

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

Département Métallurgie



Laboratoire de Science et Génie des Matériaux (LSGM)

DOCTORAL THESIS
in: **Materials Engineering**
Option : **Materials Sciences**

Entitled

**Protection of storage bins against corrosion using
polymer-based epoxy coatings applied onto carbon
steel and 13% chromium stainless steel**

By:

Nacer MOUNIR

Publicly defended on February 26, 2025, before a Jury composed of:

Abdelmalek CHERGUI	Professor, ENP	Chair
Hamid YOUSFI	Professor, ENP	Supervisor
Malha NAZEF	MRA, L.D. SONATRACH Boumerdes	Co-supervisor
Ahmed HADDAD	DRA, C.R.T.I Cheraga	Examiner
Khadidja KHENFER	Professor, U.S.T.H.B	Examiner
Nadir MESRATI	Professor, ENP	Examiner
Yacine KERCHICH	Professor, ENP	Examiner
Aicha ZIOUCHE	MRA, C.R.T.I Cheraga	Guest

ENP 2025

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

Département Métallurgie



Laboratoire de Science et Génie des Matériaux (LSGM)

THÈSE DE DOCTORAT

en: **Génie des Matériaux**

Option : **Science des Matériaux**

Intitulé

**Protection des bacs de stockage contre la corrosion par
l'emploi de revêtement à base de polymères, appliqué
sur de l'acier au carbone et sur de l'acier inoxydable
13% de Cr**

Présenté par :

Nacer MOUNIR

Soutenue publiquement en 26 Février 2025, devant le Jury composé de :

Abdelmalek CHERGUI
Hamid YOUSFI
Malha NAZEF
Ahmed HADDAD
Khadidja KHENFER
Nadir MESRATI
Yacine KERCHICH
Aicha ZIOUCHE

Professeur, ENP
Professeur, ENP
MRA, L.D. SONATRACH Boumerdes
DRA, C.R.T.I Cheraga
Professeur, U.S.T.H.B
Professeur, ENP
Professeur, ENP
MRA, C.R.T.I Cheraga

Président
Directeur de Thèse
Co-directeur de Thèse
Examinateur
Examinatrice
Examinateur
Examinateur
Invitée

ENP 2025

ملخص:

تم دمج البوليمرات الموصلة، وهي البوليانيلين (PANI) و(البولي أورثوإيثوكسيانيلين) (POEA) المطعمة بحمض السلفو-5-سالسيليك (SSA) وثنائي أكسيد التيتانيوم (TiO_2)، بعناية في راتنج إيبوكسي تقليدي باستخدام مذيب تجاري متاح (الزيلين). هدفت هذه التركيبة إلى إنشاء طلاءات جديدة فعالة لمكافحة التآكل لحماية الأسطح المعدنية من الصلب الكربوني (1010CS) والفولاذ المقاوم للصدأ (420SS)، خاصة في البيئات التآكلية مثل الظروف البحرية والهامضية. تم تحليل الطلاءات القائمة على راتنج الإيبوكسي، والتي تم تطبيقها على كلا النوعين من الصلب مثل الفوسفات الزنك (ZP) و PANI-SSA/TiO_2 و POEA-SSA/TiO_2 ، بعناية من خلال حساب الشحنة عند نقطة الصفر، وزاوية التلامس، وقياس الطيف بالأشعة تحت الحمراء المحولة بفورييه، والمجهر الإلكتروني الماسح، والمجهر القوى الذرية واختبارات الغمر في المحاليل البحرية.

تم تقييم مقاومة التآكل للطلاءات فوسفات الزنك ZP و PANI-SSA/TiO_2 و POEA-SSA/TiO_2 بدقة باستخدام تقنيات كيميائية كهربائية متنوعة مثل: جهد الدائرة المفتوحة، مقاومة الاستقطاب الخطي، منحنيات الاستقطاب الديناميكي (منحنيات تافل)، قياس الطيف الكهروكيميائي، وتحليل كمية الحديد الذائب في المحلول الملحي. أجريت هذه التقييمات ضمن اختبارات الغمر طويلة المدى في محلول كلوريد الصوديوم بنسبة 3.5٪ ودرجة حموضة 4.5.

بشكل ملحوظ، أدى تطبيق الطلاءات PANI-SSA/TiO_2 و POEA-SSA/TiO_2 إلى تحسين كبير في مقاومة التآكل مقارنةً بالطلاء التجاري (ZP)، و تتوافق أدائها المتفوق مع الحماية المتزايدة التي توفرها طبقة الحاجز السلبي، مما يشير إلى أن هذه الطلاءات قد تكون بديلاً محتملاً للطلاء التقليدي لمكافحة التآكل القائم على فوسفات الزنك. ومن الجدير بالذكر أن مقاومة التآكل للركائز من الفولاذ المقاوم للصدأ المحمية بواسطة الطلاءات PANI-SSA/TiO_2 و POEA-SSA/TiO_2 تحسنت بشكل ملحوظ مقارنةً بالركائز من الصلب الكربوني.

الكلمات المفتاحية:

طلاء PANI؛ طلاء POEA؛ طلاء ZP؛ راتنج الإيبوكسي؛ الحماية من التآكل؛ حمض السلفو-5-سالسيليك (SSA)؛ 420SS؛ 1010CS؛ الزيلين.

Résumé:

Les polymères conducteurs, à savoir la polyaniline (PANI) et la poly(orthoéthoxyaniline) (POEA) dopées à l'acide organique sulfo-5-salicylique SSA et dioxyde de titane (TiO_2), ont été incorporés soigneusement dans une résine époxy conventionnelle à l'aide d'un solvant commercial disponible (Xylène). Cette formulation visait à créer des nouveaux revêtements anticorrosion efficaces pour protéger des surfaces métalliques en acier au carbone (AISI 1010) et en acier inoxydable (420 SS), en particulier dans des environnements corrosifs tels que les conditions marines et acides. Les revêtements en résine époxy élaborés et appliqués sur les deux aciers tels que les phosphates de zinc (ZP), PANI-SSA/ TiO_2 et POEA-SSA/ TiO_2 ont fait l'objet d'une analyse méticuleuse impliquant le calcul de la charge au point zéro (q_{pzc}), l'angle de contact (CA), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR), la microscopie électronique à balayage (MEB), la microscopie à force atomique (AFM) et des essais d'immersion dans des solutions marines.

La résistance à la corrosion des revêtements, en phosphate de zinc (ZP), en polyaniline (PANI-SSA/ TiO_2) et en poly(orthoéthoxyaniline) (POEA-SSA/ TiO_2), a été rigoureusement évaluée à l'aide des diverses méthodologies électrochimiques telles que : potentiel de circuit ouvert (OCP), résistance de polarisation linéaire (LPR), courbes de polarisation potentiodynamique (courbes de Tafel), spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) et analyse de la masse de fer mise en solution saline. Ces évaluations ont été réalisées dans le cadre des tests d'immersion à long terme dans une solution de 3,5 % NaCl en masse avec un pH de 4,5.

De manière remarquable, l'application des revêtements PANI-SSA/ TiO_2 et POEA-SSA/ TiO_2 a considérablement amélioré la résistance à la corrosion du deux fois à quatre fois du revêtement commercial (ZP) sur le 1010CS. Leurs performances supérieures correspondent à la protection accrue offerte par la barrière de passivation, ce qui suggère que ces revêtements pourraient potentiellement remplacer le revêtement anticorrosion conventionnel à base de phosphate de zinc. Notamment, la résistance à la corrosion des substrats en acier inoxydable protégés par les revêtements PANI-SSA/ TiO_2 et POEA-SSA/ TiO_2 s'est considérablement améliorée (quatre à huit fois) par rapport à celle des substrats en acier au carbone.

Mots-clés: Revêtement PANI; revêtement POEA; revêtement ZP; résine époxy; protection contre la corrosion; Acide sulfo-5-salicylique (SSA), 420 SS; AISI 1010; Xylène.

Abstract:

The conductive polymers, polyaniline (PANI) and poly(orthoethoxyaniline) (POEA) doped with organic sulpho-5-salicylic acid (SSA) and titanium dioxide (TiO_2), were carefully incorporated into a conventional epoxy resin using a commercially available solvent (Xylene). The aim was to create new anti-corrosion epoxy coatings effective in protecting carbon steel (AISI 1010) and stainless steel (420 SS) metal surfaces, particularly in corrosive environments such as marine and acidic conditions. The epoxy coatings developed and applied onto two steels, such as zinc phosphates (ZP), PANI-SSA/ TiO_2 and POEA-SSA/ TiO_2 , were subjected to meticulous analysis involving zero charge point (q_{pzc}), contact angle (CA), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR), Scanning Electron Microscopy (SEM), Atomic Force Microscopy (AFM) and immersion testing in marine solutions.

The evaluation of corrosion resistance in the zinc phosphate coatings (ZP), polyaniline (PANI-SSA/ TiO_2), and poly(orthoethoxyaniline) (POEA-SSA/ TiO_2) epoxy coatings was executed meticulously through a range of methodologies: open circuit potential (OCP), linear polarization resistance (LPR), potentiodynamic polarization curves (Tafel plots), electrical impedance spectroscopy (EIS), and solution iron analysis. These comprehensive assessments were carried out in extensive long-term immersion tests within a 3.5% NaCl solution at pH 4.5.

Notably, the application of PANI-SSA/ TiO_2 and POEA-SSA/ TiO_2 coatings has significantly enhanced corrosion resistance, achieving improvements of two to four times compared to commercial zinc phosphate (ZP) coatings on 1010 carbon steel. This superior performance is attributed to the enhanced protection provided by the passivation barrier, indicating that these coatings could potentially replace conventional zinc phosphate-based anticorrosion coatings. Notably, the corrosion resistance of stainless steel substrates protected by PANI-SSA/ TiO_2 and POEA-SSA/ TiO_2 coatings improved substantially—by four to eight times—compared to that of carbon steel substrates.

Keywords: PANI coating; POEA coating; ZP coating; Epoxy resin; Corrosion protection; Sulpho-5-salicylic acid (SSA); Stainless steel; Carbon steel; Xylene.

Contents

Abstract

Dedication

Acknowledgements

Contents

List of Figures

List of Tables

Nomenclature

GENERAL INTRODUCTION **21**

1 CORROSION AND PROTECTION COATINGS **29**

1.1	Introduction	29
1.2	Steels and its alloys	30
1.2.1	Effect of chemical elements	30
1.2.2	Usual types of steel	34
1.3	Corrosion process	35
1.3.1	Types of corrosion	35
1.3.2	Corrosion mechanisms	36
1.3.3	Corrosion behavior of different steel types	37
1.3.4	Factors influencing corrosion	38
1.3.5	Corrosion prevention and control	41
1.4	Coating and properties	42
1.4.1	Types of coatings for steel	42
1.4.2	Chemical composition of epoxy coatings	43
1.4.3	Application methods	47
1.5	Anti-corrosion coatings based on polyaniline	48

1.5.1	Polyaniline and polyaniline coatings	48
1.5.2	Development of coating technologies	49
1.5.3	Mechanism of polyaniline corrosion protection	51
1.6	Corrosion rate measurement techniques	52
1.6.1	Stern and Geary method or linear polarisation resistance (LPR) . .	53
1.6.2	Tafel straight line method	55
1.6.3	The electrochemical impedance method	56
1.7	Conclusion	57
2	MATERIALS AND METHODS	58
2.1	Introduction	58
2.2	Materials	59
2.2.1	Used products	59
2.2.2	Grinding of powders obtained	63
2.2.3	Epoxy coatings formulation	63
2.2.4	Coating metallic substrates	65
2.3	Characterization methods	68
2.3.1	Cross-hatch adhesion test	68
2.3.2	Physicochemical analysis of surfaces	69
2.3.3	Microstructures and Surfaces	71
2.3.4	Spectroscopic analysis	74
2.3.5	Electrochemical measurements	76
2.3.6	Immersion test	83
2.4	Conclusion	85
3	PANI, POEA AND ZP COATINGS APPLIED INTO 1010CS	86
3.1	Introduction	86
3.2	Results analysis and discussion	87
3.2.1	Micrographics and structures	88
3.2.2	Studies of the effects on corrosion	94
3.2.3	Dissolved iron concentration with immersion in 3.5% NaCl solution	105
3.2.4	Corrosion protection mechanism	107
3.3	Conclusion and perspective	109
4	PANI AND POEA COATINGS APPLIED INTO 420SS	111
4.1	Introduction	111
4.2	Results and discussions	113

4.2.1	Mechanical result	114
4.2.2	Physical and chemical results	114
4.2.3	Micrographic analysis (SEM and AFM)	116
4.2.4	Anticorrosion properties investigation	118
4.2.5	The fraction of Fe dissociates in marine solution	132
4.2.6	Corrosion protection mechanism for epoxy coatings applied onto 420SS	133
4.3	Conclusion	137
5	ANTI-CORROSION BARRIER OF EPOXY ONTO STEELS	138
5.1	Introduction	138
5.2	Comparing the obtained results	140
5.2.1	Micrographics AFM and SEM characterization	140
5.2.2	Electrochemical parameters	143
5.2.3	Corrosion mechanism	151
5.2.4	Study of the economics of PANI and POEA coatings onto 1010CS substrate	153
5.3	Conclusion	154
	GENERAL CONCLUSION AND PERSPECTIVES	156
	Bibliography	159
	Appendix A Measurement and characterization protocols	194
A.1	Physic-ochemical characterisation protocol	194
A.2	Analysis of Fe in Solution	208
A.3	Calculation of the Total Fe Concentration Lost After Each Immersion Time	210
	Appendix B Economics study of epoxy coatings onto 420SS	213
B.1	Introduction	213
B.2	Material and application Costs	214
B.3	Performance and Longevity	216
B.4	Effective manufacturing costs and application of the three coatings	217
B.5	Conclusion	218
	Appendix C Key achievements within the scope of the thesis	220