

Des argiles incorporées dans les revêtements pour une protection barrière plus efficace contre la corrosion

i Materia Nova
Tangi Sénéchal

Fondé en 2000, Materia Nova est un centre de recherche et de développement axé sur les technologies de pointe et innovations de rupture dans les domaines des matériaux durables et technologies de surfaces. Ses principaux axes de recherche sont: les technologies plasmas, l'électronique organique, les (bio)polymères et les (bio)composites, l'électrochimie, les capteurs chimiques, l'analyse de cycle de vie, la corrosion, la métallisation, la biotechnologie blanche, les procédés sol-gel et le wet coating. Ainsi, Materia Nova accompagne les industriels dans leur processus d'innovation, de formation, d'analyse d'impacts environnementaux. Cela passe par des développements de produits, des services de caractérisations, de tests et d'analyses de matériaux, de surfaces ou d'interfaces, des études de marché et de la veille bibliographique & technologique.

Au cours des dernières années, le centre de recherche a développé de nouvelles compétences dans le domaine des revêtements anti-adhésifs/anti-encrassement liées aux nouvelles voies de protection contre la corrosion.

Dans ce cadre, Materia Nova a mené divers projets visant l'amélioration des per-

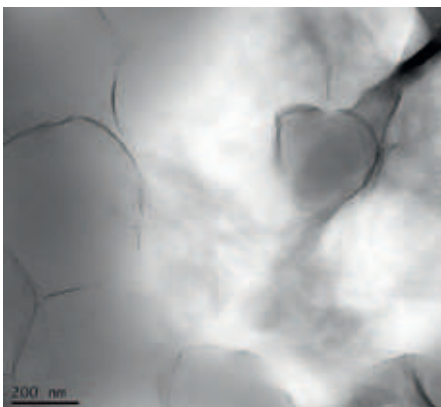


Figure 1. Argiles (Montmorillonite) incorporées dans une résine époxy

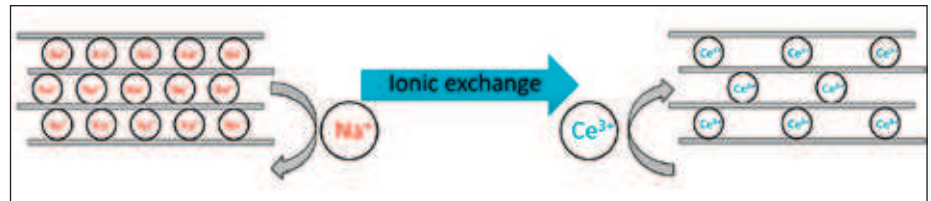


Figure 2. Représentation schématique des argiles cationiques (Montmorillonite) modifiées avec des sels de cérium comme inhibiteur de corrosion de l'aluminium

formances des peintures par l'utilisation d'argiles lamellaires fonctionnalisées. En effet, il est à noter que les argiles lamellaires, lorsqu'elles sont bien dispersées, montrent un renforcement de leurs propriétés barrières (augmentation du chemin de diffusion des espèces).

En outre, la capacité d'échange ionique de ces argiles a permis d'envisager leur utilisation comme réservoirs à inhibiteurs de corrosion en remplacement des pigments chromatisés. Materia Nova, en collaboration avec UMONS, a participé dans de nombreux projets dédiés à l'étude de ces matériaux: SiPRIMER (Recherche Collective, RW), CLEARZINC (FEDER, RW), SELFREPCOAT (CORNET) et MUNACOR (CORNET), les deux derniers en partenariat avec le Fraunhofer IPA (Stuttgart).

Ces projets ont montré que l'introduction entre les feuillets d'argiles d'inhibiteur de corrosion permet d'améliorer les propriétés anti-corrosion de différents revêtements (sol-gel ou peinture) et en particulier des peintures époxy appliquées sur substrats d'aluminium ou d'acier. Dans le cas de l'aluminium, des inhibiteurs tels que le benzotriazole (BTA) ou des ions cérium ont été incorporés, tandis que pour l'acier, du molybdate ou du zinc ont été intercalés entre les feuillets. En fonction de la nature anionique ou cationique différents types d'argiles sont utilisés (Figure 3).

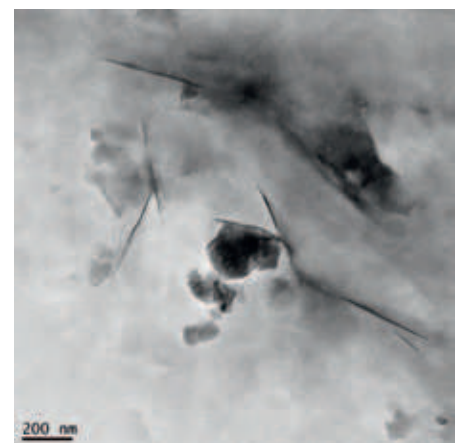
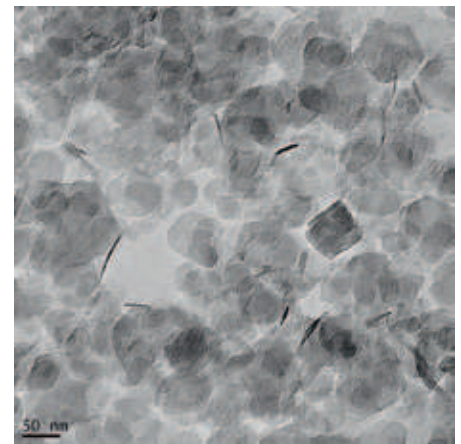


Figure 3. Examen par microscopie électronique en transmission d'argiles. En haut argile anionique de synthèse (hydrotalcite), en bas argile cationique de type montmorillonite

Leur capacité de relargage, évaluée par dispersion dans des solutions aqueuses de différentes forces ioniques, dépend de la

nature de l'argile et du type d'inhibiteur incorporé (taille, charge). La figure 4 montre les capacités de relargage de trois types d'argiles en fonction de la force ionique de la solution: Pural® (argile anionique de type hydrotalcite), Cloisite® (argile cationique de type Montmorillonite) et Halloysite (argile tubulaire). Le taux de relargage estimé permet la libération d'une quantité d'inhibiteur suffisante pour assurer une protection du métal en cas de griffe dans un revêtement.

Les photos de la figure 5 montrent les résultats obtenus suite à un test de qualification au brouillard salin pour les substrats d'aluminium 5005 revêtus et griffés. Les revêtements époxy où l'on a incorporé les argiles offrent une meilleure protection contre la corrosion en comparaison du revêtement epoxy seul: aucune délamination n'est observée contrairement au revêtement epoxy seul. Par ailleurs pour les argiles de type Halloysite modifiées avec du benzotriazole on n'observe aucun produit de corrosion dans la griffe. Ces résultats illustrent l'apport bénéfique de ces argiles tant sur l'amélioration de l'adhérence humide que sur la capacité d'auto-réparation du métal en cas de griffe (inhibition de la corrosion du métal).



Figure 5: Substrats d'Al avec un revêtement epoxy (1), un revêtement époxy avec incorporation d'argile modifiée avec du Cérium (2), et un revêtement époxy avec incorporation d'argile modifiée avec du BTA (3) suite à un test au BS.

Ces travaux ont fait l'objet de diverses publications: DETECTING "SELF-HEALING" EFFECTS european coatings JOURNAL 04 – 2016; "Improvement of corrosion protection offered to galvanized steel by incorporation of lanthanide modified nanoclays in silane layer"; Progress in Organic Coatings, 74 (2012) 326–333; "Synergistic improvement of inhibitive activity of dicarboxylates in preventing mild steel corrosion in neutral aqueous solution" Corrosion Engineering, Science and Technology 47 (2012) 463-471.

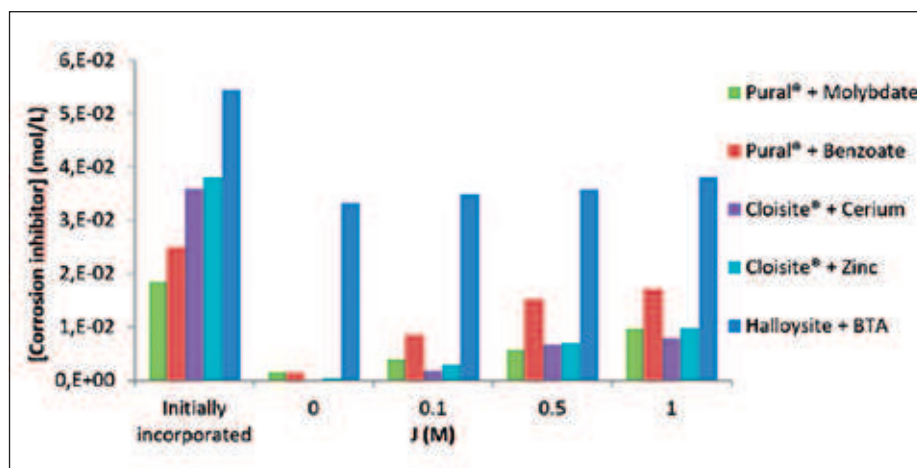


Figure 4: Capacités de relargage de trois types d'argiles en fonction de la force ionique de la solution: Pural® (argile anionique de type hydrotalcite), Cloisite® (argile cationique de type Montmorillonite) et Halloysite (argile tubulaire)

De plus, Materia Nova continue à développer ses compétences grâce à de nouveaux projets de recherche dans le domaine des peintures. Le projet Interreg WBDurapaint, démarré en juillet 2018, a pour objectif de développer et caractériser de nouveaux systèmes de peintures biosourcées à base aqueuse présentant de hautes performances (tenue à la corrosion, aux UV et résistance au feu) et un faible impact environnemental: sans composés toxiques (sans isocyanates) et à très faible émissions de COV. L'approche générale du projet est d'utiliser des formulations de peintures commerciales en phase aqueuse comme point de départ, et de remplacer et/ou ajouter certains composants afin d'adapter ces formulations aux besoins du projet. Des résines biosourcées substitueront les résines existantes dans les formulations commerciales. Afin d'améliorer les performances des peintures en termes de corrosion et/ou de résistance au feu, les formulations de peintures commerciales sont modifiées par incorporation d'argiles fonctionnalisées ou non. Les partenaires de Materia Nova pour le projet WBDurapaint sont FLAMAC, l'UMET, le CREPIM, la VOM et le pôle IAR. Le projet est financé par le programme Interreg FWVL.



Le projet Eurostar AMPERE, démarré en juin 2020, a pour objectif le développement d'une peinture innovante à base aqueuse

avec une faible émission de COV offrant à la fois la protection contre la corrosion ainsi que la propriété anti-encrassement pour être appliquée en monocouche. Les partenaires du projet sont Dothée, Berthier Etude et la SNCF RESEAU. Le projet est ici financé par le programme EUROS-TARS de la Commission Européenne.

QUELQUES PUBLICATIONS UTILES:

- "Study of the effect of nanoclay incorporation on the rheological properties and corrosion protection by a silane layer" Progress in Organic Coatings, 72, (2011) 15-20
- "Effect of Na-Montmorillonite sonication on the protective properties of hybrid silica coatings" Electrochimica Acta 124 (2014) 90-99.
- "Influence of formulation and application parameters on the performances of a sol-gel/clay nanocomposite on the corrosion resistance of hot-dip galvanized steel. Part I. Study of the sol preparation parameters" Surface and Coatings Technology, 274 (2015) 1-8