

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE MINISTERE DE  
L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE SAAD DAHLEB DE BLIDA

FACULTE DE TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT DE GENIE MECANIQUE



**Projet de fin d'études**

Pour l'obtention de Master en Génie Mécanique

Option : Matériaux et Traitement des Surfaces

***Elaboration d'une poudre à base d'alliage de  
zinc comme renfort d'une peinture organique***

Proposé et dirigé

Mr. Pr. BACHA

NacerDilmi

Etudié par :

GHEZAL.abdelwahab

KASSOUS .Djamel Eddine

Année universitaire 2016/2017

# *Remerciements*

*Premièrement, nous remercions **ALLAH** le tout puissant d'avoir accordé la volonté et le courage pour réaliser notre travail de PFE.*

*Nous remercions nos familles, à qui revient le mérite d'avoir éduqué, encouragé et soutenu sans faille durant ces années.*

*Nous tenons à remercier notre promoteur Pr. N-E BACHA d'avoir bien voulu nous proposer le sujet et ensuite encadré notre travail en nous apportons l'orientation et l'aide nécessaire.*

*Aussi bien nous remercions Mr. NacerDilmi pour son encouragement et son assistance dans les manipulations au laboratoire.*

*On n'oublie pas de remercier les enseignants du département génie mécanique, en particulier ceux de la spécialité science des matériaux, pour avoir offert un agréable cadre de formation.*

*Nous souhaiterions également remercier tous mes collègues de la promotion MTS 2017, pour leur encouragement à accomplir ce travail.*

*Enfin, nos remerciements vont à tous ceux qui d'une manière ou d'une autre ont contribué à l'accomplissement de ce travail.*

*Kassous Djamel Eddine*

*GhezalAbelwaheb*

# *Dédicace*

*Nous dédions ce travail :*

*A nos parents et a tous les membres de nos familles pour leurs patiences, leurs encouragements tout au long de nos études*

*A tous nos amis*

*Sans oublier nos promoteur P.N-E Bacha*

*A toute la promotion MTS 2017*



## **Résumé**

La protection passive des installations métalliques contre la corrosion est assurée par les revêtements (organiques ou métalliques) et les peintures. Ces derniers limitent le flux des éléments agressifs en créant une barrière physique. La plupart des revêtements ne sont pas parfaits et par conséquent le contact métal/milieu corrosif est inévitable. L'efficacité des peintures anticorrosion est dépendante des caractéristiques intrinsèques du film organique (effet barrière), de son adhésion (interface métal/peinture). Dans notre travail on a élaboré une poudre de zinc et alliage Al/Zn à l'aide d'un montage réalisé au laboratoire LTSM au niveau du département mécanique USDB. Par la suite, on a utilisé la poudre comme charge dans une peinture primaire afin d'étudier son comportement à la résistance à la corrosion dans un environnement marin.

## **Abstract**

The passive protection of metal installations against corrosion is ensured by coatings (organic or metallic) and paints. The latter limit the flow of aggressive elements by creating a physical barrier. Most coatings are not perfect and therefore metal / corrosive media contact is inevitable. The effectiveness of anticorrosion paints depends on the intrinsic characteristics of the organic film (barrier effect), its adhesion (metal / paint interface). In our work, a powder of zinc and Al / Zn alloy was prepared using a LTSM assembly at the USDB mechanical department, whereupon the powder was used as filler in a primary paint, Study its behavior in a marine environment.

## Table des matières

1.1 Le zinc .....	3
1.2 Applications .....	4
1.3 Les alliages de zinc .....	5
1.3.1 Les alliages de zinc utilisés dans la protection cathodique .....	5
1.3.2 Les alliages Zn-Fe, Zn-Ni, Zn-Co et Zn-Mn .....	6
1.3.3 Les alliages Zn-Al .....	7
1.3.4 Les alliages Zn-Al55% .....	7
1.3.5 Les alliages à faible teneur en aluminium .....	8
• Les alliages Zamak .....	8
• Les alliages Kayem .....	9
• Les alliages Galfan .....	9
1.4. Elaboration des poudres .....	10
1.4.1 L'atomisation .....	11
1.4.2. Condensation .....	11
1.4.3. Elaboration par voie mécanique .....	11
1.5. Concassage et broyage .....	11
1.6 Forme des particules .....	12
2.1 Phénomènes de dégradation du zinc .....	14
2.2 Corrosion du zinc .....	14
2.1.1 Revêtements de zinc sur acier .....	17
2.1.2 Electrozingage .....	17
a. Procédé d'électrozingage .....	17
b. Applications .....	18
2.1.3. Galvanisation à chaud .....	18
a. Caractérisation du revêtement obtenu .....	18
2.1.4 Dépôts physiques par PVD .....	19
2.1.5. Comparaison des différents procédés .....	20
2.2 Les revêtements organiques .....	20
2.2.1 Les bitumes .....	21
2.2.2 Les revêtements polymériques .....	21
2.2.3 Les peintures .....	21
2.2.3.1 Définition .....	21

2.3	Système de protection par les peintures .....	22
a.	Couche de primaire .....	22
b.	Couches intermédiaires .....	23
c.	Couche de finition .....	23
2.4	Principaux Constituants des peintures.....	23
a.	Le liant .....	24
b.	Les solvants.....	24
c.	Les pigments .....	24
Pigments organiques.....	25	
Pigments fonctionnels.....	25	
d.	Les charges.....	26
e.	Les additifs .....	26
2.5	Durabilité des peintures.....	26
2.6	Les étapes de formation d'un film de peinture.....	27
3.1.	Introduction .....	29
3.2.	Substrat.....	29
3.3.	Découpage des échantillons .....	29
3.4.	Caractéristiques générales des poudres utilisées.....	30
3.5.	Préparation des poudres .....	31
3.6	Broyage des lames minces .....	33
3.6.1	Présentation du broyeur .....	33
3.6.2.	Nettoyage des jarres et des billes .....	33
3.6.3	Pesée les billes .....	34
3.7	Préparations des surfaces .....	34
3.8.	Les essais.....	35
3.8.1.	L'essai de Brouillard salin .....	35
-	Rayure du matériel .....	37
3.9	L'essai de perte de poids .....	38
3.9.1	Essai perte de masse.....	38
3.10	L'analyse métallographique .....	39
3.10.1	Préparation micrographique de l'échantillon.....	39
Découpage :	.....	39
L'enrobage.....	39	

Le polissage .....	40
Le polissage grossier .....	40
Le polissage de finition.....	40
3.10.2 Analyse microscopique.....	41
4-1 Introduction.....	43
4-2 Préparations des poudres.....	43
4.3 Broyage des paillettes.....	46
4.4 Opération de tamisage .....	49
4-5 Préparations des revêtements .....	50
4.6 Analyse par microscope optique(MO) .....	51
4.7 Résultats des essais.....	52
4.7.1 Essai perte de masse.....	52
4.7.2 L'essai de Brouillard salin .....	53
Conclusion générale.....	56
Recherche bibliographique.....	58

# LISTE DES TABLEAUX

## Tableaux du chapitre 1

Tableau 1-1 : Propriétés physiques du zinc.....	1
Tableau 1-2 : Composition en éléments d'alliage utilisés.....	5
Tableau 1-3 : Principaux alliages de zinc utilisés en protection cathodique.....	5
Tableau 1-4 : Teneur en pourcentage des éléments d'alliages Zn-Al 55%.....	8
Tableau 1-5 : La teneur en pourcentage massique des éléments d'alliages Zamak.....	9
Tableau 1-6 : La teneur en pourcentage massique des éléments d'alliages Kayem.....	9
Tableau 1-7 : Teneur en pourcentage des éléments d'alliage Galfan selon la fiche ASTM B750 - 09 Standard Spécification pour GALFAN (Zinc-5 % Aluminum-Mischmetal).....	10

## Tableaux du chapitre 2

Tableau 2-1 : Récapitulatif des caractéristiques des différents procédés de dépôts du zinc.....	20
---	----

## Tableaux du chapitre 3

Tableau 3.1 : Les propriétés générales d'aluminium.....	30
Tableau 3.2 : Les propriétés générales de zinc.....	30
Tableau 3.3 : nomenclature des éléments du dispositif.....	32

## Tableaux du chapitre 4

Tableau 4.1 : la distribution de poudre d'alliage Zn-15%Al.....	48
Tableau 4.2 : la distribution de la poudre de zinc.....	48
Tableau 4.3 : masse de revêtement avant et après le teste.....	52



# LISTE DES FIGURES

## Figures du chapitre 1

Figure 1.1 Les différents domaines d'applications de zinc dans l'industrie.....	4
Figure 1.2 Performances anticorrosion des alliages Zn-X au brouillard salin en fonction de la température.....	6
Figure 1.3 Microstructure d'un revêtement de type Zn-Al55% .....	7
Figure 1.4 (a) Diagramme binaire du système Zn-Al dans la zone riche en zinc calculé par Massalski TB [59], (b) microstructure d'un revêtement de type Zn-Al5%.....	8
Figure 1.5 Méthodes de productions des poudres métalliques.....	12
Figure 1.6 Un point de vue de l'action dans un broyeur à jarre.....	12

## Figures du chapitre 2

Figure 2.1 Diagramme potentiel en fonction du pH du système zinc-eau à 25°.....	16
Figure 2.2 Représentation d'une unité de galvanisation à chaud de tôles d'acier.....	18
Figure 2.3 Système de protection par les peintures.....	22
Figure 2.4 Mécanismes de dégradation des films de peinture.....	27
Figure 2.5 Représentation schématique des différentes étapes de formation d'une peinture.....	28

## Figures du chapitre 3

Figure 3.1 Guillotine.....	29
Figure 3.2 représentation schématique du dispositif.....	31
Figure 3.3 Broyeur Retsch PM400.....	33
Figure 3.4 Grenailleuse.....	34
Figure 3.5 Enceinte d'essais à brouillard salin.....	35
Figure 3.6 Numérotation et support des échantillons.....	37
Figure 3.7 Rayures des plaques.....	38
Figure 3.8 Balance de précision.....	39
Figure 3.9 Tronçonneuse à disque diamanté.....	39
Figure 3.10 Enrobeuse.....	40

Figure 3.11 Polisseuse aux papiers abrasifs.....	41
Figure 3.12 Polisseuse de finition.....	41
Figure 3.13 Microscope optique utilisé pour l'analyse métallographique.....	42

### **Figures du chapitre 4**

Figure 4.1 : paillettes non optimales.....	44
Figure 4.2 : les lames minces de la réalisation de notre produit.....	45
Figure 4.3: La poudre broyée pendant 5 h avec paramètre 8min de marche et 2 min de repos.....	46
Figure 4.4 : Les poudres broyées pendant 3 h avec paramètre 3 min de marche et 2 min de repos....	47
Figure 4.5 : Figure Micrographie des particules de poudre après broyage.....	47
Figure 4.6 : les défèrent taille des poudre obtenu.....	48
Figure 4.7 : les défèrent type des poudre de zinc obtenir après le tamisage.....	49
Figure 4.8 : quelque Eprouvent pour le test de perte de masse.....	50
Figure 4.9 : Eprouvettes pour le test de brouillard salin.....	50
Figure 4.10 : microstructure d'un revêtement (Zn+ peinture) [a], et alliage (Zn-15%Al +peinture) [b], sur un acier.....	51
Figure 4.11 : les échantillons de brouillard salin avant les essais.....	53
Figure 4.12 : les échantillons de brouillard salin après les essais.....	55

## Introduction générale

L'industrie technologique est aujourd'hui axée sur la recherche de nouveaux matériaux aux propriétés microstructurales homogènes et élaborés par des techniques moins coûteuses et performantes. Ainsi, une connaissance détaillée de la microstructure est une étape très importante dans la conception de matériaux. Le zinc et les alliages de zinc représentent une importante catégorie de matériaux due à leur haute valeur technologique et leur large application spécialement dans le domaine marin, automobile et l'industrie ménagère. Pour cela, plusieurs alliages de zinc et les types de revêtements de zinc (Zn-Al) sont employés.

Le phénomène de la corrosion reste toujours un problème d'actualité car les pertes enregistrées sont considérables en termes de matériel et d'argent. Ceci s'explique par l'utilisation à grande échelle des alliages et matériaux métalliques malgré l'intégration de nouveaux matériaux tels-que les composites. Du point de vue économique, la corrosion pose un problème très important, le remplacement du matériel corrodé constitue pour l'industrie une charge financière très élevée à laquelle il faut ajouter le manque à gagner correspondant à l'arrêt des installations nécessaires pour effectuer les réparations.

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.).

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 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.

Dans ce mémoire, l'étude de coulée des alliages métalliques et étude leurs propriétés sont présentées en deux parties.

La première partie met à la disposition du lecteur les éléments bibliographique qui comprennent deux chapitres :

Un premier chapitre traite des alliages métalliques à base de zinc et les méthodes de production des poudres de zinc ou de métaux en général.

Le deuxième chapitre montre le phénomène de corrosion de zinc et méthodes de protection.

La deuxième partie concerne l'approche expérimentale de notre étude et comprend deux chapitres :

Le troisième chapitre pour lequel nous présenterons les matériaux utilisés, et aussi tous les techniques d'observations métallographiques, et d'essais électrochimique.

Le quatrième chapitre englobe les résultats obtenus avec les interprétations.

On termine ce travail par une conclusion générale où nous reprenons les points essentiels de notre étude.

# Chapitre 1 : Les alliages métalliques à base de zinc

## 1.1 Le zinc

Le zinc est un métal gris bleuâtre qui est toujours bivalent. C'est un conducteur relativement pauvre d'électricité et de chaleur. Il cristallise dans le système hexagonal compact avec les paramètres de maille suivante :  $a=2.664 \text{ \AA}$  et  $c= 4.947 \text{ \AA}$ . Les propriétés physiques du zinc sont indiquées dans le tableau 1 [1].

Le zinc est un métal largement utilisé pour ses propriétés intrinsèques intéressantes telles que sa durabilité, sa malléabilité, sa faible température de fusion ( $419,5^\circ\text{C}$ ) ou encore son faible potentiel d'oxydoréduction. Cette dernière caractéristique détermine d'ailleurs l'utilisation de près de la moitié de la production mondiale du zinc, celui-ci étant principalement employé dans la protection galvanique cathodique des aciers comme anode sacrificielle [2–3]. Il est généralement déposé en couche de plusieurs dizaines de microns sur l'acier, par électrodéposition ou par immersion dans du zinc en fusion. Une autre application importante du zinc ou des alliages de zinc concerne le domaine du bâtiment. Sa grande durabilité en fait un métal de choix pour une utilisation en environnement extérieur. Aussi, depuis le 19<sup>ième</sup> siècle, on l'utilise fréquemment pour la réalisation de toitures et pour l'évacuation des eaux pluviales. Plus récemment, l'utilisation du zinc s'est largement étendue à l'habillage des façades, grâce notamment au développement de nouveaux états de surface du métal qui donnent un aspect « pré-patiné » ou encore une gamme de nouvelles teintes légèrement colorées [4]. Le tableau 1-1 résumé les propriétés physiques du zinc.

Tableau 1-1 : Propriétés physiques du zinc [5]

Numéro atomique	30
Masse molaire	65,38 (4) g.mol <sup>-1</sup>
Masse volumique	7,14 g.cm <sup>-3</sup>
Point de fusion	419,5 ° C
Point d'ébullition	907 ° C (sous 1 atm)
Enthalpie de fusion	7,32 kJ.mol <sup>-1</sup>
Capacité thermique spécifique (à 25°C)	25,470 J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
Commande magnétique	Diamagnétique

## 1.2 Applications

La mise en œuvre économique du zinc ainsi que son aspect esthétique, en font un métal apprécié dans de nombreuses applications (Figure 1-1). Son faible coût de revient permet de concurrencer les alliages d'aluminium et même souvent les matières plastiques.

Les applications citées ci-dessous sont pour la plupart liées à la protection anticorrosion apportée par le zinc. Cela s'explique par deux phénomènes : les caractéristiques des produits de corrosion de zinc et la protection sacrificielle apportée par le zinc aux substrats ferreux.

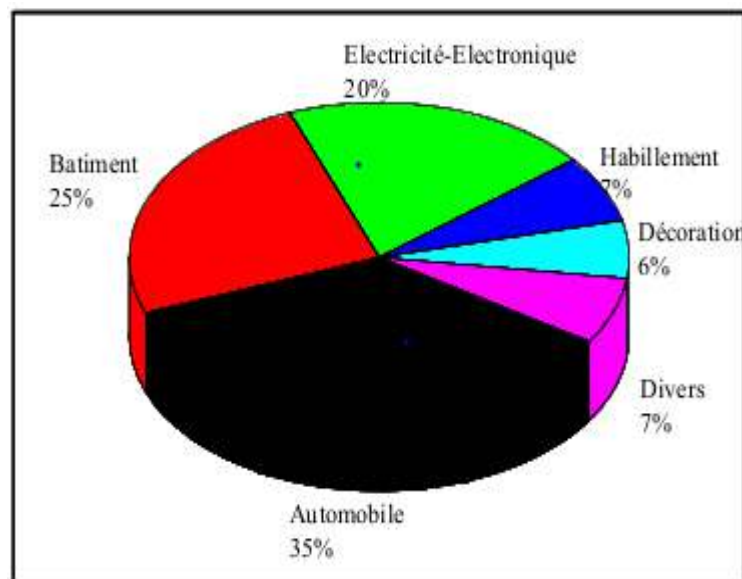


Figure 1-1 : Les différents domaines d'applications de zinc dans l'industrie [5].

Pour les applications dans le domaine du bâtiment, le zinc est utilisé sous forme de feuilles de fine épaisseur (1mm). La faible épaisseur des plaques facilite le façonnage du métal afin qu'il s'adapte à toutes sortes de géométries. Cependant, le zinc pur présente quelques défauts, comme son coefficient de dilatation thermique ou sa grande sensibilité au fluage : une déformation plastique du zinc entre les chevrons peut d'ailleurs être remarquée sur d'anciennes gouttières. Dans ce cas, c'est le poids du métal qui entraîne sa déformation plastique. C'est pourquoi, le zinc utilisé dans le bâtiment est faiblement allié à d'autres éléments, tels que le titane, le cuivre ou l'aluminium, dont les teneurs sont indiquées dans le Tableau 1.2. Ces éléments d'alliages permettent d'améliorer certaines caractéristiques mécaniques du zinc. A titre d'exemple, le cuivre permet d'accroître la dureté et la résistance mécanique, le titane diminue fortement le fluage [6] et l'aluminium, en très faible

concentration, permet d'augmenter la résistance à la rupture et l'aptitude au moulage. Ces éléments d'alliages sont introduits dans le zinc en fusion lors de l'élaboration du métal.

Tableau 1.2 : Composition en éléments d'alliage utilisés [6].

Elément	Titane	Cuivre	Aluminium
%massique min	0,06%	0,08%	–
%massique max	0,20%	1,00%	0,015%

### 1.3 Les alliages de zinc

Le zinc de pureté commerciale est utilisé par exemple depuis 1824 pour la protection sacrificielle des coques de navires. Non allié, il permet d'assurer une bonne protection cathodique des structures en acier. Cependant, la mise au point d'alliages permet d'envisager d'améliorer la mise en œuvre, la coulabilité, les performances mécaniques et tribologiques, les traitements de surfaces ultérieurs.

#### 1.3.1 Les alliages de zinc utilisés dans la protection cathodique

Le tableau 1-3 recense les principaux alliages Zn-X utilisés dans la protection cathodique et leurs domaines d'application.

Tableau 1-3: Principaux alliages de zinc utilisés en protection cathodique [7]

<i>Alliages</i>	<i>Procédés</i>	<i>Application</i>
<i>Zn-Fe, Zn-Ni, Zn-Co, Zn-Mn</i>	<i>électrodéposition</i>	<i>Carrosserie, visserie</i>
<i>Zn-Al</i>	<i>galvanisation à chaud</i>	<i>Toitures, matériaux pour le bâtiment Poteaux, ponts, barrières de sécurité, outillage, fours, appareils ménagers, robinetterie, carrosserie</i>
	<i>coulée sous pression</i>	
<i>Zn-Cu</i>	<i>laminage</i>	<i>Toitures, bardages</i>



D'autre part, afin d'améliorer la résistance à l'usure des revêtements de zinc, des matériaux composites électrodéposés sont maintenant développés. On peut citer par exemple Zn-SiO<sub>2</sub> [9] ou Zn-Co-Cr-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [10].

### 1.3.2 Les alliages Zn-Fe, Zn-Ni, Zn-Co et Zn-Mn

Ces alliages sont développés sous l'impulsion du secteur automobile qui cherche à :

- Élaborer des revêtements présentant une résistance à la corrosion comparable, voire supérieure, à celle de leur homologue en zinc pur ;
- Réaliser de bonnes finitions (phosphatation, cosmétique) à des fins d'applications spécifiques.

Les alliages Zn-Ni ont généralement des teneurs en nickel comprises entre 7 et 15%. Plus la teneur en nickel est élevée, plus la vitesse de corrosion du revêtement diminue. Cependant, la protection galvanique devient moins efficace et le matériau peut souffrir de corrosion localisée sous forme de piqûres.

Concernant les alliages Zn-Fe et Zn-Co, l'addition de moins de 1% d'élément d'alliage dans la matrice de zinc assure la meilleure tenue à la corrosion (Figure 1-2).

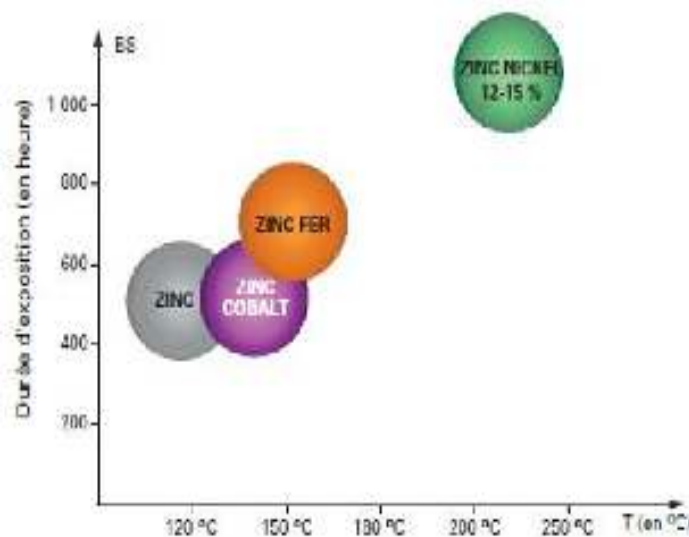


Figure 1-2: Performances anticorrosion des alliages Zn-X au brouillard salin en fonction de la température. [8]

Les alliages Zn-Mn (teneur en Mn comprise entre 12 et 15%) présentent des performances de résistance à la corrosion bien supérieure à celles du zinc non allié et même meilleures que celles des autres alliages mentionnés en particulier en atmosphère marine. La vitesse de

corrosion est fortement diminuée tout en maintenant une protection galvanique très efficace. Ceci est dû à la formation de dioxyde de manganèse amorphe et d'un oxychlorure de manganèse très protecteurs.

### 1.3.3 Les alliages Zn-Al

Il existe 2 types de compositions d'alliages Zn-Al utilisées industriellement pour la protection cathodique : Zn-Al5% et Zn-Al55%. Les alliages à faible teneur en aluminium offrent une meilleure coulabilité et de meilleures propriétés mécaniques que le zinc non allié, en plus d'une meilleure résistance à la corrosion. Les alliages à haute teneur en aluminium offrent eux une résistance à la corrosion exceptionnelle dans bon nombre d'environnements, en particulier à haute température.

### 1.3.4 Les alliages Zn-Al55%

Les alliages de types Galvalume sont utilisés pour revêtir des tôles d'acier par traitement au défilé dans un bain en fusion. La composition des alliages est donnée dans le tableau 1-4 et la microstructure du revêtement est schématisée dans la micrographie illustrée par la figure 1-3.

Tableau 1-4 : Teneur en pourcentage des éléments d'alliages Zn-Al 55%

<i>Elément</i>	<i>Zn</i>	<i>Al</i>	<i>Si</i>
<i>Teneur(%mass)</i>	43	55	1.5

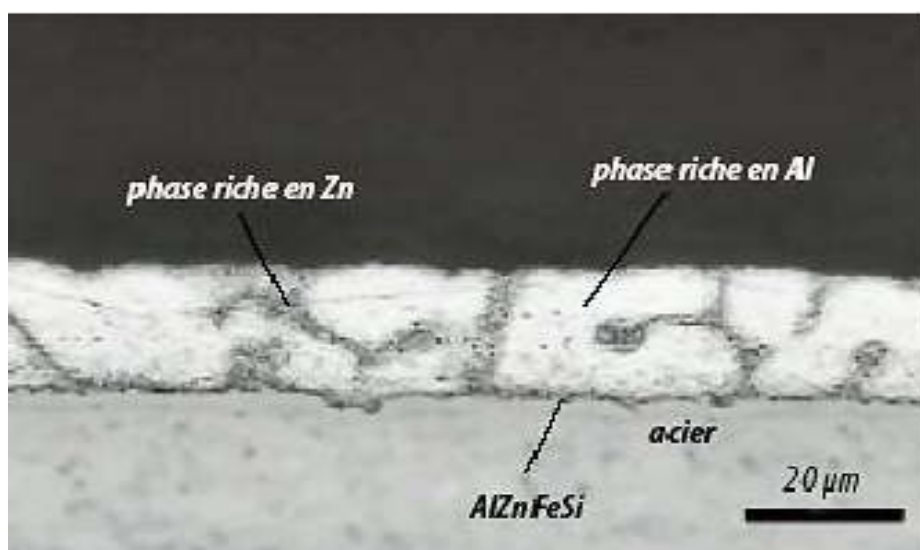


Figure 1-3 : Microstructure d'un revêtement de type Zn-Al55% [8]

Outre les applications classiques des aciers galvanisés, les alliages à forte teneur en aluminium sont utilisés pour des panneaux solaires, des fours, des appareils électroménagers.

### 1.3.5 Les alliages à faible teneur en aluminium

Ces alliages peuvent être soit coulés sous pression ou moulés (pour des teneurs en aluminium entre 3.5 et 4.5% : Zamak, Kayem), soit utilisés comme revêtements dans des bains de galvanisation (Galfan). La figure 1-4 représente un zoom sur le diagramme binaire du système Zn-Al dans la zone riche en zinc et une photographie d'un revêtement de type Zn-Al15%.

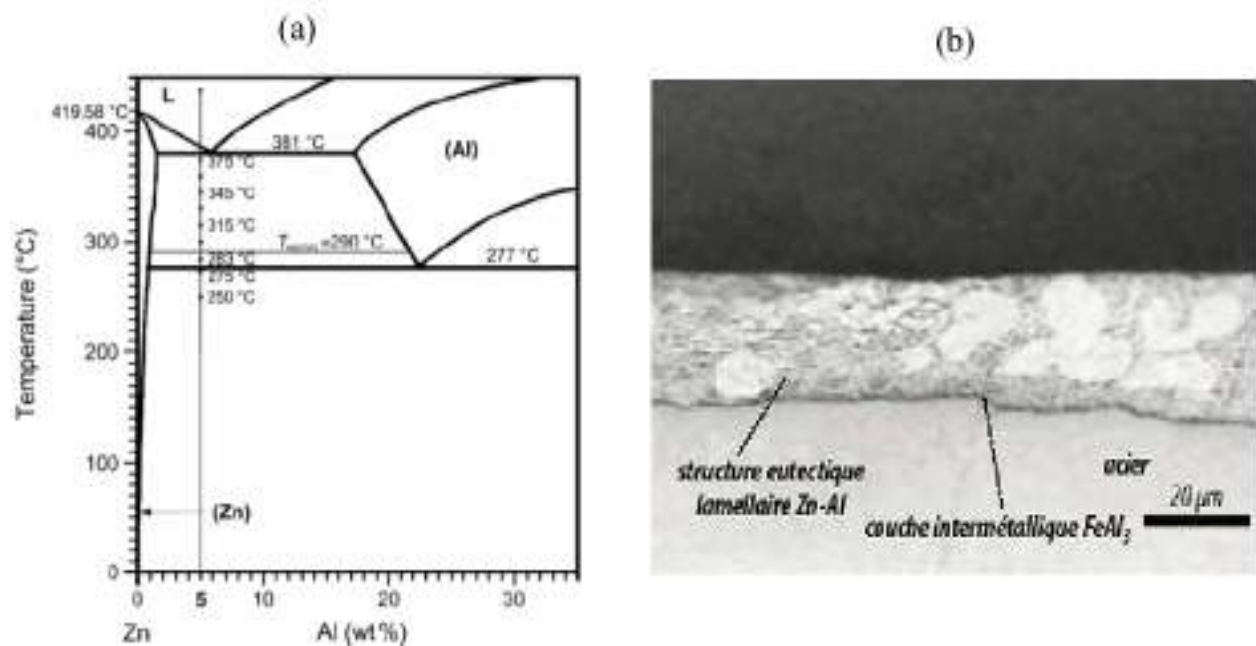


Figure 1-4: (a) Diagramme binaire du système Zn-Al dans la zone riche en zinc calculé par Massalski TB [12], (b) microstructure d'un revêtement de type Zn-Al15%. [8].

#### • Les alliages Zamak

La composition des alliages Zamak est présentée dans le tableau 1- 5. La précision dimensionnelle des pièces coulées en zamak est exceptionnelle et peut s'appliquer à des parois d'une grande finesse. Les qualités spécifiques des alliages zamak sont, notamment, une excellente coulabilité (formes complexes, faibles épaisseurs), des températures de fusion peu élevées (394°C), caractéristiques mécaniques élevées, aptitude à la décoration, cadences de production élevées, l'absence de fissuration à chaud et une bonne répartition des porosités due au retrait lors de la solidification. Ces alliages sont les plus utilisés en raison de leur très bonne résistance à la corrosion.

Tableau 1- 5 : La teneur en pourcentage massique des éléments d'alliages Zamak. [8]

Éléments	Al	Cu	Mg
Zamak (Zamak)	0,05 à 0,1	0,2 à 0,25	0,05 à 0,08

• **Les alliages Kayem**

Le tableau 1-6 regroupe les différents teneurs en pourcentage des éléments d'alliage Kayem.

Tableau 1-6 : La teneur en pourcentage massique des éléments d'alliages Kayem.

Éléments	Al	Cu	Mg
Kayem (Kayem)	1,0 à 4,0	2,75 à 3,25	0,05 à 0,08

Les alliages Kayem sont utilisés pour une fabrication économique, par moulage au sable, des outillages de presse (outils de découpe, moules de soufflage ou de thermoformage des matières plastiques).

D'autres alliages, appelés ZL peuvent être coulés en coquille ou sous pression, ce qui leur confère un bon état de surface (apprécié en décoration) et des caractéristiques mécaniques élevées convenant bien à la réalisation de prototypes, de préséries et de pièces susceptibles de recevoir un traitement thermique.[8]

• **Les alliages Galfan**

Le Galfan est une tôle d'acier revêtue sur les deux faces par défilement en continu dans un bain en fusion composé de 95% de zinc, de 5% d'aluminium et de quelques ppm (part par million) de terres rares en alliage (UNS Z 38510).

La bonne adhérence du Galfan provient de l'absence de phase intermétallique fragile à l'interface acier/revêtement. L'excellente souplesse résulte d'une structure type eutectique du revêtement (Figure 1-4). La composition de l'alliage est spécifiée dans le tableau 1-7.

Tableau 1-7 : Teneur en pourcentage des éléments d'alliage Galfan selon la fiche ASTM B750 - 09 Standard Spécification pour GALFAN (Zinc-5 % Aluminum-Mischmetal). [8]

<i>Elément</i>	<i>Al</i>	<i>Ce+La, total</i>	<i>Fe, max</i>	<i>Si, max</i>	<i>Pb, max</i>	<i>Cd, max</i>	<i>Sn, max</i>	<i>Autres, Chacun, max</i>	<i>Autres, Chacun, max</i>	<i>Zn</i>
<i>Teneur (%mass),</i>	<i>4.2-6.2</i>	<i>0.03-0.1</i>	<i>0.075</i>	<i>0.015</i>	<i>0.005</i>	<i>0.005</i>	<i>0.002</i>	<i>0.02</i>	<i>0.04</i>	<i>Reste</i>

La résistance à la corrosion du Galfan non peint est au moins double de celle du galvanisé classique, à poids de revêtement égal et cela même après emboutissement ou déformation sévère. Le Galfan assure une excellente protection cathodique, due à la présence de lanthanides dans la couche de corrosion. Les résultats de tests de corrosion accélérée en exposition atmosphérique en bord de mer (type brouillard salin) ou test SO<sub>2</sub> (atmosphère à 93-94% d'humidité relative contenant 10 ppm de SO<sub>2</sub> à 35°C) sont confirmés en atmosphère naturelle : la perte de poids de revêtement est très faible par rapport à l'acier galvanisé.

L'utilisation du zinc est généralement centrée sur la protection anti-corrosion vu ses faibles performances dans d'autres domaines, en effet il est employé pour la protection cathodique sous forme d'anodes sacrificielle, de bain fusion ou communément appelé galvanisation, ou sous forme de poudre à projeté ou comme additif dans des peintures primaires. Dans notre projet nous allons développer une poudre de zinc et étudier ces performances anti-corrosion, à cet effet nous entamerons une petite recherche sur les méthodes de production des poudres de zinc ou de métaux en général.

#### **1.4. Elaboration des poudres**

La taille des particules, leur forme, leur pureté, leur état de surface sont de paramètres très importants pour la réussite des opérations de formage et de frittage ultérieures. En pratique, il existe trois méthodes de fabrication des poudres : mécanique, physique et chimique. Chacune de ces méthodes a une influence sur la taille des grains solides, leur répartition, leur forme, leur composition chimique, leur microstructure et le coût des poudres obtenues ... etc.

Il existe différentes méthodes disponibles pour la production de poudres, selon le type et la nature du métal. Certains des processus importants sont les suivants :

#### **1.4.1 L'atomisation**

Dans cette méthode, comme indiqué dans la figure 1-8, le métal fondu est forcé à travers un petit orifice et est désintégré par un jet d'air comprimé, jet de gaz inerte ou d'eau. Les petites particules se solidifient par la suite au contact de la paroi de l'enceinte. Elles sont généralement de forme sphérique. L'atomisation est utilisée principalement pour les métaux à bas point de fusion comme par exemple les poudres de laiton, le bronze, le zinc, l'étain, le plomb et l'aluminium.

#### **1.4.2. Condensation**

Dans cette méthode, les métaux sont sublimés pour produire des vapeurs du métal et ensuite condensés pour obtenir des poudres métalliques, Ce processus est appliqué aux métaux volatils comme le zinc, le magnésium et le cadmium [9].

#### **1.4.3. Elaboration par voie mécanique**

Du point de vue mécanique, les techniques couramment utilisées sont celles du broyage et la mécanosynthèse. Le broyage est une technique basée sur la fragmentation des particules par choc. Il permet l'obtention des poudres de morphologies variées et de tailles pouvant atteindre des dizaines de microns. Des broyeurs dotés d'une enceinte fermée contenant des éléments broyant (billes ou galets), animés d'un mouvement rotatif ou vibratoire permette la fracturation des poudres par choc.

### **1.5. Concassage et broyage**

Ces méthodes sont utilisées pour les matériaux fragiles. Concasseurs à mâchoires, broyeurs d'emboutissage, broyeurs à boulets sont utilisés pour décomposer les métaux par écrasement et par l'impact.

Dans les premiers stades de préparation de poudre les concasseurs giratoires figure 1-8 (b) sont utilisés pour écraser les métaux fragiles. Pour les poudres fines, les particules métalliques sont fracturées par l'impact. Un broyeur à billes figure 1-8 (c) est un conteneur en forme baril horizontal il contient une certaine quantité de billes qui culbutent librement. Quand le

réceptier tourne, il écrase et abruse les particules de poudre qui sont introduites dans le réceptier. [10]

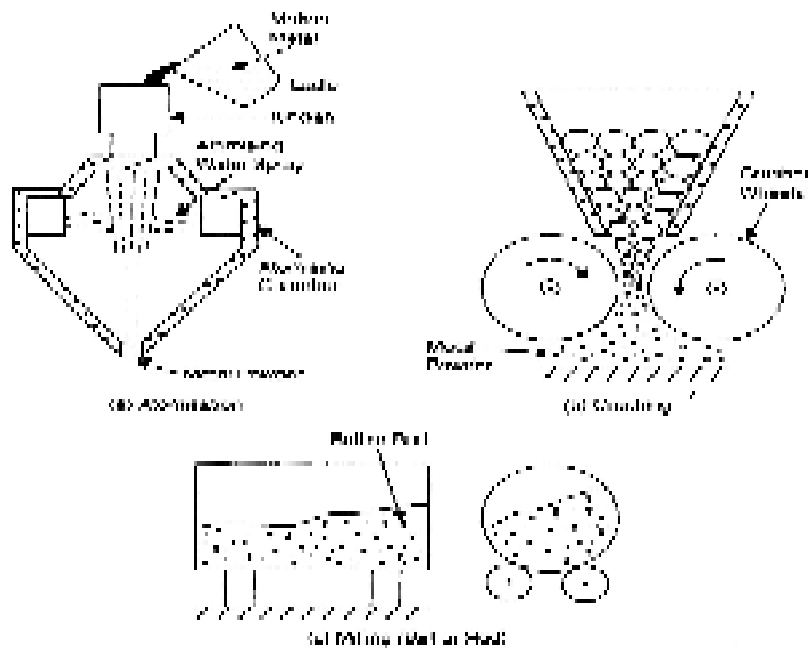


Figure.1.5 : Méthodes de productions des poudres métalliques. [10]

## 1.6 Forme des particules

La forme d'une particule est un paramètre important qui peut influencer sur le compactage, l'écoulement et la compressibilité d'une poudre. La forme des particules fournit des informations sur l'historique technologique. En raison de la difficulté à quantifier la forme des particules, des descripteurs qualitatifs sont utilisés. La figure 1-9 donne une collection de formes de particules et montre les descripteurs qualitatifs appropriés. Le descripteur le plus simple est le ratio de forme. Le rapport de forme est défini comme la dimension de particule maximale divisé par la dimension de particule minimale. Pour une sphère, le ratio de forme est l'unité. Tandis que pour une particule de type ligamentaire une valeur de près de 3 à 5 plus probable [11]

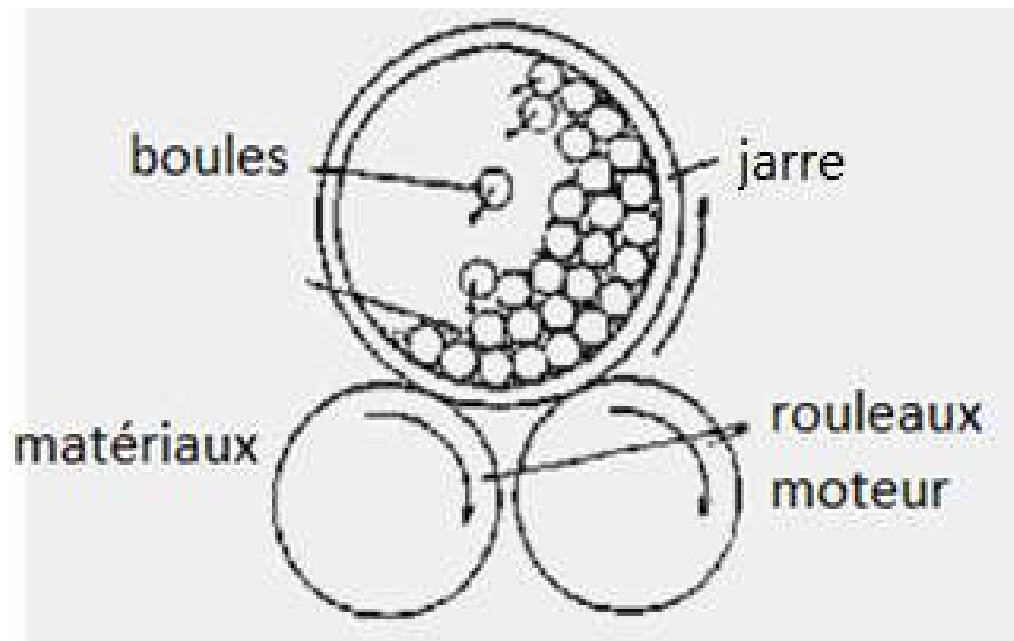


Figure1.6 : Un point de vue de l'action dans un broyeur à jarre [11]



Chapitre 2 :  
corrosion et méthodes  
de protection

## 2.1 Phénomènes de dégradation du zinc

Le phénomène de corrosion provoque des pertes économiques considérables. On estime en effet que 20 % de la production mondiale d'acier est perdue sous forme de rouille chaque année [12-13].

La dégradation des aciers en milieu marin est l'objet d'études depuis de nombreuses années [13-14]. Ces dégradations, se manifestant sous plusieurs formes de corrosion, engendrent l'endommagement des équipements, des bateaux et sous-marins ainsi que des gazoducs et oléoducs qui traversent des zones désertiques. Ces structures sont habituellement protégées cathodique. Comparé à d'autres métaux ayant un faible potentiel électrochimique tel l'aluminium ou le magnésium, le zinc a l'avantage d'être actif dans de nombreux milieux et d'avoir une relative faible vitesse de dissolution, ce qui en fait un matériau de choix pour la protection des structures en acier.

La protection cathodique ou sacrificielle par le zinc est réalisée soit :

- En disposant régulièrement sur les installations industrielles de grande envergure des pièces massives en zinc tels les oléoducs ou pipelines,
- En réalisant un revêtement de zinc d'environ 10 à 150  $\mu\text{m}$  sur les pièces selon la technologie de déposition utilisée.

## 2.2 Corrosion du zinc

La corrosion obéit aux principes de la thermodynamique et de la cinétique électrochimique. L'approche thermodynamique prévoit la possibilité ou non de la réaction de corrosion, tandis que l'approche cinétique permet d'évaluer les vitesses des deux réactions élémentaires et par conséquent la vitesse globale de la corrosion. La réaction d'oxydation se produit soit par dissolution du matériau dans le milieu, soit par la formation d'oxydes, d'hydroxydes ou d'autres composés oxydés. Ils sont adhérents ou non aux surfaces corrodées.

Dans la majorité des cas, le zinc et ses alliages ne doivent leur longévité qu'à la formation en surface d'une couche d'oxyde (couche passive) qui joue un rôle de barrière entre le milieu oxydant et la surface du matériau, réduisant ainsi la vitesse d'oxydation à une valeur

négligeable et permettant de stabiliser l'épaisseur de la couche d'oxyde, sur une échelle de temps comparable à la durée de vie du matériau.

Les différents processus électrochimiques jouent un rôle important pour la production et l'application du zinc et ses alliages. Pourbaix[15] a montré, à partir des données thermodynamiques, que le comportement d'un métal dans un système simplifié tel que l'eau à 25°C peut être prévu à l'aide du tracé des diagrammes potentiel-pH. Dans le cas du zinc, le diagramme potentiel-pH du système zinc-H<sub>2</sub>O à 25°C fait apparaître trois domaines selon la figure 2:

- Un domaine de corrosion : en solution acide ou en présence d'agents oxydants, (même faiblement oxydants), le diagramme prévoit la dissolution du zinc avec la formation d'ions zinciques Zn<sup>2+</sup>. Il faut cependant ajouter que la cinétique de corrosion du zinc très pur est lente à cause de la très forte surtension de la réduction de l'eau en hydrogène sur ce métal. En solution alcaline, le zinc s'oxyde sous forme d'ions zincates HZnO<sup>2-</sup>, ou bizincates ZnO<sup>2-</sup><sub>2</sub>.
- Un domaine de passivité : la corrosion du zinc permet la précipitation d'oxydes et /ou d'hydroxydes sur un étroit domaine de passivation (entre pH=8.5 et pH=10.5). La formation d'oxydes ou d'hydroxydes à la surface du métal ralentit le processus de corrosion.
- Un domaine d'immunité où la forme la plus stable est le zinc à l'état métallique.

De par son faible potentiel d'oxydoréduction, le zinc réagit facilement avec son environnement [16]. On remarque ainsi, sur le diagramme de Pourbaix (Figure 2-1), que d'un point de vue thermodynamique, le zinc à l'état métallique ne peut coexister avec l'eau.

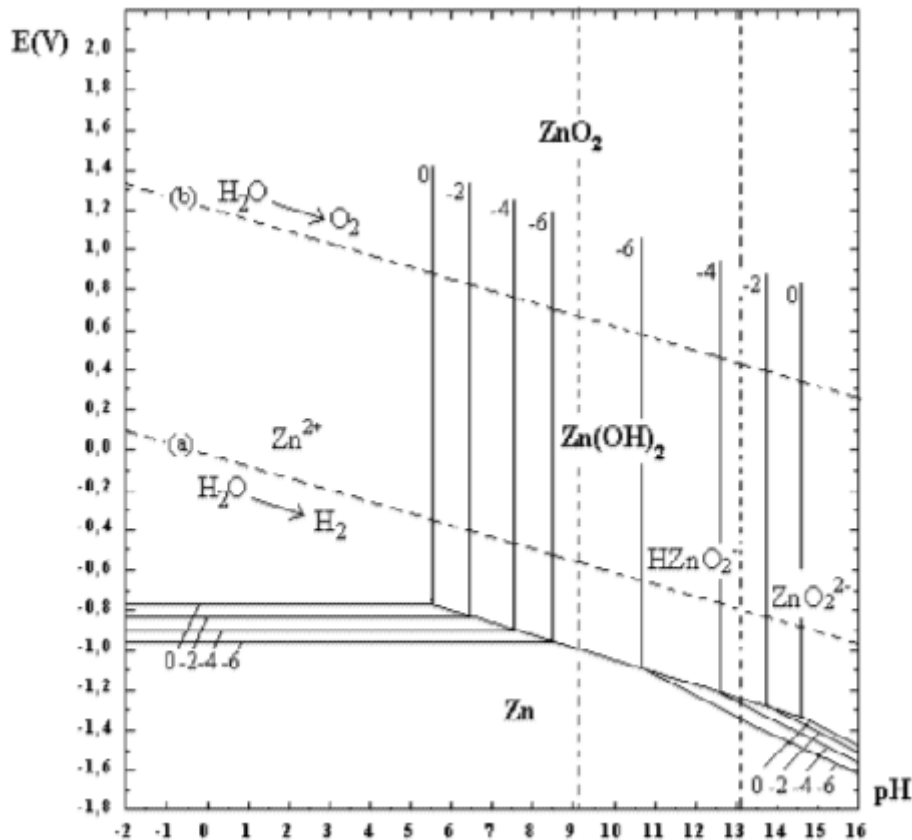


Figure 2-1 : Diagramme potentiel en fonction du pH du système zinc-eau à 25°C [17].

Il réagit rapidement avec l'oxygène pour donner une fine couche de produits d'oxydation (oxyde/hydroxyde de zinc) à la surface du métal. En milieu aéré, cette fine couche évolue rapidement, et réagit avec le dioxyde de carbone pour donner de l'hydroxycarbonate de zinc  $Zn_4CO_3(OH)_6 \cdot 6H_2O$  et de l'hydrozincite  $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$  [17]. Ces deux composés constituent une couche protectrice passivante et insoluble capable de limiter la dégradation du zinc. Cette couche, appelée généralement « patine » est responsable de la couleur grise caractéristique des toitures en zinc. Cependant, cette couche est sensible aux polluants contenus dans l'atmosphère : les principaux sont les chlorures que l'on retrouve principalement proches des zones maritimes ou les sulfates présents en grandes concentrations près des zones fortement industrialisées [18–19]. En effet, en présence de  $SO_2$ , la couche de carbonate de zinc est complètement convertie en hydroxysulfate de zinc  $Zn_4SO_4(OH)_6 \cdot 4H_2O$  [18,20], tandis qu'en présence de chlorures, de l'hydroxychlorure de zinc ou simonkolleite  $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot 2H_2O$  est formé [18, 24,21–19]. L'obtention de ces produits de corrosion est déterminée par la concentration en polluants, mais aussi par l'humidité relative de l'atmosphère ainsi que par la température, comme le montrent les essais d'expositions

naturelles dans des zones tropicales [22]. L'incorporation de ces polluants dans les produits de corrosion élimine le caractère passivant de la couche et contribue à l'augmentation de l'oxydation du substrat. Un complexe à base d'oxydes et d'hydroxydes de zinc est majoritairement formé. Celui-ci est non-adhérent et non-protecteur ; on parle alors de « rouille blanche ». La formation de rouille blanche entraîne la dégradation rapide du métal, et peut, dans certains cas particulièrement agressifs, engendrer la dissolution complète du zinc.

### **2.1.1 Revêtements de zinc sur acier**

En raison de son caractère plus réducteur que le fer, le zinc est très souvent utilisé pour la protection anticorrosion des aciers doux ou faiblement alliés. Cette protection prend la forme d'un revêtement de zinc d'épaisseur variable (de quelques micromètres à une centaine de micromètres) selon le secteur industriel concerné et le procédé d'élaboration retenu.

### **2.1.2 Electrozingage**

#### **a. Procédé d'électrozingage**

L'électrozingage consiste à déposer un revêtement de zinc d'une épaisseur de l'ordre de 10  $\mu\text{m}$  par réduction électrochimique d'un sel de zinc (II) en solution aqueuse. On distingue les bains acides ( $\text{pH} < 5,5$ ) et les bains alcalins ( $\text{pH} = 13$ ) où l'on réduit respectivement les ions  $\text{Zn}^{2+}$  ou  $\text{ZnO}_2$

2-. Outre l'électrolyte, ce traitement nécessite un procédé d'élaboration dont le choix dépend essentiellement de la géométrie de la pièce à traiter [23]. Les procédés les plus couramment utilisés sont les suivants :

- traitement en vrac («au tonneau») pour des petites pièces,
- traitement unitaire («à l'attache» ou «au bain mort») pour des pièces de plus grandes dimensions,
- traitement en continu («au défilé») pour les tôles, tubes ou fils.

Le procédé comporte plusieurs étapes incluant la préparation de la surface de la tôle (dégraissage et décapage), le dépôt de zinc métallique sur le substrat, et une étape de finition avec une conversion de la surface de la tôle. Les propriétés structurales du revêtement électrolytique dépendent essentiellement de la densité de courant imposée et de la composition de l'électrolytique.



- une phase (FeZn<sub>13</sub>) pouvant atteindre 50 % de l'épaisseur du revêtement,
- la phase hexagonale (Zn).

La présence d'aluminium dans le bain (0,1 à 0,2 %) inhibe la croissance des composés intermétalliques Fe-Zn par formation d'une barrière de Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub> contenant 10 à 15 % de Zn en solution solide. Les alliages Fe-Zn ont une dureté plus élevée que l'acier de base. Lors du procédé, des contraintes internes voire des fissures peuvent apparaître dans les couches d'alliage déposées.

#### 2.1.4 Dépôts physiques par PVD

Plus récemment, un procédé de dépôt sous vide par PVD (Physical Vapor Deposition) a été développé par Arcelor Mittal, permettant la réalisation de revêtements de métaux purs mais aussi (et surtout) d'alliages sur aciers.

La technique PVD apporte des bienfaits car à l'échelle industrielle, elle répond aux exigences environnementales par suppression des bains chimiques et par optimisation de l'épaisseur du revêtement [26-27]. Par ailleurs, en comparaison des procédés usuels, cette technique facilite le contrôle de la composition du revêtement [26,28]. De cette manière, on acquiert de nouveaux revêtements plus résistants à la corrosion ainsi que de nouvelles fonctionnalités. Ce procédé de dépôt nécessite un vide poussé de l'ordre 10<sup>-5</sup> à 10<sup>-9</sup> mbar. Avant dépôt, une préparation de la surface est indispensable pour enlever les oxydes et impuretés de surface afin d'avoir une meilleure adhérence. On emploie différentes techniques telles que le bombardement d'ions sous vide [29], la décharge par effet corona [30], le décapage par un pulvérisateur à magnétron [31] ou le décapage par décharges lumineuses [31]. Une autre solution consiste à réaliser une conversion des contaminants pour former une couche interfaciale permettant d'améliorer l'adhérence du revêtement et la formation d'une couche barrière améliorant la résistance à la corrosion [32].

La microstructure de ces dépôts dépend des techniques utilisées, de la température du substrat, de la pression du gaz [33]. En règle générale, on distingue deux morphologies différentes :

- une forme colonnaire [33-34], la porosité de ces revêtements affectant relativement peu ses propriétés d'anticorrosion [35];
- une forme fibreuse, plus dense, plus uniforme et présentant une meilleure adhérence [37, 36,37].

En terme d'anticorrosion, la technique PVD ne garantit pas de meilleurs résultats que les techniques conventionnelles [38]. Ainsi en brouillard salin, un revêtement de zinc électrozingué de référence (8 micromètres d'épaisseur) présente un meilleur comportement qu'un revêtement de même épaisseur obtenu par PVD. Cependant, dans les mêmes conditions, on observe une amélioration du comportement en corrosion pour un revêtement PVD de Zn-Mn [38].

### 2.1.5. Comparaison des différents procédés

Les caractéristiques des différents procédés de dépôts de zinc décrits précédemment sont reportées dans le Tableau 2-1.

12

Tableau 2-1 : Récapitulatif des caractéristiques des différents procédés de dépôts de zinc.

	<b>Electrozingage</b>	<b>Galvanisation à chaud</b>	<b>PVD</b>
<b>Vitesse de dépôt</b>	0,1 à 1 $\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$	10 $\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$	0,01 à 0,1 $\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$
<b>Epaisseurs courantes</b>	1 à quelques dizaines de $\mu\text{m}$	Quelques dizaines de $\mu\text{m}$	Quelques $\mu\text{m}$
<b>Adhérence du dépôt</b>	Bonne	Très bonne	Bonne
<b>Type de dépôt</b>	Zn essentiellement	Zn et Zn allié	Zn et Zn allié
<b>Traitement des rejets</b>	Physico-chimique	Recyclage du bain	Aucun rejet
<b>Protection anticorrosion</b>	Bonne	Très bonne	Très bonne
<b>Coût</b>	Faible	Elevé	Très élevé

## 2.2 Les revêtements organiques

Les revêtements organiques forment une barrière plus ou moins imperméable entre le matériau et le milieu. Ils se divisent en trois familles :



- Les bitumes,
- Les revêtements polymériques,
- Les peintures et les vernis.

### **2.2.1 Les bitumes**

Ils sont utilisés pour protéger des structures enterrées en acier. Le bitume contient différents hydrocarbures appartenant aux résidus de la distillation du pétrole, en raison de leur point d'ébullition relativement élevé. L'épaisseur des revêtements en bitume peut atteindre 5mm. Leur plasticité réduit considérablement les risques d'endommagement mécanique.

### **2.2.2 Les revêtements polymériques**

Il existe une grande variété de revêtements polymériques pour la protection des métaux contre la corrosion : les thermoplastiques, les caoutchoucs et les thermodurcissables. L'épaisseur des revêtements polymériques est en général de l'ordre de 100 à 500  $\mu\text{m}$  mais elle varie selon les cas. L'efficacité de la protection des revêtements polymériques dépend de leur résistance chimique intrinsèque dans le milieu et l'absence de défauts. [39]

### **2.2.3 Les peintures**

Les peintures sont appliquées sur un large éventail de surfaces dans le monde entier et assurent 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. Sur l'ensemble des peintures, celles en solvants sont les plus utilisées. Près de la moitié des peintures employées en milieu industriel fait partie de cette catégorie.

#### **2.2.3.1 Définition**

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. [40,41]

Dans sa conception, la peinture est un matériau composite particulier puisqu'elle comporte généralement, dans sa composition de nombreux éléments, qui confèrent au produit des propriétés physico-chimiques spécifiques. Les peintures en phase solvant contiennent des solvants organiques indispensables pour la mise en solution (ou en dispersion) des liants qui



Les primaires destinés au traitement des surfaces métalliques sont habituellement formulés pour inhiber la corrosion.

Il y a deux types de base de primaires :

Des primaires pigmentés avec des éléments métalliques anodiques à l'acier. Lorsque le revêtement est endommagé et que le substrat en acier est exposé, le pigment se comporte comme une anode sacrificielle et ceci jusqu' à son épuisement. Les primaires à base de zinc (40 à 80 % de zinc) sont les plus utilisés.

Des primaires ayant une bonne adhérence et des propriétés de résistance chimique élevées et dont le genre type est l'époxy à deux composantes. L'adhérence nécessaire est obtenue seulement sur une surface complètement nettoyée. Ces primaires peuvent contenir des pigments inhibiteurs de corrosion. Le phosphate de zinc est largement répandu dans des formulations modernes de primaires.

### **b. Couches intermédiaires**

Ce sont des couches d'étanchéité qui protègent le primaire contre un accès d'eau, d'oxygène et d'ions. Elles sont placées entre la couche du primaire et la couche de finition. Les couches intermédiaires sont appliquées pour donner une épaisseur finale au film du système. Certaines couches minces dites d'accrochage sont parfois nécessaires quand les différentes couches d'un système ne sont pas compatibles. Plusieurs couches garantissent l'absence de défauts. Il faut noter que ces couches doivent rester compatibles avec la couche de finition.

### **c. Couche de finition**

C'est la dernière couche d'un système de peinture, tout en complétant l'étanchéité, elle joue plusieurs rôles : forte résistance aux chocs mécaniques, thermiques, abrasions, attaques chimiques ou physique (hydrocarbures, solvants), aspect décoratif. [42,44]

## **2.4 Principaux Constituants des peintures**

Un revêtement comporte en général, différents éléments qui, outre un rôle protecteur, sont susceptibles de remplir des fonctions adaptées.

### **a. Le liant**

Il forme un réseau tridimensionnel et constitue l'élément majeur de la peinture par son rôle filmogène. Il est responsable de l'accrochage de la peinture sur son support métallique ou polymère. Le liant polymère est dissout dans un mélange de solvants afin, de favoriser d'une part, la dispersion des pigments et des charges et d'autre part, de donner au mélange la viscosité nécessaire à l'application de la peinture. Les caractéristiques physico-chimiques du liant conditionnent les propriétés mécaniques (dureté, souplesse, adhérence, résistance à l'usure) et les propriétés chimiques.

### **b. Les solvants**

Le solvant est un véhicule de la peinture, qui permet sa fabrication et son utilisation est d'obtenir la viscosité adéquate pour une application correcte et aisée. Les solvants sont des produits chimiques organiques liquides et volatils qui sont incorporés au moment de la fabrication de la peinture. Ce sont des composés qui servent à solubiliser le liant polymère pour s'étaler sur le support. Pour cela, ces solvants doivent être compatibles avec les chaînes polymères. Ils sont éliminés du film de peinture par évaporation pendant le séchage. Ils sont choisis de manière à ce que l'évaporation soit progressive afin que le réseau de la peinture puisse s'organiser. Ils sont également choisis selon des critères économiques, d'hygiène et de sécurité. Dans l'industrie des peintures, les solvants sont presque exclusivement utilisés sous forme de mélange.

Il est possible de regrouper les nombreux solvants utilisés dans les peintures en cinq familles distinctes : les hydrocarbures, les alcools, les éthers de glycol, les esters et les cétones. [40, 46]

### **c. Les pigments**

Les pigments sont des poudres finement broyées insolubles dans le milieu de suspension (liant polymère et solvant) qui apportent au revêtement sa couleur, son pouvoir isolant, son pouvoir couvrant. Ces pigments peuvent être de nature minérale ou organique. Ils sont utilisés pour apporter la résistance aux rayons ultraviolets et la résistance à la corrosion.

-Pigments minéraux

Habituellement regroupés par couleur, les pigments minéraux sont classés par ordre d'importance d'utilisation décroissante dans le tableau I annexe .Ces pigments sont utilisés pour tous les types de peinture.

### **Pigments organiques**

Il existe plusieurs centaines de formules chimiques différentes pour les pigments organiques (regroupés sous plusieurs milliers de marques commerciales): [40]

- Les dérivés de phtalocyanine : bleu et vert,
- Les dérivés azoïques (dérivés de benzidine, toluidine, dinitraniline), leurs couleurs varient du jaune au rouge,
- Les dérivés d'anthraquinone : ils peuvent être jaunes, orangés, rouges, violets, bleus ou marron,
- Les pigments de quinacridone : violet, rouge,
- Les pigments de dioxazine : violet, rouge,
- Le noir de carbone.

### **Pigments fonctionnels**

Ces pigments apportent au film des caractéristiques différentes d'opacité et de couleur telle que l'anticorrosion, la conductivité...

-Le phosphate de zinc dans l'anticorrosion

Les pigments de zinc sont actuellement les plus utilisés dans les peintures anticorrosives. Les isothermes d'absorption de deux principaux phosphates de zinc (dihydraté et tétrahydraté) dans des atmosphères stabilisées respectivement à 92, 81 et 32 % d'humidité relative indique que : le phosphate de zinc dihydraté n'est stable que dans une atmosphère à 32 % d'humidité relative ; mais dans le cas du phosphate de zinc tétrahydraté, nous obtenons un palier aboutissant à  $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 3.75H_2O$ . Ceci donne la forme stable du phosphate de zinc.

Le phosphate de zinc tétrahydraté est appliqué plus largement en peinture anticorrosion, son action protectrice consiste en la phosphatation de substrat métallique et également la formation des complexes avec les composantes de la résine avec lesquelles peuvent réagir les produits de la corrosion, pour donner une fine couche qui adhère fortement au substrat. La

résistance à la corrosion du phosphate de zinc est plus grande quand il est mélangé à d'autres matériaux tels que des borates ou des molybdates. [47,48]

#### **d. Les charges**

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

#### **e. Les additifs**

Les additifs sont des substances ajoutées en faible quantité qui jouent des rôles divers pour développer certaines qualités propres et améliorer soit les conditions de fabrication et/ ou de conservation et/ ou d'application, soit certaines propriétés spécifiques. Ce sont, par exemple, les agents de mouillage et de dispersion des charges et des pigments, les agents anti-sédimentation, les agents anti-peux, les fluidifiants, les épaississants, qui jouent un rôle dans la formation du film de peinture en tant que catalyseur en apportant une tenue supplémentaire à certaines agressions. [40,41]

La combinaison entre l'ensemble de ces produits permet d'élaborer un revêtement susceptible d'apporter la protection convenable pour une utilisation spécifique.

## **2.5 Durabilité des peintures**

La corrosion des métaux peints apparaît généralement lorsque le film de peinture se dégrade. Plusieurs mécanismes peuvent contribuer à la perte des propriétés protectrices des peintures

Le vieillissement de la peinture, la formation de cloques, les défauts d'application ou les endommagements mécaniques. Le vieillissement des peintures (figure 2.4. (a)) est dû aux effets physiques et chimiques du milieu.

La formation de cloques (figure 2.4. (b)) peut avoir différentes origines. Le plus souvent, elle est liée à un phénomène osmotique. En effet, le film fonctionne comme une membrane semi-perméable, laissant passer l'eau mais pas les composants ioniques. En présence de l'eau de

condensation, les contaminants ioniques situés à l'interface métal–film engendrent une pression osmotique. Il en résulte un flux d'eau à travers le film, de l'extérieur vers l'intérieur, provoquant la formation d'une cloque et sa croissance. A un certain stade, la cloque se rompt et le métal de base se trouve en contact direct avec le milieu.

Bon nombre de dégâts de corrosion observés sur les surfaces peintes proviennent de défauts d'application (porosité) ou d'endommagements mécaniques (rayures). Ces défaillances du film provoquent des piles de corrosion entre les endroits protégés et ceux non protégés. La figure 2.4 (c) représente schématiquement un cas similaire : le décollement cathodique d'une peinture lors de la corrosion atmosphérique de l'acier. [49]

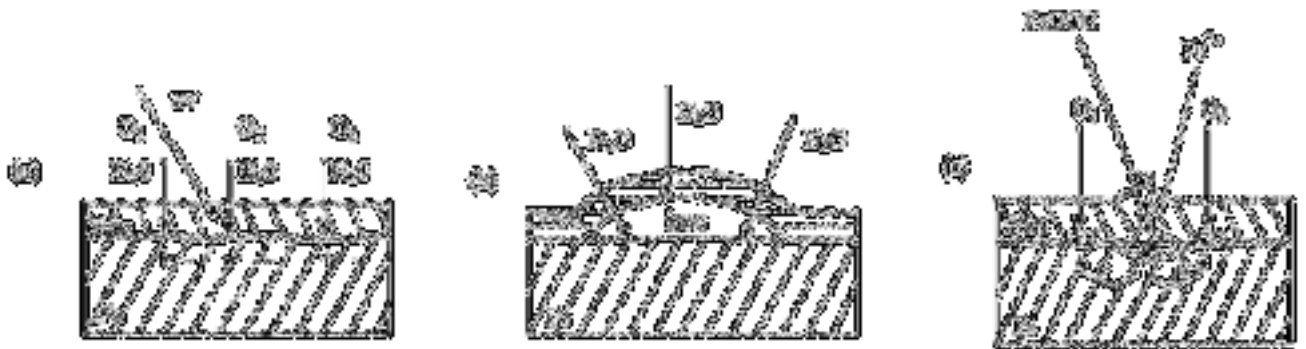


Figure 2-4. Mécanismes de dégradation des films de peinture [49]

## 2.6 Les étapes de formation d'un film de peinture

Les peintures présentent un mode de séchage en plusieurs étapes. Le processus final de coalescence peut durer, à température ambiante, de quelques semaines à plusieurs mois (figure 2.7). [50]

- Concentration des particules : L'évaporation de solvant concentre les particules de polymère.
- Formation du film : L'arrangement des particules est modifié et le volume libre est diminué.
- Processus de coalescence : Cette étape peut durer longtemps (une semaine à plusieurs mois).

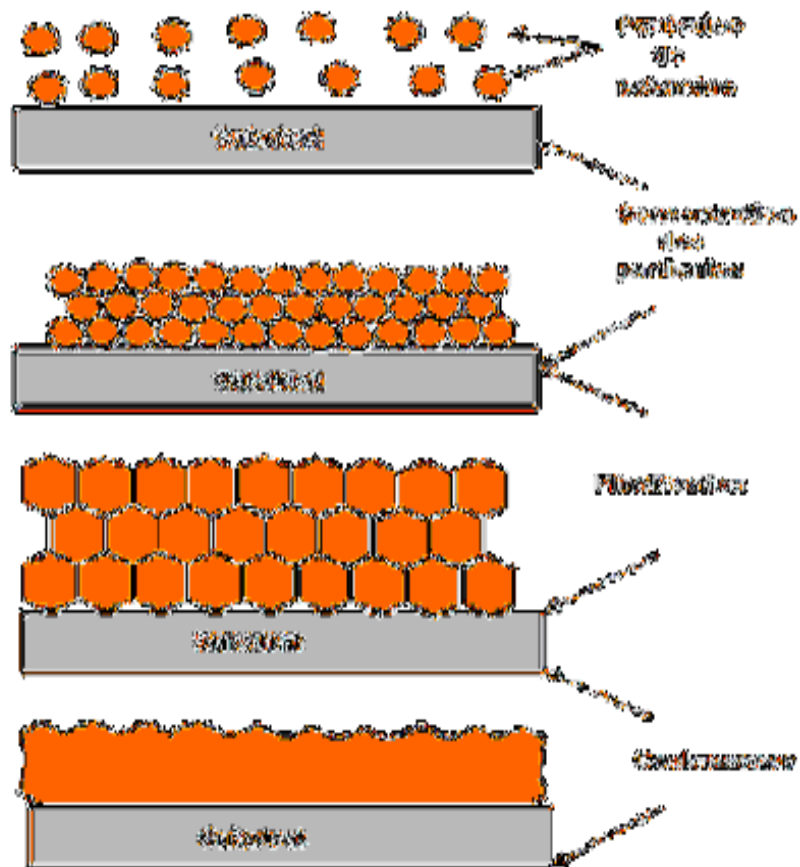


Figure 2-5.Représentation schématique des différentes étapes de formation d'une peinture

[50]



Chapitre 3 :  
procédure  
expérimentale

### **3.1. Introduction**

Ce chapitre est consacré à la partie expérimentale de notre travail. Les étapes de sa réalisation sont détaillées telles que le découpage des échantillons, la préparation de leur surface ainsi que la technique de réalisation des revêtements par projection.

Le premier objectif de notre étude est d'obtenir un revêtement organique déposé sur les tôles revêtues qui combine une bonne résistance à la corrosion et offrant à la fois des propriétés esthétiques et fonctionnelles.

Le second objectif est de tester ces échantillons par des méthodes accélérées. Les méthodes retenues sont :

- La méthode de Brouillard salin.
- L'essai de perte de poids.

### **3.2. Substrat**

Les échantillons utilisés sont des plaques de forme rectangulaire ou carré, d'un acier ordinaire à faible pourcentage de carbone. Cet acier est disponible au niveau de l'atelier de soudage sous forme de tôle de 4 mm et 2 mm d'épaisseur qui est très pratique pour réaliser nos revêtements.

### **3.3. Découpage des échantillons**

Des échantillons sous forme de plaquette de dimensions de (7cm x 15cm) et de (2 cm x 3 cm) ont été découpés à l'aide d'une guillotine. Le découpage est réalisé dans l'atelier de soudage du département de mécanique. La figure 3.1 montre la photo de la machine.



Figure 3.1 : Guillotine

### 3.4. Caractéristiques générales des poudres utilisées

Les tableaux 3.1 et 3.2 donnent, respectivement les propriétés générales de l'aluminium et du zinc

Tableau 3.1. Les propriétés générales d'aluminium.

	<b>Aluminium</b>	<b>Propriétés atomiques</b>	
Classe	métallique	Masse atomique	26,981 [μm]
Groupe	13	Rayon atomique	125 ppm
Période	3	Structure cristalline	C. F. C.
Couleur	blanc lustre métallique	Configuration électronique	[Ne] 3s <sup>2</sup> 3p <sup>1</sup>
Densité	2,7 [g/ml]	<b>Propriétés physiques</b>	
Conductivité thermique	237 W / (mK)	État ordinaire	Solide
		Température de fusion	660,32 °C
		Énergie de vaporisation	294 kJ/mol

Tableau 3.2. Les propriétés générales de zinc.

Zinc	
Classe : métaux de transition	propriété atomique
Groupe : 12	masse volumique 65[kg/cm <sup>3</sup> ]
Période : 4	rayon atomique 135ppm
Couleur : gris-bleuté	structure cristalline hexagonal
Densité : 7.1 [g/ml]	propriété physique
conductivité thermique 116 w / ( mk)	état ordinaire solide
	température de fusion 419 °C
	énergie de vaporisation 115.3KJ.mol

### 3.5. Préparation des poudres

La poudre de zinc a été réalisée au niveau du Laboratoire LTSM, nous avons réalisé un montage qui consiste à couler notre alliage (Zn/Al) sur un tambour tournant sur axe d'acier.

Au premier temps, nous avons obtenu des petites lames minces pour qu'obtient de la poudre par le procédé de broyage.

Notre montage est constitué d'un moteur avec variateur de vitesse. Ce dernier entraîne un arbre en acier qui est solidaire à un tambour en laiton. Les toutes repose sur un châssis en bois. Sur le haut du tambour en laiton est ajusté un creuset récepteur d'alliage liquide. Le creuset est pourvu d'un orifice de un millimètre pour laisser passer le métal liquide au travers et se déverser sur le tambour en laiton. La distance entre le creuset et le tambour est de 20mm. La figure 3-2 montre schématiquement le montage expérimental réalisé.

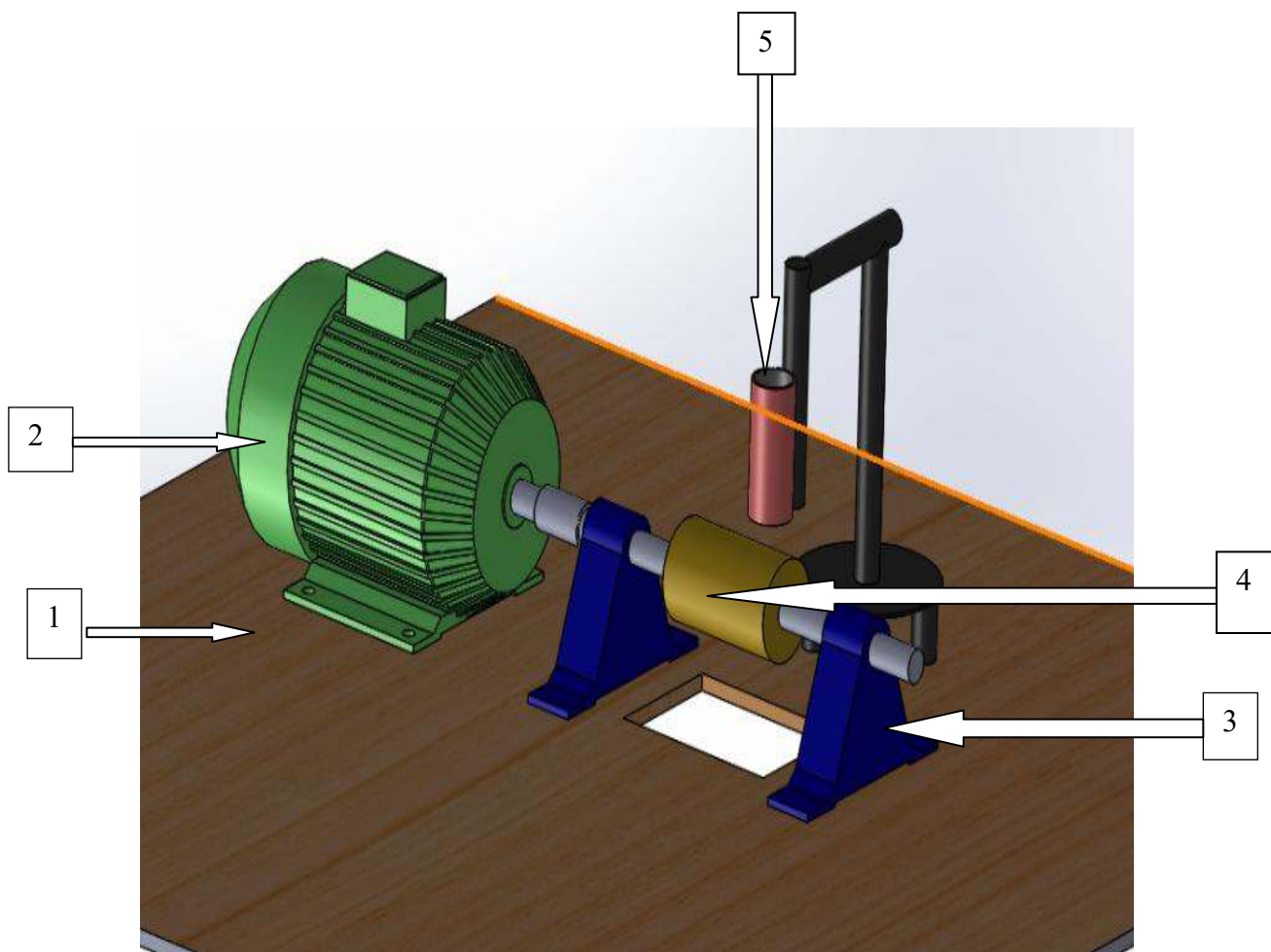


Figure3.2 : représentation schématique du dispositif.

Tableau 3.3 : nomenclature des éléments du dispositif

Nomenclature des pièces	Élément / pièces	Matériaux
1	La base	bois
2	Moteur électrique	/
3	palier	Acier
4	Tambour	laiton
5	creuset	acier

## 3.6 Broyage des lames minces

### 3.6.1 Présentation du broyeur

L'équipement utilisé pour le broyage des lames minces est un broyeur planétaire à haute énergie de type "Retsch PM 400". La figure 3.3 montre une photo de l'équipement qui se trouve dans le laboratoire de Traitement de Surface & Matériaux, département de mécanique. Dans ce broyeur, la vitesse de rotation du plateau et la vitesse de rotation des jarres, peuvent être réglées indépendamment l'une de l'autre, ce qui permet d'obtenir le type d'impact billes-jarres voulu.

Les jarres et les billes utilisées sont en carbure de tungstène.



Figure 3.3. Broyeur Retsch PM400

### 3.6.2. Nettoyage des jarres et des billes

L'opération consiste à remplir au trois quart les jarres d'une bouille constituée d'eau et de sable fini. A cette bouille, on introduit les billes en WC. Le broyeur est démarré, une action d'érosion s'ensuit. L'action érosive légère sur les billes est les parois de la jarre a pour effet de les décapages de toute matière étrangère collée à leur surface. Cette opération prévient toute contamination durant le broyage des lames minces.

Le nettoyage est fait pour but d'enlever les oxydes des billes et en même temps pour nettoyer les jarres.

L'opération de nettoyage se faisait comme suit : 10 min broyage dans la bouillie, ensuite un temps de 10 minutes de repos (la machine est arrêtée). Cette opération est programmable, le temps global de broyage/arrêt était d'une heure, avec une vitesse de rotation de 100 tr/min.

### **3.6.3 Pesée les billes**

Le poids des billes est déterminé en fonction du poids des lames minces. Il représente environ 10 % de leur poids.

## **3.7 Préparations des surfaces**

L'adhésion des revêtements à base de peinture est basée principalement sur l'accrochage mécanique. Pour une meilleure adhérence du dépôt au substrat, nous avons utilisé le grenailage pour créer la rugosité nécessaire pour favoriser l'ancrage mécanique. Cette opération est faite aussi pour éliminer toute trace de graisse, de rouille et d'oxydes qui se trouvent éventuellement sur la surface des éprouvettes. L'augmentation de la rugosité de surface est obtenue par un lancement à grande vitesse des grains de tailles micrométriques de sables d'alumine ( $Al_2O_3$ ) contre l'échantillon à l'aide d'air comprimé sous une pression de 7 bars. Le sablage se fait perpendiculairement sur les substrats pendant 4 minutes.

Le sablage à deux objectifs :

- Nettoyage de la pièce.
- La création de rugosités.

La figure 3.4 nous montre une grenailleuse qui se trouve au niveau del'atelier.



Figure 3.4 : Grenailleuse

### **3.8. Les essais**

#### **3.8.1. L'essai de Brouillard salin**

Le test de brouillard salin montré à la figure 3.5, est fait pour le but d'accélérer le phénomène de corrosion dans les laboratoires. Ce test a été utilisé depuis un siècle pour tester les différents types de revêtement organique et inorganique sur des matériaux ferreux ou non ferreux.

Ce type de test est très utile pour évoluer la qualité des différents revêtements sur même type d'échantillon. C'est l'essai le plus universellement accepté par les industriels.





Figure 3.5 : Enceinte d'essais à brouillard salin

Les mécanismes de corrosion employés sont accélérés par l'atomisation d'un électrolyte concentré en NaCl à 3.5 % simulant l'eau de mer. La température d'essai est maintenue à 35°C et les éprouvettes sont placés dans un rack en plastique avec une inclinaison des coupons de test. La solution saline doit être préparée par la dissolution de  $5 \pm 1$  parties par masse de chlorure de sodium dans 95 parties d'eau répondant aux exigences de l'ASTM D 1193, « Spécification for Reagent Water ». Le sel ne devant pas contenir plus de 0.3% massique d'impuretés. À l'instant où les échantillons sont placés dans le cabinet, la solution saline doit être pulvérisée à un taux de 1-2 ml/h.

Les échantillons sont généralement placés à 15-30 degrés par rapport à la verticale. Cette orientation permet à la condensation de couler sur l'échantillon et donc de minimiser l'accumulation.

Les échantillons ne doivent pas être en contact et doivent être suffisamment espacés de manière pour éviter toute interférence dans le processus de corrosion.

Conformément à ce qui précède, les essais réalisés en brouillard salin ont été fait à l'aide de supports de plastique donnant une inclinaison de 30° aux échantillons. Par ailleurs, chaque échantillon a été identifié à l'aide d'un numéro lequel a été attaché. (voir figure 2.13)

## Evaluation des plaques lors des interventions

Lors de chaque interruption, les plaques ont été retirées du caisson pour être photographiées afin d'assurer un suivi de l'évolution de la corrosion présente.

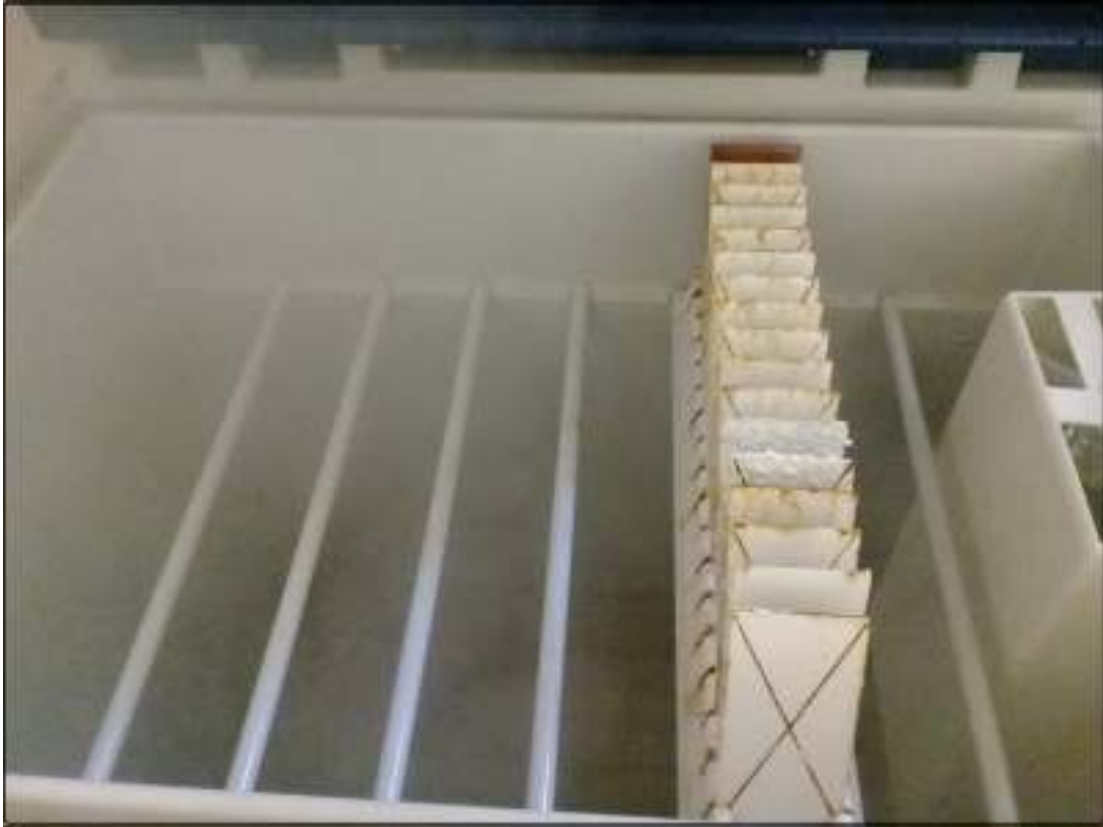


Figure 3.6. : Numérotation et support des échantillons

### - Rayure du matériel

Le rayage des plaques a été réalisé selon la méthode 129.1 *Résistance à la corrosion par le brouillard salin ONGC (F) 1-GP-71*. Cette méthode indique que les rayures doivent être réalisées sur les diagonales des plaques, d'un coin à l'autre de manière à tracer un X. Ceci doit être réalisé au moyen d'une lame bien tranchante tenue à un angle de 30° par rapport à la plaque, le plan étant perpendiculaire à la plaque (tel que montré à la figure 3.7 ci-dessous).



Figure 3.7 : Rayures des plaques

### 3.9 L'essai de perte de poids

#### 3.9.1 Essai perte de masse

Nous avons effectué l'essai perte de poids au niveau du laboratoire de SDM, en utilisant une solution d'acide sulfurique  $H_2SO_4$ , dans le but de comparer le comportement, en corrosion dans une solution acide, des différents revêtements préparés. Cet essai a été fait pendant deux jours. Après chaque période de test choisie, nous avons retiré l'échantillon puis nous l'avons nettoyé avec de l'eau courante et nous l'avons bien séché après nous l'avons repesé et les nouvelles masses ont été enregistrées.

Pour la pesée de poids des échantillons, on a utilisé une balance électronique de type Analytical Plus (AP), montrée dans la figure 3.8, cette balance offre des mesures avec une haute précision.



Figure 3.8 : Balance de précision

### 3.10 L'analyse métallographique

#### 3.10.1 Préparation micrographique de l'échantillon

La métallographie nécessite une préparation minutieuse des échantillons, les étapes de cette préparation sont les suivantes :

##### **Découpage :**

Les échantillons caractérisés par une extrême dureté, sont découpés à l'aide d'une tronçonneuse à disque diamanté (figure 3.9) sous lubrification d'eau.



Figure 3.9 : Tronçonneuse à disque diamanté

##### **L'enrobage**

Afin d'éviter toutes transformations structurales, il est recommandé d'utiliser des résines d'enrobage à froid. C'est un procédé de moulage qui consiste à envelopper l'échantillon dans

une résine polymère. Cette opération est nécessaire pour faciliter la manipulation surtout des échantillons minces et d'assurer une planéité pendant l'opération de polissage.



Figure 3.10 : Enrobeuse

### **Le polissage**

Le polissage des échantillons enrobés a pour but d'éliminer les rayures de la surface à observer au microscope.

#### **Le polissage grossier**

Cette opération s'effectue manuellement avec des disques tournants en carbures de silicium (papiers abrasifs de 280, 400, 600, 800, 1000 et 1200), on a utilisé l'eau courant comme un lubrifiant pour éviter le risque de surchauffe, la figure 3.5 montre la polisseuse disponible au niveau de laboratoire de SDM.

#### **Le polissage de finition**

Pour la finition on a utilisé une polisseuse avec un tissu de velours et de l'alumine comme un lubrifiant. La figure 3.11 et 3.12 représente la polisseuse de finition utilisée.



Figure 3.11 : Polisseuse aux papiers abrasifs



Figure 3.12 : Polisseuse de finition.

### 3.10.2 Analyse microscopique

L'analyse microscopique a été effectuée avec un microscope optique de type ZEISS AXIOVER T40 MAT montré dans la figure 3.7, ce dernier permet l'observation des échantillons avec un agrandissement qui varie de 5 à 1000 et qui est équipé d'un appareillage photographique, cette analyse permet d'observer la microstructure des revêtements.



Figure 3.13 : Microscope optique utilisé pour l'analyse métallographique

# Chapitre 4 : résultats et interprétation



## 4-1 Introduction

L'addition du zinc comme pigment fonctionnel en proportion importante à un liant organique est une des méthodes les plus importantes actuellement utilisées pour lutter contre la corrosion.

La forme des lamelles de zinc a un effet très significatif sur la performance du film organique final. Les poudres sphériques de zinc de l'ordre de 3  $\mu\text{m}$ , couramment appelées poussières de zinc, est la forme commerciale la plus employée comme agent de renforcement des peintures et il y a de nombreux producteurs qui l'utilisent.

Le second type de pigment de zinc est l'emploi de lamelles ou "flakes" ou encore "flocons" de zinc dont la taille moyenne est autour de 15  $\mu\text{m}$ . Elle offre une plus grande surface anodique que les poussières de zinc. L'amélioration de l'efficacité des lamelles de zinc permet également un taux de pigmentation du liant plus élevé. Les lamelles sont liées ensemble à l'aide d'une matrice qui peut être organique ou inorganique, cela varie avec les matériaux particuliers utilisés. Les revêtements sont conducteurs, et donc sacrificiels par rapport à l'acier.

Le flocon de zinc a été reconnu comme un pigment résistant à la corrosion supérieur par l'industrie. Il est classiquement fabriqué par un broyeur à billes, en utilisant un lubrifiant tel que l'acide stéarique, pour produire une particule lamellaire avec des propriétés de feuilletage impressionnantes.

Dans ce chapitre, nous désignons les lamelles (ou flocons) de zinc ou d'alliage de zinc par paillette. Ce chapitre présente les résultats obtenus dans notre travail. Nous utilisons dans notre caractérisation, les essais de corrosion, l'essai perte de masse afin d'obtenir les informations tant microstructurale que électrochimiques des revêtements organiques avec des renforts de poudre de zinc ou alliage Zn/Al

## 4-2 Préparations des poudres

A l'aide de notre montage réalisé auparavant, on a obtenu après coulé de notre alliage des paillettes ou des lamelles de zinc.

On a réalisé plusieurs coulées en variant plusieurs paramètres tel que :

- T° de coulée
- Ø de la buse
- Hauteur de l'entonnoir
- Pourcentage des éléments d'addition (Al)
- La vitesse du tambour

#### 1<sup>er</sup> essai :

Nous avons commencé nos expériences avec les paramètres opératoires suivants: température de coulé = 750 °C, Ø de la buse = 1mm, vitesse de rotation du tambour en laiton = 1400 tr/min. Dans cette expérience, nous avons utilisé un moteur électrique qui était accouplé directement à l'arbre du tambour en laiton. L'autre côté du tambour en laiton était sans axe qui aurait pu servir d'appui et mieux gérer sa rotation. La raison principale à cela est que nous avons utilisé un arbre en laiton dont les dimensions étaient limitées et ne permettaient pas de concevoir un système mécanique stable.

La température de coulée a été délibérément choisie à 750 °C afin de palier aux problèmes de manipulation (sortie du creuset du four, déversement du métal liquide dans une poche placée au-dessus du tambour) qui peuvent rapidement faire descendre la température du métal liquide et provoquer une solidification prématurée qui pourrait nuire à l'aboutissement du résultat escompté.

La première constatation est le niveau de vibrations inacceptable au niveau du tambour en laiton. La vibration cause une chute du métal liquide en saccade et produit une solidification discontinue. A cause de ce phénomène, nous obtenons des agglomérats de paillettes au lieu de paillettes minces. L'épaisseur de ces agglomérats les rend inutilisables pour les besoins de nos expériences. La figure 4-1 montre une photo de ces agglomérats.

Nous avons constaté aussi que la vitesse du moteur était insuffisante pour qu'elle puisse faire tourner le tambour en laiton à haute vitesse ce qui faciliterait la formation des paillettes et éviterait une surchauffe rapide du tambour.



Figure 4.1 : Agglomérats de paillette issue du 1er essai.

#### 2<sup>ème</sup> essais :

A la lumière du premier essai, nous avons remplacé le moteur électrique par une perceuse électrique de 2200 Watts dont la vitesse de rotation était visiblement beaucoup plus rapide. Un jet d'air comprimé est soufflé sur le tambour en laiton pour éviter sa surchauffe durant la coulée. La température de fusion du métal liquide a été ramenée à  $T^{\circ} = 670^{\circ}\text{C}$  afin d'éviter une surchauffe excessive du tambour en laiton.

Les paramètres opératoires optimaux pour ces conditions ont été fixés à: Température de coulé =  $750^{\circ}\text{C}$ ,  $\varnothing$  de la buse = 1mm, jet d'air comprimé soufflant sur le tambour en laiton.

Les photos de la figure 4-2 montrent le résultat de la coulée issue de ces expériences. Les lamelles de zinc sont très minces et répondent bien aux attentes de nos besoins pour la suite de nos essais de transformation en poudre.



Figure 4.2 : Lamelles minces issues du 2ième essai.

### 4.3 Broyage des paillettes

L'opération de broyage consiste à fractionner les paillettes et obtenir une poudre de zinc ou zinc allié selon la composition chimique du bain de fusion.

Nous avons sélectionné les paillettes les plus fines de zinc ou en zinc allié pour les passer à l'opération de broyage

Les résultats du broyage après 4 heures ont conduit à l'obtention d'une poudre d'une dispersion granulométrique large allant du mm à des tailles inférieure à 20  $\mu\text{m}$ . Les paramètres opératoires utilisés pour ces deux poudres sont fixés comme suit :

8 minutes de marche du broyeur pour 2 minutes de repos avec une vitesse de rotation de 150 tr/min.

La durée totale de l'opération était fixée à 5 heures. Les premiers résultats de cette préparation sont montrés à la figure 4.3. Le broyage mécanique a cassé toutes les paillettes

pour les transformer soit en poudre grossière soit en morceau de taille relativement importante qui nécessiterait un temps de broyage plus long.



Figure 4.3: La poudre de zinc broyée durant 5 h.

Une des causes probables de ce résultat est la vitesse de rotation du broyeur qui est peut être élevée compte tenu que nous sommes en présence de poudres à bas point de fusion. L'autre facteur qui peut influencer l'agglomération des poudres est le temps de broyage. Lorsqu'il est long, il provoque de l'échauffement des poudres qui favorise à son tour leur agglomération. C'est pourquoi nous avons fixé dans cette nouvelle tentative les paramètres opératoires de broyage comme suit :

- Vitesse de broyage= 100 tr/min.
- Temps de broyage= 3 minutes.
- Temps d'arrêt= 2 minutes.

Le résultat de ces nouveaux paramètres opératoires de broyage est montré à la figure 4.4. La production de poudre est dans ce cas, beaucoup plus évidente. La disparition de "plaquettes de zinc" ou des très grosses particules de zinc est un signe de l'emploi de meilleurs paramètres opératoires de broyage. Cependant, le lot broyé a visiblement une distribution granulométrique très éparpillé. Une coupe métallographique d'un échantillon de ces poudres

vue au microscope optique est montrée à la figure 4.5. La disparité des tailles est évidente. Il y a des particules très fines comme il y a des particules très grosses.



Figure 4.4 : Poudres broyées pendant 3 h.

De plus, les formes des particules obtenues par le broyage sont variées: des particules arrondies, polygonales ou de forme quelconque.

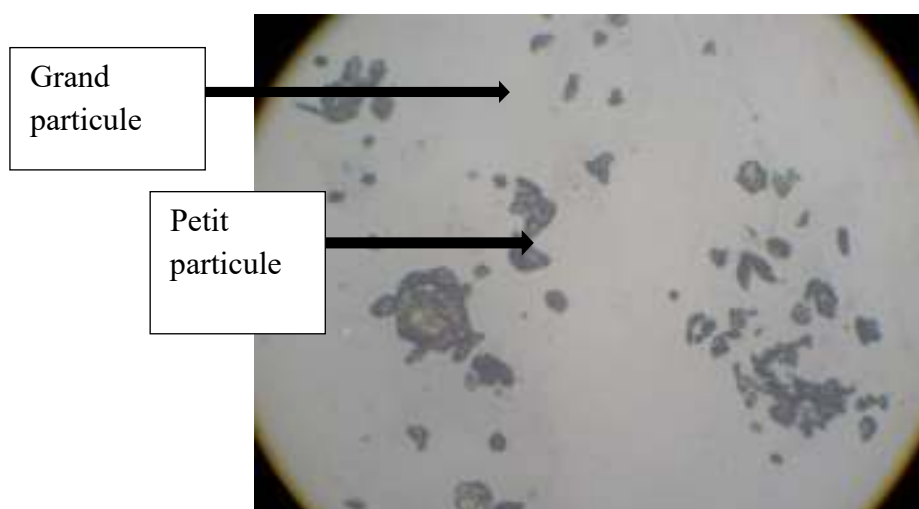


Figure 4.5 : Micrographie des particules de poudre après broyage du 2ième essai.

#### 4.4 Opération de tamisage

Afin de pallier au problème de la distribution granulométrique très large, nous avons du passer la poudre obtenue du broyage du 2<sup>ième</sup> par un tamiseur. Le résultat de ce tamisage est regroupé au tableau 4-1.

Tableau 4.1 : Distribution de la poudre de zinc allié.

Tamis ( $\mu\text{m}$ )	Poids de poudre (g)
150	31.96
106	28.82
93	29.04
20	9.71

La figure 4.6 montre la dispersion granulométrique de nos poudres pour chaque poste de tamis (Zn-15%Al).

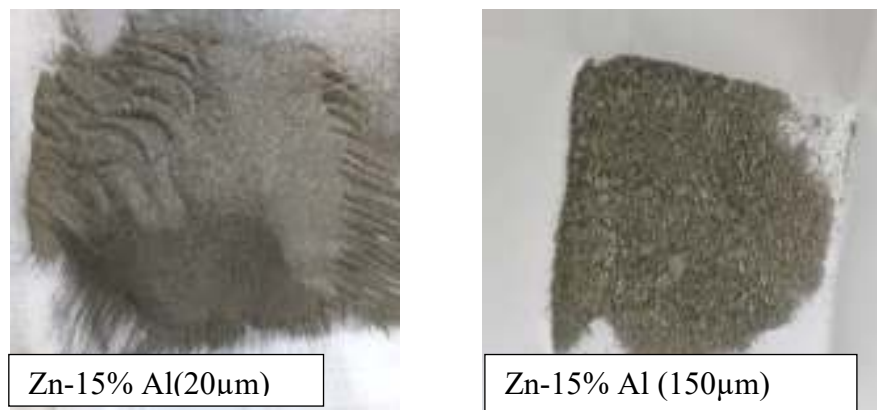


Figure 4.6 : Les différentes tailles de poudres obtenues.

Les poudres de zinc broyée sont quant à elles montrées sur les photos de la figure 4-7. Les conditions expérimentales de ces poudres de zinc sont les mêmes choisies pour la poudre allié Zn-15% Al et qui sont fixés à l'essai numéro 2.

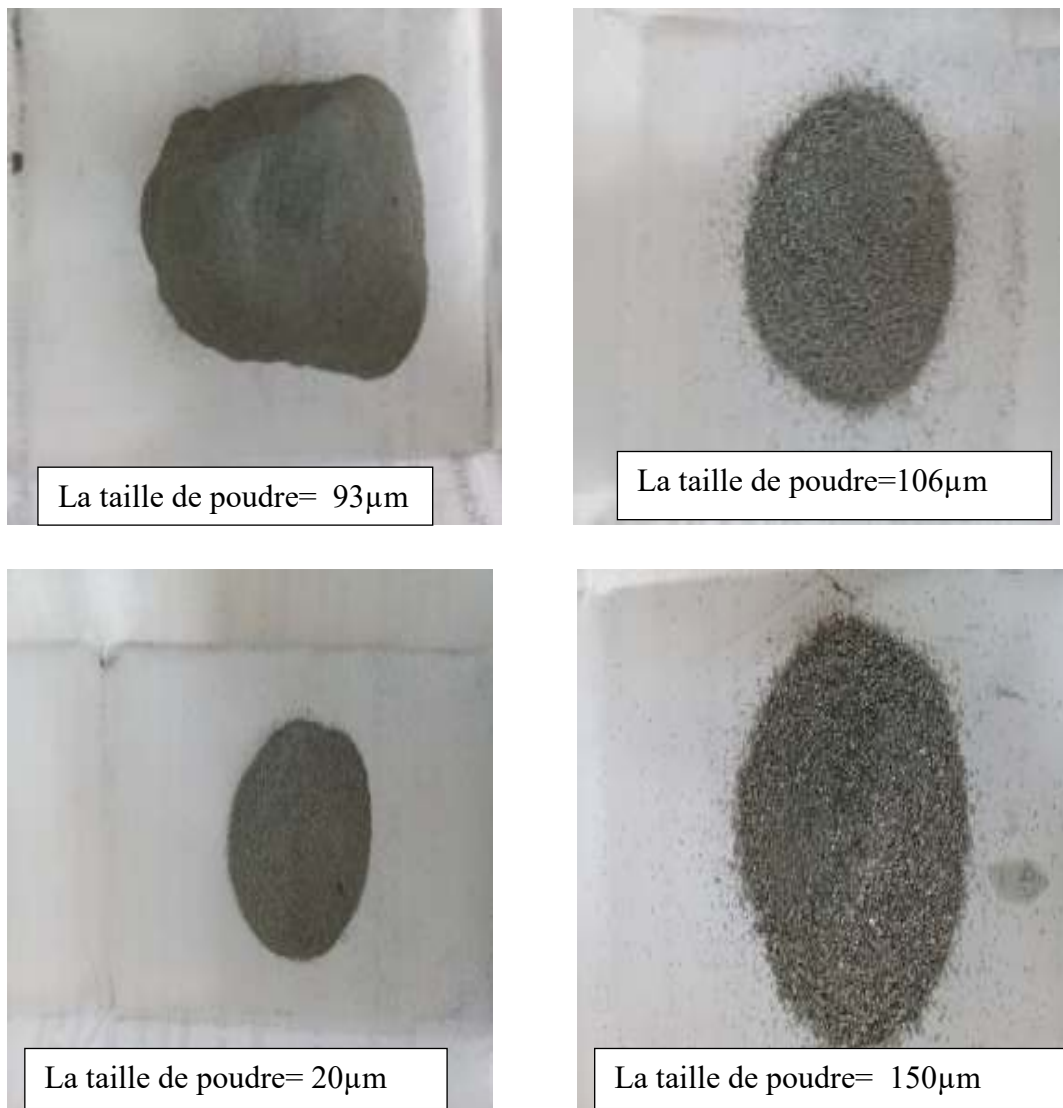


Figure 4.7 : les différents types de poudre de zinc obtenus après le tamisage.

Comme pour la poudre alliée Zn-15% Al, la poudre broyée de zinc, illustrée dans la figure 4.7 montre des particules fines et grossières, de forme polygonale ou sphérique. Les particules sont aussi de forme quelconque.

#### 4-5 Préparations des revêtements

Dans cette partie, on mélange la poudre préparée précédemment avec de la peinture commerciale choisie, la GLYLAC 2000 BLANC. Chaque lot de poudre, désigné par le tamis correspondant à une taille particulière inscrite sur ce dernier, est mélangé à la peinture organique.



Premièrement on a mélangé 10g de poudre pour chaque granulométrie avec de la peinture sachant que le poids total de tout le mélange serait de 25g.

Nous avons peint tous les échantillons à l'aide d'un pinceau, on a effectué une granulométrie pour chacun. Nous laissons sécher l'ensemble suffisamment pour que l'éprouvette préparée soit complètement sèche au toucher. Ensuite, nous appliquons une deuxième du mélange poudre - peinture et après séchage, nous appliquons une troisième couche. Cette façon de procéder nous permet de colmater les porosités et de couvrir les défauts de surface qui peuvent surgir lors de l'étalement du mélange peinture - poudre. La figure 4-8 montre l'aspect d'éprouvettes portant uniquement la peinture (celle de gauche sur la photo) et avec le mélange peinture - poudre (celle de droite).



Figure 4.8 : Epreuves avec peinture et peinture - particule.

#### **4.6 Analyse par microscope optique(MO)**

La microstructure de revêtement de zinc observé au microscope optique est montrée à la figure 4.9. Elle montre la répartition plus ou moins uniforme des particules de poudres dans la peinture.

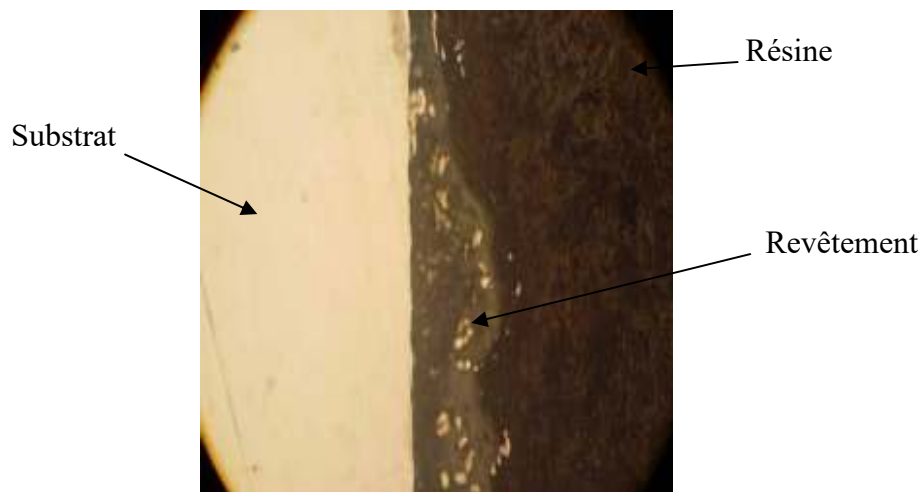


Figure 4-9: Coupe métallographique d'un système peinture - particule de zinc

## 4.7 Résultats des essais

### 4.7.1 Essai perte de masse

La mesure de perte de masse est une méthode simple et rapide, qui est utilisée pour estimer la vitesse de corrosion du métal. Le principe de cet essai est de faire immerger des échantillons avec différents dépôts dans des milieux corrosifs afin de d'accélérer le phénomène de corrosion. Dans notre cas, des échantillons ont été immergés dans 1 M  $H_2SO_4$  à différents temps de maintien de puis on mesure la perte de masse qui en résulte à l'aide d'une balance précision. Afin d'évaluer la perte de masse occasionnée par le dépôt du revêtement, la masse des substrats est mesurée avant d'immersion et après immersion. Ces essais ont été faits sur les revêtements peinture avec les poudres broyées. Le tableau 4.3 regroupe les résultats de ces essais des revêtements peinture avec poudre broyée.

Tableau 4.2 : Perte de masse des revêtements.

Perte de masse $\Delta m$ (g)	Temps(h) Taille des poudres	1 heure	2 heures	3 heures	4 heures
	Zn (20 $\mu m$ )	0.014	0.018	0.020	0.022
Zn (150 $\mu m$ )	0.016	0.019	0.022	0.028	
Zn (100 $\mu m$ )	0.007	0.013	0.015	0.020	
Zn (90 $\mu m$ )	0.01	0.019	0.023	0.027	
Zn-15%Al (150 $\mu m$ )	0.011	0.017	0.020	0.024	
Zn-15% Al (20 $\mu m$ )	0.01	0.018	0.025	0.029	

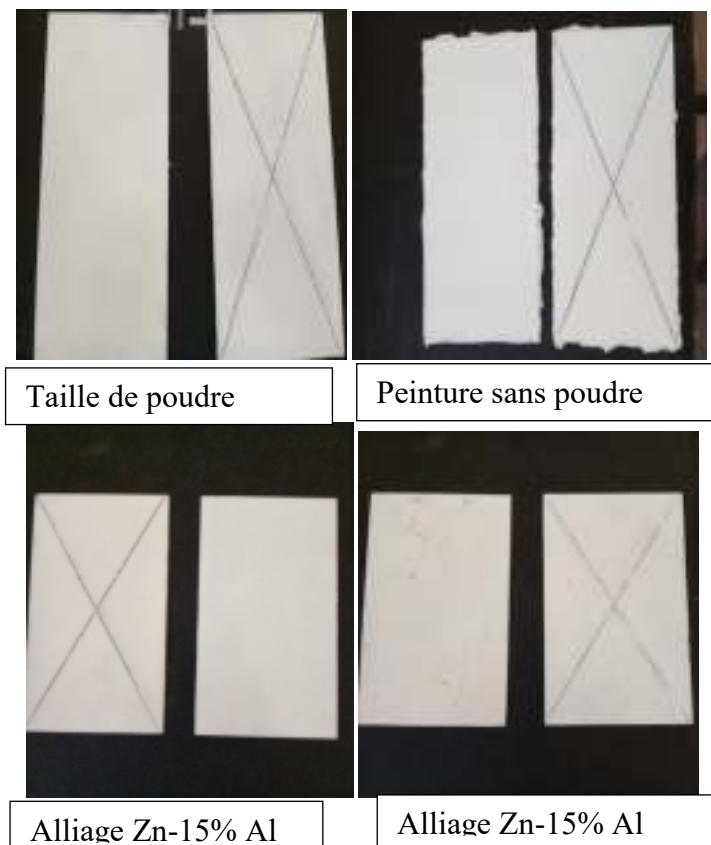
D'après l'essai de perte de masse en milieu acide (pH= 3), on a constaté une augmentation de la masse des échantillons. Cela est expliqué par l'infiltration ou l'absorption de l'eau à travers la porosité lorsque la structure est ouverte.

#### 4.7.2 L'essai de Brouillard salin

Les échantillons de brouillard salin ont été effectués avec un total d'heures d'exposition de 200 heures au brouillard salin.

Tous les échantillons ont été exposés aux mêmes conditions d'essai.

La figure 4.10 présente des photos de différents revêtements utilisés avant les essais de brouillard salin.



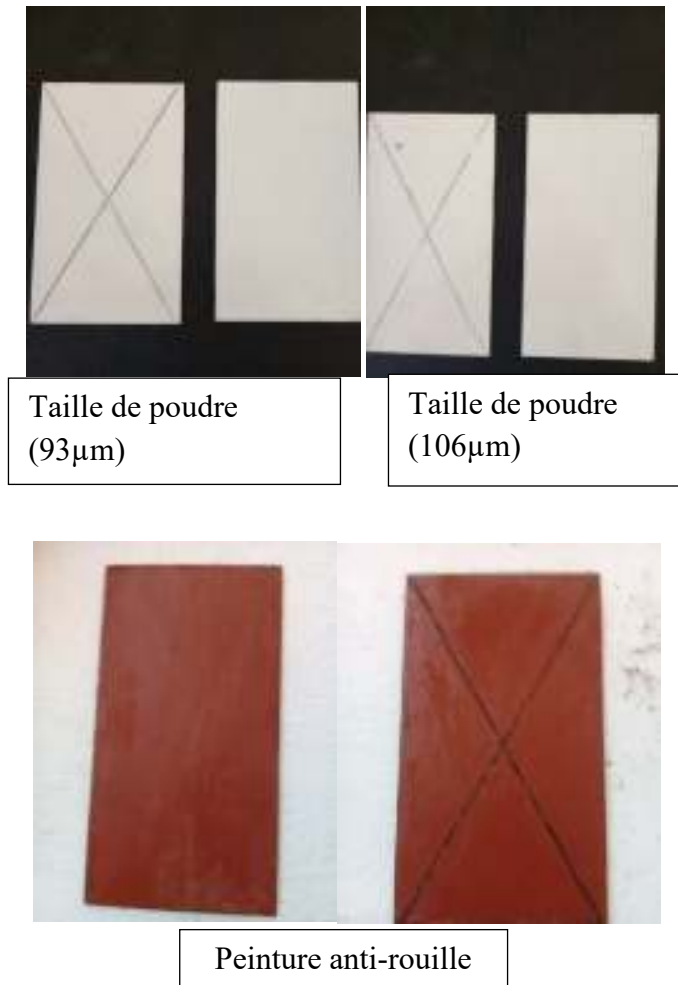
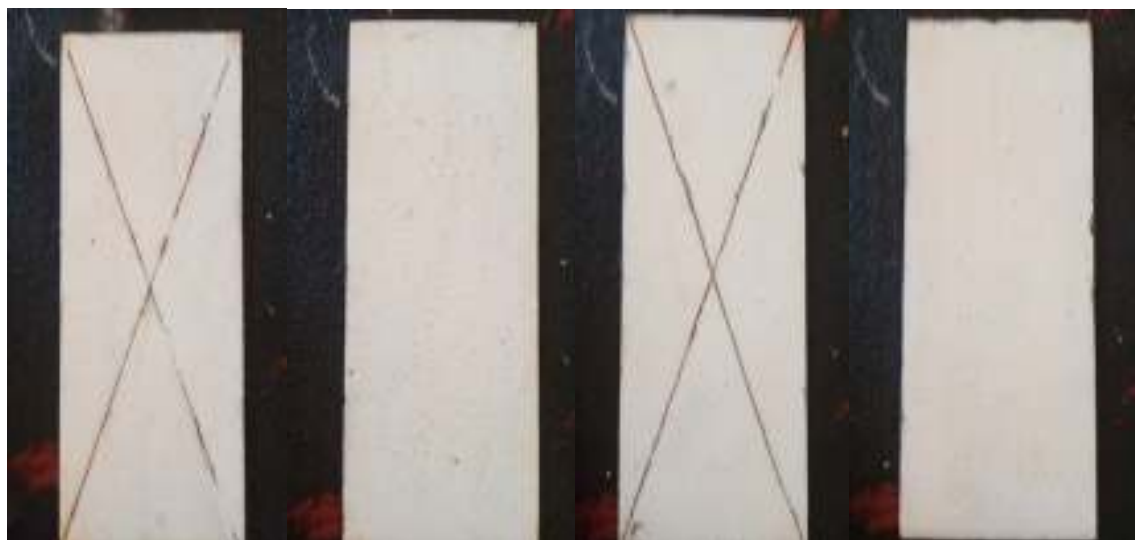


Figure 4.10 : L'aspect des échantillons du brouillard salin avant le début de l'essai.

Les observations des échantillons après 200 heures :





Alliage Zn-15%Al

Alliage Zn-15%Al



Taille de poudre (20 $\mu$ m)

Taille de poudre (106 $\mu$ m)



Penture anti-rouille

Figure 4.11 : les échantillons de brouillard salin après les essais.

D'après les résultats de ces essais, et dans les temps d'essai, il est très difficile de faire un commentaire pour la performance de chacun des types de revêtements étalés sur les éprouvettes. Il est à noter l'excellente qualité des peintures commerciale avec ou sans antirouille. Les éprouvettes blessées présentes un début de corrosion mais qu'il est difficile de comparer entre elles tant les aspects de toutes les éprouvettes nous semblaient identiques. Il faut noter aussi que les éprouvettes ayant un revêtement peinture - particule présentaient quelques signes de piqûration, signe de présence d'une certaine porosité dans les revêtements.

## Conclusion

En Algérie, jusqu'à aujourd'hui, tous les appels d'offre des sociétés algériennes concernant la protection contre la corrosion des bâtiments en structure métallique, des ouvrages ou des pont métallique.

Le but de cette étude est d'étudier la résistance à la corrosion des revêtements organiques ou bien des revêtements peinture riche en zinc. Le résultat de ce travail devait aboutir à une solution pratique qui augmenterait la durée de vie de matériaux.

L'essai de corrosion au brouillard au salin a servi de base comparaison pour les revêtements organiques utilisés. Il est actuellement le seul standard largement accepté par l'industrie.

Des peintures riches en zinc et alliage zinc-aluminium ont été utilisée pour produit des revêtements sur des plaques en acier, les revêtements sont déposés par application au pinceau.

Les résultats au brouillard salin après 200 heures d'exposition ont montré que pour la durée de l'essai, les revêtements organiques de peintures commerciale étaient plus adaptées à l'environnement marin que celles préparées au laboratoire car elles présentées moins de porosité. Par contre les revêtements riches en zinc montrent des signes de piqures au niveau du dépôt. Cela est dû à la porosité qui existe en surface.

Les résultats de l'essai de perte de masse ont montré que la perte de masse de revêtement peinture riche en poudre de zinc augmentée au lieu de diminuer; cela est dû à la mauvaise qualité de revêtement, donc on avait une infiltration de l'électrolyte. Cela est dû à la présence des porosités de zinc ou d'oxyde de zinc.

En général, la qualité du revêtement peinture plus poudre est améliorée lorsque la déposition de ce dernier est faite avec une bonne homogénéité, faible porosité et une bonne meilleure adhérence.

## *Références Bibliographiques*

- [1] Xiaoge Gregory Zhang, « Corrosion and Electrochemistry of Zinc », Plenum (Ed.), New York, (1996).
- [2] Z. Panossian, L. Mariaca, M. Morcillo, S. Flores, J. Rocha, J.J. Peña, F. Herrera, F. Corvo, M. Sanchez, O.T. Rincon, G. Pridybailo, J. Simancas, Surface and Coatings Technology 190 (2005) 244-248.
- [3] V. Barranco, S. Feliu Jr., S. Feliu, Corrosion Science 46 (2004) 2203-2220.
- [4] Site internet VMZINC, [www.vnzinc.fr](http://www.vnzinc.fr)
- [5] Xiaoge Gregory Zhang, « Corrosion and Electrochemistry of Zinc », Plenum (Ed.), New York, (1996).
- [6] C. Rousseau, F. Baraud, L. Leleyter, O. Gil, Journal of Hazardous Materials 167(2009) 953-958
- [7] Xiaoge Gregory Zhang, « Corrosion and Electrochemistry of Zinc », Plenum (Ed.), New York, (1996).
- [8] KHADOUJguessoum, mémoire doctorat, nouveaux alliages zinc-terre rares pour des applications anticorrosion : Elaboration, propriétés et traitements de surfaces, 2012.
- [9] GHANEM Yasisin, mémoire de Master, fabrication des poudres métalliques par projection à arc électrique, 2011.
- [10] Djoudar Mourad, mémoire de master, *Projection des alliages FeAl élaboré par mécanosynthèse*. 2014.
- [11] : GHANEM Yassin, Mémoire de Master, fabrication de la poudre métallique par projection à arc électrique, 2011.
- [12] J. J. Lamoureux, « Précis de Corrosion », Edition Masson, Québec, (1994).
- [13] J.H. Potgieter, P.A. Olubambi, L. Cornish, C.N. Machio, El-Sayed M. Sherif, Corrosion Science 50 (2008) 2572–2579.
- [14] L. Freire, M.J. Carmezim, M.G.S. Ferreira, M.F. Montemor, Electrochimica Acta 56, Issue 14 (2011) 5280-5289.
- [15] M. Pourbaix. Atlas d' équilibres électrochimiques à 25° C. Paris : Gauthier Villars, (1963).
- [16] CRC Handbook of Chemistry and Physics, 87th Edition
- [17] T.E. Graedel, J. Electrochem. Soc, 136 (1989).



- [18] D. de la Fuente, J.G. Castaño, M. Morcillo, *Corrosion Science* 49 (2007) 1420-1436.
- [19] A.K. Neufeld, I.S. Cole, A.M. Bond, S.A. Furman, *Corrosion Science* 44 (2002) 555-572.
- [20] L. Veleva, M. Acosta, E. Meraz, *Corrosion Science* 51 (2009) 2055-2062.
- [21] A. Nazarov, D. Thierry, *Electrochimica Acta* 49 (2004) 2717-2724.
- [22] J. Morales, F. Diaz, J. Hernández-Borges, S. González, V. Cano, *Corrosion Science* 49 (2007) 526-541.
- [23] A.Q. Vu, B. Vuillemin, R. Oltra, C. Allély, *Corros. Sci.* **53** (2011) 3016-3025.
- [24] K.-L. Lin, C.-F. Yang, J.-T. Lee, *Corrosion* **47** (1991) 17-23.
- [25] P.R. Seré, M. Zapponi, C.I. Elsner, A.R. Di Sarli, *Corros. Sci.* **40** (1998) 1711-1723.
- [26]. C. Metzner, K. Goedicke, G. Hoetzsch, B. Scheffel, J.-P. Heinss, Electron beam-PVD forenhanced surface properties on metallic strips and sheets, *Surf. Coat. Technol.*, 94-95 (1997)663-668.
- [27]. B. Schuhmacher, Chr. Schwerdt, U. Seyfert, O. Zimmer, Innovative steel strip coatings by means of PVD in a continuous pilot line: process technology and coating development, *International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films, San Diego (CA-USA)* (2002).
- [28] B. Schuhmacher, K. D. Ehlers, F.-J.Flossdorf, J. Hagler, C. Metzner, B. Scheffel, R. Steffen, Novel coating systems based on PVD steel sheet, *Vakuum in Forschung und Praxis*, 4 (2001) 233-235
- [29]. S. Schiller, K. Goedicke, F. Milde, G. Höttsch, Large-area pretreatment for physical vapordeposition, *Surf. Coat. Technol.*, 76-77 (1995) 725-733.
- [30]. B. Schuhmacher, W. Müschenborn, M. Stratmann, B. Schultrich, C.-P. Klages, M. Krestchmer, U. Seyfert, F. Förster, H.-J. Tiller, Novel coating systems and surf
- [31]. B. Schuhmacher, Chr. Schwerdt, U. Seyfert, O. Zimmer, Innovative steel strip coatings by means of PVD in a continuous pilot line: process technology and coating development, *International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films, San Diego (CA-USA)* (2002).
- [32]. S. Schiller, K. Goedicke, F. Milde, G. Höttsch, Large-area pretreatment for physical vapordeposition, *Surf. Coat. Technol.*, 76-77 (1995) 725-733

[33]. M.A. Baker, W. Gissler, S. Klose, M. Trampert, F. Weber, Morphologies and corrosion Properties of PVD Zn-Al coatings, *Surf. Coat. Technol.*, 125, (2000) 207-211.

[34]. C. Charrier, P. Jacquot, E. Denisse, J.P. Millet, H. Mazille, Aluminium and Ti/Al multilayer PVD coatings for enhanced corrosion resistance, *Surf. Coat. Technol.*, 90, (1997) 29-34.

[35]. D. Sansom, F. Alonso, J.J. Ugarte, F. Zapirain, J.I. Oñate, Zinc coatings on steel produced by ion beam assisted deposition, *Surf. Coat. Technol.*, 84, (1996) 480-484.

[36]. E. Lugscheider, C. Barimani, C. Wolff, S. Guerreiro, G. Doepper, Comparison of the structure of PVD thin films deposited with different deposition energies, *Surf. Coat. Technol.*, 86-87, (1996) 177-183.

[37]. K. Lukaszewicz, A. Czyzniewski, W. Kwasny, M. Pancielejko, Structure and mechanical properties of PVD coatings deposited onto the X40CrMoV5-1 hot work tool steel substrate, *Vacuum*, 86, (2012) 1186-1194.

[38]. R. Münz, G.K. Wolf, L. Guzman, M. Adami, Zinc/manganèse multilayer coatings for corrosion protection, *Thin Solid Films*, 459 (2004) 297-302.

[39]. CEFRACOR. Matériaux métalliques : phénomènes de corrosion, cinquième partie : protection et lutte contre la corrosion, CEFRACOR 2003, PP.89-104, disponible sur : <http://www.cefracor.org/doc/cours-05/pdf>.

[40]. RODOLPHE LEBRETON, MICHEL ECUYER, THIERRY PORTAZ. Peintures en solvants : Composition, risques toxicologiques, mesures de prévention, INRS, ED 971, Paris 2005. PP.1-20, disponible sur : [www.inrs.fr/inrs-pub/inrs01.nsf/ Intranet Object accesParReference/ED%20971/\\$File/ed971.pdf](http://www.inrs.fr/inrs-pub/inrs01.nsf/Intranet%20Object%20accesParReference/ED%20971/$File/ed971.pdf) –

[41]. P. GRANDOU, P. PASTOR. Les peintures et les vernis, les constituants : liants, solvants, plastifiants, pigments, colorants, charges, adjuvants. Ed. HERRMANN, Paris 1966. PP 9-50.

[42]. JEAN-CLAUDE LAOUT. Protection et décoration par peintures. Technique d'ingénieur, disponible sur : [www.technique'ingénieur.fr/dossier/Protection\\_et\\_decoration\\_par\\_peinture/M1505](http://www.technique'ingénieur.fr/dossier/Protection_et_decoration_par_peinture/M1505)

[43]. ZENOW WICKS. JONES FRANK. Organic coatings: sciences and technology. Second Edition, New York: Wiley publication, 1999. PP.124-333.

[44] R. HUDSON. Coating for the protection of structural steel work.NPL, 2003. PP.1-7, Disponible sur : <http://www.npl.co.uk/ncs/docs/steelwork.pdf>.

[45]. RODOLPHE LEBRETON, MICHEL ECUYER, THIERRY PORTAZ. Peintures en solvants : Composition, risques toxicologiques, mesures de prévention, INRS, ED 971, Paris 2005. PP.1-20, disponible sur : [www.inrs.fr/inrs-pub/inrs01.nsf/ Intranet Object accesParReference/ED%20971/\\$File/ed971.pdf](http://www.inrs.fr/inrs-pub/inrs01.nsf/Intranet%20Object%20accesParReference/ED%20971/$File/ed971.pdf) –

[46]. J.D. CRAIG. Engineering and Design. Painting: new construction and maintenance, chap 4: Coating types and characterisation. CECW-EE Engineermanual N°1110-2-3400, 1995. PP.1-17.

[47]. B.PEPIN. Société de couleurs Zinciques (D.1.Tome XIX. N° 202, juin 1972).

[48]. L.S. HERNANDEZ, G. GARCIA, B. DEL AMO, R. ROMAGNOLI, C. LOPEZ. Evaluation of non-toxic Alkyd primers by Electrochemical Impedance Spectroscopy. Corrosion 1998, N° 303 NACE (Houston, Texas). P.2

[49]. A. ZEGHLOUL, M. TOUATI. Dégradation du matériel : Action correctives et préventives. PP.90-145. Disponible sur : [www.luno-edu.net/offre/index. Php? Mode=impression&idmodule=209](http://www.luno-edu.net/offre/index.Php?Mode=impression&idmodule=209) -

[50]. CHRISTOPHE LE PEN, COLETTE LA CAABANNE, NADINE PEBERE. Caractérisation de peinture hydrodiluable par spectroscopie d'impédance électrochimique et de courants thermostimulés. CIRIMATT, de toulouse. Matériaux 2002. PP.1