

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université de Bejaia
Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés



Mémoire de fin d'études

Présenté par

CHEMACHE Hyzia & OUALI Ferial

En vue de l'obtention du diplôme de

Master II

En Génie des Procédés

Option : Génie Chimique

Thème

*Elaboration d'un revêtement à base de polypyrrole dopé par des contre ions.
Application à la protection de l'acier contre la corrosion.*

Soutenu le 04/07/2019

Devant le jury composé de :

M ^{lle} R. AITOUT	Professeur	UAM, Bejaia	Présidente
M ^{me} H. TIGHIDET	Maître de Conférences (B)	UAM, Bejaia	Examinatrice
M ^{me} N. BRINIS	Maître de Conférences (A)	UAM, Bejaia	Encadreur
M ^{me} K. AOUDIA	Maître de Conférences (A)	UAM, Bejaia	Co-Encadreur

Promotion 2019

Remerciements

Nous tenons à remercier le bon dieu pour le courage et la patience qu'il nous a offert pour aboutir à la réalisation de ce mémoire.

Le travail présenté dans ce mémoire a été effectué au sein du Laboratoire d'Electrochimie, Corrosion et de Valorisation Energétique (LECVE), du département de Génie des Procédés, Faculté de Technologie, Université A. Mira - Bejaia.

Tout d'abord, on tient à remercier très chaleureusement Mme N. BRINIS, Maître de Conférences à l'université A. Mira - Bejaia, pour avoir accepté de diriger ce travail, pour ses innombrables conseils et surtout pour sa patience lors de la réalisation de ce mémoire.

Nous tenons à remercier notre co-encadreur, Mme K. AOUDIA, Maître de Conférences à l'université A. Mira - Bejaia, de nous avoir permis d'approfondir nos connaissances avec encouragement et surtout pour ses conseils.

Nos remerciements vont également à Mlle R. AITOUT, Professeur à l'université A. Mira - Bejaia, pour l'honneur qu'elle nous fait en présidant ce jury.

Nous souhaitons aussi exprimer nos profondes gratitude à Mme H. TIGHIDET, Maître de Conférences à l'université A. Mira - Bejaia, d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Nous remercions aussi toute l'équipe du laboratoire LECVE et toute personne ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail. Plus particulièrement Laldja Hiber et Naima SAIT.

Un grand merci à nos familles pour leurs soutiens aussi bien moral que financier et pour leurs sacrifices.

Dédicaces

Je dédie ce mémoire :

A la mémoire de mon grand père : Mohamed et ma grand mère maternelle Zitouma.

A ma grand mère El kamessa, que dieu la garde toujours en pleine santé. Merci d'être toujours là pour nous.

Aux épaules sur lesquelles je repose et je peux reposer à tout moment, ma mère et mon père, je prie que dieu vous donne une longue vie pour que vous puissiez goûter du fruit de l'arbre que vous avez planté. Aucune dédicace ne pourrait exprimer mon respect, ma considération, et mes profonds sentiments envers eux pour leur patience illimitée, leur encouragement continu, leur aide.

Une immense dédicace à la personne la plus chère à mes yeux, mon frère Rida, qui m'a encouragé tout au long de mes études et sa femme Rabiaa. Elle mérite tout le bonheur, et leur fille Rana (nana), notre petite princesse.

A ma grande sœur Karima, un ange vraiment précieux, merci d'être toujours à mes côtés.

Et comment je vais oublier Houda, pas seulement ma sœur mais ma meilleure confidente. Je t'aime mon petit cœur.

A tous mes tentes : Kamila, Zoubida, Warda et en particulier Amou Khedra, je t'aime khedrouche, merci pour vos aides. Avec tous mes vœux de les voir réussir leur vie.

A toute ma famille paternelle et maternelle.

A Toutes mes amis(es) : Dania, Saloua, Salwita, Samra ,Badiaa, Narymanae, Dihia , Sabrina, Tamazighet, Faouzi, Abd alali, Lewenass et en particulier Zohra et Loubna.

Sans oublier ma binôme : Ferial et sa famille.

A toute la promotion de Master II en Génie Chimique.

HYZIA

Dédicaces

J'ai le grand plaisir de dédier ce modeste travail à :

Mes très chers parents pour leur soutien, affection et amour, leur confiance et patience et pour leur sacrifices infinis.

Toute ma famille pour laquelle j'exprime mon amour et mon respect.

Tous mes amis(es), mes collègues et particulièrement les plus intimes.

Toutes les personnes qui me reconnaissent et qui m'ont aidé et contribué à la réalisation de ce travail.

FERIAL

LISTE DES FIGURES

Liste des Figures

Chapitre I : Etude Bibliographique

Figure I.1. Exemple de matériaux soumis aux phénomènes de corrosion	4
Figure I.2. Diagramme potentiel-pH du fer à 25°C.....	6
Figure I.3. Principe de la corrosion généralisée.....	7
Figure I.4. Corrosion galvanique résultante d'un assemblage de deux métaux différent : robinet en cuivre et conduite en acier galvanisé	8
Figure I.5. Corrosion caverneuse d'un acier allié sous un joint	8
Figure I.6. Corrosion par piqures	8
Figure I.7. Principe de la corrosion intergranulaire	8
Figure I.8. Corrosion sélective d'un laiton (alliage cuivre-zinc)	9
Figure I.9. Principe de la corrosion-érosion	9
Figure I.10. Principe de la corrosion sous contrainte	10
Figure I.11. Quelques inhibiteurs organiques de corrosion.....	14
Figure I.12. Structure chimique de quelques polymères conducteurs.....	18
Figure I.13. Structure chimique du pyrrole.....	20
Figure I.14. Réaction de polymérisation simplifiée du pyrrole par voie chimique.....	21

Chapitre II : Conditions et Méthodes Expérimentales

Figure II.1. Cellule électrochimique	28
Figure II.2. Electrode à disque tournant	29
Figure II.3. Electrode de référence (ESS)	30
Figure II.4. Contre électrode.....	30
Figure II.5. Dispositif expérimental de type AUTOLAB	31
Figure II.6. Dispositif expérimental de type PGP2.....	32
Figure II.7. Courbe de polarisation linéaire.....	32
Figure II.8. Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel....	33
Figure II.9. Schéma de principe de l'impédance électrochimique.....	36
Figure II.10. Diagramme d'impédance électrochimique en représentation de (a) : Nyquist et (b) : Bode	37

Figure II.11. (a) Circuit électrique équivalent d'une cellule électrochimique ou schéma de Randles. (b) Diagramme d'impédance schématique d'un polymère conducteur en situation bloquante..... 38

Chapitre III : Résultats expérimentaux et discussions

Figure III.1. Comportement anodique du fer dans la solution d'acide oxalique (0,25M). $\Omega=100$ tr/mn..... 41

Figure III.2. Comportement anodique du fer dans la solution d'acide oxalique (0,25M) en présence des ions molybdate. $\Omega=100$ tr/mn..... 42

Figure III.3. Courbe de polarisation de l'acier dans la solution d'acide oxalique (0,25M), en absence et en présence du pyrrole. $\Omega=100$ tr/mn..... 43

Figure III.4. Courbes chronopotentiométrique d'oxydation du pyrrole sur l'acier à différentes densités de courant. Temps de synthèse = 60 min. $C_2H_2O_4 = 0.25M$, $C_{py}=0.1M$. $5mV/sec$... 44

Figure III.5. Photos avant et après dépôt de film de Ppy sur l'acier dans la solution $C_2H_2O_4$ (0.25M). Temps de synthèse = 60 min. $C_{py} = 0.1M$. $i_{imposée} = 1.5 mA/cm^2$ 44

Figure III.6. Photos des films Ppy obtenu à $0.5 mA/cm^2$ et $2 mA/cm^2$ dans la solution $C_2H_2O_4$ (0.25M). Temps de synthèse = 60 min. $C_{py} = 0.1M$ 46

Figure III.7. Courbes chronopotentiométrique d'oxydation de pyrrole en milieu $C_2H_2O_4$ (0.25M) en absence et en présence d'ions molybdate. $t_{dépôt} = 1$ heure, $C_{py}=0.1M$, $i_{imposée}=1.5mA/cm^2$ 46

Figure III.8. Photo du film Ppy dopé par les ions molybdate (0.05M) obtenu sur l'acier dans la solution $C_2H_2O_4$ (0.25M) et $i = 1.5 mA/cm^2$. Temps de synthèse = 60 min. $C_{py} = 0.1M$... 47

Figure III.9. Variation du potentiel à circuit ouvert des films de Ppy synthétisés pendant 1h et 3h dans la solution corrosif H_2SO_4 0.5M (pH0.3). Conditions de synthèse : $C_2H_2O_4 = 0.25M$, $C_{py}=0.1M$ et $i_{imposée}=2mA/cm^2$ 47

Figure III.10. Courbes de polarisation relatives à l'acier nu et revêtu dans la solution corrosive H_2SO_4 à 0.5M. $10mV/sec$ 48

Figure III.11. Diagrammes d'impédance électrochimiques obtenus au potentiel de corrosion à différents temps d'immersion pour l'acier nu immergé dans H_2SO_4 à 0.5M 50

Figure III.12. Représentation de Bode des diagrammes d'impédance électrochimique de l'électrode d'acier nu immergée dans le milieu corrosif H_2SO_4 à 0.5M 51

Figure III.13. Evolution de la capacité de double couche et de la résistance de polarisation en fonctions du temps d'immersions pour l'acier nu 51

Figure III.14. Diagrammes d'impédance électrochimiques obtenus au potentiel de corrosion à différents temps d'immersion pour l'acier revêtu d'un film de Ppy immergé dans H_2SO_4 à 0.5M..... 52

Figure III.15. Test de corrosion des films de Ppy (0.1M) synthétisé pendant 1h dans la solution d'acide oxalique 0.25M à différentes densité courant 53

Figure III.16. Evolution de la quantité d'électricité consommée et du temps de protection en fonction de la densité du courant imposée..... 54

Figure III.17. Tests de corrosion des films de Ppy (0.1M) synthétisés en absence et en présence de MoO_4^{2-} dans un milieu oxalique 0.25M pendant 1h 54

Figure III.18. Courbes de polarisation relatives à l'acier nu et revêtu en absence et en présence d'ions molybdate 0.05M. Solution corrosive H_2SO_4 à 0.5M.10mV/sec..... 55

LISTE DES TABLEAUX

Liste des Tableaux

Chapitre II : Conditions et Méthodes Expérimentales

Tableau II.1. Composition chimique de l'acier étudié29

Chapitre III : Résultats Expérimentaux et Discussions

Tableau III.1. Epaisseurs des films de Ppy formés à différentes densités du courant45

Tableau III.2. Valeurs de E_{corr} et i_{corr} de l'acier nu et revêtu par le film de Ppy obtenu dès l'immersion dans la solution corrosive H_2SO_4 à 0.5M.....49

SOMMAIRE

Sommaire

Remerciements

Dédicaces

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale 1

Chapitre I : Étude bibliographie

I. Généralités sur la corrosion	4
I.1. Définition de la corrosion	4
I.1.2. Formes de corrosion	6
I.2.1. Corrosion uniforme ou généralisé	6
I.2.2. Corrosion localisée	7
I.2.2.1. Corrosion galvanique	7
I.2.2.2. Corrosion caverneuse	7
I.2.2.3. Corrosion par piqures	8
I.2.2.4. Corrosion intergranulaire	8
I.2.2.5. Corrosion sélective	9
I.2.2.6. Corrosion érosion	9
I.2.2.7. Corrosion sous- contrainte	9
I.3. Types de corrosion	10
I.3.1. Corrosion chimique	10
I.3.2. Corrosion électrochimique	10
I.3.3. Corrosion biologique	11
I.4. Les facteurs influençant la corrosion	11
II. Moyens de protection contre la corrosion	12
II.1. Protection par les inhibiteurs	12
II.2. Protection électrochimique	14
II.2.1. Protection cathodique	14
II.2.2. Protection anodique	15
II.3. Protection par revêtement	15

II.3.1.Revêtement métalliques	15
II.3.2.Revêtement non métalliques	16
III. Les polymères conducteurs	17
III.1.Généralités	17
III.2.Les types de polymères conducteurs	18
III.2.1.Polymères conducteurs extrinsèques(PCE)	18
III.2.2.Polymères conducteurs ionique.....	18
III.2.3.Polymères conducteurs intrinsèques(PCI)	19
III.3.Propriétés et synthèse de polypyrrole	19
III.3.1.Propriétés physique du monomère pyrrole	19
III.3.2.Synthèse de polypyrrole	20
III.4.Dépôt de polymères conducteurs sur les métaux passivables	21
III.5.Dopage des polymères conducteurs.....	22

Chapitre II : Conditions et Méthodes Expérimentales

I. Conditions expérimentales	28
I.1.Cellule électrochimique	28
I.2.Electrodes.....	28
I.2.1.Electrode de travail(ET).....	29
I.2.2.Electrode de référence (ER)	29
I.2.3.Electrode auxiliaire ou contre électrode (CE)	30
I.3.Solutions électrolytiques.....	30
II. Dispositif électrochimique	31
III. Méthodes électrochimique	33
III.1.méthodes stationnaire : courbe polarisation	33
III.2.Méthode transitoire	35
III.2.1.La méthode a balayage en potentiel : la voltamétrie	35
III.2.2.Méthode impulsionnelle : la chronopotentiométrie	35
III.2.3.Méthode par modulation : la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)	
.....	36

Chapitre III : Résultats expérimentaux et discussions

Introduction.....	40
I.1. Conditions d'électrosynthèse des films de Ppy.....	40
I.1. Comportement anodique du fer dans l'acide oxalique	40
I.1.1. Effet des ions molybdate sur le comportement anodique du fer en milieu acide oxalique.....	42
I.2. Electrodeposition des films de Ppy	43
I.2.1. Electrodeposition des films de Ppy par mode galvanostatique	44
I.2.2. Synthèse de films de Ppy en présence d'ions molybdate	46
II. Etude du pouvoir protecteur des films de Ppy contre la corrosion de l'acier en milieu corrosif H ₂ SO ₄ à pH0.3	47
II. 1. Variation du temps de synthèse des films de Ppy.....	47
II.1.1. Courbe polarisation	48
II.1.2. Résultat des mesures d'impédance électrochimique en fonction du temps d'immersion	50
Mesures d'impédance pour l'acier recouvert d'un film de Ppy	52
II. 2. Variation de la densité de courant.....	52
II. 3. Effet des ions molybdate sur le temps de protection de l'acier	54
III.3.1. Courbe de polarisation.....	55
III.3.2. Conclusion	55
Conclusion générale	58

INTRODUCTION GENERALES

Introduction Générale

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

Cependant, l'acier est sujet au problème de corrosion et les conséquences sont importantes dans les industries : arrêt de production, remplacement des pièces corrodées, accidents et risques de pollutions, sont des événements fréquents avec parfois de lourdes incidences économiques. On comprend alors l'intérêt de développer des méthodes anti-corrosion efficaces pour résoudre ces problèmes.

En matière de protection contre la corrosion, il est possible d'agir sur le matériau lui-même (choix judicieux, formes adaptées, contraintes en fonction des applications,...), sur la surface du matériau (revêtement, peinture, tout type de traitement de surface,...) ou sur l'environnement avec lequel le matériau est en contact (inhibiteurs de corrosion).

La découverte des polymères conducteurs électroniques se situe en 1977 [1], mais les premières études d'application de ces polymères dans la protection contre la corrosion ont démarrées seulement en 1985 avec les travaux de DeBerry [2]. Les polymères conducteurs ouvrent de nouvelles perspectives. En effet, l'épaisseur des films peut être modulée en fonction de la charge utilisée et les propriétés des revêtements peuvent être contrôlées efficacement par des paramètres électrochimiques. Le polypyrrole (PPy) est le polymère conducteur le plus étudié en raison de ses propriétés conductrices, de sa bonne stabilité mécanique et tenue contre les influences environnementales ainsi que pour ses propriétés redox intéressantes.

Notre objectif dans ce travail de recherche est d'apporter notre contribution aux travaux déjà entamés au laboratoire d'Electrochimie, Corrosion et de Valorisation Energétique (LECVE) sur les revêtements à base de Ppy [3]. Suivant la même idée, dans ce travail, nous avons étudié les conditions de synthèse des films de PPy électrodéposés sur un substrat en acier. Nous avons ensuite suivi le pouvoir protecteur de ces films en milieu corrosif H_2SO_4 à 0.5M en mesurant le potentiel à circuit ouvert. L'efficacité de protection de l'acier par ces films est améliorée par insertion des ions molybdate dans les revêtements durant leur synthèse.

Ce manuscrit est alors structuré en trois chapitres :

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique sur la corrosion et ses différentes formes. Les diverses méthodes existantes de protection contre la corrosion seront également exposées dans ce chapitre et plus particulièrement l'application des polymères conducteurs.

Nous décrivons ensuite les conditions et les méthodes expérimentales utilisées au cours de ce travail, nous avons défini les milieux d'étude et détaillé les techniques utilisées.

Le troisième chapitre est réservé à la présentation et à la discussion des résultats obtenus lors de la synthèse des films de PPy et de leur pouvoir protecteur contre la corrosion de l'acier dans la solution corrosive d'acide sulfurique à 0.5M

Ce travail se termine par une conclusion générale récapitulant l'essentiel des résultats obtenus, on donnera aussi quelques perspectives pour la continuité de ce travail.

Les références bibliographiques sont présentées à la fin de chaque chapitre.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] D. W. DeBerry; «Electrodeposition of polyaniline on mild steel in a step process »; J. Electrochem. Soc., 132(1985) 1022.
- [2] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger; « Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacétylène »; J. Chem. Soc., Chem. Comm. (1977) 578.
- [2] N. Brinis ; « Application des polymères conducteurs à l'inhibition de la corrosion de l'acier, Synthèse d'inhibiteurs solubles et élaboration de revêtement auto-cicatrisants » ; Mémoire de Magister. Université A. Mira – Bejaia – Algérie (2009).

CHAPITRE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre I

Etude Bibliographique

Ce présent chapitre est consacré à une recherche bibliographique sur la corrosion sous ses diverses formes et types. Les mécanismes et les divers facteurs influençant la corrosion seront aussi abordés dans ce chapitre. Par la suite, on donnera les différents moyens existant pour protéger les métaux contre la corrosion en général et l'acier en particulier. Puis nous verrons en détail l'un des cas particuliers de protection par revêtement, qui est la protection par polymères conducteurs et qui constitue l'objectif principal de notre travail.

I. Généralités sur la corrosion

I.1. Définition de la corrosion

On peut définir la corrosion comme étant l'interaction physico-chimique entre un métal et son milieu environnant entraînant des modifications dans les propriétés du métal et souvent une dégradation fonctionnelle du métal lui-même ou de son environnement [1].

Pour qu'il y ait corrosion, il faut que deux zones de la structure métallique soient en contact électrique et qu'elles aient un rôle différent, l'une anodique et l'autre cathodique. On notera que ces zones pourront parfois se superposer [2].

Comme tous autres phénomènes, les phénomènes de corrosion obéissent à des lois thermodynamiques où le métal a tendance à retourner à son état d'origine, c'est-à-dire le retour du métal aux formes plus stables sous lesquelles il existe dans la nature [3].



Figure I.1. Exemples de matériaux soumis aux phénomènes de corrosion.

En milieu aqueux, le processus de corrosion de l'acier décrit de manière simplifiée par deux réactions électrochimiques simultanées.

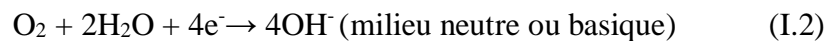
En effet, sur les zones anodiques, l'acier s'oxyde suivant la réaction:



Les ions Fe^{2+} passent en solution et peuvent s'oxyder ultérieurement en ions ferriques Fe^{3+} .

Sur les zones cathodiques, les électrons produits par la réaction d'oxydation sont consommés par des réactions de réduction afin de maintenir l'équilibre électronique.

Suivant la composition du milieu d'attaque, la réaction cathodique est généralement la réduction de l'oxygène dissout dans l'eau (réaction I.2) ou alors la réduction du proton avec dégagement d'hydrogène (réaction I.3) :



Les ions hydroxydes OH^- formés dans la solution peuvent ensuite se combiner avec les ions ferreux Fe^{2+} et se précipiter en hydroxyde ferreux à la surface de l'acier, lorsque les concentrations en ions ferreux et hydroxydes le permettent suivant la réaction :



Le composé formé ($\text{Fe}(\text{OH})_2$) peut ensuite s'oxyder pour donner l'oxyde ferrique Fe_2O_3 hydraté ou de la magnétite Fe_3O_4 ou évoluer en goethite ou lépidocrocite α ou γ - FeOOH respectivement. En milieux aqueux neutres, ces composés couvrent la surface de l'acier et forment une couche poreuse très peu adhérente.

Le diagramme potentiel-pH ou diagramme de Pourbaix (figure I.2) définit les régions où le fer est soluble sous forme d'ions Fe^{2+} et Fe^{3+} et les régions où le métal est stable sous forme de phase solide tel que le métal pur, ou protégé par ces oxydes. Ce diagramme représente, en fonction du pH, le potentiel réversible des réactions d'électrode calculées par l'équation de Nernst. Ainsi, il permet de distinguer les domaines où il y'a :

- Immunité du métal,
- Corrosion du métal,
- Passivation du métal,
- Stabilité thermodynamique de l'eau à température ambiante.

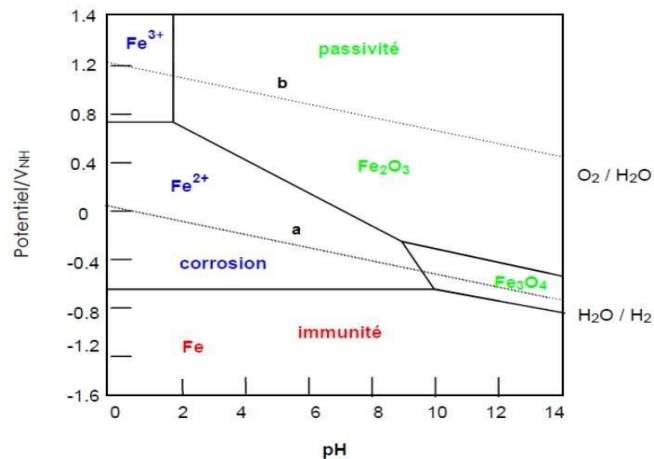


Figure I.2. Diagramme potentiel-pH du fer à 25°C.

I.2. Formes de corrosion [4-7]

Différentes formes de corrosion, dépendant de la nature du matériau et des caractéristiques de son environnement, ont pu être identifiées et répertoriées selon leurs principales manifestations visibles.

I.2.1. Corrosion uniforme ou généralisé

La corrosion uniforme est une perte de matière plus au moins régulière sur toute la surface. Le métal dans ce cas est dans l'état actif. Elle est aisément contrôlable par des mesures de perte de poids ou la diminution de l'épaisseur du métal. D'un point de vue pratique, le couplage d'une ou plusieurs réactions d'oxydation d'un métal ou alliage, avec une ou plusieurs réactions de réduction d'espèce en solution, conduit à l'obtention d'un potentiel mixte de corrosion, appelé aussi potentiel libre. La totalité de la surface prend cette valeur du potentiel qui est le siège d'une corrosion généralisée décrite par la réaction suivante :



M désigne le métal et M^{n+} l'ion correspondant,

O_x^{z+} l'oxydant et R_{ed} désigne l'espèce réductrice associé.

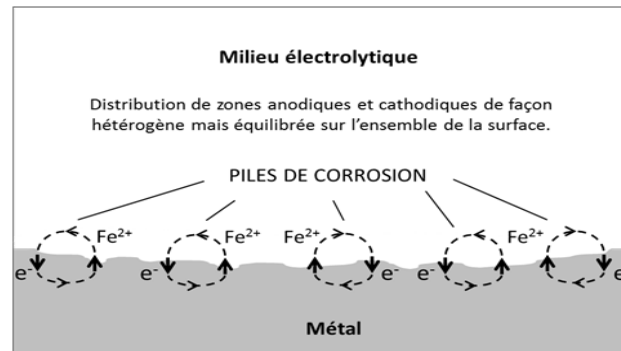


Figure I.3. Principe de la corrosion généralisée.

I.2.2. Corrosion localisée

Ce mode de corrosion est le mode le plus fréquent et le plus ennuyeux car il vise uniquement certaines zones bien distinguées d'une surface ou d'une structure métallique. Elle se manifeste de différentes façons :

I.2.2.1. Corrosion galvanique

Appelée aussi corrosion bimétallique. Elle est due à la formation d'une pile électrochimique entre deux métaux ou alliages différents dans un environnement corrosif conducteur. Le métal ayant le potentiel de corrosion le plus négatif (moins noble) subit une corrosion accélérée par l'autre métal.



Figure I.4. Corrosion galvanique résultante d'un assemblage de deux métaux différents : robinet en cuivre et conduite en acier galvanisé.

I.2.2.2. Corrosion caverneuse

Cette forme d'attaque est généralement associée à la présence de petits volumes de solution électrolytique stagnante dans des interstices, sous des dépôts et des joints, ou dans des cavernes ou crevasses. Le sable, la poussière, le tartre, les produits de corrosion sont autant de corps solides susceptibles de créer des zones dans lesquelles le liquide n'est que difficilement renouvelé.



Figure I.5. Corrosion cavernuse d'un acier allié sous un joint.

I.2.2.3. Corrosion par piqûres

Produit par certain anion, notamment les halogènes et plus particulièrement les chlorures, sur les métaux protégés par un film d'oxyde mince. Elle induit typiquement des cavités de quelques dizaines de micromètres de diamètre.



Figure I.6. Corrosion par piqûres.

I.2.2.4. Corrosion intergranulaire

C'est une attaque sélective aux joints de grains du matériau qui se traduit par diminution de la résistance mécanique et de la ductilité de ce derniers.

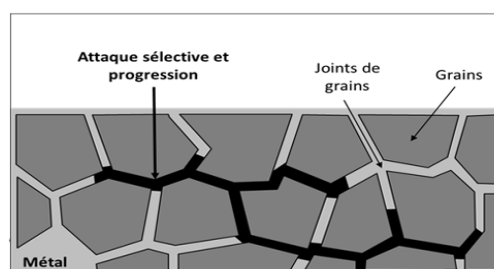


Figure I.7. Principe de la corrosion intergranulaire.

I.2.2.5. Corrosion sélective

Comme son nom l'indique, ce mode de corrosion se traduit par la dissolution sélective de l'un des éléments d'un alliage si celui-ci est homogène, ou de l'une des phases si l'alliage est polyphasé, conduisant ainsi à la formation d'une structure métallique poreuse. La dézincification (dissolution sélective du zinc) dans un laiton est l'exemple le plus connu.



Figure I.8. Corrosion sélective d'un laiton (alliage cuivre-zinc).

I.2.2.6. Corrosion érosion

Cette corrosion est produite par le mouvement relatif d'un fluide corrosif et d'une surface métallique. L'aspect mécanique du mouvement est important et les phénomènes de frottement et d'usure peuvent intervenir

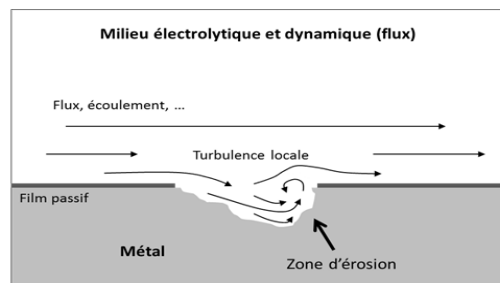


Figure I.9. Principe de la corrosion-érosion.

La plupart des métaux et alliages y sont sensibles, en particulier les métaux mous (cuivre, plomb...) ou ceux dont la résistance à la corrosion dépend de l'existence d'un film superficiel (aluminium, aciers inoxydables).

I.2.2.7. Corrosion sous-contrainte

C'est une fissuration du métal qui résulte de l'action conjointe d'une contrainte mécanique (force de traction) et d'une réaction électrochimique : il y a rupture sans attaque notable du métal.

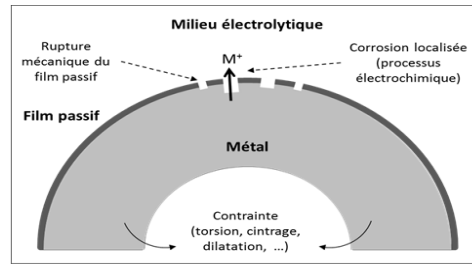


Figure I.10. Principe de la corrosion sous contrainte.

I.3. Types de corrosion

Selon la nature du milieu environnant avec lequel le matériau rentre en interaction, la corrosion peut être classée en trois grandes classes : chimique, électrochimique et bactérienne.

I.3.1. Corrosion chimique

La corrosion chimique est l'attaque directe du métal par son environnement. Ce type de corrosion se développe dans une solution non électrolytique ou par action de gaz (O_2 , H_2S et CO_2). Lorsque le réactif est gazeux ou que cette corrosion se produit à haute température, elle est alors appelée : corrosion sèche ou corrosion à haute température [8,9].

L'attaque d'un métal par un autre métal liquide (Hg), par un sel fondu ou par une solution non aqueuse (Al dans CCl_4) peut être considérée comme une corrosion chimique. Elle est généralement rencontrée dans les industries produisant ou utilisant les acides [10].

I.3.2. Corrosion électrochimique

La corrosion électrochimique, appelée encore *corrosion humide*, est le mode de corrosion le plus important et le plus fréquent. Elle réside essentiellement dans l'oxydation du métal sous forme d'ions ou d'oxydes.

On appelle réaction électrochimique une transformation chimique qui implique un transfert de charges à l'interface entre un conducteur électronique, appelé électrode et un électrolyte. Une réaction électrochimique peut englober une ou plusieurs réactions d'électrode [11, 12].

Le passage en solution des ions métallique peut être expliqué par les mécanismes suivants [13] :

➤ **Réaction anodique (oxydation du métal)**



➤ **Réaction cathodique**

La réaction (I.6) est nécessairement couplée à une réaction cathodique (réduction)

- En milieu acide :



- En milieu basique ou neutre :



I.3.3. Corrosion biologique

Ce processus concerne essentiellement l'attaque bactérienne des canalisations ou réservoirs enterrés : ces bactéries utilisent quelques éléments chimiques se trouvant dans le matériau pour le transformer en ion métallique ou sécrètent des produits chimiques qui sont agressifs vis à vis du métal [14].

La lutte contre cette forme de corrosion est à l'heure actuelle essentiellement de l'ordre biologique, elle est réalisée par injection de produits bactéricides dans les milieux corrosifs (biocide) [15].

I.4. Les facteurs influençant la corrosion

La corrosion étant un problème d'interface métal/milieu (électrolyte), il est possible de classer les facteurs qui influencent sur ce phénomène en deux grandes rubriques : les facteurs liés au milieu et ceux liés au métal [16].

➤ **Effet de la température**

L'effet de la température est un facteur très important [17]. Généralement, l'augmentation de la température accélère les phénomènes de corrosion, car elle diminue les domaines de stabilité des métaux et accélère les cinétiques de réactions et de transport. L'importance de son influence diffère cependant en fonction du milieu corrosif dans lequel se trouve le matériau [18].

➤ **Effet de l'acidité**

La susceptibilité du matériau à la corrosion est en fonction du pH de l'électrolyte. Une forte concentration en protons dans la solution augmente l'agressivité du milieu, ce qui modifie les équilibres des réactions chimiques et électrochimiques. La corrosion augmente avec la diminution de pH du milieu [19].

Dans le cas de la formation de film passif, le pH de la solution est un facteur susceptible d'affecter sa stabilité. En effet, l'augmentation de l'acidité a tendance à déstabiliser ce film. Un

milieu très acide freine la déprotonisation à laquelle la formation du film passif conduit et peut même provoquer la dissolution d'un film déjà formé [6].

➤ **Influence de l'oxygène**

L'oxygène joue un rôle important dans les mécanismes de corrosion des métaux et de leurs alliages en milieu aéré. En effet, La présence d'oxygène dissout dans l'électrolyte favorise et accélère la corrosion électrochimique. Par exemple, lorsqu'une pièce en acier ordinaire est plongée dans l'eau, elle se recouvre rapidement de rouille. Si l'expérience est faite dans l'eau distillée et désoxygénée maintenue à l'abri de l'air, la rouille ne se forme pas. La présence d'oxygène est donc indispensable à la formation de la rouille [6].

➤ **La Salinité**

Les chlorures sont des ions agressifs, souvent à l'origine de corrosions localisées. Leurs présences en solution s'accompagnent d'effets complémentaires, d'une part, leurs concentrations locales induites une acidification du milieu et d'autre part, la salinité a une influence sur la conductivité du milieu aqueux [20].

➤ **Le matériau**

La composition chimique du métal joue un rôle très important vis-à-vis de la vitesse de corrosion électrochimique. Par exemple, un acier ordinaire rouille en contact de l'eau de mer, alors qu'un acier inoxydable (18% Cr-10% Ni) n'est pas attaqué [21].

II. Moyens de protection contre la corrosion

II.1. Protection par les inhibiteurs

Un inhibiteur de corrosion est « une substance chimique qui, ajoutée à faible concentration au milieu corrosif, ralentit ou stoppe le processus de corrosion d'un métal placé au contact de ce milieu » [22].

Il gêne les réactions de corrosion, soit en réduisant la probabilité qu'elles ont de se produire, soit en réduisant la vitesse d'attaque, soit en faisant les deux.

On agit sur le réactif en ajoutant un composé qui aura pour effet d'établir une barrière entre le métal et la solution.

Les inhibiteurs doivent :

- être actifs à faibles concentrations ;

- ne modifient pas les propriétés physiques de la solution ;
- être faciles à mettre en œuvre et peu onéreux [23,24].

En général, les inhibiteurs sont classés en fonction de leur mode d'action. On distinguera ainsi : les inhibiteurs anodiques, les inhibiteurs cathodiques, les inhibiteurs induisant une précipitation et les inhibiteurs organiques.

➤ **Inhibiteurs anodiques ou passivants**

Leur mode d'action consiste à élever la valeur du potentiel de corrosion du matériau afin de l'amener à une valeur pour laquelle il y a formation d'un film passif protecteur. La concentration en inhibiteur doit être suffisante pour atteindre l'intensité critique de passivation. Il existe deux catégories d'inhibiteurs passivants :

- Les ions oxydants comme CrO^- qui peuvent passiver l'acier en l'absence d'oxygène ;
- Les ions non oxydants (MoO^- , WO^- , PO^- , $\text{B}_4\text{O}_7\text{Na}_2$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$) qui nécessitent la présence d'oxygène et déplacent la réaction cathodique de réduction de ce dernier en favorisant son adsorption à la surface du métal.

La concentration requise en inhibiteur passivant, souvent de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-4} mol.l⁻¹, dépend de nombreux facteurs tels que la température, le pH, la présence d'ions dépassivants comme Cl^- ou réducteurs comme S^{2-} .

➤ **Inhibiteurs cathodiques**

Au contraire des précédents, l'action de ces inhibiteurs se traduit par une diminution de la vitesse de la réaction cathodique et donc par un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs moins nobles.

➤ **Inhibiteurs organiques**

Ils constituent un groupe important qu'il est difficile de les classer dans les catégories précédentes car ils modifient à la fois les réactions anodique et cathodique en affectant l'ensemble de la surface. Leur efficacité, qui est fonction de leur concentration, suggère que leur action est le résultat d'une adsorption à la surface du matériau. Cette adsorption dépend de la charge ionique de l'inhibiteur et des charges électriques présentes à la surface du métal. De ce fait, on observe souvent des effets de synergie avec des ions tels que les chlorures ou les bromures.

La structure moléculaire est un paramètre important pour l'adsorption : forces de liaison, compacité de la couche adsorbée, interaction entre molécules. La figure I.11 donne la composition chimique et la formule de quelques inhibiteurs organiques courants.

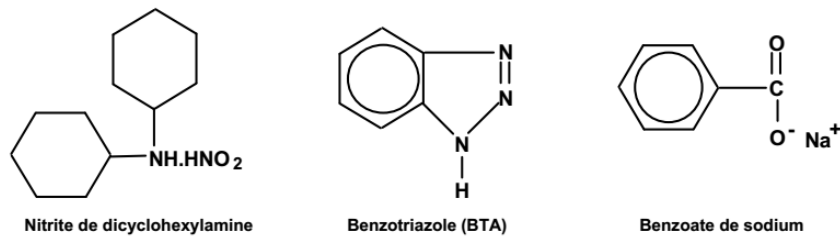


Figure I.11. Quelques inhibiteurs organiques de corrosion.

II.2. Protection électrochimique

La protection électrochimique doit son originalité au fait qu'elle consiste à agir de manière contrôlée sur les réactions d'oxydation et de réduction qui se produisent lors du phénomène de corrosion. En effet, cette méthode consiste à imposer au métal à protéger une valeur de potentiel pour laquelle la vitesse d'attaque devient très faible, voire nulle.

Pour cela, on va déplacer artificiellement le potentiel de corrosion naturel, soit en faisant réagir le métal comme une cathode (protection cathodique), soit comme une anode (protection anodique) [24-25].

II.2.1. Protection cathodique

La protection cathodique consiste à imposer au métal un potentiel suffisamment bas pour que la vitesse de corrosion devienne négligeable. En pratique, cette méthode sert surtout à protéger les structures lourdes en acier, telles que les conduites enterrées [26].

Il existe deux méthodes de protection cathodique :

➤ **Protection cathodique par courant imposé (ou de soutirage):** utilise une source d'énergie électrique en courant continu qui débite dans un circuit comprenant : un déversoir (ou masse anodique), l'électrolyte (sol ou eau) et la structure à protéger. Le pôle positif de la source est relié au déversoir alors que le pôle négatif est relié à la structure à protéger.

Le courant venant du déversoir traverse l'électrolyte, puis entre dans la structure créant ainsi un abaissement de potentiel recherché correspondant à l'immunité du métal.

➤ **Protection cathodique par anode sacrificielle (anode réactive ou galvanique) :** a pour but de mettre à profit l'effet du couple galvanique (pile) créée par l'association, dans un même électrolyte, de deux métaux différents : le métal à protéger et un métal moins noble qui

constitue l'anode. Dans ce type de protection, l'anode se consomme par dissolution en portant la surface du métal à protéger au-delà de son potentiel d'immunité [27].

II.2.2. Protection anodique

On utilise ce type de protection dans les métaux passivables dont le potentiel de corrosion se situe dans le domaine actif ($E_{\text{corr}} < E_{\text{pass}}$). Une polarisation anodique permet de déplacer le potentiel dans le domaine passif. La densité du courant nécessaire pour maintenir le métal à l'état passif est très faible. Le maintien d'une protection anodique ne nécessite que peu de courant. Par contre, la densité de courant appliquée est nettement plus élevée car elle doit être supérieure à la densité de courant de passivation [28].

Cette caractéristique est très utilisée industriellement : protéger un métal en le maintenant dans son domaine de passivité s'appelle la protection anodique [24,25].

II.3. Protection par revêtement

Les revêtements constituent une barrière physique entre le milieu agressif et le métal à protéger. Leur efficacité dépend de leur propre comportement vis-à-vis du milieu agressif ainsi que de l'intégrité du revêtement [29]. Les revêtements peuvent être métalliques, non métalliques ou organiques.

II.3.1. Revêtements métalliques

Les revêtements métalliques sont couramment employés pour protéger l'acier, notamment contre la corrosion atmosphérique. Outre leur effet anti-corrosion, ils remplissent souvent une fonction décorative. Selon leur comportement à la corrosion par rapport au substrat, on distingue deux types de revêtement métallique :

➤ **Revêtement anodique** : Le métal protecteur est moins noble que le métal à protéger. C'est le cas du procédé de galvanisation (revêtement de zinc). En cas de défaut du revêtement, il y a formation d'une pile locale et ce dernier se corrode en protégeant cathodiquement le métal de base. La protection reste donc assurée tant qu'une quantité suffisante de revêtement est présente. Par contre, la durée de la protection est limitée, elle est approximativement proportionnelle à l'épaisseur.

➤ **Revêtement cathodique** : Le métal à protéger est plus noble que le métal de base, c'est le cas par exemple du revêtement de nickel ou de cuivre sur l'acier.

En cas de défaut du revêtement, la pile qui se forme peut conduire à la perforation rapide du métal de base, celui-ci se corrode localement et joue le rôle d'une anode.

Les revêtements moins nobles que le substrat ne doivent donc contenir aucun défaut.

II.3.2. Revêtement non métallique

➤ **Revêtement organique** : ils forment une barrière plus au moins imperméable entre le métal et le milieu électrolytique. Ils sont classés en trois familles : les revêtements en bitume (protection des structures enterrées), les revêtements polymériques et les peintures et vernis.

- *Revêtements en bitume* : on utilise ces revêtements pour protéger des structures enterrées en acier ou en fonte. Ils se présentent sous forme d'un revêtement épais (de l'ordre de 5mm), leur plasticité réduit considérablement les risques des endommagements mécaniques.

- *Revêtements polymériques* : il existe une grande variété de ces revêtements pour la lutte des métaux contre la corrosion : les thermoplastes (polythènes, polypropylènes, poly(chlorure de vinyle), polytétrafluoroéthylène,...etc.), les caoutchoucs (naturel ou synthétique), les thermodurcissables (polyuréthanes, époxydes, polyesters,...etc.).

L'efficacité de la protection par les revêtements polymériques dépend de la résistance chimique dans le milieu et de l'absence de défauts. Son épaisseur est de l'ordre 100 à 500µm mais elle varie selon les cas. Ils sont appliqués par différents procédés : par poudre, par pistolet, par laminage, par immersion ...etc.

- *Peintures et vernis* : les peintures sont des mélanges de pigment insoluble en suspension dans un milieu aqueux ou organique continu.

La protection par peinture est généralement obtenue par applications successives de plusieurs couches : une couche de peinture primaire, une ou plusieurs couches de peinture intermédiaire puis d'une couche de finition. Les peintures et vernis protègent le substrat par différents mécanismes : effet barrière, suppression des piles électrochimiques, inhibition des réactions électrochimiques... etc.

L'importance des peintures dépasse de loin celle des autres méthodes de protection contre la corrosion. La plupart des objets en acier et de nombreux objets en d'autres matériaux sont protégés par des peintures.

➤ **Revêtements non organiques** : ils sont de deux types : les couches de conversion et les couches étrangères au substrat.

- *Les couches de conversion* : Ces couches sont obtenues par une réaction du métal avec un milieu choisi ; elles contiennent donc toujours des ions provenant du substrat. Elles sont distinguées selon leur procédé de fabrication, à savoir : l'anodisation, la phosphatation, la sulfuration et la chromatisation.

- *Les couches étrangères au substrat* : ce type de couche inclut les revêtements non organiques suivants :

- Ceux plus nobles que le substrat,
- Les émaux,
- Les ciments,
- Les céramiques réfractaires.

III. Les polymères conducteurs

III.1. Généralités

Le développement des polymères organiques conjugués a débuté au début des années soixante-dix avec la mise en évidence d'une conductivité de type métallique ($\sim 10^3 \text{ S/cm}$) pour le poly nitrure de soufre $[(-\text{S}=\text{N}-) \text{X}]$ [32]. Cette propriété remarquable suscita l'intérêt de la communauté scientifique qui proposa rapidement d'autres composés pouvant présenter des propriétés analogues. C'est ainsi qu'en 1977, les professeurs Mac Diarmid, Heeger et Shirakawa [33, 34] qui sont récompensés par le prix Nobel en chimie, en 2000, pour leurs rôles dans le développement de ce type de polymères [35-37]. Leur point de départ était lié à l'obtention accidentelle, en 1976 de polyacétylène sous forme de film, qui avait montré une conductivité presque équivalente à celle des métaux dans son état oxydé. Polyacétylène moyennant l'introduction contrôlée de molécules donneuses ou accepteuses d'électrons. Il s'agit tout simplement du phénomène de dopage, qui fait passer le polymère de l'état d'isolant à celui de conducteur [38]. Cette découverte a contribué au développement d'autres polymères conjugués stables et ayant des conductivités électriques élevées tels que : le poly(paraphénylène) (PPP) [39], le polythiophène (PT) [40] ou le polypyrrole (Ppy) [41].

La figure I.12 représente la structure de quelques polymères conducteurs les plus utilisés :

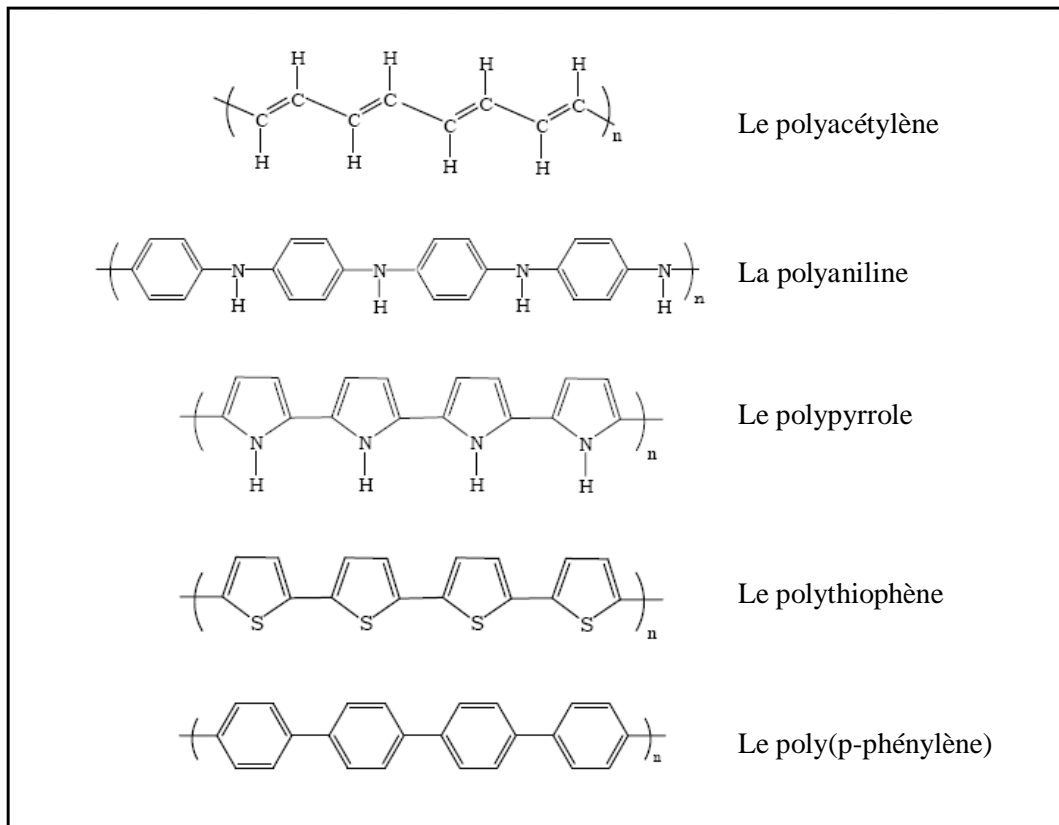


Figure I.12. Structure chimique de quelques polymères conducteurs.

III.2. Les types de polymères conducteurs

Il existe trois principaux types de matériaux conducteurs à base de polymères conjugués [42] :

III.2.1. Polymères conducteurs extrinsèques (PCE)

Appelés également composites conducteurs, ils sont constitués d'une matrice à base d'un polymère isolant dans laquelle est dispersée une poudre conductrice constituée soit des particules métalliques finement divisées, soit des polymères conducteurs intrinsèques, soit de noir de carbone, afin d'augmenter la conductivité électrique. Ce type de composite trouve des applications dans les encres conductrices pour circuits imprimés, dans les protections anticorrosion [43].

III.2.2. Polymères conducteurs ioniques

Dans ces polymères organiques, par ailleurs isolants électroniques, les charges sont transportées par des ions. Les oxydes de polyéthylène, dans lesquels est dissout un sel de lithium, ont été utilisés comme électrolytes solides pour la première fois par Michel Armand dès les années 80 [44]. Ils trouvent leurs applications dans les batteries Li-polymère et les membranes des piles à combustible [45].

III.2.3. Polymères conducteurs intrinsèques (PCI)

Ils sont composés de chaînes carbonées le long desquelles il y a alternance de simples et de doubles liaisons. Cette conjugaison permet l'établissement d'un réseau π délocalisé, responsable de la conductivité électrique.

La conductivité étant de type polaronique, la mobilité des porteurs majoritaires (électrons ou trous suivant le type de conductivité n ou p) est généralement faible. C'est donc l'ajout de charges qui permet d'obtenir de fortes conductivités. Par analogie avec les semi-conducteurs inorganiques, on appelle dopage le processus qui consiste à introduire ces charges dans la chaîne polymérique pour obtenir un état conducteur, et ce bien que les phénomènes mis en jeu dans le cas des conducteurs organiques soient tout à fait différents.

Le dopage des polymères π -conjugués peut se résumer en une réaction d'oxydation ou de réduction, et dans certains cas, en une réaction acide/base. Le dopage redox peut alors être de type n ou de type p selon qu'on introduit des charges négatives ou positives. Le dopage de type n (ou p) correspond à une réduction (ou une oxydation), c'est-à-dire à un ajout (ou retrait) d'électrons transformant les chaînes en polyanions (ou polycations). Dans les deux cas, la neutralité du système est assurée par l'ajout de contre-ions en quantité adéquate.

Ce dopage peut s'effectuer soit chimiquement au moyen d'un réducteur (ou oxydant) adapté, accompagné d'une source de contre-ions, soit par électrochimie par réduction cathodique ou oxydation anodique, également en présence d'un électrolyte contenant les contre-ions nécessaires à la conservation de l'électro neutralité du système. Contrairement au dopage des matériaux inorganiques, le dopage redox est réversible [46].

Le premier polymère conducteur étudié a été le polyacétylène qui a été considéré comme le prototype idéal par la simplicité de sa structure. Cependant son instabilité chimique a limité le développement de ses applications. D'autres polymères, avec une stabilité plus importante, ont été développés tels que le polyparaphénylène, le polythiophène, le polypyrrole ou la polyaniline [43].

III.3. Propriétés et synthèse de polypyrrole

III.3.1. Propriétés physique du monomère pyrrol

Le monomère pyrrole est répertorié sous le numéro 23279 dans le Handbook of Data on Organic Compound (HODOC de Weast et Grassli). Ce sont des ouvrages de référence pour les composés organique. Il a la structure présentée sur la figure I.13, de formule générale C_4H_5N et une masse moléculaire de 67.09 g/mol. Son point d'ébullition est situé vers 130°C à la

pression atmosphérique. Sa densité à 20°C par rapport à celle de l'eau prise à 4°C est environ 0.969 et la masse volumique du pyrrole est de 1.5 g/cm³.

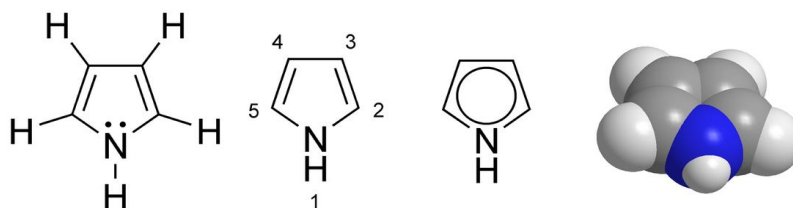


Figure I.11. Structure chimique du pyrrole.

Le pyrrole se présente sous forme d'un liquide incolore à la température ambiante et a une odeur modérée et une faible toxicité. Il a tendance à s'assombrir lors d'une exposition à l'air ou à la lumière et ceci à cause de son oxydation. Il est répertorié comme étant légèrement soluble dans l'eau, les alcools et le benzène [47].

III.3.2. Synthèse de polypyrrole

Le polypyrrole est l'un des polymères conducteurs, à l'état dopé, dont les propriétés électrique sont les plus stables en présence d'air [48].

a) Synthèse chimique

Les synthèses chimiques les plus souvent utilisées conduisent à l'obtention d'une poudre noire [49]. Ces synthèses consistent à polymériser le pyrrole en solution (différents solvants possibles : eau, benzène, éthanol [50-51], acide sulfonique [52] ...), en y ajoutant un agent oxydant (FeCl₃, persulfate d'ammonium, Cu²⁺, AlCl₃, Ag²⁺ ...).

Dans un milieu suffisamment oxydant [51,53], le pyrrole polymérise en se liant par la position α en perdant les protons qui se trouvaient initialement à cette position. Le polymère obtenu est chargé positivement, l'électroneutralité étant assurée par la présence d'un anion, le polymère obtenu est directement sous forme dopée.

Les mécanismes de polymérisation du pyrrole sont complexes [54], on peut en donner un schéma simplifié correspondant à la réaction de polymérisation du pyrrole en présence de FeCl₃ [56].

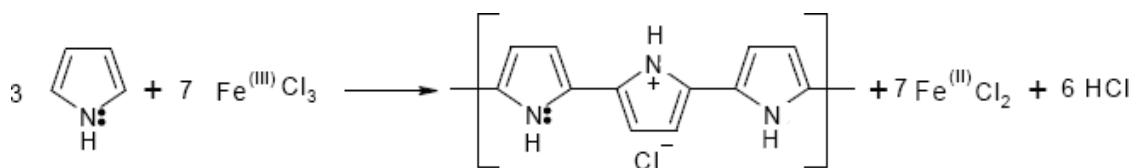


Figure I.14. Réaction de polymérisation simplifiée du pyrrole par voie chimique.

b) Synthèse électrochimique

La première préparation électrochimique du polypyrrole a été réalisée en 1968 par Bocchi et coll., en solution diluée d'acide sulfurique [56]. Parmi les méthodes de synthèse de Ppy, la procédure d'oxydation électrochimique est utilisée pour former un film mince uniforme [57]. La solution électrolyte contient simplement le monomère et un sel ou acide servant d'électrolyte support. La couche mince croît à la surface de l'électrode dans son état conducteur, ce qui permet le transfert de charge nécessaire à la poursuite du processus de croissance. Des épaisseurs importantes, peuvent être obtenues par des techniques galvanostatique, potentiostatique ou potentiodynamique.

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

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

III.4. Dépôt de polymères conducteurs sur les métaux passivables

L'électrodéposition des PC sur les métaux nobles est relativement facile, ce qui n'est pas le cas pour les métaux oxydables. En effet, le potentiel d'oxydation du monomère « Electro polymérisable » est supérieur au potentiel thermodynamique de l'oxydation du métal et dans ce cas il en résulte la dissolution du métal avant même que la réaction de l'électro polymérisation soit amorcée.

Pour surmonter cette difficulté, deux solutions sont généralement adoptées :

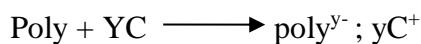
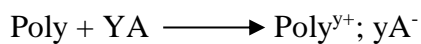
- Dans le cas des métaux passivables, on se place dans le domaine de passivation du métal, la zone dans laquelle le processus de d'electropolymerisation peut s'effectuer.
- Dans le cas des autres métaux, il faut un choix judicieux du bain électrolytique ou applique un prétraitement chimique ou électrochimique au substrat afin de ralentir sa réaction de dissolution et permettre le dépôt du polymère.

La formation du film passif peut se réaliser dans différents milieux. En effet, N. T. L. Hien [47] a testé cinq milieux acides, les résultats trouvés montrent que dans un milieu tetratoxalate de potassium, le fer a un potentiel de passivation inférieur à celui de formation du polypyrrole. Ce même résultat a été trouvé en milieu d'acide oxalique, en milieu aqueux KNO_3 en milieu acide phosphorique.

III.5. Dopage des polymères conducteurs

Une structure moléculaire faisant intervenir alternativement des liaisons simples et doubles n'est pas un critère suffisant pour avoir un matériau conducteur. Le dopage d'un polymère conducteur est en général une réaction d'oxydo-réduction qui consiste à introduire des espèces accepteuses (dopage de type p) ou donneuses d'électrons (dopage de type n) au voisinage des chaînes macromoléculaires conjuguées. Les polymères conjugués ont un caractère isolant ou semi-conducteur où leur conductivité varie entre 10^{-7} et 10^{-10} S/cm lorsqu'ils ne sont pas dopés. Après le dopage, leur conductivité peut varier entre 1 et 10^5 S/cm et atteindre celle d'un conducteur métallique [58].

Le dopage p et n peuvent être respectivement illustré comme suit :



Où A et C (anion, cation) : les réactifs chimique qui dope le polymère.

Les espèces introduites lors du dopage, souvent appelés dopant ou contre ions, demeurent dans le matériau à proximité des chaînes polymères. Elles n'ont pas de conséquence sur les propriétés de transport électrique du matériau et il a été montré que leur rôle pouvait être déterminant dans la mise en solution, dans l'organisation structurale et dans la stabilisation d'un état de type métallique [2,59].

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Chambre syndicale de la recherche et de la production du pétrole et du gaz naturel, Comité des techniciens. Circuits eau de mer : traitement et matériaux, éditions Technip Paris, (1993).
- [2] N. Brinis ; « Application des polymères conducteurs à l'inhibition de la corrosion de l'acier : Synthèse d'inhibiteurs solubles et élaboration de revêtements auto-cicatrisants » ; Mémoire de magister, Université A. Mira, Béjaia (2009).
- [3] C. Vargel; « le comportement de l'aluminium et de ses alliages » ; DUNOD Technique (1979) 25-105.
- [4] K.Aoudia; «Comportement électrochimique du cuivre nu et recouvert d'un film d'oxyde préforme en milieu sulfate chlorure : influence d'un composé réducteur de frottement hydrodynamique» ; Mémoire de magister, Université Abderahmane Mira, Béjaia (2009).
- [5] B.Grosogeat, P. Colon ; « la corrosion », Université Médicale Virtuelle Francophone (2009-2010)
- [6] N. Le Bozec ; «Réaction de réduction de l'oxygène sur les aciers inoxydables en eau de mer naturelle »; Thèse de doctorat, Université de Bretagne occidentale (2000).
- [7] V. Noble ; Thèse Docteur de l'université de Paris 6 (Université de Pierre et Marie Curie), (2004).
- [8] R. Mehibil; « Etude de l'efficacité inhibitrice de quelques nouveaux inhibiteurs, dits non polluants, sur la corrosion de deux types d'alliages d'aluminium»; Mémoire de Magister, Université de Skikda (2008).
- [9] D. Nadir, R. Rabah ; « Introduction à la corrosion et aux inhibiteurs de corrosion » ; 4278 (2004) Pages (6-7).
- [10] A. Habchi; « Etude de l'effet de la température sur la corrosion de l'acier xc52 en présence du sulfarlem et leur sel correspondent dans un milieu H₂SO₄ 20% » ; Mémoire de master, Université Kasdi Merbah Ouargla (2013).
- [11] O. K. Abiola, J. O. E. OtaigbeCorros; «The effects of Phyllanthusamarus extract on corrosion and kinetics of corrosion process of aluminum in alkaline solution»; Sci. 51(2009) 2790.
- [12] I. Guenfoud ; « Synthèse, Caractérisation, Tests Catalytiques et Étude de L'inhibition de la Corrosion d'un Acier Par des Composés Dérivés de L'histamine en Milieu Acide Chlorhydrique » ; Thèse de doctorat, Université de Tlemcen (2014).
- [13] S. Chikhi; Evolution du comportement protecteur de deux inhibiteurs de corrosion en fonction de la température dans un milieu biphasique – cas de l'unité GPL1 de CIS – Hassi-

Messaoud. Projet professionnel de fin d'induction. Sonatreach, Division Technologie et Développement, Laboratoire Corrosion électrochimique et métallurgie. – Algérie, (2017).

[14] Y. Radhia ; Synthèse de nouveaux composés de l'acide phosphonique et mise en évidence de leur acidité affinité de chélation et de leurs propriétés inhibitrices de corrosion, Mémoire de Magister, Université de Sétif(Algérie), (2012).

[15] Hilaire; «Biodétérioration de polymères» ; Edition EDP Science Paris, p 103 (1998).

[16] N. Bouamama, S. Madene ; «Elaboration d'un revêtement à base d'oxyde decérium destiné à la protection de la corrosion de l'acier en milieu marin» ; Mémoire de fin d'étude, Université de Bejaia(2015).

[17] Y. Belloul, C. Djouder; «Propriétés protectrices d'un polysavon 80C12 réducteur de frottement hydrodynamique : application à l'inhibition de la corrosion de cuivre» ; Mémoire de master, Université de Béjaia(2018).

[18] H. Ashassi-Sorkhabi, D. Seifzadeh, M. G. Hosseini ; «EN, EIS and polarization studies to evaluate the inhibition effect of 3H-phenothiazin-3one, 7-dimethylamin on mild steel corrosion in 1M HCl solution; Corros. Sci. 50 (2008) 3363-3370.

[19] R. D. Kane; «Experience survey on corrosion monitoring and mitigation technique for sweet well production, CLI International, INC HOUSTON TX»; p19, <http://www.corrosionsource.com/Intercorr/96>.

[20] B. Mezhoud ; «Synthèse des inhibiteurs contre la corrosion des aciers» ; Thèse de magister, Université de Constantine, Algérie (2011).

[21] H. E. Waldrip; « presents day aspects of condensate well corrosion»; Corrosion, (1948), vol. 4, pp. 611-618.

[22] NACE Glossary of Corrosion Terms. Materials Protection, 4(1965)79.

[23] O. Dob; « Formation d'une solution aqueuse anti-corrosive pour le refroidissement des moteurs à combustion interne » ; Mémoire de magister, Université de Skikda (2008).

[24] S. Boukerche; «Comportement électrochimique et électrique du cuivre dans un milieu acide (HNO₃) » ; Mémoire de magister, Université Badji Mokhtar, Annaba(2012).

[25] J. C. Scully; «Corrosion Protection, principes fondamentaux, Masson» ; 125 (1995) 121-123.

[26] B. Maud; «Apport des techniques électrochimiques pour l'amélioration de l'estimation de l'efficacité de la protection cathodique des canalisations enterrées» ; Mémoire de Doctorat, Université de la Rochelle, France(2012).

[27] M. Marec; «Corrosion et protection cathodique», Paris, (1996).

- [28] D. Landolt; « corrosion et chimie de surface des métaux » presse polytechnique et Universitaires Romandes, Lausanne(1993).
- [29] Corrosion des métaux, ENSPM formation industrie - IFP training, France, 2005.
- [30] T. Nguyen Le Hien; Thèse de doctorat, « Elaboration de film de polypyrrole par électropolymerisation sur un substrat fer et caractérisation de leurs propriétés de protection contre la corrosion », Université Paris 6, France, (2002).
- [31] Mallazo ; « Electrochimie T2 » éd. DUNOD, Paris (1989).
- [32] V.V. Walatka, M.M. Labes; «Polysulfur Ntride-a one-dimensional chain with a metallic ground state»; Phys Revu Lett, 31(1973)1139.
- [33] A. J. Attias ; « Polymères conjugués et polymères conducteurs électroniques »; Techniques de l'Ingénieur, (2002).
- [34] A. J. Heeger, C. K. Chiang, C. R. Fincher, E. J. Louis, H. Shirakawa, Y. W. Park, S. C. Gau, Mac Diarmid, G. Alan; «Electrical conductivity in doped polyacétylène »; 39(17) (1977)1098.
- [35] M. C. Makhloufi; «L'élaboration et la caractérisation de matériaux nanostructurés, à savoir le MnO₂ et le composite Ppy/TiO₂ en vue d'application aux générateurs électrochimique et à la dépollution » ; Mémoire de magister, Université de Béjaia(2016).
- [36] H. Shirakawa; «The discovery of polyacétylène film-the dawning of an era of conducting polymers»; Current appl Phys.1 (4-5) (2001) 281-286.
- [37] A.J. Heeger, A. G. MacDiarmid, A.G Shirakaw, the Nobel Prize in Chemistry (2000). (http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2000/).
- [38] H. Shirakawa, et al; « Electrical conductivity in doped polyacétylène » ; Phys Rev Lett. 39 (17) (1977) 1098 – 1101.
- [39] D. M. Ivory, G. G.Miller, J. M.Sowa, L. W. Shacklette, R. R. Chance, R. H. Baughman; «Electrical and optical properties of highly conducting charge- transfer complexes of poly(p-phénylène)»; J. Chem. Phys. 71 (1979) 1506-1507.
- [40] H.Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K.Chiang, A. J. Heeger; «synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacétylène » ; Chem Soc, Chem Communications. 16 (1977) 578-580.
- [41] A. F. Diaz, K. K. Kanazawa, G. P. Gardini; «Lithium batteries: Proceedings of the international symposium»; J. Chem. Soc., Chem. Communications.14 (1979) 635-636.

- [42] H J. Mendy; «Etudes expérimentales et simulation des processus de corrosion aux interfaces matériaux métallique-environnement» ; Thèse de doctorat, Université d'Evry Val d'Essonne(2008).
- [43] M. Bouhadid ; «conception, caractérisation et mise en œuvre de matériaux organique conducteurs pour des applications dans le domaine des capteurs » ; Thèse de doctorat, Ecole des Mines de Douai(2008).
- [44] M. Armand; «Solid States Ionics» ; 9-10(1983)745.
- [45] K. D. Kreuer, S. J. Paddison, E. Spohr, M. Schuster; «Transport in proton conductors for fuel-cell applications: simulations, elementary reactions, and phenomenology»; Chem. Revu, 104 (2004) 4637.
- [46] H. Kati, R. Ghebrioua ; «Etude thermodynamique et cinétique de l'adsorption du chrome(VI) en milieu aqueux par le copolymère poly (pyrrole-Co-orthométhoxyaniline) » ; Mémoire de master, Université de Béjaia (2013).
- [47] Y. Madaoui ; «synthèses et caractérisation des polymères conducteurs composites polypyrrole /Maghnite », Mémoire de Magister, Université d'Oran ES-Senia.
- [48] A. Benali; «Synthèse et caractérisation électrochimique du polypyrrole. Application comme primaire» ; Thèse de magister ; Université de Boumerdes(2009).
- [49] C.W. Kwon «Réaction de polymérisation simplifiée du pyrrole par voie chimique» ; Thèse de magistère, Université de Bordeaux 1 (2002).
- [50] J. Lei, Z. Cai, C. R. Martin, «Mécanismes de conductivité électronique de monomère (pyrrole) en milieu acetonitrile» Synth. Met, (1992), 46, 53.
- [51] Y. Shen, M. Wan; « Effecte of anionson the electrosynthesis, electroactivity and molecular structure of poly (o-methoxyaniline) » ; Synth. Met, 96 (1998) 127.
- [52] N. Toshima, O. Ihata; « Corrosion prevention with an organic metal (polypyrrole): surface ennobling, passivation, corrosion test results »; Synth. Met, 79 (1996) 165.
- [53] T. Kazuyoschi, S. Tokushige, T. Michio; «Theoretical study of polymerization of pyrrole»;Synth. Met, 30, (1989) 271.
- [54] B. François ; «Les polymères conducteurs: synthèse et dopage par voie chimique» ; GFP 9 87-135 (1993).
- [55] Michael S Freund ET Bhavanal Deore; «Self doped conducting polymers»; University of Manitoba Canada, (2007).

[56] X. Huang, D. Lv, H. Yue, A. Attia, Y. Yang; «Controllable synthesis of alfa and bita MnO₂: cationic effect on hydrothermal crystallization»; *Nanotechnology* 19 (2008) 225606.

[57] M.Quintin, « Synthèse et caractérisation de nanoparticules et de nano composites, étude de leur comportement vis-à-vis de l'insertion électrochimique de Lithium », Thèse de doctorat, Université de Bordeaux (2006).

[58] S.Mokrane, Thèse de magister, «Etude électrochimique d'une électrode de polypyrrole (Ppy), modifiée avec Ge et Au en milieu nitrate .Analyse de son comportement vis-à vis de la réduction du proton et de l'oxygène», Université Abderahmane Mira, Béjaia (2000).

Chapitre II
CONDITIONS ET METHODES
EXPERIMENTALES

Chapitre II

Conditions et Méthodes Expérimentales

Ce chapitre a pour objet de décrire les conditions et techniques expérimentales utilisées afin de synthétiser les films de PPy sur un substrat en acier. Il est consacré essentiellement à la description détaillée des différentes techniques électrochimiques de mesure en soulignant leurs intérêts dans notre étude.

I. Conditions expérimentales

I.1. Cellule électrochimique

Les mesures électrochimiques sont effectuées dans une cellule en verre contenant l'électrolyte et les trois électrodes (figure II.1) : l'électrode de travail, la contre électrode et l'électrode de référence. L'étude électrochimique est réalisée à la température ambiante et dans un milieu aéré.

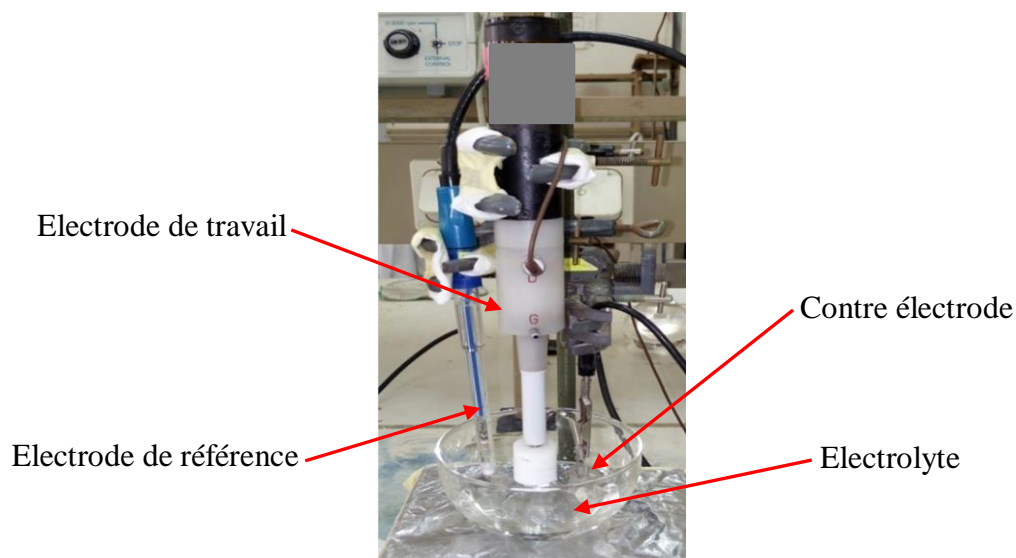


Figure II.1. Cellule électrochimique.

I.2. Electrodes

Nous avons utilisé un système électrochimique à trois électrodes, dont les caractéristiques sont les suivantes :

I.2.1. Electrode de travail (ET)

Elle est constituée d'un barreau cylindrique en acier ayant un diamètre égal à 1cm. Ce barreau d'acier est enrobé avec du téflon, qui permet de délimiter une section plane (surface étudiée) et qui évite toute infiltration d'électrolyte. L'ensemble est monté sur une électrode à disque tournant afin de contrôler l'influence du transport de matière au voisinage de l'électrode de travail.

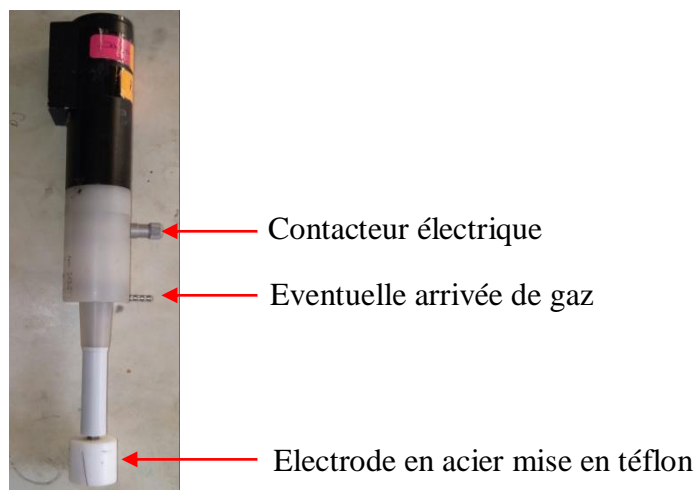


Figure II.2. Electrode à disque tournant.

La rotation de l'électrode peut être imposée de 0 à 5000 tours par minute (tr/min) grâce à un boîtier de contrôle CTV 101T de chez Radiomètre.

Avant chaque manipulation, la surface de l'électrode est polie mécaniquement sous circulation d'eau, au papier émeri de grades 1000 et 1200, rincée à l'eau distillée puis séchée.

La composition chimique de l'acier étudié est donnée dans le tableau suivant :

Elément d'alliage	Fe	Si	Mn	O
Composition (% massique)	96,48	0,22	0,69	2,61

Tableau II.1. Composition chimique de l'acier étudié.

I.2.2. Electrode de référence (ER)

Le potentiel E de l'électrode de travail est repéré par rapport à une électrode de référence au sulfate saturée, notée (ESS). Celle-ci est schématisée par la chaîne électrochimique : $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{SO}_4^{2-}$ et son potentiel à 25°C est de +0.414V par rapport à l'électrode au calomel saturé (ECS), ou de +0.658V par rapport à l'électrode normale à hydrogène (ENH).

L'électrode est placée le plus près possible de l'électrode de travail afin de limiter les erreurs de mesures dues à la chute ohmique induite par l'électrolyte.



Figure II.3. Electrode de référence (ESS).

I.2.3. Electrode auxiliaire ou contre électrode (CE)

La contre électrode est constitué d'une grille de platine de grande surface. Sa position dans la cellule doit tenir compte des lignes du champ électrique, qui sont dans notre cas assez concentrés au voisinage de l'électrode de travail compte tenu des rapports de surface ET / CE. Ceci minimise la chute ohmique lors des mesures de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence.



Figure II.4. Contre électrode.

I.3. Solutions électrolytiques

Différents électrolytes ont été utilisés permettant soit d'élaborer électrochimiquement le revêtement polymérique, soit de juger le comportement du substrat métallique nu et revêtu vis-à-vis de la corrosion et d'évaluer l'efficacité protectrice des films ainsi synthétisés.

a) Solution d'électropolymérisation

La synthèse électrochimique des revêtements de polypyrrole a été réalisée dans une solution d'acide oxalique $C_2H_2O_4$ 0,25 M renfermant le monomère à une teneur égale à 0,1 M.

Un inhibiteur inorganique a été également rajouté dans le milieu d'électrodéposition, et qui est le molybdate de sodium Na_2MoO_4 (0,05M). On note que le monomère utilisé est conservé à l'abri de la lumière.

b) Milieu corrosif

Le milieu corrosif étudié est une solution d'acide sulfurique (H_2SO_4) de pH 0,3 et de concentration 0,5 M. Les essais de corrosion ont été réalisés à température ambiante, dans une solution non agitée et aérée.

II. Dispositif électrochimique

Les mesures électrochimiques ont été obtenues à l'aide de deux installations. Chaque installation est composée d'un appareil de mesure et d'une cellule électrochimique à trois électrodes : l'électrode de référence ESS, la contre électrode et l'électrode de travail.

Le premier appareil de mesure est de marque AUTOLAB intégrant à la fois un potentiostat/galvanostat commandé par le logiciel GPES pour les mesures voltamétriques, et le FRA pour les mesures d'impédance électrochimique (figure. II.5).



Figure II.5. Dispositif expérimental de type AUTOLAB.

Le second dispositif est constitué d'un seul Potentiostat-Galvanostat (PGP201) utilisant le logiciel Voltmaster. Il donne accès :

- ✓ à la programmation et à l'exécution d'une expérience avec sauvegarde des paramètres et des résultats expérimentaux,
- ✓ au traitement des résultats et des courbes stockées.

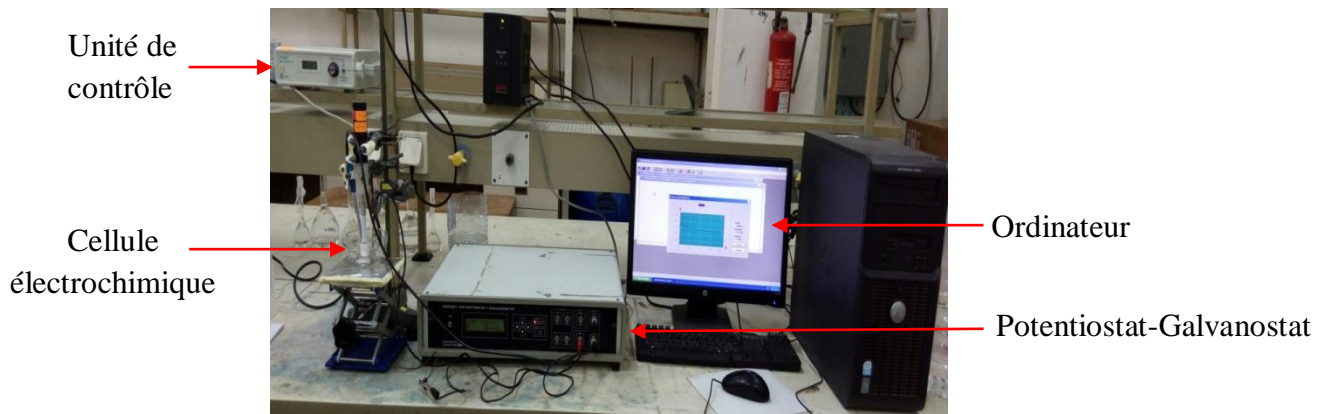


Figure II.6. Dispositif expérimental de type PGP201.

III. Méthodes électrochimiques

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

III.1. Méthode stationnaire : courbe de polarisation

La méthode de polarisation linéaire consiste à faire un balayage de potentiel au voisinage immédiat du potentiel de corrosion (dans notre cas, il est de l'ordre -0.95V/ESS). Il est possible de linéariser les expressions des courbes partielles anodiques et cathodiques et d'assimiler la courbe $I=f(E)$ à une droite. En partant du potentiel de corrosion et en se déplaçant vers des potentiels soit de plus en plus négatifs pour les tracés cathodiques ou de plus en plus positifs concernant les tracés anodiques [1]

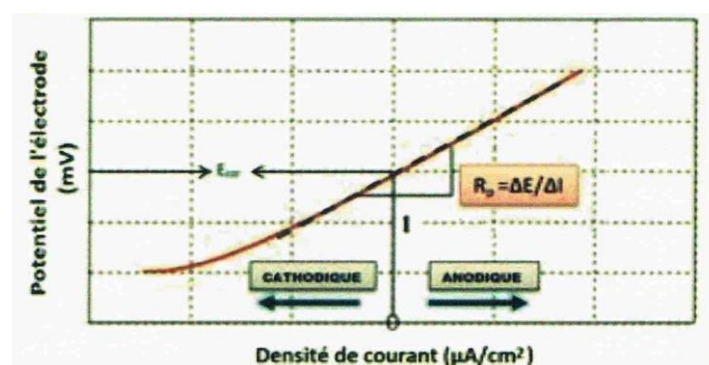


Figure II.7. Courbe de polarisation linéaire.

Cette méthode permet de calculer le courant de corrosion d'un métal dans un milieu donné à partir de la valeur de R_p , tangente à l'origine de la courbe intensité-potentiel du système considéré.

L'avantage de cette technique est sa rapidité car l'expérience ne porte que sur une faible étendue de potentiel de -0.9V/ESS par rapport au potentiel de corrosion et permet de tracer la courbe dans les conditions quasi-statiques d'équilibre [2].

Pour déterminer expérimentalement les paramètres électrochimiques, une présentation logarithmique de la densité de courant est mieux adaptée, car elle met en évidence la relation linéaire entre le logarithme de la densité de courant et le potentiel (figure II.8).

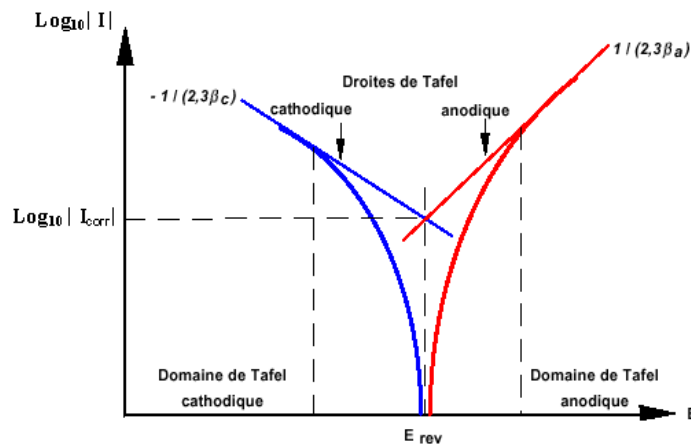


Figure II.8. Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel.

La résistance de polarisation liée au courant de corrosion, est donnée par la relation de Stern et Geary :

$$Rp = \frac{ba*bc}{2.3(ba+bc)} * \left(\frac{1}{I_{corr}}\right) \tag{II.1}$$

Où: ba, bc sont les coefficients de Tafel, peuvent être estimé à partir du tracé des droites de Tafel.

A partir de la loi de Faraday, il est alors possible de définir une relation permettant de calculer la vitesse de corrosion : [3]

$$V_{corr} = \frac{(I_{corr}*t*M)}{n*F*\rho} \tag{II.2}$$

Où: I_{corr} : la densité de courant de corrosion en A/m²,

t : le temps d'immersion en s,

M : la masse molaire en g/mol,

n : le nombre d'électrons échangés dans la réaction d'oxydation du métal,

F : la constante de Faraday = 96485 C/mol,

ρ : la masse volumique en g/cm³.

III.2. Méthode transitoire

III.2.1. La méthode à balayage en potentiel : la voltamétrie

La voltamétrie cyclique est une méthode électrochimiques ou bien potentiodynamique ou potentiocinétique [4], pouvant servir à la fois comme méthode d'élucidation de mécanismes de réactions ou comme technique analytique [5].

La voltamétrie cyclique consiste à appliquer à l'électrode de travail un potentiel variant linéairement avec le temps entre les limites E_1 et E_2 choisis par l'expérimentateur et à enregistrer la réponse en courant qui en résulte. Le balayage allé suivi d'un balayage retour à la même vitesse s'appelle un cycle.

$$E = E_i + V.t \quad (\text{II.3})$$

Où E_i représente le potentiel initial, on choisit souvent le potentiel d'équilibre du système, et V indique la vitesse de balayage de potentiel:

$$V = dE/dt \quad (\text{II.4})$$

La voltamétrie cyclique est une technique rapide et facile à utiliser, qui permet d'obtenir rapidement des informations cinétiques concernant le système étudié. On peut ainsi distinguer des systèmes réversible ou irréversible, ou on peut différencier si le système est contrôlé par diffusion ou par adsorption.

Dans le cas d'un contrôle par diffusion, une réaction de transfert de charge est caractérisée par l'apparition d'un pic de courant dont l'intensité maximale I_p varie selon la racine carrée de la vitesse de balayage. Une réaction rédox impliquant des espèces adsorbées à la surface donne également lieu à l'apparition d'un pic de courant, dont l'intensité maximale I_p varie linéairement avec la vitesse de balayage [6].

III.2.2. Méthode impulsionnelle : La chronopotentiométrie

La chronopotentiométrie est l'une des méthodes électrochimiques les plus simples qui consiste à imposer un courant à l'électrode et tracé les courbes de potentiel en fonction de temps [8]. Lorsque le courant global imposé est nul, la courbe obtenue représente l'évolution du potentiel de corrosion spontané en fonction du temps. Le potentiel comporte, dans ce cas, plusieurs dénominations selon les auteurs : potentiel de corrosion (E_{corr}), potentiel d'abandon (E_{ab}) ou encore potentiel à circuit ouvert [9-10].

Dans notre étude, cette technique à un intérêt double. En effet, les films de Ppy ont été électrodeposés en mode galvanostatique en imposant différentes densité de courant. Elle sert aussi à déterminer le temps exact ou les films de Ppy perdent leurs efficacités en milieu corrosif H_2SO_4

III.2.3. Méthode par modulation : la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La spectroscopie d'impédance électrochimique, permet de séparer les différentes réactions élémentaires dans la mesure où elles possèdent des constantes de temps suffisamment distinctes. C'est une technique utilisée dans l'étude et la caractérisation des mécanismes réactionnels qui se déroulent à l'interface électrode/électrolyte. Seuls les processus rapides (transfert de charge) sont caractérisés à haute fréquence (HF) ; lorsque la fréquence appliquée diminue ou basse fréquence (BF), il apparaîtra la contribution des étapes les plus lentes, comme les phénomènes d'adsorption ou de diffusion (en solution ou bien dans une couche poreuse).

Cette technique 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 d'analyser la réponse en courant du système en fonction de la fréquence. Les différents types de réponse en fonction de la fréquence permettent alors de séparer les processus élémentaires.

Le signal appliqué est de la forme $x(t)=A \sin(\omega t)$ et la réponse du système est $y(t)=B \sin(\omega t + \phi)$ avec une fréquence f , une pulsation $\omega=2\pi f$ et un déphasage ϕ .

L'impédance électrochimique se définit comme étant le nombre complexe $Z(\omega)$ résultant du rapport : $Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)}$ où, en mode potentiostatique, $\Delta E(\omega)$ est une perturbation à un potentiel choisi E_0 , et $\Delta I(\omega)$ la réponse en courant du système étudié avec une composante continue I_0 (figure II.9).

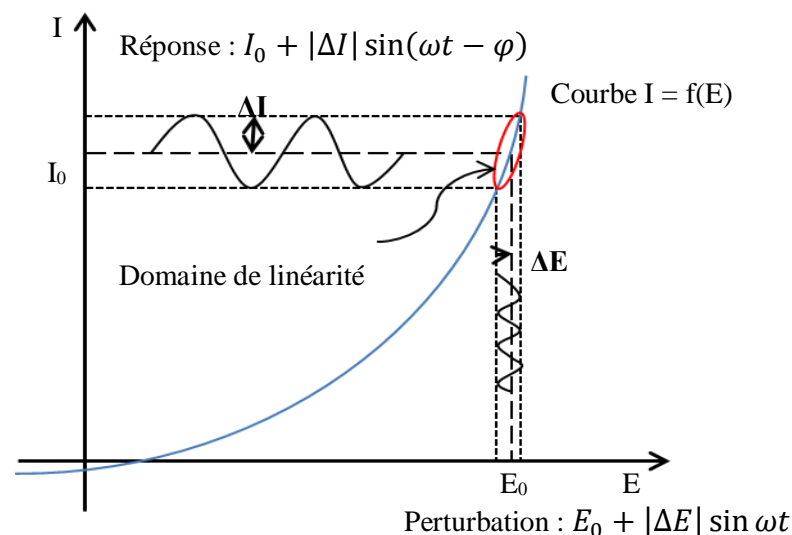


Figure II.9. Schéma de principe de l'impédance électrochimique

Deux représentations permettent de décrire les variations de cette fonction de transfert en fonction de la fréquence imposée :

➤ **Représentation dans le plan de Nyquist**

Cette représentation tracée selon le formalisme de Nyquist dans le plan complexe avec la partie imaginaire négative portée au-dessus de l'axe réel comme il est habituel de le faire en électrochimie. Chaque point du diagramme correspond à une fréquence donnée du signal d'entrée (figure II.10 (a)).

➤ **Représentation dans le plan de Bode**

Dans le plan de Bode, on peut observer les variations du logarithme décimal du module de Z en fonction du logarithme de la fréquence d'une part, le déphasage en fonction du logarithme de la fréquence d'autre part. Il conduit notamment à distinguer les différentes constantes de temps du système électrochimique par la présence de rupture de pente (figure II.10 (b)).

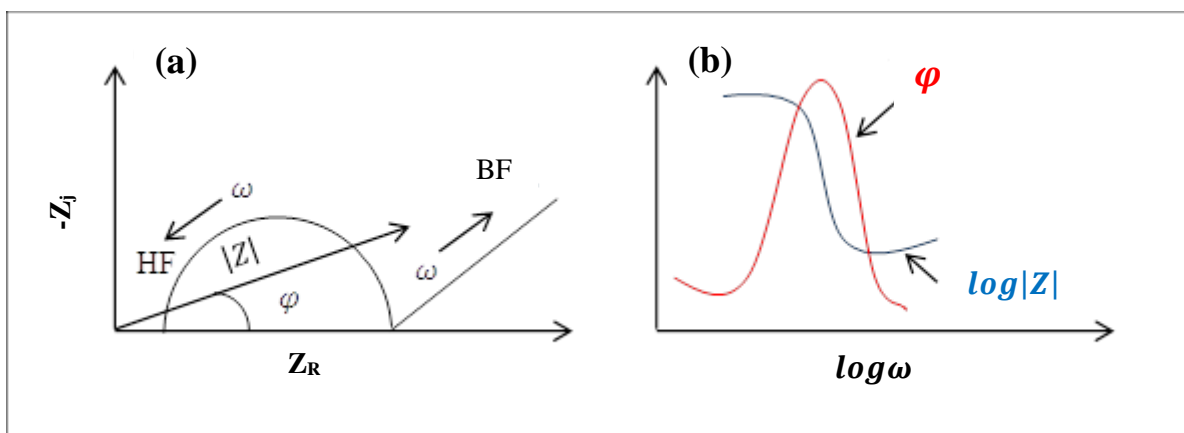


Figure II.10. Diagramme d'impédance électrochimique en représentation de (a) : Nyquist et (b) : Bode.

C'est grâce à ces configurations précises que l'on peut distinguer les différentes étapes mises en jeu dans un mécanisme [7].

D'une manière générale, il existe deux voies parallèles de passage de courant à l'interface électrode/électrolyte :

⇒ Une partie du courant provient de la variation de charge emmagasinée dans la couche interfaciale. Ce qui produira le courant capacitif I_c (courant de déplacement).

$$\text{Impédance de la double couche : } Z_c = -\frac{j}{C_d \cdot \omega} \quad (\text{II.5})$$

⇒ L'autre partie du courant provient de la réaction faradique, accompagnant le transfert des électrons à travers l'interface (courant de conduction).

Impédance faradique : Z_F

Ajoutons en série à ces impédances une résistance de l'électrolyte R_s , ce qui conduit ainsi à un schéma électrique équivalent de la figure II.11 (a) et l'impédance totale s'écrit :

$$Z_t = R_s + \left(\frac{Z_F}{1 + j\omega C_d Z_F} \right) \quad (\text{II.6})$$

Dans la région des très hautes fréquences ($\omega \rightarrow \infty$), la valeur de l'impédance totale correspond uniquement à la résistance de l'électrolyte R_s . Autrement dit, l'impédance faradique est court-circuitée par la capacité de double couche et l'impédance se réduit à la résistance de l'électrolyte.

En général, pour un système polypyrrole/métal noble, le spectre d'impédance électrochimique se compose d'un demi-cercle qui correspond au transfert de la charge, suivi d'une droite, dont la pente est 45° , associée à l'impédance de diffusion et finalement, d'une verticale indiquant un comportement purement capacitif (figure II.11).

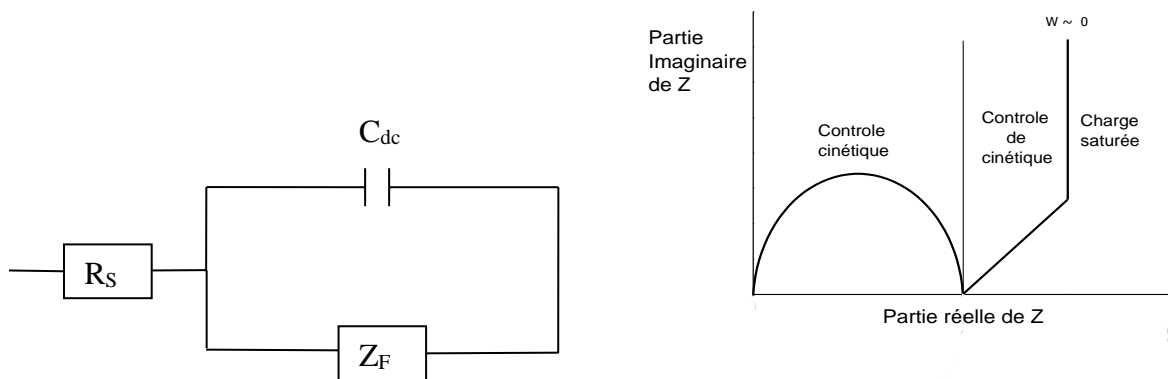


Figure II.11. (a) Circuit électrique équivalent d'une cellule électrochimique ou schéma de Randles. (b) Diagramme d'impédance schématisant un polymère conducteur en situation bloquante [11].

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] S. Chikhi ; « Etude du comportement des produits multifonctionnels sur un acier au carbone A53 Grade B dans une eau de réinjection de la région de Rhourd El Baguel » ; Mémoire de master académique en science de la matière, Université M'hamed Bougarra – Boumerdes – Algérie (2017).
- [2] M. K. Amine ; « Etude théorique et expérimentale de l'effet d'inhibition de la corrosion d'un acier au carbone par les dérivées de base de Schiff en milieu acide chlorhydrique » ; Thèse de magister, Université Abou-Bekr Belkaid, Tlemcen-Algérie (2013).
- [3] A. Zaabar ; « Utilisation de l'extrait de la plante d'Ortie (*Urtica dioica* L.) Comme inhibiteur de corrosion de l'acier dans les milieux HCl 0,5M et NaCl 3% » ; Thèse de magister, Université A. Mira, Béjaia (2010).
- [4] J. Dini, H. Johnson, A. Brenner; «Nickel-zinc alloy deposition from a sulfamate bath »; Academic Press, New York 2 (1963).
- [5] H. Girault ; « Electrochimie physique et analytique » ; Presse polytechniques et universitaires romandes, Suisse (2007).
- [6] A.J. Bard, L. R. Faulkner ; « Electrochimie : principes méthodes et applications » ; éditions Masson, Paris, (1983).
- [7] S. Elena LuminitaDjn ; « Comportement à la corrosion des alliages d'aluminium utilisés dans l'industrie automobile pour la fabrication de radiateur de chauffage » ; Thèse de doctorat, Université de Pitest, Roumanie et institut National des Sciences Application, Lyon-France (2005).
- [8] C.A. Castor Ruiz ; « Evaluation de nouvel électrolyte à base de liquides ionique pratique en super capacités asymétrique de type MnO₂/carbone » ; Thèse de doctorat, Université de Montréal (2012).
- [9] J. Muller ; « Etude électrochimique et caractérisation des produits de corrosion formés à la surface des bronzes CU-Sn en milieu sulfatent » ; Thèse de doctorat, Université de paris (2010).
- [10] N. Idiri ; « Elaboration d'électrodes modifiées à base des nanoparticules dans une matrice polypyrrole » ; Mémoire magister (2007).
- [11] J. B. Jorcin ; « Spéctroscopie d'impédance électrochimique locale : caractérisation de la délamination des peintures et de la corrosion des alliages Al-Cu » ; Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse (2007).

Chapitre III

RESULTATS ET DISCUSSION

Chapitre III

Résultats et Discussion

Introduction

Ce chapitre a pour objectif d'étudier, dans un premier temps, les conditions d'élaboration des films de PPy sur le substrat en acier, en absence et en présence des ions inhibiteur de corrosion. L'effet de l'épaisseur des films et du temps de synthèse serait aussi discutés dans cette partie.

Dans un deuxième temps, nous présentons le résultat d'évaluation du pouvoir protecteur des films de PPy synthétisés dans une solution d'acide oxalique 0.25M, en suivant le potentiel du système acier/PPy à circuit ouvert. L'amélioration des propriétés anticorrosives de ces films est obtenue par ajout d'un inhibiteur inorganique dans la solution de synthèse. Des mesures par spectroscopie d'impédance électrochimique nous ont permis de suivre la dégradation des revêtements non dopés et dopés en fonction du temps d'immersion.

I. Conditions d'électrosynthèse des films de PPy

La synthèse électrochimique du polypyrrole est obtenue en polarisation anodique par oxydation de son monomère ; elle est relativement facile sur des substrats nobles (l'or et le platine) mais sur les métaux oxydables, la réaction de synthèse se trouve gênée par la dissolution active de ces substrats, dont le potentiel de corrosion est beaucoup plus négatif que celui de ces polymères conducteurs. Pour remédier à ce problème, il est donc nécessaire de passiver le métal pour permettre l'initiation de la réaction d'oxydation du monomère et la croissance du film polymérique.

I.1. Comportement anodique du fer dans l'acide oxalique

La réponse électrochimique de l'électrode polarisée en mode potentiodynamique avec une vitesse de balayage de 5 mV/s dans la solution d'acide oxalique à 0.25 M est représentée sur la figure III.1 [2].

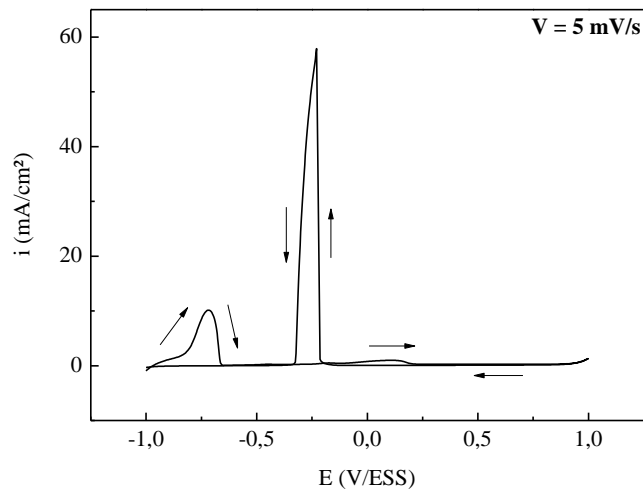


Figure III.1. Comportement anodique du fer dans la solution d'acide oxalique (0,25M). $\Omega=100$ tr/mn.

La figure III.1 montre trois domaines bien distincts : un domaine d'activation, un domaine de passivation et en fin un domaine de transpassivation. En effet, lors du balayage anodique, à partir du potentiel d'abandon de l'acier, situé vers - 1 V/ESS, a lieu la dissolution active du métal suivant la réaction :



La vitesse de dissolution croît en fonction de la polarisation anodique appliquée avant d'atteindre sa valeur maximale au potentiel $E = -0,7$ V/ESS. Au-delà de ce seuil, le courant chute brusquement et le fer passe d'un état actif à un état passif en raison de la formation d'une couche d'oxalates ferreux à sa surface, via la réaction de précipitation suivante :



On observe également au voisinage de 0 V/ESS, une légère augmentation du courant due à l'oxydation des ions Fe^{+2} en Fe^{+3} . Ceci conduit à la formation du film passif constitué d'oxyde de fer (Fe_3O_4) selon les travaux de la littérature [1]. A plus fortes polarisations, la réaction de décomposition de l'eau commence à prendre place et le courant anodique augmente légèrement.

Au balayage retour, on distingue un large domaine de potentiel (entre +1 et -0.21 V/ESS) où le courant reste très faible montrant que l'électrode reste passivée. Puis, un pic intense apparaît autour du potentiel $E = -0,23$ V/ESS. Selon les travaux de la littérature [2], ce pic est attribué à la réduction de l'oxyde de fer formé à l'aller avec libération des ions Fe^{2+} , qui précipiteront immédiatement à nouveau sous forme d'oxalates.

Selon les travaux de la littérature [2], le film passif ainsi formé dans ces conditions est constitué essentiellement de deux formes passives : la maghémite (Fe_2O_3) et la magnetite (Fe_3O_4). Au retour aussi on a la réduction de l'eau.

➤ **Effet des ions molybdate sur le comportement anodique du fer en milieu acide oxalique**

La figure III.2 montre le comportement anodique de fer dans la solution d'acide oxalique 0.25M en présence des ions molybdate à 0.05M.

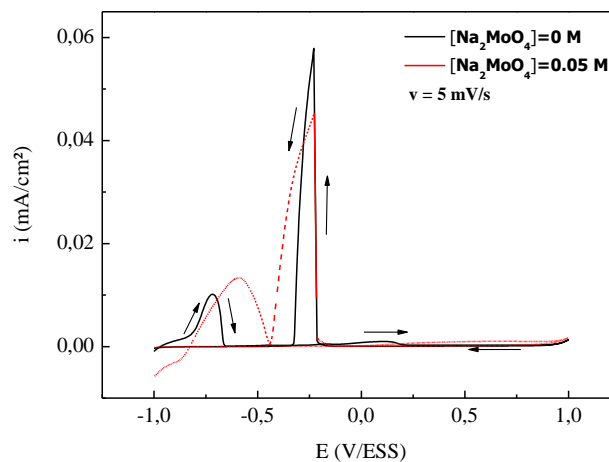


Figure III.2. Comportement anodique du fer dans la solution d'acide oxalique (0,25M) en présence des ions molybdate. $\Omega = 100 \text{ tr/mn}$.

Le résultat montre que la présence des ions molybdates ne modifie pas le comportement du fer, c'est-à-dire l'apparition des trois domaines (activation, passivation et transpassivation). Néanmoins, on remarque au balayage retour en potentiel, le pic de réduction de l'oxyde en oxalate paraît plus large et moins intense comparativement à celui obtenu en absence des ions molybdates. Un tel comportement suggère la formation d'une couche de passivation plus épaisse en présence des ions molybdate, ce qui est en accord avec l'activation observée de la réaction de dissolution du fer.

I.2. Electrodeposition des films de PPy

Avant d'entamer une étude avec des revêtements polymériques, il est nécessaire de déterminer le domaine d'électrodéposition de ce dernier dans le milieu de synthèse et sur le substrat choisi. Pour cela, nous avons suivi l'évolution du voltampérogramme cyclique d'électrodéposition du Ppy sur le fer dans la solution aqueuse d'acide oxalique (figure III.3).

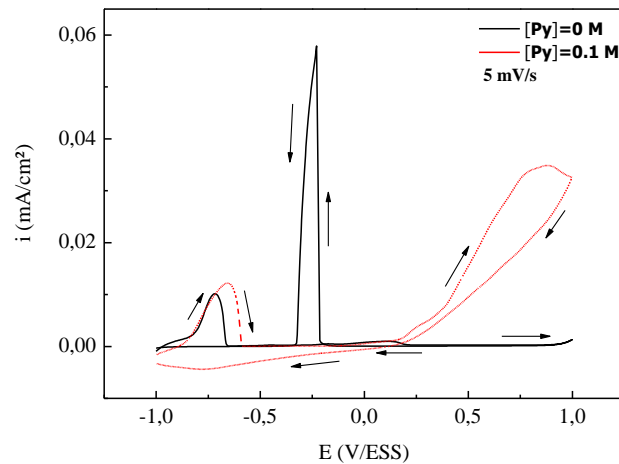


Figure III.3. Courbe de polarisation de l'acier dans la solution d'acide oxalique (0,25M), en absence et en présence du pyrrole. $\Omega=100$ tr/mn.

Le résultat montre que la présence du pyrrole (0.1M) dans la solution d'acide oxalique présente une courbe d'électrodéposition du PPy située dans la zone de passivation du fer. En effet, une augmentation du courant à partir d'un potentiel de 0,2 V/ESS est observé correspond à l'oxydation du pyrrole en polypyrrole donnant un film noir très adhérent couvrant toute la surface du substrat. Au balayage retour, un courant de réduction du film de PPy est enregistré à partir du potentiel de 0.06 V/ESS. Cependant, la formation non contrôlée par fois de bulles d'oxygène peut créer des défauts dans le film de polypyrrole et aurait un impact négatif sur la protection ultérieure de l'acier vis-à-vis de la corrosion, d'où la nécessité d'un suivi rigoureux de la croissance du polymère par agitation appropriée de la solution d'électrolyse.

Dans la suite de notre travail, nous avons choisi le mode galvanostatique pour la synthèse des films de PPy à partir du pyrrole (0.1M). Différentes densités de courant seront étudiées en milieu aqueux d'acide oxalique (0.25M).

➤ Electrodéposition des films de PPy par mode galvanostatique

Les courbes chronopotentiométriques d'électrodéposition de polypyrrole à différentes densités de courant sont représentées sur la figure III.4.

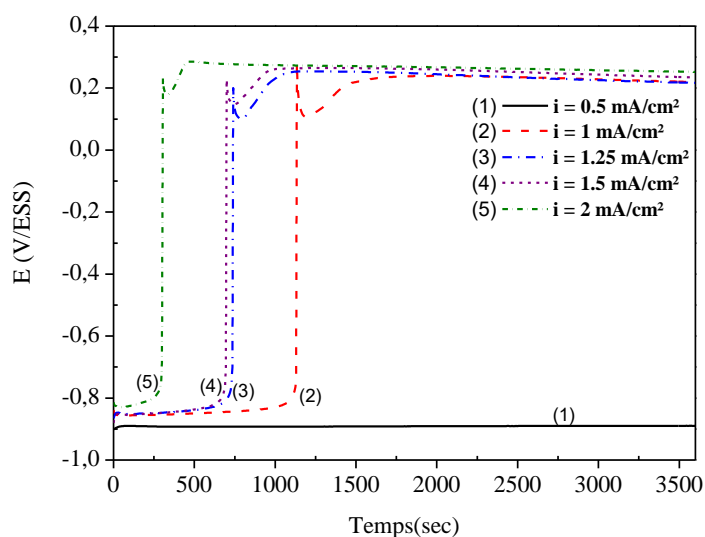


Figure III.4. Courbes chronopotentiométrique d'oxydation du pyrrole sur l'acier à différentes densités de courant. Temps de synthèse = 60 min. $C_2H_2O_4 = 0.25M$, $C_{py} = 0.1M$. $5mV/sec$.

Quel que soit la densité de courant imposée, les courbes montrent l'existence de deux paliers représentant aux temps courts la période de transition ou période de passivation, et aux temps longs le plateau d'oxydation du pyrrole (0,25 V/ESS). Ces deux périodes sont influencées par la densité de courant imposée. En effet, on constate une diminution du temps de passivation avec l'augmentation de i .

Le temps de passivation ou de transition (τ) relatif au palier obtenu aux temps courts correspond à la formation d'une couche d'oxalate recouvrant toute la surface de l'électrode.

Après une heure de synthèse, la surface de l'électrode se recouvre totalement d'un film noir bien adhérent comme le montre la figure III.5.



Figure III.5. Photos avant et après dépôt de film de Ppy sur l'acier dans la solution $C_2H_2O_4$ (0.25M). Temps de synthèse = 60 min. $C_{py} = 0.1M$. $i_{imposée} = 1.5 mA/cm^2$.

L'épaisseur des films Ppy formés (e_p) à différentes densités de courant peuvent être estimées en utilisant la loi de Faraday (équation III.3). L'utilisation de cette dernière est basée sur la quantité d'électricité consommée pour la formation du film en supposant :

- Un mécanisme de transfert de deux électrons est impliqué dans le processus ;
- Un rendement de polymérisation de 100% ;
- Une densité volumique de Ppy qui vaut $\rho = 1,5 \text{ g/cm}^3$;
- Une masse molaire $M = 67 \text{ g/mol}$ [3].

$$e_p = \frac{Q_p M}{2F\rho} \tag{III.3}$$

e_p : épaisseur du film en cm ;

F: nombre de Faraday qui est de 96500 C/mol ;

Q_p : quantité d'électricité consommée en C/cm² ;

$$Q_p = it \tag{III.4}$$

i : densité de courant (A/cm²).

t : temps d'électrolyse (sec).

Les résultats de calcul de e_p et de Q_p sont regroupés dans le tableau suivant :

i (mA/cm²)	0,5	1	1,25	1,5	2
Q_p(mC/cm²)	1,8	3,6	4,5	5,4	7,2
e_p (µm)	4,16	8,3	10,41	12,49	16,6

Tableau III .1. Epaisseurs des films de Ppy formés à différentes densités du courant.

On remarque que l'épaisseur des films synthétisés augmente avec l'augmentation de la densité de courant imposée. Un dépôt uniforme et adhérent est obtenu à fortes densités de courant ($i = 1$ à 2 mA/cm^2), contrairement à ce qui est obtenu à 0.5 mA/cm^2 où le film de PPy comporte des défauts et ne recouvre pas totalement la surface. Il est rugueux, peu adhérent et présente des discontinuités (figure III.6).

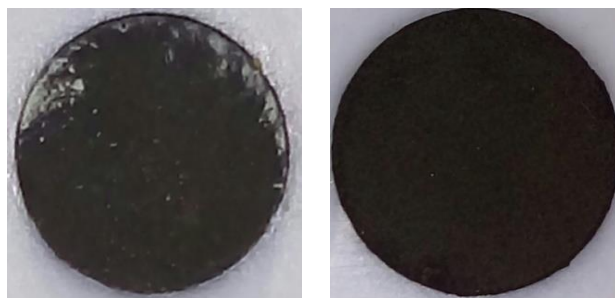


Figure III.6. Photos des films Ppy obtenu à 0.5 mA/cm^2 et 2 mA/cm^2 dans la solution $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ (0.25M). Temps de synthèse = 60 min. $C_{\text{py}} = 0.1\text{M}$.

➤ Synthèse de films de Ppy en présence d'ions molybdate

Les courbes chronopotentiométriques d'électrodéposition du polypyrrole en présence du molybdate est représentée sur la figure III.7. Nous rappelons sur la même figure le résultat obtenu en l'absence d'ions molybdates.

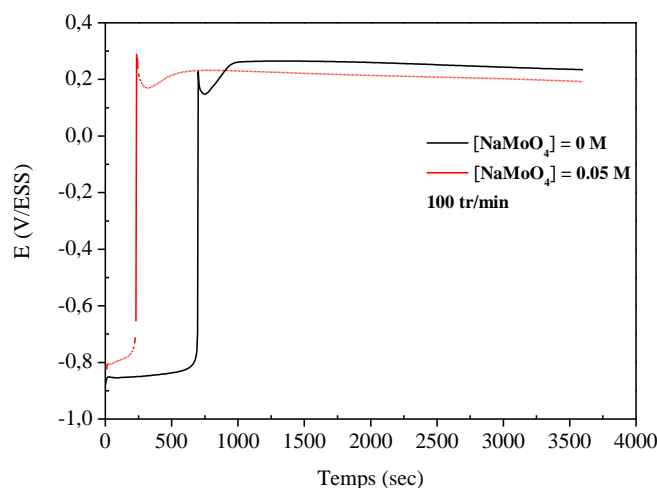


Figure III.7. Courbes chronopotentiométrique d'oxydation de pyrrole en milieu $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ (0.25M) en absence et en présence d'ions molybdate. $t_{\text{dépôt}} = 1\text{heure}$, $C_{\text{py}} = 0.1\text{M}$, $i_{\text{imposée}} = 1.5\text{mA/cm}^2$.

La présence d'ions molybdate n'affecte pas le processus de formation du film de Ppy et suit les mêmes étapes. Cependant, on observe que le temps de passivation déterminé en présence d'ions molybdate (230 secondes) est inférieur à celui obtenu en leur absence (700 secondes). Aussi, on remarque que le potentiel d'abondant est décalé vers une valeur plus noble en présence d'ions molybdates.

La figure III.8 montre une image d'un film de PPy synthétisé en présence d'ions molybdate. Elle montre un dépôt homogène sur toute la surface de l'acier.



Figure III.8. Photo du film Ppy dopé par les ions molybdate (0.05M) obtenu sur l'acier dans la solution $C_2H_2O_4$ (0.25M) et $i = 1.5 \text{ mA/cm}^2$. Temps de synthèse = 60 min. $C_{py} = 0.1M$.

II. Etude du pouvoir protecteur des films de Ppy contre la corrosion de l'acier en milieu corrosif H_2SO_4 à pH0.3

II. 1. Variation du temps de synthèse des films de Ppy

L'évolution du potentiel à circuit ouvert des films de Ppy en milieu corrosif H_2SO_4 à 0.5M (pH0.3) en fonction du temps d'immersion est représentée sur la figure III.9. Les revêtements ont été synthétisés en mode galvanostatique pendant 1 heure et 3 heures. La densité de courant imposée est de 2 mA/cm^2 .

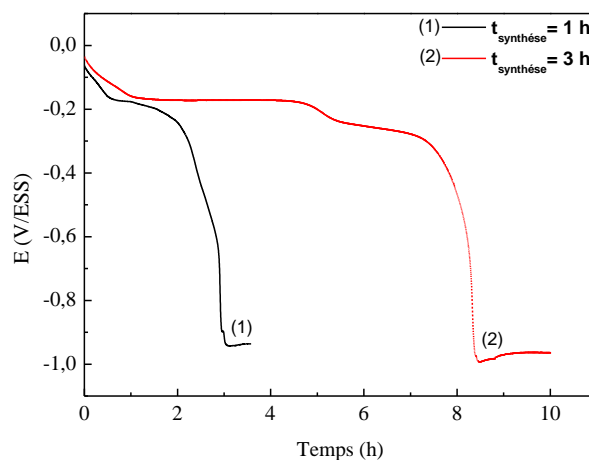


Figure III.9. Variation du potentiel à circuit ouvert des films de Ppy synthétisés pendant 1h et 3h dans la solution corrosif H_2SO_4 0.5M (pH0.3). Conditions de synthèse : $C_2H_2O_4 = 0.25M$, $C_{py}=0.1M$ et $i_{\text{imposée}}=2\text{mA/cm}^2$.

Pour un temps de synthèse de 1h, le revêtement en Ppy protège l'acier pendant plus de 3h où on remarque que le potentiel au début (-0.05V/ESS) est bien supérieur au potentiel de corrosion de l'acier. Dans les premiers temps d'immersion, un pseudo-palier de potentiel est observé autour de -0.2V/ESS pendant 2h. Ensuite, le potentiel chute rapidement vers -0.5V/ESS et présente un deuxième pseudo-palier puis continu de diminuer rapidement pour atteindre le

potentiel de corrosion de l'acier (vers -0.9V/ESS). La protection dans ce cas est de type galvanique anodique. L'épaisseur du film synthétisé est de $16.6\mu\text{m}$.

En augmentant le temps de synthèse du film de Ppy à 3h, l'épaisseur du film croît ($49.9\mu\text{m}$) et par conséquent le temps de protection est largement amélioré allant jusqu'à 8.5h. Le comportement protecteur du film reste le même, c'est-à-dire l'apparition de deux paliers de potentiel dont le premier est à -0.25V/ESS pendant 3.5h et le deuxième palier à -0.2V/ESS qui a duré pendant 2.5h pour enfin observer une chute brutale et atteindre le potentiel de l'acier nu. Un résultat identique a déjà été obtenu pour des films de Ppy synthétisés dans les mêmes conditions [2] et plusieurs auteurs ont montrés l'influence du temps de synthèse sur le temps de protection du fer [4,5].

➤ Courbes de polarisation

La figure III.10 présente les courbes de polarisation cathodiques et anodiques de l'électrode d'acier nu et revêtu par le film de Ppy immergé dans la solution corrosive H_2SO_4 à pH 0,3. Elles sont obtenues en partant du potentiel de corrosion et en se déplaçant vers des potentiels soit de plus en plus négatifs pour les branches cathodiques, ou de plus en plus positifs pour les branches anodiques. Les tests de corrosion ont été effectués en milieu aéré et sur une électrode immobile.

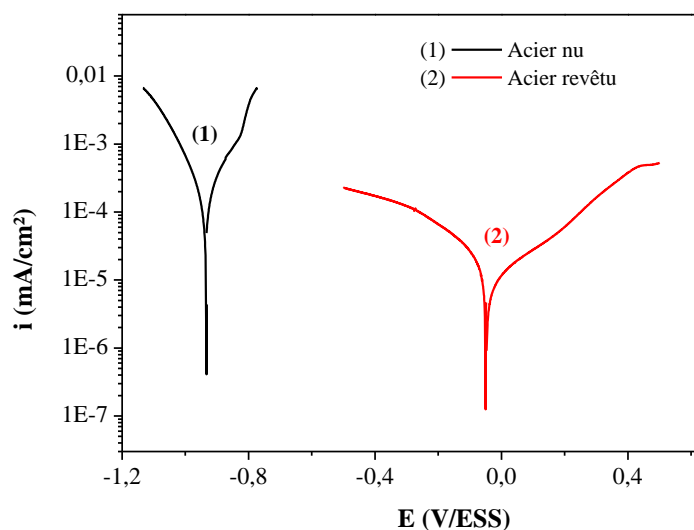


Figure III.10. Courbes de polarisation relatives à l'acier nu et revêtu dans la solution corrosive H_2SO_4 à 0.5M . 10mV/sec , $i = 0.5\text{mA/cm}^2$.

Le revêtement en Ppy est synthétisé pendant 1h dans la solution d'acide oxalique 0.25M en imposant une densité de courant de 1.5mA/cm^2 .

Dans le cas de l'acier nu, la courbe montre le long de la gamme des potentiels explorés, une augmentation progressive du courant en fonction de la polarisation appliquée aussi bien anodique que cathodique. Cette allure peut être expliquée par une dissolution active de l'acier en polarisations anodiques et un dégagement d'hydrogène en polarisations cathodiques. Il faut signaler qu'une polarisation anodique importante provoque la passivation du métal. Comme nous nous sommes intéressés à l'étude du phénomène de corrosion, seuls les potentiels proches du potentiel d'abandon ont été examinés.

Une fois l'acier est revêtu par le film de PPy, les courbes de polarisation obtenues ont la même allure que celles relatives à l'acier nu. Cependant, on remarque un déplacement du potentiel d'abandon vers une valeur positive accompagné d'une diminution du courant de corrosion.

Les paramètres de corrosion déduits de ces courbes de polarisation pour l'acier nu et revêtu dès l'immersion dans les solutions corrosives sont représentés dans le tableau III.2. Les résultats montrent bien que l'acier est protégé par le revêtement en PPy. En effet, la valeur du potentiel de corrosion est plus noble et la densité de courant de corrosion est très faible comparant à l'acier nu.

	E_{corr} (mV/ESS)	i_{corr} (μ A/cm ²)	b_a (mV/ESS)	b_c (mV/ESS)	R_p (Ω . Cm ²)
Acier nu	-940	0.1	100	60	163
Acier revêtu	-40	0.00663	48	20	925.8

Tableau III. 2. Valeurs de E_{corr} et i_{corr} de l'acier nu et revêtu par le film de Ppy obtenu dès l'immersion dans la solution corrosive H_2SO_4 à 0.5M.

➤ **Résultat des mesures d'impédance électrochimique en fonction du temps d'immersion**

Afin de compléter le résultat obtenu par mesure de potentiel à circuit ouvert, nous avons fait en parallèle des mesures d'impédances électrochimiques en régime linéaire avec un signal sinusoïdal d'amplitude 10mV. Le domaine de fréquence exploré est de 100kHz jusqu'à 10mHz.

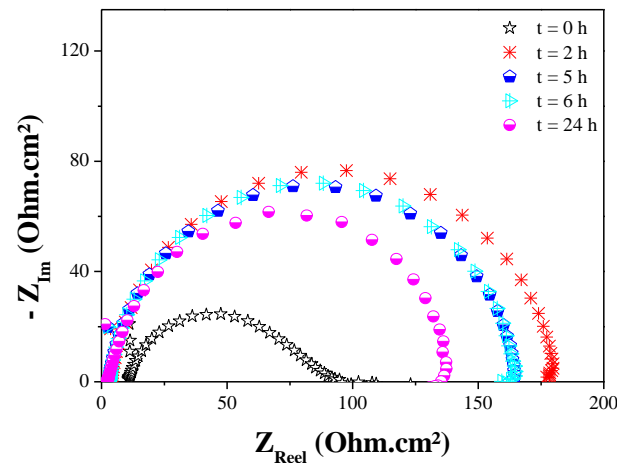


Figure III.11. Diagrammes d'impédance électrochimiques obtenus au potentiel de corrosion à différents temps d'immersion pour l'acier nu immergé dans H_2SO_4 à 0.5M.

Nous constatons d'une manière générale, que les diagrammes d'impédance électrochimique montrent la même allure quelque soit le temps d'immersion. En effet, les tracés sont caractérisés par une seule boucle en hautes fréquences dont la taille diminue avec l'augmentation du temps d'immersion. Cette boucle ou demi-cercle peut être attribuée à celle de la double couche électrochimique C_{dl} dont la taille serait alors la résistance de transfert de charge électronique R_t confondue, dans ce cas, avec la résistance de polarisation R_p .

Le diagramme de Bode représenté sur la figure III.12 montre bien l'apparition d'une seule constante de temps traduisant l'existence d'une seule boucle capacitive.

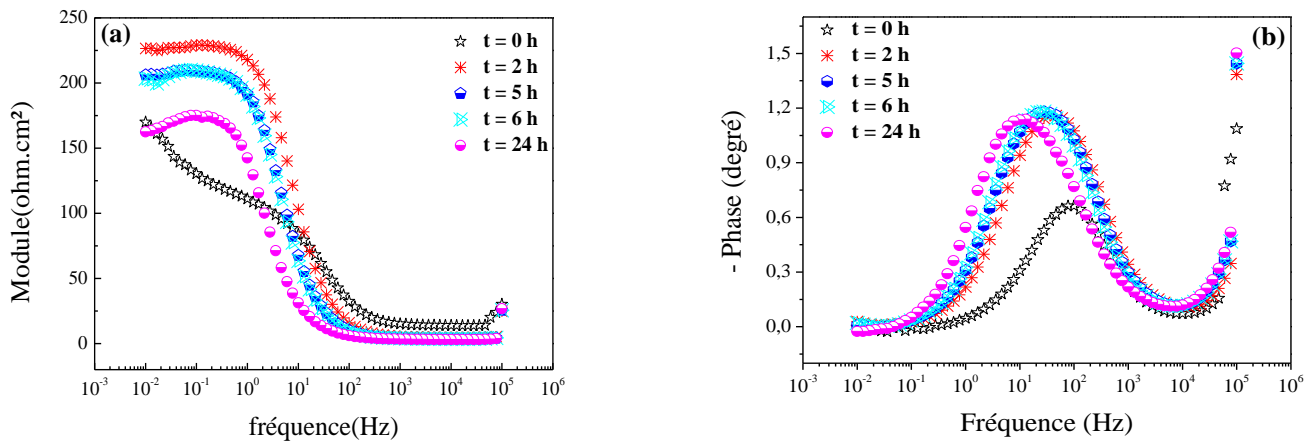


Figure III.12. Représentation de Bode des diagrammes d'impédance électrochimique de l'électrode d'acier nu immergée dans le milieu corrosif H₂SO₄ à 0.5M

L'exploitation des paramètres d'impédance électrochimique nous a permis de calculer les variations de la capacité et de la résistance de polarisation en fonction du temps d'immersion. Ces mesures sont données sur la figure III.13.

On observe sur cette figure une chute de la résistance de polarisation qui témoigne de l'activation progressive de l'électrode et parallèlement une augmentation de la capacité qui est probablement due à la rugosité de la surface de l'électrode soumise au phénomène de corrosion.

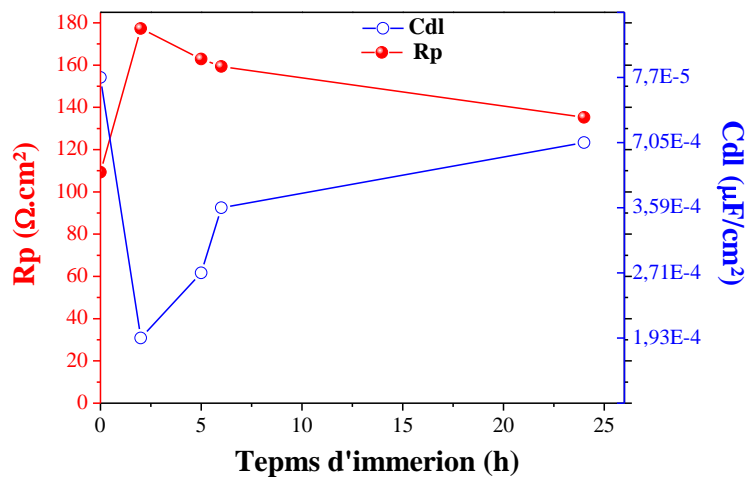


Figure III.13. Evolution de la capacité de double couche et de la résistance de polarisation en fonctions du temps d'immersions pour l'acier nu.

- Mesures d'impédance pour l'acier recouvert d'un film de PPy

Les diagrammes d'impédance électrochimique obtenus à différents temps d'immersion pour le revêtement en Ppy synthétisé pendant 1 heure sont représentés sur la figure III.14.

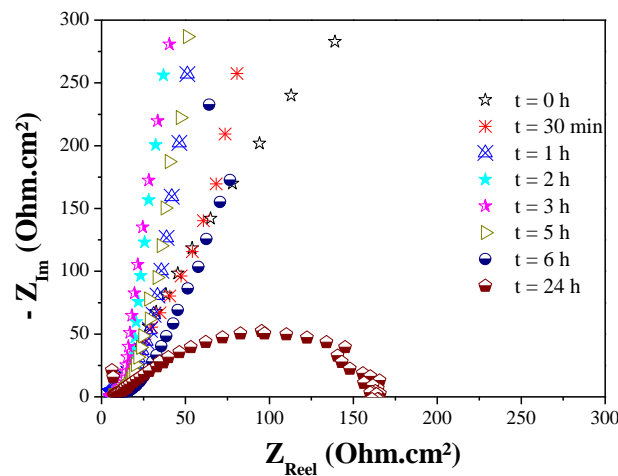


Figure III.14. Diagrammes d'impédance électrochimiques obtenus au potentiel de corrosion à différents temps d'immersion pour l'acier revêtu d'un film de Ppy immergé dans H_2SO_4 à 0.5M.

D'après le résultat obtenu, les diagrammes de l'acier revêtu par le film de PPy sont caractérisés par une partie linéaire croissante en haute fréquences quelque soit le temps d'immersion, ce qui traduit un comportement purement capacitif. Dans ces conditions, le film de PPy se comporte comme une couche bloquante.

Après 24 heures d'immersion, le diagramme d'impédance change avec apparition d'une seule boucle semblable à celle propre à l'acier nu. Sa taille correspondrait à la résistance de transfert de charge.

II. 2. Variation de la densité de courant

Les tests de corrosion des films de PPy déposés sur l'acier à différentes densités de courant ont été conduits dans une solution H_2SO_4 à 0.5M (conditions de la figure III.4). Les différents dépôts sont obtenus durant 1 heure de synthèse dans la solution d'acide oxalique 0.25M.

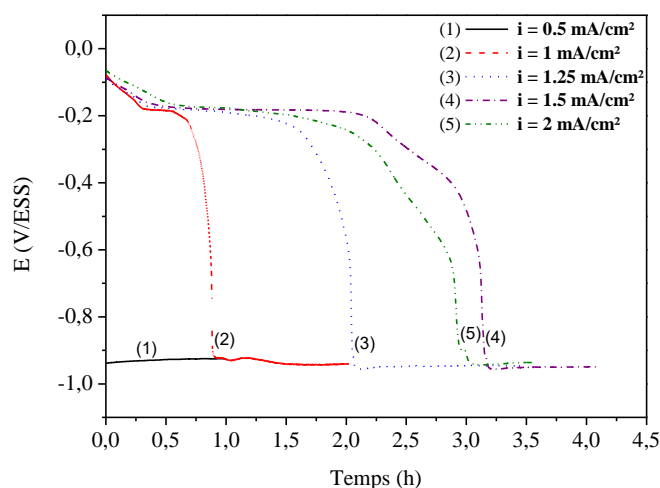


Figure III.15. Test de corrosion des films de Ppy (0.1M) synthétisé pendant 1h dans la solution d'acide oxalique 0.25M à différentes densités courant.

La figure III.15 montre que la densité de courant de synthèse a une grande influence sur la protection de l'acier contre la corrosion. En effet, le temps de protection de l'acier augmente en fonction de la densité de courant imposée (figure III.15) jusqu'à une valeur de 1.5 mA/cm² où l'acier est bien recouvert par un film noir qui le maintient dans son état passif pendant plus de 3 heures.

Pour une densité de courant supérieur (2 mA/cm²), la durée de protection de l'acier est diminuée. Ce résultat nous laisse supposer que les films de PPy préparés aux densités de courants supérieurs ou inférieures à 1.5 mA/cm² sont poreux et par conséquent, les ions SO₄²⁻ peuvent facilement atteindre la surface de l'acier et ainsi le corroder.

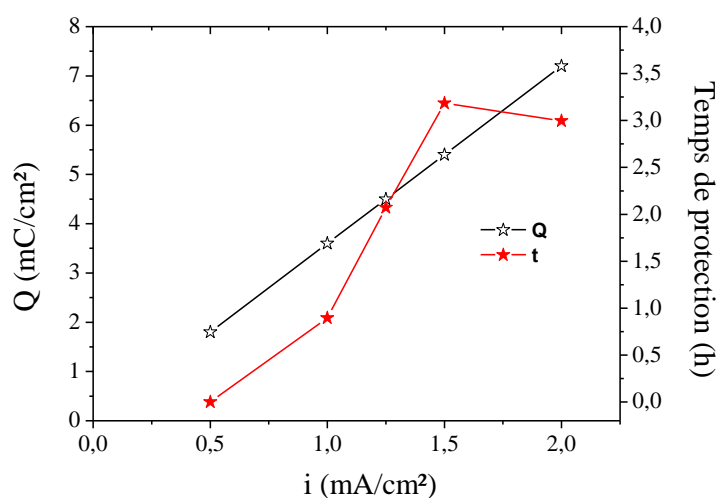


Figure III.16. Evolution de la quantité d'électricité consommée et du temps de protection en fonction de la densité du courant imposée.

II. 3. Effet des ions molybdate sur le temps de protection de l'acier

Afin d'améliorer l'efficacité de protection du revêtement en PPy, nous avons rajouté à la solution de synthèse des ions organiques inhibiteurs de corrosion.

La figure III.17 montre le résultat de tests de corrosion des films de PPy synthétisés en absence et en présence d'ions MoO_4^{2-} électrodéposés sur l'acier en imposant une densité de courant de 1.5 mA/cm^2 pendant 1 heure.

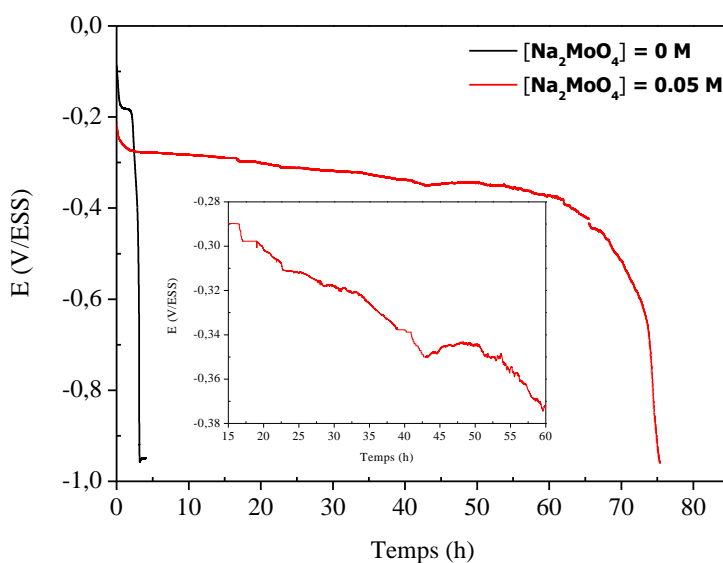


Figure III.17. Tests de corrosion des films de Ppy (0.1M) synthétisés en absence et en présence de MoO_4^{2-} dans un milieu oxalique 0.25M pendant 1h.

Le résultat montre clairement que l'insertion des ions molybdate dans le film de PPy pendant sa synthèse a un effet remarquable sur le temps de protection de l'acier. En effet, il passe de 2.5 heures pour le film en absence d'ions molybdate à 75 heures en leur présence.

Selon les travaux de la littérature [6, 7], la présence des ions molybdates dans le revêtement en PPy stabilise le film passif sur la surface de l'acier. Au moment de l'entrée en service de la protection galvanique anodique exercée par le PPy, il y aurait réduction de ce dernier accompagnée par l'expulsion des ions molybdate insérés dans le film. Une fois les ions molybdate sont expulsés, ils vont migrer vers la couche passive et assurer ensuite sa réparation lors d'une agression. Ainsi, les ions molybdates auront à jouer le rôle d'un cicatrisant.

➤ Courbes de polarisation

La figure III.18 illustre les courbes de polarisation de l'acier nu et revêtu par le film de PPy dopé et non dopé par les ions molybdates. Les revêtements sont synthétisés pendant 1 heure dans la solution d'acide oxalique en imposant 1.5mA/cm^2 comme densité de courant.

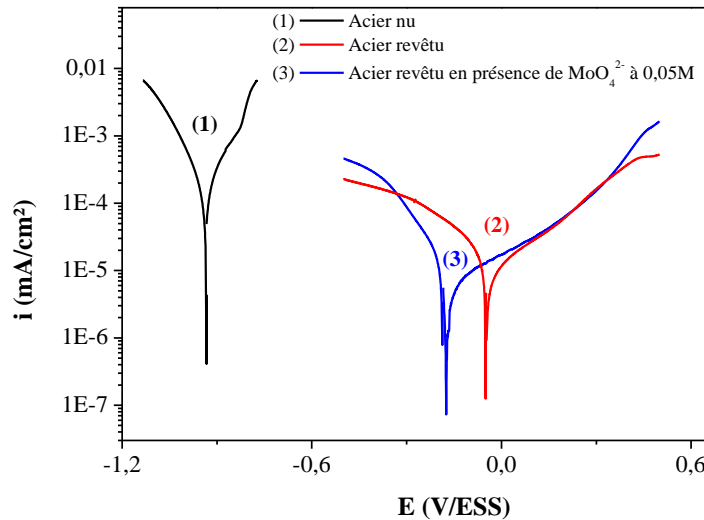


Figure III.18. Courbes de polarisation relatives à l'acier nu et revêtu en absence et en présence d'ions molybdates 0.05M . Solution corrosive H_2SO_4 à 0.5M . 10mV/sec .

La présence d'ions molybdates dans le film de PPy n'affecte pas le comportement de l'acier dans la solution H_2SO_4 à 0.5M . Cependant, on remarque un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs négatives et la valeur du courant de corrosion est légèrement inférieur ($0.00644\mu\text{A/cm}^2$) à celle obtenue pour le film de PPy en absence d'ions molybdate ($0.00663\mu\text{A/cm}^2$).

Conclusion

L'objectif principal de ce dernier chapitre est d'une part, de chercher les conditions optimales d'élaboration électrochimique de films à base de PPy sur un substrat en acier. D'autre part, d'évaluer le pouvoir protecteur de ces films en milieu corrosif H_2SO_4 à 0.5M .

Nous avons procédé aussi au dopage des films de PPy par des ions inhibiteurs de corrosion d'acier, afin de prolonger la durée de protection de ce dernier.

L'ensemble des résultats obtenus montrent une bonne protection assurée par ces revêtements notamment dans le cas du revêtement synthétisé pendant 3h. Le dopage avec les ions molybdate apporte une nette amélioration de la durée de protection de l'acier.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] N.T.L. Hien ; « Elaboration de films polypyrrole par électropolymérisation sur un substrat Fer et caractérisation de leurs propriétés de protection contre la corrosion » ; Thèse de Doctorat, Université Paris6-Merie Curie, (2002).

[2] N. Brinis ; « Application des polymères conducteurs à l'inhibition de la corrosion de l'acier, Synthèse d'inhibiteurs solubles et élaboration de revêtement auto-cicatrisants » ; Thèse de Magister. Université A. Mira – Bejaia – Algérie (2009).

[3] H.

Makhloufi ; « Modification par cémentation électrochimique d'électrode de polypyrrole électropolymérisé sur un substrat de fer en milieu d'acide oxalique : Etude des comportements catalytiques et de corrosion en milieu aqueux » ; Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas, Sétif (2005).

[4] S. Franck, A. Mathieu, B. Julien, F. Cédric, A. Hugues ; « Techniques de prévention des pathologies de corrosion des structures métalliques ; Report n°1-1. Steel in marine environment », MEDACHS - Interreg IIIB Atlantic Space - Project N°197.

[5] D. Oukil ; « Utilisation du copolymère conducteur composé de polypyrrole (Ppy) et de polyorthométhoxyaniline (POMA) dans la protection du fer contre la corrosion » ; Mémoire de Magister, Université A. Mira, Bejaia (2002).

[6] O. Toshiaki, I. Masahide, U. Mikito; « Polypyrrole coating doped by molybdo-phosphate anions for corrosion prevention of carbon steels »; J Solid State Electrochem., 10 (2006) 714.

[7] U. Rammelt, L. M. DUC, W. Plieth; «Improvement of protection performance of polypyrrole by dopant anions»; Journal of Applied Electrochemistry (2005) 35:1225–1230.

[8] M. L. Abchir, D. Hamane ; « Caractérisation du pouvoir inhibiteur des polymères conducteurs dopés par l'acide sulfonique vis-à-vis de la corrosion de l'acier dans NaCl 3% » ; Mémoire d'Ingénieur d'Etat, Université Abderrahmane Mira de Bejaia (2007).

CONCLUSION GENERALE

Conclusion Générale

Les polymères conducteurs constituent aujourd'hui un domaine de recherche et d'innovation important au sein des nouvelles technologies. Ils sont utilisés à grande échelle dans de nombreuses applications pouvant être très variée. Pour les rendre encore plus attractifs dans leurs domaines d'utilisation, il est nécessaire de trouver des moyens permettant d'améliorer leurs propriétés à long terme.

Le polypyrrole est l'un des polymères conducteurs qui a démontré, dans de nombreuses études, son potentiel d'application dans la protection des métaux contre la corrosion.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à la protection de l'acier contre la corrosion en milieu acide sulfurique en utilisant le polymère PPy.

Dans un premier temps, nous avons cherché les conditions adéquates pour l'élaboration des films de PPy adhérent sur la surface de l'acier. Pour cela, nous avons préparé des revêtements à différentes densités de courant allant de 0.5 à 2 mA/cm² durant 1 heure en mode galvanostatique dans une solution d'acide oxalique. Les résultats de tests de corrosion en milieu corrosif H₂SO₄ 0.5 M ont montrés que le film élaboré à une densité de courant 1.5 mA/cm² protège l'acier durant une longue période comparant aux films synthétisés aux restes densités de courant. Les mesures d'impédance électrochimique au potentiel d'abondant dans ces conditions de synthèse révèlent l'apparition d'une seule boucle en haute fréquences quelque soit le temps d'immersion caractérisant un comportement d'une couche bloquante.

L'amélioration de la durée de protection de l'acier par dopage des films de PPy a été abordée dans ce travail. En effet, des ions inhibiteurs de corrosion (MoO₄²⁻) ont été ajoutés à une concentration faible de 0.05M à la solution de synthèse. Les mesures du potentiel à circuit ouvert dans H₂SO₄ 0.5 M révèle que la présence de ces ions dans les revêtements en PPy améliore considérablement le temps de protection de l'acier, allant jusqu'à 75 heures. Cette amélioration pourrait être le résultat d'une auto-cicatrisation de la couche passive sous-jacente par ces ions. En effet, lorsque la surface de l'acier est attaquée par les ions corrosifs SO₄²⁻, le polymère conducteur se réduit et il en résulte l'expulsion des contre anions. Ces derniers une fois libérés peuvent auto-réparer le film par formation « *in-situ* » d'une couche passive à l'endroit des lésions.

Enfin, les résultats et les conclusions issues de ce travail permettent de proposer certaines perspectives prometteuses. Il serait intéressant d'approfondir cette étude par l'utilisation de la spectroscopie électronique à balayage (MEB) afin d'observer la morphologie des revêtements en absence et en présence des ions molybdate. Il serait souhaitable aussi d'estimer le taux d'insertion des ions molybdates dans les films synthétisés et étudier leur mobilité et leur mécanisme d'action.

Résumé

Le problème de la corrosion a pris de nos jours une importance considérable étant donnée l'utilisation de plus en plus grande des métaux ferreux et de ces alliages dans la vie active.

Les techniques de prévention de la corrosion sont diverses et variées, c'est pourquoi on essaie de trouver un compromis entre les meilleures solutions technologiques et les plus économiques. En général, le choix se porte sur une combinaison de plusieurs méthodes de protection qui prend en compte les caractéristiques du matériau et le coût de l'opération.

L'objectif de ce travail est d'étudier les conditions de synthèse par voie électrochimique d'un revêtement à base de polypyrrole afin de l'appliquer comme couche protectrice de l'acier contre la corrosion en milieu acide. Les revêtements obtenus présentent une protection anodique de l'acier et leurs dopages par les ions molybdate améliorent considérablement le temps de protection. Cette amélioration est le résultat d'une auto-cicatrisation de la couche passive sous-jacente par les ions de molybdate.

Mots clés : Polypyrrole, dopage, corrosion, molybdates de sodium, auto-cicatrisation.

Abstract

The problem of corrosion has become of great importance today because of the increasing use of ferrous metals and alloys in working life.

Corrosion prevention techniques are diverse and various, this is why we are trying to find a compromise between the best technological solutions and most economical ones. In general, the choice is made on a combination of several protection methods which takes into account the characteristics of material and the cost of the operation.

The aim of this work is to study the electrochemical synthesis conditions of polypyrrole coating in order to apply it as a protective layer of steel against corrosion. The coatings obtained show an anodic protection of steel and their doping with molybdate ions improves considerably the protection time. This improvement is the result of a self-healing of the underlying passive layer by molybdate ions.

Key words: Polypyrrole, doping, corrosion, sodium molybdate, self-healing.