

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



*Université M'Hamed Bougara - Boumerdes*

*Faculté Des Sciences De L'ingénieur*

*Département Génie Des Procédés Industriels*

**MEMOIRE**

*Présenté par*

**Mr : BENALI Ahmed**

*Pour l'obtention du Diplôme de Magister en Génie Des  
Polymères*

*Option : Chimies Physiques Des Polymères*

**THEME**

Synthèse et Caractérisation Electrochimique du  
polypyrrole. Application comme primaire.

Devant le jury composé de :

Mr. OURARI. ALI	Professeur/Université de Ferhat Abbas	Président
Mr. ALIOUCHE. DJAMEL	Professeur/U.M.B.B/FSI	Examineur
Mr. HAMMADI. MOHAMED	Professeur/U.M.B.B/F.S	Examineur
Mr. LOUHAB. KRIM	Professeur/U.M.B.B/FSI	Examineur
Mr. DJELALI. NACER EDDINE	Professeur/U.M.B.B/FS	Encadreur

## Résumé

Ce travail a pour objectif de proposer un primaire à base de polymère conducteur (polypyrrole) et d'évaluer ses performances anti-corrosives lors de la protection de l'acier au carbone dans un milieu salin agressive (NaCl 3,5%).

Les primaires conventionnels sont à base de chromates de zinc, actuellement prohibés pour des considérations environnementales, d'où leur substitution par les phosphates de zinc.

Deux primaires font l'objet d'investigation dans cette étude :

- Primaire conventionnel à base de phosphate de zinc, fabriqué par l'Entreprise Nationale Algérienne des Peintures (ENAP) et qui sert de référence.
- Primaire à base de polypyrrole développé dans cette étude.

L'étude du comportement à la corrosion et l'évolution du pouvoir protecteur de ces primaires ont été réalisés par un test d'immersion, et par des techniques électrochimiques stationnaires (courbes de polarisations) et non stationnaires (spectroscopie d'impédance électrochimique, test de délamination cathodique). Ces méthodes permettent de mettre en évidence d'une part l'influence de la nature des charges anti-corrosives utilisées dans les formulations des primaires sur la performance de protection de l'acier au carbone contre la corrosion en milieu salin (NaCl 3,5%), et d'autre part la solubilité de la charge anti-corrosive dans le système de solvant choisi (diméthylformamide, xylène).

**Mots clés :** Corrosion, primaire, polypyrrole, immersion, spectroscopie d'impédance électrochimique, solubilité, protection, courbes de polarisations, NaCl 3,5%.

## **Abstract**

This work aims to propose a primary driver polymer (polypyrrole) and evaluate its performance in anti-corrosive protection of carbon steel in an aggressive saline solution (NaCl 3.5%).

Conventional primers were based on zinc chromate, which is currently prohibited for environmental considerations, hence the substitution of zinc phosphates.

Two primary subject of investigation in this study are:

- Primary basis of conventional zinc phosphate manufactured by the Algerian National Company of Paintings (ENAP) and served as a reference.
- Primary based polypyrrole developed in this study.

The study of corrosion behavior and the evolution of the protective power of the primaries were conducted by an immersion test, and by stationary electrochemical techniques (polarization curves) and non-stationary (electrochemical impedance spectroscopy, delamination test cathode). These methods highlight on one hand, the influence of the nature of the anti-corrosive formulations used in the primary protection performance of carbon steel against corrosion in saline (NaCl 3.5 %), and also the solubility of the anti-corrosive charge in the solvent system chosen (dimethylformamide, xylene).

**Key words:** Corrosion, primary, polypyrrole, immersion, electrochemical impedance spectroscopy, solubility, protection, polarization curves, NaCl 3,5%.

## ملخص

يهدف هذا العمل إلى اقتراح أولي سائق البوليمير (البوليبيروول)، وتقييم أدائها في مجال مكافحة تآكل فولاذ الكربون في وسط

ملحي كلوريد الصوديوم 3.5%

العناصر الأولية التقليدية كانت مكونة أساسا من كرومات الزنك و التي تحظر في الوقت الحالي لاعتبارات بيئية، و من ثم كان استبدالها بفوسفات الزنك.

عنصران أوليان هما الموضوع الرئيسي للتحقيق في هذه الدراسة:

أولي فوسفات الزنك المصنع من طرف المؤسسة الوطنية الجزائرية للدهن سوف يكون بمثابة مرجع.

أولي أساس البوليبيروول المتطرق له في هذه الدراسة.

دراسة سلوك تآكل و تطور قوة الحماية لهذه العناصر الأولية تحققت بواسطة تجارب الغمر، و تقنيات كهر و كيميائية ثابتة (منحنيات الاستقطاب) و غير ثابتة (الممانعة الطيفية الكهروكيميائية، كرونو امبير ميري).

هذه التجارب تمكن من تسهيل معرفة مدى تأثير طبيعة الشحن ضد التآكل المستعملة في الصيغ المصنعة للأوليات في أداء حماية فولاذ الكربون من التآكل في وسط ملحي (كلوريد الصوديوم) و من جهة أخرى ذوبا نية هذه الشحن ضد التآكل في المذيبات المختارة (ديميثيل فورفاميد، زيلين).

**الكلمات المفتاحية:** التآكل، أولي، البوليبيروول، الغمر، الممانعة الطيفية الكهروكيميائية، ذوبا نية، الحماية، منحنيات

الاستقطاب، كلوريد الصوديوم 3.5%

## *Remerciements*

Je tiens à exprimer ma reconnaissance et mes remerciements à,

Monsieur **ALI. OURARI**, Professeur à l'Université Ferhat Abbas de Sétif, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider le jury de ce mémoire de magister.

Ce travail a été effectué dans le laboratoire et encadré par Monsieur **N.E. DJELALI** à qui je témoigne toute ma gratitude pour m'avoir donné la possibilité de faire ce travail ainsi que pour son aide précieuse.

Je remercie les membres du jury :

- Monsieur **D. ALIOUCHE**, Professeur à l'Université de Boumerdès.
- Monsieur **M<sup>ed</sup>. HAMMADI**, Professeur à l'Université de Boumerdès.
- Monsieur **K. LOUAHAB**, Professeur à l'Université de Boumerdès.

Qui ont accepté de juger cette étude.

Je remercie particulièrement Monsieur **M. BOUNOUGHAZ**, pour son aide qui m'avoir permis d'accéder au laboratoire de corrosion/CRD.

Mes remerciements vont également à Monsieur **S.KHOUDJA**, Chef de Département Développement et Qualité à l'Entreprise Nationale Algérienne des Peinture (ENAP-Lakhdaria), et à Monsieur **M. TALBI** pour leur précieuse collaboration dans la formulation des revêtements anti-corrosion, ainsi à toute l'équipe du laboratoire pour leur constante bonne humeur.

Qu'il me soit permis d'adresser mes reconnaissances à tout le corps enseignant du Département Génie Des Procédés Industriels de l'Université de Boumerdès, FSI.

Et en finalement, je suis spécialement reconnaissant envers ma famille et mes amis, qui ont toujours été présents.

# Sommaire

<b>Liste des symboles</b>	I
<b>Liste des figures</b>	II
<b>Liste des tableaux</b>	VI
<b>Introduction</b>	VII
<b>Chapitre I. Etude bibliographique</b>	1
<b>I.1. Les polymères conducteurs</b>	1
<b>I.2. Le polypyrrole</b>	3
I.2.1. Historique	3
I.2.2. Méthodes de synthèse	3
I.2.2.1. Synthèse chimique	3
I.2.2.2. Optimisation de la réaction de polymérisation	4
I.2.2.3. Synthèse électrochimique	5
I.2.3. Mécanismes de conductivité électronique	5
I.2.4. Mécanisme de polymérisation de pyrrole	7
I.2.5. Type d'enchaînement des polypyrroles	8
I.2.6. Principe du dopage	9
I.2.7. Solubilité des polypyrroles et des polypyrroles substitués	10
I.2.8. Principales applications de polypyrrole	10
<b>I.3. Corrosion et anticorrosion en milieu aqueux</b>	11
I.3.1. Les types de corrosion	12
I.3.1.1. Corrosion chimique	12
I.3.1.2. Corrosion électrochimique	12
I.3.1.3. Corrosion biologique	12
I.3.2. Les formes de corrosion	12
I.3.2.1. Corrosion uniforme	12
I.3.2.2. Corrosion par piqûres	13
I.3.2.3. Corrosion galvanique	13
I.3.2.4. Corrosion intergranulaire	13
I.3.2.5. Corrosion sélective	13

I.3.2.6. Corrosion caverneuse	14
I.3.2.7. Corrosion filiforme	14
I.3.2.8. Corrosion sous contrainte	14
<b>I.4. La lutte contre la corrosion</b>	<b>14</b>
I.4.1. Protection électrochimique	15
I.4.1.1. Protection cathodique	15
I.4.1.2. Protection anodique	15
I.4.2. Protection par inhibition	15
I.4.3. Application de revêtement	16
I.4.3.1. Les revêtements métalliques	16
I.4.3.2. Les revêtements organiques	17
<b>I.5. Les peintures</b>	<b>17</b>
I.5.1. Définition	17
I.5.2. Principaux constituants des peintures	17
I.5.2.1. Liants	17
I.5.2.2. Solvants	18
I.5.2.3. Pigments	19
I.5.2.4. Charges	20
I.5.2.5. Additifs	20
I.5.3. Système de peinture	20
I.5.3.1. Couche de primaire	20
I.5.3.2. Couches intermédiaires	21
I.5.3.3. Couche de finition	21
I.5.4. La peinture anticorrosion	21
I.5.4.1. La base	21
I.5.4.2. Le durcisseur	22
I.5.5. Les étapes de formation d'un film de peinture	23
<b>I.6. Evaluation de la corrosion par des méthodes électrochimiques</b>	<b>24</b>
I.6.1. Méthodes stationnaires	24
I.6.1.1. Méthode des droites de Tafel	25
I.6.1.2. Méthode de Stern et Geary	27
I.6.2. Méthodes transitoires	29
I.6.2.1. Mesure d'impédance électrochimique	29

I.6.2.1.1. Principe de la méthode	29
I.6.2.1.2. Relation entre mécanisme électrochimique et modèle électrique	32
I.6.2.1.3. application de la SIE pour l'évaluation des revêtements organiques	35
I.6.2.1.4. Les avantages et les inconvénients de la SIE	37
I.6.2.2. Test de délamination cathodique	37
<b>I.7. Test d'immersion dans NaCl</b>	38
<b>Chapitre II. Partie expérimentale</b>	39
<b>II.1. Introduction</b>	39
<b>II.2. Synthèse du polypyrrole</b>	40
<b>II.3. Caractérisation du polypyrrole par spectroscopie infrarouge (FTIR)</b>	41
<b>II.4. Préparation des électrodes de travail</b>	42
<b>II.5. Application de la peinture</b>	43
<b>II.6. Formulation des primaires</b>	43
II.6.1. Mode opératoire	44
<b>II.7. Montage expérimentale</b>	45
<b>Chapitre III. Résultats et discussions</b>	48
<b>III.1. Introduction</b>	48
<b>III.2. Test d'immersion dans NaCl</b>	49
III.2.1. Observations visuelles	49
III.2.2. Dosage du fer total par colorimétrie à l'orthophénanthroline	50
III.2.2.1. Principe de la méthode	50
III.2.3. Résultats et interprétations	51
<b>III.3. Tests d'évaluation électrochimiques</b>	57
III.3.1. Tests potentiodynamiques	57
III.3.1.1. Conditions opératoires le tracé des courbes de polarisations	57
III.3.1.2. Résultats obtenus et interprétations	57
III.3.2. Test par Spectroscopie d'impédance électrochimique	60
III.3.2.1. Métal nu	60
III.3.2.2. Métaux peints	63
III.3.2.2.1. Conditions opératoires pour le tracé des diagrammes	63
d'impédance	

	III.3.2.2.2. Evolution des diagrammes d'impédance avec le temps	64
d'immersion		
	III.3.2.2.3. Comparaison entre les trois systèmes	64
	III.3.3. Test de délamination cathodique	72
	III.3.3.1. Conditions opératoires	72
	III.3.3.2. Résultats et interprétation	72
<b>Conclusion</b>		74
<b>Annexe</b>		76
<b>Références bibliographiques</b>		81

**Liste des symboles**

<b>Symbole</b>	<b>Signification</b>	<b>Unité</b>
$I$	Courant globale de la réaction	$A$
$I_a, I_c$	Courants respectivement anodique et cathodique de la réaction	$A$
$n$	Nombre d'électrons échangés	/
$F$	Constante de Faraday	$96500\ c$
$K_a, K_c$	Constantes dépendant des vitesses des réactions interfaciales élémentaires	/
$C_{red, s}$	Concentration de l'espèce réductrice au niveau de la surface de l'électrode	$mol.l^{-1}$
$C_{ox, s}$	Concentration de l'espèce oxydante au niveau de la surface de l'électrode	$mol.l^{-1}$
$E$	Potentiel	$V$
$\eta$	Surtension	$V$
$\beta_+, \beta_-$	Pentes de Tafel respectivement cathodique et anodique	$V/décade$
$E_{corr}$	Potentiel de corrosion	$V$
$R$	Constantes des gaz parfaits	$J.mol^{-1}.K^{-1}$
$I_{corr}$	Densité de courant de corrosion	$A.cm^{-2}$
$R_p$	Résistance de polarisation	$\Omega.cm^{-2}$
$V_{corr}$	Vitesse de corrosion	$\mu m/an$
$E_0$	Potentiel standart	$V$
$f$	Fréquence	Hertz
$Z$	Impédance	$\Omega.cm^{-2}$
$Re (Z), Im (Z)$	Parties de l'impédance respectivement réelle et imaginaire	$\Omega.cm^{-2}$
$\varphi$	Déphasage	Rad
$C_{dl}$	Capacité du double couche	$F.cm^{-1}$
$R_t$	Résistance de transfert de charge	$\Omega.cm^{-2}$
$R_s$	Résistance de la solution	$\Omega.cm^{-2}$
$Z_w$	Impédance de Warburg	$\Omega.cm^{-2}$
$W$	Pulsation	$Rad.s^{-1}$
$\alpha$	Facteur de symétrie	/

## Liste des figures

Figure I.1	Structure et conductivité électrique de différents polymères conducteurs	2
Figure I.2	Réaction de polymérisation simplifiée du pyrrole par voie chimique	3
Figure I.3	Schéma explicatif de la théorie des bandes d'énergie pour des matériaux	6
Figure I.4	Représentation des diverses formes polaroniques et bipolaroniques des polymères conducteurs à l'aide de la théorie des bandes	7
Figure I.5	Mécanisme de polymérisation du pyrrole	8
Figure I.6	Représentation des diverses formes polaroniques et bipolaroniques du polypyrrole	10
Figure I.7	Classement des inhibiteurs	16
Figure I.8	Schéma représentatif de la résine époxydique	21
Figure I.9	Réaction mise en jeu entre le durcisseur (amine) et la base (époxyde)	23
Figure I.10	Représentation schématique des différentes étapes de formation d'une peinture	24
Figure I.11	Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel	27
Figure I.12	Courbe de polarisation $I=f(E)$ au voisinage de $E_{\text{corr}}$	28
Figure I.13	Dispositif de mesure d'une courbe de polarisation potentiodynamique	29
Figure I.14	Principe de la spectroscopie d'impédance électrochimique	30
Figure I.15	Différentes représentations d'une interface électrochimique en spectroscopie d'impédance électrochimique (a) ; diagramme de Nyquist (b) et de Bode (c)	32
Figure I.16	a) Représentation simplifiée d'une interface électrochimique pour une réaction avec transfert de charges sans diffusion, b) digramme d'impédance correspondant	33

Figure I.17 Représentation simplifiée d'une interface électrochimique pour une réaction avec transfert de charges et diffusion et diagramme d'impédance correspondant	34
Figure I.18 Influence des effets de l'adsorption sur le diagramme d'impédance	34
Figure I.19 Modèle d'un circuit électrique équivalent d'un revêtement organique déposé sur un substrat métallique et à un état de dégradation avancé	36
Figure I.20 Représentation générale d'un circuit équivalent d'un métal revêtu d'un polymère (avec formation de cloques)	36
Figure I.21 Représentation générale d'un circuit équivalent d'un métal revêtu d'un polymère conducteur (sans formation de cloques)	36
Figure II.1 Schéma du dispositif expérimental de la synthèse	41
Figure II.2 Spectre infrarouge du polypyrrole	42
Figure II.3 La chaîne de mesure utilisée lors des essais électrochimiques	46
Figure II.4 Représentation de photographie de montage à trois électrodes	47
Figure III.1 Test d'immersion dans NaCl 3,5% à température ambiante pendant 90 jours	50
Figure III.2 Concentration en fer total en fonction du pourcentage du polymère dans la formulation du primaire après 10 jours d'immersion dans NaCl à 3,5%	51
Figure III.3 Concentration en fer total en fonction du pourcentage du polymère dans la formulation du primaire après 30 jours d'immersion dans NaCl à 3,5%	52
Figure III.4 Concentration en fer total en fonction du pourcentage du polymère dans la formulation du primaire après 60 jours d'immersion dans NaCl à 3,5	52
Figure III.5 Concentration en fer total en fonction du pourcentage du polymère dans la formulation du primaire après 90 jours d'immersion dans NaCl à 3,5%	53

Figure III.6 Taux de corrosion de l'acier au carbone en fonction du pourcentage de polymère dans la formulation du primaire après 10 jours d'immersion dans NaCl à 3,5%	54
Figure III.7 Taux de corrosion de l'acier au carbone en fonction du pourcentage de polymère dans la formulation du primaire après 30 jours d'immersion dans NaCl à 3,5%	54
Figure III.8 Taux de corrosion de l'acier au carbone en fonction du pourcentage de polymère dans la formulation du primaire après 60 jours d'immersion dans NaCl à 3,5%	55
Figure III.9 Taux de corrosion de l'acier au carbone en fonction du pourcentage de polymère dans la formulation du primaire après 90 jours d'immersion dans NaCl à 3,5%	55
Figure.III.10 Comparaison des taux de corrosion des meilleurs systèmes de protection entre eux et par rapport au primaire commercial à différents temps d'immersion dans NaCl à 3,5%	56
Figure III.11 Courbe de polarisation potentiodynamique du blanc et du primaire commercial immergés dans NaCl 3,5% à température ambiante	58
Figure.III.12 Courbe de polarisation potentiodynamique du blanc et du primaire à base de(3%polypyrrole +DMF) immergés dans NaCl 3,5% à température ambiante	59
Figure III.13 Courbe de polarisation potentiodynamique du blanc et du primaire à base de (3%polypyrrole +xylène) immergés dans NaCl 3,5% à température ambiante	59
Figure III.14 Diagramme d'impédance du métal nu dans NaCl 3,5% à T=25°C, après 1 jour d'immersion	62
Figure III.15 Diagrammes d'impédance du système (PPY 3% + DMF) dans NaCl 3,5% à T=25°C	65
	66

Figure III.16 Diagrammes d'impédance du système (PPY 3% + Xylène) dans NaCl 3,5% à T=25°C	67
Figure III.17 Diagrammes d'impédance du primaire commercial dans NaCl 3,5% à T=25°C	68
Figure III.18. Diagrammes d'impédance du trois systèmes dans NaCl 3,5% à T=25°C, après 1 jour d'immersion	69
Figure III.19 Diagrammes d'impédance du trois systèmes dans NaCl 3,5% à T=25°C, après 4 jours d'immersion	70
Figure III.20 Diagrammes d'impédance du trois systèmes dans NaCl 3,5% à T=25°C, après 5 jours d'immersion	71
Figure III.21 Diagrammes d'impédance du trois systèmes dans NaCl 3,5% à T=25°C, après 7 jours d'immersion	73
Figure III.22 Test de délamination cathodique dans NaCl 3,5% à T=25°C	

**Liste des tableaux**

Tableau I.1	Densités électroniques et sites d'attaque électrophile	8
Tableau II.1	Paramètres de synthèse chimique du polypyrrole	40
Tableau II.2.	Principales bandes d'absorption IR de polymère synthétisé	41
Tableau II.3	Formule centésimale des primaires	43
Tableau III.1	Quantités de fer total contenu dans les solutions prélevées à différents temps d'immersion dans NaCl 3,5% à T=25°C	51
Tableau III.2	Taux de corrosion de l'acier au carbone à différents temps d'immersion dans NaCl 3,5% à T=25°C	53
Tableau III.4	Potentiel de corrosion de l'acier au carbone (nu et sous <i>revêtements</i> ) dans une solution de NaCl 3,5% à T=25°C	58
Tableau III.5	Valeur des résistances en fonction du temps d'immersion, pour les trois systèmes	64

# **Introduction générale**

## **Introduction générale**

Aujourd'hui l'acier a pris une place prépondérante dans notre vie. En effet, grâce à son bas coût de fabrication, ses bonnes propriétés mécaniques et thermiques, ce matériau se trouve sous différentes formes et tailles, pour des applications nombreuses et variées : l'industrie du pétrole et du gaz, industrie automobile ...etc.

Cependant, l'acier est sujet au problème de corrosion, cette dernière est un processus électrochimique, pendant lequel l'oxygène présent sous forme de vapeur ou de gouttes d'eau va attaquer le fer par oxydation. Malheureusement à cause de sa porosité et de sa mauvaise adhérence, l'oxyde de fer qui se développe alors à la surface n'a pas d'action protectrice contre la corrosion. Cette dernière va entraîner un aspect inesthétique de rouille à la surface, mais surtout une formation d'entailles qui vont fortement altérer les propriétés mécaniques de l'acier.

La protection anticorrosion de l'acier est toujours basée sur le même principe depuis des décennies. Un revêtement organique très adhérent, barrière passive à l'eau et à l'oxygène, couplé à une protection active électrochimique consistant à porter à un potentiel tel que toute oxydation de fer est inhibée. Depuis toujours, elle se fait soit par la méthode d'une anode sacrificielle, soit par courant imposé. Les revêtements ont vu par contre, leur technologie évoluer particulièrement ces dernières années.

La conductivité des revêtements était conventionnellement obtenue par l'utilisation des pigments métalliques anticorrosion, des oxydes de métaux semi-conducteurs et des sels à des concentrations en volumes relativement élevées. Bien que toutes ces solutions efficaces et éprouvées soient à l'heure actuelle disponible, un plus grand souci de la préservation de l'environnement a amené à une remise en question de certaines méthodes voir leur abandon. C'est notamment le cas de l'utilisation des chromates qui était l'une des solutions clés dans ce domaine.

Les recherches actuelles s'orientent de plus en plus vers l'élaboration des molécules organiques non toxiques et stables à hautes températures (200-300°C). Ces dernières décennies, l'émergence d'une nouvelle classe de matériaux à savoir les polymères conducteurs intrinsèques (PCI) a suscité l'intérêt de nombreux chercheurs. Peu de temps après

la mise au point des premières synthèses, on a laissé donc entrevoir que ces PCI pouvaient être très utiles dans la lutte contre la corrosion. Leur efficacité en tant qu'inhibiteurs de corrosion pour la protection des métaux (acier au carbone, acier inoxydable, cuivre, aluminium) a été largement démontrée. Plus tard, d'autres travaux ont été publiés concernant leur introduction en tant qu'agents anticorrosion dans les formulations de primaires (revêtements tels que les peintures). Le mode d'action envisagé était toutefois fondamentalement différent de celui attribué aux revêtements isolants traditionnels. En effet, les polymères conducteurs intrinsèques possèdent des propriétés singulières, comme l'existence de divers états redox et l'aptitude à bien conduire à la fois les ions et les électrons (conduction mixte). Ils bénéficient par ailleurs d'une grande souplesse de préparation car on peut les synthétiser soit par voie chimique soit par voie électrochimique. De même qu'ils possèdent une bonne stabilité thermique et chimique ainsi qu'une faible densité.

On assiste donc actuellement à un regain d'intérêt particulier pour les PCI, justifié entre autres par le besoin de trouver des substituts non polluants aux primaires traditionnels. Parmi les familles génériques possibles, on trouve le polypyrrole qui appartient aux hétérocycles.

Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes intéressés de proposer un primaire à base de polymère conducteur et d'évaluer ses performances anti-corrosives lors de la protection de l'acier au carbone dans un milieu salin agressif.

Ce travail est divisé en deux parties :

1-Formulation des primaires des différentes charges anti-corrosion et des différents solvants à savoir :

- Primaire à base de phosphate de zinc comme pigment anti-corrosion (primaire commercialisé par l'Entreprise Nationale Algérienne des Peintures ENAP).
- Primaire à base de polypyrrole comme pigment anti-corrosion avec le xylène comme solvant.
- Primaire à base de polypyrrole comme pigment anti-corrosion avec le diméthylformamide comme solvant.

La formulation des différents primaires de peintures, a été préparée au niveau de l'Entreprise Nationale Algérienne des Peintures (ENAP) de LAKHDARIA.

2- Des tests par des techniques électrochimiques et physico-chimiques ont été réalisés au niveau du laboratoire de corrosion CRD/Sonatrach, à savoir :

- Le test d'immersion dans NaCl.
- Les tests potentiodynamiques.
- Les tests par spectroscopie d'impédance électrochimique pour évaluer la résistance du film du primaire.
- Le test de délamination cathodique pour étudier les risques de décollement du revêtement en cas de surprotection cathodique.

# **Chapitre I. Etude bibliographique**

## Chapitre I. Etude bibliographique

### I.1. Les polymères conducteurs

Le développement des polymères conjugués au début des années 1970 avec la mise en évidence d'une conductivité de type métallique ( $\sim 10^3 \text{S/cm}$ ) pour le polynitrure de soufre  $[(-\text{S}=\text{N}-)_x]$ . Cette propriété remarquable suscita en effet l'intérêt de la communauté scientifique, qui proposa rapidement d'autres composés pouvant présenter des propriétés analogues. C'est ainsi qu'en 1977, les professeurs Mac Diarmid, Heeger et Shirakawa, <sup>[1, 2]</sup> découvrent qu'il est possible de moduler la conductivité électrique du polyacétylène moyennant l'introduction contrôlée des molécules donneuses ou accepteuses d'électrons (c'est le phénomène de dopage) faisant alors passer le polymère de l'état d'isolant à ce lui de conducteur. Depuis lors, l'imagination des chercheurs a permis la création de nombreux polymères conjugués stables présentant des conductivités électriques élevées. Les travaux de ces trois pionniers ont d'ailleurs été récompensés par un prix Nobel en 2000.

Il existe trois principaux types de matériaux conducteurs à base de polymères conjugués. <sup>[3]</sup>

Le premier type entre dans la classe des polymères conducteurs composites ou encore appelés polymères conducteurs extrinsèques. Ils sont composés d'une matrice constituée d'un polymère isolant dans laquelle est dispersée une poudre conductrice constituée soit de particules métalliques, soit de polymères conducteurs intrinsèques, soit de carbone afin d'augmenter la conductivité électrique. Ce type de composite trouve des applications dans les encres conductrices pour circuits imprimés, les protections anticorrosion, l'emballage ou encore les supports antistatiques.

Le second type groupe est constitué par les polymères dits conducteurs ioniques. Dans ces polymères organiques, par ailleurs isolants électroniques, les charges sont transportées par des ions. Les oxydes de polyéthylène, dans lesquels est dissout un sel de lithium, est utilisé comme électrolyte solide pour la première fois par Michel Armand dès les années 80 pour les applications batterie Li-polymère et Li-ion, en sont un exemple.

Le dernier type de polymères conducteurs, fait référence aux polymères électroniques intrinsèques. Ils sont composés de chaînes carbonées le long desquelles il y a alternance de simples et de doubles liaisons. Cette conjugaison permet l'établissement d'un réseau  $\pi$  délocalisé, responsable de la conductivité électrique. La conductivité étant de type

polaronique, la mobilité des porteurs majoritaires (électrons ou trous suivant le type de conductivité n ou p) est généralement faible, inférieure à  $1\text{V}^{-1}\text{S}^{-1}\text{cm}^{-1}$ . Les principales classes de polymères conducteurs organiques sont les polyacétylènes, les polypyrroles, les polythiophènes, les polyanilines et les polyvinyles de para-phénylène (PVPP) illustrés sur la figure I.1.

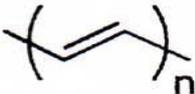
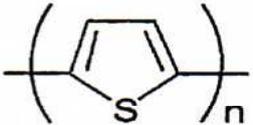
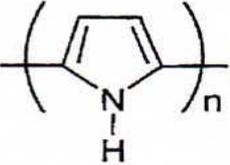
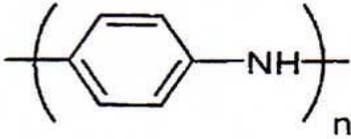
Polymères	Structure	Conductivité (S/cm)
Polyacétylène		$10^2-10^5$
Poly(paraphénylène)		$10^2-10^4$
Polythiophène		$10^1-10^3$
Polypyrrole		$10^1-10^3$
Polyaniline		$1-10^2$

Figure I.1. Structure et conductivité électrique de différents polymères conducteurs. <sup>[4]</sup>

## I.2. Le polypyrrole

### I.2.1. Historique

Si le premier polypyrrole a été synthétisé en 1916 par oxydation chimique du pyrrole, <sup>[5]</sup> il a fallu attendre 1968, pour que DALL'OLIO et Coll, réalisent la première polymérisation du pyrrole par voie électrochimique en milieu sulfurique. Ils obtiennent le "pyrrol back" sous forme d'un dépôt noir insoluble et poudreux, sur une électrode de platine. La conductivité de ce polymère est de 8S/cm.

Dès 1979, les propriétés électriques de ces polymères suscitent de nombreuses recherches. DIAZ et Coll, <sup>[6]</sup> préparent les premiers films auto- supportés, facilement détachables de l'électrode, stables à l'air, ayant une conductivité de 100S/cm.

### I.2.2. Méthodes de synthèse

La synthèse du polypyrrole peut être réalisée chimiquement ou électrochimiquement. La synthèse chimique conduit fréquemment à l'obtention d'un polymère poudreux peu conducteur et peu soluble. En revanche, la polymérisation électrochimique qui permet d'obtenir des films d'épaisseur variable (quelques dizaines de nanomètres à quelques millimètres).

#### I.2.2.1. Synthèse chimique

Les synthèses chimiques les plus souvent utilisées conduisent à l'obtention d'une poudre noire. <sup>[7]</sup> Ces synthèses consistent à polymériser le pyrrole en solution (différents solvants possibles : eau, benzène, éthanol, <sup>[8,9]</sup> acide sulfonique <sup>[10]</sup> ...), en y ajoutant un agent oxydant ( $\text{FeCl}_3$ , persulfate d'ammonium,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{Ag}^{2+}$ ...).

Dans un milieu suffisamment oxydant <sup>[9,11]</sup>, le pyrrole polymérise en se liant par la position  $\alpha$  en perdant les protons qui se trouvaient initialement à cette position. Le polymère obtenu est chargé positivement, l'électronéutralité étant assurée par la présence d'un anion, le polymère obtenu est directement sous forme dopée.

Les mécanismes de polymérisation du pyrrole sont complexes, <sup>[12]</sup> on peut en donner un schéma simplifié <sup>[13]</sup> correspondant à la réaction de polymérisation du pyrrole en présence de  $\text{FeCl}_3$  :

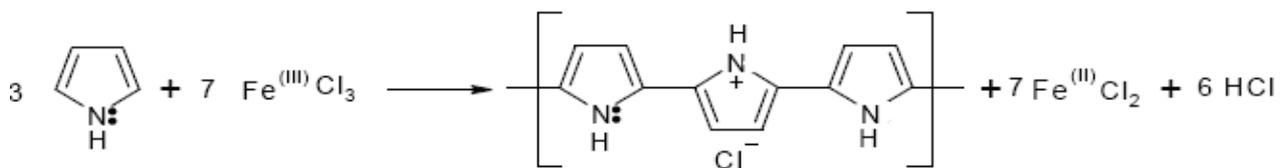


Figure I.2. Réaction de polymérisation simplifiée du pyrrole par voie chimique. <sup>[13]</sup>

### **I.2.2.2. Optimisation de la réaction de polymérisation**

Pour améliorer les propriétés des produits obtenus (rendement, stabilité, conductivité, morphologie) différents auteurs ont fait varier l'oxydant, le rapport oxydant/pyrrole, le solvant, le temps de réaction ou la température.

#### **a. Choix de l'amorceur**

Il est préférable de choisir un métal de transition comme amorceur, qui doit être un oxydant. Les composés à métaux de transition les plus utilisés sont à base de fer (III), tels que  $\text{FeCl}_3$  ou  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ , de cuivre (II), tels que  $\text{CuBr}_2$  ou  $\text{CuCl}_2$ . En pratique  $\text{Fe}^{3+}$  est principalement utilisé sous la forme  $\text{FeCl}_3$  qui n'induit pas de réaction secondaire et dont la forme réduite  $\text{Fe}^{2+}$  est facilement éliminable du polymère. [14]

#### **b. Rapport oxydant/pyrrole**

Les auteurs utilisent en général un rapport oxydant/pyrrole de 2.2 à 2.4, correspondant à 2 molécules d'oxydant par cycle de pyrrole pour permettre la polymérisation et 0.2 à 0.4 pour le dopage du polymère (sans dopant ajouté). Meyers a vérifié que le rendement croît linéairement pour des rapports de 0 à 2 avant de se stabiliser pour des rapports supérieurs. [15]

#### **c. Choix du solvant**

Le solvant idéal est celui dans lequel l'oxydant et le monomère sont solubles et qui permet d'obtenir un polymère de bonne qualité. L'eau, les alcools, l'éther ou des mélanges de ces derniers [16] ont été utilisés. De manière générale, les solvants portiques conduisent à des polymères présentant une meilleure conductivité. Pour des raisons de simplicité de mise en œuvre nous nous sommes limités à l'usage d'eau distillée, comme ceci est souvent le cas dans la littérature.

#### **d. Durée de polymérisation**

La plupart des auteurs choisissent des temps de polymérisation compris entre 20 mn et 1 h, ce qui favorise la conductivité au dépend du rendement. Rapi et al. [17] ont expliqué ceci par la copolymérisation d'un produit secondaire, la 2,5-bis (2-pyrrolyl) pyrrolidine, apparaissant en milieu acide. Ce monomère engendre une diminution de la longueur de conjugaison dans les chaînes de polypyrrole, et donc une décroissance de conductivité. D'autres travaux [18] ont montré, par analyse élémentaire, que le taux de dopant diminue lui

aussi avec le temps de polymérisation, les dérivés de pyrrolidine ne pouvant être dopés. La durée de polymérisation doit cependant être en accord avec la cinétique de polymérisation, la polymérisation est généralement terminée au bout de 24 h.

Notons finalement que la température de polymérisation influe aussi sur la réaction de polymérisation, dans l'eau on peut travailler à température ambiante ou à une température comprise entre 0 et 5°C, ce qui conduit à des polymères possédant de meilleures caractéristiques. <sup>[15,19]</sup>

### **I.2.2.3. Synthèse électrochimique**

Parmi les méthodes de synthèse des polypyrroles, la procédure d'oxydation électrochimique est la plus utilisée pour former un film mince uniforme. <sup>[20]</sup> La solution électrolyte contient simplement le monomère et un sel ou acide servant d'électrolyte support. La couche mince croît à la surface de l'électrode dans son état conducteur, ce qui permet le transfert de charge nécessaire à la poursuite du processus de croissance. Des épaisseurs importantes, peuvent être obtenues par des techniques galvanostatique, potentiostatique ou potentiodynamique.

Pour notre application, l'électropolymérisation anodique offre plusieurs avantages :

- ✓ l'absence de catalyseur (méthode propre),
- ✓ le greffage direct du polypyrrole sur un substrat,
- ✓ le contrôle de l'épaisseur par le contrôle de la quantité d'électricité utilisée pour la synthèse.

### **I.2.3. Mécanismes de conductivité électronique**

Afin de bien comprendre le phénomène de conduction électronique, il est nécessaire de faire appel à la théorie des bandes. Dans le cas des matériaux isolants, la bande de valence et la bande de conduction sont séparées par une bande interdite ( $E_g$ ), qui correspond à une énergie supérieure à 2 eV. <sup>[21,22]</sup>

Dans le cas des semi-conducteurs, la largeur de la bande interdite, se situant à une énergie voisine de 1eV. Donc, pour les isolants et les semi-conducteurs, une augmentation de température favorisera le nombre de sauts d'électrons de la bande de valence vers la bande de conduction, ce qui a comme conséquence d'augmenter la conductivité de ces matériaux.

Dans le cas des conducteurs, la situation est très différente puisque leurs atomes possèdent une bande de valence partiellement remplie. Pour simplifier, on peut dire que l'énergie de la bande interdite est nulle. Le passage de la bande de valence vers la bande de conduction s'effectue sans barrière d'énergie à franchir, donc les électrons sont libres de circuler sans obstacle, ce qui confère aux conducteurs des conductivités élevées. Contrairement aux

isolants et semi-conducteurs, l'augmentation de température sera légèrement néfaste sur la conductivité de ces matériaux puis qu'elle n'augmente pas le nombre d'électrons libres et d'autre part, diminue la mobilité des électrons par une augmentation du désordre dans le matériau.

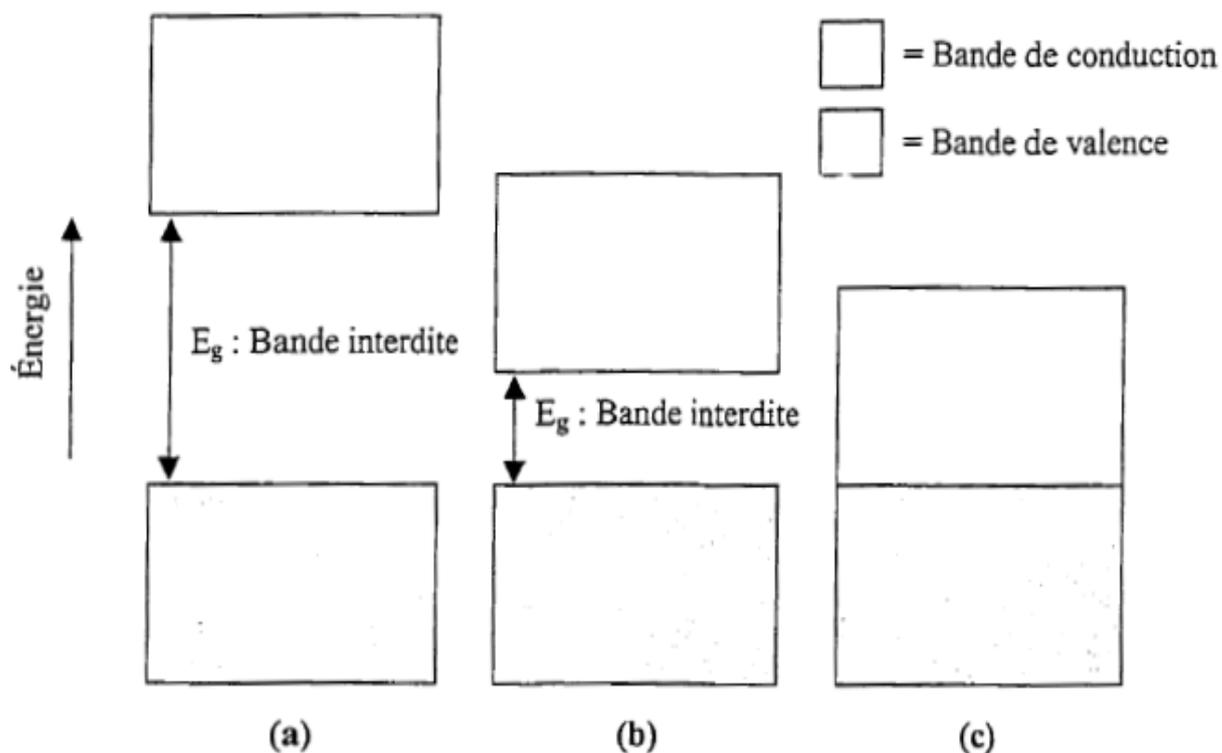


Figure I.3. Schéma explicatif de la théorie des bandes d'énergie pour des matériaux : (a) isolants,  $E_g > 2 \text{ eV}$  ; (b) semi-conducteurs,  $E_g \approx 1 \text{ eV}$  ; (c) conducteurs,  $E_g = 0 \text{ eV}$ . [21]

Toutefois, cette théorie des bandes ne permet pas d'expliquer toutes les subtilités du mécanisme de conduction au sein des polymères conjugués. Pour mieux comprendre le phénomène, voyons comment un polymère conjugué devient conducteur. La forme neutre des polymères aromatiques est pratiquement isolante, pour rendre le matériau conducteur, il faut d'abord introduire des défauts électroniques directement dans le système  $\pi$ -conjugué de la chaîne principale du polymère. C'est le transport de ces défauts de charge, dans la chaîne principale et également entre les chaînes du polymère, qui sera responsable de la conductivité électronique observée lors de l'application d'un champ électrique.

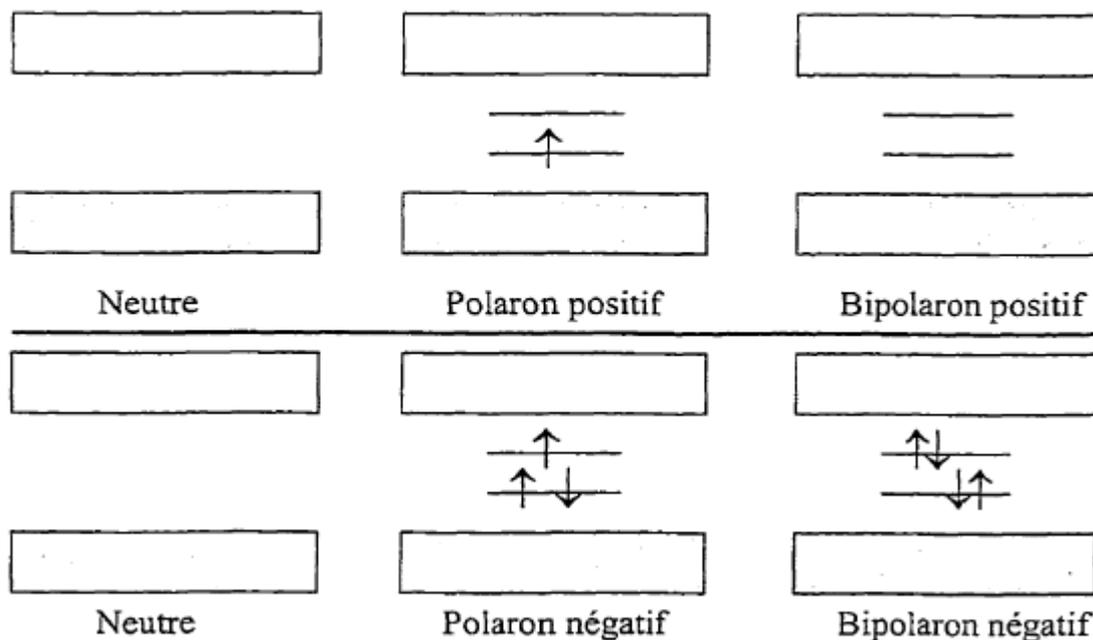
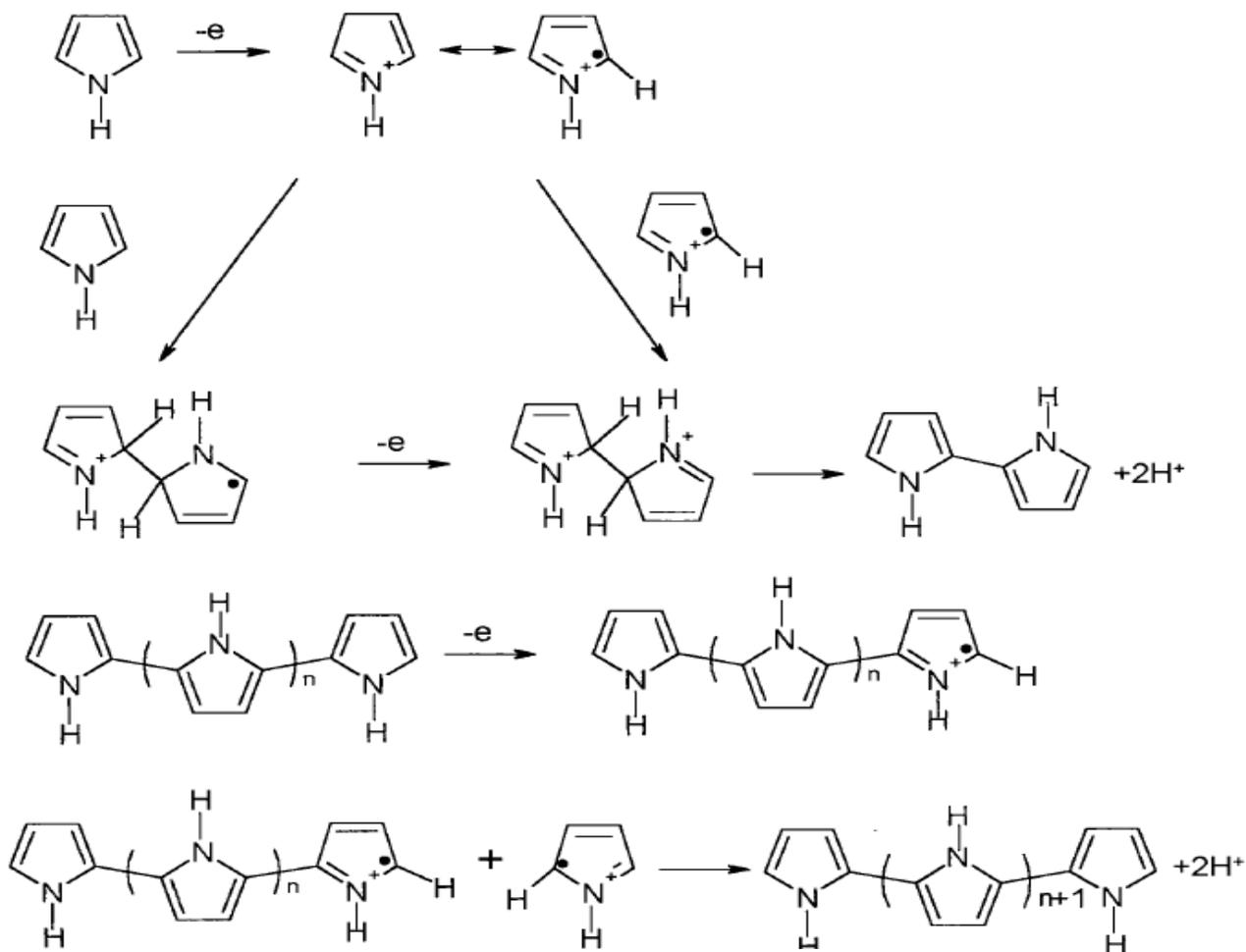


Figure I.4. Représentation des diverses formes polaroniques et bipolaroniques des polymères conducteurs à l'aide de la théorie des bandes. <sup>[23]</sup>

#### I.2.4. Mécanisme de polymérisation de pyrrole

Malgré leurs différences, les deux voies de synthèse font intervenir le même mécanisme de formation du polypyrrole il s'agit d'une oxydation des unités de monomère, seule change la provenance de l'oxydant dans un cas, ce sont les électrodes qui jouent ce rôle alors que dans l'autre cas, il s'agit d'un oxydant chimique. Le mécanisme de la synthèse s'explique donc par un processus d'oxydoréduction proposé par DIAZ.

Le premier stade de polymérisation consiste à oxyder le monomère en un radical cation, avec départ d'un doublet électronique de l'azote. La seconde étape est moins bien connue. Pour certains auteurs <sup>[20,24-29]</sup> le dimère est formé par couplage de deux radicaux cations, alors que d'autres proposent une attaque électrophile d'un radical cation sur une unité monomère, <sup>[20]</sup> et la réaction se poursuit par une déprotonation du dimère, qui permet sa réaromatisation. Le dimère, qui s'oxyde facilement que le monomère, se présente sous forme radicalaire et subit un nouveau couplage. Le degré d'oxydation des oligomères diminuant avec la croissance des chaînes, <sup>[20, 25,30]</sup> la polymérisation se poursuit en passant par ces stades successif, jusqu'à ce que les oligomères de masse moléculaire élevée deviennent insolubles dans le milieu réactionnel. On obtient alors, une poudre noire de polymère qui constituer le composé réactif de la source.

Figure I.5. Mécanisme de polymérisation du pyrrole. <sup>[20]</sup>

### I.2.5. Type d'enchaînement des polypyrroles

Pour connaître l'emplacement des liaisons entre les motifs pyrrole, la première idée est de déterminer la distribution électronique du monomère afin de prévoir la position des sites d'attaque électrophiles préférés. En effet, ce sont sur les sites qui ont la plus grande densité électronique qu'il est le plus facile d'arracher un électron pour former le radical cation précurseur de la polymérisation.

densité électronique	sites d'attaques électrophiles préférés	densité électronique dans le radical cation

Tableau I.1. Densités électroniques et sites d'attaque électrophiles. <sup>[25]</sup>

Les densités électroniques sur le motif pyrrole, indiquées dans le tableau I.1, laissent supposer une liaison par la position  $\alpha$ ,  $\acute{\alpha}$  du monomère. Cette hypothèse a d'abord été soutenue par l'impossibilité de faire polymériser les pyrroles substitués en position  $\alpha$ ,  $\acute{\alpha}$  [25, 31,32]. Des études RMN  $^{13}\text{C}$  et I.R, mettant en évidence principalement des liaisons  $\alpha$ ,  $\acute{\alpha}$  ont ensuite confirmé l'hypothèse. [20] Toutefois la distribution électronique des radicaux cations oligomères n'est pas forcément la même que celle du monomère et, en augmentant la longueur des chaînes, les liaisons  $\alpha$ ,  $\beta$  deviennent plus nombreuses. Pour cette raison, les polymères conducteurs ne sont pas des matériaux parfaitement ordonnés. Ainsi, la diffraction des rayons X sur le polypyrrole [33] montre une cristallinité limitée, avec des zones où le matériau est plus ordonné. Le pourcentage de cristallinité des polypyrroles peut varier de 0% à 50%. Les chaînes des régions désordonnées peuvent être relâchées, compactes ou dans un désordre intermédiaire. Dans les zones ordonnées, les motifs pyrrole forment une structure plane car cette géométrie assure une disposition des orbitales  $\pi$  des noyaux pyrrole la moins énergétique et facilite le transport électronique le long des chaînes polymères. [34, 28,35]

### **I.2.6. Principe du dopage**

L'oxydation ou la réduction partielle des polymères conjugués par l'introduction des défauts de charge est communément appelée dopage. Il existe principalement deux grands types de dopage, soit le dopage p, qui fait intervenir un défaut électronique positif dans la chaîne principale (forme oxydée du polymère), et le dopage n, qui lui, fait intervenir un défaut électronique négatif (forme réduite du polymère). Par exemple, lorsqu'on arrache un électron par unité tétramère de polypyrrole, on forme un radical cation appelé polaron positif. Si l'on poursuit l'oxydation à un degré supérieur, il sera possible de former un dication appelé bipolaron positif. Il est également possible de faire le même exercice en réduction et dans ce cas, il y aura alors formation successive d'un polaron et bipolaron négatif. Le taux maximal de dopage dépend du potentiel d'oxydoréduction du polymère, du celui du dopant ainsi que des effets stériques qui peuvent limiter l'insertion des dopants dans la matrice du polymère. Ainsi, les électrons ou les charges positives fournies à la chaîne principale sont responsables de la conductivité électrique des complexes formés.

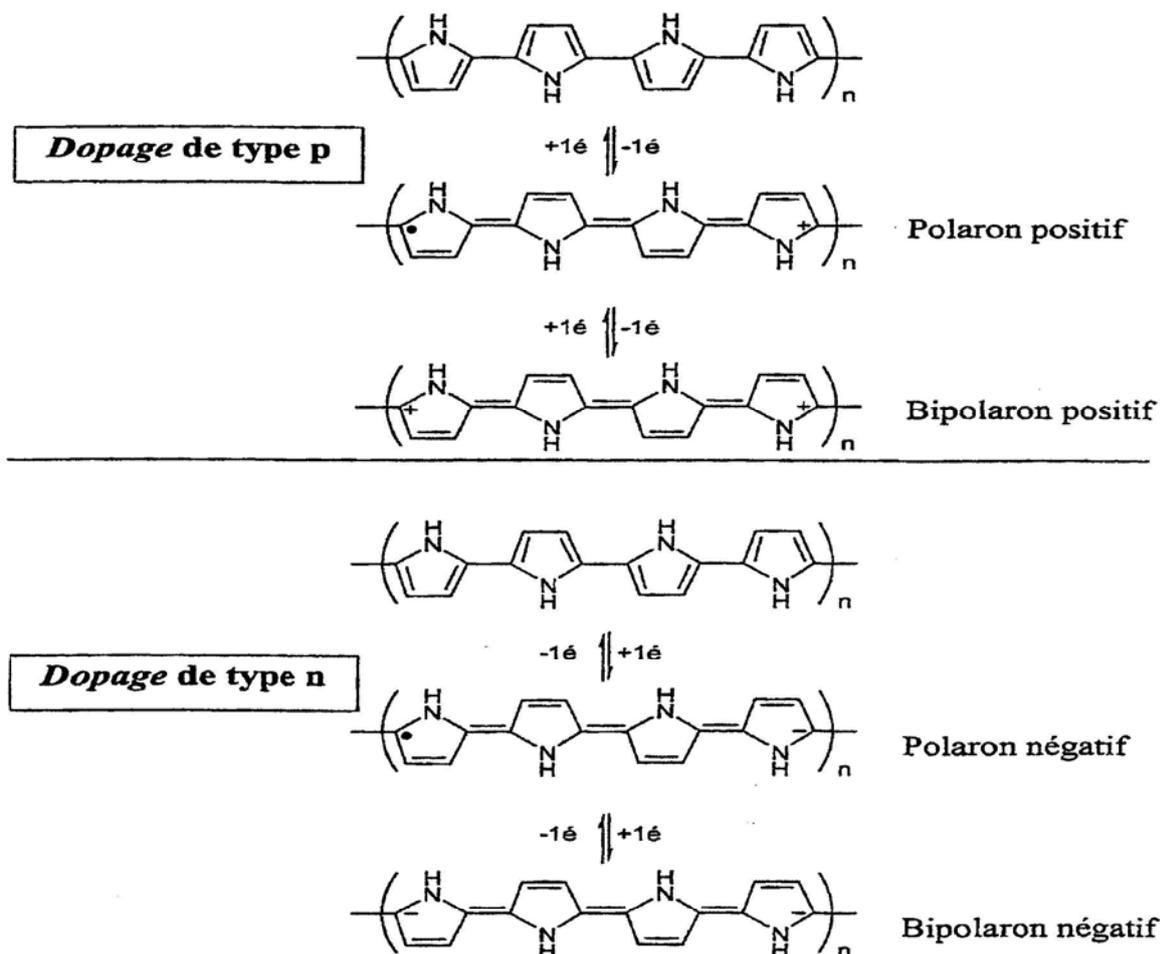


Figure I.6. Représentation des diverses formes polaroniques et bipolaroniques du polypyrrole. <sup>[36]</sup>

### I.2.7. Solubilité des polypyrroles

Quelque soit la méthode de synthèse chimique ou électrochimique, <sup>[37-39]</sup> la solubilité de polypyrrole est limitée en raison de sa structure rigide et de réticulation. Le polypyrrole est insoluble dans la plupart des solvants organiques ou aqueux usuel. <sup>[40]</sup> Toutefois des travaux effectués ont montrés que le polymère se solubilise faiblement dans la pyridine <sup>[41]</sup>, le diméthylformamide, le diméthylsulfoxyde, pour donner des solutions fortement colorées en noir.

### I.2.8. Principales applications de polypyrrole

Le domaine des applications des polymères conducteurs et plus particulièrement le polypyrrole est extrêmement vaste, principalement à cause de la grande variété de

caractéristiques que nous pouvons obtenir avec ces systèmes : textiles conducteurs, haut-parleurs transparents, <sup>[42]</sup> microlithographie, accumulateurs électrochimiques, détecteur d'ions, capteurs bioélectrochimiques, et dans le domaine de la protection contre la corrosion (inhibiteurs ou revêtement).

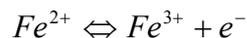
### I.3. Corrosion et anticorrosion en milieu aqueux

La corrosion est définie comme une interaction physico-chimique entre un métal et son milieu environnant entraînant des modifications dans les propriétés du métal et pouvant conduire à une dégradation significative de la fonction du métal, du milieu environnant ou du système technique dont ils font partie. Les mécanismes mis en jeu sont divers, et conduisent à des formes de corrosion différentes <sup>[43]</sup>. Pour qu'il y ait corrosion, il faut que deux zones de la structure métallique soient en contact électrique et qu'elles aient un rôle différent, l'une anodique et l'autre cathodique. On notera que ces zones peuvent parfois se superposer.

Nous allons présenter dans ce paragraphe les mécanismes de la dissolution anodique du fer en milieu aqueux. Cette étude ne présente que les phénomènes de corrosion dite « libre aérée », c'est-à-dire sans polarisation imposée, et contrainte mécanique.

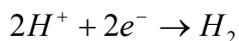
La corrosion d'un métal, et donc de l'acier, en solution aqueuse aérée requiert deux réactions électrochimiques élémentaires : l'oxydation de l'acier (assimilée ici à celle du fer) d'une part et la réduction d'espèces oxydantes (oxygène dissous dans notre cas) présentes au sein de la solution d'autre part :

- A l'anode, le fer s'oxyde :

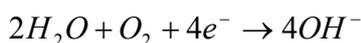


En présence d'eau, les réactions cathodiques associées sont :

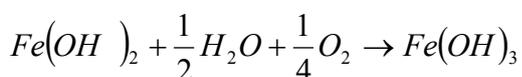
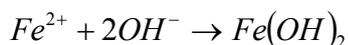
- A la cathode, on assiste à un dégagement d'hydrogène :



Ou à la formation d'ion  $OH^{-}$  à partir de l'oxygène dissous :



Les couches de produits de corrosion formés lors de la dégradation du fer dans l'eau aérée agissent comme une relative barrière de diffusion vis-à-vis de l'oxygène. <sup>[43]</sup>



Le composé  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  qui se forme est alors très peu soluble et les produits de corrosion peuvent s'accumuler à la surface du métal. A la suite de la formation de ces dépôts de produit de corrosion, les conditions locales sont considérablement modifiées et le mécanisme d'endommagement peu évalué.

### **I.3.1. Les types de corrosion**

La corrosion peut être de différentes natures : corrosion chimique, électrochimique ou biologique. [44,45]

#### **I.3.1.1. Corrosion chimique**

La corrosion chimique est due à une réaction chimique hétérogène entre le métal, phase solide, et son environnement en phase liquide ou gazeuse. Il existe très peu de cas de corrosion chimique pure. Par exemple, l'oxydation de l'acier ordinaire à haute température par l'oxygène de l'air est une corrosion chimique.

#### **I.3.1.2. Corrosion électrochimique**

C'est une réaction électrochimique entre la surface d'un matériau et un liquide électrolyte, il y a alors formation de piles et un courant électrique est induit entre des parties métalliques qui jouent le rôle de microanodes et d'autres parties, les microcathodes. Les microanodes sont attaquées. Par exemple, on observe la corrosion électrochimique de l'aluminium par l'acide sulfurique dilué.

#### **I.3.1.3. Corrosion biologique**

Correspond à l'attaque directe ou indirecte des métaux par des bactéries. Celles-ci peuvent produire des composés, par exemple le dioxyde de carbone, l'anhydride sulfureux ou des acides organiques qui attaquent le métal. Certaines bactéries comme *Desulfovibrio desulfuricans* réduisent les sulfates en soufre, et le sulfure de fer peut se former. L'attaque bactérienne apparaît en particulier dans les canalisations enterrées et sur les coques de bateaux.

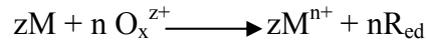
### **I.3.2. Les formes de corrosion**

Plusieurs formes de corrosion peuvent être dénombrées, caractérisées par des modifications de propriétés physiques du métal, parmi lesquels on cite : [45, 46,47]

#### **I.3.2.1. Corrosion uniforme**

La corrosion uniforme est une perte de matière plus au moins régulière sur toute la surface. Le métal dans ce cas est dans l'état actif. Elle est aisément contrôlable par des mesures de perte de poids ou la diminution de l'épaisseur du métal. D'un point de vue pratique, le couplage d'une ou plusieurs réactions d'oxydation d'un métal ou alliage, avec une ou plusieurs réactions de réduction d'espèces en solution, conduit à l'obtention d'un potentiel

mixte de corrosion, appelé aussi potentiel libre. La totalité de la surface prend cette valeur du potentiel qui le siège d'une corrosion généralisée décrite par la réaction suivante :



M désigne le métal et  $\text{M}^{n+}$  l'ion correspondant ;  $\text{O}_x^{z+}$  l'oxydant et  $\text{R}_{\text{ed}}$  désigne l'espèce réductrice associé.

### **I.3.2.2. Corrosion par piqûres**

La corrosion par piqûres est caractérisée par une attaque très localisée en certains points de la surface et provoque des piqûres. Cette forme de corrosion est produite par certains anions, notamment les halogénures, sur les métaux protégés par un film d'oxyde mince. Elle induit typiquement des cavités de quelques dizaines de micromètres de diamètres. La corrosion par piqûres affecte en particulier les métaux ou alliages passivés (aciers inoxydables, les alliages d'aluminium).

### **I.3.2.3. Corrosion galvanique**

Contrairement à certains types de corrosion tels que la corrosion intergranulaire, la corrosion par piqûre, la corrosion galvanique est largement indépendante des données métalliques des matériaux. Ce type de corrosion résulte du couplage électrique de deux métaux différents et immergés dans la solution.

La polarisation des surfaces métalliques par couplage galvanique a pour d'accroître la résistance à la corrosion de l'alliage le plus noble (la cathode) et de réduire la résistance à la corrosion de l'alliage le moins noble (anode). Elle résulte de la formation d'une pile qui conduit à une hétérogénéité de l'attaque.

### **I.3.2.4. Corrosion intergranulaire**

Ce type de corrosion se manifeste aux joints de grains. Ce phénomène peut provoquer des fissures qui affaiblissent les caractéristiques mécaniques du métal. Certains aciers inoxydables et alliages (fer, chrome, nickel) sont très affectés par ce mode de corrosion qui réduit de façon catastrophique leur résistance mécanique. Ce type de corrosion est un phénomène microscopique (invisible dans les étapes initiales).

### **I.3.2.5. Corrosion sélective**

C'est un type de corrosion très dangereux parce qu'insoupçonnable, la pièce corrodée ne semble pratiquement pas concernée, alors que sa résistance diminue considérablement. Elle consiste en la dissolution sélective d'un élément d'un alliage, les autres éléments restent non attaqués. Le métal devient poreux et perd sa résistance.

### **I.3.2.6. Corrosion caverneuse**

La corrosion caverneuse est due à une différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux parties de structure créant ainsi une pile électrochimique. Cette attaque sélective du métal est observée dans les fissures et autres endroits peu accessibles à l'oxygène. Souvent, la corrosion caverneuse est associée à la présence de petits volumes de solution corrosive stagnante, dus à la présence de cavités, surfaces jointives ou dépôts discontinus.

### **I.3.2.7. Corrosion filiforme**

Ce type de corrosion est souvent associé à la présence d'un revêtement protecteur (peinture, vernis,...) semi perméable à l'oxygène et à l'eau. L'attaque se manifeste par des filaments émis dans toutes les directions, à partir des défauts du revêtement, qui peut affecter divers matériaux tels que le fer et l'aluminium lorsqu'ils sont soumis à des atmosphères humides entre 20°C et 30°C. L'oxygène et l'eau sont les réactifs nécessaires au développement de la corrosion filiforme. [47,48]

### **I.3.2.8. Corrosion sous contrainte**

La corrosion sous contrainte est une fissuration du métal qui résulte de l'action commune d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique.

Le processus se déroule en deux phases successives :

- Une phase d'initiation qui correspond à la formation d'un défaut local en surface (piqûre).
- Une phase de propagation dans laquelle la piquûre devient fissure et progresse jusqu'à la rupture.

Ce processus dépend essentiellement de l'intensité des contraintes imposées, de la structure du matériau, de l'état de surface et du milieu corrosif et de la température.

## **I.4. La lutte contre la corrosion**

La lutte contre la corrosion des métaux peut être envisagée de plusieurs manières, les principales sont les suivantes : [49]

- Choix judicieux des matériaux : utilisation des métaux nobles.
- Protection électrochimique (protection cathodique ou anodique).
- Utilisation des revêtements métalliques.
- Ajout d'inhibiteurs.
- Utilisation des revêtements organiques.

### **I.4.1. Protection électrochimique**

Parmi les moyens employés pour lutter contre la corrosion, la protection électrochimique doit son originalité au fait qu'elle consiste à agir de manière contrôlée sur les réactions

d'oxydation et de réduction qui se produisent lors du phénomène de corrosion. En effet, cette méthode consiste à imposer au métal à protéger une valeur de potentiel pour laquelle la vitesse d'attaque devient très faible, voire nulle. On distingue :

#### **I.4.1.1. Protection cathodique**

Dès lors que le revêtement ne joue plus son rôle de barrière, le métal peut se trouver en situation de corrosion car il est au contact d'eau et des produits potentiellement corrosifs. Le principe de la protection cathodique est de porter le métal à un potentiel inférieur afin de réduire significativement la vitesse de la réaction anodique, donc la corrosion. <sup>[49]</sup> Deux techniques sont employées pour fournir ces courants de protection cathodique. La protection cathodique par anode sacrificielle consiste à placer la structure à protéger en contact électrique avec une masse métal-liquide, moins noble que l'acier, et de créer ainsi un couplage galvanique favorable à la dissolution de celle-ci au profit de la structure à protéger. La protection cathodique par courant imposé est faite, grâce à une électrode auxiliaire, le générateur amène le potentiel électrochimique du métal en zone d'immunité électrochimique et pallie les déficiences locales du revêtement. Cette baisse de potentiel est obtenue par passage de courant d'une électrode auxiliaire : l'anode, vers la structure à protéger la cathode.

#### **I.4.1.2. Protection anodique**

Le métal pourra être protégé contre la corrosion par élévation de son potentiel dans le domaine de passivation, (réalisable par intervention d'une action oxydante ou par intervention d'un courant électrique imposé).

#### **I.4.2. Protection par inhibition**

Un inhibiteur de corrosion est un composé chimique qui, ajouté à faible concentration au milieu corrosif, ralentit ou stoppe le processus de corrosion d'un métal placé au contact de ce milieu.

D'une manière générale un inhibiteur doit :

- ❖ abaisser la vitesse de corrosion du métal,
- ❖ être stable en présence des autres constituants du milieu,
- ❖ être stable aux températures d'utilisations,
- ❖ être efficace à faible concentration.

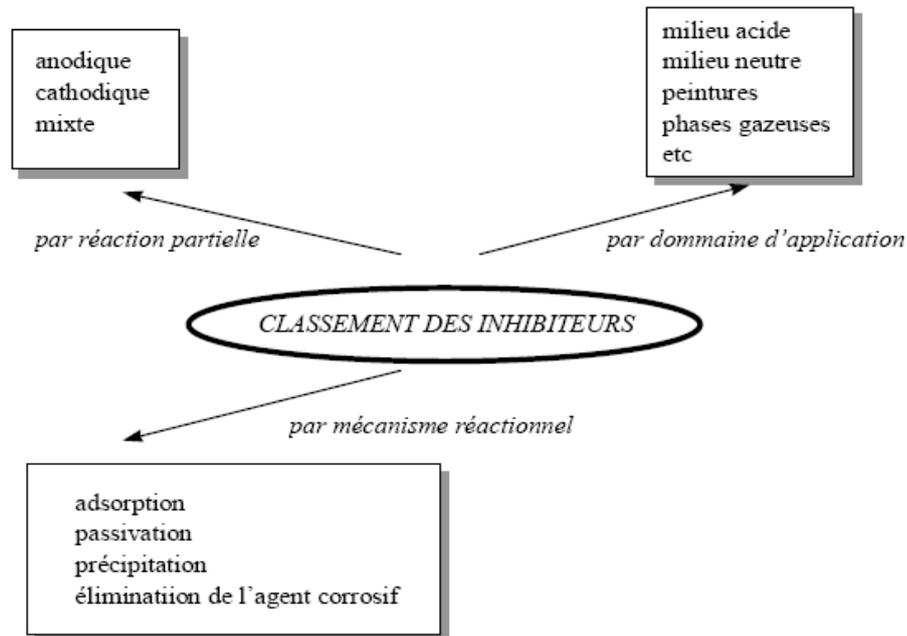


Figure I.7. Classement des inhibiteurs. <sup>[50]</sup>

### I.4.3. Application de revêtement

Pour que les réactions anodiques et cathodiques ne se produisent pas, on isole le métal du milieu corrosif à l'aide de revêtements, qui peuvent être classés en trois familles soit :

- revêtements métalliques qui peuvent être anodique ou cathodique,
- revêtements non métalliques (peintures, matière plastique,...).

#### I.4.3.1. Les revêtements métalliques

On les emploie couramment pour protéger l'acier, notamment contre la corrosion. On distingue : <sup>[51,52]</sup>

##### a. Les revêtements anodiques

Le métal protecteur est moins noble que le métal à protéger. C'est le cas du procédé de galvanisation (revêtement de zinc). En cas de défaut du revêtement, il y a formation d'une pile locale et ce dernier se corrode en protégeant cathodiquement le métal de base. La protection reste donc assurée tant qu'une quantité suffisante de revêtement est présente. Plus que l'absence de défaut, c'est donc l'épaisseur qui est un élément important de ce type de revêtement. En général, elle est comprise entre 100 et 200  $\mu\text{m}$ .

##### b. Les revêtements cathodiques

Le métal protecteur est plus noble que le métal à protéger. C'est le cas par exemple d'un revêtement de nickel ou de cuivre sur de l'acier. En cas de défaut du revêtement, la pile de corrosion qui se forme peut conduire à une perforation rapide du métal de base, aggravée par

le rapport "petite surface anodique" sur "grande surface cathodique". Dans ce cas, la continuité du revêtement est donc le facteur primordial.

#### **I.4.3.2. Les revêtements organiques**

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

- ✓ Les bitumes.
- ✓ Les revêtements polymériques.
- ✓ Les peintures et vernis.

##### **a. Les bitumes**

On les utilise principalement pour protéger des structures enterrées en acier ou en fonte. Ils se présentent en général sous la forme d'un revêtement épais (de l'ordre de 5 mm), dont la plasticité réduite considérablement les risques de dégradation mécanique.

##### **b. Les revêtements polymériques**

Il existe une grande variété de ce type de revêtement comme les thermoplastes (polyéthylène, polypropylène, PVC, PTFE,...), les caoutchoucs (naturel ou synthétique), et les thermodurcissables (polyuréthane, époxydes, polyesters,...). Leur épaisseur est normalement de 100 à 500  $\mu\text{m}$ . On les applique par divers procédés : par poudre, au pistolet, par laminage, par immersion. <sup>[53]</sup>

#### **I.5. Les peintures**

##### **I.5.1. Définition**

Une peinture est une préparation fluide liquide, pâteuse ou pulvérulente qui peut s'étaler en mince sur toutes sortes de matériaux (appelés subjectiles) pour former, après séchage ou réticulation (durcissement), un revêtement mince (film ou feuille), adhérent et résistant, jouant un rôle protecteur et/ou décoratif.

Les peintures en phase solvant contiennent des solvants organiques indispensables pour la mise en solution (ou en dispersion) des liant qui les constituent. <sup>[54,55]</sup>

##### **I.5.2. Principaux constituants des peintures**

Comme toutes les peintures, elles sont constituées des éléments principaux suivants :

###### **I.5.2.1. Liants**

Les liants constituent l'essentiel des peintures. Ce sont des substances macromoléculaires solides ou liquides, solubles dans de nombreux solvants organiques, elles permettent l'étalement de la peinture en un film continu (adhérent, souple, dur, imperméable,... etc.), et servent de support aux pigments.

Les peintures en solvants sont généralement caractérisées et classifiées selon le type de résine qui les constitue : [55,56]

- résines vinyliques,
- huiles siccatives,
- résines alkydes,
- résines acryliques,
- résines aminées,
- gommes et résines naturelles,
- polyoléfinnes halogénées,
- caoutchoucs cyclisés et isomérisés,
- résines phénoliques,
- résines époxydiques,
- polyesters,
- polyuréthannes,
- silicones,
- résines fluorées,
- résines polyacétals vinyliques,
- liants mixtes organiques méniraux,

#### I.5.2.2. Solvants

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

Il est possible de regrouper les nombreux solvants utilisés en cinq familles distinctes :

##### **-Hydrocarbures :**

*les hydrocarbures aromatiques : toluène, benzène, xylène... etc,*

*les solvants pétroliers : white-spirit, solvant naphtha, kérosène...etc. Ce sont des mélanges d'hydrocarbures aromatiques, aliphatiques ou naphthéniques,*

*l'essence de térébenthine : mélange d'hydrocarbures terpéniques.*

*les hydrocarbures chlorés : 1,2-dichlorobenzène, monochlorobenzène,*

*les hydrocarbures nitrés : nitrométhane, 2-nitropropane...etc.*

**-Alcools :** *Alcools éthyliques, isopropylique, n-butylique, éthyl-2-hexylique, isodécylique, isononylique, benzylique hexylèneglycol.*

**-Éthers de glycol :** *Butylglycol, méthylidiglycol, éthyldiglycol, butyldiglycol, acétate de butylglycol, éthers de propylèneglycol...etc.*

**-Esters :** *Acétate d'éthyle, d'isopropyle, de butyle, d'isobutyle, d'amyle, de butylglycol...etc.*

**-Cétones :** *Méthyléthylcétone, méthylbutylcétone, méthylisobutylcétone, cyclohexanone, isophorone, N-méthylpyrrolidone, diacétonealcool...etc.*

### **I.5.2.3. Pigments**

Ils confèrent de l'opacité et de la couleur à la peinture. Ce sont des solides pulvérulents, de granulométrie très fine (généralement  $< 1 \mu\text{m}$ ), minéraux ou organiques, insolubles dans le milieu de dispersion.

Les pigments déterminent la couleur d'une peinture, ils améliorent certaines propriétés physiques du film telles que la dureté, la résistance à la corrosion. En absorbant ou en réfléchissant les rayons ultraviolets, les pigment protègent les liants contre la dégradation photolytique et contribuent ainsi à la durabilité du film de peinture.

*-Pigments minéraux*

Les principaux pigments minéraux et métalliques utilisés sont :

- *blanc : oxyde de titane, Lithopone, Oxyde de zinc,*
- *bleu : bleu outremer, Ferrocyanure ferrique, Bleu de cobalt,*
- *vert : oxyde de chrome, Oxyde de chrome hydraté, Vert de chrome,*
- *jaune : oxyde de fer, Chromate de plomb, Jaune de zinc,*
- *orangé : orangé de chrome, Orangé de molybdène,*
- *rouge : oxyde de fer, Rouge de cadmium.*

*-Pigments organiques*

Il existe plusieurs centaines de formules chimiques différentes pour les pigments organiques (regroupés sous plusieurs milliers de marques commerciales).<sup>[54]</sup> Certains composés sont cependant plus régulièrement utilisés :

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

#### **I.5.2.4. Charges**

Leur rôle est notamment d'abaisser le prix de revient de la peinture. Elles peuvent également modifier certaines caractéristiques mécaniques, chimiques, électriques ou rhéologiques.

Ce sont des solides pulvérulents, de granulométrie en général supérieure à celle des pigments ( $> 1 \mu\text{m}$ ), principalement d'origine minérale, de couleur blanche, insolubles dans le milieu de dispersion et présentant peu de pouvoir opacifiant.

#### **I.5.2.5. Additifs**

Les additifs sont des substances ajoutées en faible quantité qui jouent des rôles divers pour développer certaines qualités propres et améliorer soit les conditions de fabrication et / ou de conservation et / ou d'application, soit certaines propriétés spécifiques. Ce sont, par exemple, les agents de mouillage et de dispersion des charges et des pigments, les agents anti-sédimentation, les agents anti-peux, les fluidifiants, les épaississants, qui jouent un rôle dans la formation du film de peinture en tant que catalyseur en apportant une teneur supplémentaire à certaines agressions (agents hydrophobes...). [54,55]

### **I.5.3. Système de peinture**

C'est un ensemble de plusieurs couches compatibles, de nature et de fonctions différentes et complémentaires.

#### **I.5.3.1. Couche de primaire**

Un primaire assure l'adhésion avec le métal, le lien avec la couche immédiatement supérieure qui est chargée de la fonction protectrice principale et la couche de finition qui remplit souvent un rôle esthétique. Un primaire assure aussi la mouillabilité au support et possède souvent des propriétés d'inhibition aux endroits où la couche se détériore afin de limiter la propagation de la dégradation.

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

Il y a deux types de base de primaires :

Des primaires pigmentés avec des éléments métalliques à l'acier. Lorsque le revêtement est endommagé et que le substrat en acier est exposé, le pigment se comporte comme une anode sacrificielle et ceci jusqu'à son épuisement. Les primaires à base de zinc (40 à 80% de zinc) sont les plus utilisés. Des primaires ayant une bonne adhérence et des propriétés de résistance chimique élevées et dont le genre type époxy à deux composants. L'adhérence nécessaire est obtenue seulement sur une surface complètement nettoyée. Ces primaires

peuvent contenir des pigments inhibiteurs de corrosion. Le phosphate de zinc est largement répandu dans des formulations modernes de primaire.

### I.5.3.2. Couches intermédiaires

Ce sont des couches entre la couche primaire et la couche de finition. Les couches intermédiaires sont appliquées pour donner une épaisseur finale au film du système. D'une façon générale, plus le revêtement est épais et plus sa durée de vie est longue. Ceci peut impliquer l'application de plusieurs couches intermédiaires. Ces dernières sont particulièrement conçues pour améliorer la protection en générale et, lorsqu'elles sont pigmentées, la perméabilité à l'eau et l'oxygène diminue. Il faut noter que ces couches doivent rester compatibles avec les couches de finition.

### I.5.3.3. Couche de finition

Apporte l'aspect visuel final d'où son nom de finition. C'est elle aussi qui est en première ligne pour résister aux agressions diverses : lumière, température, chocs, rayures, contact avec des substances chimiques. [56,57]

## I.5.4. La peinture anticorrosion

D'une manière générale, la peinture utilisée pour la protection de l'acier se compose de deux constituants séparés, la base et le durcisseur. L'utilisation du système de peinture à deux composants permet un séchage rapide à température ambiante. Comme les systèmes de comportent de trois couches de peinture, le séchage rapide donne des temps de recouvrement relativement courts. La réticulation de ce type de peinture à deux composants (base+ durcisseur) est liée à la réaction chimique qui se produit entre la résine contenue dans la base et la résine contenue dans le durcisseur. Cette réaction chimique entre les deux résines donne naissance au liant de la peinture.

### I.5.4.1. La base

La base se définit comme la dispersion des charges minérales et pigments organiques ou minéraux dans une résine en solution dans un mélange de solvants. Elle contient une résine époxydique (le prépolymère).

La résine époxydique est schématisée ci-dessous :

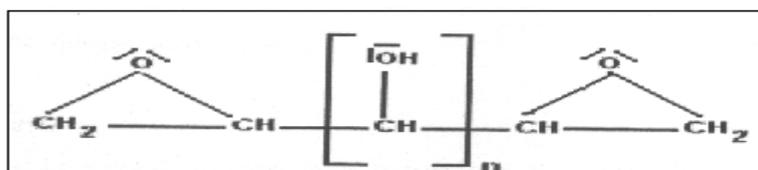


Figure I.8. Schéma représentatif de la résine époxydique. [58]

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

Les réseaux époxy sont souvent employés dans les systèmes adhésifs et les collages des revêtements organiques pour leurs bonnes propriétés mécaniques. De plus, ce type de composé présente un faible retrait après réticulation, une bonne adhésion à une large gamme de substrats, ainsi qu'une bonne résistance au décollement sous polarisation cathodique, ce qui pourrait expliquer la raison de son utilisation par certaines compagnies gazières ou pétrolières à l'échelle mondiale. [59-61]

La base contient également les différents agents mouillants et dispersants, composés organiques à têtes polaires. L'utilisation de ces agents accélère le mouillage et stabilise la dispersion des pigments, et diminue le temps de broyage de la base. Ces agents mouillants et dispersants sont des agents tensioactifs qui peuvent être des composés anioniques ou des composés cationiques ou bien des composés amphotères.

La réalisation de la base consiste ensuite à mélanger les différents produits minéraux et organiques insolubles dans la résine, par une opération appelée empâtage, de manière à réaliser la suspension.

La base contient également bon nombre de solvants qui peuvent être de nature différente ; composés aromatiques, acétates, cétones. Certaines sont choisies pour solubiliser au mieux la résine de la base afin de faciliter la dispersion des différentes matières minérales de la base. D'autres sont de mauvais solvants de la résine. Ils servent de diluant à la peinture pour faciliter son application.

Après avoir mélangé les différents produits dans l'opération d'empâtage, la base est alors constitué. Cependant, après cette opération, le mélange comporte de nombreux agrégats. La base est ensuite broyée dans un broyeur à billes de verre d'un diamètre de 2 à 3 mm jusqu'à l'obtention d'une finesse convenable.

#### **I.5.4.2. Le durcisseur**

Le durcisseur est le second composant de la peinture. Sa composition chimique dépend de la nature du film souhaité. Il s'agit d'une solution de résine dans un mélange de solvants.

Les prépolymères époxy sont susceptibles de réagir avec un certain nombre de composés par ouverture de groupe oxirane ou par réaction avec le groupe hydroxyle.

Il existe plusieurs types de durcisseurs dont les plus utilisés sont les amines primaires et secondaires, les acides organiques et les composés soufrés. Ils influent sur la vitesse de

réaction et la température de transition vitreuse. De cette façon, ils agissent directement sur la résistance chimique et les propriétés mécaniques du réseau époxy.

La réaction mise en jeu lors de la réticulation du film de peinture se décrit, dans le cas du durcissement par une amine primaire :

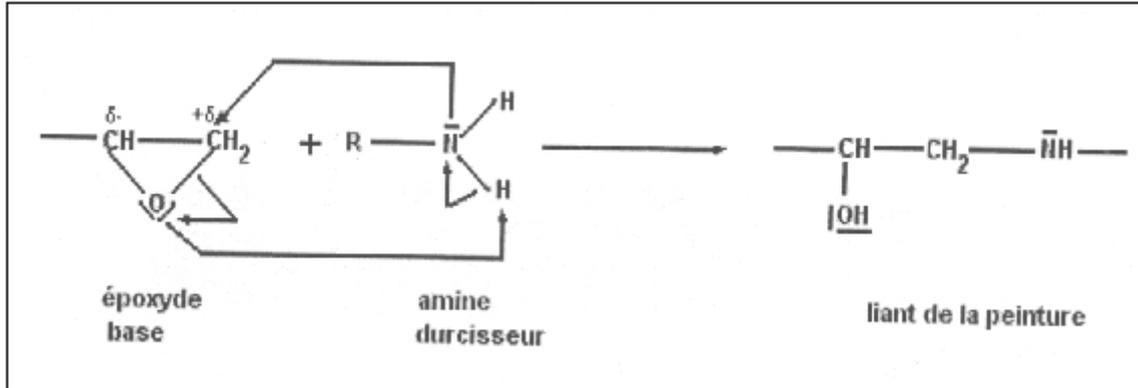


Figure I.9. Réaction mise en jeu entre le durcisseur (amine) et la base (époxyde). [58]

Cette réaction a lieu à température ambiante, elle est exothermique et peut être activée par la présence d'hydrogènes acides, phénol, acide salicylique qui permet des durcisseurs à basse température (0-10°C).

Le séchage de la peinture est donc de deux types :

- le séchage physique dû à l'évaporation des solvants qui composent la peinture,
- le séchage chimique qui correspond aux réactions de réticulation décrites ci-dessus.

Le couplage de deux modes de séchage permet d'obtenir des films de peinture à séchage rapide et à température ambiante ce qui permet une utilisation à grande échelle et facilite le recouvrement par les autres couches de peinture. [61,62]

### I.5.5. Les étapes de formation d'un film de peinture

Les peintures présentent un mode de séchage en plusieurs étapes. Le processus final de coalescence peut durer, à température ambiante, de quelques semaines à plusieurs mois.

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

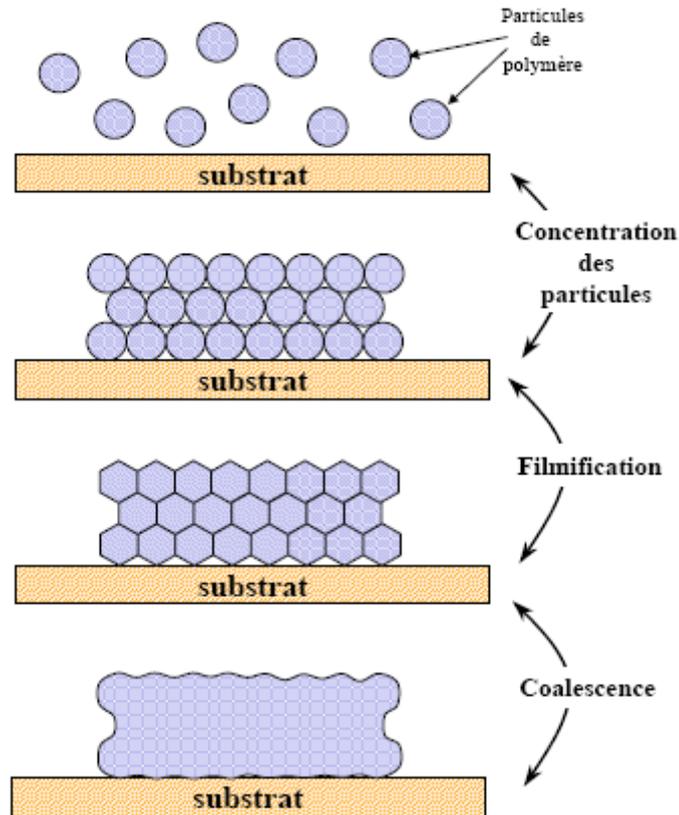


Figure I.10. Représentation schématique des différentes étapes de formation d'une peinture. <sup>[63]</sup>

## I.6. Evaluation de la corrosion par des méthodes électrochimiques

Les méthodes utilisées permettant l'étude du phénomène de corrosion peuvent être divisées en deux catégories :

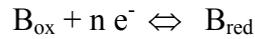
- Méthodes stationnaires (courbe de polarisation).
- Méthodes transitoires (chronoampérométrie, spectroscopie d'impédance électrochimique).

### I.6.1. Méthodes stationnaires (courbe de polarisation)

Il est important de rappeler les notions élémentaires de calcul de vitesses de corrosion et les conditions pour lesquelles il est légitime d'appliquer la méthode des Tafel, de Stern et Geary. <sup>[64]</sup> La corrosion est toujours à minima la conséquence d'un échange électrique à l'interface métal/solution entre deux couples redox.

Les réactions de corrosion sont irréversibles et se développent loin des conditions d'équilibre des réactions redox des couples qu'elles mettent en jeu. <sup>[65]</sup> Il est alors nécessaire d'utiliser la thermodynamique des phénomènes irréversibles pour exprimer les vitesses de corrosion. Pour tout couple redox, l'équation (Eq.1), de Butler-volmer, pour le cas où les échanges à l'interface sont contrôlés par l'étape de transfert de charge, donne une relation entre le potentiel interfacial et les densités de courant, faisant intervenir les paramètres

cinétiques des deux demi-réactions électrochimiques inverses, caractéristiques du couple redox considéré. Par exemple, si l'on considère une réaction électrochimique interfaciale de la forme :



L'équation de Butler-Volmer permettant de relier le courant interfacial débité par le couple redox en fonction du potentiel électrochimique s'écrit :

$$\text{Eq1 : } I = I_a + I_c = nFK_a C_{red,s} e^{\left(\frac{\alpha nF}{RT} E\right)} - nFK_c C_{ox,s} e^{\left(-\frac{(1-\alpha)nF}{RT} E\right)}$$

$I$ : Courant global de la réaction	$C_{red,s}$ : Concentration de l'espèce $B_{red}$ au niveau de la surface de l'électrode
$I_a$ : Courant anodique de la réaction	$\alpha$ : Facteur de symétrie
$I_c$ : Courant cathodique de la réaction	$E$ : Potentiel
$n$ : Nombre d'électrons échangés	$R$ : Constante des gaz parfaits
$f$ : Constante de Faraday	$C_{ox,s}$ : Concentration de l'espèce $B_{ox}$ au niveau de la surface de l'électrode
$K_a, K_c$ : Constantes dépendant des vitesses des réactions interfaciales élémentaires	

Alors, l'équation (Eq.1) peut s'expliquer en fonction de ces paramètres, dans le cas où les concentrations des espèces sont les mêmes dans la solution ne sont pas les étapes limitantes des réactions interfaciales.

$$\text{Eq2 : } I = I_0 e^{\frac{\eta}{\beta_-}} - I_0 e^{\frac{\eta}{\beta_+}}$$

Lorsque l'un des deux courants devient négligeable, la relation s'exprime alors par la loi de Tafel.

### I.6.1.1. Méthode des droites de Tafel

Cette méthode est utilisée lorsque le système électrochimique est fortement polarisé, c'est-à-dire les portions pour lesquelles les surtensions  $\eta \gg 100\text{mV}$  (domaine anodique) et  $\eta \ll 100\text{mV}$  (domaine cathodique).

La loi de Tafel exprime une linéarité entre la surtension ( $\eta$ ), qui peut se définir comme étant une variation de la différence de potentiel métal-solution due à l'effet d'un courant électrique, et le logarithme de la densité de courant ( $I$ ) par la relation suivante <sup>[66]</sup> :

- **Pour la partie anodique**

Eq3 : 
$$\eta = a_- + b_- \text{Log}(I)$$

Avec: 
$$a_- = -2,3\beta_- \text{Log}(I_0) \quad \text{et} \quad b_- = 2,3\beta_-$$

- **Pour la partie cathodique**

Eq4 : 
$$\eta = a_+ - b_+ \text{Log} | I |$$

Avec: 
$$a_+ = 2,3\beta_+ \text{Log}(I_0) \quad \text{et} \quad b_+ = 2,3\beta_+$$

Où  $a$  et  $b$  représentent les constantes de Tafel qui peuvent être positives ou négatives, selon que la surtension est anodique ou cathodique. Ces équations s'expriment également sous les formes suivantes :

$$\eta_+ = \beta_+ \text{Log} \frac{I}{I_{corr}}$$

$$\eta_- = \beta_- \text{Log} \frac{I}{I_{corr}}$$

Où  $\eta_+$ ,  $\eta_-$  et  $\beta_+$ ,  $\beta_-$  représentent respectivement les surtensions anodique et cathodique et les pentes de Tafel anodique et cathodique,  $I$  est un courant et  $I_{corr}$  est le courant de corrosion.

La figure I.11, illustre la relation de Tafel, à partir du moment où une seule réaction intervient (anodique ou cathodique), chaque courbe est une droite correspondant aux droites de Tafel. En extrapolant ces droites, on obtient un point d'intersection correspondant à la valeur du potentiel de corrosion  $E_{corr}$  et du courant de corrosion  $I_{corr}$ .

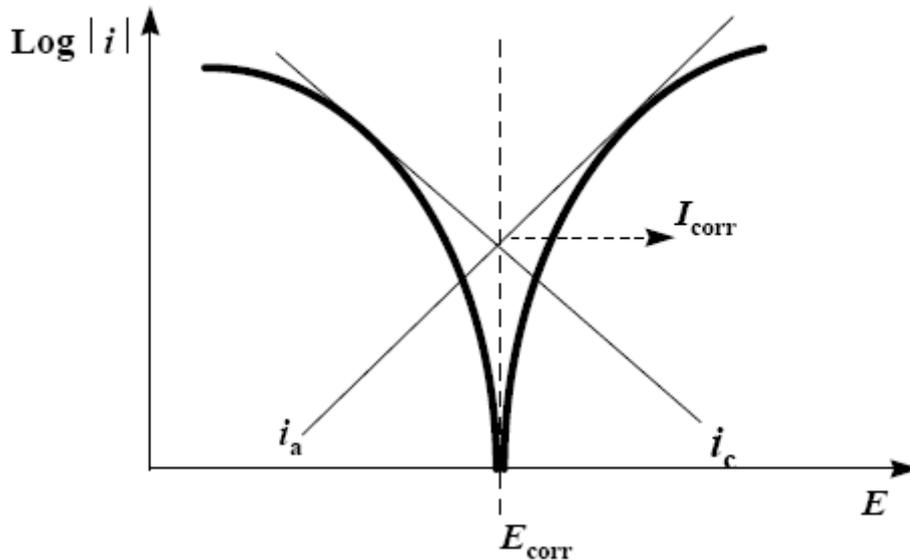


Figure I.11. Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel. [50]

### I.6.1.2. Méthode de Stern et Geary (résistance de polarisation)

Egalement connue sous le nom de polarisation linéaire ou résistance de polarisation, elle permet de calculer le courant de corrosion à partir de la seule quantité mesurable si l'on se limite au voisinage immédiat de  $E_{corr}$  : la résistance de polarisation  $R_p$ , pente de la courbe  $I = F(E)$ , au potentiel de corrosion ( $\pm 10\text{mV}$ , par rapport à  $E_{corr}$ ). Elle consiste aussi à écarter légèrement le métal de son potentiel de corrosion, il est alors possible d'exprimer le courant de corrosion par la relation (Eq.5), à condition toutefois de respecter la linéarité de la réponse en courant, et de ne pas intégrer la chute ohmique due à l'électrolyte dans la valeur de  $E$ . La vitesse de balayage en potentiel à laquelle est effectuée la perturbation aura aussi une grande influence, c'est pourquoi, il faut qu'elle soit la plus faible possible pour permettre aux réactions d'atteindre un état d'équilibre à chaque instant.

$$\text{Eq5 :} \quad I = I_{corr} \left[ e^{\frac{2,3(E-E_{corr})}{\beta^-}} - e^{-\frac{2,3(E-E_{corr})}{\beta^+}} \right]$$

$$\text{Eq6 :} \quad R_p = \left( \frac{dE}{dI} \right)_{E_{corr}} \quad \text{avec} \quad \left( \frac{dE}{dt} \right) \rightarrow 0$$

La relation de Stern et Geary permet alors de lier  $R_p$  à la vitesse de corrosion

Eq7 : 
$$I_{corr} = \frac{\beta_+ \beta_-}{R_p (\beta_- + \beta_+)} \left[ \frac{\Delta I}{\Delta E} \right]_{E_{corr}} = \frac{B}{R_p}$$

Avec:

$\left[ \frac{\Delta I}{\Delta E} \right]_{E_{corr}}$  : Pente de la courbe  $I=f(E)$  au potentiel de corrosion, lorsque  $\Delta E$  est petit et lorsque le balayage est infiniment lent, surtout si il existe une limitation par transfert de masse. [67]

Pour des raisons pratiques, les vitesses de corrosion seront exprimées ultérieurement dans une unité plus usuelle,  $\mu\text{m}/\text{an}$ , par l'application de la loi de Faraday, et en faisant l'hypothèse que les corrosions observées sont uniformes.

$$m = \frac{MI t}{nf} \quad \text{où} \quad V_{corr} = 3,27 \left( \frac{MI_{corr}}{n\rho} \right) [\mu\text{m} / \text{an}]$$

Avec :

$M$  : masse molaire [g/mole]

$n$  : nombre d'électrons échangés

$I$  : courant [A]

$f$  : nombre de Faraday

$t$  : temps (1 an) [s]

$\rho$  : masse volumique de l'acier [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]

$I_{corr}$  : densité de courant de corrosion en [ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ]

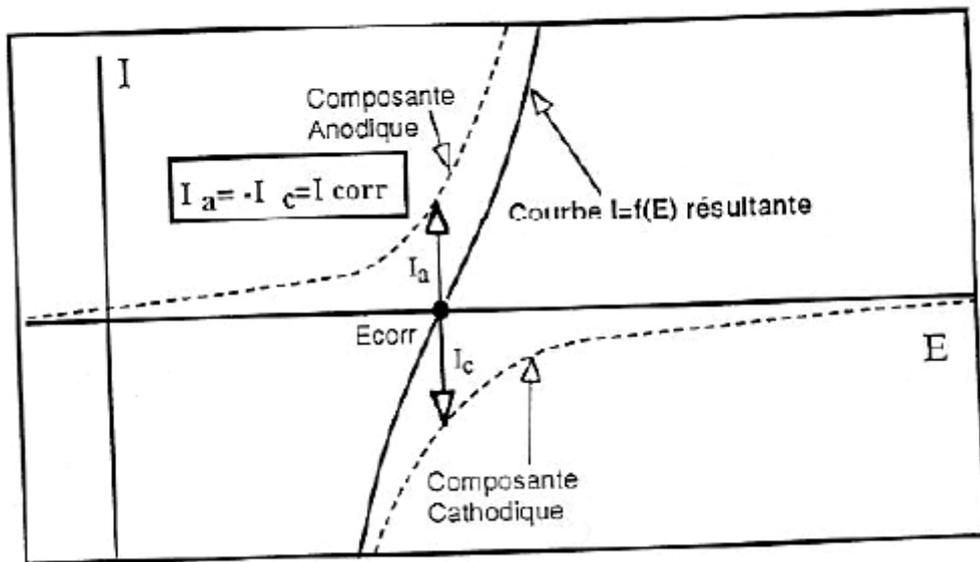


Figure I.12. Courbe de polarisation  $I=f(E)$  au voisinage de  $E_{corr}$ . [68]

- Dispositif de mesure

Le dispositif utilisé pour le tracé des courbes de polarisation figure I.13, est constitué d'un montage classique à trois électrodes, composé d'un potentiostat, d'un générateur programmant l'évolution du potentiel en fonction du temps et d'un enregistreur. La mesure du potentiel est effectuée à l'aide d'un millivoltmètre à haute impédance par rapport à l'électrode de référence.

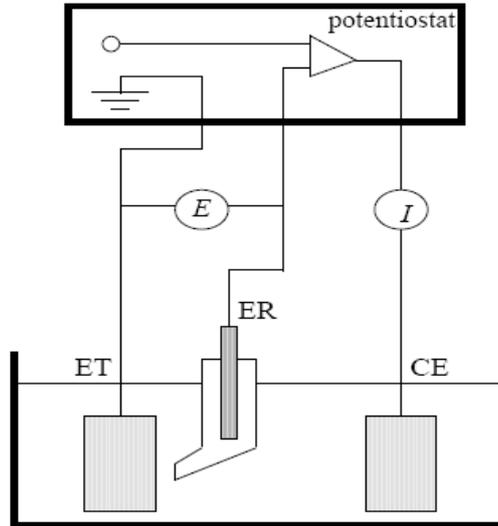


Figure I.13. Dispositif de mesure d'une courbe de polarisation potentiodynamique. ET : électrode de travail, ER : électrode de référence, CE : contre électrode. [50]

## I.6.2. Méthodes transitoires

### I.6.2.1. Mesure d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une méthode qui permet de séparer les contributions des différents phénomènes chimiques et électrochimiques se déroulant à l'interface métal solution. [70] La SIE permet de suivre l'évolution au cours du temps des propriétés électrochimiques d'un échantillon conducteur revêtu ou nu en régime permanent non stationnaire.

#### I.6.2.1.1. Principe de la méthode

Le principe de la méthode est le suivant : un signal électrique alternatif sinusoïdal est superposé à un potentiel électrique ou électrochimique (imposé ou libre) de l'électrode de travail (échantillon métallique revêtu ou non). La réponse du système en courant, si la perturbation est une tension, est alors analysée en fonction du temps et des caractéristiques du signal appliqué (fréquence, amplitude,...) figure I.14. Les différents types de réponses en fonction de la fréquence permettent de séparer les processus élémentaires. [67, 70, 71]

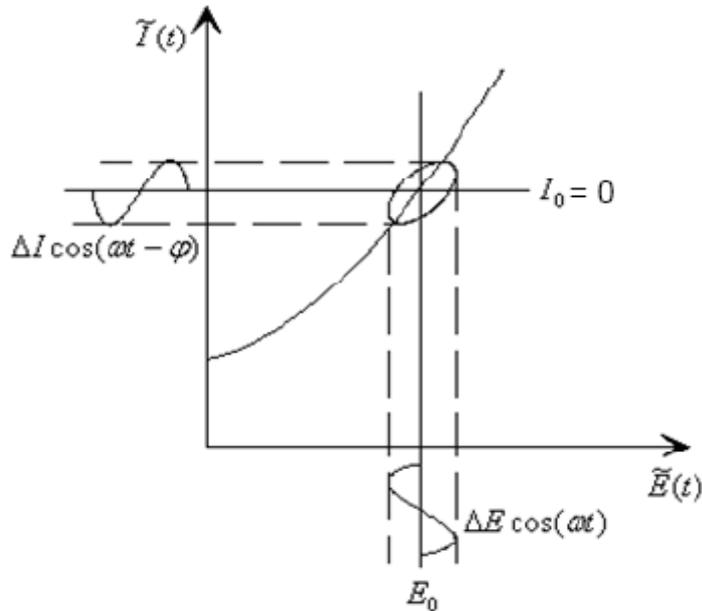


Figure I.14. Principe de la spectroscopie d'impédance électrochimique. [72]

Lorsque l'on adopte une méthode de perturbation sinusoïdale d'amplitude fixe avec un balayage en fréquence, la perturbation est exprimée par :

$$E(t) = E_0 + \Delta E(t) \quad \text{avec} \quad \Delta E(t) = |E| \sin(\omega t)$$

$E_0$  est le potentiel électrochimique du métal (libre ou imposé).

$|E|$  est l'amplitude maximale de la perturbation sinusoïde, et  $\omega$  la pulsation en  $\text{rad.s}^{-1}$  (avec  $\omega = 2\pi f$  où  $f$  est la fréquence du signal en Hertz).

Si l'amplitude de la perturbation du potentiel est suffisamment faible, la réponse du système se comporte comme un circuit électrique linéaire, la réponse en courant peut alors s'exprimer sous la forme :

$$I(t) = I_0 + \Delta I(t) \quad \text{avec} \quad \Delta I(t) = |I| \sin(\omega t + \varphi)$$

$\varphi$  est le déphasage entre la perturbation en tension et la réponse du courant.

Ainsi que l'impédance du système :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E e^{j\varphi}}{\Delta I}$$

On peut représenter l'impédance du système soit en coordonnées polaires, soit en coordonnées cartésiennes :

En coordonnées polaires :  $Z(W) = |Z|e^{j\varphi}$

En coordonnées cartésiennes :  $Z(W) = \text{Re } Z + j \text{Im } Z$

Où :

ReZ est la partie réelle de l'impédance

ImZ est la partie imaginaire de l'impédance

Les relations entre ces quantités sont :

-d'une part :

$$|Z|^2 = (\text{Re } Z)^2 + (\text{Im } Z)^2 \quad \text{Et} \quad \varphi = \arctan \frac{\text{Im } Z}{\text{Re } Z}$$

-d'autre part :

$$\text{Re } Z = |Z| \cos \varphi \quad \text{Et} \quad \text{Im } Z = |Z| \sin \varphi$$

Deux types de tracé sont utilisés pour décrire ces relations ; ils sont illustrés sur la figure I.15, dans le cas d'une interface électrochimique constituée, d'un métal en cours de corrosion, l'impédance est  $Z(\omega)$  avec :

$$Z(\omega) = R_e + \frac{1}{\frac{1}{R_t} + jC_d\omega}$$

$Z(\omega)$  est tracé sur la figure I.15. (b) selon le formalisme de Nyquist le plan complexe (-ImZ, ReZ) avec la partie imaginaire négative portée au-dessus de l'axe réel comme il est habituel de le faire en électrochimie. Chaque point du diagramme correspond à une fréquence donnée du signal d'entrée, aussi ces diagrammes permettent d'extraire les paramètres  $R_e$  (résistance de l'électrolyte) et  $R_t$  (résistance de transfert de charge), et de calculer la valeur de  $C_{dc}$  (capacité de la double couche). Dans la figure I.15. (c), un tracé dans le plan de Bode permet d'observer les variations de logarithme décimal du module de  $Z$  en fonction du logarithme de la fréquence d'une part, le déphasage en fonction du logarithme de la fréquence d'autre part. C'est grâce à ces configurations précises que l'on peut compter le nombre d'étapes mises en jeu dans le mécanisme. <sup>[73]</sup>

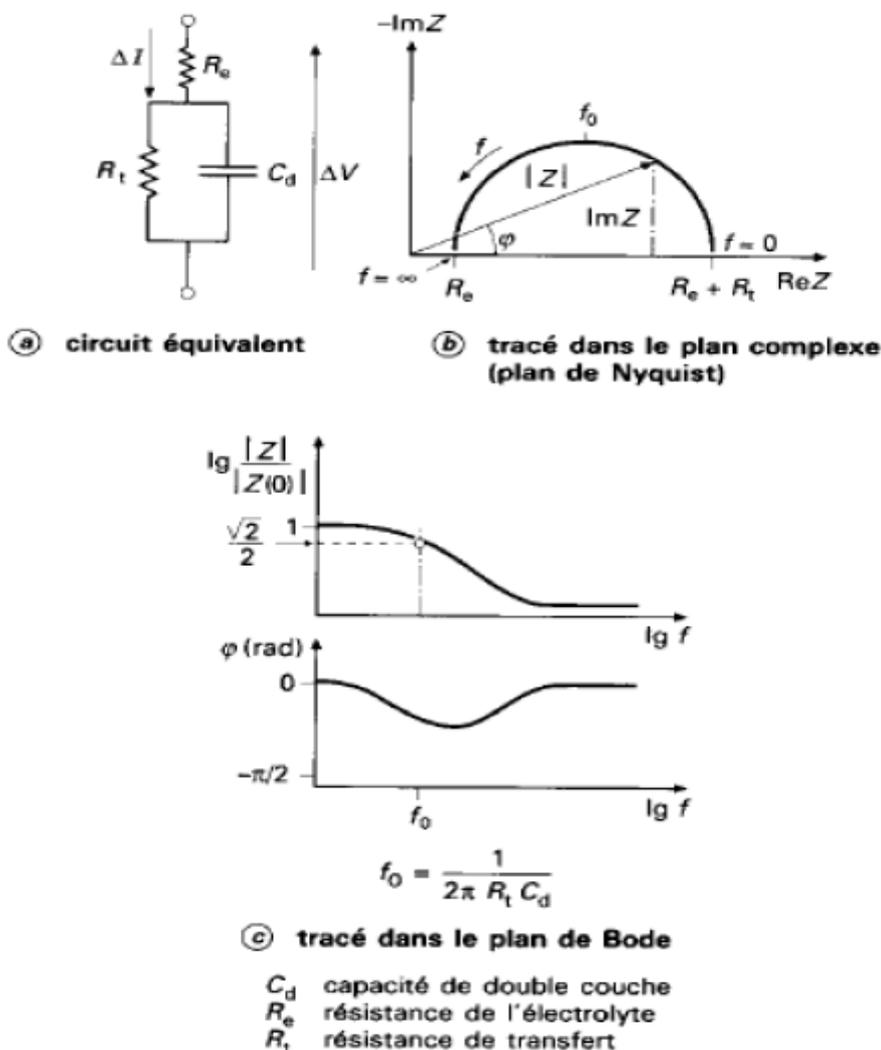


Figure I.15. Différentes représentations d'une interface électrochimique en spectroscopie d'impédance électrochimique (a) ; diagramme de Nyquist (b) et de Bode (c). [74]

### I.6.2.1.2. Relation entre mécanisme électrochimique et modèle électrique

Les circuits électriques équivalents décrits ici sont basés sur les réactions à l'électrode les plus simples. Beaucoup d'autres ont été proposés pour rendre compte de situations plus complexes, comportant par exemple l'adsorption d'espèces électro-actives, le transfert de charge en plusieurs étapes et / ou des réactions couplées. [75-79]

#### a. Réaction faradique (transfert de charge pur)

La capacité de la double couche  $C_{dl}$ , et la résistance de transfert de charge  $R_t$  sont introduites en parallèle pour rendre compte du fait que le courant total traversant l'interface est la somme des contributions distinctes du processus faradique et de la charge de la double couche. Comme le courant global traverse aussi la résistance non compensée de la solution électrolytique, le terme  $R_s$  est introduit en série dans le circuit figure I.16 (a). En pratique, les

valeurs numériques de  $C_{dl}$  et  $R_t$  dépendent du potentiel appliqué à l'interface, d'où la nécessité d'utiliser une perturbation sinusoïdale de faible amplitude pour déterminer dans le plan complexe les variations de l'impédance avec la fréquence. Le comportement du circuit équivalent, pour une réaction contrôlée par un processus d'activation, est représenté dans le plan complexe par un demi-cercle figure I.16 (b). La résistance de transfert de charge  $R_t$  est définie comme l'intersection de la boucle avec l'axe réel à basse fréquence. La capacité de la double couche  $C_{dl}$  est déterminée à partir de la réaction :

$$C_{dl} = \frac{1}{R_t 2\pi f_c}$$

$f_c$  : La fréquence correspondant au sommet du demi-cercle.

En pratique, la boucle capacitive figure I.16 (b) n'est pas centrée sur l'axe des réels à cause de la dispersion en fréquence qui peut être reliée à une hétérogénéité de surface qui rend une distribution de la vitesse de la réaction. [80]

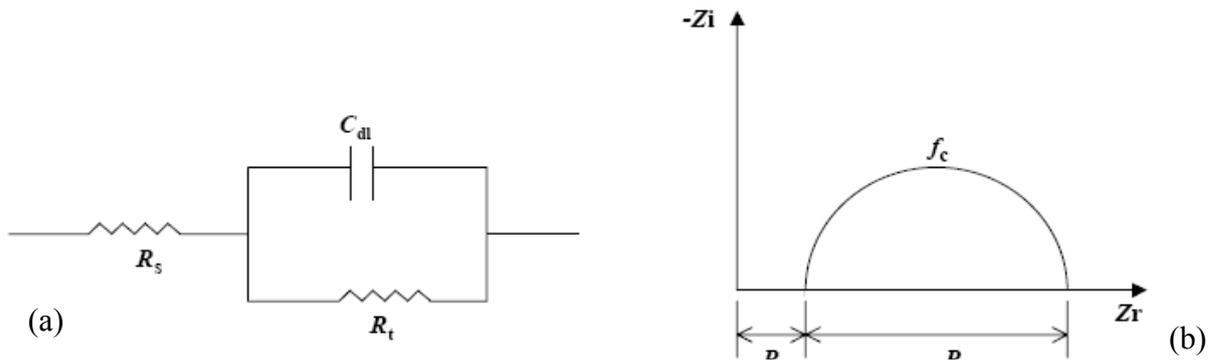


Figure I.16. a) Représentation simplifiée d'une interface électrochimique pour une réaction avec transfert de charges sans diffusion, b) diagramme d'impédance correspondant. [50]

## b. Diffusion

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

$$Z_w = (1 - j)\sigma 2\pi f_c^{-1/2}$$

Où  $\sigma$  désigne le coefficient de Warburg. Cette relation implique qu'à chaque fréquence, les parties réelles et imaginaires de l'impédance de Warburg sont égales. Dans le plan complexe, l'impédance de Warburg est représentée par une droite à 45° des axes figure I.17.

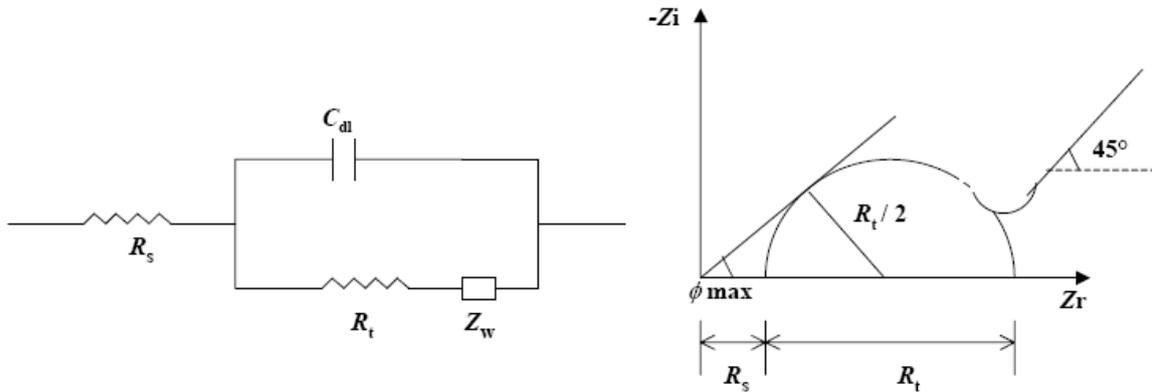


Figure I.17. Représentation simplifiée d'une interface électrochimique pour une réaction avec transfert de charges et diffusion et diagramme d'impédance correspondant. [50]

### c. Adsorption à l'électrode

Les réactifs, les produits de la réaction et les inhibiteurs de corrosion peuvent être attirés sur l'électrode ou former des complexes chimiques sur celle-ci. D'un point de vue électrique, les possibilités de recouvrement sont décrites par des capacités. Les phénomènes d'adsorption sont à l'origine de l'existence d'un deuxième demi-cercle aux basses fréquences figure I.18. La résistance de transfert de charge est donnée par le diamètre du demi-cercle observé aux hautes fréquences. [81]

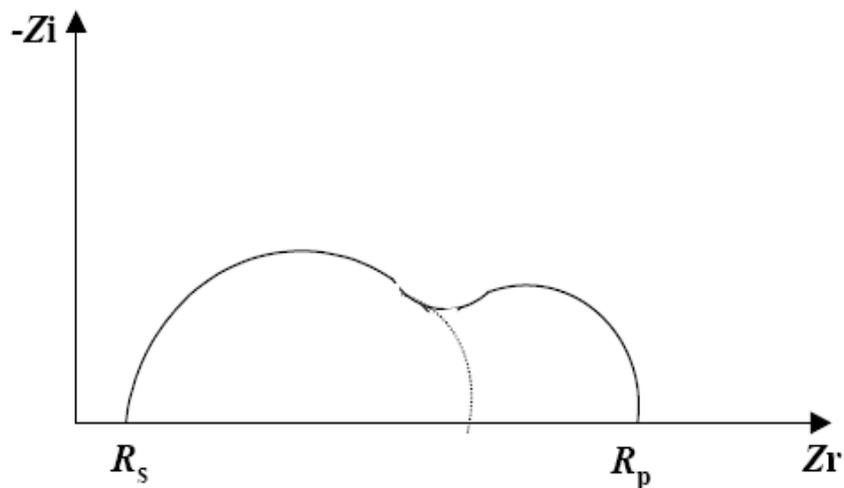


Figure I.18. Influence des effets de l'adsorption sur le diagramme d'impédance. [50]

### I.6.2.1.3. Application de la SIE pour l'évaluation des revêtements organiques

La modélisation de tout système électrochimique est une tâche compliquée surtout lorsqu'il s'agit de métaux revêtus. La durée de vie d'une couche de revêtement se traduit par l'apparition de plusieurs modèles, et le plus commun d'entre eux est montré sur la figure I.19. Dans ce modèle,  $R_e$  est la résistance de l'électrolyte,  $R_c$  et  $C_c$  sont la résistance et la capacité du revêtement,  $R_p$  est la résistance de polarisation,  $C_d$  est la capacité de la double couche à l'interface électrode/électrolyte, et  $Z_w$  est l'impédance dû à la diffusion de réactifs à la surface de l'électrode.

Le circuit électrique équivalent d'un revêtement change avec le temps, car il y a présence de corrosion, pénétration d'humidité, diffusion d'ions agressifs à travers la couche du revêtement et détérioration de cette dernière.

Au début de l'immersion, alors que le revêtement est récent et agit de façon efficace,  $R_c$  entre en jeu. Cette résistance des pores du revêtement est généralement très grande par rapport à la résistance de polarisation  $R_p$  et le diagramme d'impédance ne présente alors qu'une seule boucle, celle caractéristique du revêtement. Dans ces conditions, les seules grandeurs du système métal/revêtement qui sont accessibles sont la résistance et la capacité du revêtement qui est de l'ordre de  $nF/cm^2$ .

Avec le temps, cette résistance des pores du revêtement  $R_c$  décroît et laisse apparaître une deuxième boucle sur le diagramme d'impédance, caractéristique de l'interface métal/électrolyte. Elle permet de déterminer la capacité de la double couche méta/électrolyte  $C_d$  (de l'ordre de  $\mu F/cm^2$ ) et la résistance à la corrosion (appelée résistance de transfert de charge ou de polarisation  $R_p$ ) qui est une mesure directe de la vitesse de corrosion sous revêtement. Un bon revêtement isole la surface du métal de l'électrolyte, donc un abaissement de la valeur de la résistance et un accroissement de la valeur de la capacité du revêtement implique une détérioration de ce dernier.

La composante  $Z_w$  du modèle qui se traduit par une droite à  $45^\circ$  sur le diagramme d'impédance apparaît quand les ions de l'électrolyte atteignent la surface du métal par diffusion à travers les pores du revêtement. Si cette diffusion est l'une des étapes lentes (limitantes), elle contribue dans l'expression de la vitesse de corrosion du métal sous revêtement. <sup>[82,83-89]</sup>

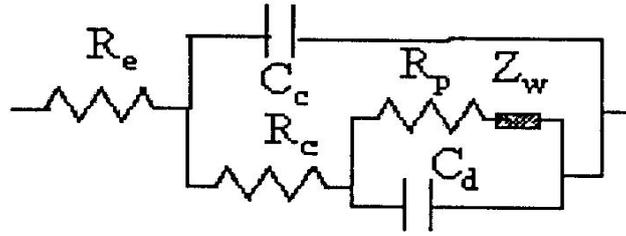


Figure I.19. Modèle d'un circuit électrique équivalent d'un revêtement organique déposé sur un substrat métallique et à un état de dégradation avancé. [83]

Concernant les revêtements à base de polymère conducteur (déposé sous forme de film pur ou en tant que primaire avec une couche isolante à base d'époxy ou autres), il n'existe pas de modélisation définitive de l'interface métal/solution. Quelques auteurs proposent des circuits électriques équivalents figures I.20 et I.21, de polymères conducteurs tel que le polypyrrole. [90, 91-92]

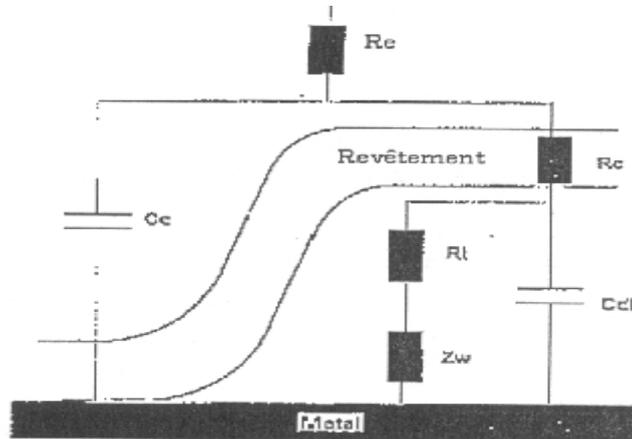


Figure I.20. Représentation générale d'un circuit équivalent d'un métal revêtu d'un polymère (avec formation de cloques). [91]

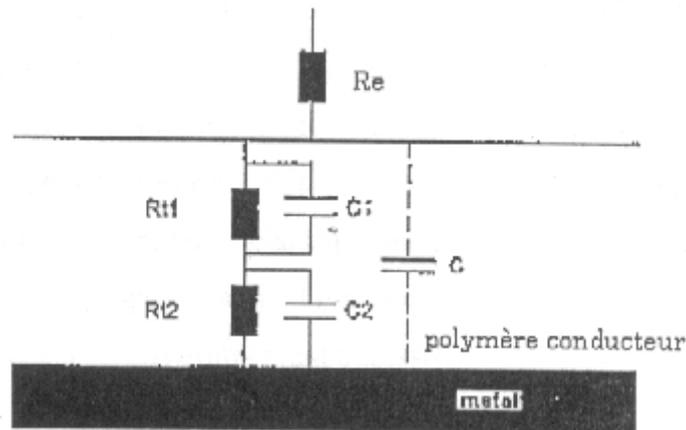


Figure I.21. Représentation générale d'un circuit équivalent d'un métal revêtu d'un polymère conducteur (sans formation de cloques). [91]

#### **I.6.2.1.4. Les avantages et les inconvénients de la SIE**

La technique de polarisation linéaire est valable pour les métaux nus dans beaucoup de situations, elles demeurent défectueuses pour l'évaluation des revêtements organiques déposés sur des métaux. La SIE résout ces problèmes.

La technique d'impédance électrochimique apporte une analyse plus complète au pouvoir protecteur des revêtements, comparativement aux méthodes stationnaires, puisqu'elle permet de séparer les mécanismes de cinétiques différentes. Les caractéristiques physiques du film protecteur peuvent, en particulier, être distinguées du mécanisme de transfert de charge intervenant à l'interface substrat/électrolyte et quantifiées en fonction des différents paramètres imposés au système.

Dans les études sur les inhibiteurs de corrosion, la spectroscopie d'impédance permet de déterminer le mode d'action du produit inhibiteur.

L'inconvénient majeur de l'impédance électrochimique réside dans l'interprétation des résultats car il est parfois difficile de trouver le circuit électrique équivalent correspondant le mieux à l'interface électrode/solution. Un circuit idéal n'est pas toujours adéquat pour décrire la réponse électrique du système. <sup>[93,71]</sup>

#### **I.6.2.2. Test de délamination cathodique**

Une première classe de la méthode de protection du métal revient à modifier son potentiel pour lui conférer une immunité (protection cathodique revenant à imposer une surtension négative). Associée aux techniques de revêtements, la protection par courant imposé des pipes immergées en milieu marin est largement employée.

Cependant, avec le temps il y a apparition de défauts (corrosion) au niveau de la structure métallique, ce qui nécessite l'abaissement du potentiel du métal vers des valeurs encore plus basses favorisant ainsi la réduction de l'oxygène à la surface du métal protégé.

Le test de délamination cathodique consiste à imposer à l'électrode un potentiel inférieure à son potentiel de corrosion et à mesurer le courant de corrosion en fonction du temps. Ce test permet d'évaluer les performances d'un revêtement dans le temps sous protection cathodique. En effet, si le courant mesuré durant l'analyse n'augmente pas de façon significative, alors nous pouvons dire que le revêtement est bon et peut être utilisé pour la protection des structures métalliques sous protection cathodiques. En présence des défauts du revêtement dus à la polarisation cathodique, la cinétique de la réaction anodique qui provoque la dissolution du métal est nettement ralentie, ce qui implique que la corrosion du métal est en définitive moindre ou négligeable et les réactions cathodiques sont favorisées. <sup>[94,59]</sup>

### **I.7. Test d'immersion dans NaCl**

Les testes d'immersion dans NaCl sont utilisés dans le but de récolter des données sur la corrosion uniforme des aciers et alliages utilisés dans l'industrie sous les mêmes conditions.

Il existe plusieurs formes de testes mais la plus simple d'entre elles est l'immersion constante et prolongée de l'échantillon dans la solution saline. Les dégâts occasionnés lors de la corrosion peuvent être dus à la durée d'immersion ainsi qu'à d'autres facteurs tels que la température et le pH.

Par cette méthode, nous pouvons évaluer les performances des revêtements utilisés pour la protection des structures métalliques immergées en milieu marin.

Des observations visuelles sont généralement corrélées à d'autres méthodes telles que la photolorimétrie ou l'absorption atomique. Des prélèvements périodiques de la solution test sont donc analysés pour le dosage du fer dissous ou total. <sup>[95]</sup>

## **Chapitre II. Partie expérimentale**

## Chapitre II. Partie expérimentale

### II.1. Introduction

Depuis l'an 2002, on a commencé à commercialiser des revêtements anti-corrosion à base de polymères conducteurs dans la lutte contre la corrosion de l'acier au carbone. Cet intérêt de plus en plus croissant réside dans leur efficacité mais aussi dans leur caractère passivant et dans leur stabilité assurant un risque environnemental faible.

Actuellement, des sociétés internationales telles que ORMECON commercialisent des primaires à base de polyaniline en utilisant le xylène ou le diméthylformamide comme solvants spécifiques.

Dans notre travail on propose un autre polymère conducteur qui possède des propriétés semblables que la polyaniline, ce polymère connu sous le nom 'polypyrrole'. Une synthèse chimique du polymère de polypyrrole a été effectuée, dont le but est utilisé comme agent anti-corrosion dans la formulation de la peinture, destinée pour la protection de l'acier au carbone contre l'agressivité des milieux chlorurés (NaCl 3,5%).

Plusieurs formulations de primaires ont été envisagées et mise en œuvre au niveau de l'Entreprise Nationale Algérienne des Peintures (ENAP-Lakhdaria). Pour cela, nous avons opté pour un primaire à base de résine époxy, largement employé dans l'industrie pétrolière et qui contient du phosphate de zinc comme agent anti-corrosion.

La solubilité du polymère est ici recherchée, car elle permet de formuler un primaire où la charge anti-corrosive est bien dispersée. Cette meilleure dispersion va ultérieurement assurer une mouillabilité meilleure de l'acier par le primaire, et engendrer une protection anti-corrosion accrue.

Pour toutes ces raisons, nous avons opté pour la formulation de plusieurs primaires à base d'époxy, qui se différencient par leurs charges anti-corrosives, et ceci en vue d'une évaluation et d'une comparaison de leurs propriétés anti-corrosion. Ces primaires contiennent les agents anti-corrosion suivants :

- le phosphate de zinc (proposé par l'ENAP),
- le polypyrrole dispersé une fois dans le xylène et l'autre fois dans le diméthylformamide (que nous proposons).

## II.2. Synthèse du polypyrrole

Le polypyrrole peut être synthétisé soit par voie chimique ou électrochimique. En raison des avantages que présente le procédé de synthèse chimique par rapport au procédé électrochimique à savoir <sup>[96]</sup> :

1. La facilité de synthèse.
2. L'obtention des masses moléculaires élevées.
3. Procédé moins coûteux est plus simple.

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

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

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

### a. Mode opératoire

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

Au milieu réactionnel obtenu, on ajoute, sous agitation à 23°C et pendant 15 minutes 7,4 g (0,0275mole) de chlorure ferrique (FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O) dissous dans 12,5 ml d'eau distillé, le mélange réactionnel est maintenu sous agitation modérée pendant deux heures. A la fin de réaction, le polymère est obtenu sous la forme d'un précipité noir et séparé de la solution par filtration, et subi une série de lavage pour la purification.

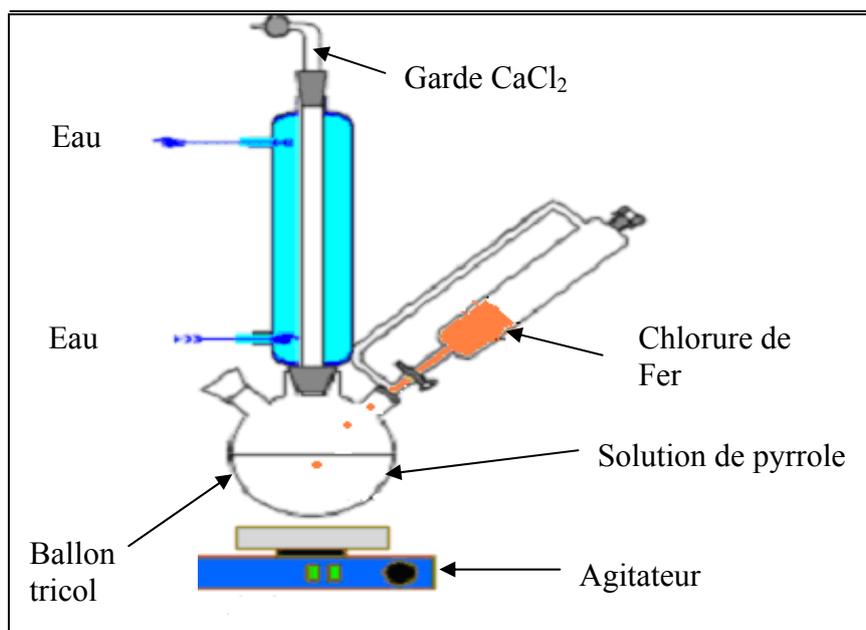


Figure II.1. Schéma du dispositif expérimental de la synthèse.

### II.3. Caractérisation du polypyrrole par spectroscopie infrarouge (FTIR)

Afin d'assurer de la bon conduite du processus de polymérisation, nous avons procédé à la caractérisation de polymère synthétisé par spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier. Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre Nicolet, modèle MAGNA-FTIR 560 sur des pastilles de KBr contenant le polypyrrole.

Les bandes d'absorption caractéristiques du polymère synthétisé sont données sur le tableau II.2, et les spectres infrarouges correspondants sont illustrés sur la figure II.2.

Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> ) <sup>[97]</sup>	Attribution
1550	1540	élongation vibration C-C dans l'anneau de pyrrole
1400	1459	élongation vibration C-N dans l'anneau de pyrrole
1300	1308	déformation de C-H ou C-N dans le plan
1100	1166	vibrations de l'anneau de pyrrole
1000	1050	vibration déformation C-H et N-H dans le plan
950	967	vibration déformation C-C de l'anneau en dehors du plan
910	915	vibration déformation C-H de l'anneau en dehors du plan
750	796	déformation C-H de l'anneau en dehors du plan

Tableau II.2. Principales bandes d'absorption IR de polymère synthétisé.

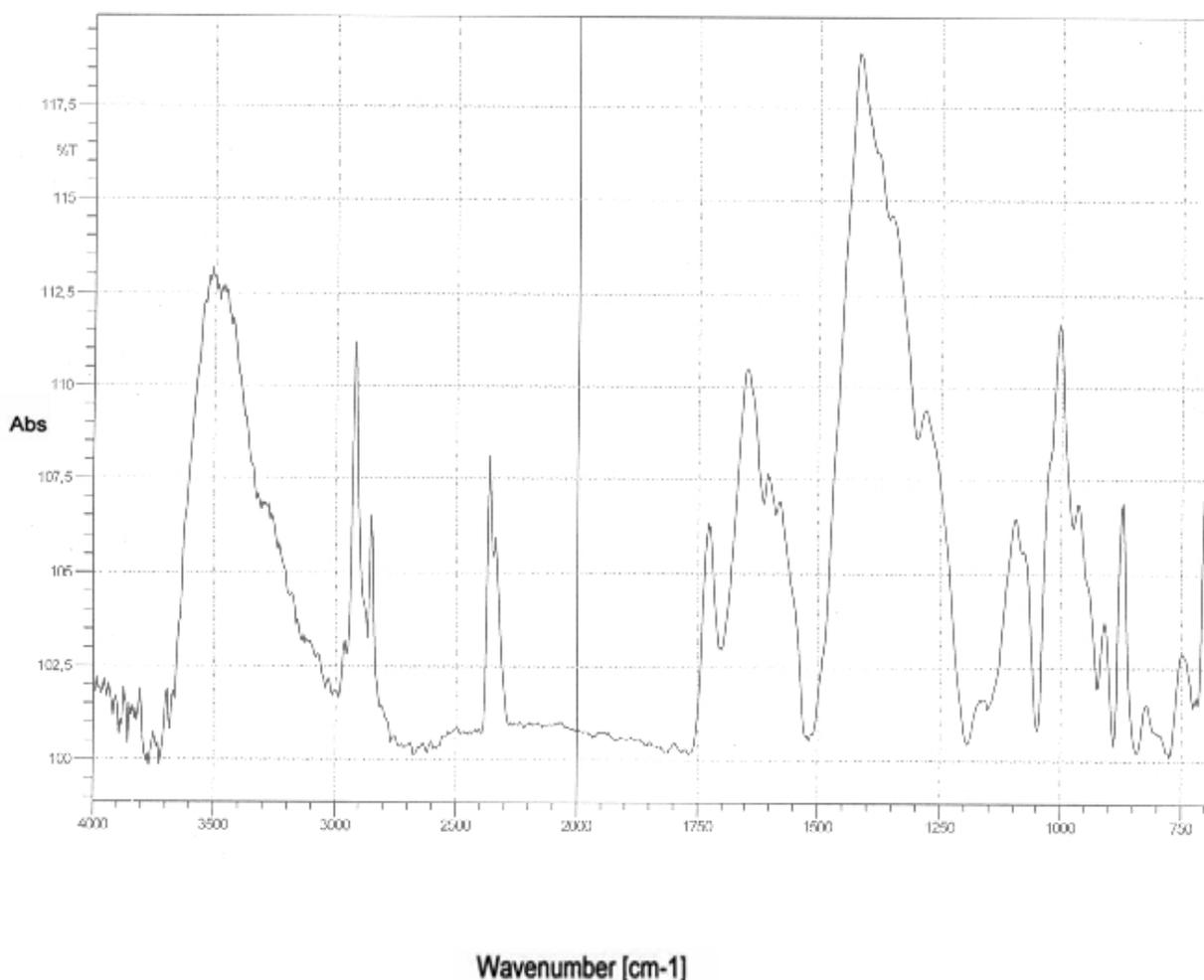


Figure II.2. Spectre infrarouge du polypyrrole.

Les principales bandes de déformation et de vibration de l'infrarouge permettant l'identification de polymère synthétisé ont été observées. Ainsi, la bande des amines cycliques, ce qui confirme le bon déroulement du processus de polymérisation.

#### II.4. Préparation des électrodes de travail

Les électrodes de travail sont des plaques en acier au carbone de forme rectangulaire. Afin d'assurer la reproductibilité et la validité des essais, la préparation des échantillons avant les essais comporte généralement deux étapes, l'une mécanique consistant en un polissage et la seconde de nature chimique pour maximiser l'adhérence du revêtement sur l'acier, consistant en un nettoyage dans différentes solutions et réactifs.

Le polissage mécanique se fait manuellement avec des papiers abrasifs au carbure de silicium grade 120. Les lames ont été dégraissées avec un solvant approprié comme l'acétone peut être utilisée pour enlever grossièrement les contaminants déposés sur les surfaces des électrodes, puis immerger les échantillons pendant deux minutes dans une solution d'acide

sulfurique déconcentré, puis les rincer avec de l'eau distillée, sécher à l'air libre. La surface de l'électrode est prête à l'application des revêtements pour les prochains 48 hr.

### II.5. Application de la peinture

L'application de la peinture est effectuée à l'aide d'un pistolet pneumatique à air déshuilé, déshydraté, dépoussiéré comprimé à la pression 2,5 bar, dans une cabine d'application. Pour l'application, les lames sont simplement déposées à plat et exposées au jet. Ce dernier est tenu à une distance d'environ 30 cm de la lame.

Les épaisseurs des films du revêtement, obtenus après séchage à l'air libre, sont mesurées au moyen d'un appareil jauge d'épaisseur magnétique positector 2000 (ASTM B 499, ISO 2178).

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

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

### II.6. Formulation des primaires

Plusieurs formulations de primaires ont été envisagées et mise en œuvre au niveau de l'Entreprise Nationale Algérienne des Peintures (ENAP-Lakhdaria). Pour cela, nous avons opté pour un primaire à base de résine époxy, largement employé dans l'industrie pétrolière et qui contient 7,5% en phosphate de zinc comme agent anti-corrosion.

- La désignation commerciale du primaire commercial est : Epoxamine blanc S/CEA.

-la désignation technique du primaire commercial est : Epichlorhydrine diphenylpropane.

Pour la formulation de nos primaires, nous avons veillé à garder les mêmes taux en composants y compris celui de l'agent anti-corrosion.

Le tableau ci-dessous donne la formule centésimale des primaires à formuler.

Composants	Pourcentage en poids (%)
Résine époxy	30,5
Agent anti-corrosion	7,5
additifs	5,7
charges	19,5
pigments	21
Mélange de solvants + (diméthylformamide ou le xylène)	7+8,8

Tableau II.3. Formule centésimale des primaires.

### II.6.1. Mode opératoire

Avant de commencer la préparation des primaires, des tests de compatibilités entre la résine époxy, le polymère conducteur et les solvants de base (le xylène et le diméthylformamide) ont été réalisés et ont donné de bons résultats.

Pour l'obtention de 100g de la peinture, on pèse toutes les matières premières nécessaires à la formulation, puis on introduit progressivement et sous agitation modérée, l'agent anticorrosion (phosphate de zinc ou polymère conducteur) dissout dans le xylène ou dans le DMF (pour éviter l'épaississement de la peinture et pour la fixation de l'agent anticorrosion). Puis, on ajoute progressivement et sous agitation modérée, la résine époxy, les pigments, les charges, les additifs et le mélange de solvants.

Ensuite on rajoute au mélange 50% en masse de billes de verres. Ces dernières sont utilisées comme élément de broyage pour broyer à grande vitesse et pour rôle d'aboutir à un primaire avec une finesse de grains ou granulométrie acceptable. Le broyeur utilisé est un vibreur (VM2) Red Devil, modèle 5400, tandis que la finesse de broyage est déterminée à l'aide d'un appareil d'essai normalisé appelé Jauge North.

Lorsqu'on atteint une bonne finesse, on filtre les peintures pour éliminer les billes de verre, Puis on ajoute un durcisseur (type versamide 115/70) avec un rapport primaire/durcisseur de 93/7.

Des préparations des primaires avec l'utilisation d'un pourcentage de 7.5% en polypyrrole utilisé comme agent anti-corrosion change totalement les spécifications (viscosité, finesse,...) des primaires c'est-à-dire qu'on obtient des peintures sous forme de pattes compactes et granuleuses.

Dans certaines tests on propose une diminution en quantité de polypyrrole utilisé dans la formulation des primaires, cette diminution est compensée par l'addition en quantités de solvants et de résine avec des rapports d'environ résine/solvant/polymère=4/4/1, dans ces tests la on obtient des primaire de texture homogène.

En conclusion, afin d'obtenir des primaires qui vont adhérer bien à la surface du métal, nous avons opté pour une diminution en quantités de polymère introduit dans la formulation.

On commence par un taux de 1% et on augmente graduellement par paliers de 1, en prenant soin de s'arrêter lorsque les produits obtenus ne répondent pas aux spécifications mentionnées dans l'annexe. Cette valeur est atteinte pour un taux de polypyrrole égal à 4%.

En conclusion, nous allons formuler sept primaires, à savoir :

- Primaire commerciale contenant 7,5% phosphate de zinc dans le xylène.
- Primaire contenant 1,2 et 3% de polypyrrole dans le xylène.
- Primaire contenant 1,2 et 3% de polypyrrole dans le diméthylformamide.

## II.7. Montage expérimental

Le dispositif expérimental permettant le tracé des courbes de polarisation et des diagrammes d'impédance comporte un montage à trois électrodes (électrode de travail, contre électrode et électrode de référence).

La chaîne de mesure utilisée lors des essais électrochimiques est schématisée sur la figure II.3 Celle-ci comprend :

- Un Potentiostat/ Galvanostat EGG Model 273A à trois entrées permettant le contrôle de la polarisation et le balayage automatique du potentiel.
- Un analyseur de fonction de transfert qui opère un balayage automatique de la fréquence lors des essais d'impédances électrochimiques (domaine de fréquence allant de  $10^5$  à quelques millihertz).
- Le traitement de signal de réponse par l'analyseur de fonction de transfert permet d'obtenir les valeurs réelles et imaginaires de l'impédance électrochimique du système électrochimique.
- Enfin l'ensemble est piloté par un ordinateur.

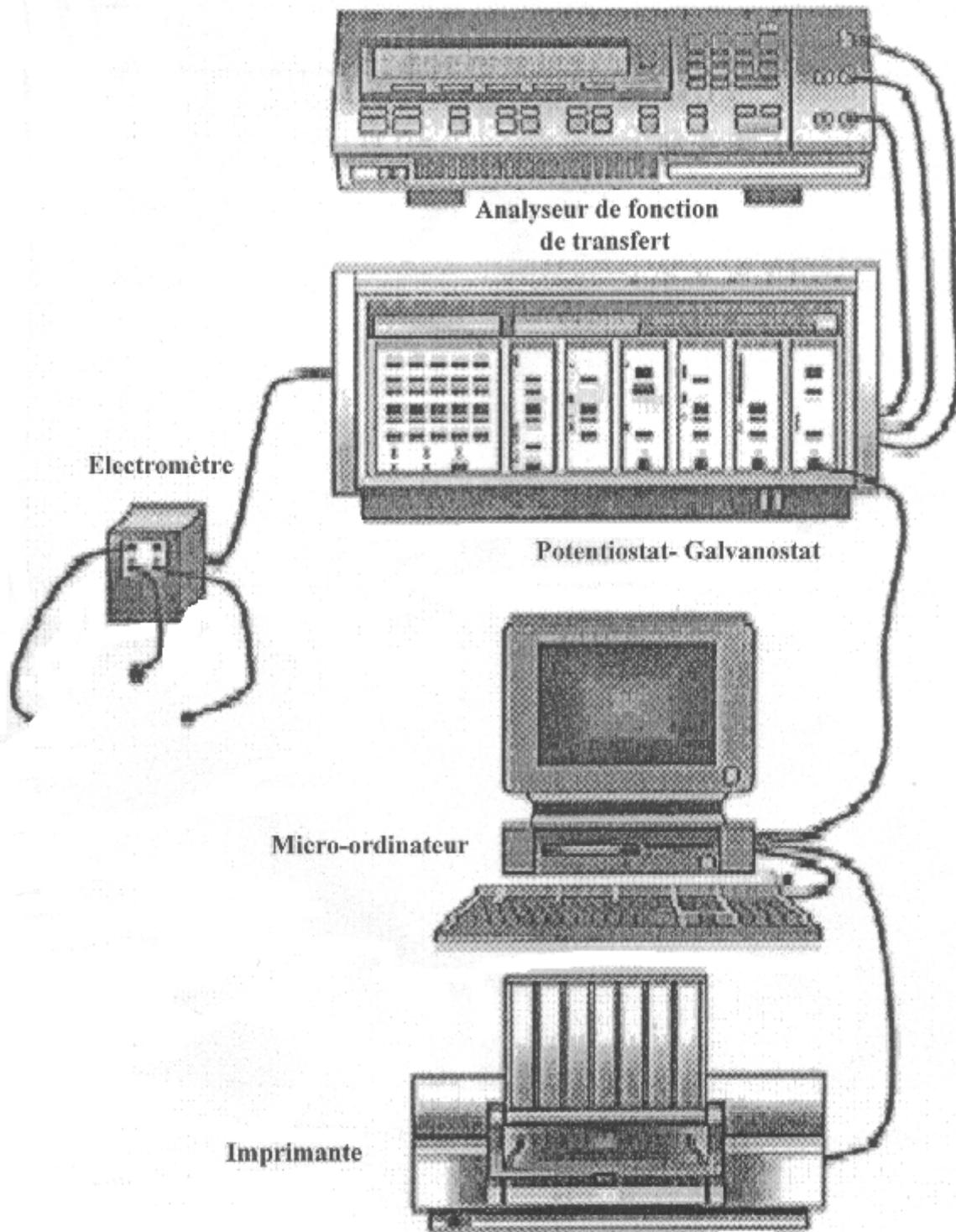


Figure II.3. La chaîne de mesure utilisée lors des essais électrochimiques. <sup>[98]</sup>

Le dispositif expérimental utilisé lors des essais électrochimiques sur les métaux revêtus diffère par son montage à trois électrodes classique, il est présenté sur la figure II.4.

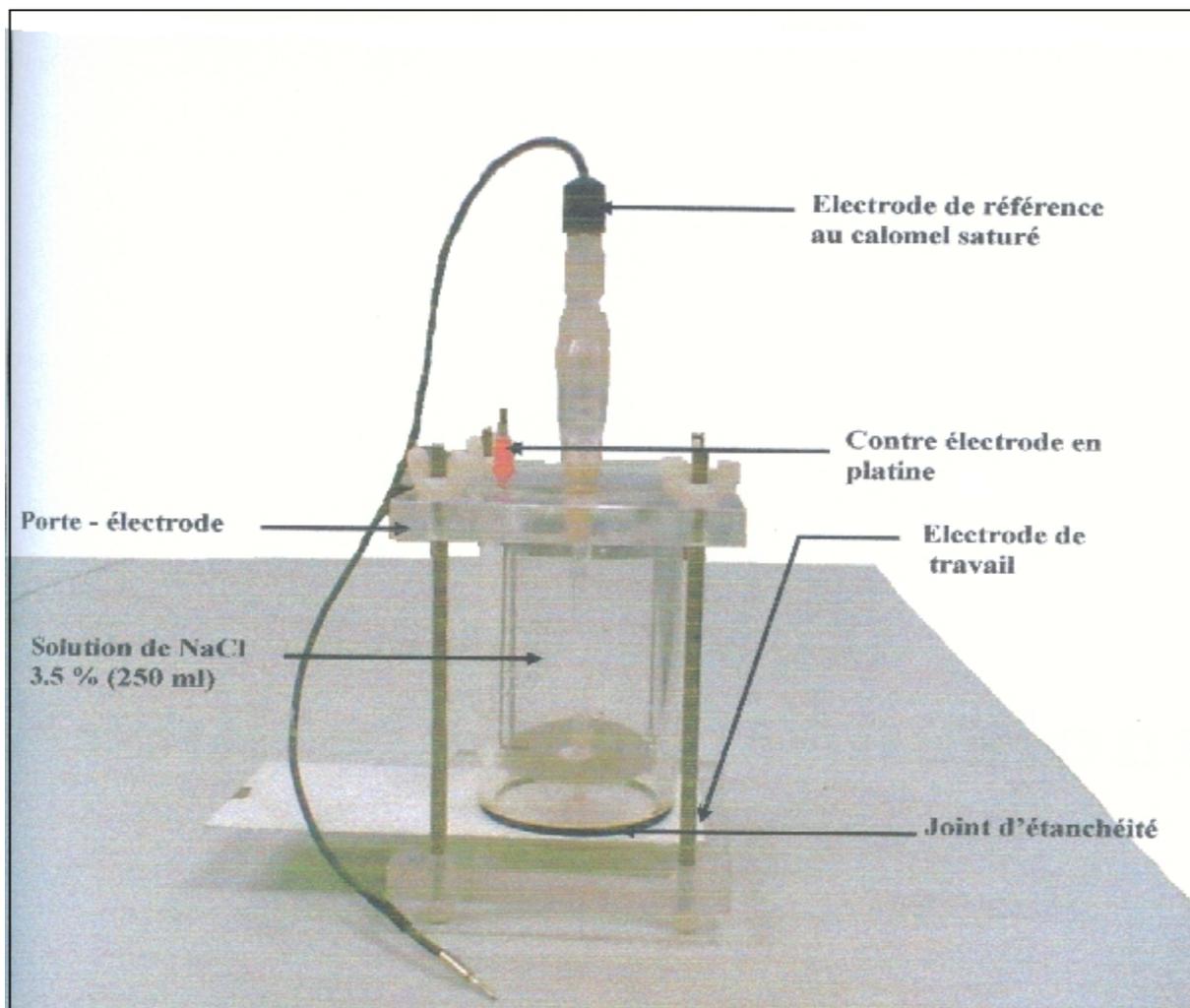


Figure II.4. Représentation de photographie de montage à trois électrodes.

La cellule est composée de :

- Une électrode de référence au calomel saturé, avec comme électrolyte une solution saturée en KCl.
- Une électrode auxiliaire en platine, une grille cylindrique de grande surface entourant l'électrode de travail.
- Une électrode de travail en acier au carbone recouverte du système de peinture à tester.
- Un joint d'étanchéité qui assure l'étanchéité.

L'ensemble peut alors recevoir la solution électrolytique de chlorure de sodium à 3,5%.

## **Chapitre III. Résultats et discussions**

## Chapitre III. Résultats et discussions

### III.1. Introduction

Ce chapitre a pour but essentiel de présenter l'étude de la performance et le comportement vis-à-vis de la corrosion de l'acier au carbone revêtu par les différents primaires à base d'époxy contenant le polymère conducteur (polypyrrole) comme agent anti-corrosion à savoir :

- Primaire à base de polypyrrole à différents pourcentages solubilisé dans le diméthylformamide (DMF).
- Primaire à base de polypyrrole à différents pourcentages solubilisé dans le xylène.
- Primaire commercial avec le phosphate de zinc comme agent anti-corrosion.

Une étude comparative de ces primaires sera réalisée afin de déterminer le ou les meilleurs systèmes de protection contre la corrosion de l'acier au carbone. Pour cela, différents tests d'évaluation des performances anti-corrosion de ces primaires ont été réalisées au moyen des techniques électrochimiques et physico-chimiques, à savoir :

- Le test d'immersion qui consiste à soumettre les électrodes recouvertes par les différents primaires formulés à tester, à une immersion pendant trois mois dans une solution saline de chlorure de sodium à 3,5% et laissées à l'air libre et à température ambiante, puis un dosage du fer par spectroscopie UV-Visible permet de déterminer la concentration du fer total contenu dans les solutions.

-Le tracé des courbes de polarisation stationnaires permet de caractériser les réactions électrochimiques qui se passent à la surface (réduction de l'oxygène, corrosion, passivation du métal).

-Les tests par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) permettent de déterminer la résistance de polarisation à la corrosion et la capacité du revêtement, qui renseigne sur la performance du système (métal/revêtement).

-Le test de délamination cathodique (par chronoampérométrie), pour étudier les risques de décollement du revêtement en cas de surprotection cathodique.

### III.2. Test d'immersion dans NaCl

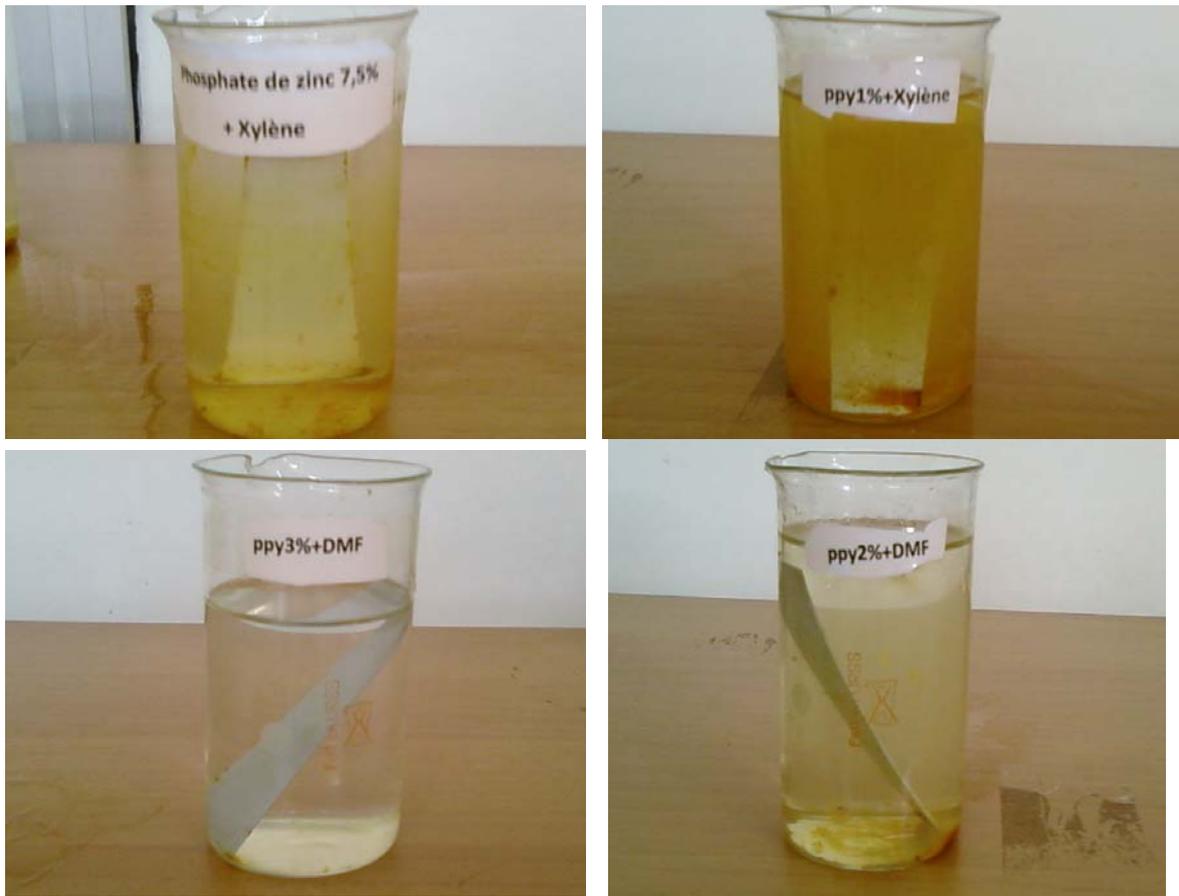
Le test d'immersion dans NaCl est utilisé dont le but de récolter des données sur la corrosion uniforme des aciers. Pour cela, un test d'immersion a été réalisé pour les différents primaires formulés à savoir le primaire commercial contenant du phosphate de zinc, les primaires contenant le polymère conducteur et le métal nu.

Des plaques en acier au carbone ont été revêtus par la même épaisseur ( $35\mu\text{m}$ ) sur toutes les faces et par les différents primaires préparés, plongées verticalement dans des bêchers contenant la solution saline de NaCl à 3,5%, laissées à l'air libre et à température ambiante.

Des prélèvements de la solution test aussi que des observations visuelles à différents périodes du temps permet d'évaluer le taux de protection des plaques métalliques.

#### III.2.1. Observations visuelles

On peut évaluer la résistance à la corrosion de chaque échantillon immergée dans la solution saline c'est-à-dire la quantité du fer dissout et en suspension dans la solution saline par des observations visuelles. Des photographies de ces échantillons ont été prises après une durée d'immersion de trois mois dans la solution de NaCl à 3,5 %, figure III.1.



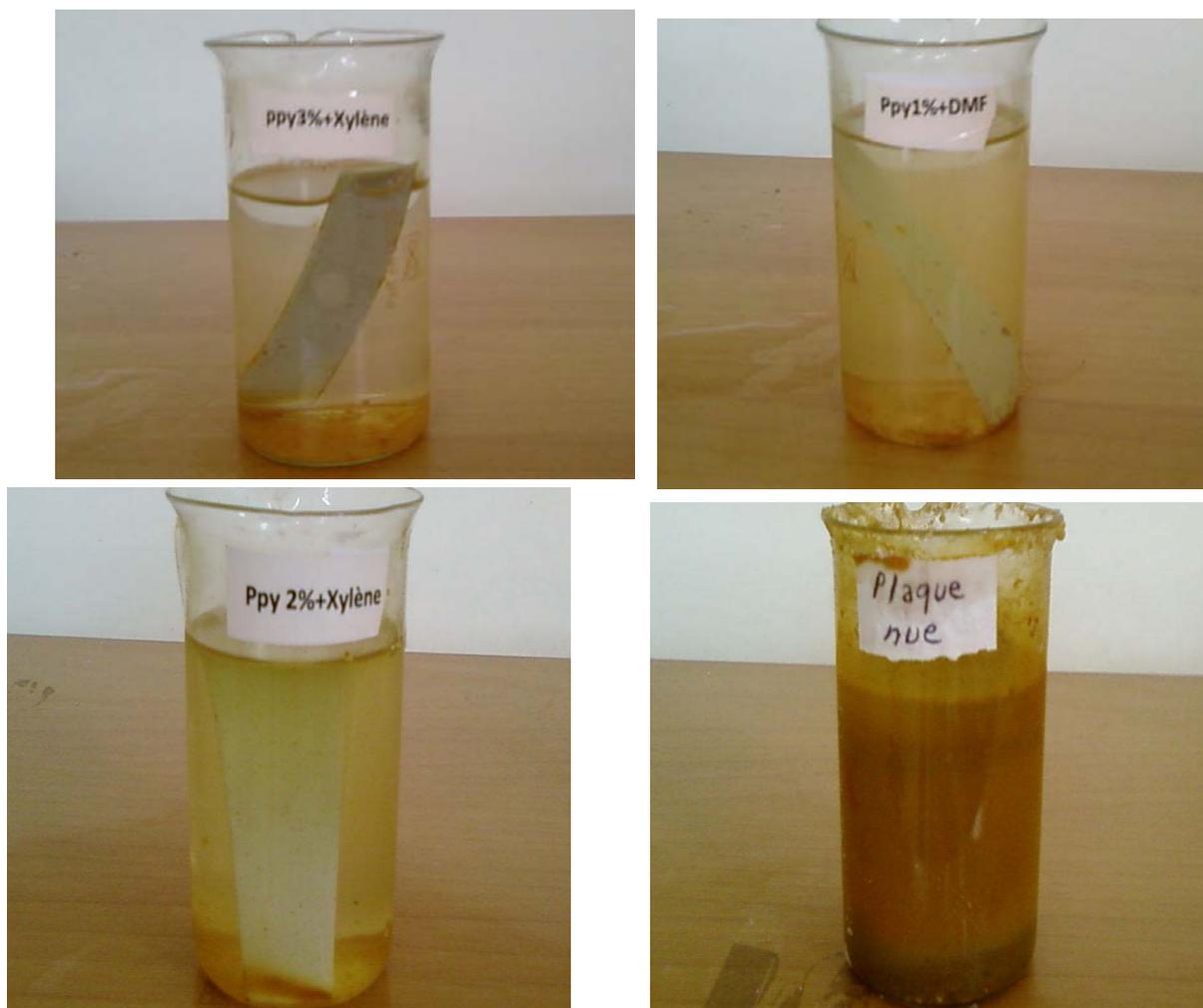


Figure III.1. Test d'immersion dans NaCl 3,5% à température ambiante pendant 90 jours.

La figure III.1, montre que le l'électrode revêtu par le primaire à base de polypyrrole solubilisé dans le diméthylformamide semble présenter une meilleur protection de l'acier au carbone contre la corrosion. Ces résultats vont être confirmés par la détermination du taux de corrosion au moyen du dosage du fer total par colorimétrie à l'orthophénanthroline.

### III.2.2. Dosage du fer total par colorimétrie à l'orthophénanthroline

#### II.2.2.1. Principe de la méthode

A ébullition, l'acide chlorhydrique libère le fer sous forme ionique. Il est ensuite réduit à l'état ferreux par l'acide ascorbique et dosé colorimétriquement, en utilisant la coloration rouge donnée par les sels ferreux avec l'orthophénanthroline. <sup>[99]</sup> L'appareillage utilisé est un spectrophotomètre UV-visible 1202. Le mode opératoire ainsi que la courbe d'étalonnage sont donnés dans l'annexe.

### III.2.3. Résultats et interprétations

Les résultats d'analyse obtenus sont reportés sur le tableau III.1, et illustrés sur les figures III.2, III.3, III.4, III.5.

Type de l'agent anti-corrosion	Type de solvant	% de l'agent anti-corrosion	Temps (jours)			
			10	30	60	90
Polypyrrole	Xylène	1	2,45	7,16	12,15	17,81
Polypyrrole	Xylène	2	1,58	6,26	9,45	15,12
Polypyrrole	Xylène	3	1,27	3,26	6,09	11,40
Polypyrrole	DMF	1	2,12	5,40	9,10	13,10
Polypyrrole	DMF	2	1,41	5,72	9,13	12,27
Polypyrrole	DMF	3	0,15	0,25	1,18	2,86
Phosphate de zinc	Xylène	7,5	1,34	4,10	7,16	11,96
Blanc	sans	sans	48,25	125,40	205,20	260,15

Tableau III.1. Quantités de fer total contenues dans les solutions prélevées à différents temps d'immersion dans NaCl 3,5% à température ambiante.

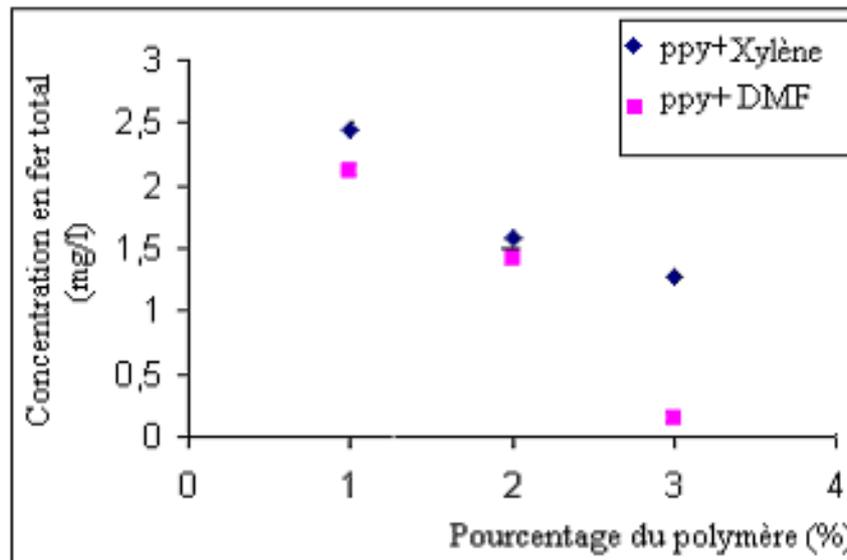


Figure III.2. Concentration en fer total en fonction du pourcentage du polymère dans la formulation du primaire après 10 jours d'immersion dans NaCl à 3,5%.

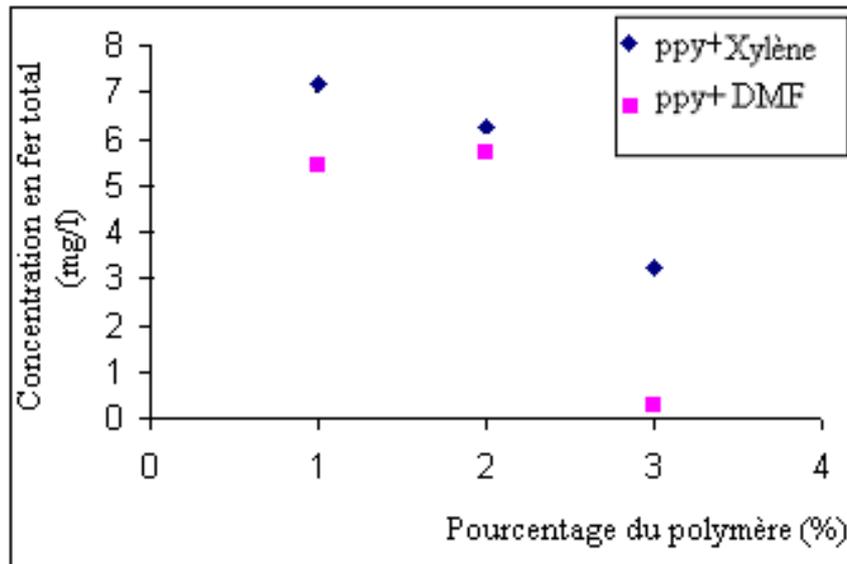


Figure III.3. Concentration en fer total en fonction du pourcentage du polymère dans la formulation du primaire après 30 jours d'immersion dans NaCl à 3,5%.

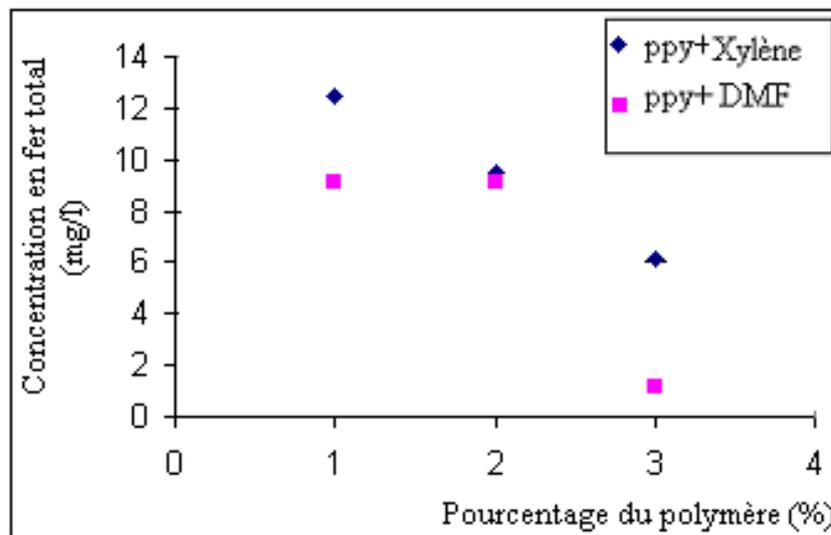


Figure III.4. Concentration en fer total en fonction du pourcentage du polymère dans la formulation du primaire après 60 jours d'immersion dans NaCl à 3,5%.

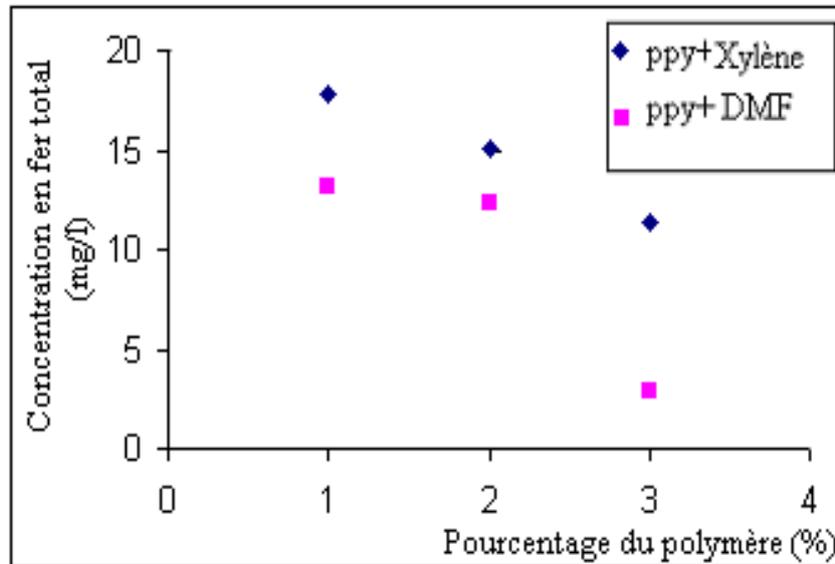


Figure III.5. Concentration en fer total en fonction du pourcentage du polymère dans la formulation du primaire après 90 jours d'immersion dans NaCl à 3,5%.

Les figures ci-dessus montrent bien que quel que soit la durée d'immersion de l'échantillon dans la solution saline, la concentration en fer total (le fer dissout et en suspension dans la solution saline) diminue avec l'augmentation du taux de polymère dans la formulation du primaire.

Pour une meilleure appréciation de l'efficacité de ces primaires, nous avons converti la concentration en fer en taux de corrosion, en prenant elle correspondant au blanc (métal nu) comme étant égale à 100%. Les résultats obtenus sont reportés sur le tableau III.2, et illustrés sur les figures III.6, III.7, III.8, III.9.

Type de l'agent anti-corrosion	Type de solvant	% de la l'agent anti-corrosion	Temps (jours)			
			10	30	60	90
Polypyrrole	Xylène	1	5,07	5,70	5,92	6,84
Polypyrrole	Xylène	2	3,27	4,99	4,60	5,81
Polypyrrole	Xylène	3	2,63	2,59	2,96	4,38
Polypyrrole	DMF	1	4,39	4,30	4,43	5,03
Polypyrrole	DMF	2	2,92	4,56	4,44	4,71
Polypyrrole	DMF	3	0,31	0,19	0,57	1,09
Phosphate de zinc	Xylène	7,5	2,77	3,26	3,48	4,59

Tableau III.2. Taux de corrosion de l'acier au carbone à différents temps d'immersion dans NaCl 3,5% à température ambiante.

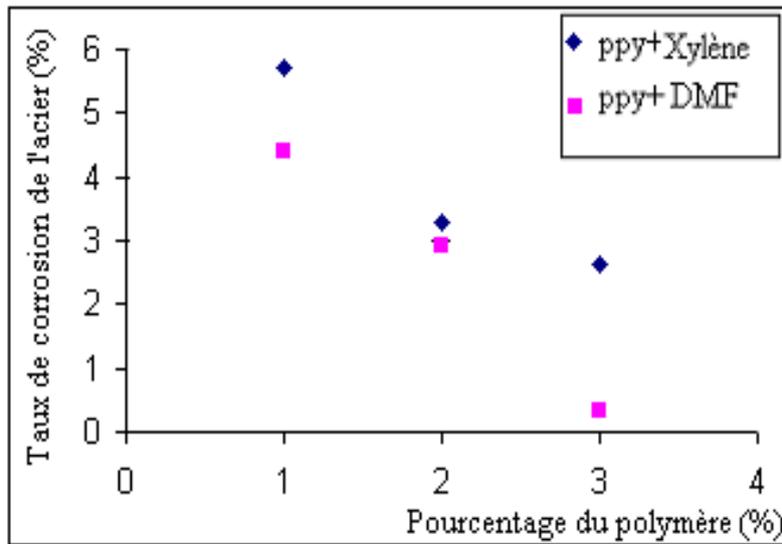


Figure III.6. Taux de corrosion de l'acier au carbone en fonction du pourcentage de polymère dans la formulation du primaire après 10 jours d'immersion dans NaCl à 3,5%.

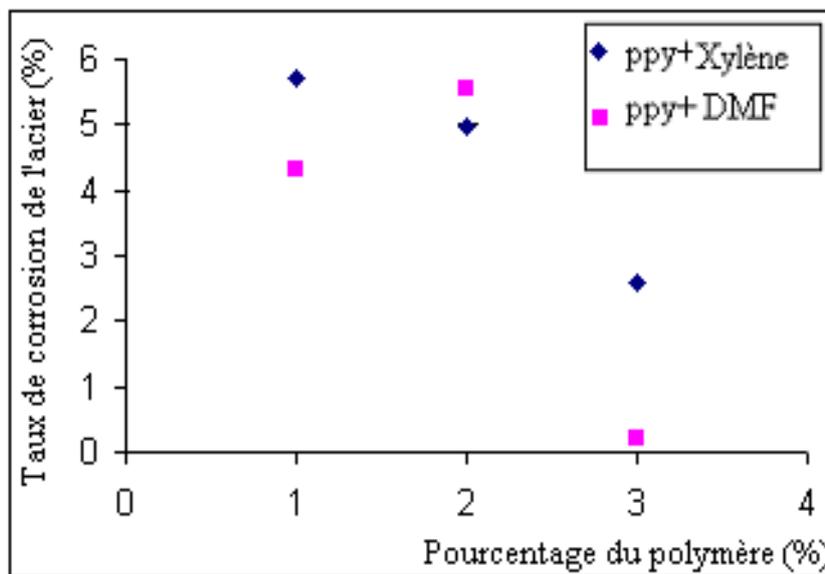


Figure III.7. Taux de corrosion de l'acier au carbone en fonction du pourcentage de polymère dans la formulation du primaire après 30 jours d'immersion dans NaCl à 3,5%.

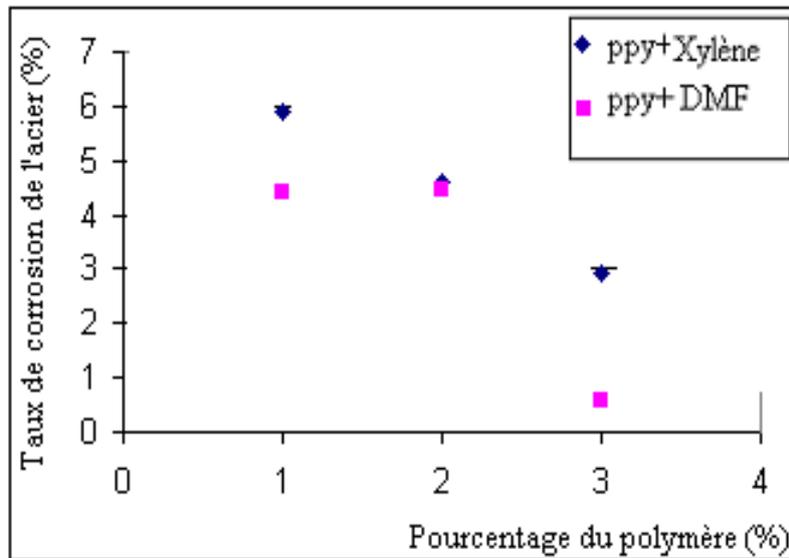


Figure III.8. Taux de corrosion de l'acier au carbone en fonction du pourcentage de polymère dans la formulation du primaire après 60 jours d'immersion dans NaCl à 3,5%.

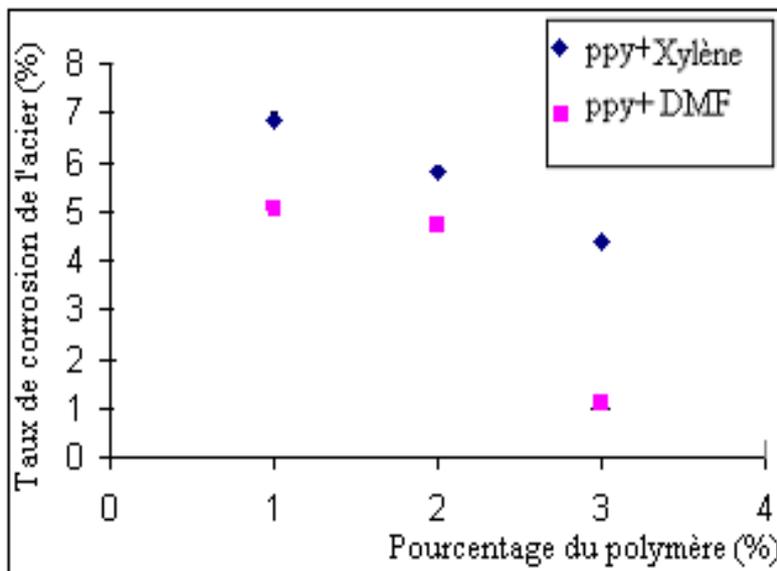


Figure III.9. Taux de corrosion de l'acier au carbone en fonction du pourcentage de polymère dans la formulation du primaire après 90 jours d'immersion dans NaCl à 3,5%.

Il en ressort de toute cette étude, que pour chaque type de primaire formulé, il existe un taux en polymère conducteur optimal pour lequel la protection contre la corrosion de l'acier au carbone est maximale. Ces primaires contiennent les agents anti-corrosion suivant :

- Le polypyrrole à un taux de 3% solubilisé dans le diméthylformamide qu'on désigne par : PPY 3% + DMF.
- Le polypyrrole à un taux de 3% solubilisé dans le xylène qu'on désigne par : PPY 3% + Xylène.

La figure III.10, permet d'évaluer les performances anti-corrosion de ces primaires, ou systèmes de protection, et ceci à différents temps d'immersion dans une solution de NaCl à 3,5%. Elle permet également de les comparer non seulement entre eux, mais aussi par rapport au primaire commercial à base de phosphate de zinc.

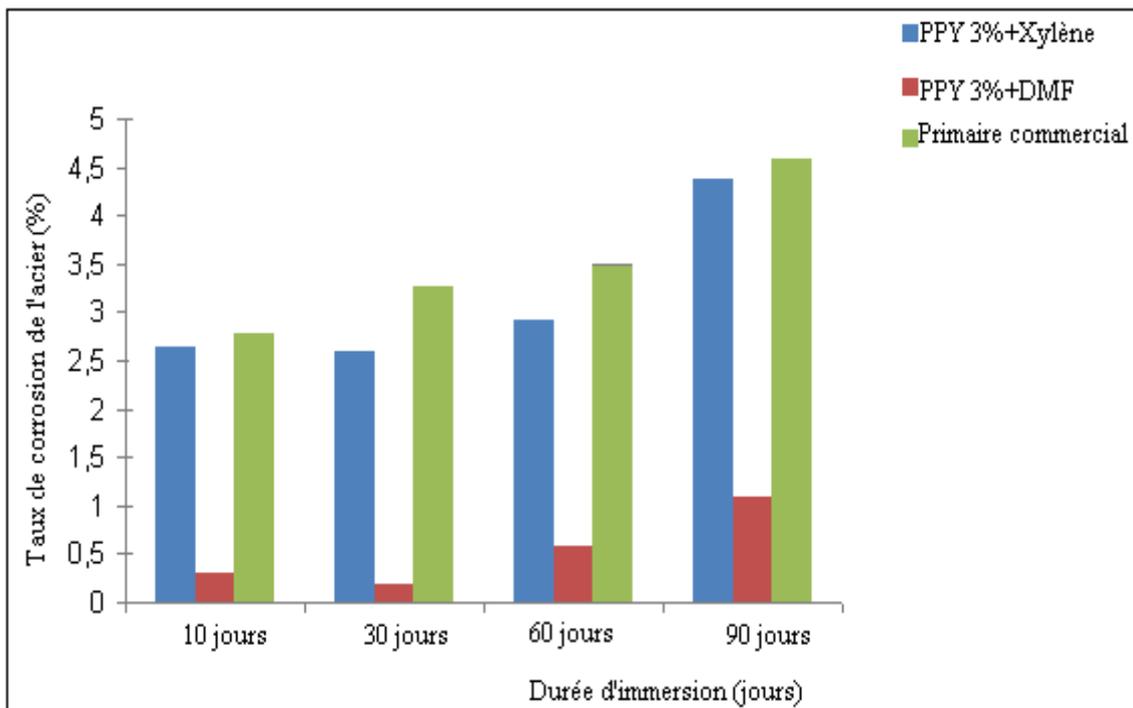


Figure.III.10. Comparaison des taux de corrosion des meilleurs systèmes de protection entre eux et par rapport au primaire commercial à différents temps d'immersion dans NaCl à 3,5%.

On peut dire également, que lorsque ce polymère conducteur (polypyrrole) est solubilisé dans le diméthylformamide (DMF), il présente une protection contre la corrosion plus élevée que lorsqu'il est solubilisé dans le xylène. Concernant le primaire commercial, il présente des performances pratiquement semblables à celle obtenues par le système (PPY 3% +Xylène).

### III.3. Tests d'évaluation électrochimiques

#### III.3.1. Tests potentiodynamiques

##### III.3.1.1. Conditions opératoires le tracé des courbes de polarisations

- Temps d'attente avant de polariser l'échantillon : 60 minutes.
- Domaine de balayage :  $E_{i=0} = \pm 250$  mV/E.C.S.
- Vitesse de balayage : 1 mV/sec.
- Surface de l'électrode de travail :  $30\text{cm}^2$ .
- Electrolyte : solution de NaCl 3,5% maintenue à une température ambiante.

##### III.3.1.2. Résultats obtenus et interprétations

Les courbes de polarisation potentiodynamiques de l'acier au carbone nu et revêtu de différents primaires à formuler sont reportées sur les figures III.11, III.12, III.13. Les valeurs des potentiels de corrosion ainsi que leur déplacement par rapport au potentiel de corrosion de l'acier nu sont obtenues à partir du traitement des courbes de polarisation (méthode d'extrapolation des droites de Tafel) et sont reportées sur le tableau III.4.

Type de primaire (%charge anticorrosion +solvant)	$E_{corr}$ vs.E.C.S. (mV)	Valeur absolue de déplacement de $E_{corr(primaire)}/E_{corr(Blanc)}$	Type de déplacement
Blanc	-685	-	-
Primaire commercial (phosphate de zinc + xylène)	-730	45	Cathodique (négatif)
Primaire à base de polymère conducteur (3% polypyrrole+DMF)	-537	148	Anodique (positif)
Primaire à base de polymère conducteur (3% polypyrrole + xylène)	-526	159	Anodique (positif)

Tableau III.3. Potentiel de corrosion de l'acier au carbone (nu et sous revêtements) dans une solution de NaCl 3,5% à T=25°C.

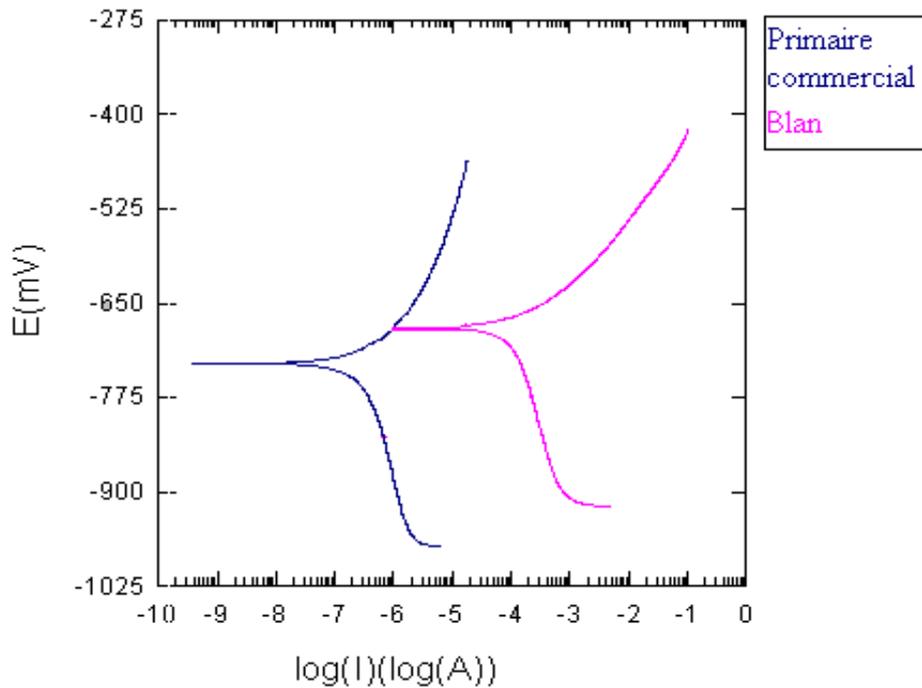


Figure III.11. Courbe de polarisation potentiodynamique du blanc et du primaire commercial immergés dans NaCl 3,5% à température ambiante.

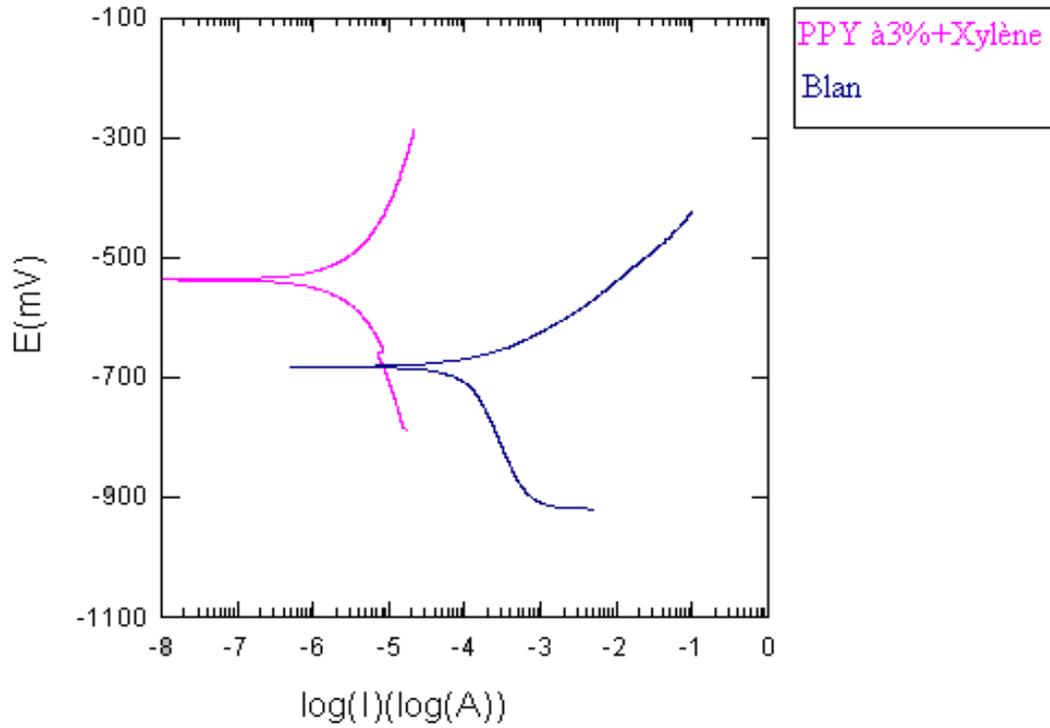


Figure III.12. Courbe de polarisation potentiodynamique du blanc et du primaire à base de (3% polypyrrole +DMF) immergés dans NaCl 3,5% à température ambiante.

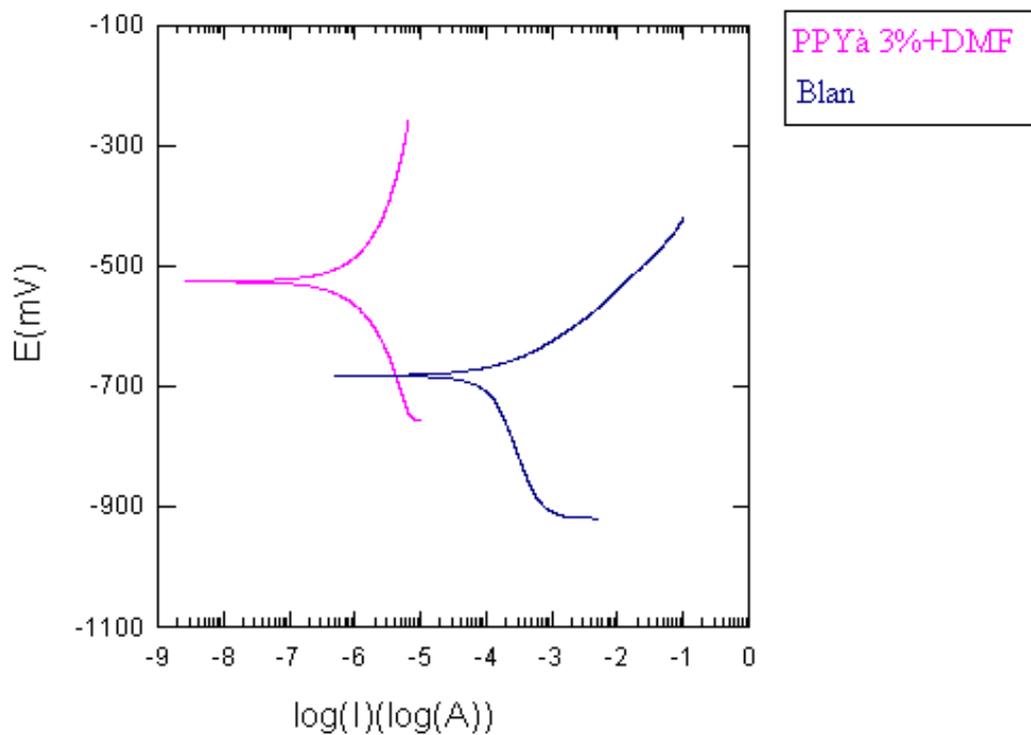


Figure III.13. Courbe de polarisation potentiodynamique du blanc et du primaire à base de (3% polypyrrole +xylène) immergés dans NaCl 3,5% à température ambiante.

Le tracé des courbes de polarisation pour les électrodes recouvertes du primaire contenant le phosphate de zinc (primaire commercial), ou bien les primaires contenant le polymère conducteur, montre qu'il y a une modification dans le potentiel de corrosion de l'acier au carbone.

Les systèmes à base de polypyrrole déplacent le potentiel de corrosion vers des valeurs plus nobles (déplacement anodique d'environ 153 mV), tandis que le primaire à base de phosphate de zinc déplace le potentiel de corrosion vers des valeurs moins nobles (déplacement cathodique d'environ 45 mV).

Le primaire commercial contenant le phosphate de zinc comme un agent anti-corrosion, abaisse le potentiel mixte de l'acier au carbone, donc on dit que ce primaire protège le métal contre la corrosion (le phosphate de zinc joue le rôle d'une anode sacrificielle) par déplacement de la réaction cathodique de dégagement d'oxygène.

Les primaires à base de polypyrrole protègent le métal par effet de passivation en déplaçant le potentiel mixte (de corrosion) du fer (acier au carbone) vers des valeurs plus nobles. Cet anoblissement est dû à l'oxydation du fer est formation d'une couche d'oxydes ferriques, qui va protéger le métal contre la corrosion, mais ce genre d'oxydes ferriques est irrégulier, non productible et n'adhère pas bien sur la surface du métal. En présence de polymère conducteur tel que le polypyrrole un processus galvanique complètement différent se produit, dans lequel le polymère remplace le fer est agit comme une cathode, et ceci se produit sur toute la surface du métal. Le polymère conducteur (polypyrrole) se réduit en consommant les électrons libérés par le fer, et en présence d'eau et d'oxygène, le polypyrrole sous sa forme réduite s'oxyde pour rendre son état initial, et l'oxygène se réduit en ion  $\text{OH}^-$ .

### **III.3.2. Test par spectroscopie d'impédance électrochimique**

#### **III.3.2.1. Métal nu**

Une mesure d'impédance a été réalisée dans les mêmes conditions sur un échantillon de métal nu (acier au carbone), en solution saline de NaCl à 3,5%, les résultats sont présentés sur la figure III.14.

Le diagramme de la spectroscopie d'impédance électrochimique, en représentation de Nyquist figure III.14.a, présente une boucle capacitive située dans le domaine des basses fréquences correspond, à l'impédance de diffusion de l'oxygène, qui est toujours l'espèce électroactive, et qui rend compte des phénomènes de corrosion à l'interface métal/électrolyte.

Les valeurs des différents paramètres obtenus avec un tel modèle sont une résistance de

polarisation de  $49,05 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$  et une capacité de  $0,085 \text{ F} \cdot \text{cm}^{-1}$ . Cette valeur de capacité est élevée et intègre très probablement une impédance de diffusion de l'oxygène dans les couches de produits de corrosion. L'interface de l'acier réagit très rapidement et ne se stabilise pas avant plusieurs heures.

L'interprétation de cette courbe par un circuit équivalent simple n'est pas possible car comme l'ont montré de nombreux auteurs, il est nécessaire de prendre en compte la formation des couches de produits de corrosion qui interviennent de façon non négligeable dans l'impédance du système.

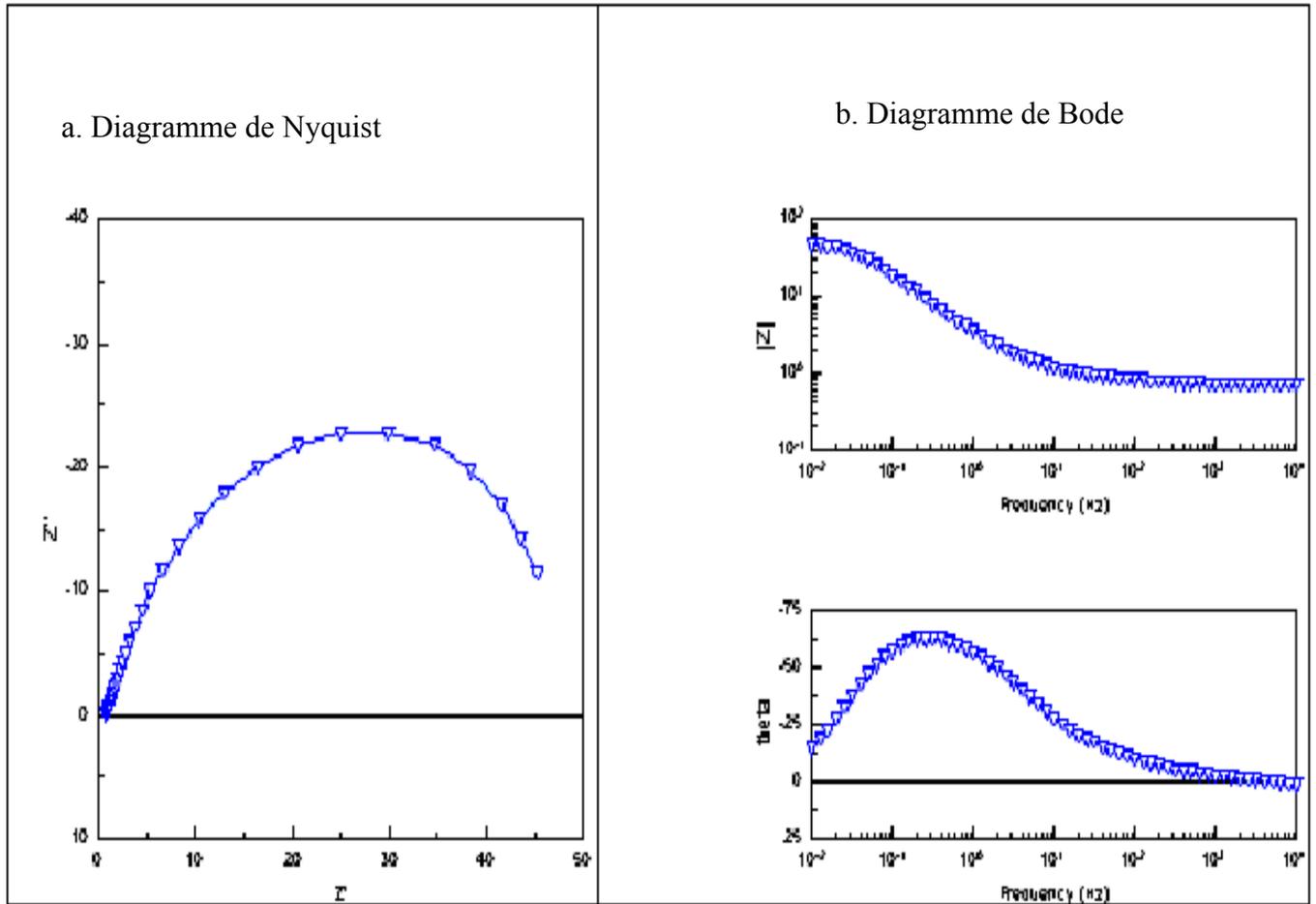


Figure III.14. Diagramme d'impédance du métal nu dans NaCl 3,5% à  $T=25^{\circ}\text{C}$ , après 1 jour d'immersion.

### III.3.2.2. Métaux peints

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

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

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

Le tracé des digrammes d'impédance au potentiel de corrosion pour différents temps d'immersion, permet d'étudier l'évolution du système à l'aide des valeurs de chaque paramètre défini par les diagrammes d'impédance. L'analyse de l'évolution des valeurs des paramètres renseigne sur le mécanisme de dégradation des métaux revêtus : pénétration de l'électrolyte dans le revêtement, corrosion du métal, décollement du film.

#### III.3.2.2.1. Conditions opératoires pour le tracé des diagrammes d'impédance

- Domaine de fréquence : 100KHz à 0,1 Hz.
- Amplitude : 10 mVolts.
- Potentiel imposé : potentiel d'abandon pour chaque électrode ( $E_{i=0}$ ).
- Surface de l'électrode de travail : 30 cm<sup>2</sup>.
- Electrolyte : solution de NaCl 3,5% maintenue à une température de 25°C.

### III.3.2.2.2. Evolution des diagrammes d'impédance avec le temps d'immersion

Les trois systèmes de protection contre la corrosion de l'acier au carbone, retenus lors de l'étude précédente, ont fait l'objet d'une évaluation de leurs performances anti-corrosion dans le temps, pour cela, des mesures par spectroscopie impédance électrochimique ont été réalisées sur les quatre types d'électrodes (revêtus des différents types de primaires), pour une durée d'immersion dans une solution saline de NaCl 3,5% à température ambiante de sept jours.

Les diagrammes d'impédances correspondants aux mesures effectués sont présentés sur les figures III.15, III.16 et III.17, et les résultats obtenus lors du traitement de ces courbes sont reportés sur le tableau III.5.

Système	$R_{rev} (\Omega.cm^{-2})$			
	1jour	4jours	5jours	7jours
PPY 3% + Xylène	41647	19293	15592	12507
PPY 3% + DMF	68609	64886	36521	18273
Primaire commercial	39797	17719	11328	9034.8

Tableau III.4. Valeur des résistances en fonction du temps d'immersion dans NaCl 3,5% à 25°C.

Les trois configurations de primaire commercial, le polypyrrole solubilisé dans le xylène et le polypyrrole solubilisé dans le diméthylformamide, montrent une chute dans leur résistance. Ceci indique une évolution dans l'ouverture de leurs pores à travers lesquels les ions agressifs atteignent la surface du métal. Les primaires à eux seuls sont incapables de protéger le métal d'où la nécessité d'ajouter une couche d'époxy sur le primaire.

### III.3.2.2.3. Comparaison entre les trois systèmes

Les figures, III.18, III.19, III.20 et III.21, présentent les diagrammes d'impédance des différents primaires à savoir :

- le primaire à base de polypyrrole solubilisé dans le diméthylformamide,
- le primaire à base de polypyrrole solubilisé dans le xylène,
- le primaire commercial.

Le primaire à base de polypyrrole solubilisé dans le diméthylformamide est meilleur comparé aux autres primaires. Il apparaît que le diméthylformamide (DMF) a un pouvoir solubilisant du polypyrrole meilleur, ce qui s'introduit par une dispersion du polymère meilleure donc une mouillabilité meilleure. Les particules du polymère au contact de la surface est plus intime comparé aux particule du polymère dispersées dans le xylène.

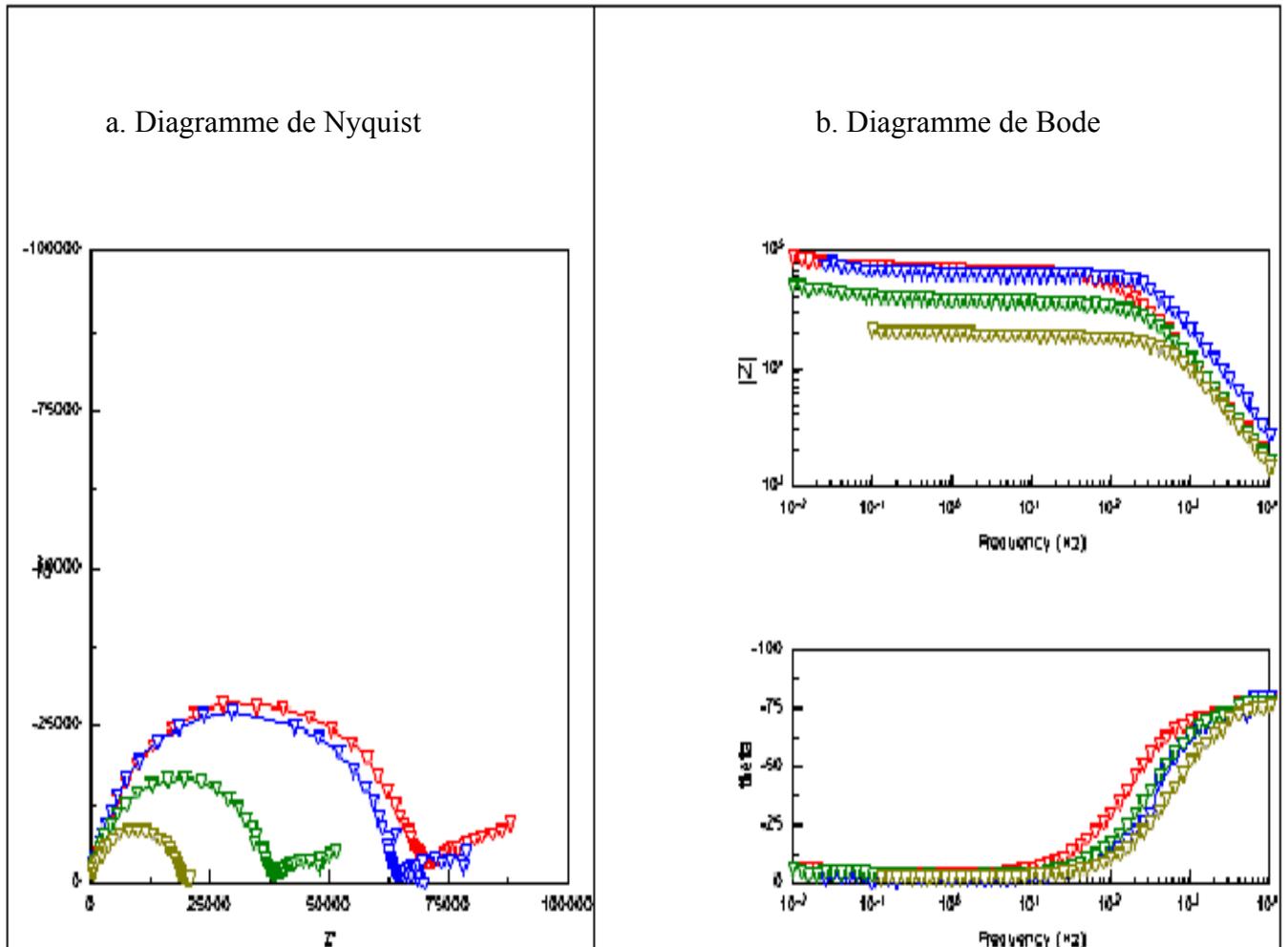


Figure III.15. Diagrammes d'impédance du système (PPY 3% + DMF) dans NaCl 3,5% à  $T=25^{\circ}\text{C}$ .

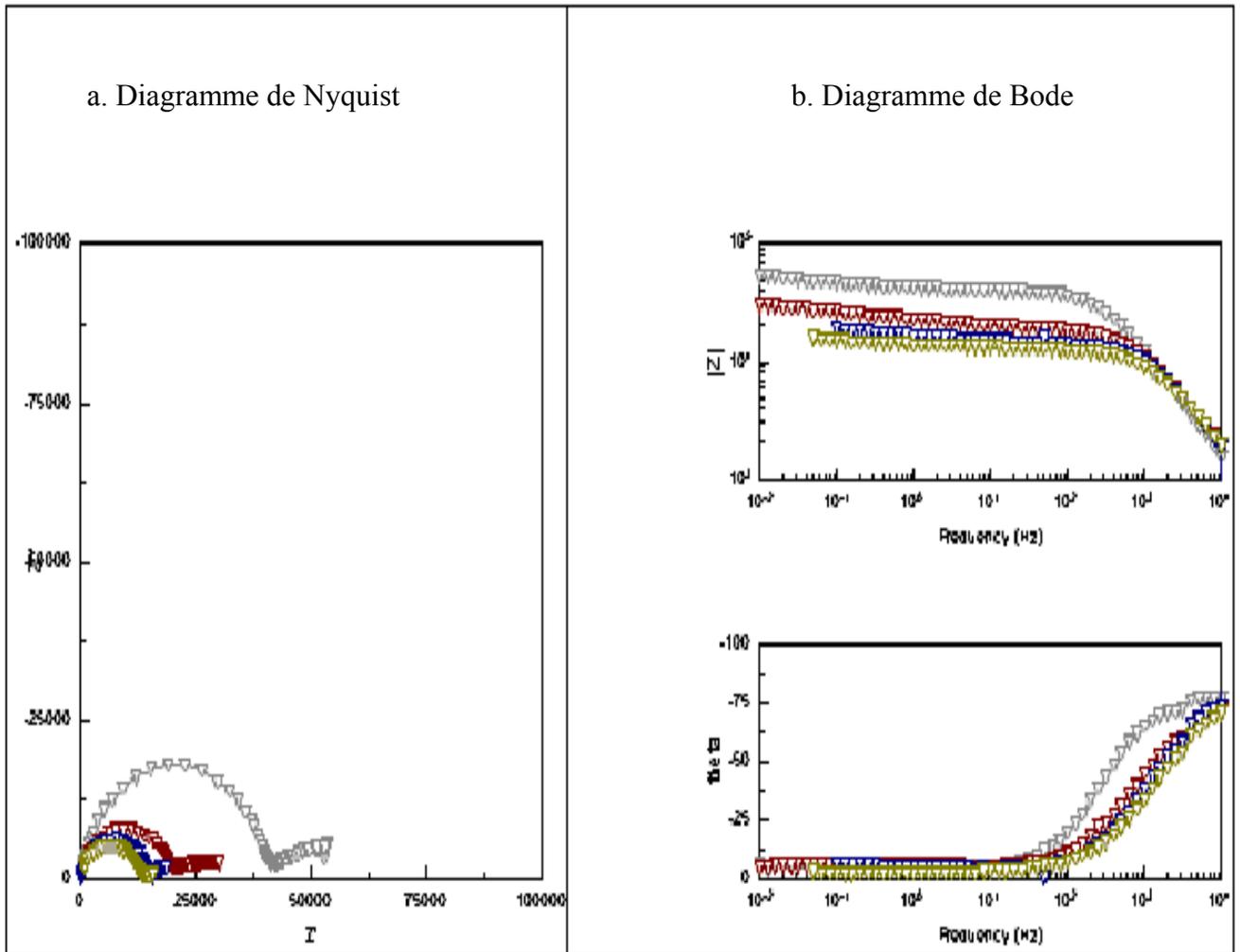


Figure III.16. Diagrammes d'impédance du système (PPY 3% + Xylène) dans NaCl 3,5% à  $T=25^{\circ}\text{C}$ .

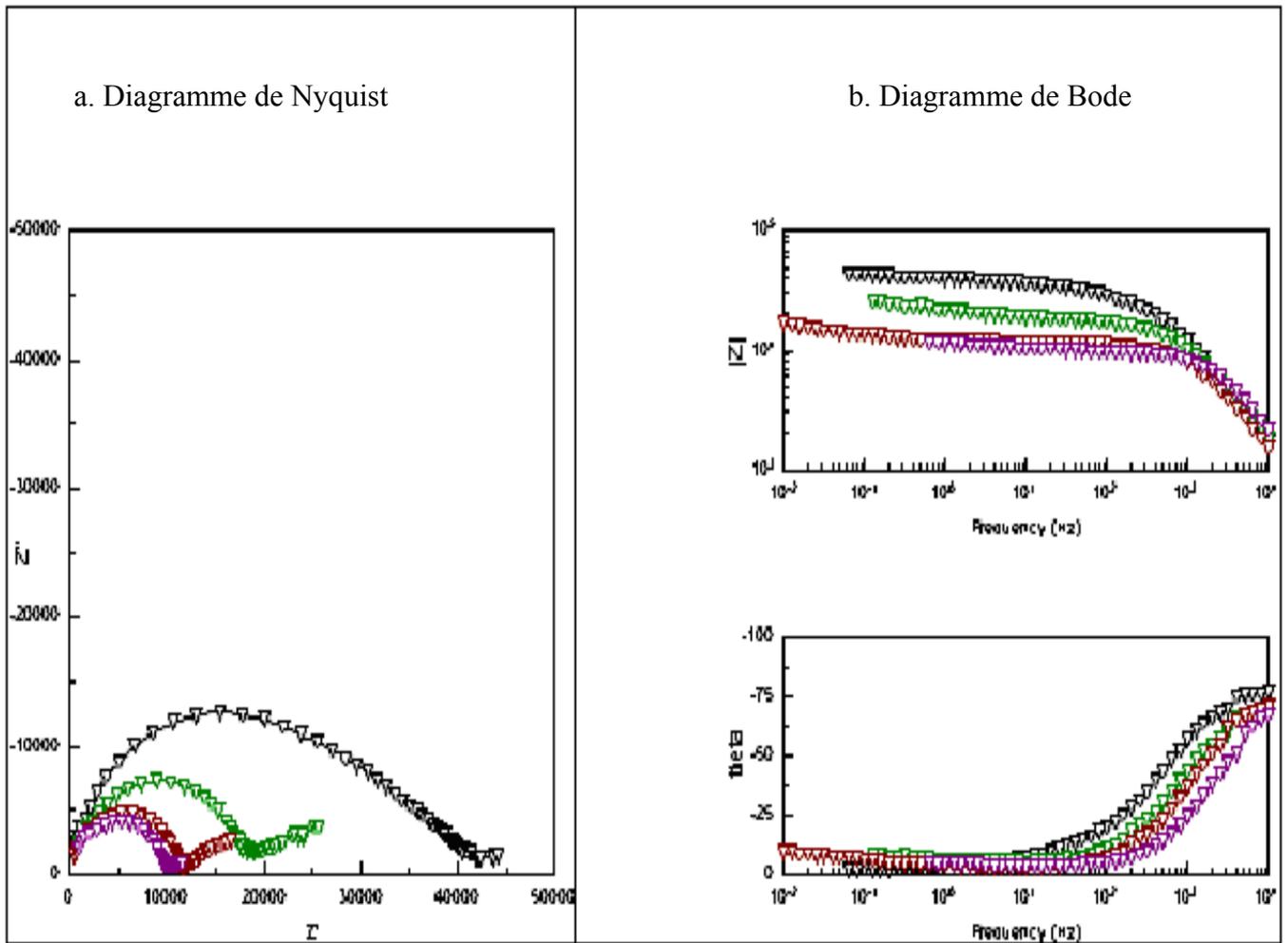


Figure III.17. Diagrammes d'impédance du primaire commercial dans NaCl 3,5% à  $T=25^{\circ}\text{C}$ .

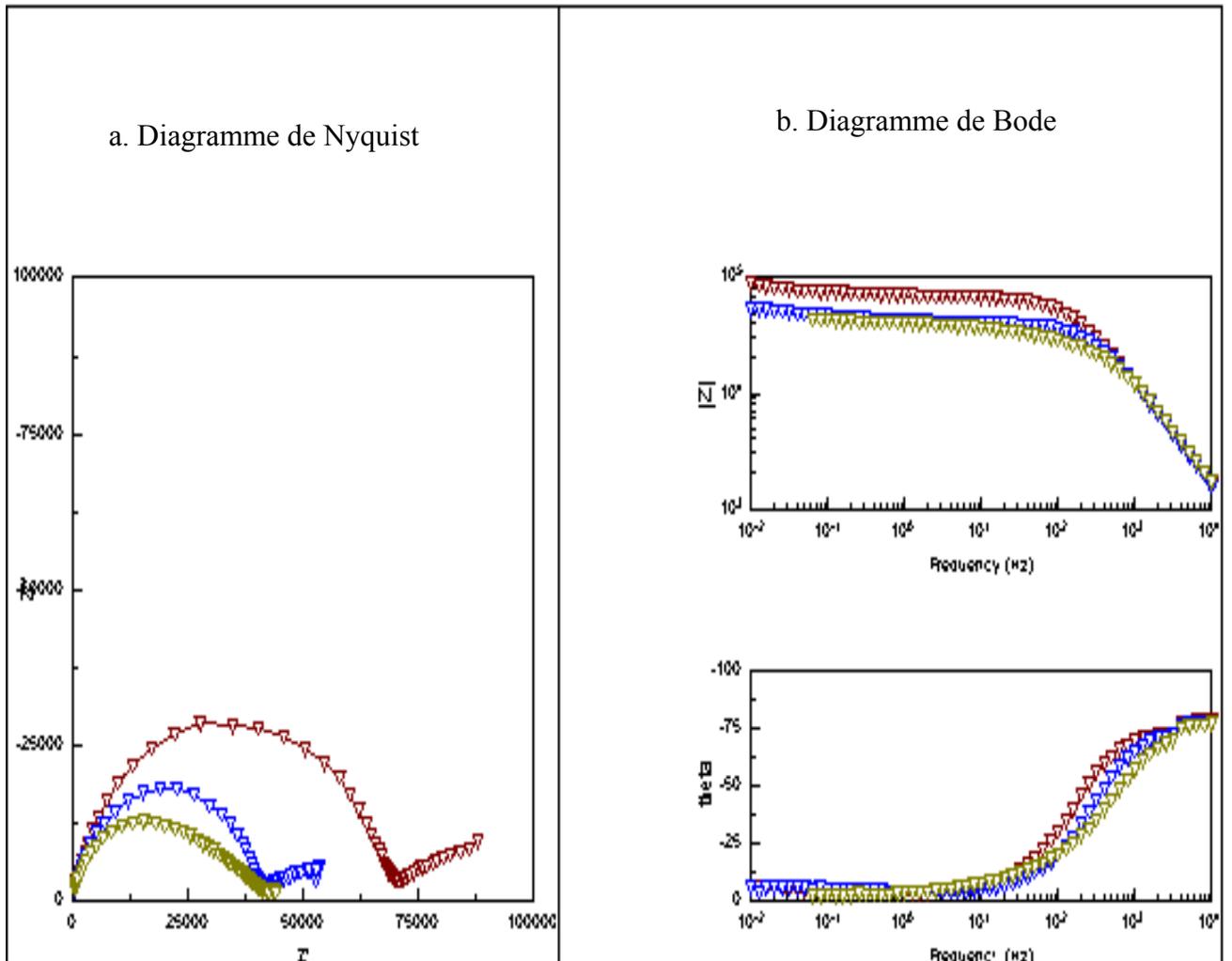


Figure III.18. Diagrammes d'impédance des trois systèmes dans NaCl 3,5% à  $T=25^{\circ}\text{C}$ , après 1 jour d'immersion.

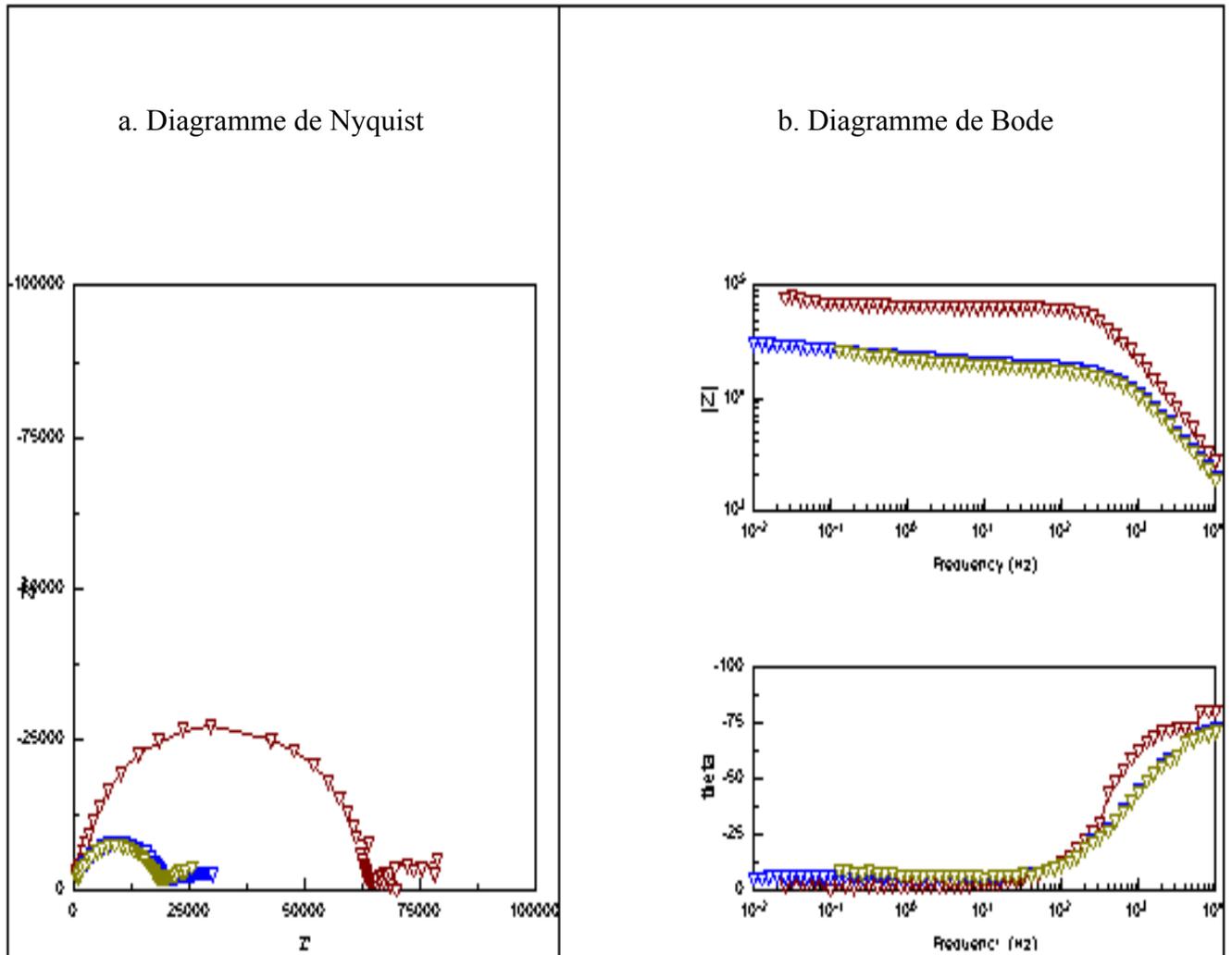


Figure III.19. Diagrammes d'impédance des trois systèmes dans NaCl 3,5% à  $T=25^\circ\text{C}$ , après 4 jours d'immersion.

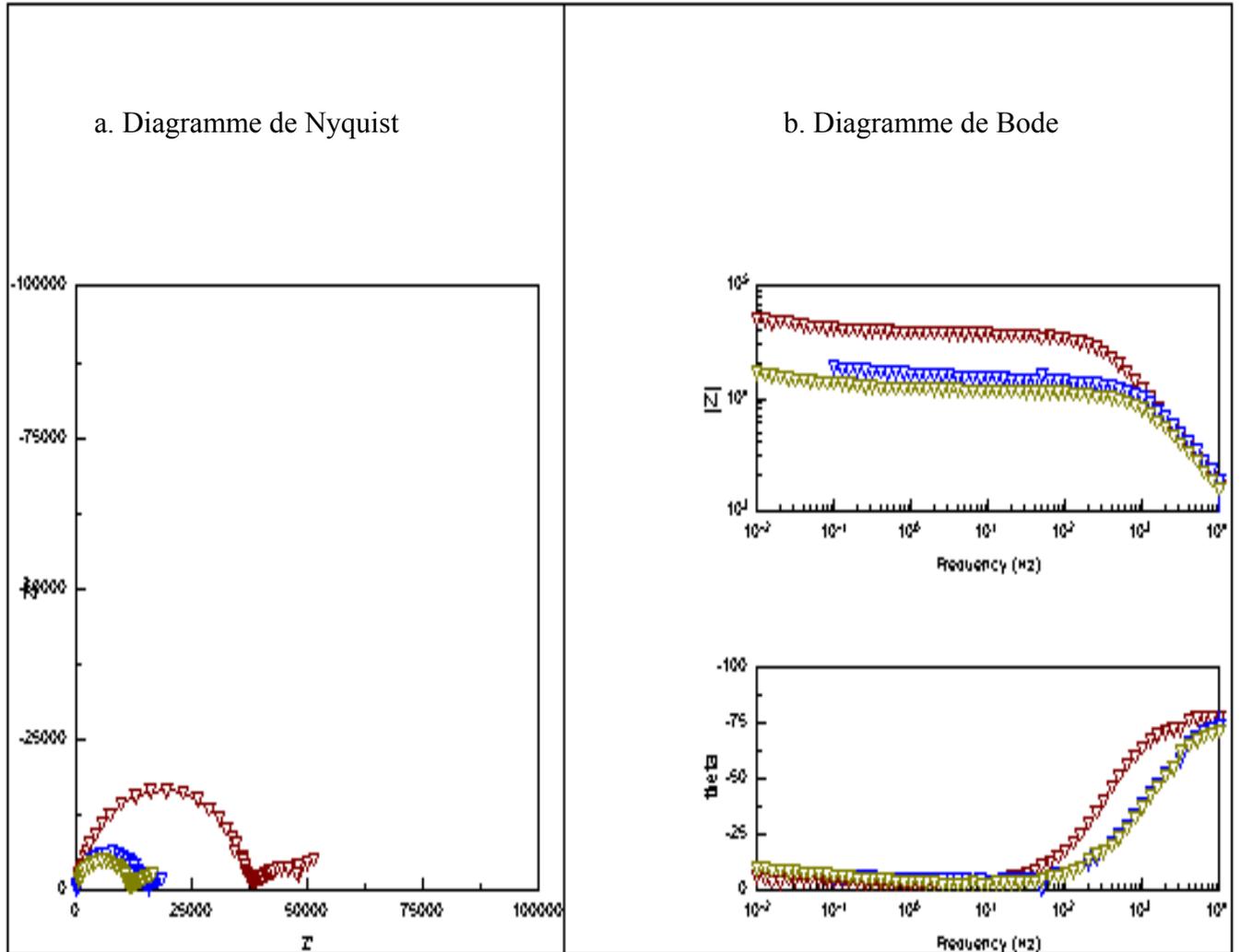


Figure III.20. Diagrammes d'impédance des trois systèmes dans NaCl 3,5% à  $T=25^\circ\text{C}$ , après 5 jours d'immersion.

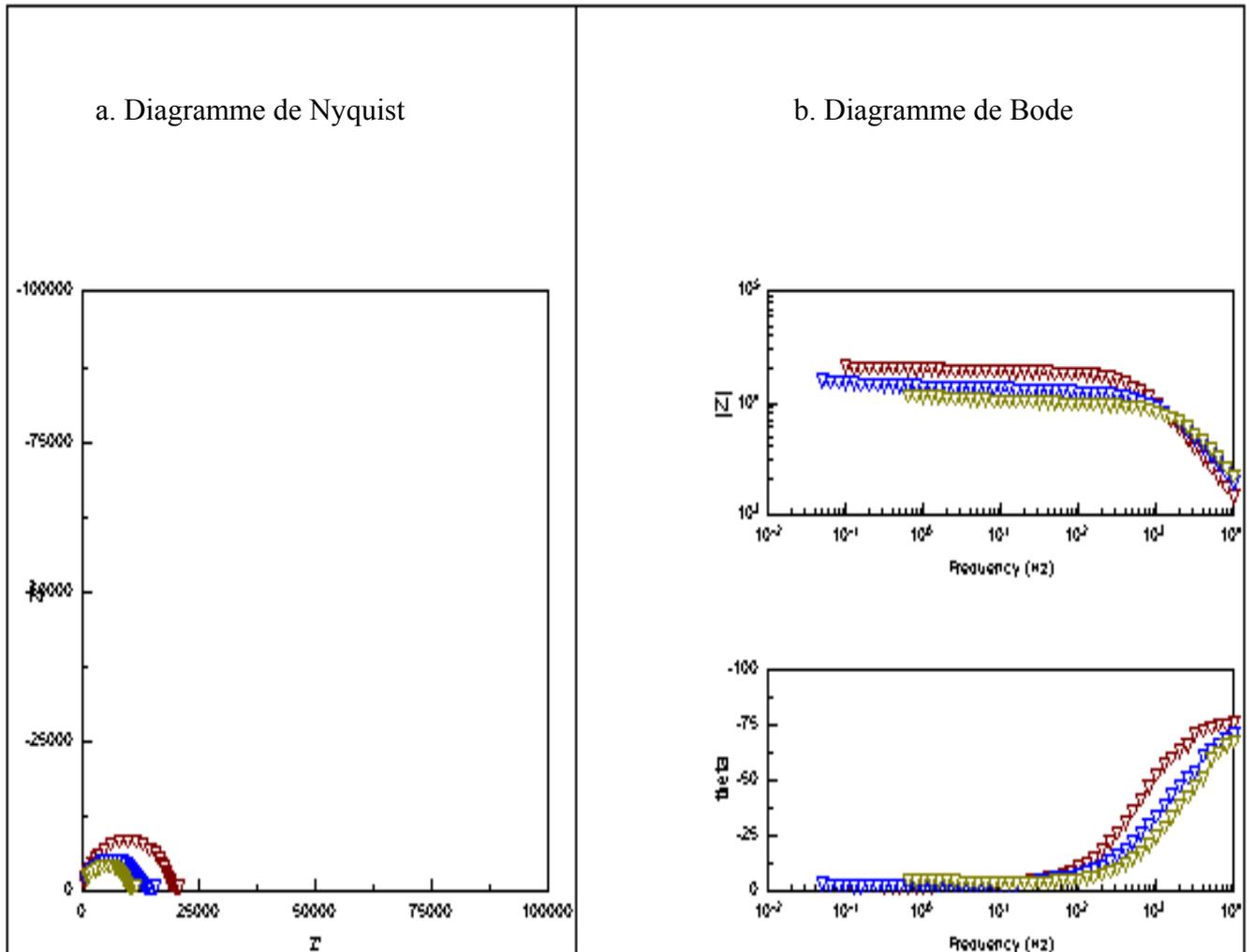
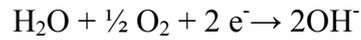


Figure III.21. Diagrammes d'impédance des trois systèmes dans NaCl 3,5% à  $T=25^\circ\text{C}$ , après 7 jours d'immersion.

### III.3.3. Test de délamination cathodique

Le terme de délamination cathodique est utilisé pour rendre compte de la perte d'adhésion d'un revêtement sur un métal, dans le cas où le métal est soumis à une protection cathodique. Pour qu'il puisse avoir lieu, ce phénomène nécessite : un électrolyte, de l'oxygène et des déplacements d'ions et d'électrons. La réaction cathodique responsable de la délamination du revêtement est la réduction de l'oxygène à la surface du métal protégé :



Donc la réaction cathodique a lieu sous le revêtement, ce qui confirme le caractère interfacial de la délamination.

Des défauts ont été créés sur les électrodes de travail recouvertes de différents primaires (c'est-à-dire tous les revêtements ont été blessés jusqu'à apparition de la surface métallique).

#### III.3.3.1. Conditions opératoires

- Potentiel imposé : -1 Volt.
- Surface de blessure du revêtement : 3cm×2mm.
- Surface de l'électrode de travail : 30cm<sup>2</sup>.
- Temps d'analyse : 14400 secs.
- Electrolyte : solution de NaCl 3,5% maintenue à une température ambiante.

#### III.3.3.2. Résultats et interprétation

La délamination cathodique de différentes électrodes peut être évaluée dans le temps par la mesure du courant cathodique à potentiel imposé (chronoampérométrie). Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure III.22.

Les courbes ampérométriques correspondant aux différents systèmes montrent que ces derniers résistent d'une protection cathodique du métal sous revêtement. Donc on peut dire que les courants cathodiques de différentes électrodes testées restent pratiquement stables.

Le courant cathodique du système à base de polypyrrole solubilisé dans le DMF, diminue de -411,76 mA à -158,82 mA, celle de primaire à base de polypyrrole solubilisé dans le xylène diminue de -270,58 mA à -129,41 mA, tandis que le courant cathodique de primaire commercial diminue de -382,35 mA à -217,64 mA.

Donc on peut classer l'efficacité de différents systèmes à étudier selon leurs courant cathodique de l'ordre décroissant par :

- Primaire à base de polymère conducteur solubilisé dans le DMF.

- Primaire à base de polymère conducteur solubilisé dans le xylène.
- Primaire commercial.

Il est à noter que tous ces travaux que les primaires à base de polymère conducteur (polypyrrole), ont subi un test de délamination cathodique pour une surprotection cathodique d'environ -530 mV [ $E_{\text{appliquée}} - E_{\text{corrosion}} = -1000 \text{ mV} - (-530) \text{ mV}$ ], alors que le primaire à base de phosphate de zinc, la subi une surprotection cathodique d'environ [ $E_{\text{appliquée}} - E_{\text{corrosion}} = -1000 \text{ mV} - (-730) \text{ mV}$ ].

Par des observations visuelles, nous avons noté que les systèmes testés n'ont pas subi de dégradation, autrement dit nous n'avons observé ni délamination, ni formation de cloques autour des blessures. Ceci montre que les revêtements étudiés possèdent une bonne adhérence au métal (acier au carbone).

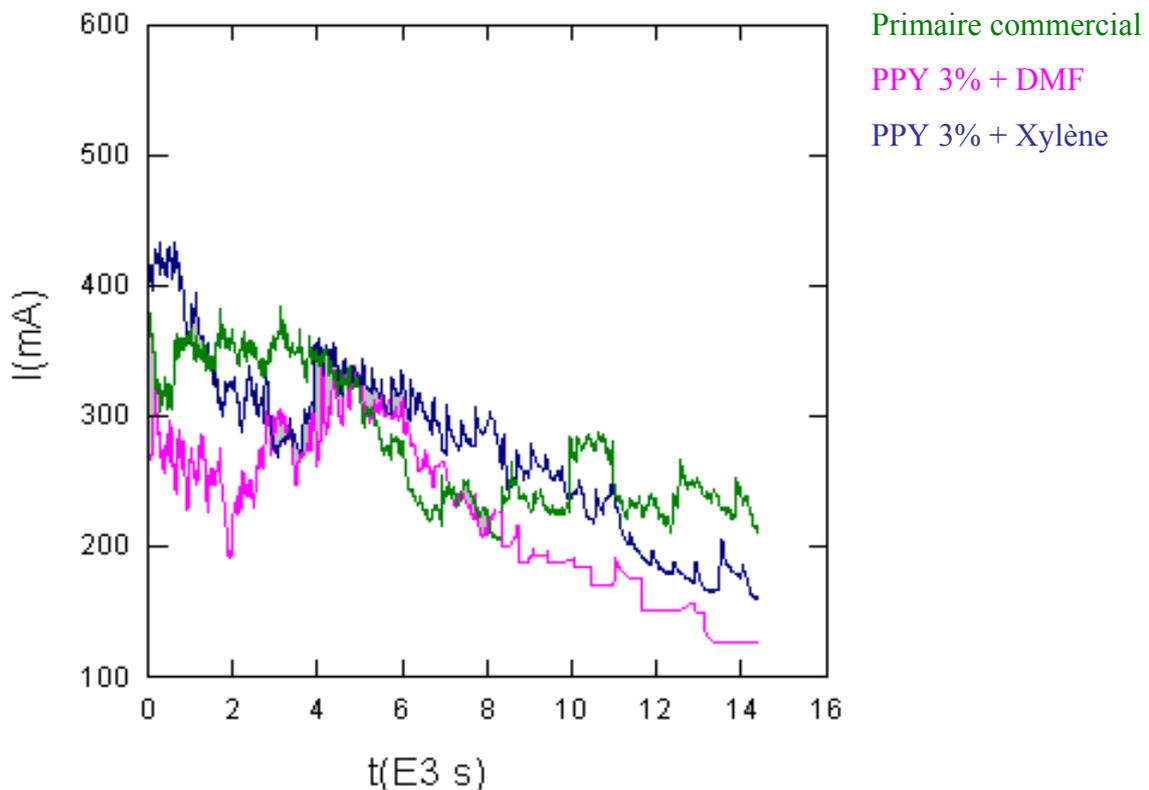


Figure III.22. Test de délamination cathodique dans NaCl 3,5% à  $T=25^{\circ}\text{C}$ .

# **Conclusion générale**

## Conclusion générale

Les résultats lors des tests électrochimiques concordent avec ceux obtenus lors des tests d'immersion dans la solution de NaCl 3,5% et peuvent être résumés comme suit :

- Les trois configurations de primaires (commercial, ppy dans le xylène, ppy dans le DMF), montrent une chute dans la résistance. Ceci indique une évolution dans l'ouverture de leurs pores à travers les quels les ions agressives atteignent la surface du métal.
- Le taux de corrosion diminue avec l'augmentation du pourcentage du polypyrrole dans la formulation du primaire.
- Les primaires a eux seuls sont incapables de protéger le métal d'où la nécessité d'ajouter une couche d'époxy sur le primaire.
- Pour chaque type de primaire formulé, il existe un taux en polymère conducteur optimal pour lequel la protection contre la corrosion de l'acier au carbone est maximale. Ce taux est égal à 3% pour le polypyrrole qu'il soit solubilisé dans le diméthylformamide et à 3% également pour le polypyrrole solubilisé dans le xylène.
- Les trois configurations sont résistive et montrent un faible effet capacitif.
- L'utilisation de diméthylformamide (DMF) dans la formulation des primaires conduit à des revêtements avec de meilleures propriétés contre la corrosion. Ceci est certainement lié à sa bonne solubilité dans le DMF.
- Les meilleurs primaires peuvent être classés selon leur efficacité d'inhibition comme suit :  
(PPY 3% + DMF) > (PPY 3% + Xylène)  $\approx$  Primaire commercial.
- L'efficacité d'inhibition des revêtements étudiés diminue avec le temps d'immersion dans la solution saline (NaCl 3,5%). Cette diminution de l'efficacité en fonction du temps est à minimiser puisque le primaire est exposé directement au milieu agressif sans être protégé par une couche supérieure d'époxy.

- Les primaires à base de polypyrrole protègent quand à eux le métal (acier au carbone) par effet de passivation, en déplaçant le potentiel mixte du fer vers des valeurs plus nobles. Cette passivation a lieu via des processus d'oxydo-réduction réversibles, sans épuisement de la charge anti-corrosive polymérique.
- Le primaire commercial à base de phosphate de zinc protège le métal en abaissant le potentiel mixte du fer, et agit comme une anode sacrificielle. Ce primaire a une durée de vie limitée car la charge anti-corrosive s'épuise avec le temps.
- Les primaires revêtus, n'ont pas subi de décollement lors des essais de délamination et peuvent donc être envisagés comme revêtements pour les structures métalliques sous protection cathodique, dans un milieu salin agressif.
- Le primaire ppy 3% + DMF est meilleur comparé au autre. Il apparait que le DMF a un pouvoir solubilisant du ppy meilleur de qui se traduit par une dispersion du polymère donc une mouillabilité meilleure. Les particules du polymère au contact de la surface est plus intime comparé aux particules du polymère dispersé dans le xylène.

# **Annexes**

## Méthode colorimétrique à l'orthophénanthroline

### Principe

A ébullition, l'acide chlorhydrique libère le fer sous forme ionique. Il est ensuite réduit à l'état ferreux par l'acide ascorbique et dosé colorimétriquement, en utilisant la coloration rouge donnée par les sels ferreux avec l'orthophénanthroline.

### Réactifs

Tous les réactifs sont préparés à partir d'eau bidistillée exempte de toute trace de fer.

- Solution d'acide chlorhydrique 1 N.
- Solution saturée d'acétate de sodium.
- Solution d'acide ascorbique à 1%, à préparer extemporanément.
- Solution d'orthophénanthroline à 0,1% à conserver dans un flacon teinté et à renouveler dès l'apparition d'une coloration.
- Solution mère étalon de fer à 1 g/l.
- Solution fille étalon de fer à 0,01 g/l.

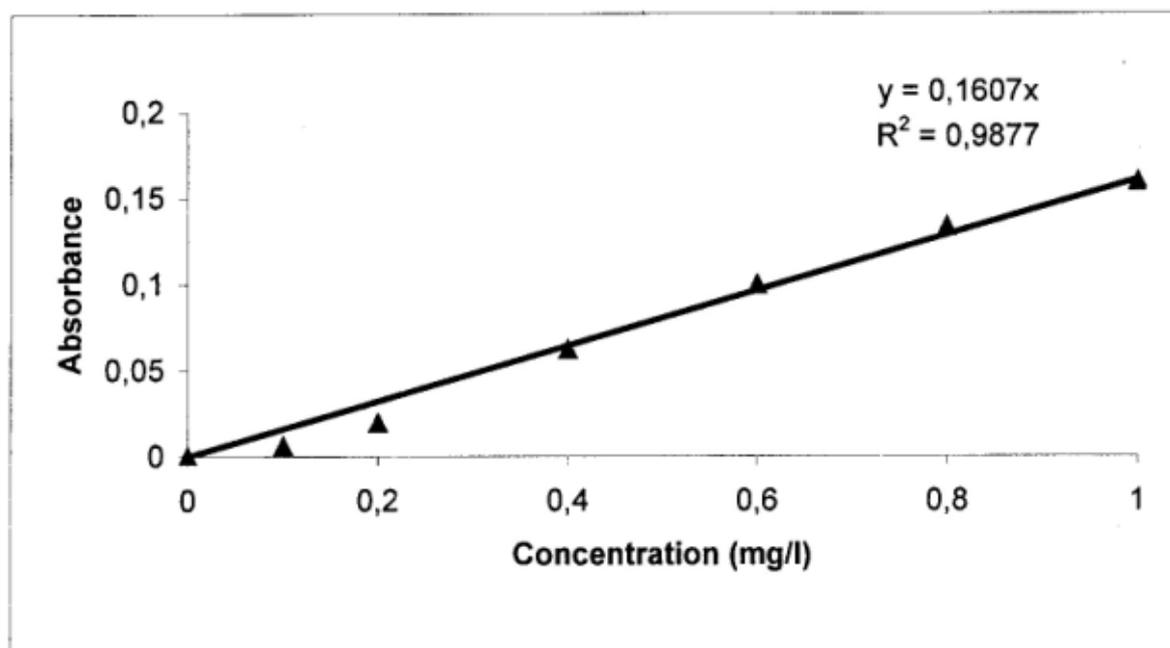
Diluer au 1/100 la solution précédente.

Etablissement de la courbe d'étalonnage

Dans une série de tubes à essai numérotés, introduire successivement en agitant après chaque addition :

Numéros des tubes	T	1	2	3	4	5	6
Solution fille étalon de fer à 0,01 g/l	0	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	1
Eau bidistillée (ml)	10	9,9	9,8	9,6	9,4	9,2	9
Solution d'acide chlorhydrique 1 N	1	1	1	1	1	1	1
Solution saturée d'acétate de sodium	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Solution d'acide ascorbique à 1%	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Solution d'orthophénanthroline à 0,1%	1	1	1	1	1	1	1
Correspondance en mg de fer par litre	0	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	1

Laisser reposer à température ambiante pendant 30 minutes puis effectuer les lectures au spectromètre à la longueur d'onde 510 nm. Construire la courbe d'étalonnage.



**Figure 1. Courbe d'étalonnage pour le dosage du fer.**

### Mode opératoire

Dans un tube à essai Pyrex prélever 10 ml de l'eau à analyser. Ajouter 1 ml de solution d'acide chlorhydrique et porter à ébullition pour assurer la solubilisation du fer. Refroidir, ajuster à 10 ml avec de l'eau bidistillée bouillie. Pis ajouter successivement :

- + Solution saturée d'acétate de sodium 0,5 ml
- + Solution d'acide ascorbique à 1% 0,3 ml
- + Solution d'orthophénanthroline à 0,1% 1ml

Préparer un témoin avec 10 ml d'eau bidistillée. Ce témoin sera traité dans les mêmes conditions que l'essai.

Laisser au repos les deux tubes à température ambiante pendant 3 minutes. Effectuer les lectures au spectromètre à la longueur d'onde de 510 nm. Se reporter à la courbe d'étalonnage.

**UNITE PEINTURES DE LAKHDARIA                      EPE – ENAP- SPA**  
**SPECIFICATIONS TECHNIQUES PF**

**DESIGNATION : Epoaxamine blanc S/C EA**

CARACTERISTIQUES	VALEURS
Densité	1,477 ± 0,05
Viscosité	94" CF à 22°C
Finesse	6 ± 0,5
Extrait sec (%)	70,5
Rendement	8 m <sup>2</sup> /kg ou 12 m <sup>2</sup> /l pour une épaisseur film humide de 125-150 μ (40-50μ sec)
Séchage	<u>Air</u> HP 1-2 h HT 5-6 h Sec 16 h Dur 24 h <u>Four</u> T°C Temps
Teinte	Blanc
Aspect: Brilliant Satiné Mat	+
Forme de livraison: Monocomposant Bicomposant	+ EA: 93      EB: 7
Mode d'application	Pistolet, brosse, rouleau
Domaine d'application	Industrie
Délai de stockage sous abri	12 mois
Dilution	Diluant Epoaxamine

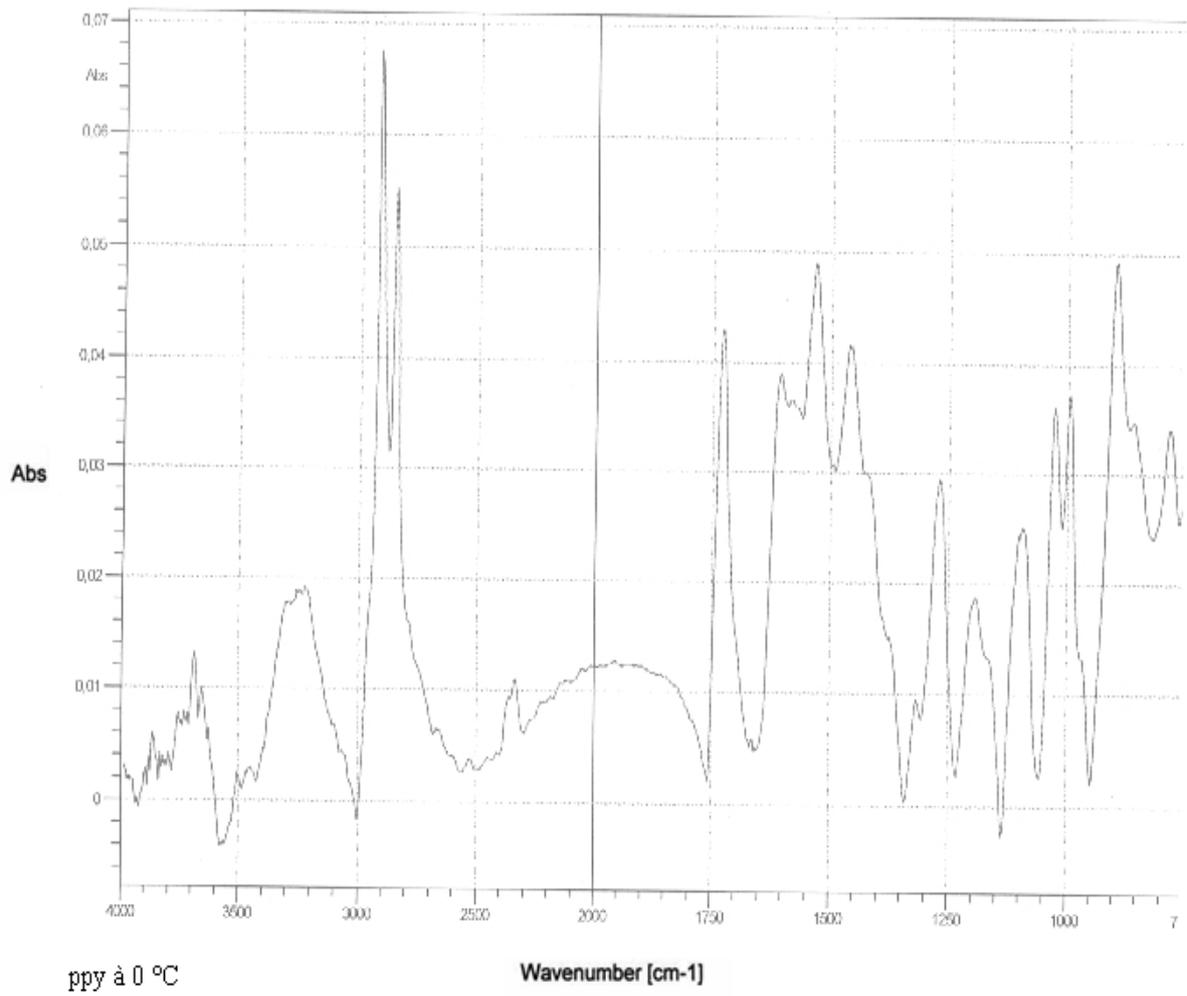


Figure II. Spectre infrarouge du polypyrrole.

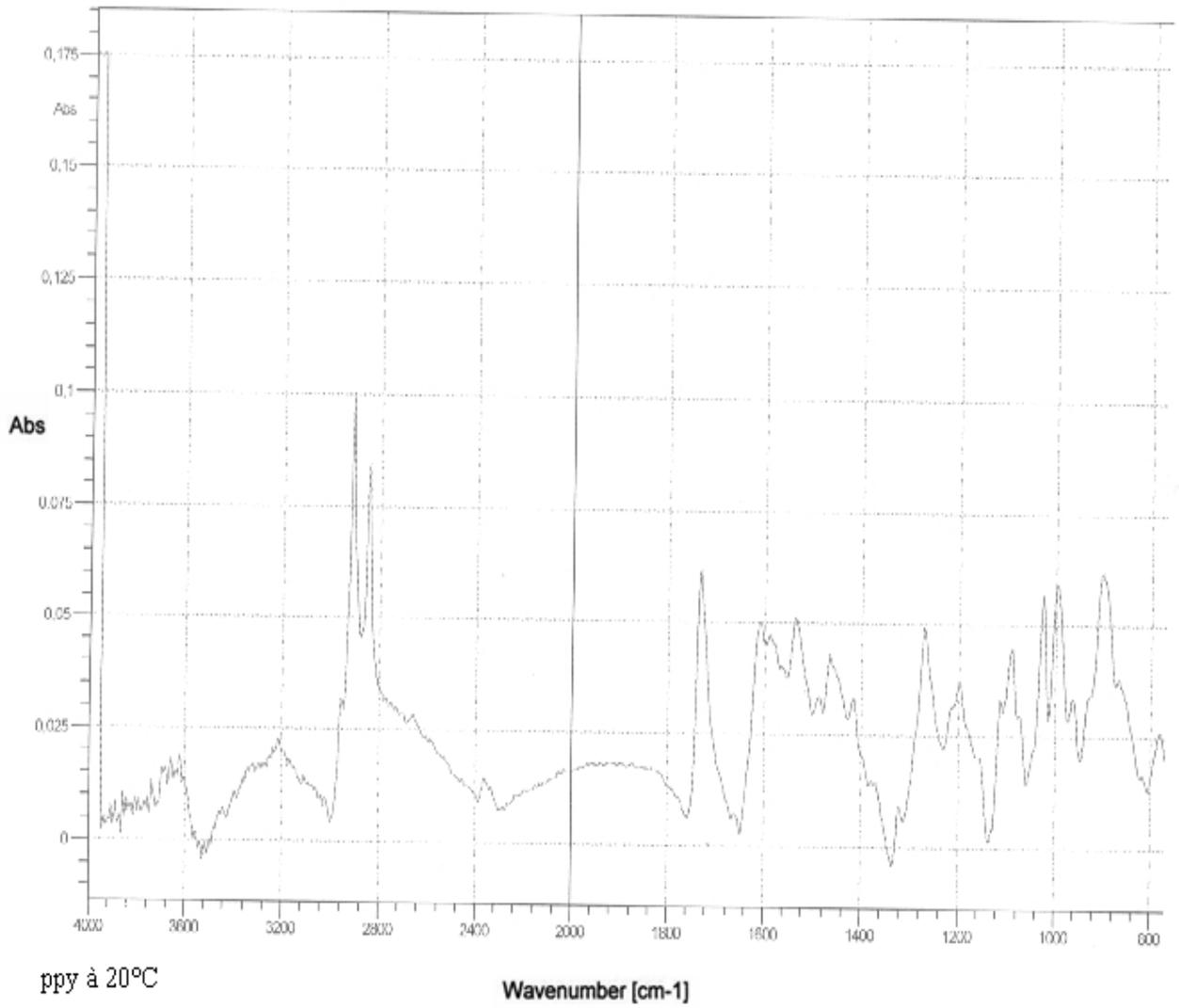


Figure III. Spectre infrarouge du polypyrrole.

## **Références bibliographiques**

## Références bibliographiques

- [1]. Shirakawa, H.; Louis, E.J.; MacDiarmid, A.G.; Chiang, C.K; Heeger, A.J.; J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1977, (16), 578
- [2]. Chiang, C.K; Fincher, C.R., Jr.; Park, Y. W.; Heeger, A.J.; Shirakawa, H.; Louis, E.J.; Gau, S.C.; MacDiarmid, Alan G. Phys. Rev. Let. 1977, 39(17), 1098.
- [3]. Wise, D.L.; Wnek, G.E.; Trantolo, D.J. ; Cooper, T.M.; Gresser, J.D.; Marcel Dekker, NY., 1997, 167.
- [4]. Clery, D., Science 1994, 263, 1700.
- [5]. Olmedo, L., Hourquebie, P., Buvat, P. *Antec* 1997, 952, 1320.
- [6]. Walker, J. A., Warren, L.F., Witucki, E.F. *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* 1988, 26, 1285
- [7]. Kazuyoschi, T.; Tokushige, S.; Michio, T. *Synth. Met.*, 1989, 30,271.
- [8]. C.W. Kwon, these de l'Université Bordeaux 1, 2002.
- [9]. Lei, J.; Cai, Z.; Martin, C.R., *Synth. Met.*, 1992, 46, 53.
- [10]. Shen, Y.; Wan, M.; *Synth. Met.*, 1998, 96, 127.
- [11]. Toshima, N.; Ihata, O.; *Synth. Met.*, 1996, 79, 165.
- [12]. T. Kazuyoschi, S. Tokushige, T. Michio, "Theoretical study of polymerization of pyrrole" *Synth. Met.*, 30, 271 (1989).
- [13]. B. François, "Les polymères conducteurs: synthèse et dopage par voie chimique" GFP 9 87-135 (1993).
- [14]. M. F. Planche, "Etudes des mécanismes de vieillissement du polymère conducteur polypyrrole et améliorations possibles". Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier (1994).
- [15]. R. E. Myers, "Chemical oxydative polymerization as a synthetic route to electrically conducting polypyrrole". *J. Electron. Mater.*, 15, 61 (1986).
- [16]. T. Mandal, B. Mandal, "Ethylhydroxyethylcellulose stabilized polypyrrole dispersions". *Polymer*, 36, 1911, (1995).
- [17]. S. Rapi, V. Bocchi, G. P. Gardini, "conducting polypyrrole by chemical synthesis in water", *Synth. Met.*, 24, 217 (1988).
- [18]. S. Machida, S. Miyata, A. Techagumpuch, "chemical synthesis of highly electrically conductive polypyrrole", *Synth. Met.*, 31,311 (1989).

- [19]. W. Liang, J. Lei, C. R. Martin, "Effect of synthesis temperature on the structure, doping level and charge-transport properties of polypyrrole" *Synth. Met.*, 52, 227 (1992).
- [20]. HEINZE, J., *Electronically conducting polymers. Topic in Current Chemistry, Electrochemistry IV Vol. 152.* 1990, Springer-Verlag, p. 1-47.
- [21]. Oudet, C., *Polymère : Structure et Propriétés*, Ed. Masson, Paris, 1993, pp. 206-208.
- [22]. Atkins, P., *Physical Chemistry*, W. H. Freeman and Company, New York, 1994, p. 501-505.
- [23]. Khanna, R. K.; Jiang, Y. M.; Srinivas, B.; Smithhart, C. B.; Wertz, D. L., *Chem. Mater.* 1993, 5, 1792.
- [24]. GENIES, E.M., BIDAN G., and DIAZ A.F., Spectroelectrochemical study of polypyrrole films. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1983. 149, p. 101-113.
- [25]. WALTMAN, R.J. and BARGON J., Electrically conducting polymers: a review of the electropolymerization reaction, of the effects of the chemical structure on polymer film properties, and of applications towards technology. *Canadian Journal of Chemistry*, 1986.64, p. 76-95.
- [26]. WOOD, G.A. and IROH J.O., Efficiency of electropolymerization of pyrrole onto carbon fibres. *Synthetic Metals*, 1996. 80, p. 95-102.
- [27]. AUDEBERT, P. and HAPIOT P., Fast electrochemical studies of the polymerization mechanisms of pyrroles and thiophenes. Identification of the first steps. Existence of dimers in solution. *Synthetic Metals*, 1995. 75, p. 95-102.
- [28]. BAKER, C.K. and REYNOLDS J.R., A quartz microbalance study of the electrosynthesis of polypyrrole. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1988. 251, p. 307-322.
- [29]. AUDEBERT, P., et al., Electrochemical oxidation of five-unit heterocycles: a discussion on the possible dimerization mechanisms. *Journal of physical Chemistry*, 1995. 99, p. 11923-11929.
- [30]. DIAZ, A.F., et al., Electrooxidation of aromatic oligomers and conducting polymers. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1981. 121, p. 355-361.
- [31]. WALTMAN, R.J. and BARGON, J., Reactivity / structure correlations for the electropolymerization of pyrrole: an INDO/CNDO study of the reactive sites of oligomeric radical cations. *Tetrahedron*, 1984. 40(20), p. 3963-3970.

- [32]. NALWA, H.S., Conductive polymers spectroscopy and physical properties. Organic conductive molecules and polymers. Vol. 3. 1997: John Wiley and Sons.857.
- [33]. EPSTEIN, A.J., Electrically conducting polymers: science and technology. MRS Bulletin, 1977. 22(6), p. 16-23.
- [34]. EVANS, G.P., The electrochemistry of conducting polymers. Advances in electrochemical science and engineering, ed. H. GERISCHER and C.W. TOBIAS. Vol. 1. 1990, p. 1-75.
- [35]. PRUNEANU, S., et al., Electrochemical and X-ray diffraction studies on polypyrrole films. Materials Chemistry and Physics, 1996. 46, p. 55-60.
- [36]. JIMMY BOUCHARD. Nouveaux dérivés de polyfluorène : synthèse et propriétés électriques. Thèse de doctorat de l'université Laval, 2000, p. 5.
- [37]. Kim, C. Y.; Lee, J. Y.; Kim, D. Y., Patent 5,795,953. 1998.
- [38]. Kim, I. W.; Lee, J. Y.; Lee, H. *Synthetic Metals* 1996, 78, 117.
- [39]. Lee, G. J.; Lee, S. H. *J. Appl. Poly. Sci.* 2002, 84, 2583.
- [40]. Oh, E. J.; Jang, K. S. *Synth. Met* 2001, 119, 109.
- [41]. Qi, Z., Pickup, P.G. *Chem. Mater.* 1997, 9, 2934.
- [42]. Peng, H.; Soeller, C.; Cannell, M. B.; Bowmaker, G. A.; Cooney, R. P.; Travas-Sejdic, J., *Biosensors & Bioelectronics*, 2006, 21 (9), 1727.
- [43]. AFNOR, "Corrosion des métaux et alliages: termes principaux et définitions", NF EN ISO 8044, Paris, AFNOR, 2000, p.78.
- [44]. A ZEGHLOUL. Mécanismes d'endommagement des structures métalliques, disponible sur : [www.mim.univ-metz.fr/formations/documents/1/cours DM-Luno.pdf](http://www.mim.univ-metz.fr/formations/documents/1/cours DM-Luno.pdf), p. 5-39
- [45]. CEFRACOR. Matériaux métalliques : phénomènes de corrosion, quatrième partie : les différentes formes de corrosion aqueuse. CEFRACOR 2003, p. 75-86, disponible sur : <http://www.cefracor.org/doc/cours-04/pdf>.
- [46]. Corrosion et protection, disponible sur : <http://www.motorsstor.com/PDF/docsurlacorrosion.pdf>.
- [47]. G P. ROTHWELL. Corrosion phenomena in introduction, NPL, 2003, p. 1 -9, disponible sur: <http://www.npl.co.uk/lmm/docssurlacorrosion.pdf>.
- [48]. HANANE EL NADJAR. Etude comparative entre les methods électrochimiques, polarographies et pondérales: Application à l'évolution de l'efficacité des inhibiteurs de corrosion. Mémoire de magistère, Université de Tizi Ouzou. Algérie, 2002, p.7-22.

- [49]. SUZANNE JOIRET, CLAUDE DESLOUIS, MICHEL KEDDAM. Les polymères conducteurs dans la lutte anti-corrosion. Lettre des sciences chimiques, N° 69. Février-Juillet, 1999, p. 1-4.
- [50]. MOUNIM LEBRINI. Synthèse et études physicochimiques de nouveaux thiadiazoles inhibiteurs de corrosion de l'acier en milieu acide. Thèse de doctorat université de sciences et technologies de Lille, 2005. N° d'ordre 3659, p.6, 34.
- [51]. J. BERER, A. MICHEL, J. PHILIBERT et J. TALBOT. Métallurgie générale, 2<sup>ème</sup> édition, Ed, MASSON, 1984, Paris, p. 389-400.
- [52]. A. ZEGHLOUL, M. TOUATI. Dégradation du matériel : Action correctives et préventives. PP.90-145. Disponible sur : [www.luno-edu.net/offre/index.php?mode=impressionmodule=209-](http://www.luno-edu.net/offre/index.php?mode=impressionmodule=209-)
- [53]. CEFRACOR. Matériaux métalliques : phénomènes de corrosion, 5<sup>ème</sup> partie : protection et lutte contre la corrosion, CEFRACOR 2003, PP.89-104, disponible sur : <http://www.CEFRACOR.org/doc/cours-05/pdf>.
- [54]. RODOLPHE LEBRETON, MICHEL ECUYER, THIERRY POTAZ. Peintures en solvants : Compositions, risques toxicologiques, mesures de prévention, INRS, ED 971, Paris 2005, p.1-20, disponible sur : [www.inrs.fr/inrs-pub/inrs01.nsf/IntranetObjetaccesParReference/ED%20971/File/ed971.pdf](http://www.inrs.fr/inrs-pub/inrs01.nsf/IntranetObjetaccesParReference/ED%20971/File/ed971.pdf)
- [55]. P. GRANDOU, P. PASTOR. Les peintures et les vernis, les constituants : liants solvants, plastifiants, pigments, colorants, charges, adjuvants. Ed. HERRMANN, Paris 1966, , p.9-50.
- [56]. JEAN-CLAUDE LAOUT. Protection et décoration par peintures. Technique d'ingénieur, disponible sur : [www.techniqued'ingénieur.fr/dossier/Protection\\_et\\_decoration\\_par\\_peinture/M1505](http://www.techniqued'ingénieur.fr/dossier/Protection_et_decoration_par_peinture/M1505).
- [57]. R. HUDSON. Coating for the protection of structural steel work. NPL, 2003, p.1-7, disponible sur: <http://www.npl.co.uk/ncs/docs/steelwork.pdf>.
- [58]. BOUDIEB NAÏMA. Evaluation des performances des peintures par des techniques électrochimiques. Thèse de magister. Université de Boumerdes, 2008, p.
- [59]. FREDERIQUE COEUILLE. Revêtement polymères de canalisation de fluide : Caractérisation et évolution de l'adhésion en milieu agressif. Thèse de doctorat. Centre des Matériaux de l'école nationale supérieure des Métaux de Paris, 2002, p. 31-35.
- [60]. MIKE O'DONOGHUE, RON GARRETT, JAMIE GARRETT, RON GRAHAM, LINDA G.S. GRAY, BRNET DRADER. Field Performance Versus Laboratory

- Testing : A Study of Epoxy Tank and Vessel Linings used in the Canadia Oil Patch.  
Corrosion 2003, N° 03051, NACE (Houston, Texas), p. 1-32.
- [61]. AMAL AL-BORNO. Coatings for damp pipe surfaces. Corrosion 2003, N° 03011, NACE (Houston, Texas), p. 1-7.
- [62]. CHRISTIAN CASENAVE. Etude de la protection contre la corrosion d'un alliage d'aluminium au moyen des systèmes de peinture contenant des inhibiteurs non chromatisés. Thèse de doctorat, Ecole Nationale supérieure de chimie de Toulouse, 2004. N° d'ordre 904, p. 11-23.
- [63]. CHRITOPHE LE PEN, COLETTE LA CABANNE, NADINE PEBERE. Caractérisation de peinture hydrodiluable par spectroscopie d'impédance électrochimique et de courants thermostimulés. CIRIMATT, de Toulouse. Matériaux 2002, p. 1-5.
- [64]. J.L. CROLET, "Le point aveugle de la métrologie électrochimique de la corrosion", Mémoire et études scientifiques, Revue de Métallurgie, 1990, p.123-125.
- [65]. X.CAMPAIGNOLLE, "Etude des facteurs de risques de la corrosion bactérienne des aciers au carbone induite par les bactéries anaérobies sulfurogènes", Thèse ENSCT, Toulouse, 1996, p.327.
- [66]. American Society for Metals, Metals Handbook 9 th Edition, Vol. 13, Corrosion, 1987, p. 30-33.
- [67]. STEPHANE GASTAUD. Influence de l'état du revêtement hydrocarboné sur le risqué de corrosion des canalisations entrées de transport de gaz. Thèse de doctorat, INSA de Lyon, 2002, N° d'ordre : 02ISAL009.
- [68]. H.P. Hack, D. Taylor, Metals Handbook, Corrosion, Vol.13, Ohio : Metals Park,1990, p. 238.
- [69]. C. GABRIELLI, Méthodes électrochimiques, mesures d'impédances. Technique d'Ingénieur, traité, analyse et caractérisation, 2002, vol. PE 2210, p.1-21.
- [70]. CHRISTOPHE MENDIBIDE. Caractérisation de revêtements PVD nanostructurés à base de nitrures de métaux de transition pour application mécanique : aspect chimiques, mécaniques et tribologiques. Thèse de doctorat, INSA de Lyon, 2003, N° d'ordre : 03ISAL0039, p. 34-43.
- [71]. BOUNOUGHHAZ MOUSSA. Contribution à l'étude de l'influence de l'argent et de sélénium sur la passivation des anodes de cuivre durant l'électroraffinage. Mémoire de maitre de science, Ecole des gradues, Unive : LAVAL, 1993, p. 23-25.

- [72]. Electrochemical Impedance spectroscopy primer. Gamry Instruments, disponible sur:  
[http://www.gamry.com/App\\_Notes/EIS\\_primer.htm](http://www.gamry.com/App_Notes/EIS_primer.htm).
- [73]. C. GABRIELLI, M KADDAM, H TAKENOUTI, VU QUANG KINH, F. BOURELIER, The relationship between the impedance of corroding electrode and its polarization resistance determined by a linear voltage sweep technique. *Electrochimica Acta*, 1979 vol. 24, p. 61-65.
- [74]. CLAUDE GABRIELLI, Méthodes électrochimiques, mesures d'impédances. *Technique d'Ingénieur, traité, analyse et caractérisation*, PE 2 210.
- [75]. P.DELAHAY, *New Instrumental Methods in Electrochemistry*, Wiley-Interscience, New-York, (1954).
- [76]. M. SLUYTERS-REHBACH & J.H. SLUYTERS, *J. ELECTROAN. Chem.*, 4,1 (1970).
- [77]. D.C. GRAHAME, *J. ELECTROCHEM. Soc.*, 99, 370 (1952).
- [78]. L. POSPISIL & R. DELEVIE, *J. ELECTROAN. Chem.*, 22, 227 (1969).
- [79]. H. MOREIRA & R. DELEVIE, *J. ELECTROAN. Chem.*, 29, 353 (1971).
- [80]. F. DABOSI, C. DESLOUIS, M. DUPRAT & M. KEDDAM, *J. ELECTROCHEM. Soc.*, 130, 761 (1983).
- [81]. K. HLADKY, L.M. CALLOW & J.L. DAWSON, *Br. CORROS. J.*, 15(1), 20 (1980).
- [82]. Dr. M.Piens, « Les peintures dans la lutte contre la corrosion, étude et sélection », *Double liaison-Chimie des peintures-N° 313*, Octobre 1981.
- [83]. John M.Fildes, Ph.D., Penny Chen, M.S., and Xuedong Zhan, 'Application of Electrochemical Impedance Spectroscopy, Color Visible Imaging, and Infrared Imaging For Non- Destructive Evaluation of Anticorrosion Coatings', ITI technical report no. 14, Originally presented at Sensors Expo Conference in Boston, MA May 16-18, 1995.
- [84]. *Electrochemical Impedance Spectroscopy Primer*,  
[http://www.gamry.com/App\\_Notes/ESI\\_primer.htm](http://www.gamry.com/App_Notes/ESI_primer.htm).
- [85]. [http://www.gamry.com/App\\_Notes/ESI\\_Of\\_Coatings/ESI\\_Of\\_Coatings.htm](http://www.gamry.com/App_Notes/ESI_Of_Coatings/ESI_Of_Coatings.htm).
- [86]. <http://www.gamry.com/HomePage/JCT%20Article%202.pdf>, D. Loveday, P. Peterson, and B. Rodgers, 'Evaluation of Organic Coatings with Electrochemical Impedance Spectroscopy, Part 2: Application of EIS to Coatings' *JCT coatingsTech*.
- [87]. <http://www.gamry.com/HomePage/JCT%20Article%201.pdf>, D. Loveday, P. Peterson, and B. Rodgers, 'Evaluation of Organic Coatings with Electrochemical Impedance Spectroscopy, Part 1: Fundamentals of Electrochemical Impedance Spectroscopy', *JCT coatingsTech*.

- [88]. <http://www.gamry.com/HomePage/JCT%20Article%203.pdf>, D. Loveday, P. Peterson, and B. Rodgers, 'Evaluation of Organic Coatings with Electrochemical Impedance Spectroscopy, Part 3: Protocols for Testing Coatings with SEI', JCT coatingsTech.
- [89]. J. Vogelsang, W. Strunz, *Electrochimica. Acta* 46 (2001) 3817.
- [90]. P.J. Kinlen, D.C. Silverman, C.R. Jeffreyes, *Synth. Met.* 85 (1997) 1327.
- [91]. P.Li, T.C. Tan, J.Y.Lee, *Synth. Metals* 88 (1997) 237.
- [92]. T. Schauer, A.Joos, L. Dulog, C.D. Eisenbach, *Progress in Organic Coatings* 33 (1998) 20.
- [93]. JAUBERT LIONEL. Etude de la corrosion uniforme d'aciers non alliés et inoxydables : utilisation conjointe de l'émission acoustique et des techniques électrochimiques. Thèse de doctorat, INAS de Lyon, 2005. p.15-31.
- [94]. MELHA. NAZEF. Développement de nouveaux primaires anti-corrosion à base de polymères conducteurs pour la protection de l'acier contre l'agressivité des milieux aqueux chlorurés. Mémoire de magister, Sonatrach/Institut Algérien du Pétrole, Boumerdes, 2005.
- [95]. ASTM G31 : Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing.
- [96]. Alexandre Lima. Licence de chimie de l'université de Cergy Pontoise. Année universitaire 1993-1994. Stage réalisé au Laboratoire d'Electrochimie et de Matériaux Appliqués (LECMA). Maître de stage : Saïd Sadki, Maître de conférences à l'Université de Cergy Pontoise.
- [97]. G. Maia, E.A. Ticianelli, F.C. Nart, *Zeitschrift Phys. Chem.* 186 (1994) 245.
- [98]. BOUNOUGHAZ MOUSSA. Etude de la protection des fonds des bacs pétroliers contre la corrosion par des anodes en zinc. Thèse de doctorat, Ecole Nationale Polytechnique. 2006, p.59.
- [99]. ASTM G 31-72, Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metal (1999).