

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
جامعة أمجد بوقرة بومرداس
Université M'hamed Bougara de Boumerdes



Faculté des Sciences - Département de Chimie

Domaine : Science de la matière

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie de l'Environnement

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

Présenté et soutenu par

MENEMECHE Rania

Thème

**Evaluation de performances des nouveaux primaires de
peinture (PANI /PEDOT/PSS) par des techniques
électrochimique**

Devant les membres de jury :

Mme. BENZAADI Zohra	M.C.B	UMBB	Président
Mr.HAMIDOUCHE. Fahim	M.C.A	UMBB	Examineur
Mme. GHEBACHE. Zohra	M.C.A	USTHB	Examineur
Mme. Naima Moursil		ENAP	invité
Mme .Naima .BOUDIEB	M.C.A	UMBB	Promotrice

Année universitaire : 2022 /2023

Remerciement

Avant tout c'est grâce à Dieu que nous sommes arrivées là

Cette étude a été réalisée dans le laboratoire de l'entreprise Nationale Algérienne des peintures ENAP et laboratoire de traitement et mis en forme des polymères

Tout d'abord, ce travail ne serait pas riche et n'aurait pas pu avoir le jour sans l'aide et l'encadrement *Mme BOUDIEB Naima*

Je présente mes plus hennêtes remerciements pour m'avoir encadré tout au long de ce projet, et à toutes ces fournisseurs pour l'avancement de ce travail

Je suis très reconnaissante au chef de laboratoire de matière première Mr SAADIFodile. Sa gentillesse, ses encouragements, et son attention m'ont toujours été précieux

Je suis très honoré à adresser mes salutations respectueuses à Mme. GHAMITENaima, directeur de laboratoire de traitement et mis en forme des polymères

Je remercie Mr HAMDI Nacer directeur laboratoire de chimique
CETICEt toutes les équipes de l'ENAP

Nous adressons également notre sincère remerciement au doyen, au chef de département

Nous remercions également les membres de jury pour l'honneur qu'ils nous ont fait en acceptant de juger notre travail.



Dédicace

On remercie Dieu le tout puissant de nous avoir donné la santé et la volonté d'entamer et déterminer ce mémoire.

A l'homme de ma vie, mon exemple éternel, celui qui s'est toujours sacrifié Pour me voir réussir, à toi mon père «HAMID»

A ma maman qui m'a soutenu et encouragé durant ces années d'études «Houria» Qu'elle trouve ici le témoignage de ma profonde reconnaissance

Aujourd'hui, dieu merci votre rêve est devenu réalité A mes frères Khaled, Amine et leur enfants,
Anis, SidAli

A mes sœurs Hayet, Madiha, Khalida, Zineb, Sara et leurs enfants A tout la famille Menemeche et la famille Djebbare

A tous mes chers amis Sarah, Manal, Hayet, Ferial, Aziza, Kamar et Aissa Je dédie à mon amis Sid Ali Boualem paix à son âme

Et ceux qui ont partagé avec moi tous les moments d'émotion lors de la réalisation de ce travail, ils m'ont chaleureusement supporté et encouragé tout au long de mon parcours

Rania

Sommer

Introduction générales.....	1
-----------------------------	---

Chapitre I : Recherche bibliographique

I. généralités sur les peintures	3
I.1.Principaux constituants des peintures.....	3
I.2.Différents gammes de peintures.....	7
I.3.Processus de fabrication des peintures.....	9
I.4. Définition de la corrosion	13
I.4.1. Types de corrosion	13
1.4.2. Les forme de corrosion.....	14
I.5.Mécanisme de la corrosion	16
I.6.Protexion anti corrosion	16
I.6.1. Protection par revêtements	16
I.6.1.2. Les inhibiteurs de corrosion	18
I.6.1.3. Par domaine d'application.....	19
I.6.1.4. Par réaction partielle.....	19
I.6.1.5.Classification par mécanisme réactionnel.....	20
I.6.2.6. Par précipitation d'un film.....	20
I.6.1.7.Par passivation.....	20
I.6.1.8.Inhibition par élimination de l'agent corrosif.....	21
I.7.Polymere conducteurs	21
I.7.1. Définition Les polymères conducteurs.....	21
I.7.3. Types de polymères Conducteurs.....	22
I.8.La polyaniline	23
I.8.1.Le mécanisme de la polymérisation de l'aniline	24
I.8.2. Dopage.....	24
I.8.3.Synthèse par voie chimique	25
I.8.4. Synthèse électrochimique.....	25
II.8.5.la polyaniline comme inhibiteur de corrosion de l'acier au carbone	26

I.9. poly (3,4-ethylenedioxythiophene)26

I.9.1.Synthes poly (3,4-ethylenedioxythiophene).....27

II.9.2.Mécanisme de polymérisation de poly (3,4-ethylenedioxythiophene).....28

Chapitre II : Matériels et méthodes

II.1. Synthèse et caractérisation de la polyaniline30

II.1.2. Préparation des solutions.....30

II.1.3. Synthèse de PANI.....30

II.2. poly (3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT).....30

II.3. Formulations des peintures31

II.4. Préparation des électrodes.....35

II.4.1. Application de la peinture36

II.5. Contrôle des caractéristiques des revêtements élaborés (Tests industriels).....36

II.5.1. Contrôle physique.....36

II.5.2. Contrôles mécaniques.....39

II.5.3. Brouillard salin.....44

II.6. Chaîne électrochimique.....45

II.7. Caractérisation électrochimique46

II.7.1. Potentiel en circuit ouvert OCP.....46

II.7.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique.....46

II.7.3. Tafel47

II.7.4. Résistance de polarisation (R_p)47

II.7.5. Voltampérométrie cyclique (VC).....48

II.8. Caractérisation chimique48

II.8.1. La spectroscopie infrarouge (FTIR).....48

II.8.2. Spectroscopie d'absorption UV-visible.....49

II.8.3. Diffraction de rayons X (DRX).....50

II.8.4. Microscope électronique à balayage (MEB).....50

Chapitre III : Résultats et discussion

III.1. Caractérisation de PANI synthétisé chimiquement.....	51
III.1.1. Caractérisation physico-chimique de PANI.....	51
III.1.1.1. Caractérisation par spectroscopie infrarouge (FTIR).....	51
III.1.1.2. Caractérisation par spectroscopie UV-Visible	52
III.1.1.3. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)	55
III.1.1.4. Caractérisation morphologique par microscopie électronique à balayage....	55
III.1.2. Caractérisation par voltammétrie cyclique	56
III.1.2.1. Cycle charge/décharge de PANI	56
III.1.2.2. Influence de la vitesse de balayage du potentiel.....	58
III.1.2.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	58
III.2. Caractérisation des primaires étudiés	59
III.2.1. Contrôles physico-chimiques.....	59
III.2.2. Contrôle mécanique	61
III.3. Evaluation électrochimiques du métal nu	62
III.4. Evaluation électrochimique des performances anticorrosion des revêtements formulés	
III.4.1. Evaluation du primaire à base de phosphate de zinc	66
III.4.2. Primaires à base de polyaniline synthétisée chimiquement.....	70
III.4.3. Les primaires à base d'agent anticorrosion PEDOT : PSS.....	76
III.4.4. Primaires à base d'agent anticorrosion composite (PEDOT : PSS et PANI).....	81
III.5. Test de brouillard salin.....	86

Conclusion

Conclusion.....	89
-----------------	----

Reference bibliographique

Reference bibliographique	90
---------------------------------	----

ANNEXES

Annexe.....	99
-------------	----

Chapitre I

Figure I.1 : Pourcentages approximatifs des composants de la peinture	3
Figure I.2 : Les pigments minéraux.....	4
Figure I.3 : structure d'une peinture unie (a) ou d'une peinture métallise (b).....	8
Figure I.4 : Représentation schématique du revêtement à trois couches à base de chromates utilisé dans l'aéronautique.....	11
Figure I.5 : Corrosion uniforme des installations métalliques.....	13
Figure I.6 : la corrosion généralise.....	14
Figure I.7 : Corrosion par piqûres.....	15
Figure I.8 : Corrosion inter granulaire.....	15
Figure I.9 : Classement des inhibiteurs de corrosion.....	18
Figure I.10 : Formation des couches barrières a) cathodiques et b) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide.....	19
Figure I.11 :Schématisation de la zone d'interphase d'un système revêtement/substrat métallique.....	22
Figure I.12 : La Structure de polyaniline.....	23
Figure I.13 : Formule chimique de l'aniline.....	23
Figure I.14 : Oxydation de polyaniline.....	25
Figure I.15 : formule chimique d'EDOT et PEDOT	26
Figure I.16 : Réaction de synthèse du PEDOT:PSS.....	28
Figure I.17 : Le mécanisme de polymérisation d'EDOT.....	29

Chapitre II

Figure II.1 : Appareil de polissage.....	35
Figure II.2 : l'application des peintures sur les places.....	36
Figure II.3 : jauge North.....	36
Figure.II.4 : lecteur de la finesse.....	37
Figure II.5 : Balance de précision.....	37
Figure II.6 : Peigne.....	39
Figure II.7 : Jauge d'épaisseur magnétique.....	40
Figure II.8 : Emboutisseur.....	41
Figure II.9 : Appareil de pliage conique.....	43

Figure II.10 : Braille saline.....	44
Figure II.11 : Equipment électrochimique.....	45
Figure II.12 :Cellule électrochimique	46
Figure II.13 : Les électrodes.....	46
Figure II.14 : Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel.....	47
Figure II.15 : Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Rp.....	47
Figure II.16 : La spectroscopie d'absorption infrarouge (FTIR).....	48
Figure II.17 : Spectroscopie d'absorption UV-visible.....	49
Figure II.18 : Diffraction de rayons X (DRX).....	49

Chapitre III

Figures III.1 : Spectroscopie d'infrarouge de la polyaniline synthétisé chimiquement.....	52
Figure III.2 : Spectre UV-Visible de PANI dans H ₂ SO ₄ ; DMF et dans DMSO.....	53
Figure III.3 : Spectroscopie UV visible de PANI /PEDOT : PSS et PANI et PEDOT : PSS dans DMSO.....	54
Figure III.4 : Spectroscopie UV visible de PANI /PEDOT : PSS et PANI et PEDOT : PSS dans DMSO.....	54
Figure III.5 :Diagramme de diffraction des rayons X (DRX) de PANI synthétisé chimiquement..	55
Figure III.6 : Images de la poudre de PANI obtenus par MEB a) à 50µm ; b) 5µm ; c) 3µm ; d) 1µm.....	56
Figure III.7 : Voltamogramme cyclique de PANI synthétisé par OX ménagée en milieu NaCl à 35 % M, la vitesse de balayage est de 50 mV /s.....	57
Figure III.8 : Voltampérogrammes cycliques de PANI synthétisé par OX/ménagée, avec différentes vitesses de balayage (10, 20, 50, 100 et 300 mV/s).....	58
Figure III.9 : Diagrammes de Nyquist de PANI synthétise par la méthode d'OX ménagée avant et après cyclage.....	59
Figure III.10 : Suivi de potentiel de corrosion du métal nu en milieu Na Cl 3,5%.....	62
Figure III.11 : Courbe de polarisation linéaire du métal nu en milieu NaCl 3,5%	63
Figure III.12 . Courbe de polarisation de tafel du métal nu.....	64
Figure III.13 : Diagramme de Nyquist du métal nu dans Na Cl 3,5% après 1 heure d'immersion.	65
Figure III.14 : Suivi de potentiel de corrosion de primaire à base de 1%phosphate de zinc en milieu NaCl à 35%.....	66
Figure III.15 : Courbe de polarisation linéaire du métal revêtu par 1% de phosphate de zinc.....	67
Figure III.16 : Diagramme de Tafel du métal revêtu par 1% de phosphate de zinc.....	68

Figure III.17 : Diagramme de Nyquist du métal revêtu par le primaire 1% de phosphate de zinc..	69
Figure III.18 : Suivi de potentiel de corrosion des trois primaires : 0.2% PANI ,0.5% PANI ,0.7% PANI en milieu NaCl 3,5 %.....	71
Figure III.19 : Courbe de polarisation linéaire du métal revêtu par le primaire à base de PANI : 0.2% PANI et 0.5% PANI et 0.7% PANI.....	72
Figure III.20 : Courbe de Tafel du métal revêtu par les différentes primaires à base de PANI : 0.2% PANI ,0.5% PANI et 0.7% PANI.....	73
Figure III.21 : Diagramme de Nyquist du métal revêtu par 0.2 % PANI, 0.5% PANI et 0.7% PANI dans une solution de NaCl 3.5%.....	75
Figure III.22: Suivi de potentiel à circuit ouvert de primaires à base de 0.5% PEDOT:PSS en milieu NaCl 35%.....	77
Figure III.23 : Courbe de polarisation linéaire du métal revêtu à base de 0.5% PEDOT : PSS.....	78
Figure III.24: Diagramme de Tafel du métal revêtu par 0.5% PEDOT:PSS	79
Figure III.25 : Diagramme de Nyquist de métal revêtu par 0.5%PEDOT : PSS dans une solution NaCl 3,5%.....	80
Figure III.26: Courbe de polarisation linéaire du métal revêtu à base de 0.5% PANI +0.25% PEDOT:PSS et 0.5% PANI +0.4% PEDOT:PSS.....	82
Figure III.27: Courbes de Tafel du métal revêtu à base de 0.5% PANI+0.25% PEDOT:PSS , à base de 0.5% PANI +0.4% PEDOT:PSS.....	84
Figure III.28 : Diagramme de Nyquist de métal revêtu par 0.5% PANI+0.25% PEDOT:PSS et 0.5% PANI +0.4% PEDOT:PSS dans une solution NaCl à 3.5%.....	85
Figure.III.29 : images de test brouillard salin de différentes plaques revêtues par les primaires formulés.....	87

Liste des figures

Chapitre I

Tableau I.1 : Les différents pigments minéraux.....5
Tableau I. 2 : Les différents types de charges et leurs formules chimiques.....6
Tableau I.3 : les types des revêtements.....17

Chapitre II

Tableau II.1 : formule centésimale du primaire formulé.....32
Tableau II.2 : formule centésimale du primaire formulé..... 32
Tableau II.3 : formule centésimale du primaire avec agent anticorrosion 0.5%/PANI.....33
Tableau II.4 : formule centésimale du primaire avec agent anticorrosion 0.7 % PANI.....33
Tableau II.5 : formule centésimale du primaire formulé à agent anticorrosion 0.5%/PANI et 0.25% PEDOT : PSS.....34
Tableau II.6 : formule centésimale du primaire formulé avec l’agent anticorrosion 0.5%/PANI et 0.4% PEDOT : PSS.....34
Tableau II.7: formule centésimale du primaire formulé avec l’agent anticorrosion 0.5 % PEDOT : PSS PEDOT : PSS.....35

Chapitre III

Tableau III.1 : Bandes caractérisations de PANI obtenus par FTIR.....52
Tableau III.3 : résultats de contrôle physico-chimique des caractéristiques primaires formulés.... 60
Tableau III.4 : Résultats de contrôle mécanique des différents primaires formulés.....61
Tableau III.5 : paramètres électrochimiques obtenue par le test de la résistance de polarisation....63
Tableau III.6 : Paramètres électrochimiques extraits à partir de courbes de Tafel du métal nu.....64
Tableau III.7 : Valeurs électrochimiques obtenue par la méthode de SIE.....65
Tableau III.8 : Valeurs électrochimiques obtenue par le test de la résistance de polarisation de métal revêtu par 1% de phosphate de zinc.....66
Tableau III.9 : Les paramètres électrochimiques extraits à partir des courbes de Tafel du métal revêtu par 1% de phosphate de zinc dans une solution de NaCl à 35 %.....67

Tableau III.10 : Valeurs électrochimiques obtenues par le test de la spectroscopie d'impédance électrochimique.....	70
Tableau III.11 : Potentiel à circuit ouvert des primaires à base de polyaniline.....	71
Tableau III.12 : Valeurs caractéristiques électrochimiques relevées à partir des courbes de Polarisation.....	72
Tableau III.13: Paramètres électrochimiques extraits à partir des courbes de Tafel des revêtements dans une solution NaCl à 3,5%.....	74
Tableau III.14 : Valeurs électrochimiques obtenus par le test l'SIE du métal revêtu par 0.2% PANI, 0.5% PANI et 0.7% PANI dans une solution de NaCl à 3.5%.....	76
Tableau III.15 : Valeurs électrochimiques obtenue par le test de la résistance de polarisation de revêtement a base 0.5% PEDOT:PSS.....	78
Tableau III.16: Paramètres électrochimiques extraits à partir des courbes de Tafel de revêtement à base de 0.5% PEDOT:PSS dans une solution NaCl (3.5%).....	79
Tableau III.17 : Paramètres électrochimiques extraits à partir de courbes de test de la SIE de revêtements à base de 0.5% PEDOT:PSS dans NaCl 3.5%.....	81
Tableau III.18: Potentiel des primaires à base de PANI/PEDOT : PSS.....	82
Tableau II.19 : Paramètres électrochimiques extraits par le test RP du métal revêtu à base de 0.5% PANI+0.25% PEDOT:PSS et 0.5% PANI +0.4% PEDOT:PSS.....	83
Tableau III.20: Paramètres électrochimiques extraits à partir des courbes de Tafel du métal revêtu par le primaire à 0.5% PANI+0.25% PEDOT:PSS et 0.5% PANI +0.4% PEDOT:PSS dans une solution NaCl à 3.5%.....	84
Tableau III.21 : Paramètres électrochimiques extraits à partir des courbes de test (SIE) de métal revêtu par 0.5% PANI+0.25% PEDOT: PSS et 0.5% PANI +0.4% PEDOT:PSS dans une solution NaCl (3.5%).....	85

Les structures en milieu humide et/ou marin sont soumises à un environnement naturel particulièrement agressif qui affecte non seulement leurs conditions de fonctionnement, mais génère également des coûts de maintenance élevés. La protection contre la corrosion des parties émergées ou soumises à des environnements corrosifs de ces structures est le plus souvent, assurée par des revêtements organiques. La durabilité attendue pour ces protections est variable selon le secteur industriel mais une tendance naturelle est de chercher à l'augmenter afin de minimiser la fréquence des travaux de maintenance.

La maîtrise des coûts de fonctionnement requiert une planification optimale des périodes d'entretien et, par conséquent, une connaissance de plus en plus précise des propriétés de protection anticorrosion de ces matériaux et de leur durabilité. En particulier, on cherche à déterminer des indices réalistes et mesurables in situ témoins de leur niveau de vieillissement. Par ailleurs, les revêtements de peintures font actuellement l'objet d'un travail de développement qui vise à les mettre en conformité avec les nouvelles exigences des réglementations Hygiène-Sécurité et Environnementales. Le manque de retour d'expérience pour ces nouveaux systèmes rend d'autant plus nécessaire l'approfondissement des connaissances sur leurs structures, leurs propriétés et leurs mécanismes de vieillissement. Cependant, l'évaluation du niveau de protection d'un revêtement de peinture et la prédiction de sa durée de vie restent, encore, la plupart du temps empiriques.

Ces dernières années, les recherches scientifiques ont exploré la possibilité d'utiliser les polymères conducteurs comme charge anticorrosion dans les primaires des peintures à la place des charges minérales pour protéger les métaux contre la corrosion : le polyaniline, le polyperrol, le poly (3,4-ethylenedioxythiophene)...etc.

Dans un premier lieu ce travail est basé sur le remplacement de la charge minérale de phosphate de zinc dans le primaire «Epoamine /S » par de polymères conducteur (PANI) ou par des matériaux composite (PANI/PEDOT :PSS ou PEDOT/PSS). Le primaire à base de phosphate de zinc est synthés par l'Entreprise Nationale Algérienne des peintures ENAP)

En deuxième lieu ces travaux était également de valider les techniques d'évaluation des différentes primaires formulés et de suivi de ces propriétés au cours de vieillissements accélérés, en vue de leur utilisation pour l'évaluation de la durabilité des revêtements. Cependant, tout en répondant à ces attentes, ce travail a montré la nécessité d'avancer dans la compréhension de la formation de l'interphase et de ses conséquences sur l'adhérence du revêtement sur son substrat métallique. Il a également mis en évidence le besoin de pousser

plus avant, par la méthode Spectroscopie d'Impédance Electrochimique, le suivi, d'une part, des phénomènes de dégradation au sein du revêtement et, d'autre part, du développement de l'activité électrochimique à l'interface métallique au cours d'immersion, responsable de la perte d'adhérence. En tenant compte du rôle important, surtout pour un primaire, de l'adhérence entre revêtement et substrat, l'objectif du présent travail est d'utiliser de nouvelles méthodes afin de compléter les informations manquantes et contribuer à la mise en évidence de la zone d'interphase.

Pour ce faire plusieurs primaires ont été élaborés à savoir :

- Primaire à base de phosphate de zinc ;
- Primaires à base de la polyaniline (PANI)
- Primaires de PANI/PEDOT :PSS
- Primaires à base de PEDOT :PSS

Cette étude est structurée en trois chapitres :

Le premier chapitre revu bibliographique, regroupe les peintures et leurs structures, une généralité sur la corrosion, les polymères conducteurs, en termes de structure chimique, méthodes de synthèse et procédés de dopage et plus précisément la polyaniline et poly(3,4-ethylenedioxythiophene).

Dans la deuxième chapitre matériels et méthodes résume la méthode de synthèse de PANI et les différentes formulations des peintures préparées ainsi les techniques expérimentales nécessaires à l'évaluation des primaires élaborés.

Le troisième et le dernier chapitre présente des résultats expérimentaux et leur interprétation : étude physicochimique et morphologique de PANI et de PEDOTE : PSS, étude des caractéristiques mécaniques des primaires élaborés.

- Evaluation des primaires synthétisés par les méthodes électrochimiques (OCP, LPR, test de Tafel et SIE). Et par le test de brouiller salin.

Une conclusion générale et perspectives clore ce travail de mémoire.

Chapitre I : Recherche bibliographique

Introduction

La corrosion est un grand problème mondial qui affecte de nombreux secteurs industrie. Ce phénomène produit lorsque des matériaux métalliques sont exposés à des environnements agressifs.

Ce chapitre fournit les informations bibliographiques nécessaires à l'étude à savoir : les peintures (leur constitution, leur classification...etc.), le phénomène de la corrosion et les polymères conducteurs et les matériaux composites utilisés dans l'étude.

I. généralités sur les peintures

La peinture est une substance plastique fluide qui peut être appliquée en couches minces sur une variété de substrats. Utilisée pour la protection et la décoration, sa fonction de protection est principalement externe (contre la corrosion), alors que les applications internes reposent sur l'aspect décoratif. Selon les produits entrant dans sa composition, le revêtement peut être brillant, semi-brillant, satiné ou mat. Un fort pourcentage d'huile rend la peinture brillante, en dessous de 20% elle est semi-brillante ou semi-brillante et la peinture à l'eau est mate [1].

I.1.Principaux constituants des peintures

Une peinture est constituée dans le cas général de diverses catégories de matières premières: liants, pigments, charges, solvants, additifs et siccatifs Figure I.1.



Figure I.1 : Pourcentages approximatifs des composants de la peinture [2]

I.1.1. Liants

Les liants, également appelés résines ou polymères, sont des substances macromoléculaires solides ou liquides d'origine naturelle ou synthétique solubles dans de nombreux solvants organiques. Ils sont à l'origine de certaines propriétés des peintures telles que :

- ✚ adhésion aux supports
- ✚ cohésion entre tous les composants de la couleur
- ✚ résistance aux influences environnementales
- ✚ la durabilité du feuil.

Les liants utilisés sont des résines : alkyls et alkyls modifiés. Cellulose, acryliques et copolymères, vinyles, époxydes, polyuréthanes, bitumes, aminoplastes, polyesters, etc....[3]

I.1.2. Pigments

Ce sont des substances minérales ou organiques, le plus souvent sous forme de fines particules, insolubles dans le milieu de suspension des liants et solvants. Ils ont une teinte et une opacité qui déterminent la couleur de la peinture et sa capacité à opacifier le support. Les pigments améliorent certaines propriétés physiques des films telles que la dureté, l'imperméabilité et la résistance à la corrosion. Ces derniers ont des propriétés protectrices. Il protège également le liant de la photodégradation due à l'absorption ou à la réflexion des UV, contribuant à la durabilité du revêtement [3].

✚ Les pigments minéraux

Les pigments minéraux sont regroupés par couleurs (**Figure I.2**) [3], classés par ordre décroissant de récurrence d'utilisation (Tableau I.1) [5] et sont utilisés dans tous les types de peintures [1].



Figure I.2 : Les pigments minéraux

Tableau I.1 : Les différents pigments minéraux

Nom	Formule chimique
BLANC	
Oxyde de titane	TiO ₂
Oxyde de zinc	ZnO
BLEU	
Bleu de cobalt	(COO) _{(2O₃)n}
Bleu outremer	Silicate de Al et polysulfure du Na
VERT	
Oxyde de Chrome	Cr ₂ O ₃
Oxyde de Chrome hydrate	Cr 2O ₃ .n H 2O
Vert de Chrome	Jaune de Chrome + ferrocyanure ferrique
Jaune	
Oxyde de Fer	Fe 2O ₃
Chromate de Plomb	PbCrO ₄
Jaune de Zinc	4 ZnO, 4CrO ₃ , K ₂ O, 3H ₂ O
ORANGE	
Orange de Chrome	xPb CrO ₄ , yPbO
ROUGE	
Rouge de Cadmium	Cd S, Cd Se
Oxyde de Fer	Fe ₂ O ₃
BRUN	
Oxyde ferrique et ferreux	Fe ₂ O ₃ , FeO
NOIR	
Oxyde de Fer	Fe ₃ O ₄

✚ Les pigments organiques

Parmi les composés des pigments organiques les plus utilisés en peinture on trouve le :

- diascozine : violet,
- mono azoïque de la série des naphthols : rouge,
- diazoïque : jaune organique.

✚ Les pigments fonctionnel

Ces pigments apparent au film des caractéristiques différentes de l'opacité et de la couleur telle que l'anticorrosion, la conductivité etc.... [3].

I.1.3. Les charge

Les charges sont des substances minérales pulvérulentes pratiquement insolubles dans les agents de suspension (liants et solvants) utilisés. Ils se distinguent des pigments par un pouvoir couvrant et un pouvoir colorant inférieurs. Ils sont utilisés pour des raisons économiques et techniques, réduisant les coûts de peinture tout en assurant la cohérence, l'imperméabilité et la permanence [1].

Les principaux types des charges utilisées dans les peintures sont portés dans le (Tableau I.2)[5].

Tableau I. 2 : Les différents types de charges et leurs formules chimiques

Type de composes	Nom	Formule
Sulfates	Barytine	BaSO ₄ nature
	Blanc fixe	BaSO ₄ blanc fixe
Carbonates	Carbonates de calcium	CaCO ₃
	Dolomite	(CaCO ₃ , MgCO ₃)
Oxydes	Silices	SiO ₂
Silicates	Talc	(3MgO, 4SiO ₂ , H ₂ O)
	Silicate de Calcium	(CaO, SiO ₂)

I.1.3. Les solvants

Les solvants sont des produits organiques liquides, simples ou en mélange, généralement clairs et volatils. À l'exception de l'eau, les solvants sont également connus sous le nom de composés organiques volatils (COV). Ils sont le support de la peinture qui permet sa fabrication et son utilisation, ainsi que d'obtenir la bonne viscosité pour une application correcte et facile ; Il est possible de regrouper les nombreux solvants utilisés en cinq familles distinctes : Hydrocarbures, Alcools, Éthers glycols, Esters, Cétones.

I.1.4. Stabilisants

Les stabilisants sont des produits de faible poids spécifique ajoutés aux pigments pour favoriser leur mise en suspension dans le liant et éviter leur agglomération. Les stabilisants sont des produits de faible densité ajoutés aux pigments pour les mettre en suspension dans le liant et éviter l'agglutination et l'agglutination. Toutes les charges légères (acide silicique blanc, bentonite, etc.) peuvent être utilisées comme stabilisants [7].

I.1.5. Additifs

Les additifs, également appelés auxiliaires, confèrent aux peintures liquides et aux feuilles des propriétés différentes. Ils sont ajoutés en petites quantités (moins de 1 % du poids total de la peinture) pour conférer ou modifier une gamme de propriétés. Leur action intervient dans toutes les phases de production et d'utilisation de la peinture, réduisant les temps de production, facilitant la répartition de la peinture sur les supports et améliorant la stabilité de la peinture lors du stockage. Les principaux types d'additifs utilisés dans les peintures sont : la distribution ; Anti moussé ; Rhéologie, anti-flottation, séchage, coalescence, antibactérien, éclaircissant optique, anti-sédimentation, anti-ombre et anti UV [8].

I.2. Différents gammes de peintures

I.2.1. Peinture pour bâtiments

Il existe des peintures intérieures, nous utilisons une large gamme de types de peintures (brillantes, satinées, mates) et des peintures extérieures, dont le sujet dans la plupart des cas est les surfaces en béton doivent être aspiré [9].

I.2.2. Peinture carrosserie

Ces produits sont destinés à la réparation et à l'entretien des carrosseries de véhicules, les revêtements destinés à l'industrie automobile doivent répondre à de nombreuses spécifications. Bien que l'aspect esthétique soit un critère important aux yeux du consommateur, la résistance à la corrosion ainsi qu'aux impacts divers (transport avec des pierres) doit être garantie. Afin d'assurer ces différentes fonctions, les revêtements modernes sont constitués de plusieurs couches dont chacune remplit une fonction précise (figure I.3) [10].

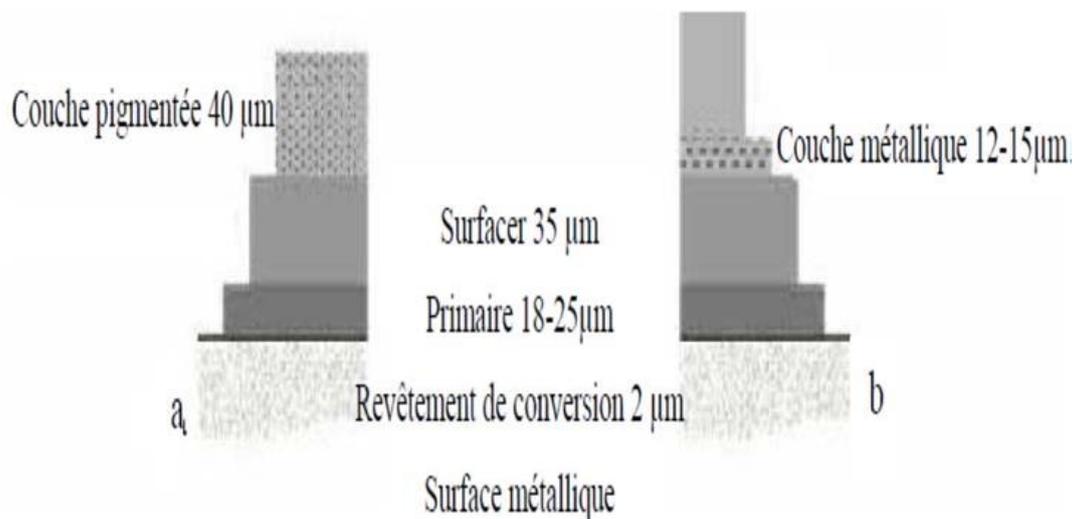


Figure I.3: structure d'une peinture unie (a) ou d'une peinture métallise (b)

I.2.3. Les peintures marines

Ces couleurs ont été spécialement testées et développées pour protéger les surfaces métalliques en contact avec l'eau ou à proximité de la mer [10].

I.2.4. Les peintures industrielles

Pour une utilisation en usine. Les fabricants les mettent en production finale pour les articles qu'ils produisent. Elles sont principalement présentes dans des secteurs tels que l'automobile, les produits d'emballage (can-coating), le pré-revêtement métallique (coil coating) et l'industrie en général (aéronautique, ferroviaire, électroménager,.....etc) [11].

I.2.5. Peintures anticorrosion

Elles sont destinées à être appliquées sur les surfaces métalliques en général (fer ou autres métaux), pour la protection et la décoration des ouvrages publics au sol ou des ouvrages de génie civil, et sur les charpentes de bâtiments; Ils sont principalement utilisés dans des applications telles que l'industrie chimique, les exploitations agricoles, les ouvrages d'art, les systèmes marins et fluviaux, les sols industriels, les parkings, les structures métalliques permanentes dans les transports [11].

I.2.6. Peinture époxy

La peinture époxy est l'un des revêtements industriels les plus utilisés. Elle offre des performances équilibrées pour différents types de projets de peinture industrielle, grâce à ses excellentes propriétés de protection contre la corrosion, les chocs ou l'abrasion.

Elle offre également des temps de séchage très rapides, favorisant ainsi la productivité, ainsi qu'une grande capacité d'adhérence sur différents matériaux et surfaces (fer, zinc,.... etc.).

I.3.Processus de fabrication des peintures

La production des peintures consiste essentiellement, pour chaque composition, à réaliser au moyen d'appareils appropriés une succession d'opérations de dosage, de mélange, de dispersion et de contrôle, dans des conditions optimales [12].

➤ Importance de l'étape empattage-broyage

L'empattage-broyage est l'opération la plus importante et la plus coûteuse du processus de la fabrication d'une peinture, parce que le fabricant doit, à ce stade particulier, réussir à obtenir la meilleure finesse de dispersion car c'est de cette finesse qui dépend la quantité de produit fini [13].

➤ L'empattage (mouillage)

Le mouillage consiste en la pénétration du liant dans les interstices des agglomérats du pigment avec déplacement de l'air absorbé, il s'agit donc de remplacer l'interface solide/air par l'interface solide/milieu de dispersion, cette méthode est facilitée par l'emploi d'agent mouillant.

➤ **Le broyage (dispersion)**

Ce premier mouillage reste insuffisant, il doit être complété par le broyage, qui consiste en la séparation mécanique des gros agglomérats des plus petits dispersés dans le liant.

Cette opération est réalisée par les forces de cisaillement transmises par les microbilles du broyeur Ainsi, un broyage correct confère des propriétés optima pour la peinture : pouvoir couvrant, teinte, brillance, propriétés mécaniques, stabilité... etc.

➤ **La dilution**

Elle consiste en l'addition sous agitation du complément de la formule résines, solvants et additifs, pour stabiliser la dispersion et développer certaines propriétés telles que l'étalement, le séchage, la résistivité... etc. Après dilution, les paramètres communs et spécifiques à chaque peinture sont contrôlés pour conformité ou correction de qualité [3].

➤ **Filtration**

Après l'opération de dilution, les produits finis ont presque toujours besoin d'être filtrés pour éliminer les impuretés éventuelles (peau, grumeaux...etc.) [3].

I.6.Un système de protection par les peintures

Un système de protection par les peintures est généralement constitué de plusieurs couches ayant chacune une fonction précise ; il se compose d'un primaire d'une couche ou plusieurs couches intermédiaires est une couche supérieure.

➤ **Couche primaires**

Ces couches primaires doivent assurer une très bonne adhérence au support et avoir une réaction inhibitrice de corrosion apportée par les pigments

➤ **Couche intermédiaires**

Couche intermédiaires doit améliorer l'imperméabilité ; et assurer une bonne liaison entre la couche primer et la finition

➤ **Couche de finition**

C'est la dernière couche d'un système de peintures tout en complétant l'étanchéité elle joue plusieurs rôles : forte résistance aux chocs mécaniques ; thermiques ; abrasions ; attaques chimiques ou physiques (hydrocarbures ; solvants), aspects décoratif [14].

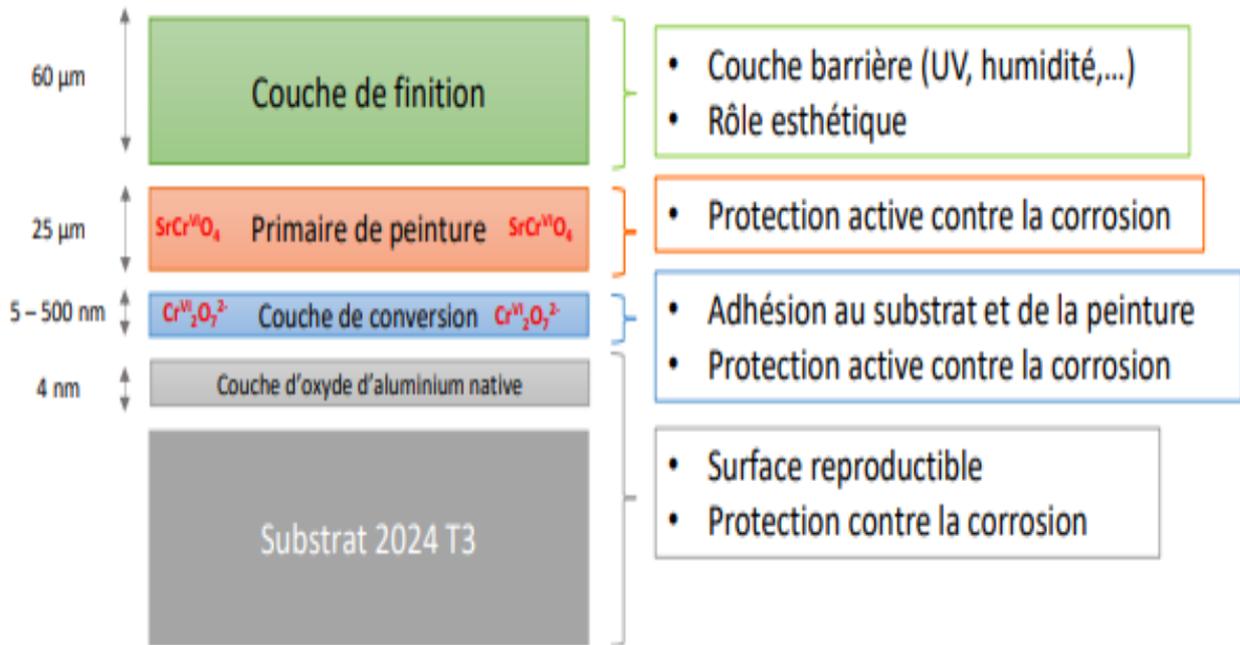
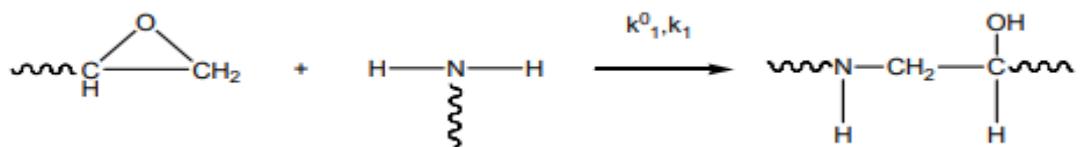


Figure I.4 : Représentation schématique du revêtement à trois couches à base de chromates utilisé dans l'aéronautique.

✚ Reactions dans les mélanges époxy/amine

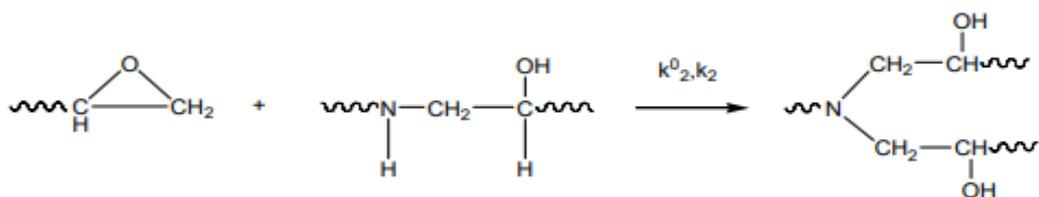
Le mécanisme des réactions de réticulation entre une résine époxy et un durcisseur de type amine a été largement étudié.

- La réaction d'un groupe époxyde avec une amine primaire produit une amine secondaire et un alcool secondaire (Réaction- 1)



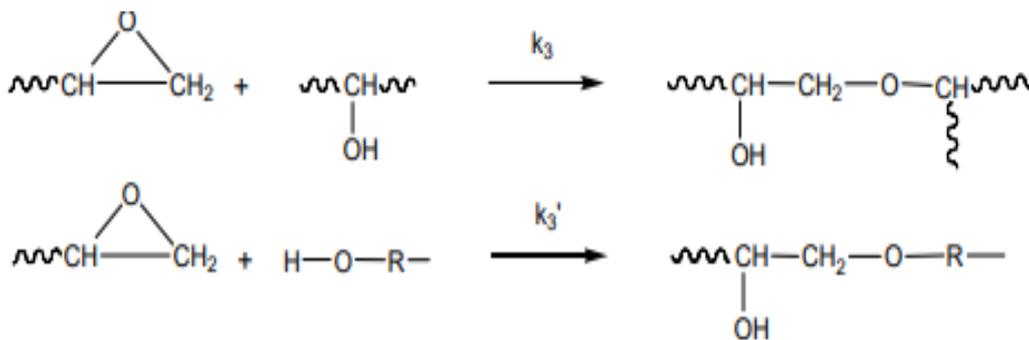
(Réaction- 1)

- L'amine secondaire ainsi obtenue pendant la Réaction- 1 va réagir à son tour avec groupement époxyde selon la Réaction- 2.



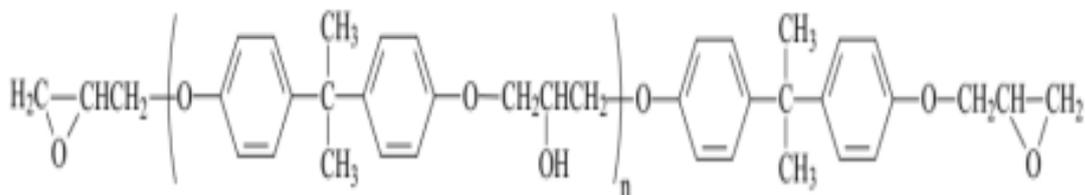
La réaction époxy-amine est en effet accélérée par la présence de donneurs de protons tels que les groupements hydroxy provenant de la résine, du durcisseur, des impuretés présentes dans le mélange réactionnel (eau). Comme la réaction entre un époxy et une amine génère un groupement hydroxy, on observe souvent une augmentation de la vitesse de la réaction dans les premiers instants de la réticulation. La réaction époxy-amine est dite autocatalytique.

- La réaction d'éthérification entre l'époxy et un groupement hydroxyle peut se produire dans certaines conditions



La réaction d'éthérification est catalysée par des groupements hydroxyle et par des amines tertiaires. Elle ne revêt une importance dans les systèmes époxy-amine que dans les stades ultimes de la réaction de réticulation et en présence d'un excès stœchiométrique d'époxy par rapport à la stœchiométrie [15].

La DGEBA est le prépolymère le plus employé dans la formulation des résines époxydes. Elle contient deux groupements époxydes (ou cycle oxirane) aux extrémités de la chaîne oligomère et un certain nombre de monomères hydroxyéthers [16].



I.4. Définition de la corrosion

La corrosion est interaction physico-chimique entre un métal et son environnement qui entraîne une dégradation du métal et modification de ses propriétés Figure I.5 [17].

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. Donc, la corrosion d'un matériau est l'interaction destructive entre ce matériau (alliages métalliques, plastiques, béton,etc.) avec son environnement agressif [18]

D'une façon générale, la corrosion peut être de deux grandes familles: corrosion sèche et corrosion ou humide.

- La corrosion sèche : c'est l'attaque d'un métal par un gaz. C'est un phénomène d'oxydo-réduction avec transfert d'électrons ;

- La corrosion humide : est de nature électrochimique [19].



Figure I.5 : Corrosion uniforme des installations métalliques

I.4.1. Types de corrosion

La corrosion peut se produire selon différents processus, chacun caractérisant un type de corrosion.

a-La corrosion chimique

Il s'agit d'une réaction purement chimique entre la surface d'un matériau et un gaz ou un liquide qui n'est pas un électrolyte. Par exemple, l'oxydation normale de l'acier par l'oxygène atmosphérique à des températures élevées est une corrosion chimique.

b-Corrosion électrochimique

La corrosion électrochimique (humide) est le mode de corrosion le plus important et le plus fréquent.

C'est réaction électrochimique entre la surface du matériau et l'électrolyte liquide. Cette réaction entraîne la formation d'une pile, siège de la circulation du courant, comme la dégradation de l'aluminium par l'acide sulfurique dilué fait partie de ce type de corrosion [20].

C-Corrosion biochimique : Ce type de corrosion, appelé aussi bio-corrosion ; ce phénomène qui apparaît lors de l'existence des micro-organismes vivants dans le milieu corrosif, ce type de corrosion correspond à l'attaque directe ou indirecte des métaux par des bactéries. L'attaque bactérienne apparaît en particulier dans les canalisations enterrées, les structures immergées et les pipelines pétroliers [21].

1.4.2. Les forme de corrosion

1.4.2.1. La corrosion généralise ou uniforme

L'attaque uniforme ou la corrosion généralisée (Figure I.6) se caractérise normalement par une réaction chimique ou électrochimique qui se poursuit uniformément sur toute la surface exposée [22].

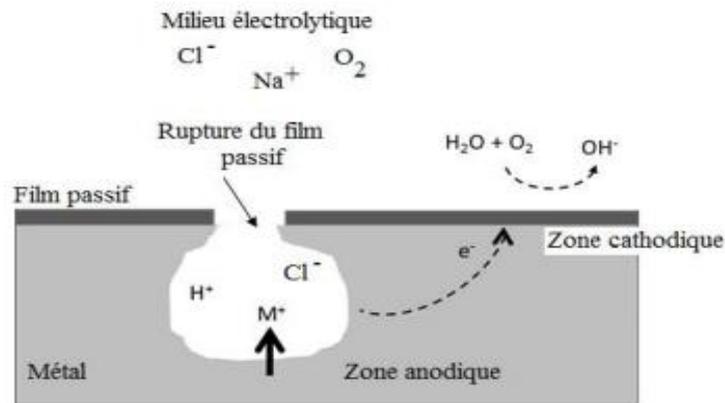


Figure I.6 : la corrosion généralise

1.4.2.2. Corrosion par piqûres

La corrosion par piqûres est caractérisée par une attaque très localisée en certains points de la surface et provoque des piqûres (Figure I.7). Cette forme de corrosion est produite par certains anions, notamment les chlorures sur les métaux protégés par un film d'oxyde mince [23].

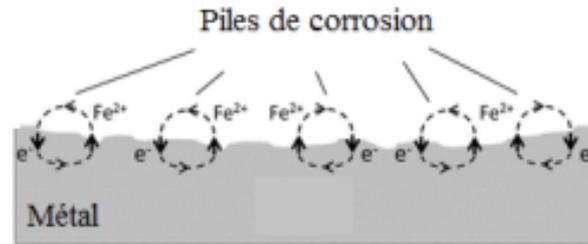


Figure I.7 : Corrosion par piqûres

1.4.2.3. Corrosion galvanique

La corrosion galvanique est due à la formation d'une pile électrochimique, résulte de couplage électronique entre deux métaux différents dans une solution électrolytique conducteur.

1.4.2.4. Corrosion érosion

Elle est due à l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'un enlèvement mécanique de matière. Elle a souvent lieu sur des métaux exposés à l'écoulement rapide d'un fluide [24].

1.4.2.5. Corrosion inter granulaire (inter cristalline)

C'est une attaque sélective aux joints de grains Figura I.8, souvent, il s'agit de phases qui ont précipitées lors d'un traitement thermique. Donc le produit de corrosion se trouve aux joints de grains [25].

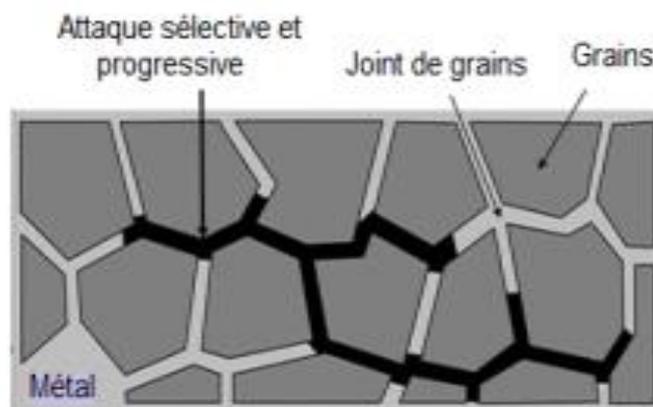


Figura I.8 : Corrosion inter granulaire.

I.5.Mécanisme de la corrosion

La corrosion des métaux est due à une réaction d'oxydoréduction irréversible entre le métal et un agent oxydant contenu dans l'environnement. L'oxydation du métal implique la réduction de l'agent oxydant selon l'équation 1 : [26]



Toute réaction d'oxydoréduction se compose de deux réactions partielles :

La réaction partielle d'oxydation ou réaction partielle anodique, et la réaction partielle de réduction ou réaction partielle cathodique :



I.6.Protexion anti corrosion

La prévention de la corrosion doit être envisagée dès la phase de conception d'une installation. En effet, des mesures préventives prises au bon moment permettent d'éviter de nombreux problèmes lorsqu'il s'agit de garantir une certaine durée de vie à un objet, notamment pour des industries telles que le nucléaire, l'industrie chimique ou l'aéronautique, où les risques d'accident peuvent avoir des conséquences particulièrement graves pour les personnes et l'environnement. La lutte contre la corrosion englobe plusieurs méthodes :

- Protection par revêtements:
- Protection par inhibiteur

I.6.1. Protection par revêtements

La structure à protégé est isolée de l'agressivité du milieu corrosive en utilisant les revêtements. Ils prouvent être métalliques ou non métalliques le tableau I.3 suivant classifie les types des revêtements

Tableau I.3 : les types des revêtements

Revêtements métalliques	Revetments non métalliques	
	Organiques	Inorganiques
Chrome		
Aluminium		
Plomb	Peintures	Couches de conversion
Etain	Vernis	étrangères au substrat
Cadmium	Laques	
Cuvier	Résine	
Nickel	Graisses	
Argent	Cires	

I.6.1.1. Revêtements métalliques

Les revêtements métalliques sont couramment employés pour protéger l'acier, notamment contre la corrosion atmosphérique, on peut aussi les appliquer sur d'autres substrats comme le cuivre ou le laiton, outre leurs effets anti – corrosion ils remplissent souvent une fonction décorative [27].

On distingue deux types de revêtements métalliques :

- ✓ Ceux plus nobles que le substrat (revêtements cathodiques).
- ✓ Ceux moins nobles que le substrat (revêtements anodiques).

I.6.1.2.Revêtements organiques

Il s'agit principalement des peintures et matières plastiques. Elles doivent posséder un certain nombre de qualités telles que l'imperméabilité à l'eau et aux gaz, la grande adhérence, la stabilité chimique, l'élasticité élevée et la bonne résistance à l'usure [28].

I.6.1.3. Revêtement inorganiques non métallique

Les revêtements inorganiques non métalliques sont deux types [11]

Les couches de conversion

Ces couches sont obtenues par une réaction du métal avec un milieu choisi ; elles contiennent donc toujours des ions provenant du substrat.

On différencie les couches de conversion selon leur procédé de fabrication, à savoir :

- L'anodisation.
- La phosphatation.
- La sulfuration.

✚ **Les couches étrangères au substrat**

Parmi les revêtements inorganiques non métalliques étrangers au substrat, il y a ceux plus nobles que le substrat : Les émaux, Les ciments [27].

I.6.1.2. Les inhibiteurs de corrosion

Les inhibiteurs de corrosion se sont des substances chimiques ajoutés en solution pour réduire la vitesse de la corrosion. L'efficacité d'un inhibiteur est influencée par plusieurs paramètres comme : la température, la vitesse d'écoulement et la solubilité du film protecteur [29]

La National Association of Corrosion Engainées (NACE) définit les inhibiteurs comme « Une substance chimique qui diminue le taux de corrosion en présence dans un système de corrosion à concentration convenable, sans changer considérablement la concentration de tout autre agent de corrosion » [30]

Les inhibiteurs peuvent être classés de plusieurs façons (Figure I.9) :

- ✚ Par domaine application.
- ✚ Par réaction partielle.
- ✚ Par mécanisme réactionnel.

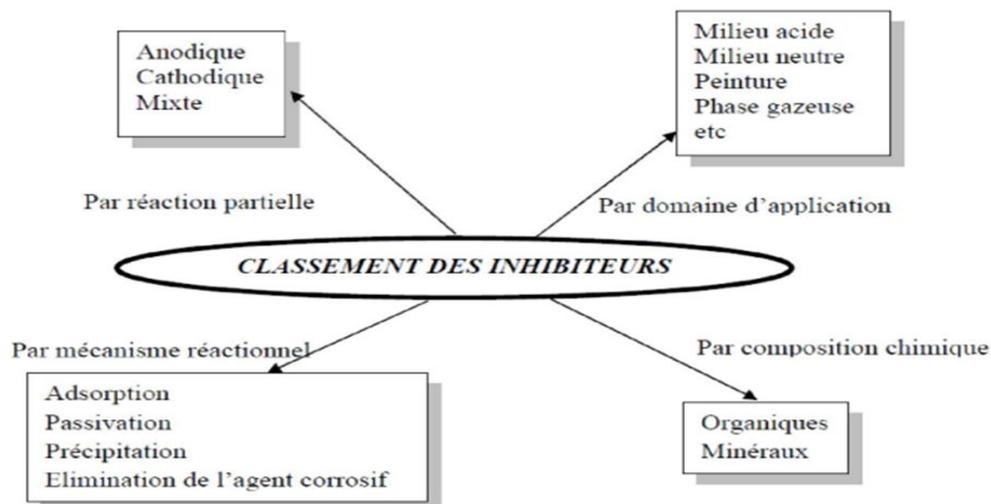


Figure I.9 : Classement des inhibiteurs de corrosion [6].

I.6.1.3. Par domaine d'application

Dans la classification relative au domaine d'application, on peut distinguer les inhibiteurs de corrosion utilisés en milieux aqueux, organiques ou gazeux. Ceux utilisés en milieux aqueux sont choisis en fonction du pH du milieu : en milieu acide, ils sont utilisés afin d'éviter l'attaque chimique de l'acier lors d'une opération de décapage ou de détartrage et en milieu neutre/alcalin, ils sont souvent utilisés pour protéger les conduites des circuits de refroidissement. Les inhibiteurs utilisés en milieu organique sont incorporés dans les lubrifiants pour moteurs, dans l'essence ou dans les peintures. Les inhibiteurs en phase gazeuse sont employés pour protéger les objets métalliques pendant leur transport et stockage. Pour cela, des composés organiques ayant une pression de vapeur élevée sont souvent utilisés [31].

I.6.1.4. Par réaction partielle

✚ Les inhibiteurs anodiques

Les inhibiteurs anodiques diminuent la densité de courant de dissolution du métal et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens positif. Ce type d'inhibiteurs doit être utilisé en quantité suffisante car dans le cas contraire, ils peuvent accentuer la corrosion des zones non protégées [32].

✚ Les inhibiteurs cathodiques

L'action de ces inhibiteurs se traduit par une diminution de la vitesse de la réaction cathodique et donc par un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs moins nobles par d'augmenter la surtension cathodique et en diminuant la concentration d' O_2 dans le milieu corrosif (Figure I.10) [33].

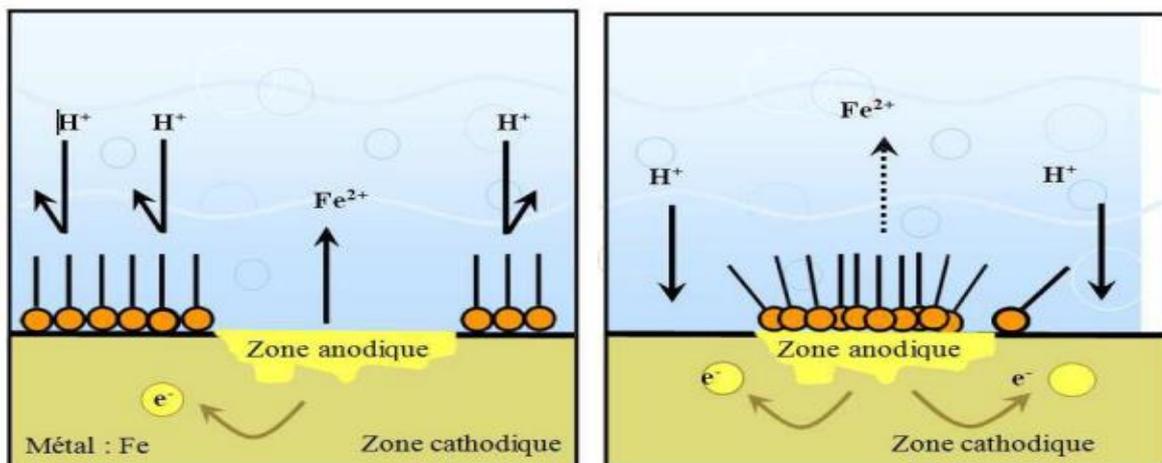


Figure I.10 : Formation des couches barrières a) cathodiques et b) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide.

Les inhibiteurs mixtes

Les inhibiteurs mixtes réduisent la vitesse des deux réactions partielles avec peu de changement dans le potentiel de corrosion

I.6.1.5. Classification par mécanisme réactionnel

La liaison entre l'espèce adsorbée et la surface métallique peut être essentiellement de deux types : électrostatique (physisorption) ou chimique (chimisorption).

La physisorption ou adsorption physique ne modifie pas la structure des molécules ; elle met en jeu trois types de forces :

- Les forces de Van Der Waals qui ne sont pas suffisamment énergétiques pour assurer un ancrage assez fort de l'inhibiteur à la surface du métal.
- Les liaisons hydrogène assurées par les groupements hydroxyle ou amine;
- Les forces polaires résultant de la présence de champs électriques [34].

La chimisorption est le type d'interaction le plus important entre l'inhibiteur et le métal, dans certains cas, les particules des inhibiteurs adsorbées entrent en contact direct avec la surface métallique.

I.6.2.6. Par précipitation d'un film

Provoquent la formation d'un film superficiel constitué de sels minéraux ou de complexes organiques peu solubles formé lors de la précipitation des produits de réaction cathodique tout en bloquant la dissolution anodique. Il s'agit généralement de sels d'acide faible et de base forte comme les borates, les silicates, les phosphates, les polyphosphates et les sels de zinc [35].

I.6.1.7. Par passivation

La passivation est le fait de rendre un métal non-réactif suite à l'application d'un revêtement au moyen d'une modification plus spécialisée de sa surface. Certains inhibiteurs oxydants agissent en provoquant une passivation spontanée du métal, ce qui diminue la vitesse de corrosion. La passivation peut être favorisée également par des agents tampons qui augmentent le pH près de la surface métallique [36].

I.6.1.8. Inhibition par élimination de l'agent corrosif

Ce type d'inhibition n'est applicable que dans les systèmes fermés. Il se pratique notamment dans les circuits d'eau chaude des centrales thermiques. Une faible quantité de sulfite de sodium ou d'hydrazine ajoutée à l'eau, préalablement dégazée et d'ionisée, supprime les dernières traces d'oxygène et élimine ainsi la corrosion [37].

Exemple, l'ajout d'hydrazine (Eq.5.) :



I.6.1.9. Les inhibiteurs minéraux

Les inhibiteurs minéraux sont utilisés en milieu neutre/alcalin mais rarement en utilise [38].

I.7. Polymere conducteurs

Le mot polymère d'origine Grec polus -méros, est composé de deux mots, « polus » qui veut dire plusieurs et « méros » qui veut dire partie [39].

On appelle polymère une grande molécule constituée d'unités fondamentales appelées monomères (ou motifs monomères) reliées par des liaisons covalentes.

Un monomère est un composé constitué de molécules simples pouvant réagir avec d'autres monomères pour donner un polymère [40].

Les polymères peuvent être constitués d'un seul motif ou d'un seul monomère dans ce cas on parle d'un homopolymère. Dans le cas où il y'a deux monomères différents on parle d'un Copolymère [39].

I.7.1. Définition Les polymères conducteurs

Le terme polymère conducteur comprend la famille des polymères conducteurs ioniques et celle des polymères conducteurs électroniques. Ces deux familles se distinguent de par la nature des charges circulant dans le polymère : soit des ions ou des électrons [41].

Le terme « polymère conducteur » est un terme générique qui s'utilise pour l'ensemble des polymères conjugués, que leur conductivité soit remarquable ou pas. Les polymères conducteurs se présentent sous la forme de chaines polymères qui présentent une conjugaison totale sur chacune d'entre elle. Cette conjugaison leur confère les propriétés communes et induit une structure électronique qui les rapproche des semi-conducteurs [42].

Les polymères conducteurs peuvent être synthétisés par des méthodes chimiques ou Electrochimiques

I.7.3. Types de polymères Conducteurs

Suivant la nature et de la conductivité, il existe trois types de polymère conducteurs :

- Polymère conducteur extrinsèques.
- Polymère conducteur intrinsèques.
- Polymère conducteur ionique [43].

✓ Notion d'interphase polymère/métal

Dans la région proche de l'interface polymère/métal, le substrat métallique peut induire des changements de structures et/ou de chimie du polymère. Il existe donc une région à l'interface polymère/métal dont la structure et la chimie sont différentes de celles du polymère massique. Pour désigner cette zone, on parle d'interphase. Un schéma de cette zone est proposé sur la Figure I.11 [44].

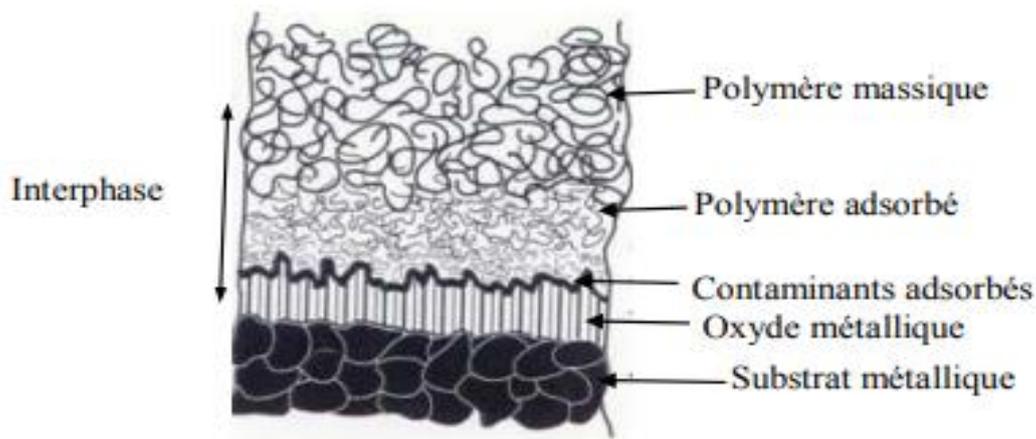


Figure I.11 : Schématisation de la zone d'interphase d'un système revêtement/substrat métallique

I.8. La polyaniline

La polyaniline ou " PANI " est constituée d'unités répétitives d'aniline dont la structure générale est présentée sur la Figure I.12. La PANI est formée d'unités " quinoïques " (x) et des unités benzéniques (1-x)

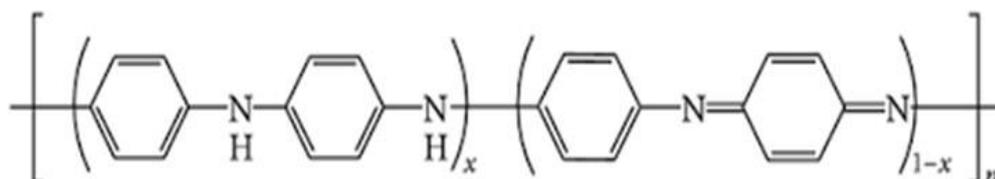


Figure I.12 : La Structure de polyaniline

La polyaniline (PANI) est l'un des polymères conducteurs intrinsèques les plus intéressants en raison de son faible coût, sa facilité de préparation et ses intéressantes propriétés électrique, optique et électrochimique [45].

La polyaniline (PANI) est principalement synthétisée par polymérisation oxydative à partir de l'aniline ; de formule brute ($C_6H_5NH_2$) (Figure I.13) dans un milieu aqueux par voie chimique, électrochimique [46].

Elle peut aussi être synthétisée la Polyaniline par la polymérisation auto-catalytique, La polymérisation enzymatique, La polymérisation photochimique [47].

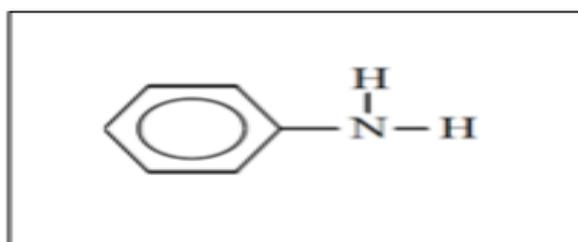
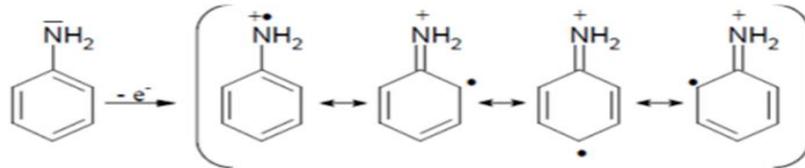


Figure I.13: Formule chimique de l'aniline

I.8.1. Le mécanisme de la polymérisation de l'aniline

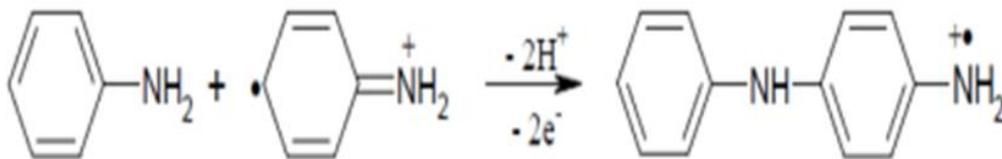
Les mécanismes des polymérisations chimique et électrochimique de l'aniline étudiés par différents auteurs sont très proches. La polymérisation se fait par des étapes, c'est une polycondensation [48].

- La première étape c'est une l'oxydation du monomère en une action -radicale stabilise par résonance

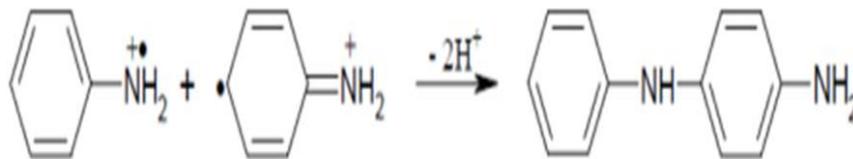


- Pour la deuxième étape ; deux mécanismes sont proposés :

- ✓ Soit le couplage d'un cation radical avec une molécule de monomère l'aniline



- ✓ Soit le couplage d'un cation radical avec une molécule de monomère l'aniline:



l'étape suivante correspond à la propagation de la chaîne, le dimère est oxydé pour former un cation-radical et peut se coupler soit avec le monomère oxydé (cation radical) soit avec le dimère oxydé (dimère radical cation)

I.8.2. Dopage

Le dopage de la PANI peut s'effectuer Selon des réactions d'oxydoréduction acidobasiques; est réversible, avec peu ou pas de dégradation de la structure du polymère.

Le dopage de la PANI peut également s'effectuer par voie chimique ou électrochimique, le dopage consiste à introduire, par voie chimique ou électrochimique, des espèces acceptuses pour un dopage de type p réalisé par des oxydants ou donneuses d'électrons pour un dopage de type n réalisé par des réducteurs au voisinage des chaînes macromoléculaires conjuguées

.Dans le cas d'une réaction acidobasique, Le dopage acide peut s'effectuer en traitant l'éméraldine base avec un acide fort comme l'acide chlorhydrique (HCl) ou encore l'acide sulfurique (H₂SO₄), pour obtenir la forme dopée le sel de polyéméraldine [49].

I.8.3. Synthèse par voie chimique

En principe les polymères conducteurs ont été synthétisés par voie chimique. Ce type de synthèse est généralement réalisé par l'oxydation de l'aniline par des oxydants chimiques, tels que le persulfate d'ammonium (NH₄)₂S₂O₈, l'iodate de potassium (KIO₃), le permanganate de potassium (KMnO₄), le trichlorure de fer (FeCl₃), le chromate de potassium (K₂CrO₄), le bromate de potassium (KBrO₃), trioxochlorate de potassium (KClO₃).

La structure et les propriétés du composé obtenu sous forme de poudre ou de film dépendent fortement de la concentration, de la composition du catalyseur, du solvant. Un grand nombre de polymères conducteurs ont été synthétisés par voie chimique (oxydation catalytique) [50].

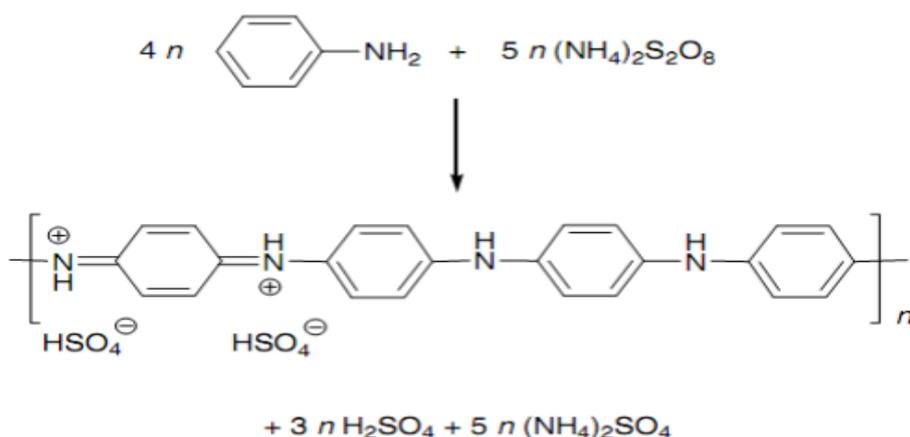


Figure I.14 : Oxydation de polyaniline

I.8.4. Synthèse électrochimique

La polymérisation de l'aniline est faite dans une cellule électrochimique constituée de trois électrodes et d'une solution acide et aqueuse de l'aniline. Généralement on utilise une électrode de travail inerte de platine pour l'oxydation anodique de l'aniline. Pourtant, d'autres électrodes comme le fer, le cuivre, zinc.....etc [51].

La synthèse électrochimique offre plusieurs avantages par rapport à celle chimique ; on peut par la voie électrochimique du contrôle l'épaisseur de la morphologie et du degré de dopage du polymère en agissant sur la quantité de charge appliquée ; mais quantités de matières peuvent être synthétisées par cette méthode faible et limitant [46].

II.8.5. la polyaniline comme inhibiteur de corrosion de l'acier au carbone

Les pièces en acier ne sont pas capables de résister à des conditions très agressives telles que les pollutions atmosphériques ou autres produits corrosifs, pour cela la propriété anticorrosive des polymères conducteurs peut optimiser la protection tout en gardant la conductivité de l'acier par un dépôt d'une couche de polymère qui va créer une barrière entre le métal et le milieu extérieur.

Utilisation de la PANI non dopée comme couche protectrice contre la corrosion des métaux
L'interprétation de ce phénomène est qu'au contact de la PANI en solution (à l'état Eméraldine Base EB), le fer de l'acier s'oxyde en oxyde de fer Fe_2O_3 stable formant une couche protectrice qui empêche les oxydations ultérieures (une passivation) et la PANI-EB réduite en Leucoéméraldine Base (LEB). Par réoxydation depuis la surface au contact avec l'oxygène de l'air, la PANI revient alors à son état Eméraldine Base stable en gardant la formation et la stabilité de la couche oxydante [52].

I.9. poly (3,4-ethylenedioxythiophene)

Poly (3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) est un membre relativement nouveau de la famille des polymères conducteurs. Il présente des propriétés intéressantes notamment électrochimiques, environnementales, et la stabilité thermique de ses propriétés électriques par rapport aux autres polythiophènes [53].

Sa formule développée par les laboratoires de recherche Bayer AG dans la seconde moitié des années 80.

D'abord utilisé comme revêtement antistatique pour les pellicules photos, le PEDOT a vu le spectre des applications s'élargir, par exemple dans des condensateurs à électrolyte solide, en remplacement de l'ITO (notamment dans les cellules photovoltaïques) [54].

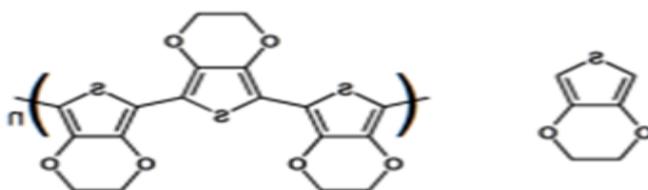


Figure I.15: formule chimique d'EDOT et PEDOT

PEDOT synthèse à partir d'éthylènedioxythiophène (EDOT) monomères. Il est insoluble dans de nombreux solvants courants et instable dans sa forme neutre état, car il s'oxyde rapidement dans l'air. Pour améliorer sa transformabilité, et sa conductivité Il est également combiné à d'autres espèces que le PSS et on nomme PEDOT :PSS [55].

I.9.1.Synthes poly (3,4-ethylenedioxythiophene)

PEDOT peut être synthétisé par trois réactions de polymérisation principales :

- Couplage par métal de transition de dérivés dihalogénés de l'EDOT
- Polymérisation électrochimique de monomères à base d'EDOT
- Polymérisation oxydation chimique de monomères à base d'EDOT

➤ Couplage par métal de transition de dérivés dihalogénés de l'EDOT

L'accouplement de molécules d'EDOT dihalogénées (par bref dichloro-EDOT, dibromo EDOT, diiodo-EDOT) répercute des PEDOT revers des conductivités inférieures à 100 S.cm [56].

➤ Synthèse électrochimique

PEDOT peut être polymérisé électrochimiquement dans une cellule à trois électrodes contenant une solution d'électrolyte, le monomère (EDOT ou dérivés d'EDOT) et l'oxydant qui peut être ajouté sous forme de sels. PEDOT est formé à la surface de l'anode [57].

➤ Synthèse par oxydant chimique

Le PEDOT:PSS est sans conteste le polymère conducteur le mieux maîtrisé au niveau de la synthèse. Celle-ci a lieu dans une solution aqueuse de PSS et en présence de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ qui joue le rôle d'oxydant (voir figure)

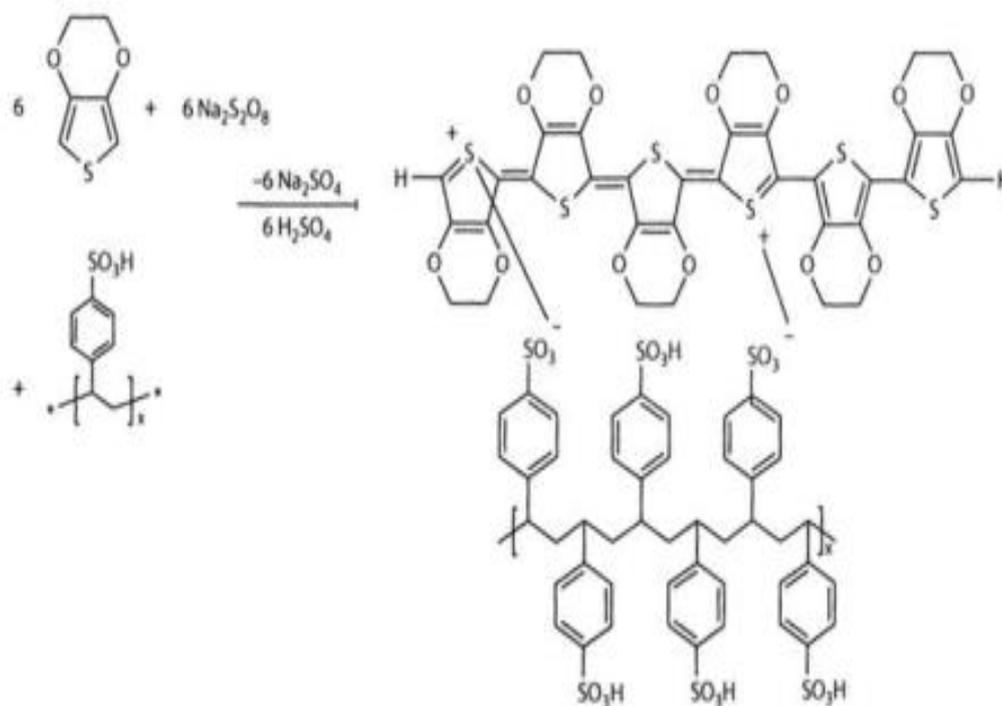


Figure I.16 : Réaction de synthèse du PEDOT:PSS

II.9.2. Mécanisme de polymérisation de poly (3,4-ethylenedioxythiophene)

Un certain nombre de complexes du fer(III) permettent d'obtenir la polymérisation oxydante, mais le plus utilisé c'est $\text{Fe}(\text{OTs})_3$. Le mécanisme de polymérisation est décrit dans le schéma en figure I.17.

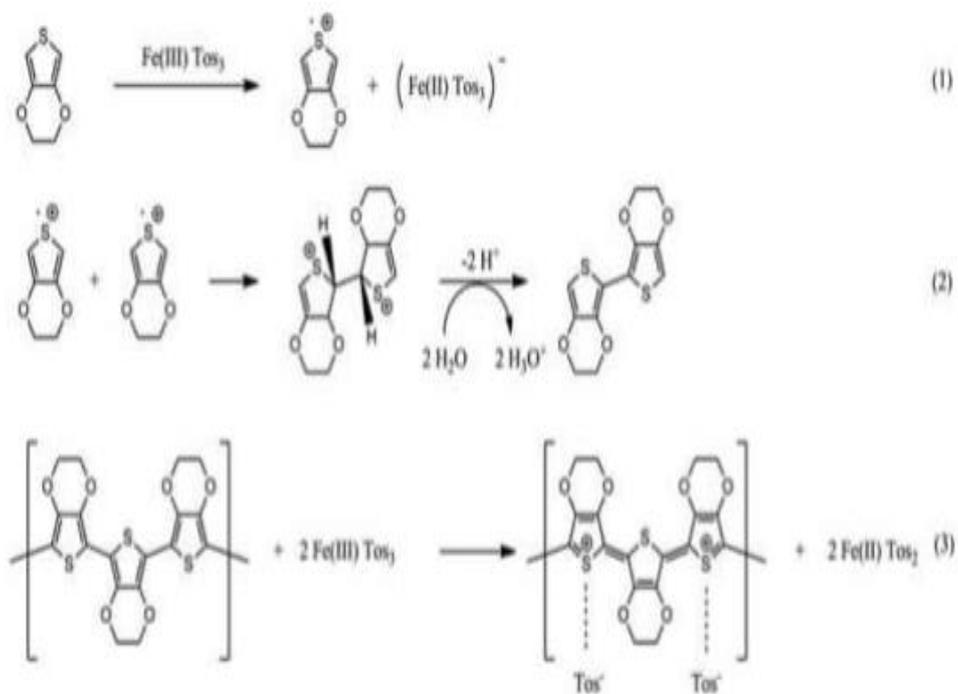


Figure I.17 : Le mécanisme de polymérisation d'EDOT

- 1) le fer(III) est réduit en fer(II) en oxydant l'EDOT ;
- 2) deux EDOT oxydés forment du 2-EDOT le dimère est déprotoné par les molécules d'eau
- 3) Les ions tosylates dopent le polymère.
 - Les étapes a) et b) se répètent pour générer les chaînes de PEDOT [58].

Chapitre II : Matériel et Discussion

Introduction

Ce chapitre résume les différents produits chimiques nécessaires à la formulation des peintures primaires élaboré ainsi les différentes méthodes chimiques et électrochimiques de caractérisation des peintures élaborées, la méthode de synthèse de la polyaniline, équipement et cellules électrochimique utilisés dans ce travail.

II.1. Synthèse et caractérisation de la polyaniline

Le PANI utilisé dans ce travail est synthétisé par la méthode chimique d'oxydation rapide (oxydation de l'aniline avec le peroxosulfate en milieu aqueux).

II.1.2. Préparation des solutions

- Dans une fiole jaugée de 500 ml, on a préparé une solution d'acide sulfurique ($C=0.1\text{mol/l}$),
- Dans une autre fiole on prépare une solution d'aniline, on dissout 4.55 ml d'aniline dans 100 ml d'acide sulfurique (figure 1 annexe).
- On pèse 5.7g de persulfate d'ammonium dans 100 ml d'acide sulfurique (figure2 annexes).

II.1.3. Synthèse de PANI

Les étapes de synthèse de la polyaniline sont schématisé sur la figure 3 annexe. La solution d'aniline est placée dans un ballon bicol placé dans un cristalliseur rempli de la glace pour maintenir la température de la solution 0°C . La solution oxydante dans l'ampoule à brome. La température de deux solutions ne doit pas dépasser 5°C , ensuite, la solution de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ est versé goutte à goutte à la solution d'aniline/ H_2SO_4 sous agitation magnétique, après 3 min la couleur de la solution devient noir-vert. La durée de la réaction de 1h jusque 2h.

Lorsque la réaction est terminée, la solution est filtrée puis lavée avec H_2SO_4 et l'eau distillée jusqu'à ce que le filtrat devienne incolore. La poudre de PANI obtenu est séchée dans une étuve à 65°C pendant 24h.

II.2. poly (3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT)

Le Poly (3,4-ethylenedioxythiophene) utilisé dans cette étude est commercialisé. Il est utilisé comme charge anticorrosion dans les formulation des primaires formulé. Avec et sans le

polyaniline. Ce dernier a été synthétisé au niveau de laboratoire de traitement et mise en forme des polymères (LTMFP).

II.3. Formulations des peintures

Au niveau de l'entreprise nationale Algérienne des peinture (ENAP- LAKHEDARIA) ; on a préparé plusieurs formules des peintures premiers ; qui diffèrent les uns des autres dans leur charge anticorrosion et sa composition.

Afin, de formuler des différentes primaires anticorrosion, nous avons choisi une formulation de peintures époxy à base de phosphate de zinc, et on a gardé les mêmes taux en composants sauf la charge anticorrosion qui est le phosphate de zinc. Ce dernier est remplacé par : PANI, PANI/PEDOT: PSS ou par le PEDOT :PSS à différentes concentrations.

- La désignation commerciale du primaire est : Epoxamine Blanc S/C EA
- La désignation technique du primaire est : Epichrohydrine diphenylpropane

II.3.1. Primaires époxy à base de phosphate de zinc

II.3.1.1. Mode opératoire

Pour obtenir 100g de peinture, on introduit progressivement dans un agitateur les produits suivants ; résine époxy, additifs, l'agent anticorrosion « phosphate de zinc puis le reste des charges, pigments et solvants. Ensuite, on ajoute au mélange 50 % en masse de billes de verre. Ces dernières sont utilisées comme éléments de broyage a pour rôle d'aboutir à un primaire avec une finesse de grains ou une granulométrie acceptable. Lorsqu'on atteint une bonne finesse, on rajoute les quantités des produits restantes pour atteindre 100 %, la peinture est filtrée afin d'éliminer les billes de verre [59].

a) Epoxamine Blanc S/CEA avec agent anticorrosion phosphate de zinc

Le **tableau II.1** donne la formule centésimale du primaire à base de phosphate de zinc

Tableau II.1 : formule centésimale du primaire formulé

Désignation matière première (MP)	Poids (%)
Additifs	0.2
Charges : 1	10.5
: 2	9
Liants	30.5
Pigments : 1 "phosphate de zinc"	7.5
2	21
Solvants : 1	8.8
: 2	2
: 3	5
Solutions	5.5

B) Epoxamine Blanc S/CEA avec agent anticorrosion 0.2% PANI

Le **tableau II.2** donne la formule centésimale du primaire formulé

Tableau II.2 : formule centésimale du primaire formulé

Désignation matière première (MP)	Poids (%)
Additifs	0.2
Charges : 1	17.8
: 2	9
Liants	30.5
Pigments : 1 "PANI "	0.2
2	21
Solvants: 1	8.8
: 2	2
: 3	5
Solutions	5.5

C) Epoxamine Blanc S/CEA avec agent anti-corrosion 0.5%PANI

Le tableau II.3 donne la formule centésimale du primaire avec agent anti-corrosion 0.5%PANI

Tableau II.3 : formule centésimale du primaire avec agent anticorrosion 0.5%PANI

Désignation matière première (MP)	Poids (%)
Additifs	0.2
Charges : 1	17.5
: 2	9
Liants	30.5
Pigments : 1 PANI	0.5
2	21
Solvants : 1	8.8
: 2	2
: 3	5
Solutions	5.5

D) Epoxamine Blanc S/CEA avec agent anticorrosion 0.7 % PANI

Le tableau II.4 donne la formule centésimale du primaire à base de l'agent anticorrosion 0.7 % PANI

Tableau II.4 : formule centésimale du primaire avec agent anticorrosion 0.7 % PANI

Désignation matière première (MP)	Poids (%)
Additifs	0.2
Charges : 1	17.3
: 2	9
Liants	30.5
Pigments : 1 PANI	0.7
2	21
Solvants: 1	8.8
: 2	2
: 3	5
Solutions	5.5

E) Epoxamine Blanc S/CEA avec agent anticorrosion 0.5%PANI et 0.25% PEDOT : PSS

Le tableau II.5 donne la formule centésimale du primaire formulé à agent anticorrosion 0.5%PANI et 0.25% PEDOT : PSS

Tableau II.5 : formule centésimale du primaire formulé à agent anticorrosion 0.5%PANI et 0.25% PEDOT : PSS

Désignation matière première (MP)	En poids (%)
Additifs	0.2
Charges : 1	17.5
: 2	9
Liants	30.5
Pigments : 1 PANI	0.5
2	21
Solvants: 1 PEDOT : PSS	0.25
: 2	8.55
: 3	2
: 4	5
Solutions	5.5

e) Epoxamine Blanc S/CEA avec agent anticorrosion 0.5%PANI et 0.4% PEDOT : PSS

Le tableau II.6 donne la formule centésimale du primaire à base 0.5%PANI et 0.4% PEDOT : PSS

Tableau II.6 : formule centésimale du primaire formulé avec l'agent anticorrosion 0.5%PANI et 0.4% PEDOT : PSS

Désignation matière première (MP)	Poids (%)
Additifs	0.2
Charges : 1	17.5
: 2	9
Liants	30.5
Pigments : 1 : PANI	0.5
: 2	21
Solvants : 1 PEDOT : PSS	0.4
: 2	8.4
: 3	2
: 4	5
Solutions	5.5

F) Epoxamine Blanc S/CEA avec agent anticorrosion 0.5 % PEDOT : PSS

Le tableau II.7 donne la formule centésimale du primaire formules

Tableau II.7: formule centésimale du primaire formulé avec l'agent anticorrosion 0.5 % PEDOT : PSS PEDOT : PSS

Désignation matière première (MP)	Poids (%)
Additifs	0.2
Charges : 1	17.5
: 2	9
Liants	30.5
Pigments : 1	21
Solvants: 1 PEDOT : PSS	0.5
: 2	8.3
: 3	2
: 4	5
Solutions	5.5

II.4. Préparation des électrodes

Les électrodes de travail sont des plaques en acier au carbone à faible résistance de forme rectangulaire. Afin d'assurer la productibilité et la validité des essais, la préparation des échantillons avant les tests électrochimique passe par deux étapes, la première est mécanique consiste un polissage mécanique se fait automatiquement à l'aide d'une polisseuse de la gamme MINITECH 233 (figure II.1) avec de papier abrasif au carbone de silicium grade P600, P800 et P1200. La deuxième étape est un prétraitement chimique en utilisant trois solvants : l'acétone, l'éthanol et l'eau distillée, et à la fin l'électrode est séchée à l'aire libre.



Figure II.1 : Appareil de polissage

II.4.1. 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 (figure II.2). Pour l'application, les plaques d'acier sont simplement déposées à plat et exposées au jet. Ce dernier est tenu à une distance d'environ 30 cm de la plaque. L'épaisseur des films de revêtement obtenus après séchage à l'air libre, est mesuré au moyen d'un appareil jauge d'épaisseur magnétique positector 2000 (ASTM B 499, ISO 2178) [59].



Figure II.2 : l'application des peintures sur les places

II.5. Contrôle des caractéristiques des revêtements élaborés (Tests industriels)

II.4.1. Contrôle physique

II.4.1.1. La finesse

Cette méthode consiste à déterminer la finesse après broyage des peintures à l'aide d'une jauge North (Figure II.3).



Figure II.3 : jauge North

a) Mode opératoire

On place la jauge propre et sèche sur une surface plane, on verse à l'extrémité la plus profonde de l'une des rainures 'graduation 0' une quantité de peinture suffisante pour qu'elle déborde légèrement de la rainure et à l'aide de raclette on tenue verticalement sur la surface de la jauge ou légèrement inclinée, on étale la peinture dans la rainure jusqu'à dépasser l'extrémité de la rainure 'graduation 10', on détermine rapidement la finesse en observant la jauge à contre-jour, puis on relève immédiatement la graduation ou le produit a un aspect granuleux en particule là ou sur 3 millimètre il y a au moins cinq particule visibles (figure II).[60].

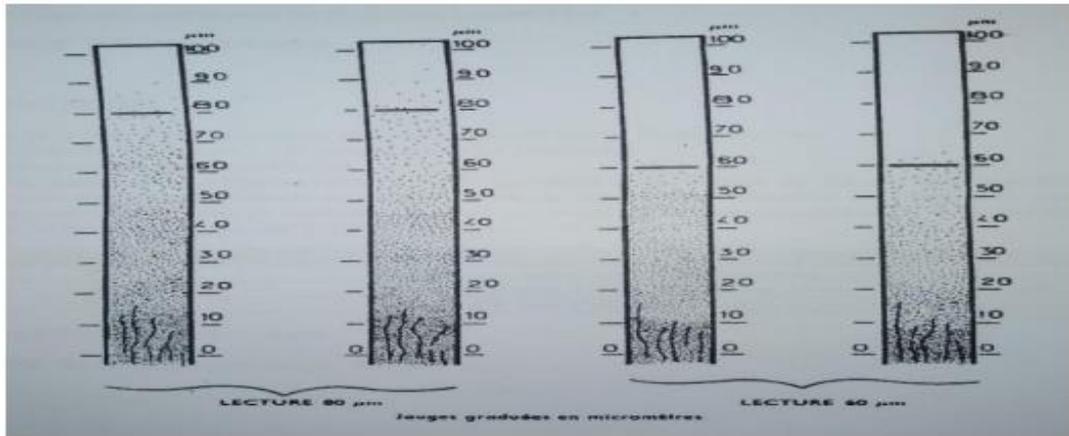


Figure.II.4 : lecteur de la finesse

II.4.1.2. La densité

Cette méthode consiste à déterminer la densité des liquides ; peintures et diluants par les appareils :

- Balance de précision (figure II.5), pycnomètre 50



Figure II.5 : Balance de précision

a) Mode opératoire

Pour déterminer la densité on utilise un pycnomètre ; on pèse le pycnomètre avec son couvercle soit M1, on remplit le pycnomètre avec le produit à contrôler jusqu'au bord, en évitant la formation des bulles d'air. On place le couvercle à fond, dans un mouvement de rotation, et on essuie l'excès du produit qui s'est échappé du pycnomètre. Après on pèse le pycnomètre avec le produit et son couvercle soit M₂ [60].

✚ Expression de calcul

La densité se calcul par l'équation II.1:

$$D = \left[\frac{M1-M2}{V} \right] \dots\dots\dots Eq_1$$

Avec : M1 : Poids du pycnomètre vide avec couvercle(g).

M2 : Poids du pycnomètre rempli avec couvercle(g).

V : Volume du pycnomètre (50 cm³)

II.4.1.3. L'extrait sec

C'est la détermination de la matière non-volatile, entrant dans la composition de la peinture, c'est-à-dire les ingrédients qui après séchage constituent le film qui est composé principalement des pigments, des charges et des liants.

Pour déterminer l'extrait sec, le produit est mis dans une étuve pendant un temps donné à une température constante et ceci en fonction du type de produitetc [60].

L'appareillage utilisé se compose essentiellement de :

- ❖ Coupelles à extrait sec en aluminium ou couvercles de boîtes ¼.
- ❖ Etuve thermostatique
- ❖ Dessiccateur.
- ❖ Balance analytique précis à 10⁻⁴g

a) Mode opératoire

On pèse la coupelle vide soit M1, après on mesure environ 1,5 à 2 g de produit qu'on veut tester dans la coupelle soit M2. On met la coupelle dans une étuve thermostatique pendant environ une heure dans une température environ de 150 °C et après on la laisse refroidir dans le dessiccateur ; puis on pèse à nouveau la coupelle soit M3 [60].

❖ Expression des résultats

L'extrait sec se calcul par la formule suivante (Eq.2.....)

$$ES = \left[\frac{M3-M1}{M2} \right] 100 \dots\dots\dots Eq_2$$

Avec :

M1 : Masse de la coupelle vide(g).

M2 : Masse de la coupelle avec le produit avant séchage(g).

M3 : Masse de la coupelle avec le produit après séchage(g) [60].

II.4.2. Contrôles mécaniques

Cette étude sera réalisée afin de déterminer la qualité et le comportement des revêtements avec le substrat après le séchage complet du film. Pour cela différents contrôles de qualité ont été effectués au moyen des techniques mécaniques.

II.4.2.1. L'épaisseur de film sec

Cette méthode consiste à mesurer l'épaisseur du film sec des peintures formulées.

- ❖ Appareillages et produits (figure II.6)
- ❖ Jauge d'épaisseur magnétique
- ❖ Plaque d'acier $180 \times 80 \times 0,8$ mm



Figure II.6 : Peigne

a) Mode opératoire

- Tourner la molette dans le sens des aiguilles d'une montre et amener le chiffre 0 en de l'index du cadran
- Appliquer la jauge d'épaisseur magnétique sur la surface du film sec
- Tourner la molette dans le sens contraire des aiguilles d'une montre jusqu'à la retombée du pôle qui est aussi caractérisé par un bruit sec provoqué par la détente du ressort intérieur
- Lire l'épaisseur film sec en microns sur le cadran de la jauge
- Refaire trois fois la mesure en trois endroits différents et faire la moyenne des lectures
- Expression des résultats : Indiquer l'épaisseur moyenne film sec [60].

II.4.2.2. L'adhérence

Cette méthode permet de déterminer le comportement d'un film de peinture ou vernis après incision en quadrillage.

Elle consiste à déterminer d'adhérence d'un film sec de peinture (Figure II.7) selon une notation de 0 à 5 (voir tableau d'adhérence Annexe).



Figure II.7 : Jauge d'épaisseur magnétique.

❖ **Appareillages et produits**

- Peigne 1 mm ou 2 mm
- Ruban adhésif normalisé ASTM D 1000
- Plaque d'acier $180 \times 80 \times 0.8$ mm

a) Mode opératoire

Le revêtement ou le système complet à tester doit être appliqué et dans les conditions normales d'utilisation de ces produits.

- Pour les produits à séchage air, laisser sécher au moins 24 h à température ambiante
- Pour les produits à séchage four, après étuvage, laisser séjourner les plaques peintres à température ambiante pendant 12 h maximum.
- Selon le type de peigne utilisé, pratiquer des incisions espacées de 1 ou 2 mm dans un sens puis dans le sens perpendiculaire afin d'obtenir un quadrillage. Il est important que la pression exercée sur le peigne soit constante et que le feuil soit incisé jusqu'au support ou jusqu'à la couche immédiatement en dessous (dans le cas d'essais d'adhérence entre couches).
- Souffler ensuite sur la partie quadrillée pour éliminer les fines particules qui se sont détachées de l'incision.
- Appliquer une bande ruban adhésif de façon à ce qu'elle colle entièrement sur la partie quadrillée et qu'il n'y ait aucune bulle d'air entre le ruban et le film de peinture.
- arracher le ruban d'un mouvement rapide et continu.
- Examiner les parties quadrillées et les traces sur le ruban et noter les résultats selon le tableau de l'adhérence [60].

II.4.2.3. La dureté

Cette méthode consiste à déterminer la dureté persoZ au pendule persoZ d'un film de peinture ou de vernis. L'essai consiste à déterminer l'amortissement des oscillations d'un pendule

reposant sur le film sec à contrôler par deux billes d'acier, de même diamètre faisant partie intégrante du pendule [60].

❖ **Appareillages et produits**

- Pendule persoz (Figure II.8)
- Plaque d'acier $180 \times 80 \times 0.8$



Figure II.8 : Emboutisseur

a) Mode opératoire

Avant essai, laisser séjourner les plaques peintes pendant au moins douze heures dans un local où la température est de 20 ± 1 °C et l'humidité relative de 65 ± 5 %.

- Fixer la plaque sur la plate-forme dont l'horizontalité a été réglée au préalable à l'aide du niveau à bulle.
- S'assurer de la propreté des billes du pendule puis poser celui-ci sur le film à contrôler la pointe de l'aiguille du pendule doit se trouver au repos en face de la graduation 0° .
- Ramener la pointe de l'aiguille du pendule à la graduation 12° , le lâcher pour déclencher les oscillations du pendule.
- Lire le résultat en secondes affiché par le pendule [60]

II.4.2.4. L'emboutissage

Cette méthode consiste à vérifier la résistance à l'emboutissage d'un film de peinture appliqué sur un support métallique. L'essai consiste à soumettre la plaque recouverte d'un film sec à une déformation lente et noter la profondeur de l'emboutissage selon les normes fixées sans craquelure ou décollement du film [60].

❖ **Appareillages et produits**

- Emboutisseur Erichsen
- plaque d'acier 180

a) Mode opératoire

Appliquer la peinture sur la plaque d'acier.

-Pour les produits air, laisser sécher au moins 24 h à température ambiante.

-Pour les produits à séchage four, après étuvage, laisser séjourner les plaques peintes à température ambiante pendant 12 h maximum.

-Déterminer l'épaisseur du film sec.

-Serrer fortement la plaque entre la bague et la matrice de l'emboutisseur, le revêtement étant du côté de la matrice.

-Faire amorcer (automatiquement ou manuellement) l'extrémité sphérique du poinçon à vitesse constante jusqu'à la profondeur d'embouti exigée par les normes sans craquelure ni décollement [60].

❖ **Expression des résultats**

Aucune craquelure ou décollement ne doit apparaître au niveau de l'emboutissage [60].

II.4.2.5. Résistance au choc

Cette méthode consiste à vérifier la résistance au choc d'un film de peinture appliqué sur un support métallique.

L'essai consiste à soumettre la plaque recouverte d'un film sec à un recto ou verso et à noter la hauteur d'impact selon les normes fixées sans craquelure ou décollement du film.

❖ **Appareillages et produits**

-Appareil d'essai au choc.

-Plaque d'acier $180 \times 80 \times 0.8$ mm

a) Mode opératoire

Appliquer la peinture sur plaque d'acier dans les mêmes conditions que celles utilisées par le client (épaisseur, séchage air, étuvage, etc.).

-Pour les produits à séchage air, laisser sécher au moins 24 h à température ambiante.

-Pour les produits à séchage four, après étuvage, laisser séjourner les plaques peintes à température ambiante pendant 12 h maximum.

-Déterminer l'épaisseur du film sec.

-Placer la plaque sur le support de l'appareil d'essai au choc 1 kg. Laisser tomber la masse de 1000 g à la hauteur de chute fixée '50 cm' par la norme sans craquelure ni décollement

❖ **Expression des résultats**

Aucune craquelure ou décollement ne doit apparaître au niveau de l'impact recto ou verso [60].

II.4.2.6. Pliage conique

Cette méthode a pour objet de définir la résistance d'un film de peinture appliqué sur plaque métallique, aux craquelures et au décollement, lorsqu'il est soumis au pliage sur un mandrin conique. L'essai consiste à plier la plaque recouverte d'un film sec sur mandrin conique selon les normes fixées sans craquelure ou décollement du film Figure II.9 [60].



Figure II.9: Appareil de pliage conique

❖ **Appareillages et produits**

- Appareil de pliage muni d'un mandrin conique
- plaque d'acier $180 \times 80 \times 0.8$ mm

a) Mode opératoire

Appliquer la peinture sur plaque d'acier.

- Pour les produits à séchage air, laisser sécher au moins 24 h à température ambiante.
- Pour les produits à séchage four, après étuvage, laisser séjourner les plaques peintes à Température ambiante pendant 12 h maximum.
- Déterminer l'épaisseur du film sec.
- Glisser la plaque entre le mandrin et la barre de pliage, la face peinte étant tournée vers la barre.
- Serrer les vis de blocage
- Abaisser le levier de 180° à vitesse uniforme
- Examiner aussitôt la plaque

❖ **Expression des résultats**

Aucune craquelure ou décollement ne doit apparaître au niveau du pliage [60].

II.4.2.7. Brouillard salin

Les essais au brouillard salin sont utilisés pour tester l'efficacité anticorrosion de systèmes peinture, par une analyse des discontinuités, des pores et des dommages de corrosion. Ce test de vieillissement accéléré permet de discriminer différents systèmes peintures. Cependant, il est souvent impossible d'exploiter les résultats obtenus au moyen d'essais au brouillard salin dans le but de comparer le comportement à long terme de différents systèmes de revêtement, car la contrainte due à la corrosion pendant ces essais diffère significativement des contraintes dues à la corrosion rencontrée dans la pratique. Les conditions de vieillissement sont fixées par la norme ISO 9227 :

- Angle d'inclinaison des échantillons : 20° par rapport à la verticale,
- pH : entre 6,5 et 7,2,
- Concentration de NaCl en solution : 50 ± 5 g/l
- Température intérieure à la chambre : $35^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$,
- Pression atmosphérique : de 0,7 à 1,4 bar,
- Quantité de solution aspergée : de 1 à 2 ml par heure [61].



Figure II.10 : Braila saline

II.5. Chaîne électrochimique

II.5.1. Equipment électrochimique

L'Equipment utilisé dans l'étude électrochimique est constitué par un montage à trois électrodes relié à potentiostat/Galvanostat (Figure II.11) (Autolab PGSTAT 302N) avec un ordinateur et son logiciel (NOVA 1.7)



Figure II.11 : Equipment électrochimique

II.5.2. Cellule électrochimique

Les tests sont réalisés dans une cellule en verre pyrex de 250 ml remplies avec d'eau distillée contenant 3,5 % NaCl (figure II.12) et trois électrodes :

- L'électrode de référence d'Ag/AgCl saturée en KCl;
- Une contre électrode en platine de surface $0,48 \text{ cm}^2$.
- L'électrode de travail en acier au carbone (figure II.13).

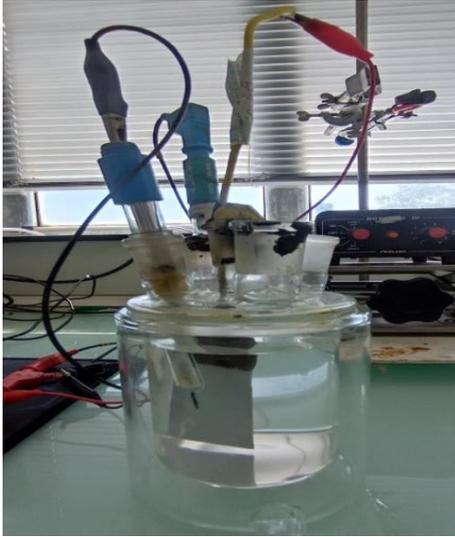


Figure II.12 :Cellule électrochimique



Figure II.13: Les électrodes

II.6. Caractérisation électrochimique

II.6.1. Potentiel en circuit ouvert OCP

Le potentiel en circuit ouvert OCP est la grandeur électrochimique mesurable la plus immédiate. Cette technique simple, qui consiste à suivre le potentiel en fonction du temps d'immersion dans le milieu est la seule mesure qui entraîne absolument aucune perturbation de l'état du système étudié. Il est mesuré par rapport à un potentiel de référence. L'OCP apporte des informations sur la nature des processus se produisant à l'interface métal/solution (corrosion, passivation, ...). Cette mesure permet également de connaître la durée d'immersion nécessaire à l'établissement d'un régime stationnaire nécessaire à l'utilisation des autres techniques électrochimiques. L'équilibre du système est atteint lorsque le potentiel est constant en fonction du temps [62].

Ce test est réalisé dans des conditions de température ambiante est un temps de 3600 s.

II.6.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une technique qui permet d'analyser les phénomènes évoluant au sein de la couche catalytique et à l'interface électrode/électrolyte. Le principe est d'appliquer une perturbation au système électrochimique afin d'établir un circuit équivalent électrique modélisant l'interface [63].

II.6.3. Tafel

La méthode de Tafel sert à déterminer le courant et potentiel de corrosion d'un métal dans la solution. Il convient de tracer les tangentes à la courbe obtenue dans les domaines anodique et cathodique où l'on observe un début de linéarité.

Nous avons réalisé le test de Tafel avec un balayage de potentiel -250 mv et +250 mv par rapport au potentiel de circuit ouvert et une vitesse de 1 mv/s.

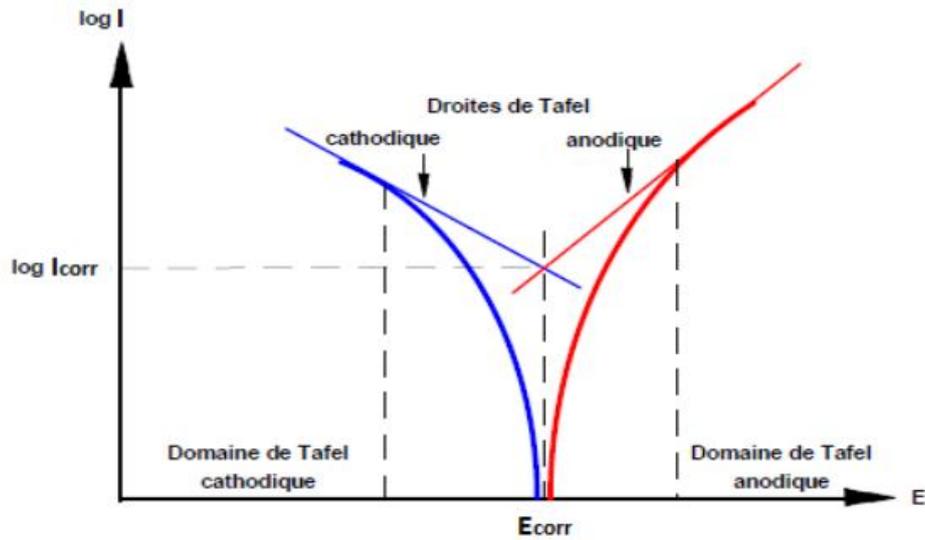


Figure II.14 : Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel

II.6.4. Résistance de polarisation (Rp)

La résistance de polarisation c'est la pente $\Delta E/\Delta I$ de la courbe $E=f(I)$, cette méthode permet de calculer le courant de corrosion à partir de la seule quantité mesurée Rp à condition [64].

$$(\Delta E/\Delta I) = R_p = \frac{\beta_a \times \beta_c}{2.3 \times I_{corr} \times (\beta_a + \beta_c)} (\Omega / \text{cm}^2)$$

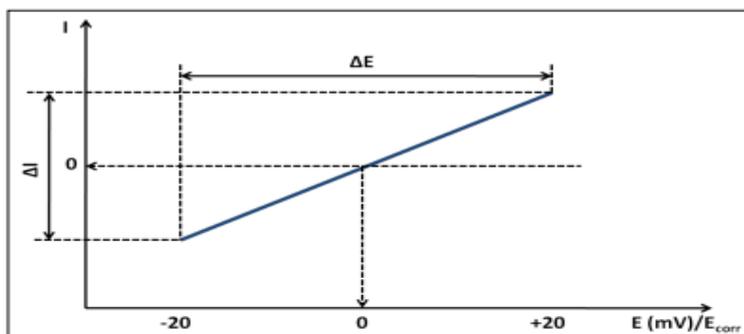


Figure II.15 : Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Rp.

Anis pour effectuer un Rp, nous avons réalisé un balayage de potentiel sur l'électrode de travail ± 20 mv/s avec une vitesse de balayage 1mv/s.

II.6.5. Voltampérométrie cyclique (VC)

La voltampérométrie cyclique (CV) est une méthode utilisée pour la mesure des variations du courant en fonction de la tension appliquée aux bornes d'une cellule électrochimique. Elle permet d'imposer entre l'électrode de travail et l'électrode de référence une variation de potentiel $E(t)$ et d'enregistrer l'évolution de l'intensité du courant $I(t)$ qui circule entre l'électrode de travail et la contre électrode [65].

II.7. Caractérisation chimique

Dans tous les travaux expérimentales le choix du bon outillés est considère comme une étape importante ; pour cela nous avons utilisé à l'étude la spectroscopie infrarouge (FTIR), la spectrophotomètre (UV) visibles.

II.7.1. La spectroscopie infrarouge (FTIR)

La spectroscopie d'absorption infrarouge, cette technique permet de reconstituer la nature chimique d'un produit par identification de certaines bandes d'adsorbant présente sur un spectre, chaque bande d'absorption correspond à un mode de vibration d'une liaison entre deux atomes [66].

Les spectres infrarouges de la poudre PANI sont obtenus au moyen d'un spectromètre à Plastic analyzer Shimadzu Europa (figure II.16).

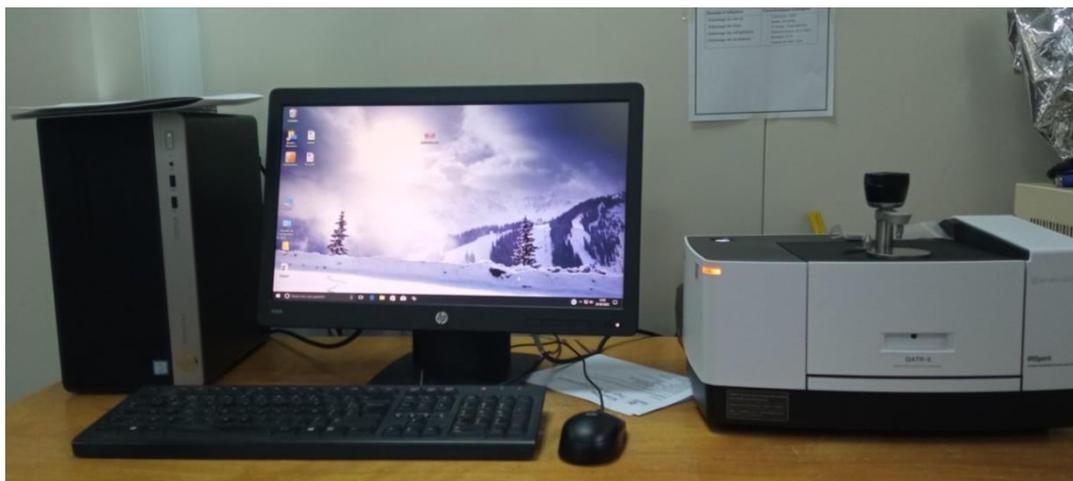


Figure II.16 : La spectroscopie d'absorption infrarouge (FTIR)

II.7.2. Spectroscopie d'absorption UV-visible

Les mesures d'absorbance en UV-visible ont été réalisées avec à Thermo Scientific Spectrophotomètres UV / Visible Evolution 201 / 220 sur les couches minces de polymères déposées sur des lames de verre. Une pince l'échantillonne PANI étant dissous dans 10 ml de (DMSO, DMF, L'éthanol) figure II.17.

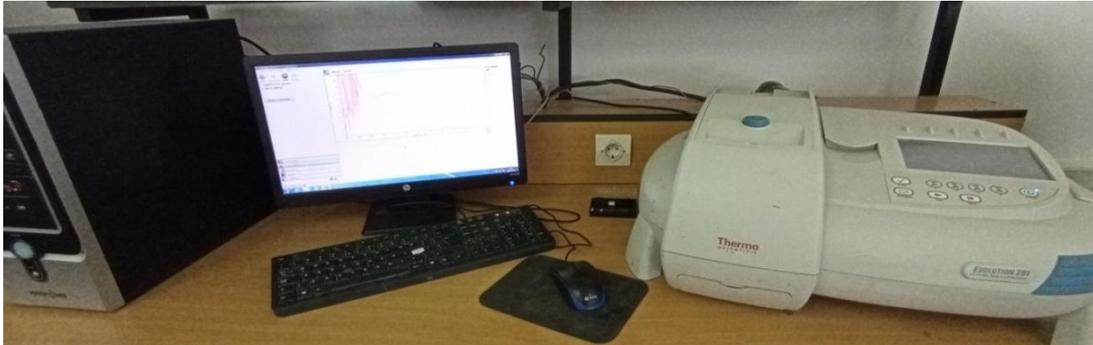


Figure II.17 : Spectroscopie d'absorption UV-visible

II.7.3. Diffraction de rayons X (DRX)

La diffraction de rayons X est une technique d'analyse structurale non destructive. Elle présente une grande sensibilité aux paramètres cristallins des échantillons. Sa longueur d'onde étant de l'ordre de grandeur des distances interatomiques (0.2-2 Å). Ainsi, son utilisation dans pour la caractérisation structurale des couches minces [67].

L'analyse par DRX a été réalisée avec diffractomètre à rayon X-D8 ADVANCE Twin-Buker AXS (figure II.17), sur laboratoire CDTA Algérie (Centre de développement des technologies avancées).

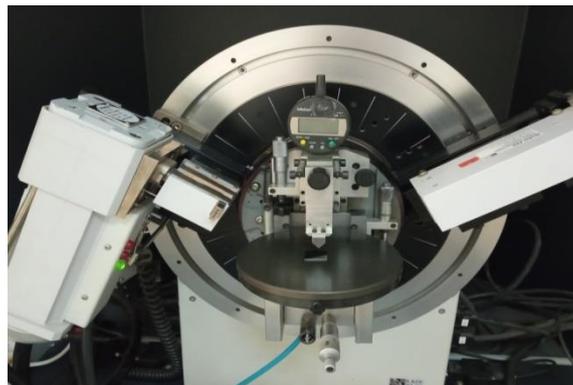


Figure II.18 : Diffraction de rayons X (DRX)

II.7.3. Microscope électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une technique puissante, qui permet l'observation de la topographie des surfaces. Elle est fondée sur la détection des rayonnements émergents d'un échantillon, sous l'impact d'un faisceau d'électrons balayant sa surface. Le principe de fonctionnement du microscope électronique à balayage MEB, est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon [68].

Les tests de MEB ont été faits au niveau du laboratoire Crd Sonatrach.

Chapitre III : Résultats et Discussion

Introduction

Ce chapitre, présente les résultats obtenus et leur discussion. Dans un premier lieu, une étude détaillée sur la structure et la propriété électrochimique de la polyaniline (PANI) synthétisé. En deuxième lieu une caractérisation physico-chimique des revêtements élaborées, étude des caractérisations électrochimiques des revêtements par différentes méthodes électrochimique (potentiel à circuit ouvert, test de Tafel, résistance de polarisation linéaire (RPL), spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)).

III.1. Caractérisation de PANI synthétisé chimiquement

III.1.1. Caractérisation physico-chimique de PANI

III.1.1.1. Caractérisation par spectroscopie infrarouge (FTIR)

Les spectres infrarouges ont été obtenus par spectromètre infrarouge à transformée de Fourier, de type FTIR-8400S (SHIMADZU). Une petite quantité de PANI est mélangé avec un pourcentage déterminé de KBr puis pressé de façon à obtenir de pastille de 13 mm de diamètre et d'environ 1mm d'épaisseur.

D'après la figure (III.1) les principales bandes d'absorption IR caractéristique de polyaniline sont :

La zone entre 1600 cm^{-1} et 2000 cm^{-1} , ou l'on se trouve des bandes de déformation hors du plan et dans le plan qui présente le moyen aromatique monosubstitué [69].

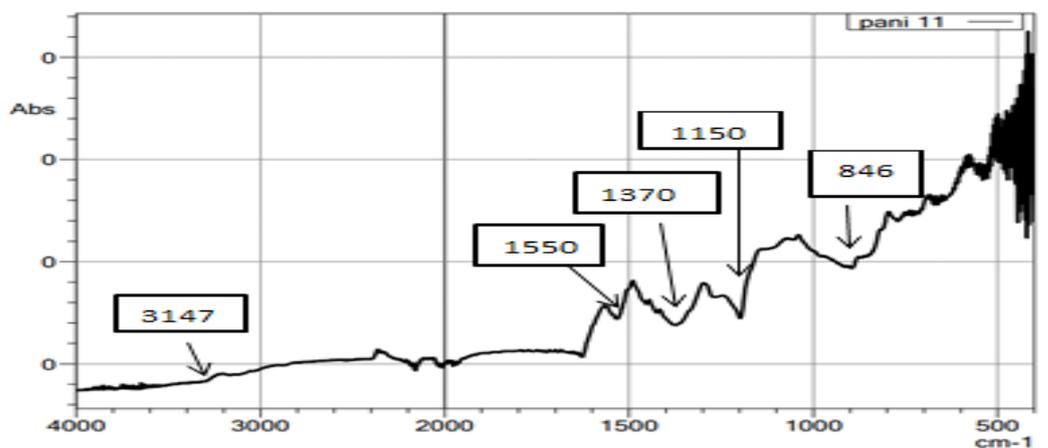
- La bande d'absorption à 3147 cm^{-1} est attribué aux vibrations d'élongation des liaisons N-H [70].

- La bande d'absorption à 1550 cm^{-1} , corresponde aux vibrations d'élongation des liaisons C=C aromatique [70].

- La bande d'absorption à 846 cm^{-1} est attribuée aux vibrations d'élongation de la liaison C-N aromatique [71], qui confirme la présence des groupements quinoïde et benzoïdes.

- Deux bandes d'absorption à 662 cm^{-1} et 720 cm^{-1} correspondant aux deux modes de déformation des liaisons C-H (caractéristique d'un cycle monosubstitué) [71].

Le tableau III.1 regroupe les différentes bandes de PANI obtenues par FTIR.



Figures III.1. Spectroscopie d'infrarouge de la polyaniline synthétisé chimiquement

Tableaux III.1. Bandes caractérisations de PANI obtenus par FTIR

Liaisons	Nombre d'onde (cm ⁻¹)
N-H	3147
C=C	1150
C-N	1370
C-N	846
C-H	1550

III.1.1.2. Caractérisation par spectroscopie UV-Visible

Le spectre d'absorption a été enregistré à l'aide d'un spectrophotomètre de type UNICAM UV 300 à double faisceau. Un détecteur reçoit alternativement les signaux de l'échantillon de référence (solvant) et de l'échantillon. La différence entre les deux signaux est enregistrée en fonction de la longueur d'onde de la lumière. On obtient ainsi le spectre d'absorption du polymère de PANI. L'analyse par spectroscopie UV-Visible a été réalisée on dissolvait une petite quantité de PANI dans les différents solvants : DMSO, DMF et dans H₂SO₄ à 0.5 M. Les solutions obtenues ont été diluées 40 fois afin de vérifier la loi de Beer-Lambert.

La figure III.2 représente les spectres enregistrés de PANI. Ces spectres montrent la présence des bandes d'absorption dans les différents solvants : DMSO; DMF ; H₂SO₄. Le polyaniline dans H₂SO₄ à 0.5M présente une seule intensité à 470 nm. Le même produit étudié dans DMF présente 2 épaulements respectivement à 480 nm et 572 nm. Dans le DMSO le PANI présente deux intensités à 460 nm et 600 nm.

L'étude des spectres de PANI dans les trois solvants H₂SO₄, DMF et DMSO montre que le PANI dans DMSO présente une meilleure absorbance.

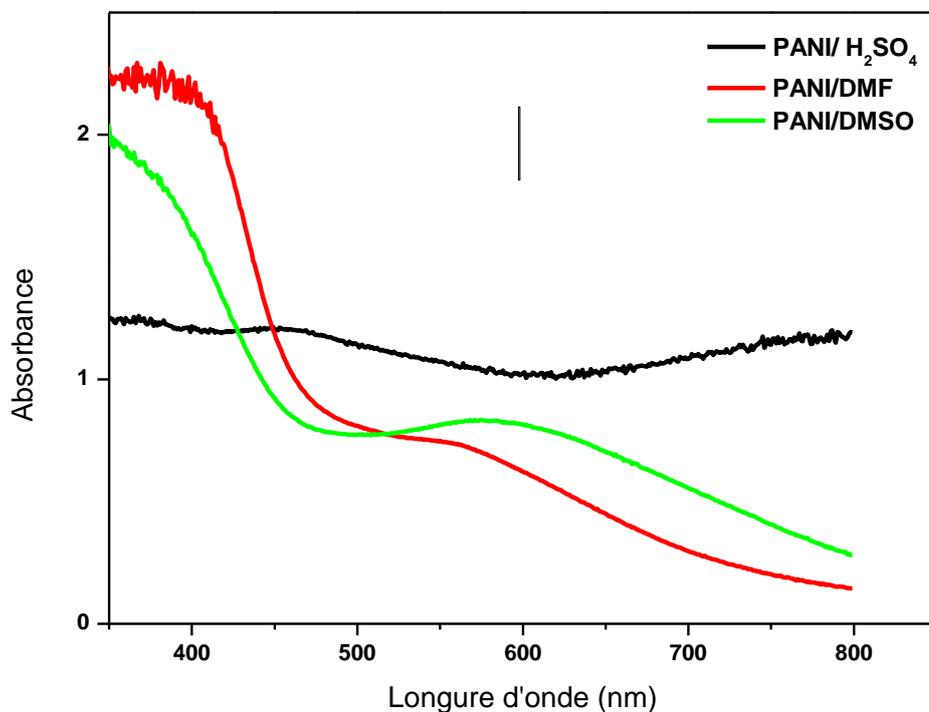


Figure III.2. Spectre UV-Visible de PANI dans H₂SO₄; DMF et dans DMSO

La présence des bandes (460, 470 nm) est caractéristique au transition électronique $\pi \rightarrow \pi^*$ liée aux électrons du système benzoïde délocalisés sur les atomes d'azote des sites aminés de la PANI [70].

Dans les mêmes conditions opératoire, le composite PANI/PEDOT:PSS; a été caractérisé par spectroscopie UV-Visible (figure III.3), les échantillons est dissous dans 10 ml de DMSO et dilué 40fois. Les spectres d'absorption des échantillons sont présentés sur les figures III.3 et III.4.

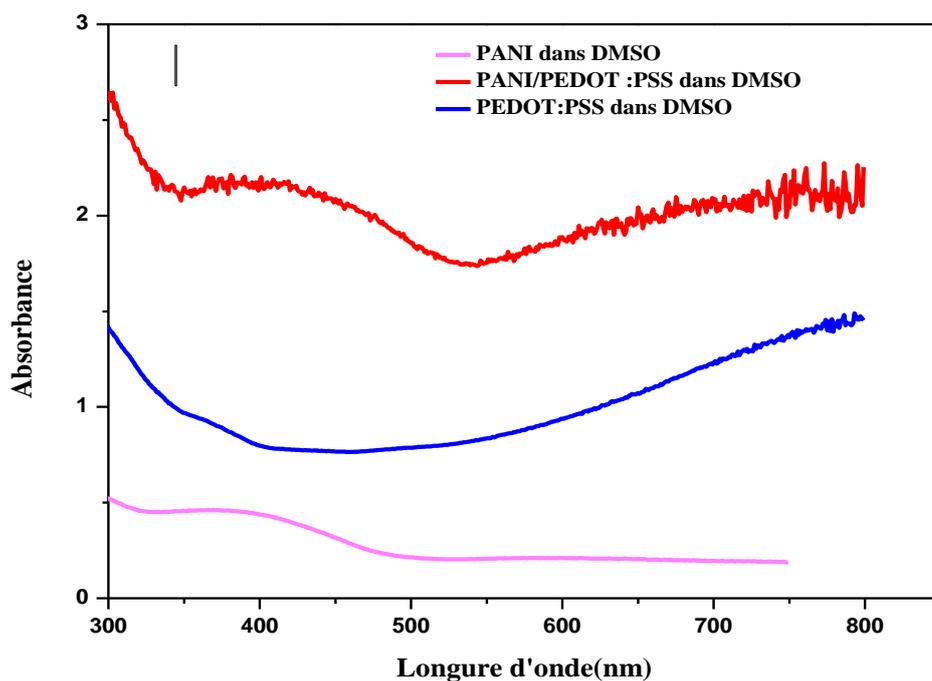


Figure III.3 : Spectroscopie UV visible de PANI /PEDOT : PSS et PANI et PEDOT : PSS dans DMSO

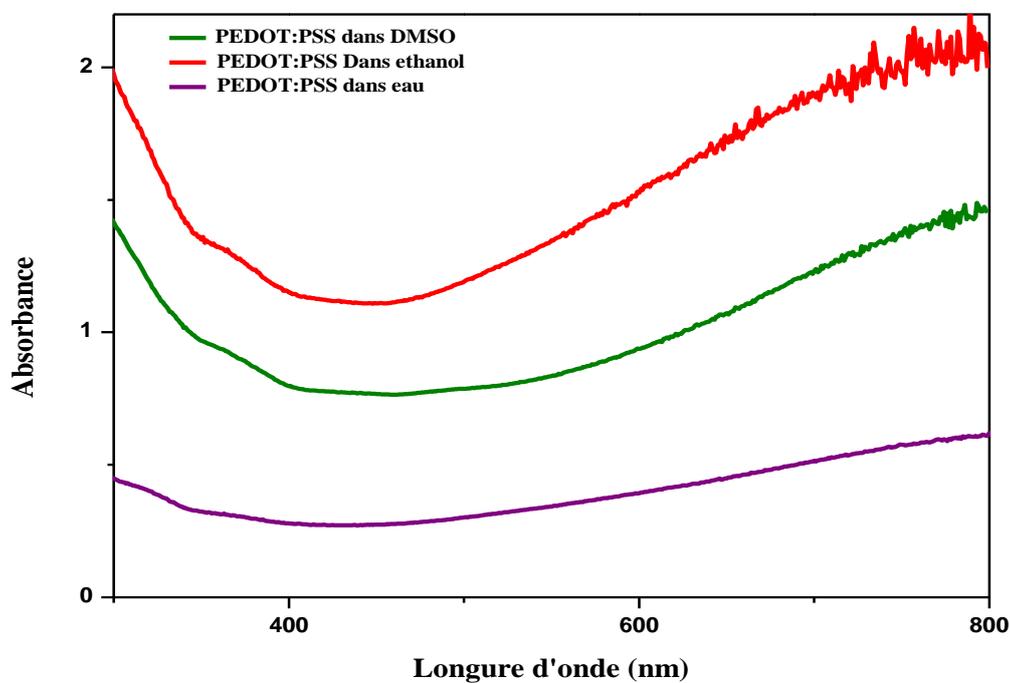


Figure III.4: Spectroscopie UV visible de PANI /PEDOT : PSS et PANI et PEDOT : PSS dans DMSO

Dans le cas de PEDOT : PSS une large bande a été observé à 480nm. Pour la PANI, deux pics a 345 et 480 sont attribuées respectivement à la transition π - π^* . Pour le composite PANI/PEDOT : PSS le pic à 349 nm de la PANI pure est décalé vers le 363 nm et le pic à 480 nm est décalé vers le bleu à 427 nm.

III.1.1.3. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)

Le diagramme de DRX de PANI (figure III.5) présente deux pics caractéristiques de la polyaniline, $2\theta = 15.3^\circ$ et $2\theta = 19.8^\circ$ indiquent la structure semi-cristalline de PANI, ce type de spectre est caractéristique de la forme émeraude sel.

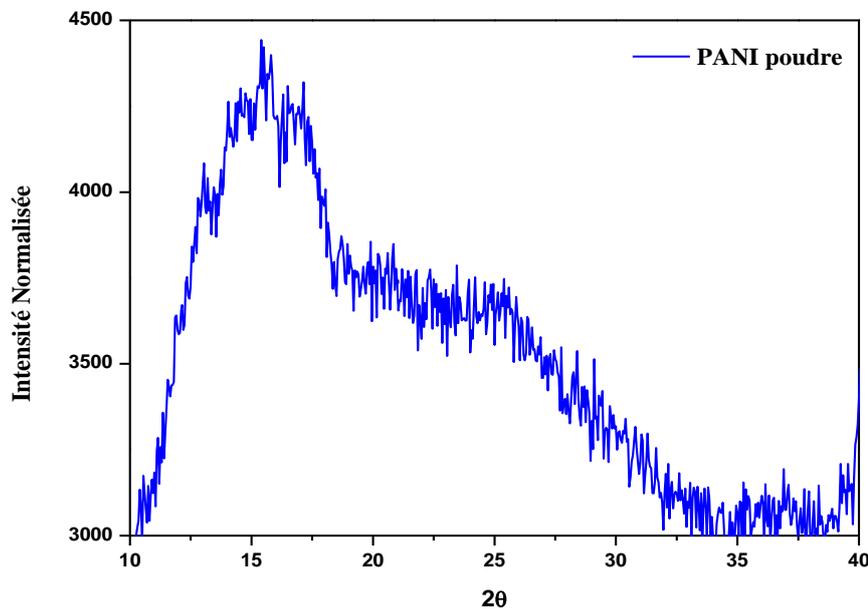


Figure III.5. Diagramme de diffraction des rayons X (DRX) de PANI synthétisé chimiquement.

III.1.1.4. Caractérisation morphologique par microscopie électronique à balayage

La morphologie de PANI synthétisé chimiquement a été étudiée à l'aide de MEB (Figure III.6). Les échantillons ont été observés avec des agrandissements (20000, 5000, 6000, 32300). La surface du film de polymère synthétisé est rugueuse et aussi montre la présence d'un nombre limité des pores. La surface du film du PANI (Figures III.6 a-d) a été recouverte par des particules de tailles différentes avec des agglomérats de masse importante. Une touffe ressemblant à une masse de structure rugueuse fibreuse distribuée au hasard sur la surface. La structure globulaire est liée à la présence des amas fibreux [69,71] sont liés à la formation de PANI (Figure III. 6). La structure de PANI a une morphologie utilisable dans le domaine de la corrosion.

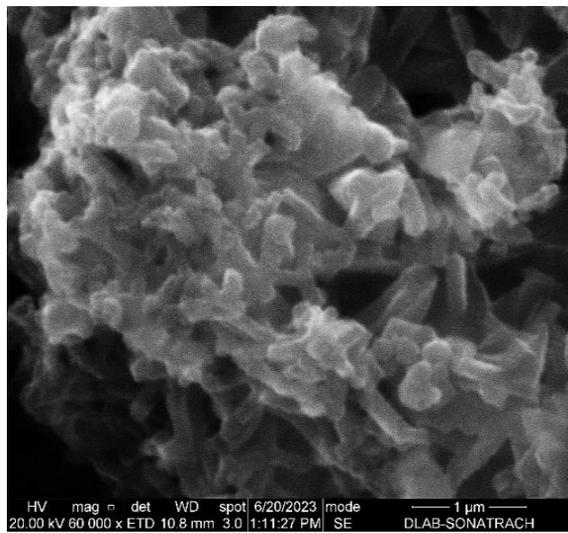
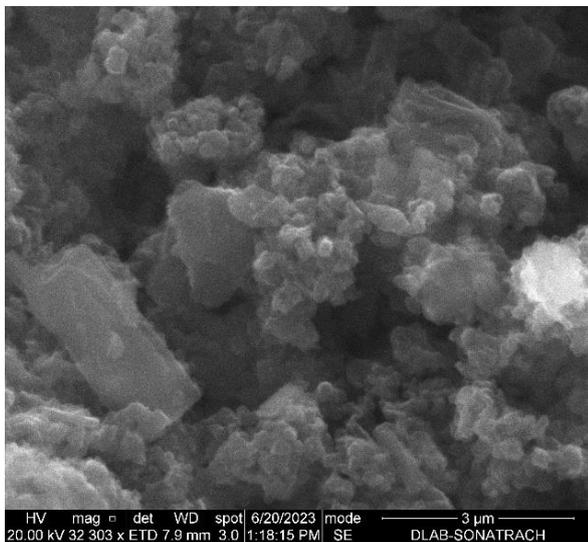
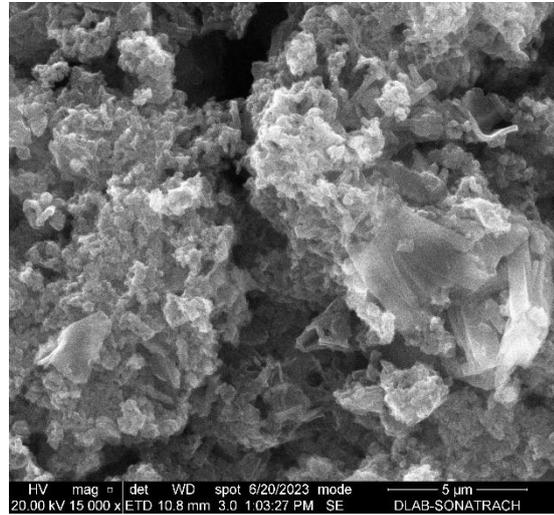
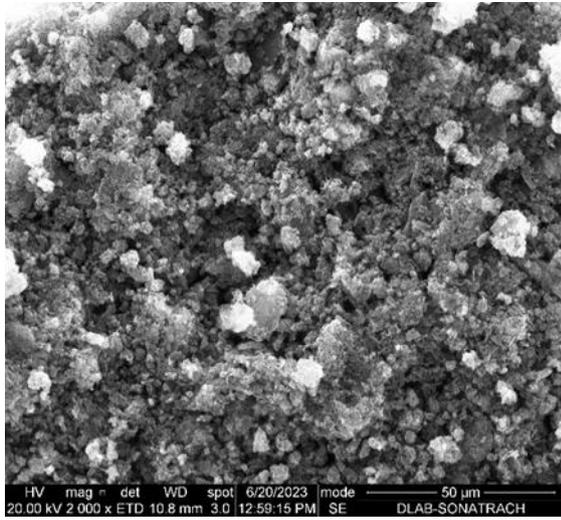


Figure III.6 : Images de la poudre de PANI obtenus par MEB a) à 50µm ; b) 5µm ; c) 3µm ; d) 1µm.

III.1.2. Caractérisation par voltammétrie cyclique

III.1.2.1. Cycle charge/décharge de PANI

Les cycles charge/décharge de de la polyaniline à la surface de l'électrode de carbone a été réalisée dans une cellule à trois électrodes dont une électrode de référence de AgAg/Cl, une électrode de travail de carbone et une contre électrode de platine. La solution d'étude est NaCl à 3,5 %. Le cyclage de PANI a été effectuée par voltampérométrie cyclique à partir du potentiel -0.2 jusqu'à un potentiel anodique de 0.8 V/ AgAg/Cl, Les cycles ont été réalisés dans le domaine de l'électro-activité de la polyaniline, c'est-à-dire entre -0,2 et 0.8V/Ag/AgCl avec une vitesse de balayage de 50 mV/s.

Le voltamogramme cyclique de la figure III.7 montre une augmentation du courant vers 0.8V/Ag/AgCl lors du premier cycle qui correspond à l'oxydation d'une espèce à la surface de l'électrode de carbone. Lors des cycles subséquents, le courant de cycle augmente suite à l'augmentation de nombre de cycles. L'augmentation du courant caractéristique du polymère à la surface de l'électrode de carbone. Ainsi au fur et à mesure de cycle charge/décharge, l'intensité augmente avec l'augmentation de l'aire de votammogramme.

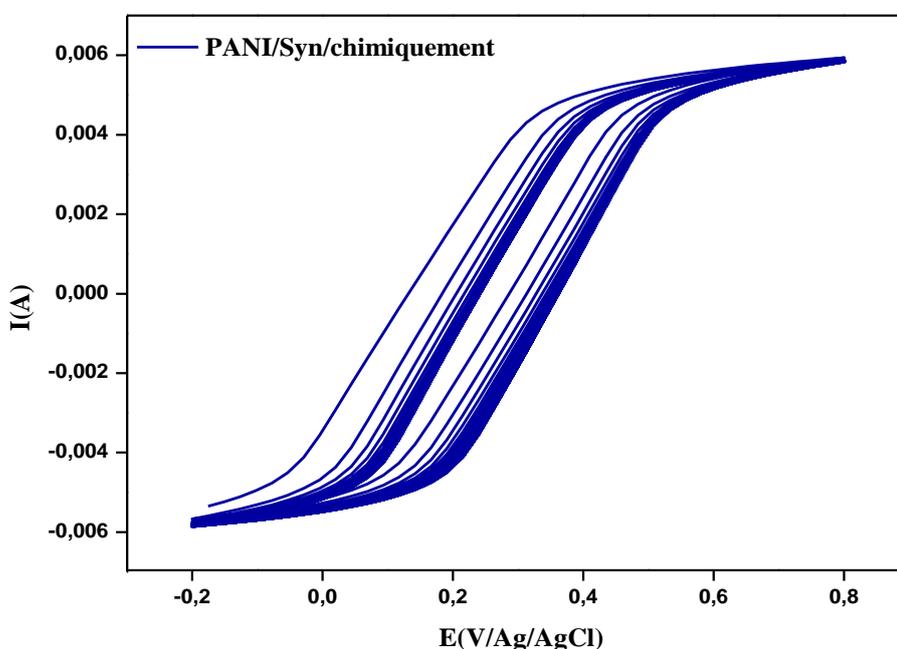


Figure III.7 : Voltamogramme cyclique de PANI synthétisé par OX ménagée en milieu NaCl à 35 % M, la vitesse de balayage est de 50 mV /s

III.1.2.2. Influence de la vitesse de balayage du potentiel

La cinétique d'oxydation et de réduction, de PANI a été étudiée en utilisant la voltammétrie cyclique. La figure III.8 représente les voltammogrammes cycliques enregistrées dans un domaine de balayage de potentiel de -0.2 à 0.8V/Ag/AgCl à différentes vitesses de balayage

Les voltammogrammes obtenus montrent une augmentation de l'intensité des zones anodique et cathodique, avec la diminution de la vitesse de balayage, cela indique que la réaction de charge/décharge sont des phénomènes lents.

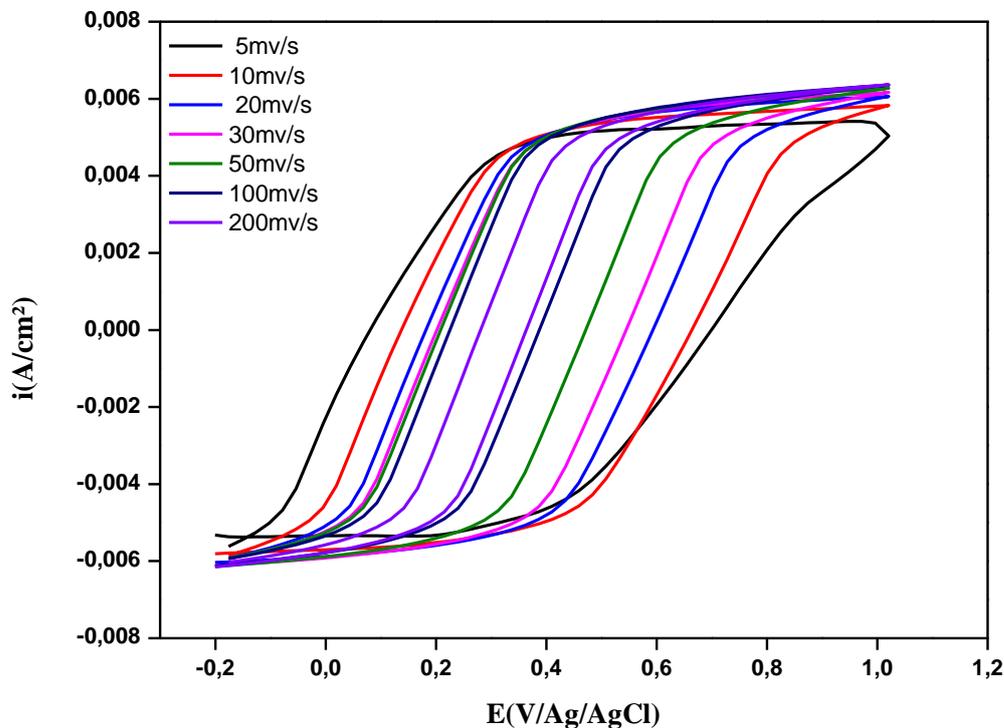


Figure III.8: Voltampérommes cycliques de PANI synthétisé par OX/ménagée, avec différentes vitesses de balayage (10, 20, 50, 100 et 300 mV/s).

III.1.2.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La spectroscopie d'impédance électrochimique permet d'obtenir des informations sur les propriétés des phénomènes de conduction et de diffusion dans les polymères [72]. L'étude a été effectuée dans une solution NaCl à 3,5 %, sur une gamme de fréquence comprise entre 100 KHz et 1mHz avec une amplitude de 10 mV. Ces diagrammes d'impédance au potentiel d'abandon caractérisent et complètent la compréhension des mécanismes de PANI en milieu

NaCl. La figure III.9 présente les diagrammes de Nyquist de l'interface PANI/H₂SO₄ avant et après cyclage (après 100 cycles).

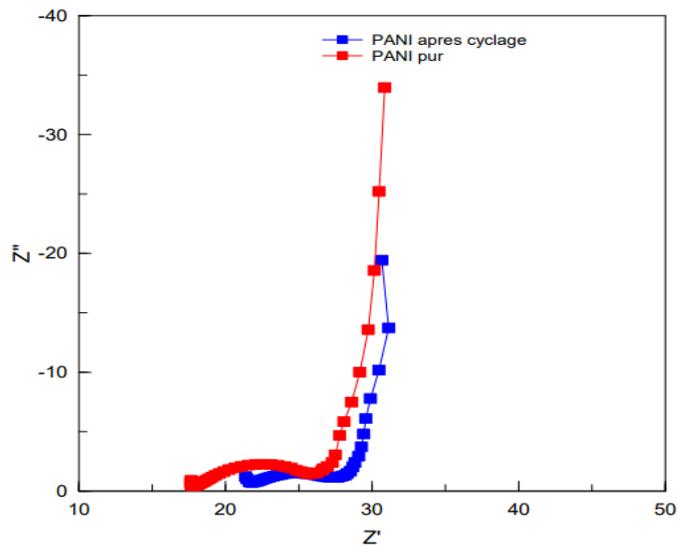


Figure III.9 : Diagrammes de Nyquist de PANI synthétisé par la méthode d'OX ménagée avant et après cyclage.

Les diagrammes d'impédance (Figure III.9) présentent un demi-cercle aux hautes fréquences, attribué aux phénomènes de transfert de charge. Vers les basses fréquences, une droite verticale est attribuée à un comportement capacitif correspondant à la charge accumulée à la surface du PANI et au processus de diffusion dans le polymère de PANI. Les diagrammes d'impédance obtenus sont caractéristiques aux polymères conducteurs d'après les recherches bibliographiques [73s].

III.2. Caractérisation des primaires étudiés

III.2.1. Contrôles physico-chimiques

Les résultats de contrôle physico-chimique industriel des primaires Epoxamine sont regroupés dans le Tableau III.3.

Tableau III.3 : résultats de contrôle physico-chimique des caractéristiques des primaires formulés

	Nomes	Phosphate de zinc	0.2% PANI	0.5% PANI	0.7% PANI
Finesse	6 ± 0.5	5.5	5.5	6	6.5
Densité	1.477 ± 0.05	1,430	1,419	1.509	1.523
Teinte	Blanc	Blanc	Gris	Gris	Gris
Extrait sec (%)	74 ± 1	75	73.9	74,49	75,5
	Noms	0.5% PEDOT : PSS	0.5% PANI 0.25%PEDOT : PSS	0.5%PANI 0.4%PEDOT : PSS	
Finesse	6 ± 0.5	6.5	6.5	6	
Densité	1.477 ±0.05	1.525	1.512	1.520	
Teinte	Blanc	Blanc	Gris	Gris	
Extrait sec (%)	74 ± 1	74.5	74 ,45	74,48	

Les résultats de contrôle physico-chimique des différents primaires testés, indiquent que les revêtements formulés sont en accord avec les normes de primaires et les normes de l'entreprise utilisés. Ces tests nous encouragent de compléter les contrôles mécaniques et électrochimiques des différentes primaires formulés.

III.2.2. Contrôle mécanique

Les résultats de contrôle mécanique des primaires Epoxamine sont regroupés dans le Tableau III.4

Tableau III.4 : Résultats de contrôle mécanique des différentes primaires formulés.

	Nomes	Phosphate de zinc	0.2%PANI	0.5%PANI	0.7%PANI
Adhérence	1	1	1	1	1
Emboutissage	-	Bonne	Bonne	Bonne	Bonne
Pliage	-	Bonne	Bonne	Bonne	Bonne
Choc R/V	-	Bonne	Bonne	Bonne	Bonne
Epaisseur film sec(μm)	45 \pm 1	45,9 \pm 0.8	45 ,7 \pm 1.1	45,9 \pm 1.2	46 \pm 0.9
	Nomes	0.5% PEDOT: PSS	0.5% PANI + 0.25% PEDOT:PSS	0.5% PANI + 0.4% PEDOT:PSS	
Adhérence	1	1	1	1	
Emboutissage	-	Bonne	Bonne	Bonne	
Pliage	-	Bonne	Bonne	Bonne	
Choc R/V	-	Bonne	Bonne	Bonne	
Epaisseur film sec(μm)	45 \pm 1	45,1 \pm 0.9	45,6 \pm 1.1	46 ,02 \pm 1.1	

Les résultats des tableaux III.4 et III.5 sont accords avec les normes utilisé dans l'entreprise ENAP - LAKHADARIA.

III.3. Evaluation électrochimiques du métal nu

III.3.1. Potentiel à circuit ouvert

L'électrode est immergée dans la cellule électrochimique contient de NaCl à 3,5%. Le potentiel libre de l'électrode de travail est mesuré en fonction du temps d'immersion. Son évolution donne des informations préliminaires sur les phénomènes qui se déroulent à l'interface métal/solution, ce qui permet d'évaluer la stationnarité du système. La figure III.10 représente le potentiel libre de l'électrode non revêt en fonction du temps d'immersion.

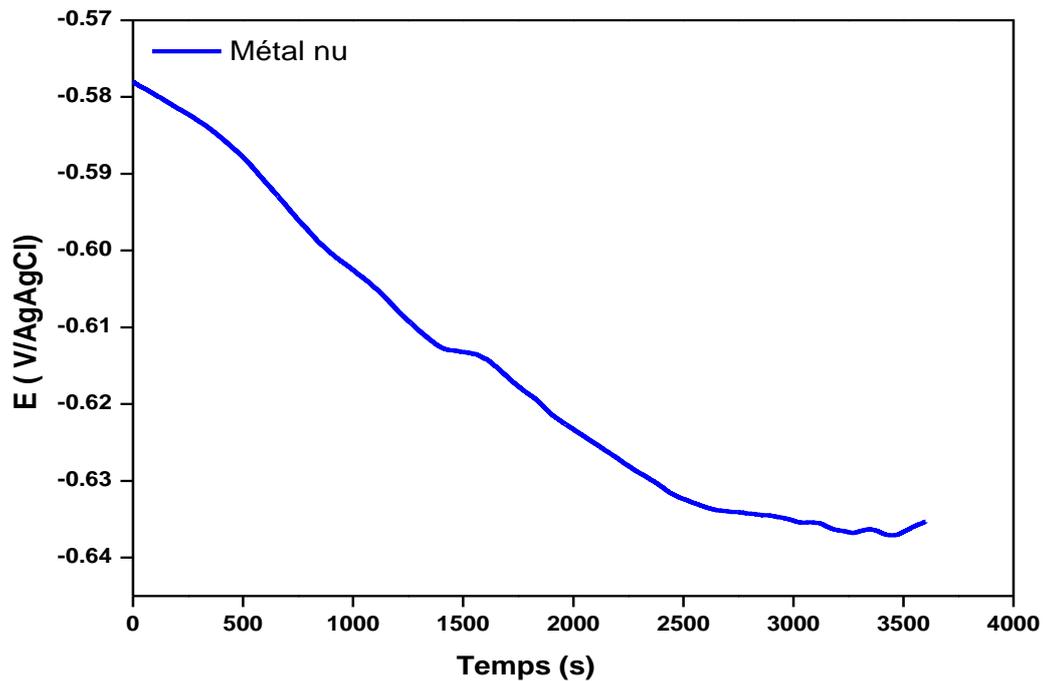


Figure III.10 : Suivi de potentiel de corrosion du métal nu en milieu Na Cl 3,5%

Le potentiel de l'interface métal/solution se déplace vers des valeurs cathodiques par rapport au potentiel du métal au début de l'immersion en fonction de temps d'immersion, ce déplacement est dû peut être au réduction de l'hydrogène sur la surface du métal.

III.3.2. Test de la résistance de polarisation linéaire (Rp)

La figure III.11, présente la courbe obtenue par la méthode de polarisation linéaire (LPR) du métal nu en milieu NaCl 3,5%. Après le temps de stabilisation en circuit ouvert, un balayage de potentiel linéaire a été effectué sur l'électrode du travail, avec une vitesse de balayage 0,16 mV/s et un balayage de potentiel de ± 20 mv/OCP. Après extrapolation des droites anodiques et cathodiques de courbe de polarisation, nous avons enregistré les paramètres

électrochimiques de corrosion. Le tableau III.5 regroupe les différents paramètres électrochimiques obtenues.

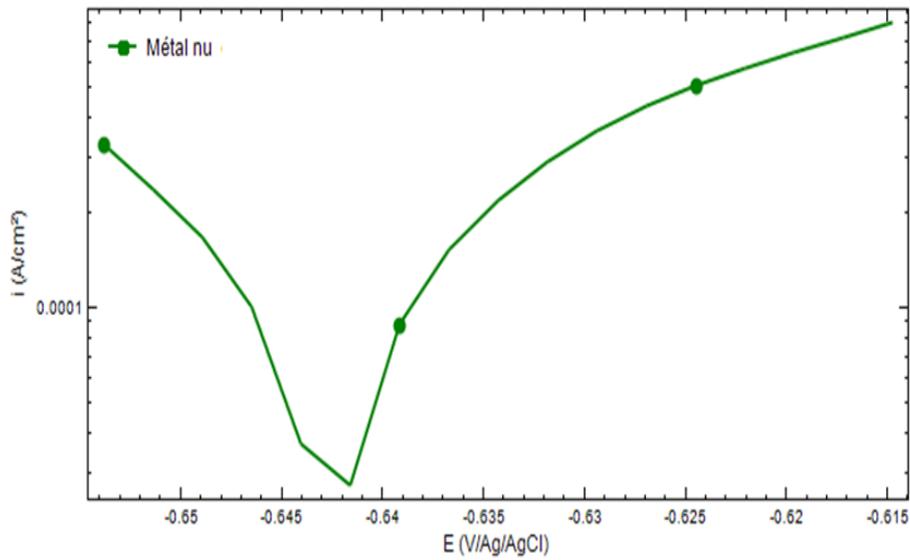


Figure III.11 : Courbe de polarisation linéaire du métal nu en milieu NaCl 3,5%

Tableau III.5 : paramètres électrochimiques obtenue par le test de la résistance de polarisation

Paramètres électrochimiques	E_{Corr} (V/Ag/AgCl)	i_{Corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	V_{Corr} (mm/An)	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
Valeurs	-642.670	582.39	6.76	37.27

Les résultats de tableau III.5 montre que le métal nu présente une faible résistance. Ce métal nécessite une protection par un système de peinture qui composé par une couche du primaire, une ou deux couches intermédiaires et une couche de finition.

III.3.3. Mesure par la méthode de Tafel

La figure III.12 présente la courbe de polarisation potentiodynamique de Tafel du l'acier au carbone du métal nu.

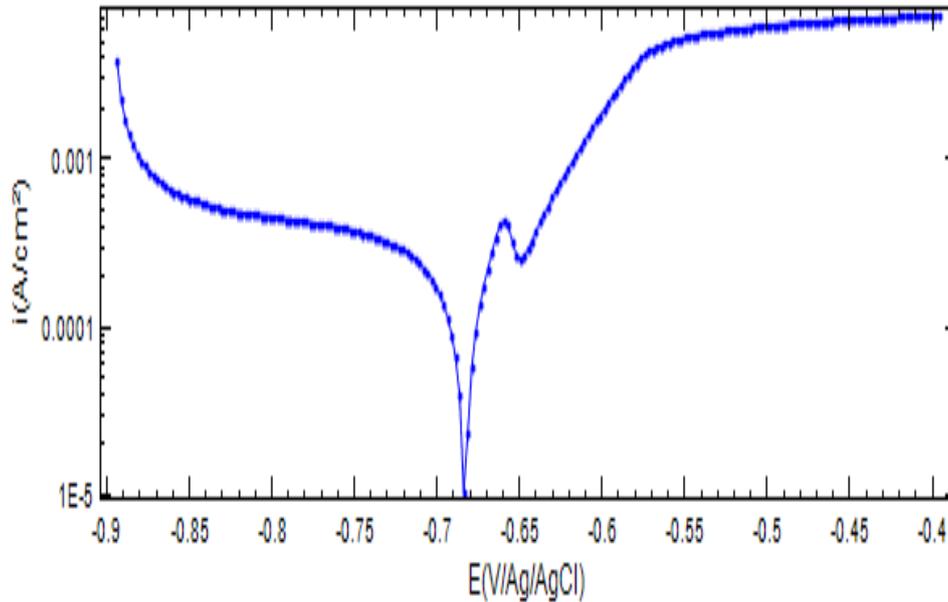


Figure III.12. Courbe de polarisation de tafel du métal nu.

Les valeurs électrochimiques déduites par extrapolation des droites anodiques et cathodiques de Tafel sont regroupées dans le tableau III.6

Tableau III.6 : Paramètres électrochimiques extraits à partir de courbes de Tafel du métal nu.

Paramètres électrochimiques	E_{Corr} (mV/Ag/AgCl)	i_{Corr} ($\mu A/cm^2$)	V_{corr} (mm/ans)	R_p ($\Omega. cm^2$)
Valeur	-683,59	384.86	4.47	75.33

Les tests potentiodynamiques du métal nu présentent une résistance de protection très faible (tableaux III.5, III.6), une vitesse de corrosion élevée et un potentiel de corrosion situé dans le domaine de corrosion de l'acier au carbone. La différence entre la résistance obtenue par la méthode de LPR et Tafel est due au large domaine de polarisation de Tafel par rapport à la méthode de LPR, qui provoque l'oxydation du métal qui conduit à l'augmentation de résistance et la diminution de la vitesse de balayage.

III.3.4. Mesure par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La figure III.13 représente le diagramme d'impédance de Nyquist du substrat après 1 heure d'immersion.

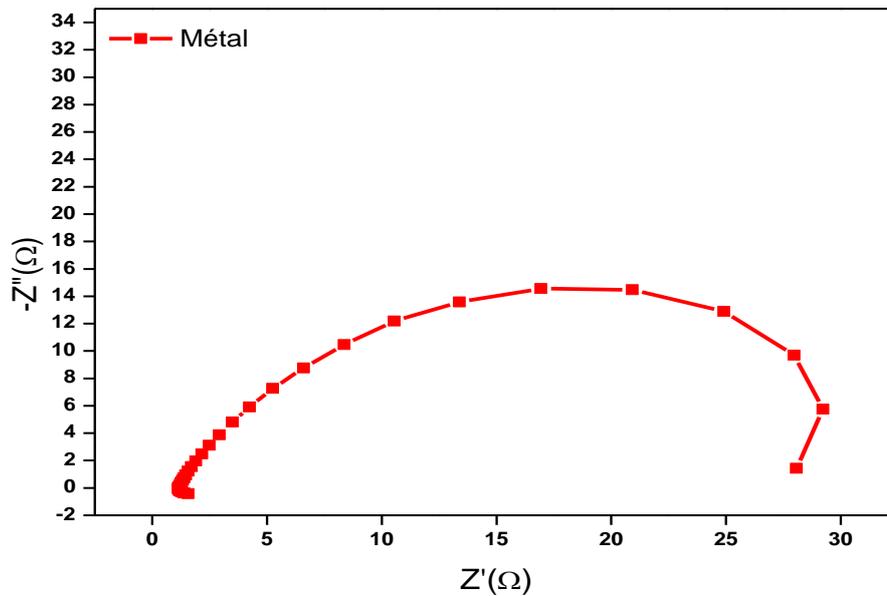


Figure III.13 : Diagramme de Nyquist du métal nu dans NaCl 3,5% après 1 heure d'immersion

Tableau III.7 : Valeurs électrochimiques obtenue par la méthode de SIE

Paramètres électrochimiques	Re (Ω.cm ²)	R _p (Ω.cm ²)	C (mF/cm ²)	N
Valeurs	1.96	27.88	89.10	0.98

Le diagramme de Nyquist du métal nu, présente un demi-cercle aplati caractéristique des phénomènes de corrosion et d'adsorptions à l'interface métal/solution. L'aplatissement de la courbe montre que la surface du métal est hétérogène à cause de la présence des oxydes de fer sur la surface du métal. Le métal utilisé présente une faible résistance, elle est de l'ordre de 27.88 Ω. Ce métal nécessite une protection, utilisation des peintures polymériques, le cas de notre étude.

III.4. Evaluation électrochimique des performances anticorrosion des revêtements formulés

III.4.1. Evaluation du primaire à base de phosphate de zinc

III.4.1.1. Potentiel à circuit ouvert

La figure III.14 représente la courbe de suivi de potentiel du primaire à base de phosphate de zinc .

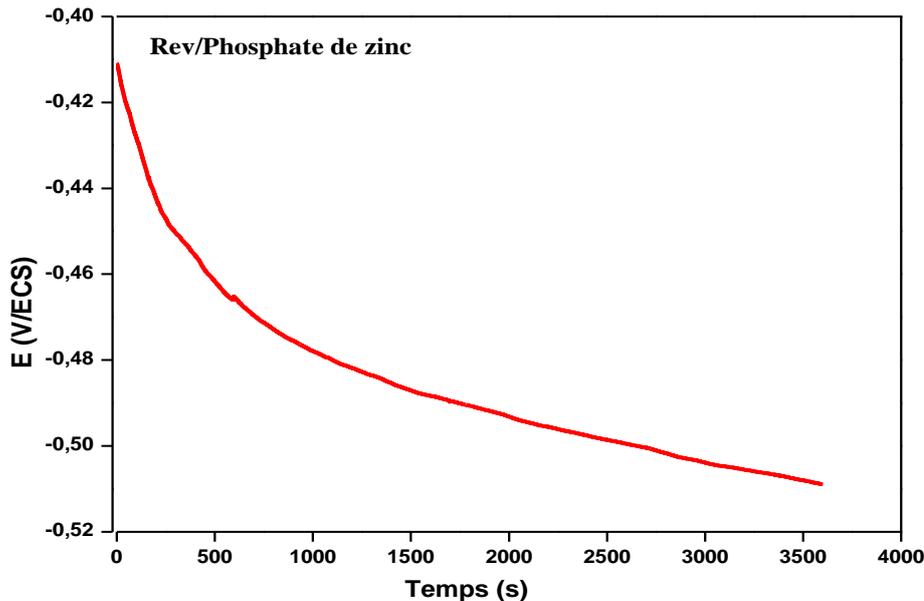


Figure III.14 : Suivi de potentiel de corrosion de primaire à base de 1% phosphate de zinc en milieu NaCl à 35%.

Le potentiel devient de moins en moins noble (figure III.14) au début de l’immersion. Il y a attaqué continu du métal, puis la stabilité du potentiel libre montre que les systèmes OX/Red qui participent aux réactions de corrosion sont de même cinétique tout au long de l’immersion de l’échantillon dans le milieu NaCl 3,5%.

Le primaire étudié à base des charges anticorrosion déplace le potentiel du métal vers des valeurs positif par rapport au potentiel libre du métal nu.

III.4.1.2. Test de la résistance de polarisation linéaire (LPR)

La figure III.15 présente la courbe de polarisation obtenue pour l’électrode d’acier revêtu par le primaire à base de phosphate de zinc. Les mesures sont réalisées après la stabilisation du potentiel en circuit ouvert. Le tableau III.8 regroupe les paramètres électrochimiques de primaire formulé à partir du traitement des courbes de polarisation (méthode d’extrapolation

des droites de Tafel anodique et cathodique). Le tableau III.10 regroupe les différents paramètres électrochimiques obtenus à partir des courbes de LPR.

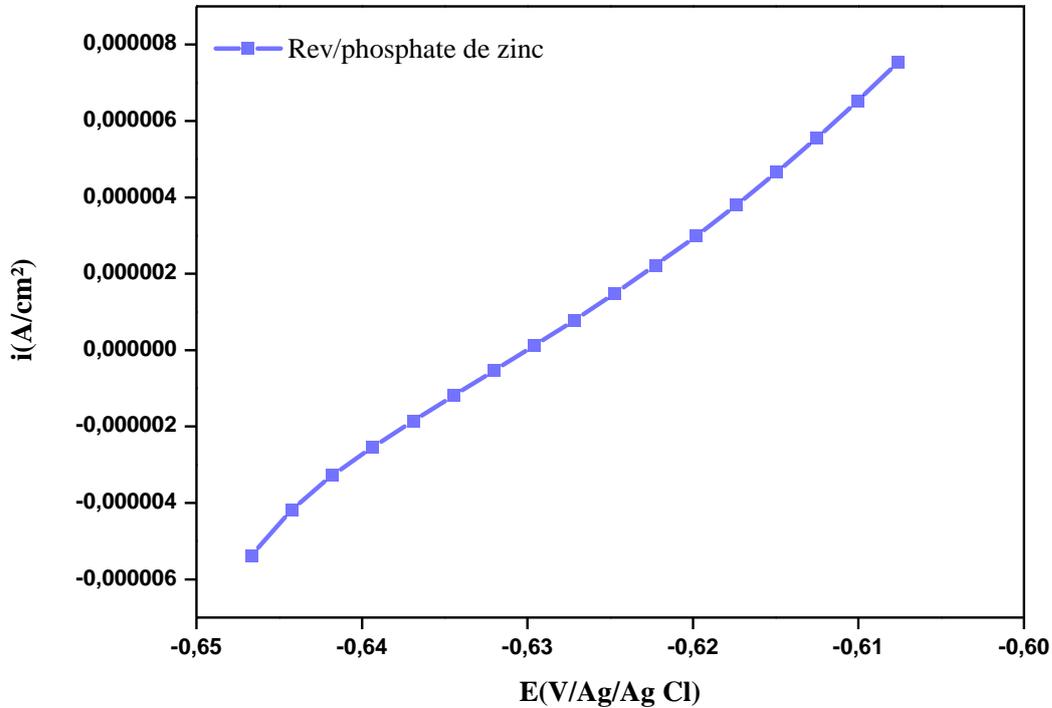


Figure III.15 : Courbe de polarisation linéaire du métal revêtu par 1% de phosphate de zinc

Tableau III.8 : Valeurs électrochimiques obtenue par le test de la résistance de polarisation de métal revêtu par 1% de phosphate de zinc

Revêtement	E_{Corr} (V/Ag/AgCl)	i_{Corr} (nA/cm ²)	V_{corr} (mm/an)	R_p (K Ω . cm ²)
Rev/phosphate de zinc	-87.13	85,75	$0.99 \cdot 10^{-3}$	53.61

III.4.1.3. Mesure par la méthode de Tafel

La figure III.16 représente la courbe de Tafel de primaire à base de résine époxy. Le tableau III.9 regroupe les différents paramètres électrochimiques obtenus par extrapolation des droites de Tafel anodiques et cathodiques.

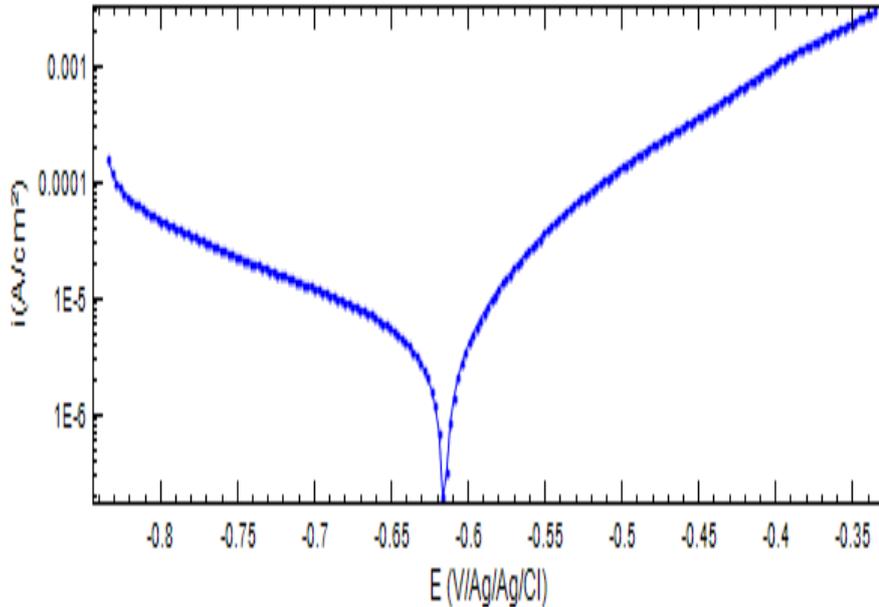


Figure III.16: Diagramme de Tafel du métal revêtu par 1% de phosphate de zinc

Tableau III.9 : Les paramètres électrochimiques extraits à partir des courbes de Tafel du métal revêtu par 1% de phosphate de zinc dans une solution de NaCl à 35 %.

Revêtement	E_{Corr} (V/Ag/AgCl)	i_{Corr} ($\mu A/cm^2$)	V_{corr} (mm/an)	R_p ($K\Omega \cdot cm^2$)
1% de phosphate de zinc	-0.616	5.13	0.061	5.29

Le tracé des courbes de polarisation pour l'électrode recouverte par le système époxyde à base de phosphate de zinc, montre qu'il y'a une modification dans le potentiel de corrosion de l'acier au carbone. Le système époxy à base de phosphate de zinc déplace le potentiel de corrosion « potentiel mixte» vers des valeurs plus nobles « déplacement anodique » et protège le métal par effet de passivation. Cet anoblissement est lié à la formation des complexes

inhibiteurs entre la surface du métal et le liant polymère du primaire par le phosphate de zinc (voir Annex I).

Le phosphate de zinc à une résistance de protection à la corrosion et la vitesse de corrosion modérée. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par la méthode de la résistance de polarisation linéaire (LPR).

II.4.1.4. Mesure par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Nous avons procédé au test par spectroscopie d'impédance électrochimique afin de mettre en évidence les meilleurs systèmes, autrement dit, les systèmes présentant la résistance la plus élevée. Par la suite ces systèmes feront l'objet d'une étude en vue d'une évaluation de leurs performances anticorrosion en fonction du temps d'immersion dans le milieu corrosif (NaCl 3,5%).

Lors de ces tests, nous avons procédé à l'enregistrement des diagrammes d'impédances (tracé dans le plan complexe de Nyquist) pour tous les systèmes étudiés. Les diagrammes d'impédance obtenus permettant de sélectionner les systèmes en fonction des valeurs de leurs résistances.

La figure III.17 représente le diagramme d'impédance du primaire à base 1% de phosphate de zinc après 1heure d'immersion.

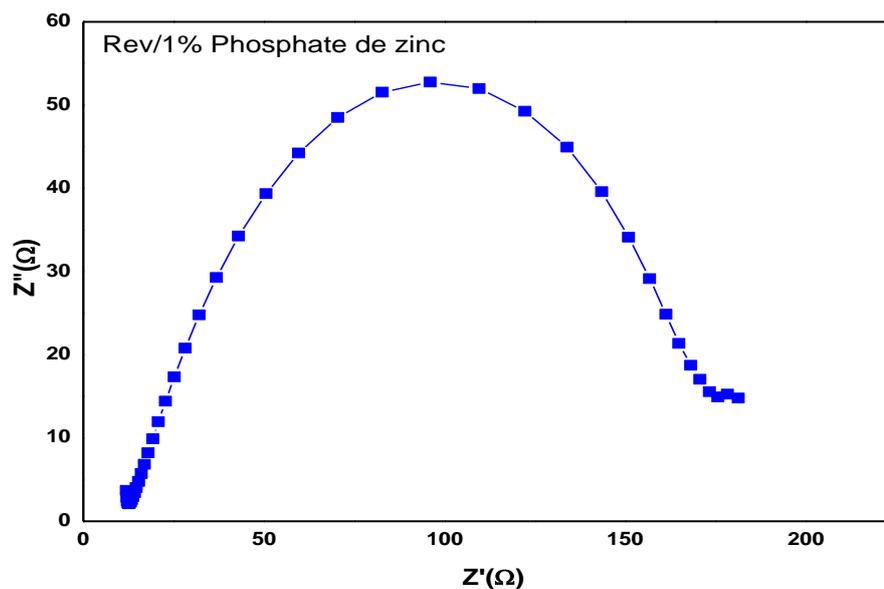


Figure III.17 : Diagramme de Nyquist du métal revêtu par le primaire 1% de phosphate de zinc

Le diagramme d'impédance Figure III.17 présente une boucle capacitive à hautes fréquences caractéristique aux phénomènes électrochimiques liés au film polymère de phosphate de zinc. Les résistances et la capacité de films de polymère enregistrés à partir des diagrammes de Nyquist sont regroupées dans le tableau III.10.

Tableau III.10 : Valeurs électrochimiques obtenues par le test de la spectroscopie d'impédance électrochimique

Paramètres électrochimiques	Re ($\Omega.cm^2$)	R _p ($\Omega.cm^2$)	C ($\mu F/cm^2$)	N
Rev/1% phosphate de zinc	15.65	161.85	0.99	0.99

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

- La résistance de protection du métal reste faible, L'effet inhibiteur de phosphate de zinc sur l'acier au carbone est non suffisant nécessite d'autres couches de protections (couches intermédiaires et couche de finition).
- Le pourcentage de phosphate de zinc 1 % utilisé dans le primaire est non suffisant pour une bonne protection de l'acier au carbone car la résistance est très faible et le phosphate de zinc est une charge minérale qui s'épuisé avec le temps.

III.4.2. Primaires à base de polyaniline synthétisée chimiquement

III.4.2.1. Evolution du potentiel à circuit ouvert

La figure III.17 présente l'évolution du potentiel libre au cours d'un test d'immersion des trois primaires à base de polyaniline synthétisé chimiquement : 0.2% PANI, 0.5% PANI, 0.7% PANI.

L'électrode de travail est immergée dans l'électrolyte et son potentiel est mesuré en fonction du temps d'immersion. Son évolution donne des informations préliminaires sur le comportement et les phénomènes qui se déroulent à l'interface métal/solution, ce qui permet d'évaluer la stationnarité du système. Quel que soit le revêtement de la surface considérée, le potentiel décroît dès le début de l'immersion, depuis une valeur noble, pour se stabiliser à un palier situé entre -0,605 et -0,499 mV/ECS. Le tableau III.11 présente les valeurs relevées à partir des courbes de l'OCP en fonction de temps d'immersion.

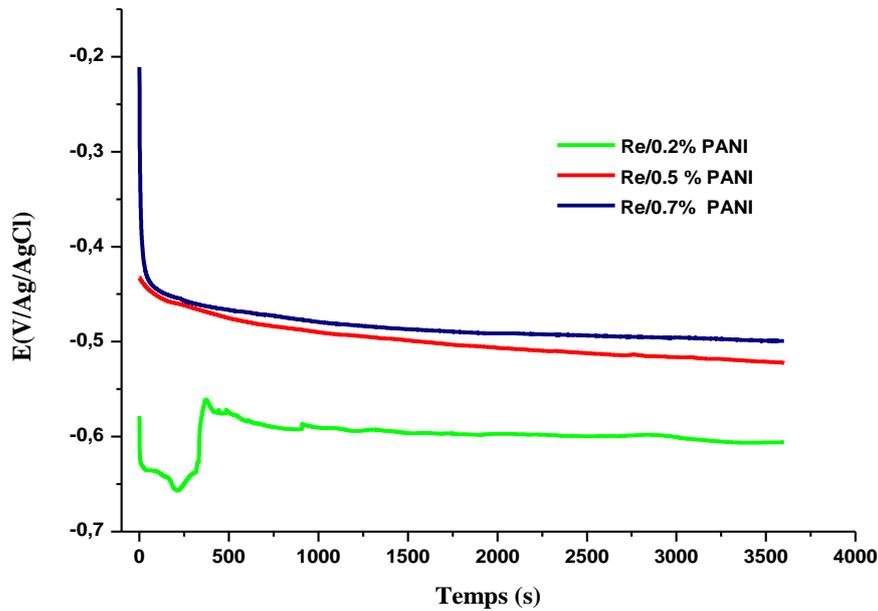


Figure III.18 : Suivi de potentiel de corrosion des trois primaires : 0.2% PANI ,0.5% PANI ,0.7% PANI en milieu NaCl 3,5 %.

Tableau III.11 : Potentiel à circuit ouvert des primaires à base de polyaniline

Charge anticorrosion (pourcentage de PANI)	Potentiel (V/Ag/AgCl)
0.2 %PANI	-0.605
0.5%PANI	-0.522
0.7%PANI	-0.499

Le potentiel devient de moins en moins noble (figure III.18) au début de l'immersion. Il y a un attaque continue du métal, puis la stabilité du potentiel libre montre que les systèmes oxydant/réducteur qui participent aux réactions de corrosion sont de même cinétique tout au long de l'immersion des échantillons dans le milieu étudié. A 0.7% PANI le primaire testé présente le potentiel le plus anodique par rapport aux deux autres primaires testés. Après la dégradation de film de peinture l'eau et l'oxygène attaquent le métal à travers les pores du polymère qui provoquent l'oxydation du métal par contre, en présence de polyaniline les réactions de l'eau et l'oxygène déroulent avec les fonctions actives de PANI au lieu avec la surface du métal directement donc la vitesse de corrosion du métal sera limitée.

III.4.2.2. Test de la résistance de polarisation linéaire (R_p)

La figure III.18 présente les courbes de polarisation obtenues pour les électrodes d'acier revêtu par les trois primaires à base de PANI : 0.2% PANI ,0.5% PANI ,0.7% PANI en milieu NaCl 3,5 %. Les mesures sont réalisées après la stabilisation du potentiel en circuit ouvert. Les valeurs du potentiel de corrosion et la densité de courant sont obtenues à partir du traitement des courbes de polarisation (méthode d'extrapolation des droites de Tafel). Les valeurs des caractéristiques électrochimiques obtenues à partir de ces courbes sont présentées dans le tableau III.12.

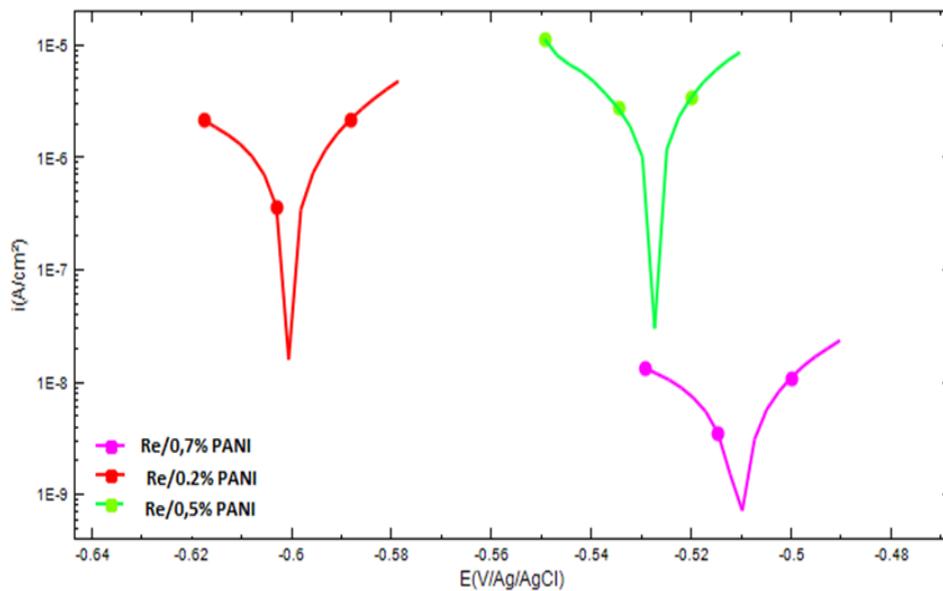


Figure III.19 : Courbe de polarisation linéaire du métal revêtu par le primaire à base de PANI : 0.2%PANI et 0.5%PANI et 0.7%PANI

Tableau III.12 : Valeurs caractéristiques électrochimiques relevées à partir des courbes de polarisation

Revêtement	E_{corr} (mV/Ag/AgCl)	i_{Corr} ($\mu A/cm^2$)	V_{corr} (mm/an)	R_p ($k\Omega \cdot cm^2$)
0.2 %PANI	-600.63	1.82	0,021	6.695
0.5%PANI	-527.57	3.74	0.043	2.371
0.7%PANI	-510.73	64.05	0.0074	$1.0795 \cdot 10^3$

En effet, la résistance de polarisation du revêtement dans la solution de NaCl 3,5% à 0.7% est plus élevée, elle est $(1,079 \cdot 10^3 \Omega)$ ce qui donne une densité de courant très faible ($64.05 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) par rapport à la résistance de revêtement à base de phosphate de zinc ($53.61 \text{ K}\Omega$) même avec un pourcentage de PANI faible par rapport au phosphate de zinc (1%).

La présence d'un pourcentage de PANI bien déterminé comme charge anticorrosion dans le primaire augmente la résistance à la corrosion de l'acier au carbone. Cette résistance est plus élevée par rapport au primaire à base de phosphate de zinc.

III.4.2.3. Mesure par la méthode de Tafel

La figure III.19 présente les courbes de polarisation potentiodynamiques de Tafel de l'acier au carbone revêtu par les différents primaires à base de PANI. La méthode est basée sur un balayage de potentiel dans un domaine de potentiel de $\pm 250 \text{ mV}/\text{OCP}$ de l'interface métal/NaCl à 3.5%, le sens de balayage se fait du domaine cathodique vers le domaine anodique avec une vitesse de balayage du potentiel de $1 \text{ mV}/\text{s}$.

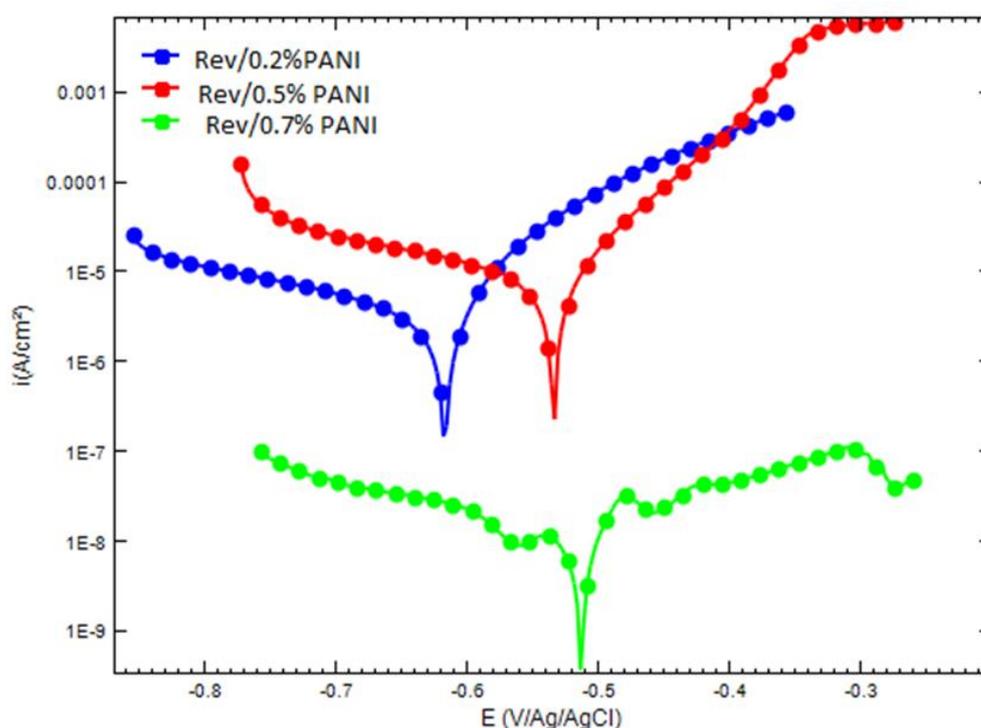


Figure III.20 : Courbe de Tafel du métal revêtu par les différentes primaires à base de PANI : 0.2% PANI ,0.5% PANI et 0.7% PANI

Les valeurs électrochimiques par extrapolation des droites anodiques et cathodiques de Tafel sont regroupées dans le tableau III.13.

Tableau III.13: Paramètres électrochimiques extraits à partir des courbes de Tafel des revêtements dans une solution NaCl à 3,5%.

Primaire/charge anticorrosion	E_{corr} (mV/Ag /AgCl)	i_{corr} (μA.cm²)	V_{corr} (mm/year)	R_p (KΩ)
0.2 % PANI	617.99	3.75	$4.3 \cdot 10^{-2}$	9.53
0.5% PANI	-534.91	7.15	$8.31 \cdot 10^{-2}$	3,38
0.7 % PANI	-513.83	$130.06 \cdot 10^{-3}$	$1.51 \cdot 10^{-3}$	$2.95 \cdot 10^3$

Le tracé des courbes de polarisation potentiodynamiques (R_p et Tafel) pour les électrodes recouvertes du système de PANI (0.2% PANI ,0.5% PANI et 0.7% PANI), montre qu'il y a une modification du potentiel de corrosion de l'acier au carbone. Le système époxy à base de PANI déplace le potentiel de corrosion (potentiel mixte) vers des valeurs plus nobles (déplacement anodique) et protège le métal par effet de passivation. Cet anoblissement est lié à la présence de la charge anticorrosion. Dans le cas de PANI et de phosphate de zinc il y a la formation des complexes inhibiteurs entre la surface du métal et le liant polymère du primaire par le polymère conducteur ou le phosphate de Zinc. Nous observons que le primaire formulé à base de polymère conducteur PANI à 0.7% présente une résistance élevée ($2.95 \cdot 10^3$ K Ω) par rapport au primaire formulé à base de phosphate de zinc (5.29 K Ω). Cet écart est dû à la performance de polymère conducteur utilisé. La densité de corrosion et la vitesse les plus faibles sont notées en présence de PANI dans le primaire époxy comparé au primaire à base de phosphate de zinc (Tableau III.13). Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par la méthode de la résistance de polarisation linéaire (LPR).

III.4.2.4 .Mesure par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Afin d'approfondir l'étude de suivi la dégradation du revêtement à base de PANI synthétisé par voie chimique, nous avons fait appel à la technique de spectroscopie d'impédance électrochimique. La figure III.21 représente les diagrammes de Nyquist des électrodes recouvertes du système PANI (0.2% PANI ,0.5% PANI et 0.7% PANI) immergé dans une solution aqueuse de NaCl 3,5 %.

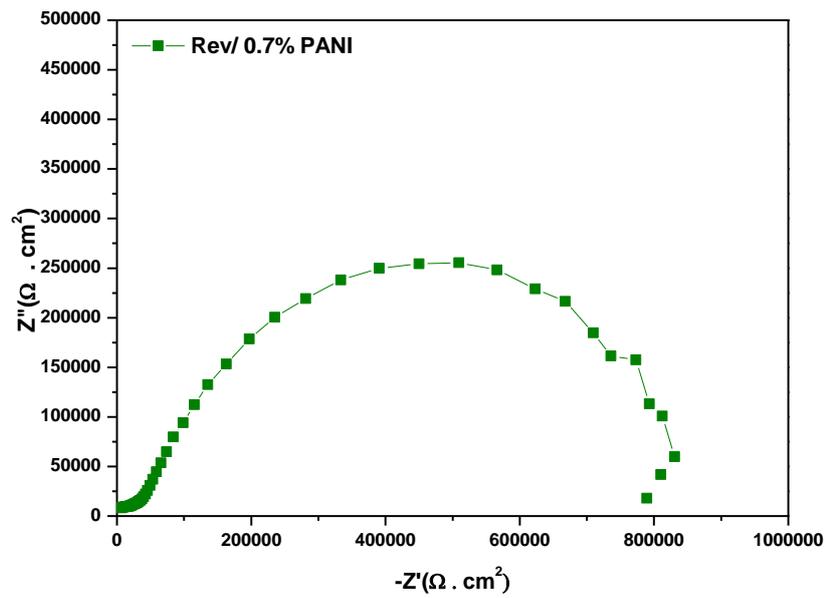
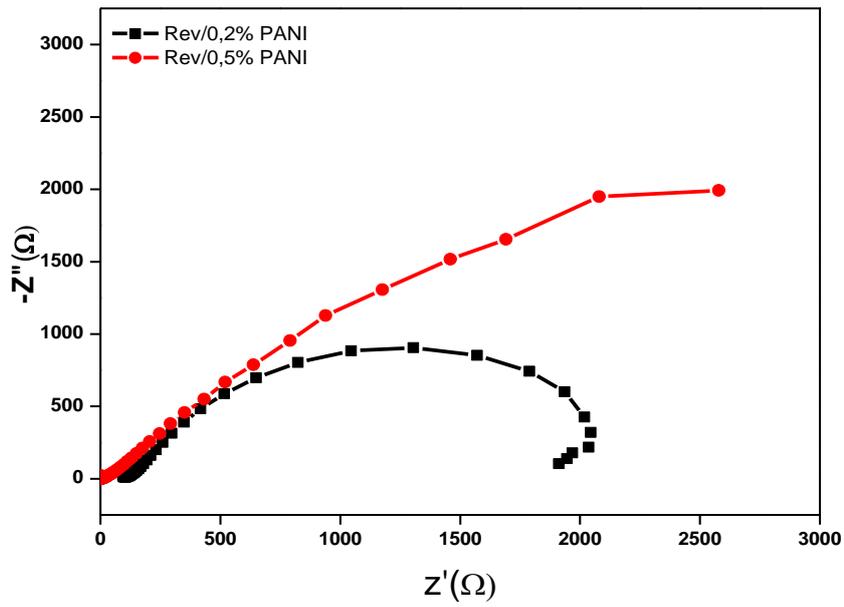


Figure III.21 : Diagramme de Nyquist du métal revêtu par 0.2 % PANI, 0.5% PANI et 0.7% PANI dans une solution de NaCl 3.5%.

Les paramètres électrochimiques extraits à partir des diagrammes de spectroscopie d'impédance électrochimique sont regroupées dans le tableau III.14.

Tableau III.14 : Valeurs électrochimiques obtenus par le test l'SIE du métal revêtu par 0.2% PANI, 0.5% PANI et 0.7% PANI dans une solution de NaCl à 3.5%.

Charge anticorrosion	R_e (Ω.cm²)	R_p (KΩ.cm²)	C (μF/cm²)	N
0.2 %PANI	235.15	1.917	29.23	0,99
0.5%PANI	123.11	6.335	13.45 . 10 ³	0,99
0.7%PANI	29.34	857,490	78.43 . 10 ³	0.99

Parmi les différents électrodes recouvertes du système PANI (0.2% PANI ,0.5% PANI et 0.7% PANI) (figure III.20), Les diagrammes de Nyquist obtenus présentent une seule boucle à hautes fréquences; Ces courbes caractérise l'effet du film de la peinture. Le pourcentage de polymère conducteur (PANI) de 0.7 % utilisé dans le primaire est suffisant pour une bonne protection de l'acier au carbone car la résistance est très grande (852,390 KΩ.cm²); est resiste plus par rapport au primaire à base de phosphate de zinc, L'augmentation de la résistance R_p conduit à des phénomènes moins actives et un transfert de charge à l'interface métal /solution plus difficile.

III.4.3. Les primaires à base d'agente anticorrosion PEDOT : PSS

III.4.3.1. Evolution du potentiel à circuit ouvert

Avant les tests de polarisation, nous avons enregistré le potentiel en circuit ouvert, dans une solution de NaCl à 3,5 % pendant une heure d'immersion. La Figure III.22 montre l'évolution du potentiel en circuit ouvert de l'électrode d'acier revêtu par le primaire à base de PEDOT : PSS dans une solution de NaCl à 35%.

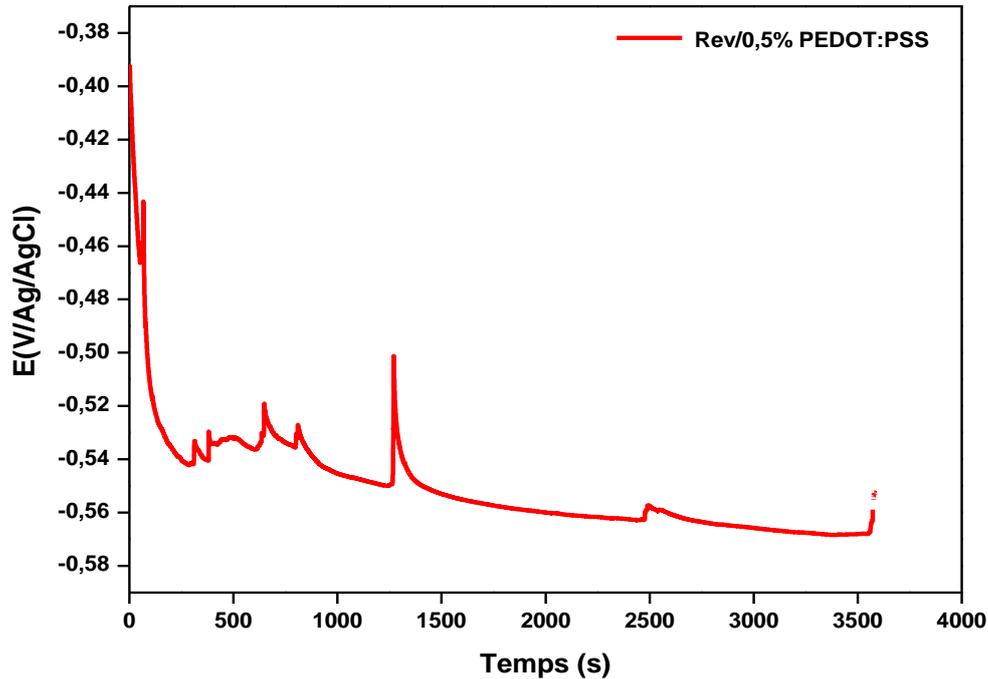


Figure III.22: Suivi de potentiel à circuit ouvert de primaires à base de 0.5% PEDOT:PSS en milieu NaCl 35%

La figure III.22, montre un déplacement de potentiel vers des valeurs cathodique (-0.39 jusque à -0.325), en présence de PEDOT:PSS à 0.5%. Ce déplacement de potentiel indique que PEDOT:PSS à 0.5% est de nature cathodique. La diminution du potentiel est liée à l'attaque de la surface métallique où à la nature de composé.

III.4.3.2. Test de la résistance de polarisation linéaire (R_p)

La figure III.23 présente la courbe de polarisation obtenue pour l'électrode d'acier revêtu par le primaire à 0.5% PEDOT:PSS. Les mesures sont réalisées après la stabilisation du potentiel en circuit ouvert. Le tableau III.15 regroupe les paramètres électrochimiques de primaire à base à 0.5% PEDOT:PSS à partir du traitement des courbes de polarisation.

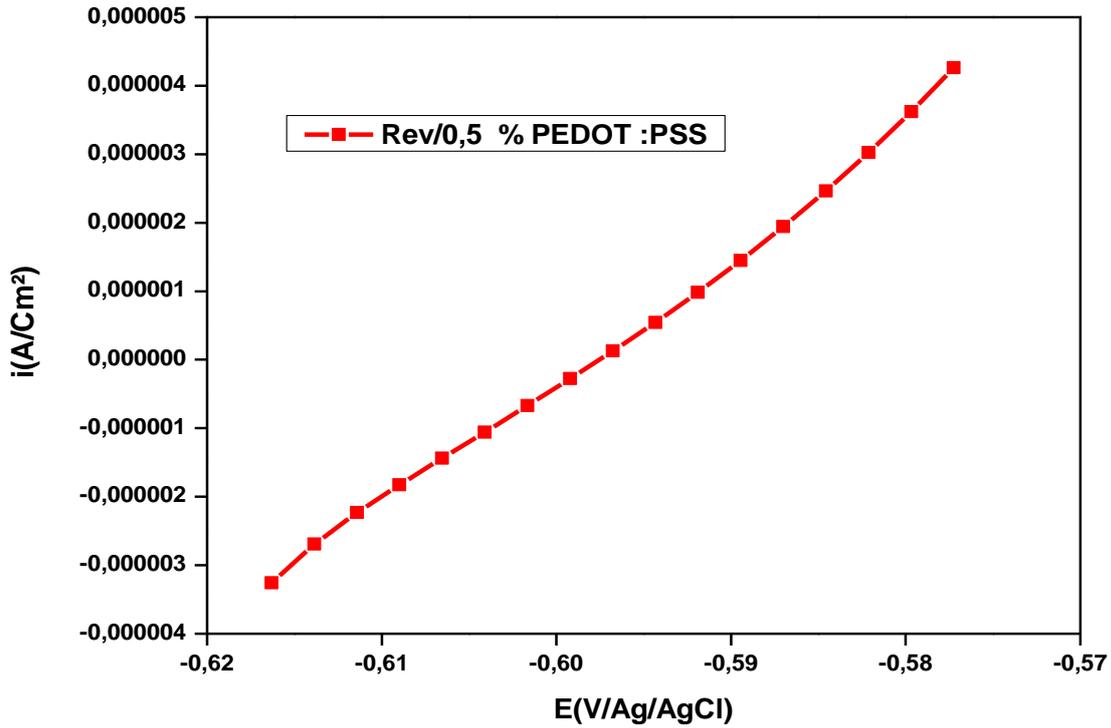


Figure III.23 : Courbe de polarisation linéaire du métal revêtu à base de 0.5% PEDOT : PSS

Tableau III.15 : Valeurs électrochimiques obtenue par le test de la résistance de polarisation de revêtement a base 0.5% PEDOT:PSS

Revêtement	E_{corr} (mV/Ag /AgCl)	i_{corr} (μ A/cm ²)	VC_{orr} (mm/ans)	R_p (K Ω .cm ²)
Rev/0.5%PEDOT:PSS	-597.55	1.93	$2.25 \cdot 10^{-2}$	6.017

La résistance de polarisation de primaire à base de 0.5% PEDOT:PSS ($6.06 \cdot 10^3 \Omega$) est plus élevée par rapport au primaire à base de phosphate de zinc ($3.64 \cdot 10^3 \Omega$) et de PANI (Tableau III.13), ce qui donne une densité de courant très faible ($1,7380 \cdot 10^{-6} A/cm^2$). Ce primaire présente les performances anticorrosion meilleures par rapport aux primaires à base de phosphate de zinc et à base de polyaniline.

III.4.3.3. Mesure par la méthode de Tafel

Le trace de courbe de polarisation figure III.23 de l'électrode d'acier revêtu par le primaire à base PEDOT : PSS à 0.5% dans une solution de NaCl à 3,5% avec une vitesse de balayage du potentiel de 1mV/s. le Tableau III.16 regroupe les paramètres électrochimiques extraits à partir de la courbe de Tafel.

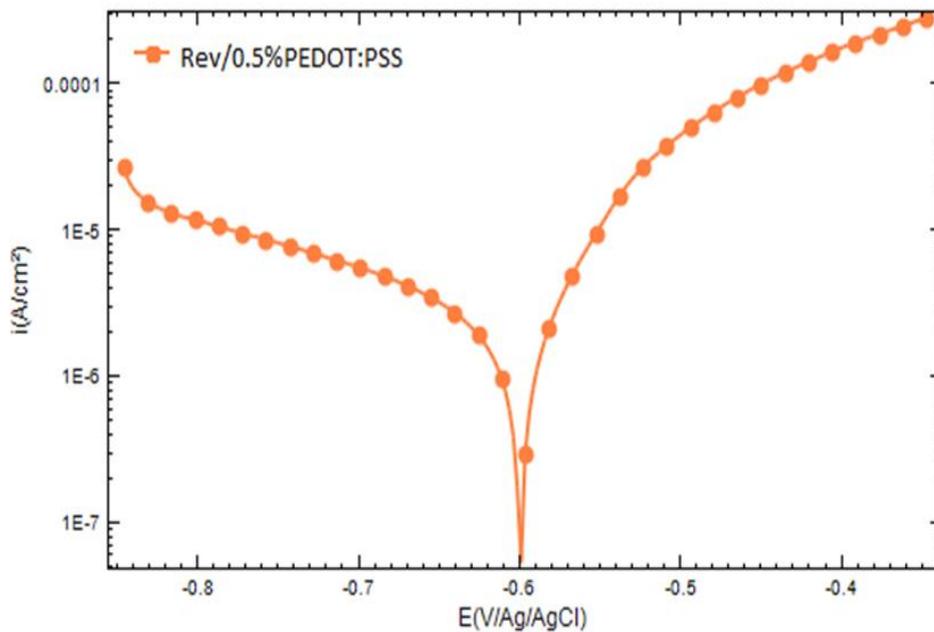


Figure III.24: Diagramme de Tafel du métal revêtu par 0.5% PEDOT:PSS

Tableau III.16: Paramètres électrochimiques extraits à partir des courbes de Tafel de revêtement à base de 0.5% PEDOT:PSS dans une solution NaCl (3.5%).

Revêtement	E_{Corr} (V/Ag/AgCl)	i_{Corr} ($\mu A/cm^2$)	V_{Corr} (mm/ans)	R_p (K Ω)
0.5% PEDOT:PSS	-600.09	4.38	0,050	10,468

D'après le tableau III.16, le déplacement de potentiel de corrosion de primaire à base de 0.5% PEDOT: PSS se fait vers des valeurs plus électropositives plus noble par rapport au primaire à base de phosphate de zinc. L'évolution du potentiel dans ce cas, traduit l'effet protecteur de filme de polymère.

La vitesse de corrosion diminue ; la résistance de polarisation de l'électrode atteint une valeur de $10,6321 \cdot 10^3 \Omega$ avec une densité de courant plus faible $5,11 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, ce primaire à base de PEDOT : PSS protège mieux le métal.

II.4.3.4 Mesure par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La figure III.25 présente le diagramme d'impédance de Nyquist de l'électrode revêtu par le primaire à base de 0.5 % PEDOT : PSS, relevé au potentiel de circuit ouvert après une heure d'immersion dans NaCl à 3,5%.

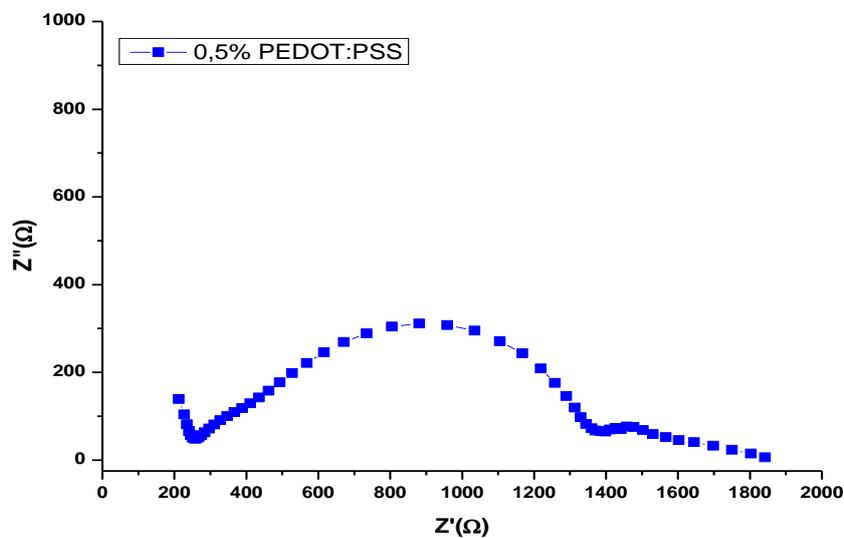


Figure III.25 : Diagramme de Nyquist de métal revêtu par 0.5% PEDOT : PSS dans une solution NaCl 3,5%

Le diagramme d'impédance à hautes fréquences, fait apparaître une boucle capacitive lié au transfert de charge de l'interface film polymère/solution. A bases fréquence une boucle aplatée liée aux phénomènes de corrosion du métal de l'interface métal/solution. Ce dernier phénomène ce produit à travers les pores de film de la peinture. Le Tableau III.17 regroupe les valeurs des paramètres électrochimiques obtenus à partir des diagrammes de Nyquist.

Tableau III.17 : Paramètres électrochimiques extraits à partir de courbes de test de la SIE de revêtements à base de 0.5%PEDOT:PSS dans NaCl 3.5%.

Revêtement	R_e ($\Omega.cm^2$)	R_p ($K\Omega.cm^2$)	C ($\mu F/cm^2$)	N
Rev/0.5%PEDOT:PSS	267.85	1,149	5.35	0,99

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

- La résistance de polarisation extraite de diagramme d'impédance à hautes fréquences de primaire à base de 0.5% PEDOT : PSS est élevée et protège mieux le métal contre la corrosion. L'augmentation de la résistance R_p ($1,149K\Omega.cm^2$) par rapport au primaire à base de phosphate de zinc montre que la surface du métal devient moins active et le transfert de charge à l'interface métal /solution devient plus difficile, et la protection contre la corrosion est amélioré par rapport au primaire à base de phosphate de zinc. Cette amélioration est liée à la formation des complexes entre les molécules de PEDOT : PSS et la surface du métal qui conduit à la formation d'une barrière (complexe). Ce dernier réagir avec l'eau et l'oxygène et retarde le phénomène de la corrosion par la diminution de la vitesse de corrosion

III.4.4. Primaires à base d'agente anticorrosion composite (PEDOT : PSS et PANI)

Dans les mêmes conditions opératoires nous vous réalisés les différents tests électrochimiques.

III.4.4.1. Evolution du potentiel à circuit ouvert

L'immersion de l'électrode de travail, dans un solution de NaCl à 3.5 % pendant une durée 60 min permettant d'obtenir un potentiel stable, qui facilite le trace des courbe de polarisation et les diagrammes d'impédance. Le tableaux III.18 présente le potentiel des électrodes d'acier revêtu par le premier à base de 0.5%PANI+0.25%PEDOT:PSS et 0.5% PANI +0.4% PEDOT:PSS respectivement.

Tableau III.18: Potentiel des primers à base de PANI/PEDOT : PSS

Revêtement	Potentiels (V /Ag/Ag Cl)
0.5%PANI+0.25%PEDOT:PSS	-0.523
0.5% PANI +0.4% PEDOT:PSS	-0.554

Les valeurs du potentiel montrent que les deux primaires à base de PANI/PEDOT:PSS déplacent le potentiel de corrosion du métal vers des valeurs anodiques. Ce primaire est de nature anodique.

III.4.4.1. Test de la résistance de polarisation linéaire (RPL)

La figure III 27 représente les courbes de polarisations obtenues par la méthode de LPR, immergé dans une solution de NaCl à 3,5%. Le tableau III.19 regroupe les différents paramètres électrochimiques obtenus à partir des courbes de Rp des électrodes d'acier revêtu par les primers à base de composite 0.5%PANI+0.25%PEDOT:PSS et 0.5%PANI +0.4%PEDOT:PS.

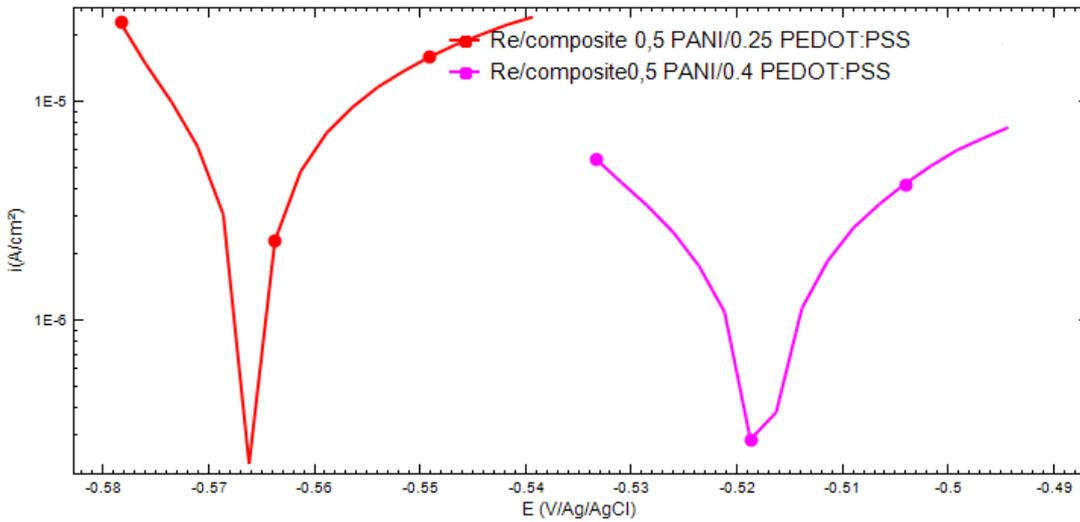


Figure III.26: Courbe de polarisation linéaire du métal revêtu à base de 0.5%PANI+0.25%PEDOT:PSS et 0.5%PANI +0.4%PEDOT:PSS

Tableau II.19 : Paramètres électrochimiques extraits par le test R_p du métal revêtu à base de 0.5%PANI+0.25% PEDOT:PSS et 0.5%PANI +0.4%PEDOT:PSS

Revêtement	E _{corr} (mV/Ag/AgCl)	i _{corr} (μ A/cm ²)	V _{corr} (mm/ans)	R _p (Ω)
0.5%PANI+0.25%PEDOT:PSS	-566.04	9.37	0.108	883.79
0.5% PANI +0.4% PEDOT:PSS	-325.74	$504.87 \cdot 10^{-6}$	$5.86 \cdot 10^{-6}$	$11.94 \cdot 10^6$

D'après les données de tableau III.19 :

- ✚ Le primaire à base de 0.5% PANI +0.4% PEDOT:PSS présente une meilleure performance électrochimique contre la corrosion, la résistance la plus grande et la vitesse et le courant diminués par rapport au primaire à base de 0.5% PANI+0.25%PEDOT:PSS
- ✚ L'efficacité des revêtements de composite augmente avec l'augmentation des pourcentages de polymère conducteur PEDOT:PSS dans la formulation de primaire.
- ✚ Le pourcentage de polymère conducteur à 0.4 % dans le primaire est suffisant pour une protection convenable de l'acier au carbone car la résistance est maximale $11.567 \cdot 10^7(\Omega)$.

1.4.4.3 Mesure par la méthode de Tafel

La figure III.27 présente les droites de polarisation anodique et cathodique de Tafel, des électrodes d'acier revêtus par le composite à 0.5%PANI+0.25%PEDOT:PSS et 0.5%PANI +0.4%PEDOT:PSS immergées dans la solution de NaCl à 3,5%.

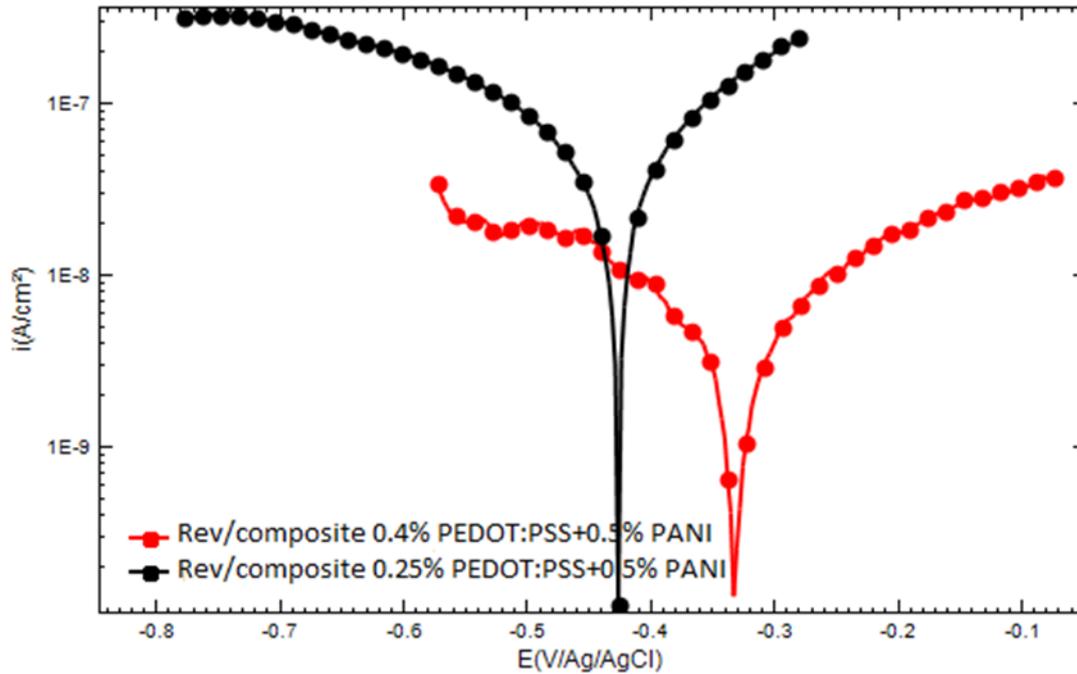


Figure III.27: Courbes de Tafel du métal revêtu à base de 0.5% PANI+0.25% PEDOT:PSS, à base de 0.5% PANI +0.4% PEDOT:PSS

Une première analyse de ces courbes montre qu'il y a une modification de potentiel de corrosion du métal, un déplacement vers des valeurs anodiques ou vers des valeurs plus nobles pour le primaire à base de 0.5% PANI +0.4% PEDOT:PSS par rapport au primaire à base de 0.5% PANI+0.25% PEDOT:PSS. Le tableau III.19 regroupe les paramètres électrochimiques extraits à partir de ces courbes de polarisation.

Tableau III.20: Paramètres électrochimiques extraits à partir des courbes de Tafel du métal revêtu par le primaire à 0.5% PANI+0.25% PEDOT:PSS et 0.5% PANI +0.4% PEDOT:PSS dans une solution NaCl à 3.5%.

Revêtement	E_{corr} (mV/Ag/AgCl)	i_{Corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	V_{corr} (mm/ans)	R_p ($\text{K}\Omega$)
0.5% PANI+0.25% PEDOT : PSS	-427.16	$129.57 \cdot 10^{-3}$	$1.50 \cdot 10^{-3}$	779.05
0.5% PANI +0.4% PEDOT:PSS	-333.02	$12.94 \cdot 10^{-3}$	$1.51 \cdot 10^{-4}$	$7.93 \cdot 10^3$

En présence de ces deux composites (Tableau III.20) la résistance de corrosion est la plus grande et la vitesse et les courants sont les plus faibles comparés au primaire à base de phosphate de zinc (tableau III.9).

Le primaire à base 0.5% PANI +0.4% PEDOT: PSS présente une performance anticorrosion meilleure comparés au primaire à base 0.5% PANI+0.25% PEDOT : PSS.

III.4.4.4 Mesure par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La figure III.27 représente les diagrammes d'impédance obtenus des électrodes d'acier revêtu par les premiers à base de 0.5% PANI+0.25% PEDOT:PSS et 0.5% PANI +0.4% PEDOT:PSS immergé dans une solution de NaCl à 3,5%.

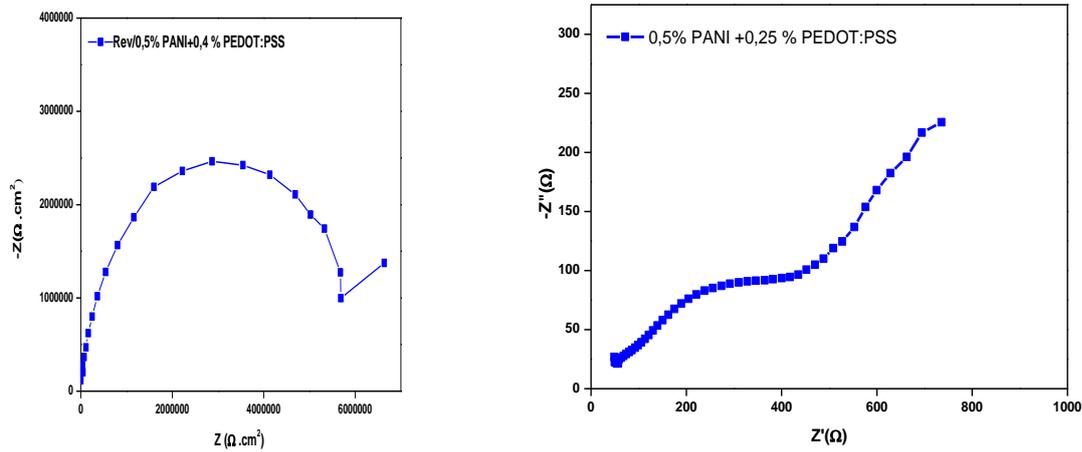


Figure III.28 : Diagramme de Nyquist de métal revêtu par 0.5% PANI+0.25% PEDOT:PSS et 0.5% PANI +0.4% PEDOT:PSS dans une solution NaCl à 3.5%.

Le tableau III.21 regroupe les différentes valeurs des paramètres électrochimiques extraits à partir des diagrammes de SIE par l'utilisation de simple fonction fit de logiciel.

Tableau III.21 : Paramètres électrochimiques extraits à partir des courbes de test (SIE) de métal revêtu par 0.5% PANI+0.25% PEDOT: PSS et 0.5% PANI +0.4% PEDOT:PSS dans une solution NaCl (3.5%).

Revêtement	Re (Ω.cm ²)	R _p (MΩ.cm ²)	C (pF/cm ²)	N
0.5% PANI+0.25% PEDOT:PSS	18.70	679.22. 10 ⁻⁶	159.15. 10 ⁶	0.98
0.5% PANI +0.4% PEDOT:PSS	78.48	6.406	21.87	0.99

Les primaires à base de 0.5% PANI +0.4% PEDOT:PSS ont une grande valeur de R_p (6.406 $M\Omega.cm^2$), et faible capacité (21.87 pF) implique que l'effet de PANI/ PEDOT : PSS sur le système de primaire est plus puissant.

III.5. Test de brouillard salin

Un test de brouillard salin a été réalisé afin de compléter les résultats obtenus par les différentes techniques électrochimiques, ce test est un test de corrosion accélérée est généralement défini comme étant une méthode qui permet d'évaluer la performance de l'acier et de revêtements et dont les résultats sont obtenus après une période de temps plus courte qu'avec une exposition naturelle. La figure III.29 représente les images des plaques de revêtements à base des différentes charges anticorrosion.

❖ Condition opératoires

- Concentration de la solution NaCl 5 % :
- Température dans la chambre : 35.6°C
- Humidité 50.8 %
- Ajouté la solution saline périodiquement après chaque 80 heure.
- Le temps d'exposition : 307 heures.
- La pression est 1.5 Bar

La Figure.III.28 : montres que le système de peinture monocouches formules a base des polymères conducteurs PANI ou PANI/PEDOT présentent les meilleures performances anticorrosion moins de formation de cloques et moins de produits de corrosion visible sur les électrodes testées par rapport au phosphate de zinc. Généralement, plus le pourcentage de PANI et de PEDOT:PSS augmente dans la formulation du primaire plus le primaire devient résistant.

D'après les études réalisées (mécanique, physico-chimique, électrochimique, test de brouillard salin) des différents primaires formulés on constat que :

- Les primaires à base de PANI 0.7% et 0.5% PANI +0.4% PEDOT : PSS donne les performances anticorrosion meilleur par rapport aux différents primaires formulés ;
- Les différentes techniques électrochimiques montrent leurs intérêts dans l'étude des performances anticorrosion des revêtements.

D'après les résultats des tests d'immersion dans la solution NaCl à 3.5 %, des différentes plaques revêtus par les primaires formulés (voir Annexe) on a confirmé la meilleure efficacité anticorrosion des trois primaires : à base de 0.7 % PANI, 0.5% PANI +0.4% PEDOT:PSS et 0.5 PEDOT : PSS.

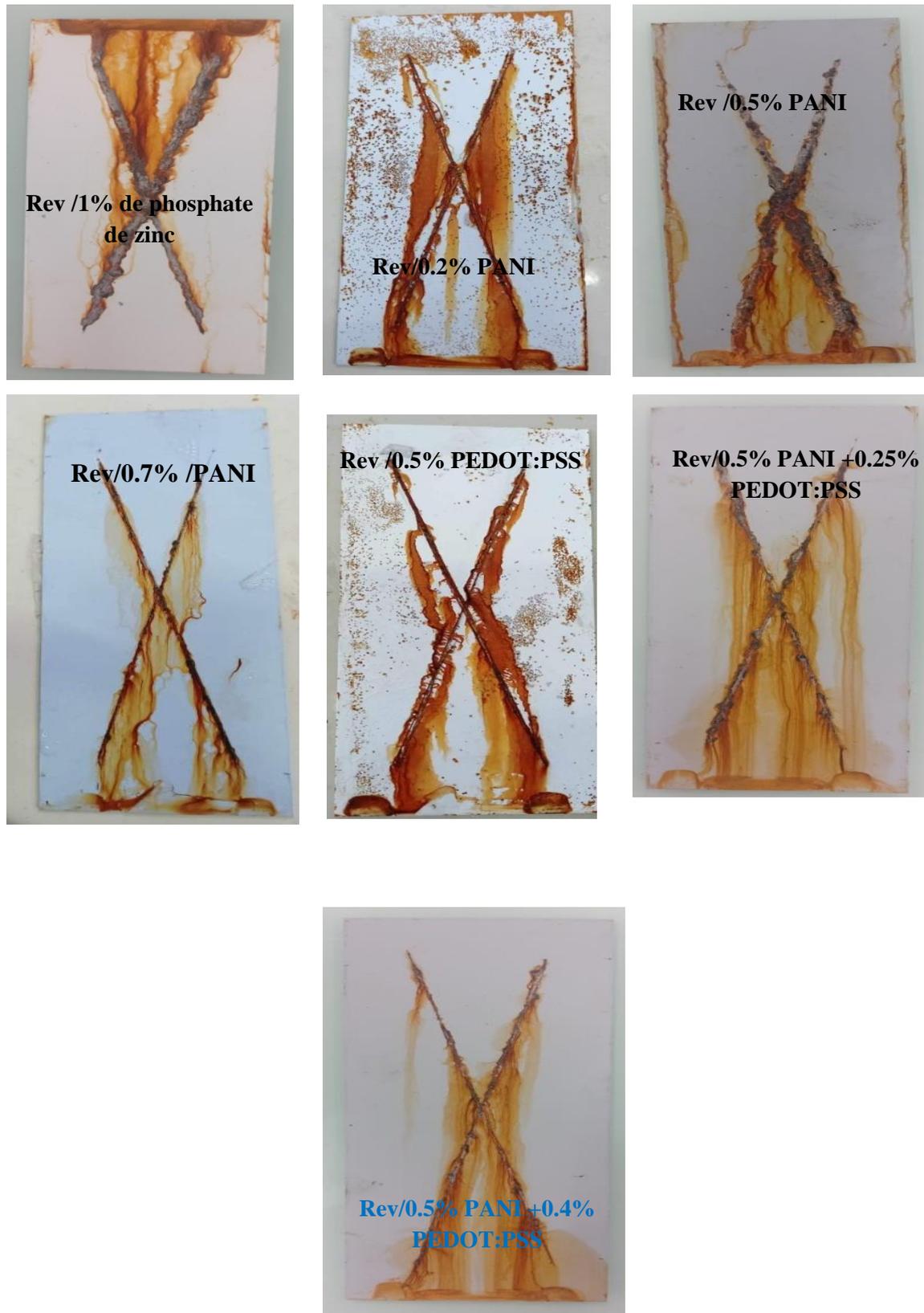


Figure.III.28 : images de test brouillard salin de différentes plaques revêtues par les primaires formulés

Conclusion générale et perspective

Le but de ce travail était le développement et l'étude électrochimique des nouveaux primaires de peinture époxy à base de polymères conducteurs PANI et PANI/PEDOT :PSS et l'évaluation de leurs performances anticorrosion dans un milieu NaCl à 3,5 %.

Et comme objectifs de ce travail :

- Synthèse de PANI par oxydation ménagée à partir de l'aniline et le persulfate d'ammonium $[(\text{NH}_4)_2 \text{S}_2 \text{O}_8]$ comme oxydant.
- Caractérisation du PANI obtenu par spectroscopie (UV-Visible, FTIR et le MEB).
- Formulation des primaires époxy à base des différentes charges anticorrosion PANI et PEDOT :PS.
- Caractérisation électrochimique des revêtements formulés par : courbes de polarisation Tafel et LPR, spectroscopie d'impédance électrochimique dans la solution de NaCl 3,5%.

Les résultats obtenus permettent de tirer les conclusions suivantes :

La spectroscopie (UV-visible –FTIR), a confirmé la présence des bandes qui correspondent à la structure de la polyaniline.

L'analyse par le MEB a montré que la structure de polyaniline et de morphologie irrégulière et poreuse.

En présence de la charge anticorrosion dans les primaires à base de PANI ou à base de PANI : PEDOT : PSS, le taux de corrosion du métal diminue par rapport au primaire à base de phosphate.

Les primaires formulés protègent le métal « acier au carbone » par effet de passivation, en déplacent le potentiel mixte du fer vers des valeurs plus positives par rapport au potentiel du métal.

Le primaire à base de 0.7% PANI, 0.5 % PEDOT : PSS et 0.4% PEDOT : PSS présentent les meilleures performances anticorrosion.

- Les résultats obtenus lors de test brouillards salin et les tests d'immersion confirment les performances anticorrosion des trois primaires (0.7% PANI, 0.5 % PEDOT : PSS et 0.4% PEDOT: PSS), pas de formation des cloques dans les trois plaques.

Les différentes techniques électrochimiques montrent leurs intérêts dans l'étude des performances anticorrosion des revêtements.

En perspective en recommandant :

- D'évaluer les performances électrochimiques des différents primaires formulés par le teste de délamination cathodique.
- De tester les meilleurs primaires formulés à l'échelle industriel
- Réalisation d'une étude économique au niveau de l'unité ENAP-KHADARIA-Boumerdes afin de remplacer la charge minérale de phosphate de zinc par la charge des polymères conducteur.

Ce mémoire montre à partir des résultats obtenus que l'application des polymères conducteurs dans la protection des métaux contre la corrosion améliore la performance de protection et protège mieux notre environnement.

Références Bibliographique

[1]:**P. Grandou, P.Pastor.**« Les peintures et les vernis, les constituants : liants, solvants, plastifiants, pigments, colorants, charges, adjuvants. Ed. Herrmann, Paris, France, 1966, pp 5, 666. (Document interne de l'ENAP)».

[2]: **A.YME.** «Guide de réduction des COV pour les entreprises utilisatrices de peintures et vernis» .2006.

[3]: **A. Mahdjouba.** « Evaluation de la gestion des déchets des peintures dans l'entreprise nationale de peinture-unité de lakhdaria ENAP-UPL» .Université mouloud Mammeri de tizi-ouzou .2016.

[4]: **R. Lebreton, M. Ecuyer, T. Portaz.**«Peintures en solvants : composition, risques toxicologiques, mesure de prévention». INRS, Ed 971, Paris, France, 2005.

[5] :**Charretton, M. Falcy, J. Triolet, R. Lebreton.** «Peinture en phase aqueuse lou peinture à l'eau : composition, risques toxicologiques, mesures de prévention». INRS, Ed 955, Paris, France, 2005.

[6]: **C. CORBE.** «Rejets à l'atmosphère des cabines de peinture : éléments en vue d'une évaluation des risques sanitaires». Ecole Nationale de la Santé Publique, France, 2002.

[7]:**T.A. MISEV.** «Nouveaux développements dans le domaine des liants pour émulsion, hauts extraits secs et peintures en poudre susceptibles de satisfaire aux exigences de la future directive COV de la CEE; Double Liaison - Physique, Chimie et Economie des Peintures et Adhésifs, (1997).

[8]:**K. Aoudia, F, Arkak** .«Elaboration et caractérisation d'un mastic à base d'une résine polyester : Application à la réparation automobile». Mémoire de D.E.U.A, Université de Tizi Ouzou.2008.

[9]: E.N.A.P.Chimie générale des résines et émulsions; Manuel industriel, 2003.

[10]: J.NIEMANN; Progress in Organic Coatings. 1992.

[11]: ADDI Yousef. «Optimisation d'un produit de peinture en phase à partir de déchet toner et son processus de fabrication».Mémoire de Master .Université ibn tofail Kenitra.Maroc .2017

[12]: Manuel de technologie des peintures et vernis, eurocol

[13]: pierre grandou,paulpastour, peintures et vernis, hermann, 1996.

[14]: N. BOUDIEB . « Evaluation des performances des peintures par des techniques électrochimiques. Thèse de Magister. Université de Boumerdes, 2008

[15] T .Nguyen «Systèmes époxy-amine incluant un catalyseur externe phénolique : cinétique de réticulation-vieillessement hydrolytique» ; l'Université du Sud Toulon-Var.2007

[16]: M.Pomes-Hadda «Caractérisations et Performance Des Assemblages Colles Epoxyde Amine/Aluminium». Thèse Doctorat. Université De Toulouse .2015

[17]: E. Bardal .«corrosion and protection»; Springer (2004)

[18]: Laidi Babouri. «Etude de la résistance à corrosion des alliages de cuivre en milieu salin» .Mémoire de magister. Université du 20 aout 1955 – Skikda.2008.

[19]: A. Chekkat. « Etude de l'efficacité inhibitrice de la corrosion sur l'acier, le cuivre, et L'aluminium dans un milieu aqueux par (2- Benzylamino éthanol) ». Thèse de magister. Ecole militaire polytechnique, Alger (2006).

[20]: L.GHELANI.«Tenue à la corrosion des revêtements composites Ni/SiC électrodéposés sur le substrat en acier »; Thés de doctorat. Université de Batna 2 – Mostefa Ben Boulaïd

[21]: **F. Suedile**. «Extraction, caractérisation et étude électrochimique de molécules actives issues de la forêt amazonienne pour la protection du zinc contre la corrosion, Thèse de Doctorat, Université des Antilles et de la Guyane Institut d'Enseignement Supérieur de la Guyane, France, (2014).

[22]: **R.Mehdaoui**. «Etude de l'effet inhibiteur de tensioactifs anioniques synthétisés à partir de coupes pétrolières algériennes : application corrosion de l'aluminium», Thés De Doctorat Université de Blida 1,2014

[23]: **L.J. Shreir**. « Corrosion newness». Butter & Othsed. Vol1. London. (1977).

[24] :**D. Landolt**. «Traité des Matériaux, Corrosion et Chimie de Surfaces des Métaux», 1ère Edition, Lausanne,(1993).

[25]: **J. Benard, A. Michel, J. Philibert et J.Talbot**. «Métallurgie Générale», Masson Editeurs, (1969).

[26]:**R. Mehibil**.«Etude de l'efficacité inhibitrice de quelques nouveaux inhibiteurs, dits non polluants sur la corrosion de deux types d'alliages d'aluminium» .Université de Skikda

[27]:**J. Catonné, δ. Lacourcelle**.« Les Revêtements Protecteurs dans l'Industrie,Principe - Applications» – Choix, CAST LYON, 197

[28]: **L.GHELANI**.« Tenue à la corrosion des revêtements composites Ni/SiC électrodéposés sur le substrat en acier» .Thèse de doctorat Université de Batna 2 – Mostefa Ben Boulaïd

[29]: www.suezwaterhandbook.fr

[30]: **L. sali**. « Etude de la performance d'inhibiteurs de corrosion à base de phosphate pour les constructions en béton armé». Thèse de Doctorat.Université Aboubekr Belkaid, Tlemcen. 2013.

[31]: **F. BENTISS**. «Synthèses Et Etudes Physicochimiques Des Inhibiteurs Organiques De Corrosion En Milieu Acide.» Thèse de doctorat.

[32]: **D. ZOUIED.** « Comportement électrochimique de quelques inhibiteurs organiques vis-à-vis de la corrosion d'aciers aux carbones et de zinc ». Thèse de doctorat, Université de Skikda. 2018

[33]: **H. Elbakouri.** « Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux au carbone en milieu acide orthophosphorique par un antibiotique organique », Mémoire de D. Nadir ; R. Rabah, « Introduction à la corrosion et aux inhibiteurs de corrosion », mémoire de magister, Université Ferhat Abbas Sétif 1, (2004)

[34]: **C. Fiaud.** « Techniques de l'Ingénieur », Traité Matériaux Métalliques, M160, 1990.

[35]: **A. Popova, E. Sokolova, et al** « AC and DC study of the temperature effect on mild steel corrosion in acid media in the presence of benzimidazole derivatives » Corros. Sci. (2003)

[36]: **A.R. Mendoza.** « Corrosion of Reinforcing Steel in Loaded Cracked Concrete exposed to de icing Salts ». University of Waterloo, Ontario, Canada, (2000)

[37]: **C. Fiaud, C. Lemaitre, N. Pebère.** « Corrosion et Anticorrosion (pratique industrielle) », Hermès Science Publications, Paris 2002

[38]: **M. Daraf et S. Rechid .** « Étude électrochimique de l'efficacité inhibitrice des huiles sur la corrosion de l'aluminium ». Mémoire de master ; Université Mohamed Khider de Biskra

[39]: **R. Zoubire.** « Élaboration et caractérisation d'un matériau composite polymère ZnO » .mémoire de master. Université de Tlemcen. Algérie 2017.

[40]: **P. WEISS.** « La chimie des polymères Société Francophone de Biomatériaux Dentaires [umvf.univ-nantes.fr /odontologie/enseignement](http://umvf.univ-nantes.fr/odontologie/enseignement) » 2009-2010.

[41]: **A. Champagne.** « Synthèse et Caractérisation de nouveaux matériaux dérivés de la poly aniline » université Laval Québec 2011.

- [42]: **L. Lamiri**. « Analyse des propriétés électrochimiques et spectroscopiques des films de Polymères conducteurs issus de l'électro copolymérisation d'hétérocycles pentagonaux (Thiophène, pyrrole, furanne) », Mémoire de magister, Université Ferhat Abbas - Sétif, Algérie (2011).
- [43]: **T.Yen Qhach**. « Etude de la durabilité d'un primaire époxy anticorrosion : rôle de l'interphase polymère/métal et conséquence sur l'adhérence », Thèse Doctorat, Université du Sud Toulon-Var
- [44] : **H.KERBICH** .« Etude de la synthèse par voie chimique de nanostructures de polyaniline et de nanocomposites de polyaniline / particules métalliques - Application à la détection d'ammoniac ». Thés doctorat Université Ferhat Abbas Sétif .2014.
- [45]: **S. Mouzali** .« Synthèse de polymère semi-conducteur, sa Caractérisation et amélioration de sa conductivité électrique par dopage ».Mémoire de Magister, Université Ferhat Abbas Sétif, Alger, (2017)
- [46]: **C.Querner**.«Synthèse et inorganiques à base d'architectures π -conjuguées et de nanocristaux de semi-conducteurs II-VI ».thèse de doctorat .Université du Joseph Fourier. 2005
- [47]: **I. Belloul, K. Aoughi**. « Elaboration et caractérisation de polyaniline (PANI) dopé sur des couches minces de carbure de silicium amorphe » Mémoire de master, université Mohamed bougera-Boumerdes, Algérie (2016)
- [48]: **F. Guan**. «Fabrication of patterned polyaniline microstructure through microcontact printing and electrochemistry». Applied Surface Science, 2004.
- [49]: **G. Alan. M. Diarmid**. « Synthetic Metals »A Novel Role for Organic Polymers (Nobel Lecture). Angewandte Chemie International Edition, 40 (2001).
- [50]: **Ito.Y, H.Shirakawa, S.Ikeda, J. Polym. Sci**, 1975,13, 1943

- [51]: **I. Negadi, I. Alikadi** .« Synthèse et applications de nanofibres de polyaniline », mémoire de master, université Belhadj Bouchaib - Ain Témouchent, Algérie. 2017.
- [52] :**A .KENANE** . «Synthèse de Matériaux Hybrides conducteurs Argile/Polymère» .thèse de doctorat. Université MUSTAPHA Stambouli Mascara.2020
- [53]: **A. Skotheim, J. Reynolds** .Handbook of Conducting Polymers, 3rd Ed. T., CRC Press.2007.
- [54]: **N. Massonnet**. «Développement et optimisation de matériaux à base de poly (3,4-éthylène dioxythiophène) pour des applications thermoélectriques». Thèse doctorat, Université Degrenoble .2006
- [55]: **Nardes**. «On the conductivity of PEDOT:PSS thin films». Phd Thesis , Technische Universiteit Eindhoven .2007
- [56]: **A. Elschner, S. Kirchmeyer, W. Lövenich, U. Merker et K. Reuter**. PEDOT. CRC Press, Boca Raton, Novembre 2010.
- [57]: **Magatte N. Gueye, Alexandre Carella, Jérôme Faure-Vincent, Renaud Demadrille, Jean-Pierre Simonato**. «Progress in understanding structure and transport properties of PEDOT-based materials: à critical review».Progress in Materials Science.2020.
- [58]:**N.Massonnet**. «Développement et optimisation de matériaux à base de poly (3,4-éthylène dioxythiophène) pour des applications thermoélectriques». Thèse doctorat, Université De Grenoble 2006.
- [59] : Méthode de de contrôle des Matières premières semi-finis et produits finis de l'ENAP.
- [60] : Document système qualité ENAP
- [61] : **Q. Hatte**. «Influence des conditions de mise en œuvre sur les propriétés de revêtements protecteurs: Application à la corrosion sur acier». Thèse de doctorat. L'université de Nantes.2019.

- [62] : **M. FAUSTIN.** « Effet des alcaloïdes sur la corrosion de l'acier C38 en milieu acide chlorhydrique 1M : Application à *Aspidosperma album* et *Geissospermum laeve* (Apocynacées) ».Thèse de doctorat. Ecole doctorale pluridisciplinaire (Pointe-à-Pitre).2013.
- [63] : **E.OMARI.** «Synthèse, propriétés redox et catalytiques des oxydes polymétalliques $LaFe_{1-x}M_xO_3$ (M : Cu, Zn, Co) ».thèse Doctorat. Université Mohamed Khider Beskra
- [64] : **F. Constantin.** «Étude De l'efficacité d'inhibiteurs de Corrosion utilisés dans les liquides de refroidissement». Thèse de doctorat .Université de Pitești-Roumanie.2011.
- [65] : **A. FAKHRY.** « Synthèse par voie électrochimique de nanostructures de polymères conducteurs sans emploi d'une matrice support Applications aux (bio) capteurs ». Université Pierre et Marie Curie.2014.
- [66] :**P. TOUZE.** «Chargée de recherche section analyse et expertise des matériaux»
- [67] : **D. HAMZA.** «Electrodéposition et électropolymérisation de monocouches organiques conductrices». Université Ferhat Abbas-Sétif 1.2018.
- [68] : **O. BELGHERBI.** « Electrodéposition et caractérisation des films minces de polyaniline dopés par des métaux de transition et leurs applications». Thèse doctorat. Université Ferhat Abbas - Sétif 1.2020
- [69].**N. Darolet** :«Études de la complexations ionique du polyaniline avec des tensioactifs et des mésogènes fonctionnalisés ».2001
- [70].**N.NAAR.**«Contributions au dopage de la polyaniline par l'ATFA, l'ABS, l'ANDS et ADT». Diplôme de Magister. Université d'Oran .2011
- [71].**N. BRINIS.** «Application des polymères conducteurs à l'inhibition de la corrosion de l'acier: Synthèse d'inhibiteurs solubles et élaboration de revêtements auto-cicatrisants ». Diplôme de Magister. Université Abderrahmane Mira Bejaia.2009

[72] :L.Bourega ,T.Kouroughali .«influencé de l'acide débenzolaï-1-tartrique sur les performances électriques de le polyaniline ». Diplôme D'Ingénieur d'Etat. Ecole militaire polytechnique.2008

[73] :H.BRINIS. «Synthé et caractérisation d'un inhibiteur pour la protection des conduites en aciers au carbone contre la corrosion: application aux circuits de refroidissement». Diplôme de Doctorat. Université Badji-Moukhtar .Annaba.2014

ANNEXES

I. La Préparation des solutions

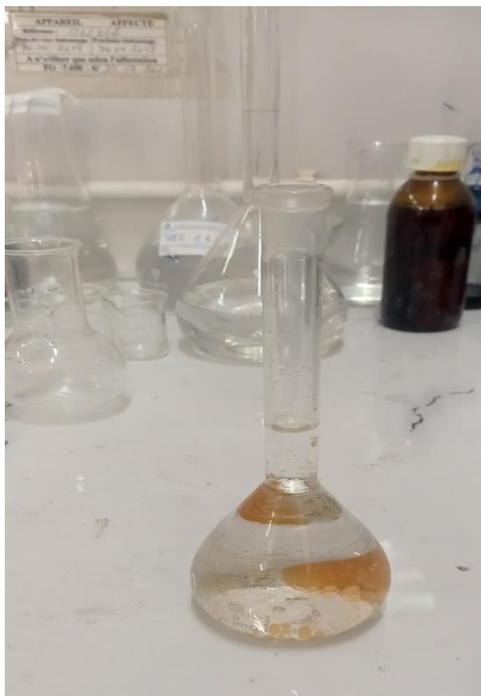


Figure 1 : solution d'aniline

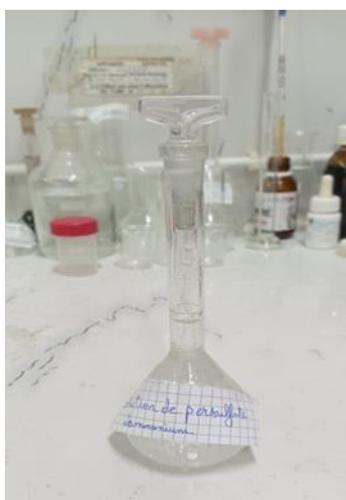


Figure 2 : solution de persulfate d'ammonium

II. Les étapes de synthèse la polyaniline:

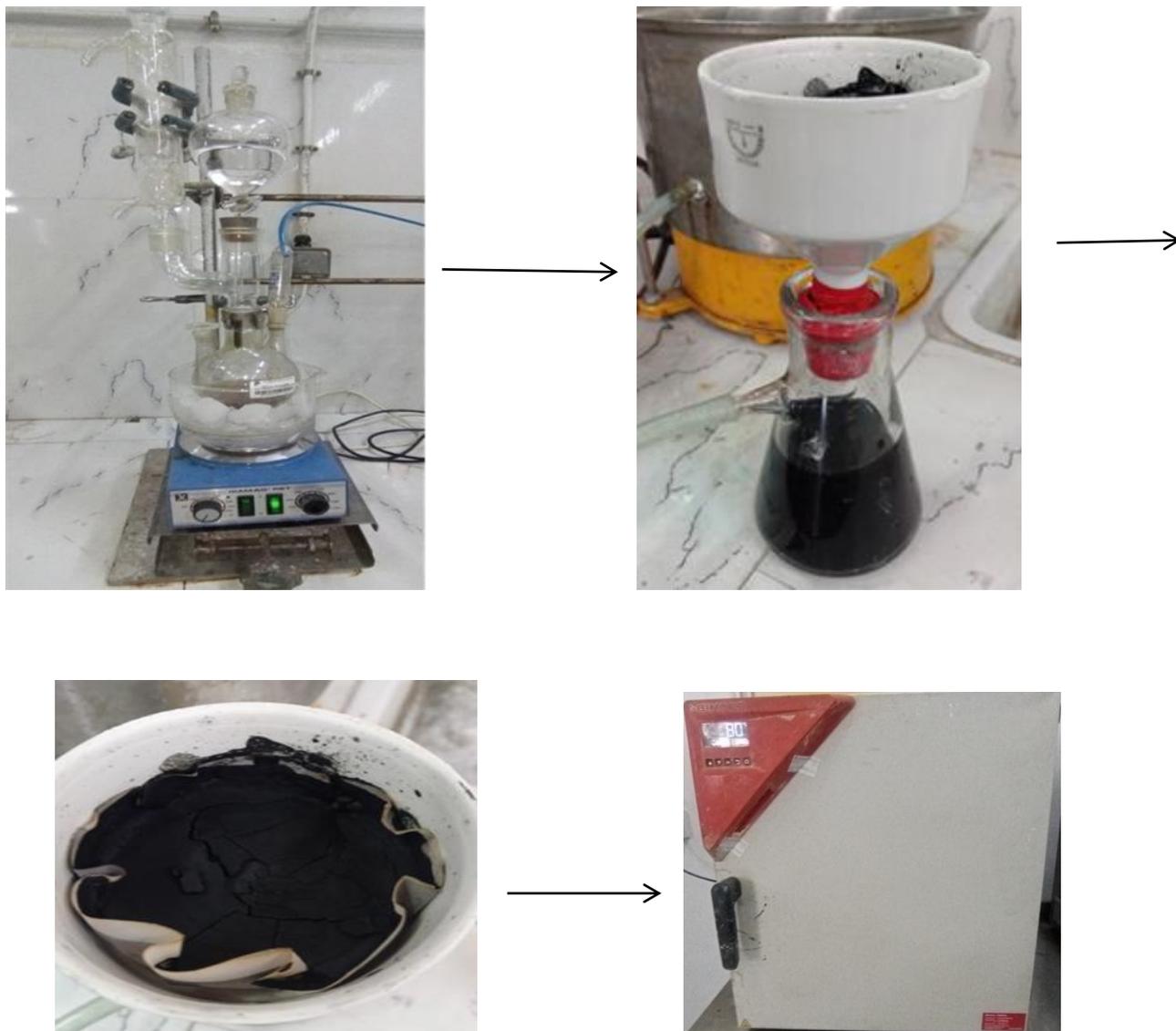
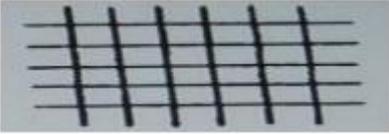
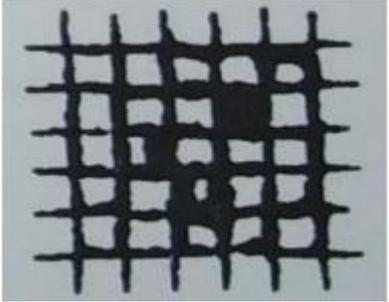
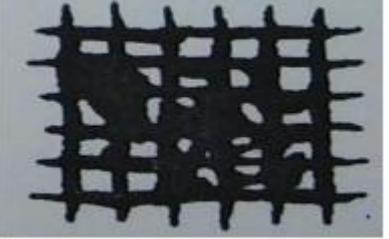


Figure 1 : Les étapes de synthèse la polyaniline par la voie chimique

II . Expression des résultats d'adhérence

Classification	Description	Surface de la partie quadrillée pour laquelle un écaillage s'est produit 'exemple pour six incisions
0	Les bords des incisions sont parfaitement lisses, aucun des carrés du quadrillage ne s'est détaché.	
1	Détachement de petites écailles du revêtements aux intersection des incisions, qui représente environ 5 % de la partie quadrillée.	
2	Le revêtement s'est détaché le long des bords ou aux intersections des incisions, et représente nettement plus de 5 % jusqu'à environ 15 % de la partie quadrillée.	
3	Le revêtement s'est détaché le long des bords des incisions en partie ou en totalité en larges bandes ou s'est détaché en partie ou en totalité en divers endroits des quadrillages. La surface détachées représente nettement plus de 15 % jusqu'à environ 35 % de la partie quadrillée	
4	Le revêtement s'est détaché le long des bords des incisions en larges bandes ou quelques carrés se sont détachés en partie ou en totalité. La surface détachée représente nettement plus de 35% jusqu'à environ 65% De la partie quadrillée.	
5	Tous les degrés d'écaillage qui ne peuvent pas être classés selon la classification 4	

I- Le phosphate de zinc anticorrosion

Le choix des pigments inhibiteurs de corrosion notamment dans les systèmes multicouches implique de nombreuses questions : si la tenue à la corrosion et par essence, la première qualité recherchée, il reste à examiner :

- La compatibilité avec les différents constituants, telle que par exemple la réactivité des pigments basiques avec les résines ;
- La compatibilité des différentes couches entre elles, notamment concernant le cloquage et le décollement ;
- La maîtrise des phénomènes d'épaississement et de massage ;
- La possibilité d'une gamme de teintes permettant la plus large liberté, en particulier dans les teintes claires.

Si ces phénomènes sont résolus, il reste malheureusement d'autres en suspens qui viennent parfois perturber des formules que l'on croyait, l'origine, bien élaborées.

I.1. Les principaux phosphates

- L'orthophosphate de fer $\text{Fe PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ monoclinique ;
- L'orthophosphate de calcium $\text{Ca}_3 (\text{PO}_4)_2 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ hexagonal ;
- L'orthophosphate de baryum $\text{Ba}_3 (\text{PO}_4)_2$, cubique
- L'orthophosphate monoacide de baryum BaH PO_4 rhombique.

A ceux-ci qui sont les plus connus on peut ajouter certains phosphates doubles, tels que par exemple celui d'ammonium et de fer. Ces différents ont été expérimentés par des spécialistes de l'anticorrosion mais jusqu'à ce jour ils n'ont pas connu un développement très considérable.

Les procédés de phosphatation connus ont guidé les chercheurs aussi bien dans les domaines théoriques que pratiques vers le phosphate de Zinc.

I.2- La phosphatation

Qu'il nous soit permis de faire un bref rappel très schématisé concernant ces procédés de phosphatation, car nous verrons certaines similitudes dans la suite.

On distingue :

I.2.1. la phosphatation « amorphe » par l'acide phosphorique Dilué :

Surface : $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$; 0,5 à 1 g/m²

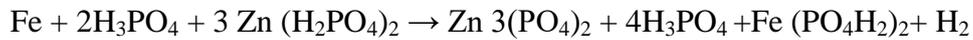
PH : 3,5 à 5 ;

I.2.2. la phosphatation cristalline :

surface : $Zn_3 (PO_4)_2 \cdot 4H_2O$; 3 à 5 g/m²

PH : 2,2 à 2,5 ;

Dont la solution de base conduit à la réaction suivante :

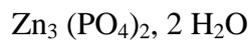
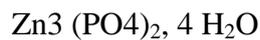
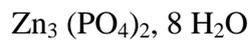


La surface traitée montre également la présence de phosphophyllite ,dont la formule approximative la plus généralement retenu est : $(Zn_5Fe) (PO_4)_2 \cdot 4H_2O$

Le phosphate de zinc déposé par phosphatation cristalline est tétrahydraté sous la forme hopéite.

I.3. Les différents phosphates de zinc

L'orthophosphate de zinc peut contenir un nombre variable de molécule d'eau de cristallisation :



Devant ces produits, nous devons nous poser la question de savoir quelle est la forme stable de l'orthophosphate de zinc.

L'influence le temps d'immersion sur les revêtements dans solution de 3.5% NaCl

Le primaire à base d'agente anticorrosion 0.7%PANI

1. Evolution du potentiel à circuit ouvert

Tableau III.23 : Potentiel à circuit ouvert de primaire à base de 0.7%PANI

Les jours	Le potentiel
1 jour	-0.58
8 jours	-0.64
9 jours	-0.51

2. Mesure par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

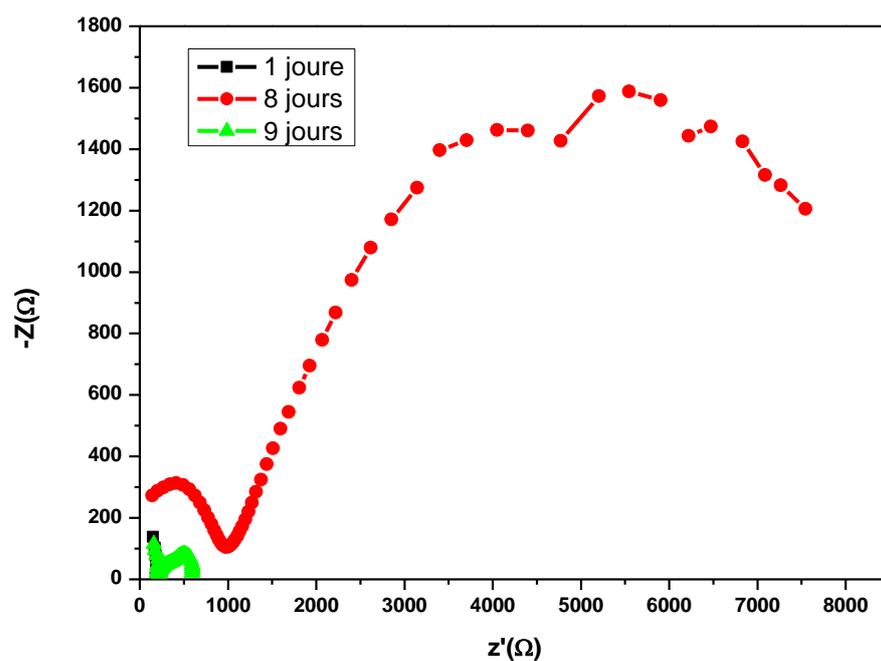


Figure III.27 : Diagramme de Nyquist de métal revêtu par 0.2% PANI et 0.5% PANI et 0.7%PANI dans une solution NaCl (3.5%).

Tableau III.24 : Les paramètres électrochimiques extraits à partir de courbes Nyquist de revêtements à base de 0.5%PEDOT:PSS dans une solution NaCl 3.5% par plusieurs jours

Les jours	Re ($\Omega.cm^2$)	R _p ($K\Omega.cm^2$)	C ($\mu F/cm^2$)	N
1 jour	-547,440	$746,920.10^{-3}$	2,18	0,998
8 jours	909,620	862,226	825,2	0,990
9 jours	163,190	1,069	$4,75.10^{-3}$	0,986

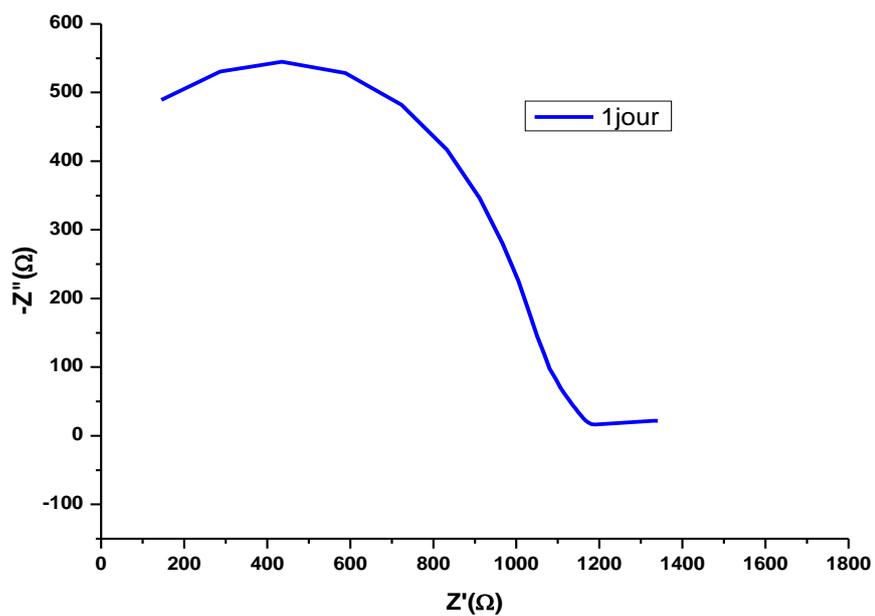
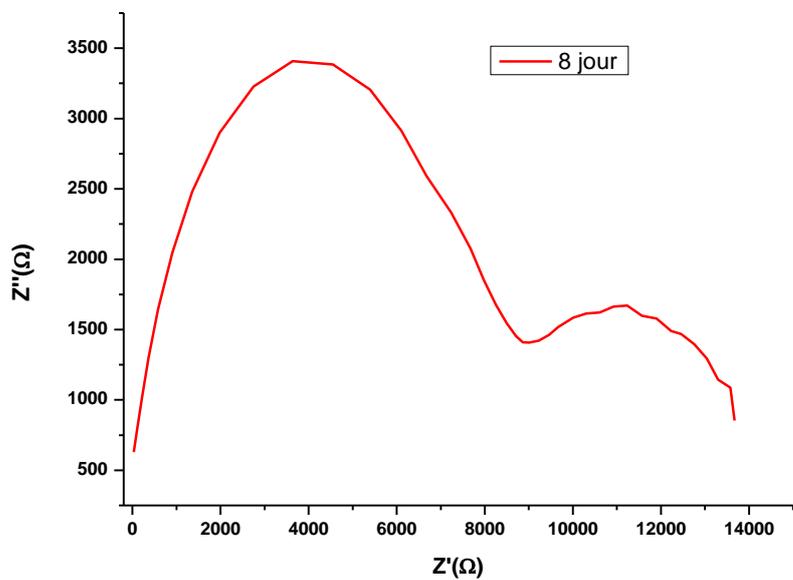
2. Le primaire à base d'agente anticorrosion 0.5%PEDOT :PSS

1. Evolution du potentiel à circuit ouvert

Tableau III.25: Potentiel à circuit ouvert de primaire à base 0.5%PEDOT :PSS

Les jours	Potentiel (V / Ag /AgCl)
1 jour	-0.61
8 jours	-0,55
9 jours	-0,52

2. Mesure par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)



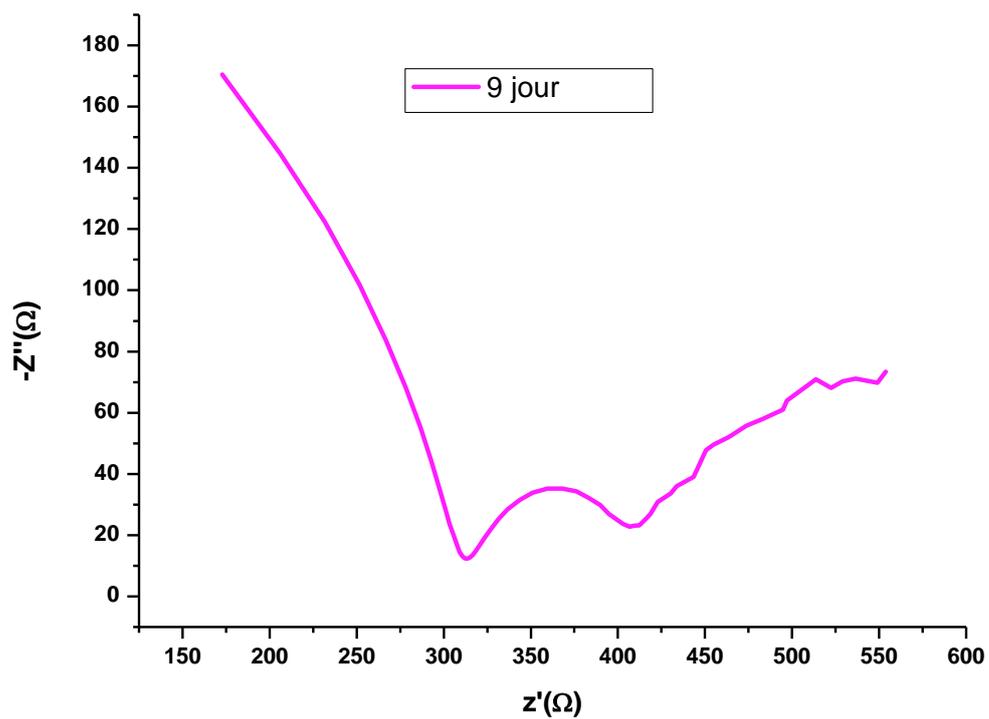


Figure III.28 : les Diagramme de Nyquist de métal revêtu par 0.5% PEDOT:PSS dans une solution NaCl 3.5% en fonction des jours d'immersion

3. Le primaire à base d'agente 0.5%PANI+0.25%PEDOT:PSS

1. Evolution du potentiel à circuit ouvert Mesure par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Tableau III.27 : Potentiel à circuit ouvert de primaire à base 0.5%PANI+0.25%PEDOT:PSS

Les jours	Re (k.cm ²)	R _p (KΩ.cm ²)	C (μF/cm ²)	N
1 jour	-203,17	1,29	2,328	0,99
8 jour	-338,01	9,37	3,59	0,99
9 jour	293,631	156,86	72,9	0,99

2. Mesure par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

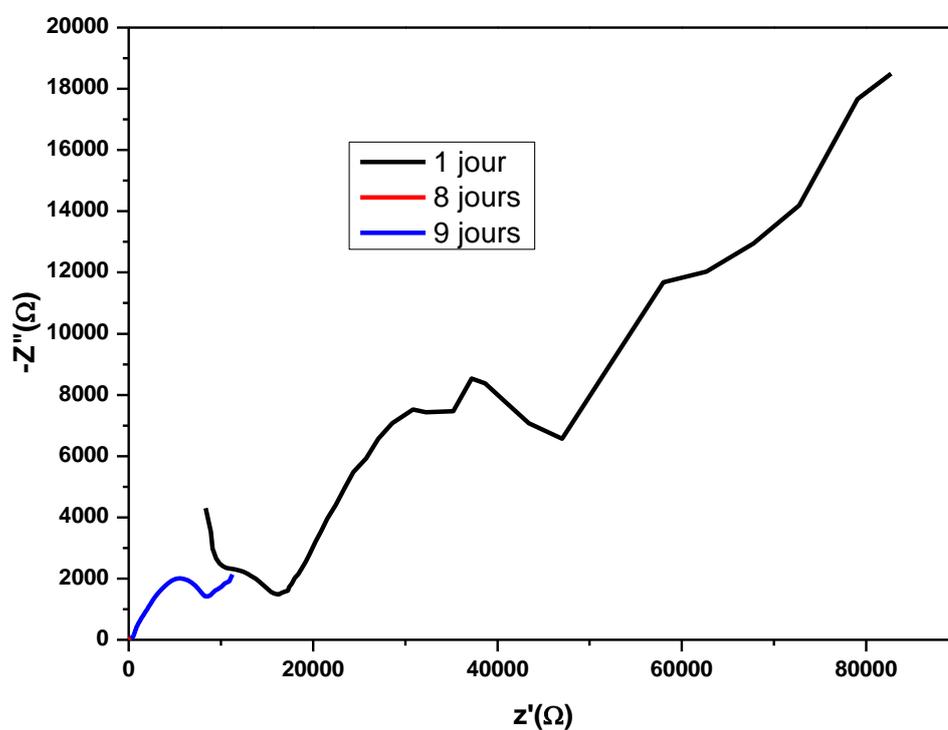


Figure III.29 : Diagramme de Nyquist de métal revêtu par 0.5%PANI / 0.25%PEDOT:PSS dans une solution NaCl 3.5%

Tableau III.28 : Les paramètres électrochimiques extraits à partir de courbes Nyquist de revêtements à base de 0.5%PANI / 0.25%PEDOT:PSS dans une solution NaCl 3.5% par plusieurs jours

les jours	Re ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	RP ($\text{K}\Omega \cdot \text{cm}^2$)	C ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	N
1 jour	15,234	35,305	$44,677 \cdot 10^{-6}$	0,99
8 jours	1 ,19	1,335	$46,7 \cdot 10^{-3}$	0,99
9jours	7,803	9,478	$23 ,45 \cdot 10^{-6}$	0,99

Résumé

Le but de ce travail est le développement et l'étude des performances des primaires epoxy à base de des charges anticorrosion polyaniline (PANI) synthétisés par voie chimique , à base des polymères PEDOT : PSS, à base de PANI/PEDOT : PSS comparais au primaire à base de phosphate de zinc commercialisé par l'Entreprise Nationale Algérienne des peintures (ENAP). Les primaires formulés ont été caractérisés par les techniques électrochimiques (OCP, courbes de polarisations, spectroscopie d'impédance électrochimique) et les techniques physico-chimiques (FTIR, UV-Visibles, MEB). Les résultats des différents primaires formulés montrent que le primaire à base de 0.7% PANI et 0.5 % PEDOT : PSS et 0.4% PEDOT : PSS / 0.5% présentent les meilleures performances anticorrosion

Mots clés : corrosion, PANI, PEDOT : PSS, Tafel, LPR, SIE.

المخلص

الهدف من هذا العمل هو تطوير ودراسة أداء البادئات الإيبوكسية المعتمدة على حشوات البولي أنيلين المضادة للتآكل المصنعة كيميائياً (PANI)، المعتمدة على بوليمرات PEDOT: PSS، المعتمدة على PANI/PEDOT: PSS والمقارنة بالبادئة المعتمدة على فوسفات الزنك. التي يتم تسويقه من قبل الشركة الوطنية الجزائرية للدهانات (NAPE). تميزت البادئات المصنعة بالتقنيات الكهروكيميائية (OCP، منحنيات الاستقطاب، التحليل الطيفي للمقاومة الكهروكيميائية) والتقنيات الفيزيائية والكيميائية (FTIR، UV-Visibles، SEM). تظهر نتائج البادئات المصنعة PEDOT: PSS المختلفة والمعتمد على 0.7% PANI و 0.5% PEDOT: PSS و 0.4% PEDOT: PSS تقدم أفضل أداء ضد التآكل. PSS.

المفتاح: التآكل، البولي أنيلين، PANI، PEDOT : PSS، Tafel، LPR، SIE.

Abstract

The aim of this work is the development and study of the performance of epoxy primers based on chemically synthesized polyaniline anti-corrosion fillers (PANI), based on PEDOT: PSS polymers, based on PANI/PEDOT: PSS compared to primer based on zinc phosphate marketed by the Algerian National Paint Company (ENAP). The formulated primers were characterized by electrochemical techniques (OCP, polarization curves, electrochemical impedance spectroscopy) and physicochemical techniques (FTIR, UV-Visibles, SEM). The results of the different formulated primers show that the primer based on 0.7% PANI and 0.5% PEDOT: PSS and 0.4 PEDOT: PSS and 0.5 PANI presents the best anti-corrosion performances.

Key Word :corrosion , PANI, PEDOT : PSS, Tafel, LPR, SIE