

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

Université du 20 Août 1955- Skikda
Faculté des Sciences
Département de Chimie
Réf :.....



جامعة 20 أوت 1955 سكيكدة
كلية العلوم
قسم الكيمياء
المرجع :.....

Thèse de Doctorat en sciences
Spécialité : Chimie
Option : Electrochimie – Corrosion

Réalisée par
REMACHE Malika

Intitulée

**Evaluation électrochimique de l'efficacité protectrice
d'un revêtement appliqué sur l'acier au carbone en
milieu salin**

Soutenue le 30 / 10 /2023

Devant le Jury composé de :

M. Fayçal DJAZI	Président	Professeur	Université de SKIKDA
M. Kamel BELMOKRE	Rapporteur	Professeur	Université de SKIKDA
M. Chabane MOUATS	Examineur	Professeur	Université de CONSTANTINE
M. Hakim BENSABRA	Examineur	Professeur	Université de JIJEL

Année universitaire : 2022/2023

À mes parents ;

À mon mari ;

À mes enfants ;

À mes frères et mes sœurs ;

À toute ma famille et à mes amis ;

Et à tous ceux qui me sont chers.

REMERCIEMENTS

Cette étude a été effectuée au sein du laboratoire d'Electrochimie, département de chimie, université du 20 Août 1955, SKIKDA.

En premier lieu, je tiens à remercier mon directeur de thèse, monsieur le professeur **Kamel BELMOKRE**, de l'Université du 20 août 1955 Skikda, pour la confiance qu'il m'a accordée en acceptant diriger ce travail doctoral, pour ses critiques constructives, pour ses conseils et pour son expérience qu'il m'en a faite partager durant mon parcours scientifique et professionnel. Je lui suis très reconnaissante de m'avoir fait bénéficier tout au long de ce travail de sa grande compétence.

J'exprime tous mes remerciements à l'ensemble des membres de mon jury:

Que le Professeur DJAZI Fayçal de l'Université de Skikda soit hautement remercié pour avoir accepté de présider le jury de thèse et pour sa gentillesse de m'avoir accueillie dans le laboratoire LPCSI de Skikda.

Que messieurs : le Professeur MOUATS Chabane de l'Université de Constantine et le Professeur BENSABRA Hakim de l'Université de Jijel soient profondément remerciés pour l'honneur qu'ils m'ont fait, en acceptant de participer au jury de thèse en qualité d'examineurs du travail réalisé et pour leur temps consacré à la lecture de ce mémoire. Monsieur le Professeur MOUATS Chabane a été mon enseignant en PG d'Electrochimie-Corrosion, qu'il soit profondément remercié.

Je n'oublie pas de remercier ma collègue HOUÏENE Zahia (MCA) au département de chimie, Faculté des Sciences - Université du 20 Août 1955, Skikda, pour ses, différents conseils scientifiques et d'expérience et pour sa contribution à la mise en forme de ce travail de recherche.

Je voudrais aussi exprimer des remerciements particuliers au Docteur N. BENACHOUR, chef de département de chimie, faculté des sciences, Université de SKIKDA.

Mon dernier mot reviendra aux membres de laboratoires avec qui j'ai passé d'agréables moments. Que tous mes collègues et amis, trouvent ici l'expression de mes sincères remerciements.

Enfin, je remercie tous ceux qui ont contribué de près comme de loin, à la réalisation de ce travail de thèse.

Liste des figures

I.1	Différentes formes de corrosion.....	5
I.2	Diagramme potentiel-pH simplifié du fer à 25°C.....	8
I.3	Système de protection par les peintures.....	11
I.4	Influence de la morphologie des charges sur la distance des chemins de diffusion	12
I.5	Mécanisme de protection par les peintures riche en zinc.....	13
I.6	Formule des principaux polymères conducteurs électroniques possédant un système π -conjugué.....	14
I.7	Processus de dopage d'un polymère: (a) polymère conjugué non dopé (b) polymère conjugué dopé.....	16
I.8	Conductivités électroniques des principaux polymères conducteurs.....	16
I.9	Formule générale de la polyaniline.....	17
I.10	Réaction rédox et acido-basique des différentes formes de polyaniline...	18
I.11	Formation du sel d'éméraldine lors du dopage protonique de l'éméraldine base.....	19
I.12	Illustration schématique de la passivation catalytique du fer par polyaniline.....	23
II.1	Formule chimique de la résine époxy.....	34
II.2	Oxydation de l'aniline avec le peroxydisulfate d'ammonium.....	36
II.3	Représentation schématique de la synthèse chimique de polyaniline...	36
II.4	Formation du radical cation de l'aniline.....	37
II.5	Couplage de deux cations-radicaux.....	37
II.6	Propagation de la chaîne polymère de polyaniline.....	37
II.7	Formule chimique de polyaniline dopée par HCl.....	38
II.8	Diagrammes d'orbitales moléculaires et transitions électroniques.....	39
II.9	Schéma du montage d'une cellule quatre pointes.....	41
II.10	Différents allures des courbes $E = f(\text{temps})$	43
II.11	Représentation schématique de la courbe intensité- potentiel.....	44
II.12	Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel.....	45

II.13	Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale.....	46
II.14	Différentes représentations de l'impédance électrochimique.....	48
II.15	Circuits électriques équivalents (CEE) : (a) pour un revêtement intact et (b) pour un revêtement présente des défauts.....	49
II.16	Dispositif expérimental des essais électrochimique.....	50
II.17	Photo du dispositif expérimental électrochimique.	50
III.1	Evolution du potentiel d'abandon en fonction du temps de l'acier A 283 C dans NaCl 3%.....	53
III.2	Courbe de polarisation $\log i = f(E)$ de l'acier au carbone dans NaCl 3%.	54
III.3	Diagrammes de Nyquist de l'acier A 283 C après 1 heure d'immersion dans NaCl 3%.....	57
III.4	Circuit électrique équivalent de l'interface métal/électrolyte	57
III.5	Spectre infrarouge de la peinture Epoxamine + polyaminoamide.....	59
III.6	Diagrammes de Nyquist du système acier/ peinture Epoxamine en fonction du temps d'immersion dans une solution NaCl 3%.....	60
III.7	Evolution de la résistance des pores R_p (a) et de la capacité du revêtement C_p (b) en fonction du temps d'immersion dans la solution NaCl 3%.....	62
III.8	Evolution du potentiel de l'acier revêtu en fonction du temps d'immersion dans NaCl 3%.....	64
III.9	Courbes de polarisation de l'acier nu (après 1 heure d'immersion) et l'acier revêtu (après 600 h d'immersion) dans NaCl 3%.....	65
III.10	Diagrammes de Nyquist, en fonction du temps d'immersion dans la solution NaCl 3.5%, de l'acier revêtu avec défauts microscopiques.....	66
III.11	Circuit équivalent pour les mesures d'impédance: (a) circuit double RC, et (b) circuit RC.....	67
III.12	Evolution du potentiel en fonction du temps d'immersion dans NaCl 3% de l'acier revêtu avec défauts microscopiques.....	68
III.13	Evolution de la résistance des pores du revêtement présentant des défauts microscopiques en fonction du temps d'immersion	69

III.14	Evolution de la capacité du revêtement, présentant des défauts microscopiques, en fonction du temps d'immersion	70
III.15	Evolution fickienne de la capacité d'un revêtement en fonction du temps d'immersion dans une solution aqueuse.....	70
III.16	Evolution du module d'impédance à basse fréquence ($ Z _{0.1\text{Hz}}$) en fonction du temps d'immersion dans NaCl 3%.....	71
III.17	Mécanisme de protection d'une peinture en absence (a) et en présence (b) de phosphates de zinc	72
IV.1	Image par microscope optique de la polyaniline déposée sur la lame de verre (a) et la poudre de polyaniline dispersée dans l'eau distillée (b)....	76
IV.2	Spectre UV-Vis de la polyaniline sel (Pani-Cl).....	77
IV.3	Spectre Infrarouge de Pani-Cl.....	78
IV.4	Evolution du potentiel d'abandon de l'acier peint on fonction du temps d'immersion dans NaCl 3%.....	80
IV.5	Courbes de polarisation mesurées après 600 h d'immersion dans une solution de NaCl 3% des différentes peintures étudiées.....	81
IV.6	Diagrammes de Nyquist (a) et de Bode (b) des différents systèmes étudiés après 2h d'immersion dans NaCl 3%.....	83
IV.7	Evolution des spectres d'impédance des différentes peintures étudiées en fonction du temps d'immersion dans NaCl 3%.....	85
IV.8	Superposition des spectres d'impédance (Nyquist (a) et Bode (b)) des différentes peintures étudiées après 600h d'immersion dans NaCl 3%.....	86
IV.9	Circuits électriques équivalents utilisés pour la modélisation des courbes d'impédance.....	88
IV.10	Evolution de la résistance des pores des peintures étudiées en fonction du temps d'immersion dans NaCl 3%.....	88
IV.11	Evolution de la capacité des peintures étudiées en fonction du temps d'immersion dans NaCl 3%.....	89
IV.12	Evolution des valeurs de $ Z _{0.1\text{Hz}}$ des peintures étudiées en fonction du temps d'immersion dans NaCl 3%.....	90
IV.13	Evolution des spectres de Nyquist en fonction du temps d'immersion dans la solution NaCl 3 % de la peinture ZP-Pani0.2 avec défauts	

	microscopiques.....	91
IV.14	Evolution du potentiel de l'acier revêtu par un film présentant des défauts en fonction du temps d'immersion.....	92
IV.15	Evolution de la capacité et de la résistance des pores de la peinture Epoxamine sans et avec 0.2% en Pani-Cl (avec défauts artificiels) en fonction du temps d'immersion.....	93
IV.16	Evolution de $ Z _{0.1\text{Hz}}$ des peintures ZP et ZP-Pani0.2, en présence de défauts, en fonction du temps d'immersion dans NaCl 3%.....	94
IV.17	Mécanisme de protection de polyaniline par effet barrière.....	95

Liste des tableaux

II.1	Composition chimique de l'acier A 283 C en % massique.....	34
II.2	Formulation de la peinture Epoxamine blanc S/CEA.....	35
II.3	Classification des résultats du test d'adhérence.....	42
III.1	Résultats de l'essai de polarisation sur l'acier A283 C dans le NaCl 3%..	55
III.2	Paramètres de la SIE de l'acier au carbone dans NaCl 3%.....	58
III.3	Paramètres de la SIE de l'acier revêtu par L'Epoxamine blanc.....	61
III.4	Paramètres électrochimiques obtenus à partir des courbes de polarisations de l'acier revêtu et l'acier nu dans NaCl 3%.....	64
III.5	Paramètres des courbes d'impédance de l'acier revêtu en présence des défauts microscopiques.....	67
IV.1	Classification du test d'adhérence des peintures étudiées selon la norme ASTM D3359.....	79
IV.2	Paramètres électrochimiques de l'acier revêtu dans NaCl 3%.....	82
IV.3	Paramètres des courbes de spectroscopie d'impédance électrochimique des différentes peintures étudiées	87
IV.4	Paramètres des courbes d'impédance de l'acier revêtu par ZP-Pani0.2% en présence des défauts microscopiques	92

Liste des symboles et des abréviations

Abréviations

APS	Peroxodisulfate d'ammonium (Persulfate d'ammonium)
CPE	Élément à Phase Constante
DBSA	Acide dodécylbenzènesulfonique
DRX	Diffraction des rayons X
ENAP	Entreprise Nationale des Peintures
ES et EB	Éméraldine sel et éméraldine base
HA	Acide
MEB	Microscopie électronique à balayage
Ox	Oxydant
OCP	Potentiel à circuit ouvert
PAC	Polyacétylène
Pani	Polyaniline
PCI	Polymère conducteur intrinsèque
Red	Reducteur
SIE	Spectroscopie d'impédance électrochimique
TSA	Acide p-toluènesulfonique
XPS	Spectrométrie photoélectronique de rayon X

Symboles

b_a et b_c	Pentes de Tafel anodique et cathodique
C_p	Capacité des revêtements
C_{dc}	Capacité de la double couche
e	Épaisseur
E	Potentiel
f	Fréquence
F	Constante de Faraday
i_{orr}	Densité de courant de corrosion
R_p	Résistance des pores
R_s	Résistance de la solution
R_{tc}	Résistance de transfert de charge
$ Z _{0.1Hz}$	Module d'impédance à basse fréquence
Z_{re}, Z_{im}	Partie réelle et imaginaire de l'impédance
ϵ	Constante diélectrique
\emptyset	Angle de déphasage
σ	conductivité
Y_o	Amplitude de l'admission de l'élément de la phase constante (CPE)
n	Facteur de rugosité / hétérogénéité de surface d'électrode
η	Surtension

Sommaire

Introduction générale	1
Références bibliographiques.....	3
 Chapitre I : Synthèse bibliographique	
I.1. Généralités sur la corrosion des aciers et la protection par les peintures.....	4
I.1.1. Différents types de corrosion.....	4
I.1.2. Morphologie de la corrosion.....	5
I.1.2.1. Corrosion généralisée (uniforme ou homogène).....	5
I.1.2.2. Corrosion localisée.....	5
I.1.3. la corrosion de l'acier en milieu aqueux.....	6
I.1.3.1. Diagramme de Pourbaix.....	7
I.1.4. La lutte contre la corrosion par les peintures	9
I.1.4.1. Définition.....	9
I.1.4.2. Constituants d'une peinture.....	10
I.1.4.3. Système de protection par les peintures.....	11
I.1.4.4. Mécanisme de protection anticorrosion par les peintures.....	11
I.2. Polyaniline comme pigment anticorrosion.....	14
I.2.1. Généralités sur les polymères conducteurs intrinsèques.....	14
I.2.1.1. Conductivité électrique des polymères organiques conducteurs.....	15
I.2.2. La polyaniline.....	17
I.2.2.1. Dopage de Polyaniline.....	18
I.2.2.2. Différentes méthodes de synthèse de Polyaniline.....	19
I.2.2.3. Synthèse chimique de polyaniline : Quelques facteurs influents.....	20
I.2.2.4. Application de polyaniline.....	21
I.2.2.5. Applications potentielles de Polyaniline comme pigment pour la protection de l'acier contre la corrosion.....	22
Références bibliographiques.....	26

Chapitre II : Matériaux et méthodes expérimentales

II.1. Matériaux utilisés.....	34
II.1.1. L'acier A 283 C.....	34
II.1.2. La peinture primaire Epoxamine blanc S/CEA utilisés.....	34
II.1.3. Polyaniline (Pani-Cl).....	35
II.1.3.1. Synthèse chimique de polyaniline.....	35
II.1.3.2. Mécanisme de polymérisation de la polyaniline.....	36
II.1.4. Préparation du Primaire Epoxamine blanc S/CEA modifié par Polyaniline.....	38
II.1.5. Préparation des échantillons et application de la peinture.....	38
II.2. Méthodes expérimentales utilisées.....	39
II.2.1. Spectroscopie UV-visible.....	39
II.2.2. Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	40
II.2.3. Observation optique.....	40
II.2.4. Mesure de la conductivité (méthode quatre pointes).....	40
II.2.5. Test d'adhérence.....	41
II.2.6. Méthodes électrochimiques.....	42
II.2.6.1. Méthodes électrochimiques stationnaires.....	42
II.2.6.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	46
II.2.6.3. Dispositif expérimental des essais électrochimiques.....	49
Références bibliographiques.....	51

Chapitre III : Etude de l'efficacité protectrice de la peinture Epoxamine Blanc

III.1. Comportement électrochimique de l'acier A283 C dans NaCl 3%.....	53
III.1.1. Evolution du potentiel d'abandon en fonction du temps.....	53
III.1.2. Courbes de polarisation $I=f(E)$	54
III.1.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	56
III.2. Comportement de l'acier A 283 C revêtu par la peinture Epoxamine Blanc dans NaCl 3%	58
III.2.1. Caractérisation de la peinture par Infrarouge.....	58
III.2.2. Test d'adhérence de film de peinture.....	59
III.2.3. Etudes de l'efficacité protectrice du film de peinture par les méthodes	

électrochimiques.....	59
III.2.3.1. Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	59
III.2.3.2. Méthodes stationnaires... ..	63
III.2.4. Etudes du mécanisme de protection de la peinture Epoxamine Blanc.....	66
Références bibliographiques.....	73

Chapitre IV : Etude de l'efficacité protectrice de l'Epoxamine modifiée par Pani-Cl

IV. 1. Caractérisation de Pani-Cl.....	76
IV.1.1. Spectroscopie UV- Visible.....	76
IV.1.2. Spectroscopie Infrarouge.....	77
IV.1.3. Mesure de la conductivité.....	78
IV.2. Etude de l'efficacité de l'Epoxamine Blanc modifié par la polyaniline.....	78
IV.2.1. Test d'adhérence.....	79
IV.2.2. Etude par les méthodes stationnaires.....	79
IV.2.2.1. Evolution du potentiel d'abandon.....	79
IV.2.2.1. Courbes de polarisation.....	81
IV.2.3. Etude par spectroscopie d'impédance électrochimique.....	82
IV.2.3.1. Courbes d'impédance après 2 heures d'immersion.....	83
IV.2.3.2. Evolution des diagrammes d'impédances en fonction du temps d'immersion.....	84
IV.2.3.3. Modélisation des diagrammes d'impédance de l'acier revêtu.....	86
IV.2.4. Etude du comportement de la peinture ZP-Pani0.2 avec défauts artificiels microscopiques.....	90
IV.2.5. Mécanisme de protection par la polyaniline.....	94
Références bibliographiques.....	97
Conclusion générale	99

Introduction générale

L'acier au carbone est largement utilisé comme matériau de construction dans les installations et les équipements dans l'industrie de la production de pétrole et de gaz en raison de sa disponibilité, de son coût relativement faible et ses propriétés mécaniques intéressantes [1]. Malheureusement, ce matériau est le siège de la corrosion lorsqu'il est en contact avec un milieu agressif liquide ou gazeux. La corrosion était toujours un grand problème mondial qui touche non seulement les secteurs industriels mais aussi les individus étant donné l'utilisation de plus en plus grande des métaux et alliages dans la vie moderne.

Afin de lutter contre cette dégradation, diverses générations de systèmes de protections ont été mises au point et parmi les plus utilisées, l'application d'un revêtement imperméable, en particulier les peintures, sur la surface métallique. Une protection anticorrosion assurée par un système de peinture comprend une superposition de plusieurs couches de peintures compatibles entre elles, formant un film isolant et adhérent sur le substrat métallique. L'efficacité protectrice est toujours complétée par l'ajout des pigments anticorrosion, permettant d'influencer les réactions qui ont lieu pendant la corrosion de manière à la transformer ou à l'éviter.

Un des pigments le plus largement utilisé dans les revêtements anticorrosion est le phosphate de zinc. Ce dernier a vu son utilisation se développer ces dernières années en raison de la législation qui vise à diminuer la toxicité des composants d'une peinture. Son action protectrice consiste en la passivation de la surface métallique par la formation d'une couche constituée d'oxydes et des complexes metal-phosphate [2,3].

Ces dernières années, de nombreux auteurs ont exploré la possibilité d'utiliser les polymères conducteurs intrinsèques (PCI) comme pigment dans les formulations des primaires anticorrosion. Parmi les PCI étudiés, la polyaniline a fait sans conteste l'objet du plus grand nombre d'études en raison de sa synthèse facile, de sa bonne stabilité à l'air ambiant, de sa conductivité élevée et sa propriété Redox [4-6]. De nombreux mécanismes de protection par la polyaniline ont été proposés : barrière physique, adsorption, protection anodique,

Cette thèse s'inscrit dans ce contexte, qui consiste à l'étude de l'efficacité protectrice de l'acier au carbone, en milieu salin, par une peinture commerciale au phosphate de zinc (Epoamine Blanc) incorporée par une faible teneur en poudre de

Introduction générale

polyaniline. Il s'agit dans un premier temps, d'étudier le comportement électrochimique vis-à-vis de la corrosion de l'acier au carbone A 283 C en milieu NaCl 3% et l'efficacité protectrice de la peinture Epoxamine Blanc fabriquée par l'Entreprise Nationale Algérienne des Peintures (ENAP). Et, en deuxième lieu, la synthèse et la caractérisation de la polyaniline dopée par l'acide chlorhydrique, et l'étude de l'effet de son incorporation dans la formulation de la peinture Epoxamine sur l'efficacité de celle-ci.

Le manuscrit est divisé en quatre chapitres déclinés comme suit :

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique fractionnée en deux parties : la première se rapportant aux notions de base en corrosion et protection de l'acier, et le mécanisme de protection par les peintures. La deuxième aux polymères conducteurs en général et à la polyaniline en particulier. Nous y présentons également les propriétés et leurs différents modes de synthèse, ainsi que leur application potentielle pour la protection de l'acier contre la corrosion.

Dans le second chapitre, nous exposerons des descriptions succinctes des différentes techniques expérimentales utilisées dans ce travail, ainsi que l'appareillage et les modes opératoires adoptés.

Les résultats des différents essais expérimentaux sont présentés dans le chapitre III et IV :

Le troisième chapitre présente les résultats d'étude du comportement de l'acier au carbone A283 C, nu et revêtu par une peinture commerciale Epoxamine Blanc, vis-à-vis de la corrosion dans NaCl 3%. L'étude a été réalisée par les méthodes électrochimiques stationnaires et la spectroscopie d'impédance électrochimique.

Enfin, le quatrième chapitre est destiné à la caractérisation de la polyaniline synthétisée et la présentation des résultats de l'étude électrochimique de l'efficacité de la peinture Epoxamine Blanc contenant la polyaniline comme pigment anticorrosion de l'acier au carbone dans NaCl 3%.

Nous terminons ce manuscrit par une conclusion qui résume l'ensemble des résultats obtenus.

Références bibliographiques

- [1] Mutahhar, F., Aithan, G., Iski, E. V., Keller, M. W., Shirazi, S., & Roberts, K. P. (2017). Mechanistic modeling of erosion–corrosion for carbon steel. *Trends in Oil and Gas Corrosion Research and Technologies*, 749-763.
- [2] Kozłowski, W., & Flis, J. (1991). An ellipsometric study of the effect of phosphate anions in borate solution on anodic films grown on iron. *Corrosion science*, 32(8), 861-875.
- [3] Wan, H., Song, D., Li, X., Zhang, D., Gao, J., & Du, C. (2017). Effect of zinc phosphate on the corrosion behavior of waterborne acrylic coating/metal interface. *Materials*, 10(6), 654.
- [4] Amano, K., Ishikawa, H., Kobayashi, A., Satoh, M., & Hasegawa, E. (1994). Thermal stability of chemically synthesized polyaniline. *Synthetic metals*, 62(3), 229-232.
- [5] Khor, S. H., Neoh, K. G., & Kang, E. T. (1990). Synthesis and characterization of some polyaniline–organic acceptor complexes. *Journal of applied polymer science*, 40(11-12), 2015-2025.
- [6] Kang, E. T., Neoh, K. G., & Tan, K. L. (1992). The intrinsic redox states in polypyrrole and polyaniline: A comparative study by XPS. *Surface and interface analysis*, 19(1-12), 33-37.

Chapitre I :

Synthèse bibliographique

I.1. Généralités sur la corrosion des aciers et la protection par les peintures

La corrosion est la destruction des métaux sous l'effet d'un environnement agressif, ce qui correspond, en fait, au retour spontané d'un métal comme le fer, par exemple, à un état naturel thermodynamiquement plus stable, c'est-à-dire l'état combiné (oxyde, hydroxyde...).

La corrosion peut affecter de nombreux aciers des installations industrielles et équipements, comme les aciers, qui sont fortement exposés à la corrosion, qu'ils soient au contact d'atmosphères humides, immergés en eau douce ou saline, implantés dans les sols ou en présence de solutions plus ou moins agressives [1].

I.1.1. Différents types de corrosion

Selon le milieu environnant, la corrosion peut être d'origine chimique ou électrochimique [2,3].

➤ **La corrosion sèche (chimique) :** C'est la réaction hétérogène d'oxydoréduction entre le métal et une phase gazeuse. Le processus de la corrosion sèche ne fait pas intervenir le passage d'un courant électrique entre le solide et le gaz, elle se déroule dans un milieu ambiant en absence d'électrolyte. L'attaque du métal avec le milieu ambiant nécessite généralement des températures élevées. la réaction qui se produit est de la forme :



➤ **La corrosion humide :** La corrosion humide, appelée encore corrosion *électrochimique*, est le mode de corrosion le plus important et le plus fréquent. C'est le résultat de l'attaque d'un métal par un électrolyte. Elle se produit lorsqu'il existe une hétérogénéité dans le métal ou dans le réactif. Il y a donc formation d'une pile et passage d'un courant de l'anode vers la cathode dans le réactif. Les zones qui constituent les anodes sont attaquées [4].

I.1.2. Morphologie de la corrosion

Selon la nature de l'attaque, le processus de corrosion des métaux peut présenter des aspects très divers. Une simple observation visuelle ou au microscope est apte à identifier la forme de la corrosion. Deux grandes classes de corrosion sont morphologiquement connues : corrosion généralisée et corrosion localisée (figure I.1) [5,6].

I.1.2.1. Corrosion généralisée (uniforme ou homogène)

C'est le phénomène de corrosion le plus simple et le mieux connu. On parle de corrosion uniforme lorsque toute la surface du métal en contact avec la solution est attaquée de manière analogue. Elle se traduit par une réaction chimique ou électrochimique qui se produit uniformément sur toute la surface métallique en contact avec l'agent agressif, entraînant une diminution régulière de l'épaisseur de celle-ci. C'est la forme de corrosion la plus facile à contrôler par tonnage ou par perte d'épaisseur.

I.1.2.2. Corrosion localisée

La corrosion localisée n'affecte que certains points de la surface métallique. Elle diffère de la corrosion uniforme par la distinction claire des endroits anodiques et cathodiques. En pratique la corrosion localisée provient d'une hétérogénéité du matériau (alliage hétéro phase, présence d'inclusions, protection de surface localement défectueuse, matériau bimétallique...) ou de l'environnement (variation locale de composition, de pH ou de température). Cette forme de corrosion est très difficile à contrôler.

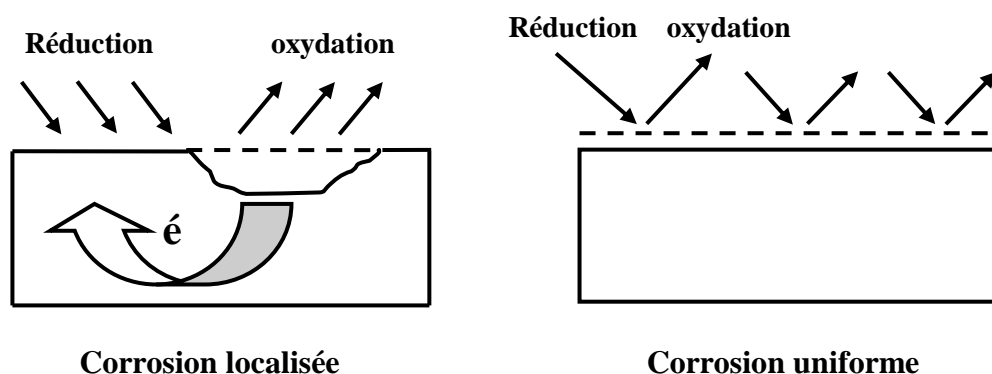


Figure I.1: Différentes formes de corrosion.

I.1.3. la corrosion de l'acier en milieu aqueux

L'acier au carbone est le matériau le plus utilisé dans les installations industrielles, grâce à sa dureté et son faible coût. Cependant, il est très sensible à la corrosion.

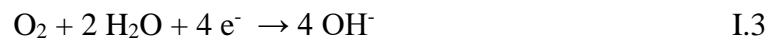
Selon Evans [7, 8], la corrosion du fer est un processus électrochimique qui se produit lorsque la surface de fer est recouverte d'un film aqueux. Dans de telles conditions, deux réactions se produisent: l'oxydation du métal, et la réduction de l'agent oxydant qui peut être l'oxygène, l'eau ou l'ion hydronium.

L'oxydation anodique de l'acier est associée à la réaction suivante:



La réduction de l'agent oxydant correspond à :

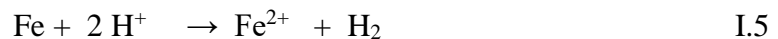
- milieu neutre ou basique



- milieu acide



En milieu acide : La réaction globale d'oxydoréduction du fer en milieu acide s'écrit donc comme suit :

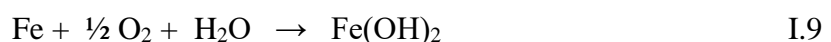


En milieu neutre ou basique : La corrosion des aciers en milieu neutre ou basique peut se produire en plusieurs étapes :

Dans un premier temps, les ions ferreux Fe^{2+} et hydroxydes OH^- peuvent se combiner et conduire à la précipitation d'hydroxydes ferreux $\text{Fe}(\text{OH})_2$:



La réaction globale est donc :



Dans un deuxième temps, les hydroxydes de fer formés sont capables de s'oxyder Pour former Fe_3O_4 (magnétite), Ou évoluer en espèce $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (hydroxyde ferrique), Fe_2O_3 (oxyde ferrique ou ferrite), $\alpha\text{-FeOOH}$ (goethite) ou $\gamma\text{-FeOOH}$ (lépidocrocite) [9-11].

Les domaines d'existence de ces différents composés peuvent être déterminés à partir des diagrammes potentiel-pH qui sont d'excellents guides pour connaître les domaines d'existence thermodynamiques des espèces chimiques.

I.1.3.1. Diagramme de Pourbaix

Les phénomènes de corrosion sont importants lorsque le métal est placé au contact de solutions agressives. Cette corrosion humide est dans la plupart des cas de nature électrochimique En général la réaction, considérée réversible, est caractérisée par l'équilibre suivant :



La mesure du potentiel de l'électrode ainsi que la concentration des espèces Ox et Red est régie par la loi de Nernst qui s'écrit :

$$E_{\text{eq}} = E^{\circ}_{\text{Ox} / \text{Red}} + (RT/nF)\text{Ln}((\text{Ox})/(\text{Red})) \quad \text{I.11}$$

$E^{\circ}_{\text{Ox} / \text{Red}}$ = potentiel standard du couple (Ox/ Red)

R = constante des gaz parfaits (R = 8.32 J/mol. K)

T = température absolue de l'électrolyte en kelvin

n = nombres d'électrons échangés

F = constante de faraday (F = 96500 C/ mol)

(Ox) et (Red) sont respectivement les activités des espèces Ox et Red.

Pourbaix a eu l'idée de tracer des diagrammes pour chaque métal, à partir de la loi de Nernst donnant l'expression du potentiel d'équilibre. Ces diagrammes nous permettent de déterminer les domaines d'existence des espèces et, de prévoir ainsi le comportement du métal en milieu aqueux en fonction du pH et du potentiel pris par l'électrode métallique [12].

I.1.4. La lutte contre la corrosion par les peintures

La protection contre la corrosion doit passer en premier lieu par la bonne planification des structures métalliques au cours des premières phases de tout projet. D'une manière générale, le choix de la méthode de prévention doit prendre en considération les caractéristiques du matériau à protéger, celles de l'environnement et le coût de l'opération.

Les techniques de protection peuvent être réparties en quatre classes [14]:

- la modification du milieu environnant (exemple : inhibiteurs de corrosion),
- Choix judicieux des matériaux (Métaux résistant à la corrosion par exemple),
- la protection électrochimique (cathodique ou anodique),
- la protection par revêtements.

Les revêtements organiques sont le moyen de protection passive le plus connu et le plus répandu. Une barrière physique sépare le métal et le milieu environnant. On dénombre plusieurs types de revêtements organiques, notamment les revêtements polymériques, les bitumes, les peintures et les vernis. L'importance économique de ces derniers dépasse de loin les autres méthodes de protection anticorrosion.

A cause de leur faible coût et de leur facilité de mise en œuvre. Les peintures sont souvent utilisées pour protéger l'acier contre la corrosion. Elles trouvent une grande utilisation dans toutes les industries, surtout dans l'industrie de pétrole, à savoir les installations de stockage des produits hydrocarbures.

I.1.4.1. Définition

Une peinture est une substance liquide ou en poudre, qui appliquée en couches minces sur différents matériaux appelés supports, forme sur ceux-ci un revêtement solide, adhérent et durable, conférant à ces matériaux des qualités décoratives, protectrices ou particulières [15].

Dans sa conception, la peinture est un matériau composite particulier puisqu'elle comporte généralement, dans sa composition, de nombreux éléments. Chacun d'entre eux ayant un rôle bien défini, qui confère au produit des propriétés physico-chimiques spécifiques.

I.1.4.2. Constituants d'une peinture

Selon leur nature, les constituants qui entrent dans la formulation d'une peinture peuvent être classés en deux catégories, volatils ou non volatils:

- **La partie volatile (Les solvants):** sont des liquides volatils dans les conditions de séchage de la peinture. Son rôle est de maintenir la peinture sous forme liquide pour en faciliter l'application [16].
- **La partie non volatile :** c'est la partie de la peinture qui demeure sur le substrat après séchage et qui détermine alors la résistance de la couche de peinture formée. Dans cette partie non volatile, on trouve également [17]:
 - **Le liant (résine):** c'est le composé essentiel des peintures. Ce sont des substances macromoléculaires solubles dans de nombreux solvants organiques, favorisant d'une part, la dispersion des pigments et des charges et d'autre part, donnant au mélange la viscosité nécessaire à l'application de la peinture. Il assure le lien entre tous les composés du revêtement ainsi que l'adhérence entre le substrat et la peinture.
 - **les pigments :** sont des substances présentes sous forme de fines particules, pratiquement insolubles dans les milieux de dispersion. Ils sont responsables de la coloration et de l'opacité de la peinture. ils améliorent certaines propriétés physiques du film telles que la dureté, la résistance aux rayons ultraviolets et la résistance à la corrosion. Les pigments les plus utilisés sont le zinc, le phosphate de zinc, l'oxyde de fer rouge,...etc.
 - **Charges :** sont des substances inertes. Leur rôle est notamment d'abaisser le prix de revient de la peinture. Elles peuvent également modifier certaines caractéristiques mécaniques, thermiques, chimiques, électriques et améliorent l'aspect de surface.
 - **Les additifs :** Ces composés sont ajoutés en faible quantité dans les formulations pour apporter des propriétés particulières au revêtement (colorant, agent mouillant, agent épaississant, agent anti-mousse....).

I.1.4.3. Système de protection par les peintures

Un système de protection par les peintures est généralement constitué de plusieurs couches qui ont chacune un but bien précis. Il se compose d'un primaire, d'une couche ou plusieurs couches intermédiaires et d'une couche de finition [18] (figure I.3).

- **Couche primaire** : Elle est directement appliquée sur le support métallique. Elle assure une très bonne adhésion. Ces primaires contiennent des pigments inhibiteurs de corrosion comme : le zinc, le phosphate de zinc, l'oxyde de fer
- **Couche intermédiaire** : Ce sont des couches d'étanchéité qui protègent le primaire contre la diffusion de l'eau, d'oxygène et d'ions. Elles améliorent la résistance et assurent une bonne liaison entre les 2 couches (Primaire et finition).
- **Couche de finition** : C'est la dernière couche d'un système de peinture, tout en complétant l'étanchéité, elle joue plusieurs rôles : forte résistance aux chocs mécaniques, thermiques, abrasions, attaques chimiques ou physiques et aspect décoratif.

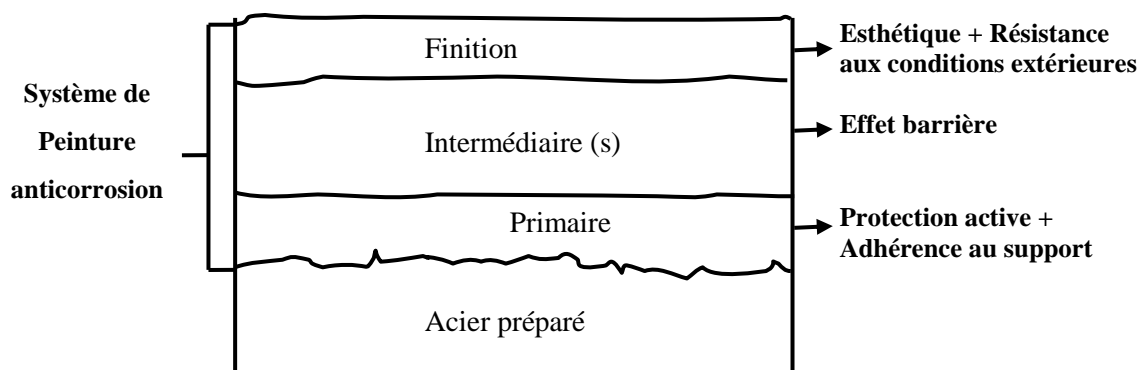


Figure I.3 : Système de protection par les peintures [18].

I.1.4.4. Mécanisme de protection anticorrosion par les peintures

Les peintures anticorrosion sont largement utilisées pour la protection des aciers contre la corrosion. L'efficacité de la protection par les peintures est le résultat d'un ensemble de caractéristiques notamment [19] : l'adhérence au métal, l'épaisseur, la perméabilité et les différentes propriétés intrinsèques du revêtement.

Un film de peinture constitue une barrière physique, inerte et adhérente, entre le métal et le milieu agressif, empêchant ainsi la diffusion des espèces agressives comme l'eau, l'oxygène ou les chlorures vers la surface métallique et réduit la corrosion.

Cependant, l'effet barrière peut être endommagé et le métal sera mis à nu. Les processus de dégradation se développent rapidement. Ainsi, pour assurer une protection à long terme. L'incorporation des pigments anticorrosion devient nécessaire

Actuellement, plusieurs types de pigments anticorrosion (ou additifs) sont utilisés, dont les mécanismes d'action peuvent être résumés suivant la nature chimique de leurs actions [20] :

- **Inhibition par effet barrière :**

Les pigments ayant des formes lamellaires (par exemple, oxyde de fer micacé, aluminium, le mica et les écailles de verre...) sont introduits dans les peintures pour améliorer l'effet barrière et ralentir la diffusion de l'eau et des espèces agressives [21,22]. Les pigments doivent être compatibles avec la matrice de la résine pour assurer un bon effet barrière et leur orientation dans le revêtement doit être parallèle à la surface du métal. Ces pigments lamellaires peuvent réduire la perméabilité d'un revêtement en augmentant le trajet de diffusion des espèces agressives comme les chlorures ou le dioxygène dans le film de peinture en retardant ainsi leur accès à l'interface métal/film. La figure (I.4) représente la longueur du chemin de la diffusion de l'eau dans le film de peinture contenant des pigments lamellaires et dans un autre contenant des pigments sphériques.

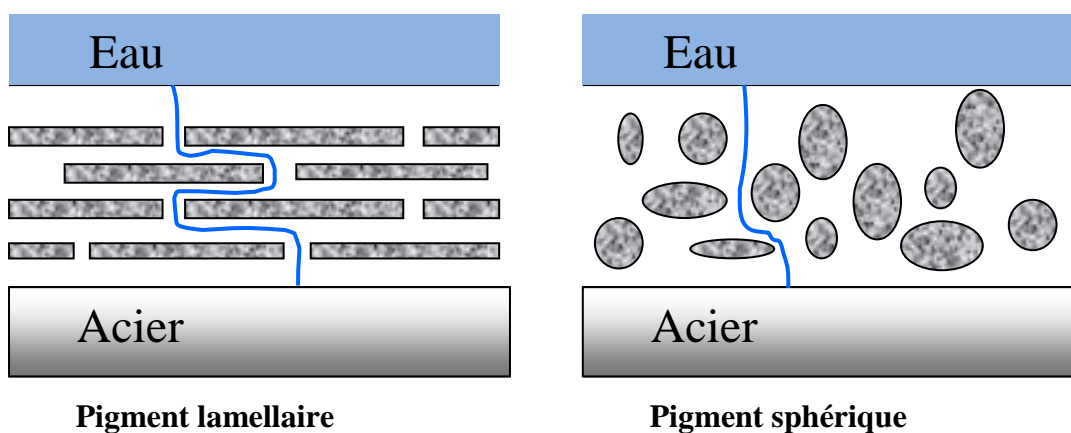


Figure I.4: Influence de la morphologie des charges sur la distance des chemins de diffusion.

- **Inhibition par protection cathodique**

L'utilisation de pigments métalliques permet d'obtenir une protection cathodique par effet sacrificiel. Ce mécanisme de protection repose sur l'utilisation d'un métal possédant un potentiel redox plus négatif que celui du substrat à protéger. Dans le cas de l'acier, Les peintures riches en zinc sont largement utilisées depuis plusieurs décennies [23,24]. En présence d'un électrolyte, un couplage galvanique se crée. Le zinc joue alors le rôle de l'anode et l'acier celui de cathode. Dans ce système électrochimique, il y a ainsi une consommation préférentielle du zinc tandis que le potentiel de l'acier diminue ce qui entraîne une protection de ce dernier (figure I.5). Il est nécessaire qu'il y ait suffisamment de contacts entre les particules métalliques et le métal à protéger.

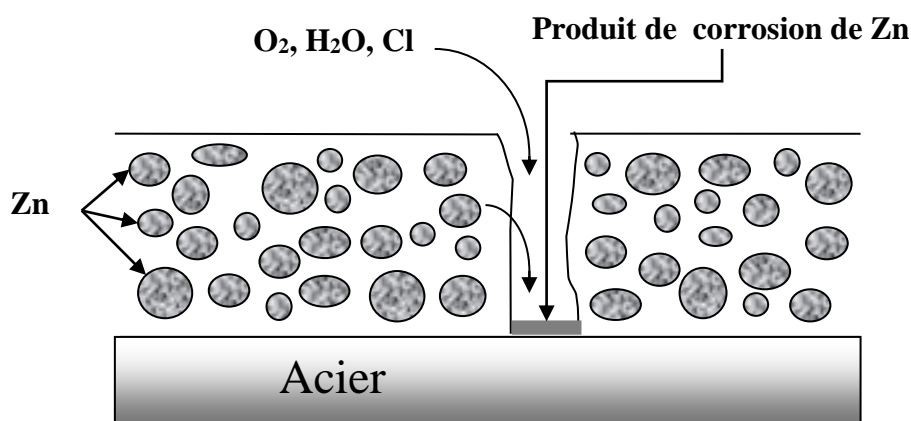


Figure I.5 : Mécanisme de protection par les peintures riche en zinc.

- **Inhibition par passivation**

Certains pigments tels que les chromates, les molybdates et les phosphates protègent l'acier par passivation. Dans ce cas, la pénétration de l'eau pendant le vieillissement du film de peinture assure la dissolution du pigment anticorrosion dans le polymère. Les espèces inhibitrices dissoutes diffusent à l'interface métal / peinture et passivent le métal par la formation de fines couches de produits de corrosion insolubles, diminuant ainsi sa réactivité et inhibant les réactions électrochimiques [25-27].

Les phosphates de zinc et/ou d'aluminium sont les pigments les plus courants. Plusieurs études [28,29] 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'oxydes, d'hydroxydes et de phosphates de fer [30,31]. Les phosphates de fer peuvent également former des complexes avec les groupes carboxyliques ou hydroxyles, présents dans le liant polymère qui peuvent, à leur tour, réagir avec les produits de corrosion pour former une couche adhérente et protectrice à l'interface [29, 32].

Ces dernières années, l'émergence d'une nouvelle classe de matériau, à savoir les Polymères Conducteurs Intrinsèques (PCI), en tant que pigment anticorrosion pour la protection des métaux a suscité l'intérêt de nombreux chercheurs [33-35].

Parmi les polymères conducteurs que l'on connaît, la polyaniline a attiré une attention considérable des chercheurs comme un agent anticorrosion [36-38].

I.2. Polyaniline comme pigment anticorrosion

I.2.1. Généralités sur les polymères conducteurs intrinsèques

Durant plusieurs décennies, les polymères n'étaient connus que pour leurs propriétés isolantes. Cette vision changea en 1977 avec les travaux de Heeger, MacDiarmid et Shirakawa [39,40]. Ces derniers ont démontré que le polyacétylène pouvait être transformé en un polymère conducteur grâce à une simple réaction de dopage avec l'iode. Le polymère ainsi obtenu présentait une conductivité électronique de l'ordre de 10^3 S.cm⁻¹. Cette découverte a initié une recherche intense sur les polymères conjugués dans leur état conducteur et a été couronnée par le prix NOBEL de Chimie en 2000.

A la suite de ces premiers travaux effectués sur le PAc, les recherches se sont orientées sur le développement de nouvelles familles de polymères conducteurs électroniques stables en atmosphère ambiante comme Le polythiophène (PTh) [41,42], le polypyrrole (PPy) [43,44], la polyaniline (Pani) [45,46] et le polyparaphénylène (PPP) [47].

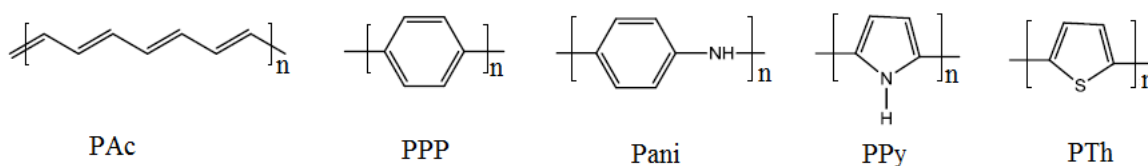


Figure I.6 : Formule des principaux polymères conducteurs électroniques possédant un système π -conjugué.

I.2.1.1. Conductivité électrique des polymères organiques conducteurs

Pour qu'un matériau soit conducteur, il doit posséder des électrons ou des trous capables de se déplacer librement générant ainsi un courant.

Les polymères conjugués ont une structure alternant des liaisons covalentes simples et des liaisons covalentes doubles. Cette conjugaison permet l'établissement d'un réseau π délocalisé, responsable de la conductivité électrique. Mais cela ne suffit pas, malheureusement, la conductivité des polymères π -conjugués synthétisés n'atteignaient pas celle des métaux. Cela s'explique par un phénomène de conjugaison limitée, ce qui limite la délocalisation des électrons et mène à une faible conductivité. Pour qu'un polymère semi-conducteur puisse avoir des propriétés de conduction assez élevées, il faut introduire des charges sur leur chaîne, c'est-à-dire en modifiant le système d'électrons π . Cela est réalisé par un processus appelé dopage.

Le dopage redox s'effectue par un ajout/retrait d'ions au cours de la réaction d'oxydation ou de réduction générant une charge électrique sur les chaînes polymériques qui doit être compensée par un contre-ion. Le dopage redox peut être de type n ou de type p selon qu'on introduit des charges négatives ou positives.

Lors d'un dopage de type p (oxydation), il y a formation d'un radical cation appelé polaron positif (chargé $+1 e^-$). En effectuant une deuxième oxydation sur le polymère, il peut se produire deux phénomènes différents, soit la formation d'un deuxième polaron sur une autre unité, soit la formation d'un bipolaron (chargé $+2 e^-$) [48,49].

Dans un dopage de type n, le polymère se trouve réduit, il y a formation des radicaux anionique (polarons et bipolarons négatifs). La structure électronique ainsi constituée permet le déplacement par sauts des charges le long de la chaîne carbonée et d'une chaîne à une autre adjacente dans le polymère.

Le mécanisme de la conduction électronique au sein des polymères conducteurs peut finalement se résumer par la formation de polarons et de bipolarons lors du dopage. Ces espèces chargées ont la capacité de se déplacer le long de la chaîne polymère par un réarrangement des liaisons doubles et simples au sein du système conjugué (conductivité intra-chaîne) et de sauter d'une chaîne à une autre dans le polymère (conduction inter-chaîne).

Le dopage redox est réversible. Il peut être effectué soit chimiquement au moyen d'un réducteur (ou oxydant) adapté, accompagné d'une source de contre-ions, soit électrochimiquement par réduction cathodique ou oxydation anodique, également en présence d'un électrolyte contenant les contre-ions nécessaires à la conservation de l'électronéutralité du système (figure I.7).

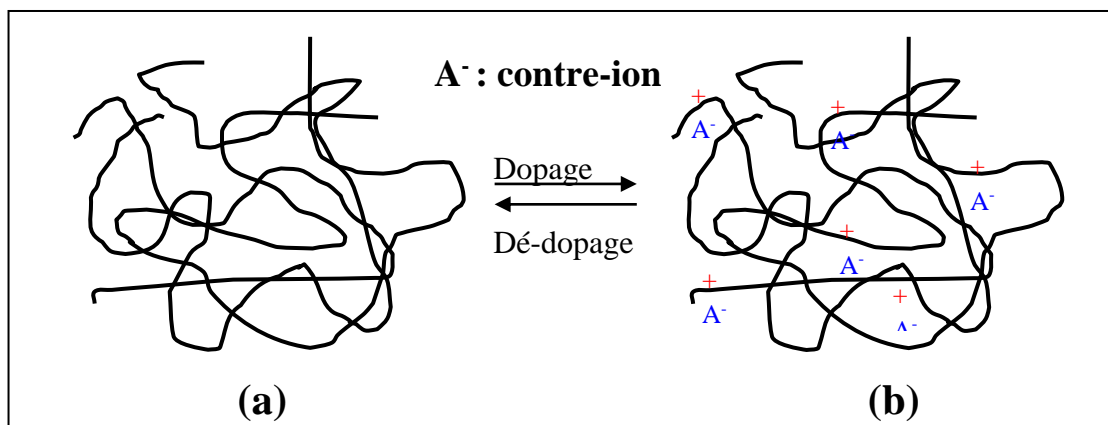


Figure I.7: Processus de dopage d'un polymère: (a) polymère conjugué non dopé (b) polymère conjugué dopé.

Pour les polymères possédant des propriétés acido-basiques, un troisième type de dopage est possible; un dopage de type acide. Dans ce cas, il n'y a aucun changement du nombre d'électrons dans le matériau. Le dopage correspond simplement à une réaction acido-basique. La figure (I.8) présente les conductivités électriques des principaux polymères conjugués et de certains métaux [50].

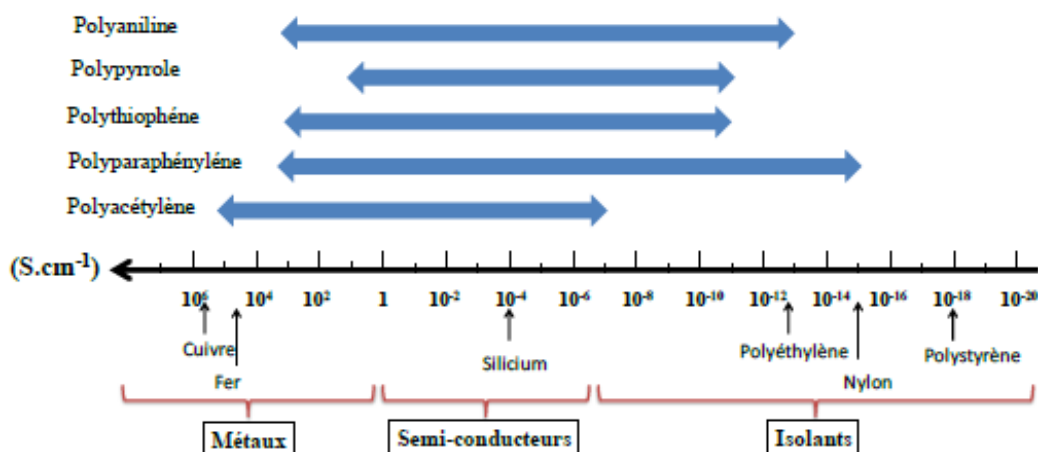


Figure I.8: Conductivités électroniques des principaux polymères conducteurs [50].

Dans ce travail, nous avons utilisé la polyaniline. En conséquence, nous nous limitons à décrire les principales caractéristiques des polymères conducteurs électroniques, notamment celles concernant la polyaniline.

I.2.2. La polyaniline

La polyaniline (Pani) est l'un des polymères conducteurs intrinsèques les plus intéressants vue sa stabilité environnementale, sa facilité de préparation et ses intéressantes propriétés électriques, optiques et électrochimique. La polyaniline a été découverte il y a plus d'un siècle et était connue sous le nom de noir d'aniline [51, 52]. Les recherches sur la Pani ont pris une nouvelle dimension dans les années 80 du 19^{ème} siècle, grâce à la redécouverte de sa haute conductivité d'électricité en 1985 par MacDiarmid [53]. Ce matériau est constitué d'une succession de cycles aromatiques de type benzénique pontés par un hétéroatome d'azote (figure I.9).

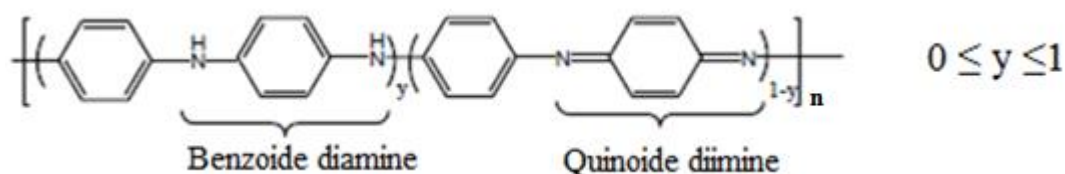


Figure I.9 : Formule générale de la polyaniline.

Dans cette formule chimique, l'indice n exprime le degré de polymérisation, et l'indice $(1-y)$ exprime l'état d'oxydation. En fonction de la valeur de y , on peut distinguer trois formes de la polyaniline à l'état neutre [54]:

- **la pernigraniline ($Y = 0$) :** Forme totalement oxydées (solide bleu violet).
- **l'émeraaldine base ($Y = 0.5$) :** un solide bleu constitué de 50% de motifs réduits benzène diamine et 50% de motifs oxydés de type quinone diimine.
- **la leucoéméraaldine ($y = 1$) :** forme totalement réduite. C'est un solide blanc composé d'enchaînement de 100% de motifs à l'état réduit de type benzène diamine.

L'émeraaldine base est considérée comme la forme la plus utile de la polyaniline en raison de sa grande stabilité chimique et thermique. Elle peut être stockée pendant longtemps (plusieurs mois) sans modification de sa structure chimique. La leucoéméraaldine base est un agent réducteur fort qui réagit facilement avec l'oxygène de l'air donnant l'émeraaldine

base [55,56]. La pernigraniline base subit une dégradation hydrolytique qui mène à une coupure de chaînes [57]. La figure (I.10) présente les réactions REDOX et acido-basique des différentes formes de polyaniline.

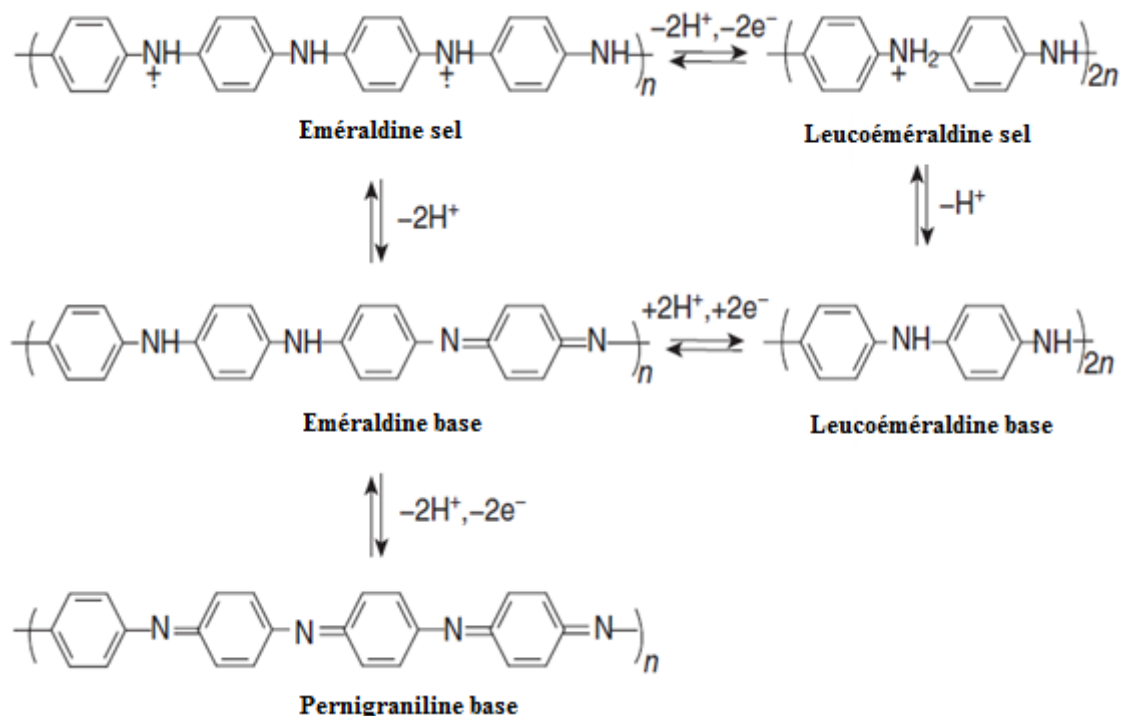


Figure I.10 : Réaction rédox et acido-basique des différentes formes de polyaniline [58].

I.2.2.1. Dopage de Polyaniline

Comme dans le cas des autres polymères conducteurs, le dopage de la Pani est généralement obtenu par des réactions d'oxydoréduction. Ce dopage est accompagné d'une modification du nombre d'électrons π .

Toutefois, la plus grande particularité de la Pani est qu'elle peut être également dopée par réaction avec certains acides (dopage protonique). Le dopage acide de la Pani peut être réalisé lors de sa synthèse. Il n'implique pas un changement du nombre d'électrons associés au squelette du polymère au cours du dopage. Ceci diffère du dopage redox où il implique l'addition partielle (réduction) ou le retrait (oxydation) des électrons du polymère. En principe, le groupe imine (groupe fonctionnel contenant une liaison covalente double C=N) sur la chaîne polymérique de la Pani peut être protoné complètement ou partiellement pour obtenir les sels d'éméraldine. La conductivité maximale correspond à un taux de dopage de 50% car elle conduit à une structure de

polaron idéale. Par contre, la formation de bipolaron à des taux de dopage plus élevés (> 50%) engendre une diminution de la conductivité [59]. En effet, un grand nombre d'acides peut être utilisé, certains de ces acides fonctionnalisés en plus d'être dopants, peuvent être plastifiants ou agents de solubilisation de la Pani dans les solvants usuels.

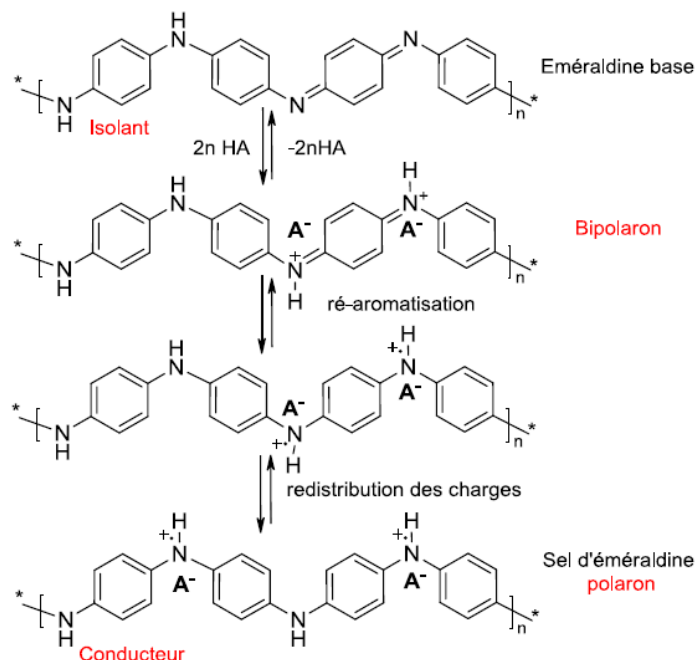


Figure I.11 : Formation du sel d'éméraldine lors du dopage protonique de l'éméraldine base.

I.2.2.2. Différentes méthodes de synthèse de Polyaniline

La polyaniline est synthétisée par oxydation de l'aniline. Dans la majorité des cas, l'oxydation se fait par voie chimique ou électrochimique [46, 60, 61].

La polymérisation chimique nécessite la mise en présence du monomère, l'aniline, et d'un oxydant (tels que : H_2O_2 , FeCl_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$...) dans un milieu acide organique ou aqueux. La synthèse chimique est un processus simple capable de produire une grande quantité de poudres de polymères à faible coût de revient (rendement assez élevé). Cette méthode permet d'obtenir directement la forme conductrice de la polyaniline. Cette dernière peut être transformée en forme base dans une solution aqueuse d'ammoniac (NH_4OH).

La synthèse électrochimique permet de former directement un film adhérent de polymère sur une électrode métal (Au, Pt, Ag, Fe, Cu, Zn, Al) ou d'autre matériaux

conducteur (carbone vitreux, SnO_2 , ...). Elle est généralement réalisée dans une cellule électrochimique classique à 3 électrodes qui plongent dans un bain composé du monomère et de l'électrolyte support dissout dans le solvant adéquat. L'électropolymérisation peut être réalisée de manière potentiostatique, galvanostatique ou potentiodynamique (voltamétrie cyclique ou impulsions de potentiel) [62].

I.2.2.3. Synthèse chimique de polyaniline : Quelques facteurs influents

La polymérisation chimique est la principale méthode commerciale de production des polyanilines. Elle nécessite la mise en présence du monomère, l'aniline, et d'un oxydant dans un milieu acide organique ou aqueux. Divers agents oxydants en solution aqueuse sont utilisables [63-65] : bichromate de potassium, persulfate ou peroxydisulfate d'ammonium, peroxyde d'hydrogène...

L'influence des conditions expérimentales sur les propriétés du produit obtenu, la polyaniline, a été étudiée selon différents paramètres :

a. Température de polymérisation

La synthèse chimique de la polyaniline est une réaction exothermique [66], la plus commune, elle est menée entre 0 et 5°C [46, 67]. La température a une grande influence sur les propriétés du produit obtenu et en particulier, sur la masse moléculaire et la cristallinité. En effet, une basse température de synthèse augmente la cristallinité et le poids moléculaire de polyaniline [68].

Adams et al. [69-71] ont montré que le poids moléculaire de Pani préparée par oxydation d'aniline avec du persulfate d'ammonium était : 29 700 à 18 °C et 122 000 à 0 °C alors qu'elle augmentait à 166 000 à - 35 °C.

b. Nature et concentration de l'acide dopant

La nature de l'acide a une influence sur la morphologie, la cristallinité et la conductivité de polyaniline [72,73].

Certains acides, tels que l'acide polyacrylique (PAA) et les acides sulfoniques sont également utilisés pour améliorer la solubilité et la stabilité thermique des polymères conducteurs obtenus [74,75].

L'utilisation d'un milieu acide fort HCl permet d'avoir un produit doté d'une conductivité électrique élevée. La conductivité de polymère dépend également du degré de protonation. À des pH supérieurs à 4, la polyaniline est présente sous sa forme émeraude base. À des pH inférieurs à 2 elle est présente principalement sous sa forme conductrice [76].

c. Rapport molaire du monomère /oxydant

Un autre paramètre important influençant les propriétés du polymère résultant est le rapport molaire du monomère /oxydant (naniline /noxydant).

L'influence du rapport molaire initial oxydant/monomère sur la polymérisation de l'aniline à 20°C par le persulfate d'ammonium comme oxydant a également été étudiée par Armes et al. [77]. Les résultats obtenus montrent que la conductivité, le rendement, la composition élémentaire et le degré d'oxydation de la polyaniline résultante sont essentiellement indépendants de ce rapport lorsque sa valeur était inférieure à 1,15.

I.2.2.4. Application de polyaniline

Le champ d'application possible des polymères organiques conducteurs est très vaste, principalement à cause de la grande variété de caractéristiques électrique, optique et électrochimique que l'on peut obtenir avec ces systèmes.

Parmi la gamme des polymères conjugués, la polyaniline est sans doute celui qui offre le plus de potentialité pour les applications industrielles dû à ses propriétés uniques et à son excellente stabilité sous sa forme émeraude. Elle se trouve ainsi être un bon candidat pour la fabrication de dispositifs électroniques tels que les diodes électroluminescentes organiques (OLED) [78].

La polyaniline est aussi utilisée pour fabriquer des cellules photovoltaïques organiques [79- 80], ou encore pour la fabrication des batteries [81,82] et des capteurs [83]. Des composites à base de polymères conducteurs sont aussi utilisés pour la protection des métaux contre la corrosion [84-86].

I.2.2.5. Applications potentielles de Polyaniline comme pigment pour la protection de l'acier contre la corrosion

La polyaniline s'est avérée avoir beaucoup de propriétés électrochimiques intéressantes, avec la conductivité électronique. Son utilisation potentielle comme agent protecteur des métaux contre la corrosion a été testée sur différents substrats tel que l'acier au carbone [87,88], l'acier inoxydable [89], l'aluminium [90] ou bien le zinc [91].

Les mécanismes par lesquels les revêtements en polyaniline protègent l'acier contre la corrosion sont multiples et sont loin d'être élucidés. Parmi les différents modes d'action, on distingue:

a. Effet barrière :

Les revêtements en Pani peuvent également agir comme des barrières physiques empêchant le transport d'eau et d'agents corrosifs vers le substrat métallique. L'effet barrière vis-à-vis des agents extérieurs (eau, oxygène, ions...) peut contribuer significativement à la protection anticorrosion. La résistance électrique élevée de l'éméraldine base (EB) de la polyaniline lui confère un effet barrière plus efficace. Un film de polyaniline base avec une épaisseur suffisante et une faible porosité constitue une barrière physique plus efficace que la forme sel d'éméraldine (ES) conductrice [92].

b. Protection anodique (passivation):

Ce mécanisme suggère que les revêtements contenant la polyaniline peuvent conduire à la formation des couches protectrices d'oxydes sur la surface métallique empêchant ainsi la corrosion. Les valeurs des potentiels redox des PCI sont supérieures aux potentiels redox du fer. Wessling et al. [93] ont signalé l'importance de la réaction redox réversible émeraude/ leucoméraude et son rôle d'intermédiaire dans la réaction cathodique de l'oxygène promouvant ainsi la formation de la couche passive sur l'acier protégé (figure I.12). La formation d'un film passif sur le fer par polyaniline a été confirmée par des études MEB et XPS [94, 95].

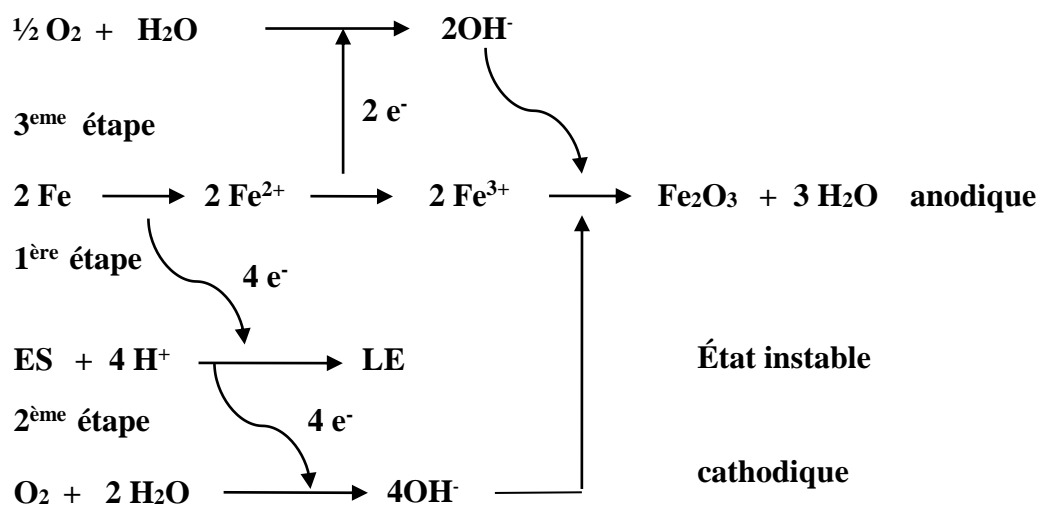


Figure I.12 : Illustration schématique de la passivation catalytique du fer par polyaniline.

[93].

Le mécanisme de protection consiste en une passivation de substrat d'acier grâce à l'effet redox catalytique de la PANI oxydée (ES). La polyaniline oxyde le fer en Fe^{+2} , puis se réduit à leucoéméraldine (LE). D'autre part, la réduction de l'oxygène atmosphérique (ou dissous) O_2 se produit sur la polyaniline et la surface du métal conduisant à la réoxydation la forme leuco de polyaniline en sel d'éméraldine (ES) et la production de OH^- . L'oxydation du fer mène à la formation des oxydes de fer III (Fe_2O_3). La PANI aide donc à la formation et à la stabilisation de cette couche d'oxyde.

L'ion dopant A^- expulsé lors de la réduction de polyaniline, peut s'associer avec les ions métalliques générés à la base des défauts du film pour former des complexes insolubles passivants [96,97].

L'effet de l'incorporation de polyaniline/ ou de ses dérivés et composites dans la formulation des peintures anticorrosion a également été étudié par plusieurs auteurs [98-103].

Nous citons le travail de Sathiyarayanan et al. [104] qui ont étudié l'influence du milieu sur la protection de l'acier contre la corrosion par une peinture vinyl acrylique contenant la polyaniline-Cl. Ils ont trouvé que l'acier est protégé par formation d'une

couche passive en milieu neutre et alcalin. Cependant en milieu acide, la protection par le revêtement peut être due à l'effet barrière.

Dans une autre étude, Sathiyarayanan et al [105] ont observé que des revêtements contenant 1% et 3% de Pani dopé au phosphate et 3% de Pani dopé au chlorure présentent une capacité élevée pour protéger l'acier contre la corrosion en milieu salin. Des analyses XPS ont mis en évidence la présence d'une couche de passivation constituée de complexes de Pani-acier et une couche secondaire de phosphate de fer (Anions dopant- acier).

Une comparaison entre l'efficacité protectrice d'une peinture commerciale d'oxyde rouge et une autre contenant 1% de graphène modifié par polyaniline dopé (Pani-GO) a été effectuée par Mooss et al [106]. Selon les résultats potentiodynamiques, le revêtement contenant 1% de Pani-GO présente de meilleurs résultats. Ils ont attribué cette efficacité aux propriétés Rédox de polyaniline et l'effet barrière de graphène.

Dans une étude similaire, les performances anticorrosion dans NaCl 3,5 % de l'acier revêtu de caoutchouc chloré contenant le polyaniline-Cl ou le phosphate de zinc commercial comme pigments actifs ont été comparées par Sakhri et al [107]. Les résultats obtenus ont montré une meilleure efficacité pour polyaniline-Cl. Ce dernier protège l'acier anodiquement et stabilise la couche de passivation formée.

L'influence de l'incorporation de 1% de polyaniline dopée par l'acide dodécylbenzènesulfonique (Pani-DBSA) à l'époxy-ester a également été étudiée par Arefinia et al [108], en vue d'apporter une amélioration des propriétés anticorrosion. Les analyses XPS révèlent la présence des oxydes et d'une seconde couche de Fe-DBSA.

Méroufel et al. [109] ont montré que l'addition de 2,1 % de Pani (dopé avec du HCl) comme pigment conducteur dans la formulation de la peinture riche en zinc (à 50 % en poids) améliore des propriétés de barrière et diminue la porosité du revêtement. De plus, la protection cathodique de l'acier au carbone a été maintenue pendant 100 jours.

En ce sens, Armelin et al. [110] ont étudié le comportement d'une peinture époxy contenant 0,3 % en masse de Pani sel et 60 % de zinc. Les essais de corrosion accélérés ont montré que la Pani augmente la résistance à la corrosion de cette peinture.

L'effet de la nature de l'anion dopant sur l'efficacité des peintures contenant la polyaniline a été étudié par plusieurs auteurs [111, 112]. Nous citons le travail de Hu et al [112] qui ont introduit la polyaniline dopée par d'acide chlorhydrique (HCl), acide p-

toluènesulfonique (TSA) et acide dodécylbenzènesulfonique (DBSA) comme pigment dans la résine époxy. Les revêtements obtenus étaient utilisés pour protéger l'acier au carbone contre la corrosion dans NaCl 3%. Les résultats obtenus ont révélé que le revêtement contenant Pani-DBSA présentait une meilleure protection.

Références bibliographiques

- [1] Fontana, M. G., & Greene, N. D. (1983). *Corrosion Engineering*. 2nd Edition, McGraw-Hill, London.
- [2] Fontana, M. G. & Greene, N. D. (1987). *Corrosion Engineering*. 3rd Edition, McGraw-Hill, London.
- [3] Normad, B., & Balland, b. (2004). *Prévention et lutte contre la corrosion une approche scientifique et technique*. Presses polytechniques.
- [4] Benard, J., & Michel, A. (1991). *Métallurgie Générale*. Edition Masson, Paris.
- [5] Binard, J., Michel, A., Philibert, J., & Tibot, J. (1969). *Processus et Facteurs de la Corrosion des Métaux et Alliages*, *Métallurgie Générale*. Edition Masson, Paris.
- [6] Lamoureux, J.J. (1994). *Précis de Corrosion*. Edition Masson, Québec.
- [7] Evans, U.R. (1965). Electrochemical mechanism of atmospheric rusting. *Nature*, 206 (4988), 980-982.
- [8] Evans, U. R., & Taylor, C. A. J. (1972). Mechanism of atmospheric rusting. *Corrosion Science*, 12(3), 227-246.
- [9] Suzuki, I., Hisamatsu, Y., & Masuko, N. (1980). Nature of atmospheric rust on iron. *Journal of the Electrochemical Society*, 127(10), 2210.
- [10] Oh, S. J., Cook, D. C., & Townsend, H. E. (1999). Atmospheric corrosion of different steels in marine, rural and industrial environments. *Corrosion Science*, 41(9), 1687-1702.
- [11] Ma, Y., Li, Y., & Wang, F. (2009). Corrosion of low carbon steel in atmospheric environments of different chloride content. *Corrosion science*, 51(5), 997-1006.
- [12] Pourbaix, M. (1963). *Atlas d'équilibre électrochimique*. Gauthiers-Villars, Paris, 312-313.
- [13] Chivot, J. (2004). *Thermodynamique des produits de corrosion: Fonctions thermodynamiques, diagrammes de solubilité, diagrammes E-pH des systèmes Fe-H₂O, Fe-CO₂-H₂O, Fe-S-H₂O, Cr-H₂O et Ni-H₂O en fonction de la température*. Andra.
- [14] Béranger, G., & Mazille, H. (2002). *Corrosion et anticorrosion, pratique industrielle*. Edition Technique et Documentation, Lavoisier, Paris, 303.
- [15] Laout, J-c. (2009). *Protection et décoration par peinture - Supports métalliques*, *Techniques de l'Ingénieur*: 12.
- [16] Fatome-Jacquelot, E. (2007). *Formulations de nanocomposites hautes performances pour revêtements coil-coating : optimisation des interactions nanocharges-matrice*. INSA Lyon, 269.
- [17] Laout, J-c. (2005). *Formulation des peintures - Physico-chimie et matières pulvérulentes*. *Techniques de l'Ingénieur*:17.
- [18] Hudson, R. (2020). *Coating for the protection of structural steel work*. NPL, 3-4.
- [19] Sørensen, P. A., Kiil, S., Dam-Johansen, K., & Weinell, C. E. (2009). Anticorrosive coatings: a review. *Journal of coatings technology and research*, 6, 135-176.
- [20] Bethencourt, M., Botana, F. J., Marcos, M., Osuna, R. M., & Sánchez-Amaya, J. M. (2003). Inhibitor properties of "green" pigments for paints. *Progress in Organic Coatings*, 46(4), 280-287.

- [21] González-Guzmán, J., Santana, J. J., González, S., & Souto, R. M. (2010). Resistance of metallic substrates protected by an organic coating containing glass flakes. *Progress in Organic Coatings*, 68(3), 240-243.
- [22] Zhao, X., Qi, Y., Zhang, Z., & Li, K. (2019). The influence of glass flake and micaceous iron oxide on electrochemical corrosion performance of waterborne silicate coatings in 3.5% NaCl solution. *Coatings*, 9(12), 833.
- [23] Marchebois, H., Savall, C., Bernard, J., & Touzain, S. (2004). Electrochemical behavior of zinc-rich powder coatings in artificial sea water. *Electrochimica Acta*, 49(17-18), 2945-2954.
- [24] Shi, H., Liu, F., & Han, E. H. (2011). The corrosion behavior of zinc-rich paints on steel: Influence of simulated salts deposition in an offshore atmosphere at the steel/paint interface. *Surface and Coatings Technology*, 205(19), 4532-4539.
- [25] Caprari, J. J., Di Sarli, A. R., & Del Amo, B. (2000). Zinc phosphate as corrosion inhibitive pigment of waterborne epoxy paints used for steel protection. *Pigment & resin technology*, 29(1), 16-22.
- [26] Bastos, A. C., Ferreira, M. G., & Simões, A. M. (2006). Corrosion inhibition by chromate and phosphate extracts for iron substrates studied by EIS and SVET. *Corrosion Science*, 48(6), 1500-1512.
- [27] Sheng, X. X., Zhou, L. Z., Guo, X. J., Bai, X., Liu, X. R., Liu, J. K., & Luo, C. X. (2021). Composition design and anticorrosion performance optimization of zinc molybdate pigments. *Materials Today Communications*, 28, 102477.
- [28] Zubielewicz, M., & Gnot, W. (2004). Mechanisms of non-toxic anticorrosive pigments in organic waterborne coatings. *Progress in organic coatings*, 49(4), 358-371.
- [29] Mahdavian A., M., & Attar, M. M. (2005). Investigation on zinc phosphate effectiveness at different pigment volume concentrations via electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta*, 50(24), 4645-4648.
- [30] Kozłowski, W., & Flis, J. (1991). An ellipsometric study of the effect of phosphate anions in borate solution on anodic films grown on iron. *Corrosion science*, 32(8), 861-875.
- [31] Wan, H., Song, D., Li, X., Zhang, D., Gao, J., & Du, C. (2017). Effect of zinc phosphate on the corrosion behavior of waterborne acrylic coating/metal interface. *Materials*, 10(6), 654.
- [32] Quach, T. H. Y. (2010). Etude de la durabilité d'un primaire epoxy anticorrosion: rôle de l'interphase polymère/métal et conséquence sur l'adhérence, thèse de doctorat, Université du Sud Toulon-Var.
- [33] Tiitu, M., Tallo, A., Forsén, O., & Ikkala, O. (2005). Aminic epoxy resin hardeners as reactive solvents for conjugated polymers: polyaniline base/epoxy composites for anticorrosion coatings. *Polymer*, 46(18), 6855-6861.
- [34] Zhang, Y., Shao, Y., Zhang, T., Meng, G., & Wang, F. (2011). The effect of epoxy coating containing emeraldine base and hydrofluoric acid doped polyaniline on the corrosion protection of AZ91D magnesium alloy. *Corrosion science*, 53(11), 3747-3755.

- [35] Ai, L., Liu, Y., Zhang, X. Y., Ouyang, X. H., & Ge, Z. Y. (2014). A facile and template-free method for preparation of polythiophene microspheres and their dispersion for waterborne corrosion protection coatings. *Synthetic metals*, 191, 41-46.
- [36] Brusic, V., Angelopoulos, M., & Graham, T. (1997). Use of polyaniline and its derivatives in corrosion protection of copper and silver. *Journal of the Electrochemical Society*, 144(2), 436.
- [37] Baldissera, A. F., & Ferreira, C. A. (2012). Coatings based on electronic conducting polymers for corrosion protection of metals. *Progress in Organic Coatings*, 75(3), 241-247.
- [38] De León Almazán, C. M., Chávez-Cinco, M. Y., Páramo-García, U., Mendoza-Martínez, A. M., Estrada-Moreno, I. A., & Rivera-Armenta, J. L. (2016). PANI/SBR composites as anticorrosive coatings for carbon steel I. Chemical, morphological and superficial characterization. *Polymer Bulletin*, 73, 1595-1605.
- [39] Shirakawa, H., Louis, E. J., MacDiarmid, A. G., Chiang, C. K., & Heeger, A. J. (1977). Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (16), 578-580.
- [40] Chiang, C. K., Fincher Jr, C. R., Park, Y. W., Heeger, A. J., Shirakawa, H., Louis, E. J., ... & MacDiarmid, A. G. (1977). Electrical conductivity in doped polyacetylene. *Physical review letters*, 39(17), 1098.
- [41] Kobayashi, M., Chen, J., Chung, T. C., Moraes, F., Heeger, A. J., & Wudl, F. (1984). Synthesis and properties of chemically coupled poly (thiophene). *Synthetic metals*, 9(1), 77-86.
- [42] Karim, M. R., Lim, K. T., Lee, C. J., & Lee, M. S. (2007). A facile synthesis of polythiophene nanowires. *Synthetic metals*, 157(22-23), 1008-1012.
- [43] Thieblemont, J. C., Brun, A., Marty, J., Planche, M. F., & Calo, P. (1995). Thermal analysis of polypyrrole oxidation in air. *Polymer*, 36(8), 1605-1610.
- [44] Ansari, R. (2006). Polypyrrole conducting electroactive polymers: synthesis and stability studies. *E-Journal of Chemistry*, 3(4), 186-201.
- [45] Kumar, N., Vadera, S. R., & Jana, P. C. (1992). Synthesis and characterization of FeCl₄-doped polyaniline. *Polymer*, 33(11), 2424-2426.
- [46] Bhadra, S., Singha, N. K., & Khastgir, D. (2007). Electrochemical synthesis of polyaniline and its comparison with chemically synthesized polyaniline. *Journal of applied polymer science*, 104(3), 1900-1904.
- [47] Pradere, P., & Boudet, A. (1987). Influence of the mode of synthesis on the morphology and structure of polyparaphenylene. *Journal of materials science*, 22, 4240-4246.
- [48] Brédas, J. L., & Street, G. B. (1985). Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers. *Accounts of chemical research*, 18(10), 309-315.
- [49] Brédas, J. L., Wudl, F., & Heeger, A. J. (1987). Polarons and bipolarons in doped polythiophene: A theoretical investigation. *Solid state communications*, 63(7), 577-580.

- [50] Skotheim, T.A., Elsenbaumer, R.L., & Reynolds, J.R. (1998). Handbook of Conducting Polymers. 2nd Edition, M. Debber, 29.
- [51] Green, A. G., & Woodhead, A. E. (1910). CCXLIII.—Aniline-black and allied compounds. Part I. *Journal of the Chemical Society, Transactions*, 97, 2388-2403.
- [52] Green, A. G., & Woodhead, A. E. (1912). CXVII.—Aniline-black and allied compounds. Part II. *Journal of the Chemical Society, Transactions*, 101, 1117-1123.
- [53] Macdiarmid, A. G., Chiang, J. C., Halpern, M., Huang, W. S., Mu, S. L., Nanaxakkara, L. D., ... & Yaniger, S. I. (1985). "Polyaniline": interconversion of metallic and insulating forms. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 121(1-4), 173-180.
- [54] Ray, A., Asturias, G. E., Kershner, D. L., Richter, A. F., MacDiarmid, A. G., & Epstein, A. J. (1989). Polyaniline: Doping, structure and derivatives. *Synthetic Metals*, 29(1), 141-150.
- [55] Li, Y., & Qian, R. (1993). Stability of conducting polymers from the electrochemical point of view. *Synthetic metals*, 53(2), 149-154.
- [56] Wu, A., Venancio, E. C., & MacDiarmid, A. G. (2007). Polyaniline and polypyrrole oxygen reversible electrodes. *Synthetic Metals*, 157(6-7), 303-310.
- [57] Wu, W., Lin, Z., Shi, H. Y., Lin, L., Yang, X., Song, Y., ... & Sun, X. (2022). Realizing the leucoemeraldine-emeraldine- pernigraniline redox reactions in polyaniline cathode materials for aqueous zinc-polymer batteries. *Chemical Engineering Journal*, 427, 131988.
- [58] Abu-Thabit, N. Y., & Makhlof, A. S. H. (2014). Recent advances in polyaniline (PANI)-based organic coatings for corrosion protection. *Handbook of smart coatings for materials protection*, 459-486.
- [59] Bhadra, S., Singha, N. K., & Khastgir, D. (2006). Polyaniline by new miniemulsion polymerization and the effect of reducing agent on conductivity. *Synthetic metals*, 156(16-17), 1148-1154.
- [60] Nekrasov, A. A., Ivanov, V. F., Gribkova, O. L., & Vannikov, A. V. (1996). Electrochemical and chemical synthesis of polyaniline on the surface of vacuum deposited polyaniline films. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 412(1-2), 133-137.
- [61] Campos, T. L. A., Kersting, D. F., & Ferreira, C. A. (1999). Chemical synthesis of polyaniline using sulphanilic acid as dopant agent into the reactional medium. *Surface and coatings Technology*, 122(1), 3-5.
- [62] Mondal, S. K., Prasad, K. R., & Munichandraiah, N. (2005). Analysis of electrochemical impedance of polyaniline films prepared by galvanostatic, potentiostatic and potentiodynamic methods. *Synthetic metals*, 148(3), 275-286.
- [63] Deshmukh, V. B., Paithankar, K. S., Shelke, U. N., & Gade, V. K. (2018). Synthesis and Characterization of Polyaniline Film by $K_2Cr_2O_7$, K_2CrO_4 and $FeCl_3$ a Comparative Study. *Synthesis*, 6(6), 149-154.
- [64] Pandule, S. S., Shisodia, S. U., Patil, M. R., Pawar, R. P., & Chabukswar, V. V. (2016). Synthesis and characterization of methanesulfonic acid doped poly (2-chloroaniline), study of its physical properties and ammonia gas sensing application. *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 53(12), 768-772.

- [65] Binitha, N., Suraja, V., Yaakob, Z., & Sugunan, S. (2011). Synthesis of polyaniline-montmorillonite nanocomposites using H_2O_2 as the oxidant. *Sains Malaysiana*, 40(3), 215-219.
- [66] Stejskal, J., & Gilbert, R. G. (2002). Polyaniline. Preparation of a conducting polymer (IUPAC technical report). *Pure and applied chemistry*, 74(5), 857-867.
- [67] Yuan, R., Wu, S., Wang, B., Liu, Z., Mu, L., Ji, T., ... & Zhu, J. (2016). Superamphiphobicity and electroactivity enabled dual physical/chemical protections in novel anticorrosive nanocomposite coatings. *Polymer*, 85, 37-46.
- [68] Yılmaz, F., & Küçükyavuz, Z. (2009). The influence of polymerization temperature on structure and properties of polyaniline. *e-Polymers*, 9(1), 005.
- [69] Adams, P. N., Laughlin, P. J., Monkman, A. P., & Kenwright, A. M. (1996). Low temperature synthesis of high molecular weight polyaniline. *Polymer*, 37(15), 3411-3417.
- [70] Adams, P. N., Laughlin, P. J., & Monkman, A. P. (1996). Synthesis of high molecular weight polyaniline at low temperatures. *Synthetic Metals*, 76(1-3), 157-160.
- [71] Adams, P. N., Abell, L., Middleton, A., & Monkman, A. P. (1997). Low temperature synthesis of high molecular weight polyaniline using dichromate oxidant. *Synthetic metals*, 84(1-3), 61-62.
- [72] Abdiryim, T., Jamal, R., & Nurulla, I. (2007). Doping effect of organic sulphonic acids on the solid-state synthesized polyaniline. *Journal of Applied Polymer Science*, 105(2), 576-584.
- [73] Beygisangchin, M., Abdul Rashid, S., Shafie, S., & Sadrolhosseini, A. R. (2021). Polyaniline synthesized by different dopants for fluorene detection via photoluminescence spectroscopy. *Materials*, 14(23), 7382.
- [74] Athawale, A. A., Kulkarni, M. V., & Chabukswar, V. V. (2002). Studies on chemically synthesized soluble acrylic acid doped polyaniline. *Materials Chemistry and Physics*, 73(1), 106-110.
- [75] Han, M. G., Cho, S. K., Oh, S. G., & Im, S. S. (2002). Preparation and characterization of polyaniline nanoparticles synthesized from DBSA micellar solution. *Synthetic Metals*, 126(1), 53-60.
- [76] Chiang, J. C., & MacDiarmid, A. G. (1986). 'Polyaniline': protonic acid doping of the emeraldine form to the metallic regime. *Synthetic Metals*, 13(1-3), 193-205.
- [77] Armes, S. P., & Miller, J. F. (1988). Optimum reaction conditions for the polymerization of aniline in aqueous solution by ammonium persulphate. *Synthetic metals*, 22(4), 385-393.
- [78] Chen, S. A., Chuang, K. R., Chao, C. I., & Lee, H. T. (1996). White-light emission from electroluminescence diode with polyaniline as the emitting layer. *Synthetic Metals*, 82(3), 207-210.
- [79] Katore, M. S., Yawale, S. S., & Yawale, S. P. (2015). Photovoltaic study of chemically engineered nano-titanium oxide loaded polyaniline matrix of architecture ITO/titanium oxide-polyaniline/aluminum. *Synthetic Metals*, 209, 577-582.

- [80] Nemade, K., Dudhe, P., & Tekade, P. (2018). Enhancement of photovoltaic performance of polyaniline/graphene composite-based dye-sensitized solar cells by adding TiO₂ nanoparticles. *Solid State Sciences*, 83, 99-106.
- [81] Nakajima, T., & Kawagoe, T. (1989). Polyaniline: Structural analysis and application for battery. *Synthetic Metals*, 28(1-2), 629-638.
- [82] Ghanbari, K., Mousavi, M. F., Shamsipur, M., & Karami, H. (2007). Synthesis of polyaniline/graphite composite as a cathode of Zn-polyaniline rechargeable battery. *Journal of Power Sources*, 170(2), 513-519.
- [83] Sutar, D. S., Padma, N., Aswal, D. K., Deshpande, S. K., Gupta, S. K., & Yakhmi, J. V. (2007). Preparation of nanofibrous polyaniline films and their application as ammonia gas sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 128(1), 286-292.
- [84] Talo, A., Passiniemi, P., Forsen, O., & Yläsaari, S. (1997). Polyaniline/epoxy coatings with good anti-corrosion properties. *Synthetic Metals*, 85(1-3), 1333-1334.
- [85] Perrin, F. X., Phan, T. A., & Nguyen, D. L. (2015). Preparation and characterization of polyaniline in reversed micelles of decylphosphonic acid for active corrosion protection coatings. *European Polymer Journal*, 66, 253-265.
- [86] Sun, M., Ma, Z., Li, A., Zhu, G., & Zhang, Y. (2020). Anticorrosive performance of polyaniline/waterborne epoxy/poly (methylhydrosiloxane) composite coatings. *Progress in Organic Coatings*, 139, 105462.
- [87] Borsoi, C., Zattera, A. J., & Ferreira, C. A. (2016). Effect of cellulose nanowhiskers functionalization with polyaniline for epoxy coatings. *Applied Surface Science*, 364, 124-132.
- [88] Sababi, M., Pan, J., Augustsson, P. E., Sundell, P. E., & Claesson, P. M. (2014). Influence of polyaniline and ceria nanoparticle additives on corrosion protection of a UV-cure coating on carbon steel. *Corrosion science*, 84, 189-197.
- [89] Sun, M., Ma, Z., Li, A., Zhu, G., & Zhang, Y. (2020). Anticorrosive performance of polyaniline/waterborne epoxy/poly (methylhydrosiloxane) composite coatings. *Progress in Organic Coatings*, 139, 105462.
- [90] Gupta, G., Birbilis, N., Cook, A. B., & Khanna, A. S. (2013). Polyaniline-lignosulfonate/epoxy coating for corrosion protection of AA2024-T3. *Corrosion Science*, 67, 256-267.
- [91] Torresi, R. M., de Souza, S., da Silva, J. E. P., & de Torresi, S. I. C. (2005). Galvanic coupling between metal substrate and polyaniline acrylic blends: corrosion protection mechanism. *Electrochimica Acta*, 50(11), 2213-2218.
- [92] McAndrew, T. P., Miller, S. A., Gilicinski, A. G., & Robeson, L. M. (1998). Polyaniline in Corrosion-Resistant Coatings.
- [93] Wessling, B. (1997). Scientific and commercial breakthrough for organic metals. *Synthetic metals*, 85(1-3), 1313-1318.
- [94] Lu, W. K., Elsenbaumer, R. L., & Wessling, B. (1995). Corrosion protection of mild steel by coatings containing polyaniline. *Synthetic Metals*, 71(1-3), 2163-2166.
- [95] Talo, A., Passiniemi, P., Forsen, O., & Yläsaari, S. (1997). Polyaniline/epoxy coatings with good anti-corrosion properties. *Synthetic Metals*, 85(1-3), 1333-1334.

- [96] Da Silva, J. E. P., de Torresi, S. I. C., & Torresi, R. M. (2005). Polyaniline acrylic coatings for corrosion inhibition: the role played by counter-ions. *Corrosion Science*, 47(3), 811-822.
- [97] Phan, T.A. (2014). *Synthèse de polyaniline en systèmes micellaires: application à la protection des métaux. thèse de Doctorat*, Université de Toulon.
- [98] Cook, A., Gabriel, A., Siew, D., & Laycock, N. (2004). Corrosion protection of low carbon steel with polyaniline: passivation or inhibition?. *Current Applied Physics*, 4(2-4), 133-136.
- [99] Armelin, E., Pla, R., Liesa, F., Ramis, X., Iribarren, J. I., & Alemán, C. (2008). Corrosion protection with polyaniline and polypyrrole as anticorrosive additives for epoxy paint. *Corrosion science*, 50(3), 721-728.
- [100] Hao, Y., Liu, F., & Han, E. H. (2013). Protection of epoxy coatings containing polyaniline modified ultra-short glass fibers. *Progress in Organic Coatings*, 76(4), 571-580.
- [101] Kohl, M., Kalendová, A., & Stejskal, J. (2014). The effect of polyaniline phosphate on mechanical and corrosive properties of protective organic coatings containing high amounts of zinc metal particles. *Progress in Organic Coatings*, 77(2), 512-517.
- [102] Sambyal, P., Ruhi, G., Dhawan, R., & Dhawan, S. K. (2016). Designing of smart coatings of conducting polymer poly (aniline-co-phenetidine)/SiO₂ composites for corrosion protection in marine environment. *Surface and Coatings Technology*, 303, 362-371.
- [103] Zhang, Y., Shao, Y., Shi, Q., Wang, Y., Meng, G., & Li, P. (2017). Effect of polyaniline/montmorillonite content on the corrosion protection of epoxy coating. *Anti-Corrosion Methods and Materials*.
- [104] Sathiyarayanan, S., Muthukrishnan, S., & Venkatachari, G. (2006). Performance of polyaniline pigmented vinyl acrylic coating on steel in aqueous solutions. *Progress in Organic Coatings*, 55(1), 5-10.
- [105] Sathiyarayanan, S., Jeyaram, R., Muthukrishnan, S., & Venkatachari, G. (2009). Corrosion protection mechanism of polyaniline blended organic coating on steel. *Journal of the Electrochemical Society*, 156(4), C127.
- [106] Mooss, V. A., Bhopale, A. A., Deshpande, P. P., & Athawale, A. A. (2017). Graphene oxide-modified polyaniline pigment for epoxy based anti-corrosion coatings. *Chemical Papers*, 71, 1515-1528.
- [107] Sakhri, A., Perrin, F. X., Aragon, E., Lamouric, S., & Benaboura, A. (2010). Chlorinated rubber paints for corrosion prevention of mild steel: A comparison between zinc phosphate and polyaniline pigments. *Corrosion Science*, 52(3), 901-909.
- [108] Arefinia, R., Shojaei, A., Shariatpanahi, H., & Neshati, J. (2012). Anticorrosion properties of smart coating based on polyaniline nanoparticles/epoxy-ester system. *Progress in Organic Coatings*, 75(4), 502-508.
- [109] Meroufel, A., Deslouis, C., & Touzain, S. (2008). Electrochemical and anticorrosion performances of zinc-rich and polyaniline powder coatings. *Electrochimica Acta*, 53(5), 2331-2338.

- [110] Armelin, E., Marti, M., Liesa, F., Iribarren, J. I., & Alemán, C. (2010). Partial replacement of metallic zinc dust in heavy duty protective coatings by conducting polymer. *Progress in Organic Coatings*, 69(1), 26-30.
- [111] Kohl, M., & Kalendová, A. (2015). Effect of polyaniline salts on the mechanical and corrosion properties of organic protective coatings. *Progress in Organic Coatings*, 86, 96-107.
- [112] Hu, C., Li, T., Yin, H., Hu, L., Tang, J., & Ren, K. (2021). Preparation and corrosion protection of three different acids doped polyaniline/epoxy resin composite coatings on carbon steel. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 612, 126069.

Chapitre II : Matériaux et méthodes expérimentales

Ce chapitre est consacré à la description, des produits chimiques (solvants et réactifs), les dispositifs expérimentaux de synthèse de polyaniline par voie chimique et les matériaux utilisés dans cette étude.

Les techniques spectroscopiques et électrochimiques utilisées pour la caractérisation de notre produit synthétisé sont aussi détaillées.

II.1. Matériaux utilisés

II.1.1. L'acier A 283 C

Le matériau utilisé comme électrode de travail est un acier au carbone A 283 C dont la composition chimique est donnée dans le tableau II.1.

Tableau II.1 : Composition chimique de l'acier A 283 C en % massique

Eléments (autre que Fer)	C	Mn	P	Cu	S	Si
Teneur en % massique	0.24	0.9	0.035	0.2	0.04	0.4

II.1.2. La peinture primaire Epoxamine blanc S/CEA

La peinture utilisée dans cette étude est un primaire commercialisé par l'Entreprise Nationale des Peintures (ENAP) contenant 7.5 % d'agents anticorrosion. La désignation commerciale du primaire commercial est : Epoxamine blanc S/CEA, c'est une peinture à base de la résine époxy. Ce type de revêtement présente de bonnes propriétés de résistance chimique et de stabilité thermique ainsi que de remarquables propriétés d'adhérence sur la plupart des substrats [1]. Le durcisseur utilisé dans cette étude est le polyaminoamide, avec un rapport peinture/ durcisseur = 93/7 en poids.

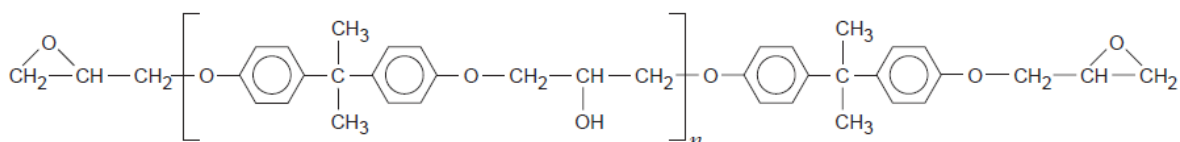


Figure II.1: Formule chimique de la résine époxy.

L'agent anticorrosion est le phosphate de zinc de la formule chimique : $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$, et sa masse volumique est de $3,5 \text{ g.cm}^{-3}$ [2].

La composition chimique de cette peinture est représentée dans le tableau suivant :

Tableau II.2 : Formulation de la peinture Epoxamine blanc S/CEA.

Composants	pourcentage en poids (%)
Résine époxy	30.5
Agent anticorrosion (phosphates de Zinc)	7.5
Additifs	5.7
charges	19.5
Pigments	21
Mélange de solvants	15.8

II.1.3. Polyaniline (Pani-Cl)

II.1.3.1. Synthèse chimique de polyaniline

II.1.3.1.1. Produits chimiques

Les produits chimiques utilisés, pour la synthèse de polyaniline sont :

- L'aniline (98,5 %) a été achetée auprès Prolabo Chemical.
- Le persulfate d'ammonium ($(NH_4)_2S_2O_8$) (APS, Biochem Chemopharma), utilisé comme oxydant.
- l'acide chlorhydrique (37% pur. Prolabo Chemical.).

II.1.3.1.2. Synthèse de Pani-Cl

La polyaniline dopée par l'acide chlorhydrique (Pani-Cl) est préparée par oxydation de l'aniline avec le peroxydisulfate d'ammonium (APS) en milieu aqueux à basse température ($0 - 5 \text{ }^\circ\text{C}$) selon le protocole suivant :

0.025 mol (2.328 g) d'aniline est dissous dans 50 ml d'une solution d'acide chlorhydrique à 1M puis placés dans un bain de glace sous agitation mécanique. 50 ml de HCl (1M)

contenant 0.025 mol de l'APS (5.71 g) a été ajouté dans la solution du monomère. La polymérisation est amorcée par l'addition lente de la solution d'oxydant à la solution de monomère. La réaction est illustrée dans la figure II.2.

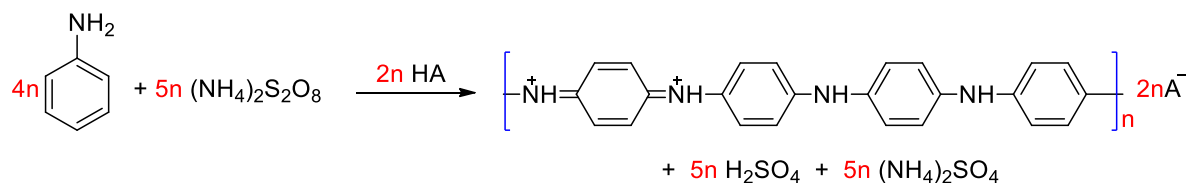


Figure II.2 : Oxydation de l'aniline avec le peroxodisulfate d'ammonium. HA dans cette étude est le HCl [3].

Après 5 heures sous agitation mécanique, le mélange réactionnel est alors filtré. La poudre ainsi séparée est rincée plusieurs fois avec de l'eau et l'acétone jusqu'à ce que le filtrat devienne incolore, et séchée à 60 °C sous vide pendant 24 heures.

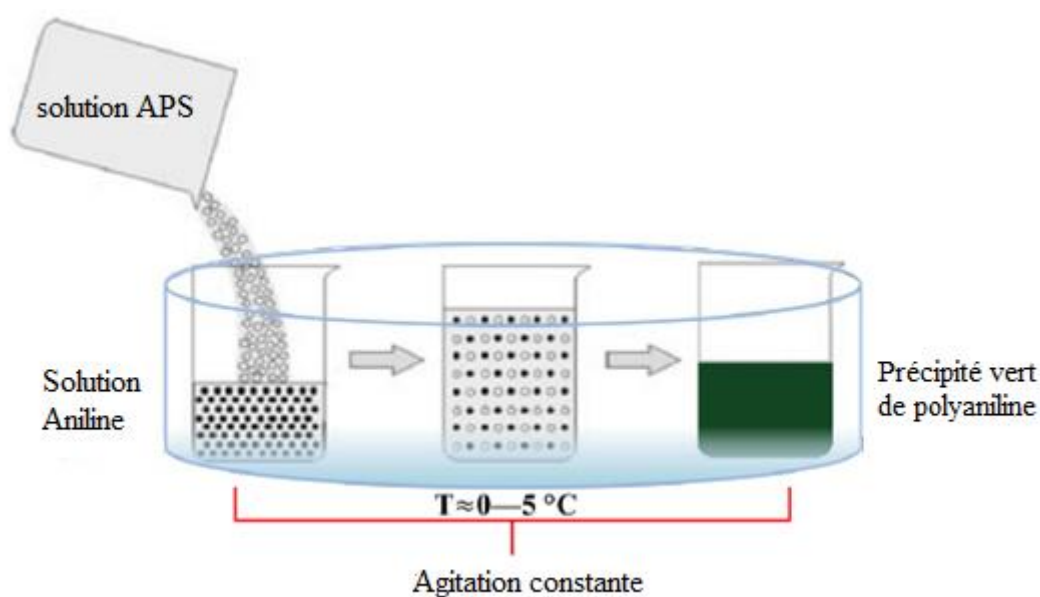


Figure II.3 : Représentation schématique de la synthèse chimique de polyaniline.

II.1.3.2. Mécanisme de polymérisation de la polyaniline

La polyaniline s'obtient, lors d'une polymérisation oxydative par voie chimique ou électrochimique, par couplage de type tête-queue de l'aniline [4]. La polymérisation se fait par étapes, c'est une polycondensation.

Etape 1 : La polymérisation débute par l'oxydation du monomère pour former un radical cation stabilisé par résonance (figure II.4).

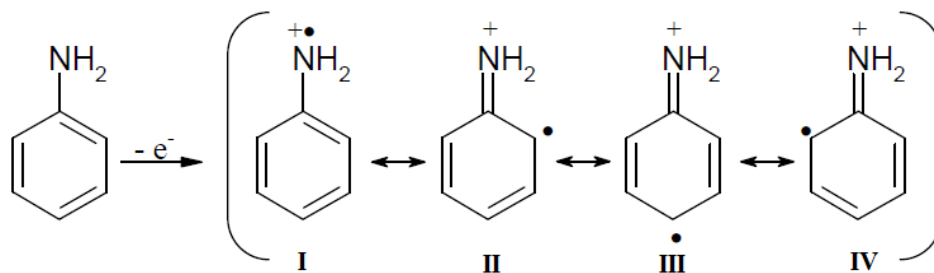


Figure II.4 : Formation du radical cation de l'aniline [4].

Etape 2 : C'est la dimérisation de deux radicaux cations (I et III).

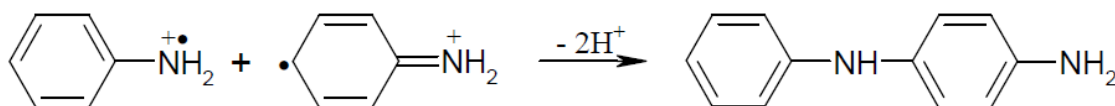


Figure II.5 : Couplage de deux cations-radicaux [4].

Etape 3 : dans cette étape, le dimère est oxydé pour former un cation-radical et peut se coupler soit avec le monomère oxydé (cation radical III), soit avec le dimère oxydé (dimère radical cation).

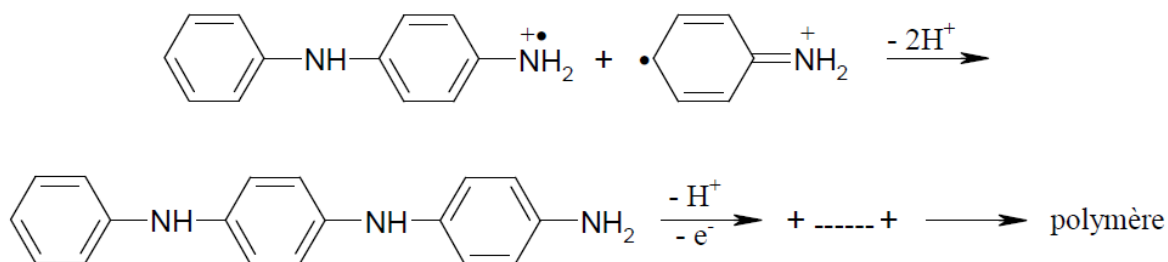


Figure II.6 : Propagation de la chaîne polymère de polyaniline [4].

D'après la Figure II.6, la polyaniline obtenue est dans sa forme totalement réduite (leucoéméraldine). Mais en réalité, pendant la propagation, elle s'oxyde et arrive sous la forme de la pernigraniline (forme totalement oxydée). Le polymère totalement oxydé est réduit à son état semi-oxydé (éméraldine). Ce dernier est dopé, en milieu acide ($\text{pH} < 2$), pour obtenir l'éméraldine sel (figure II.7).

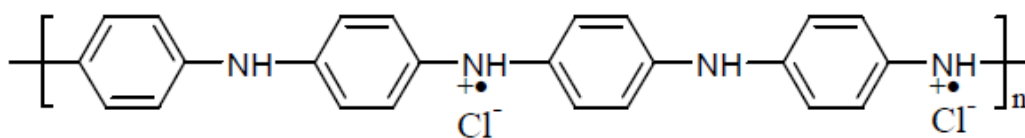


Figure II.7 : Formule chimique de polyaniline dopée par HCl [4].

II.1.4. Préparation du Primaire Epoxamine blanc S/CEA modifié par la polyaniline

Nous avons introduit dans la formulation de la peinture Epoxamine des petites quantités de polyaniline dopée par HCl (Pani-Cl). Cette dernière a été synthétisée par voie chimique. Différents pourcentages en poids de Pani-Cl ont été ajoutés à la formulation de la peinture commerciale ZP (0.1, 0.2, 0.3 et 0.4 % en poids). C'est-à-dire pour chaque 100 g de mélange (peinture + durcisseur), Nous avons ajouté 0.1, 0.2, 0.3 et 0.4 g de polyaniline. Les peintures obtenues ont été notées ZP-Pani0.1, ZP-Pani0.2, ZP-Pani0.3 et ZP-Pani0.4 respectivement.

II.1.5. Préparation des échantillons et application de la peinture

Les échantillons utilisés dans nos essais électrochimiques, ont été découpés à partir d'une tôle d'épaisseur 4 mm, sous forme d'un rectangle de dimensions (1x1.5 cm²). L'une des faces des échantillons a été soudée à un conducteur électrique. L'échantillon a été enrobé d'une résine isolante à l'exception de la face à exposer au milieu.

Pour le test d'adhérence, nous avons utilisés des plaques en acier au carbone de dimension (60 x 60 x 4 mm³).

Les deux types d'échantillons utilisés dans l'étude subissent, avant l'application de la peinture, un prétraitement, qui consiste en un polissage mécanique au papier abrasif de granulométrie croissante de 220 à 800 sous jet d'eau. Le polissage est ensuite suivi d'un dégraissage à l'acétone et d'un rinçage à l'eau distillée puis d'un séchage sous un flux d'air.

La peinture a été appliquée à l'aide d'un pinceau. Les échantillons ont été séchés à l'air pendant cinq jours. L'épaisseur de la peinture (après séchage) était de $80 \pm 5 \mu\text{m}$.

II.2. Méthodes expérimentales utilisées

II.2.1. Spectroscopie UV-visible

La spectroscopie UV-Visible permet d'obtenir des renseignements sur la structure électronique de polymère. Plusieurs chercheurs ont utilisé l'UV-Vis pour confirmer l'état de conduction de Polyaniline [5-8]. Les bandes d'absorption correspondent à des transitions électroniques d'une orbitale moléculaire à une autre. L'absorption de photons se traduit par des transitions d'électrons engagés dans les orbitales moléculaires (les électrons des liaisons σ et π ainsi que les non liants n) de l'état fondamental et les niveaux non occupés des états excités (σ^* et π^*). Selon le diagramme d'orbitales moléculaires, on peut prévoir les transitions suivantes :

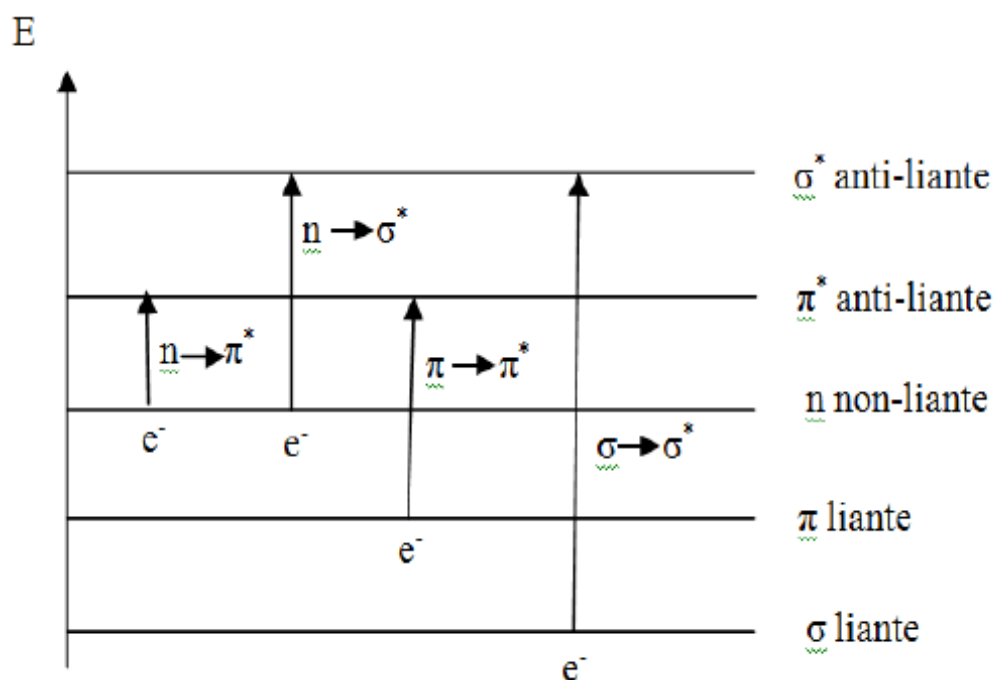


Figure II.8 : Diagrammes d'orbitales moléculaires et transitions électroniques

Les mesures d'absorbance en UV-visible ont été réalisées à température ambiante sur des films de Pani-Cl déposés sur des lames de verre. Ces derniers étaient mis dans le milieu réactionnel pendant la réaction de polymérisation. Un spectromètre Cary 60 UV-Vis a été utilisé pour l'enregistrement des spectres UV-Visible dans une gamme de longueur d'onde comprise entre 300 et 800 nm.

II.2.2. Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La spectrométrie infrarouge (IR) est l'un des outils les plus utilisés pour la caractérisation et l'identification de la structure chimique des polymères [9-13].

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed InfraRed spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau, via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques.

Un spectromètre Perkin-Elmer FTIR 1720-X a été utilisé pour l'enregistrement des spectres infrarouge dans le domaine allant de 4000 cm⁻¹ à 500cm⁻¹.

La poudre de la polyaniline et du mélange (époxy/polyaminoamide) est finement broyée avec du KBr en poudre. Le mélange obtenu est compacté sous forme de pastilles.

II.2.3. Observation optique

Le film de polyaniline formé sur la lame de verre et la poudre obtenue a été observé par un microscope optique de type Primo Star.

II.2.4. Mesure de la conductivité (méthode quatre pointes)

La méthode des quatre pointes est une méthode non destructive de mesure de conductivité d'échantillons sans avoir à gérer les problèmes de résistance de contacts [14]. Pour mesurer la conductivité d'un matériau, on utilise un quadripôle (quatre pointes fines, équidistantes et alignées) formé d'un dipôle dédié à l'injection du courant I (les contacts 1 et 4) et d'un dipôle dédié à la mesure d'une différence de potentiel V (les contacts 2 et 3) (Figure II.9).

La conductivité de l'échantillon est donc donnée par l'équation II.1 [15] :

$$\sigma = \frac{\ln(2).I}{\pi. \Delta V. e} \quad \text{II.1}$$

Avec : σ : conductivité (S m⁻¹), I : courant (Ampère), V : tension (Volt) et e : épaisseur de l'échantillon (m).

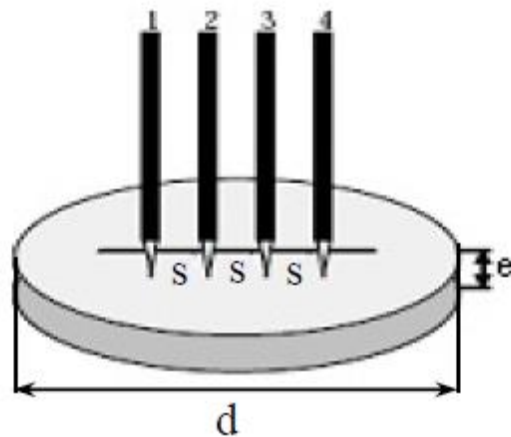


Figure II.9 : Schéma du montage d'une cellule quatre pointes.

Les mesures de conductivité électrique sont effectuées à température ambiante en utilisant un dispositif quatre pointes de type Jandel et une source Model 2400 SourceMeter & Instrument de KEITHLEY. Les mesures ont été réalisées sur des films de Pani-Cl déposés sur des lames de verre.

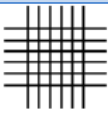
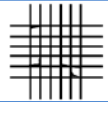
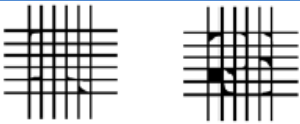
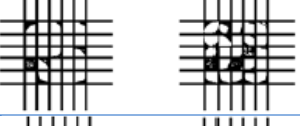
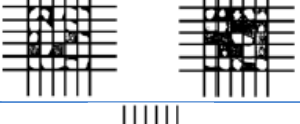
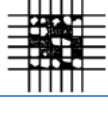
II.2.5. Test d'adhérence

Pour que les revêtements aient une performance anticorrosion satisfaisante, ils doivent adhérer aux substrats sur lesquels ils sont appliqués [16,17]. Diverses méthodes reconnues peuvent être utilisées pour déterminer le degré d'adhérence d'un revêtement au substrat.

Dans cette étude, le test d'adhérence est déterminé au moyen d'un test d'arrachement au ruban adhésif (cross-cut test). Cette méthode décrit une procédure qui consiste à appliquer une bande adhésive sur une surface du revêtement préalablement scarifiée sous forme d'un quadrillage. Il est ainsi possible d'obtenir des données quantitatives sur les propriétés adhésives des couches organiques.

Sur une surface plane, on trace un quadrillage couvrant 15mm sur 15mm et les lignes sont espacées de 3mm. Puis on applique un ruban adhésif sur la zone quadrillée. Dans 5 minutes, retirer celui-ci en ne prenant que l'extrémité. Les pièces après tests doivent être reconditionnées suivant la norme ASTM D3359 [18].

Tableau II.3: Classification des résultats du test d'adhérence.

Classe	Pourcentage de la surface détachée	Surface
5B	0%	
4B	<5%	
3B	5 – 15 %	
2B	15 – 35 %	
1B	35- 65 %	
0B	>65 %	

II.2.6. Méthodes électrochimiques

Les méthodes électrochimiques peuvent être classées selon deux groupes distincts : les méthodes stationnaires et les méthodes non-stationnaires dites transitoires.

II.2.6.1. Méthodes électrochimiques stationnaires

II.2.6.1.1. Mesure du potentiel d'abandon

Lorsqu'on plonge un métal dans un électrolyte donné, la nature de l'interface métal / solution varie avec le temps donc le métal prend par rapport à une électrode de référence, un potentiel qui évolue avec le temps pour se stabiliser relativement à une valeur appelée : potentiel d'abandon.

Ce potentiel n'est pas caractéristique du métal. Il dépend des conditions expérimentales liées au milieu (nature, pH, température.....) et à la composition et l'état de surface du métal [19].

Il correspond à un équilibre tel que les vitesses d'oxydation et de réduction du métal sont égales, c'est-à-dire, il n'y a pas de courant net traversant l'interface.

Cette technique simple apporte des informations préliminaires qualitatives sur la nature des processus se produisant à l'interface métal/électrolyte (corrosion, passivation.....).

Les courbes de la figure II.10 illustrent les différents cas de l'évolution du potentiel dans le temps.

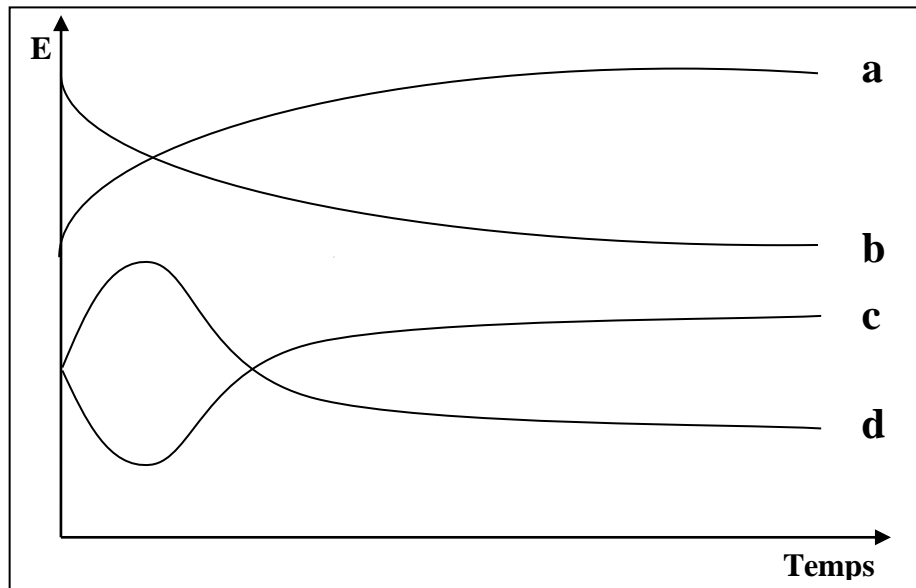


Figure II.10: Différentes allures des courbes $E = f(\text{temps})$.

Cette évolution peut donner une indication sur l'évolution des phénomènes de corrosion ou de passivation :

Courbe a : le potentiel augmente au cours du temps, c'est le cas d'une passivation, c'est à dire, formation d'une couche protectrice passivante.

Courbe b : le potentiel devient de plus en plus négatif. C'est le cas d'une attaque continue du métal.

Courbe c : le potentiel devient d'abord plus négatif puis tend vers des valeurs plus positives. C'est le cas d'une attaque suivie d'une passivation.

Courbe d : le potentiel devient d'abord plus noble puis tend vers des valeurs plus négatives. Il s'agit d'un métal qui se passive mais la couche de passivation formée est instable; elle se détruit après un certain temps.

II.2.6.1.2. Courbes de polarisation

Les courbes intensité- potentiel (I-E) représentent la variation de l'intensité de courant qui circule entre l'électrode à étudier et une électrode auxiliaire en fonction du potentiel imposé par un potentiostat à l'électrode de travail, mesuré par rapport à une électrode de référence.

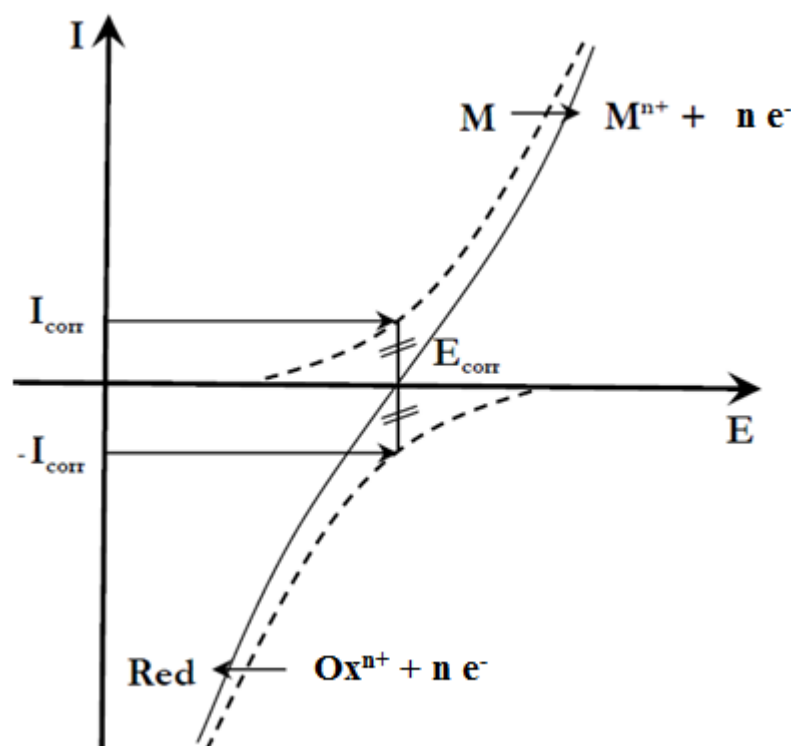


Figure II.11: Représentation schématique de la courbe intensité- potentiel.

Une des méthodes les plus couramment employées pour la détermination de la vitesse de corrosion est l'extrapolation des droites de Tafel au potentiel de corrosion.

La méthode de Tafel partiellement décrite dans la démonstration de l'équation de Butler-Volmer permet d'obtenir expérimentalement ces paramètres électrochimiques. En effet, la relation entre le courant de corrosion et la surtension d'électrode η ($\eta = E - E_{\text{corr}}$), est donnée par la formule simplifiée de l'équation fondamentale de Butler-Volmer :

$$I = I_a + I_c = I_{\text{corr}} \left(\exp\left(\frac{2,303}{b_a} \eta\right) - \exp\left(\frac{2,303}{b_c} \eta\right) \right) \quad \text{II.2}$$

Où I_a et I_c sont les densités des courants partiels anodique et cathodique, I_{corr} le courant de corrosion, b_a et b_c les pentes de Tafel des réactions anodique et cathodique (appelées les Bétacunch) telles que:

$$b_a = \frac{2,303 \times RT}{\alpha nF} \quad \text{II.3}$$

$$b_c = - \frac{2,303 \times RT}{(1 - \alpha)nF} \quad \text{II.4}$$

Au potentiel de corrosion $\eta = 0$, le courant $I = I_{corr}$ et la vitesse de corrosion :

$$v_{corr} = \frac{I_{corr}}{nFA} \quad \text{II.5}$$

F étant la constante de Faraday, R la constante universelle des gaz parfaits, T la température absolue, n le nombre d'électrons transférés, α le coefficient de transfert de charge et A étant la surface de l'échantillon.

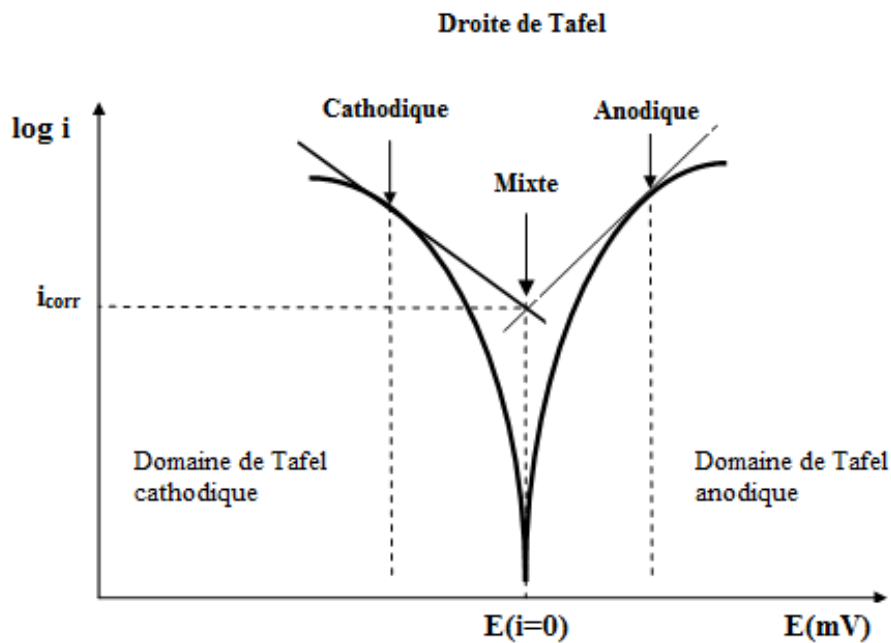


Figure II.12 : Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel.

II.2.6.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est largement utilisée pour l'étude de la corrosion des matériaux non revêtus ou pour mesurer le pouvoir protecteur des revêtements [20-25].

II.2.6.2.1. Principe

La spectroscopie d'impédance électrochimique « SIE » est une technique non destructive adaptée à l'étude des propriétés électriques interfaciales. Son principe consiste à superposer au potentiel de l'électrode une modulation de potentiel sinusoïdale de faible amplitude et à suivre la réponse en courant pour différentes fréquences du signal perturbateur. La réponse en courant est également sinusoïdale, superposée à un courant stationnaire mais déphasée d'un angle \varnothing par rapport au potentiel. Inversement, un courant peut être imposé et le potentiel enregistré.

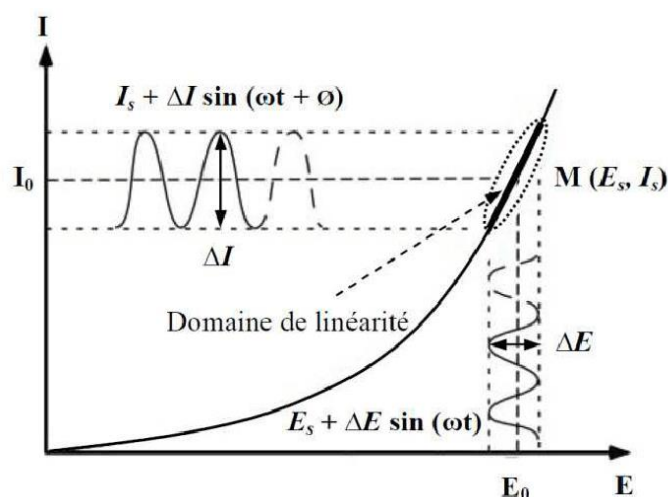


Figure II.13 : Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale.

Le choix du type de régulation dépend du système électrochimique et notamment de l'allure de la courbe courant-tension. En régulation potentiostatique, la perturbation suit l'équation II.6 :

$$E(t) = E_s + \Delta E \sin(\omega t) \quad \text{II.6}$$

avec $\omega = 2\pi f$, f correspond à la fréquence de perturbation en Hz.

Si $|\Delta E|$, désignant l'amplitude, reste suffisamment petite pour satisfaire les conditions de linéarité, la réponse en courant du système est du type :

$$I(t) = I_s + \Delta I \sin(\omega t + \emptyset) \quad \text{II.7}$$

Ou \emptyset est l'angle de déphasage

Le rapport $(\Delta E/\Delta I)$ représente l'impédance électrochimique $Z(\omega)$ qui est un nombre complexe [26]:

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} = \frac{|\Delta E| \exp(j\omega t)}{|\Delta I| \exp(j\omega t + \emptyset)} = |Z| \exp(j\emptyset) \quad \text{II.8}$$

L'impédance $Z(\omega)$ est caractérisée par son module $|Z|$ et sa phase \emptyset . Il peut être écrit sous la forme:

$$Z(\omega) = Z_{re}(\omega) + jZ_{im}(\omega) \quad \text{avec } j = \sqrt{-1} \quad \text{II.9}$$

Le module vaut:

$$|Z| = \sqrt{Z_{re}^2 + Z_{im}^2} \quad \text{II.10}$$

Et la phase \emptyset :

$$\emptyset = \tan^{-1}(Z_{im}/Z_{re}) \quad \text{II.11}$$

Il existe deux modes de représentation des diagrammes d'impédance électrochimique (Figure II.14) :

- Plan complexe de Nyquist où l'opposé de la partie imaginaire $-Z_{im}(\omega)$ est tracé en fonction de la partie réelle Z_{re} pour différentes fréquences. Chaque point du diagramme correspond à une fréquence donnée du signal d'entrée.
- Plan de Bode : dans ce cas, le module de l'impédance $|Z|$ (représenté en échelle logarithmique) et le déphasage (\emptyset) sont tracés en fonction de la fréquence, elle aussi représentée en échelle logarithmique ($\log(f)$).

La représentation de Nyquist permet de voir les différentes «boucles et droites» du diagramme mais masque les résultats haute fréquence alors que la représentation de Bode offre la vision complète du domaine de fréquence.

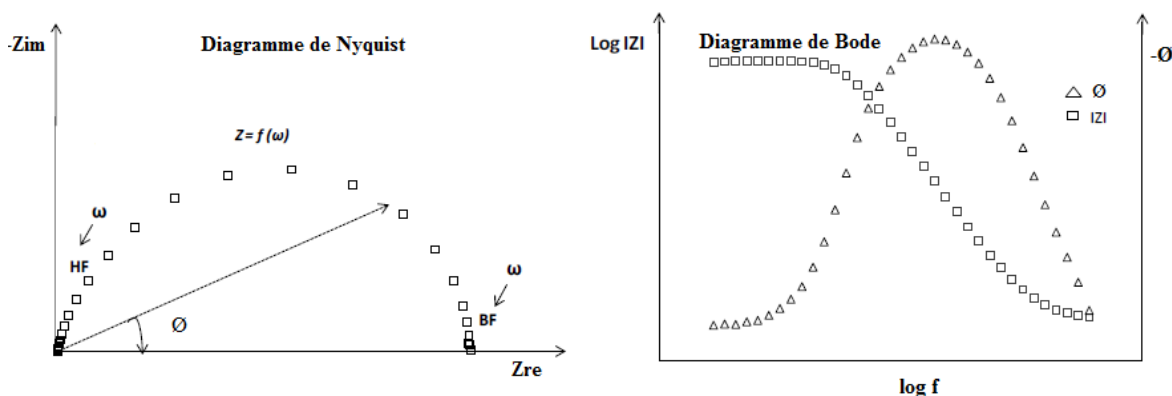


Figure II.14 : Différentes représentations de l'impédance électrochimique.

II.2.6.2.2. Modélisation

L'impédance électrochimique peut être modélisée par l'impédance d'un circuit électrique équivalent composé de divers éléments électriques, qui interprètent les différents processus se déroulant à l'interface électrode/électrolyte. Chacun des composants utilisés, branchés en séries ou en parallèle, représente un phénomène physique particulier. Ces modèles sont ensuite utilisés pour ajuster les diagrammes expérimentaux afin d'extraire les paramètres nécessaires à la compréhension du système étudié.

Dans le cas d'un substrat métallique peint, avec un revêtement ne mettant pas directement le métal au contact avec l'électrolyte, 2 types de circuits électriques équivalents (CEE) sont classiquement proposés selon que le revêtement est suffisamment poreux ou non pour autoriser une activité électrochimique à l'interface.

Dans le premier cas, le revêtement est intact, l'interface (métal+ revêtement) / électrolyte est alors représentée par le model a (figure II.15). Le circuit électrique équivalent est constitué d'une résistance R_s d'électrolyte, en série avec l'impédance du revêtement, composée d'une capacité C_p du revêtement en parallèle avec la résistance du revêtement R_p .

Dans le deuxième cas où le revêtement présente des défauts, l'électrolyte atteint la surface du substrat. Le processus de corrosion se déroule alors sous le revêtement, il se produit alors un échange électrique à l'interface métal-électrolyte.

Dans ce système, le circuit est composé d'une résistance R_s (résistance d'électrolyte) en série avec la capacité du revêtement, elle-même en parallèle avec la résistance du revêtement qui se trouve en série avec l'impédance de l'interface métal électrolyte, composée de la capacité de double couche C_{dl} en parallèle avec la résistance de transfert R_{tc} .

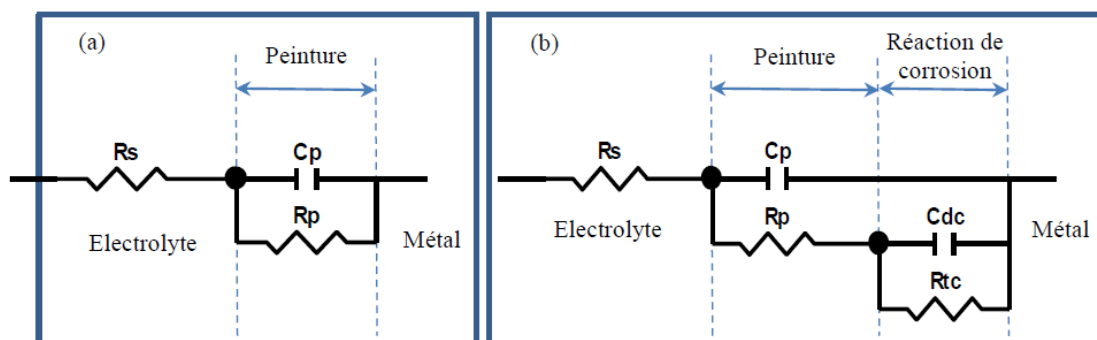


Figure II.15 : Circuits électriques équivalents (CEE) : (a) pour un revêtement intact et (b) pour un revêtement présente des défauts.

II.2.6.3. Dispositif expérimental des essais électrochimiques

Les essais électrochimiques ont été réalisés, à température ambiante et sans agitation dans une solution de NaCl 30%, à l'aide d'un montage à trois électrodes (Figure II.16).

- Électrode de référence Ag /AgCl ($E=0.29V$ vs. ENH),
- Contre électrode en platine.
- Électrode de travail constituée des matériaux étudiés avec une aire de $1,5 \text{ cm}^2$ (en contact avec le milieu agressif).

Le système à trois électrodes est connecté avec un potentiostat- galvanostat de type PGSTAT 302 N piloté par un microordinateur. Les résultats expérimentaux sont enregistrés à l'aide d'un logiciel de mesure spécifique qui pilote des séquences expérimentales et le traitement des données numériques, appelé NOVA 2.1.4.

Les courbes de polarisation ont été tracées à température ambiante, avec une vitesse de balayage de $0,5 \text{ mV/sec}$.

Les mesures d'impédance ont été effectuées en mode potentiostatique, avec imposition automatique du potentiel d'abandon préalablement déterminé, par ajustement sur courant nul. L'amplitude de la perturbation sinusoïdale choisie est fixée à 10 mV.

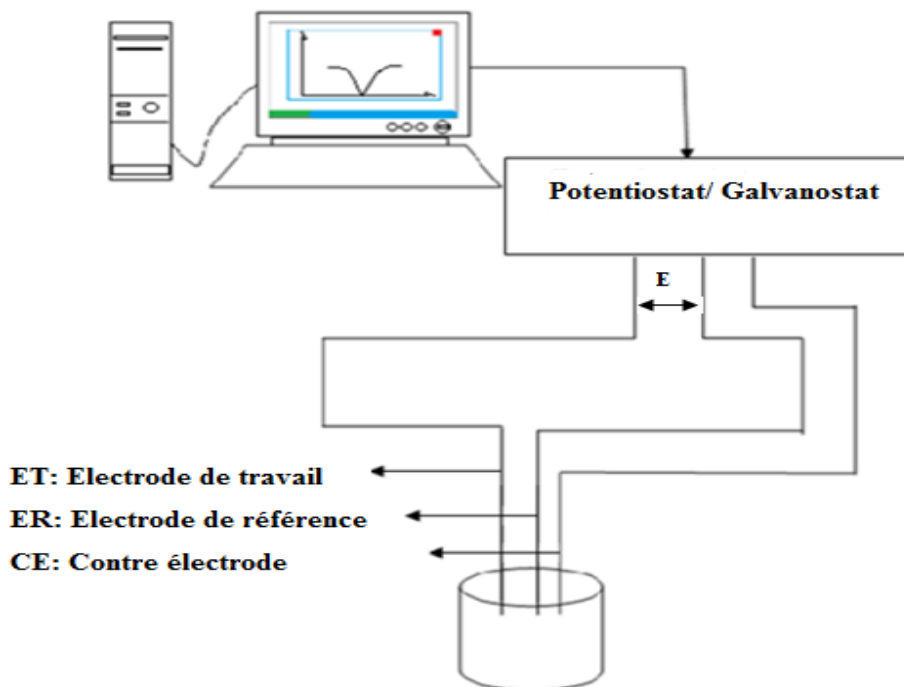


Figure II.16 : Dispositif expérimental des essais électrochimique.



Figure II.17 : Photo du dispositif expérimental électrochimique.

Références bibliographiques

- [1] Weiss, K. D. (1997). Paint and coatings: A mature industry in transition. *Progress in polymer science*, 22(2), 203-245.
- [2] Kups, S., Gruninger, J., & Gruninger, J.C. (2000). Manuel de technologie des peintures et vernis. Eurocol-Editions.
- [3] Kalendová, A., Veselý, D., Stejskal, J., & Trchová, M. (2008). Anticorrosion properties of inorganic pigments surface-modified with a polyaniline phosphate layer. *Progress in Organic Coatings*, 63(2), 209-221.
- [4] Hule, R. A., & Pochan, D. J. (2007). Polymer nanocomposites for biomedical applications. *MRS bulletin*, 32(4), 354-358.
- [5] Yang, C., Fang, Z., & Zhang, P. (1999). UV-Vis spectra of polyaniline doped with camphor sulfonic acid in different organic solvents. *Journal of Central South University of Technology*, 6, 127-129.
- [6] Borah, R., Banerjee, S., & Kumar, A. (2014). Surface functionalization effects on structural, conformational, and optical properties of polyaniline nanofibers. *Synthetic metals*, 197, 225-232.
- [7] Karaođlan, N., & Bindal, C. (2018). Synthesis and optical characterization of benzene sulfonic acid doped polyaniline. *Engineering science and technology, an international journal*, 21(6), 1152-1158.
- [8] Ali Mohsin, M. E., Shrivastava, N. K., Arsad, A., Basar, N., & Hassan, A. (2020). The Effect of pH on the preparation of electrically conductive and physically stable PANI/sago blend film via in situ polymerization. *Frontiers in Materials*, 7, 20.
- [9] Chalmers, J. M. (2006). Infrared spectroscopy in analysis of polymers and rubbers. *Encyclopedia of Analytical Chemistry: Applications, Theory and Instrumentation*.
- [10] Li, J., Tang, X., Li, H., Yan, Y., & Zhang, Q. (2010). Synthesis and thermoelectric properties of hydrochloric acid-doped polyaniline. *Synthetic Metals*, 160(11-12), 1153-1158.
- [11] Gomes, E. C., & Oliveira, M. A. S. (2012). Chemical polymerization of aniline in hydrochloric acid (HCl) and formic acid (HCOOH) media. Differences between the two synthesized polyanilines. *Am. J. Polym. Sci*, 2(2), 5-13.
- [12] Pour-Ali, S., Dehghanian, C., & Kosari, A. (2014). In situ synthesis of polyaniline–camphorsulfonate particles in an epoxy matrix for corrosion protection of mild steel in NaCl solution. *Corrosion Science*, 85, 204-214.
- [13] Yuan, R., Wu, S., Wang, B., Liu, Z., Mu, L., Ji, T., & Zhu, J. (2016). Superamphiphobicity and electroactivity enabled dual physical/chemical protections in novel anticorrosive nanocomposite coatings. *Polymer*, 85, 37-46.
- [14] Heaney, M. B. (2003). Electrical conductivity and resistivity. *Electrical measurement, signal processing, and displays*, 7(1).
- [15] Blythe, A. R. (1984). Electrical resistivity measurements of polymer materials. *Polymer Testing*, 4(2-4), 195-209.

- [16] Aufray, M., Josse, C., Balbo, A., Monticelli, C., Švara Fabjan, E., Škrlep, L., ... & Kete, M. (2019). Practical adhesion measurements of protective coatings on bronze by three-point bending test. *Journal of Coatings Technology and Research*, 16, 1465-1477.
- [17] Łach, M., Róg, G., Ochman, K., Pławecka, K., Bąk, A., & Korniejenko, K. (2022). Assessment of Adhesion of Geopolymer and Varnished Coatings by the Pull-Off Method. *Eng*, 3(1), 42-59.
- [18] ASTM D3359-17. (2017). Standard test methods for rating adhesion by tape test.
- [19] Mehanna, M. (2009). Mécanismes de transfert direct en corrosion microbienne des aciers: Application à *Geobacter sulfurreducens* et à l'hydrogénase de *Clostridium acetobutylicum*. Thèse de doctorat, Université de Toulouse.
- [20] Brioua, S., Belmokre, K., Debout, V., Jacquot, P., Conforto, E., Touzain, S., & Creus, J. (2012). Corrosion behavior in artificial seawater of thermal-sprayed WC-CoCr coatings on mild steel by electrochemical impedance spectroscopy. *Journal of solid state electrochemistry*, 16(2), 633-648.
- [21] Gergely, A., Pászti, Z., Hakkel, O., Drotár, E., Mihály, J., & Kálmán, E. (2012). Corrosion protection of cold-rolled steel with alkyd paint coatings composited with submicron-structure types polypyrrole-modified nano-size alumina and carbon nanotubes. *Materials Science and Engineering: B*, 177(18), 1571-1582.
- [22] Huang, M., & Yang, J. (2014). Salt spray and EIS studies on HDI microcapsule-based self-healing anticorrosive coatings. *Progress in Organic Coatings*, 77(1), 168-175.
- [23] Zhang, Y., Xiao, S., Wen, J., Liu, X., Dou, B., & Yang, L. (2022). Effect of Polyaniline and Graphene Oxide Composite Powders on the Protective Performance of Epoxy Coatings on Magnesium Alloy Surfaces. *Coatings*, 12(12), 1849.
- [24] Mostafaei, A., & Nasirpour, F. (2014). Epoxy/polyaniline-ZnO nanorods hybrid nanocomposite coatings: Synthesis, characterization and corrosion protection performance of conducting paints. *Progress in Organic coatings*, 77(1), 146-159.
- [25] Ebrahimi, G., Rezaei, F., & Neshati, J. (2017). Investigation on corrosion protection mechanism of polyaniline nanoparticles doped with phosphoric acid by scanning Kelvin probe and other electrochemical methods. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 70, 427-436.
- [26] Henriquez Gonzalez, M. (2011). Etude d'un traitement multifonctionnel vert pour la protection contre la corrosion de l'acier au carbone API 5L-X65 en milieu CO₂. Thèse de doctorat, université de Toulouse.

Chapitre III :
Etude de l'efficacité protectrice de
la peinture Epoxamine Blanc

Ce chapitre est consacré à la caractérisation électrochimique de l'efficacité protectrice de la peinture commerciale Epoxamine Blanc contre la corrosion de l'acier A283 C en milieu NaCl 3% (30 g/l). La première partie est consacrée à l'étude du comportement électrochimique de l'acier dans le milieu d'étude. La caractérisation de la peinture utilisée par l'infrarouge et l'étude de sa performance inhibitrice fera l'objet de la deuxième partie.

III.1. Comportement électrochimique de l'acier A283 C dans NaCl 3%

Afin de comprendre le comportement électrochimique de l'acier A 283C dans NaCl 3%, nous avons d'abord suivi le potentiel libre en fonction du temps d'immersion. Puis et pour compléter et valider ces premiers résultats, des mesures de polarisation et les tracés des courbes d'impédance ont été réalisées.

III.1.1. Evolution du potentiel d'abandon en fonction du temps

Nous avons suivi l'évolution du potentiel d'abandon en fonction du temps de l'acier A283 C dans NaCl 3% pendant 1 heure. Cette évolution peut donner une indication sur les modifications à l'interface entre l'électrode de travail et le milieu. Les résultats sont illustrés par la figure (III.1).

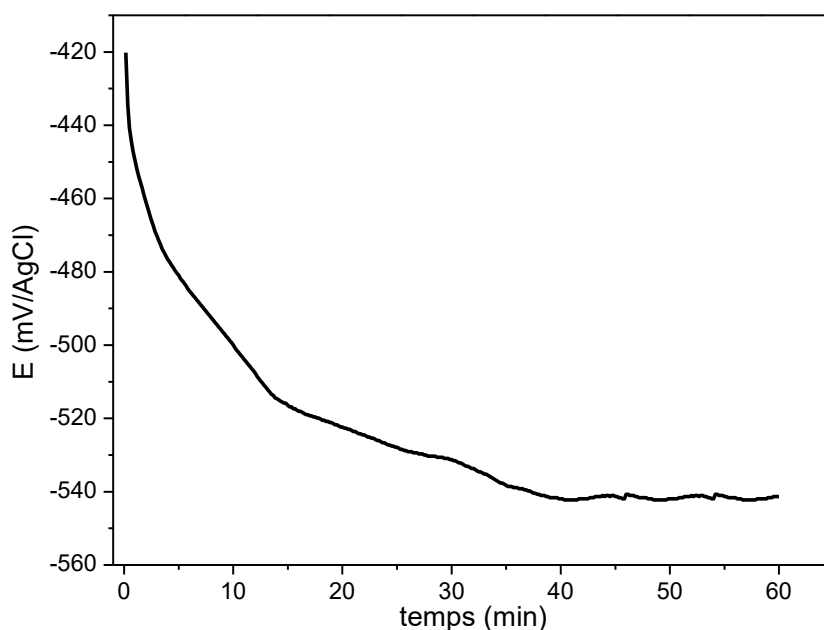


Figure III.1 : Evolution du potentiel d'abandon en fonction du temps de l'acier A 283 C dans NaCl 3%.

Selon les valeurs du potentiel d'abandon en fonction du temps et l'allure de la courbe (figure III.1), nous notons une diminution brusque du potentiel de l'acier immergé dans le NaCl 3%, puis une stabilité relative à - 0,540 V/ AgCl au bout de 40 minutes. Ceci peut être expliqué par une dégradation continue de l'acier, c'est-à-dire l'oxydation du fer sous forme d'ions. Ces derniers réagissent avec le milieu en formant des complexes insolubles ou des oxydes adhérents à la surface métallique, provoquant ainsi la stabilité du potentiel. Les dépôts de produits de corrosion formés peuvent jouer un rôle actif de barrière plus ou moins efficace selon leur nature.

III.1.2. Courbes de polarisation $I=f(E)$

Les courbes de polarisation I-E permettent d'obtenir un grand nombre de renseignements qualitatifs sur le comportement d'un métal plongé dans un milieu donné.

La courbe de polarisation $I=f(E)$ a été tracée après la stabilité du potentiel d'abandon, dans un domaine de balayage compris entre (-1000 et -30 mV/AgCl) avec une vitesse de balayage de 0.5 mV /sec (figure III.2).

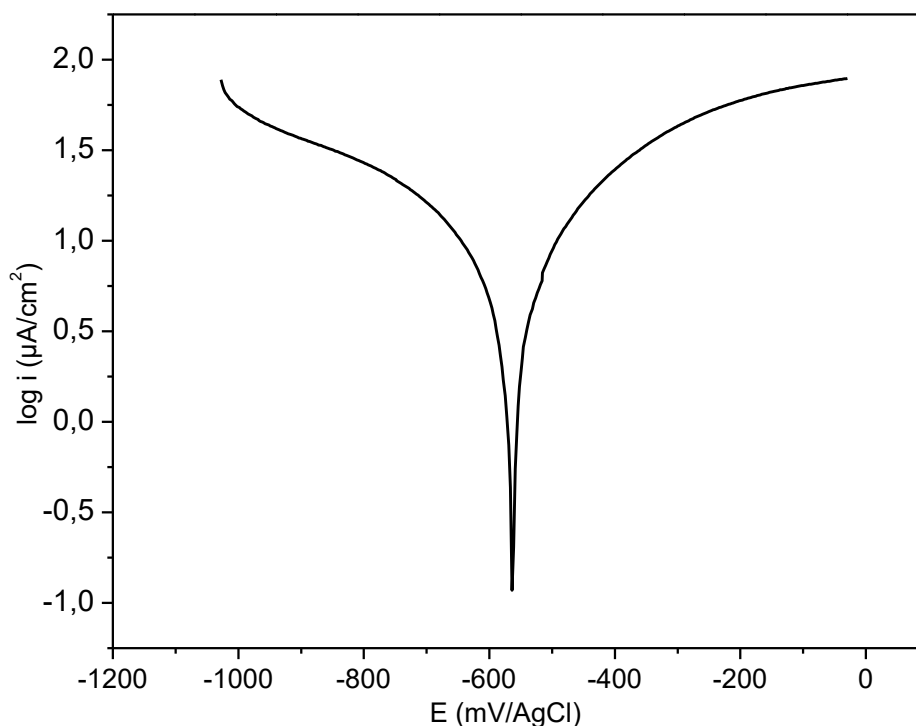
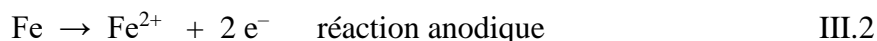


Figure III.2 : Courbe de polarisation $\log i = f(E)$ de l'acier au carbone dans NaCl 3%.

L'allure générale de la courbe obtenue permet de distinguer deux domaines : anodique et cathodique.

En général, les réactions anodique et cathodique dans une solution neutre ou aérée sont caractérisées par l'oxydation de l'acier et par la réduction de l'oxygène dissous dans le milieu.



L'oxygène dissous diffuse vers la surface ou il génère des ions hydroxyde. Ces derniers sont utilisés pour former l'hydroxyde de fer, qui, sous l'effet de l'oxydation, se transforme en oxyde de fer.

Le tableau (III.1) regroupe les valeurs des paramètres électrochimiques déterminés par l'extrapolation des courbes de polarisation précédemment obtenues, en utilisant la méthode des pentes de Tafel.

Tableau III.1: Résultats de l'essai de polarisation sur l'acier A283 C dans le NaCl 3%.

Paramètre	$E_{(i=0)}$ (mV/AgCl)	i_{cor} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	R_p ($\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$)	V_{cor} ($\mu\text{m}/\text{an}$)
Valeur	- 565	7,73	2,36	91,11

La valeur de la R_p est faible ce qui se traduit par une attaque rapide de l'acier. Nous estimons que la concentration des ions Cl^- favorise le phénomène de dissolution du métal.

Tout comme pour les autres polluants dissociés dans l'eau, les chlorures augmentent également la conductivité de l'électrolyte aqueux, accroissant la vitesse des réactions électrochimiques. Ma. et al [1] ont étudié également l'effet des chlorures sur la vitesse de corrosion atmosphérique de l'acier au carbone exposé à un environnement atmosphérique marin. Les résultats obtenus montrent que la concentration des ions

chlorures influent sur le taux de corrosion et sur la morphologie et la composition de la couche d'oxyde formée sur les matériaux ferreux.

Les ions chlorures changent la nature des produits de corrosion [2]. En leur présence, une espèce peu protectrice précipite (l'akaganéite). Cette dernière est également un oxy-hydroxyde de formule $\beta\text{-FeOOH}$ ou $\beta\text{-FeO}(\text{OH}_x, \text{Cl}_{(1-x)})$. Elle se trouve principalement dans des objets exposés à une atmosphère marine [3].

D'après les valeurs de i_{corr} , R_p et V_{corr} sont regroupées dans le tableau (III.1), nous remarquons que l'acier A 283 C présente un mauvais comportement dans le milieu d'étude, et il nécessite une protection.

III.1.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) permet de caractériser plus finement le comportement électrochimique de l'interface métal / électrolyte, de l'électrode d'acier dans la solution de NaCl.

Les mesures d'impédance ont été effectuées en mode potentiostatique, avec imposition automatique du potentiel d'abandon préalablement déterminé, par ajustement sur courant nul. L'amplitude de la perturbation sinusoïdale choisie est fixée à 10 mV et la gamme de fréquences balayées varie de 10^5 Hz à 10^{-2} Hz.

La courbe d'impédance de l'acier étudié dans NaCl 3% est représentée dans la figure III.3: Le graphe est constitué d'une boucle capacitive principale sous forme de demi-cercle qui n'est pas un demi-cercle parfait, cela est attribué à l'hétérogénéité de la surface de l'électrode.

Cette hétérogénéité peut résulter de la rugosité de surface, des impuretés, de l'adsorption de l'inhibiteur et de la formation des couches poreuses... [4]. Ce type de diagramme indique généralement que la réaction de corrosion est contrôlée par un processus de transfert de charges sur une électrode solide de surface hétérogène et irrégulière [5].

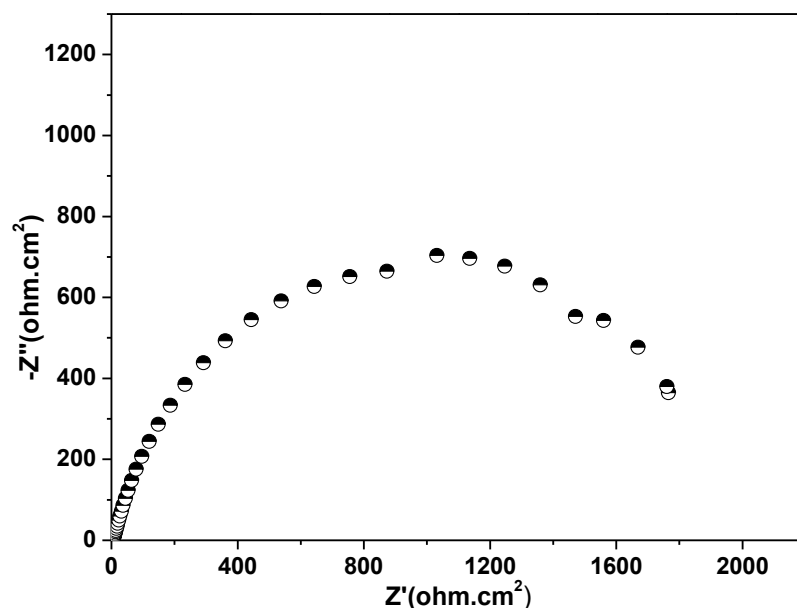


Figure III.3 : Diagrammes de Nyquist de l'acier A 283 C après 1 heure d'immersion dans NaCl 3%.

Le comportement d'une surface de métal nu exposé à un milieu électrolytique a été très largement étudié et modélisé [6,7]. Le Circuit électrique équivalent (CCE) employé pour ce système est constitué par la capacité de la double couche (C_{dl}) en parallèle avec la résistance de polarisation R_{tc} , l'ensemble est en série avec la résistance de l'électrolyte R_s (figure III.4). La capacité de la double couche est remplacé par l'élément à phase constante « notée CPE » en raison de l'hétérogénéité de la surface. La capacité de la double couche C_{dc} a été calculée en utilisant l'équation suivante [8]:

$$C_{dc} = Y_0(\omega''_{max})^{n-1} \quad \text{III.4}$$

Où : ω''_{max} est la fréquence angulaire ($\omega''_m = 2\pi f$) à laquelle Z'' est au maximum. Y_0 et n sont l'amplitude de l'admission de l'élément de la phase constante (CPE) et le facteur de rugosité / hétérogénéité de surface d'électrode, respectivement.

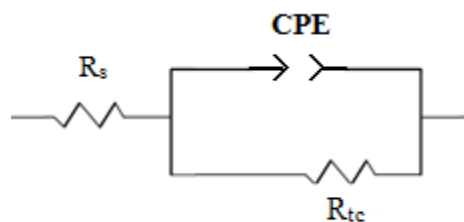


Figure III.4 : Circuit électrique équivalent de l'interface métal/électrolyte.

Les valeurs des différents paramètres obtenus avec un tel modèle sont une résistance d'électrolyte de $5 \Omega \cdot \text{cm}^2$, une résistance d'interface de $1,9 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ et une capacité de $26,06 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ (tableau III.2).

Tableau III.2 : Paramètres de la SIE de l'acier au carbone dans NaCl 3%.

Paramètre	$R_s(\text{Ohm} \cdot \text{cm}^2)$	$R_{tc}(\text{Ohm} \cdot \text{cm}^2)$	C PE ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)
Valeur	5	1900	26,09

III.2. Comportement de l'acier A 283 C revêtu par la peinture Epoxamine Blanc dans NaCl 3%

III.2.1. Caractérisation de la peinture par Infrarouge

Les spectres infrarouge ont été réalisés à l'aide d'un spectrophotomètre à transformée de Fourier et enregistrés en mode transmittance. Le spectre infrarouge du mélange (peinture + durcisseur) est représenté dans la Figure III.5.

Les bandes observées dans l'Infra-Rouge sont dues aux modes de vibrations fondamentales des différents groupes organiques.

D'après la figure (III.5), nous remarquons que [9,10] :

- Les pics à $1240\text{-}1295 \text{ cm}^{-1}$ caractérisent le groupe époxy tandis les vibrations de C-O du groupe époxy se trouvent à 1176 et 1023 cm^{-1} .
- La vibration C-H aliphatique se trouve à $2929\text{-}2860 \text{ cm}^{-1}$, tandis que les bandes à $868, 833 \text{ cm}^{-1}$ correspondent aux vibrations d'élongation des C-H aromatiques.
- L'existence d'une aromaticité (C=C) est vérifiée par la présence des absorptions à $1610\text{-}1511 \text{ cm}^{-1}$
- 1435 cm^{-1} correspond à la vibration dans le plan des liaisons C-H.
- L'analyse IRTF nous permet de confirmer la présence des fonctions caractéristiques de l'agent durcisseur telles que les bandes de vibrations des

amines primaires situées vers 3306 cm^{-1} et de la fonction amide vers 1650 cm^{-1} [11,12].

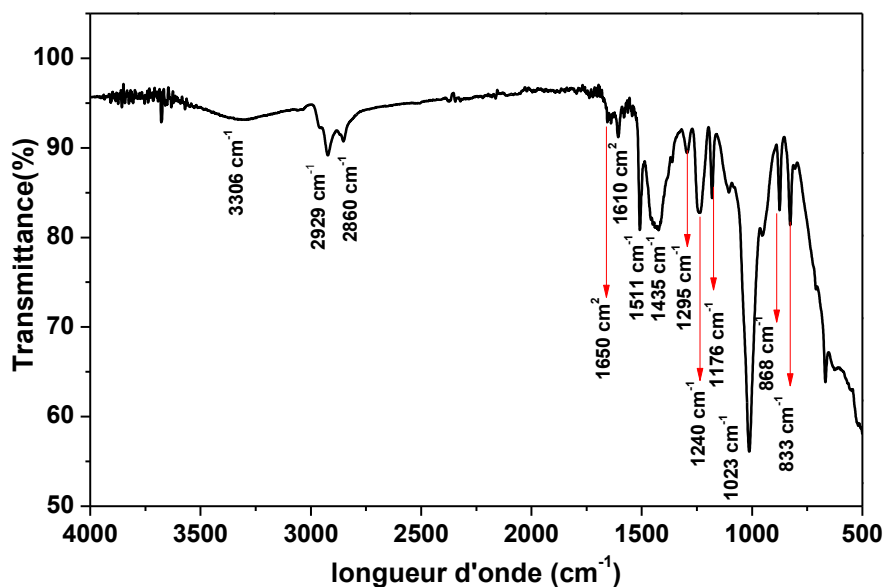


Figure III.5 : Spectre infrarouge de la peinture Epoxamine + polyaminoamide.

III.2.2. Test d'adhérence de film de peinture

En général, une bonne protection contre la corrosion requiert un revêtement très adhérent à la surface du substrat métallique [13,14].

L'essai d'adhérence est effectué par quadrillage suivant les étapes déjà citées dans le mode opératoire. Nous avons utilisé des plaques revêtus par la peinture Epoxamine-polyaminoamide. Les résultats montrent que la peinture présente une bonne adhérence vue que la surface détachée n'a pas dépassé 5% de la surface quadrillée.

III.2.3. Etudes de l'efficacité protectrice du film de peinture par les méthodes électrochimiques

III.2.3.1. Spectroscopie d'impédance électrochimique

La plupart des études actuelles sur les revêtements anticorrosion utilisent la spectroscopie d'impédance électrochimique [15-20]. Dans le but de vérifier l'efficacité inhibitrice de la peinture Epoxamine, au phosphate de zinc, appliquée sur l'acier A 283 C

dans NaCl 3%, nous avons effectué une série d'essais d'impédance électrochimique dont les conditions expérimentales sont les suivantes :

- température ambiante.
- la gamme de fréquences balayées varie de 10^5 Hz à 10^{-1} Hz.
- la perturbation sinusoïdale choisie est fixée à 10 mV

Les courbes d'impédance de l'acier revêtu en fonction du temps d'immersion sont représentées dans la figure (III.6).

Les diagrammes de Nyquist de l'acier revêtu en fonction du temps d'immersion dans NaCl 3% présentent la même allure. L'ensemble des spectres montre une unique constante de temps, correspondant à des revêtements adhérents et intacts. Nous observons une seule boucle capacitive. Le diamètre de cette dernière diminue légèrement avec le temps. En effet, on peut supposer que l'infiltration de l'électrolyte n'a pas traversé la totalité de l'épaisseur du film et n'atteint pas l'acier.

La peinture commerciale (Epoxamine Blanc) présente un bon effet barrière qui limite la diffusion de l'eau et des espèces corrosives.

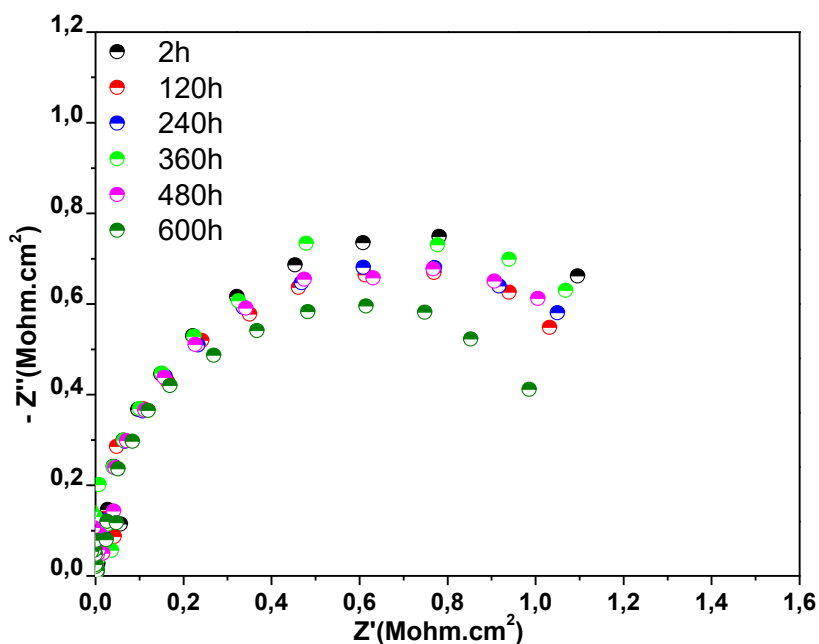


Figure III.6 : Diagrammes de Nyquist du système acier/ peinture Epoxamine en fonction du temps d'immersion dans une solution NaCl 3%.

- **Modélisation des courbes d'impédance**

Pour les systèmes acier/ peinture/ électrolyte présentant une seule boucle capacitive (un revêtement parfait), Le circuit utilisé pour modéliser les courbes d'impédance est constitué par : la résistance de l'électrolyte R_s ($\Omega.cm^2$), la résistance des pores du revêtement R_p ($\Omega.cm^2$) et la capacité diélectrique du revêtement C_p est (F/cm^2).

Les paramètres R_s , R_p et C_p sont déterminés à l'aide de logiciel NOVA 2.1.4. Les résultats sont regroupés dans le tableau III.3.

Tableau III.3 : Paramètres de la SIE de l'acier revêtu par L'Epoxamine blanc.

	OCP(V vs Ag/AgCl)	R_s ($\Omega.cm^2$)	R_p ($M\Omega.cm^2$)	C_p (nF.cm ²)	$IZI_{0.1Hz}$ (k $\Omega.cm^2$)
2h	-0.0025	150.69	1.474	656	1279.89
120h	-0.040	150.34	1.327	680	1168.55
240h	-0.011	150.52	1.38	645.33	1199.62
360h	-0.031	150.67	1.335	692	1240.38
480h	-0.034	150.61	1.332	693.33	1177.16
600h	-0.056	150.75	1.117	700	985.62

L'évolution des propriétés barrières du revêtement en cours d'immersion est directement lié aux valeurs de la résistance des pores R_p et la capacité C_p , obtenues à partir de la modélisation des diagrammes d'impédance [21]. L'évolution de la résistance des pores (R_p) et de la capacité C_p du revêtement en fonction de la durée d'immersion dans la solution NaCl 3 % est représentée à la figure III.7.

La figure (III.7) montre :

- une diminution de R_p avec la durée d'immersion en raison de la pénétration de l'électrolyte à travers les pores du revêtement [22,23]. Cette décroissance de R_p est lente et ses valeurs restent toujours supérieures à 10^6 ohm.cm².
- La capacité de la peinture étudiée était initialement de 656 nF.cm⁻². Après 600 heures d'immersion, elle a diminué à 700 nF.cm⁻².

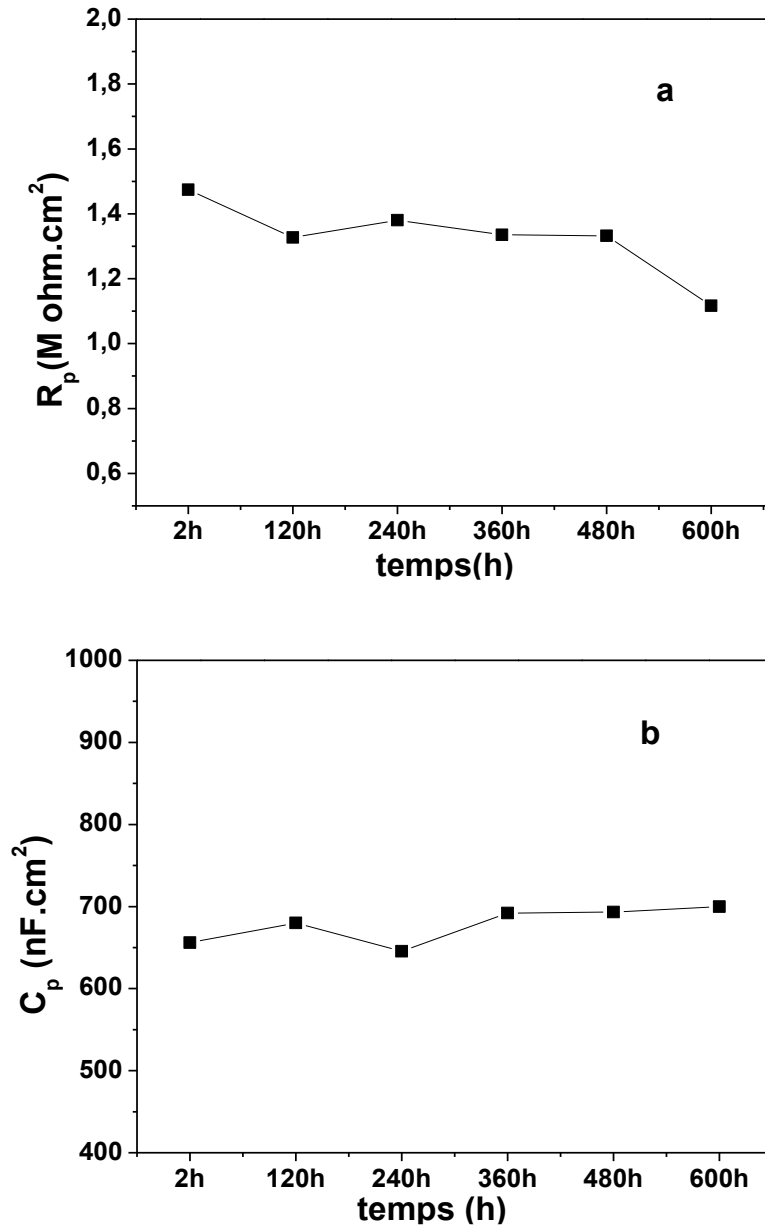


Figure III.7 : Evolution de la résistance des pores R_p (a) et de la capacité du revêtement C_p (b) en fonction du temps d'immersion dans NaCl 3%.

Une augmentation de la capacité au cours du temps est en général associée à l'absorption de l'eau au sein du revêtement organique [24]. Elle est reliée à sa permittivité par la relation suivante [25]:

$$C = \frac{\varepsilon \cdot \varepsilon^\circ \cdot S}{e} \quad \text{III.5}$$

- ε° : permittivité du vide ($8.85 \cdot 10^{-14}$ F/cm) ;
- ε : permittivité relative du revêtement ;

- S : surface exposée ;
- e : épaisseur du revêtement.

Lorsque l'eau pénètre dans le film de peinture, la constante diélectrique de ce dernier augmente conduisant ainsi à l'augmentation de la capacité.

Les valeurs de la capacité et de la résistance évoluent légèrement avec le temps d'immersion. Ce résultat indique un bon comportement de la peinture Epoxamine Blanc en termes d'effet barrière à l'eau et aux ions agressifs.

III.2.3.2. Méthodes stationnaires

Dans le but de compléter les résultats obtenus par la spectroscopie d'impédance électrochimique, des mesures du potentiel à circuit ouvert (potentiel d'abandon) et les tracés des courbes de polarisations ont été réalisées, à température ambiante, dans une cellule à trois électrodes avec une électrode de référence de Ag/AgCl et une électrode de platine comme contre-électrode. Le milieu corrosif est une solution de NaCl 3%.

- ***Mesure du potentiel d'abandon***

Nous avons mesuré le potentiel de l'acier peint, immergé dans une solution de NaCl 3%, pendant une durée de 25 jours (600 h). Les résultats obtenus sont représentés par la figure III.8 et regroupés dans le tableau III.3.

Les valeurs du potentiel à circuit ouvert du système acier/ peinture ont changé lentement dans le sens négatif pour atteindre une valeur de -0,056 V après 25 jours d'exposition. Cette évolution indique l'infiltration lente de l'électrolyte dans le film de peinture [26].

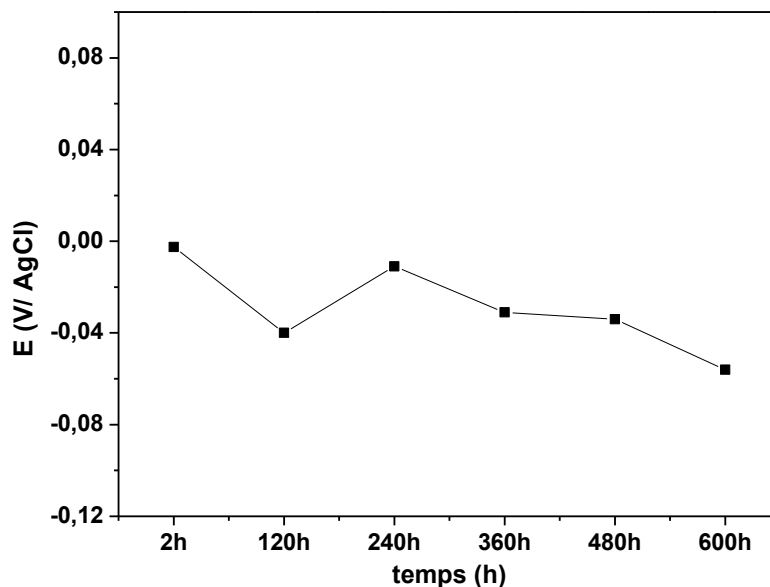


Figure III.8 : Evolution du potentiel de l'acier revêtu en fonction du temps d'immersion dans NaCl 3%.

- *Courbes de polarisation*

Les courbes potentiodynamiques ont été tracées après 25 jours (600 h) d'immersion dans NaCl 3%. À titre comparatif, la courbe de l'acier nu est également représentée. Les résultats sont représentés dans la figure III.9.

Les différents paramètres électrochimiques obtenus à partir des courbes de polarisations sont illustrés dans le tableau suivant :

Tableau III.4 : Paramètres électrochimiques obtenus à partir des courbes de polarisations de l'acier revêtu et l'acier nu dans NaCl 3%

	$E_{(i=0)}$ (mV/AgCl)	i_{cor} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	R_p ($\text{k}\Omega.\text{cm}^2$)	V_{cor} ($\mu\text{m}/\text{an}$)
Acier nu	- 565	7,73	2,36	91,11
Acier revêtu	-188	$5,1 \times 10^{-3}$	7430	$5,92 \times 10^{-2}$

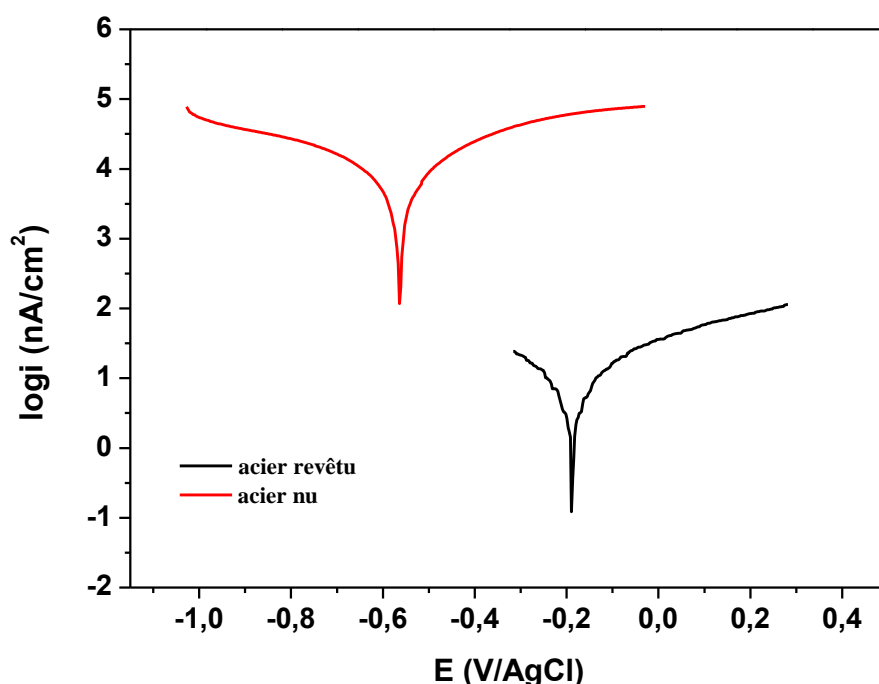


Figure III.9 : Courbes de polarisation de l'acier nu (après 1 heure d'immersion) et l'acier revêtu (après 600 h d'immersion) dans NaCl 3%.

Pour les deux aciers (revêtu et nu), l'allure générale des courbes obtenues est similaire (figure III.9), elle permet de distinguer deux domaines anodique et cathodique. Nous notons un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs plus nobles.

On aperçoit cependant une amélioration considérable vis-à-vis de la corrosion, la densité de courant est fortement réduite. Elle passe de $7,3 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ en absence du revêtement à $5,1 \times 10^{-3} \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ en présence de celui-ci.

La densité du courant de corrosion de l'acier revêtu est supérieure à celle de l'acier nu dans le milieu d'étude, correspondant à des résistances de polarisation inversement proportionnelles.

La peinture n'est pas isolante, mais elle permet de limiter significativement l'accès des espèces ioniques, nécessaires au processus de corrosion à l'interface métallique.

III.2.4. Etudes du mécanisme de protection de la peinture Epoxamine Blanc

La peinture Epoxamine Blanc est une peinture époxydique contenant le phosphate de zinc comme pigment anticorrosion. Dans le but d'étudier le mécanisme de protection par le phosphate de zinc, nous avons créé des défauts microscopiques à l'aide d'une tête d'aiguille (4 défauts / $1,5 \text{ cm}^2$) sur l'acier peint.

L'étude a été réalisée par spectroscopie d'impédance électrochimique avec une gamme de fréquences de 10^5 Hz à 10^{-1} Hz . La perturbation sinusoïdale choisie est fixée à 10 mV .

La figure III.10 montre l'évolution des spectres, en représentation de Nyquist, en fonction du temps d'immersion dans la solution de NaCl 3 % de l'acier revêtu avec défauts microscopiques.

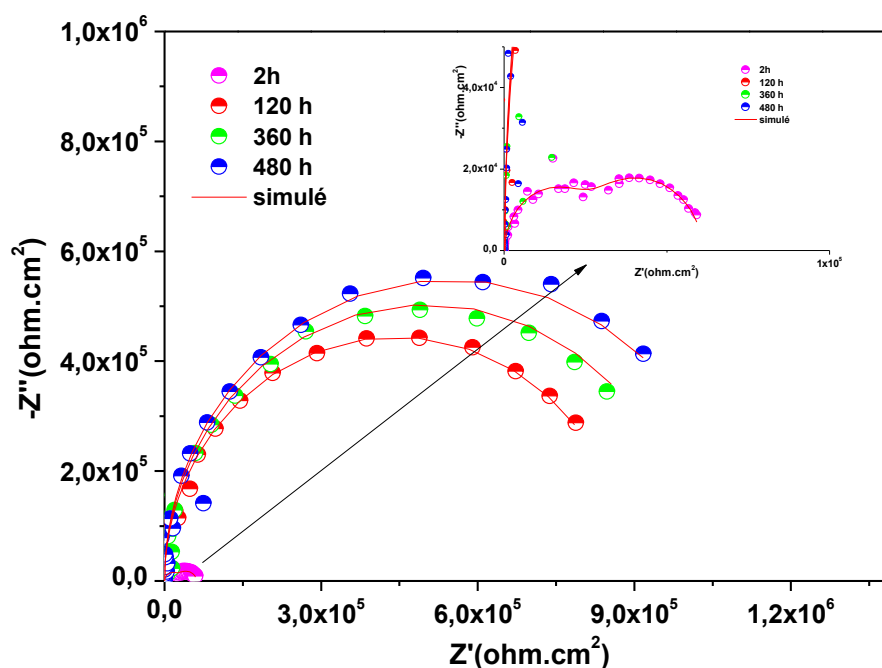


Figure III.10 : Diagrammes de Nyquist, en fonction du temps d'immersion dans la solution NaCl 3.5%, de l'acier revêtu avec défauts microscopiques.

Dans les deux premières heures d'immersion, le système acier/ peinture comporte deux boucles capacitives. L'électrolyte est donc atteint la surface métallique. L'apparition de la seconde boucle est attribuée à la formation des premiers points de la rouille sur l'acier. Après 120 h d'immersion une seule boucle capacitive est visible sur les

diagrammes SIE. Ceci peut être interpréter par le colmatage des pores du revêtement par les oxydes ou des complexes formés.

D'après les courbes de Nyquist nous notons :

Le comportement électrochimique du système Acier/revêtement avec défauts microscopiques montre que :

- Les diagrammes d'impédance peuvent être assimilés à Un double circuit RC dans les premières heures d'immersion, constitué de la résistance de l'électrolyte R_s , la résistance des pores du revêtement R_p , capacité du revêtement C_p , la capacité de la double couche C_{dc} et la résistance de la double couche R_{dl} (figure III.11 a).
- Pour des durées plus longues d'immersion, les diagrammes d'impédance peuvent être assimilés à un simple circuit RC (figure III.11 b).

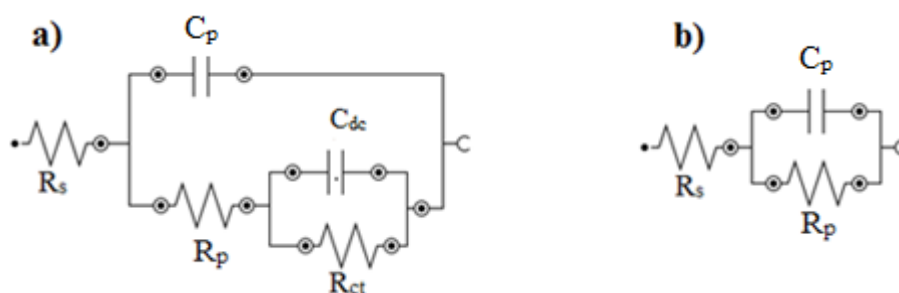


Figure III.11 : Circuit équivalent pour les mesures d'impédance: (a) circuit double RC, et (b) circuit RC.

Les paramètres des courbes d'impédance sont regroupés dans le tableau III.5.

Tableau III.5 : Paramètres des courbes d'impédance de l'acier revêtu en présence des défauts microscopiques.

	OCP(V vs Ag/AgCl)	R_s ($\Omega.cm^2$)	R_p ($k\Omega.cm^2$)	C_p ($\mu F.cm^2$)	R_{ct} ($\Omega.cm^2$)	C_{dl} $\mu F.cm^{-2}$	$ Z _{0.1Hz}$ ($k\Omega.cm^2$)
2h	-0.169	149,16	33,15	7,93	25,95	0,71	58,74
120h	-0.126	149,86	888	649,33	-	-	835,41
360h	-0.087	150	1006,5	662,66	-	-	915
480h	-0.044	150,16	1096,5	642,66	-	-	1006,3

- **Evolution du potentiel d'abandon (E)**

L'évolution du potentiel à circuit ouvert de l'acier peint en présence des défauts est illustrée dans la figure III.12. Un anoblissement du potentiel de corrosion est observé en raison de la formation d'une couche de passivation au niveau des pores du revêtement.

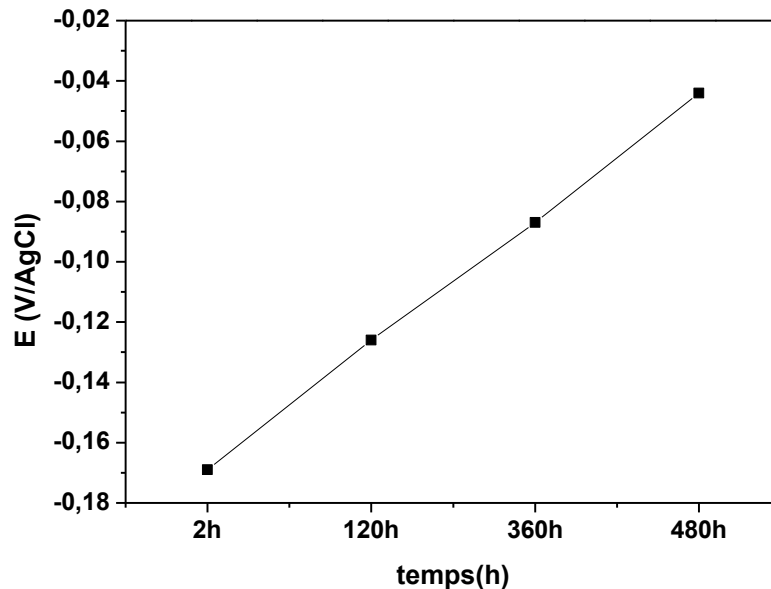


Figure III.12: Evolution du potentiel en fonction du temps d'immersion dans NaCl 3% de l'acier revêtu avec défauts microscopiques.

- **Evolution de la résistance des pores (R_p)**

L'évolution de la résistance des pores du film de peinture avec défauts est représentée dans les figures III.13.

D'après la figure, nous notons que :

La valeur de R_p était très faible après 2h d'immersion. Elle est associée à la pénétration d'électrolyte (eau et ions) qui atteint la surface de l'acier. Après 120h d'immersion, la résistance du revêtement augmente et atteint une valeur de 888 $k\Omega.cm^2$. Un léger accroissement a été observé dans la valeur de la R_p jusqu'à 1096,5 $k\Omega.cm^2$, après 480h. Les produits de la corrosion formés bloquent les pores artificiels de la peinture, provoquant ainsi une augmentation de la résistance.

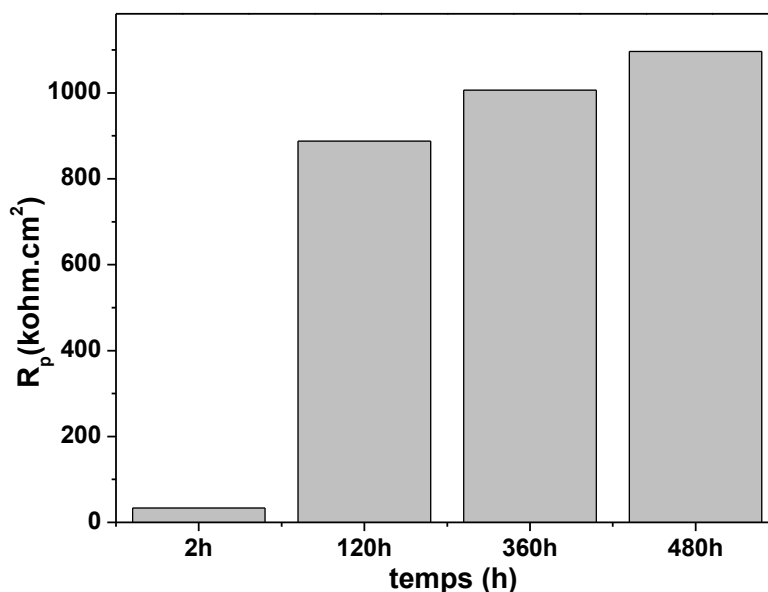


Figure III.13 : Evolution de la résistance des pores du revêtement, présentant des défauts microscopiques, en fonction du temps d'immersion

- **Evolution de la capacité du revêtement C_p**

Grâce à l'analyse de la capacité du revêtement organique, il est possible d'évaluer l'absorption d'eau au sein du revêtement organique immergé en milieu humide [27].

La figure III.14 illustre l'évolution de la capacité des revêtements (C_p) au cours de l'immersion dans la solution NaCl 3%.

La courbe d'évolution de la capacité du film, en présence de défauts microscopiques, présente une allure Fickienne. La valeur de la capacité du film augmente de 7,93 à 649,33 $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ puis se stabilisent entre une durée d'immersion entre 120 et 480h.

Une augmentation de la capacité au cours du temps traduisant l'absorption d'eau par le revêtement, pour atteindre une valeur constante de capacité associée à la saturation du film en eau.

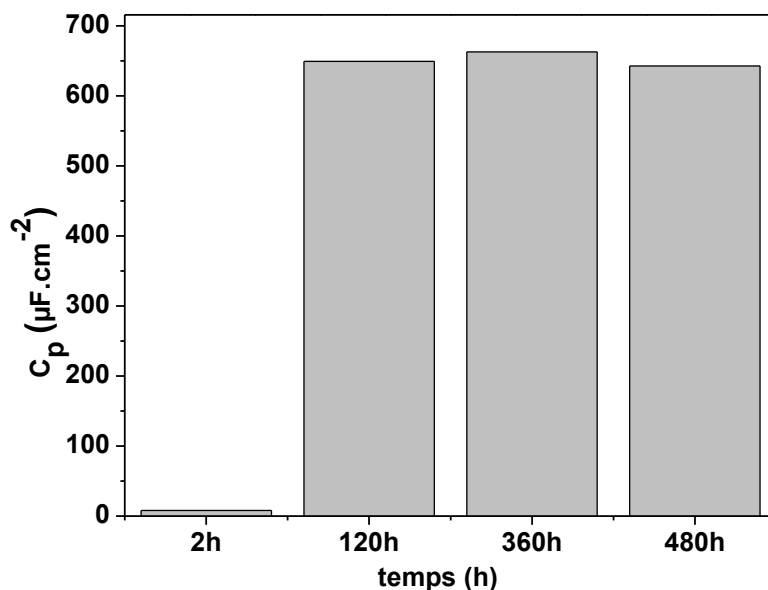


Figure III.14 : Evolution de la capacité du revêtement, présentant des défauts microscopiques, en fonction du temps d'immersion.

Avec un modèle de diffusion fickien de l'eau au sein du revêtement organique, il est possible de définir une cinétique caractérisée par trois phases (figure III.15) [28] :

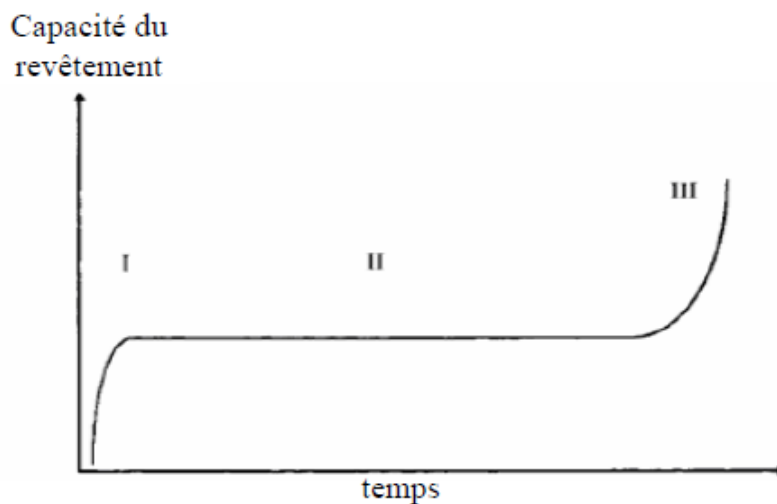


Figure III.15 : Evolution fickienne de la capacité d'un revêtement en fonction du temps d'immersion dans une solution aqueuse [28].

Initialement, on note une diffusion de l'eau dans le revêtement (phase I). Cette phase est l'étape la plus étudiée du mécanisme d'absorption d'eau. Elle permet le calcul du coefficient de diffusion. Ensuite, on observe une saturation de la matrice polymère marquée par une valeur de la capacité qui reste constante (phase II). Enfin, une

augmentation de l'eau adsorbée (phase III) est due à une accumulation d'eau plus importante dans le revêtement. Dans notre cas, l'évolution de la capacité du revêtement ne montre pas la troisième phase.

La capacité est reliée à la constante diélectrique selon la formule III.4. Plus la quantité d'eau absorbée est importante, plus la valeur de C_p augmente.

- **Evolution de la valeur du module d'impédance à basse fréquence ($|Z|_{0.1\text{Hz}}$)**

La valeur du module d'impédance à basse fréquence ($|Z|_{0.1\text{Hz}}$) est un paramètre utile pour caractériser les propriétés de protection d'un revêtement [29-31].

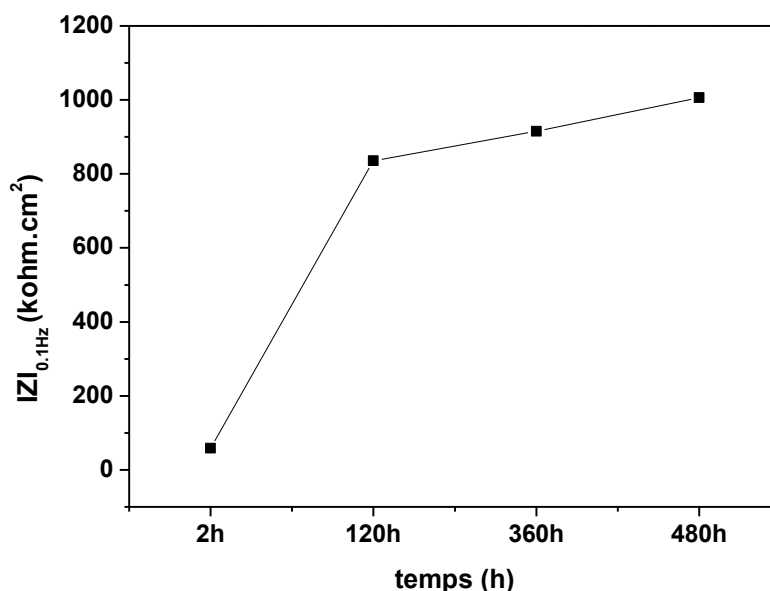


Figure III.16 : Evolution du module d'impédance à basse fréquence ($|Z|_{0.1\text{Hz}}$) en fonction du temps d'immersion dans NaCl 3%.

D'après la figure III.16, le module ($|Z|_{0.1\text{Hz}}$) était $58,74 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ aux premières heures d'immersion. Mais il a augmenté avec le temps d'immersion jusqu'à atteindre une valeur de $1006,3 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ après 480h.

Nous notons l'augmentation continue du module d'impédance en fonction du temps d'immersion. Ceci est traduit par l'augmentation de l'effet barrière du film de peinture.

- **Mécanisme de protection**

Compte tenu des résultats obtenus, nous pouvons conclure que la peinture commerciale Epoxamine Blanc au phosphate de zinc peut protéger l'acier par deux mécanismes:

- **Effet barrière** : cet effet est lié à des caractéristiques intrinsèques de la peinture, l'épaisseur, ainsi que la présence des charges lamellaires qui diminuent l'infiltration de l'électrolyte dans le film polymère.
- **Protection active (passivation)** : la présence du phosphate de zinc comme pigment anticorrosion augmente l'efficacité de la peinture. Le mécanisme prépondérant pour expliquer l'efficacité de phosphate de zinc à protéger un métal est basé sur une protection anodique. Plusieurs études [32-34] ont mis en évidence la formation d'une couche de passivation à l'interface revêtement/métal en leur présence. En présence d'un défaut dans le film de peinture, le phosphate de zinc protège l'acier par formation d'une couche passivante. Cette dernière est constituée de γ -Fe₂O₃, α -FeOOH, γ -FeOOH, FePO₄ et Zn₃(PO₄)₂.

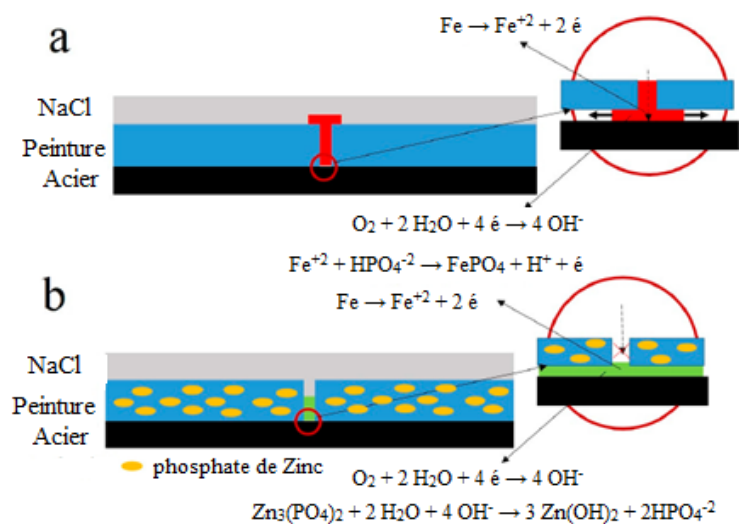


Figure III.17 : Mécanisme de protection d'une peinture en absence (a) et en présence (b) de phosphates de zinc [35].

Références bibliographiques

- [1] Ma, Y., Li, Y., & Wang, F. (2009). Corrosion of low carbon steel in atmospheric environments of different chloride content. *Corrosion science*, 51(5), 997-1006.
- [2] Rémazeilles, C., & Refait, P. (2007). On the formation of β -FeOOH (akaganéite) in chloride-containing environments. *Corrosion Science*, 49(2), 844-857.
- [3] Misawa, T., Asami, K., Hashimoto, K., & Shimodaira, S. (1974). The mechanism of atmospheric rusting and the protective amorphous rust on low alloy steel. *Corrosion Science*, 14(4), 279-289.
- [4] Kerner, Z., & Pajkossy, T. (1998). Impedance of rough capacitive electrodes: the role of surface disorder. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 448(1), 139-142.
- [5] Touhami, F., Aouniti, A., Abed, Y., Hammouti, B., Kertit, S., Ramdani, A., & Elkacemi, K. (2000). Corrosion inhibition of armco iron in 1 M HCl media by new bipyrazolic derivatives. *Corrosion science*, 42(6), 929-940.
- [6] Revilla, R. I., Wouters, B., Andreatta, F., Lanzutti, A., Fedrizzi, L., & De Graeve, I. (2020). EIS comparative study and critical Equivalent Electrical Circuit (EEC) analysis of the native oxide layer of additive manufactured and wrought 316L stainless steel. *Corrosion Science*, 167, 108480.
- [7] Ashassi-Sorkhabi, H., & Seifzadeh, D. (2008). Analysis of raw and trend removed EN data in time domain to evaluate corrosion inhibition effects of New Fuchsin dye on steel corrosion and comparison of results with EIS. *Journal of applied electrochemistry*, 38, 1545-1552.
- [8] Hsu, C. H., & Mansfeld, F. (2001). Concerning the conversion of the constant phase element parameter Y_0 into a capacitance. *Corrosion*, 57(09).
- [9] Julian, J.M., Aderson, D.J., Brandau, A.H., McGinn, J.R., & Millon, A.M. (1991). An infrared spectroscopy atlas for the coatings industry. 4th Edition, Federation of Societies for Coatings Technology.
- [10] Weast, R.C. (1974-1975). *Handbook of Chemistry and Physics*. 55th edition, CRC PRESS.
- [11] Basyuk, V. A., & Chuiko, A. A. (1990). Infrared spectra of amide products formed during chemisorption of α -amino acid vapors on the surface of γ -aminopropyl-aerosil. *Journal of Applied Spectroscopy*, 52(6), 616-619.
- [12] Kiemle, D. J., Silverstein, R. M., & Webster, F. X. (2016). *Identification spectrométrique de composés organiques-3ème édition*. De Boeck Supérieur.
- [13] Aufray, M., Josse, C., Balbo, A., Monticelli, C., Švara Fabjan, E., Škrlep, L., ... & Kete, M. (2019). Practical adhesion measurements of protective coatings on bronze by three-point bending test. *Journal of Coatings Technology and Research*, 16, 1465-1477.
- [14] Łach, M., Róg, G., Ochman, K., Pławecka, K., Bąk, A., & Korniejenko, K. (2022). Assessment of Adhesion of Geopolymer and Varnished Coatings by the Pull-Off Method. *Eng*, 3(1), 42-59.
- [15] Belmokre, K., Azzouz, N., Kermiche, F., Wery, M., & Pagetti, J. (1998). Corrosion study of carbon steel protected by a primer, by electrochemical impedance

- spectroscopy (EIS) in 3% NaCl medium and in a soil simulating solution. *Materials and Corrosion*, 49(2), 108-113.
- [16] Belmokre, K., Azzouz, N., Kermiche, F., Wery, M., & Pagetti, J. (1998). Corrosion Study of Carbon Steel Used by Sonatrach International Society, Protected by a Primer by Electrochemical Impedance Spectroscopy in a Deaerated Simulated Soil. In *Materials science forum* (Vol. 289, pp. 359-371). Trans Tech Publications Ltd.
- [17] Hammouda, N., Boudinar, Y., Touiker, M., & Belmokre, K. (2006). Study of the behavior of an organic coating applied on the storage reservoirs of oil in a medium of 3% NaCl solution and in marine environment. *Materials and Corrosion*, 57(4), 338-344.
- [18] Hammouda, N., Chadli, H., Guillemot, G., & Belmokre, K. (2011). The corrosion protection behaviour of zinc rich epoxy paint in 3% NaCl solution. *Advances in Chemical Engineering and Science*, 1(02), 51.
- [19] Hammouda, N., & Belmokre, K. (2015). Study of the behavior of an organic coating applied on algerian oil tanker in seawater. *International Journal of Materials and Metallurgical Engineering*, 9(1), 219-224.
- [20] Malika, R., Belmokre, K., & Houiene, Z. (2023). Effect of Chloride-Doped Polyaniline Content on the Adhesion, Barrier Property and Corrosion Behaviour of Zinc Phosphate Epoxy Primer in 3 wt% NaCl Solution. *Analytical and Bioanalytical Electrochemistry*, 15(3), 214-228.
- [21] Liu, X., Xiong, J., Lv, Y., & Zuo, Y. (2009). Study on corrosion electrochemical behavior of several different coating systems by EIS. *Progress in Organic Coatings*, 64(4), 497-503.
- [22] Fastrup, B., & Saarnak, A. (1988). AC impedance of painted and scribed steel panels under atmospheric exposure. *Progress in organic coatings*, 16(3), 277-290.
- [23] Mansfeld, F. (1995). Use of electrochemical impedance spectroscopy for the study of corrosion protection by polymer coatings. *Journal of applied electrochemistry*, 25(3), 187-202.
- [24] González, S., Gil, M. A., Hernández, J. O., Fox, V., & Souto, R. M. (2001). Resistance to corrosion of galvanized steel covered with an epoxy-polyamide primer coating. *Progress in Organic Coatings*, 41(1-3), 167-170.
- [25] Fredj, N. (2008). *Vieillissements de peintures marines anticorrosion sous contraintes physico-chimiques couplées et/ou cycliques*, thèse de Doctorat, La Rochelle.
- [26] Hao, Y., Sani, L. A., Ge, T., & Fang, Q. (2017). Phytic acid doped polyaniline containing epoxy coatings for corrosion protection of Q235 carbon steel. *Applied Surface Science*, 419, 826-837.
- [27] Amirudin, A., & Thieny, D. (1995). Application of electrochemical impedance spectroscopy to study the degradation of polymer-coated metals. *Progress in organic coatings*, 26(1), 1-28.
- [28] Deflorian, F., Fedrizzi, L., Rossi, S., & Bonora, P. L. (1999). Organic coating capacitance measurement by EIS: ideal and actual trends. *Electrochimica Acta*, 44(24), 4243-4249.
- [29] Sakhri, A., Perrin, F. X., Aragon, E., Lamouric, S., & Benaboura, A. (2010). Chlorinated rubber paints for corrosion prevention of mild steel: A comparison

- between zinc phosphate and polyaniline pigments. *Corrosion Science*, 52(3), 901-909.
- [30] Li, J., Ecco, L., Ahniyaz, A., & Pan, J. (2019). Probing electrochemical mechanism of polyaniline and CeO₂ nanoparticles in alkyd coating with in-situ electrochemical-AFM and IRAS. *Progress in organic coatings*, 132, 399-408.
- [31] Chen, Y., Wang, X. H., Li, J., Lu, J. L., & Wang, F. S. (2007). Polyaniline for corrosion prevention of mild steel coupled with copper. *Electrochimica acta*, 52(17), 5392-5399.
- [32] Shao, Y., Jia, C., Meng, G., Zhang, T., & Wang, F. (2009). The role of a zinc phosphate pigment in the corrosion of scratched epoxy-coated steel. *Corrosion Science*, 51(2), 371-379.
- [33] Hao, Y., Liu, F., Han, E. H., Anjum, S., & Xu, G. (2013). The mechanism of inhibition by zinc phosphate in an epoxy coating. *Corrosion Science*, 69, 77-86.
- [34] Kozłowski, W., & Flis, J. (1991). An ellipsometric study of the effect of phosphate anions in borate solution on anodic films grown on iron. *Corrosion science*, 32(8), 861-875.
- [35] Wan, H., Song, D., Li, X., Zhang, D., Gao, J., & Du, C. (2017). Effect of zinc phosphate on the corrosion behavior of waterborne acrylic coating/metal interface. *Materials*, 10(6), 654.

Chapitre IV
Etude de l'efficacité protectrice
de l'Epoxamine modifiée par
Pani-Cl

L'objectif principal de ce chapitre est d'évaluer l'efficacité protectrice de la polyaniline, préparée par voie chimique, contre la corrosion de l'acier au carbone (A 283 C) en milieu NaCl 3%. Dans la première partie, des caractérisations de polyaniline (UV-Visible, Infrarouge et la conductivité électrique) ont été réalisées.

Dans la deuxième partie, l'évaluation de l'efficacité protectrice de la peinture Epoxamine blanc modifiée par la polyaniline a été réalisée par les méthodes électrochimiques.

IV. 1. Caractérisation de Pani-Cl

La polyaniline a été synthétisée par voie oxydative de l'aniline dans un milieu acide (1 M, HCl) par le persulfate d'ammonium. La poudre vert foncé obtenue a été rincée plusieurs fois avec de l'eau distillée et l'acétone jusqu'à ce que le filtrat devienne incolore, et séchée à 60 °C sous vide pendant 24 heures. La figure IV.1 représente une image par microscope optique de la polyaniline déposée sur une lame de verre et la poudre de polyaniline dispersée dans l'eau distillée (b).

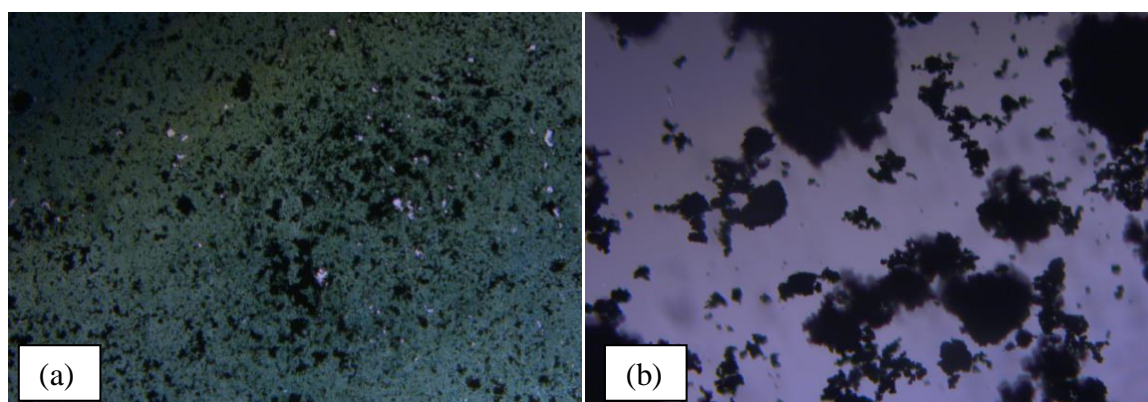


Figure IV.1: Image par microscope optique de la polyaniline déposée sur la lame de verre (a) et la poudre de polyaniline dispersée dans l'eau distillée (b).

IV.1.1. Spectroscopie UV- Visible

Le film de Pani-Cl déposé sur la lame de verre a été également caractérisé par spectrométrie UV-visible (Figure IV.2). Les trois pics d'absorption à 355, 435, et 775 nm, caractéristiques de la forme émeraude sel de la PANI, peuvent être observés dans le spectre d'absorption UV-visible du film de Pani-Cl.

La bande entre 300-490 nm est une combinaison des transitions $\pi\text{-}\pi^*$ du segment benzénique (~ 355 nm) et de la bande polaron (~ 435 nm). Une large bande d'absorption à 775 nm est attribuée aux bandes polaron de la Pani dopée dans sa forme émeraude sel [1-3].

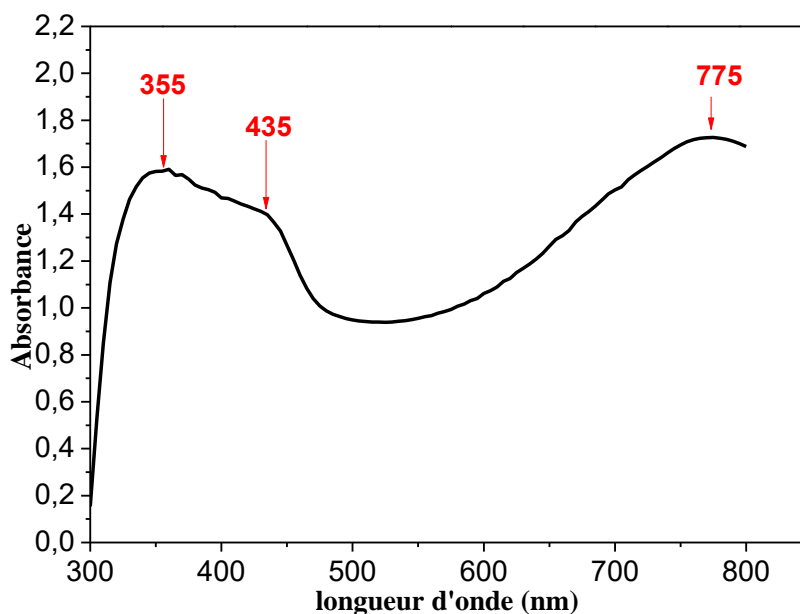


Figure IV.2: Spectre UV-Vis de la polyaniline sel (Pani-Cl).

IV.1.2. Spectroscopie Infrarouge

Le spectre IR de la Pani-Cl (Figure IV.3) présente les bandes caractéristiques de la forme de polyaniline dopée identifiées dans la littérature [4-8]. Nous remarquons 6 pics caractéristiques :

Les bandes à 1570 et 1476 cm^{-1} sont associés respectivement aux cycles quinoides et benzenoides. La bande à 1116 cm^{-1} correspond aux vibrations de déformation dans le plan des C-H aromatiques. Alors que la bande à 790 cm^{-1} est attribuée à la déformation hors du plan des C-H aromatiques.

Les bandes à 1279 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations d'élongation C-N de l'amine secondaire et 1235 cm^{-1} associée à l'élongation C-N⁺ de la structure polaron de l'état dopé [9].

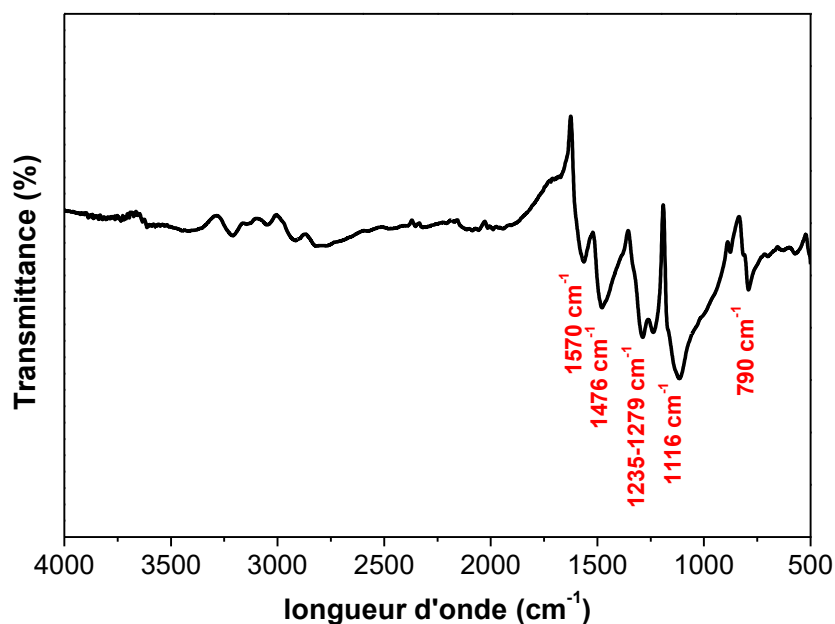


Figure IV.3 : Spectre Infrarouge de Pani-Cl.

IV.1.3. Mesure de la conductivité

La conductivité électrique de polyaniline préparée a été mesurée selon la méthode à quatre pointes. Le résultat enregistré est : 0,48 S/cm. Cette valeur est nettement supérieure à celles des polymères courants, qui est de 10^{-9} S.cm⁻¹, et inférieure à celle des métaux ($>10^4$ S.cm⁻¹) [10]. La valeur de la conductivité de Pani-Cl est comparable aux valeurs de conductivité de celles rapportées dans la littérature [8].

IV.2. Etude de l'efficacité protectrice de l'Epoxamine Blanc modifiée par la polyaniline

La polyaniline dopée par HCl (Pani-Cl) est incorporée sous forme de poudre comme pigment dans la formulation de la peinture Epoxamine. Différents pourcentages en poids de Pani-Cl ont été ajoutés à la formulation de la peinture commerciale (0.1, 0.2, 0.3 et 0.4 % en poids). Les nouvelles formulations sont notés ZP-Pani0.1, ZP-Pani0.2, ZP-Pani0.3 et ZP-Pani0.4 respectivement. La peinture Epoxamine au phosphate de zinc (ZP) a été utilisée comme référence.

L'étude de l'efficacité de ces revêtements a été réalisée en utilisant la spectroscopie d'impédance électrochimique, l'évolution du potentiel d'abandon, les courbes de polarisation et le test d'adhérence.

IV.2.1. Test d'adhérence

L'adhésion interfaciale entre un revêtement et une surface métallique est un paramètre important influençant l'efficacité anticorrosion des peintures. Elle dépend de la composition chimique de la peinture (nature de la résine, teneur en pigments et charges...), la rugosité de surface de l'acier et l'absence des impuretés [11,12].

L'essai d'adhérence est effectué par quadrillage suivant les étapes déjà citées dans le mode opératoire. Les essais sont effectués avant l'immersion dans NaCl 3%. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau IV.1.

Les résultats montrent que la peinture commerciale (ZP), et les peintures incorporées par 0.1 et 0.2 % de polyaniline présentent une bonne adhérence vue que la surface détachée n'a pas dépassé 5% de la surface quadrillée. Les revêtements contenant 0.3 et 0.4 % de polyaniline présentent une force d'adhésion plus faible.

Tableau IV.1 : Classification du test d'adhérence des peintures étudiées selon la norme ASTM D3359.

	Pourcentage de la surface détachée	Classification
ZP	> 5%	4B
ZP-Pani0.1	> 5%	4B
ZP-Pani0.2	> 5%	4B
ZP-Pani0.3	5–15%	3B
ZP-Pani0.4	5–15%	3B

IV.2.2. Etude par les méthodes stationnaires

IV.2.2.1. Evolution du potentiel d'abandon

La détermination du potentiel est indispensable avant chaque mesure électrochimique. Son évolution dans le temps, fournit une indication sur les changements qui se produisent à la surface de l'électrode.

Dans le cas des aciers peint, le potentiel dépend de la porosité du film et les réactions qui se produisent à travers les pores.

La variation du potentiel de corrosion libre en fonction du temps a été mesurée pour l'acier revêtu par les différentes peintures étudiées. La figure IV.4 illustre les résultats obtenus.

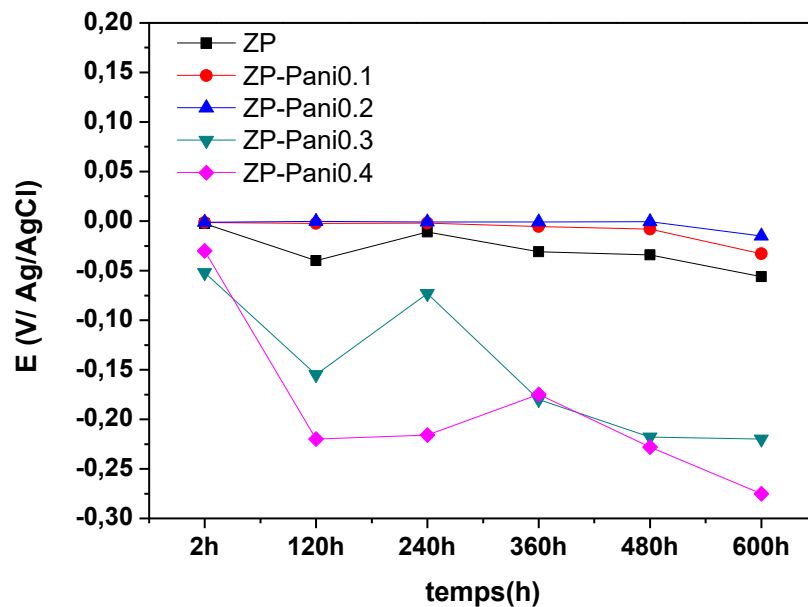


Figure IV.4 : Evolution du potentiel d'abandon de l'acier peint en fonction du temps d'immersion dans NaCl 3%.

D'après la figure IV.4, nous notons :

- Un changement léger des valeurs du potentiel à circuit ouvert de l'acier revêtu par l'epoxamine (système ZP/acier) dans le sens négatif pour atteindre une valeur de -0,056 V après 600 h d'exposition.
- L'acier revêtu par les peintures ZP-Pani0.1 and ZP-Pani0.2 présente un potentiel relativement stable. Ce qui indique une propriété barrière améliorée par l'addition de polyaniline.
- Le potentiel de corrosion de l'acier revêtu par ZP-Pani0.3 et ZP-Pani0.4 est plus négatif que celui de la peinture commerciale (ZP). Les valeurs du potentiel de ces revêtements diminuent progressivement avec le temps d'immersion, indiquant la pénétration de l'électrolyte dans le film [13].

IV.2.2.2. Courbes de polarisation

Les courbes de polarisation de l'acier revêtu ont été tracées après 600 heures d'immersion dans une solution de NaCl 3 %. La figure IV.5 représente les courbes de polarisation de la peinture Epoxamine et ceux incorporées par Pani-Cl.

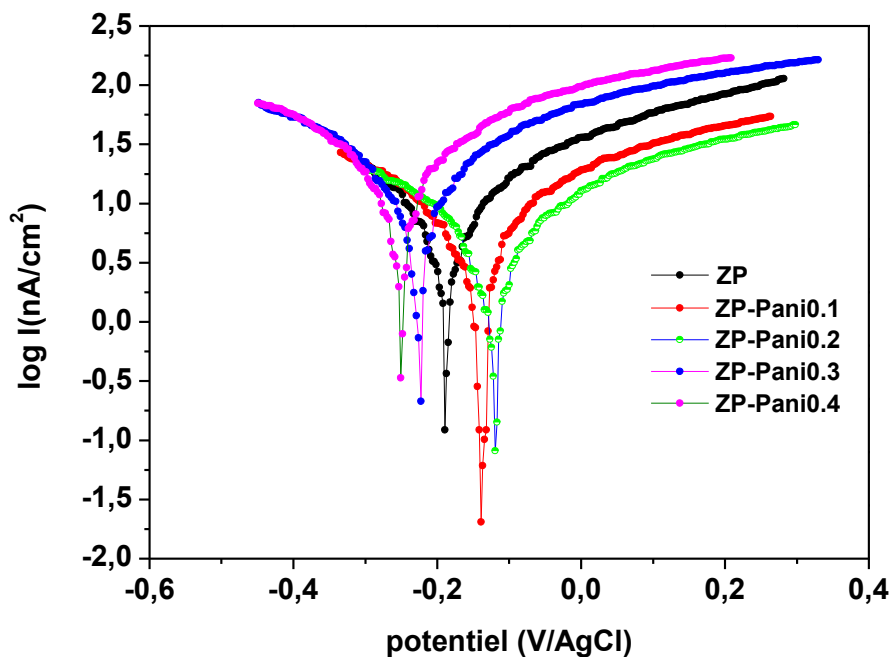


Figure IV.5 : Courbes de polarisation mesurées après 600 h d'immersion dans une solution de NaCl 3% des différentes peintures étudiées.

Nous constatons que l'incorporation de faibles quantités de Pani-Cl dans la formulation de la peinture Epoxamine permet d'améliorer leur efficacité. Nous remarquons un déplacement des courbes de polarisation de l'acier, revêtu par l'Epoxamine contenant 0.1 et 0.2 % de polyaniline, vers la région des potentiels positive : -142 et -124 mV/ AgCl respectivement.

Pour les peintures contenant 0.3 et 0.4, un décalage des courbes vers des vers la région anodique est observé. Les potentiels de corrosion sont décalés, pour ces échantillons, à -227 mV et -248 mV / AgCl.

Le déplacement positif du potentiel de corrosion traduit le pouvoir protecteur du revêtement.

Le tableau IV.2 regroupe les valeurs des paramètres électrochimiques déterminés en utilisant la méthode des pentes de Tafel.

Tableau IV.2 : Paramètres électrochimiques de l'acier revêtu dans NaCl 3%.

	E_{corr} (mV/AgCl)	i_{corr} (nA/cm ²)	R_p (kΩ.cm ²)	V_{corr} (10 ⁻² μm/an)
Acier nu	- 565	7730	2,36	9111
ZP	-188	5,1	7430	5,92
ZP-Pani0.1	-142	3,5	7600	4,07
ZP-Pani0.2	-124	2,9	8100	3,43
ZP-Pani0.3	-227	8,14	3670	9,46
ZP-Pani0.4	- 248	12,5	3330	14,53

D'après les résultats enregistrés dans le tableau IV.2, nous notons une amélioration sensible vis-à-vis de la corrosion des aciers revêtus par les peintures contenant 0.1 et 0.2 de Pani-Cl, la densité de courant est réduite, correspondant à des résistances de polarisation inversement proportionnelles. Ceci peut être expliqué par la diminution de porosité de la peinture par l'ajout de polyaniline [13]. Nous constatons que la teneur optimale en Pani-Cl est de 0.2% en masse.

Les peintures contenant 0.3 et 0.4 de Pani-Cl présentent un mauvais comportement, par rapport à celui de la peinture Epoxamine. Une augmentation du courant de corrosion est observée. Par conséquent le taux de corrosion augmente.

IV.2.3. Etude par spectroscopie d'impédance électrochimique

Afin de confirmer les résultats tirés à partir des courbes de polarisation, les diagrammes de la spectroscopie d'impédance électrochimique au potentiel de circuit ouvert de l'acier revêtu ont été tracés après 2 heures d'immersion dans NaCl 3%. L'évolution de ces courbes dans le temps a été aussi étudiée.

L'amplitude de la perturbation sinusoïdale choisie est fixée à 10 mV et la gamme de fréquences balayées varie de 10⁵ Hz à 10⁻¹ Hz.

IV.2.3.1. Courbes d'impédance après 2 heures d'immersion

La figure IV.6 illustre les courbes d'impédance des différents systèmes (acier/peinture) étudiés en représentation Nyquist (a) et Bode (b).

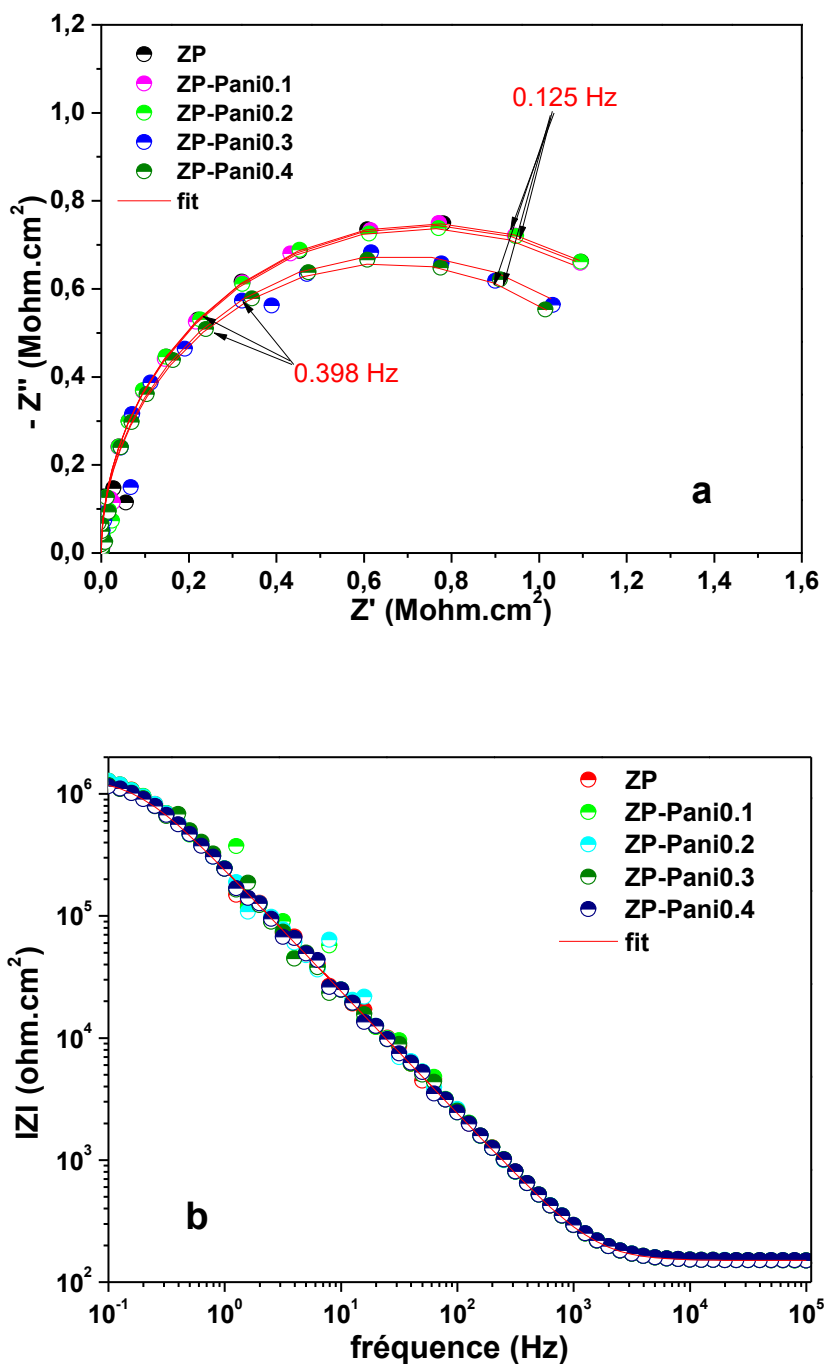


Figure IV.6 : Diagrammes de Nyquist (a) et de Bode (b) des différents systèmes étudiés après 2h d'immersion dans NaCl 3%.

Il ressort clairement de cette figure que chaque spectre de Nyquist se présente sous forme d'une boucle capacitive unique confirmant l'effet barrière des revêtements étudiés. La présence d'une seule constante de temps indique que l'électrolyte n'atteint pas la surface métallique à travers les pores de la peinture.

En représentation Bode, nous notons un module d'impédance à basse fréquence ($|Z|_{0.1\text{Hz}}$) de l'ordre de $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ pour toutes les peintures étudiées traduisant le bon effet barrière [14].

IV.2.3.2. Evolution des diagrammes d'impédances en fonction du temps d'immersion

L'évolution des spectres d'impédances (en représentation Nyquist) de la peinture Epoxamine Blanc avec différent teneur en polyaniline est représentée par la figure IV.7.

Les diagrammes d'impédance de l'acier revêtu par la peinture Epoxamine montrent une seule boucle capacitive caractéristique du revêtement. Le diamètre de cette boucle diminue légèrement avec le temps.

Les spectres des revêtements contenant 0,1, 0,2 et 0,3 % en Pani-Cl présentent des allures similaires à celles du revêtement de référence, indiquant un bon effet barrière. Cependant le diamètre des boucles pour la peinture contenant 0.3% diminue de manière significative avec le temps.

Pour la peinture contenant 0.4 % : durant 48h le système acier/ZP-Pani-0.4 ne comporte qu'une seule boucle capacitive caractéristique des propriétés du revêtement. Après 600 h d'immersion, une seconde boucle associée à l'interface métal-revêtement est visible sur le diagramme. L'apparition de cette seconde boucle correspond à la pénétration de l'eau et la formation des premiers points de la rouille à la surface métallique [15].

La superposition des courbes de Nyquist et de Bode de la peinture Epoxamine, sans est avec différents pourcentages en masse de Pani-Cl, après 600 h d'immersion (figure IV.8) montre une amélioration des propriétés barrières des revêtements contenant 0.1 et 0.2 %. Par contre l'augmentation de la teneur en Pani-Cl (0.3 et 0.4%) conduit à la diminution du module à basse fréquence ($|Z|_{0.1\text{Hz}}$) et ceci peut être expliqué par la diminution de l'efficacité protectrice.

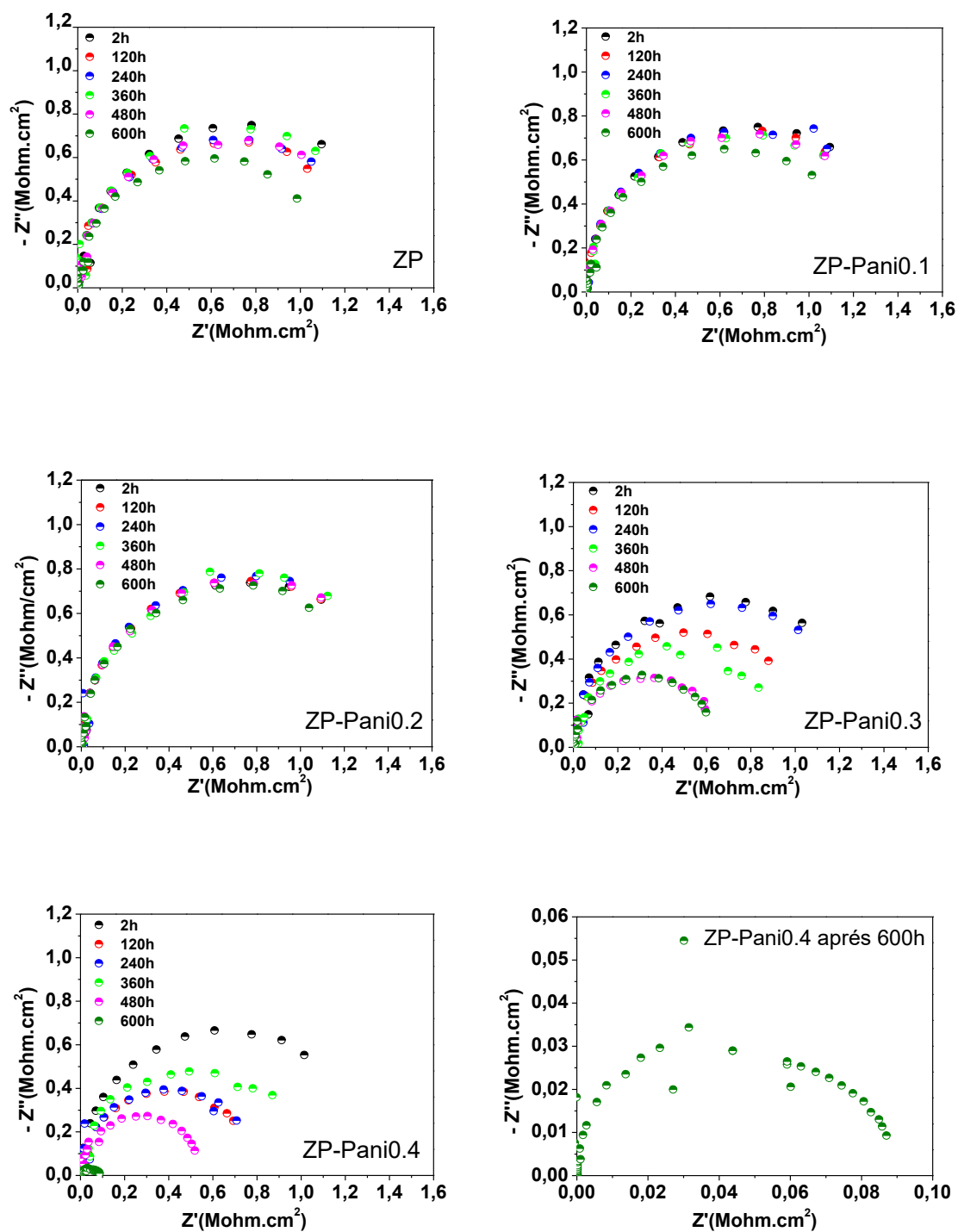


Figure IV.7 : Evolution des spectres d'impédance des différentes peintures étudiées en fonction du temps d'immersion dans NaCl 3%.

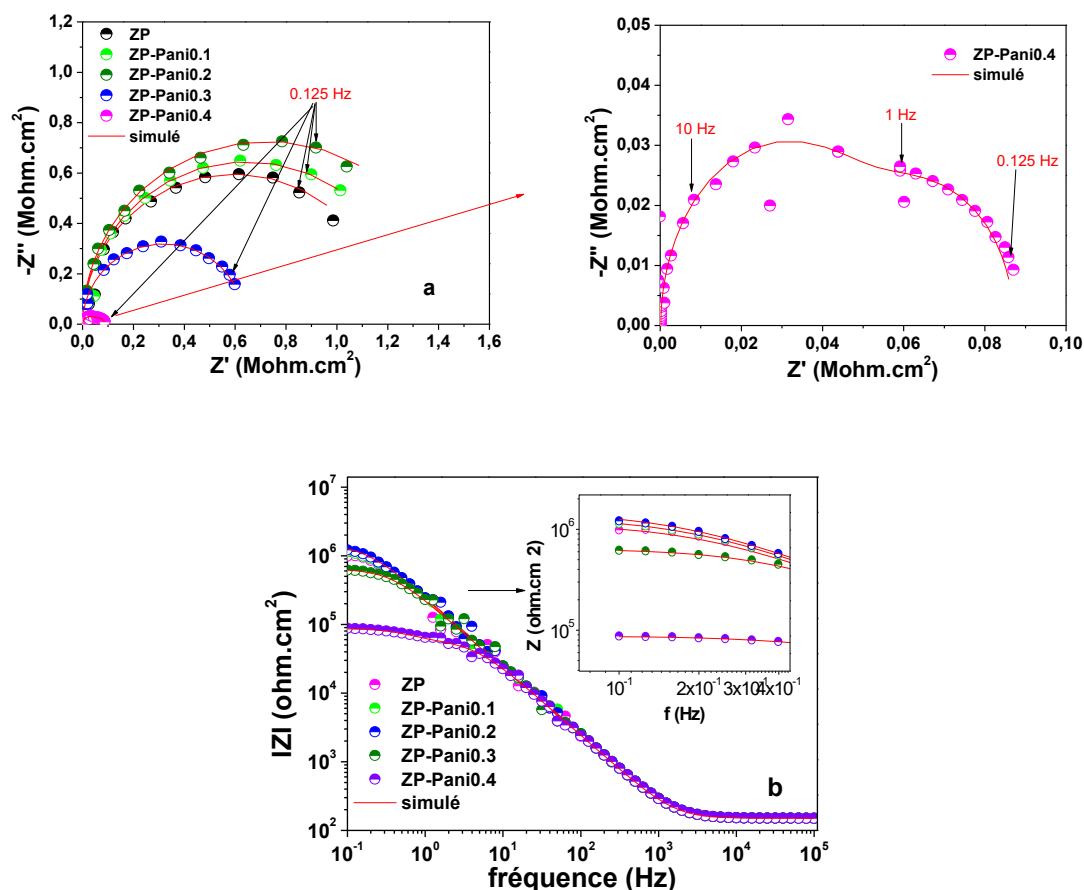


Figure IV.8 : Superposition des spectres d'impédance (Nyquist (a) et Bode (b)) des différentes peintures étudiées après 600h d'immersion dans NaCl 3%.

IV.2.3.3. Modélisation des diagrammes d'impédance de l'acier revêtu

L'objectif de cette partie repose sur l'analyse de l'ensemble des diagrammes d'impédance de l'acier revêtu présentés précédemment pour proposer un circuit électrique équivalent qui permet de simuler les deux interfaces électrolyte/revêtement/électrode.

A l'exception le diagramme de la peinture contenant 0.4 % de Pani-Cl obtenus après 600h d'immersion, tous les diagrammes d'impédance de l'acier revêtu présentent la même allure. Dans ce cas, le circuit équivalent théorique représenté sur la figure IV.9 (a) est utilisé pour analyser les spectres d'impédance.

Pour le spectre de la peinture contenant 0.4 % de Pani-Cl obtenus après 600h d'immersion, le circuit équivalent utilisé est celui représenté dans la figure IV.9 (b). Dans ces circuits, R_s est la résistance de solution, R_p est la résistance des pores du revêtement, C_p est la capacité du revêtement (peinture), R_{tc} est la résistance de transfert de charge et C_{dc}

est la capacité de la double couche. Le tableau IV.3 regroupe les différents paramètres obtenus par modélisation des diagrammes d'impédance.

Tableau IV.3 : Paramètres des courbes de spectroscopie d'impédance électrochimique des différentes peintures étudiées.

	E (V/ AgCl)	R _s (Ω.cm ²)	R _p (MΩ.cm ²)	C _p (nF.cm ⁻²)	R _{tc} (Ω.cm ²)	C _{dc} (μF.cm ⁻²)	Z _{0.1Hz} (kΩ.cm ²)
ZP							
2h	-0.0025	150.69	1.474	656	-	-	1279.89
120h	-0.040	150.34	1.327	680	-	-	1168.55
240h	-0.011	150.52	1.38	645.33	-	-	1199.62
360h	-0.031	150.67	1.335	692	-	-	1240.38
480h	-0.034	150.61	1.332	693.33	-	-	1177.16
600h	-0.056	150.75	1.117	700	-	-	985.62
Z-Pani0.1							
2h	-0.0015	150.6	1.497	652.67	-	-	1277.40
120h	-0.0023	150.34	1.479	654.67	-	-	1247.16
240h	-0.002	150.54	1.515	626.67	-	-	1261.59
360h	-0.0055	150.43	1.416	673.33	-	-	1232.60
480h	-0.008	150.34	1.425	673	-	-	1237.02
600h	-0.033	150.52	1.29	695.33	-	-	1144.8
Z-Pani0.2							
2h	-0.0012	150.64	1.49	654	-	-	1279.54
120h	-0.0003	150.57	1.5	628.67	-	-	1278.1
240h	-0.0008	150.61	1.575	616.67	-	-	1275.06
360h	-0.00075	150.49	1.545	620	-	-	1312.72
480h	-0.00071	150.58	1.5	626.67	-	-	1284.17
600h	-0.015	150.39	1.452	664.67	-	-	1212.86
Z-Pani0.3							
2h	-0.052	150.33	1.315	675.33	-	-	1175.43
120h	-0.155	150.49	1.068	702.33	-	-	963
240h	-0.073	150.52	1.29	694.33	-	-	1144.8
360h	-0.18	150.45	0.864	710	-	-	877.96
480h	-0.218	150,58	0.67	715.33	-	-	618.68
600h	-0.220	150.57	0.639	720	-	-	618.9
Z-Pani0.4							
2h	-0.030	150.66	1.351	661.33	-	-	1155.47
120h	-0.220	150.52	0.759	714.33	-	-	736.39
240h	-0.216	150.46	0.771	712.67	-	-	751.26
360h	-0.175	150.3	0.984	707	-	-	945.08
480h	-0.228	150	0.55	728.67	-	-	530.61
600h	-0.275	150.21	0.052	732	0.034	8.93 x 10 ³	87.53

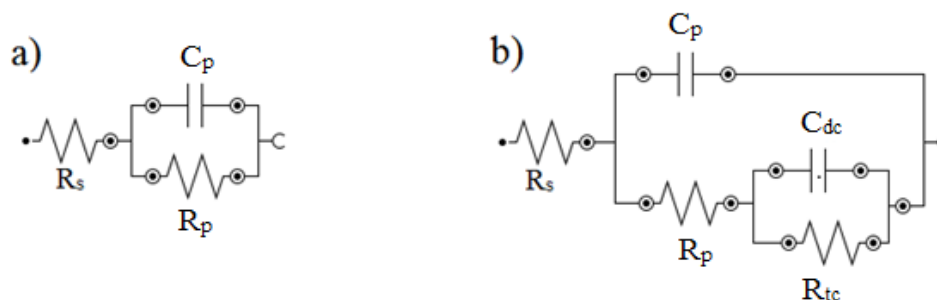


Figure IV.9 : Circuits électriques équivalents utilisés pour la modélisation des courbes d'impédance.

- **Evolution de la résistance des pores R_p**

La résistance des pores du revêtement reflète généralement la capacité barrière d'un revêtement. C'est un paramètre très important dans l'évaluation de la résistance à la corrosion d'un revêtement [16].

Les valeurs de la R_p , des peintures contenant 0.1 et 0.2 % de Pani-Cl, montrent que les propriétés protectrices contre la corrosion sont améliorées par rapport à la peinture Epoxamine. D'après la figure IV.10, nous notons une diminution importante de la résistance des pores R_p des peintures contenant 0.3 et 0.4 % de Pani-Cl dans le temps d'immersion, ceci est traduit par la pénétration de l'électrolyte dans le film. Par contre, la résistance des autres peintures reste sensiblement constante aux alentours de $10^6 \Omega.cm^2$. Il est intéressant de remarquer que la peinture ZP-Pani0.2 présente une grande résistance de polarisation à $t=600h$, $R_p = 1.45 M\Omega.cm^2$.

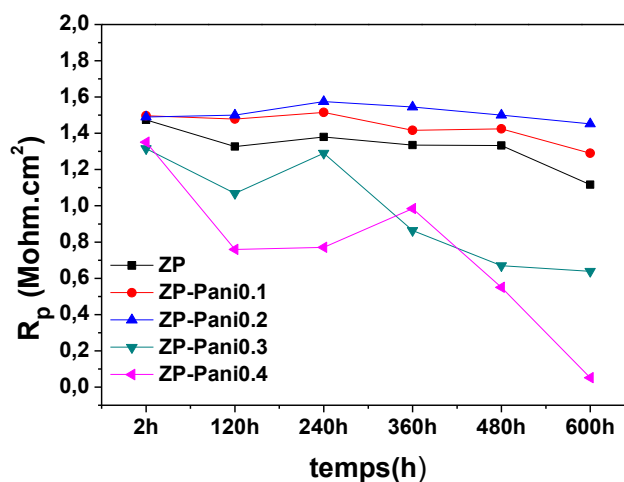


Figure IV.10 : Evolution de la résistance des pores des peintures étudiées en fonction du temps d'immersion dans NaCl 3%.

- **Evolution de la capacité des peintures**

La figure IV.11 montre la variation de la capacité des peintures étudiées en fonction du temps d'immersion. Nous notons une capacité instable avec légère augmentation pour tous les échantillons. En fait, la diffusion de l'eau à travers les films polymériques augmente leur capacité diélectrique. Pendant toute la durée d'immersion, les valeurs C_c des revêtements contenant 0.1 et 0.2 % de Pani-Cl sont inférieures à celles du revêtement référence (Epoxamine), en raison de la faible pénétration de l'eau à travers le film de peinture. La peinture avec 0.2 % de polyaniline présente meilleur résistance anticorrosion.

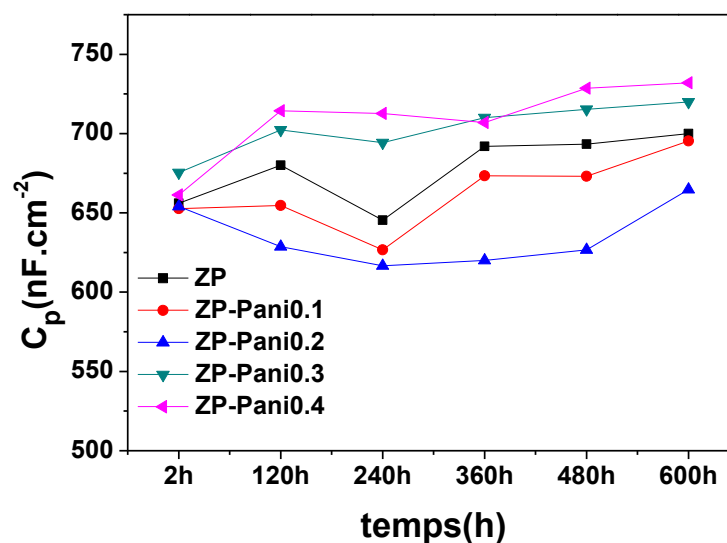


Figure IV.11 : Evolution de la capacité des peintures étudiées en fonction du temps d'immersion dans NaCl 3%.

- **Evolution de la valeur du module d'impédance à basse fréquence**

L'effet barrière d'un revêtement est suivi à travers les variations du module d'impédance à basse fréquence au cours du temps d'immersion [17]. La variation de $|Z|_{0.1\text{Hz}}$ des différentes peintures étudiées en fonction du temps d'immersion est représentée dans la figure (IV.12).

Les résultats obtenus montrent qu'au début d'immersion, tous les revêtements présentent des valeurs convergentes de $|Z|_{0.1\text{Hz}}$ de l'ordre de $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$.

Les impédances subissent des variations au cours d'immersion, pour atteindre vers la fin les valeurs : $0.98 \text{ M } \Omega \cdot \text{cm}^2$ pour l'Epoxamine, et 1.14, 1.21, 0.61 et $0.087 \text{ M } \Omega \cdot \text{cm}^2$ pour l'Epoxamine contenant 0.1, 0.2, 0.3 et 0.4 de Pani-Cl respectivement.

La peinture ZP-Pani0.4 présente la plus faible impédance, par contre la peinture contenant 0.2 % montre l'impédance la plus importante.

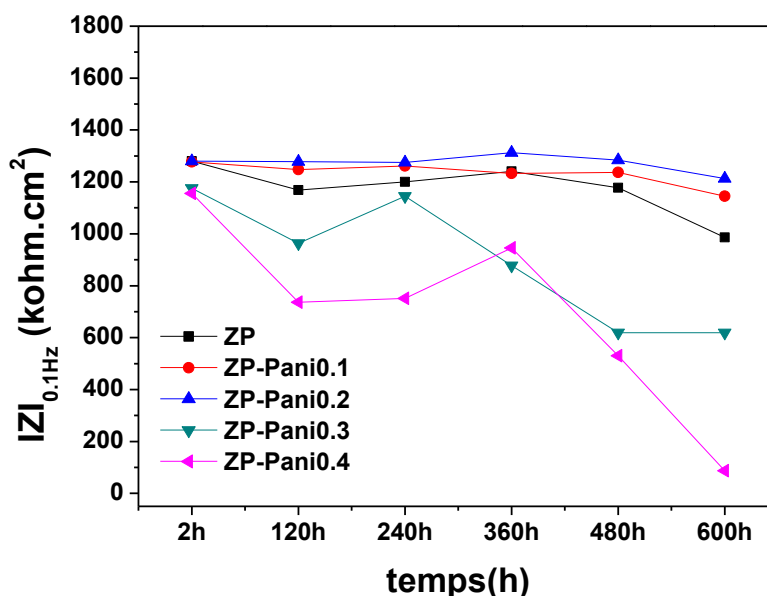


Figure IV.12 : Evolution des valeurs de $|Z|_{0.1\text{Hz}}$ des peintures étudiées en fonction du temps d'immersion dans NaCl 3%.

IV.2.4. Etude du comportement de la peinture ZP-Pani0.2 avec défauts artificiels microscopiques

Dans le but d'étudier le mécanisme de protection par la Pani-Cl, nous avons créé des défauts microscopiques à l'aide d'une tête d'aiguille (4 défauts / $1,5 \text{ cm}^2$) sur le film de peinture contenant 0.2 % de Pani-Cl.

L'étude a été réalisée par spectroscopie d'impédance électrochimique avec une gamme de fréquences de 10^5 Hz à 10^{-1} Hz . La perturbation sinusoïdale choisie est fixée à 10 mV.

La figure IV.13 montre l'évolution des spectres, en représentation de Nyquist, en fonction du temps d'immersion dans la solution NaCl 3 % de la peinture ZP-Pani0.2, appliquée sur l'acier carbone, avec défauts microscopiques.

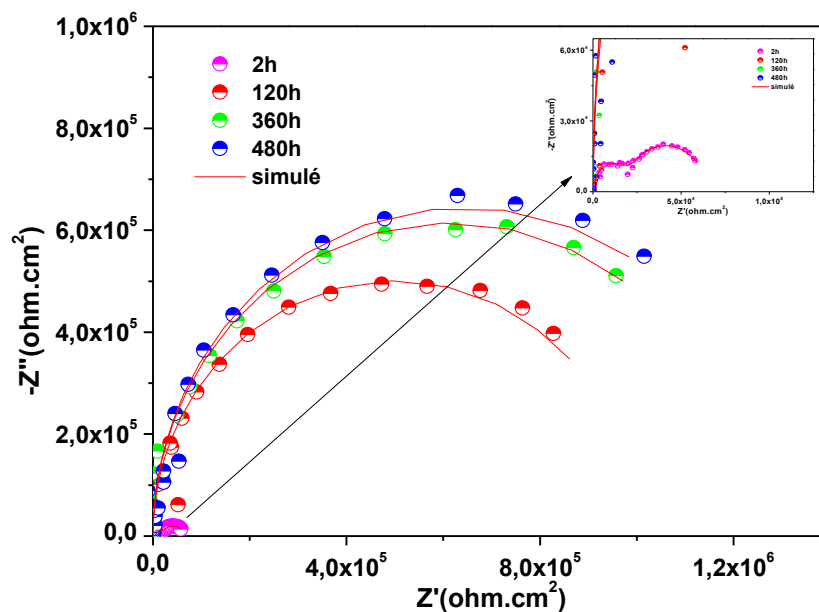


Figure IV.13 : Evolution des spectres de Nyquist en fonction du temps d'immersion dans la solution NaCl 3 % de la peinture ZP-Pani0.2 avec défauts microscopiques.

Au cours de temps d'immersion, on distingue deux comportements électrochimiques :

- Pendant les premières heures d'immersion (2 h) dans la solution corrosive, les diagrammes montrent deux boucles capacitives, pouvant être attribuées au phénomène de relaxation du film polymérique et au phénomène de transfert de charge (R_{tc} , C_{dc}) lié aux réactions de corrosion à l'interface métal/électrolyte. Ces deux courbes ont été modélisées par le circuit électrique équivalent (Figure IV. 9(b)).
- Après 120h d'immersion, les spectres d'impédance présentent une seule boucle capacitive, attribuable au revêtement polymérique. Ce phénomène peut être aisément modélisé par une boucle capacitive (R_p , C_p) dans le circuit électrique équivalent (Figure IV.9(a)).

La simulation des diagrammes d'impédance par le logiciel NOVA 2.1.4 a permis de déterminer les valeurs des paramètres des circuits électriques équivalents à différents temps d'immersion. Le tableau IV.4 regroupe les résultats de la modélisation des courbes d'impédance de l'acier revêtu par un film de peinture contenant 0.2% de polyaniline (avec défauts artificiels) ainsi que ceux de la peinture Epoxamine à titre comparative.

Tableau IV.4 : Paramètres des courbes d'impédance de l'acier revêtu par ZP-Pani0.2% en présence des défauts microscopiques.

	OCP (V /AgCl)	R _s (Ω.cm ²)	R _p (kΩ.cm ²)	C _p (μF.cm ⁻²)	R _{ct} (Ω.cm ²)	C _{dl} μF.cm ⁻²	IZI _{0.1Hz} (kΩ.cm ²)
ZP							
2h	-0.169	149,16	33,15	7,93	25,95	0,71	58,74
120h	-0.126	149,86	888	649,33	-	-	835,41
360h	-0.087	150	1006,5	662,66	-	-	915
480h	-0.044	150,16	1096,5	642,66	-	-	1006,3
ZP-Pani0.2							
2h	-0.138	149,55	39,9	10	21,15	0,7	59,46
120h	-0.077	150	1000,5	641,33	-	-	928,56
360h	-0.055	150	1228,5	666,66	-	-	1085,3
480h	-0.035	150	1288,5	686,66	-	-	1154,11

- **Evolution du potentiel en fonction du temps d'immersion**

La figure IV.14 présente le potentiel de l'électrode d'acier/ ZP-Pani0.2 avec des défauts microscopiques, en fonction du temps d'immersion dans une solution de NaCl 3%.

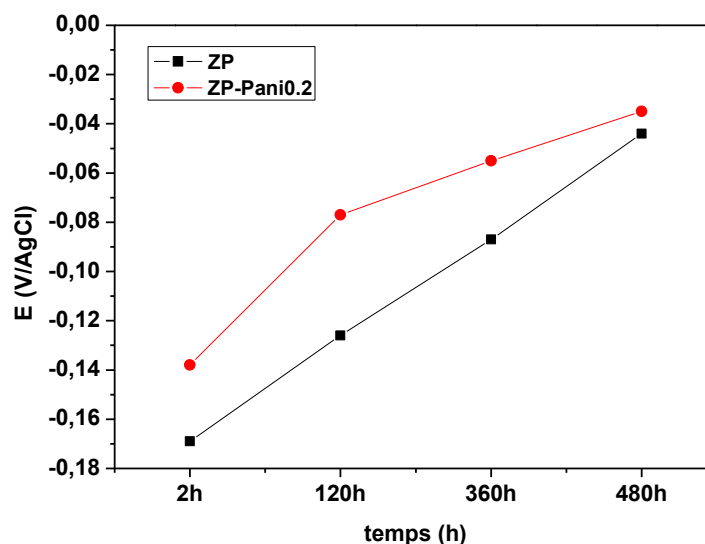


Figure IV.14 : Evolution du potentiel de l'acier revêtu par un film présentant des défauts en fonction du temps d'immersion.

Nous remarquons une augmentation du potentiel avec le temps d'immersion, indiquant un phénomène de passivation. Après 480 h d'immersion, nous notons une valeur de potentiel de l'acier revêtu par ZP-Pani0.2 supérieure à celle de l'acier revêtu par l'Epoxamine pur.

- **Evolution de la résistance des pores et de la capacité**

La courbe IV.15 présente l'évolution de la résistance des pores et de la capacité de la peinture ZP-Pani0.2, avec des défauts microscopiques, en fonction du temps d'immersion dans NaCl 3%. La R_p et la C_p de la peinture Epoxamine sont ajoutés à titre comparatif.

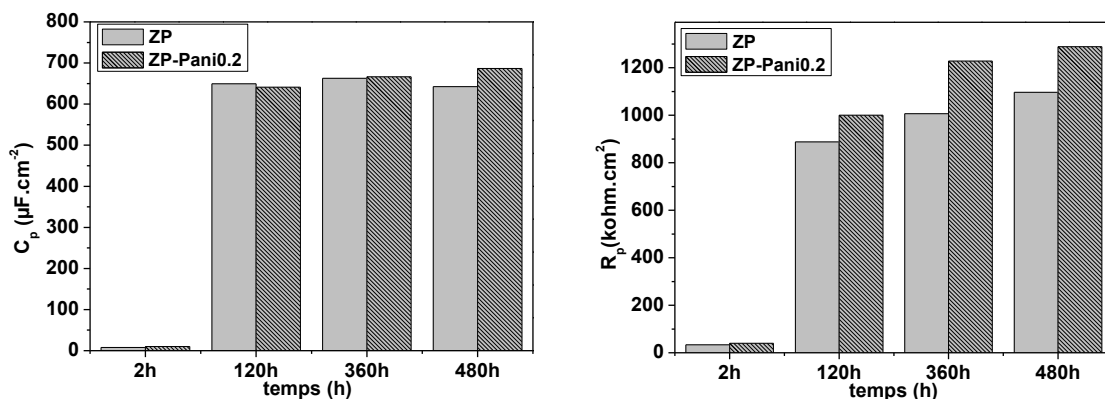


Figure IV.15 : Evolution de la capacité et de la résistance des pores de la peinture Epoxamine sans et avec 0.2% en Pani-Cl (avec défauts artificiels) en fonction du temps d'immersion.

Pour les deux peintures, la R_p augmente au cours du temps d'immersion, mais quel que soit le temps d'immersion, les valeurs de la R_p pour le film ZP-Pani0.2 sont toujours plus élevées que celles du film ZP. Cette augmentation peut être expliquée par la passivation de l'acier, et le colmatage des pores par les produits de corrosion.

L'évolution de la capacité de la peinture ZP-Pani0.2, avec défauts artificiels microscopiques, présente la même allure que celle de la peinture ZP. Nous notons une augmentation de la capacité puis une stabilité après 120h d'immersion, indiquant la saturation du revêtement vis-à-vis de l'eau.

- **Evolution de la valeur du module d'impédance à basse fréquence ($|Z|_{0.1\text{Hz}}$)**

L'évolution de la valeur du module d'impédance à basse fréquence $|Z|_{0.1\text{Hz}}$ en fonction du temps d'immersion est représentée dans la figure IV.16.

L'évolution du $|Z|_{0.1\text{Hz}}$ des deux peintures avec le temps d'immersion montre le même profil. Une augmentation des valeurs du module d'impédance à basse fréquence est observée. La valeur de $|Z|_{0.1\text{Hz}}$ de la peinture ZP-Pani0.2 est toujours supérieure à celle de la peinture ZP.

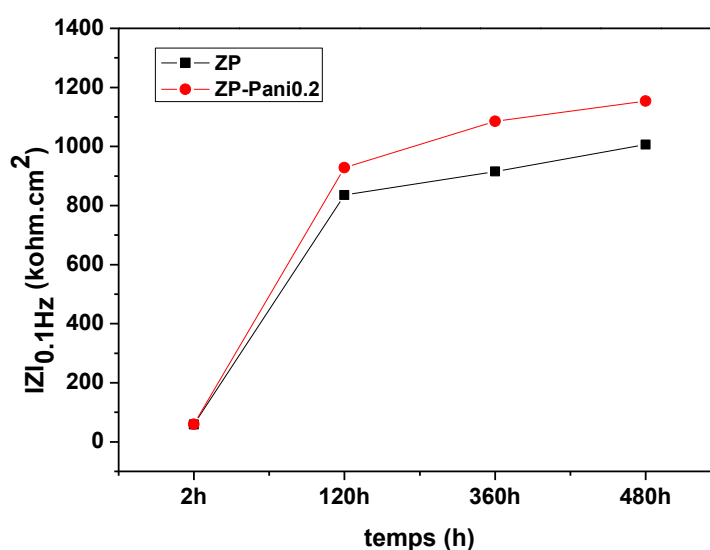


Figure IV.16 : Evolution de $|Z|_{0.1\text{Hz}}$ des peintures ZP et ZP-Pani0.2, en présence de défauts, en fonction du temps d'immersion dans NaCl 3%.

D'après les résultats obtenus (les méthodes stationnaires et la spectroscopie d'impédance électrochimique), nous constatons que la teneur optimale en Pani-Cl est de 0.2 % en masse. L'augmentation de la teneur en polyaniline provoque une mauvaise dispersion de celles-ci dans la matrice polymérique, conduisant ainsi à l'augmentation de la porosité.

IV.2.5. Mécanisme de protection par la polyaniline

Compte tenu des résultats obtenus, nous pouvons conclure que la polyaniline incorporée dans la peinture Epoxamine Blanc peut protéger l'acier par deux mécanismes :

Effet barrière : Pani-Cl dispersées dans le revêtement organique a pour effet de bloquer les pores préexistants dans la matrice du polymère et d'augmenter le chemin de diffusion des espèces chimiques corrosives telles que H_2O , O_2 et Cl^- , améliorant ainsi l'effet « barrière » du revêtement (figure IV.17).

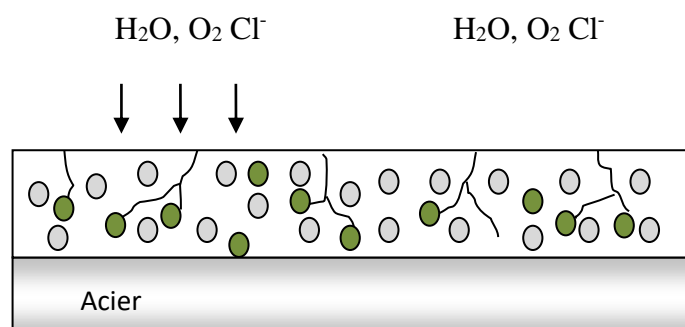


Figure IV.17 : Mécanisme de protection de polyaniline par effet barrière.

Protection anodique :

Le mécanisme prépondérant pour expliquer l'efficacité de la polyaniline à protéger un métal est basé sur une protection anodique, à savoir la formation d'une couche passivante stable à la surface du métal par oxydation du métal par la forme émeraude de la polyaniline.

Plusieurs auteurs ont étudié le mécanisme de passivation par la polyaniline [18-22]. Ils ont montré que le revêtement contenant de la polyaniline est capable de protéger l'acier en passivant la surface en acier à travers les pores du revêtement, grâce à la propriété redox de polyaniline. La combinaison entre le phosphate de zinc et 0.2 % en masse de polyaniline présente un système de protection efficace pour protéger l'acier contre la corrosion dans NaCl 3%.

Toutefois, la dispersion et la quantité de charges et pigments incorporés dans la formulation doivent être maîtrisées. L'augmentation du pourcentage de polyaniline incorporée (0.3 et 0.4) dans la peinture commerciale conduit à la diminution de l'effet barrière (augmentation de la porosité). Une formulation de peinture est caractérisée par sa concentration pigmentaire volumique (CPV) qui représente le pourcentage de volume occupé par les pigments et les charges par rapport au volume de l'ensemble du film sec [23]. Asbeck et Van der Loo ont montré l'existence d'une concentration pigmentaire

volumique critique (CPVC) à partir de laquelle les propriétés de la peinture changent radicalement (brillance diminuée, porosité accrue, adhérence réduite, mauvaise résistance à la corrosion) [23]. La CPVC correspond à la valeur limite pour laquelle la quantité de liant suffit juste pour enrober les charges et les pigments.

Références bibliographiques

- [1] Cao, Y., Smith, P., & Heeger, A. J. (1989). Spectroscopic studies of polyaniline in solution and in spin-cast films. *Synthetic Metals*, 32(3), 263-281.
- [2] Kuo, C. T., Chen, S. A., Hwang, G. W., & Kuo, H. H. (1998). Field-effect transistor with the water-soluble self-acid-doped polyaniline thin films as semiconductor. *Synthetic metals*, 93(3), 155-160.
- [3] Sathiyarayanan, S., Muthukrishnan, S., & Venkatachari, G. (2006). Performance of polyaniline pigmented vinyl acrylic coating on steel in aqueous solutions. *Progress in Organic Coatings*, 55(1), 5-10.
- [4] Tang, J., Jing, X., Wang, B., & Wang, F. (1988). Infrared spectra of soluble polyaniline. *Synthetic metals*, 24(3), 231-238.
- [5] Meroufel, A., Deslouis, C., & Touzain, S. (2008). Electrochemical and anticorrosion performances of zinc-rich and polyaniline powder coatings. *Electrochimica Acta*, 53(5), 2331-2338.
- [6] Kumar, A. M., & Gasem, Z. M. (2015). In situ electrochemical synthesis of polyaniline/f-MWCNT nanocomposite coatings on mild steel for corrosion protection in 3.5% NaCl solution. *Progress in Organic Coatings*, 78, 387-394.
- [7] Pagotto, J. F., Recio, F. J., Motheo, A. D. J., & Herrasti, P. (2016). Multilayers of PANi/n-TiO₂ and PANi on carbon steel and welded carbon steel for corrosion protection. *Surface and Coatings Technology*, 289, 23-28.
- [8] Karaođlan, N., & Bindal, C. (2018). Synthesis and optical characterization of benzene sulfonic acid doped polyaniline. *Engineering science and technology, an international journal*, 21(6), 1152-1158.
- [9] Quillard, S., Louam, G., Buisson, J. P., Boyer, M., Lapkowski, M., Pron, A., & Lefrant, S. (1997). Vibrational spectroscopic studies of the isotope effects in polyaniline. *Synthetic Metals*, 84(1-3), 805-806.
- [10] Stejskal, J., & Gilbert, R. G. (2002). Polyaniline. Preparation of a conducting polymer (IUPAC technical report). *Pure and applied chemistry*, 74(5), 857-867.
- [11] Bullett, T. R., & Prosser, J. L. (1964). Paint Adhesion and the Metal Surface. *Transactions of the IMF*, 42(1), 386-396.
- [12] Dickie, R. A. (1994). Paint adhesion, corrosion protection, and interfacial chemistry. *Progress in Organic Coatings*, 25(1), 3-22.
- [13] Hao, Y., Sani, L. A., Ge, T., & Fang, Q. (2017). Phytic acid doped polyaniline containing epoxy coatings for corrosion protection of Q235 carbon steel. *Applied Surface Science*, 419, 826-837.
- [14] Zhang, Y., Shao, Y., Zhang, T., Meng, G., & Wang, F. (2013). High corrosion protection of a polyaniline/organophilic montmorillonite coating for magnesium alloys. *Progress in Organic Coatings*, 76(5), 804-811.
- [15] Mostafaei, A., & Nasirpouri, F. (2014). Epoxy/polyaniline-ZnO nanorods hybrid nanocomposite coatings: Synthesis, characterization and corrosion protection performance of conducting paints. *Progress in Organic coatings*, 77(1), 146-159.

- [16] Liu, X., Xiong, J., Lv, Y., & Zuo, Y. (2009). Study on corrosion electrochemical behavior of several different coating systems by EIS. *Progress in Organic Coatings*, 64(4), 497-503.
- [17] Conradi, M., Kocijan, A., Kek-Merl, D., Zorko, M., & Verpoest, I. J. A. S. S. (2014). Mechanical and anticorrosion properties of nanosilica-filled epoxy-resin composite coatings. *Applied Surface Science*, 292, 432-437.
- [18] Lu, W. K., Elsenbaumer, R. L., & Wessling, B. (1995). Corrosion protection of mild steel by coatings containing polyaniline. *Synthetic Metals*, 71(1-3), 2163-2166.
- [19] Wessling, B. (1997). Scientific and commercial breakthrough for organic metals. *Synthetic metals*, 85(1-3), 1313-1318.
- [20] Wessling, B., & Posdorfer, J. (1999). Corrosion prevention with an organic metal (polyaniline): corrosion test results. *Electrochimica Acta*, 44(12), 2139-2147.
- [21] Kinlen, P. J., Ding, Y., & Silverman, D. C. (2002). Corrosion protection of mild steel using sulfonic and phosphonic acid-doped polyanilines. *Corrosion*, 58(6), 490-497.
- [22] Sathiyarayanan, S., Muthukrishnan, S., Venkatachari, G., & Trivedi, D. C. (2005). Corrosion protection of steel by polyaniline (PANI) pigmented paint coating. *Progress in Organic Coatings*, 53(4), 297-301.
- [23] Asbeck, W. K., & Loo, M. V. (1949). Critical pigment volume relationships. *Industrial & Engineering Chemistry*, 41(7), 1470-1475.

Conclusion générale

Conclusion générale

Le présent travail a été consacré à l'étude de l'efficacité protectrice de l'acier au carbone contre la corrosion dans NaCl 3% par une peinture commerciale, au phosphate de zinc, modifiée par une faible teneur en polyaniline.

La première partie de la thèse a été consacrée à l'étude de l'efficacité protectrice de l'acier dans NaCl 3% par la peinture commerciale Epoxamine Blanc.

Dans un premier temps, nous avons étudié le phénomène de corrosion de l'acier A 283C dans les conditions proches de celles de l'atmosphère marine en utilisant une solution de NaCl 3% (30 g/l). Les résultats, de l'évolution du potentiel d'abandon dans le temps, les courbes de polarisation et les courbes d'impédance, obtenus ont montré un mauvais comportement de l'acier dans le milieu étudié.

En second lieu, l'efficacité de la peinture Epoxamine appliquée sur l'acier au carbone a été étudiée par les méthodes électrochimiques stationnaires et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Les résultats obtenus nous ont permis de tirer les conclusions suivantes:

- L'application du revêtement (Epoxamine Blanc) améliore, d'une manière remarquable, la tenue à la corrosion de l'acier vis-à-vis de la corrosion.
- Le suivi de l'évolution des courbes d'impédance en fonction du temps d'immersion dans NaCl 3% a révélé une diminution légère de la résistance du film indiquant le bon effet barrière du revêtement.
- L'évolution des courbes d'impédance de film cicatrisé de la peinture Epoxamine Blanc en fonction du temps d'immersion nous a montré l'action passivante de phosphate de zinc sur l'acier au carbone. Une augmentation de la résistance de polarisation indique la formation d'une couche d'oxydes et/ ou complexes qui bloque les pores du revêtement.

La structure chimique de la peinture étudiée a été confirmée par la spectroscopie infrarouge.

Dans cette étude, le test d'adhérence est déterminé au moyen d'un test d'arrachement au ruban adhésif (cross-cut test). La peinture présente une bonne adhérence vue que la surface détachée n'a pas dépassé 5% de la surface quadrillée.

Conclusion générale

Dans la deuxième partie de cette thèse, nous avons étudié l'effet de l'incorporation de la poudre de Pani-Cl sur l'efficacité protectrice de la peinture Epoxamine.

Nous avons, dans un premier temps, synthétisé la polyaniline par voie oxydative chimique en présence de l'acide chlorhydrique. Les caractérisations par la spectroscopie UV-Vis et infrarouge confirment la structure émeraude sel de polyaniline. La mesure de la conductivité par la méthode quatre pointes donne la valeur de 0,48 S/cm.

Dans un second temps, la poudre de Pani-Cl a été incorporée dans la formulation de la peinture Epoxamine avec différents pourcentages en masse, à savoir 0.1, 0.2, 0.3 et 0.4 %. Les nouvelles peintures obtenues sont appliquées sur l'acier au carbone pour tester son efficacité protectrice dans NaCl 3%.

Le test d'adhérence, de ces revêtements, a montré une bonne adhérence pour les peintures contenant 0.1 et 0.2 % de polyaniline. L'augmentation de la teneur en polyaniline a diminué l'adhésion du revêtement au substrat.

Les résultats obtenus, des essais électrochimiques stationnaires et la spectroscopie d'impédance, nous ont permis de tirer les conclusions suivantes:

- Une amélioration sensible vis-à-vis de la corrosion des aciers revêtus par les peintures contenant 0.1 et 0.2 de Pani-Cl, la densité de courant est réduite, correspondant à des résistances de polarisation inversement proportionnelles.
- Un mauvais comportement des peintures contenant 0.3 et 0.4 %. Une diminution significative des valeurs de résistance du film indiquant l'infiltration de l'électrolyte à travers les pores.
- L'incorporation de 0.2 % de polyaniline améliore l'effet barrière de la peinture Epoxamine.
- L'évolution des courbes d'impédance, d'un revêtement cicatrisé contenant 0,2 % en Pani-Cl, en fonction du temps d'immersion a montré le rôle de polyaniline dans la passivation de l'acier.

Perspectives : En termes de perspectives au travail réalisé, nous proposons de :

✓ Compléter cette étude par des observations et des analyses spectroscopiques (DRX, MEB, etc...).

Conclusion générale

✓ Etude du mécanisme de protection de phosphate de zinc et de la polyaniline par la spectroscopie d'impédance locale.

Résumé

Les revêtements organiques, en particulier les peintures, sont largement utilisés pour protéger les installations métalliques contre la corrosion. Ce travail porte sur l'étude du comportement protecteur vis-à-vis de la corrosion d'une peinture commerciale, au phosphate de zinc, modifiée par la polyaniline dopée par HCl. Le but de la première partie de la thèse était l'étude du comportement de l'acier nu et revêtu par la peinture Epoxamine (ENAP) dans NaCl 3%. Les résultats des essais électrochimiques ont montré une amélioration significative de la résistance à la corrosion de l'acier au carbone revêtu. Le phosphate de zinc protège l'acier par un mécanisme de passivation. La deuxième partie a été consacrée à l'étude de l'efficacité protectrice de l'Epoxamine incorporée par la polyaniline. Dans une première étape, nous avons synthétisé la polyaniline par voie chimique, la poudre obtenue a été caractérisée par l'UV-Vis et l'infrarouge. Dans une seconde étape, nous avons incorporé la polyaniline dans la formulation de la peinture Epoxamine à des faibles pourcentages en masse. Les résultats, des différentes méthodes électrochimiques, obtenus, ont montré une amélioration de l'effet barrière des revêtements contenant 0.2 %. La polyaniline joue un rôle important dans la passivation de l'acier.

Mots clés : Revêtement, Acier, Corrosion, milieu salin, Méthodes électrochimiques.

Abstract

Organic coatings, especially paints, are widely used to protect metallic installations against corrosion. This work focuses on the study of the protective behavior against corrosion of a commercial paint, with zinc phosphate, modified with polyaniline doped with HCl. The aim of the first part of the thesis was to study the behavior of bare steel, and coated steel with Epoxamine paint (ENAP) in 3% NaCl. The results of the electrochemical tests showed a significant improvement in the corrosion resistance of the coated carbon steel. The zinc phosphate protects the steel by a passivation mechanism. The second part was devoted to the study of the protective efficiency of Epoxamine incorporated with polyaniline. In a first step, we synthesized the polyaniline chemically; the powder obtained was characterized by UV-Vis and infrared. In a second step, we incorporated the polyaniline into the formulation of the Epoxamine paint at low weight percentages. The obtained results of the various electrochemical methods showed an improvement in the barrier effect of the coatings containing 0.2%. Polyaniline plays an important role in the passivation of steel.

Key words: Coating, steel, corrosion, saline medium, electrochemical methods.

المخلص

تستخدم الطلاءات العضوية، وخاصة الدهانات، على نطاق واسع لحماية المنشآت المعدنية من التآكل. يركز هذا العمل على دراسة السلوك الوقائي ضد التآكل لطلاء تجاري، بفوسفات الزنك، المعدل بواسطة البوليانيلين المخدر مع حمض الهيدروكلوريك. كان الهدف من الجزء الأول من الرسالة هو دراسة سلوك للفولاذ العاري و المطلي بطلاء الايبوكسامين في محلول كلوريد الصوديوم 3%. أظهرت نتائج الاختبارات الكهروكيميائية تحسناً ملحوظاً في مقاومة التآكل للفولاذ الكربوني المطلي. يحمي فوسفات الزنك الفولاذ بألية التخميل. خصص الجزء الثاني لدراسة الفعالية الوقائية للايبوكسامين الذي يحتوي على البوليانيلين. في الخطوة الأولى، قمنا بتصنيع البوليانيلين كيميائياً؛ تم الكشف على المسحوق المتحصل عليه بالأشعة فوق البنفسجية المرئية والأشعة تحت الحمراء. في الخطوة الثانية، قمنا بدمج البوليانيلين في طلاء الايبوكسامين بنسب كتلية منخفضة. أظهرت نتائج الطرق الكهروكيميائية المختلفة، التي تم الحصول عليها، تحسناً في تأثير الحاجز للطلاءات المحتوية على 0.2%. يلعب البوليانيلين دوراً مهماً في تخميل الفولاذ.

الكلمات المفتاحية: طلاء، فولاذ، تآكل، وسط ملحي، الطرق الكهروكيميائية.