

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



UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES



Faculté des Sciences - Département de Chimie

Mémoire de fin d'études en vue de l'obtention du Diplôme de
Master

Domaine : Sciences de la Matière

Filière : Chimie

Option : Chimie de l'Environnement

Présenté par :

CHAIB Lydia

CHEKROUN Driffa

Thème

**Étude du comportement électrochimique des polymères
conducteur polypyrrole/TiO₂, polyalinine/lignine en
milieux aqueux et en
revêtement**

Soutenu le 12/11/2020 devant le jury composé de :

Mme. MOUSSAOUI Saida	MCA	UMBB	Présidente
Mme. HAMIDOUCHE Fahim	MCB	UMBB	Examineur
Mme. BOUDIEB Naima	MCB	UMBB	Encadreur

Remerciement

Avant tout nous remercions Dieu tout puissant, de nous avoir accordés la force, le courage et les moyens pour la réalisation de ce travail.

Nous tenons tout particulièrement à témoigner notre profonde gratitude et nos vifs remerciements à Madame **BOUDIEB Naima**.

C'est grâce à elle, que nous avons pu, en effet, découvrir le monde de la recherche et vivre cette expérience très riche sur le plan scientifique et humain.

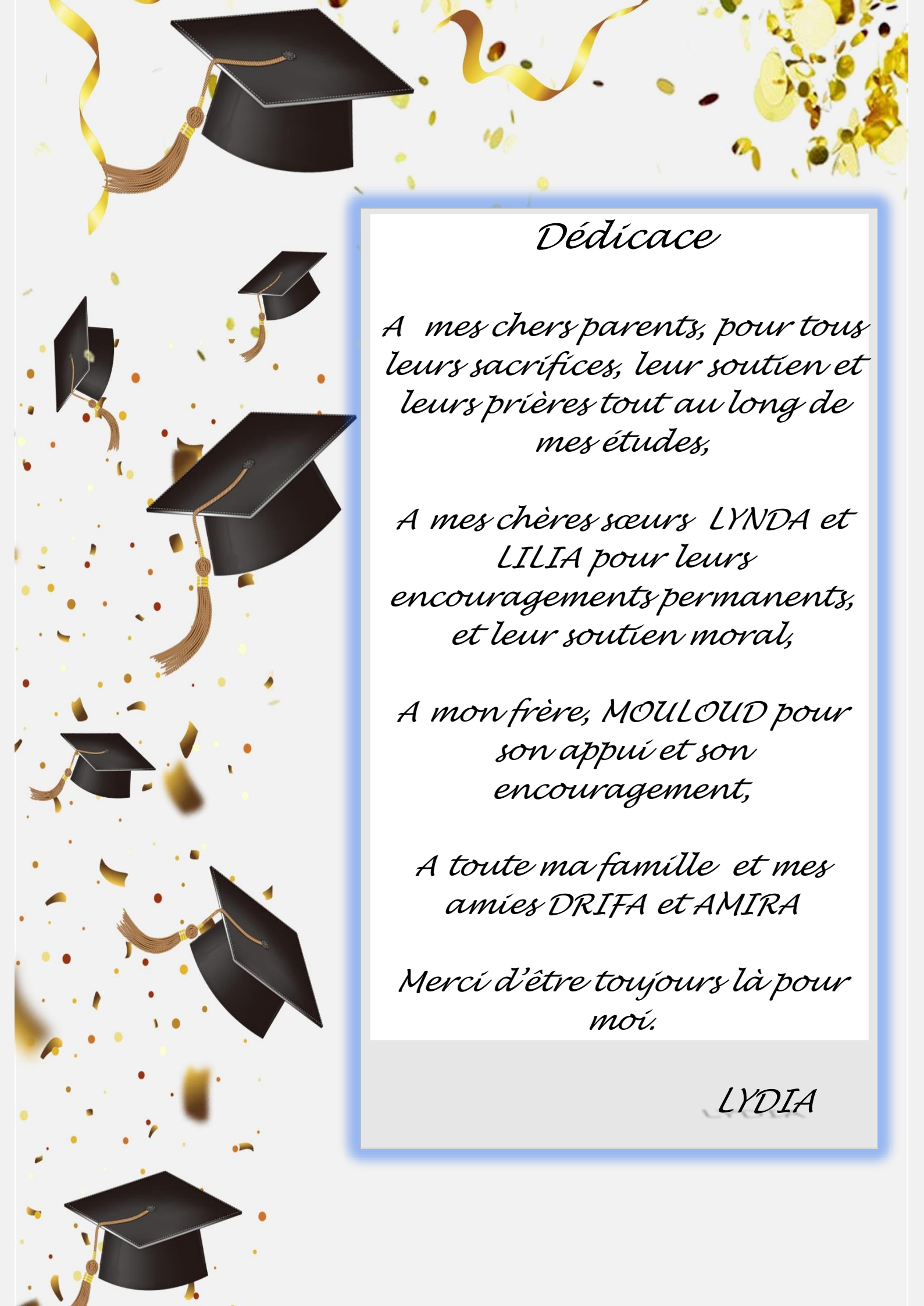
Nous sommes très reconnaissantes de sa méthode attentive et de ses qualités qui nous ont été d'un grand soutien

Nous remercierons **Mme MOUSSAOUI Saida** et **Mr HAMIDUOCHE Fahim**, pour l'honneur qui nous ont fait en acceptant d'examiner et de juger ce travail.

Nous remercions également le chef de département de chimie, les enseignements et le personnel de Département de Chimie, Faculté des Sciences, Université de Boumerdes

Nous adressons nous sincères remerciements à tous les professeurs, intervenants et toutes les personnes qui par leurs paroles, leurs écrits, leurs conseils et leurs critiques ont guidé nos réflexions et ont accepté de nous rencontrer et de répondre à nos questions durant nos recherches.

Enfin, Nous tenons à adresser nos profonds remerciements à nos familles et nos amis



Dédicace

*A mes chers parents, pour tous
leurs sacrifices, leur soutien et
leurs prières tout au long de
mes études,*

*A mes chères sœurs LYNDA et
LILIA pour leurs
encouragements permanents,
et leur soutien moral,*

*A mon frère, MOULOUD pour
son appui et son
encouragement,*

*A toute ma famille et mes
amies DRIFA et AMIRA*

*Merci d'être toujours là pour
moi.*

LYDIA

The background of the entire page is decorated with several black graduation caps (mortarboards) with gold tassels, scattered gold and yellow confetti, and gold streamers. The text is contained within a white rectangular box with a blue border.

Dédicace

*Je dédie de modeste travail
à mes chers parents, pour tous
leurs sacrifices, leur soutien et
leurs prières tout au long de
mes études,*

*A mes chères sœurs KARIMA,
WASSILA, KAHINA, OUIZA,
DALILA pour leurs
encouragements permanents,
et leur soutien moral,*

*A mes chers frères, BELKACEM,
AZIZ, SAID*

*A mes chères amies LYDIA,
AMIRA, NADIA, LYNDA,
GHANIA, SARAH*

*Merci d'être toujours là pour
moi.*

DRIFA

Listes des figures

Figure I.1. Schéma traduisant la cause de la corrosion atmosphère du fer.....	3
Figure I.2. Mécanisme de la corrosion atmosphérique : exemple de la corrosion d'un collecteur d'échappement.....	4
Figure I.3. Exemple de bactéries responsable de la corrosion bactérienne	5
Figure I.4. (a) Corrosions localisées ; (b) corrosion uniforme d'un métal.....	6
Figure I.5. Corrosion galvanique pour un assemblage de tôles aluminium et cuivre par un rivet sans isolation.....	6
Figure I.6. Fissuration sous contrainte ; fissure inter granulaire (a), Fissure transgranulaire (b)..<	7
Figure. II.1. Classement des inhibiteurs de corrosion.....	11
Figure. II.2. Adsorption d'inhibiteur organique en milieu aqueux.....	12
Figure. II.3. Mécanismes d'action électrochimique des inhibiteurs.....	14
Figure. II.4. Mode d'adsorption des inhibiteurs organique sur la surface métallique : (1) Adsorption simple ; (2) Chélation de surface ; (3) Pontage de surface; (4) Adsorption en multicouche.....	15
Figure II.5 Schéma de la couche de passivation induite par la présence de pigments de phosphate de zinc.....	16
Figure II.6. Coupe micrographique d'un dépôt de poly-pyrrole sur l'acier.....	17
Figure II.7. Représentation simplifiée du mécanisme d'inhibition de la corrosion par un film de PPy dopé (A) sans défaut et (B) avec défaut.....	18
Figure. II.8. Structure de la polyaniline.....	19
Figure. II.9. Schéma d'adoption de polyaniline.....	20
Figure.III.1. Système de protection par les peintures.....	24
Figure III.2. structure de résine époxydique.....	25
Figure IV.1. Suivi du potentiel-schéma.....	29
FigureIV.2. Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel.....	31
Figure.IV.3. Tracé pour la détermination de la résistance de polarisation.....	32

Figure.IV.4. Représentation linéaire de courbe de la résistance de polarisation.....	33
Figure.IV.5 : Diagramme de Nyquist (b) et de Bode (c) correspondant au circuit équivalent.....	36
Figure.IV.6. Modèle simple interprétant le diagramme de Nyquist.....	37
Figure IV.7 : Diagramme d'impédance dans le cas des réactions hétérogènes avec adsorption....	38
Figure IV.8 : Impédance du circuit équivalent de Randles: cas d'une couche de diffusion.....	39
Figure.V.1. Electrode de travail revêtu par le primaire anticorrosion.....	42
Figure V.2: Cellule électrochimique et les électrodes utilisées.....	43
Figure V.3. Equipement électrochimique.....	44
Figure VI.1. Suivi de potentiel d'abandon de l'acier au carbone dans le milieu NaCl à 35%.....	47
Figure VI.2. Courbe de résistance de polarisation du métal dans NaCl à 35 % avec une vitesse 0.016mV/s.....	48
Figure VI.3. Courbe de polarisation potentiel dynamique de Tafel de l'acier au carbone en Milieu Na Cl à 35%	49
Figure VI.4. Diagrammes de Nyquist du métal nu dans NaCl à 35%.....	50
Figure VI.5. Représentation de Bode de l'interface métal/solution	51
Figure VI.6. Courbe de simulation et circuit électrique équivalent.....	52
Figure VI.7. Suivi du potentiel de l'interface métal/solution en absence et en présence de polypyrrole/TiO ₂ en milieu Na Cl à 35 %.....	53
Figure VI.8. Courbe de polarisation de l'acier au carbone dans NaCl à 35 % en absence et en présence de polypyrrole/TiO ₂	54
Figure VI.9. Courbe de Tafel enregistré sur l'électrode en acier au carbone en absence et en présence de polypyrrole dans NaCl 35 %.....	55
Figure VI.10. Diagramme de Nyquist de l'acier au carbone dans NaCl à 35 % en absence en présence de polypyrrole/TiO ₂	56
Figure VI.11. Courbe de simulation et circuit électrique équivalent en présence de polypyrrole/TiO ₂	57

Figure VI.12. Diagramme de Nyquist du métal revêtement sans charge à base d'époxy.....	58
FigureVI.13. Circuit électrique équivalent du primaire époxy sans charge.....	59
Figure VI.14. Diagramme de Nyquist du métal revêtu par le primaire époxy de Phosphate de zinc.....	60
FigureVI.15. Circuit électrique équivalent du primaire époxy avec le phosphate de zinc.....	60
FigureVI.16. Diagramme de Nyquist du métal revêtement d'époxy avec polyaniline/lignine.....	61
FigureVI.17. Circuit électrique équivalent du primaire époxy en présence de polyaniline/lignine.....	62

Liste des tableaux

Tableau I.1. Actions spécifiques sur les éléments du système matériaux-surface-milieu.....	9
Tableau.III.1. Les Pigments minéraux utilisé en peinture.....	23
Tableau V.1. Composition de l'acier au carbone.....	40
Tableau V.2. Les principaux produits incorporés dans le primaire Epoxamine blanc.....	41
Tableau VI.1 Paramètres électrochimiques obtenue par le test de la résistance De polarisation.....	49
Tableau VI.2 : Paramètres électrochimique obtenus par le test Tafel pour acier au carbone dans NaCl 35%.....	50
Tableau VI.3. Valeurs électrochimique obtenus par la SIE.....	52
Tableau IV.4. Valeurs des potentiels libres de l'acier au carbone immergé dans NaCl 35 %,en absence et en présence de 0.025 g de polypyrrole/TiO ₂	53
Tableau. IV.5. Les paramètres électrochimiques extraits à partir de la courbe de polarisation de Rp de l'acier au carbone en milieu NaCl en absence et en présence de polypyrrole/TiO ₂	54
Tableau. IV.6. Les paramètres électrochimiques extraits à partir de la courbe de Tafel de l'acier au carbone en milieu NaCl en absence et en présence de polypyrrole/TiO ₂	55
Tableau VI.7. Valeurs électrochimique obtenus par la SIE en présence de. polypyrrole/TiO ₂	57
Tableau VI.8. Valeurs électrochimique obtenus par la SIE du revêtement époxy sans Charge.....	59
Tableau VI.9. Valeurs électrochimique obtenus par la SIE du revêtement époxy Avec phosphate de zinc	61
Tableau VI.10. Valeurs électrochimique obtenus par la SIE du revêtement époxy Avec polyaniline/lignine.....	62

Liste des symboles

Symbole	Signification	Unité
ρ	La résistivité	$\Omega \cdot \text{cm}$
E	Potentiel	V
I I_a, I_c	Courant globale de la réaction Courant anodique et cathodique de la réaction	A A
R	Constant des gaz parfait	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
T	Température	K
H η_a, η_c F	La surtension de l'électrode La surtension anodique et cathodique Nombre de faraday	V V $96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$
N	Le nombre d'électrons d'échange	/
α	Coefficient de transfert électronique ($0 < \alpha < 1$)	/
E_{corr}	Potentiel de corrosion	V

i_{corr}	Densité de courant de corrosion	$A.cm^{-2}$
E_o	Potentiel standard	V
i_a, i_c	Densité de courant anodique et cathodique	$A.cm^{-2}$
i_o	Densité de courant	$A.cm^{-2}$
I	Courant d'électrons d'échange	A
β_a, β_c	Les pentes de Tafel respectivement anodique et cathodique	V/décade
R_p	Résistance de polarisation	$\Omega.cm^{-2}$
V_{corr}	Vitesse de corrosion	$\mu m/an$
M	Masse molaire	g/mol
$ \Delta E $	Différence du potentiel	V
$ \Delta I $	Différence du courant	A

Ω	Pulsation	Rad.S^{-1}
Φ	Déphasage	Rad
T	Le temps	S
F	Fréquence	Hertz
$Z_{\text{Réelle}}$	Impédance	$\Omega.\text{cm}^{-2}$
$Z_{\text{Re}}, Z_{\text{Im}}$	Partie réelle et imaginaire de l'impédance	$\Omega.\text{cm}^{-2}$
J	Unité imaginaire	/
Re	Résistance d'électrolyte	$\Omega.\text{cm}^{-2}$
R_{pore}	Résistance pore	$\Omega.\text{cm}^{-2}$
Cc	Capacité du revêtement	F/ cm

Liste des abréviations

UV : ultra- violet

Tg : températures de transition vitreuse

NACE : la nationale association of corrosion Engainées

PANI : la polyaniline

PPY : poly-pyrrole

Au : l'or

Pt : platine

Fe : fer

Sommaire

Remerciement.....	I
Dédicace.....	II
Résumé.....	III
Liste des figures.....	IV
Liste des tableaux.....	V
Listes des abréviations et symboles.....	VI
Introductions générales.....	1

Chapitre I. Généralité sur la corrosion.....3

I.1.Cause de la corrosion.....	3
I.2.Classification de la corrosion.....	4
I.2.1. La corrosion chimique.....	4
I.2.2. Corrosion bactérienne.....	4
I.2.3. Corrosion électrochimique.....	5
I.3.Morphologie de la corrosion	5
I.3.1. Corrosion uniforme (généralisée).....	5
I.3.2. Corrosion localisée	6
a. Corrosion galvanique (bimétallique).....	6
b. Corrosion par piqûre.....	7
c. Corrosion inter granulaire.....	7
d. Corrosion sous contrainte.....	7
e. Corrosion-fatigue.....	7
f. Fragilisation par l'hydrogène.....	8
j. Corrosion sélective.....	8
h. Corrosion par crevasse.....	8
i. Corrosion filiforme	8
I.4. Protection contre corrosion	8
I.4.1. Moyens de protection contre la corrosion.....	9

Chapitre II. les inhibiteurs de corrosion	10
II.1. Définition d'un inhibiteur.....	10
II.2. Classification des inhibiteurs	10
II.2.1. Selon leur composition chimique.....	11
a. Les inhibiteurs organiques.....	11
b. Les inhibiteurs inorganiques (minéraux).....	12
c. Les inhibiteurs de polymérisation.....	12
II.2.3. Selon le mécanisme d'action interfaciale.....	13
II.2.3. selon le mécanisme d'action électrochimique.....	13
II.3. Mode action des inhibiteurs	14
II.4. Utilisation du phosphate de zinc comme inhibiteur de corrosion.....	15
II.5. Applications des polymères conducteurs comme inhibiteur de corrosion....	16
II.5.1. Le pouvoir protecteur du PPy.....	17
II.5.2. Le pouvoir protecteur de poly aniline.....	18
II.5.2.1. Les différentes formes de Polyaniline en fonction de son état d'oxydation.....	19
II.5.2.2. Mécanismes de protection de la surface métallique.....	19
Chapitre III. Généralités sur les peintures	20
III.1. Définition d'une peinture	20
III.2. Types des peintures	20
III.2.1. Les peintures acryliques en phase aqueuse	20
III.2.2. Les peintures glycérophthaliques	20
III.2.3. Les peintures spécifiques.....	20
III.3. Composition de la peinture.....	20
III.3.1. Les charges	21
III.3.2. Les pigments	21
III.3.2.1. Pigment organique.....	21
III.3.2.2. Pigment minéral.....	21
III.3.3. Les liants.....	22
III.3.4. Les solvants.....	22
III.3.5. Les additifs (ou Adjuvants)	23

III.4.Système de protection par les peintures	23
III.5.Peinture à base de la résine époxy.....	24
III.5.1.Les propriétés physiques d'une résine époxy réticulée.....	24
III.5.2.La température de transition vitreuse.....	24
III.5.3.Les principales applications des systèmes époxy.....	25
III.5.4. Obtention d'une résine époxy.....	25
III.5.5.Les caractéristiques des résines époxydiques.....	25

Chapitre IV Techniques électrochimiques.....27

IV.1. Méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion en solution et en revêtement.....	27
IV.1.1. Mesure du potentiel de corrosion.....	27
IV.2. Tracés des courbes dépolarisations.....	28
IV.2.1.La première méthode de Stern.....	29
IV.2.2.La seconde méthode de Stern	31
IV.3.Spectroscopie d'impédance Electrochimique SIE.....	33
IV.3.1. Adsorption à l'électrode.....	37
IV.3.2. Diffusion.....	37

Chapitre V : matériels et méthodes expérimentales.....39

V.1. Matériau utilisé	39
V.2.Le primaire à base d'époxy.....	39
V.2.1.Mode opératoire	40
V.2.2. Composition de la peinture Epoxamine blanc S/C EA.....	40
V.3.Préparation des électrodes	41
V.3.1. Application de la peinture.....	41
V.4.Chaîne électrochimique	42
V.4.1. Cellule électrochimique	42
V.4.2. Equipment électrochimique.....	43
V.5. Evaluation des performances anticorrosion des polymères et des peintures Formulées par les méthodes électrochimiques.....	43
V.5.1.Suivi du potentiel en circuit ouvert (OCP).....	44

V.5.2. Mesures par la résistance de polarisation linéaire	44
V.5.3. Test de Tafel	44
V.5.4. Test par spectroscopie d'impédance électrochimique.....	44
Chapitre VI Résultats et discussion.....	46
VI.1. Etude électrochimique de l'inhibiteur polypyrrole/TiO ₂ en milieu NaCl 35 %.....	46
VI.1.1. Etude sans inhibiteur.....	46
VI.1.1.1. Evolution du potentiel à circuit ouvert del'interface métal/solution.....	46
VI.1.1.2. Mesure par la résistance de polarisation linéaire (Rp).....	47
VI.1.1.3. Mesure par la méthode deTafel.....	48
VI.1.1.4. Mesure par spectroscopie d'impédance Électrochimique(SIE).....	49
VI.1.2. Etude en présence polyperrole en milieu NaCl 35 %.....	51
VI. 1.2.1. Suivi des potentiels de l'interfacemétal/solution De polypyrrole/TiO ₂	51
VI.1.2.2. Test de la résistance de polarisation linéaire (Rp).....	53
VI.1.2.3. Test de polarisation de Tafel.....	54
VI.1.2.4. Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	55
VI.2. Evaluation des performances des primaires formulé par La spectroscopie d'impédance électrochimique.....	57
VI.2.1. Spectroscopie d'impédance électrochimique de revêtement Époxy sans charge	57
VI.2.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique de revêtement Époxy avec le phosphate de zinc.....	59
VI.2.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique de Revêtement époxy avec le polyaniline/lignine.....	60
Conclusion générale.....	62
ANEX	
Référence bibliographique	

Introduction générale

La corrosion des métaux regroupe de multiples phénomènes liés au milieu dans lequel elle se déroule. Ces phénomènes dépendent d'un grand nombre de facteurs qui interviennent non pas individuellement, mais en relation plus ou moins complexe les uns avec les autres (la nature et la structure du matériau, l'environnement et ses caractéristiques chimiques, la température...etc.) [1,2].

Pour combattre la corrosion des métaux, l'ajout des inhibiteurs en solution ou en revêtement est l'une des méthodes la plus utilisée pour diminuer ou stopper la vitesse de corrosion. Les inhibiteurs en milieu acide exigent un groupe polaire par lequel la molécule peut s'attacher à la surface métallique, ceux-ci incluent les groupes fonctionnels (N, NH₂, S et OH). L'inhibition de la corrosion au moyen de ces composés organiques résulte de leur adsorption à la surface du métal. Ces phénomènes d'adsorption peuvent être décrits par deux principaux types d'interaction, à savoir l'adsorption physique et la chimisorption. Ces deux types d'adsorption sont influencés par la nature, la charge du métal, la structure chimique du produit organique et le type d'électrolyte.

La corrosion d'un métal diminue c'est-à-dire on applique 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 de revêtement est donc de limiter le flux de ces produits (oxygène, eau) en créant une barrière physique. Les recherches actuelles s'orientent de plus en plus vers l'utilisation des molécules organiques ou polymériques non toxiques et stables. Ces dernières années, l'émergence d'une nouvelle classe de matériaux à savoir les polymères conducteurs a suscité l'intérêt de nombreux chercheurs. Ces matériaux sont caractérisés par leur faible poids, une bonne stabilité thermique et chimique et une grande souplesse de préparation et peuvent améliorer la résistance à la corrosion. En revanche, les polymères conducteurs sont caractérisés par une modeste stabilité à cause de leur porosité. Cette dernière permet la diffusion et la réaction des espèces à l'interface film polymère/oxydes/électrode, menant inévitablement au détachement du film. La réalisation d'une interface métal/polymère stable est une nécessité. Diverses approches ont été proposées pour électrodéposer sur des surfaces métalliques, un film polymère présentant des propriétés satisfaisantes notamment en ce qui concerne la porosité et la protection

anticorrosion.

En premier lieu, ce travail consiste à évaluer le pouvoir protecteur de polymère polypyrrole/TiO₂ sur l'acier au carbone en milieu NaCl à 35%.

En deuxième lieu, nous avons étudié les performances des primaires à base de phosphate de zinc et à base de polymère conducteur qui est le polyaniline/lignine. Les primaires formulés sont à base de la résine époxy. Les performances des différents primaires formulés à base de différentes charges anticorrosion sont évaluées par les tests électrochimiques.

Les différents primaires formulés sont les suivants :

Primaire sans phosphate de zinc (sans charge anticorrosion) ; Primaire à base de phosphate de zinc ; Primaire à base de polyaniline/lignine.

Le primaire à base de phosphate de zinc est commercialisé par l'Entreprise Nationale Algérienne des peintures (ENAP). Les performances anticorrosion des échantillons d'acier revêtus ou non ont été évaluées par des techniques électrochimiques dans le milieu NaCl 35% à savoir.

- Suivi de potentiel en fonction de temps ;
- Les tests potentiodynamiques de la résistance de polarisation et de Tafel ;
- Les tests par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) ;

Notre mémoire structuré en introduction générale, six chapitres et une conclusion générale.

- Dans le premier chapitre : nous avons présenté une synthèse bibliographique sur la corrosion et lutte contre la corrosion.
- Les inhibiteurs de corrosion se trouvent dans le deuxième chapitre.
- Le troisième chapitre décrit les peintures, ses composantes, et les systèmes de protection par les peintures.
- Le quatrième chapitre regroupe des notions théoriques sur les techniques électrochimiques utilisés.
- Le cinquième chapitre, traite les conditions opératoires des différentes méthodes électrochimiques ainsi que les dispositifs expérimentaux nécessaires à la réalisation de ce travail.
- Le sixième chapitre englobe tous les résultats expérimentaux obtenus, leurs discussions et interprétations.

Et on clôture notre travail par une conclusion générale.

Chapitre I : Corrosion et lutte contre la corrosion

Le nom « corrosion » vient du latin « corroder » qui signifie ronger ou attaquer. En effet, la corrosion est une dégradation du matériau ou de ses propriétés (physicochimiques, mécaniques, etc.) par interaction chimique avec le milieu environnant. Cette définition admet que la corrosion est un phénomène nuisible car il détruit le matériau et réduit ses propriétés, le rendant inutilisable pour une application prévue. Mais d'un autre point de vue la corrosion est un phénomène bien venu, voir souhaité, car elle détruit et élimine un nombre d'objets abandonnés dans la nature. Certains procédés industriels font également appel à la corrosion (anodisation de l'aluminium, polissage électrochimique, etc.)

C'est une réaction d'oxydation involontaire des métaux sous l'action d'agents chimiques contenus dans l'air, l'eau ou une solution aqueuse.

Pour le métal, on passe ainsi d'un nombre d'oxydation 0 à un nombre d'oxydation positif.

I.1.Cause de la corrosion

Dans la nature tous les métaux, à l'exception des métaux nobles tels que l'or (Au) et le platine (Pt), se présentent dans la nature sous forme d'oxydes et de sulfures métalliques. Cet état de point de vue thermodynamique est très stable. Cependant, l'énergie considérable fournie pour l'obtention des métaux de ces minerais fait que les métaux obtenus se trouvent dans un niveau énergétique élevé, ils sont thermodynamiquement instables. C'est pour cette raison que tous les métaux usuels ont tendance à retourner à leur état initial en énergie, cela se fait à l'aide du milieu environnement. La figure I.1 représente la cause de la corrosion atmosphérique du fer [3].

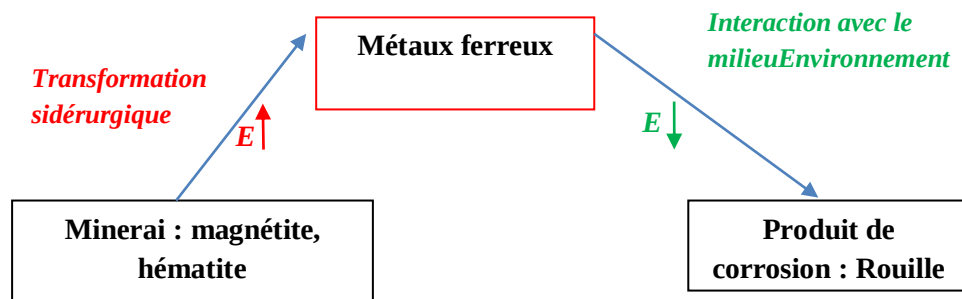


Figure I.1. Schéma traduisant la cause de la corrosion atmosphérique du fer [3]

I.2. Classification de la corrosion

Selon la nature du milieu environnant avec lequel le matériau rentre en interaction, la corrosion peut être classée en trois grandes classes : chimique, bactérienne et électrochimique [3].

I.2.1. La corrosion chimique

C'est la réaction entre le métal et une phase gazeuse ou liquide. Si cette corrosion se produit à haute température elle est alors appelée « corrosion sèche » ou corrosion à haute température.

Au cours de la corrosion chimique, l'oxydation du métal et la réduction de l'oxydant se fait en une seule action, c'est-à-dire les atomes du métal forment directement des liaisons chimiques avec l'oxydant qui arrache les électrons de valence des atomes métalliques

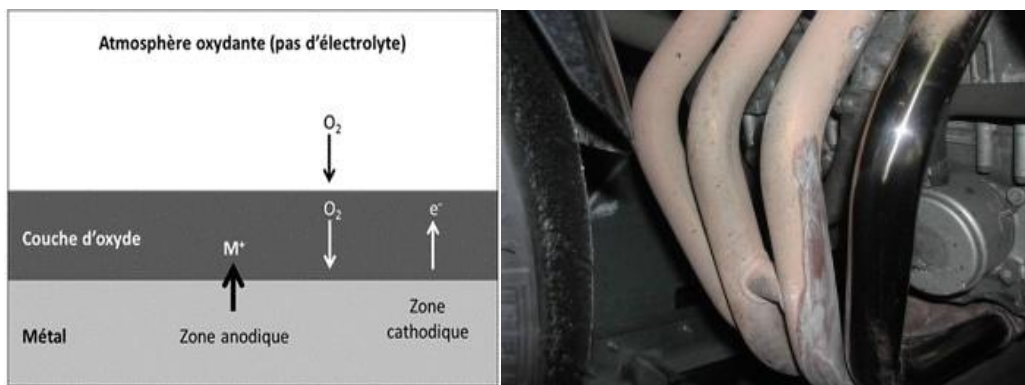


Figure I.2. Mécanisme de la corrosion atmosphérique : exemple de la corrosion d'un collecteur d'échappement [3].

I.2.2. Corrosion bactérienne

Ce type de corrosion, appelé aussi bio-corrosion, rassemble tous les phénomènes de corrosion dans lesquels les bactéries agissent directement ou par l'intermédiaire de leur métabolisme en jouant un rôle primordial, soit en accélérant un processus déjà établi, soit en créant les conditions favorables à son établissement (ex : production de H_2SO_4 par certains types de bactéries).

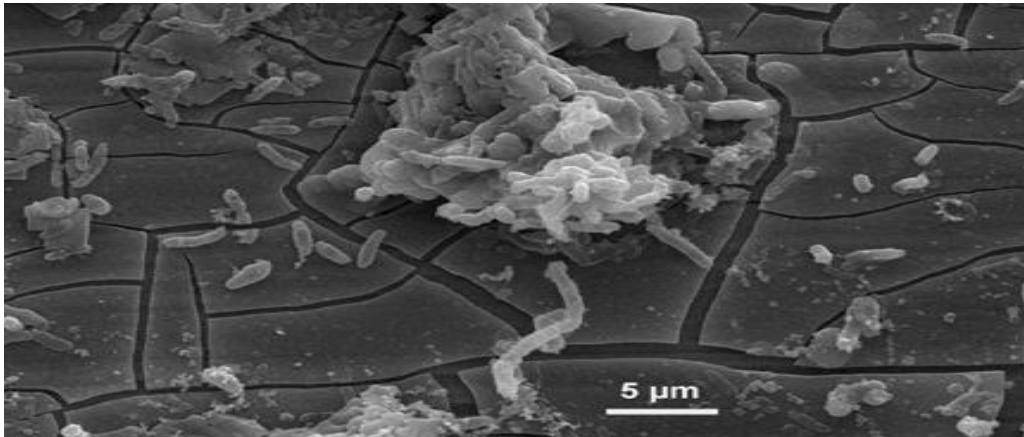


Figure I.3.Exemple de bactéries responsable de la corrosion bactérienne [3]

I.2.3. Corrosion électrochimique

La corrosion électrochimique, appelée encore corrosion humide, est le mode de corrosion le plus important et le plus fréquent. Elle réside essentiellement dans l'oxydation du métal sous forme d'ions ou d'oxydes.

La corrosion électrochimique fait appelle à la fois à une réaction chimique et un transfert de charges électriques (circulation d'un courant). Cette corrosion nécessite la présence d'un agent réducteur (H_2O , O_2 , H_2 , etc.), sans celui-ci la corrosion du métal ne peut se produire. La corrosion électrochimique d'un matériau correspond à une réaction d'oxydoréduction, dont :

- la réaction d'oxydation d'un métal est appelée réaction«anodique»,
- la réaction de réduction d'un agent oxydant est appelée réaction«cathodique».

Dans la corrosion électrochimique, la réaction cathodique et la réaction anodique sont indissociable

I.3.Morphologie de lacorrosion

En tenant compte de la forme et des sites de l'attaque, les différentes formes de corrosion sont réparties en deux grandes familles : la corrosion généralisée et la corrosion localisée [4].

I.3.1. Corrosion uniforme (généralisée) [5]

C'est la forme la plus classique. Elle se caractérise par une réaction chimique ouÉlectrochimique qui se produit uniformément sur toute la surface considérée.

Elle se traduit en diminution d'épaisseur par unité de temps ou en perte de poids par unité de surface et par unité de temps.

I.3.2. Corrosion localisée

Comme son nom l'indique, elle est localisée sur des sites bien précis du métal, la vitesse de corrosion étant plus grande sur les sites préférentiels de la surface. En pratique, la corrosion localisée provient d'une hétérogénéité (existence de micro-piles) du matériau ou de l'environnement. Ce type de corrosion ne peut pas être mesuré par la perte de masse ou par la diminution de l'épaisseur. On doit réaliser des observations métallographiques et des mesures électrochimiques [6].

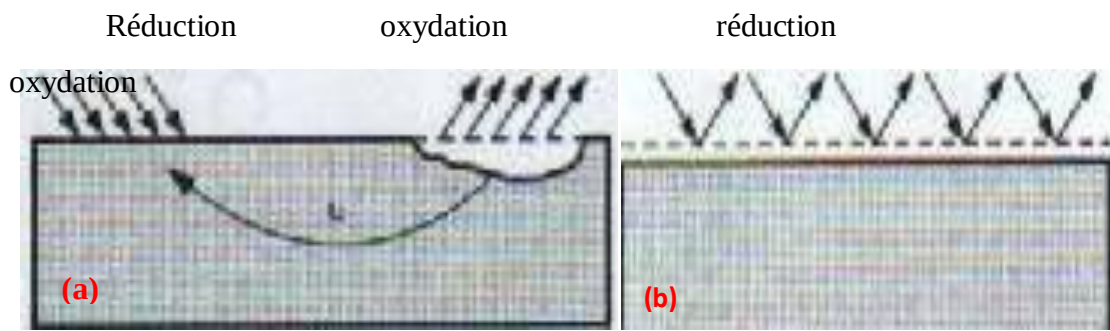


Figure I.4. (a) Corrosions localisées ; (b) corrosion uniforme d'un métal.

Ce type de corrosion englobe à son tour les formes suivantes :

a. Corrosion galvanique (bimétallique)

Dans un assemblage de deux métaux différents, plongés dans un milieu aqueux, il y'a formation d'une pile électrochimique et seul le métal le moins noble est dissout.

Exemple :

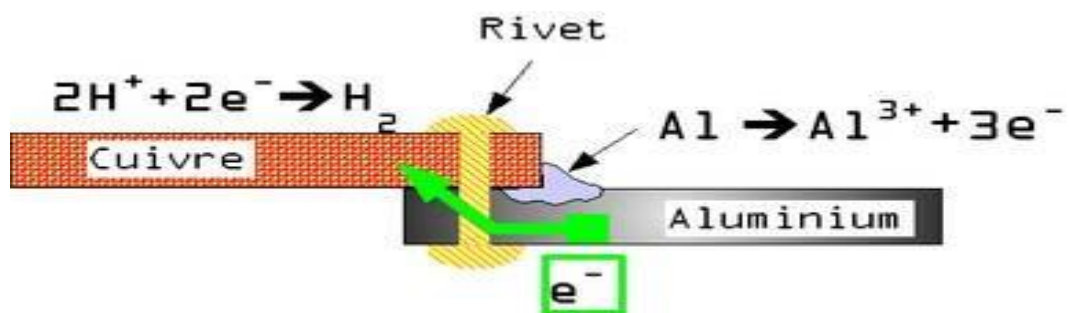


Figure I.5. Corrosion galvanique pour un assemblage de tôles aluminium et cuivre par un rivet sans isolation.

b. Corrosion par piqure

Cette forme de corrosion est particulièrement insidieuse. L'attaque se limite à des trous ou piquûre, très localisés et pouvant progresser très rapidement en profondeur alors que le reste de la surface reste indemne. L'installation peut être perforée en quelques jours sans qu'une perte en poids appréciable de l'ensemble de la structure n'apparaisse. Elle concerne la plupart des métaux et alliages et notamment ceux d'usage courant : aciers au carbone, aciers inoxydables, alliages d'aluminium et de cuivre [5].

c. Corrosion intergranulaire

C'est une attaque localisée aux joints de grains d'un métal, le joint de grains agit comme anode et de grandes surfaces de grains se comportent comme des cathodes [5].

d. Corrosion sous contrainte

Ce type de corrosion se définit comme un processus de développement de fissures (Figure I.6), pouvant aller jusqu'à rupture complète de la pièce " sous l'action combinée d'une tension mécanique et d'un milieu corrosif. Ces fissures sont de type inter granulaire ou transgranulaire et plus rarement de type mixte.

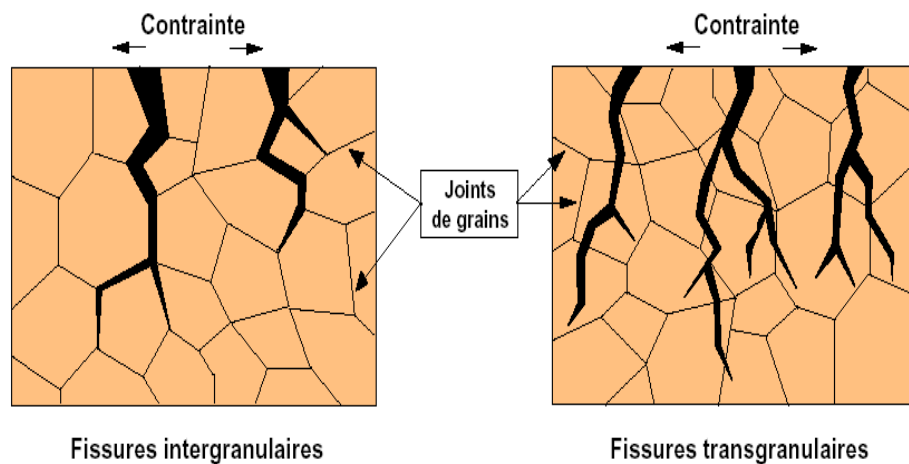


Figure I.6.Fissuration sous contrainte ; fissure inter granulaire (a), Fissure transgranulaire (b).

e. Corrosion-fatigue

La corrosion-fatigue se distingue de la C.S.T par le fait que les contraintes appliquées ne sont pas plus statiques mais cycliques (efforts périodiques alternés). Elle peut être réduite en diminuant les contraintes, soit par un recuit de détente, soit en modifiant la conception de l'appareil, soit enfin par des traitements mécaniques comme le grenaillage[5].

f. Fragilisation par l'hydrogène

La présence d'hydrogène dans un réseau métallique peut entraîner d'importantes détériorations du métal avec chute catastrophique de ses propriétés mécaniques. Ces atomes d'hydrogène ont pour origine l'atmosphère environnante, les procédés d'électrolyse et la corrosion électrochimique. Une fois qu'il a pénétré dans le réseau. L'atome d'hydrogène peut provoquer plusieurs types de dégâts :

j. Corrosion sélective

Comme son nom l'indique, ce mode de corrosion consiste en la dissolution sélective de l'un des éléments de l'alliage.

La dézincification (dissolution sélective du zinc) dans un laiton (70Cu-30Zn) est l'exemple le plus connu.

h. Corrosion par crevasse

Cette forme d'attaque est généralement associée à la présence de petits volumes de solution stagnante dans des interstices, sous des dépôts et des joints et dans des crevasses, par exemple sous les écrous et têtes de rivets [5].

i. Corrosion filiforme (type particulier de corrosion par crevasse)

C'est une attaque superficielle à une surface, constitue essentiellement un défaut esthétique, elle se produit sous des films protecteurs [5].

I.4. Protection contre corrosion

Protection contre la corrosion La corrosion traduit la réactivité de la plupart des matériaux industriels vis-à-vis des environnements au contact desquels ils sont placés au cours de leur emploi. On distingue deux principaux processus de corrosion : La corrosion électrochimique (ou corrosion humide) ; La corrosion sèche. (Ou corrosion par les gaz à haute température). L'étude fondamentale des phénomènes de corrosion en milieu humide relève essentiellement de l'électrochimie, alors que leur étude appliquée constitue un domaine de la science des matériaux qui comporte à la fois des notions de chimie et de physique. En effet, les phénomènes de corrosion prennent place à la surface des matériaux métalliques exposés à un environnement chimiquement agressif. Non seulement l'amorçage de la corrosion, mais également sa propagation sont essentiellement des processus de surface à la fois chimique et électrochimique. Aussi, pour étudier ces mécanismes, les techniques électrochimiques sont primordiales [7].

I.4.1. Moyens de protection contre la corrosion

La résistance à la corrosion n'est pas une propriété intrinsèque d'un métal donné, mais plutôt une propriété de l'interface métal/milieu. D'où la nécessité de caractériser la composition chimique et la microstructure de celle-ci, ainsi que son comportement électrochimique. De plus, le comportement en corrosion dépend des sollicitations diverses auxquelles le matériau est soumis qu'elles soient physicochimiques, thermiques ou mécaniques. On en déduit que tout moyen d'action de prévention et/ou lutte contre la corrosion concernera l'un des trois éléments du système étudié voire son ensemble (Tableau I.1.) [7].

Tableau I.1. Actions spécifiques sur les éléments du système matériaux-surface-milieu

Elément	Action
Matériau	Choix approprié ; Traitements thermomécaniques ou thermochimiques ; Elaboration ...
Surface	Traitement de surface, préparation, nettoyage ; Revêtement ...etc.
Milieu	Inhibiteurs ; Contrôle des paramètres physicochimiques (température, pH, aération, teneur en gaz dessous en impuretés...).
Ensemble du système	Protection cathodique, passivation anodique

Chapitre II les inhibiteurs de corrosion

II.1. Définition d'un inhibiteur

Conformément à la définition donnée par la National Association of Corrosion Engineers (NACE) "un inhibiteur c'est une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration" [8].

La diminution de la vitesse de corrosion est réalisée soit en limitant les réactions chimiques ou électrochimiques (c'est-à-dire agissant sur le processus anodique, le processus cathodique ou les deux) soit en modifiant l'agressivité de l'électrolyte, en fait en modifiant à l'interface matériau/milieu [9].

La protection par un inhibiteur de corrosion à la surface du matériau peut être : une protection permanente ou une protection temporaire (pendant une période, par exemple pendant le stockage) [10].

Quand on veut utiliser un inhibiteur, on essaye de trouver le meilleur. Cet inhibiteur doit présenter plusieurs caractéristiques : abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans affecter les caractéristiques physiques, être efficace à faible concentration, être stable en présence des autres constituants du milieu ou aux différentes températures d'utilisation. Comme les normes européennes sont très strictes en ce qui concerne la toxicité, un inhibiteur doit être aussi compatible avec celles-ci et, bien sûr, d'un point de vue économique, son prix est aussi très important. Mais en tous les cas le choix des inhibiteurs de corrosion à des fins pratiques sont basé sur la connaissance de leur mécanisme d'action.

II.2. Classification des inhibiteurs

Des nombreuses substances présentent une action inhibitrice, ces substances se distinguent (Figure II.1) [11-12] :

- ✓ Selon leur composition chimique :
 - Inhibiteurs organiques ;
 - Inhibiteurs inorganiques (minéraux) ;
- ✓ Selon leur mode d'action :
 - Inhibiteurs d'adsorption ;
 - Inhibiteurs passivant (ils forment des films de passivation) ;

- ✓ Selon la nature électrochimique du processus : - inhibiteurs anodiques ;
 - Inhibiteurs cathodiques ;
 - Inhibiteurs mixtes

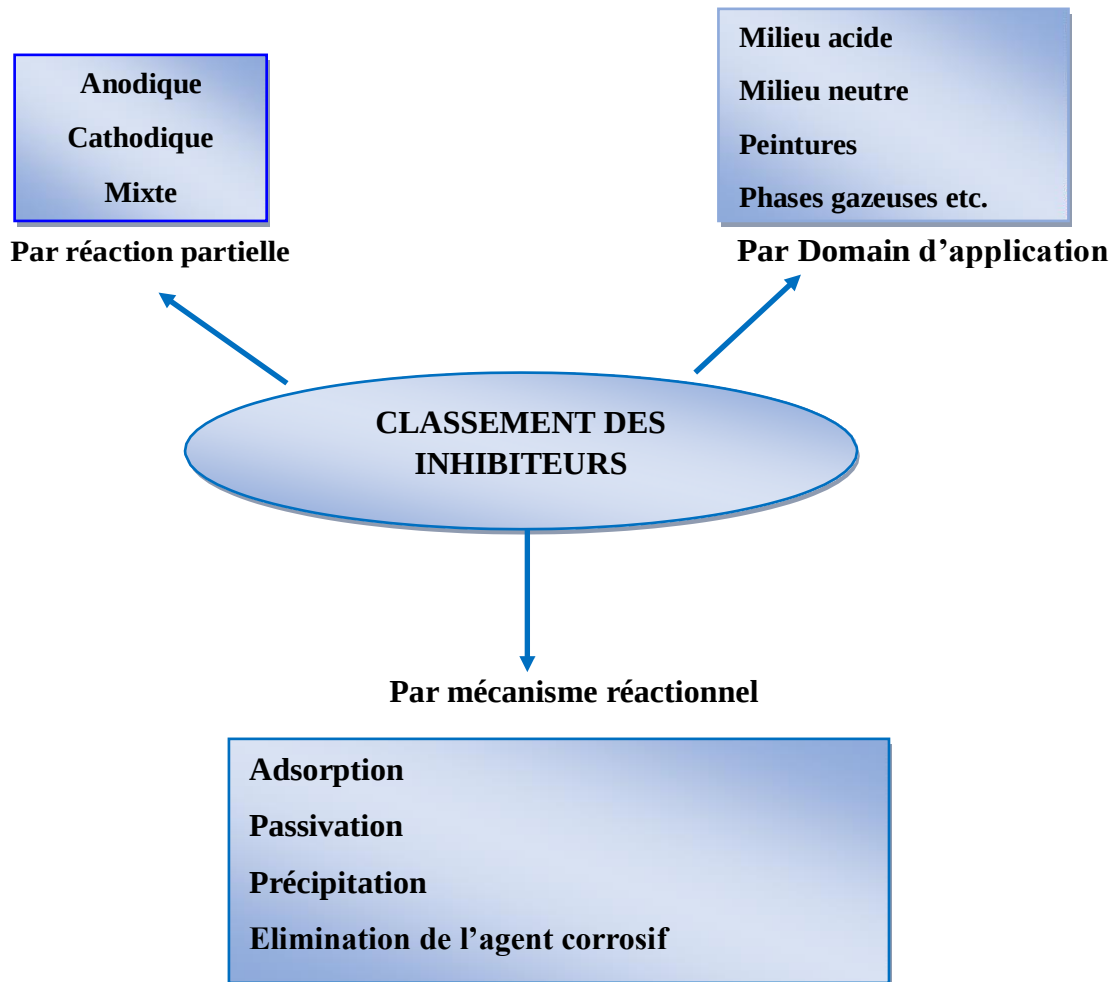


Figure. II.1. Classement des inhibiteurs de corrosion.

II.2.1. Selon leur composition chimique

a. Les inhibiteurs organiques

Les inhibiteurs organiques (Figure. II.2) représentent un groupe très important d'inhibiteurs de corrosion. L'efficacité des inhibiteurs organiques est liée à la structure, à la concentration et aux propriétés chimiques de la couche formée avec des conditions précisées. L'action d'un inhibiteur organique est le résultat de son adsorption à la surface

du matériau. Après cette adsorption à la surface, ils ont une double action ralentissant simultanément les processus anodique et cathodique. La plupart de ces inhibiteurs ont dans leur structure principalement des atomes d'azote, de soufre ou d'oxygène. Les inhibiteurs qui contiennent du soufre sont plus efficaces que ceux qui contiennent l'azote, parce que le soufre est un meilleur donneur d'électrons que l'azote. La principale caractéristique de ces inhibiteurs est leur efficacité élevée, même à faible concentration. L'effet inhibiteur augmente souvent avec le poids moléculaire de l'inhibiteur. L'utilisation d'inhibiteurs organiques est préférée pour des raisons d'écotoxicité.

Certains inhibiteurs organiques, comme le nitrite de dicyclohexylamine, peuvent être transportés dans la phase vapeur (inhibiteurs volatils). Dans les zones de condensation, ils subissent une hydrolyse libérant des ions. Ils doivent posséder une tension de vapeur telle qu'ils puissent rapidement saturer des volumes importants [13].

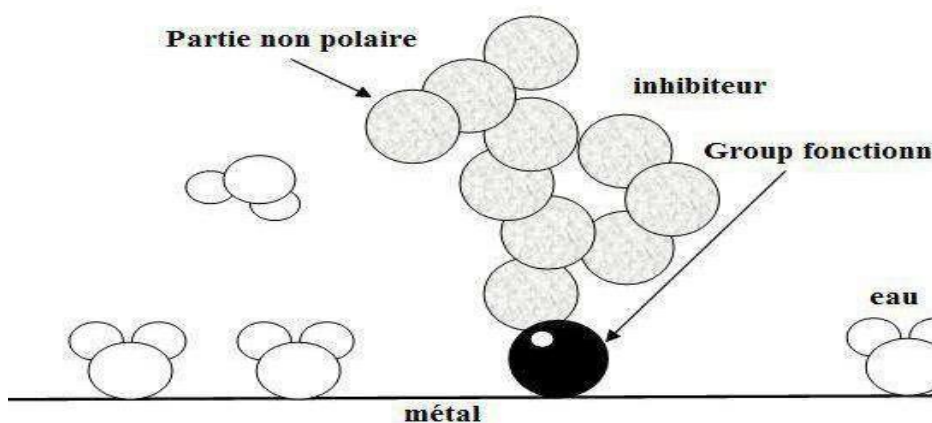


Figure. II.2. Adsorption d'inhibiteur organique en milieu aqueux

b. Les inhibiteurs inorganiques (minéraux)

Ces inhibiteurs minéraux sont utilisés en milieux alcalins et non en milieux acides. Les molécules minérales se dissocient en solution et les anions et cations assurent en fait l'inhibition. Les chromates, les molybdates, les silicates, les phosphates sont les plus importants inhibiteurs minéraux. Maintenant, l'emploi de la plupart de ces produits est réglementé car ils créent des problèmes pour l'environnement.

c. Les inhibiteurs de polymérisation

- ✓ Sont ajoutés à des produits susceptibles de polymériser pour les stabiliser.
- Ils sont employés pour :
- ✓ La fabrication et le stockage de monomères ;

- ✓ Pour réguler ou stopper rapidement une polymérisation

II.2.3. Selon le mécanisme d'action interfaciale

✓ Les inhibiteurs agissant par adsorption

On parle d'adsorption lorsqu'il y a une simple fixation des molécules de l'inhibiteur à la surface du métal, sans qu'il n'y ait de réaction [14]. L'adsorption est un phénomène de surface universel car toute surface est constituée d'atome n'ayant pas toutes leurs liaisons chimiques satisfaites. Cette surface a donc tendance à combler ce manque en captant atomes et molécules se trouvant à proximité. La liaison entre l'espèce adsorbée et la surface métallique peut être essentiellement de deux types : la physisorption et la chimisorption [15].

Les inhibiteurs agissant par passivant

Ces inhibiteurs forment des films de passivation tridimensionnels entre la surface corrodée et les molécules d'inhibiteurs. L'inhibiteur s'appelle aussi inhibiteurs « d'interphase ». Ils sont également incorporés dans les couches barrières et ainsi ces molécules inhibitrices conduisent à des réseaux homogènes et denses présentant de fait une faible porosité et une bonne stabilité [16].

II.2.3. Selon le mécanisme d'action électrochimique

Dans la classification relative au mécanisme d'action électrochimique, on différencie les inhibiteurs selon leur influence sur la vitesse des réactions électrochimiques partielles, on peut distinguer [17 ,18] :

- ✓ Les inhibiteurs anodiques diminuant la densité de courant partiel anodique et déplaçant le potentiel de corrosion dans le sens positif.
- ✓ Les inhibiteurs cathodiques diminuant la densité de courant partiel cathodique et déplaçant le potentiel de corrosion dans le sens négatif.
- ✓ Les inhibiteurs mixtes diminuent la vitesse des deux réactions partielles, mais modifient peu le potentiel de corrosion.

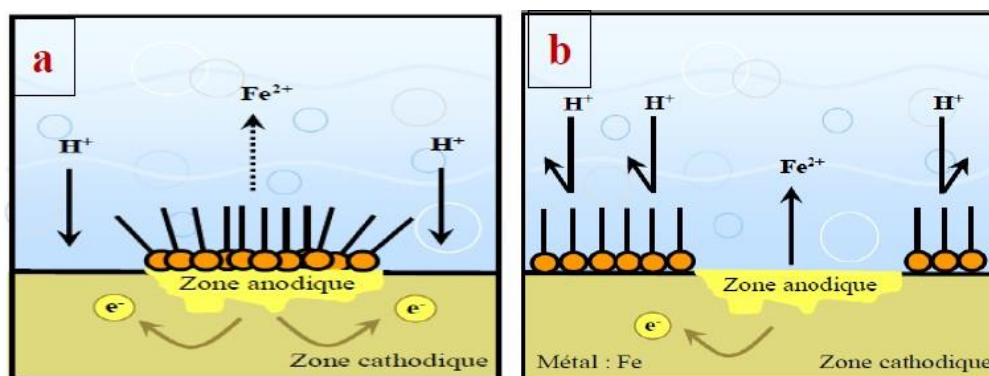


Figure II.3. Mécanismes d'action électrochimique des inhibiteurs.

II.3. Mode action des inhibiteurs

Dans les milieux acides, les inhibiteurs les plus fréquemment utilisés sont des molécules de type organique (Figure II.4). Ces inhibiteurs agissent d'abord par adsorption à la surface des métaux, avant même d'intervenir dans le processus réactionnel de corrosion pour en diminuer la vitesse. De plus, ces inhibiteurs exigent un groupe polaire par lequel la molécule peut s'attacher à la surface métallique. Ceux-ci incluent les groupes organiques (N, amine, S et OH). La taille, l'orientation et la forme de la molécule sont des paramètres déterminants dans l'inhibition de la corrosion [19]. L'adsorption de la molécule organique se produit parce que l'énergie d'interaction entre la surface du métal et celle-ci est plus grande que l'énergie d'interaction entre le métal et les molécules d'eau. L'inhibition de la corrosion au moyen des composés organiques résulte généralement de leur adsorption à la surface du métal.

Le Phénomène peut être mis en évidence par moyens d'investigation tels que la microscopie et l'analyse de surface.

La liaison entre l'espèce adsorbée et la surface métallique peut être essentiellement de deux types : électrostatique ou chimique. Il faut ajouter la possibilité de complexes de coordination [20].

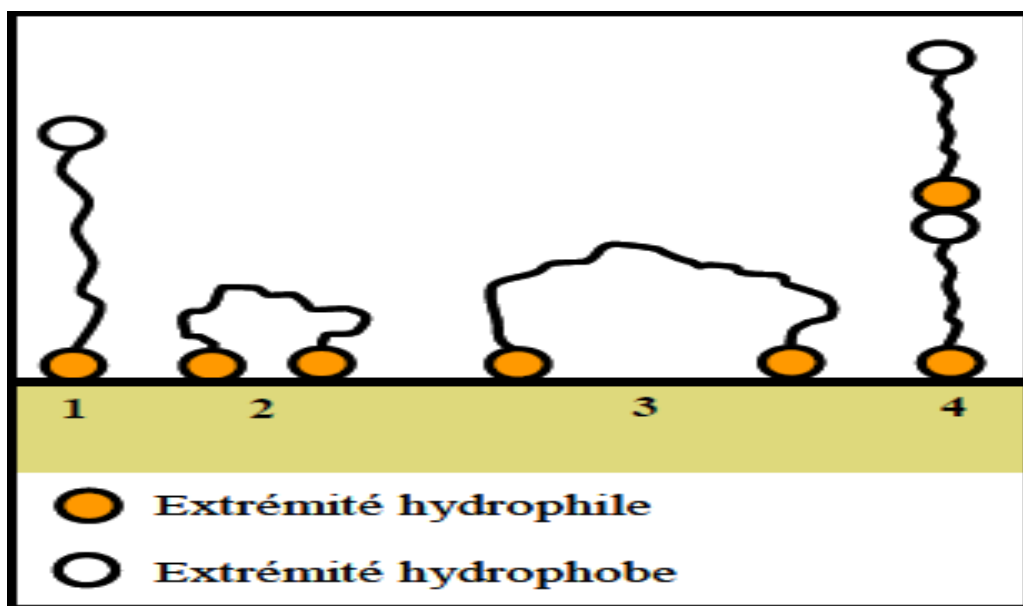


Figure. II.4. Mode d'adsorption des inhibiteurs organique sur la surface métallique :

(1) Adsorption simple ; (2) Chélation de surface ; (3) Pontage de surface; (4) Adsorption en multicouche.

II.4. Utilisation du phosphate de zinc comme inhibiteur de corrosion

Les pigments de zinc sont actuellement les plus utilisés dans les peintures anticorrosives. Les isothermes d'absorption de deux principaux phosphates de zinc (di hydraté et tétrahydraté) dans des atmosphères stabilisées respectivement à 92,81 et 32% d'humidité relative indique que : le phosphate de zinc di hydraté n'est stable que dans une atmosphère à 32% d'humidité relative, mais dans le cas du phosphate de zinc tétra hydraté, 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 [21,22]. Les pigments à base de phosphate exercent aussi une activité électrochimique [23,24]. Plusieurs études ont mis en évidence la formation d'une couche de passivation à l'interface revêtement/métal en leur présence. Ainsi, cette couche, répartie de manière plus ou moins uniforme à la surface de l'acier, est constituée d'aiguilles et de petits agglomérats plats [25]. Elle consiste en une couche d'oxydes et d'hydroxydes de zinc et de fer en présence de phosphates. Un schéma de sa composition est proposé en Figure II.5 [26].

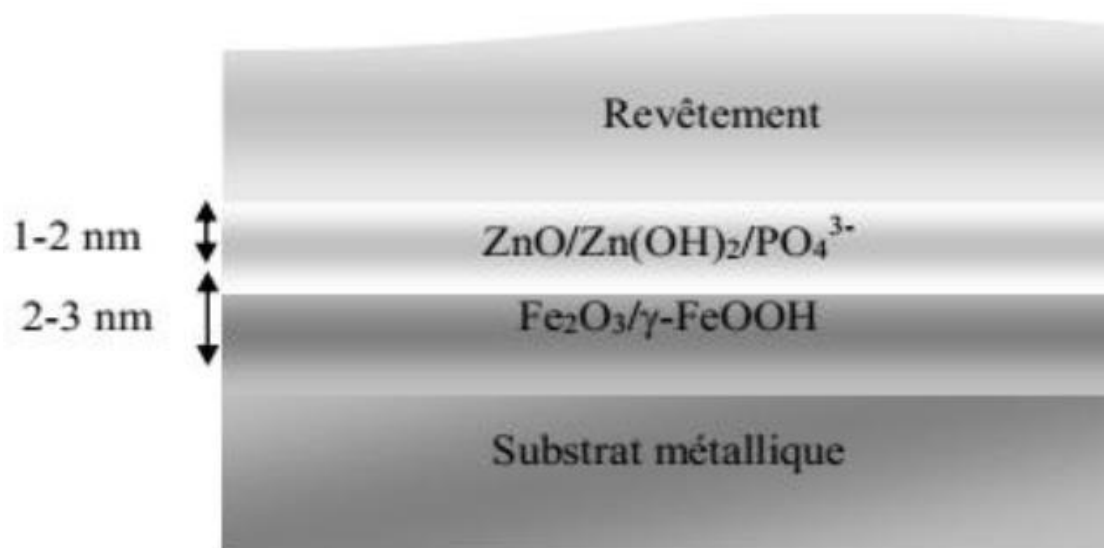


Figure II.5 Schéma de la couche de passivation induite par la présence de pigments de phosphate de zinc.

Cette couche résulte de réactions électrochimiques à l'interface métal /revêtement et d'un mécanisme de dissolution/précipitation des phosphates dans un milieu alcalin [27]. La précipitation de l'oxyde de zinc induit une polarisation cathodique et permet donc de ralentir les processus de corrosion à l'interface [23,24].

II.5. Applications des polymères conducteurs comme inhibiteur de corrosion

Les pièces en acier, ne sont pas capables, de résister à des conditions très agressives. La propriété anticorrosive, des polymères conducteurs peut optimiser, la protection tout en gardant la conductivité de l'acier. Pour cela, il suffit de créer une « barrière » entre l'acier et le milieu extérieur, grâce à l'application d'une couche de polymère. Un exemple de couche protectrice est montré dans la figure II.6 [28].

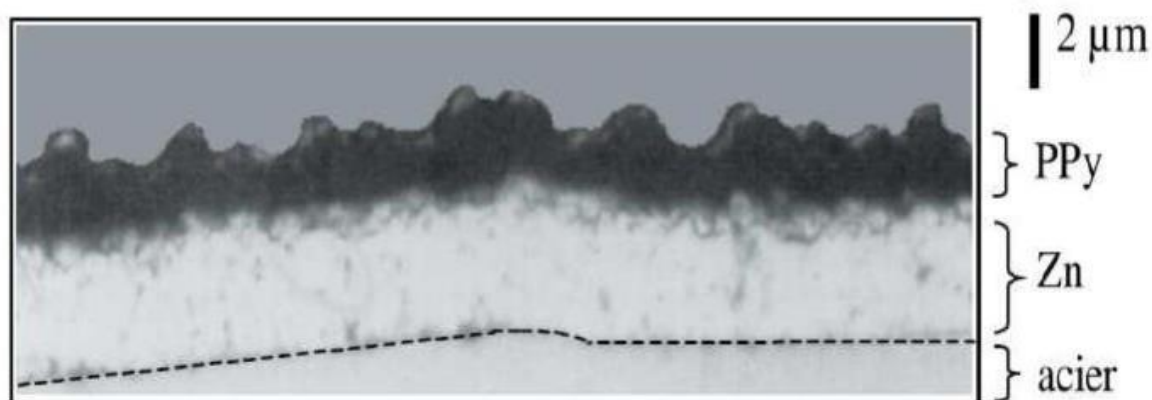


Figure II.6. Coupe micrographique d'un dépôt de poly-pyrrole sur l'acier[28].

II.5.1. Le pouvoir protecteur du PPy

Le pouvoir anticorrosion du PPy dépend de son degré d'oxydation. A l'état réduit, le film de PPy non conducteur se comporte comme une barrière physique de même type que les revêtements polymères classiques. Cette barrière n'est efficace que si le dépôt est épais (2-10 μm). Comme le potentiel d'oxydation du PPy est supérieur à celui de fer, le PPy peut être considéré comme « plus noble » que le fer et la situation est identique à celle d'un revêtement de chrome sur le fer. L'efficacité de la protection anodique du fer par le PPy dopé impose donc l'absence de défauts dans le film et l'utilisation d'un dopant qui n'a pas d'effet néfaste sur le fer. Le choix d'un inhibiteur de corrosion comme dopant est alors très judicieux. Elsenbaumer et coll, ont montré que le PPy dopé offre une protection anodique du fer contre la corrosion mais qu'il possède également un pouvoir inhibiteur. Un mécanisme de protection du fer par le PPy dopé a été proposé par Elsenbaumer (Figure II.7) [29].

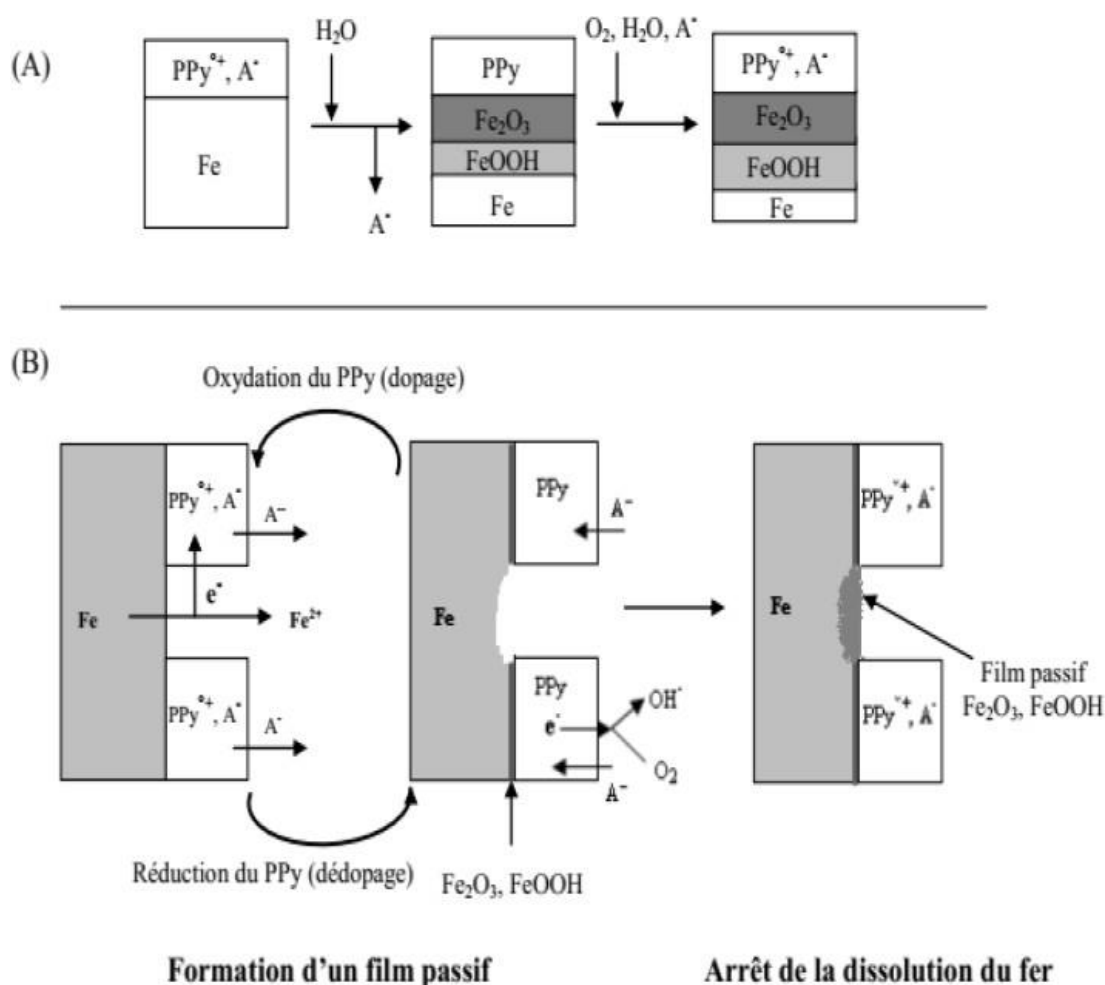


Figure II.7. Représentation simplifiée du mécanisme d'inhibition de la corrosion par un film de PPy dopé (A) sans défaut et (B) avec défaut.

II.5.2. Le pouvoir protecteur de poly aniline

La Polyaniline (PANI) est l'un des polymères conducteurs les plus intéressants ayant une conductivité électrique contrôlable et variant entre celle d'un isolant, un semi-conducteur et un métal[30]. Sa formule idéale en forme base est composée de 3 $(-C_6H_4-NH-)$ unité benzoïde et une unité quinoïde $(-N=C_6H_4=N-)$ [31]. La PANI peut être facilement synthétisée par voie chimique et électrochimique, elle est stable chimiquement, ayant une forte absorption dans le spectre visible et une haute mobilité des porteurs de charge, ses propriétés physiques sont contrôlées par les deux états d'oxydation et de protonation. La polyaniline possède une propriété unique entre les polymères conducteurs est le dopage-dédopage réversible et relativement simple par l'ajout d'acide-base, ce qui permet de contrôler ces propriétés électriques et optiques [31]. Le changement de ces propriétés est une fonction de la structure moléculaire de la PANI [32]. La gamme de la conductivité électrique du PANI varie entre celle des polymères plastiques ou isolants (10^{-9} S/cm) et des métaux (10^{+4} S/cm). Cette conductivité est contrôlable en raison du type de la polymérisation utilisée pour former le PANI, de la quantité et de la nature du dopant [30].

II.5.2.1. Les différentes formes de Polyaniline en fonction de son état d'oxydation

La structure de la Polyaniline synthétisée par voie chimique ou électrochimique en fonction de son état d'oxydation peut être décrite par la formule suivante (Figure II.8).

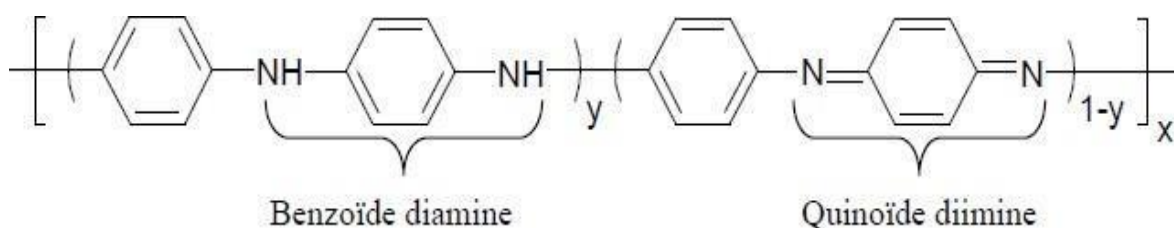


Figure. II.8. Structure de la polyaniline

Les formes de la poly aniline en fonction de la valeur de y [33 ; 34] .sont :

- ✓ la forme réduite, $y=1$: leucoéméraldine base (LEB, jaune)
- ✓ la forme semi-oxydée, $y=0,5$: éméraldine base (EB, bleu)
- ✓ la forme oxydée, $y=0$: pernigraniline base (PB, violette)

Dans leur forme base, elles ont toutes une conductivité inférieure à $10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$. En revanche la forme dopée de l'éméraldine base, le sel d'éméraldine (vert ou violet), a une conductivité de l'ordre de 15 S.cm^{-1} . Un nouvel intérêt pour les propriétés conductrices de la polyaniline a permis de relancer la recherche et de développer de nouvelles applications par exemple comme couche sensible pour un capteur de gaz [35]

II.5.2.2. Mécanismes de protection de la surface métallique

Deux familles de mécanismes permettent d'expliquer le lien entre l'adsorption des inhibiteurs et le ralentissement du processus de corrosion du métal. Soit un effet de blocage partiel de la surface est observé, dans ce cas le blocage n'intervient pas sur les réactions anodique et cathodique des parties non recouvertes. Soit un effet énergétique qui modifie alors les cinétiques réactionnelles. Bien qu'en général, l'effet le plus important soit lié au blocage stérique de la surface.

La polyaniline agit par formation d'une barrière entre le métal et le milieu corrosif par adsorption sur la surface métallique (figure II.9). Elle est constituée par une longue chaîne hydrocarbonée hydrophobe et d'une ou plusieurs fonctions polaires à base d'azote, qui leur permet de s'adsorber sur la surface du métal par des forces électrostatiques (la physisorption). Cette dernière, encore appelée adsorption physique, conservant l'identité aux molécules adsorbées ; trois types de forces sont à distinguer :

- ✓ Les forces de dispersion (Van der Waals, London) toujours présentes ;
- ✓ Les forces polaires, résultant de la présence de champ électrique ;
- ✓ Les liaisons hydrogènes dues aux groupements amine.

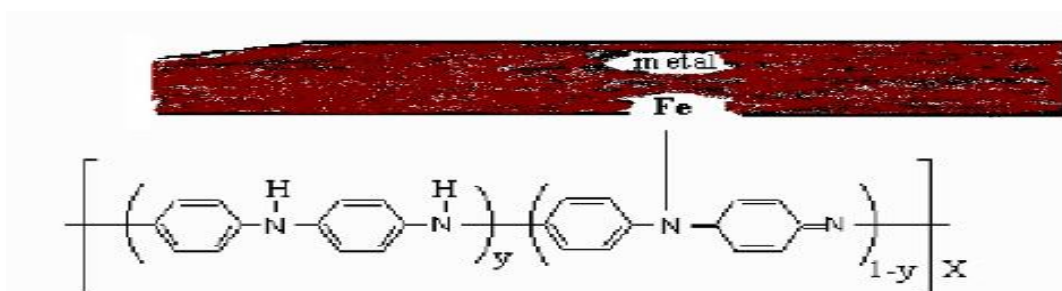


Figure. II.9. Schéma d'adsorption de polyaniline

Chapitre III : Généralités sur les peintures

III.1. Définition d'une peinture

Une peinture est une préparation fluide (liquide, pâteuse ou pulvérulente) qui peut s'étaler en couche mince sur toutes sortes de matériaux (appelés subjectiles) pour former, après séchage ou réticulation (durcissement), un revêtement mince. Pour remplir son rôle, le système de peinture doit être adhérent, continu, imperméable et durable dans le temps. Son aspect esthétique (brillance, couleur) doit être conservé [36,37].

III.2. Types des peintures

III.2.1. Les peintures acryliques en phase aqueuse

Les peintures acryliques sont d'un usage plus récent mais ont rapidement conquis professionnels et particuliers puisqu'il s'agit désormais des peintures les plus utilisées à l'intérieur. La raison en est simple : elles sont fabriquées à partir de résine d'acrylique. Elles sont sans odeur, sèchent rapidement, permettent le nettoyage des outils à l'eau courante [38].

III.2.2. Les peintures glycérophtaliques

Ce sont les fameuses peintures à l'huile (de lin généralement). Ce type de peinture est préféré pour son aspect décoratif traditionnel, sa solidité et sa résistance à l'humidité puisque l'eau ruisselle dessus sans l'imprégner [38].

III.2.3. Les peintures spécifiques

Si le matériau du support peut influencer le choix de la composition chimique et de la famille de peinture, et même si celle-ci est conçue pour s'appliquer sur le plâtre, le béton, le ciment ou autres, il existe toutefois des matériaux rétifs, comme le bois, qui demandent des peintures spécifiques [38].

III.3. Composition de la peinture

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

III.3.1. Les charge

Ces poudres insolubles aux pigments, Elles sont essentiellement de nature minérale sont utilisées pour augmenter l'extrait sec et l'épaisseur du film. La charge la plus économique et la plus répandue est le carbonate de calcium que l'on retrouve dans toutes les peintures mates [38,39]. Elles jouent un rôle important sur les caractéristiques rhéologiques et mécaniques d'une peinture, (exemples : talc, mica, silice, carbonate de calcium).

III.3.2. Les pigments

Ce sont des poudres fines d'origine minérale ou organique, les pigments vont donner au revêtement sa couleur et son opacité. Le pigment le plus utilisé est le dioxyde de titane qui est le pigment blanc que l'on retrouve dans toutes les peintures pour apporter blancheur et opacité [38,39].

III.3.2.1. Pigment organique

Les pigments organiques sont principalement d'origine synthétique. Ils offrent une grande variété de couleur mais sont généralement moins résistants à la lumière et aux acides et bases que les pigments minéraux. Couleurs types: violets, rouge magenta [38,39].

Les composés les plus utilisés en peinture sont : les dérivés de phtalocyanine, les dérivés azoïques, le pigment isoindoline, les dioxazines, les quinacridone, les dérivés d'anthraquinone, le noir de carbone....etc.

III.3.2.2. Pigment minéral

Pigment d'origine minérale, d'origine naturelle comme les ocres ou terre desienne, ou d'origine synthétique comme la plupart des oxydes de fer jaunes ou rouge très utilisés en peinture bâtiment. Ces pigments présentent une excellente tenue à la lumière, à l'eau, aux alcalis et aux acides. Couleurs types : ocre jaune, rouge brique [38,39].

Les pigments minéraux sont classés par ordre d'importance d'utilisation décroissante (tableau.III.1). Ces pigments sont utilisés pour tous les types de peinture.

Tableau.III.1. Les Pigments minéraux utilisés en peinture.

Nom	Formule
Pigments Blanc	
Oxyde de titane	TiO ₂
Oxyde de Zinc	ZnO
Pigments Bleu	
Bleu de cobalt	(C ₆ O) _x (Al ₂ O ₃) _y
Bleu outremer	Silicate Al et Na Polysulfure
Pigments Vert	
Oxyde de chrome	Cr ₂ O ₃
Oxyde d chrome hydrater	Cr ₂ O ₃ .xH ₂ O
Vert de chrome	
Pigments Jaune	
Oxyde de fer	Fe ₂ O ₃
Chromate de plomb	PbCrO ₄
Jaune de zinc	4ZnO.4CrO ₃ .K ₂ O.3H ₂ O
Pigments Orange	
Orange de chrome	PbCrO ₄ , PbO
Pigments Rouge	
Oxyde de fer	Fe ₂ O ₃
Pigments brun	
Oxyde ferrique et ferreux	Fe ₂ O ₃ , FeO
Oxyde de fer	Fe ₃ O ₄

III.3.3. Les liants

Joue un rôle fondamental dans la formulation d'une peinture, il est l'élément qui lie l'ensemble des constituants de la peinture et qui assure la cohésion du film de peinture et son adhérence sur le support. Enfin, il protège ces ingrédients des agressions extérieures. Et qui lient les pigments/grains entre eux et donnent la consistance et la transparence (huile de lin, résines, gomme arabique, cires, etc.)[38,39]

III.3.4. Les solvants

Les solvants permettent d'ajuster la viscosité (la consistance) de la peinture. Dont le rôle est de rendre le liant assez fluide pour permettre une application plus facile des peintures (essence de térébenthine, eau, white spirit, benzène). Le white spirit est le solvant usuel des peintures décoratives même s'il tend à être remplacé par des versions sans odeur beaucoup plus confortables à utiliser. Dans la peinture l'eau n'est pas un solvant mais plutôt un diluant [20,21].

III.3.5. Les additifs (ou Adjuvants)

Substances incorporées à faible dose dans les peintures pour modifier certaines propriétés. Les algicides/fongicides améliorent par exemple la résistance aux algues et aux moisissures. Le plus connu est le siccatif, qui a pour rôle d'activer le séchage des peintures [38,39].

III.4. Système de protection par les peintures

La fonction principale d'un système de peintures est la protection du métal contre la corrosion.

Aucune peinture n'est capable de remplir à elle seule, toutes ces fonctions différentes. Pour cette raison, on propose des systèmes de peintures constitués de plusieurs couches bien distinctes. On associe une couche de fond, une couche intermédiaire et une couche de finition pour une bonne protection du support.

Dans un système de peinture, la couche primaire doit assurer une très bonne adhésion. Elle doit aussi apporter une action inhibitrice de la corrosion grâce à des pigments antirouille performants. La couche intermédiaire doit améliorer la résistance. Elle doit aussi assurer une bonne liaison entre les deux couches. Elle doit également constituer un fond propice à une bonne compatibilité avec la couche de finition. Cette dernière doit permettre d'obtenir la couleur, la brillance et la décoration désirée. Il faut également qu'elle assure une bonne résistance aux rayons ultraviolets. Elle doit aussi apporter une bonne tenue chimique, une excellente solidité du film et une parfaite imperméabilité du support [40].

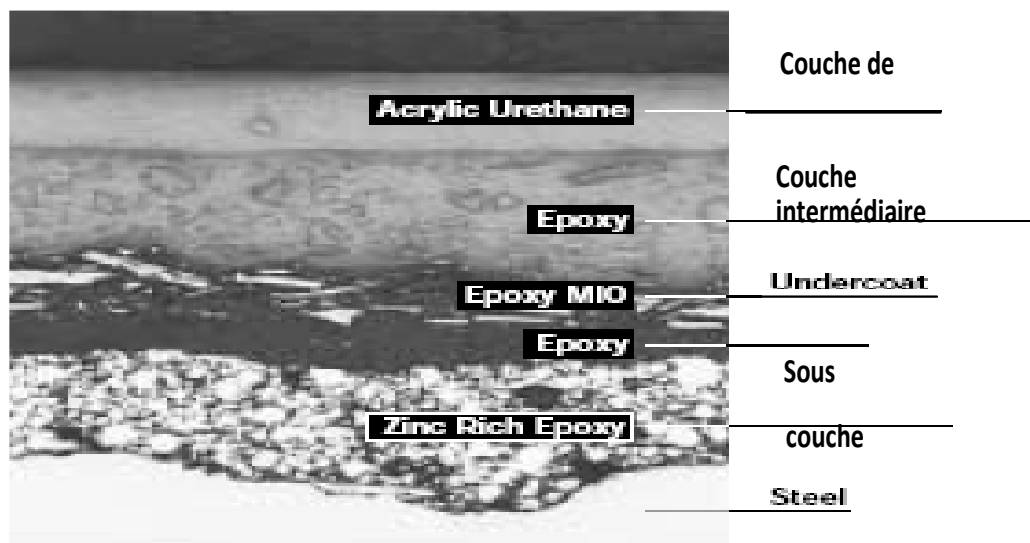


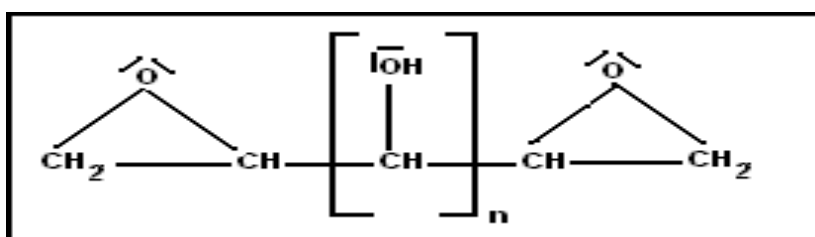
Figure III.1. Système de protection par les peintures [40].

III.5. Peinture à base de la résine époxy

III.5.1. Les propriétés physiques d'une résine époxy réticulée

Les résines époxy possèdent des propriétés physiques particulières ainsi que la température de transition vitreuse (T_g), et module d'élasticité appelé module de Young, [41]. Les réseaux époxy sont souvent employés dans les systèmes adhésifs et les collages de revêtements organiques pour leurs bonnes propriétés mécaniques.

La résine époxydique est schématisée ci- dessous :



n : définit la longueur de la chaîne carbonée et varie entre 0 et 12. La résine époxydique contient deux types de fonctions actives, le groupe époxydique et la fonction alcool secondaire.

III.5.2. La température de transition vitreuse

La transition vitreuse est le changement d'état d'un polymère ou d'un matériau sous l'action de la température et entraîne des variations importantes de leurs propriétés mécaniques et physiques. Elle est caractérisée par la température de transition vitreuse notée T_g . Lorsque la température de polymère est inférieure à sa T_g , le polymère est dit vitreux et possède le comportement d'un corps solide. Au-dessus de sa T_g le polymère passe à l'état caoutchouteux [41].

Le phénomène de transition vitreuse est réversible et s'observe sur les polymères thermoplastiques et sur les résines époxy dont la densité de réticulation n'est pas très élevée. La T_g d'une résine époxy dépend de sa formulation et du durcisseur employé [41].

III.5.3. Les principales applications des systèmes époxy [40].

- ✓ Dans le domaine de la peinture industrielle et protectrice (adhésion sur métal, résistance à la corrosion, séchage en milieu hostile, etc....).
- ✓ Dans le domaine de la peinture pour sols (comparaison des principaux durcisseurs, solutions à la contrainte de séchage en milieu hostile, l'importance du primaire - Adhésion sur ciment frais, surface abimée).
- ✓ Dans le domaine de la peinture pour chambres froides : solutions aux contraintes de température.
- ✓ Dans les peintures écologiques (base aqueuse) : des systèmes perméables à l'eau.

III.5.4. Obtention d'une résine époxy

L'époxyde le plus utilisé est l'épichlorhydrine dont l'atome de chlore permet des réactions fermées par la répétition alternée de deux étapes [42] :

1- Condensation avec l'élimination de HCl et dans laquelle le groupe époxy n'intervient pas.

2-Addition utilisant le groupe époxy. La réaction avec les phénols s'effectue en présence de base alcaline, le plus souvent NaOH et une température de 100 C °.

III.5.5. Les caractéristiques des résines époxydiques

La structure physico-chimique très particulière des résines époxydes et leurs aptitudes réactionnelles variées leur permettent de se combiner à un grand nombre de composés chimiques notamment les durcisseurs, en donnant naissance à une gamme de produits trouvant un champ d'application important dans divers domaines, notamment dans l'industrie des peintures [41].

Les principales propriétés qui les font apprécier sont :

- ✓ Forte adhérence sur tous matériaux usuels ;
- ✓ Grande souplesse (emboutissage) ;
- ✓ Bonne résistance chimique (sur tout alcalis) ;
- ✓ Bonne résistance aux chocs et abrasion ;
- ✓ Séchage air-four ;
- ✓ Moins résistance aux rayons ultra-violet(UV) ;

- ✓ Une inaltérabilité en présence d'hydrocarbures et de divers solvants ;
- ✓ Bonnes propriétés diélectriques ;
- ✓ Excellente tenue aux cycles thermiques ;
- ✓ Haute stabilité dimensionnelle et faible retrait au durcissement ;

Chapitre IV : Techniques électrochimiques

IV.1. Méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion en solution et en revêtement

Les méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion sont celles de la corrosion d'une manière générale, qu'elles soient électrochimiques ou non, et dans la mesure où elles sont correctement interprétées, sur la vitesse des processus de corrosion à l'instant où est faite la mesure, ce qui rend nécessaire une étude en fonction du temps. Parmi ces méthodes, on peut citer les quatre suivantes :

IV.1.1. Mesure du potentiel de corrosion

Cette technique simple apporte des informations préliminaires sur la nature des processus se produisant à l'interface métal/électrolyte (corrosion, passivation) (figure IV.1). L'électrode métallique prend par rapport à la solution un potentiel, appelé potentiel d'abandon ou de repos. Ce dernier est un indicateur qualitatif de l'état de corrosion d'un substrat métallique dans un milieu électrolytique. Cette mesure permet également de connaître la durée d'immersion minimale nécessaire à l'établissement d'un état stationnaire indispensable pour le tracé des courbes de polarisation et des diagrammes d'impédance électrochimique [26, 27].

La figure IV.1 donne des exemples types de la variation de potentiel d'abandon en fonction de temps.

- (a) le potentiel est constant, l'interface ne se modifie pas au cours du temps;
- (b) le potentiel ne fait que décroître, le matériau devient de moins en moins noble, par une attaque continue du métal ;
- (c) le potentiel croît, le matériau se passive, il s'anoblit ;
- (d) la passivation peut être précédée d'une étape de corrosion marquée ;
- (e) l'interface métal-milieu, stable pendant un certain temps, peut se modifier brutalement [28].

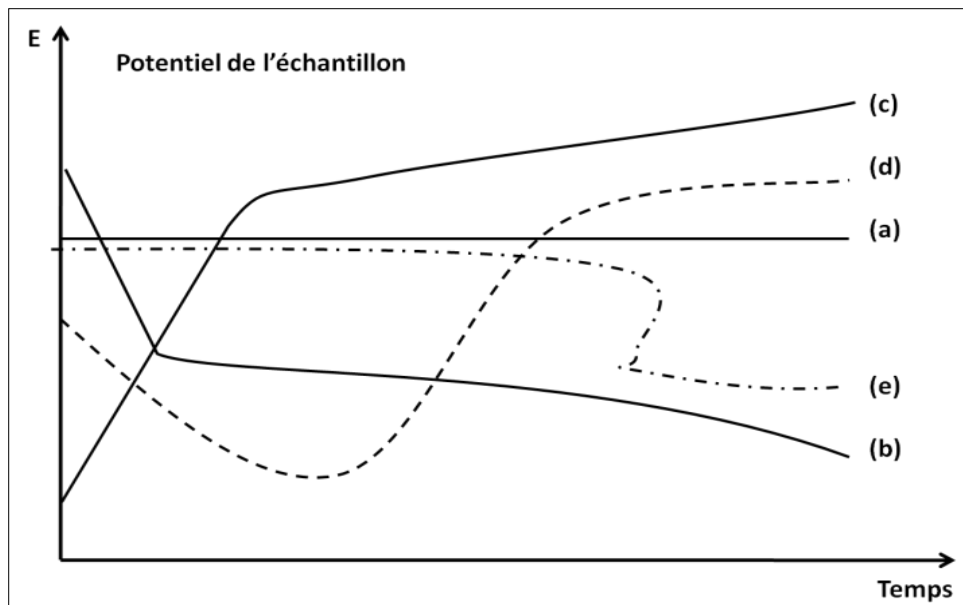


Figure IV.1. Suivi du potentiel-schéma

Cette mesure permet également de connaître la durée d'immersion nécessaire à l'établissement d'un régime stationnaire indispensable aux mesures potentiodynamiques ou d'impédance électrochimique [29]. La valeur du potentiel libre est le potentiel de corrosion, mais elle ne renseigne cependant pas sur les cinétiques électrochimiques et ne permet pas d'accéder à la vitesse de corrosion.

IV.2. Tracés des courbes de polarisation

La méthode consiste à imposer à l'échantillon une tension donnée par rapport à l'électrode de référence, et à mesurer la densité de courant résultante traversant l'électrode de travail. Les courbes potentiodynamiques ou les courbes de polarisation permettent de caractériser le comportement électrochimique de l'échantillon dans le milieu d'essai, d'appréhender l'éventuelle formation du film inhibiteur...etc. En effet, la présence du film formé peut se caractériser sur ces courbes par l'invariance du courant sur un large domaine de surtension appliquée [30]. L'allure des courbes de polarisation obtenues dépend des processus physico-chimiques responsables des phénomènes de corrosion. L'exploitation de la courbe tient compte de sa forme et de l'échelle choisie pour le tracé linéaire ($i=f(E)$) ou logarithmiques $\log i=f(E)$ [31].

Étant donné que la vitesse de la réaction globale est déterminée par celle de l'étape la plus lente, le tracé des courbes de polarisation peut être exploité pour mesurer,

avec certaines précautions, la vitesse de corrosion V_{corr} du métal (en mm/an) [32].

La valeur de I_{corr} a été déterminée pour la première fois dans les publications originales de Stern et al. [33], qui ont laissé leurs noms à deux méthodes. Elles sont calquées sur la détermination du courant d'échange d'un couple redox en cinétique électrochimique. Au potentiel d'équilibre correspond le potentiel de corrosion et au courant d'échange correspond le courant de corrosion. Aux difficultés existantes pour un potentiel redox s'ajoutent celles liées au fait que E_{corr} est un potentiel mixte. La 1^{ère} méthode est une méthode d'extrapolation (méthode de tafel), la 2^{ème} une méthode locale (la méthode de Rp). Toutes deux reposent sur une forme analytique de relation élémentaire $I=f(E)$: la loi de Tafel [34].

IV.2.1. La première méthode de Stern

L'hypothèse fondamentale est l'existence des lois de Tafel pour les deux composantes ou pour l'une d'entre elles si l'autre garde une valeur constante (processus cathodique limité par la diffusion de l'oxygène dissous) [35]. Les processus cathodiques sont plus souvent de type tafélien que les processus anodiques [31]. Le principe de la technique d'extrapolation est présenté dans la figure IV.2.

D'un point de vue cinétique, deux modes de contrôle sont à distinguer selon l'étape réactionnelle limitant.

- Le transport de charges à l'interface métal/électrolyte (cinétique d'activation pure) ;
- Le transport de masse de l'espèce électro-active ou des produits de réaction (cinétique de diffusion pure) ;
- Cinétique mixte (activation + diffusion).

• Détermination de i_{corr} par la méthode d'extrapolation des droites de Tafel

Les courbes de polarisation des réactions contrôlées par l'activation suivant la loi de Butler- Volmer d'un processus hétérogène (cas de la corrosion) :

$$i = i_{\text{corr}} \left[e^{\frac{2.3(E-E_{\text{corr}})}{\beta_a}} - e^{\frac{-2.3(E-E_{\text{corr}})}{\beta_c}} \right] \dots\dots\dots (\text{eq IV.1})$$

Où

E : potentiel

E_{corr} : potentiel de corrosion

i : densité du courant

i_{corr} : densité de courant de corrosion,

β^- , β^+ : les coefficients de transfert de charges anodique et cathodique

Leur tracé en échelle semi-logarithmique laisse apparaître, loin de l'équilibre, l'existence de deux branches linéaires, dites droites de Tafel d'équation qui signifie que la réaction liée à la polarisation appliquée est prédominante.

$$\eta_{\pm} = \beta_{\pm} \log \frac{i}{i_{\text{corr}}} \dots \dots \dots (\text{eq IV.2})$$

$\eta_{\pm}$: Surtension anodique et cathodique

$\beta_{\pm}$: pentes de Tafel anodique et cathodique

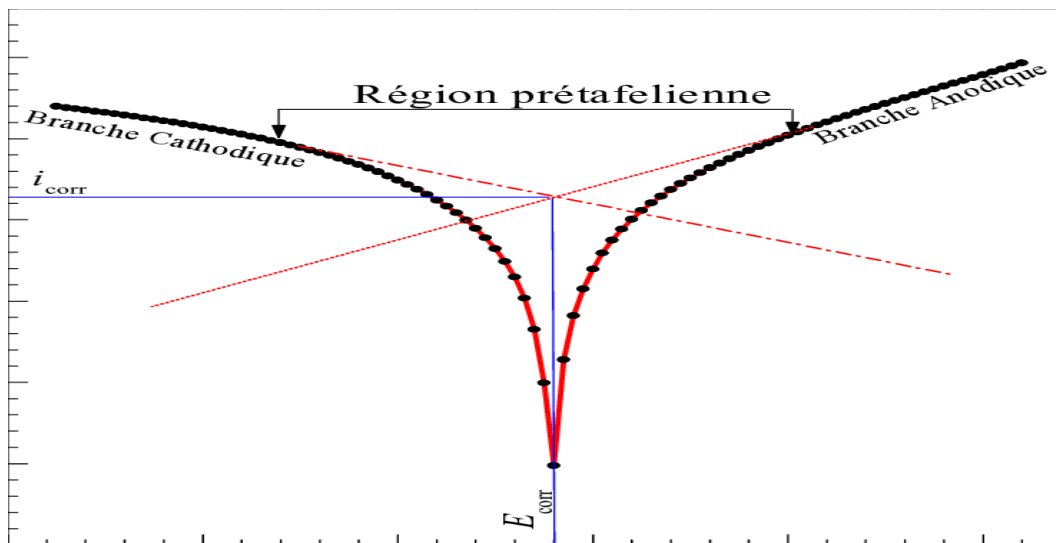


Figure IV.2. Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel

IV.2.2. La seconde méthode de Stern (évaluation de la résistance de polarisation (R_p))

La méthode de polarisation linéaire, cette seconde méthode permet de calculer le courant de corrosion à partir de la seule quantité mesurée de R_p à condition de ne pas s'écarter de plus de 20 mV du côté anodique ou du côté cathodique de E_{corr} [31]. La pente est inversement proportionnelle à la vitesse de corrosion, elle est homogène, en dimension, à une résistance (Figure IV.3, Figure IV.4) [35].

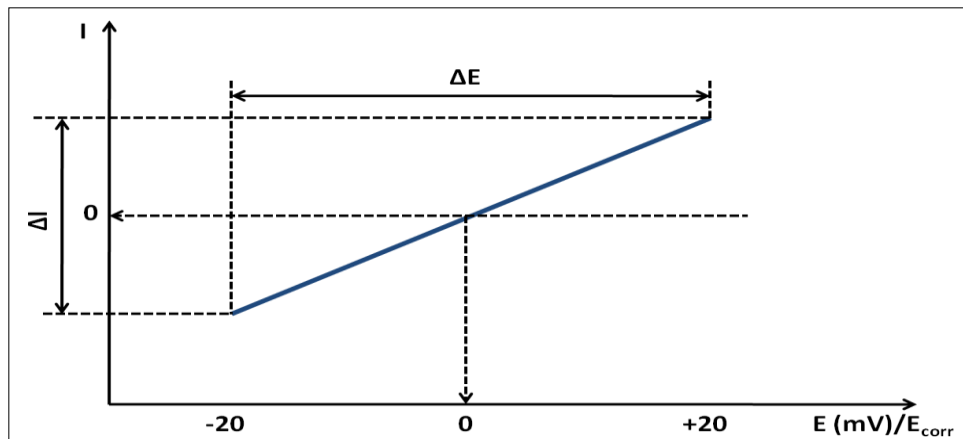


Figure.IV.3. Tracé pour la détermination de la résistance de polarisation

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta I} (\Omega \text{ cm}^2) = \frac{\beta_a \beta_c}{2.303 (\beta_a \beta_c) i_{\text{corr}}} \quad (\text{eq IV.3})$$

$$\beta_a = \frac{RT}{\alpha ZF} \quad \text{et} \quad \beta_c = \frac{RT}{(1-\alpha)ZF} \quad (\text{eq IV.4})$$

Avec :

T : température [K],

R : constante des gaz parfaits, 8,314 J/mol.K,

α : coefficient de transfert de charges ($0 < \alpha < 1$),

F : constante de Faraday, 96500 C/mol,

Z : valence du métal,

Si β_a et β_c sont connus, ou s'ils peuvent être estimés, les calculs de i_{corr} et donc de V_{corr} sont alors possibles [29].

Cette méthode est peu destructive et elle permet des mesures rapides en raison de la simplicité du principe. L'interprétation de ces mesures est très souvent délicate, du fait d'une part de la détermination des coefficients de Tafel β_a et β_c , et d'autre part, parce que

son application est limitée principalement au mécanisme d'activation [36]. Pour un ΔE fixé, plus Δi est grand plus R_p est faible, plus la vitesse de corrosion est forte et inversement. Il faut toutefois veiller, pour les études de longues durées, à ce que les conditions (température, concentration, agitation...) soient maintenues constantes.

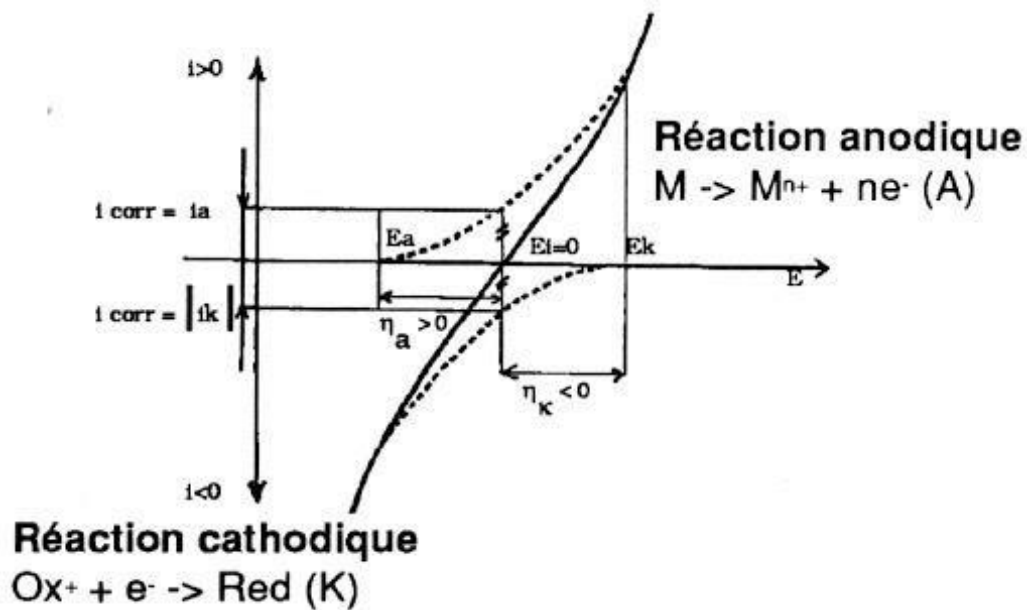


Figure.IV.4. Représentation linéaire de courbe de la résistance de polarisation.

Ces techniques stationnaires restent toutefois insuffisantes pour caractériser des mécanismes complexes, mettant en jeu plusieurs étapes réactionnelles et ayant des cinétiques caractéristiques différentes (ce qui est le cas lors des processus d'inhibition). L'utilisation des techniques transitoires devient alors indispensable [37].

IV.3. Spectroscopie d'impédance Electrochimique SIE

Tous systèmes physiques ou chimiques peuvent se modéliser par des circuits électriques constitués de résistances, condensateurs, inductances, sources de courant, sources de tension, Ainsi une cellule électrochimique peut être considérée comme un dipôle électrique d'impédance Z . Elle consiste à analyser la réponse du système en fonction de la fréquence du signal alternatif d'excitation. Le signal fréquentiel de faible amplitude est superposé ou non à une tension continue de polarisation.

Une impédance $Z(\omega)$ peut se présenter soit sous forme polaire soit en coordonnée cartésienne.

La méthode d'impédance consiste à imposer une perturbation sinusoïdale en potentiel à l'électrode de travail et à mesurer la réponse en courant de l'électrode également sinusoïdale. Le signal perturbateur est de la forme suivante :

$$\Delta E = \Delta E \sin(\omega t) \dots \dots \dots (\text{eq IV.5})$$

Le signal doit être de faible amplitude afin de conserver la linéarité du système électrochimique. Le courant induit est ainsi de forme sinusoïdale déphasé d'un angle ϕ par rapport au potentiel :

$$\Delta I = \Delta I \sin(\omega t - \phi) \dots \dots \dots (\text{eq IV.6})$$

L'impédance Z est définie par l'équation suivante :

$$Z = \frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{\Delta E / (j\omega t)}{\Delta E / e^{j(\omega t - \phi)}} = |Z| e^{j\phi} \dots \dots \dots (\text{eq.IV.7})$$

Il existe deux modes de représentation de diagrammes de spectroscopie d'impédance électrochimique $Z(\omega)$.

➤ **Le diagramme de Nyquist**

Est obtenu en traçant dans le plan complexe l'impédance graduée en pulsation ω ou en fréquence (figure IV.5)

Les électrochimies à la différence des électriciens, portent l'opposé de la partie imaginaire de l'impédance - $Z_{Im}(\omega)$ en fonction de sa partie réelle $Z_{Re}(\omega)$.

➤ **Les diagrammes de Bode (module et phase)**

Sont eux obtenus en traçant respectivement $\log Z(\omega)$ et la phase en fonction de $\log(\omega)$ ou $\log(f)$ (figure IV.5.) [38].

Les deux modes de représentation sont complémentaires, le diagramme de Nyquist donne la présentation de la résistance de polarisation sous forme d'une boucle. Cette représentation permet de déterminer la résistance de la solution (R_e), la résistance de transfert de charge (R_t) et la capacité de double couche (C_{dc}) [38].

$|Z|$ étant le module et j le déphasage. L'impédance peut être représentée dans l'espace des nombres complexes comme la somme d'une partie réelle et imaginaire.

$$Z(\omega) = |Z|/j\omega = R_e(z) + j-I_m(z) \dots\dots\dots (eq.IV.8)$$

$R_e(z)$: La partie réelle de l'impédance

$I_m(z)$: La partie imaginaire de l'impédance

Son module s'écrit alors:

$$Z = \sqrt{R(Z)^2 + I_m(Z)^2} \dots\dots\dots (eq.IV.9)$$

Et son angle de déphasage:

$$\omega = \arctan \left(\frac{I_m(Z)}{R_e(Z)} \right) \dots\dots\dots (eq.IV.10)$$

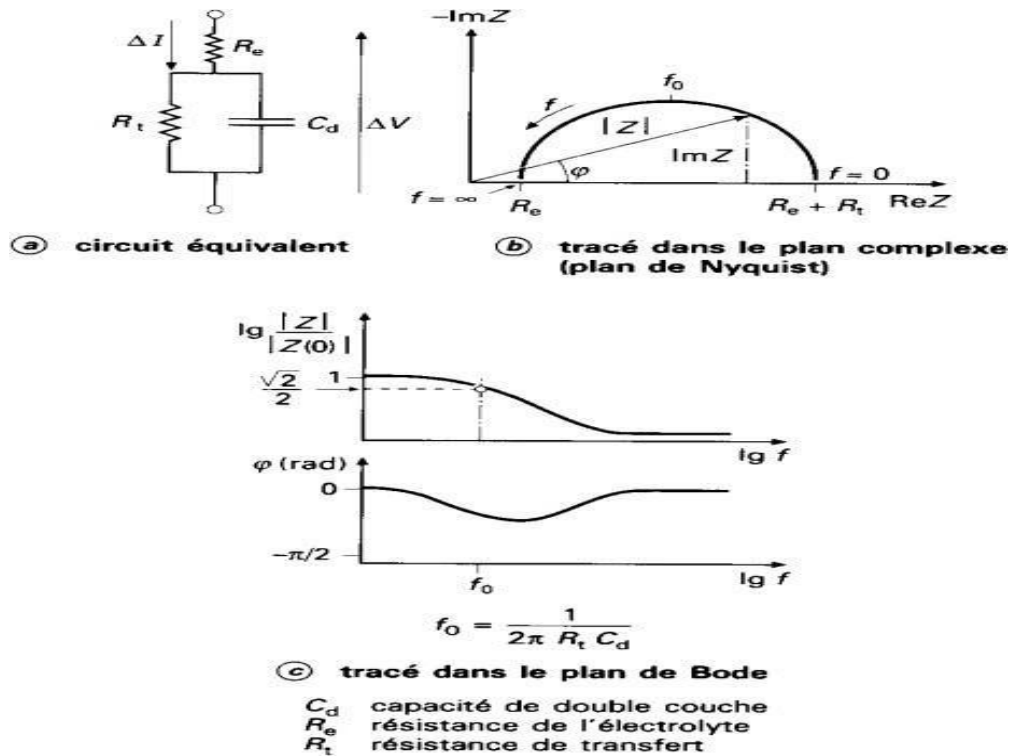


Figure.IV.5 : Diagramme de Nyquist (b) et de Bode (c) correspondant au circuit équivalent

L'exploitation du diagramme obtenu à partir de l'expression de l'impédance électrochimique donne accès à plusieurs paramètres représentatifs du système :

- La résistance de l'électrolyte (R_e) est la limite à hautes fréquences ;
- La résistance de transfert de charge (R_t) est obtenue par l'intersection du cercle haute fréquence avec l'axe des réels ($R_e(Z)$)[39].

La présentation de Bode donne des informations sur les phénomènes qui se passent à haute fréquence comme les réactions de transfert de charge [40].

Un système électrochimique peut toujours, en première approximation, être représenté par un circuit électrique équivalent composé d'éléments passifs. Sous certaines conditions, le circuit équivalent composé d'une capacité C_d et d'une résistance R_t branchées en parallèle décrit le comportement électrique de l'interface électrode/solution. Lorsqu'un courant circule dans l'électrolyte, il faut ajouter la résistance de cet électrolyte R_e en série, qui, multipliée par le courant, permet de calculer la chute ohmique entre les électrodes de référence et de travail [41]. D'où il découle deux types de trace, le diagramme de Nyquist et le diagramme de Bode.

Nous savons que le courant est dû à un transport de charge qui donne un courant faradique I_F et un courant capacitif I_C dû à la variation de charges interfaciales.

Il importe donc bien de préciser le rôle des circuits électriques : ils interviennent comme intermédiaire de calculs destinée à faciliter l'obtention des constantes cinétiques ou la prévision de l'évolution des diagrammes d'impédance.

L'analyse en fréquence de l'impédance électrochimique permettra de différencier les divers phénomènes élémentaires en fonction de leur fréquence caractéristique (ou constante de temps). Les phénomènes électrochimiques rapides (transfert de charge) sont sollicités dans le domaine de haute fréquence, tandis que les phénomènes lents (diffusion, adsorption...etc) se manifestent à basse fréquence.

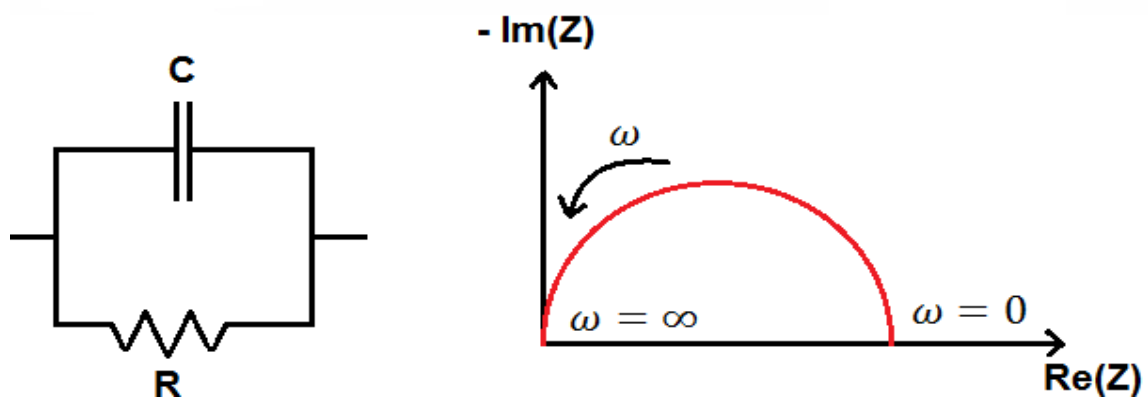


Figure.IV.6. Modèle simple interprétant le diagramme de Nyquist

Dans l'approche par réseau électrique équivalent (figure IV.7). L'idée consiste à déterminer le comportement de l'impédance complexe du circuit en fonction d'un schéma simple, par exemple la mise en parallèle d'une capacité et d'une résistance.

Des modèles plus complexes ont été introduits, comme l'impédance de Warburg (qui modélise des phénomènes de diffusion) pour tenir compte de comportements plus fins.

IV.3.1. Adsorption à l'électrode

Les réactifs, les produits de réaction et les inhibiteurs de corrosion peuvent s'adsorber sur l'électrode. D'un point de vue électrique, les possibilités de recouvrement sont décrites par des capacités. Les phénomènes d'adsorption sont à l'origine de l'existence d'un deuxième demi cercle aux basses fréquences (figure IV.7).

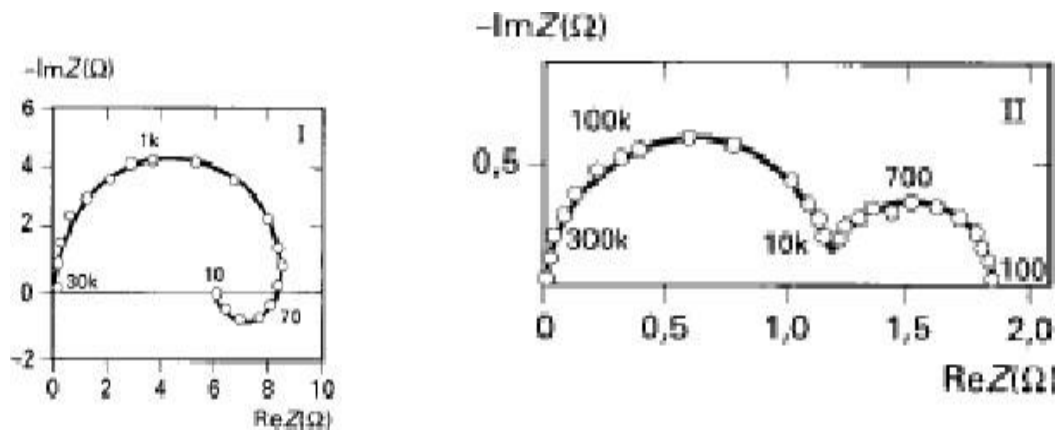


Figure IV.7 : Diagramme d'impédance dans le cas des réactions hétérogènes avec adsorption

IV.3.2. Diffusion

La diffusion des espèces dans une solution d'électrolyte est un phénomène lent, donc mesurable à basse fréquence. Pour une perturbation sinusoïdale du potentiel, le phénomène de diffusion se traduit par l'intervention d'une résistance au transfert de masse et dont l'expression en fonction de la fréquence angulaire est:

$$Z_w = (1 - j) \sigma \sqrt{2\pi} f^{-1/2} \quad \text{.....(eq.IV.11)}$$

où σ désigne le coefficient de Warburg.

f : La fréquence correspondant au sommet du demi-cercle.

A noter que l'impédance de Warburg demeure l'impédance de diffusion minimale. Dans le plan complexe, elle est représentée par une droite à 45° des axes (figure IV.8) [42].

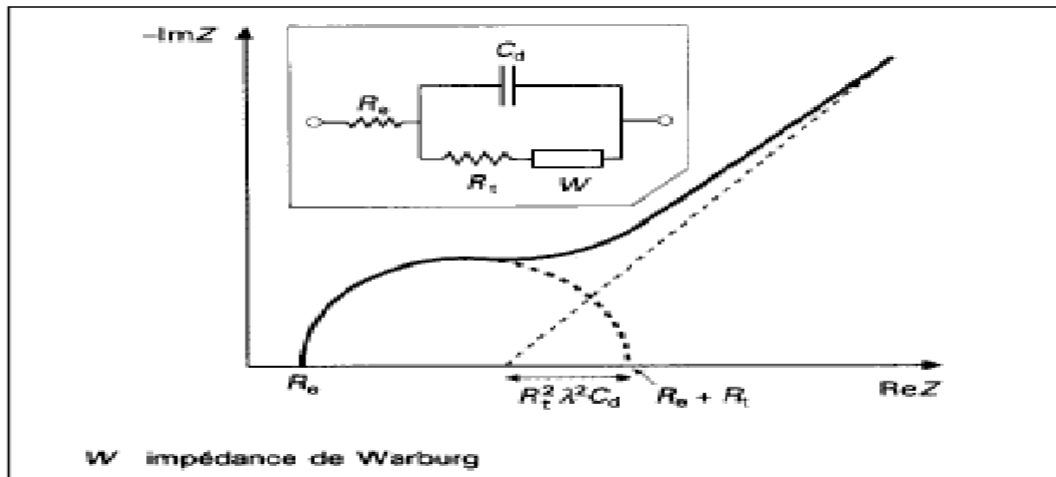


Figure IV.8: Impédance du circuit équivalent de Randles: cas d'une couche de diffusion

Chapitre V : Matériels et méthodes expérimentales

Dans notre travail on a étudié le comportement électrochimique de deux polymères conducteurs, le polypyrrole/TiO₂ dans la solution de NaCl 35% et le polyaniline/lignine dans un primaire époxy en même milieu, Le polypyrrole possède des propriétés semblables que la polyaniline. Une synthèse chimique du polymère de polypyrrole a été effectuée, dont le but est de l'utiliser comme agent anti-corrosion dans la formulation de la peinture, destinée pour la protection de l'acier au carbone contre l'agressivité des milieux chlorurés. Nous avons opté pour deux primaires, l'un à base de résine époxy, largement employé dans l'industrie pétrolière et qui contient du phosphate de zinc comme agent anti-corrosion (fabriquer par l'ENAP). Le deuxième à base de résine époxy et une charge anti-corrosion polyaniline/lignine.

Remarque : dans notre travail nous avons testé seulement les propriétés anticorrosion de polypyrrole en milieu acide HCl 0.5M avant de le tester comme agent anticorrosion en primaire.

V.1. Matériau utilisé

Le matériau utilisé comme électrode de travail est l'acier au carbone qui est largement utilisé dans l'industrie de pétrole à cause de son faible coût et implique peu d'investissement, mais il présente habituellement les propriétés de faible résistance à la corrosion. La composition chimique de l'acier est donnée dans le tableau dans le tableau V.1.

Tableau V.1.Composition de l'acier au carbone

Elément	C	Mn	Ni	Nb	Mo	Si	V	P	S	Ti	Fe
%	0.15	1.42	0.09	0.054	0.17	0.22	0.06	0.025	0.002	0.012	97.81

V.2. Le primaire à base d'époxy

Description du produit : Le primaire époxy à deux composants. Il constitue une excellente couche de préparation pour des peintures et des vernis de finition.

- Il se caractérise par une très bonne adhérence au substrat de différent type et une grande flexibilité ;
- Il ne nécessite pas de ponçage ;

- Les composants faciles à mélanger, la couche de préparation facile à appliquer ; - Une très bonne fluidité qui assure une finition parfaite :
- Une haute thixotropie - la possibilité d'appliquer une couche épaisse sans coulure sur les surfaces verticales ;
- La désignation commerciale du primaire commercial est : Epoxamine blanc S/CEA.

V.2.1.Mode opératoire

Pour obtenir 100g de peinture, on introduit progressivement dans un réacteur les produits suivants ; résine époxy, additifs, l'agent anticorrosion « phosphate de zinc /, ou polyaniline» puis le reste des charges, pigments et solvants. En suite, on rajoute au mélange 50% en masse de billes de verre. Ces dernières sont utilisées comme éléments de broyage pour rôle d'aboutir à un primaire avec une finesse de grains ou une granulométrie acceptable. Lorsqu'on atteint une bonne finesse (supérieur à 8, on rajoute les quantités restantes de produits pour atteindre 100%, en suite on filtre la peinture pour éliminer les billes de verre.

V.2.2. Composition de la peinture Epoxamine blanc S/C EA

Les principaux produits incorporés à l'intérieur du primaire Epoxamine blanc sont regroupés dans le tableau V.2.

Tableau V.2. Les principaux produits incorporés dans le primaire Epoxamine blanc

Composants	Pourcentage en poids % Epoxamine blanc
Résine époxy	30.5
Agent anticorrosion (phosphate de zinc)	7.5
Pigments	21
Charges	19.5
Additives	5.7
Mélange de solvants	15.8

Remarque : dans la préparation de la peinture à base de la polyaniline/lignine, nous avons changé que la quantité de l'agent anticorrosion (5% de la polyaniline/lignine).

V.3.Préparation des électrodes

Les électrodes de travail sont des plaques en acier au carbone de faible résistance et de forme rectangulaire de 24 cm², revêtues au moyen d'un pistolet pneumatique par les différents primaires formulés précédemment (figure V.1).

L'application de ces revêtements nécessite une préparation de la surface métallique (substrat). Tout d'abord les électrodes sont dégraissées avec du diluant composé de plusieurs solvants tels que le xylène et éthyle méthyle cétone (MEK), puis polies manuellement en utilisant du papier abrasif (grade : 600, 800 et 1200).

Les primaires formulés sont composés d'une seule couche. Les peintures sont appliquées après la préparation et séchage à l'air libre des électrodes (figure V.1).



Figure.V.1. Electrode de travail revêtu par le primaire anticorrosion

V.3.1. Application de la peinture

L'application de la peinture est effectuée au pistolet pneumatique à air déshuilé, déshydraté, dépoussiéré comprimé à la pression 2.5 bar, dans une cabine d'application.

Les épaisseurs des films du revêtement, obtenus après séchage (à l'air libre), sont mesurées à l'aide d'une jauge d'épaisseur magnétique positector 2000.

Dans le cas du système : le système de peinture est composé du primaire de $25 \pm 3 \mu\text{m}$ et de la finition (épaisseur $25 \mu\text{m} \pm 3 \mu\text{m}$).

Dans le cas du primaire : le primaire est composé par une seule couche (épaisseur $25 \pm 3 \mu\text{m}$). Le primaire est appliqué après la préparation de la surface de l'électrode de travail.

Le délai de recouvrement entre le primaire et la finition est de 48 heures.

Les systèmes de peintures sont conditionnés au minimum pendant une semaine à $23 \pm 2^\circ\text{C}$ et $50 \pm 10\%$ d'humidité relative avant de pratiquer les mesures électrochimiques.

V.4. Chaîne électrochimique

V.4.1. Cellule électrochimique

Une cellule en verre pyrex d'une contenance 100 ml a été utilisée avec un couvercle à cinq cols, permettant d'introduire :

- L'électrode de référence d'Ag/AgCl saturée en KCl ;
- Une contre électrode en platine de surface $0,48\text{ cm}^2$;
- Une électrode de travail en acier au carbone sous forme de plaque rectangulaire de surface 24 cm^2 revêtue du système de peinture à tester.

La figure V.2 présente la cellule électrochimique et les électrodes utilisées :



Figure V.2: Cellule électrochimique et les électrodes utilisées.

V.4.2. Equipement électrochimique

Toutes les mesures électrochimiques ont été réalisées au moyen d'un équipement Autolab (PGSTAT 302N) menu de logiciel NOVA 1.7 (Figure V.3).

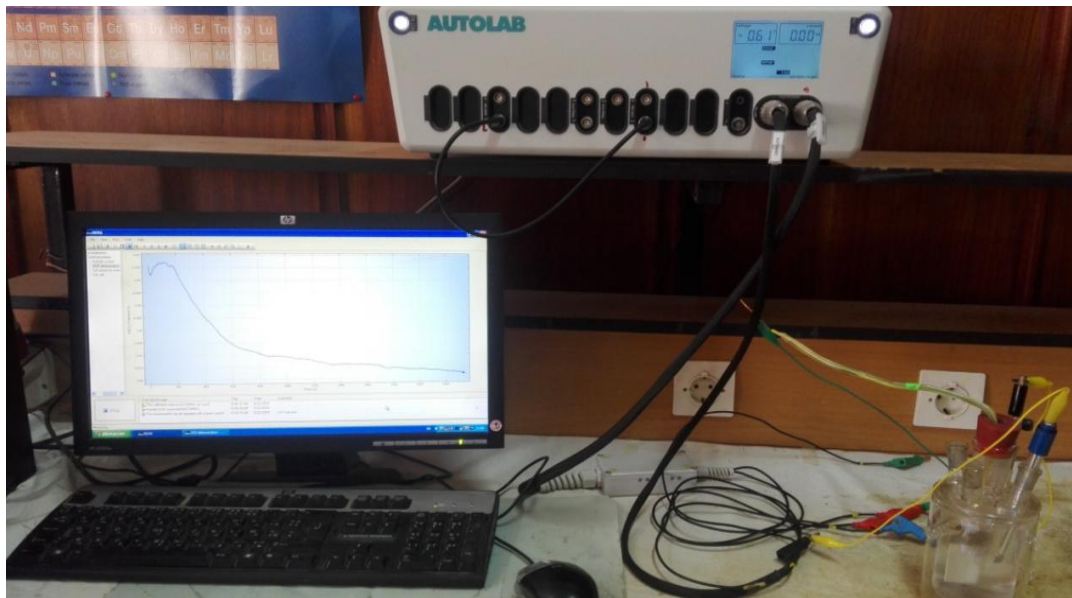


Figure V.3. Equipement électrochimique.

V.5. Evaluation des performances anticorrosion des polymères et des peintures formulées par les méthodes électrochimiques

Après les résultats satisfaisants des tests préliminaires (densité, extrait sec...etc.) effectués sur les différents primaires, les revêtements sont retenus pour une étude d'évaluation de leurs performances anticorrosion dans un milieu salin agressif (NaCl 35%) à température ambiante.

L'évaluation des performances des primaires élaborés ont été réalisé par différentes tests électrochimiques à savoir :

- Les mesures de potentiels à l'abandon pour déterminer le comportement de la surface nue ou revêtue en contact avec le milieu corrosif.
- Des tests potentiodynamiques (Tafel, Résistance de polarisation linéaire).
- Des tests par spectroscopie d'impédance électrochimique pour évaluer la résistance du film.

V.5.1. Suivi du potentiel en circuit ouvert (OCP)

Le suivi du potentiel libre en fonction de temps des électrodes étudiées, à un double objectif : d'une part, il permet d'avoir une idée préliminaire sur le comportement de la surface en contact avec le milieu corrosif et d'autre part, il permet de déterminer le temps nécessaire à l'obtention d'un régime stationnaire indispensable pour les tracés potentiodynamique, courbes de polarisation (Tafel, résistance de polarisation linéaire) et spectroscopie d'impédance électrochimique).

V.5.2. Mesures par la résistance de polarisation linéaire

Concrètement pour effectuer un R_p , nous avons réalisé un balayage de potentiel sur l'électrode de travail ± 20 mV/s avec une vitesse de balayage 0,016 mV/s.

V.5.3. Test de Tafel

Les densités de courants et les potentiels de corrosion sont déterminés par extrapolation des droites de Tafel cathodique et anodiques dans une solution de NaCl à 35%, avec un balayage de potentiel -300 mV et + 300 mV par rapport au potentiel de circuit ouvert et une vitesse de 0,016 ou 1 mV/s.

L'affinement des courbes de polarisation et la détermination des paramètres associés ont été obtenus à partir de logiciel NOVA 1.7, une fois la courbe expérimentale obtenue, l'affinement est effectué automatiquement via la fonction Tafel Fit du logiciel. Ce logiciel calcule automatiquement les paramètres électrochimiques associés.

V.5.4. Test par spectroscopie d'impédance électrochimique

Afin de mettre en évidence les meilleurs systèmes, autrement dit les systèmes présentent les résistances de revêtement les plus élevées, nous avons procédé au test par spectroscopie d'impédance électrochimique qui fournit des renseignements directs sur la présence et le taux de corrosion d'un métal, donc nous pouvons détecter une corrosion sous revêtement.

Pour réaliser le tracé des diagrammes d'impédances nous avons réalisé un balayage de fréquences de 10^5 à 10^{-3} Hz au potentiel d'abandon pour chaque électrode.

Remarque : dans le cas de l'étude de revêtements, nous avons utilisé que la méthode de OCP et la spectroscopie d'impédance électrochimique, par contre pour l'étude de polypyrrole en solution, nous avons utilisé les techniques stationnaire et non stationnaires (OCP, R_p , Tafel et SIE).

Chapitre VI : Résultats et discussion

Dans ce chapitre, nous allons mettre en évidence, dans un premier lieu l'effet de l'ajout de la polypyrrole en milieu NaCl à 35 % sur la protection de l'acier au carbone.

Dans un deuxième lieu, nous allons présenter les différents résultats obtenus par les différentes techniques électrochimiques nécessaires pour évaluer la performance d'un primaire époxy en présence de la polyaniline/lignine de corrosion par la spectroscopie d'impédance électrochimique. En dernier lieu, nous discuterons les résultats obtenus par ces méthodes.

VI.1. Etude électrochimique de l'inhibiteur polypyrrole/TiO₂ en milieu NaCl 35 %.

VI.1.1. Etude sans inhibiteur

Le comportement électrochimique de l'interface métal/solution, a été étudié par différentes techniques électrochimiques à savoir : OCP ; Rp ; Tafel ; SIE.

VI.1.1.1. Evolution du potentiel à circuit ouvert de l'interface métal/solution

L'électrode est immergée dans la solution de NaCl à 35 %. Le potentiel libre de l'électrode de travail est mesuré en fonction du temps d'immersion. Son évolution dans le temps donne des informations sur les phénomènes préliminaires qui se déroulent à l'interface métal/solution, ce qui permet d'évaluer la stationnarité du système (Figure VI.1).

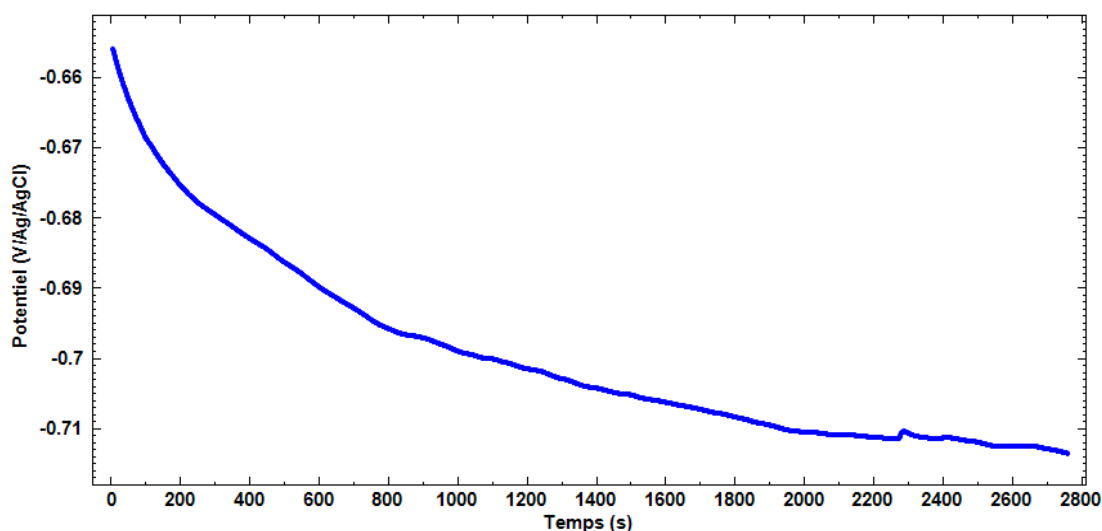


Figure VI.1. Suivi de potentiel d'abandon de l'acier au carbone dans le milieu NaCl à 35%

Le potentiel de l'acier au carbone se déplace vers des valeurs moins cathodiques en fonction de temps d'immersion, ce déplacement correspond à la réduction de l'hydrogène sur la surface du métal ou à l'attaque contenue du métal. Le potentiel de métal se stabilise après un temps de 2755s et le potentiel OCP de l'interface métal/solution est de -0.713V/ AgAgCl (Figure VI.1).

VI.1.1.2. Mesure par la résistance de polarisation linéaire (R_p)

La figure VI.2, présente la courbe obtenue par la méthode de polarisation linéaire (R_p) du métal en milieu NaCl à 35 %. Après le temps de stabilisation en circuit ouvert, un balayage de potentiel linéaire a été effectué sur l'électrode du travail, avec une vitesse de balayage 0.016mV/s et un balayage de potentiel de ± 20 mV. Après extrapolation des droites anodiques et cathodiques de courbe de polarisation (figure IV.2) nous avons enregistré les paramètres électrochimiques de corrosion. Le tableau IV.1 regroupe les valeurs des paramètres obtenues.

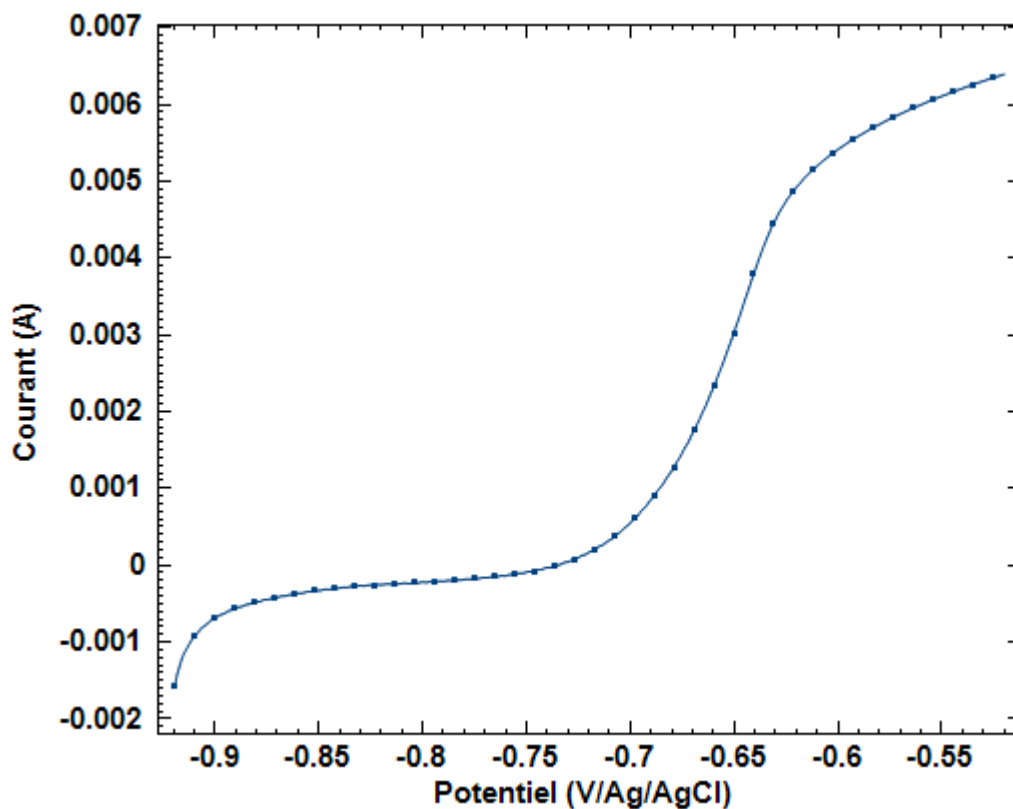


Figure VI.2. Courbe de résistance de polarisation du métal dans NaCl à 35 % avec une vitesse 0.016mV/s.

Tableau VI.1 Paramètres électrochimiques obtenue par le test de la résistance de polarisation.

Paramètres	E_{corr} (mV /Ag/AgCl)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	V_{corr} (mm/an)	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
Valeurs	-737.67	12.89	0.16	129.80

VI.1.1.3. Mesure par la méthode de Tafel

Pour obtenir les courbes de polarisation de Tafel, nous avons appliqué un potentiel de balayage de +250mV/OCP à une vitesse de balayage de 0.016 mV/s. La courbe enregistrée est représentée sur les figures VI.3.

Les paramètres de corrosion enregistrés à partir de la courbe de Tafel (figures VI.3) sont regroupées dans le tableau VI.2.

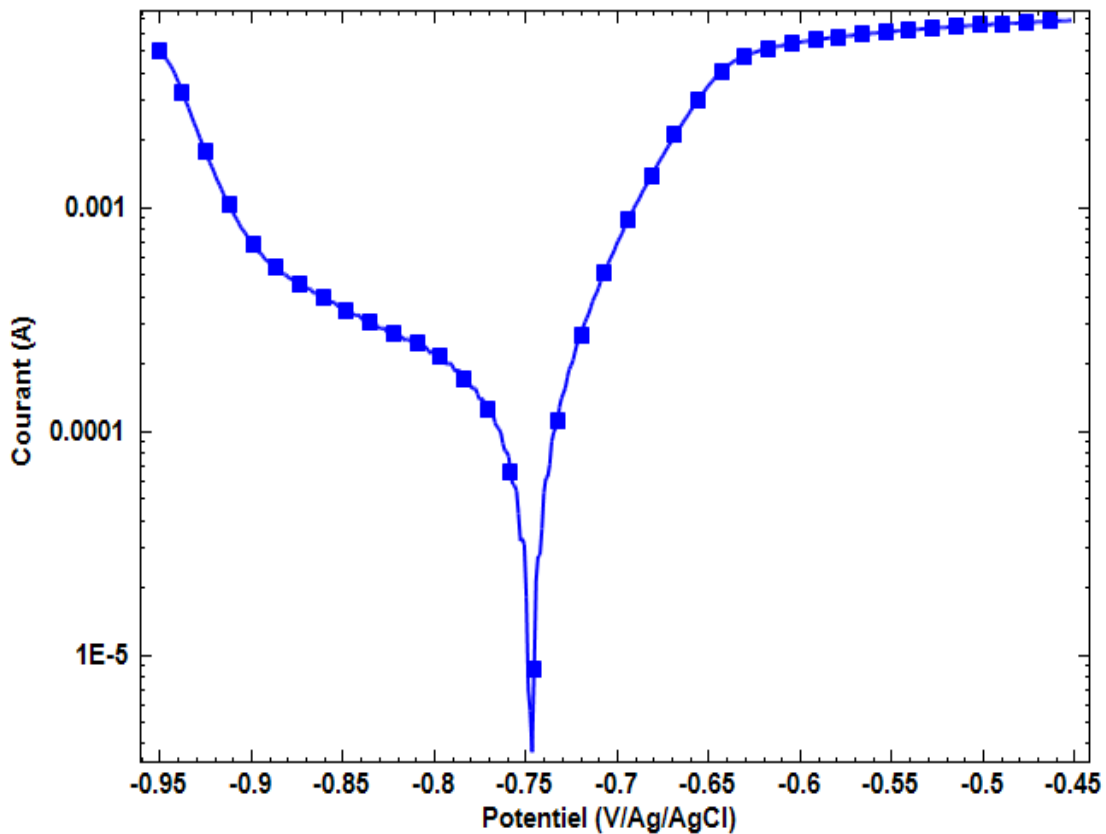


Figure VI.3. Courbe de polarisation potentiodynamique de Tafel de l'acier au carbone en milieu NaCl à 35 % .

Tableau VI.2 : Paramètres électrochimique obtenus par le test Tafel pour acier au carbone dans NaCl 35%.

Paramètres	$E_{cor}(mV / Ag / AgCl)$	$i_{corr}(\mu A/cm^2)$	$R_p(\Omega \cdot cm^2)$	$V (mm/an)$
Valeurs	-746.90	8.31	141.54	0.10

La présence de l'acier au carbone en solution corrosif (NaCl 35 %) induit une augmentation de la densité de courant et la vitesse de corrosion et d'une diminution de la résistance de polarisation qui traduit une diminution de pouvoir protecteur Tableaux VI.2 VI3).

VI.1.1.4. Mesure par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Les diagrammes d'impédance obtenus sont enregistrés après stabilisation de système en circuit ouvert. Les diagrammes de Nyquist et de Bode obtenus sont présentés sur les figures VI.4 et IV.5 respectivement. Le tableau IV.3 regroupe les paramètres électrochimiques extraits à partir de diagramme de Nyquist

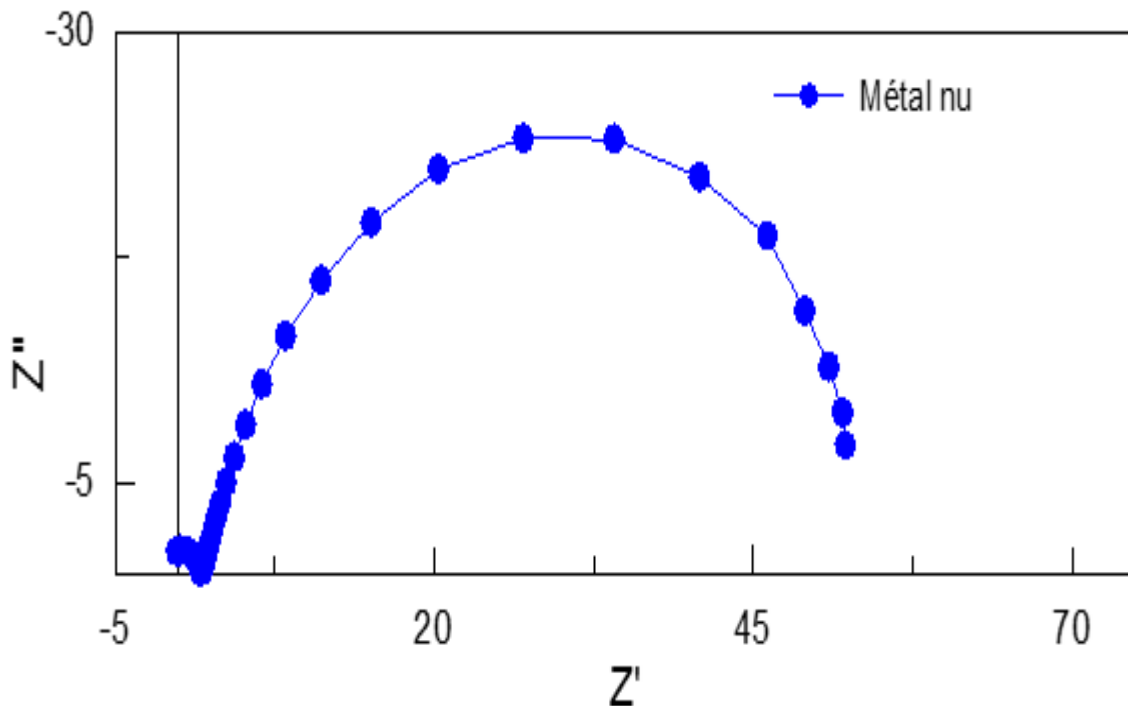


Figure VI.4. Diagrammes de Nyquist du métal nu dans NaCl à 35 %.

Le diagramme de Nyquist (Figure VI.6) de l'interface métal/solution, présente un demi-cercle aplati caractéristique des phénomènes de corrosion et d'adsorptions à l'interface métal/solution. L'aplatissement de la courbe montre que la surface du métal est hétérogène à cause de la présence des oxydes de fer sur la surface du métal. Le métal utilisé présente une faible résistance, elle est de l'ordre de 64.66Ω . Ce métal nécessite un moyen de protection, utilisation des inhibiteurs ou protection par peintures par exemple, le cas de notre étude.

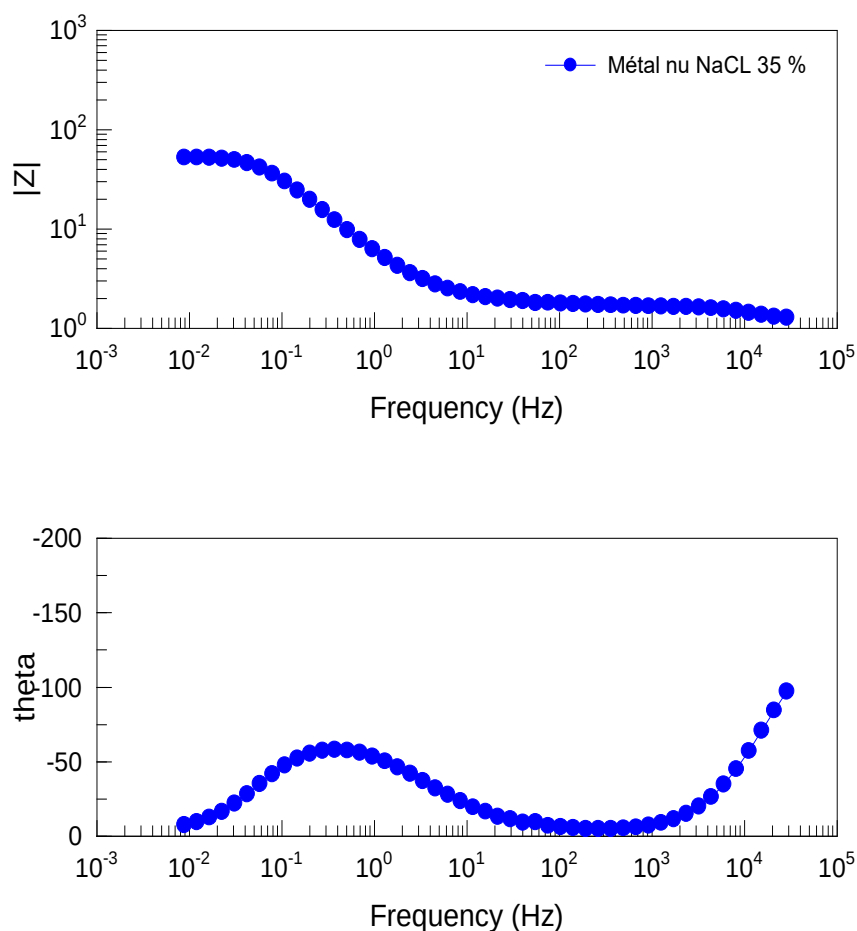


Figure VI.5. Représentation de Bode de l'interface métal/solution

Le diagramme de Bode (figure VI.5) montre la présence de deux constantes de temps le premier à haute fréquences et le deuxième à des fréquences moyennes et faibles.

Le circuit électrique équivalent de système étudié et la courbe de simulation obtenus sont représentés sur la figure VI.6. Ce circuit électrique obtenu est composé d'une résistance de l'électrolyte en série avec la résistance de polarisation (R_p). Cette dernière est en parallèle avec un CPE. Les valeurs des paramètres électrochimiques obtenus sont représentés dans le tableau

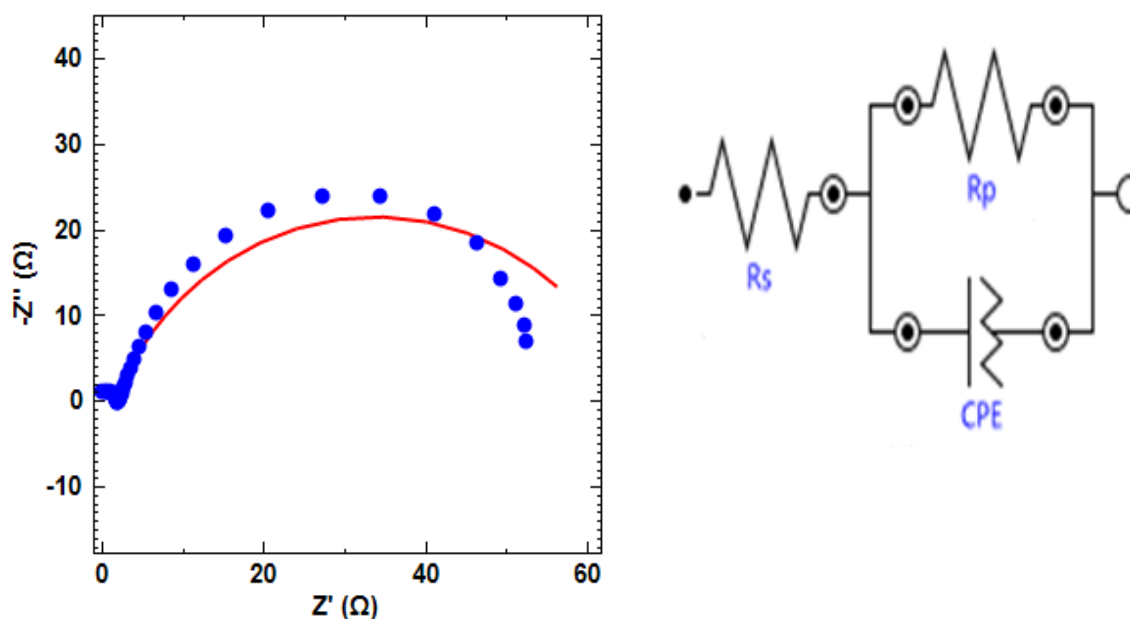


Figure VI.6. Courbe de simulation et circuit électrique équivalent

Tableau VI.3. Valeurs électrochimique obtenus par la SIE.

Paramètres	$R_e (\Omega.cm^2)$	$R_p (\Omega.cm^2)$	$CPE(\mu F/cm^2)$	N
Valeurs	1.27	64.66	0.04	0.75

VI.1.2. Etude en présence polypyrrole en milieu NaCl 35 %

VI.1.2.1. Suivi des potentiels de l'interface métal/solution de polypyrrole/TiO₂

La figure VI.7 présente l'évolution du potentiel en fonction du temps, pour la concentration de polypyrrole/TiO₂ à 0.025g et de blanc en milieu NaCl à 35 %.

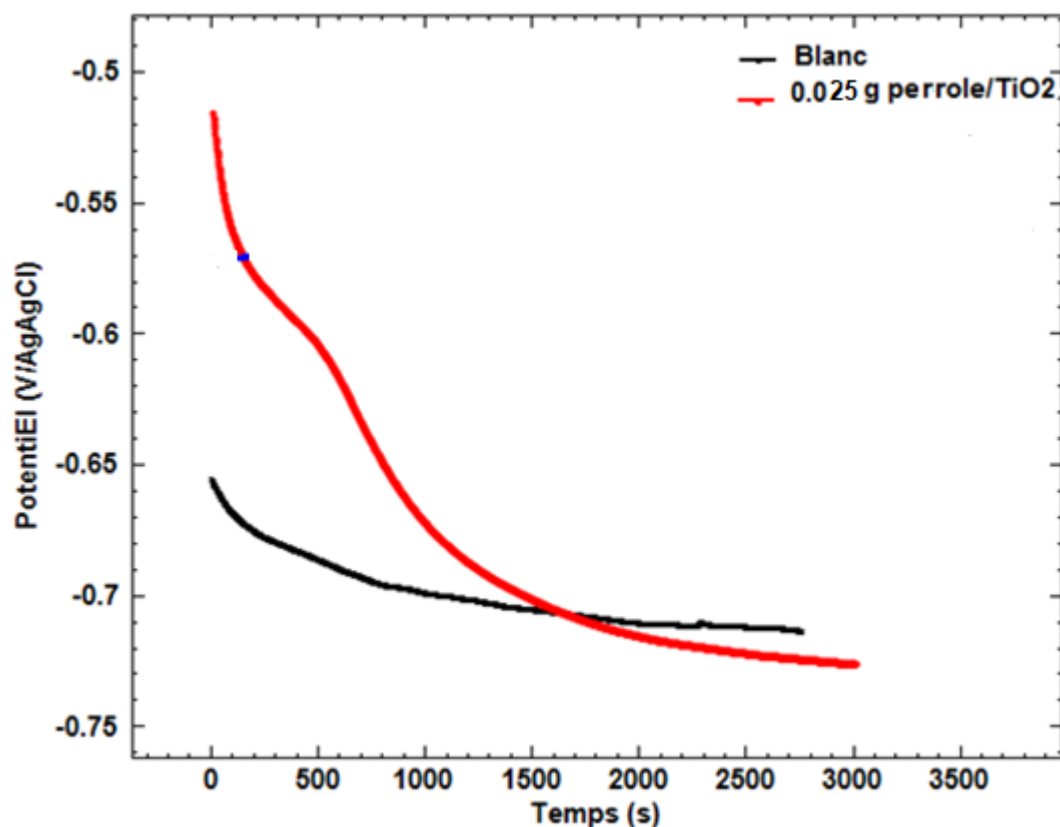


Figure VI.7. Suivi du potentiel de l'interface métal/solution en absence et en présence de polypyrrole/TiO₂ en milieu NaCl à 35 %.

En présence de polypyrrole/TiO₂ en milieu NaCl à 35 %, le potentiel de l'interface déplace vers des valeurs plus cathodiques comparais au résultat de blanc (Tableau IV.4). ce test préliminaire montre que le polyperrole/TiO₂ en milieu NaCl à 35 % comporte comme un inhibiteur cathodique.

Tableau IV.4. Valeurs des potentiels libres de l'acier au carbone immergé dans NaCl 35 %, en absence et en présence de 0.025 g de polyperrole/TiO₂.

Concentration de polypyrrole/TiO ₂	E _{corr} (V/AgAgCl)
Sans inhibiteur	-0.713
0.025 g	- 0.725

VI.1.2.2. Test de la résistance de polarisation linéaire (R_p)

Pour déterminer les paramètres électrochimiques nécessaires à l'évolution de la vitesse de corrosion nous avons réalisés des tests d'efficacité par la méthode de résistance de polarisation linéaire (R_p) sur l'échantillon de l'acier au carbone, immergé dans NaCl 35 % en absence et en présence polypyrrole/ TiO_2 en milieu NaCl à 35 %.

Concrètement pour effectuer un R_p nous avons appliqué un balayage de potentiel à l'électrode du travail entre ± 20 mV avec une vitesse de balayage de 0.016mV/sec. La figure VI.8 représente la courbe de polarisation linéaire (R_p) en présence de polypyrrole/ TiO_2 .

Les paramètres électrochimiques extraits à partir de la courbe de polarisation sont regroupés dans le tableau IV.5.

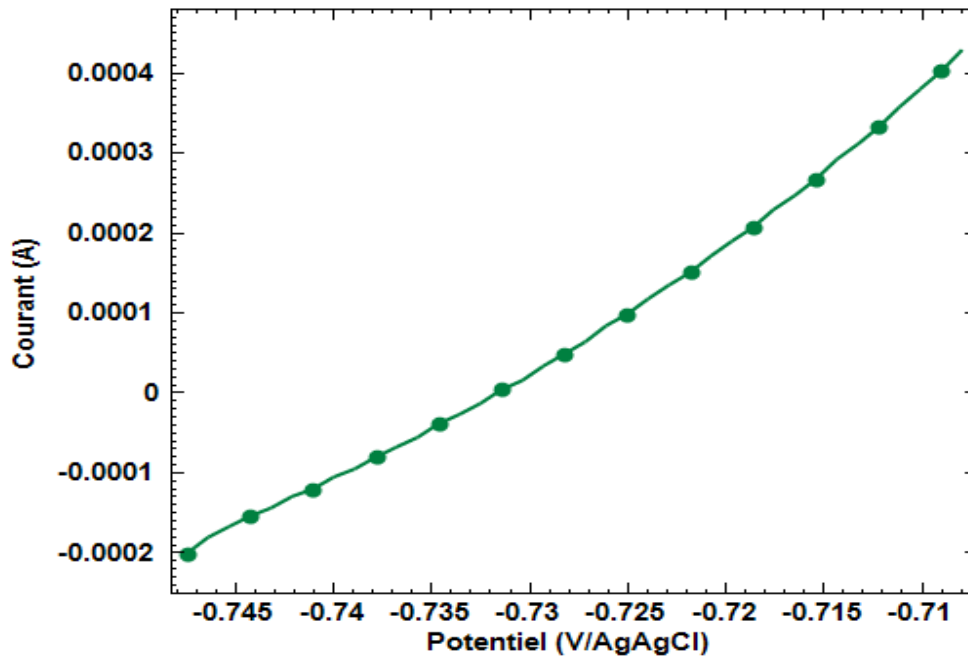


Figure VI.8. Courbe de polarisation de l'acier au carbone dans NaCl à 35 % en absence et en présence de polypyrrole/ TiO_2 .

Tableau. IV.5. Les paramètres électrochimiques extraits à partir de la courbe de polarisation de R_p de l'acier au carbone en milieu NaCl en absence et en présence de polypyrrole/ TiO_2

Concentration de polypyrrole/ TiO_2 (g)	E_{corr} (V/AgAgCl)	i_{corr} ($\mu A.cm^2$)	$V_{C_{corr}}$ (mm/an)	R_p ($\Omega.cm^2$)
Blanc	-0.737	12.89	0.16	129.80
0.025	-0.731	16.19	0.18	72.10

Ainsi les résultats obtenus révèlent que

- Les potentiels de corrosion se déplacent légèrement vers des valeurs moins cathodiques en présence de polypyrrole. Alors notre inhibiteur à une action de type cathodique.
- La densité du courant de corrosion (i_{corr}) augmente légèrement en présence de polypyrrole en solution, alors que la résistance de polarisation diminue.

VI.1.2.3. Test de polarisation de Tafel

Pour obtenir les courbes de polarisation de Tafel, nous avons appliqué un potentiel de +250mV/OCP à une vitesse de balayage de 0.016 mv/s. La courbe obtenue est représentée sur la figure VI.9. Le tableau IV.6 regroupe les valeurs obtenu à partir de la courbe de Tafel.

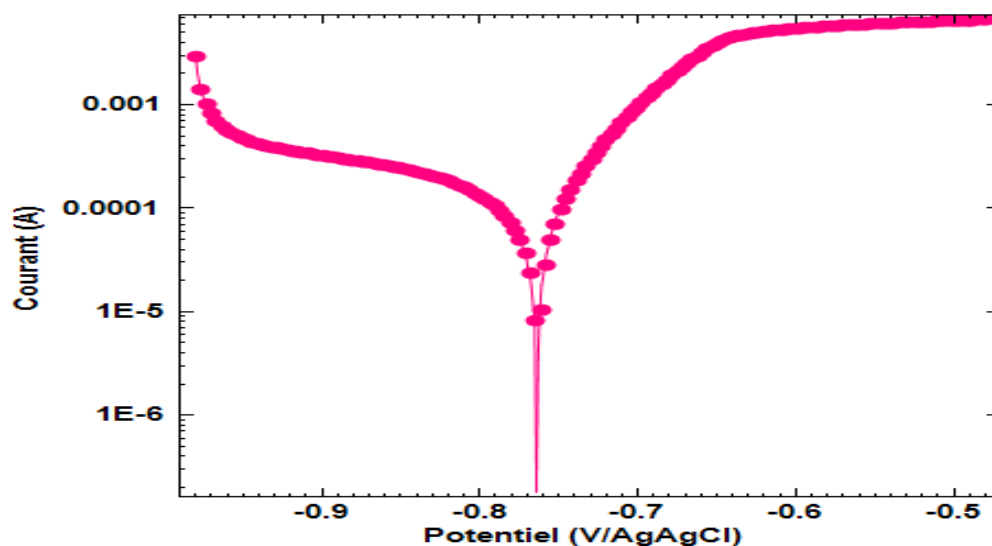


Figure VI.9. Courbe de Tafel enregistré sur l'électrode en acier au carbone en absence et en présence de de polypyrrole dans NaCl 35 %.

Tableau. IV.6. Les paramètres électrochimiques extraits à partir de la courbe de Tafel de l'acier au carbone en milieu NaCl en absence et en présence de polypyrrole/TiO₂

Concentration de polypyrrole/TiO ₂ (g)	E_{corr} (V/AgAgCl)	i_{corr} ($\mu\text{A}.\text{cm}^2$)	V_{Ccorr} (mm/an)	R_p ($\Omega.\text{cm}^2$)
Blanc	-0.746	8.31	0.10	141.54
0.025	-0.764	8.36	0.08	173.69

D'après les résultats de tableau VI.6 on remarque une diminution de la vitesse et la densité de courant de corrosion en présence de polypyrrole/TiO₂. En parallèle on remarque une augmentation de la résistance de polarisation R_p et le pouvoir protecteur. Comparée au blanc sans inhibiteur, le potentiel de corrosion se déplace vers des valeurs plus cathodiques cela confirme l'effet inhibitrice de polypyrrole/TiO₂.

Les paramètres électrochimiques obtenus par les trois méthodes montrent que le polypyrrole/TiO₂ présente un pouvoir protecteur faible dans le milieu NaCl à 35 %.

VI.1.2.4. Spectroscopie d'impédance électrochimique

Le spectre d'impédance (Figure VI.10) obtenu au potentiel de corrosion est enregistré après stabilisation de système en circuit ouvert en présence de polypyrrole/TiO₂.

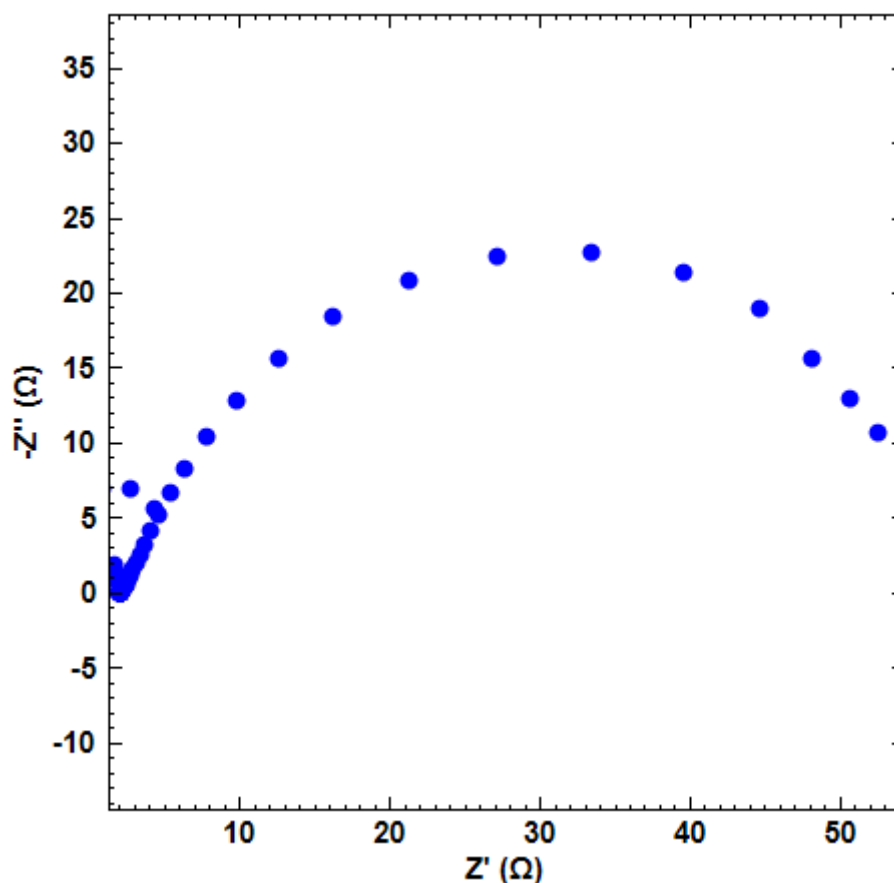


Figure VI.10. Diagramme de Nyquist de l'acier au carbone dans NaCl à 35 % en absence en présence de polypyrrole/TiO₂

Le diagramme d'impédance montre la présence d'une boucle aplatie à hautes fréquence caractéristiques aux phénomènes de transfert de charge et de phénomène de corrosion. Ce type de diagramme est généralement interprété comme un mécanisme de transfert de charge sur une surface hétérogène.

Le circuit électrique équivalent proposé pour le système de polypyrrole/TiO₂ est donné sur la figure VI.11.

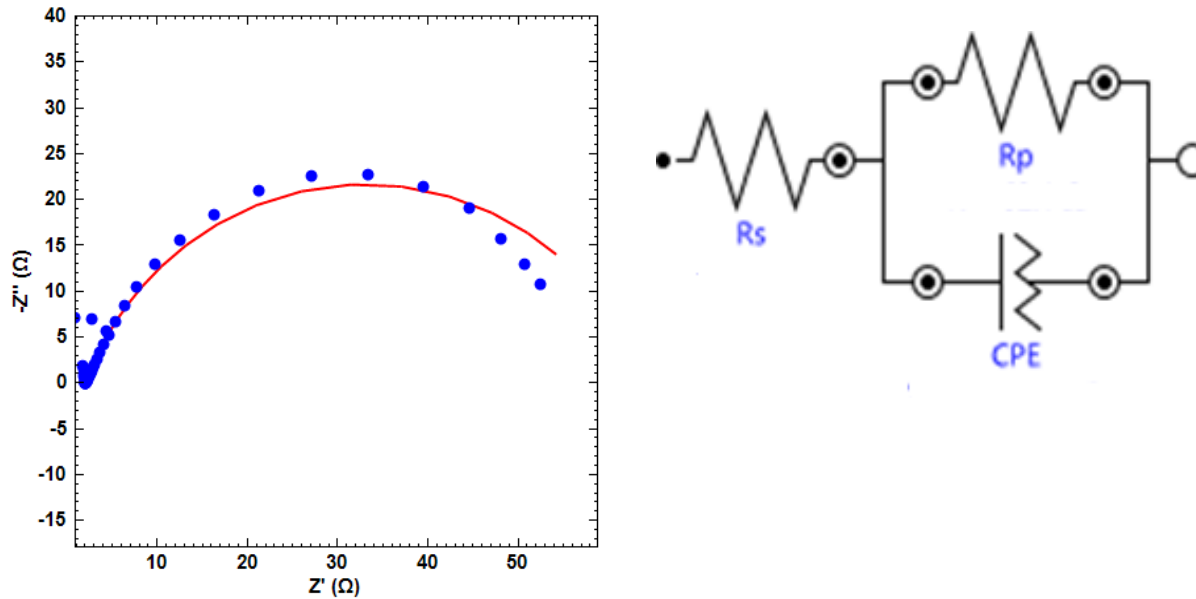


Figure VI.11. Courbe de simulation et circuit électrique équivalent en présence de polypyrrole/TiO₂

Le circuit électrique du système polypyrrole/TiO₂ est composé d'une résistance de l'électrolyte en série avec un constant CPE qui est en parallèle avec une résistance de polarisation (Figure VI.11).

Le paramètre enregistré à partir de spectre d'impédance électrochimiques sont résumés dans le tableau VI.7. La valeur de résistance de polarisation, déterminées à partir des limites à basses fréquences sur le diagramme de Nyquist (tableau VI.7), confirment un pouvoir protecteur faible de polypyrrole/TiO₂ pour une concentration en polypyrrole de 0.025g.

Tableau VI.7. Valeurs électrochimique obtenus par la SIE en présence de polypyrrole/TiO₂.

Paramètres	Re (Ω.cm ²)	Rp (Ω.cm ²)	CPE (μF/cm ²)	n
Valeurs	1.94	62.11	0.048	0.77

VI.2. Evaluation des performances des primaires formulé par la spectroscopie d'impédance électrochimique

La SIE est fondée sur la mesure des variations alternatives du potentiel ou du courant. Cette méthode est appliquée au potentiel de corrosion, est non destructive et permet un contrôle continu de l'état de dégradation des métaux revêtus au cours du temps d'immersion.

La spectroscopie d'impédance électrochimique fournit des renseignements directs sur la présence et le taux de corrosion d'un métal, donc nous pouvons détecter une corrosion qui n'est pas visible. De même que cette technique peut être utilisée pour le développement des mécanismes et des modèles de dégradation des revêtements. Elle fournit également des données précises pouvant être exploitées pour la prédiction de l'efficacité d'un revêtement dans le temps.

VI.2.1. Spectroscopie d'impédance électrochimique de revêtement époxy sans charge

Nous avons procédé au test par spectroscopie d'impédance électrochimique afin de mettre en évidence les meilleurs systèmes, autrement dit, les systèmes présentant les résistances les plus élevées. Par la suite ces systèmes feront l'objet d'une étude en vue d'une évaluation de leurs performances anticorrosion en fonction du temps d'immersion dans le milieu corrosif (Na Cl 35 %).

La figure VI.12 représente le diagramme d'impédances dans le plan de Nyquist pour le primaire époxyde sans charge anticorrosion en solution Na Cl 35%.

Le tableau VI.7 regroupe les valeurs électrochimiques obtenus à partir de la simulation des diagrammes de Nyquist.

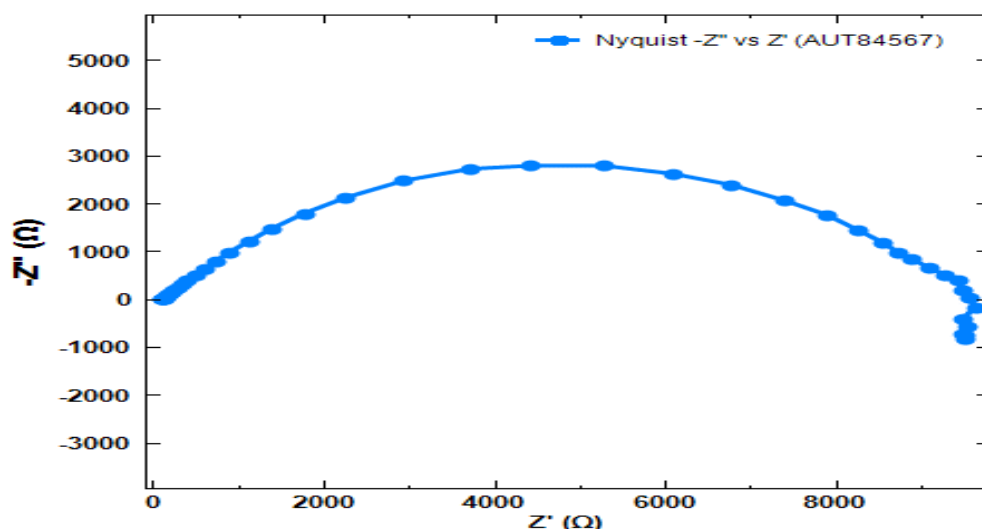


Figure VI.12. Diagramme de Nyquist du métal revêtement sans charge à base d'époxy

Le diagramme d'impédance obtenu montre la présence d'une seule boucle capacitive aplati à haute fréquence. Cette capacité est due à la barrière physique du primaire.

Le circuit équivalent (figure VI.13) proposé pour le primaire sans charge est composé de la résistance de l'électrolyte en série avec une CPE. Ce dernier il est en parallèle avec la résistance de polarisation.

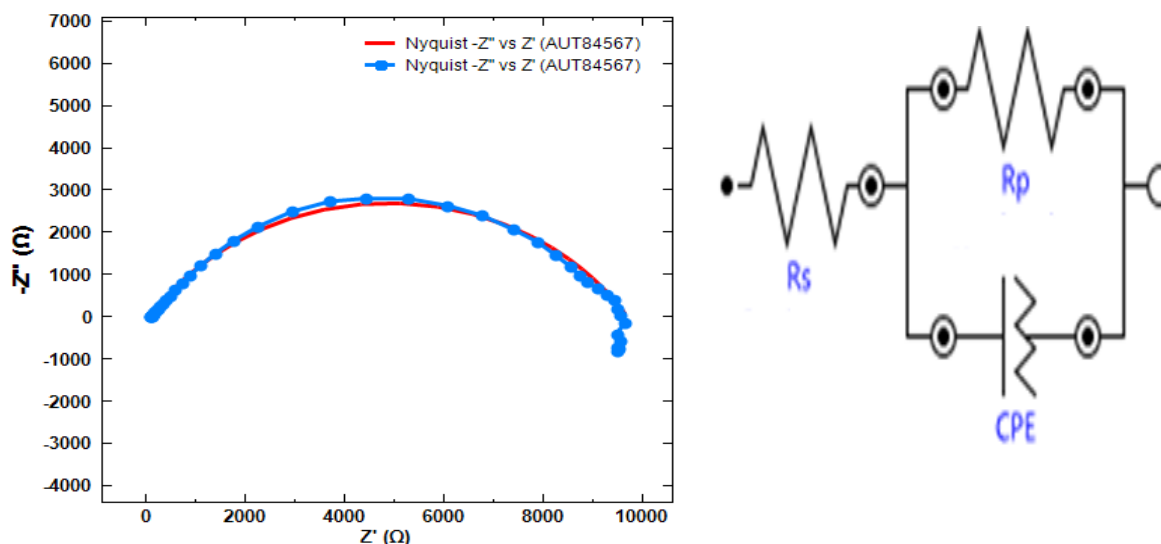


Figure VI.13. Circuit électrique équivalent du primaire époxy sans charge

Tableau VI.8. Valeurs électrochimique obtenus par la SIE du revêtement époxy sans charge

Elément	Valeur	Erreur (%)
Re	78.17	2.29
Rp	9594.5	1.10
CPE	$9.36 \cdot 10^{-06}$	3.53
N	0.65	0.72

Bien que la technique de polarisation linéaire soit valable pour les métaux nus dans beaucoup de situations, elle demeure défectueuse pour l'évaluation des revêtements organiques déposés sur des métaux car les courants mesurés sont très faibles. La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) résout ces problèmes, elle permet de séparer les phénomènes élémentaires susceptibles de se développer à la surface métal/solution en fonction de leur cinétique respective.

VI.2.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique de revêtement époxy avec le phosphate de zinc

La figure VI.14 représente le diagramme de Nyquist obtenu en présence de phosphate de zinc dans le primaire anticorrosion.

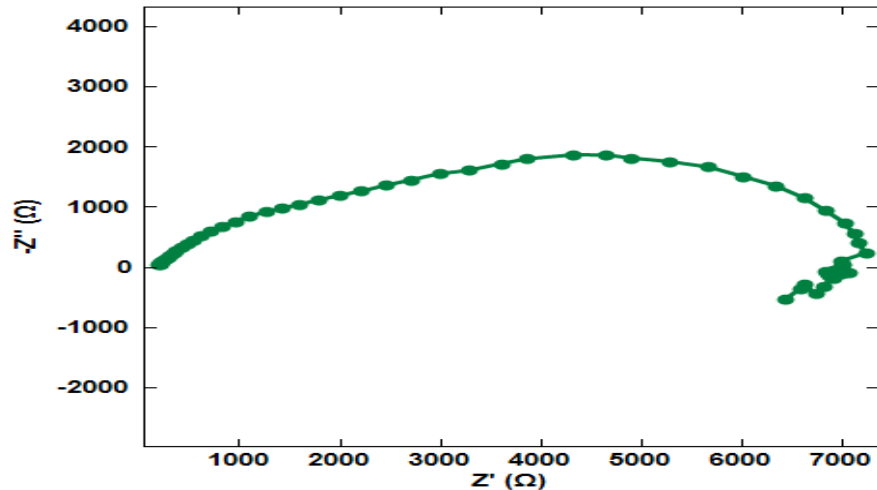


Figure VI.14. Diagramme de Nyquist du métal revêtu par le primaire époxy de phosphate de zinc

Le diagramme d'impédance présente une boucle capacitive à haute fréquence correspond à l'effet barrière du primaire.

Le circuit équivalent proposer pour ce système est représenté sur la figure VI.15. Les valeurs des paramètres électrochimiques sont représentées dans le tableau Tableau VI.8.

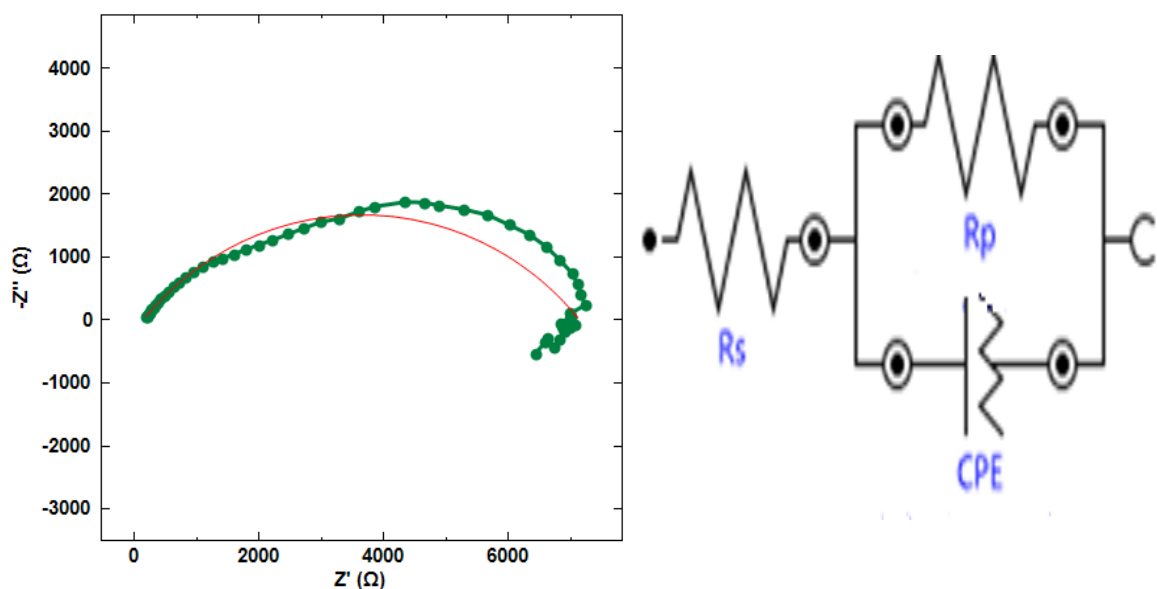


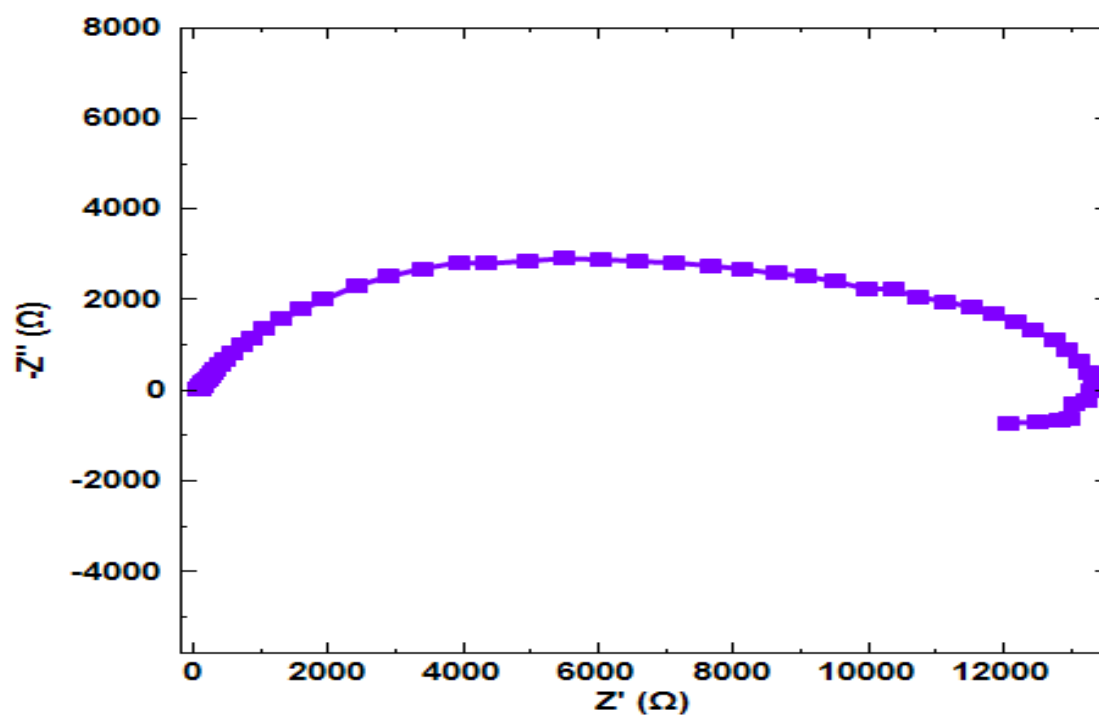
Figure VI.15. Circuit électrique équivalent du primaire époxy avec le phosphate de zinc

Tableau VI.9. Valeurs électrochimique obtenus par la SIE du revêtement époxy avec phosphate de zinc

Elément	Valeur	Erreur (%)
Re	120.27	6.29
Rp	7013.3	1.54
CPE	$5.96 \cdot 10^{-6}$	7.24
N	0.57	1.50

VI.2.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique de revêtement époxy avec le polyaniline/lignine

La figure VI.16 représente le diagramme de Nyquist obtenu en présence de polyaniline/lignine dans le primaire anticorrosion.

**Figure VI.16.** Diagramme de Nyquist du métal revêtement d'époxy avec polyaniline/lignine

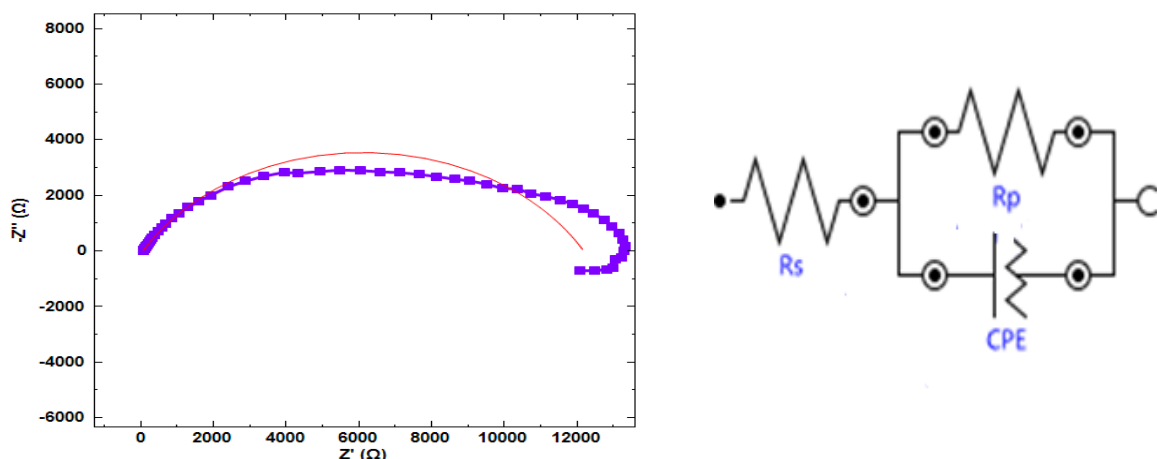


Figure VI.17. Circuit électrique équivalent du primaire époxy en présence de polyaniline/lignine

Tableau VI.10. Valeurs électrochimique obtenus par la SIE du revêtement époxy avec polyaniline/lignine

Elément	Valeur	Erreur (%)
Re	38.81	8.375
Rp	12129	1.925
CPE	$3.45 \cdot 10^{-6}$	6.660
N	0.675	1.126

D'après les résultats obtenus, on peut dire que :

- ✓ L'effet inhibiteur de polymère conducteur sur l'acier au carbone est largement supérieur à celui du phosphate de zinc (résistance plus élevée).
- ✓ Le pourcentage de polymère conducteur de 1% utilisé dans le primaire est suffisant pour une bonne protection de l'acier au carbone car la résistance est très grande.

Conclusion et perspectives

Dans ce travail on a étudié le comportement électrochimique de deux polymères conducteurs en milieu NaCl 35 % : polypyrrole/TiO₂ en solution, et le polyaniline/lignine comme charge anticorrosion dans le primaire époxy, on a évalué en deuxième lieu, le pouvoir protecteur ou les performances anti-corrosives lors de la protection de l'acier au carbone dans un milieu NaCl à 35% par les techniques électrochimiques stationnaires (OCP, courbes de polarisations) et non stationnaires (spectroscopie d'impédance électrochimique).

Le polymère conducteur polypyrrole/TiO₂ en milieu NaCl 35 % présente un pouvoir protecteur très faible de l'acier au carbone.

Le primaire à base de polymère conducteur polyaniline/lignine présente les meilleurs performances anticorrosion (résistance très élevée) par rapport au primaire formulé à base de phosphate de zinc. Dans le cas de ce dernier primaire, une évolution dans l'ouverture de pores à travers lesquels les ions agressifs atteignent la surface du métal.

Le taux de corrosion diminue avec le remplacement de phosphate de zinc par polyaniline dans la formulation de primaire.

Le primaire seul est incapable de protéger le métal d'où la nécessité d'ajouter des couches intermédiaires sur la couche de primaire.

L'efficacité inhibitrice des primaires étudiés diminue avec le temps d'immersion dans NaCl à 35 %. Cette diminution de l'efficacité en fonction du temps est à minimiser puisque le primaire est exposé directement au milieu agressif sans être protégé par une couche supérieure de peinture.

En perspectives on propose :

D'utiliser le polypyrrole/TiO₂ dans les supercondensateurs à cause de sa faible solubilité dans le milieu NaCl 35 % et de vérifier sa capacité par la voltammétrie cyclique à plusieurs cycles.

De tester ces primaires formulés par la méthode de délamination cathodique (chronoampérométrie) afin de vérifier la formation des cloques sur le film de primaire.

De remplacer la charge anticorrosion phosphate de zinc par des polymères conducteurs polyaniline ou polyaniline/lignine par exemple. La présence de polyaniline dans le primaire anticorrosion retard mieux la corrosion de métal. L'eau ou l'oxygène réagir avec le film de polyaniline avant d'arrive sur la surface du métal.

ANNEXES

I.Synthèse du polypyrrole

Le polypyrrole peut être synthétisé soit par voie chimique ou électrochimique. En raison des avantages que présente le procédé de synthèse chimique par rapport au procédé électrochimique à savoir:

- ✓ La facilité de synthèse.
- ✓ L'obtention des masses moléculaires élevées.
- ✓ Procédé moins coûteux est plus simple.

Nous avons opté pour la procédure chimique dont les paramètres optimums pour un rendement de polymérisation maximale sont donnés dans le tableau I.1.

Oxydant	Rapport stœchiométrique oxydant/monomère	Milieu de synthèse	Temps de reaction (h)	T (°C)
(FeCl ₃ .6H ₂ O)	2,5	Eau distillée	2	23 ± 2

Tableau I.1. Paramètres de synthèse chimique du polypyrrole.

I.1.Mode opératoire

Dans un ballon tricol contenant 37,5 ml d'eau distillée comme milieu de synthèse, on verse 0,75 ml (0,011 mole) de pyrrole prélevé grâce à une pipette de précision.

Au milieu réactionnel obtenu, on ajoute, sous agitation à 23°C et pendant 15 minutes 7,4 g (0,0275mole) de chlorure ferrique (FeCl₃.6H₂O) dissous dans 12,5 ml d'eau distillé, le mélange réactionnel est maintenu sous agitation modérée pendant deux heures. A la fin de réaction, le polymère est obtenu sous la forme d'un précipité noir et séparé de la solution par filtration, et subi une série de lavage pour la purification.

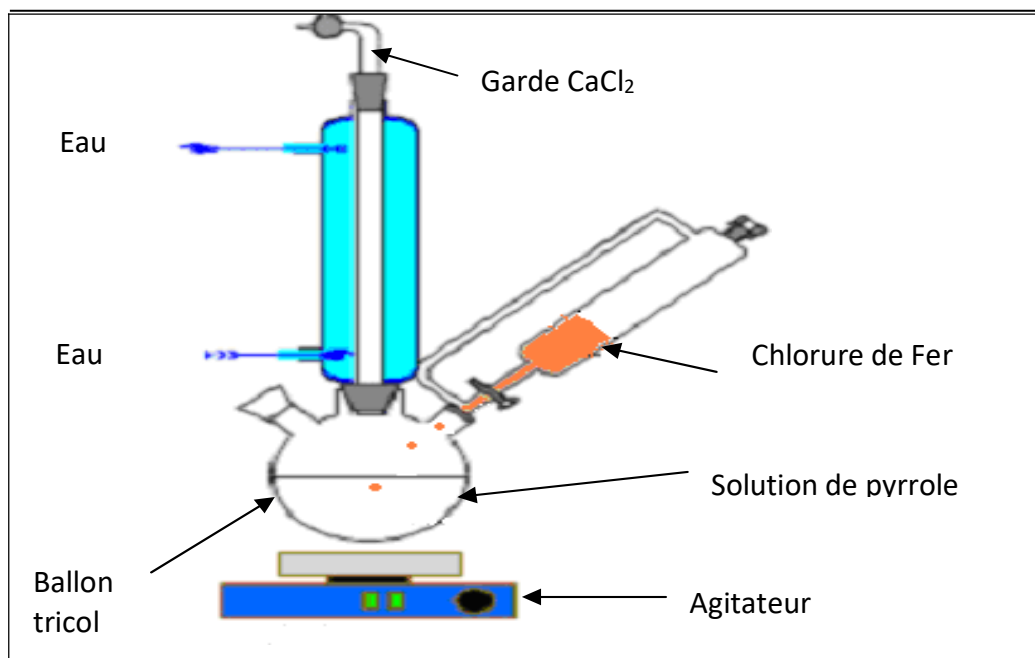


Figure.I.1. Schéma du dispositif expérimental de la synthèse.

I.2.Caractérisation de PPY/TiO₂ par la spectroscopie FTIR

Les caractérisations par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier ont été réalisées sur un spectromètre de marque IRTF 8400 HIMADZU (figure.I.2.)



Figure I.2. Spectromètre IRTF 8400 SHIMADZU

Les produits de synthèse mélangés avec du KBr ont été broyées avec mêmes proportions (échantillon : 2 mg et KBr: 100 mg), ensuite pressées à 60 KN sous forme de pastilles.

La spectroscopie IR est l'une des méthodes les plus efficaces pour l'identification des molécules organiques à partir de leurs propriétés vibrationnelles. Cette analyse est capable de révéler des informations sur l'efficacité des modifications chimiques lors de la synthèse.

I.3.Caractérisation par microscope électronique à balayage (MEB)

Cette technique permet l'observation et l'analyse des échantillons dans leurs états naturels avec un grand agrandissement des images et une très haute résolution. A la différence des microscopes électroniques à balayage conventionnels qui nécessitent un vide poussé à tous les niveaux de la colonne, celui-ci fonctionne à des pressions pouvant atteindre 50 Torr (Figure I.3). Les caractéristiques du microscope électronique à balayage utilisé sont les suivantes :

- Microscope : ESEM PHILIPS XL 30
- Résolution latérale : 2,5nm
- Tension d'accélération : 30Kv
- Microanalyse chimique : EDAX –DX4
- Analyse par EDS
- Limite de détection : 0,1%

Accessoires :

- Platine refroidissante à effet Peltier
- Platine Chauffante jusqu'à 1000°C
- Platine Chauffante jusqu'à 1500°C



Figure I.3. Microscopie électronique à balayage de type ESEM
PHILIPS XL 30

Références bibliographiques

- [1].**CEFRACOR**, Matériaux métalliques : phénomènes de corrosion, **CEFRACOR 2003**, PP, 33-51, disponible sur : <http://www.cefracor.org/doc/cours-03/pdf>.
- [2] **.N. LEBOZEC**, Réaction de réduction de l'oxygène sur les aciers inoxydables en eau de mer naturelle, influence du bio film sur les processus de corrosion. Thèse de doctorat. Paris VI, **2000**. PP. 7-10.
- [3]. **Dr. Hakim BENSABRA** Cours de Corrosion et Protection des Métaux Université de JIJEL **2016**.
- [4]. **Assai LEKOU**I Comportement à la corrosion des revêtements de cermet en milieux salins. Jean-Jacques LAMOUREUX, précis de corrosion, édition beau chemin, **1994**, page10, 11, 37, 93.
- [5]. La corrosion des métaux et alliages, corrosion et GENIE industriel, Recueil des conférences, (**1974**), pp 4-27
- [6]. **J. Bernard**, métallurgie générale, 2^e édition (Masson), **1997**, pp 87, 584, 585, 606-608.
- [7]. **Imane BOUALI** Etude d'inhibiteurs de corrosion métallique à base d'orthophosphates de zirconium lamellaires fonctionnalisés : synthèse, caractérisations et applications .Soutenue le 10 Juillet 2018. **université cadi ayyad faculte des sciences semlalia – marrakech. G. Béranger and H. Mazille**, Corrosion et anticorrosion : pratique industrielle. Hermès Science Publications, **2002**.
- [8].**NACE**, Glossary of corrosion terms, materials protection ., 4,1,79-80,**1965**;
- [9]. [HAM 73], [ZAM 94]. MILLET, J.P., - durabilité et corrosion (cours Master Science et Technologie de Matériaux) Pitesti, **2008**.
- [10].**M, ABRUDEANU**, corozione si protectie anticoriziva, ART-TEMUS Pitesti, 129 pp., ISBN 973-96657-3-X ,Pitesti,**1995** ;
- [11]. **HAMER NORMAN**, E., Scope AND importance of inhibitor technology, Corrosion, NACE, 28-41, **1973**;
- [12].**ZAMER, S., VIDU, R., BRINZOI, V.**,. Corozionea materilelor metalice, Ed. Didactica si pedagogica, R. A., Bucuresti, 230pp, ISBN 973-30-2928-9, **1994**;
- [13]. **F.Bentiss** " hétérocycles pentaatomiques : synthèse organique, étude des propriétés inhibitrices de la corrosion et des propriétés complexantes " thèse de doctorat, Université des sciences et Technologies de Lille, (**2006**).
- [14]. **O.M.VOLOLONIRINA** « Contribution À L'évaluation Des Capacités Des Glycérophosphates Pour La Maintenance Dans Le Béton Armé » thèse De Doctorat, Laboratoire Matériaux Et Durabilité Des Constructions, Toulouse, 2011

- [15].**H.MARMI** « Amélioration De La Résistance À La Corrosion Électrochimique Des Aciers Par Utilisation Des Inhibiteurs » ,Thèse Doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra . 2017,p
- [16].**P. BOMMERSBACH** « Evolution Des Propriétés D'un Film Inhibiteur De Corrosion Sous Influencé De La Température Et De Conditions Hydrodynamiques : Caractérisation Par Techniques Électrochimiques », thèse De Doctorat En Génie Des Matériaux, Insa De Lyon, 2005.
- [17]. **T.Lasnouni**, Emploi d'acides aminés dans la lutte contre la corrosion d'un acier au carbone en milieux aqueux de NaCl 3% et d'acide H₂SO₄ 1mol.L-1, Thèse de doctorat, Université de Tizi-Ouzou, (2009).
- [18]. **Deghfel , N. et Rehamnia Rabah**, « Introduction à la corrosion et aux inhibiteurs de corrosion», Office Des Publications Universitaires, Alger, (2002).
- [19].**F.Bentiss** " hétérocycles pentatoniques : synthèse organique, étude des propriétés inhibitrices de la corrosion et des propriétés complexantes " thèse de doctorat, Université des sciences et Technologies de Lille, (2006).
- [20]. **J.-W. Xie, Z. Wang, W.-J. Yang, L.-C. Kong, D.-C. Xu**, *Org. Biomol. Chem.*, 2009, 7, 4352.
- [21].**B. Pepin** .Société De Couleurs Zinciques (D.L.Tome XIX .N 202, Juin 1972).
- [22].**L.S.HERNANDEZ**, G .Garcia, B. DEL AMO, R.ROMGNOLI, C. LOPEZ.Evaluation of non toxic alkyd primers by Electrochemical Impedance Spectroscopy. Corrosion 1998, N 303 NACE (Houston ,TEXAS).p 2.
- [23].**M. Zubielewicz, W. Gnot**, Mechanisms of non-toxic anticorrosive pigments in organic waterborne coatings. Progress in Organic Coatings, 2004. Vol. 49: p. 358- 371.
- [24].**G. Blustein, M.C. Deyá, R. Romagnoli, B. Del Amo**, Three generations of inorganic phosphates in solvent and water-borne paints: A synergism case. Applied Surface Science, 2005. Vol. 252(5), p1386-1397.
- [25].**M. Hernández, J. Genescá, J. Uruchurtu, F. Galliano, D. Landolt**, *Effect of an inhibitive pigment zinc-aluminum-phosphate (ZAP) on the corrosion mechanisms of steel in waterborne coatings*. Progress in Organic Coatings, 2006. Vol. 56(2-3): p. 199-206.
- [26].**B. Rossenbeck, P. Ebbinghaus, M. Stratmann, G. Grundmeier**, Corrosion protection of Zn-phosphate containing water borne dispersion coatings on steel: Part 1: Design and analysis of model water based latex films on iron substrates. Corrosion Science, 2006. Vol. 48(11): p. 3703-3715.
- [27].**C.P. De Pauli, M.C. Giordano, B.A. López, M.E. Manzur**, The passivation of zinc in slightly acidic buffered solutions in the presence of phosphate ions. Corrosion Science, 1988. Vol. 28(8): p769-779.
- [28]. **L. CHENGHUA** « caractérisations électriques de polymères conducteurs

intrinsèques polyaniline / polyuréthane dans une large gamme de fréquence (dc à 20 ghz) » . Thèse de doctorat ,Université du littoral coté d'opale. 2010.p 5-6.

[29].**O.GRARI** « Amélioration des propriétés physico-chimiques et anticorrosives du revêtement de polypyrrole électro déposé sur l'acier inoxydable 304 » .Thèse de doctorat, De l'Université de Tunis El-Manar et De l'Université de Franche-Comté, 2015, p 40.

[30]. M. Ibrahim. Polyaniline-oxyde de titane: un composite pour la récolte et le stockage d'énergie [en ligne].Thèse de Doctorat. Liban: Université Libanaise, 2011, Pp 51-52 Disponible sur : consulté le (13/10/2014).

[31].N. A. R. Vázquez, R. S. Delgado. E. G. Hernández. A. M. M. Martínez. Characterization of copolymer based in polyurethane and polyaniline (PU/PANI). Sociedad Química de México, 2009, Vol. 53, N. 4 , Pp 248. ISSN 1870-249X

[32]. J-E. Torres. H. Hu. J.M. Saniger; Comparison of NO₂ and NH₃ gas adsorption on semiconductor polyaniline thin films. Revista Mexicana de Fisica, 2005, Vol.51, N.5, Pp 482

[33].M. Magnuson. J.H. Guo. S. M. Butorin. A. Agui. C. Sâthe. J. Nordgren. The electronic structure of polyaniline and doped phases studied by soft X-ray absorption and emission spectroscopies. Journal of Chemical Physics, 1999, Vol. 111, N° 4756, Pp 2

[34]. N.D.Dominique. P.E. Fabienne. Polyaniline as a new sensitive layer for gas sensors. Elsevier, 2003, Vol, 475, Pp 2

[35]. T. Merian. Etude de la polymérisation plasma, en mode continu ou pulsé, de l'aniline et de la 3-fluoroaniline : Application à la détection de gaz, l'ammoniac [en ligne]. Thèse de Doctorat. France: Université du Maine, 2009, Pp 8-9 Disponible sur : < <http://cyberdoc.univlemans.fr/theses/2009/2009LEMA1021.pdf>> consulté le (03/06/2014)

[36]. **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 accès Par Référence /ED%20971/\\$File/ed971.pdf](http://www.inrs.fr/inrs-pub/inrs01.nsf/Intranet%20Object%20acc%C3%A8s%20Par%20R%C3%A9f%C3%A9rence%20ED%20971/$File/ed971.pdf) –

[37]. **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.

[38]. D. Landolt, Corrosion et chimie des surfaces des métaux, Lausanne : presses polytechniques et universitaires romandes, **1997**, p 552, (traité des matériaux).

[39]. <http://leniddecastors.free.fr/index.php/peinture/peinture-generalites/>

[40]. **R. LEBRETON, M. ECUYER, T. PORTAZ** « Peintures En solvants : composition, risque toxicologique », mesures de prévention, INRS, ED 971, paris 2005, p 1-20 disponible sur :[www.inrs .fr /inrs-pub/inrs01.nsf /Intranet objet accès par référence /ed%20971/file /ed971.pdf](http://www.inrs.fr/inrs-pub/inrs01.nsf/Intranet%20objet%20acc%C3%A8s%20par%20r%C3%A9f%C3%A9rence%20ed%20971/file/ed971.pdf).

[41]. **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>.

[42]. **DR AKE**. Cours de stockage distribution et transport des hydrocarbures (STDH). Cote d'ivoire. p 15 16.

[43]. **Pascal Pichon (2010)** : fatigue thermomécanique des elastomeres polyuréthane caractérisation expérimentale de l'évolution des microstructures et modélisation des échancres thermique, thèse de doctorat (2010) école doctorale matériaux de Lyon.

[44]. **Carolina Molero, Antonio de Lucas, Juan F. Rodríguez**: Recovery of polyols from flexible polyurethane foam by "split-phase" glycolysis with new catalysts, Polymer Degradation and Stability 91 (2006) 894-901.

[45]. **L. Lavigne** : «Évaluation d'essais de corrosion réalisés en laboratoire et dans un épurateur humide». Thèse de Doctorat, Université du Québec à Chicoutimi, **1991**, pp 14,15.

[46]. **Amina YOUNSSI** : «Etude électrochimique du comportement de l'alliage cuivre-zinc (Cu-38Zn) en milieu acide sulfurique». Mémoire magistère, université **20 août 1955** Skikda, 2014, pp 57.

[47]. **KEDDAM, M., MILLET, J.P.** Caractérisation électrochimique de la corrosion, In BERANGER, G., MAZILLE, H., Corrosion des métaux et alliages-Mécanismes et phénomènes, Hermès Science Publication Paris: Lavoisier, 139-160, ISBN 2-7462-0466-5, **2002**;

[48]. **PECH, S.R.**, Etude du comportement anti-corrosion de revêtements amorphes base Si élaborés par dépôt chimique en phase vapeur assisté plasma, Thèse génie de matériaux, Lyon: INSA de Lyon, 199pp, N° 2006 ISAL 0092, **2006**;

[49]. **BOMMERS.BACH, P., ALEMANY-DUMONT C., MILLET J.P., NORMAND B.**, Formation and behaviour study of an environment-friendly corrosion inhibitor by electrochemical methods, Electrochimica Acta, 51, 6, 1076-1084, **2005**;

[50]. **KEDDAM, M., MILLET, J.P.** Caractérisation électrochimique de la corrosion, In BERANGER, G., MAZILLE, H., Corrosion des métaux et alliages-Mécanismes et phénomènes, Hermès Science Publication Paris: Lavoisier, 139-160, ISBN 2-7462-0466-5, **2002**;

[51]. **ASSOULI, B.**, Etude par émission acoustique associée aux méthodes électrochimiques de la corrosion et de la protection de l'alliage cuivre-zinc (60/40) en milieu neutre et alcalin, Thèse génie de matériaux, Lyon: INSA de Lyon, 164pp, N° 02 ISAL 0103, **2002**

[52]. **STERN, M., GEARY, A.L.**, Electrochemical Polarization I: A Theoretical Analysis of the Slope of Polarization Curves, Journal of the Electrochemical Society, 104, 1, 559-563, **1957**;

[53] **.KEDDAM, M., OLTRA, R., DURET-THUAL C.**, Contrôle et suivi de la corrosion: Tests et méthodes In NORMAND, B., PEBERE, N., RICHARD, C., WERY, M. Prévention et lutte contre la corrosion, Lausanne: Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 445- 482, ISBN 2-88074-543-8, **2004**;

[54] **.VARGEL, Ch.**, Corrosion de l'aluminium, Dunod, 502 pp., ISBN 2 10 004191 6, Paris, **1999**;

[55] **.MANSFELD, F., KENDIG, M.W., LORENZ, W.J.**, Corrosion Inhibition in Neutral Aerated Media, Journal of the Electrochemical Society, **132**, 2, 290-296, **1985**;

[56] **.M. FAUSTIN** : «Etude de l'effet des alcaloïdes sur la corrosion de l'acier C38 en milieu acide chlorhydrique 1M». Thèse de doctorat, université des Antilles et de la Guyane, **18 Janvier 2013**, pp 57, 68.

[57]. **I. ICHCHOU** : «Étude électrochimique de l'inhibition classique ou par des monocouches auto-assemblées d'un dérivé de la thiourée, vis-à-vis de la corrosion en milieu acide de l'acier au carbone XC38». Mémoire magistère, Universitaire Tlemcen **2011**, pp 28

[58]. **H. MESSAOUDI** : «Nouvelle voie d'inhibition de la corrosion du cuivre par la caféine : corrélation entre la simulation par la DFT et l'étude expérimentale». Mémoire magistère, université 20 août 1955 Skikda, 2014, pp 52.

[59]. **Magalz Henriquez Gonzaliez** : «Etude d'un traitement multifonctionnel vert pour la protection contre la corrosion de l'acier au carbone API5L-X65 en milieu CO₂ ». Thèse de doctorat, université de Toulouse, **2011**, pp 36,40.

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 de ces 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), de la présence d'inhibiteurs ou de pigments sacrificiels au sein du film de la peinture.

L'objectif de ce travail est l'étude des performances des deux primaires à base d'un polymère conducteur (polypyrrol) et polyaniline/lignine dans un primaire époxy à base des charges minérales phosphate de zinc

Les primaires formulés sont utilisés pour protéger l'acier, plusieurs primaires font l'objet d'investigation dans cette étude :

- Primaires sans charge anticorrosion à base de résine époxy.
- primaire époxy à base du polymère polyaniline/lignine
- primaire époxy à base de la charge minérale phosphate de zinc
- Primaire à base de polypyrrol développée dans cette étude,

L'étude du comportement à la corrosion et l'évolution du pouvoir protecteur des primaires formulés ont été réalisés par des techniques électrochimiques stationnaires (courbes de polarisations) et non stationnaires (spectroscopie d'impédance électrochimique...etc. Les résultats obtenus montrent que, les primaires à base de polypyrrole formulés présentent une meilleure protection anticorrosion par rapport aux primaires epoxy à base de phosphate de zinc et polyalinine

Mots clés : corrosion, primaire, polypyrrol, immersion, (Tafel, Rp), courbes de polarisations spectroscopie d'impédance électrochimique.

Abstract

Passive protection of metallic installations against corrosion is provided by organic or metallic coatings and paints. These limit the flow of aggressive elements by creating a physical barrier. Most of these 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), the presence of inhibitors or sacrificial pigments within the paint film.

The objective of this work is to study the performance of two primer based on a conductive polymer (polypyrrol) and polyaniline / lignin in an epoxy primer based on mineral fillers zinc phosphate. Formulated primers are used to protect steel, several primers are investigated in this study:

- Primers without anticorrosion filler based on epoxy resin.
- epoxy primer based on polyaniline / lignin polymer
- epoxy primer based on zinc phosphate mineral filler
- Primer based on polypyrrol developed in this study,

The study of the corrosion behavior and the evolution of the protective power of the formulated primers were carried out by stationary electrochemical techniques (polarization curves) and non-stationary (electrochemical impedance spectroscopy, etc. The results obtained show that the Formulated polypyrrole-based primers provide better corrosion protection compared to zinc phosphate and polyalinine epoxy primers

Key words: corrosion, primer, polypyrrol, immersion, (Tafel, Rp), polarization curves electrochemical impedance spectroscopy.

يتم توفير الحماية السلبية للمنشآت المعدنية ضد التآكل من خلال الطلاءات والدهانات العضوية أو المعدنية. هذه تحد من تدفق العناصر العدوانية من خلال إنشاء حاجز مادي. معظم هذه الطلاءات ليست مثالية وبالتالي فإن التلامس مع المعدن / التآكل أمر لا مفر منه. تعتمد فعالية الدهانات المضادة للتآكل على الخصائص الجوهرية للفيلم العضوي (تأثير الحاجز) ، والتصاقه (واجهة معدنية / طلاء) ، ووجود مثبطات أو أصباغ مضحية داخل طبقة الطلاء. الهدف من هذا العمل هو دراسة أداء اثنين من البرايمر يعتمدان على بوليمر موصل (بولي بيرول) وبوليأنيلين / لجنين في دهان إيبوكسي تمهيدي يعتمد على حشوات معدنية فوسفات الزنك ستخدم البادئات المركبة لحماية الفولاذ، وقد تم فحص العديد من البادئات في هذه الدراسة:

- برايمر بدون حشو مضاد للتآكل يعتمد على راتنجات الإيبوكسي.
 - دهان إيبوكسي أساسه بوليأنيلين / بوليمر اللجنين
 - دهان إيبوكسي أساسه حشو معدني من فوسفات الزنك
 - أساس يعتمد على البوليبيروول الذي تم تطويره في هذه الدراسة :
- تم إجراء دراسة سلوك التآكل وتطور القوة الوقائية للبادئات المصنعة بواسطة تقنيات كهروكيميائية ثابتة (منحنيات الاستقطاب) وغير ثابتة (مطيافية المعاوقة الكهروكيميائية ، إلخ. النتائج التي تم الحصول عليها أظهرت أن توفر البادئات الأولية المصنوعة من البولي بيرول حماية أفضل للتآكل مقارنة بفوسفات الزنك والبولي ألينين الإيبوكسي التمهيدي الكلمات المفتاحية: التآكل ، التمهيدي ، البولي بيرول ، الغمر ، (pR lefaT) ، مطيافية المعاوقة الكهروكيميائية لمنحنيات الاستقطاب.