

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE



*Université M'Hamed Bouguerra – Boumerdes
Faculté des Sciences
Département de Chimie*



Mémoire

*Pour l'obtention du Diplôme de Magister en Chimie
Option : Sciences Chimiques*

Présenté par : Melle BOUDIEB Naïma

Thème

***Evaluation Des Performances Des Peintures
Par Des Techniques Electrochimiques***

Soutenu le / 09 / 06 / 2008 devant le jury d'examen

Mr. BOUCENNA ALI	Professeur/U.M.B.B/F.H.C	Président
Mr. BENREJDAL ACHOUR	Maître de conférences/U.M.B.B/F.S	Rapporteur
Mr. BOUNOUGHAZ MOUSSA	Maître de conférences/U.M.B.B/F.S	Co-Rapporteur
Mr. DJELALI NACER EDDINE	Professeur/U.M.B.B/F.S	Examineur
Mr. TEZKRATT SAID	Maître de conférences/U.M.M.T.O	Examineur
Mr. HAMMADI MOHAMED	Professeur/U.M.B.B/F.S	Examineur

Année universitaire 2007 - 2008

ملخص

حماية المركبات المعدنية ضد التآكل تؤمن بواسطة الدهون و مواد الطلاء (المعدنية و العضوية). الدهون تحد من تدفق العناصر المضرة إلى المعدن و ذلك بخلق حاجز فريائي، معظم هذه الدهون ليست مثالية مما يؤدي إلى عدم تقادي اتصال المعدن بالوسط الخارجي، فعالية الدهون ضد التآكل تتعلق بعدة خصائص منها : قوة حاجز الخيط العضوي، الالتحام (حد مشترك بين المعدن و الدهن) و بوجود مانع داخل الخيط. الأهداف من هذا العمل هي دراسة تأثير خشونة المساحة المعدنية على الدهون الابوكسيدية و دراسة تأثير الموانع العضوية على الخصائص الحاجزية لهذه الدهون. دراسة التآكل و فعالية الدهون تمت بواسطة التقنيات الكهروكيميائية (كمون التآكل، منحنيات القطبية، الممانعة الطيفية الكهروكيميائية، كرونوامبيرومترية)، هذه الطرق سمحت لنا بإثبات من جهة خشونة المساحة المعدنية على فعالية الدهون و من جهة ثانية دور الموانع العضوية في الدهون.

الكلمات المفتاحية: التآكل، خشونة المساحة، الدهون ضد التآكل، الموانع العضوية، الممانعة الطيفية الكهروكيميائية، كمون التآكل، الطرق القطبية، كرونوامبيرومترية.

Résumé

La protection passive des installations métalliques contre la corrosion est assurée par les revêtements (organiques ou métalliques) et les peintures. Ces derniers limitent le flux des éléments agressifs en créant une barrière physique. La plupart des revêtements ne sont pas parfaits et par conséquent le contact métal/milieu corrosif est inévitable. L'efficacité des peintures anticorrosion est dépendante des caractéristiques intrinsèques du film organique (effet barrière), de son adhésion (interface métal/peinture), de la présence d'inhibiteurs ou de pigments sacrificiels au sein du film. Les objectifs de ce présent travail sont : l'étude de l'influence de la rugosité de la surface métallique sur la performance des revêtements époxydes et l'étude de l'effet des inhibiteurs organiques sur les propriétés barrières des peintures époxydes. L'étude du comportement à la corrosion et l'évolution du pouvoir protecteur des systèmes époxydes ont été réalisés par des techniques électrochimiques stationnaires (potentiel de corrosion, courbes de polarisation) et non stationnaires (spectroscopie d'impédance électrochimique, test de délamination cathodique). Ces méthodes permettent de mettre en évidence d'une part l'influence de l'état de surface sur la performance du système époxyde et d'autre part le rôle des inhibiteurs organiques dans les formulations des peintures de type époxyde.

Mots Clés : Corrosion, rugosité de la surface, peintures anticorrosion, inhibiteurs, spectroscopie d'impédance électrochimique, potentiel de corrosion, méthodes de polarisation, chrono-ampérométrie.

Abstract

The passive protection of the metallic installations against corrosion is assured by the coatings (organics or metallics) and paintings. The latter limit the flow of the aggressive elements by creating a physical barrier. The majority of the coatings are not perfect and consequently the contact metal/medium corrosion is inevitable. The effectiveness of anti-corrosive paintings is dependent on the intrinsic characteristics of organic film (barrier negotiable instrument), of its adhesion (interface metal/paint), of the presence of inhibitors or sacrificial pigments within film. The objectives of the present work are: The study of the influence of the roughness of metal surface on the performance of the epoxy coatings and the study of the negotiable instrument of the organic inhibitors on the properties barriers of epoxy paintings. The study of corrosion behaviour and the evolution of the protective capacity of the epoxy systems were carried out by stationary electrochemical methods (potential of corrosion versus time, polarization curves) and no stationary techniques (electrochemical impedance spectroscopy, chrono-amperometry (cathodic test of delaminating)). On the one hand, these methods allow to bring to light the surface state influence on the performance of the epoxy system. On the other, they allow also the role of the organics inhibitors in the paintings of epoxy type.

Key words: Corrosion, roughness of surface, paintings anti-corrosive, inhibitors, electrochemical impedance spectroscopy, potential of corrosion, methods of polarization, chrono-amperometry.

Remerciements

En préambule à ce manuscrite, je souhaite exprimer ma reconnaissance et mes remerciements aux personnes qui m'ont soutenu et aidé à la réalisation de ce travail.

*En premier lieu, je remercie monsieur **A. BOUCENNA** pour avoir accepté de présider le jury de ce mémoire.*

*Mes remerciements s'adressent également à monsieur **N.E. DJELALI**, et à monsieur **M.HAMMADI**, pour leurs participations au jury de ce mémoire comme examinateurs.*

*J'exprime ma gratitude à monsieur **S.TEZKRATT**, pour s'être déplacé afin de participer au jury de ce mémoire en tant qu'examineur.*

*Mes grands remerciements vont à monsieur **A. BENREJDAI**, qui a été le rapporteur de ce travail. Je ne saurai jamais assez le remercier pour l'énergie qu'il a dépensé afin que je puisse réaliser ce travail. Je le remercie aussi pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et sa grande disponibilité scientifique.*

*Mes grands remerciements vont également à Monsieur **M. BOUNOUGHAZ**, pour avoir accepté d'être co-rapporteur de ce travail. Ces commentaires et suggestions ont été d'une grande aide dans la finalisation de ce travail et aussi pour toutes les connaissances qu'il m'apporté, et pour ses qualités humaines et scientifiques qui ont permis la réalisation de ce travail dans les meilleures conditions possibles.*

*Je remercie Monsieur **A. ADJEB** et Monsieur **M. MEKKI DAOUADJI**, pour leurs aides précieuses et leurs suivis au quotidien et je souhaite aussi associer à ces remerciements Madame **F.LAADJEL**, Madame **M. ABAD**.*

*Mes remerciements vont également à Monsieur **M. FERSADOU**, le Chef de Service Développement à l'Entreprise Nationale Algérienne des Peintures (ENAP-Lakhdaria), pour m'avoir permis d'accéder au laboratoire de formulation et analyse des peintures, à Monsieur **M.TALBI** et **F. NAILI**, pour leur précieuse collaboration dans la formulation et l'application des revêtements anti-corrosion.*

Je remercier toutes les personnes du laboratoire de corrosion/CRD : secrétaires, ingénieurs, techniciens, pour leur contribution à une ambiance du travail agréable.

Je remercie également le corps enseignant du Département Chimie, de la Faculté de Sciences.

*Je remercie enfin ma famille pour son soutien sans faille durant ces années. Je remercie également ma copine Melle **KHOUKHI FAIZA** et Melle **S. AMOKRANE**.*

Sommaire

Liste des symboles	I
Liste des figures	II
Liste des tableaux	V

Introduction	1
---------------------	----------

Chapitre I : Etude bibliographique	4
---	----------

I.1. Notions de corrosion des métaux	4
I.1.1. Introduction.....	4
I.1.2. Modèle de la double couche.....	4
I.1.3. Nature de la corrosion.....	5
I.1.4. Les types de corrosion.....	6
I.1.4.1. Corrosion chimique.....	6
I.1.4.2. Corrosion électrochimique.....	6
I.1.4.3. Corrosion biochimique.....	6
I.1.4.4. Corrosion accompagnée d'usure.....	7
I.1.5. Différents types d'oxydes issus lors de la corrosion de l'acier.....	7
I.1.6. Les formes de corrosion.....	7
I.1.6.1. Corrosion uniforme.....	7
I.1.6.2. Corrosion par piqûres.....	8
I.1.6.3. Corrosion galvanique.....	9
I.1.6.4. Corrosion intergranulaire.....	10
I.1.6.5. Corrosion sélective.....	10
I.1.6.6. Corrosion caverneuse.....	10
I.1.6.7. Corrosion filiforme.....	10
I.1.6.8. Corrosion sous contraintes.....	11

I.2. Les peintures dans la lutte contre la corrosion	11
I.2.1. Les revêtements métalliques.....	11
I.2.1.1. Les revêtements anodiques.....	12
I.2.1.2. Les revêtements cathodiques.....	12
I.2.2. Les revêtements organiques.....	13
I.2.2.1. Les bitumes.....	13
I.2.2.2. Les revêtements polymériques.....	13
I.2.3. Les peintures.....	13
I.2.3.1. Définition.....	13
I.2.3.2. Système de protection par les peintures.....	14
I.2.3.3. Principaux constituants des peintures.....	15
I.2.3.4. Durabilité des peintures.....	19
I.2.3.5. La peinture anticorrosion.....	20
I.2.3.6. Les étapes de formation d'un film de peinture.....	23
I.3. Lutte contre la corrosion par l'utilisation des inhibiteurs	24
I.3.1. Définition.....	24
I.3.2. Propriétés.....	24
I.3.3. Les conditions nécessaires à l'utilisation d'un inhibiteur.....	24
I.3.4. Les classes d' inhibiteurs.....	25
I.3.4.1. Influence sur les réactions électrochimiques partielles.....	25
I.3.4.2. Domaines d'application.....	26
I.3.4.3. Mécanisme d'action interfaciale.....	27
I.3.5. Les inhibiteurs organiques.....	27
I.3.5.1. Le rôle des amines.....	28
I.3.6. Le pouvoir protecteur des films.....	28
I.4. Les techniques électrochimiques	29
I.4.1. Les techniques stationnaires.....	29
I.4.1.1. Suivi du potentiel de corrosion dans le temps.....	29
I.4.1.2. Les courbes de polarisation.....	30
I.4.2. Techniques non stationnaires.....	36
I.4.2.1. Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	36
I.4.2.2. La chronoampérométrie (test de délamination cathodique).....	43

Chapitre II. Partie expérimentale	45
II.1. Formulation des peintures époxydes	45
II.1.1. Introduction	45
II.1.2. Les peintures étudiées	47
II.1.2.1. Les primaires époxydes	47
II.1.2.2. Le revêtement	48
II.1.3. Mode opératoire	49
II.1.4. Application de la peinture	49
II.2. Préparation des électrodes de travail	50
II.3. La solution électrolytique et la concentration des inhibiteurs étudiés	50
II.4. Montage expérimental	51

Chapitre III. Résultats et discussions **54**

III.1. Etude de l'influence de la rugosité de la surface métallique sur la performance des revêtements époxydes	54
III.1.1. Etude du blanc (métal nu)	55
III.1.1.1. Suivi du potentiel de corrosion	55
III.1.1.2. Les courbes de polarisation	56
III.1.1.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique	58
III.1.2. Métal peint	60
III.1.2.1 Suivi du potentiel de corrosion	60
III.1.2.2. Les courbes de polarisation	63
III.1.2.3. Utilisation de l'impédance électrochimique pour l'étude de la résistance à la corrosion des métaux peints	65
III.1.2.4. Evolution des diagrammes d'impédance avec le temps d'immersion	69
III.1.2.5. Test de délamination cathodique (chronoampérométrie)	82
III.2. Etude de l'efficacité des inhibiteurs organiques dans les peintures époxydes	84
III.2.1. Le primaire Primepox	84
III.2.1.1. Les courbes de polarisation	84
III.2.1.2. Mesure d'impédance électrochimique	87
III.2.1.3. Influence du temps d'immersion	88
III.2.2. Le primaire Epoxamine blanc	91

III.2.2.1. Les courbes de polarisation.....	91
III.2.2.2. Les mesures d'impédance électrochimique.....	92
III.2.2.3 Evolution des diagrammes d'impédance en fonction du temps d'immersion.....	94
III.2.3 Evaluation de performance du système époxyde.....	96
III.2.3.1 Présentation des courbes de polarisation.....	96
III.2.3.2. Présentation des diagrammes d'impédance.....	97
III.2.3.3. Influence du temps d'immersion sur la performance du système époxyde.....	99
Conclusion	102
Annexe	104
Références bibliographiques	107

Liste des symboles

Symbole	Signification	Unité
C_{dc}	Capacité de double couche	F/cm
R_{ic}	Résistance de transfert de charge	Ω/cm^2
i_{corr}	Densité de courant de corrosion	$A.cm^{-2}$
$i_{corr\ inh}$	Densité de courant de corrosion en présence de l'inhibiteur	$A.cm^{-2}$
E	Potentiel	V
E_{corr}	Potentiel de corrosion	V
I	Courant global de la réaction	A
I_a	Courant anodique de la réaction	A
I_c	Courant cathodique de la réaction	A
T	Température	k
n	Nombre d'électrons échangés	/
R	Constante des gaz parfaits	$8.32. J.mol^{-1}.k^{-1}$
K_a, K_c	Constantes dépendant des vitesses de réactions interfaciales élémentaires	/
$C_{red, s}$	Concentration de l'espèce réductrice au niveau de la surface de l'électrode	$mol.l^{-1}$
$C_{ox, s}$	Concentration de l'espèce oxydante au niveau de la surface de l'électrode	mol^{-1}
F	Nombre de faraday	96500 c/mole
i_o	Densité de courant d'échange	$A.cm^{-2}$
i_a	Densité de courant anodique	$A.cm^{-2}$
i_c	Densité de courant cathodique	$A.cm^{-2}$
B_- ou B_a	Pente de Tafel anodique	V/décade
B_+ ou B_c	Pente de Tafel cathodique	V/décade
η	Surtension	V
I_o	Courant d'électrons d'échanges	A
ΔE	Différence du potentiel	V
ΔI	Différence du courant	A
R_p	Résistance de polarisation	Ω/cm^2
R_e	Résistance de l'électrolyte	Ω/cm^2
R_{pore}	Résistance de transfert ionique à travers les pores	Ω/cm^2
R_c ou R_{rev}	Résistance électrique intrinsèque du revêtement	Ω/cm^2
t	Temps	s
E_0	Potentiel standard	V
W	Pulsation	$rad.s^{-1}$
f	Fréquence	Hertz
φ	Déphasage	Rad
Z	Impédance	Ω/cm^2
$Re(Z)$, ou Z'	Partie réelle de l'impédance	Ω/cm^2
$Im(Z)$, ou Z''	Partie imaginaire de l'impédance	Ω/cm^2
Z_w	Impédance de Warburg	Ω/cm^2
j	Unité imaginaire	/
σ	Coefficient de Warburg	/
$C_{rev} C_c$	Capacité du revêtement	F/cm
ξ_o	Permittivité du vide	$8.85 \cdot 10^{-14} F.cm^{-2}$
ξ_r	Permittivité relative du revêtement	$F.cm^{-2}$
S	Surface exposée	cm^2
e	Épaisseur du revêtement	μm

Liste des figures

Figure I.1	Double couche schématique à l'interface métal/solution.....	5
Figure I.2	Amorçage (a) et propagation (b) d'une piqûre.....	3
Figure I.3	Représentation schématique d'une pile de corrosion.....	3
Figure I.4	Présentation des revêtements métalliques.....	12
Figure I.5	Système de protection par les peintures.....	14
Figure I.6	Mécanismes de dégradation des films de peinture.....	20
Figure I.7	Représentation schématique des différentes étapes de formation d'une peinture.....	23
Figure I.8	Représentation graphique des droites de Tafel.....	32
Figure I.9	Courbe de polarisation $I = f(E)$	34
Figure I.10	Schéma de principe d'un montage à trois électrodes.....	35
Figure I.11	Principe de la spectroscopie d'impédance électrochimique.....	36
Figure I.12	Différentes représentations d'une interface électrochimique en spectroscopie d'impédance électrochimique (a), diagramme de Nyquist (b) ou de Bode (c)....	38
Figure I.13	Circuit équivalent (b) et tracé dans le plan complexe (a) d'impédance d'une interface électrochimique.....	39
Figure I.14	Diagramme d'impédance dans le cas des réactions hétérogènes avec adsorption.....	39
Figure I.15	Impédance du circuit équivalent de Randles : cas d'une couche de diffusion d'épaisseur infinie.....	40
Figure I.16	Modèle physique du revêtement parfait, et le circuit électrique équivalent	41
Figure I.17	Schéma électrique équivalent d'un système avec revêtement poreux sans interface métal/électrolyte.....	41
Figure I.18	Modèle électrique équivalent d'un revêtement poreux avec formation d'une double couche en surface du métal.....	42
Figure I.19	Schéma électrique équivalent du système électrochimique lors d'un processus de transport de charge et de matière.....	42
Figure II.1	La chaîne de mesure utilisée lors des essais électrochimiques.....	52
Figure II.2	Représentation de photographie du montage à trois électrodes.....	53
Figure III.1	Suivi du potentiel de corrosion du métal nu, en milieu NaCl 3.5 %, pour les trois états de surface.....	55

Figure III.2	Courbes de polarisation du métal nu à différents états de surface, en milieu NaCl 3.5 %	57
Figure III.3	Diagrammes d'impédance du métal nu, pour les trois états de surface	59
Figure III.4	Suivi du potentiel de corrosion durant l'immersion de l'acier revêtu à différents états de surface, en milieu NaCl 3.5 %.....	61
Figure III.5	Courbes de polarisations obtenues lors de l'immersion des échantillons recouverts du système époxyde en milieu NaCl 3.5 %, des différents états de surface.....	64
Figure III.6	Diagrammes d'impédance obtenus sur les électrodes recouvertes par le système époxyde, après 2 jours d'immersion.....	67
Figure III.7	Diagrammes d'impédance obtenus sur les électrodes recouvertes par le système époxyde, après 7 jours d'immersion.....	68
Figures III.8 à 16.	Diagrammes d'impédance électrochimique des électrodes recouvertes par le système époxyde, après 21 à 91 jours d'immersion	70 à 78
Figure III.17	Evolution des valeurs de la résistance extraites de la boucle hautes fréquences en fonction du temps d'immersion, pour les trois électrodes.....	80
Figure III.18	Evolution de la capacité au cours du temps d'immersion, en présence du système époxyde, en milieu NaCl 3.5 %.....	81
Figure III.19	Les courbes ampérométriques du système métal/système époxyde pour les trois rugosités.....	83
Figure III.20	Courbes tension –courant obtenues sur l'acier au carbone revêtu par le primaire Primepox, en l'absence et en présence de l'inhibiteur organique A.....	85
Figure III.21	Courbes tension –courant obtenues sur l'acier au carbone revêtu par le primaire Primepox, en l'absence et en présence de l'inhibiteur organique B.....	85
Figure III.22	Diagrammes d'impédance électrochimique obtenus pour les électrodes revêtues par le primaire Primepox contenant les inhibiteurs de corrosion.....	87
Figure III.23	Diagrammes d'impédance obtenus pour le système métal/primaire, en présence ou en l'absence d'inhibiteur organique 'A', après un jour d'immersion.....	89
Figure III.24	Courbes de polarisation de l'acier au carbone recouvert par le primaire époxamine blanc, en l'absence et en présence de l'inhibiteur organique (A).....	91
Figure III.25	Diagrammes d'impédance des systèmes métal/primaire epoxamine blanc obtenus en présence de phosphate de zinc et l'inhibiteur organique, en milieu NaCl 3.5 % après une semaine d'immersion	93
Figure III.26	Evolution au cours du temps d'immersion des diagrammes d'impédance électrochimique obtenus en présence du primaire contenant le phosphate de zinc et l'inhibiteur organique A	95

Figure III.27 Courbes tension –courant obtenues sur l’acier au carbone recouvert par le système époxyde, en l’absence et en présence de l’inhibiteur organique (A).....	96
FigureIII.28 Diagrammes d’impédance obtenus en présence de phosphate de zinc et de l’inhibiteur Organique A aux concentrations de 100, 200 et 300 ppm.....	98
Figure III.29 Evolution des diagrammes d’impédance du système époxyde contenant du phosphate de zinc et de l’inhibiteur organique aux concentrations de 200 et 300 ppm	100
Figure.1. Représente la variation du potentiel et la perte de poids avec le temps d’immersion d’un acier revêtu par un revêtement anticorrosion, en milieu NaCl à pH 8.1.....	106
Figure.2. Représente la variation du potentiel d’un acier revêtu en fonction du temps, en milieu NaCl 0.5M.....	106
Figure.3. Représente la variation du potentiel d’un acier revêtu en fonction temps, en milieu NaCl.....	106

Liste des tableaux

Tableau II.1	Les principaux produits incorporés dans le primaire Epoxamine blanc.....	47
Tableau II.2	Les principaux produits incorporés dans le primaire Primepox.....	48
Tableau II.3	Formule centésimale du revêtement.....	48
Tableau II.4	Tableau récapitulatif des inhibiteurs testés et de leurs concentrations.....	50
Tableau III.1	Valeurs caractéristiques électrochimiques relevées à partir des courbes de polarisation.....	57
Tableau III.2	Paramètres électriques de l'interface métal-solution, lors de l'immersion du métal nu en milieu NaCl 3.5 %.....	60
Tableau III.3	Les valeurs du potentiel enregistrées en fonction du temps d'immersion des électrodes recouvertes par le système époxyde pour les trois états de surface	61
Tableau III.4	Valeurs électrochimiques relevées à partir des courbes de polarisation, après trois jours d'immersion, pour les trois états de surface.....	64
Tableau III.5	Valeurs des résistances enregistrées en fonction du temps d'immersion, pour les trois rugosités de surface.....	79
Tableau III.6	Valeurs de capacité enregistrées en fonction du temps d'immersion, pour les trois rugosités de surface.....	79
Tableau III.7	Valeurs caractéristiques électrochimiques relevées à partir des courbes de polarisation, en présence des inhibiteurs A et B à différentes concentrations.....	86
Tableau III.8	Valeurs de la résistance et de la capacité caractérisant l'effet du film en fonction des différentes concentrations en inhibiteurs.....	88
Tableau III.9	Valeurs électrochimiques relevées à partir des courbes de polarisation.....	92
Tableau III.10	Valeurs de résistances et de capacités du film de primaire extraites de la boucle hautes fréquences.....	94
Tableau III.11	Paramètres électrochimiques relevés à partir des courbes de polarisation de l'acier au carbone revêtu par le système époxyde en présence de l'inhibiteur organique A	96
Tableau III.12	Valeurs de résistances et de capacités associées à la première boucle caractéristique de l'effet barrière du système époxyde.....	99
Tableau I.	Les différents pigments minéraux.....	104
Tableau II.	Les différents pigments fonctionnels.....	105
Tableau III.	Les différentes charges utilisées.....	105

Introduction générale

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

Les moyens de lutte contre la corrosion sont multiples et doivent être appropriés à chaque cas. La prévention passive demeure la meilleure solution pour éviter la corrosion des installations métalliques.

La manière la plus commune d'empêcher un métal de se corroder ou de retarder sa corrosion, est d'appliquer un revêtement imperméable sur sa surface. Si la couche du revêtement fournit une barrière protectrice parfaite au métal dans un environnement corrosif, alors ni l'oxygène, ni l'eau ne pourront atteindre sa surface et la corrosion sera finalement empêchée. Le rôle du revêtement est donc de limiter le flux de ces produits (oxygène, eau) en créant une barrière physique.

Malheureusement, la plupart des revêtements, tels que les peintures, ne sont pas de parfaites barrières contre la corrosion et ne protègent donc pas les métaux par suite de l'existence des défauts ou de diffusion de l'oxygène et de l'eau à travers eux. Pour toutes ces raisons, il est nécessaire de recourir à d'autres méthodes de protection des métaux, telles que, les inhibiteurs de corrosion, la protection anodique et la protection cathodique.^[3,4]

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

Un primaire assure l'adhésion avec le métal et le lien avec la couche immédiatement supérieure qui est chargée de la fonction protectrice principale, une ou plusieurs couches intermédiaires, et la couche de finition qui remplit souvent un rôle esthétique.

Parmi les revêtements organiques, les polymères époxydes à deux composantes sont utilisés sous forme de vernis, mais aussi sous forme de peinture, en leur ajoutant des

pigments ou des colorants. Les époxydes ont un large domaine d'utilisation grâce à leur polyvalence et à leur facilité d'utilisation. ^[5]

L'industrie du pétrole utilise des peintures époxydes contenant des pigments anticorrosion (exemple : zinc, phosphate de zinc) pour la protection passive des installations métalliques. Dans les zones des rayures ou des fissures où le revêtement est discontinu, la protection contre la corrosion est alors apportée par les pigments anticorrosion qui inhibent la corrosion des aciers.

Différents pigments anticorrosion ont été expérimentés par les spécialistes de l'anticorrosion mais jusqu'à ce jour, ils n'ont pas connu un développement considérable. Les procédés de phosphatation connus ont guidé les chercheurs aussi bien dans les domaines théoriques que pratiques vers le phosphate de zinc. Ce dernier est largement utilisé dans les peintures anticorrosion.

L'objectif essentiel est d'augmenter la durabilité des systèmes de peinture. En outre, pour des questions de respect de l'environnement et de la santé publique, il est nécessaire de développer des peintures à faible toxicité afin de remplacer les pigments chromatisés. Or il n'existe pas de corrélations claires entre la tenue en service des revêtements et les résultats d'essai de courte durée obtenus au laboratoire, qui permettraient de prédire de façon fiable leur durabilité. ^[6] Compte tenu de la sensibilité importante du matériau à la corrosion, la protection des zones dénuées de tout revêtement est une grande préoccupation qui justifie la recherche de nouveaux produits inhibiteurs de corrosion pour la protection des aciers.

L'efficacité des peintures anticorrosion est dépendante des caractéristiques intrinsèques du film organique (effet barrière), de son adhésion (interface métal/peinture), de la présence d'inhibiteurs ou de pigments sacrificiels au sein du film de la peinture, ainsi que de l'agressivité de l'environnement.

La performance des peintures époxydes est améliorée par l'ajout d'une multitude d'additifs. Parmi ces additifs, il y a ceux qui améliorent la résistance contre la corrosion. L'ajout de l'inhibiteur de corrosion à concentrations variables dans les formulations des peintures de type époxyde vise à améliorer la résistance contre la corrosion.

Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes intéressés à l'évaluation de la performance des peintures anticorrosion de type époxyde lors de la protection de l'acier au carbone dans un milieu salin et agressif (NaCl 3.5 %).

Ce travail est divisé en deux parties :

1- Etude de l'influence de la rugosité de la surface métallique sur la performance des revêtements époxydes. La rugosité de la surface métallique a été obtenue en polissant des électrodes métalliques par du papier abrasif d'une granulométrie : 120, 600 et 1200 mesh. Après le polissage, les électrodes sont peintes par des revêtements époxydes.

2- Etude de la protection de l'acier au carbone par le primaire et le système époxyde contenant des inhibiteurs de corrosion, permet de montrer le rôle des inhibiteurs de corrosion dans l'amélioration de l'effet barrière des revêtements époxydes.

Les systèmes suivants ont été formulés et testés :

- primaire à base de phosphate de zinc,
- primaire à base de phosphate de zinc et d'inhibiteur organique A à des concentrations variables,
- primaire à base de phosphate de zinc et d'oxyde de fer rouge,
- primaire à base de phosphate de zinc, d'oxyde de fer rouge et d'inhibiteur organique A ou B à des concentrations variables,
- système à base de phosphate de zinc,
- système à base de phosphate de zinc et d'inhibiteur organique A à des concentrations variables.

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

L'étude du comportement à la corrosion et l'évolution du pouvoir protecteur des formulations de peinture ont été réalisées au niveau du laboratoire de corrosion CRD/Sonatrach, par des techniques électrochimiques à savoir :

- *le potentiel de corrosion : suivi du potentiel en fonction du temps d'immersion,*
- *les méthodes de polarisation potentiodynamiques : La méthode de droites de Tafel,*
- *la spectroscopie d'impédance électrochimique pour évaluer la résistance et la capacité du film du revêtement,*
- *le test de délamination cathodique pour étudier l'aptitude au décollement du revêtement en cas de surprotection cathodique.*

Chapitre I. Etude bibliographique

I.1. Notions de corrosion des métaux

I.1.1. Introduction

Comme tous les matériaux de construction, l'acier tend à se dégrader superficiellement lorsqu'il est soumis à des milieux corrosifs comme le sol, l'air et le milieu marin. La corrosion est la détérioration des matériaux par interaction physico-chimique avec leur environnement, entraînant des modifications de propriétés du métal souvent accompagnées d'une dégradation fonctionnelle de ce dernier (altération de ses propriétés mécaniques, électriques, etc.). Les mécanismes mis en jeu sont divers et conduisent à des formes différentes de corrosion. ^[7]

I.1.2. Modèle de la double couche

La corrosion des matériaux métalliques en milieu aqueux implique des réactions entre le métal (l'électrode) et la solution (l'électrolyte), qui se produisent à l'interface séparant les deux milieux (Figure I.1), le métal comporte des électrons libres, mobiles, susceptibles de quitter le métal.

La densité électronique est distribuée de telle sorte que la charge électronique ne soit pas uniforme sur quelques dixièmes de nanomètres en surface, épaisseur dans laquelle s'effectuent les échanges électroniques de tous les phénomènes électrochimiques.

Trois modèles ^[8] ont été proposés pour décrire les propriétés des interfaces électrochimiques. Le premier est celui de Helmholtz, amélioré par Gouy-Shapman pour tenir compte des variations de concentration entre le milieu et l'interface. Puis le modèle de Stern qui combine les deux modèles précédents.

L'accumulation d'ions sur cette interface modifie les propriétés électriques locales et crée alors une capacité, C_{dc} dite de double couche. L'interface métal/solution présente une résistance à l'échange d'électrons, appelée résistance de transfert de charge R_t . Ces deux grandeurs fondamentales sont accessibles par spectroscopie d'impédance électrochimique. ^[9]

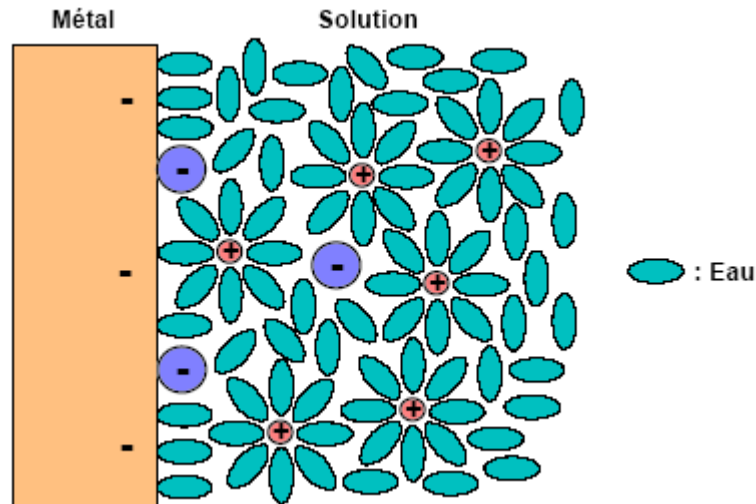


Figure I.1. Double couche schématique à l'interface métal/solution [8]

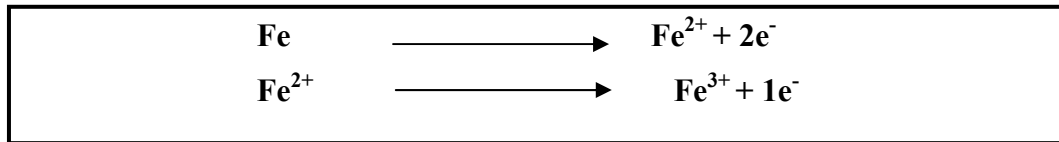
I.1.3. Nature de la corrosion

La corrosion concerne tous les métaux qui ont tendance, sous certaines conditions, à retourner à leur état d'énergie le plus bas, c'est à dire sous forme oxydée. Pour l'acier, la corrosion se traduit par la formation de rouille. Ce produit composé d'oxydes plus ou moins hydratés ne se forme qu'en présence d'oxygène et d'eau à température ordinaire. Cette corrosion est dite aqueuse et c'est la forme la plus fréquente en construction métallique.

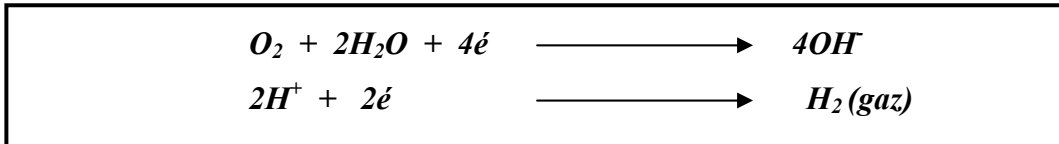
La corrosion est un phénomène électrochimique : ce qui signifie qu'il se crée des piles à la surface de l'acier, dans lesquelles une des électrodes, l'anode, se consomme au bénéfice de l'autre, la cathode, qui reste intacte. L'électrolyte est constitué par l'eau, plus ou moins conductrice et oxygénée. En pratique, ces piles se forment dès qu'il y a hétérogénéité à la surface de l'acier et qu'il se crée des zones anodiques et des zones cathodiques.

Ainsi, à chaque fois que l'acier se trouve en position anodique, il se corrodera; au contraire, en position cathodique, il restera intact. Ce phénomène se produit fréquemment lorsque les surfaces d'acier sont recouvertes par des écailles de calamine ou de rouille qui sont cathodiques par rapport à leur support.

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



Dans l'eau pure, les réactions cathodiques associées sont :



Les couches de produits de corrosion formés lors de la dégradation de l'acier dans de l'eau aérée agissent comme une relative barrière de diffusion vis-à-vis de l'oxygène et de l'eau. [10,11]

I.1.4. Les types de corrosion

La corrosion peut se développer suivant différents processus qui caractérisent chacun un type de corrosion. [12,13]

I.1.4.1. Corrosion chimique

Il s'agit d'une réaction purement chimique entre la surface d'un matériau et un gaz ou un liquide non électrolyte. Par exemple, l'oxydation de l'acier ordinaire à haute température par l'oxygène de l'air est une corrosion chimique.

I.1.4.2. Corrosion électrochimique

C'est une réaction électrochimique entre la surface d'un matériau et un liquide électrolyte. Cette réaction est accompagnée de la formation de piles qui sont le siège de circulation de courant électrique. La dégradation de l'aluminium par l'acide sulfurique dilué appartient à ce type de corrosion.

I.1.4.3. Corrosion biochimique

C'est l'attaque bactérienne des matériaux métalliques, en particulier dans les canalisations enterrées et les réservoirs. En effet, le métabolisme du développement de certaines bactéries provoque la formation d'acide sulfurique qui attaque le métal.

I.1.4.4. Corrosion accompagnée d'usure

Lorsque les produits de corrosion forment un dépôt adhérent et continu sur la surface du métal, ils ralentissent la vitesse de corrosion. Cette couche peut être éliminée en certains points par usure, abrasive ou érosive. Il y a alors accélération de la corrosion parce que la surface du métal est mise à nu.

I.1.5. Différents types d'oxydes issus lors de la corrosion de l'acier

Lors de la dégradation de l'acier, différents produits de corrosion (lépidocrocite, goethite, magnétite) sont susceptibles de se former. Les dépôts de produits de corrosion formés peuvent jouer un rôle actif de barrière plus ou moins efficace selon leur nature. Cependant, ces couches sont minces, pas toujours homogènes dans leur épaisseur, et leur nature change dès lors qu'elles sont extraites du milieu dans lequel elles se sont formées.^[9,11]

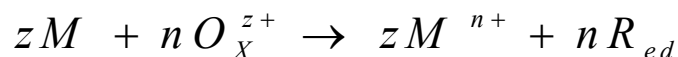
I.1.6. Les formes de corrosion

Plusieurs formes de corrosion peuvent être dénombrées, caractérisées par des modifications de propriétés physiques du métal. ^[13,14,15]

I.1.6.1. Corrosion uniforme

La corrosion uniforme est une perte de matière plus ou moins régulière sur toute la surface. Le métal dans ce cas est dans l'état actif. Elle est aisément contrôlable par des mesures de perte de poids ou la diminution d'épaisseur du métal.

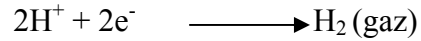
D'un point de vue pratique, le couplage d'une ou plusieurs réactions d'oxydation d'un métal ou alliage, avec une ou plusieurs réactions de réduction d'espèces en solution, conduit à l'obtention d'un potentiel « mixte » de corrosion, appelé aussi potentiel libre. La totalité de la surface du métal prend cette valeur du potentiel qui est le siège d'une corrosion généralisée (hypothèse de Wagner-Taurde), décrite par la réaction suivante :



M désigne le métal et M^{n+} l'ion correspondant ; O_X^{z+} l'oxydant et Red désigne l'espèce réductrice associé.

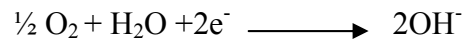
La réaction anodique correspond à la dissolution du métal : $M \longrightarrow M^{n+} + n e^-$

Le cation dissout peut ensuite se présenter sous différentes formes ou encore former des liaisons plus complexes. La réaction cathodique, quant à elle, varie suivant la nature des espèces oxydantes présentes en solution. Le phénomène cathodique le plus fréquemment rencontré est la réaction de réduction du proton H^+ (ou H_3O^+) en milieu acide :

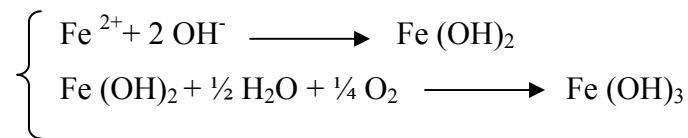


La corrosion se développe infiniment tant qu'elle n'est pas limitée par l'appauvrissement en protons aux pH élevés, ou par la saturation du milieu au voisinage de la surface, en ions Fe^{2+} , qui entraîne la formation d'un dépôt protecteur par précipitation d'hydroxyde ferreux aux pH basiques et limite en général la corrosion.

Dans les solutions aqueuses aérées peu acides, neutres ou basiques, la réaction cathodique la plus importante est la réduction de l'oxygène dissous :



Les ions Fe^{2+} de la réaction anodique s'hydrolysent pour former de l'hydroxyde ferrique $Fe(OH)_3$ selon :



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

I.1.6.2. Corrosion par piqûres

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

Selon le schéma de la figure I.2, ce type de corrosion comprend au moins deux étapes : l'amorçage qui se produit lors de la rupture locale de la passivité et la croissance ou propagation.

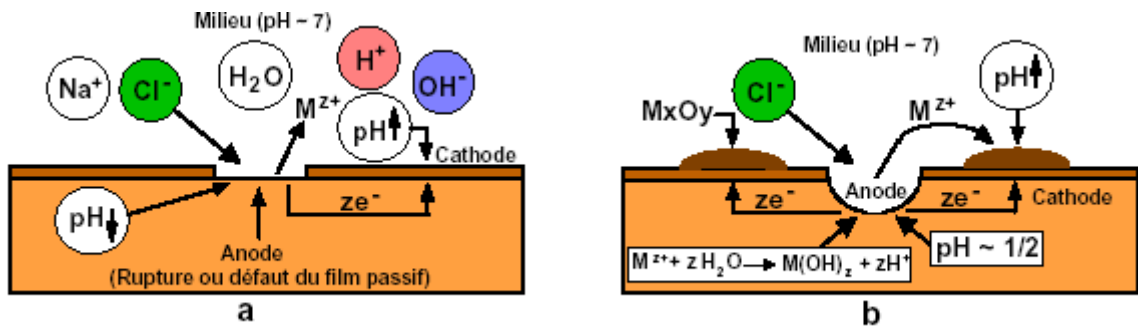


Figure I.2. Amorçage (a) et propagation (b) d'une piqûre ^[13]

I.1.6.3. Corrosion galvanique

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

La polarisation des surfaces métalliques par couplage galvanique a pour conséquence d'accroître la résistance à la corrosion de l'alliage le plus noble (la cathode) et de réduire la résistance à la corrosion de l'alliage le moins noble (l'anode). Elle résulte de la formation d'une pile (Figure I.3) qui conduit à une hétérogénéité de l'attaque.

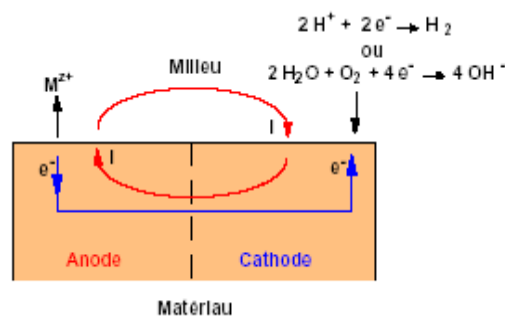


Figure I.3. Représentation schématique d'une pile de corrosion ^[13]

I.1.6.4. Corrosion intergranulaire

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

I.1.6.5. Corrosion sélective

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

I.1.6.6. Corrosion caverneuse

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

I.1.6.7. Corrosion filiforme

Ce type de corrosion est souvent associé à la présence d'un revêtement protecteur (peinture, vernis,...) semi perméable à l'oxygène et à l'eau. L'attaque se manifeste par des filaments émis dans toutes les directions, à partir des défauts du revêtement, qui peut affecter divers matériaux tels que le fer et l'aluminium lorsqu'ils sont soumis à des atmosphères humides entre 20C° et 30C°. L'oxygène et l'eau sont les réactifs nécessaires au développement de la corrosion filiforme. ^[15,16]

La présence d'ions agressifs tels que Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} favorise l'initiation de cette corrosion en développant une acidification locale.

D'après les mesures du potentiel et du pH, le fil de corrosion filiforme est composé d'une tête contenant une solution aqueuse acide et d'une queue alcaline contenant les produits de corrosion. Les conditions alcalines favorisent le décollement du revêtement. ^[3,17]

I.1.6.8. Corrosion sous contraintes

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

Le processus se déroule en deux phases successives :

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

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

I.2. Les peintures dans la lutte contre la corrosion

En matière de lutte anti-corrosion, il existe à l'heure actuelle, un nombre important de techniques bien ciblées, mais les dégâts occasionnés par la corrosion sont toujours considérables.

La protection contre la corrosion comprend les méthodes suivantes : ^[18]

- choix judicieux des matériaux : utilisation des métaux nobles,
- utilisation des inhibiteurs de corrosion,
- protection électrochimique : protection cathodique ou anodique,
- utilisation des revêtements (revêtement organique ou inorganique).

I.2.1. Les revêtements métalliques

Il existe deux types de revêtements métalliques suivant les places occupées dans la classification électrochimique, le métal qui constitue le revêtement et le métal à protéger : (Figure I.4). ^[19,20]

I.2.1.1. Les revêtements anodiques

Le métal protecteur est moins noble que le métal à protéger. C'est le cas du procédé de galvanisation (revêtement de zinc). En cas de défaut du revêtement, il y a formation d'une pile locale et ce dernier se corrode en protégeant cathodiquement le métal de base.

I.2.1.2. Les revêtements cathodiques

Le métal protecteur est plus noble que le métal à protéger. C'est le cas, par exemple, d'un revêtement de nickel ou de cuivre sur l'acier. En cas de défaut du revêtement, la pile de corrosion qui se forme peut conduire à une perforation rapide du métal de base, aggravée par le rapport "petite surface anodique" sur "grande surface cathodique". Dans ce cas, la continuité du revêtement est donc le facteur primordial.

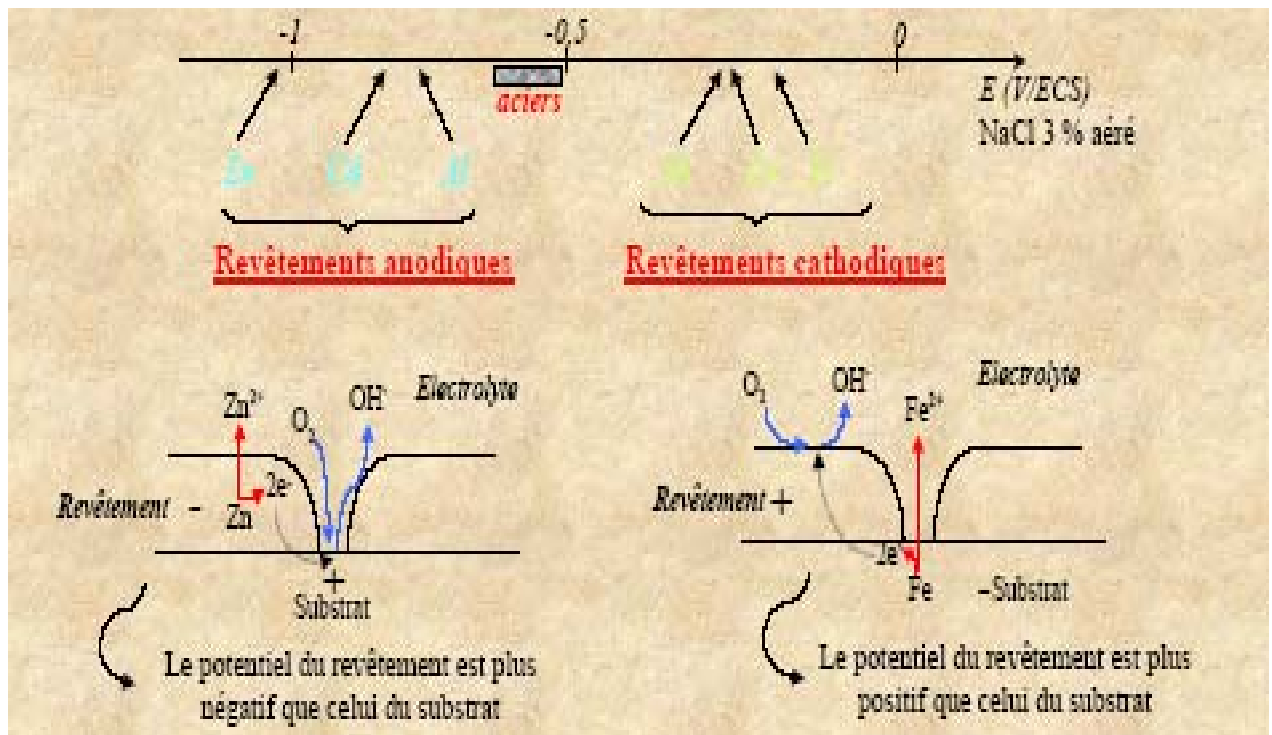


Figure I.4. Présentation des revêtements métalliques

Un potentiel inférieur ou proche de celui du matériau à protéger semble le meilleur choix car, en cas de défaut ou de dégradation de la couche métallique, la corrosion galvanique se développera sur le revêtement qui aura le rôle anodique dans le couple formé avec le matériau. A l'inverse, un revêtement de potentiel plus élevé conduira à une forte dégradation du matériau, qui aura le rôle cathodique du couple, la corrosion galvanique sera aggravée par la nature très localisée des défauts sur la surface métallique. ^[21]

I.2.2. Les revêtements organiques

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

- les bitumes,
- les revêtements polymériques,
- les peintures et les vernis.

I.2.2.1. Les bitumes

Ils sont utilisés pour protéger des structures enterrées en acier. Le bitume contient différents hydrocarbures appartenant aux résidus de la distillation du pétrole, en raison de leur point d'ébullition relativement élevé. L'épaisseur des revêtements en bitume peut atteindre 5mm. Leur plasticité réduit considérablement les risques d'endommagement mécanique.

I.2.2.2. Les revêtements polymériques

Il existe une grande variété de revêtements polymériques pour la protection des métaux contre la corrosion : les thermoplastiques, les caoutchoucs et les thermodurcissables. L'épaisseur des revêtements polymériques est en général de l'ordre de 100 à 500 μm mais elle varie selon les cas. L'efficacité de la protection des revêtements polymériques dépend de leur résistance chimique intrinsèque dans le milieu et l'absence de défauts. ^[22]

I.2.3. Les peintures

Les peintures sont appliquées sur un large éventail de surfaces dans le monde entier et assurent la protection des substrats car elles sont efficaces et peu coûteuses. La gamme des produits est extrêmement large et permet de répondre à des cas de corrosion très particuliers. Sur l'ensemble des peintures, celles en solvants sont les plus utilisées. Près de la moitié des peintures employées en milieu industriel fait partie de cette catégorie.

I.2.3.1. Définition

Une peinture est une préparation fluide (liquide, pâteuse ou pulvérulente) qui peut s'étaler en couche mince sur toutes sortes de matériaux (appelés subjectiles) pour former, après séchage ou réticulation (durcissement), un revêtement mince. Pour remplir son rôle, le système de peinture doit être adhérent, continu, imperméable et durable dans le temps. Son aspect esthétique (brillance, couleur) doit être conservé. ^[23,24]

Dans sa conception, la peinture est un matériau composite particulier puisqu'elle comporte généralement, dans sa composition de nombreux éléments, qui confèrent au produit des propriétés physico-chimiques spécifiques. Les peintures en phase solvant contiennent des solvants organiques indispensables pour la mise en solution (ou en dispersion) des liants qui les constituent. Comme toutes les peintures, elles sont constituées des éléments principaux suivants ^[25-27] :

- un liant (résine/durcisseur),
- des solvants,
- des pigments,
- des charges,
- des additifs.

I.2.3.2. Système de protection par les peintures

Un système de protection par les peintures est généralement constitué de plusieurs couches qui ont chacune un but bien précis. Il se compose d'un primaire, d'une couche ou plusieurs couches intermédiaires et d'une couche de finition (figure I.5).

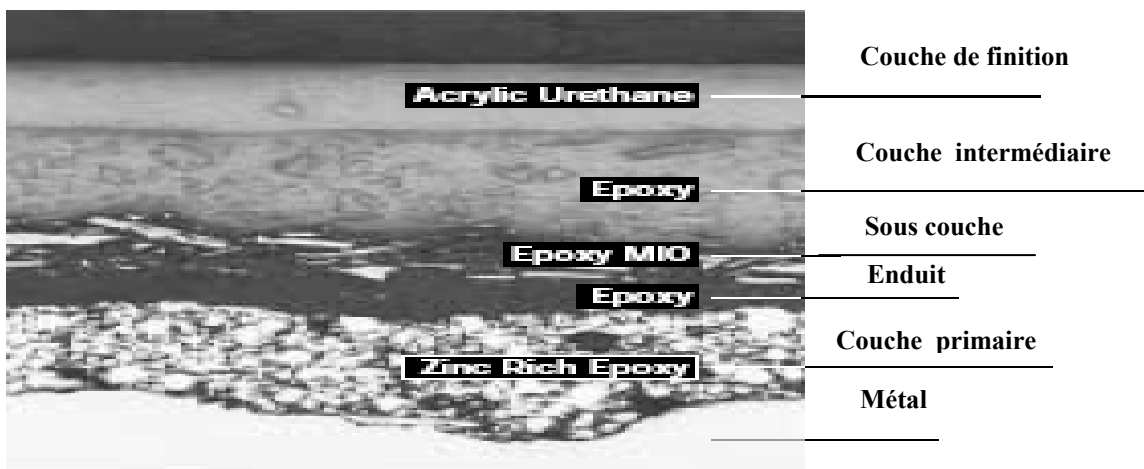


Figure I.5. Système de protection par les peintures ^[26]

a. Couche de primaire

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

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

Il y a deux types de base de primaires :

Des primaires pigmentés avec des éléments métalliques anodiques à l'acier. Lorsque le revêtement est endommagé et que le substrat en acier est exposé, le pigment se comporte comme une anode sacrificielle et ceci jusqu'à son épuisement. Les primaires à base de zinc (40 à 80 % de zinc) sont les plus utilisés.

Des primaires ayant une bonne adhérence et des propriétés de résistance chimique élevées et dont le genre type est l'époxy à deux composants. L'adhérence nécessaire est obtenue seulement sur une surface complètement nettoyée. Ces primaires peuvent contenir des pigments inhibiteurs de corrosion. Le phosphate de zinc est largement répandu dans des formulations modernes de primaires.

b. Couches intermédiaires

Ce sont des couches d'étanchéité qui protègent le primaire contre un accès d'eau, d'oxygène et d'ions. Elles sont placées entre la couche du primaire et la couche de finition. Les couches intermédiaires sont appliquées pour donner une épaisseur finale au film du système. Certaines couches minces dites d'accrochage sont parfois nécessaires quand les différentes couches d'un système ne sont pas compatibles. Plusieurs couches garantissent l'absence de défauts. Il faut noter que ces couches doivent rester compatibles avec la couche de finition.

c. Couche de finition

C'est la dernière couche d'un système de peinture, tout en complétant l'étanchéité, elle joue plusieurs rôles : forte résistance aux chocs mécaniques, thermiques, abrasions, attaques chimiques ou physique (hydrocarbures, solvants), aspect décoratif. ^[25,26]

I.2.3.3. Principaux Constituants des peintures

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

a. Le liant

Il forme un réseau tridimensionnel et constitue l'élément majeur de la peinture par son rôle filmogène. Il est responsable de l'accrochage de la peinture sur son support métallique ou

polymère. Le liant polymère est dissout dans un mélange de solvants afin, de favoriser d'une part, la dispersion des pigments et des charges et d'autre part, de donner au mélange la viscosité nécessaire à l'application de la peinture. Les caractéristiques physico-chimiques du liant conditionnent les propriétés mécaniques (dureté, souplesse, adhérence, résistance à l'usure) et les propriétés chimiques.

La nature du liant détermine la famille de la peinture et le choix des solvants. Les peintures en solvants sont généralement caractérisées et classifiées selon le type de résine qui les constitue :^[24,27]

- résines vinyliques,
- résines cellulosiques,
- huiles siccatives,
- résines alkydes,
- résines acryliques,
- résines aminées,
- gommes et résines naturelles,
- caoutchoucs cyclisés et isomérisés,
- polyoléfines halogénées,
- résines phénoliques,
- résines époxydiques,
- polyesters,
- polyurethanes,
- silicones,
- résines fluorées,
- résines polyacétals vinyliques,
- liants mixtes organiques minéraux.

b. Les solvants

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

Il est possible de regrouper les nombreux solvants utilisés dans les peintures en cinq familles distinctes : les hydrocarbures, les alcools, les éthers de glycol, les esters et les cétones.^[23, 28]

-Hydrocarbures :

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

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

l'essence de térébenthine : mélange d'hydrocarbures terpéniques,

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

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

-Alcools : *Alcools éthylique, isopropylique, n-butylique, isobutylique, éthyl-2-hexylique, isononylique, benzylique...etc.*

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

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

-Cétones : *Méthyléthylcétone, méthylbutylcétone, méthylisobutylcétone, cyclohexanone, diacétone alcool...etc.*

c. Les pigments

Les pigments sont des poudres finement broyées insolubles dans le milieu de suspension (liant polymère et solvant) qui apportent au revêtement sa couleur, son pouvoir isolant, son pouvoir couvrant. Ces pigments peuvent être de nature minérale ou organique. Ils sont utilisés pour apporter la résistance aux rayons ultraviolets et la résistance à la corrosion.

-Pigments minéraux

Habituellement regroupés par couleur, les pigments minéraux sont classés par ordre d'importance d'utilisation décroissante dans le tableau I annexe .Ces pigments sont utilisés pour tous les types de peinture.

-Pigments organiques

Il existe plusieurs centaines de formules chimiques différentes pour les pigments organiques (regroupés sous plusieurs milliers de marques commerciales):^[23]

- *les dérivés de phtalocyanine : bleu et vert,*
- *les dérivés azoïques (dérivés de benzidine, toluidine, dinitraniline), leurs couleurs varient du jaune au rouge,*

- les dérivés d'anthraquinone : ils peuvent être jaunes, orangés, rouges, violets, bleus ou marrons,
- les pigments de quinacridone : violet, rouge,
- les pigments de dioxazine : violet, rouge,
- le noir de carbone.

- Pigments fonctionnels

Ces pigments apportent au film des caractéristiques différentes d'opacité et de couleur telle que l'anticorrosion, la conductivité... (tableau II, Annexe I).

-Le phosphate de zinc dans l'anticorrosion

Les pigments de zinc sont actuellement les plus utilisés dans les peintures anticorrosives. Les isothermes d'absorption de deux principaux phosphates de zinc (dihydraté et tétrahydraté) dans des atmosphères stabilisées respectivement à 92, 81 et 32 % d'humidité relative indique que : le phosphate de zinc dihydraté n'est stable que dans une atmosphère à 32 % d'humidité relative ; mais dans le cas du phosphate de zinc tétrahydraté, nous obtenons un palier aboutissant à $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 3.75H_2O$. Ceci donne la forme stable du phosphate de zinc.

Le phosphate de zinc tétrahydraté est appliqué plus largement en peinture anticorrosion, son action protectrice consiste en la phosphatation de substrat métallique et également la formation des complexes avec les composantes de la résine avec lesquelles peuvent réagir les produits de la corrosion, pour donner une fine couche qui adhère fortement au substrat. La résistance à la corrosion du phosphate de zinc est plus grande quand il est mélangé à d'autres matériaux tels que des borates ou des molybdates. ^[29,30]

d. Les charges

Les charges sont des substances à l'état de fine poudre ou des solides pulvérulents, de granulométrie en général supérieure à celle des pigments ($>1 \mu m$), insoluble dans les milieux utilisés, principalement d'origine minérale, de couleur blanche. Leur rôle est notamment d'abaisser le prix de revient de la peinture. Elles peuvent également modifier certaines caractéristiques mécaniques, chimiques, électriques ou rhéologiques. Les principales classes de charges sont référencées dans le tableau III annexe.

e. Les additifs

Les additifs sont des substances ajoutées en faible quantité qui jouent des rôles divers pour développer certaines qualités propres et améliorer soit les conditions de fabrication et/ ou de conservation et/ ou d'application, soit certaines propriétés spécifiques. Ce sont, par exemple, les agents de mouillage et de dispersion des charges et des pigments, les agents anti-sédimentation, les agents anti-peux, les fluidifiants, les épaississants, qui jouent un rôle dans la formation du film de peinture en tant que catalyseur en apportant une tenue supplémentaire à certaines agressions (agents hydrophobes...).^[23,24]

La combinaison entre l'ensemble de ces produits permet d'élaborer un revêtement susceptible d'apporter la protection convenable pour une utilisation spécifique.

I.2.3.4. Durabilité des peintures

La corrosion des métaux peints apparaît généralement lorsque le film de peinture se dégrade. Plusieurs mécanismes peuvent contribuer à la perte des propriétés protectrices des peintures:

Le vieillissement de la peinture, la formation de cloques, les défauts d'application ou les endommagements mécaniques. Le vieillissement des peintures (figure I.6. (a)) est dû aux effets physiques et chimiques du milieu.

La formation de cloques (figure I.6. (b)) peut avoir différentes origines. Le plus souvent, elle est liée à un phénomène osmotique. En effet, le film fonctionne comme une membrane semi-perméable, laissant passer l'eau mais pas les composants ioniques. En présence de l'eau de condensation, les contaminants ioniques situés à l'interface métal-film engendrent une pression osmotique. Il en résulte un flux d'eau à travers le film, de l'extérieur vers l'intérieur, provoquant la formation d'une cloque et sa croissance. A un certain stade, la cloque se rompt et le métal de base se trouve en contact direct avec le milieu.

Bon nombre de dégâts de corrosion observés sur les surfaces peintes proviennent de défauts d'application (porosité) ou d'endommagements mécaniques (rayures). Ces défaillances du film provoquent des piles de corrosion entre les endroits protégés et ceux non protégés. La figure I.6 (c) représente schématiquement un cas similaire : le décollement cathodique d'une peinture lors de la corrosion atmosphérique de l'acier.^[20]

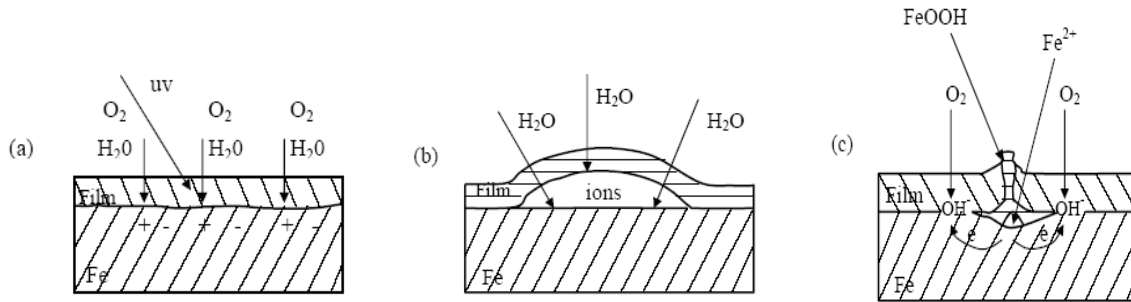


Figure I.6. Mécanismes de dégradation des films de peinture ^[20]

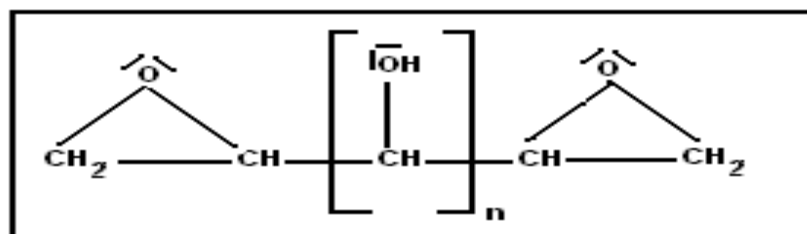
I.2.3.5. La peinture anticorrosion

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

a. La base

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

La résine époxydique est schématisée ci- dessous :



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

Les réseaux époxy sont souvent employés dans les systèmes adhésifs et les collages de revêtements organiques pour leurs bonnes propriétés mécaniques. De plus, ce type de composé présente un faible retrait après réticulation, une bonne adhésion à une large gamme de substrats, ainsi qu'une bonne résistance au décollement sous polarisation cathodique, ce qui pourrait expliquer la raison de son utilisation par certaines compagnies gazières ou pétrolières à l'échelle mondiale. [31-33]

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

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

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

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

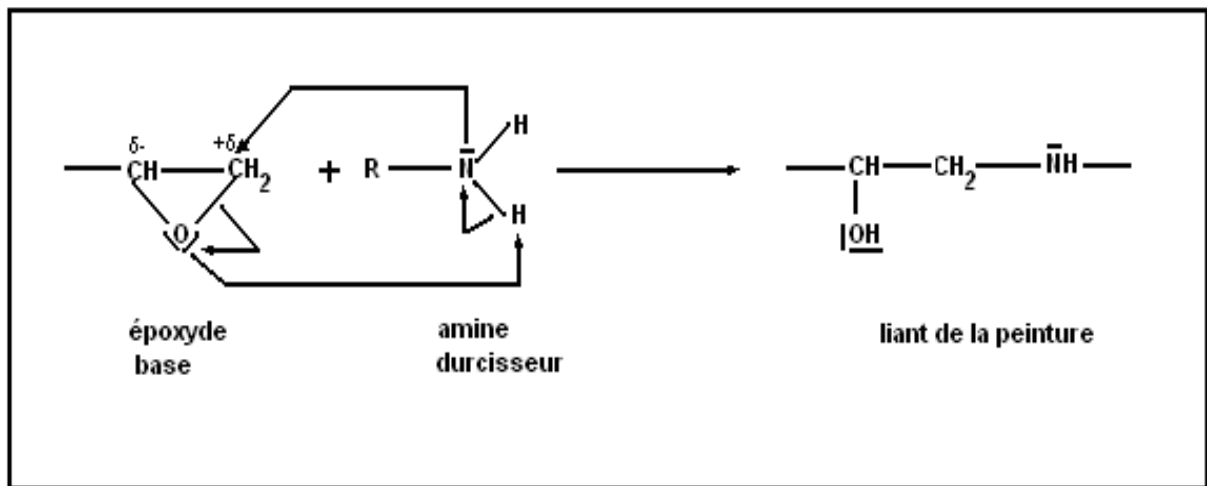
b. Le durcisseur

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

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

Il existe plusieurs types de durcisseurs dont les plus utilisés sont les amines primaires et secondaires, les acides organiques et les composés soufrés. Leur choix détermine le type de liaisons formées et le degré de réticulation. Ils influent sur la vitesse de réaction et la température de transition vitreuse. De cette façon ; ils agissent directement sur la résistance chimique et les propriétés mécaniques du réseau époxy.

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



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

Le séchage de la peinture est donc de deux types :

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

Le couplage de deux modes de séchage permet d'obtenir des films de peinture à séchage rapide et à température ambiante ce qui permet une utilisation à grande échelle et facilite le recouvrement par les autres couches de peinture. ^[3,31]

I.2.3.6. Les étapes de formation d'un film de peinture

Les peintures présentent un mode de séchage en plusieurs étapes. Le processus final de coalescence peut durer, à température ambiante, de quelques semaines à plusieurs mois (figure I.7).^[34]

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

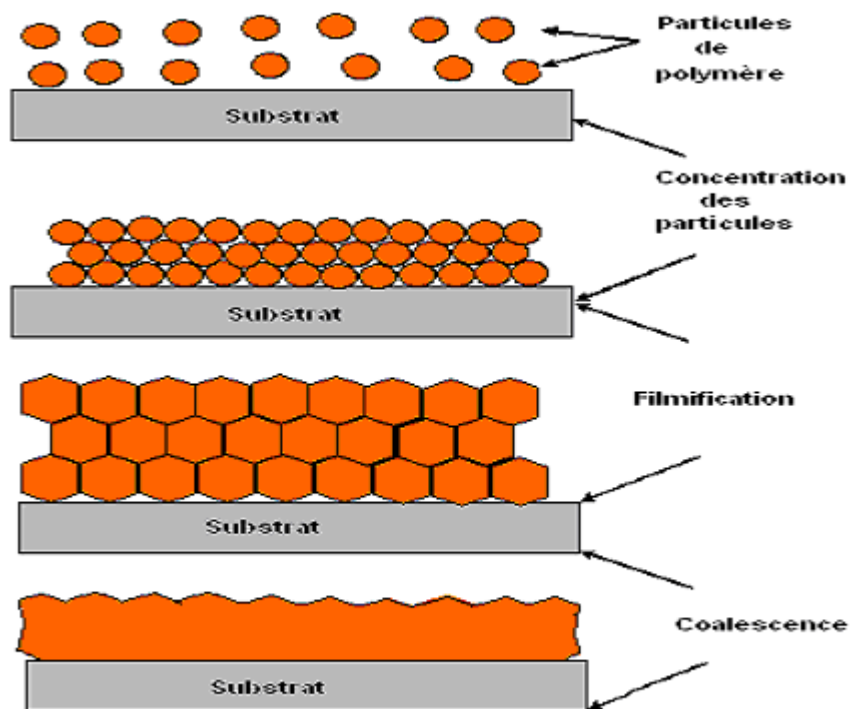


Figure I.7. Représentation schématique des différentes étapes de formation d'une peinture

I.3. Lutte contre la corrosion par l'utilisation des inhibiteurs

I.3.1. Définition

Un inhibiteur de corrosion est un additif chimique qui, ajouté à faible concentration au milieu corrosif, ralentit le processus de corrosion d'un métal placé au contact de ce milieu.^[7]

I.3.2. Propriétés

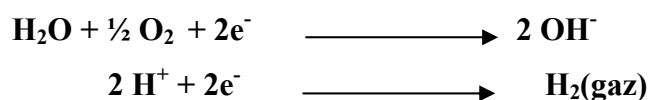
- Un inhibiteur de corrosion doit abaisser la vitesse de corrosion du métal tout en conservant les caractéristiques physico-chimiques de ce dernier.
- Il doit être non seulement stable en présence des autres constituants du milieu, mais également ne pas influencer sur la stabilité des espèces contenues dans ce milieu.
- Un inhibiteur est définitivement reconnu comme tel s'il est stable à la température d'utilisation et efficace à faible concentration.
- Il peut être utilisé en vue d'une protection permanente (surveillance primordiale du dispositif) ou plus couramment en vue d'une protection temporaire : durant une période où la pièce est particulièrement sensible à la corrosion (stockage, décapage, nettoyage,....).
- Un inhibiteur (ou un mélange d'inhibiteurs) peut être combiné à un autre moyen de protection : protection supplémentaire d'un alliage à faible résistance à la corrosion, addition à un revêtement de surface tel que peinture, graisse, huile, etc.
- Etre compatible avec les normes de non toxicité.
- Etre peu onéreux.^[35,36]

I.3.3. Les conditions nécessaires à l'utilisation d'un inhibiteur

A partir du mécanisme d'action des chromates en peintures, LEIDHEISER^[37] a défini les conditions nécessaires que doit satisfaire un substituant convenable des chromates en peintures :

- l'inhibiteur doit être efficace dans un domaine de pH compris entre 4 et 10 et de manière idéale entre 2 et 12.
- l'inhibiteur réagit à la surface du métal pour donner un produit de solubilité plus faible que l'inhibiteur lui-même.

- l'inhibiteur doit avoir une solubilité faible pour ne pas être éliminé du revêtement au contact d'un milieu humide mais suffisant pour pouvoir agir à l'interface métal/revêtement.
- l'inhibiteur doit former un film à l'interface métal/revêtement qui ne doit pas diminuer l'adhésion du revêtement.
- l'inhibiteur doit être efficace dans les domaines anodique de dissolution du métal et cathodique.
- l'inhibiteur doit agir sur les deux réactions cathodiques :



I.3. 4. Les classes d'inhibiteurs

Il existe plusieurs possibilités de classer les inhibiteurs. Ces classes se distinguent les unes des autres de diverses manières: ^[35,36]

- par réaction partielle (anodique, cathodique, mixte),
- par domaine d'application (milieu acide, milieu neutre, peintures, phases gazeuses etc...),
- par mécanisme réactionnel (adsorption, passivation, élimination de l'agent corrosif).

I.3.4.1. Influence sur les réactions électrochimiques partielles

D'après leur influence sur la vitesse des réactions électrochimiques partielles, on peut distinguer les inhibiteurs anodiques, cathodiques ou mixtes (regroupent les deux premières propriétés). L'inhibiteur de corrosion forme une couche barrière sur la surface métallique, qui modifie les réactions électrochimiques en bloquant soit les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal) soit les sites cathodiques (siège de la réduction de l'oxygène en milieu neutre aéré ou siège de la réduction du proton H^+ en milieu acide).

(i) les inhibiteurs anodiques

Un inhibiteur anodique agit au niveau des anodes microscopiques en diminuant la densité du courant partiel anodique et en déplaçant le potentiel de corrosion dans le sens positif. Les inhibiteurs anodiques doivent être utilisés avec précaution. En effet, si le film protecteur est altéré par une rayure ou par une dissolution, ou si la quantité d'inhibiteur est insuffisante pour restaurer le film, la partie exposée se corrode en piqûre profonde. Ainsi, les inhibiteurs

anodiques sont classés en tant qu'inhibiteurs dangereux tels que : l'orthophosphate, le nitrite et les silicates.

(ii) les inhibiteurs cathodiques

Un inhibiteur cathodique diminue la densité du courant partiel cathodique et déplace le potentiel de corrosion dans le sens négatif. Ceci se produit par la précipitation de l'espèce insoluble sur les sites cathodiques. Des ions de zinc sont utilisés en tant qu'inhibiteurs cathodiques en raison de la précipitation de $Zn(OH)_2$ aux sites cathodiques.

(iii) les inhibiteurs mixtes

Un inhibiteur mixte diminue la vitesse des deux réactions partielles, mais il modifie peu le potentiel de corrosion. ^[7]

I.3.4.2. Domaines d'application

Souvent, on classe les inhibiteurs selon leur domaine d'application. En milieu aqueux, les inhibiteurs pour milieux acides sont employés, entre autres, pour éviter une attaque chimique de l'acier lors du décapage. Dans l'industrie pétrolière, on les ajoute aux fluides de forage. Les inhibiteurs pour milieux neutres servent surtout à protéger des circuits d'eau de refroidissement.

En milieu organique, de grandes quantités d'inhibiteurs de corrosion sont utilisées dans les lubrifiants pour moteurs et dans l'essence. Ces liquides contiennent souvent des traces d'eau et des espèces ioniques qui peuvent provoquer une corrosion.

Enfin, les inhibiteurs pour phases gazeuses sont généralement employés pour une protection temporaire de différents objets emballés pendant le transport et le stockage : instrument de précision, composants électroniques, machines, etc. Il s'agit le plus souvent de composés organiques ayant une pression de vapeur élevée pour empêcher la corrosion.^[35,36] Comme exemple, on trouve : les amines aliphatiques et cycliques, les molécules à base d'imidazole.^[38-40]

I.3.4.3. Mécanisme d'action interfaciale

a. Adsorption des molécules inhibitrices à la surface métallique

L'adsorption est un phénomène de surface universel car toute surface est constituée d'atomes n'ayant pas toutes leurs liaisons chimiques satisfaites. Cette surface a donc tendance à combler ce manque en captant les atomes et les molécules se trouvant à proximité. Deux types d'adsorption peuvent être distingués : la physisorption (formation des liaisons faibles) et la chimisorption.

b. Formation d'un film intégrant les produits de dissolution du substrat

Cette forme d'inhibition, appelée également inhibition « d'interphase » traduit la formation d'un film tridimensionnel entre le substrat corrodé et les molécules d'inhibiteur. Ainsi, les inhibiteurs d'interphase ne se contentent pas d'être adsorbés aux interfaces métal/oxyde et oxyde/électrolyte, mais sont également incorporés dans les couches barrières (en formant des complexes par exemple) ; donc, ces molécules inhibitrices d'interphase conduisent à des réseaux homogènes et denses qui présentent une faible porosité et une bonne stabilité.

c. Passivation

Certains inhibiteurs oxydants provoquent une passivation spontanée du métal diminuant ainsi la vitesse de corrosion. Des agents tampons, qui augmentent le pH près de la surface métallique, peuvent aussi favoriser la passivation dans certains cas.

d. précipitation

Certains inhibiteurs provoquent la formation de films superficiels par précipitation de sels minéraux ou de complexes organiques peu solubles. Ces films réduisent l'accessibilité de la surface vis-à-vis de l'oxygène et, bloquent partiellement la dissolution anodique.^[22,35]

I.3.5. Les inhibiteurs organiques

Les composés organiques sont utilisés pour inhiber la corrosion des aciers. Il s'agit de molécules qui comportent des hétéroatomes susceptibles de s'adsorber à la surface du matériau, de former des complexes avec les éléments constitutifs du métal, et de jouer un rôle tampon à l'interface métal/ solution.

I.3.5.1. Le rôle des amines

Les amines primaires, secondaires ou tertiaires sont très souvent utilisées pour la protection de pièces en milieu aqueux naturel. Toutefois, il faut distinguer deux rôles bien distincts de protection effectués par l'amine : une action filmante et une action neutralisante.

a. Les amines filmantes

Les amines filmantes ont pour fonction de former une barrière constituée d'une couche mono moléculaire d'un produit à chaîne plus ou moins longue. L'ancrage de la partie hydrophile s'effectue préférentiellement sur la surface métallique à protéger par le biais du principal site actif de l'amine : l'azote N, également présent dans les amides, les ammoniums quaternaires ou les imidazolines. L'extrémité non adsorbée (la partie hydrophobe) peut adsorber à son tour des molécules d'hydrocarbures provoquant un accroissement de la barrière hydrophobe.

b. Les amines neutralisantes

Les amines neutralisantes sont destinées à réagir chimiquement avec les espèces acides pour les neutraliser. Ces propriétés tendent à être exploitées pour abaisser l'activité des protons de la solution corrosive en milieu neutre, à température ordinaire. Le déplacement du pH amène le métal dans une zone où la corrosion est ralentie. Contrairement aux amines filmantes, les amines neutralisantes ne protègent pas contre la corrosion liée à la présence d'oxygène dissous dans l'électrolyte.

I.3.6. Le pouvoir protecteur des films

Quelque soit le type de mécanisme par lequel agit l'inhibiteur, le pouvoir protecteur de ce dernier caractérise le ralentissement de la corrosion, c'est à dire la diminution du courant de corrosion (ou de la vitesse de corrosion).

Le pouvoir protecteur d'un inhibiteur s'exprime par l'équation suivante :

$$\text{Pouvoir protecteur (\%)} = [(i_{\text{corr}} - i_{\text{corr inh}})/i_{\text{corr}}] \cdot 100$$

i_{corr} et $i_{\text{corr inh}}$ représentent respectivement les densités des courants de corrosion en l'absence et en présence d'inhibiteur. Il est possible d'accéder aux valeurs des courants de corrosion de manière expérimentale, plus précisément en se basant sur des dispositifs relevant d'études électrochimiques.^[35]

I.4. Les techniques électrochimiques

L'étude du comportement à la corrosion et de l'évolution du pouvoir protecteur d'un composé et/ ou d'un revêtement polymère ont été réalisés par des méthodes électrochimiques stationnaires (suivi du potentiel en fonction de temps, courbes de polarisation), et non stationnaires (spectroscopie d'impédance électrochimique, chronoampérométrie).

I.4.1. Les techniques stationnaires

Les techniques stationnaires permettent d'étudier un système situé quasiment dans un état d'équilibre thermodynamique. Elles prennent en compte tous les couples redox dans la solution. Ces méthodes sont largement utilisées en laboratoire dans le cadre de l'étude de la corrosion. [35]

I.4.1.1. Suivi du potentiel libre dans le temps

Un métal plongé dans un milieu électrolytique quelconque tend à se dissoudre et à se charger électriquement avec création d'une double couche électrochimique assimilable à un condensateur électrique. Au bout d'un temps suffisamment long pour qu'un régime stationnaire soit établi, l'électrode métallique prend par rapport à la solution un potentiel, appelé potentiel de corrosion. Ce potentiel ne peut être connu en valeur absolue. Il est repéré par rapport à une électrode de référence. [41] Cette technique simple apporte des informations préliminaires sur la nature des processus en cours, à l'interface métal/électrolyte : corrosion, passivation, et renseigne sur l'évolution de la noblesse des échantillons. Cette mesure permet également de connaître la durée d'immersion nécessaire à l'établissement d'un régime stationnaire indispensable aux mesures potentiodynamiques ou d'impédance électrochimique. [21,42]

Dans le cas des métaux peints, la surface du métal exposée à l'électrolyte est en fonction avec la perméabilité du film de la peinture à l'eau et aux ions et à l'intégrité du film de la peinture.

Les travaux sur le potentiel de corrosion des métaux peints remontent à 1970. [43-47] Ces travaux ont montré l'importance du potentiel de corrosion et comment il se change avec le temps. Le potentiel positif indique l'absence de la corrosion et le potentiel négatif indique sa présence.

Ces mesures empiriques ont été suivies par des études très complètes par Wormwell et Brasher. ^[48] Ils ont noté que la forme de la courbe potentiel- temps pendant les premières heures ou les premiers jours d'immersion, donne des informations très importantes sur les propriétés barrières des revêtements.

Une courbe typique du potentiel-temps est superposée à la courbe de perte de poids de Wormwell et Brasher (figure 1 Annexe). Ils ont observé que le potentiel de corrosion se déplace vers la direction active pendant un ou deux jours d'immersion; puis il se déplace vers la direction noble, et finalement le potentiel se déplace dans la direction active jusqu'à la fin de l'essai d'une durée de 150 jours.

Un type semblable de comportement de potentiel de corrosion-temps à été noté par Kending et Leidheiser ^[49] dans le cas du revêtement mince en polybutadiène (figure 2 Annexe), en immersion dans NaCl 0.5 M.

I.4.1.2. Les courbes de polarisation

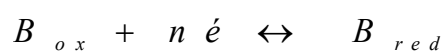
Le tracé des courbes de polarisation potentiodynamique, consiste à suivre la réponse en courant de l'échantillon à une rampe de potentiel permettant de le déplacer lentement de manière linéaire de son état d'équilibre.

A l'aide d'un générateur extérieur et d'une contre électrode, on fait passer un courant à travers l'électrode métallique. Son état stationnaire est modifié et sa surface prend une nouvelle valeur du potentiel. Les courbes $E = f(I)$ ou $I = f(E)$ constituent les courbes de polarisation.

Ces méthodes présentent un double avantage, d'une part, elles permettent de déterminer la résistance de polarisation, et d'autre part, de déterminer le mécanisme de corrosion. ^[41,42]

Pour tout couple redox, l'équation de Butler-Volmer (Eq.1), pour le cas où les échanges à l'interface sont contrôlés par l'étape de transfert de charge, donne une relation entre le potentiel interfacial et les densités de courant.

Par exemple, si l'on considère une réaction électrochimique interfaciale de la forme :



L'équation de Butler-Volmer (Eq.1) permet de relier le courant interfacial en fonction du potentiel électrochimique. Elle s'écrit comme suit :

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

I : courant global de la réaction

I_c : courant cathodique de la réaction

I_a : courant anodique de la réaction

n : nombre d'électrons d'échange

T : température

E : potentiel

φ : Facteur de symétrie.

R : constante des gaz parfaits

K_a, K_c constantes dépendant des vitesses des réactions interfaciales élémentaires.

$C_{red,s}$: concentration de l'espèce B_{red} au niveau de la surface de l'électrode

$C_{ox,s}$: concentration de l'espèce B_{ox} au niveau de la surface de l'électrode.

A l'équilibre, le courant global est nul et $I_a = -I_c = I_0$. où I_0 est appelé courant d'échange. On peut alors introduire la surtension de polarisation (η) et B_- et B_+ coefficients anodique et cathodique respectivement.

$$B_- = \frac{RT}{\varphi n F}; B_+ = \frac{RT}{(1 - \varphi) n F}; \eta = E - E_{rev}$$

Alors, l'équation de Butler-Volmer (Eq.1) peut s'exprimer en fonction de ces paramètres dans le cas où les concentrations des espèces sont les mêmes dans la solution et à la surface de l'électrode.

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

Cette relation (Eq.2) est très importante et très souvent utilisée. Elle donne la relation entre le courant, c'est-à-dire la cinétique de la réaction, et le potentiel appliqué E (ou η). [9]

L'établissement ainsi que l'étude des courbes de polarisation $\eta = f(i)$ permettent de déterminer expérimentalement les grandeurs i_0 et (n, φ) pour les réactions électrochimiques contrôlées par les réactions de transfert (ou régime d'activation) car le transfert électronique est un processus activé. [50].

a. Méthode des droites de Tafel

Il s'agit d'une méthode d'extrapolation basée sur l'équation $E = f(I)$ de Butler- Volmer (Eq.2). Cette technique utilise des portions de la courbe de polarisation situées loin de l'équilibre où le système est fortement polarisé, c'est-à-dire les portions pour lesquelles les surtensions η supérieurs à 100 mV (domaine anodique) et η inférieurs -100 mV (domaine cathodique).

Si on représente la courbe de polarisation (figure I.8) obtenue en coordonnées $E = f(\text{Log } i)$, l'intersection des droites anodique et cathodique extrapolées au potentiel de corrosion, donne la densité de courant de corrosion i_{corr} . Cette technique permet de séparer les deux processus anodique et cathodique donnés par la loi de Butler – Volmer.

Lorsque l'un des deux courants devient négligeable, l'équation 2 s'exprime par :

$$\text{Eq 3 :} \quad \eta = a_- + b_- \log(i) \quad \text{pour la partie anodique}$$

$$\text{Avec } a_- = -2.3 B_- \log i_0 \quad \text{et} \quad b_- = 2.3 B_-$$

Et

$$\text{Eq 4 :} \quad \eta = a_+ - b_+ \log(i) \quad \text{pour la partie cathodique}$$

$$\text{Avec } a_+ = 2.3 B_+ \log i_0 \quad \text{et} \quad b_+ = 2.3 B_+$$

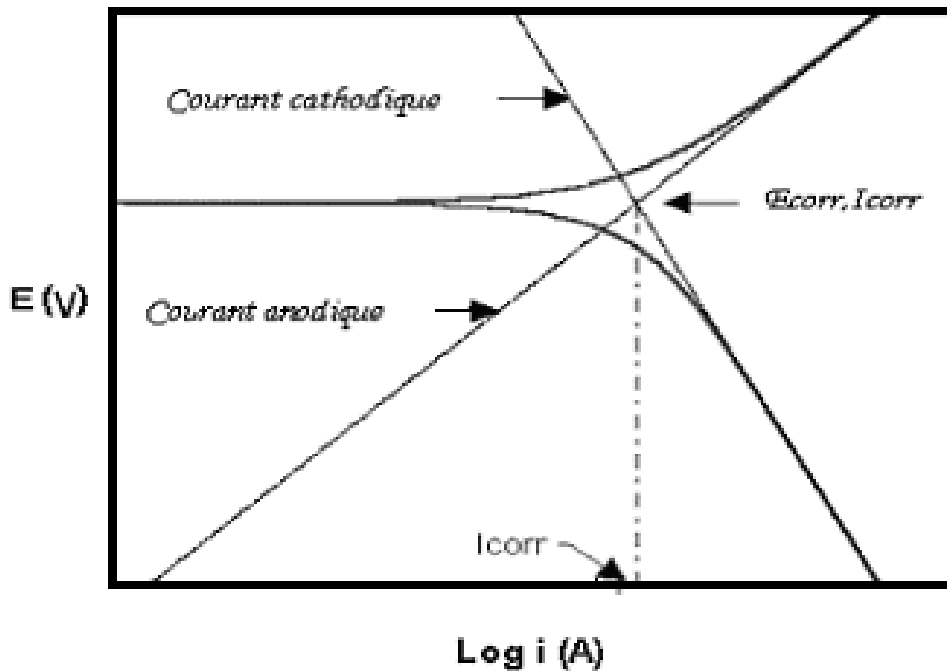


Figure I. 8. Représentation graphique des droites de Tafel

Cette représentation permet de déterminer (i_0 , B_a et B_c), paramètres très importants dans l'étude des phénomènes de corrosion mais aussi dans l'étude du mode d'action des inhibiteurs de corrosion.^[50,51]

b. La méthode de la résistance de polarisation

Cette méthode consiste à écarter légèrement le métal de son potentiel de corrosion. Une polarisation de quelques millivolts autour du potentiel de corrosion (figure I.9) suffit pour déterminer la résistance de polarisation d'une électrode. Il est alors possible d'exprimer le courant de corrosion par l'équation (Eq.5). La vitesse de balayage du potentiel à laquelle est effectuée la perturbation aura aussi une grande influence. C'est pourquoi, il faut qu'elle soit la plus faible possible pour permettre aux réactions d'atteindre instantanément un état d'équilibre. Concrètement pour calculer une R_p , nous effectuons une mesure potentiodynamique avec une variation du potentiel de ± 20 mV ou ± 10 mV par rapport au potentiel de corrosion, à une vitesse de 0.166 mV/s et nous mesurons la densité de courant résultant.^[52,53]

$$\text{Eq :5} \quad I = I_{corr} \left[e^{\frac{2.3(E - E_{corr})}{B_a}} - e^{\frac{-2.3(E - E_{corr})}{B_c}} \right]$$

La résistance de polarisation R_p s'exprime par :

$$\text{Eq6 :} \quad R_p = \left(\frac{\Delta E}{\Delta I} \right)_{E_{corr}} \quad \text{avec} \quad \left(\frac{\Delta E}{\Delta I} \right) \longrightarrow 0$$

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

$$\text{Eq7 :} \quad i_{corr} = \frac{B_a B_c}{2.3(B_a + B_c)} \cdot \left(\frac{\Delta I}{\Delta E} \right)_{E_{corr}} = \frac{B}{R_p}$$

$$\frac{1}{R_p} = 2.3 i_{corr} (B_a + B_c) / B_a \cdot B_c$$

$\left(\frac{\Delta I}{\Delta E} \right)_{E_{corr}}$ Pente de la courbe $I = f(E)$ au potentiel de corrosion, lorsque ΔE est petit et lorsque le balayage est infiniment lent.^[9]

La mesure de la résistance de polarisation R_p est une technique peu perturbatrice de l'interface métal/ milieu. Elle permet donc un suivi de l'évolution de la vitesse de corrosion en fonction du temps d'immersion de l'échantillon.

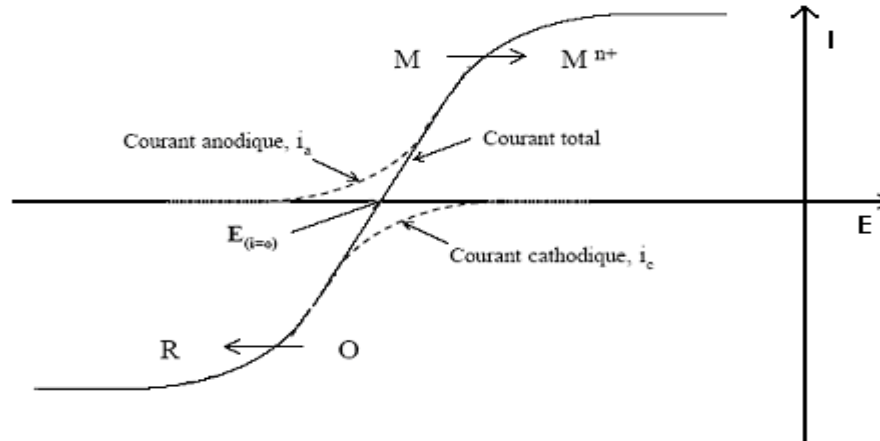


Figure I.9. Courbe de polarisation $I = f(E)$ [2]

Dans le cas des revêtements, d'après les expériences, la méthode de la résistance de polarisation est applicable seulement pour mesurer les valeurs de la résistance jusqu'à 10^6 ohms. Dans la majorité des cas, cette méthode pourrait seulement être employée pour déterminer la résistance à la corrosion des revêtements faibles.

Quand la valeur de la résistance du revêtement est $\geq 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$, la protection est bonne (absence de corrosion) ; si la valeur de la résistance est de l'ordre de $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$, la protection est faible (la corrosion est observée). La résistance d'un bon revêtement se situe autour d'une valeur moyennement élevée. Une frontière est établie entre la corrosion et l'absence de la corrosion, sa résistance est de l'ordre de $10^7 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$. [54-56]

Le montage utilisé pour le tracé des courbes de polarisation et des diagrammes d'impédance comprend les trois électrodes suivantes (figure I.10):

- électrode de travail, le substrat recouvert de la peinture à étudier,
- électrode auxiliaire, une grille cylindrique de grande surface entourant l'électrode de travail,
- électrode de référence au calomel saturé, avec comme électrolyte une solution saturée en KCl,

Les trois électrodes sont reliées à un montage constitué de la chaîne de mesure, Potentiostat/Galvanostat EGG Model 273A à trois entrées et d'un analyseur de réponse en fréquence.

Le Potentiostat permet d'imposer un potentiel entre l'électrode de référence et l'électrode de travail et de mesurer le courant entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire (figure I.10). Le générateur de réponse en fréquence permet d'obtenir la forme sinusoïdale du signal de perturbation. Le traitement du signal de réponse par l'analyseur en fréquence permet d'obtenir les valeurs réelles et imaginaires de l'impédance électrochimique du système.

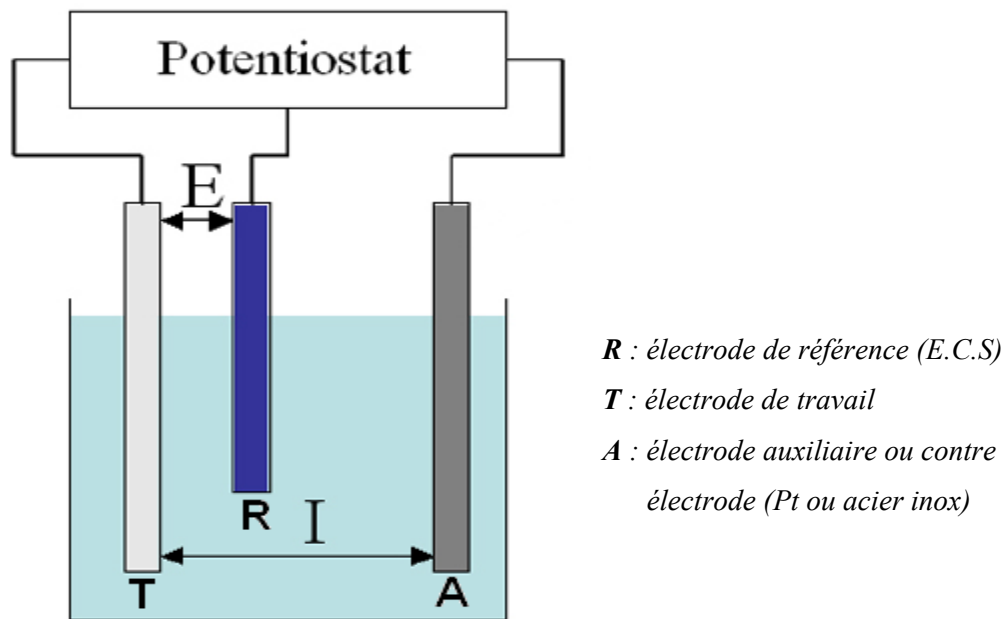


Figure I.10. Schéma de principe d'un montage à trois électrodes

Les méthodes électrochimiques classiques présentent l'inconvénient de négliger certaines composantes caractéristiques de l'interface métal/solution et de ne pas pouvoir séparer et analyser les étapes élémentaires d'un processus complexe, ce qui est le cas lors de l'étude des revêtements et des processus d'inhibition. L'utilisation des techniques transitoires devient alors indispensable. ^[35,51]

I.4.2. Techniques non stationnaires

Pour contourner les limitations des techniques stationnaires, il a été mis au point un certain nombre de techniques transitoires, basées sur l'utilisation des fonctions de transfert dont la SIE fait partie.

I.4.2.1. Spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une méthode non stationnaire qui permet d'avoir des informations sur les étapes élémentaires qui constituent le processus électrochimique global. Elle permet également de suivre l'évolution des propriétés électrochimiques d'un échantillon conducteur revêtu ou non ^[41]. SIE est une technique puissante pour évaluer rapidement les performances des métaux revêtus par les mesures de valeurs de l'impédance. Elle peut surveiller rapidement les changements dans les propriétés barrières des revêtements, comparées aux méthodes traditionnelles. La SIE fournit également des données précises pouvant être exploitées pour la prédiction de l'efficacité d'un revêtement dans le temps. ^[57,58]

I.4.2.1.1. Principe de la méthode

Cette méthode consiste à surimposer un signal sinusoïdal de fréquence variable et de faible amplitude à la valeur de la tension appliquée ou naturelle à l'électrode de travail, puis analyser la réponse en courant du système en fonction du temps et des caractéristiques du signal appliqué (fréquence, amplitude,...); (figure I.11). Les différents types de réponses en fonction de la fréquence permettent de séparer les processus élémentaires. ^[9, 42,59]

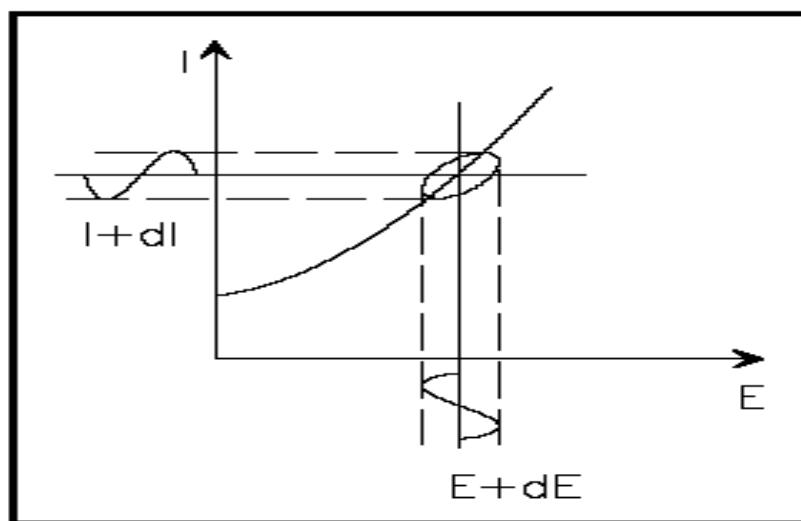


Figure I.11. Principe de la spectroscopie d'impédance électrochimique ^[60]

A l'instant t , la valeur du potentiel de l'électrode est exprimée en fonction de sa composante stationnaire E_0 et d'un terme sinusoïdal :

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

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

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

Si l'amplitude de la perturbation en tension est suffisamment faible, la réponse du système est linéaire. La réponse en courant peut alors s'exprimer sous la forme :

$$I(t) = I_0 + V I(t) \quad \text{avec}$$

$$V I(t) = |I| \sin(\omega t + \varphi)$$

φ est l'angle de déphasage entre la perturbation en tension et la réponse du courant.

L'impédance du système est le rapport entre la tension sinusoïdale imposée et le courant résultant. Elle peut être définie par un nombre complexe.

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

$Z(\omega)$ peut ainsi être représenté en coordonnées polaires par son module $|Z|$ et sa phase φ ou en coordonnées cartésiennes par sa partie réelle et sa partie imaginaire ($\text{Re } Z, \text{Im } Z$) :

$$Z(\omega) = |Z| \exp(j\varphi) = \text{Re } Z + j \text{Im } Z$$

Nous pouvons aussi démontrer que : $|Z|^2 = (Z_{re})^2 + (Z_{im})^2$ et $\tan\varphi = \frac{Z_{im}}{Z_{re}}$

La représentation graphique d'une impédance dans le plan complexe pour différentes fréquences est appelée diagramme de Nyquist (figure I.12b). Dans ce cas, la fréquence n'apparaît qu'indirectement sur le diagramme. Les diagrammes de Nyquist permettent de déterminer les paramètres R_e (résistance de l'électrolyte) et R_t (résistance de transfert de charge), et de calculer la valeur de C_{dc} (capacité de la double couche).

Le diagramme de Bode par contre, consiste à porter le logarithme du module et l'angle de déphasage de l'impédance en fonction du logarithme de la fréquence (Figure I.12c).^[9,61]

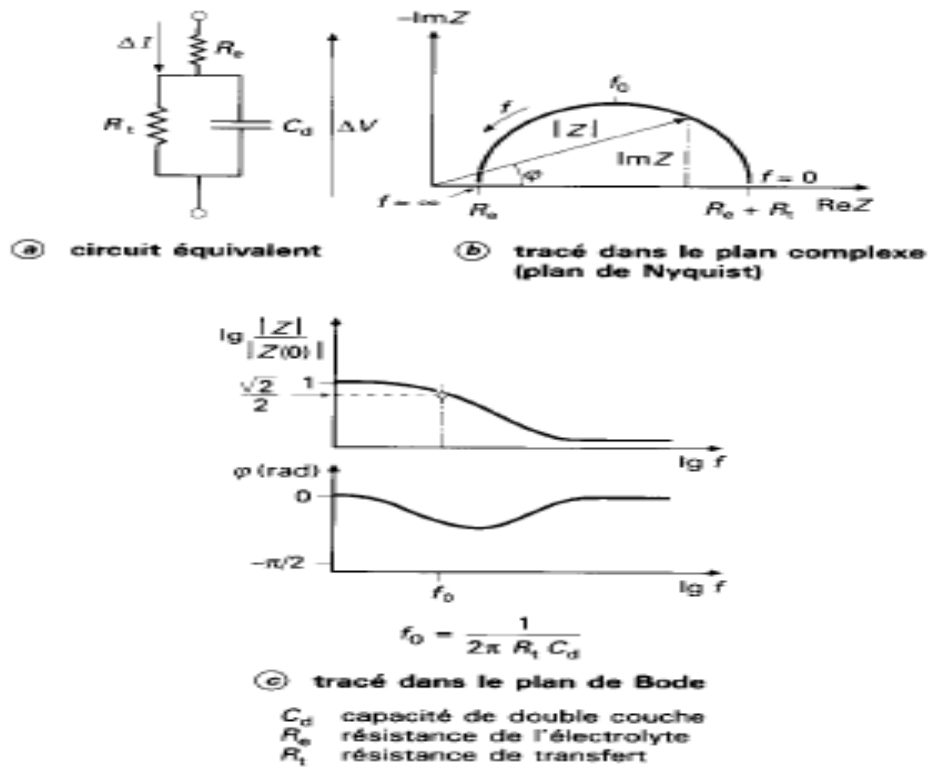


Figure I.12. Différentes représentations d'une interface électrochimique en spectroscopie d'impédance électrochimique (a), diagramme de Nyquist (b), ou de Bode (c) [61]

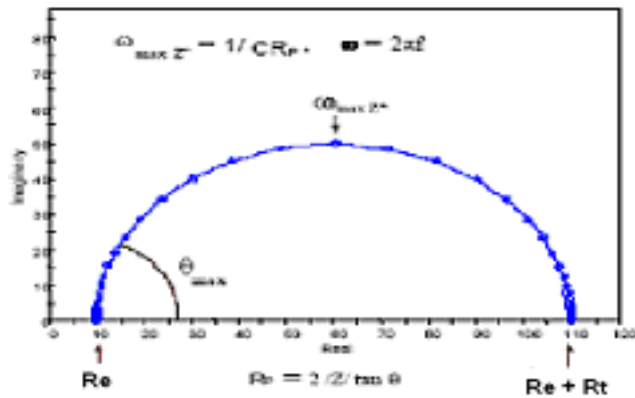
I.4.2.1.2. Circuit équivalent

Dans certains cas, notamment lorsque les constantes de temps des étapes élémentaires sont mal découplées, il est utile de modéliser l'impédance d'un système électrochimique par celle d'un circuit électrique équivalent composé d'éléments simples : résistance, capacités, inductances ainsi que des éléments à phase constante (CPE) et des éléments de Warburg (liés aux phénomènes de diffusion) [9,42], ils interviennent comme intermédiaires de calcul destinés à faciliter l'obtention des constantes cinétiques. L'analyse en fréquence de l'impédance électrochimique permet de différencier divers phénomènes élémentaires en fonction de leur fréquence caractéristique (ou constante de temps). [52]

a. Correspondance entre un élément simple d'un circuit équivalent et les phénomènes électrochimiques

Le circuit de la figure I.13.b comprend les éléments qui permettent de déterminer la tenue à la corrosion d'un acier en contact avec l'électrolyte. Il est composé d'une résistance correspondant à celle de l'électrolyte R_e , de la capacité de la double couche C_d et de la résistance de transfert de charge R_{tc} .

a- Tracé dans le plan complexe



b- Circuit équivalent

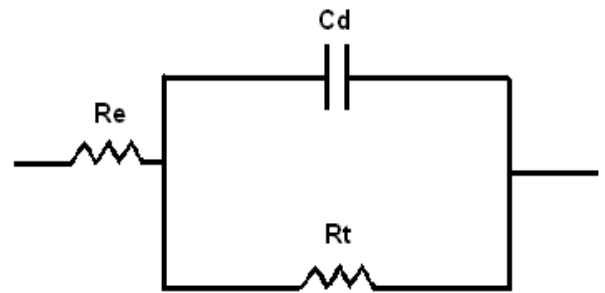


Figure I.13. Circuit équivalent (b) et tracé dans le plan complexe (a) d'impédance d'une interface électrochimique [62]

L'impédance électrochimique traduit la contribution électrochimique du système à la réponse électrique observée. [63] elle comprend toujours une résistance au transfert d'ions et d'électrons impliquée dans la dissolution, appelée résistance de transfert de charge R_t , en série avec des résistances de concentration.

$$Z(W) = Z' - jZ''$$

L'impédance totale du circuit représentée dans la figure I.13 peut s'écrire sous la forme suivante :

$$\left[Z' - \left(R_e + \frac{R_t}{2} \right)^2 \right] + (Z'')^2 = \left(\frac{R_t}{2} \right)^2$$

Qu'est l'équation d'un cycle de rayon $R_t/2$ centré à $(R_e + R_t/2)$ sur l'axe réel.

b. Adsorption à l'électrode

Les réactifs, les produits de réaction et les inhibiteurs de corrosion peuvent s'adsorber sur l'électrode. D'un point de vue électrique, les possibilités de recouvrement sont décrites par des capacités. Les phénomènes d'adsorption sont à l'origine de l'existence d'un deuxième demi cercle aux basses fréquences (figure I.14).

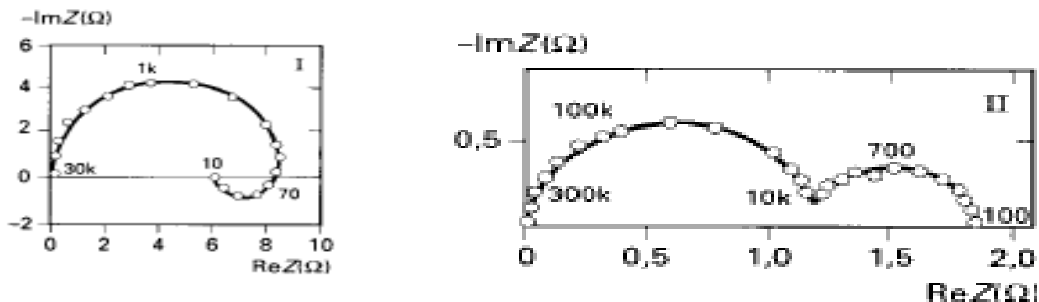


Figure I.14. Diagramme d'impédance dans le cas des réactions hétérogènes avec adsorption [61]

c. Diffusion

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

$$Z_w = (1 - j) \sigma \sqrt{2 \pi f}^{-1}$$

où σ désigne le coefficient de Warburg. A noter que l'impédance de Warburg demeure l'impédance de diffusion minimale. Dans le plan complexe, elle est représentée par une droite à 45° des axes (figure I.15.). [4]

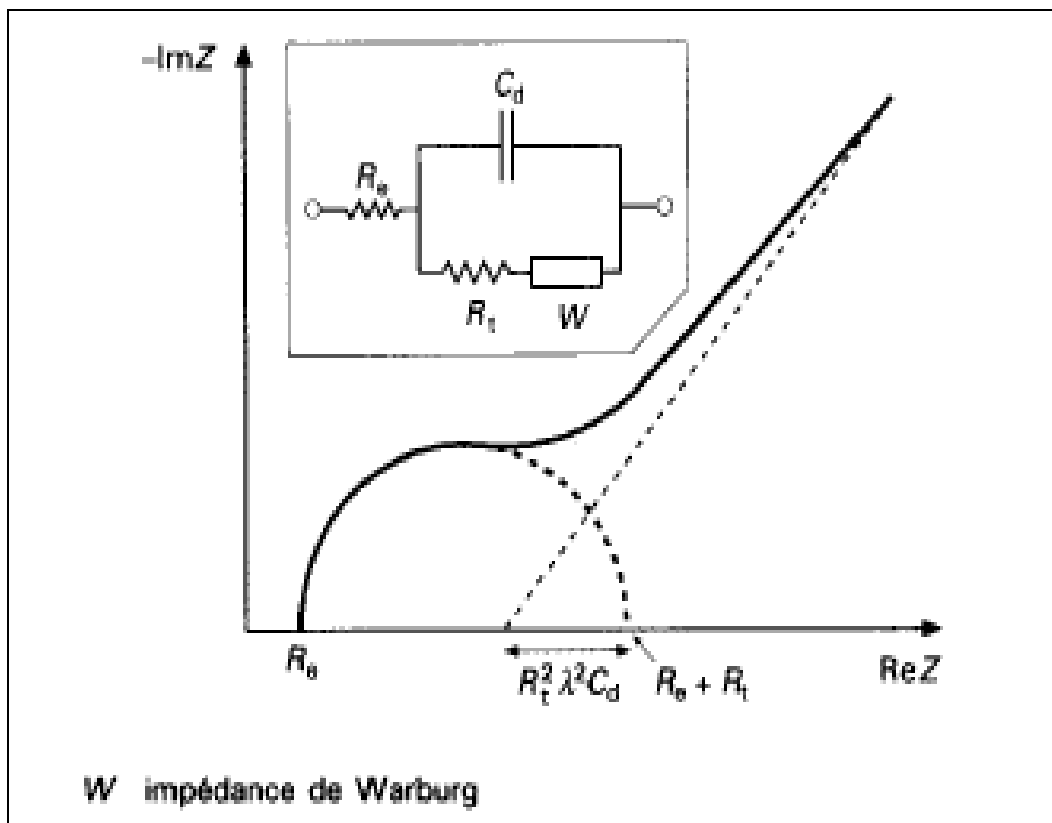


Figure I.15. Impédance du circuit équivalent de Randles: cas d'une couche de diffusion d'épaisseur infinie [61]

I.4.2.1.3. Application de la SIE aux revêtements

Dans le cas idéal, un revêtement protège le substrat métallique contre la corrosion car il est isolant, adhérent et étanche (figure I.16). Le revêtement se comporte donc comme une capacité pure C_{rev} , et l'interface se comporte comme un circuit électrique RC en série. La résistance R_e correspond à la résistance de l'électrolyte.

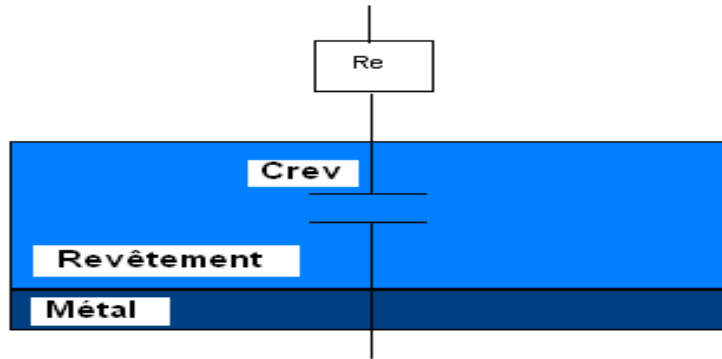


Figure I.16. Modèle physique du revêtement parfait, et le circuit électrique équivalent

Cependant, dans la réalité, on arrive généralement à mesurer le potentiel de corrosion du métal. Ceci est dû à la diffusion des ions de l'électrolyte à travers les pores du revêtement.^[9,42]

Lorsqu'il y a une dégradation significative du revêtement, il se crée une résistance R_p reflétant la porosité et provoquant une fuite de courant, et le modèle proposé précédemment n'est plus applicable. Ce qui nécessite l'utilisation d'un nouveau schéma électrique équivalent (figure I.17).^[64,65]

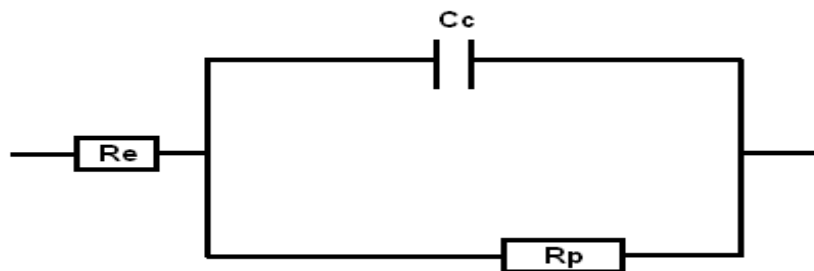


Figure I.17. Schéma électrique équivalent d'un système avec revêtement poreux sans interface métal / électrolyte^[65]

Dans le cas des revêtements dégradés, l'électrolyte entre assez rapidement en contact avec le métal, et une nouvelle interface apparaît. Il se forme une double couche dont le comportement électrique est équivalent à un circuit RC parallèle placé en série avec la

résistance d'électrolyte, R_e . [66,67] La figure I.18 représente le circuit équivalent et le modèle physique d'un revêtement poreux, après la formation d'une interface métal/film. On notera C_{dc} la capacité de la double couche formée, et R_p la résistance de polarisation ayant lieu au niveau de cette interface.

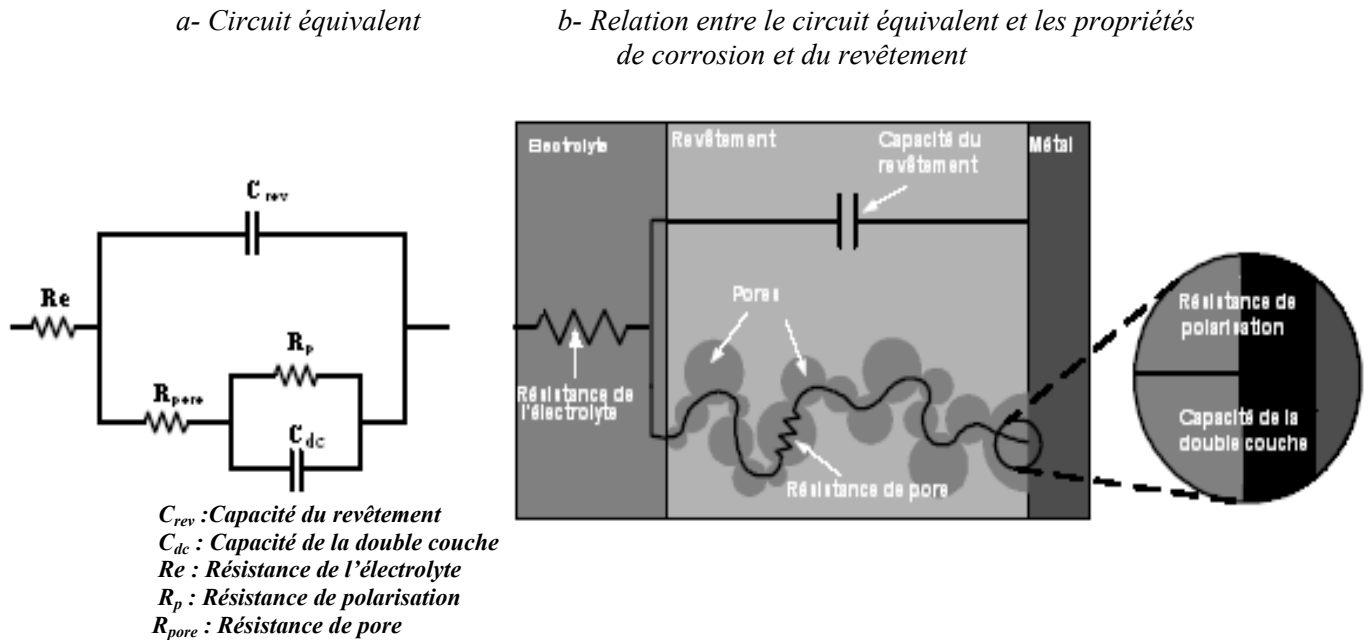


Figure I.18. Modèle électrique équivalent d'un revêtement poreux avec formation d'une double couche en surface du métal [68]

Lorsque les ions atteignent la surface du métal par diffusion et si l'on suppose que les phénomènes de corrosion résultent de la réaction de l'électrolyte avec le métal, alors il est indispensable de tenir compte du transport des espèces réactives dans ce même électrolyte. Si cette diffusion est une des étapes lentes (limitantes), elle contribue dans l'expression de la vitesse de corrosion du métal sous revêtement. [4,69]

La figure I.19, présente le schéma électrique équivalent d'une électrode, lorsque celle-ci est le siège simultané d'une réaction de transfert de charge et d'un transport de matière par diffusion.

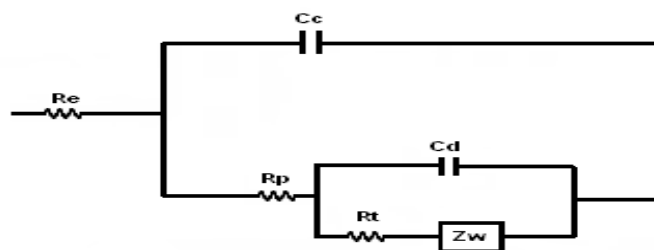


Figure I.19. Schéma électrique équivalent du système électrochimique lors d'un processus de transport de charge et de matière [69]

I.4.2.1.4. Les avantages et les inconvénients de la SIE

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

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

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

L'inconvénient majeur de l'impédance électrochimique réside dans l'interprétation des résultats car il est parfois difficile de trouver le circuit électrique équivalent correspondant le mieux à l'interface électrode/solution. Un circuit idéal n'est pas toujours adéquat pour décrire la réponse électrique du système. ^[51,59]

I.4.2.2. La chronoampérométrie (test de délamination cathodique)

La chronoampérométrie consiste à suivre l'évolution du courant en fonction du temps lorsque le système est soumis à une surtension. Cette technique est intéressante dans le cadre des études des revêtements (mesure de la porosité du revêtement, le décollement du revêtement). ^[35,42]

Dès lors que le revêtement ne joue plus son rôle de barrière, le métal peut se trouver en situation de corrosion car il est au contact d'eau et de produits potentiellement corrosifs.

Cependant, avec le temps, des défauts apparaissent au niveau de la structure métallique, ce qui nécessite l'abaissement du potentiel du métal vers des valeurs encore plus basses, favorisant ainsi la réduction de l'hydrogène à la surface du métal protégé.

Par conséquent, nous observons l'apparition du phénomène de formation de cloques et/ou le décollement du revêtement (appelé délamination cathodique).

Le test de délamination cathodique consiste à imposer à l'électrode un potentiel inférieur à son potentiel de corrosion et à mesurer le courant de corrosion en fonction du temps. Ce test permet d'évaluer la performance d'un revêtement dans le temps sous protection cathodique. En effet, si le courant mesuré durant l'analyse n'augmente pas de façon significative, alors nous affirmons que le revêtement est bon et peut être utilisé pour la protection des structures métalliques sous protection cathodique. En présence des défauts du revêtement dûs à la polarisation cathodique, la cinétique de la réaction anodique qui provoque la dissolution du métal est nettement ralentie, ce qui implique que la corrosion du métal est en définitive moindre ou négligeable et les réactions cathodiques sont favorisées.^[4,31]

Chapitre II. Partie expérimentale

II.1. Formulation des peintures époxydes

II.1.1. Introduction

L'utilisation des revêtements organiques protecteurs est une méthode largement utilisée pour l'amélioration de la durabilité et la résistance à la corrosion des structures métalliques. Les films des peintures constituent une couche isolante entre la surface du métal et l'environnement agressif. En pratique, les films présentent des défauts (trous, rayures) par lesquels les espèces agressives pénètrent jusqu' au métal où la corrosion s'initie. Les processus de corrosion sous le revêtement organique sont complexes et dépendent de plusieurs paramètres comme, par exemple, les propriétés intrinsèques de la peinture, les constituants du revêtement (pigments, résines, mélange de solvants, additifs), et de l'interface métal/peinture en terme d'adhérence (rugosité de la surface ...). [5,70]

Notre travail est basé sur deux parties essentielles :

1- L'étude de l'influence de la rugosité de la surface métallique sur la performance des revêtements époxydes. Il s'agit, dans notre cas, des opérations de polissage qui ont pour conséquence de modifier les caractéristiques et les propriétés superficielles de la surface de l'acier au carbone. La résistance à la corrosion des structures en acier revêtues est très fortement influencée par leur état de surface. C'est la raison pour laquelle les préparations de la surface, en particulier les opérations de polissage s'avèrent d'une importance capitale. Après ces traitements, la surface devient très active. [71] En général le polissage est une opération préliminaire à l'application d'une peinture.

La rugosité de la surface métallique a été obtenue en polissant des électrodes métalliques par du papier abrasif de différentes granulométries.

L'objectif est d'étudier le comportement vis-à-vis de la corrosion de l'acier au carbone revêtu par un système de peinture (une couche de primaire + une couche du revêtement) à trois états de surface polies, en contact avec une solution à 3.5 % de chlorure de sodium.

Nous avons choisi des peintures de nature époxyde qui possèdent une adhérence supérieure et une meilleure tenue à la corrosion et dont l'usage est largement répandu dans l'industrie pétrolière. [3,33] Dans notre cas, ces peintures contiennent le phosphate de zinc comme agent anticorrosion dans la couche de primaire.

2- L'étude de l'efficacité des inhibiteurs organiques dans les formulations des peintures époxydes.

Notre démarche a consisté à étudier les produits des inhibiteurs organiques susceptibles d'être efficaces en solution pour le métal non revêtu. Les inhibiteurs les plus efficaces sont alors incorporés dans la peinture, à des concentrations variables.

La protection par cette peinture est évaluée par rapport à la peinture à base de phosphate de zinc ou à la peinture à base de phosphate de zinc et de l'oxyde de fer rouge, couramment employées.

Les inhibiteurs étudiés sont des composés organiques solubles dans les solvants des peintures étudiées. Nous avons incorporé les inhibiteurs organiques de corrosion, dans le primaire anticorrosion ou dans le revêtement (couche finale), en les solubilisant dans les solvants contenus dans la peinture.

Afin d'étudier la protection de l'acier au carbone par des peintures de nature époxydes, plusieurs formulations ont été préparées au niveau de l'Entreprise Nationale Algérienne des Peintures (ENAP- LAKHDARIA). Ces revêtements se différencient par leurs charges anticorrosion et par leurs constituants.

- Primaire à base de phosphate de zinc.
- Primaire à base de phosphate de zinc et d'inhibiteur organique A à des concentrations variables.
- Primaire à base de phosphate de zinc et d'oxyde de fer rouge.
- Primaire à base de phosphate de zinc, d'oxyde de fer rouge et de l'inhibiteur organique A ou B à des concentrations variables.
- Système à base de phosphate de zinc.
- Système à base de phosphate de zinc et d'inhibiteur organique A à des concentrations variables.

II.1.2. Les peintures étudiées

La peinture est un système bi-composant. La base est une résine époxyde liquide et le durcisseur est une polyamidoamine (type versamid).

La préparation des revêtements a été effectuée suivant les indications données par la fiche technique de chaque produit.

Dans le cas des formulations des peintures modifiées (primaire, revêtement), nous avons gardé les mêmes taux en composants (pigments, résines, additifs, solvant). Les inhibiteurs organiques sont ajoutés comme des additifs dans la base de la peinture.

II.1.2.1. Les primaires époxydes

Deux primaires ont été préparés, l'un à base de phosphate de zinc, l'autre à base de phosphate de zinc et d'oxyde de fer rouge. Les deux primaires choisis sont commercialisés par l'Entreprise Nationale Algérienne des Peintures (ENAP).

a. Le primaire Epoxamine blanc

- La désignation commerciale du primaire est : Epoxamine blanc S/CEA,
- La désignation technique du primaire est : Epichlorhydrine diphenylpropane.

Les principaux produits incorporés à l'intérieur du primaire Epoxamine blanc sont regroupés dans le tableau II.1.

Tableau II.1. Les principaux produits incorporés dans le primaire Epoxamine blanc

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

b. Le primaire Primepox

- La désignation commerciale du primaire est : Primepox brun rouge EA,
- La désignation technique du primaire est : Epichlorhydrine diphenylpropane.

Le tableau II.2, récapitule les principaux produits incorporés à l'intérieur du primaire primepox.

Tableau II.2. Les principaux produits incorporés dans le primaire Primepox

Composants	Pourcentage en poids % Primepox
Résine époxy	16.5
Agent anticorrosion (phosphate de zinc et l'oxyde de fer rouge)	22
Charges	29
Additifs	16.2
Mélange de solvants	16.3

II.1.2.2. Le revêtement

Le revêtement (couche finale) choisi est une peinture bicomposante (base, durcisseur) qui ne contient pas l'agent anticorrosion, mais contient une quantité supplémentaire en résine époxy et en durcisseur par rapport au primaire époxyde. Le tableau II.3 récapitule les principaux produits incorporés à l'intérieur du revêtement.

Tableau II.3. Formule centésimale du revêtement

Composants	Pourcentage en poids % Epoamine blanc
Résine époxy	51
Charges	30
Additifs	0.3
Mélange de solvants	18.7

II.1.3. Mode opératoire

Pour l'obtention de 100 grammes de la peinture, on pèse toutes les matières premières nécessaires à la formulation, puis on introduit progressivement et sous agitation modérée, l'agent anticorrosion (phosphate de zinc ou phosphate de zinc et l'oxyde de fer rouge) dissout dans le mélange de solvants convenables à chaque primaire (pour éviter l'épaississement de la peinture et pour la fixation du phosphate de zinc), puis on ajoute les pigments, les charges, les résines époxydes, les additifs et le mélange de solvants (la moitié de la quantité totale du mélange de solvants). Dans le cas du revêtement, on commence directement par les autres pigments (absence de l'agent anticorrosion).

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

Lorsqu'on atteint une bonne finesse, on filtre les peintures pour éliminer les billes de verre. A la fin, on ajoute un des inhibiteurs organiques (A ou B) avec une agitation pendant 20 min. Puis on ajoute le reste du mélange de solvants et de durcisseur avec un rapport convenable à chaque peinture.

Remarque : Après le mélange des deux composants (base, durcisseur), la viscosité de ces produits ne pose aucune difficulté à l'application, ils présentent une excellente adhérence au subjectile.

II.1.4. Application de la peinture

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

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

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

Dans le cas du primaire : le primaire est composé par une seule couche (épaisseur $25 \pm 3 \mu\text{m}$). Le primaire est appliqué après la préparation de la surface de l'électrode de travail. Le délai de recouvrement entre le primaire et la finition est de 48 heures. Les systèmes de peintures sont conditionnés au minimum pendant une semaine à $23 \pm 2^\circ\text{C}$ et $50 \pm 10 \%$ d'humidité relative avant de pratiquer les mesures électrochimiques.

II.2. Préparation des électrodes de travail

Les électrodes de travail sont des plaques en acier au carbone de forme rectangulaire. Afin d'assurer la reproductibilité et la validité des essais, la préparation de la surface de l'électrode de travail est un élément capital. Avant l'application des revêtements, les électrodes sont dégraissées avec un solvant organique (xylène). Ensuite, les surfaces des électrodes sont polies manuellement en utilisant du papier abrasif au carbure de silicium et finalement rincées avec de l'acétone.

II.3. La solution électrolytique et la concentration des inhibiteurs étudiés

Le milieu d'étude est constitué par la solution électrolytique de chlorure de sodium à 3.5 % dans l'eau distillée au contact de l'air, à température ambiante.

Le tableau II.4 récapitule les compositions et les concentrations des deux produits testés (inhibiteurs organiques) dans les formulations des peintures époxydes.

Tableau II. 4. Tableau récapitulatif des inhibiteurs testés et de leurs concentrations

	<i>Inhibiteur de corrosion A</i>	<i>Inhibiteur de corrosion B</i>	Concentration (ppm)
<i>Composition</i>	1, 2,4- TRIMETHYLBENZENE 1-5 % NAPHTHALENE 1-5 % METHANOL 10-30 % 2-AMINOETHANOL 5-10 % AMIDE/IMIDAZOLINES 5-10 % THIO ALCOOL 1-5 % ALKYL(C 3-5) BENZENE 30-60 %	1, 2,4 T RIMEYHYLBENZENE MÉLANGE DES AMINES ALIPHATIQUES MELANGE DE SOLVANTS AROMATIQUES	100, 200,300

II.4. Montage expérimental

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

La chaîne de mesure utilisée lors des essais électrochimiques est schématisée sur la figure II.1. Celle-ci comprend:

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

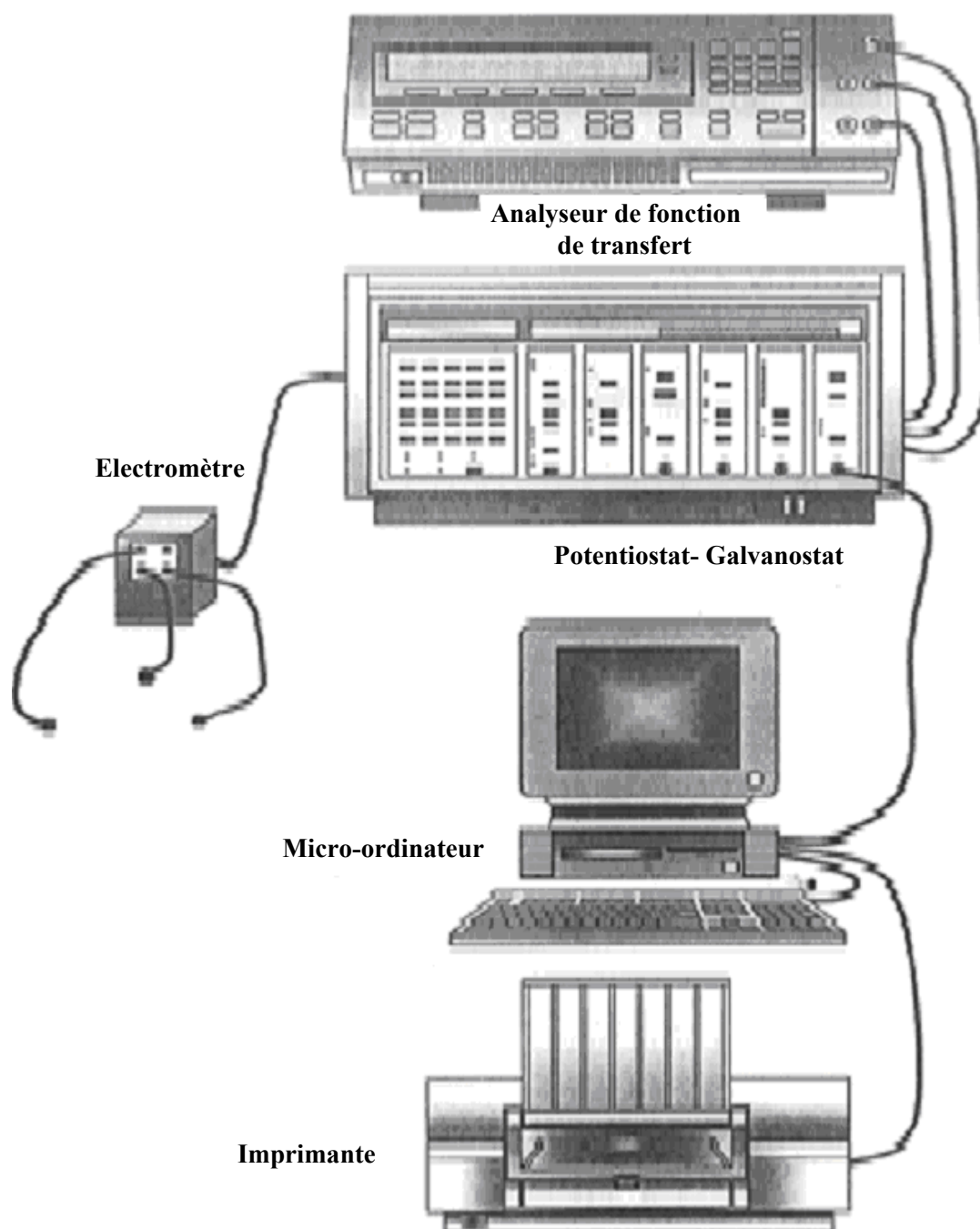


Figure II.1. La chaîne de mesure utilisée lors des essais électrochimiques ^[72]

Le dispositif expérimental utilisé lors des essais électrochimiques sur les métaux revêtus diffère par son montage à trois électrodes classique, il est présenté sur la figure II.2.

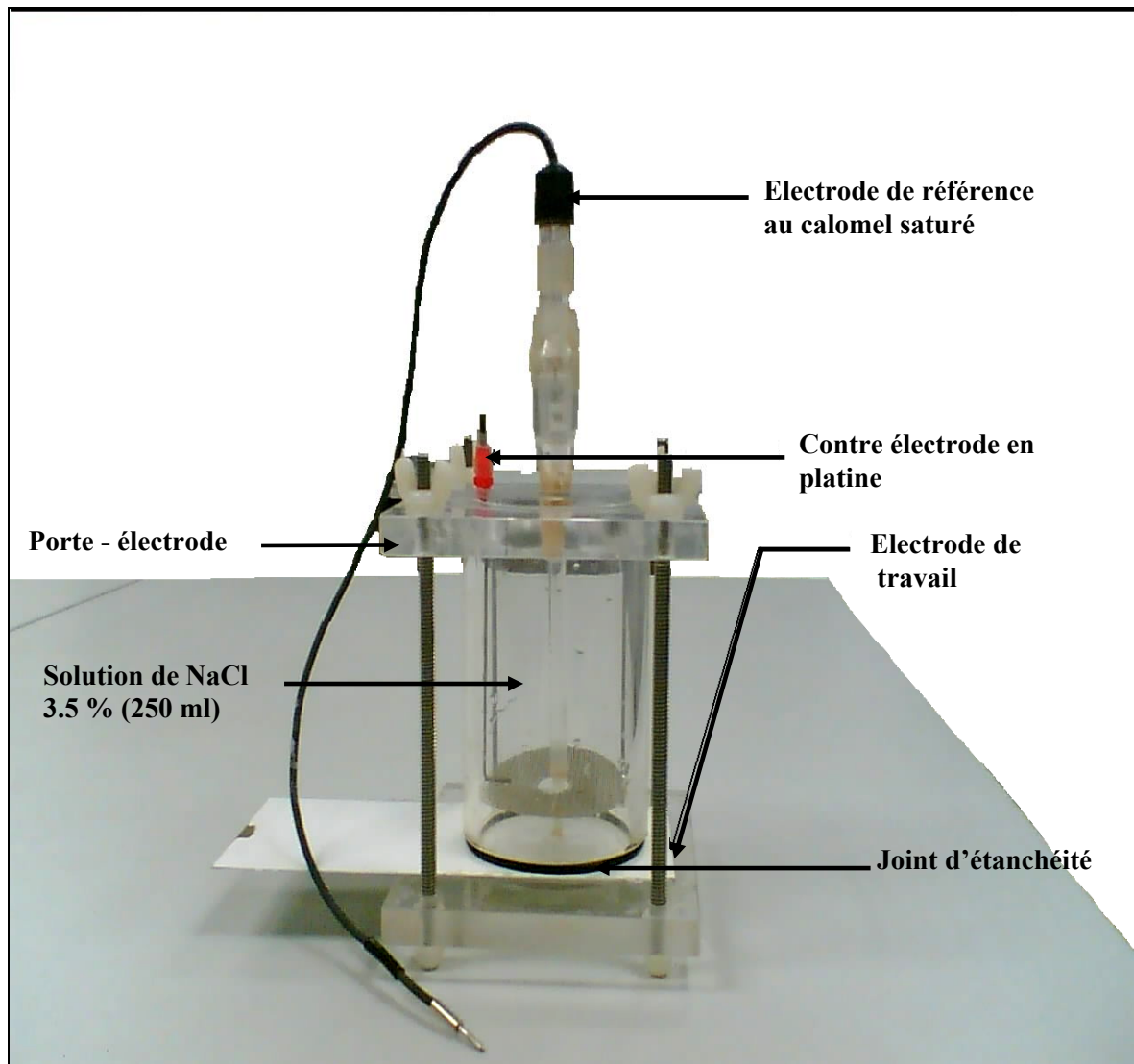


Figure II.2. Représentation de photographie du montage à trois électrodes

La cellule est composée de :

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

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

Chapitre III. Résultats et discussions

III.1. Etude de l'influence de la rugosité de la surface métallique sur la performance des revêtements époxydes

Ce chapitre a pour but essentiel de présenter l'étude de l'influence de la rugosité de la surface métallique sur la performance des revêtements époxydes. La rugosité de la surface a été obtenue en polissant des électrodes métalliques à l'aide de papier abrasif d'une granulométrie de 120, 600 et 1200 mesh.

Afin d'étudier la performance et le comportement vis-à-vis de la corrosion de l'acier au carbone revêtu par un système époxyde (couche de primaire plus une couche finale), en fonction du temps, par des techniques électrochimiques, un test d'immersion dans la solution de NaCl à 3.5 % a été réalisé pour les électrodes de travail à différents états de surface (120, 600 et 1200 mesh).

Ce test consiste à soumettre les électrodes recouvertes du système de peinture à tester, à une immersion pendant 3 mois dans une solution aqueuse de chlorure de sodium à 3.5 % et laissées à l'air libre et à température ambiante.

L'étude comporte quatre méthodes complémentaires :

- d'abord le suivi du potentiel en fonction du temps d'immersion,
- puis les mesures par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE),
- le tracé de la courbe de polarisation des échantillons revêtus,
- et la méthode de la chronoampérométrie (le test de délamination cathodique).

La technique de la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) permet de déterminer la résistance de polarisation à la corrosion et la capacité du revêtement, qui renseignent sur la performance du système (métal/revêtement). Le tracé des courbes de polarisation permet de caractériser les réactions électrochimiques qui se passent à la surface (réduction de l'hydrogène, corrosion, passivation du métal).

Ces méthodes permettent de mettre en évidence l'influence de l'état de surface sur la performance du système époxyde.

III.1.1. Etude du blanc (métal nu)

III.1.1.1. Suivi du potentiel de corrosion

L'évolution du potentiel libre (potentiel d'abandon) au cours d'un test de corrosion, est un premier indice pour estimer l'évolution de la sévérité potentielle de la dégradation pendant l'immersion.

L'échantillon est immergé dans l'électrolyte et le potentiel libre de l'électrode de travail est mesuré en fonction du temps pendant l'immersion. Son évolution donne des informations sur les phénomènes qui se déroulent à l'interface métal/solution, ce qui permet d'évaluer la stationnarité du système.

Les courbes de suivi du potentiel en fonction du temps d'immersion du métal nu pour les trois états de surface étudiés sont représentées sur la figure III.1.

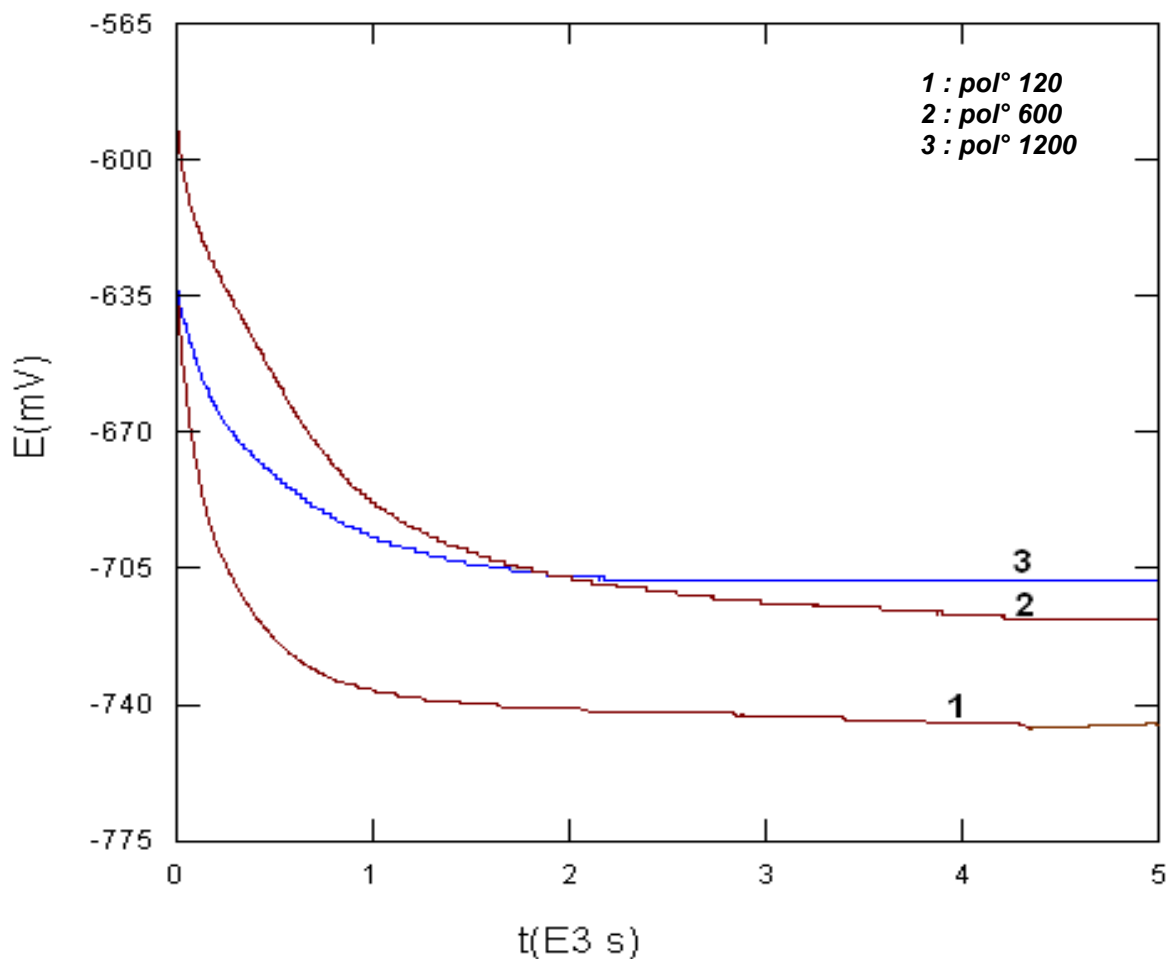


Figure III.1. Suivi du potentiel de corrosion du métal nu, en milieu NaCl 3.5 %, pour les trois états de surface

Quel que soit la rugosité 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 -700 et -750 mV/E.C.S.

Les valeurs ci-dessous résultent d'un grand nombre d'essai.

$$1 \text{ (pol } ^\circ 120) = -746 \text{ mV/ E.C.S}$$

$$2 \text{ (pol } ^\circ 600) = -719 \text{ mV/ E.C.S}$$

$$3 \text{ (pol } ^\circ 1200) = -708 \text{ mV/ E.C.S}$$

Le potentiel devient de moins en moins noble (figure III.1) au début de l'immersion. Il y a attaque continue du métal, puis la stabilité du potentiel libre montre que les systèmes oxydant/réducteur qui participent à la corrosion sont de même cinétique ^[41] tout au long de l'immersion des échantillons dans le milieu étudié. ^[41]

III.1.1.2. Les courbes de polarisation

Afin de déterminer les paramètres électrochimiques nécessaires à l'évolution de la vitesse de corrosion, nous avons effectué des tracés potentiodynamiques sur les échantillons d'acier nu à différents états de surface.

Les courbes de polarisation sont obtenues en effectuant des balayages de potentiel de ± 250 mV autour du potentiel libre. Le balayage en potentiel s'effectue en partant du domaine cathodique vers le domaine anodique à la vitesse 0.166 mV/sec. Ce type de courbe permet de déterminer la densité de courant de corrosion et le potentiel de corrosion.

III.1.1.2.1. Résultats et interprétations

La figure III.2 représente les courbes de polarisation obtenues pour les électrodes d'acier nues, en conditions aérées, pour les trois états de surface. Les mesures sont réalisées après la stabilisation du potentiel d'abandon. 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 représentées dans le tableau III.1.

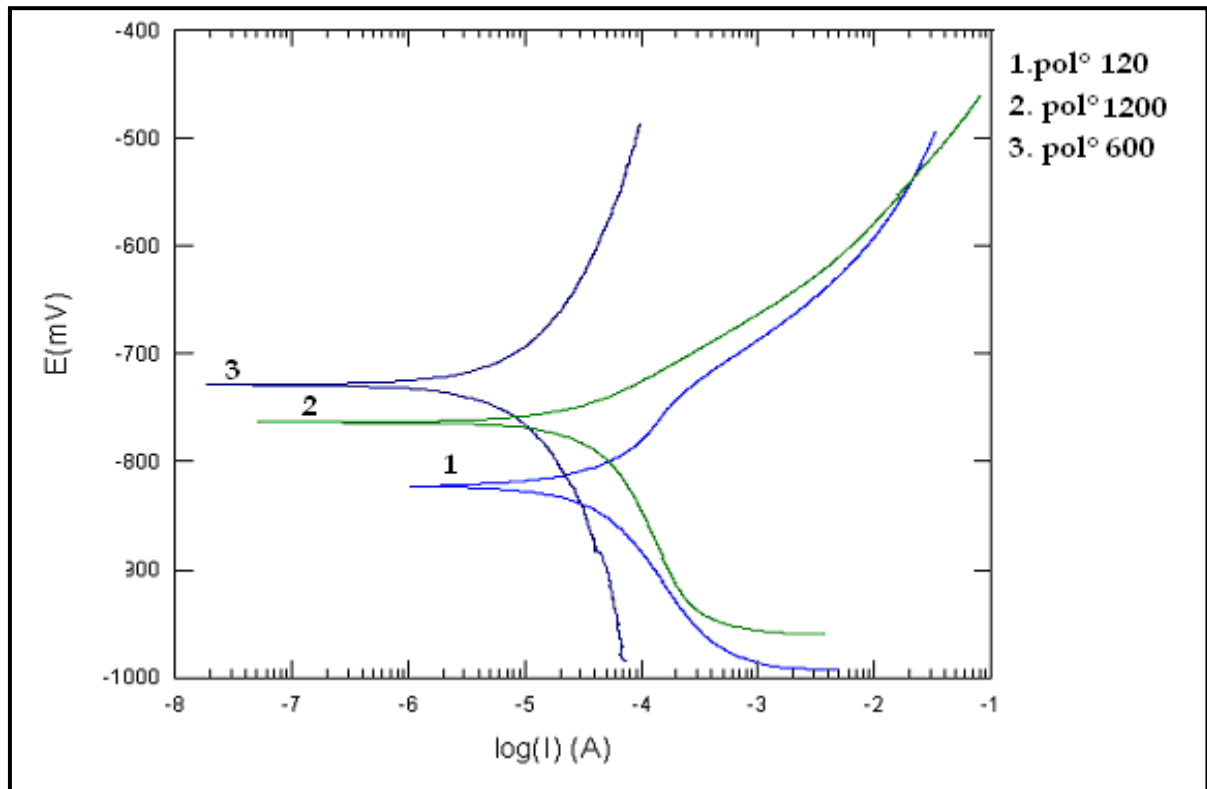


Figure III .2. Courbes de polarisation du métal nu à différents états de surface en milieu NaCl 3.5 %

Tableau III.1.Valeurs caractéristiques électrochimiques relevées à partir des courbes de polarisation

Grade du polissage	E_{corr} (mV/E.C.S)	i_{corr} ($\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)
pol °120	- 823.1	37.96
pol °600	-728.0	25.46
Pol °1200	-764.2	39.54

Les courbes de polarisation (figure III.2) montrent que l'état de surface influe sur le potentiel et la densité de courant. Il est à noter aussi que l'état de surface polie à 120 mesh déplace le potentiel de corrosion dans le sens négatif d'environ 58.9 mV/E.C.S par rapport à l'état de surface polie à 1200 mesh. Les densités de courant sont plus grandes dans le cas des électrodes polies à 120 mesh et à 1200 mesh par rapport à l'électrode polie à 600 mesh.

III.1.1.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique

Des mesures d'impédance ont été réalisées dans les mêmes conditions sur les électrodes de travail (métal nu) à différents états de surface, en solution aérée.

Les spectres d'impédance électrochimique enregistrés après stabilisation du potentiel libre (environ 5000 secs), sont obtenus en imposant des variations de potentiel sinusoïdales de 10 mV d'amplitude autour du potentiel libre. Sur cet intervalle de potentiel le système est quasi stationnaire ^[73]. Les balayages en potentiel sont effectués à diverses fréquences dans la gamme 100 KHz à 0.002 Hz.

Les diagrammes de la spectroscopie d'impédance électrochimique, en représentation de Nyquist et de Bode du métal nu, obtenus pour les différents états de surfaces étudiées sont présentés sur la figure III.3.

Quel que soit l'état de la surface utilisé, le diagramme d'impédance se compose d'une boucle dans le domaine des basses fréquences qui rend compte des phénomènes de corrosion à l'interface métal/électrolyte.

En représentation de Bode, les diagrammes d'impédance, montrent la présence d'une seule constante du temps aux basses fréquences. Pour ce qui concerne la phase de l'impédance, les boucles des diagrammes sont proches, pour les trois états des surfaces considérés.

Les résultats obtenus des résistances et des capacités à partir de ces diagrammes sont présentés sur le tableau III.2.

Les valeurs de la résistance de polarisation enregistrées respectivement après un polissage au papier abrasif de grade 120, 600 et 1200 mesh (tableau III.2), montrent que la résistance de polarisation augmente suivant le classement :

$$R_p(\text{°}1200) < R_p(\text{°}600) < R_p(\text{°}120)$$

On note également une augmentation de la capacité avec la diminution de la valeur de la résistance.

La diminution des valeurs de la résistance R_p , s'accompagne d'une augmentation des valeurs de la capacité, C_d . Ce comportement est attribuable à l'augmentation de la surface corrodée.

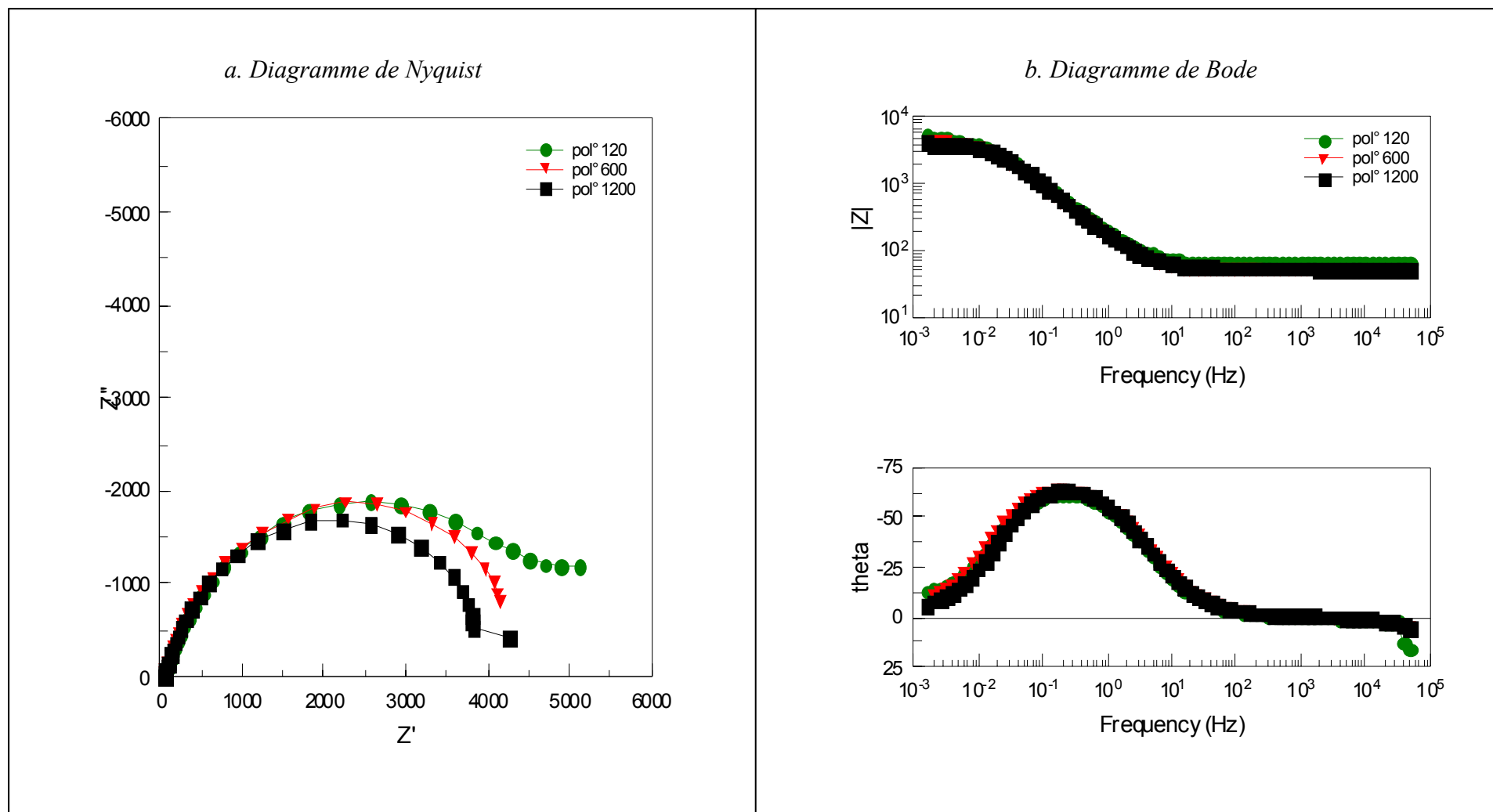


Figure III. 3. Diagrammes d'impédance du métal nu, pour les trois états de surface

Tableau III.2. Paramètres électriques de l'interface métal/solution, lors de l'immersion du métal nu en milieu NaCl 3.5 %

Grade du polissage	Résistance de polarisation R_p ($K\Omega \cdot cm^{-2}$)	Capacité de la double couche C_{dc} ($F \cdot cm^{-1}$)	Résistance de transfert de charge R_{tc} ($K\Omega \cdot cm^{-2}$)
Pol° 120	5.15	$194.35 \cdot 10^{-5}$	5.09
Pol° 600	4.59	$201.75 \cdot 10^{-5}$	4.53
Pol° 1200	3.28	$223.15 \cdot 10^{-5}$	3.26

D'après les évolutions simultanées des valeurs de résistance R_p et de capacité (Tableau III.2), l'électrode polie à 120 mesh résiste mieux à la corrosion par rapport aux électrodes polies à 600 et à 1200 mesh.

III.1.2. Métal peint

III.1.2.1 Suivi du potentiel de corrosion

Dans le cas des métaux peints, la surface du métal exposée à l'électrolyte dépend de la perméabilité de la peinture à l'eau et aux ions et à l'intégrité du film de la peinture. La valeur du potentiel par elle-même fournit peu d'informations mais son changement avec le temps en solution aqueuse, peut souvent fournir des informations sur les propriétés du revêtement (corrosion, délamination du revêtement...).^[55,43]

III.1.2.1.1. Résultats obtenus et discussion

Les courbes de suivi du potentiel de corrosion de l'acier revêtu par le système époxyde (composé de la couche du primaire à base de phosphate de zinc et la couche du revêtement) en fonction du temps d'immersion, pour les trois états de surface étudiés (pol 120, pol 600 et pol 1200 mesh) sont présentées sur la figure III.4.

Les valeurs du potentiel de corrosion enregistrées en fonction du temps d'immersion pour les trois états de surface étudiés, sont représentées dans le tableau III.3.

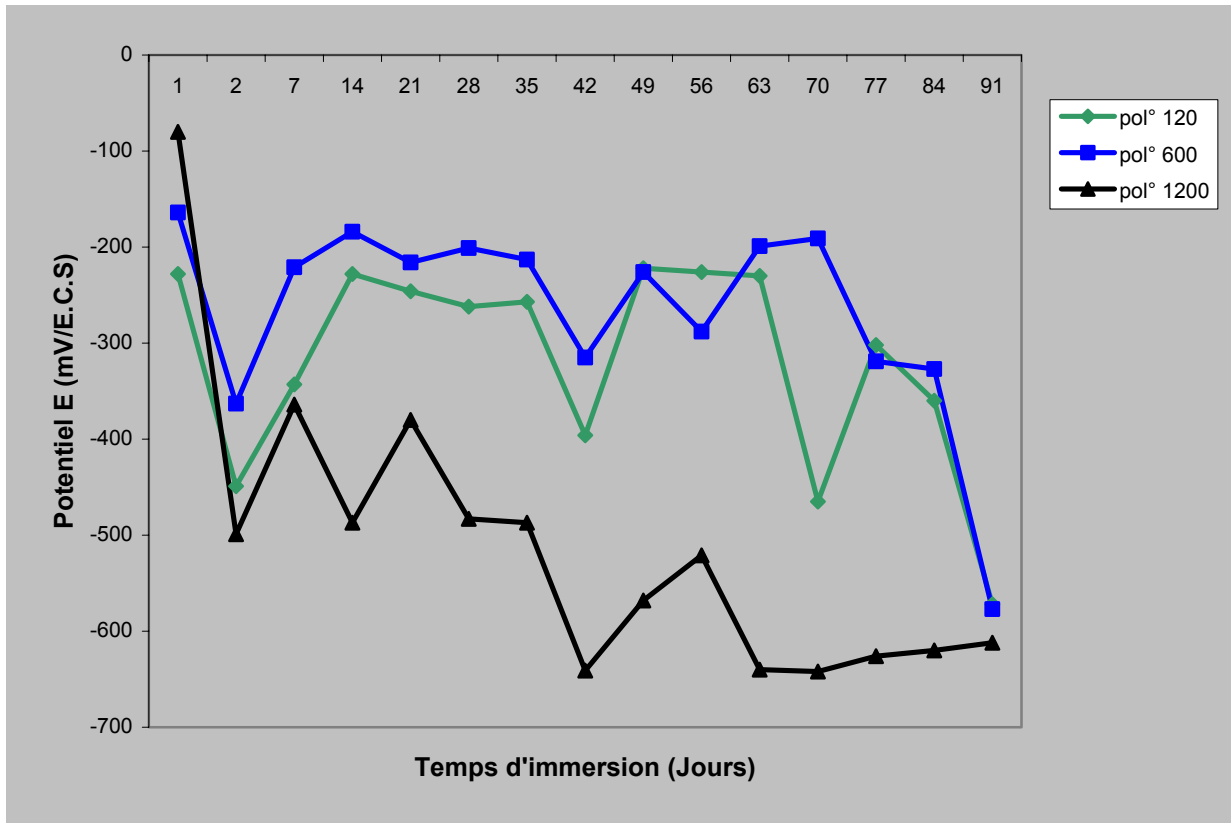


Figure III.4. Suivi du potentiel de corrosion durant l'immersion de l'acier revêtu à différents états de surface, en milieu NaCl 3.5 %

Tableau III.3. Les valeurs du potentiel enregistrées en fonction du temps d'immersion des électrodes recouvertes par le système époxyde, pour les trois états de surface

Temps d'immersion (jours)		1	2	7	14	21	28	35	42	49	56	63	70	77	84	91
Potentiel E (mV/E.C.S)	Pol° 120	-228	-449	-343	-228	-246	-262	-257	-396	-222	-226	-230	-465	-302	-360	-572
	Pol° 600	-164	-363	-221	-186	-216	-201	-213	-325	-226	-288	-199	-191	-319	-327	-577
	pol°1200	-80	-499	-364	-487	-380	-483	-487	-641	-568	-521	-640	-642	-626	-610	-612

Quel que soit l'état de la surface considéré, nous avons observé d'après la figure III.4, que le potentiel de corrosion se déplace vers la direction active pour deux jours d'immersion, puis vers la direction noble, et finalement il se déplace vers la direction active jusqu'à la fin de l'essai d'une durée de 91 jours.

La surface qui sert comme cathode augmente considérablement pendant les premiers jours d'immersion quand le potentiel de corrosion se déplace vers des valeurs plus nobles. Quand le taux de corrosion augmente considérablement à la fin de 91 jours, le potentiel de corrosion se déplace vers des valeurs négatives proches de -600 mV/ E.C.S

L'explication est donnée à la figure 4 Annexe. Durant les premiers jours d'immersion, la surface cathodique augmente et la courbe de polarisation cathodique se déplace vers des valeurs plus nobles. Quand la surface anodique n'augmente pas ou la variation de la vitesse de la réaction anodique est faible avec le temps, la courbe de polarisation anodique se déplace légèrement toute seule vers des valeurs plus nobles. L'intersection de la courbe anodique et la courbe cathodique donne des valeurs de plus en plus positives avec le temps.

A la fin de 91 jours, le rapport de la surface anodique/cathodique augmente considérablement, et le potentiel de corrosion se déplace vers des valeurs négatives. [43, 49,55]

Le déplacement du potentiel vers la direction noble, indique que le rapport des réactions cathodiques/anodiques augmente et que l'oxygène et l'eau pénètrent le revêtement et qu'ils sont arrivés à l'interface métal/revêtement.

La direction du potentiel vers des valeurs plus négatives (direction active) indique que le rapport des réactions anodiques/cathodiques devient significatif.

L'augmentation du potentiel de corrosion vers des valeurs de plus en plus positives avec le temps indique que les conditions alcalines causées par la réaction :

$\text{H}_2\text{O} + 1/2 \text{O}_2 + 2 \text{e}^- \longrightarrow 2\text{OH}^-$ sont développées localement à l'interface métal/revêtement.

Le déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs de plus en plus négatives avec le temps, indique la formation des produits de corrosion et la durée de vie du revêtement est donc limitée [55,74].

D'après les résultats du potentiel en fonction du temps d'immersion et l'explication donnée, on peut dire que dans le cas du polissage des électrodes à 120 mesh et à 600 mesh, Il y a corrosion du métal, mais dans le cas du polissage à 1200 mesh (figure III.4) on remarque, que le potentiel diminue vers des valeurs de plus en plus négatives avec le temps, donc il y a délamination non destructive du revêtement. Cela indique que la rugosité de la surface influe sur la performance du revêtement époxyde et joue un rôle sur l'adhérence du revêtement.

On remarque la présence de fluctuation dans le potentiel, essentiellement vers des valeurs négatives. Ceci est l'effet de la présence des défauts à la surface du métal (microanodes) ; le potentiel devient alors plus négatif. Ces défauts dûs sans doute à l'action agressive de la solution (ions, chlorures), sont réparés par la couche d'oxyde et le phosphate de zinc. Le potentiel de corrosion retrouve des valeurs plus nobles. ^[49,75]

III.1.2.2. Les courbes de polarisation

a. Conditions opératoires pour le tracé des courbes de polarisation

- Temps d'attente avant de polariser l'échantillon : 60 minutes.
- Domaine de balayage : $E_{i=0} \pm 250$ mV / E.C.S.
- Vitesse de balayage : 0.116 mV/sec.
- Surface de l'électrode de travail : 32 cm²
- Electrolyte : solution de NaCl 3.5 % à température ambiante.

Les courbes de polarisation des différents états de surface de l'acier au carbone revêtu, sont reportées sur la figure III.5.

Le potentiel de corrosion (E_{corr}) et la densité de courant de corrosion (i_{corr}), obtenus à partir de ces courbes sont présentés dans le tableau III.4.

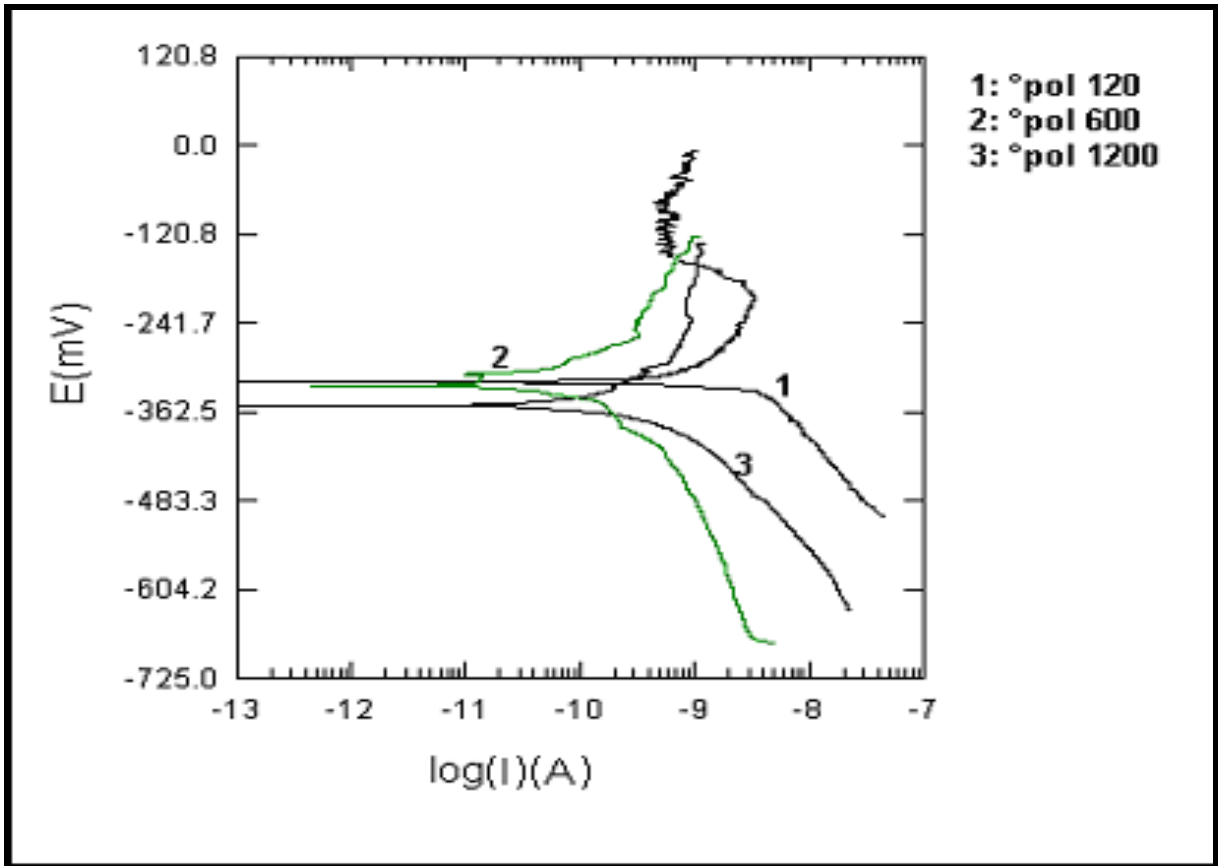


Figure III.5. Courbes de polarisation obtenues lors de l'immersion des échantillons recouverts du système époxyde en milieu NaCl 3.5 %, pour les différents états de surface

Tableau III.4. Valeurs caractéristiques électrochimiques relevées à partir des courbes de polarisation, après 3 jours d'immersion, pour les trois états de surface

Grade du polissage	E_{corr} (mV/E.C.S)	i_{corr} (nA.cm ⁻²)
pol °120	-317.7	3.74
pol °600	-322.1	0.85
pol °1200	-353.6	3.68

Le tracé des courbes de polarisation pour les électrodes recouvertes du système époxyde à différents états de surface, montre qu'il y a une modification dans le potentiel de corrosion de

l'acier au carbone. Le système époxyde 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 nature du système époxyde utilisé (formation des complexes inhibiteurs entre la surface du métal et le liant polymère du primaire par le phosphate de zinc).^[32]

On note également que les densités de courant sont plus grandes dans le cas des électrodes polies à 120 mesh et à 1200 mesh par rapport à l'électrode polie à 600 mesh.

III.1.2.3. Utilisation d'impédance électrochimique pour l'étude de la résistance à la corrosion des métaux peints

Plusieurs études électrochimiques^[3,65,76] ont montré l'intérêt d'utiliser la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). Elle permet de séparer les phénomènes élémentaires susceptibles de se développer à l'interface métal/solution en fonction de leur cinétique respective.

Dans le cas des métaux revêtus, les courants mesurés sont très faibles, ce qui rend les méthodes stationnaires classiques peu fiables. La technique de l'impédance électrochimique permet de surmonter cette difficulté puisqu'elle est fondée sur la mesure des variations alternatives du potentiel ou du courant. Cette méthode appliquée au potentiel de corrosion, est non destructive et permet un contrôle continu de l'état de dégradation des métaux revêtus au cours du temps d'immersion.

Les différents résultats relatifs à l'étude des métaux revêtus immergés dans un milieu agressif montrent que la détermination de l'impédance électrochimique dans un large domaine de fréquence permet de dissocier les composants liés au revêtement lui-même (pénétration de la solution dans le revêtement) de celles liées au processus faradique (phénomène de corrosion du métal, intervenant à l'interface métal/revêtement).^[66,69]

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

a. Conditions opératoires pour le tracé des diagrammes d'impédance

- Domaine de fréquence : 100 KHz à 0.3 Hz.
- Amplitude : 10 mV.
- Potentiel : potentiel d'abandon pour chaque électrode ($E_{i=0}$).
- Surface de l'électrode de travail : 32 cm².

b. Description des diagrammes d'impédance

La figure III.6 présente les diagrammes d'impédance obtenus pour les électrodes recouvertes par le système époxyde à différents états de surface, pour un temps d'immersion comparable, soit après 2 jours d'immersion. Les tracés sont donnés en coordonnées de Nyquist et de Bode.

Dans les premiers temps d'immersion, le diagramme d'impédance dans le plan complexe (Figure III.6.a) se compose d'une boucle capacitive située dans le domaine des fréquences allant de 10⁵ à 0.3 Hz. Celle-ci est bien définie quel que soit l'état de surface utilisé.

En représentation de Bode (Figure III.6.b), le module de l'impédance électrochimique obtenu à hautes fréquences est très élevé, il est de l'ordre de 10⁹ Ω/cm². Ceci est dû au fait que le système testé isole le métal de l'électrolyte (absence de la corrosion). Le diagramme d'impédance est représentatif essentiellement de l'effet barrière de la peinture, par lequel il isole l'acier au carbone du milieu agressif extérieur.

Après 7 jours d'immersion, les impédances obtenues pour ce temps d'immersion (Figure III.7) sont moins élevées. On constate cependant un effondrement de l'impédance. Ceci indique que des défauts sont créés dans le système, le module de l'impédance $|Z| = 10^8$ Ω/cm², ce qui est d'un ordre de grandeur inférieur par rapport au temps d'immersion initial. Par ajustement des paramètres (logiciel Zview), nous avons obtenu une estimation de la capacité du revêtement qui vaut environ 10⁻¹⁰ F.cm⁻¹ caractéristique d'un revêtement organique.

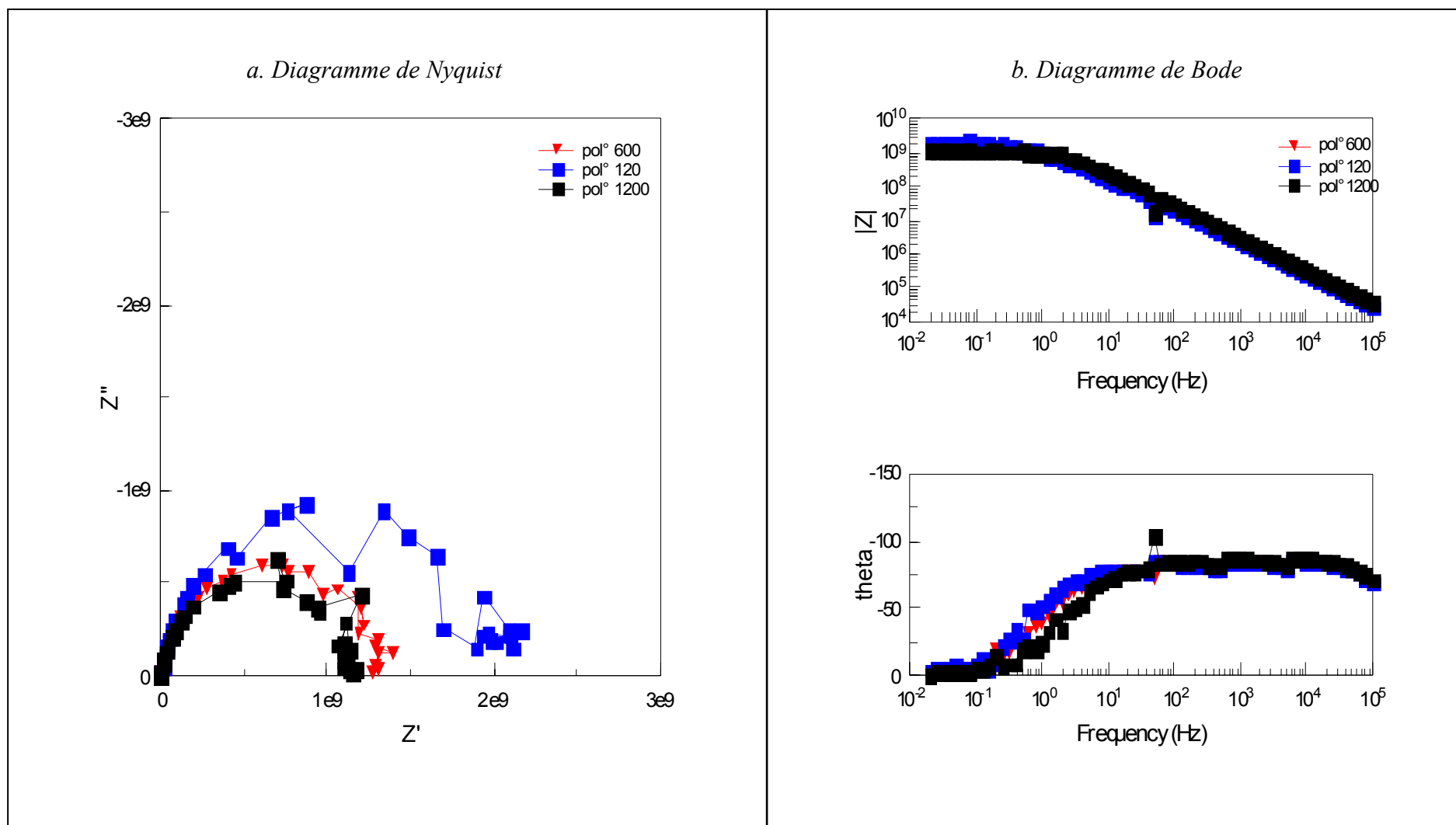


Figure III.6. Diagrammes d'impédance obtenus sur les électrodes recouvertes par le système époxyde, après 2 jours d'immersion

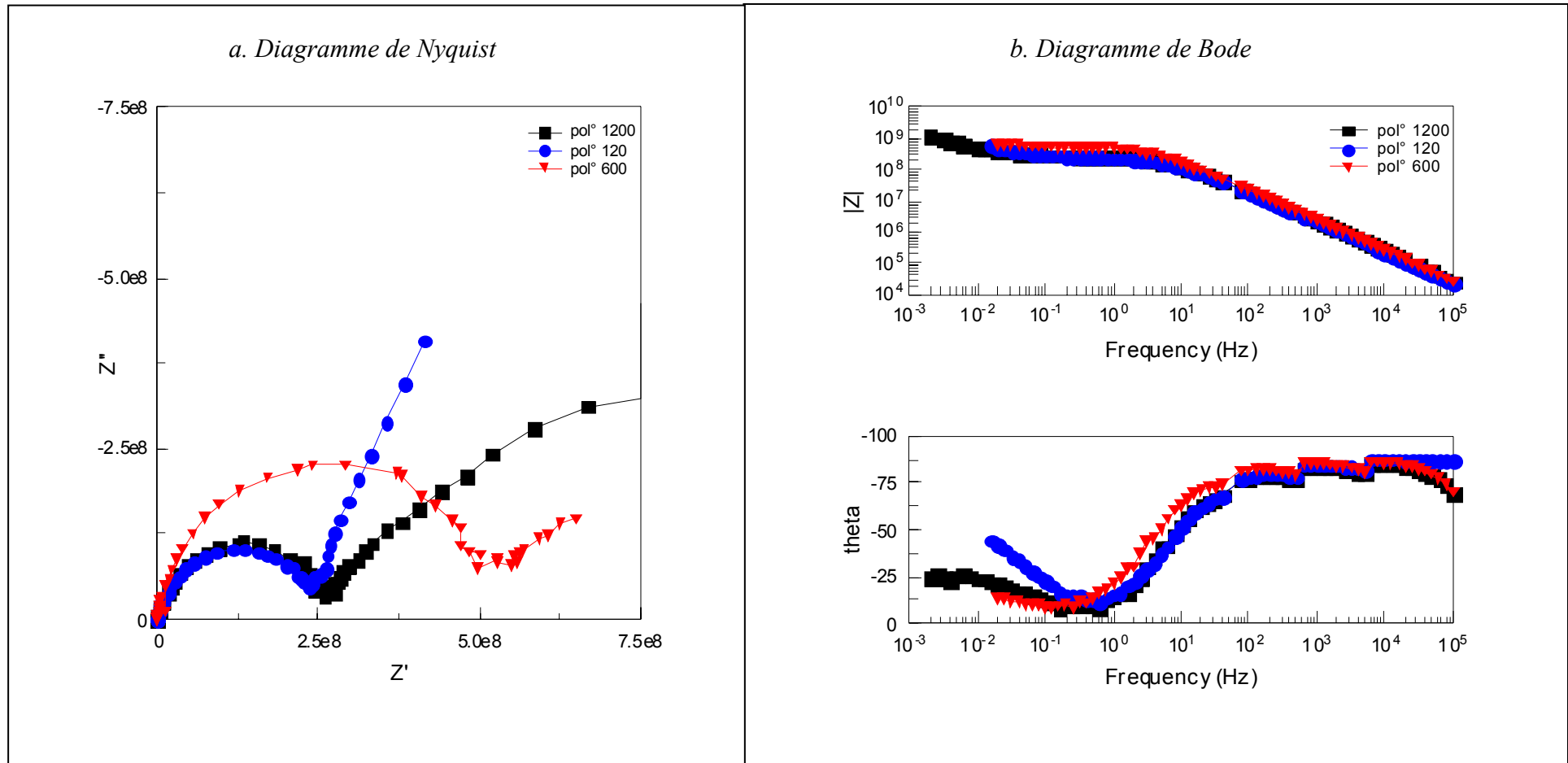


Figure III.7. Diagrammes d'impédance électrochimique des électrodes recouvertes par le système époxyde, après 7 jours d'immersion

III.1.2.4. Evolution des diagrammes d'impédance avec le temps d'immersion

Afin d'étudier le mécanisme de dégradation du système à différents états de surface, nous avons suivi, au cours du temps, l'évolution des diagrammes d'impédance. Les valeurs de l'impédance peuvent être très différentes au cours du temps d'immersion. Les diagrammes sont représentés en coordonnées de Nyquist et de Bode.

Les figures III.8 à III.16, représentent l'évolution au cours du temps d'immersion des diagrammes d'impédance, obtenus sur l'acier au carbone recouvert du système époxyde contenant du phosphate de zinc dans la couche du primaire.

Pour les temps d'immersion longs, le module de l'impédance électrochimique dans le domaine des hautes fréquences diminue et on observe une faible évolution dans le comportement du système entre le 7^{ème} jour d'immersion et 70^{ème} jour d'immersion. Le système reste donc relativement étanche durant cette période.

Pour la période allant de 70 à 91 jours d'immersion, les modules d'impédance obtenus pour les trois rugosités sont moins élevés, $|Z| = 10^7 \Omega/\text{cm}^2$, ce qui est de deux ordres de grandeur inférieur par rapport au début de l'immersion. Ceci indique que des défauts se sont créés dans le système de peinture. La solution de NaCl s'est infiltrée dans ces défauts, et le métal est donc en contact avec l'électrolyte. Il n'assure plus une protection optimale, ce qui indique la présence de la corrosion qui est un signal que la durée de vie du revêtement est limitée.

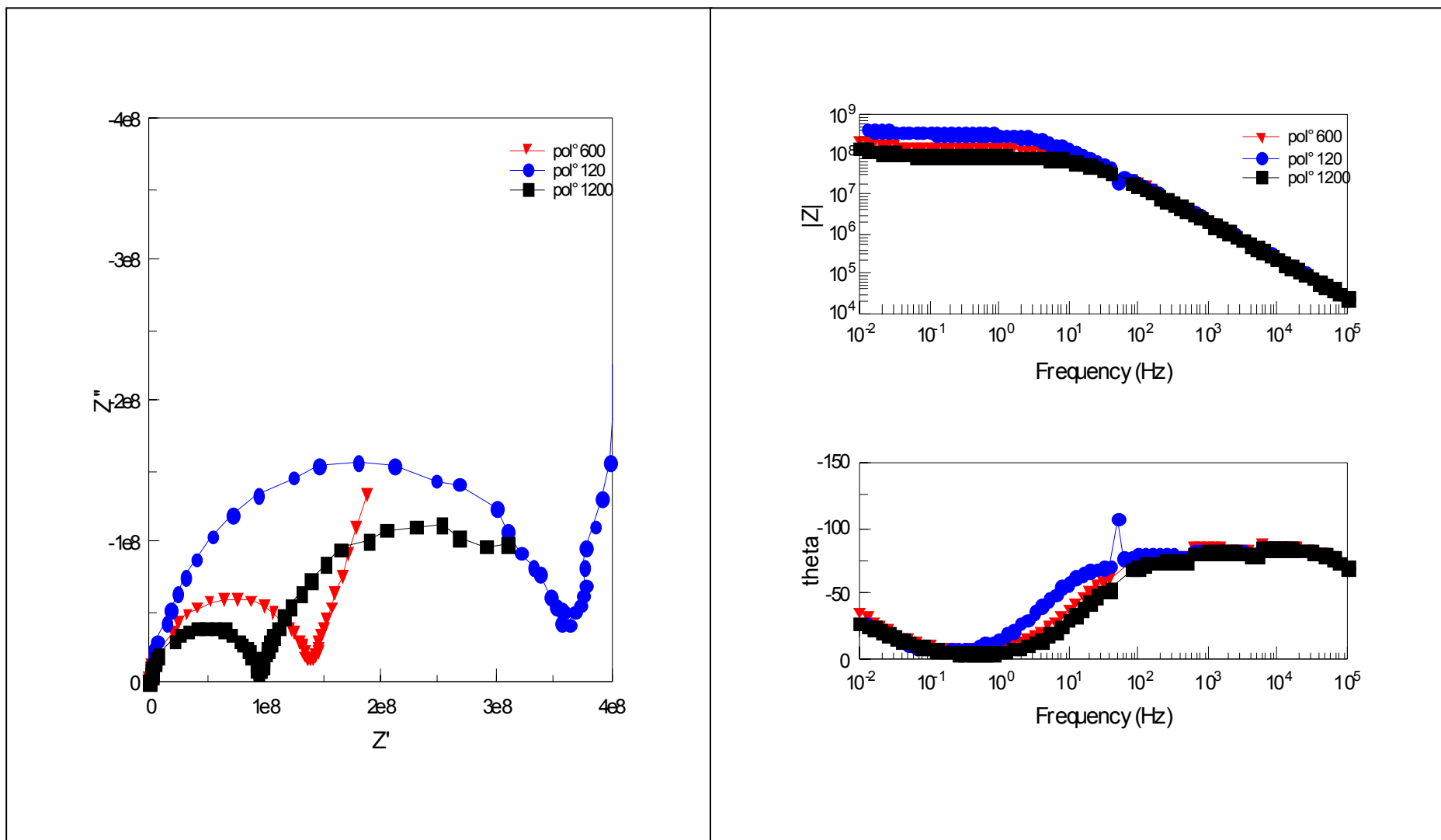


Figure III.8. Diagrammes d'impédance électrochimique de l'acier au carbone recouvert par le système époxyde, après 21 jours d'immersion

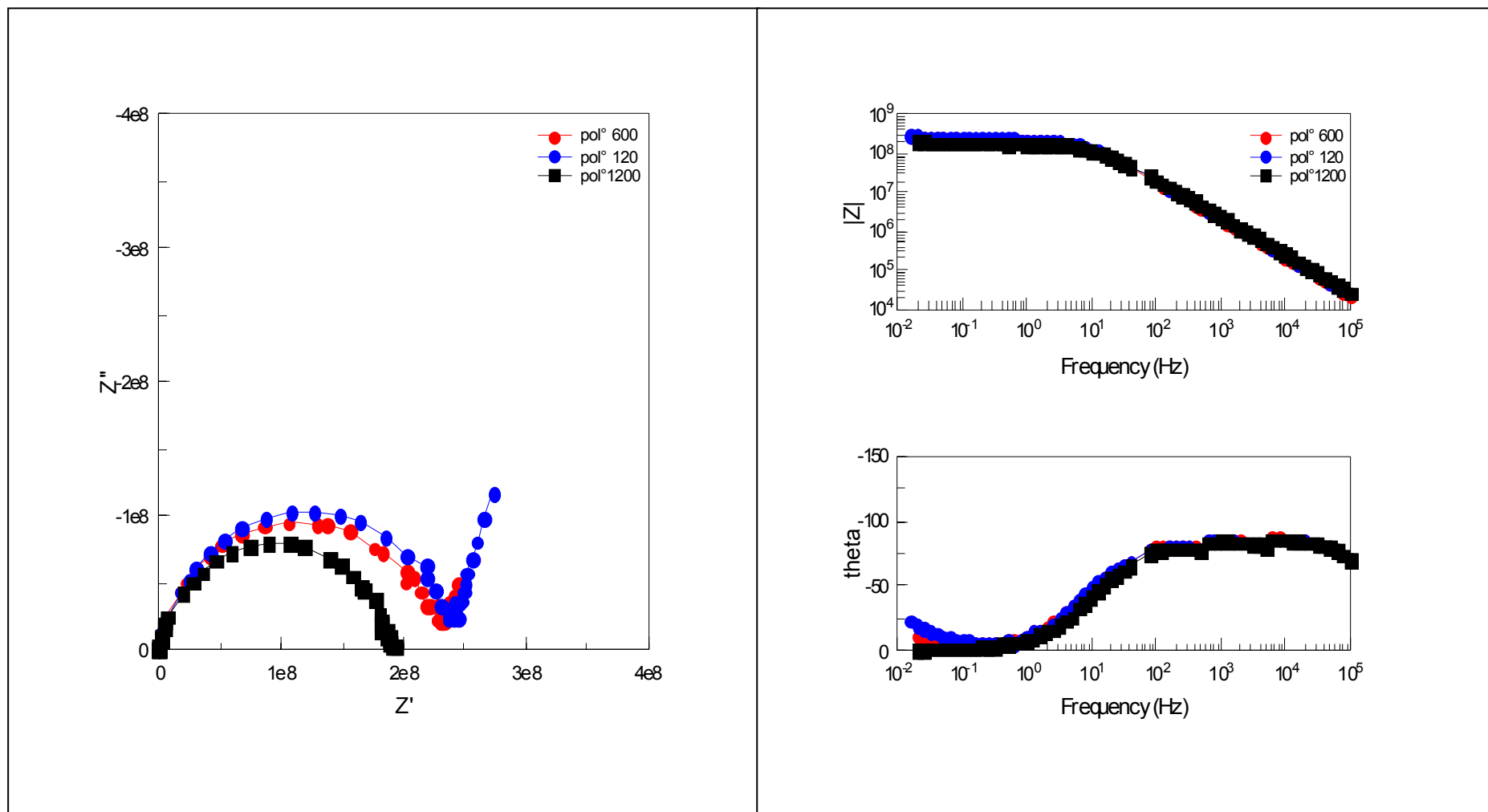


Figure III.9. Diagrammes d'impédance électrochimique de l'acier au carbone recouvert par le système époxyde, après 28 jours d'immersion

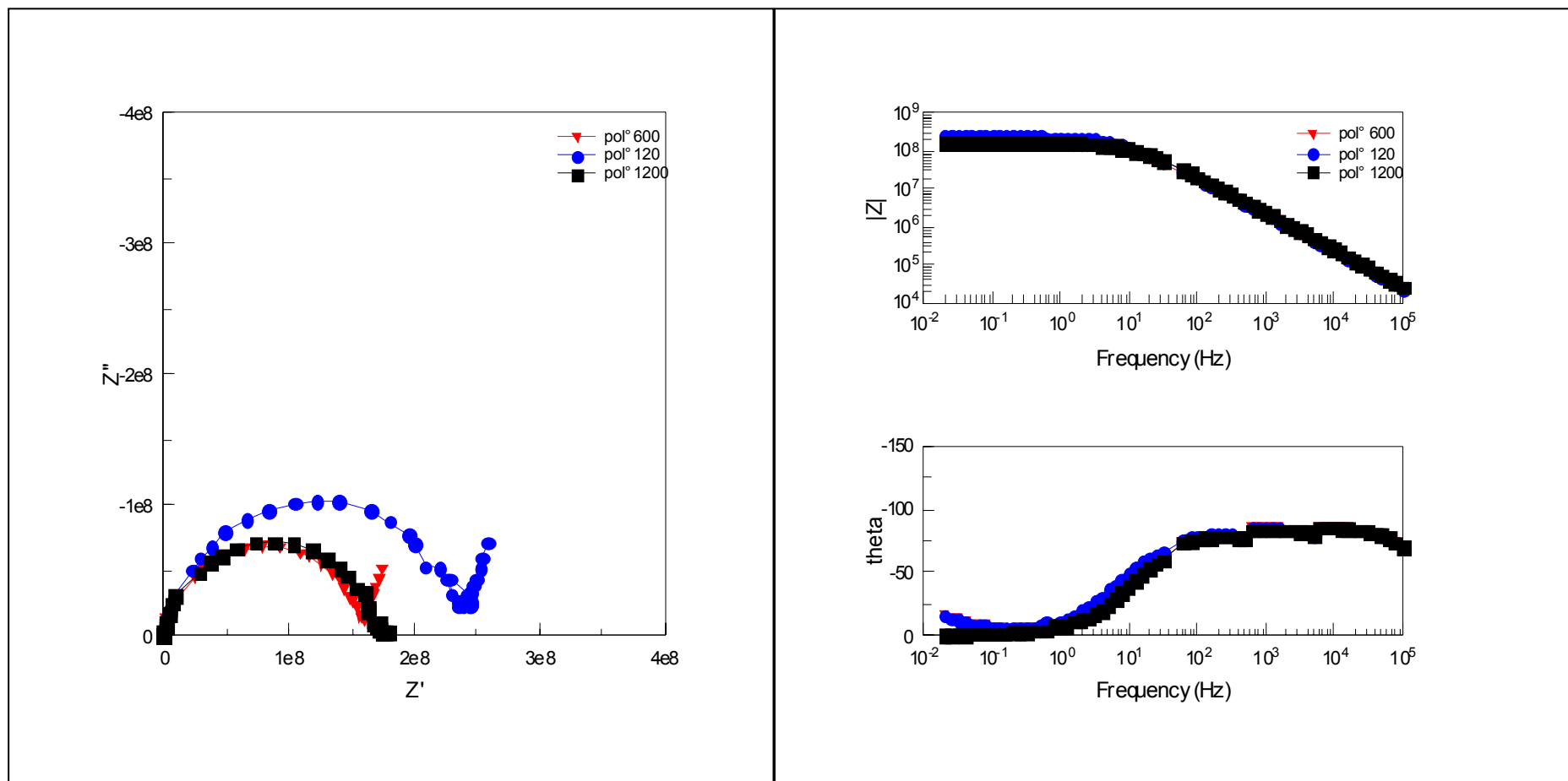


Figure III.10. Diagrammes d'impédance électrochimique de l'acier au carbone recouvert par le système époxyde, après 35 jours d'immersion

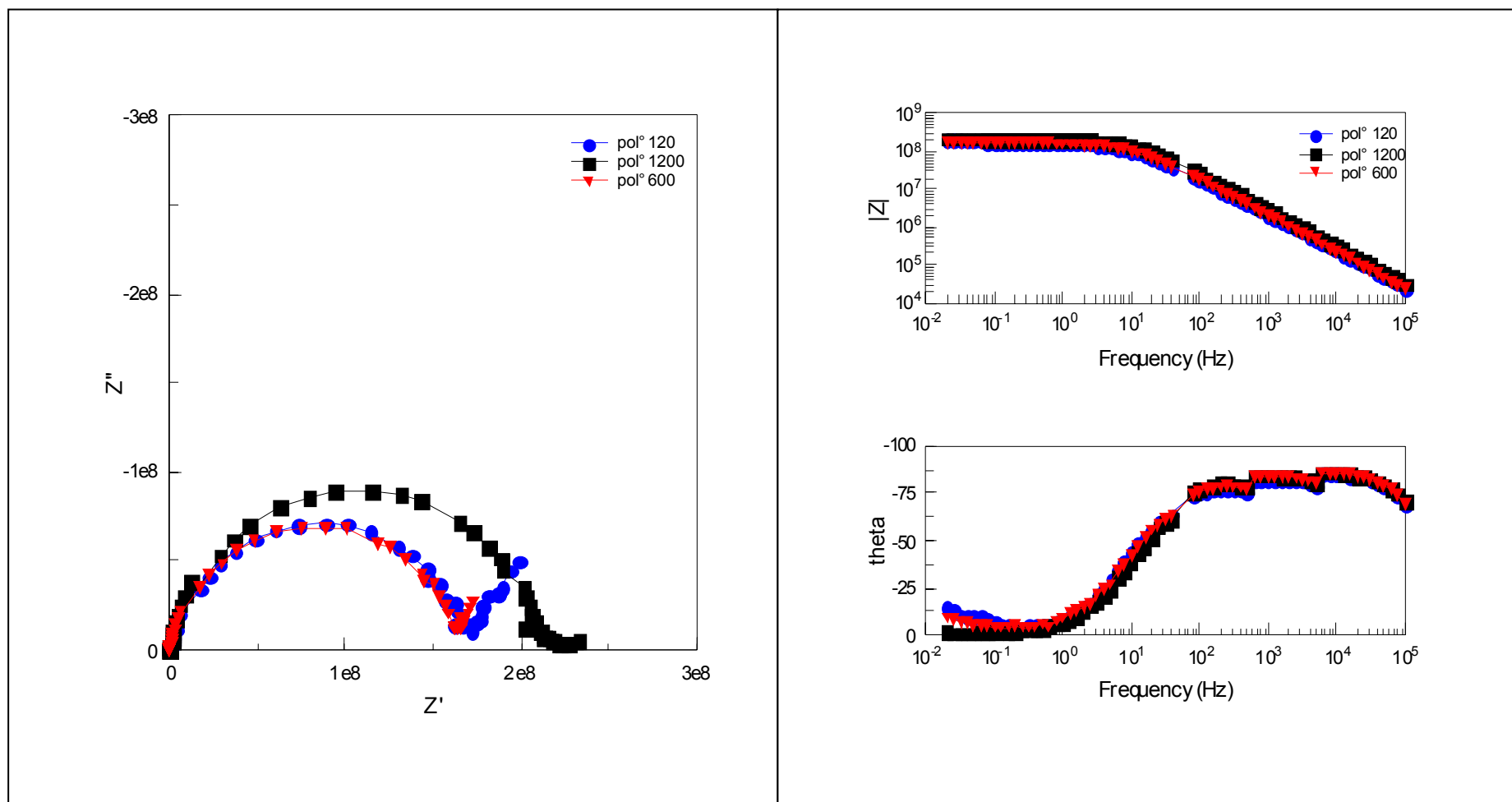


Figure III.11. Diagrammes d'impédance électrochimique de l'acier au carbone recouvert par le système époxyde, après 42 jours d'immersion

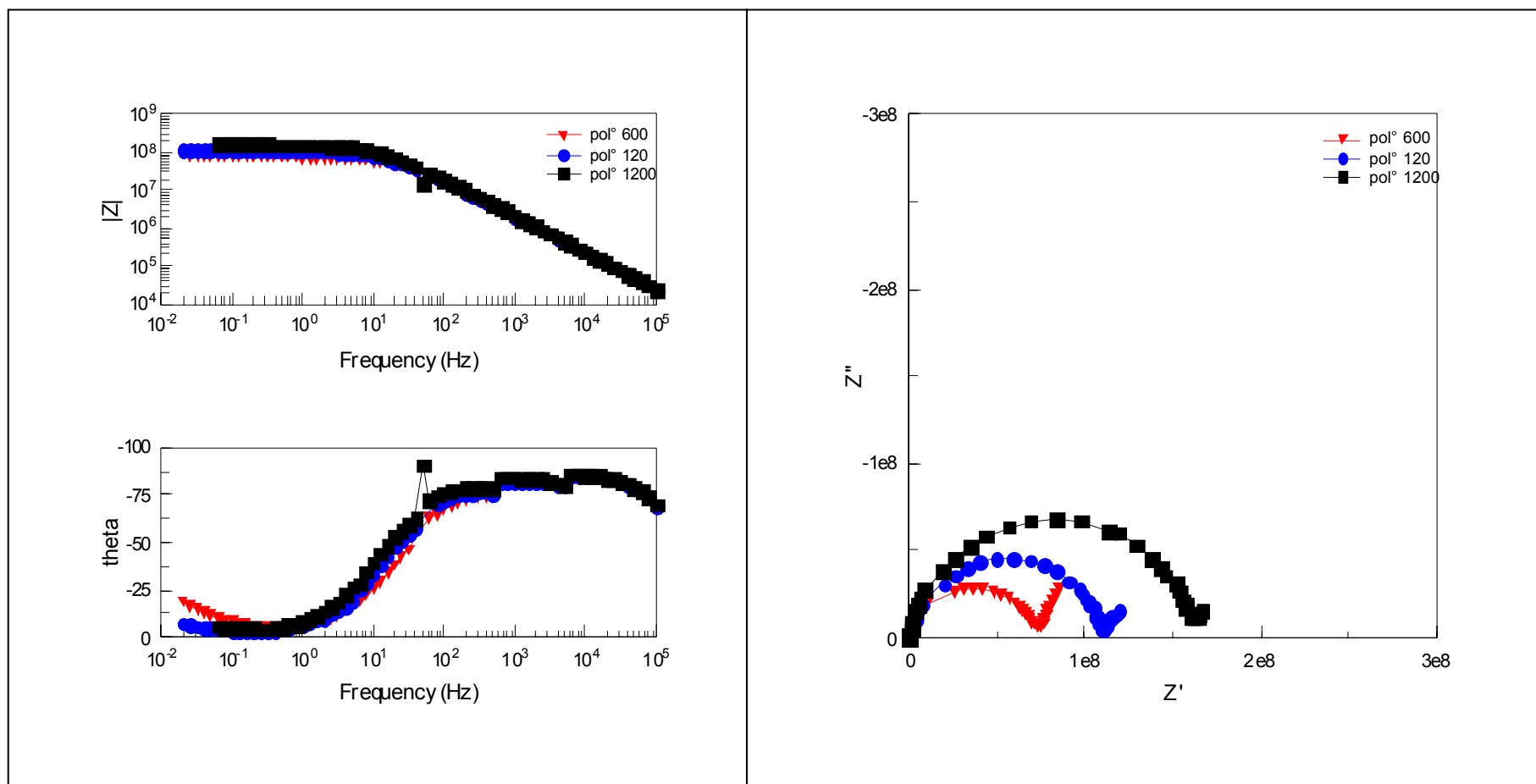


Figure III.12. Diagrammes d'impédance électrochimique de l'acier au carbone recouvert par le système époxyde, après 49 jours d'immersion

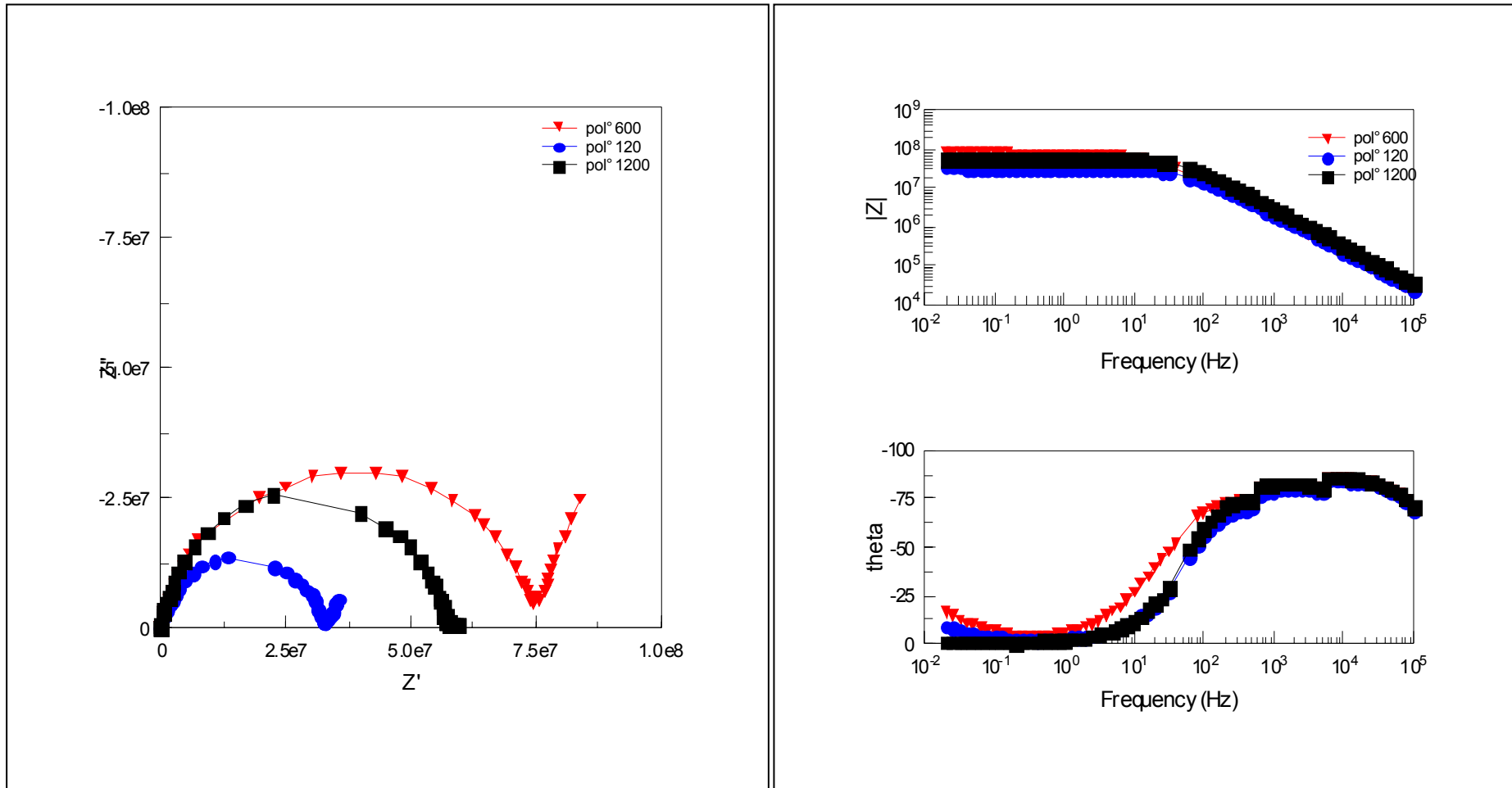


Figure III.13. Diagrammes d'impédance électrochimique de l'acier au carbone recouvert par le système époxyde, après 70 jours d'immersion

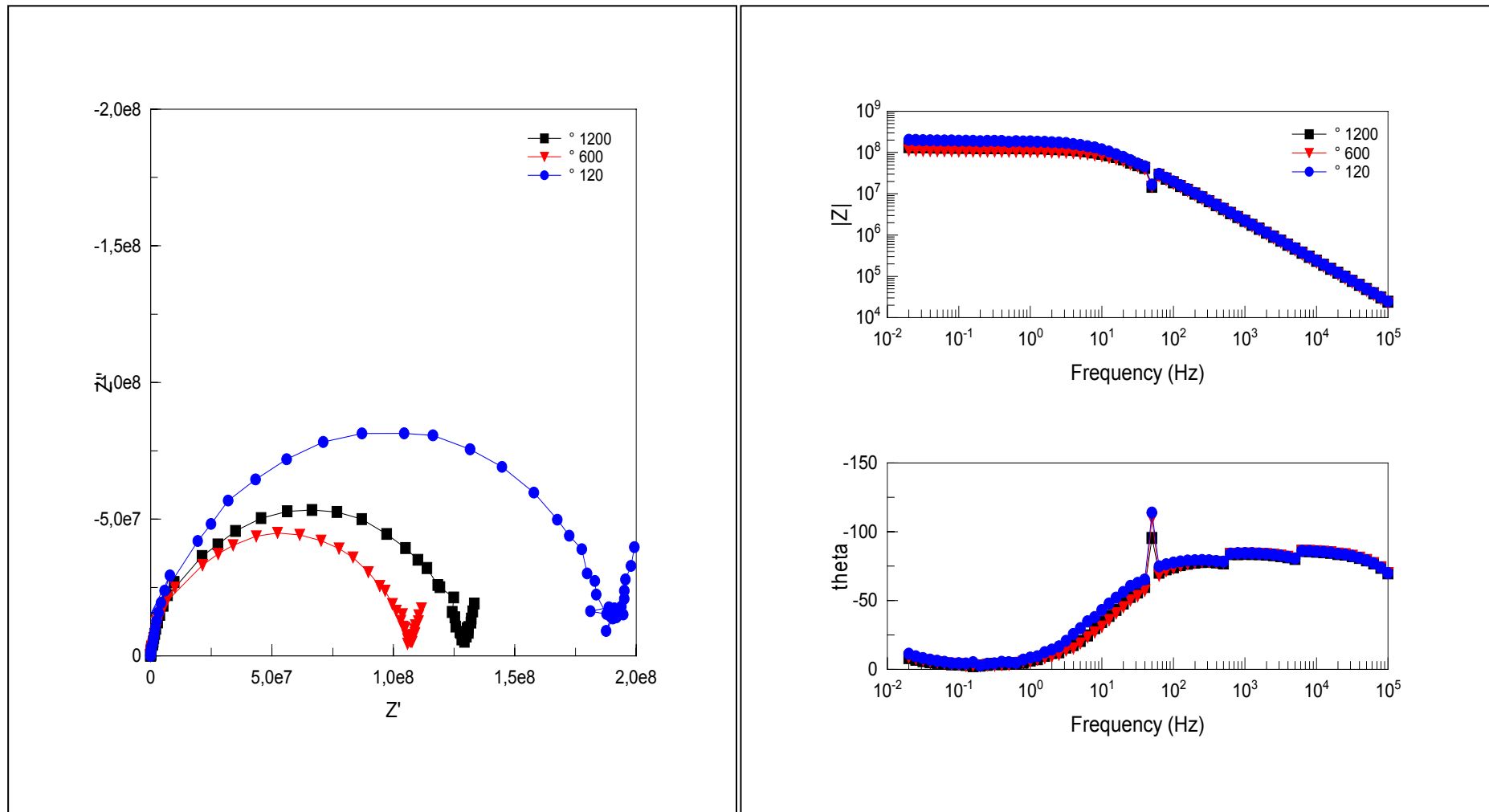


Figure III.14. Diagrammes d'impédance électrochimique de l'acier au carbone recouvert par le système époxyde, après 77 jours d'immersion

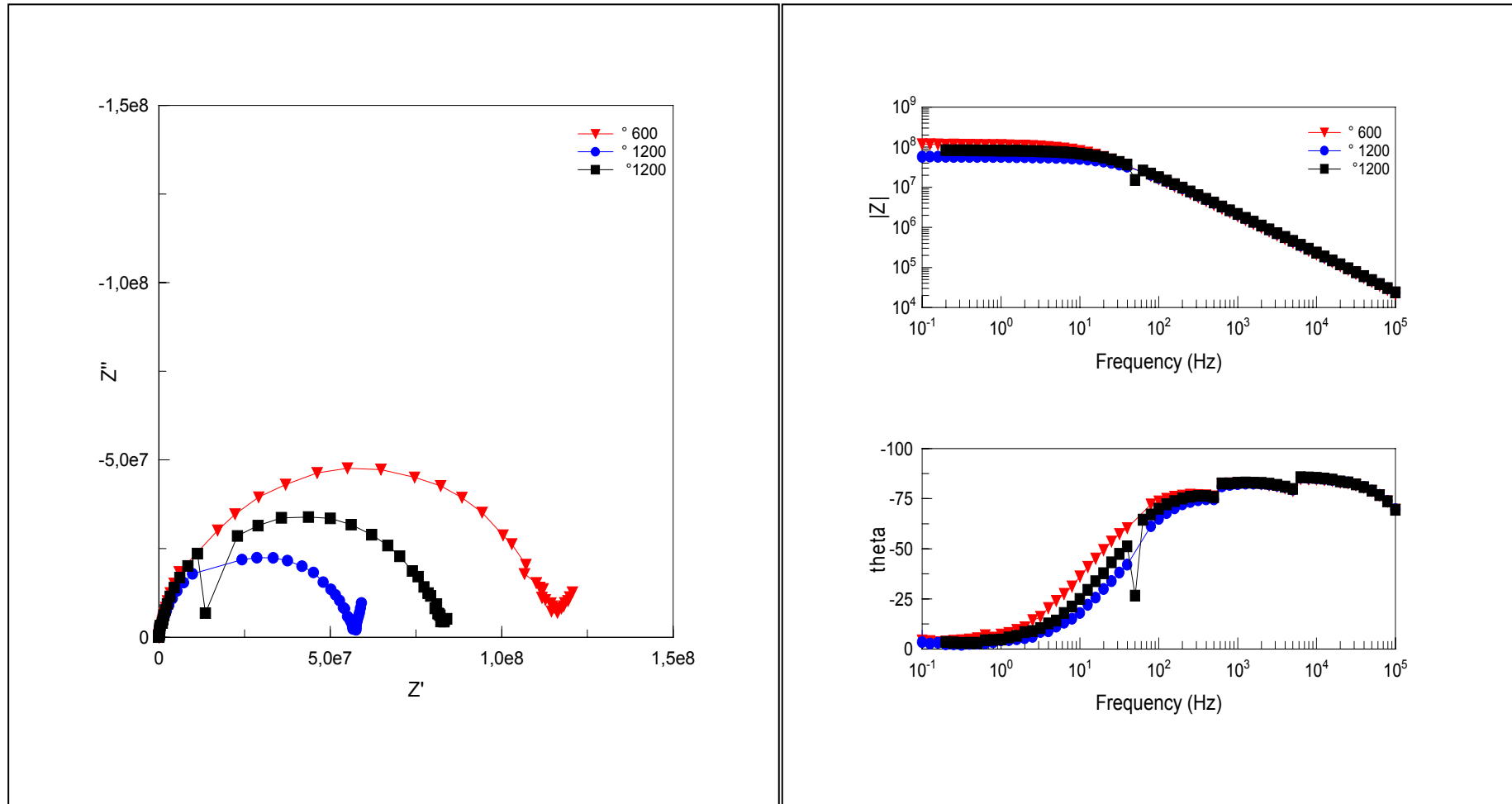


Figure III.15. Diagrammes d'impédance électrochimique de l'acier au carbone recouvert par le système époxyde, après 84 jours d'immersion

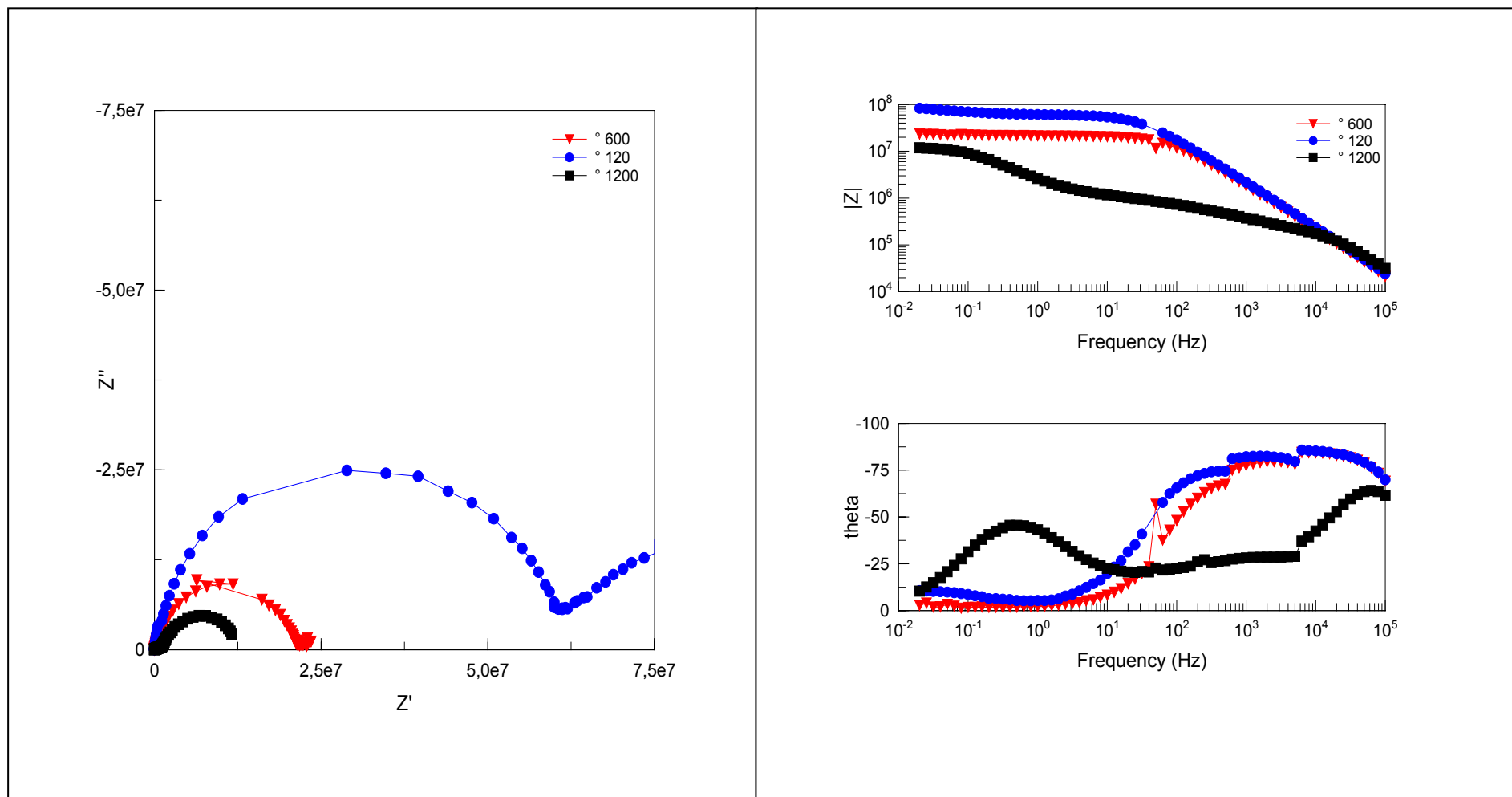


Figure III.16. Diagrammes d'impédance électrochimique de l'acier au carbone recouvert par le système époxyde, après 91 jours d'immersion

A partir des diagrammes d'impédance électrochimique, les valeurs de la résistance et de la capacité du film ont été extraites afin de suivre les modifications des propriétés du film avec le temps d'immersion.

La figure III.17, représente l'évolution des valeurs de la résistance de polarisation R_p extraites de la boucle hautes fréquences qui caractérisent l'effet du film des trois électrodes à différents états de la surface.

Les valeurs des résistances et des capacités des systèmes étudiés sont représentées sur les tableaux III.5 et III.6 respectivement.

Tableau III.5. Valeurs des résistances enregistrées en fonction du temps d'immersion, pour les trois rugosités de surface

Temps (jours)		2	7	14	21	28	35	42	49	56	63	70	77	84	91
Résistance $R_p \cdot 10^8$ ($\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$)	pol° 120	20.05	2.54	0.92	3.71	2.43	2.39	1.68	1.10	1.64	0.51	0.33	1.91	0.57	0.62
	pol° 600	13.27	5.28	2.15	1.43	2.32	1.60	1.65	0.37	1.66	1.79	0.76	1.07	1.16	0.21
	pol° 1200	11.41	2.70	1.70	0.97	1.88	1.71	2.12	0.65	0.94	0.49	0.57	1.30	0.83	0.13

Tableau III.6. Valeurs de capacité enregistrées avec le temps d'immersion, pour les trois rugosités de surface

Temps (jours)		2	7	14	21	28	35	42	49	56	63	70	77	84	91
Capacité. $C_{rev} \cdot 10^{-10}$ ($\text{F} \cdot \text{cm}^{-1}$)	pol° 120	1.12	1.09	9.90	1.09	0.95	1.01	1.09	1.02	0.92	0.84	0.95	0.92	0.83	0.87
	pol° 600	1.04	1.18	1.20	0.97	0.94	1.00	1.06	2.10	0.99	1.08	1.09	0.95	1.14	1.23
	pol° 1200	1.53	1.23	0.86	1.01	0.88	0.86	0.69	3.31	1.99	0.86	0.56	0.08	0.88	1010

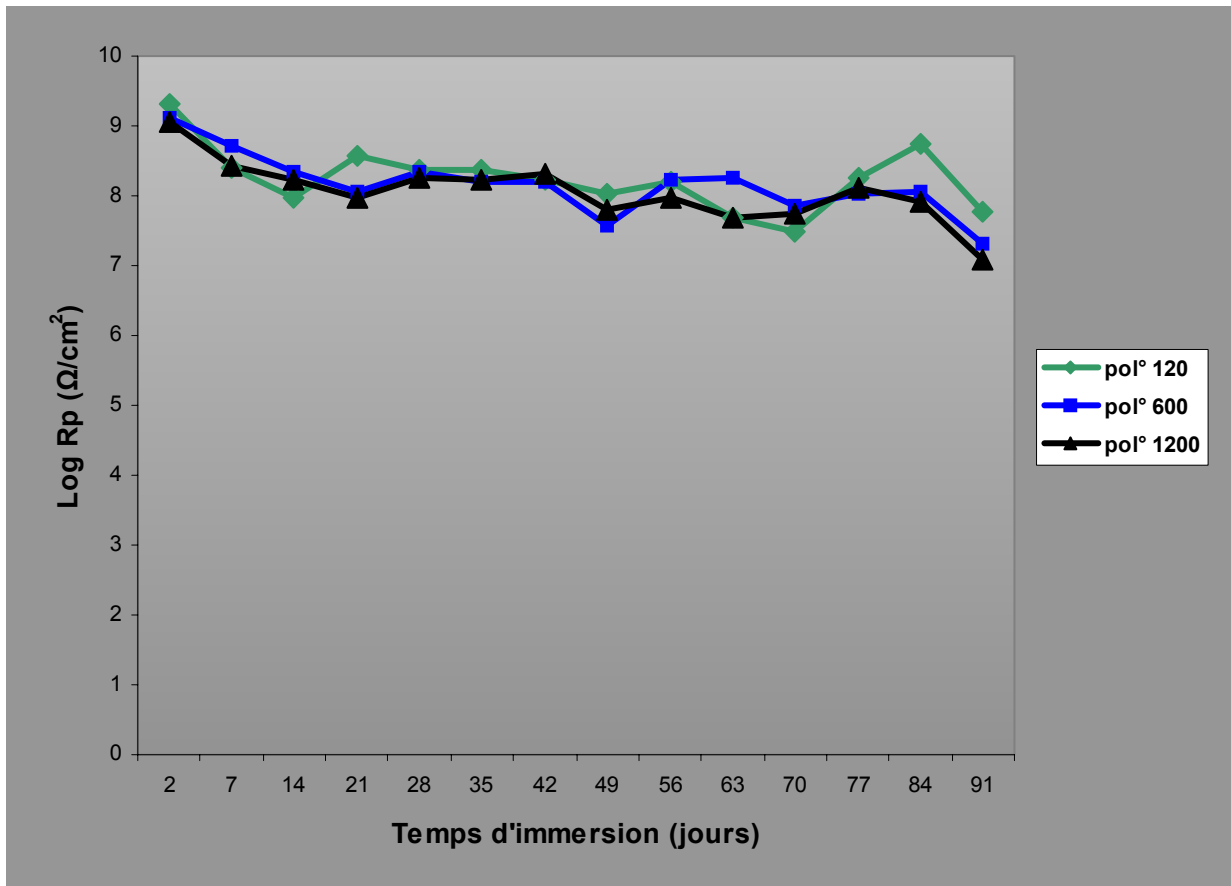


Figure III.17. Evolution des valeurs de la résistance extraites de la boucle haute fréquences en fonction du temps d'immersion pour les trois électrodes

D'après la figure III.17, concernant les électrodes polies à 120 mesh et à 600 mesh, les valeurs de la résistance du film diminuent dans les premiers temps d'immersion, puis se stabilisent. Ceci montre que la protection contre la corrosion due à l'adhérence du système reste assez importante et constante pour un temps relativement long. A la fin de l'essai (70-91 jours), on remarque une diminution dans la résistance. Ceci correspond à la pénétration de l'électrolyte dans les pores du revêtement et le métal se trouve en contact direct avec l'électrolyte.

Dans le cas de l'électrode polie à 1200 mesh, les valeurs de la résistance du film diminuent au cours du temps et sont plus faibles que celles observées pour les autres électrodes. Cette évolution s'accompagne de l'augmentation des valeurs de la capacité. L'évolution de ces deux paramètres (R_p et C_{rev}) peut s'expliquer par l'augmentation de la surface corrodée sous le revêtement. [3,55]

L'augmentation de la résistance du revêtement au cours du temps d'immersion peut expliquer par les trois phénomènes suivants :

- la croissance des produits de corrosion à la surface du matériau (dans les pores du revêtement), ont un effet barrière qui ralentit la corrosion.
- l'accentuation du caractère localisé de la corrosion entraîne une baisse de la surface active du matériau et induit artificiellement une croissance de R_p ,
- la chute d'agressivité du milieu, liée par exemple, à l'augmentation du pH, entraîne un ralentissement de la corrosion.

Quel que soit l'état de la surface utilisé, la valeur de la résistance de l'électrolyte dans les pores de la peinture, R_e diminue. Ceci est lié à la création de porosité et à l'hydratation du revêtement au cours du temps d'immersion.

D'après ces évolutions, les électrodes polies à 120 mesh et à 600 mesh présentent un meilleur effet barrière vis à vis de l'électrolyte que l'électrode polie à 1200 mesh.

En ce qui concerne les valeurs de capacité du film (figure III.18). Elles restent relativement stables au cours du temps d'immersion, pour les trois électrodes polies (120, 600 et 1200 mesh). Les valeurs de capacité stables ou légèrement croissantes correspondent à la saturation et à l'accumulation de la solution électrolytique dans le revêtement et sous celui-ci.^[3]

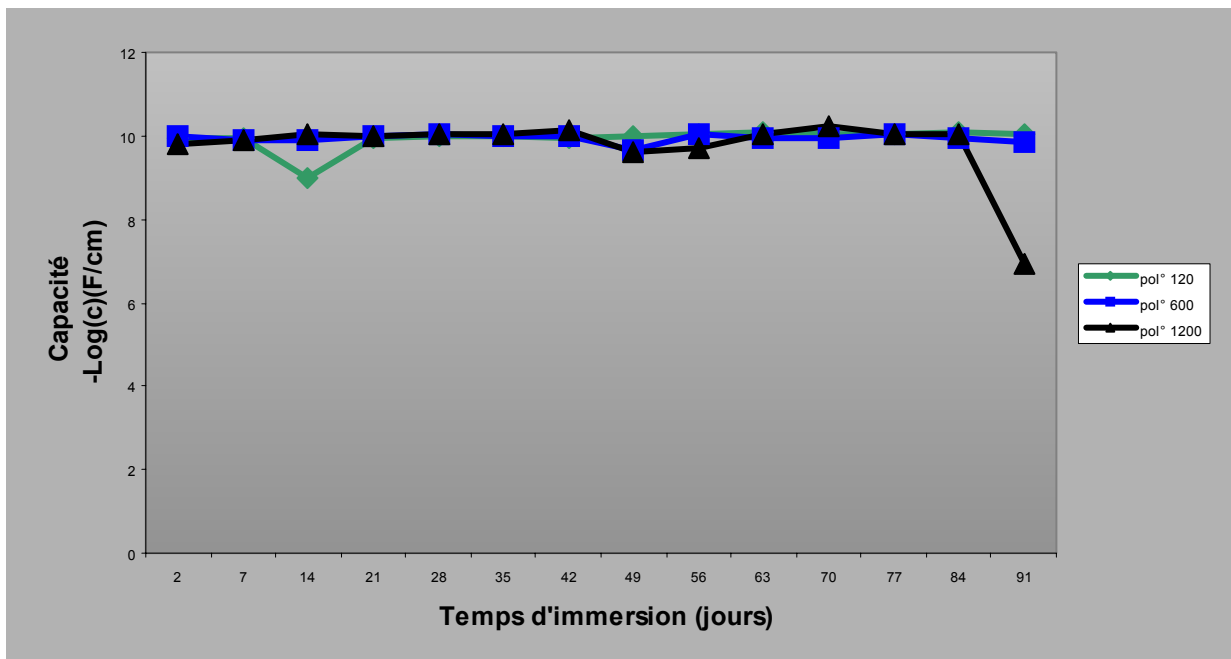


Figure III.18. Evolution de la capacité au cours du temps d'immersion en présence du système époxyde, en milieu NaCl 3.5 %

Pour les temps d'immersion longs, les valeurs de capacité de l'électrode polie à 1200 mesh ont tendance à augmenter. Cette augmentation est en accord avec les différents travaux consacrés à l'étude de la dégradation des métaux revêtus par la mesure de l'impédance électrochimique. Ainsi, à cause de la polarité élevée du milieu agressif, le constant diélectrique du système augmente, et comme la capacité s'écrit $C = \xi_0 \xi_r S/e$, l'augmentation de la valeur de la constante ξ_r entraîne un accroissement des valeurs de capacité. [3,9]

avec

- C : la capacité du revêtement
- ξ_0 : permittivité du vide
- ξ_r : permittivité relative du revêtement
- S : surface exposée
- e : épaisseur du revêtement

III.1.2.5. Test de délamination cathodique (chronoampérométrie)

Des défauts ont été créés sur les électrodes de travail à différents états de surface. Le revêtement est enlevé jusqu'à ce que le métal apparaisse.

Ce test est relativement simple à mettre en œuvre et permet d'évaluer les propriétés diélectriques du revêtement ayant vieilli en conditions réelles. Il est aussi possible de vérifier, en présence du décollement, le comportement du revêtement avec le temps d'immersion.

a. Conditions opératoires

- surface de l'électrode 32 cm²,
- surface de blessure du système : 2cm . 2mm,
- potentiel imposé -1.2 volt/ E_{corr} ,
- temps d'analyse 20000 secs,
- électrolyte : solution de NaCl 3.5 % maintenue à la température ambiante.

b. Résultats et interprétation

La délamination cathodique d'un système de peinture est évaluée dans le temps par la mesure du courant cathodique à potentiel imposé (chronoampérométrie). Les résultats obtenus pour les différentes rugosités sont illustrés sur la figure.III.19.

La courbe ampérométrique correspondant au système époxyde de l'électrode polie à 1200 mesh résiste moins dans le cas d'une protection cathodique du métal sous revêtement, car le courant augmente de $-218 \mu\text{A}$. à $-125 \mu\text{A}$; ce qui n'est pas le cas pour les autres électrodes (pol : 600 mesh, pol : 120 mesh) pour lesquelles les courants cathodiques restent pratiquement stables.

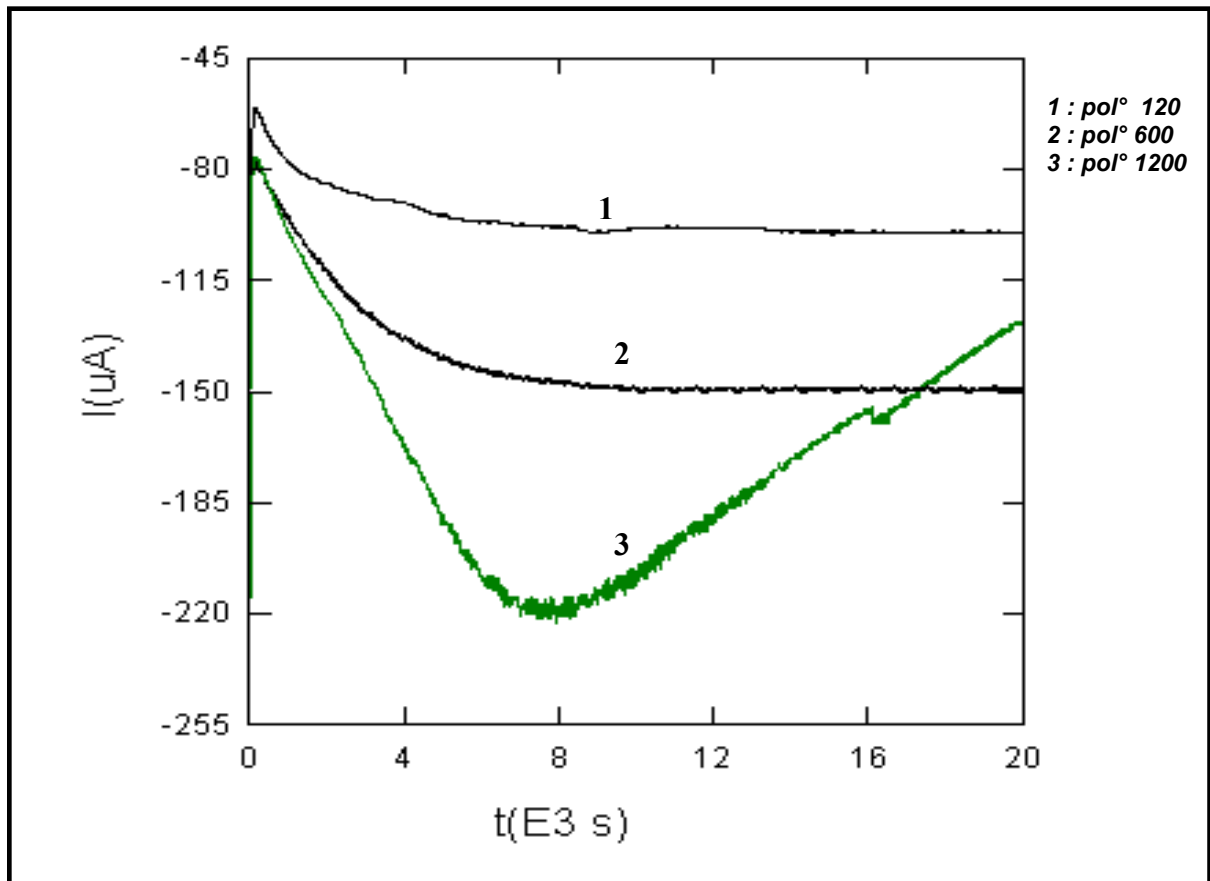


Figure III.19. Les courbes ampérométriques du système métal/système époxyde pour trois électrodes

Il est à noter que les systèmes de peinture à différentes rugosités ont subi un test de délamination cathodique pour une surprotection cathodique d'environ -600 mV ($E_{\text{appliquée}} - E_{\text{corr}} = -1200 \text{ mV} - (-600 \text{ mV})$).

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

III.2. Etude de l'efficacité des inhibiteurs organiques dans les peintures époxydes

Afin d'étudier le rôle joué par les inhibiteurs organiques sur les propriétés barrières des peintures époxydes, nous avons traité la protection de l'acier au carbone apportée par les primaires et le système époxyde, contenant les inhibiteurs organiques et les pigments minéraux (phosphate de zinc et oxyde de fer rouge) comme agents anticorrosion.

Dans un premier temps, nous étudions la protection apportée par les inhibiteurs organiques et les pigments anticorrosion dans les deux primaires époxydes à la fois par les mesures électrochimiques stationnaires (courbes de polarisation) et par la spectroscopie d'impédance électrochimique. Nous étudions de la même façon la tenue à la corrosion des électrodes recouvertes du système époxyde.

III.2.1. Le primaire primepox

III.2.1.1. Les courbes de polarisation

Afin d'extraire les paramètres électrochimiques, des enregistrements des courbes de polarisation sont réalisés, pour le primaire primepox en présence de deux inhibiteurs organiques, à différentes concentrations.

a. Conditions opératoires pour le tracé des courbes de polarisation

- Temps d'attente avant de polariser l'échantillon : 60 minutes.
- Domaine de balayage : $E_{i=0} \pm 250$ mV/ E.C.S.
- Vitesse de balayage : 0.116 mV/sec.
- Surface de l'électrode de travail : 32 cm²
- Electrolyte : solution de NaCl 3.5 % à température ambiante.

b. Résultats et interprétation

Les figures III.20 et III.21, représentent les courbes de polarisation obtenues sur les électrodes d'acier revêtues par le primaire époxyde pour les deux inhibiteurs, en conditions aérées. Les mesures sont réalisées après la stabilisation du potentiel d'abandon. Le potentiel de corrosion (E_{corr}) et la densité de courant de corrosion (i_{corr}) sont mesurés à partir du tracé des droites de

Tafel. Les valeurs des caractéristiques électrochimiques obtenues à partir de ces courbes sont représentées dans le tableau III.7.

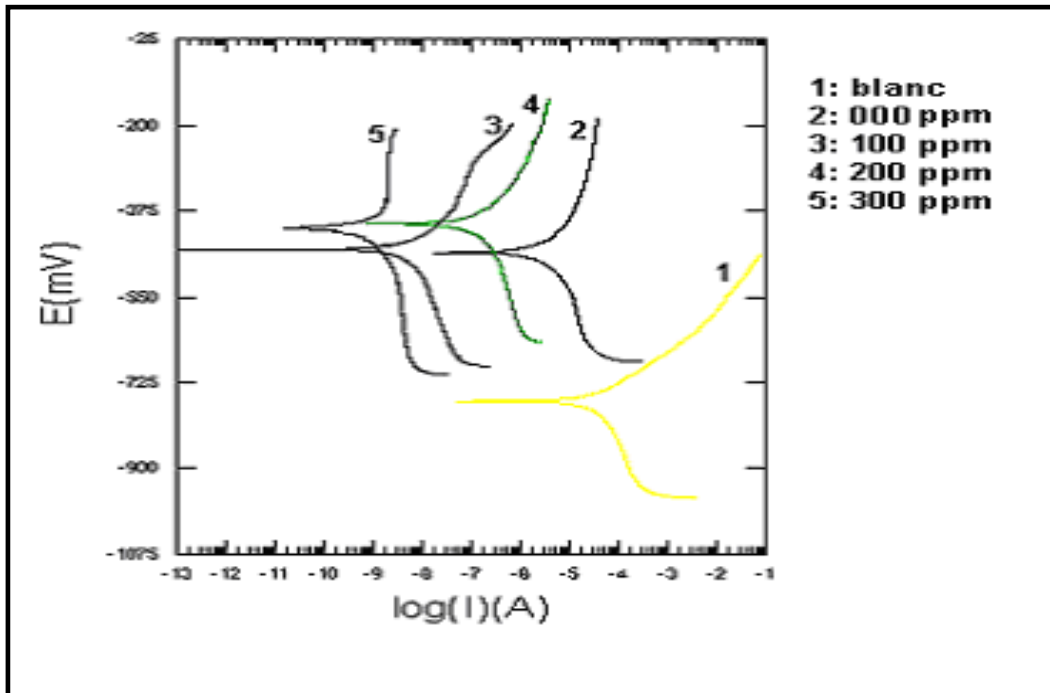


Figure III.20. Courbes tension –courant obtenues sur l'acier au carbone revêtu par le primaire primepox, en l'absence et en présence de l'inhibiteur organique A

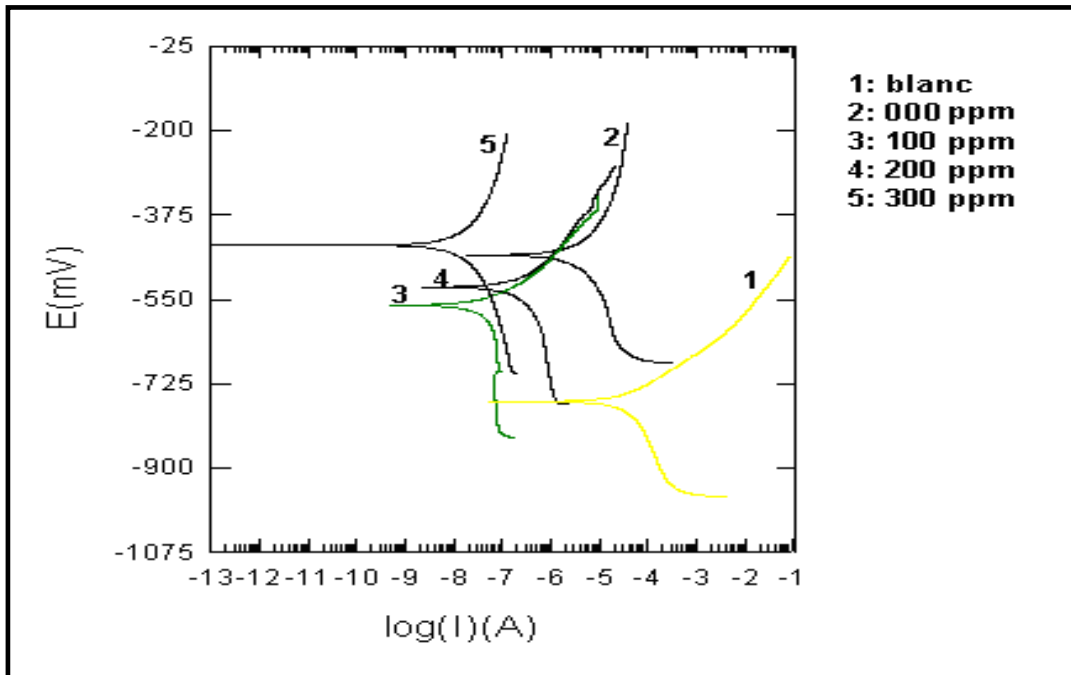


Figure III.21. Courbes tension –courant obtenues sur l'acier au carbone revêtu par le primaire primepox, en l'absence et en présence de l'inhibiteur organique B

Les courbes de polarisation montrent que pour les deux inhibiteurs testés, il y a une modification du potentiel de corrosion de l'acier au carbone. Les pigments anticorrosion (le phosphate de zinc et l'oxyde de fer rouge) déplacent le potentiel de corrosion vers des valeurs nobles (déplacement anodique d'environ 304.8 mV/E.C.S). Le comportement observé peut être lié à l'action du phosphate de zinc à l'interface métal/polymère et à la nature du primaire utilisé.

Tableau III.7. Valeurs caractéristiques électrochimiques relevées à partir des courbes de polarisation, en présence des inhibiteurs A et B à différentes concentrations

Concentration d'inhibiteur organique dans le primaire Ppm	Inhibiteur A		Inhibiteur B	
	E_{corr} (mV/E.C.S)	i_{corr} ($\mu\text{A. cm}^{-2}$)	E_{corr} (mV/E.C.S)	i_{corr} ($\mu\text{A. cm}^{-2}$)
Blanc	-764.2	39.54	-764.2	39.54
000	- 459.4	2.89	- 459.4	2.89
100	- 455.1	0.05	- 564.6	0.17
200	- 402.0	0.12	- 526.6	0.22
300	- 411.3	0.03	- 438.3	0.10

En présence des inhibiteurs organiques, l'effet inhibiteur est nettement plus important. Les densités de courant obtenues en présence de ces produits sont plus faibles qu'en présence de l'agent anticorrosion seul (phosphate de zinc et l'oxyde de fer rouge). Les inhibiteurs organiques déplacent le potentiel de corrosion vers des valeurs plus nobles (déplacement anodique : inhibiteur 'A' d'environ 352.9 mV/E.C.S et d'environ 325.9 mV/E.C.S pour l'inhibiteur B).

Afin de mieux étudier l'efficacité des inhibiteurs organiques dans le primaire époxyde, nous avons réalisé des mesures d'impédance électrochimique dans l'étude du processus qui peut se produire à l'interface entre le métal et le revêtement organique. En effet, il est généralement difficile d'observer, au cours du temps, l'évolution de ce type de phénomène de manière non destructive.

III.2.1.2. Mesure d'impédance électrochimique

Les diagrammes d'impédance électrochimique ont été tracés pour différents systèmes au potentiel de corrosion. Les signaux appliqués au système sont de faible amplitude (10 mV).

a. Description des diagrammes d'impédance

La figure III.22 présente les diagrammes d'impédance dans le plan de Nyquist obtenus pour l'acier au carbone recouvert par le primaire époxyde (primepox) contenant l'oxyde de fer rouge et le phosphate de zinc, en présence ou en l'absence de l'inhibiteur organique (A ou B), dans la solution de NaCl à 3.5 %.

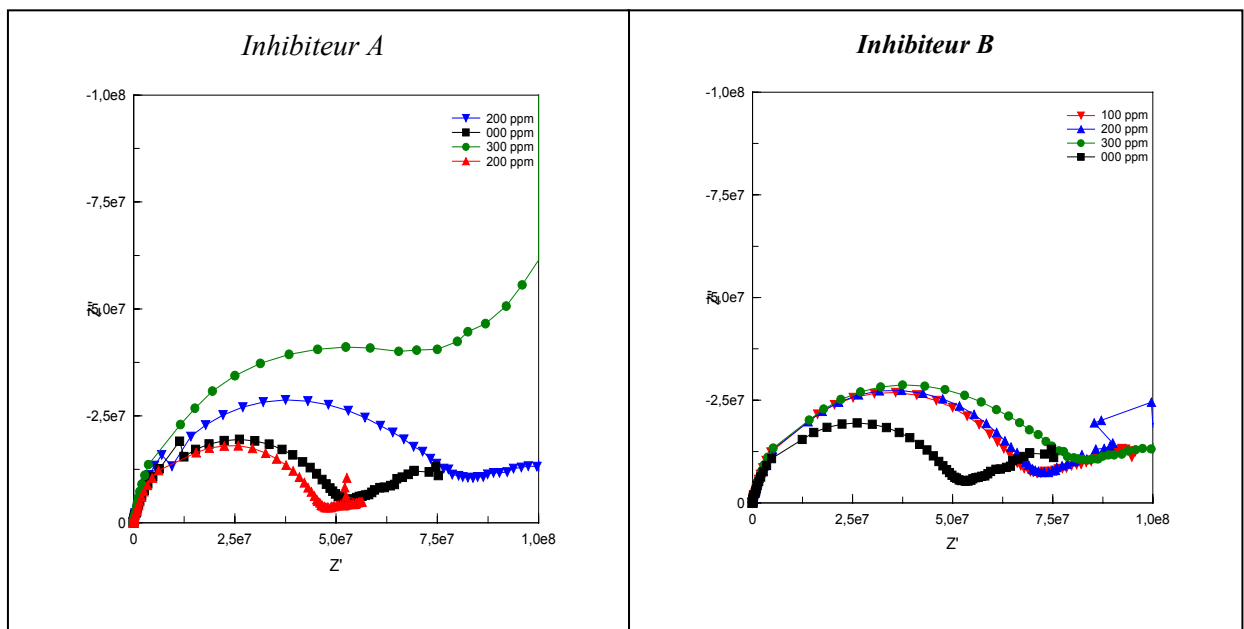


Figure III.22. Diagrammes d'impédance électrochimique obtenus pour l'acier au carbone recouvert par le primaire Primepox contenant l'oxyde de fer rouge et le phosphate de zinc, en présence ou en l'absence de l'inhibiteur organique (A ou B), dans la solution de NaCl à 3.5 %.

Dans le domaine de fréquence allant de 10^2 kHz à 0.39 Hz, les diagrammes d'impédance présentent une seule boucle quel que soit le composé étudié. Cette boucle caractérise l'effet barrière du primaire.

En présence de l'inhibiteur 'B', les valeurs de la résistance associées à la première boucle, ont le même ordre de grandeur pour deux concentrations (100 et 200 ppm). Dans le cas de l'inhibiteur 'A', les valeurs de la résistance sont plus ou moins élevées pour les concentrations

de 200 et de 300 ppm. Les valeurs de la résistance et de la capacité du film obtenues sont représentées dans le tableau III.8.

Tableau III.8. Valeurs de la résistance et de la capacité caractérisant l'effet du film en fonction des différentes concentrations en inhibiteurs

Concentration de l'inhibiteur organique (ppm)	Inhibiteur A		Inhibiteur B	
	Résistance R_{rev} ($\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$)	Capacité C_{rev} ($\text{F} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Résistance R_{rev} ($\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$)	Capacité C_{rev} ($\text{F} \cdot \text{cm}^{-1}$)
000	$5.27 \cdot 10^7$	$1.82 \cdot 10^{-10}$	$5.27 \cdot 10^7$	$1.82 \cdot 10^{-10}$
100	$4.32 \cdot 10^7$	$2.02 \cdot 10^{-10}$	$7.02 \cdot 10^7$	$1.67 \cdot 10^{-10}$
200	$9.71 \cdot 10^7$	$9.63 \cdot 10^{-10}$	$7.22 \cdot 10^7$	$1.59 \cdot 10^{-10}$
300	$1.08 \cdot 10^8$	$2.38 \cdot 10^{-10}$	$8.26 \cdot 10^7$	$1.65 \cdot 10^{-10}$

A partir des résultats présents dans le tableau III.8, on peut dire que :

- L'effet inhibiteur du produit 'B', sur l'acier au carbone est légèrement supérieur à celui du phosphate de zinc et de l'oxyde de fer rouge.
- Pour les concentrations de 200 et de 300 ppm, l'effet inhibiteur du produit 'A', sur l'acier au carbone est important par rapport à celui de l'inhibiteur 'B'.

Par la suite, nous étudierons l'influence du temps d'immersion sur les diagrammes d'impédance obtenus en présence du phosphate de zinc, de l'oxyde de fer rouge et de l'inhibiteur organique 'A' aux concentrations de 200 et de 300 ppm sur l'acier au carbone.

III.2.1.3. Influence du temps d'immersion

La figure III.23 présente l'évolution des diagrammes d'impédance après un jour d'immersion dans la solution de NaCl 3.5 %.

Dans le cas du primaire à base du phosphate de zinc et d'oxyde de fer rouge, le diagramme d'impédance se compose d'une seule boucle située dans le domaine des hautes fréquences allant de 10^5 Hz à 0.3 Hz. Cette boucle caractérise l'effet du film de la peinture. La valeur de la résistance du film est de l'ordre de $2.9 \cdot 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$.

En présence de l'inhibiteur organique, le diagramme d'impédance se compose de deux parties :

- Une boucle située dans le domaine des hautes fréquences allant de 10^2 KHz à 50 Hz qui caractérise l'effet barrière de la peinture. Le module de l'impédance électrochimique dans ce domaine diminue et l'effet barrière du revêtement n'est plus le phénomène prépondérant. Les valeurs de la résistance associées à la première boucle diminuent au cours du temps d'immersion elles sont de l'ordre de $5.49 \cdot 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ à 200 ppm, et $1.02 \cdot 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ à 300 ppm.

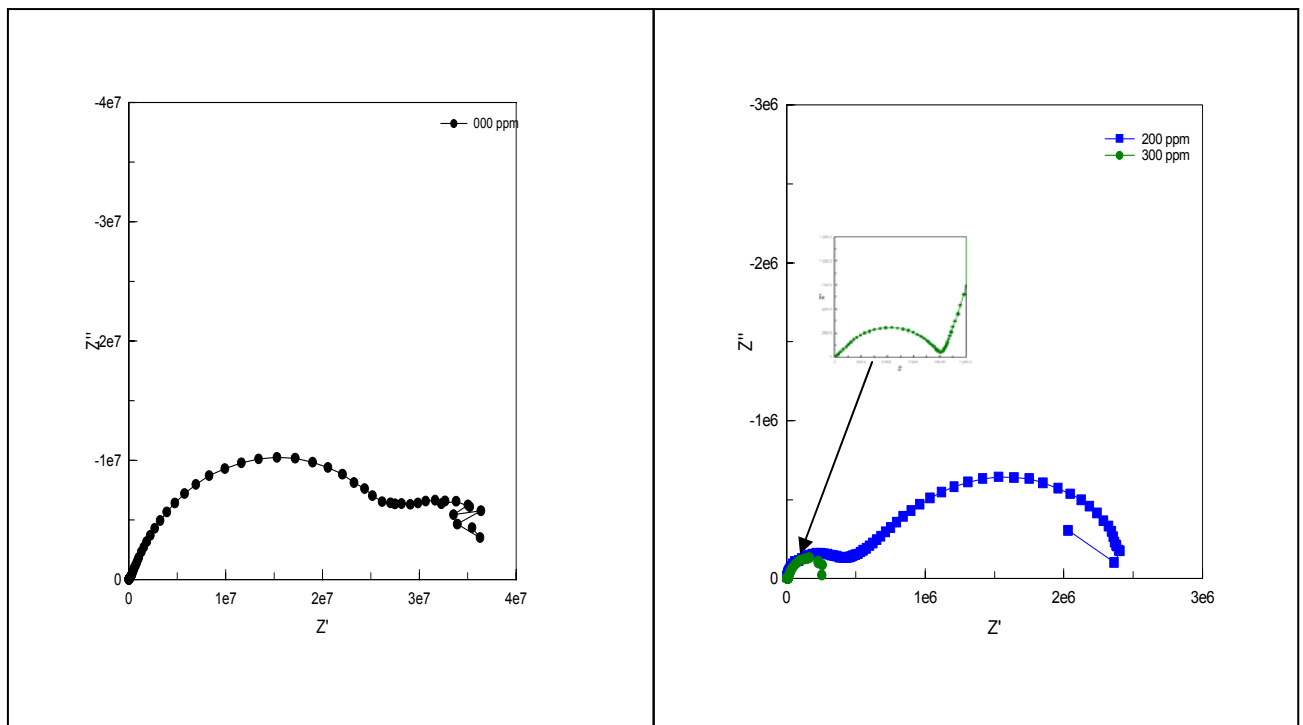


Figure III.23. Diagrammes d'impédance obtenus sur le système métal/primaire, en présence ou en l'absence de l'inhibiteur organique 'A', après un jour d'immersion

- Une deuxième boucle dans le domaine des fréquences intermédiaires allant de 50 Hz à 0.01 Hz est attribuée aux phénomènes se déroulant au fond des pores de la peinture. Les valeurs de la résistance associées à la deuxième boucle sont de l'ordre de $2.07 \cdot 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ à 200 ppm, et $2.69 \cdot 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ à 300 ppm.

Au vu de ce domaine de fréquences intermédiaires dans lequel elle la boucle se situe, cette dernière peut être attribuée aux processus de corrosion entre le métal et la solution sur lesquels agissent les inhibiteurs de corrosion.

Les valeurs de la capacité ont été extraites afin de suivre les modifications des propriétés du film avec le temps d'immersion.

Les valeurs de la capacité associées à la première boucle sont de l'ordre de $2.37 \cdot 10^{-10} \text{ F.cm}^{-1}$ à 200 ppm, est $1.71 \cdot 10^{-9} \text{ F.cm}^{-1}$ à 300 ppm.

Pour la deuxième boucle, ils sont de l'ordre de $1.05 \cdot 10^{-10} \text{ F.cm}^{-1}$ à 200 ppm et de $7.10 \cdot 10^{-5} \text{ F.cm}^{-1}$ à 300 ppm.

Quel que soit le système testé, les valeurs de la résistance de l'électrolyte (R_e) dans les pores de la peinture augmentent. Ceci est lié à la création de la porosité et à l'hydratation du revêtement au cours du temps d'immersion.

Les observations visuelles confirment ce diagnostic. Le cloquage, observé dès les premières semaines d'immersion, est visible sur l'ensemble de la surface. Les cloques sont de taille plus importante et en nombre plus faible. La dégradation est trop importante dès les premiers jours d'immersion pour observer l'influence de l'inhibiteur organique.

Le comportement observé (2^{ème} boucle) peut être lié à l'action des inhibiteurs à la surface du métal. La protection du support est représentée essentiellement par la branche qui rend compte des processus de corrosion de l'acier au carbone aux discontinuités du primaire. La présence de l'inhibiteur de corrosion est supposée intervenir sur ces processus en ralentissant la dégradation du support revêtu. ^[3]

Van der Weidje et al, ont démontré que les produits de corrosion présents dans les défauts modifiaient les diagrammes d'impédance et masquaient ainsi la contribution d'autres processus. Ils mentionnent aussi la forte impédance de produits de corrosion. ^[77]

En accord avec les observations visuelles, les valeurs de la résistance et de la capacité montrent que le film est fortement dégradé. De plus, compte tenu de la présence dans le domaine des hautes fréquences des impédances faibles, ce primaire présente une action barrière faible contre la pénétration de l'électrolyte.

III.2.2. Le primaire Epoxamine blanc

Pour mieux étudier l'efficacité des inhibiteurs organiques dans les peintures époxydes, nous avons choisi un deuxième primaire, ce primaire contient le phosphate de zinc (7.5%) comme agent anticorrosion. Nous avons incorporé l'inhibiteur organique 'A' dans ce primaire anticorrosion, en le solubilisant dans les solvants contenus dans le primaire.

III.2.2.1. Les courbes de polarisation

La figure III.24 présente les courbes de polarisation enregistrées en milieu NaCl à 3.5 %, en présence et en l'absence de l'inhibiteur organique 'A'.

Les valeurs des caractéristiques électrochimiques obtenues à partir de ces courbes sont représentées dans le tableau III.9.

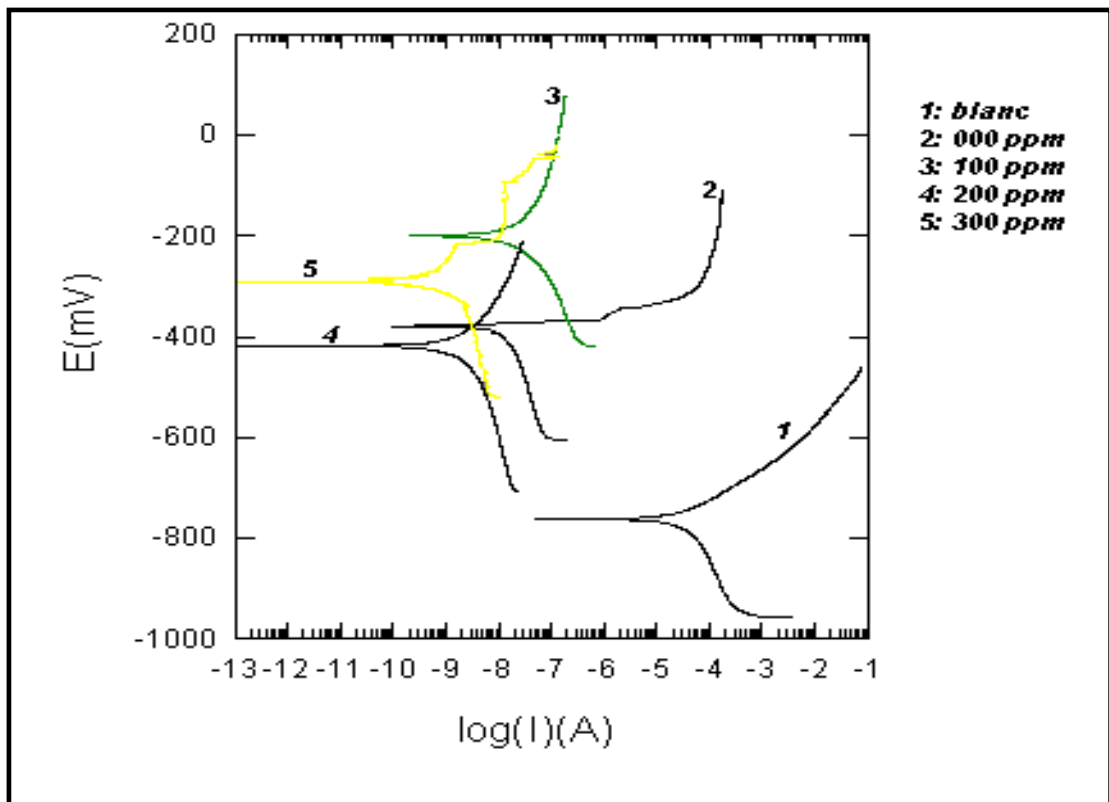


Figure III.24. Courbes de polarisation de l'acier au carbone recouvert par le primaire époxamine blanc, en l'absence et en présence de l'inhibiteur organique (A)

Les courbes de polarisation montrent que le potentiel de corrosion se déplace vers des valeurs plus nobles (déplacement anodique). On note également, une diminution du courant de corrosion avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur organique dans le primaire époxyde.

Tableau III.9. Valeurs électrochimiques relevées à partir des courbes de polarisation

Concentration de l'inhibiteur organique dans la peinture (ppm)	Inhibiteur A	
	E_{corr} (mV/E.C.S)	i_{corr} (nA. cm ⁻²)
Blanc	-764.2	39540
000	-382.6	19.57
100	-201.1	19.27
200	-421.8	5.83
300	-291.1	1.47

La comparaison des courbes courant-tension au potentiel de corrosion est révélatrice d'un état de surface peu dégradé.

Bien que ces résultats soient intéressants pour aborder les mécanismes de corrosion, il ne nous a pas été possible de différencier le comportement à la corrosion dans les systèmes selon leur état de dégradation.

III.2.2.2. Les mesures d'impédance électrochimique

Les diagrammes d'impédance obtenus pour le système substrat /primaire Epoxamine blanc montrent que la forme de ces diagrammes est typique à la réponse d'un système de peinture.

Après une semaine d'immersion, les diagrammes d'impédance figure III.25 présentent une boucle capacitive située dans le domaine des hautes fréquences. Elle caractérise l'effet du film de la peinture. Celle-ci est particulièrement bien définie dans le cas des systèmes composés de phosphate de zinc et d'inhibiteur organique A. Les valeurs de la capacité et de la résistance extraites de la boucle hautes fréquences sont présentées dans le tableau III.10.

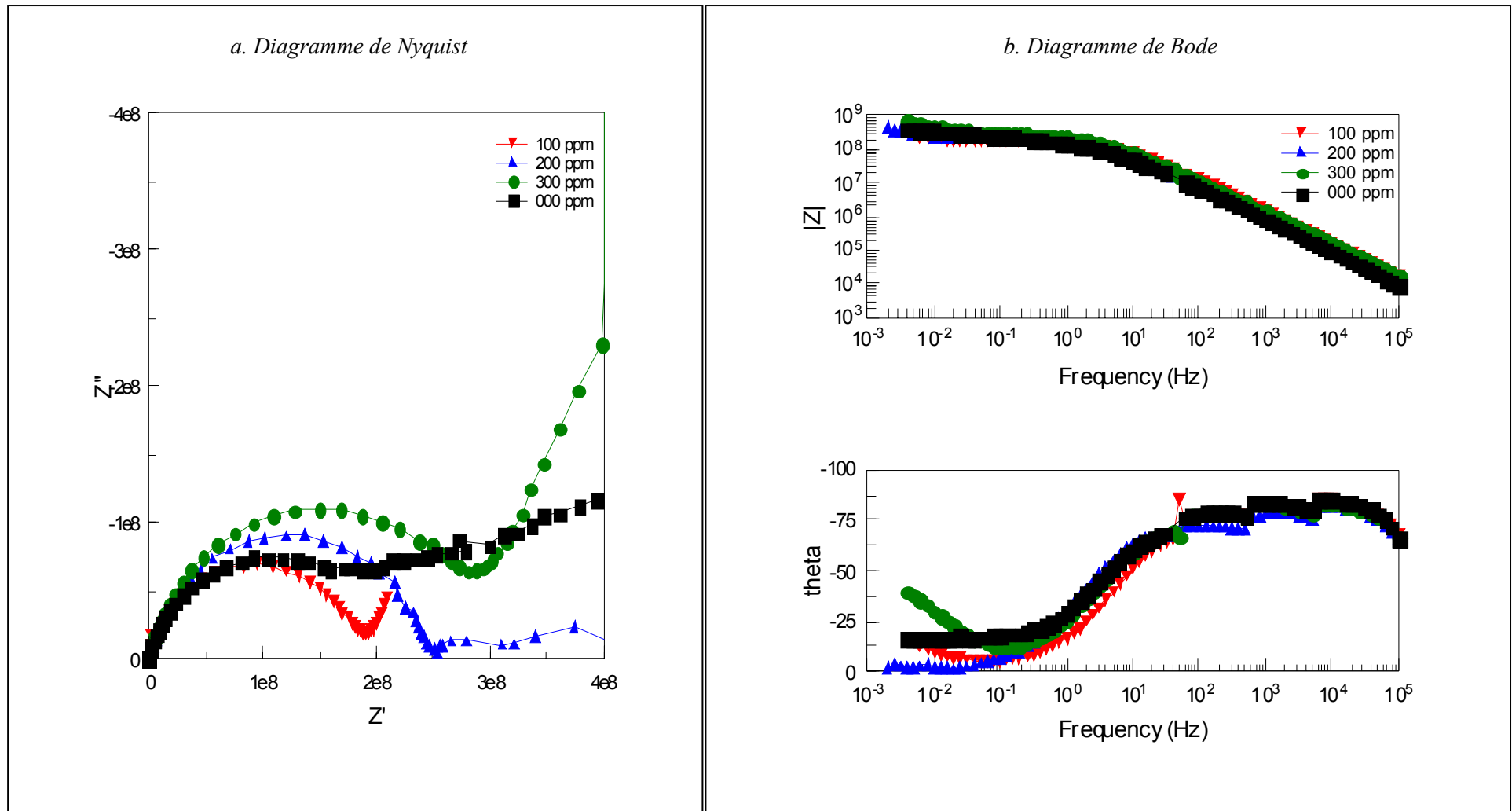


Figure III.25. Diagrammes d'impédance des systèmes métal/primaire epoxamine blanc obtenus en présence de phosphate De zinc et l'inhibiteur organique en milieu NaCl 3.5% après une semaine d'immersion

Tableau III.10. Valeurs de résistances et de capacités du film de primaire extraites de la boucle hautes fréquences

Concentration de l'inhibiteur organique (ppm)	Inhibiteur A	
	Résistance R_{rev} ($\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$)	Capacité C_{rev} ($\text{F} \cdot \text{cm}^{-1}$)
000	$2.15 \cdot 10^8$	$4.90 \cdot 10^{-10}$
100	$1.91 \cdot 10^8$	$1.95 \cdot 10^{-10}$
200	$2.46 \cdot 10^8$	$4.05 \cdot 10^{-10}$
300	$3.14 \cdot 10^8$	$2.54 \cdot 10^{-10}$

En présence du phosphate de zinc et de l'inhibiteur organique aux concentrations de 200 ppm et de 300 ppm, les valeurs de la résistance sont plus grandes.

Les valeurs de résistances élevées et de capacités faibles montrent que la perméabilité du primaire est plus ou moins importante, en présence de l'inhibiteur organique.

Pour les temps d'immersion courts, l'effet barrière du primaire est important et on peut penser que la surface n'est pas dégradée. Un inhibiteur de corrosion incorporé dans le primaire retardera la dégradation du substrat métallique.

III.2.2.3. Evolution des diagrammes d'impédance en fonction du temps d'immersion

Nous avons suivi la dégradation du primaire epoxamine blanc à base de phosphate du zinc et de l'inhibiteur organique aux concentrations de 200 et de 300 ppm.

a. Description des diagrammes d'impédance

Sur la figure III.26, sont présentés les diagrammes d'impédance obtenus en présence de chaque système pour un temps d'immersion comparable soit après 15 jours d'immersion. Les tracés sont donnés dans la représentation de Nyquist.

Quel que soit le système testé, le diagramme d'impédance se compose d'une seule boucle située dans le domaine des hautes fréquences. Celle ci caractérise l'effet du film de la peinture. Les valeurs de la résistance et de la capacité associées à cette boucle indiquent que l'effet barrière de ce système est plus faible.

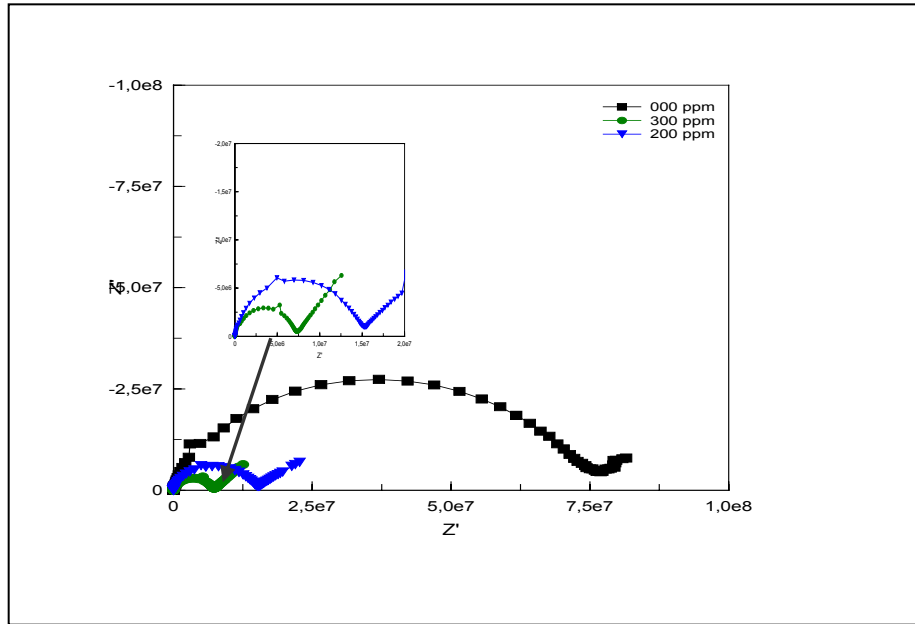


Figure III.26. Evolution au cours du temps d'immersion des diagrammes d'impédance obtenus en présence du primaire contenant le phosphate de zinc et l'inhibiteur organique A

Les valeurs de résistance du film diminuent rapidement dans les 15 jours d'immersion, ceci correspond à la pénétration de l'électrolyte dans les pores du primaire. On peut penser que la protection est moins importante, et on peut penser que la surface peut se dégrader.

Les valeurs de la résistance et de la capacité du film associées à la première boucle pour les deux concentrations sont :

$$000 \text{ ppm: } R_p = 7.75 \cdot 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}, C = 1.07 \cdot 10^{-10} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-1}$$

$$200 \text{ ppm : } R_p = 1.53 \cdot 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}, C = 3.35 \cdot 10^{-10} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-1}$$

$$300 \text{ ppm : } R_p = 6.71 \cdot 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}, C = 8.02 \cdot 10^{-10} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-1}$$

Dans le cas de ce primaire, les valeurs de résistance diminuent au cours du temps d'immersion, et cette évolution s'accompagne de l'augmentation des valeurs de capacité. L'évolution de ces deux paramètres peut s'expliquer par l'augmentation de la surface corrodée sous le revêtement.

III.2.3. Evaluation de performance du système époxyde

III.2.3.1. Présentation des courbes de polarisation

La figure III.27 présente les courbes de polarisation du système époxyde en présence et en l'absence de l'inhibiteur organique A à différentes concentrations. Les valeurs de potentiel de corrosion et les valeurs de la densité de courant obtenues sont reportées sur le tableau III.11.

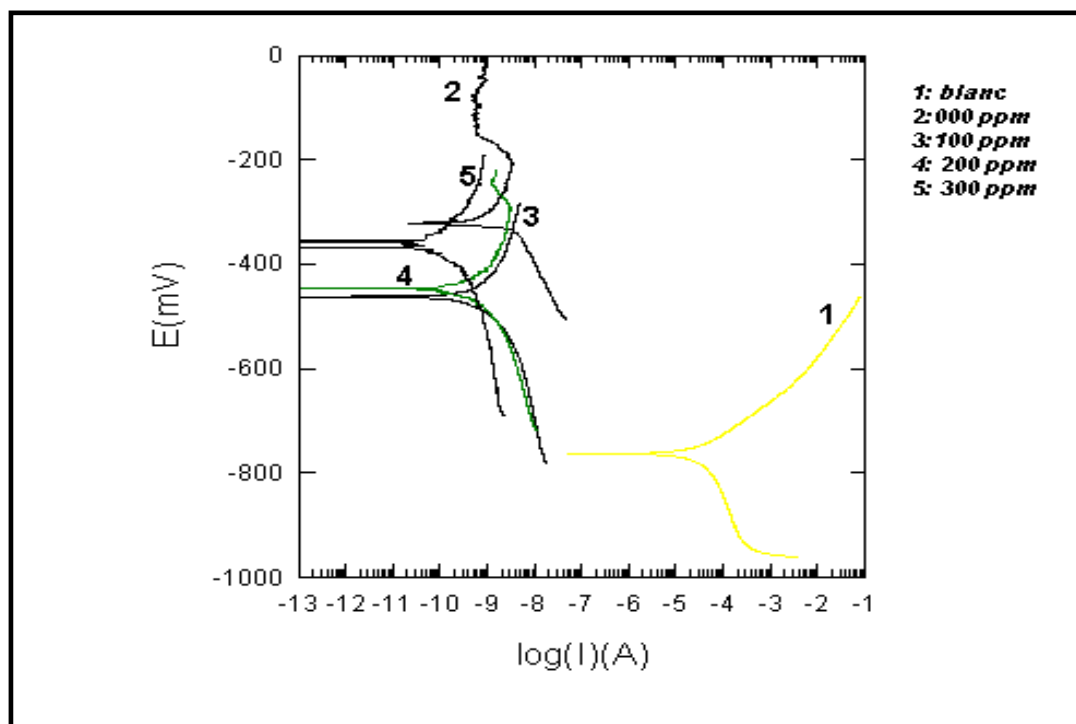


Figure III.27. Courbes tension –courant obtenues sur l'acier au carbone recouvert par le système époxyde, en l'absence et en présence de l'inhibiteur organique A

Tableau III.11. Paramètres électrochimiques relevés à partir des courbes de polarisation de l'acier au carbone revêtu par le système époxyde en présence de l'inhibiteur organique A

Concentration de l'inhibiteur organique A dans la peinture (ppm)	Inhibiteur A	
	E_{corr} (mV/E.C.S)	i_{corr} (nA . cm ⁻²)
Blanc	-764.2	39540
000	-353.6	3.68
100	-459.5	13.14
200	-447.9	2.67
300	-356.5	0.094

Les courbes de polarisation montrent que pour tous les systèmes de protection testés, il y a une modification du potentiel de corrosion de l'acier au carbone. Le système à base de phosphate de zinc déplace le potentiel de corrosion vers des valeurs plus nobles (déplacement anodique d'environ 410.6/E.C.S). Le système à base de phosphate de zinc et l'inhibiteur organique déplace le potentiel de corrosion vers des valeurs plus positives (déplacement anodique d'environ 342.9 /E.C.S).

Le système à base de phosphate de zinc protège le métal par effet de passivation. On note également une diminution de densité de courant de corrosion ; celle-ci est plus importante dans le cas de l'inhibiteur organique à 300 ppm.

III.2.3.2. Présentation des diagrammes d'impédance

La figure III.28 présente les diagrammes d'impédance obtenus sur l'acier au carbone recouvert par le système époxyde, contenant le phosphate de zinc et l'inhibiteur organique A aux concentrations de 100, 200 et 300 ppm, après 7 jours d'immersion dans la solution de NaCl à 3.5 %.

En présence ou en l'absence de l'inhibiteur organique, dans le domaine des fréquences allant de 10^2 KHz à 0.3 Hz, le diagramme d'impédance présente une seule boucle capacitive, liée aux propriétés du film de peinture. L'impédance est plus faible dans le cas de l'inhibiteur organique à 100 ppm.

Il convient de remarquer que l'allure générale du diagramme d'impédance n'est pas modifiée par l'addition de l'inhibiteur organique (Figure III.28). On observe que les boucles sont bien séparées quel que soit la concentration de l'inhibiteur organique.

Les valeurs de la résistance et de la capacité, extraites de la boucle à haute fréquence des diagrammes de l'impédance sont présentées dans le tableau III.12.

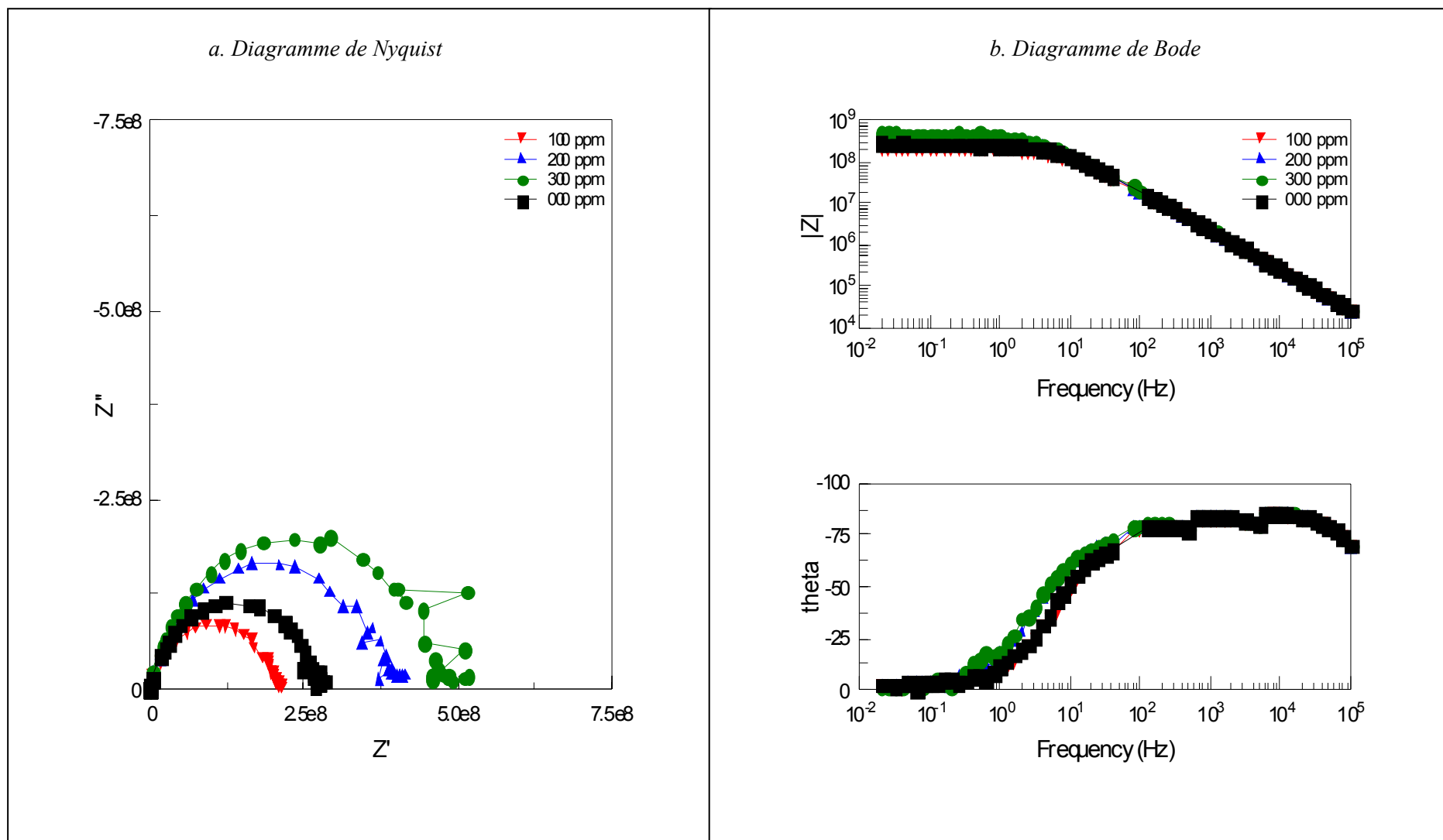


Figure III.28. Diagrammes d'impédance obtenus en présence du système époxyde contenant de phosphate de zinc et de l'inhibiteur Organique A aux concentrations de 100, 200 et de 300 ppm

Tableau III.12. Valeurs de résistances et de capacités associées à la première boucle, caractéristique de l'effet barrière du système époxyde

Concentration de l'inhibiteur organique (ppm)	Inhibiteur A	
	Résistance $R_{rev} (\Omega \cdot \text{cm}^{-2})$	Capacité $C_{rev} (\text{F} \cdot \text{cm}^{-1})$
000	$2.52 \cdot 10^8$	$1.01 \cdot 10^{-11}$
100	$2.09 \cdot 10^8$	$1.16 \cdot 10^{-10}$
200	$3.58 \cdot 10^8$	$6.43 \cdot 10^{-11}$
300	$4.88 \cdot 10^8$	$1.08 \cdot 10^{-10}$

D'après les valeurs de la résistance et de la capacité du film, on peut conclure qu'en présence de l'inhibiteur organique aux concentrations de 200 et de 300 ppm le système présente une résistance de protection contre la corrosion satisfaisante par rapport au système à base de phosphate de zinc seul.

Pour mieux étudier l'effet de l'inhibiteur organique nous avons suivi l'évolution des diagrammes d'impédance, en présence de phosphate de zinc et de l'inhibiteur organique aux concentrations de 200 et de 300 ppm.

III.2.3.3. Influence du temps d'immersion sur la performance du système époxyde

Les diagrammes d'impédance ont été tracés après un mois d'immersion au potentiel de corrosion en présence de phosphate du zinc et de l'inhibiteur organique aux concentrations de 200 et de 300 ppm.

La figure III.29 présente les diagrammes d'impédance obtenus pour les différents systèmes testés.

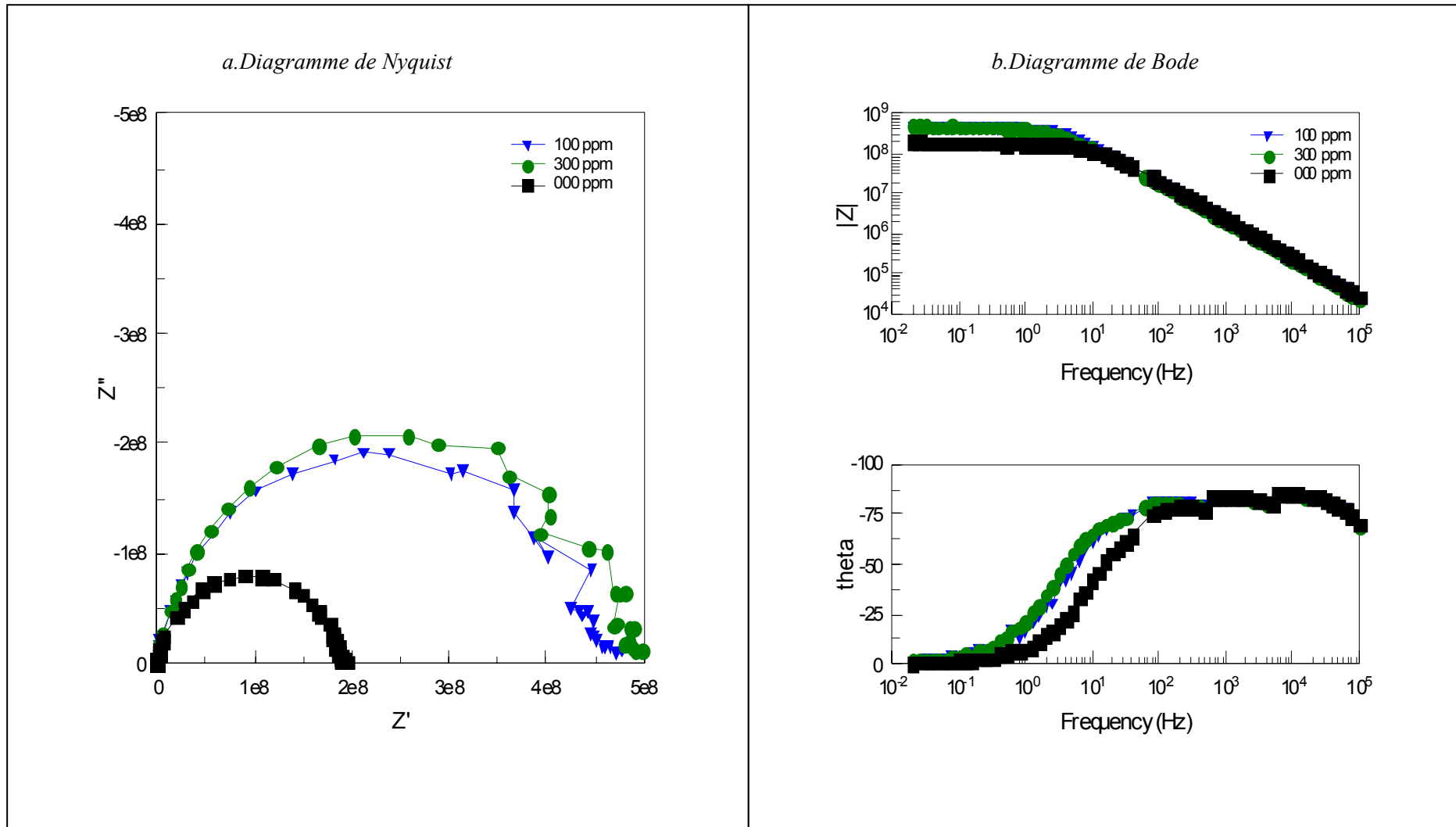


Figure III.32. Evolution des diagrammes d'impédance du système époxyde contenant du phosphate de zinc et de l'inhibiteur organique A à deux concentration (200 et 300 ppm), en milieu NaCl 3.5 % après un mois d'immersion

Les diagrammes d'impédance obtenus pour ce temps d'immersion ne présentent pas d'évolution notable.

Pour ce temps d'immersion, les diagrammes d'impédance des systèmes à base de phosphate de zinc et de l'inhibiteur organique à 200 ppm et à 300 ppm sont comparables : entre 7 et 30 jours d'immersion, les systèmes testés n'évoluent pas ; ce qui se traduit par l'absence de dégradation du substrat métallique.

Les valeurs de résistances de polarisation et de capacités associées à la boucle capacitive en présence de phosphate de zinc et d'inhibiteur organique sont :

$$\begin{aligned} 000 \text{ ppm} : R_p &= 1.88 \cdot 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}, C = 8.88 \cdot 10^{-10} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-1} \\ 200 \text{ ppm} : R_p &= 4.52 \cdot 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}, C = 9.69 \cdot 10^{-10} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-1} \\ 300 \text{ ppm} : R_p &= 4.79 \cdot 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}, C = 1.22 \cdot 10^{-10} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-1} \end{aligned}$$

Globalement, les valeurs de résistance du système à base du phosphate de zinc et de l'inhibiteur organique aux concentrations de 200 et de 300 ppm se situent autour d'une valeur moyenne, beaucoup plus élevée que la valeur de résistance obtenue en l'absence de l'inhibiteur organique. De plus, les valeurs de capacité du film restent stables pour les trois systèmes testés.

Pour les temps d'immersion courts, on peut penser que l'état de surface n'est pas endommagé du fait de l'effet barrière important du système époxyde à base de phosphate de zinc et de l'inhibiteur organique.

En présence de l'inhibiteur organique et du phosphate de zinc, les valeurs de résistances et de capacités du film restent stables au cours du temps d'immersion par rapport au système à base de phosphate de zinc.

D'après ces évolutions, les systèmes à base du phosphate de zinc et de l'inhibiteur organique présente un meilleur effet barrière vis-à-vis de l'électrolyte que le système à base de phosphate de zinc seul.

Conclusion générale

A travers les résultats obtenus par les différentes techniques électrochimiques, il a été possible de dégager, d'une part, l'influence de la rugosité de la surface métallique sur l'effet barrière des systèmes époxydes et d'autre part, de mettre en évidence le rôle des inhibiteurs organiques dans les formulations des peintures de type époxyde.

Le suivi du potentiel de corrosion avec le temps d'immersion montre que le taux de corrosion augmente avec la diminution de la rugosité de la surface métallique (augmentation du rapport de la surface anodique/surface cathodique).

Le système époxyde à base du phosphate de zinc protège le métal par effet de passivation, en déplaçant le potentiel vers des valeurs plus électropositives par rapport au potentiel de métal nu.

Les mesures d'impédance électrochimique permettent d'évaluer de façon rapide des paramètres en accord avec ce qui est observé à l'aide des méthodes stationnaires. Les mesures de la résistance et de la capacité permettent d'évaluer la résistance à la corrosion du système époxyde apportée par le pigment anticorrosion.

Les systèmes époxydes n'ont pas subi de décollement lors des essais de délamination, ceci montre que les systèmes des revêtements étudiés possèdent une bonne adhérence au métal et peuvent donc être envisagés comme systèmes de protection pour les structures métalliques sous protection cathodique, dans un milieu salin et agressif.

La méthode de la résistance de polarisation est applicable seulement pour mesurer les valeurs de la résistance jusqu'à 10^6 ohms. Donc cette méthode est utilisée seulement pour déterminer la résistance de la corrosion des revêtements faibles.

Dans le cas du primaire à base du phosphate de zinc et de l'oxyde de fer rouge, les valeurs de la résistance diminuent au cours du temps d'immersion, cette évolution s'accompagne de l'augmentation des valeurs de capacité. L'évolution de ces deux paramètres conduit à l'augmentation de la surface corrodée sous le revêtement.

Les réactions de corrosion s'effectuent sur les zones dénuées de tout revêtement. Ces réactions de corrosion se caractérisent essentiellement par une résistance liée à la présence

de l'inhibiteur de corrosion et par une valeur de capacité élevée. L'augmentation de la surface nue, où ont lieu les réactions de corrosion, serait donc essentiellement à l'origine de la diminution des valeurs de résistance et de l'augmentation des valeurs de capacité.

Dans le cas du primaire contenant à la fois du phosphate de zinc et de l'inhibiteur organique, les valeurs de résistance sont plus élevées que celles obtenues en présence du primaire contenant seulement le phosphate de zinc. En présence de l'inhibiteur organique, la surface corrodée est plus faible parce que ce type de composé améliore l'adhésion et empêche le décollement du primaire.

L'efficacité d'inhibition des primaires étudiés diminue avec le temps d'immersion dans la solution de NaCl. Cette diminution d'efficacité en fonction du temps est à minimiser puisque les primaires sont exposés directement au milieu agressif sans être protégés par une couche supérieure d'époxyde.

Dans le cas du système (couche du primaire + couche de finition) à base du phosphate de zinc et de l'inhibiteur organique, les valeurs de résistance et de capacité sont élevées et restent stables au cours du temps. Ceci montre que la protection contre la corrosion due à l'action inhibitrice du phosphate de zinc et de l'inhibiteur organique est importante et constante avec le temps.

Le système époxyde, permet de répondre à l'optimisation recherchée de l'imperméabilité du film et de sa capacité à inhiber la corrosion. Il s'agit d'un système époxydique contenant le phosphate de zinc et l'inhibiteur organique, qui en sa présence (inhibiteur organique), limite la perméabilité du système.

ANNEXE

Tableau I. Les différents pigments minéraux [23,24]

<i>Nom</i>	<i>Formule</i>
<i>Blanc</i>	
<i>Oxyde de titane</i>	(TiO_2)
<i>Lithopone</i>	$(BaSO_4, ZnS)$
<i>Oxyde de zinc</i>	(ZnO)
<i>Bleu</i>	
<i>Bleu outremer</i>	<i>(silicate Al et Na polysulfuré)</i>
<i>Ferrocyanure ferrique (ou Bleu de Prusse)</i>	$(FeNH_4Fe(CN)_6)$
<i>Bleu de cobalte</i>	$(CoO)_m(Al_2O_3)_n$
<i>Vert</i>	
<i>Oxyde de chrome</i>	(Cr_2O_3)
<i>Oxyde de chrome hydraté</i>	$(CrO(OH))$
<i>Vert de chrome</i>	<i>(jaune de chrome + ferrocyanure ferrique)</i>
<i>Vert de cobalt</i>	$(Co, Ni, Zn)_2TiO_4$
<i>Jaune</i>	
<i>Jaune bismuth/vanadate</i>	$BiOV$
<i>Jaune titanate chrome/antimoine</i>	$(Ti, Cr, Sb)O_2$
<i>Oxyde de fer</i>	$(FeO(OH))$
<i>Jaune de cadmium</i>	$(CdS + ZnS)$
<i>Jaune de zinc</i>	$(4ZnO, 4CrO_3, K_2O, 3H_2O)$
<i>Orangé</i>	
<i>Orangé de chrome</i>	$(xPbCrO_4, yPbO)$
<i>Orangé de molybdène (rouge de chromate, molybdate et sulfate de plomb)</i>	$Pb(Cr, Mo, S)O_4$
<i>Rouge</i>	
<i>Oxyde de fer</i>	(Fe_2O_3)
<i>Rouge de molybdène (rouge de chromate, molybdate et sulfate de plomb)</i>	$Pb(Cr, Mo, S)O_4$
<i>Rouge de cadmium</i>	$(CdS, CdSe)$
<i>Brun</i>	
<i>Oxyde de fer</i>	(Fe_2O_3)
<i>Noir</i>	
<i>Oxyde de fer</i>	(Fe_3O_4)

Tableau II. Les différents pigments fonctionnels [22,24]

<i>Nom</i>	<i>Formule</i>
<i>Anticorrosion</i>	
<i>Oxyde de zinc</i>	ZnO
<i>Phosphate de zinc</i>	$Zn_3(PO_4)_2$
<i>Minium (tend à disparaître)</i>	Pb_3O_4
<i>Chromate de zinc</i>	$ZnCrO_4$
<i>Métaborate de calcium et baryum</i>	$(Ca,Ba)(BO_2)_2$
<i>Trioxycide de diantimoine</i>	Sb_2O_3
<i>Conductivité</i>	
<i>Noir de carbone modifié</i>	/
<i>Fibres de carbone</i>	/

Tableau III. Les différentes charges utilisées [25, 26]

<i>Nom</i>	<i>Formule</i>
<i>Sulfates</i>	
<i>Barytine (baryte)</i>	$(BaSO_4 \text{ naturel})$
<i>Blanc fixe</i>	$(BaSO_4, \text{ blanc fixe})$
<i>Carbonates</i>	
<i>Carbonate de calcium</i>	$(CaCO_3)$
<i>Dolomie</i>	$(CaCO_3, MgCO_3)$
<i>Oxydes</i>	
<i>Silice</i>	(SiO_2)
<i>Quartz</i>	/
<i>Silice amorphe</i>	/
<i>Silicates</i>	
<i>Kaolin</i>	$(Al_2O_3, 2SiO_2, 2H_2O)$
<i>Talc</i>	$(3MgO, 4SiO_2, H_2O)$
<i>Mica</i>	$(K_2O, 3Al_2O_3, 6SiO_2, 2H_2O)$
<i>Silicate de calcium</i>	(CaO, SiO_2)

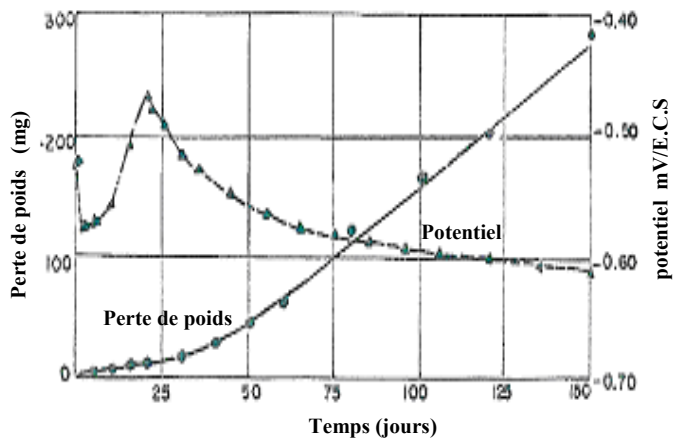


Figure.1. Représente la variation du potentiel et de la perte de poids avec le temps d'immersion d'un acier revêtu d'un revêtement anticorrosion, en milieu NaCl à pH 8.1 [48]

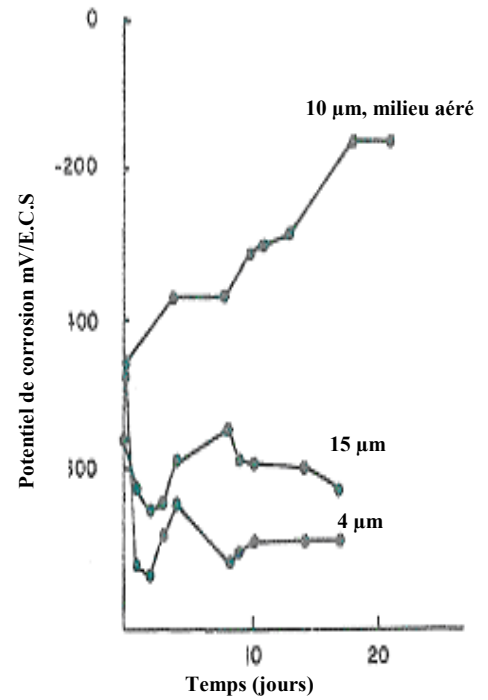


Figure.2. Représente la variation du potentiel d'un acier revêtu en fonction du temps, en milieu NaCl 0.5M [49]

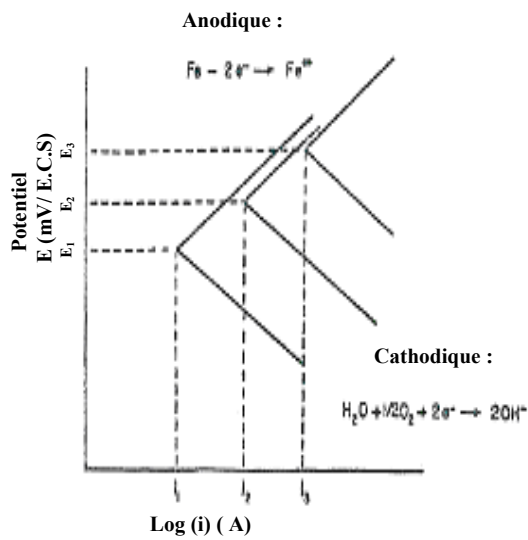


Figure.3. Représente la variation du potentiel d'un acier revêtu en fonction du temps, en milieu NaCl [49]

Références bibliographiques

- [1]. CEFRACOR. *Matériaux métalliques : phénomènes de corrosion*. CEFRACOR 2003, PP.33-51, disponible sur : <http://www.cefracor.org/doc/cours-03/pdf>.
- [2]. N. **LEBOZEC**. *Réaction de réduction de l'oxygène sur les aciers inoxydables en eau de mer naturelle, influence du biofilm sur les processus de corrosion*. Thèse de doctorat. Paris, 2000. PP. 7-10.
- [3]. **CHRISTIAN CASENAVE**. *Etude de la protection contre la corrosion d'un alliage d'aluminium au moyen des systèmes de peinture contenant des inhibiteurs non chromates*. Thèse de doctorat, Ecole Nationale supérieure de chimie Toulouse, 2004. N° d'ordre 904. PP.11-23.
- [4]. **MELHA. NAZAF**. *Développement de nouveaux primaires anti-corrosion à base de polymères conducteurs pour la protection de l'acier contre l'agressivité des milieux aqueux chlorurés*. Mémoire de magister, Sonatrach/Institut Algérien du Pétrole, Boumerdes, 2005.
- [5]. M. **AUFRAY**. *Caractérisation physico-chimique des interphases époxydes-amines/oxyde ou hydroxyde métallique, et de leurs constituants*. Thèse de doctorat, INAS de Lyon, 2005. N° d'ordre 2005- ISAL-0077.PP.19-32.
- [6]. **SARINN DAVID. PECH**. *Etude de comportement anti-corrosion de revêtements amorphes base Si élaborés par dépôt chimique en phase vapeur assisté plasma*. Thèse de doctorat. INAS de Lyon, 2006. N° d'ordre 2006- ISAL-0092.PP10-20.
- [7]. *A Short introduction to corrosion and its control, corrosion in the metals and its prevention*, National Corrosion Service, NPL, 2003. PP. 1-9, disponible sur: http://www.npl.co.uk/lmm/docs/_basic_of_corrosion_control.pdf
- [8]. CEFRACOR. *Matériaux métalliques : phénomènes de corrosion, deuxième partie : propriétés et caractérisation des surfaces et interfaces*. CEFRACOR 2003, PP.22-26. Disponible sur : <http://www.cefracor.org/doc/cours-02/pdf>
- [9]. **STEPHANE GASTAUD**. *Influence de l'état du revêtement hydrocarboné sur le risque de corrosion des canalisations enterrées de transport de gaz*. Thèse de doctorat, INSA de Lyon, 2002, N°d'ordre : 02ISAL009
- [10]. V. N. **PUJOL- LESUEUR**. *Etude du mécanisme d'action du monofluoro phosphate de sodium comme inhibiteur de la corrosion des Armatures métalliques dans le béton*. Thèse de doctorat, Paris 6, 2004. PP. 10-24.
- [11]. **BILL NIMMO , GARETH HINDS**. *Beginners guide to corrosion*. NPL, February 2003. PP.1-9, disponible sur: http://www.npl.co.uk/lmm/docs/beginners-guide_to_corrosion.pdf.
- [12]. A. **ZEGHLOUL**. *Mécanismes d'endommagement des structures métalliques*, disponible sur : www.mim.univ-metz.fr/formations/documents/1/cours DM-Luno.pdf. PP.5-39.

- [13]. **CEFRACOR**. *Matériaux métalliques : phénomènes de corrosion, quatrième partie : les différentes formes de corrosion aqueuse*. **CEFRACOR 2003**, PP.75-86, disponible sur : <http://www.cefracor.org/doc/cours-04/pdf>
- [14]. *Corrosion et protection*, disponible sur : <http://www.motorsstor.com/PDF/docsurlacorrosion.pdf>
- [15]. **G P. ROTHWELL**. *Corrosion phenomena in introduction*, **NPL, 2003** PP.1-9, disponible sur: http://www.npl.co.uk/lmm/docs/introduction_to_corrosion_phenomena.pdf
- [16]. **HANANE EL NADJAR**. *Etude comparative entre les méthodes électrochimiques, polarographies et pondérales : Application à l'évolution de l'efficacité des inhibiteurs de corrosion*. Mémoire de magistère, Université de Tizi Ouzou. Algérie, **2002**, PP.7-22.
- [17]. **H.UHLIC**. *Corrosion et protection chapitre 15: revêtements organiques*. Ed, **DUNOD**, Paris. **1970**.
- [18]. **SUZANNE JOIRET, CLAUDE DESLOUIS, MICHEL KEDDAM**. *Les polymères conducteurs dans la lutte anti-corrosion*. *Lettre des sciences chimiques*, N° 69. Février-Juillet, **1999**. PP.1-4.
- [19]. **J. BERER, A. MICHEL, J. PHILIBERT et J. TALBOT**. *Métallurgie générale*, 2^{ème} édition, Ed, **MASSON**, **1984**, Paris. PP.389-400.
- [20]. **A. ZEGHLOUL, M. TOUATI**. *Dégradation du matériel : Action correctives et préventives*. PP.90-145. Disponible sur : www.luno-edu.net/offre/index.php?mode=impression&idmodule=209 -
- [21]. **S. PAYAN**. *Comportement à la corrosion galvanique de matériaux composites à matrice d'alliage d'aluminium renforcée par des fibres de carbone haut module*. Thèse de doctorat .Université de Bordeaux I, **2002**. N° d'ordre : 242. PP.34-48.
- [22]. **CEFRACOR**. *Matériaux métalliques : phénomènes de corrosion, cinquième partie : protection et lutte contre la corrosion*, **CEFRACOR 2003**, PP.89-104, disponible sur : <http://www.cefracor.org/doc/cours-05/pdf>.
- [23]. **RODOLPHE LEBRETON, MICHEL ECUYER, THIERRY PORTAZ**. *Peintures en solvants : Composition, risques toxicologiques, mesures de prévention*, **INRS, ED 971**, Paris **2005**. PP.1-20, disponible sur : [www.inrs.fr/inrs-pub/inrs01.nsf/IntranetObject%20accesParReference/ED%20971/\\$File/ed971.pdf](http://www.inrs.fr/inrs-pub/inrs01.nsf/IntranetObject%20accesParReference/ED%20971/$File/ed971.pdf) -
- [24]. **P. GRANDOU, P. PASTOR**. *Les peintures et les vernis, les constituants : liants, solvants, plastifiants, pigments, colorants, charges, adjuvants*. Ed. **HERRMANN**, Paris **1966**. PP 9-50.
- [25]. **JEAN-CLAUDE LAOUT**. *Protection et décoration par peintures*. *Technique d'ingénieur*, disponible sur : www.technique'ingénieur.fr/dossier/Protection_et_decoration_par_peinture/MI505.

- [26]. **R. HUDSON**. *Coating for the protection of structural steel work*. NPL, **2003**. PP.1-7, disponible sur : <http://www.npl.co.uk/ncs/docs/steelwork.pdf>.
- [27]. **ZENOW WICKS. JONES FRANK**. *Organic coatings: sciences and technology*. Second Edition, New York: Wiley publication, **1999**. PP.124-333.
- [28]. **J.D. CRAIG**. *Engineering and Design. Painting: new construction and maintenance*, chap 4: *Coating types and characterisation*. CECW-EE Engineer manual N°1110-2-3400, **1995**. PP.1-17.
- [29]. **B.PEPIN**. *Société de couleurs Zinciques (D.I.Tome XIX. N° 202, juin 1972)*.
- [30]. **L.S . HERNANDEZ, G. GARCIA, B. DEL AMO, R. ROMAGNOLI, C. LOPEZ**. *Evaluation of non toxic Alkyd primers by Electrochemical Impedance Spectroscopy*. *Corrosion* **1998**, N° 303 NACE (Houston, Texas). P.2.
- [31]. **FREDERIQUE COEUILLE**. *Revêtements polymères de canalisation de fluide : Caractérisation et évolution de l'adhésion en milieu agressif*. Thèse de doctorat. Centre des Matériaux de l'école Nationale Supérieure des Mines de Paris, **2002**. PP.31-35.
- [32]. **MIKE O'DONOGHUE, RON GARRETT, JAMIE GARRETT, RON GRAHAM, LINDA G.S. GRAY, BRENT DRADER**. *Field Performance Versus Laboratory Testing: A Study of Epoxy Tank and Vessel Linings used in the Canadian Oil Patch*. *Corrosion* **2003**, N° 03051, NACE (Houston, Texas). PP.1-32.
- [33]. **AMAL AL-BORNO**. *Coatings for damp pipe surfaces*. *Corrosion* **2003**, N° 03011, NACE, (Houston, Texas). PP.1-7
- [34]. **CHRISTOPHE LE PEN, COLETTE LA CAABANNE, NADINE PEBERE**. *Caractérisation de peinture hydrodiluable par spectroscopie d'impédance électrochimique et de courants thermostimulés*. CIRIMATT, de toulouse. *Matériaux* **2002**. PP.1-5
- [35]. **PASCALE BOMMERBAH**. *Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques : caractérisation par techniques électrochimiques*. Thèse de doctorat, INSA de Lyon, **2005**, N° d'ordre: 05ISAL 0060. P13-24
- [36]. **CHRISTAIN FIAUD**. *Inhibiteur de corrosion*. *Technique de l'ingénieur, traité corrosion et vieillissement, cor 1 005*. PP.1-14.
- [37]. **HENRY LEIDHEISER**. *Mechanism of corrosion inhibition with special attention to inhibitors in organic coatings*. *Journal of coatings technology* Vol. 53, No. 678, **1981**. PP.29-39.
- [38]. **M. A. QURAIISHI, V. BHARDWAJ**. *Inhibition of metallic corrosion by some 2-cinnamyl imidazoline salts under vapor phase conditions*, N° 03365, *corrosion* **2003**, NACE (Houston Texas), PP.1-2.

- [39]. **G. BANERJEE, S.N. MALHOTRA.** Contribution to adsorption of aromatic amines on mild steel surface from HCl solution by Impedance, UV, and Raman Spectroscopy. *Corrosion*. Vol.48, No.1, **1992**. PP. 10-15.
- [40]. **H. KAESCHE, N. HACKERMAN.** Corrosion inhibition by organic amines. *Journal of the electrochemical society*. Vol. 105, No.4, **1958**. PP. 191-198.
- [41]. **BADR ASSOULI.** Étude par émission acoustique associée aux méthodes électrochimiques de la corrosion et de la protection de l'alliage cuivre-Zinc (60/40) en milieu neutre et alcalin. Thèse de doctorat, université IBN TOAFIL (KENITRA-MAROC) et INSA (Lyon-France). N° d'ordre : 02ISAL0103, **2002**. PP. 45-54.
- [42]. **CHRISTOPHE MENDIBIDE.** Caractérisation de revêtements PVD nanostructurés à base de nitrures de métaux de transition pour application mécanique : aspect chimiques, mécaniques et tribologiques. Thèse de doctorat, INSA de Lyon, **2003**, N°d'ordre: 03ISAL 0039. PP. 34-43.
- [43]. **J. WOLSTENHOLME.** Electrochemical methods of assessing the corrosion of painted metals- a review. *Corrosion science*, Vol. 13, **1973**. PP.521-530.
- [44]. **R.M. BURNS, H.E. HARING.** *Trans.Electrochem. Soc.* Vol. 69, **1936**. P.169.
- [45]. **R. B GIBNEY, H.E HARING.** An electrochemical study of the corrosion of painted iron. *Trans. Electrochem. Soc*, Vol. 76, **1939**. PP.287-302.
- [46]. **L. WHITBY.** Potentiometric studies of metal priming paints. *Technical paper N°*. 125. vol. 6. No.1. **1939**. PP.1-24.
- [47]. **H. ZAHN.** Laboratory evaluation of corrosion resistance, pigments and vehicles. *Corrosion-national association of corrosion engineers Vol 3*, **1947**. PP.233-240.
- [48]. **F. WORMWELL, D.M. BRASHER.** Electrochemical studies of protective coatings on metals, part II-Resistance and capacitance measurements on painted steel immersed in sea water. *Journal of the iron and steel institute*, 164, **1950**. PP.141-148.
- [49]. **M.W. KENDIG, H. LEIDHEISER.** The electrical properties of protective polymer coatings as related to corrosion of the substrate. *J. Electrochem.Soc.:* electrochemical science and technology, Vol. 123, No.7, **1976**. PP 982-989.
- [50]. **M. MEKKI DAOUADJI.** Les techniques de mesures de la vitesse de corrosion. Séminaire de l' institut algérien du pétrole, Boumerdes, 20 au 24 mars **2004**.
- [51]. **JAUBERT LIONEL.** Etude de la corrosion uniforme d'aciers non alliés et inoxydables: utilisation conjointe de l'émission acoustique et des techniques électrochimiques. Thèse de doctorat, INAS de Lyon, **2005**. PP. 15-31.
- [52]. **E. L. DIN-STIRBU.** Comportement à la corrosion des alliages d'aluminium utilisés dans l'industrie automobile pour la fabrication de radiateur de chauffage .Thèse de doctorat. INSA de Lyon , **2005**.PP46-48.

- [53]. **TZU-YU CHEN**. *A Ransient technique to determine solution resistance for corrosion rate measurement in low-conductivity solution. Corrosion* **1996**, N° 341, NACE (Houston, Texas). PP.1/341-3/341.
- [54]. **CHEN, H.G.WEAT**. *Evaluation of selected Epoxy-coating reinforcing steels. Corrosion* **1998**, N° 329. NACE (Houston, Texas). P. 8.
- [55]. **H. LEIDHEISER**. *Electrical and electrochemical measurements as predictors of corrosion at the metal-organic coating Interface", Progress in Organic Coatings, Vol.7, 1979. PP. 79-104.*
- [56]. **YAHYA T.AL-JANABI, ABDULMUNIM M.AL- RAMIS, HILAL M.A MUTAIRI,ABDULJALIL H.AL RASHEED AND ALI A-AL-DABRAN**. *Life prediction of high temperature coating by electrochemical impedance spectroscopy. Corrosion* **2000**, N° 759,NACE (Houston,Texas). PP.5-13.
- [57]. **LEO MEILUS**. *Innovative solutions for anticorrosive protection using New generation coating. Corrosion* **2004**. N°04032. NACE (Houston, Texas).PP.1-3.
- [58] **S. DUVAL, V. SAUVANT-MOYN , F. ROPITAL**. *EIS : a powerful tool for in-situ monitoring of coating performance. Corrosion* **2003**, N°03381, NACE (Houston, Texas).PP.1-3.
- [59]. **BOUNOUGHAZ MOUSSA**. *Contribution à l'étude de l'influence de l'argent et du sélénium sur la passivation des anodes de cuivre durant l'électroraffinage. Mémoire de maître de science, Ecole des gradues, Unive: LAVAL, 1993. PP. 23-25.*
- [60]. *Electrochemical Impedance spectroscopy primer. Gamry Instruments, disponible sur : http://www.gamry.com/App_Notes/EIS_primer/EIS_Primer.htm*
- [61]. **CLAUDE GABRIELLI**. *Méthodes électrochimiques, mesures d'impédances. Techniques de l'ingénieur, traité, analyse et caractérisation, PE 2 210.*
- [62]. *Basics of electrochemical impedance spectroscopy. Princeton Applied Research, disponible sur: www.worldenergylabs.com/technology/documents/pdfs/Introduction_to_FRA.pdf*
- [63]. **DAVID LOVEDAY, PETE PETERSON, BOB RODGERS**. *Evaluation of Organic Coatings with Electrochemical Impedance Spectroscopy part1: fundamental of electrochemical impedance spectroscopy.JCT Coatings Tech. http://www.gamry.com/Home_Page/JCT%20Article%201.pdf, pp-46-52 August2004.*
- [64]. **GRAY, L.G.S., AND BERNARD R. APPLEMAN** .*Electrochemical impedance spectroscopy. A tool to predict remaining coating life. JPCL, 2003.PP 66-74.*
- [65]. **F.ZOU, D.THIERY**. *Application of localised electrochemical impedance spectroscopy to the study of the degradation of organic coating. ACS Symposium series 689.washington (1998). PP.23-30.*
- [66]. **M.KNING, J.SCULLY**. *Basic aspects of electrochemical impedance, application for the life production of organic coatings on metals. Corrosion vol. 46, N° 1(1990)PP.22-29.*

- [67]. **DAVID LOVEDAY, PETE PETERSON, BOB RODGERS.** *Evaluation of Organic Coatings with Electrochemical Impedance Spectroscopy Part2: application of EIS to coating.* <http://www.gamry.com/homepage/JC%202.pdf>. October **2004**. *JCT Coatings Tech.* PP.88-93
- [68]. **MIKE O'DONOGHUE, TERRY J. ABEN, CLIVE HARE.** *EIS investigations of alkyd and epoxy coatings as they are chemically stripped from steel panels, N° 03057.corrosion* **2003**. P.15.
- [69]. **G.W.WALTER.** *Application of impedance measurements to study performance of painted metals in aggressive solution.* *Journal of electroanal. Chem.*, 118, **1981**. PP.259-273.
- [70]. **M. LABAIZ M, S. BOUMEDIENNE, M.Z TOUHAMI, A. KETTACHE,** *Application de l'indentation Interfaciale à la Caractérisation de l'Adhérence de Revêtements Galvanisés, 2eme congrès international sur les Sciences et Génie des Matériaux, Annaba, 13-14 Nov. 2001.*
- [71].**YE M, DEPLANCKE J.L, BERTON G., SEGERS L.,WINAND R. ,** *characterization and adhesion strength of Zn coatings electrodeposited on steel substrates.* *Surface and coating technology*, **1998**, 105, PP. 184-188.
- [72]. **BOUNOUGHAZ MOUSSA.** *Etude de la protection des fonds de bacs pétroliers contre la corrosion par des anodes en zinc. Thèse de doctorat, Ecole nationale polytechnique .* **2006**. P. 59
- [73]. **YULY KOROBV, DOUGLAS P. MOORE.** *Performance Testing Methods for Offshore Coatings: Cyclic, EIS and Stress.* *Corrosion 2004 NACE* **2004**, paper N° 04005. PP.1-15.
- [74]. **J.E.O. MAYNE, D.J. MILLS.** *The effect of the substrate on the electrical resistance of polymer films.* *J.Oil Col.chem.Assoc.* **1975**, 58. PP.155-159.
- [75]. **R. H. BROWN, R.B. MEARS.** *Trans. Faraday Soc.*35, **1939**. P.467.
- [76]. **EMMANUEL. ARAGON, HERVE. BARREDA, MARIELLE. EYRAUD, LIONEL. PELLON, FLORENCE. VACANDIO, NICOLE. VERRIER.** *Qualification de la méthode d'évaluation de l'efficacité anticorrosive de revêtements époxy applicables en immersion.* *Compte rendu de la réunion du 10 décembre* **2004**, D.T.M.P.L Paris. PP.42-55.
- [77]. **JEAN-BAPTISTE JORCIN.** *Spectroscopie d'impédance électrochimique local : caractérisation de la delamination des peintures et de la corrosion des alliages Al-Cu.* *Thèse de doctorat.* **2007**, N° d'ordre 2459, Institut National Polytechnique de Toulouse. PP.57-70.