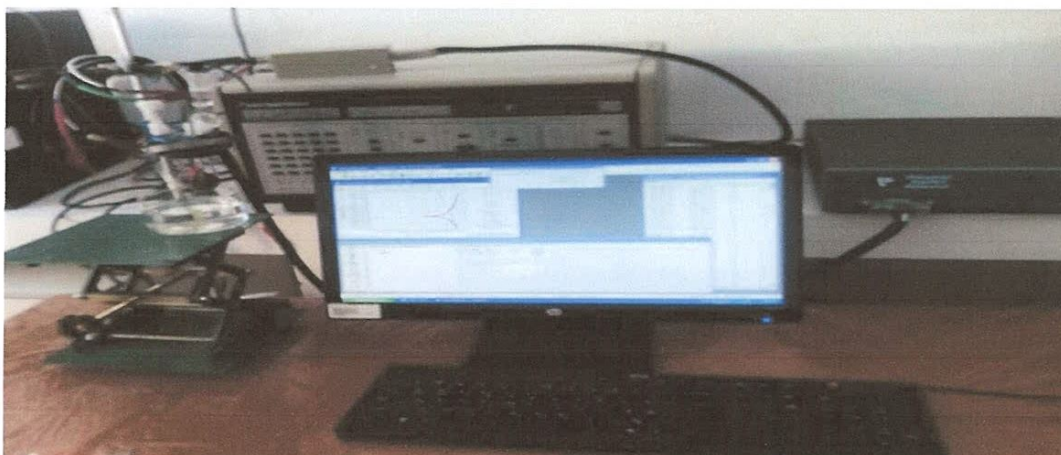


Figure IV-13 : Le Potentiostat-Galvanostat, Model 273A Versa Stat 3

Le protocole expérimental est constitué de trois cellules :

- ✓ *Electrode de travail* : dans notre étude l'électrode de travail est un acier ordinaire enrobé par une résine isolante. Le contact d'électricité est assuré par un fil de cuivre. La surface active de l'électrode de travail étant de 1cm^2 .
- ✓ *Electrode de référence* : L'électrode de référence utilisé est une électrode au calomel saturée.
- ✓ *Electrode auxiliaire* : l'électrode auxiliaire ou le contre électrode utilisé est une plaque en platine de forme carrée.

IV.6.1 Conditions opératoires :

- Temps d'attente avant de polariser l'échantillon est de 60 minutes.
- Domaine de balayage : $E_i=0$ à ± 250 mV/E.C.S.
- Vitesse de balayage : 1 mV/sec.
- Surface de l'électrode de travail : 1cm^2 .

- Electrolyte : solution de Na Cl à 3,5 %, qui est maintenue à une température ambiante.

IV.6.2 Tracé de la courbe de Tafel : $\log I = f(E)$

Pour l'analyse électrochimique on a fait immersion des différents échantillons dans une solution de concentration égale à 3.5% Na Cl, et on a fait l'analyse après 5 jours, 10 jours et 1mois.

Après 5 jours, il n'y a pas de courant qui passe donc pas de corrosion.

Après 10 jours pas de courant pour les formules de 30% et 40% de calamine, mais pour la formule de 100% de calamine on constate une corrosion. La courbe de Tafel est donnée dans la figure IV-14.

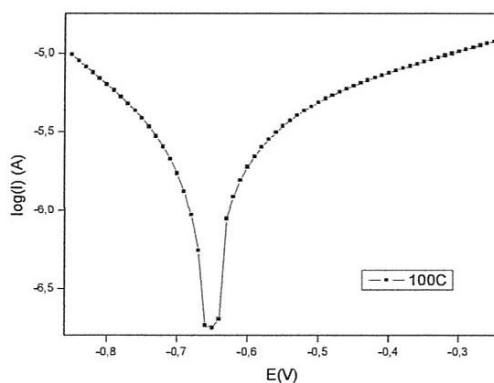
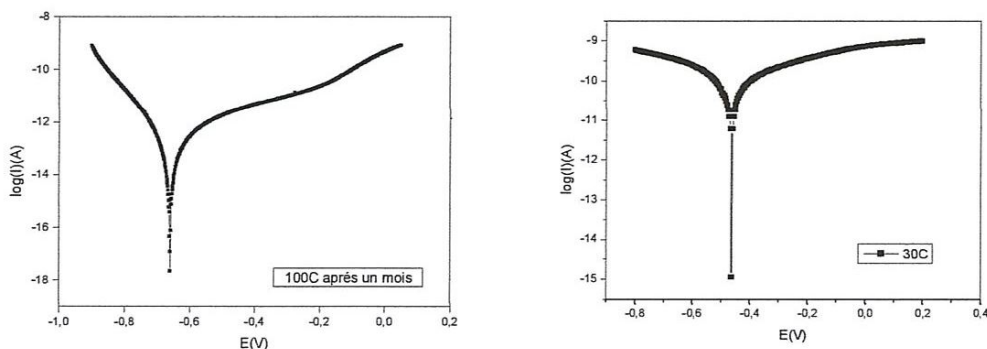


Figure IV.14 : Tracé de la courbe de Tafel pour la formule 100% calamine après dix (10) jours

Les résultats nous donnent : $E_{\text{corr}} = -652.56 \text{ mV}$, $I_{\text{corr}} = -4.34 \mu\text{A}$

Après un (01) mois d'immersion, on a les courbes de Tafel des trois composantes (100%, 30% et 40% de calamine) qui sont représentée dans la figure IV-15.



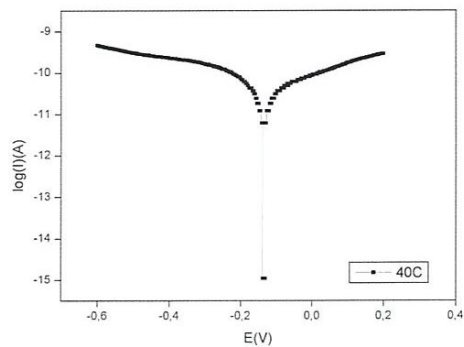


Figure IV-15 : Tracé de la courbe de Tafel pour les formules 100%, 30% et 40% de calamine après trente (30) jours

Les résultats des courbes nous donnent :

La formule à 100C : $E_{\text{corr}} = -659.35 \text{ mV}$, $I_{\text{corr}} = -3.867 \cdot 10^{-6} \text{ A}$

La formule à 30C : $E_{\text{corr}} = -449.65 \text{ mV}$, $I_{\text{corr}} = -285.94 \cdot 10^{-12} \text{ A}$

La formule à 40C : $E_{\text{corr}} = -100 \text{ mV}$, $I_{\text{corr}} = 100 \cdot 10^{-12} \text{ A}$

Une comparaison des différentes courbes de Tafel pour les trois formules ainsi que celle de référence (*Glyfer*) est donnée dans la figure IV.16.

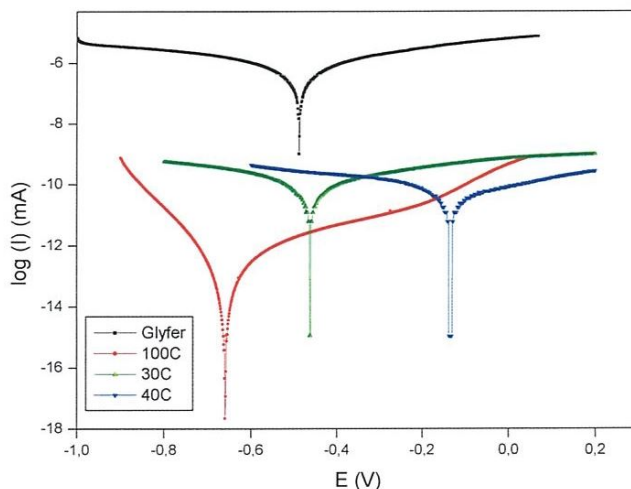


Figure IV-16: Comparaison des tracés des courbes de Tafel pour les trois formules 100%, 30% et 40% ainsi que celle de référence GLIFER.

IV.6.3 Interprétation des résultats et discussions

D'après la figure ci-dessus on a pour :

La formule 100C $E_{\text{corr}} = -0.66\text{V}$, $\log(I) = -17.65$

La formule 30C $E_{\text{corr}} = -0.462\text{V}$, $\log(I) = -14.95$

La formule 40C $E_{\text{corr}} = -0.131\text{V}$, $\log(I) = -14.95$

Glyfer $E = -0.487\text{V}$, $\log(I) = -8.4$

Ces résultats montrent que le potentiel de corrosion de la formule 40C est le plus grand, le potentiel de la formule de 100C est le plus faible par contre le potentiel de la formule 30C est le plus proche de celle de la peinture de la référence (*Glyfer*). Par contre, en ce qui concerne le courant les trois formules ont un courant loin à celle du *Glyfer*. Et on peut dire que la peinture à 30% de calamine, est la formule la plus proche de *Glyfer* donc la plus résistante à la corrosion.

IV.7 Conclusion

Différentes méthodes de préparation, de contrôle et de mesure des composants rentrant dans la préparation des peintures antirouilles ont été effectuées, à savoir : la prise d'huile, l'opacité, la finesse, l'extrait sec etc..... Ces mesures ont été réalisées au niveau du laboratoire central de l'Entreprise Nationale Algérienne des Peintures (ENAP) et le Laboratoire d'Analyses Industrielles et Génie des Matériaux LAIGM de l'université 08 mai 1945 de Guelma.

Différentes formulations de peinture, la première de type Glyfer fabriquée par l'ENAP et les trois autres à base de Minerai Rouge et Calamine Noir proposées par nos soins ont réalisées. Ensuite ces peintures sont appliqués sur des supports, et ces derniers sont soumis à un milieu corrosif ; sont ensuite étudiées par la méthode électrochimique (Voltamétrie).

Les résultats obtenus montrent que parmi les trois formulations, la formule II composée de 30% de calamine et 70% de minerai est celle qui présente les meilleurs caractéristiques d'une peinture antirouille.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Notre travail de mémoire de Master avait pour but la formulation de nouvelles peintures antirouille. Cette étude a été effectuée au niveau de l'unité de peinture *l'ENAP* de Souk-Ahras et au laboratoire de recherche LAIGM de l'université de 08 mai 1945 de Guelma.

La préparation de cette peinture est réalisée à base de calamine et de minerai rouge à différentes quantités (en pourcentage). Différents contrôles des matières rentrant dans la fabrication de ces peintures ont été effectués, à savoir la prise d'huile et la finesse.

Dans le présent travail trois nouvelles formulations de peinture ont été préparées. Ces formulations sont composées à différents pourcentage de calamine noire et de minerai rouge : 100% calamine, 30% calamine et 70% minerai, et 40% calamine et 60% minerai.

Différentes caractérisations de ces peintures ont été entreprises telles que la viscosité, la densité, l'extrait sec et le test électrochimique.

Les résultats obtenus des mesures et caractérisations sur les différents échantillons de peintures, montrent que :

Les valeurs de la viscosité « Coupes Ford » pour les formules I et II sont dans les normes. Et en ce qui concerne les valeurs de la densité, elles sont aussi dans les normes.

- Les résultats de la valeur de l'extrait sec sont également conformés aux normes.
- D'après les tests de corrosion, évalués par l'observation macroscopique, et après trente (30) jours d'immersion dans la solution saline. On perçoit que les échantillons, présentent des petites bulles ou des gonflements sur la surface de l'acier revêtu ; sauf pour l'échantillon de référence *GLYFER* et où quand même on remarque une piqure de corrosion.
- Les résultats de l'étude par la méthode électrochimique (Voltamétrie), montrent que le potentiel de corrosion de la formule 40C est le plus grand, le potentiel de la formule de 100C est le plus faible par contre le potentiel de la formule 30C est le plus proche de celle de la peinture de la référence (*Glyfer*). Par contre, en ce qui concerne le courant les trois formules ont un courant loin à celle du *Glyfer*. Et on peut dire que la peinture à 30% de calamine, est la formule la plus proche de *Glyfer* donc la plus résistante à la corrosion.
- Les résultats obtenus de la nouvelle peinture formulation II, présente des caractéristiques intéressantes, et peuvent être utilisées comme peinture anticorrosion.
- Des futurs travaux peuvent être menés afin d'approfondir et de mieux tester ce genre de peintures.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] BOUDIEB.NAIMA, évaluation de performances des peintures par des techniques électrochimiques, mémoire de magister, université M'hamed Bouguerra Boumerdes, 2008.
- [2] A.CH.BOYKRA, nouvelle formulation d'une peinture hydrodiluable, thèse, université 08 mai Guelma 2013.
- [3] SAILOUDI FAYSSAL, formulation des émulsions de peinture, université 08 mai Guelma 2012,
- [4] Guide de choix des éco-matériaux « les peintures », septembre, 2008.
- [5] E.N.A.P, chimie générale des résines et émulsions, manuel industriel, 2003.
- [6] M.RAHIM B.BOUCHEB, H, KHACHINE, formulation d'une peinture glylac 2000 super à base d'une émulsion, thèse, Guelma, 2007.
- [7] Peinture en phase aqueuse (ou peinture à l'eau), composition, risques toxicologies, mesures de prévention, aide-mémoire technique.
- [8] FARDANACHE HADRIA, étude de la micro encapsulation et caractérisation d'une peinture, thèse, université 08 mai 1945, Guelma ,2011.
- [9] S.PLATEL, R.GILLARD, technologie de la peinture, paris, 1983.
- [10] <https://peinture.ooreka.fr/comprendre/peinture-antirouille,18/5/2019>.
- [11] Dr. H. BESABRA corrosion et protection des métaux .coure, université de JUEL, 2016.
- [12] M.HAYAT, « amélioration de la résistance à la corrosion électrochimique des aciers par utilisation des inhibiteurs» thèse, Université Mohamed Khider-Biskra,2017.
- [13] M.Lebeini, F.Bentiss, H.Vezin, M.Lagrene.corrosion Science.48 (2006)1279.
- [14] S.NARIMEN:« Etude physicochimique de l'inhibiteur de la corrosion d'un acier au carbone en milieu acide sulfurique» Mémoire de master, Université de Bejaia, 2016.
- [15] Article Bulletin Technique Décembre 1969
- [16] F. Chiter «Etude théorique et expérimental de l'effet d'inhibition de la corrosion d'un acier au carbone par les dérivées de base de Schiffer milieu acide chlorhydrique » Mémoire de magister en chimie, Université de Sétif 2012/2013

Références bibliographiques

[17] Christian FIAUD, inhibiteur de corrosion technique de l'ingénieur, traitement de la corrosion et vieillissement, cor 1005.P.1.14.

[18] F.DAHIA, Z.KAHINA, « Etude de l'inhibiteur de la corrosion de l'acier au carbone en milieu H_2SO_4 » Mémoire de master, Université de Kasdi Merbah-Ouargla, 2011.

[19] J.LIONEL « Etude de la corrosion uniforme d'aciers non alliés et inoxydables utilisation conjointe de l'émission acoustique et des techniques électrochimiques », Thèse, Université de Lyon, INSA, 2004.

[20] <https://apprentimaths.files.wordpress.com/2019/05/>

