

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Université A. MIRA de Bejaia



Faculté de Technologie  
Département de Génie des Procédés  
Laboratoire d'Electrochimie, Corrosion et de Valorisation Energétique

## Mémoire EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE Master

Domaine : Science et Technologie Filière : Génie des Procédés  
Spécialité : Génie Chimique

Présenté par

**BOUKERROUIS Faiza & MANSOURI Siham**

Thème

**Amélioration des propriétés de protection contre la corrosion  
du revêtement en PPy par les ions tungstates**

Soutenue le 03/07/2024

Devant le jury composé de :

Nom et Prénom	Grade	Affiliation	Qualité
M <sup>me</sup> ALIOUANE Nabila	Professeur	Université de Bejaia	Présidente
M <sup>me</sup> TIGHIDET Hassiba	MCB	Université de Bejaia	Examinatrice
M <sup>me</sup> BRINIS Naima	MCA	Université de Bejaia	Encadrant
M <sup>me</sup> AOUDIA Kahina	MCA	Université de Bejaia	Co- Encadrant
M <sup>me</sup> ABDOUNE Kahina	Doctorante	Université de Bejaia	Invité

Année Universitaire : 2023/2024

## **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 réalisé 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-encadrant, 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 Mme N. ALIOUANE, Professeur à l'université A. Mira - Bejaia, pour l'honneur qu'elle nous fait en présidant ce jury.*

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

*Nous exprimons particulièrement notre reconnaissantes envers Mme K. ABDOUNE pour son aide précieuse au laboratoire et de nous avoir orienté durant nos expériences.*

*Enfin, nous adressons nos plus sincères remerciements à tous nos proches et amis, qui nous ont toujours soutenu et encouragé au cours de la réalisation de ce mémoire*

## *Dédicaces*

*A la femme la plus courageuse, sensible, généreuse, la plus belle à mes yeux, à celle qui a su me donner amour et joie de vivre, à celle qui a toujours montré affection et compréhension à mon égard, à celle qui a sacrifié et souffert pour mon bien être jusqu'au dernier souffle de sa vie « Que Dieu l'accueille dans son vaste paradis »*

*Ma mère que j'aime.*

*A celui qui a toujours été présent, qui m'a appris les vraies valeurs de la vie, à celui qui m'a soutenu en toutes circonstances,*

*Mon père que j'aime.*

*A mes très chers frères et sœurs: «HASSIBA» ainsi que son marie «Nabil» et leurs adorables enfants, «FATIHA» ainsi que son marie «HAKIM » et leurs adorables enfants, et mon seul frère « FARES ».*

*A ma très chère grand-mère «Yama el- Djida», merci d'être une incroyable source d'amour, que dieu te garde pour nous.*

*A mes oncles, tantes, cousins et cousines que j'aime, surtout ma chère cousine «Sarah». A mes très chères amies qui ont répondu à chaque fois que j'avais besoin d'eux en particulier: «Siham, Samira, Ouissam, Hanane, Nawel, Sabra, Anissa».*

*A ma binôme et amie la plus compréhensive «FAIZA» ainsi que sa famille.*

*A mes adorable copines et ex-copines de chambre: «Samira, Mebareka, Nadia, Sara, Lamia, Dyhia, Cerine, Fatima».*

*A tous mes voisins dans la résidence 17 octobre 1961, surtout ma chérie «Nawel».*

*A tous personnes donnant un coup de main et aide de près ou de loıs.*

*A toute la promotion Génie chimique 2023-2024.*

*A mon cher pays « Algérie ».*

**SIHAM**

## ***Dédicaces***

*Louange à dieu tout puissant, qui m'a permis de voir ce jour tant attendu*

*Je dédie ce travail à :*

*Mon cher père et à ma chère mère, mes piliers, mes exemples, mes premiers supporteurs et ma plus grande force. Merci pour votre présence, votre soutien, votre aide et surtout votre amour, merci de n'avoir jamais douté de moi.*

*Tout ce que j'espère, c'est que vous soyez fiers de moi aujourd'hui.*

*A mon cher frère et à mes chères sœurs : FOUIZI, ADEL et WARDA pour leurs conseils, aides et encouragements.*

*A mon fiancé : IDIR*

*A mes chères amies : WISSEM, KENZA, AMANI et SABRA pour leurs supports au moment difficiles durant mon chemin d'études supérieurs.*

*A ma binôme SIHAM*

*Aux personnes qui m'ont toujours aidé et encouragé, qui étaient à mes côtés.*

*A toute la promotion de Master II en Génie Chimique.*

***FAIZA***

## Liste des abréviations et symboles

**ISO:** Organisation internationale de normalisation

**Fe:** Fer

**H<sub>2</sub>:** Hydrogène

**H<sub>2</sub>O:** Eau

**O<sub>2</sub>:** Dioxygène

**C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>N:** Pyrrole

**FeCl<sub>3</sub>:** Chlorure de fer

**Cu<sup>2+</sup>:** Ion cuivreux

**AlCl<sub>3</sub>:** Chlorure d'aluminium

**E :** Potentiel du courant

**ECS :** Electrode au calomel saturé

**ENH :** Electrode normale à hydrogène

**Hg :** Mercure

**SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>:** Ion sulfate

**KCl :** Chlorure de potassium

**OCP :** Potentiel à circuit ouvert

**E<sub>corr</sub>:** Potentiel de corrosion

**I<sub>corr</sub>:** Courant de corrosion

**SIE :** Spectroscopie d'impédances électrochimiques

**IR:** Spectroscopie d'absorption infrarouge

**DRX :** Diffraction des rayons X

## Liste des figures

### Chapitre I : Etude Bibliographique

<b>Figure I.1</b> : Photos de matériaux soumis aux phénomènes de corrosion .....	4
<b>Figure I.2</b> : Schéma traduisant la cause de la corrosion atmosphérique de l'acier.....	5
<b>Figure I.3</b> : Mécanisme de la corrosion chimique (atmosphérique) : exemple de la corrosion d'un collecteur d'échappement.....	6
<b>Figure I.4</b> : Corrosion électrochimique du fer.....	7
<b>Figure I.5</b> : Corrosion bactérienne.....	8
<b>Figure I.6</b> : Principe de la corrosion généralisée.....	8
<b>Figure I.7</b> : Différents types de la corrosion localisée.....	9
<b>Figure I.8</b> : Corrosion galvanique résultant d'un assemblage de deux métaux différents : robinet en cuivre et conduite en acier galvanisé.....	10
<b>Figure I.9</b> : Exemple de processus de corrosion électrochimique galvanique résultant de l'assemblage de l'aluminium et du cuivre.....	10
<b>Figure I.10</b> : Exemple de corrosion sous contrainte.....	10
<b>Figure I.11</b> : Corrosion caverneuse.....	11
<b>Figure I.12</b> : Corrosion par piqûres de l'acier et du cuivre.....	11
<b>Figure I.13</b> : Principe de la corrosion inter-granulaire.....	12
<b>Figure I.14</b> : Corrosion-érosion d'une conduite.....	12
<b>Figure I.15</b> : Dézincification du laiton.....	13
<b>Figure I.16</b> : Corrosion par frottement.....	14
<b>Figure I.17</b> : Corrosion fatigue.....	14
<b>Figure I.18</b> : Fissure d'un acier trempé provoquée par de l'hydrogène, observée au microscope électronique à balayage.....	15
<b>Figure I.19</b> : Exemple d'un diagramme de Pourbaix (fer-eau).....	17
<b>Figure I.20</b> : Structure chimique de quelques polymères conducteurs.....	18
<b>Figure I.21</b> : Les principaux polymères conducteurs et leur conductivité électrique.....	19
<b>Figure I.22</b> : Structure chimique du monomère pyrrole et du polymère Polypyrrole.....	21
<b>Figure I.23</b> : Réaction de polymérisation simplifiée du pyrrole par voie chimique.....	22

**Figure I.24 :** Echelle de conductivité des polymères conducteurs classiques : polypyrrole (PPy), polythiophène (PT), polyaniline (PANI), polyacétylène (PA), polythiophène (PT) et le polyparaphénylène (PPP).....23

## Chapitre II : Conditions expérimentales et techniques d'étude

<b>Figure II.1 :</b> La cellule électrochimique.....	29
<b>Figure II.2 :</b> Electrode de travail à disque tournant.....	30
<b>Figure II.3 :</b> Polisseuse mécanique.....	30
<b>Figure II.4 :</b> Contre électrode.....	31
<b>Figure II.5 :</b> Electrode de référence ECS.....	31
<b>Figure II.6 :</b> Dispositif expérimental de type PGP201.....	32
<b>Figure II.7 :</b> Dispositif expérimental de type AUTOLAB.....	32
<b>Figure II.8 :</b> Détermination du courant de corrosion par la méthode des droites de Tafel.....	34
<b>Figure II.9 :</b> Représentation de NYQUIST d'un diagramme d'impédance électrochimique...	37
<b>Figure II.10 :</b> Représentation de BODE d'un diagramme d'impédance électrochimique.....	38
<b>Figure II.11 :</b> Schéma optique des rayons X pour les différents plans et différents nœuds.....	39

## Chapitre III : Résultats et discussion

<b>Figure III.1 :</b> Comportement anodique de l'acier dans la solution d'acide oxalique (0,1 M) en absence et en présence de $WO_4^{-2}$ . Vitesse de balayage 5 mV/sec. $\Omega = 100$ tr/mn.....	42
<b>Figure.III.2 :</b> Courbe de polarisation de l'électrode en acier dans la solution acide oxalique 0,1M, $v = 5$ mV/sec, en absence et en présence du pyrrole.....	44
<b>Figure.III.3 :</b> Synthèse du film de Ppy en absence et en présence des ions $WO_4^{-2}$ . Acide oxalique 0,1M. $\Omega=100$ tr/mn.....	45
<b>Figure III.4 :</b> Courbes chronopotentiométrique d'oxydation du pyrrole sur l'acier durant 1 heure. $[Py]=0,1M$ . $\Omega=100$ tr/mn.....	46
<b>Figure III.5 :</b> Surface de l'électrode en acier avant et après dépôt de film de Ppy dans la solution $C_2H_2O_4$ (0.1M). Temps de synthèse = 60 min.....	46
<b>Figure III.6 :</b> Courbes chronopotentiométrique d'oxydation du pyrrole sur l'acier durant 1 heure en présence de 0,01M des ions $WO_4^{-2}$ . $[Py]=0,1M$ . $\Omega=100$ tr/mn.....	47
<b>Figure III.7 :</b> Image du film de Ppy en présence des ions tungstate (0,01M) après 1h de synthèse sur l'acier dans la solution $C_2H_2O_4$ (0.1M).....	47

<b>Figure.III.8</b> : Spectre infrarouge des films Ppy, Ppy/ $\text{WO}_4^{2-}$ à 0,01M électrodéposés sur acier en milieu acide oxalique.....	48
<b>Figure.III.9</b> : Spectres DRX des films Ppy en absence et en présence des ions tungstates à (0.01M) électrodéposés sur acier en milieu acide oxalique.....	49
<b>Figure III.10</b> : Evolution du potentiel à circuit ouvert des films de Ppy synthétisés en absence et en présence d'ions $\text{WO}_4^{2-}$ à 0,015M en milieu $\text{H}_2\text{SO}_4$ pH 0,3 en fonction du temps. Vitesse de balayage : 5 mV/sec.....	50
<b>Figure III.11</b> : Evolution du potentiel à circuit ouvert des films de Ppy (0.1M) synthétisés en absence et en présence d'ions $\text{WO}_4^{2-}$ à différentes concentrations dans le milieu oxalique (0,1M) pendant 1h. Vitesse de balayage : 5 mV/sec.....	51
<b>Figure III.12</b> : Courbes de polarisation relatives à l'acier nu et revêtu par les films de Ppy synthétisés en absence et en présence des ions $\text{WO}_4^{2-}$ à 0,01M.....	52

## Liste des Tableaux

### Chapitre I : Etude Bibliographique

**Tableau.I.1** : Principaux facteurs de corrosion.....15

### Chapitre II : Conditions expérimentales et techniques d'étude

**Tableau.II.1** : Composition chimique de l'acier étudié.....30

### Chapitre III : Résultats et discussion

**Tableau.III.1** : Valeurs de  $E_{\text{corr}}$  et  $i_{\text{corr}}$  de l'acier nu et revêtu par le film de Ppy en absence et en présence des ions  $\text{WO}_4^{-2}$  immergé dans la solution corrosive  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 0,5M.....53

# Sommaire

Remerciements

Dédicaces

Liste des abréviations

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale..... 1

## Chapitre I: Etude Bibliographique

I.1. Généralités sur la corrosion ..... 4

I.2. Origine et cause de la corrosion..... 4

I.3. Importance économique de la corrosion ..... 5

I.4. Processus de corrosion ..... 5

I.5. Les différentes classes de corrosion..... 6

a) Corrosion chimique..... 6

b) Corrosion électrochimique..... 6

c) Corrosion bactérienne (biochimique)..... 7

I.6. Aspect morphologie de la corrosion ..... 8

I.6.1. Corrosion uniforme ou généralisé ..... 8

I.6.2. Corrosion localisée ..... 9

a) Corrosion galvanique ..... 10

b) Corrosion sous contrainte ..... 10

c) Corrosion caverneuse ..... 11

d) Corrosion par piqûres..... 11

e) Corrosion inter-granulaire ..... 11

f) Corrosion par érosion ..... 12

g) Corrosion sélective..... 12

h) Corrosion par frottement..... 13

i) Corrosion fatigue .....	14
j) Fragilisation par l'hydrogène.....	14
I.7. Les facteurs influençant la corrosion .....	15
I.8. Diagramme de Pourbaix .....	15
➤ Les trois états possibles d'un métal.....	16
I.9. Moyens de lutte contre la corrosion.....	17
I.9.1. Les Polymères conducteurs .....	17
I.9.1.1. Historique et généralités sur les polymères conducteurs .....	17
I.9.1.2. Différents types de polymères conducteurs .....	19
a) Polymères conducteurs extrinsèques.....	19
b) Polymères conducteurs intrinsèques .....	20
c) Polymères conducteurs ionique.....	20
I.9.1.3. Le poly(pyrrole).....	20
a) Propriétés physiques du Pyrrole.....	21
b) Synthèse de polypyrrole.....	21
➤ Synthèse chimique.....	21
➤ Synthèse électrochimique.....	21
I.9.1.4. Dopage des polymères conducteurs.....	22

## Chapitre II : Conditions expérimentales et techniques d'étude

II.1. Conditions expérimentales .....	28
II.1.1. Solutions électrolytiques .....	28
➤ Solution d'électro polymérisation .....	28
➤ Milieu corrosif.....	28
II.1.2. Cellule électrochimique.....	28
II.1.3. Electrodes .....	28
➤ Electrode de travail.....	29

➤ Electrode auxiliaire .....	31
➤ Electrode de référence .....	31
II.2. Dispositifs électrochimiques utilisés .....	<b>32</b>
➤ Potentiostat-Galvanostat (PGP201).....	<b>32</b>
➤ AUTOLAB.....	<b>32</b>
II.3. Techniques d'études électrochimiques .....	<b>33</b>
II.3.1. Suivi du potentiel à circuit ouvert (OCP).....	<b>50</b>
II.3.2. Chronopotentiométrie .....	<b>33</b>
II.3.3. Courbes de polarisation (Tafel).....	<b>33</b>
II.3.4. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) .....	<b>36</b>
➤ Principe.....	<b>36</b>
➤ Représentation dans le plan de NYQUIST .....	<b>37</b>
II.4. Méthodes d'analyse .....	38
II.4.1. Spectroscopie d'absorption infrarouge (IR) .....	38
II.4.2. Diffraction des rayons X (DRX) .....	39

### Chapitre III : Résultats et discussion

III.1. Conditions d'électrodéposition des films de Ppy .....	42
III.1.1. Comportement électrochimique de l'acier dans le milieu acide oxalique .....	42
III.1.2. Electrodeposition des films de PPy .....	44
➤ Electrodeposition des films de Ppy en mode galvanostatique .....	45
III.2. Analyses spectrales .....	48
III.2.1. Spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier (IRTF) .....	48
III.2.2. Caractérisation par diffraction aux rayons X (DRX) .....	49
III.3. Etude du pouvoir protecteur des films de Ppy contre la corrosion de l'acier en milieu H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 0,5M (pH = 0,3) .....	50
III.3.1. Suivi du potentiel à circuit ouvert à différentes concentrations en ion WO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> .....	50

III.3.2.Courbe de polarisation.....	51
Conclusion Générale.....	56

## **Introduction générale**

La corrosion est la détérioration d'un matériau en conséquence de sa réaction avec son environnement, c'est un aspect de la dégradation d'un matériau par des agents chimiques ou biologiques. Elle affecte la plupart des secteurs industriels et peut coûter des milliards de dollars chaque année [1]. La protection la plus immédiate est de choisir des métaux ou alliages résistant aux milieux agressifs [2]. Aussi, dès la phase de conception d'une installation, la protection contre la corrosion doit être considérée pour éviter de nombreux problèmes et garantir une certaine durée de vie.

Il existe plusieurs méthodes pour protéger les métaux de la corrosion dans les milieux acides, comme l'utilisation d'une barrière de protection, la galvanisation, la protection cathodique, utilisation des solutions anti-rouille ou des inhibiteurs de corrosion.

Au cours des trois dernières décennies, la recherche sur les propriétés anticorrosion des polymères conducteurs PC a prospéré et a conduit au développement d'une grande variété de revêtements protecteurs à base de PC avec des propriétés spécifiquement conçues [3-7]. Les PC sont composés de chaînes conjuguées contenant des électrons  $\pi$  délocalisés le long du squelette du polymère et combinent des propriétés physico-électrochimiques qui en font des matériaux uniques.

Plusieurs anions de grande taille, connus pour leurs effets inhibiteurs et anticorrosion, ont déjà montrés leurs efficacités comme dopant dans les polymères conducteurs, tels que : acide camphre sulfonique [8], acide p-toluène sulfonique [9], acide phénylphosphonique [10], acide oxalique [11], nitrate de cérium [12] et molybdate [13].

C'est dans cette optique que s'inscrit l'objectif de ce travail qui est de tester un nouveau dopant, tungstate sous forme de  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ , connu comme inhibiteur de corrosion des aciers. Pour cela, nous avons suivi les mêmes conditions de synthèse des films de polypyrrole Ppy déjà optimisé au niveau de notre laboratoire en testant les ions molybdates ( $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ) comme dopant [13, 14, 15]. Nous avons suivi le pouvoir protecteur de l'acier par ces films en milieu corrosif  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 0.5M.

Le travail de recherche que nous présentons dans ce manuscrit est subdivisé en trois chapitres :

**Le premier chapitre** est consacré aux rappels bibliographique sur la corrosion et l'une des méthodes de protection qui est les revêtements polymériques.

**Le deuxième chapitre** décrit le protocole expérimental et le dispositif utilisé durant nos expériences. Les techniques de caractérisation seront aussi décrites dans ce chapitre.

**Le troisième chapitre** est réservé à la présentation et à la discussion des principaux résultats obtenus lors de la synthèse des films de polymère et leurs dopages par les ions tungstates. Le pouvoir protecteur de ces films contre la corrosion de l'acier a été évalué dans la solution corrosive d'acide sulfurique à 0,5M.

Ce travail se termine par une conclusion générale résumant l'essentiel des résultats.

## Références bibliographiques

- [1] M. H. Hussin, M. J. Kassim, « The Corrosion Inhibition and Adsorption Behavior of Uncaria gambir Extract on Mild Steel in 1 M HCl, Materials Chemistry and Physics », 125, 461, 2011
- [2] S. Audisio, H. MAZILLE, C. SINICKI, « Corrosion des métaux et alliages : Corrosion et génie industriel », Centre d'actualisation scientifique et technique INSA-Lyon, 1984
- [3] D. Tallman, Y. Pae, and G. Bierwagen, « Conducting Polymers and Corrosion : Polyaniline on Steel », Corrosion, 55 (8), 779, 1999
- [4] P. Kinlen, V. Menon, and Y. Ding, « A mechanistic investigation of polyaniline corrosion protection using the scanning reference electrode technique », J. Electrochem. Soc., 146, 3690, 1999
- [5] A. Talo, O. Forsén, and S. Yläsaari, « Corrosion protective polyaniline epoxy blend coatings on mild steel », Synth. Met., 102, 1394, 1999
- [6] A. Mirmohseni and A. Oladegaragoze, « Anti-corrosive properties of polyaniline coating on iron », Synth. Met., 114, 105, 2000
- [7] J. L. Camalet, J. C. Lacroix, T. Dung Nguyen, S. Aeiyaich, M. C. Pham, J. Petitjean, and P. Lacaze, « Aniline electropolymerization on platinum and mild steel from neutral aqueous media », J. Electroanal. Chem., 485, 13, 2000
- [8] J. E. P. Silva, S. I. C. Torresi, R. M. Torresi, « Polyaniline/poly(methylmethacrylate) blends for corrosion protection : The effect of passivating dopants on different metals », Prog. Org. Coat., 58, 33, 2007
- [9] A. C. Balaskas, I. A. Kartsonakis, G. Kordas, A. M. Cabral, P. J. Morais, « Influence of the doping agent on the corrosion protection properties of polypyrrole grown on aluminium », Progress in Organic Coatings, 71(2), 181, 2011
- [10] P. J. Kinlen, Y. Ding, D. C. Silverman, « Corrosion protection of mild steel using sulfonic and phosphonic acid-doped polyanilines », Corrosion, 58(6), 490, 2002
- [11] N. T. L. Hien, B. Garcia, A. Pailleret, C. Deslouis, “Role of doping ions in the corrosion protection of iron by polypyrrole films”, Electrochim. Acta, 50, 1747-1755, 2005
- [12] T. T. Nguyen, T. T. Thai, Y. Paint, A. T. Trinh, M. G. Olivier, « Effect of cerium nitrate concentration on corrosion protection of hybrid organic/inorganic Si/Zr sol-gel coating applied on hot-dip galvanized steel », Surface & Coatings Technology, 480, 130562, 2024
- [13] N. BRINIS, K. ABDOUNE, K. AOUDIA, H. TIGHIDET, N. CHERCHOUR, “Anticorrosive performance of MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-doped polyaniline conductive polymer”, Biopolymer Applications Journal, 3(1), 17, 2024
- [14] 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, Bejaia, 2009
- [15] H. CHEMACHE, F. OUALI, « Elaboration d'un revêtement à base de polypyrrole dopé par des contre ions. Application à la protection de l'acier contre la corrosion », Mémoire de Master, Université A. Mira, Bejaia, 2019

## Chapitre I

### Etude Bibliographique

#### I.1. Généralités sur la corrosion

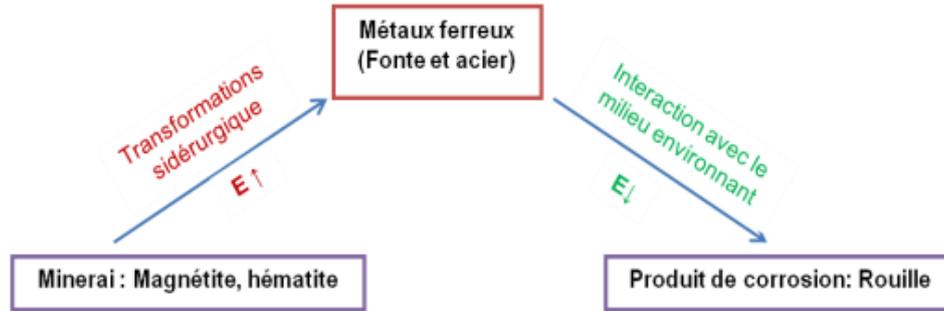
Le nom corrosion vient du latin corroder qui signifie ronger ou attaquer. La corrosion des métaux est un phénomène naturel et courant (figure I.1). La norme internationale ISO 8044 montre qu'il s'agit d'une interaction physico-chimique entre un métal et son milieu environnant, entraînant des modifications dans les propriétés du métal et souvent une dégradation fonctionnelle du métal lui-même, de son environnement ou du système technique constitué par les deux facteurs [1].



**Figure I.1** : Photos de matériaux soumis aux phénomènes de corrosion

#### I.2. Origine et cause de la corrosion

Les causes de la corrosion sont multiples et complexes et elles résultent d'interactions chimiques et /ou physiques entre le matériau et son environnement [2]. L'humidité, les produits chimiques agressifs et la présence de sel peuvent accélérer ce processus. Les métaux réagissent avec les substances présentes dans leur environnement, ce qui entraîne leur détérioration et la formation de rouille ou de taches. C'est un processus naturel qui peut être stoppé avec des mesures de protection adéquates.



**Figure I.2 :** Schéma traduisant la cause de la corrosion atmosphérique de l'acier.

Les différents paramètres qui favorisent la corrosion d'un matériau sont :

- Composition chimique et microstructure du métal,
- Composition chimique de l'environnement,
- Paramètres physiques (température, irradiation, etc.),
- Sollicitations mécaniques (contraintes, chocs, frottement, etc.)

### I.3. Importance économique de la corrosion

La corrosion a une importance économique considérable et entraîne des coûts très élevés qui peuvent être résumés dans les points suivants :

- **Pertes directes** : remplacement des matériaux corrodés et des équipements dégradés,
- **Pertes indirectes** : coûts des réparations et pertes de production (temps), mesures de protection : inspections, entretiens, etc.

La diversité des coûts rend toute estimation des charges économiques dues à la corrosion difficile et incertaine.

### I.4. Processus de corrosion [3]

Le processus de corrosion est lié à deux demi-réactions d'oxydo-réduction. Une demi-réaction d'oxydation anodique pour laquelle le métal perd un ou plusieurs électrons avec formation d'ions positifs. Dans le cas de l'oxydation du fer, on a la réaction :



Elle est associée à une demi-réaction de réduction cathodique :

- **En milieu acide** : avec dégagement d'hydrogène



- *En milieu aéré :*



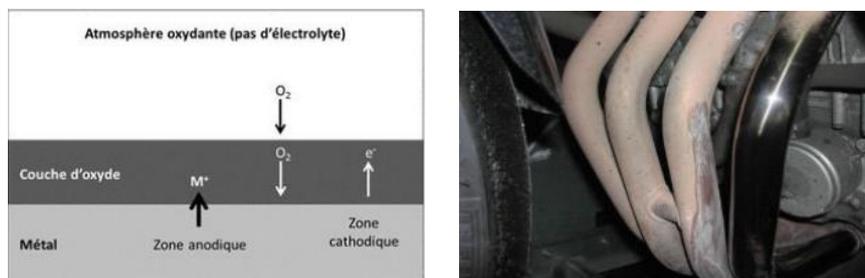
La vitesse de ces deux demi-réactions dépend de la nature du métal et de la composition du milieu.

### I.5. Les différentes classes de corrosion

Selon la nature de l'environnement et le comportement du métal, on peut définir trois types de corrosion : chimique, électrochimique et bactérienne.

#### a) Corrosion chimique

C'est une réaction hétérogène entre une phase solide (le métal) et une phase liquide ou gazeuse. Lorsque le réactif est gazeux, la corrosion est dite *sèche*. Si le réactif est liquide, il est en général accompagné d'une corrosion électrochimique. L'attaque d'un métal par un autre métal liquide, par un sel fondu ou par une solution non aqueuse peut être considérée comme une corrosion chimique. Donc on peut dire que la corrosion chimique est l'attaque du métal par son environnement. Elle est généralement rencontrée dans les industries produisant ou utilisant des acides [5].



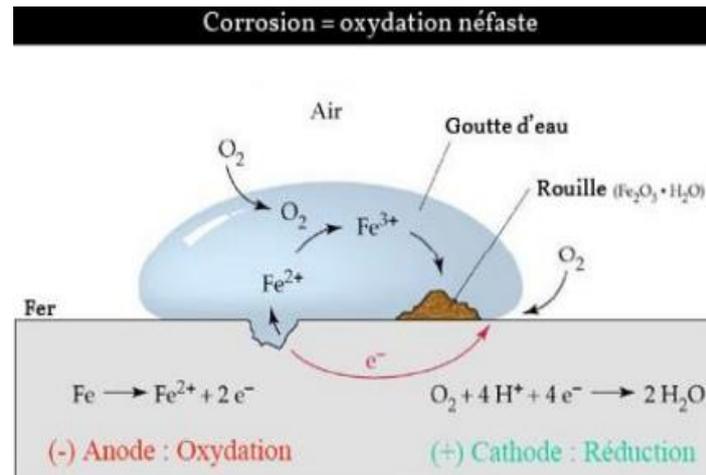
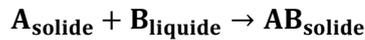
**Figure I.3 :** Mécanisme de la corrosion chimique : exemple de la corrosion d'un collecteur d'échappement

#### b) Corrosion électrochimique

La corrosion électrochimique, appelée encore *corrosion humide*, est le mode de corrosion le plus important et le plus fréquent. Elle est considérée comme étant la plus dangereuse pour les métaux. Ce type de corrosion se produit s'il existe des hétérogénéités « impuretés » soit dans le métal, soit dans le réactif [1]. L'existence de ces hétérogénéités détermine la formation d'une pile, alors un courant électrique circule entre l'anode et la cathode dans le réactif [5]. Elle est produite essentiellement par l'oxydation d'un métal sous forme d'ions ou d'oxydes et la

réduction de l'agent corrosif existant dans la solution électrolyte. Les zones qui constituent les anodes sont attaquées (corrodées) tandis que les zones cathodiques sont le siège d'une ou plusieurs réactions de réduction.

Pour une corrosion électrochimique on a :



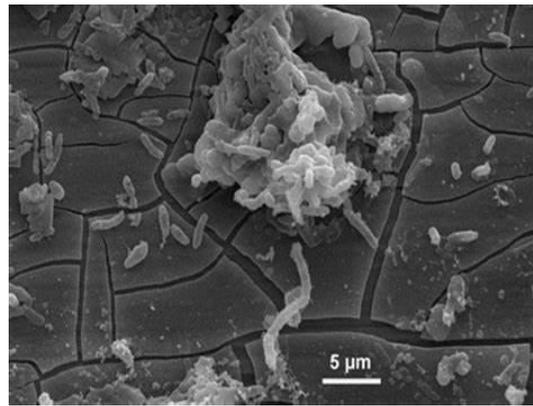
**Figure I.4 :** Corrosion électrochimique du fer.

### c) Corrosion bactérienne (biochimique)

La corrosion bactérienne ou *biochimique* peut être définie comme un phénomène dans lequel les bactéries jouent un rôle primordial, soit en accélérant un processus déjà établi, soit en créant un terrain favorable à son établissement [6].

En effet on peut considérer que les bactéries ne jouent qu'un rôle d'accélérateur de la corrosion électrochimique en empêchant la polarisation de se produire par [7] :

- Fixation de l'hydrogène cathodique (bactéries sulfato-réductrices)
- Transformation de sels ferreux en hydroxyde ferrique (Ferro-bactéries).



**Figure I.5 :** Corrosion bactérienne

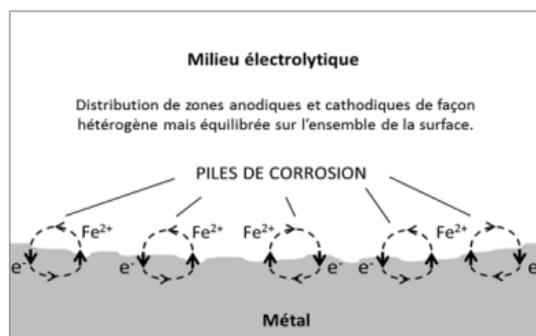
## I.6. Aspect morphologie de la corrosion

Le processus de corrosion des métaux prend de nombreuses formes, qui sont classées principalement selon la forme qui se manifeste à la surface corrodée [8] :

- Corrosion uniforme (généralisée),
- Corrosion localisée.

### I.6.1. Corrosion uniforme ou généralisée

La corrosion uniforme, également appelée *corrosion généralisée*, est un type de corrosion qui se produit de manière uniforme sur toute la surface d'un matériau. Cela signifie que la corrosion se propage de manière égale sur toute la surface exposée du matériau, entraînant une diminution générale de son épaisseur. C'est l'un des types de corrosion les plus courants et peut être causé par des facteurs tels que l'exposition à l'humidité, aux produits chimiques corrosifs ou à des conditions environnementales agressives.



**Figure I.6 :** Principe de la corrosion généralisée

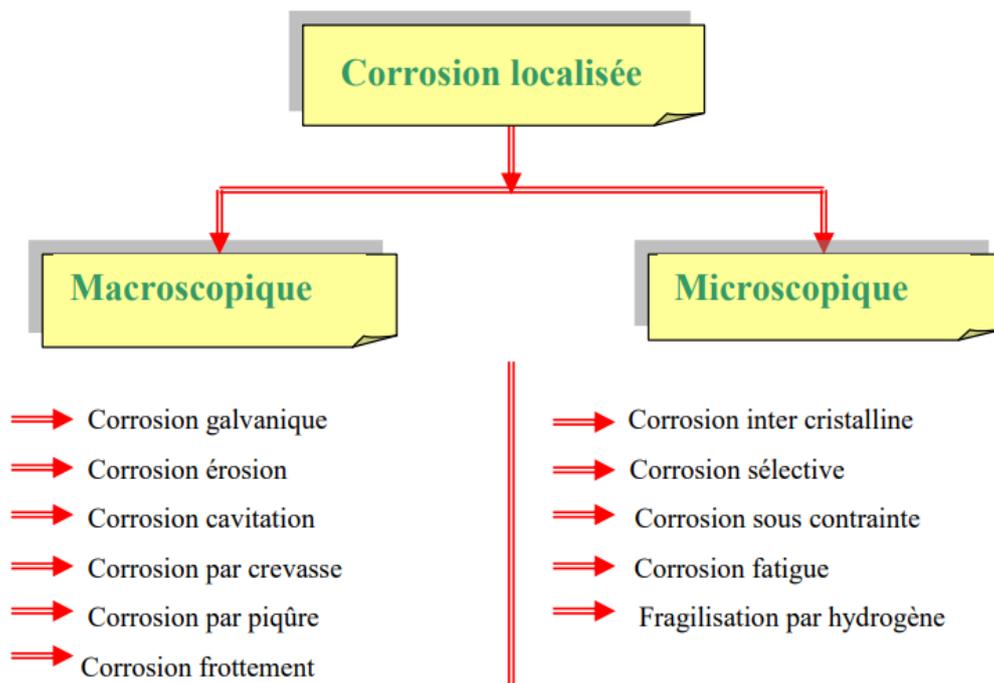
La corrosion généralisée peut être estimée :

- En mesurant la perte d'épaisseur du matériau par an. Par exemple, un acier au carbone non protégé peut se dégrader à raison d'un millimètre (mm) par an dans un environnement marin.
- En mesurant la perte de masse, généralement en milligrammes par centimètre carré (mg/cm<sup>2</sup>) de matériau exposé par jour, d'un métal en contact avec un fluide corrosif.

### I.6.2. Corrosion localisée

La corrosion localisée est la forme la plus insidieuse. Elle survient sur une partie du métal qui représente un lieu spécifiquement anodique, clairement distingué, dont la surface est très faible devant le reste de la structure métallique qui constitue la zone cathodique [9].

On distingue plusieurs types de corrosion localisée que nous pouvons schématiser comme suit :



**Figure I.7 :** Différents types de la corrosion localisée

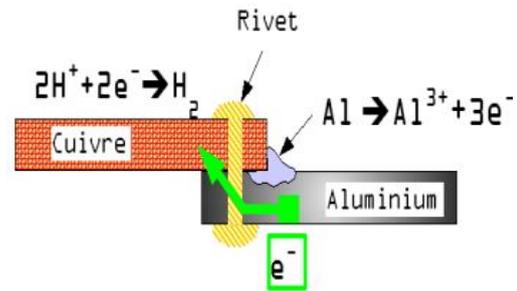
#### a) Corrosion galvanique

Appelée aussi *corrosion bimétallique*, c'est en général quand deux métaux différents sont en contact ou reliés électriquement dans un milieu corrosif aqueux. Elle est due à la formation d'une pile électrochimique entre les deux métaux et la dégradation du métal le moins noble s'intensifie [10].

On peut aussi avoir le cas de corrosion galvanique lorsque deux parties d'un objet métallique d'un même métal ne sont plus aux mêmes potentiels à cause d'une hétérogénéité entre les deux parties.



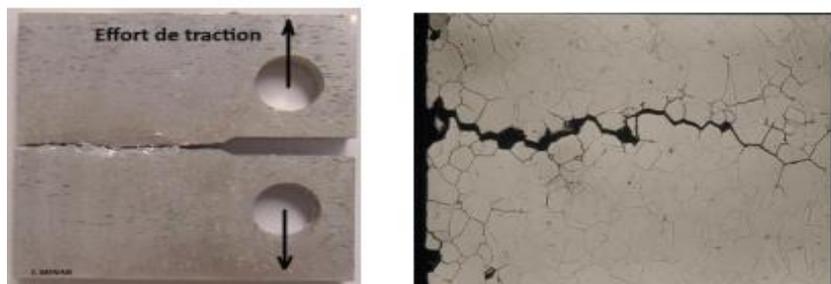
**Figure I.8 :** Corrosion galvanique résultant d'un assemblage de deux métaux différents : robinet en cuivre et conduite en acier galvanisé



**Figure I.9 :** Exemple de processus de corrosion électrochimique galvanique résultant de l'assemblage de l'aluminium et du cuivre

### b) Corrosion sous contrainte

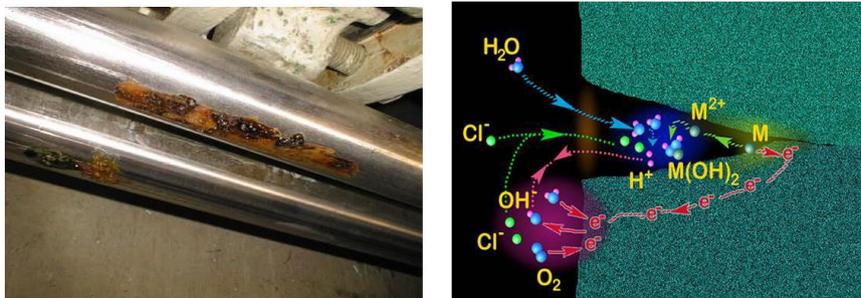
La corrosion sous contrainte est un type de corrosion qui se produit lorsque la combinaison de contraintes mécaniques et de l'environnement corrosif entraîne une détérioration accélérée d'un matériau. Cela peut se produire lorsque le matériau est soumis à des contraintes de traction, de compression ou de flexion, ce qui peut provoquer des fissures et une propagation de la corrosion le long des zones de contrainte [11]. Ce phénomène peut être préoccupant car il peut entraîner des défaillances structurales imprévisibles.



**Figure I.10 :** Exemple de corrosion sous contrainte

### c) Corrosion caverneuse

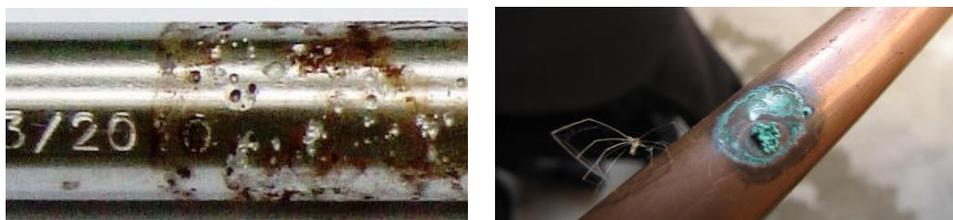
La corrosion par crevasse ou corrosion caverneuse est due, au moins au départ, à la formation d'une cellule d'aération différentielle. Elle se caractérise par une attaque intense, qui varie depuis la corrosion presque uniforme à l'attaque par piqûres [12].



**Figure I.11** : Corrosion caverneuse

#### d) Corrosion par piqûres

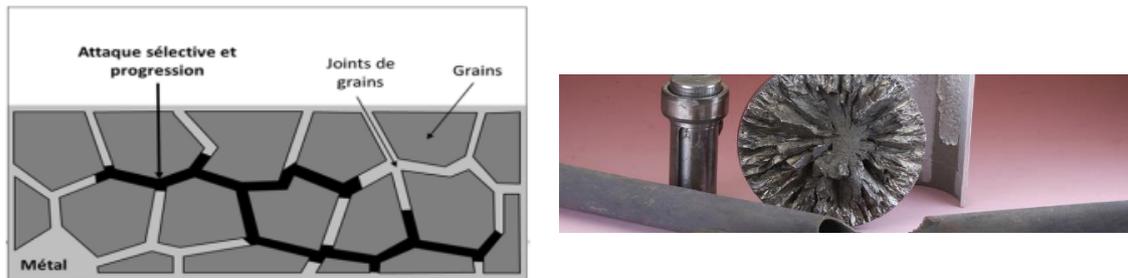
C'est une dissolution localisée sur une surface qui se produit par certains anions agressifs notamment le chlore [13]. Cette forme de corrosion est particulièrement insidieuse, l'attaque se limite à des piqûres, très localisées qui peuvent se développer rapidement et peuvent finir par perforer intégralement la surface métallique [14].



**Figure I.12** : Corrosion par piqûres de l'acier et du cuivre

#### e) Corrosion inter-granulaire

La corrosion inter-granulaire est un type de corrosion qui se produit le long des limites de grains d'un matériau métallique. Cela se produit généralement lorsque le matériau est exposé à un environnement corrosif spécifique, comme températures élevées ou une exposition prolongée à certains agents chimiques. La corrosion inter-granulaire peut affaiblir la structure du matériau en provoquant une fissuration le long des limites de grains, ce qui peut entraîner des défaillances.



**Figure I.13 :** Principe de la corrosion inter-granulaire

#### f) Corrosion par érosion

Elle concerne des installations ou matériaux soumis à des fluides corrosifs en mouvement. Elle est due à l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'un enlèvement mécanique de matière. La plupart des métaux et alliages y sont sensibles, en particulier les métaux mous (cuivre, plomb, etc.) ou ceux dont la résistance à la corrosion dépend de l'existence d'un film superficiel (aluminium, aciers inoxydables) [15].



**Figure I.14 :** Corrosion-érosion d'une conduite

#### g) Corrosion sélective

La corrosion sélective ou *Lixiviation sélective* est le type de corrosion qui apparaît lorsque l'un des éléments d'un alliage est dissous à partir de la matrice en raison des différences de potentiel avec les autres éléments de l'alliage. La corrosion feuilletant est une forme de corrosion sélective qui se propage suivant une multitude de plans parallèles à la direction du laminage ou du filage [4].

L'exemple le plus courant est la dézincification du laiton, dans laquelle le zinc est lixivié sélectivement à partir d'un alliage de laiton cuivre-zinc. Ce processus produit une structure de cuivre poreuse affaiblie. L'élimination sélective du zinc peut se faire de manière uniforme ou à une échelle localisée.



**Figure I.15 :** Dézincification du laiton

#### **h) Corrosion par frottement [2]**

Lorsque deux surfaces métalliques sont en contact et qu'elles se déplacent l'une par rapport à l'autre, leurs surfaces peuvent se détériorer rapidement et devenir impropres aux mouvements ultérieurs.

Pour que la corrosion par frottement puisse apparaître, il faut simultanément :

- L'existence d'une pression de contact entre les deux métaux,
- La présence de vibrations,
- L'existence d'un glissement entre les deux surfaces,
- La présence d'oxygène.

Il semble que le phénomène soit dû à l'arrachement et à l'oxydation des particules métalliques sous l'effet du frottement et de l'élévation de température qui en résulte. Les conséquences sont : l'augmentation des jeux, le grippage, l'apparition de défauts pouvant provoquer des ruptures de fatigue.



**Figure I.16 :** Corrosion par frottement

### **i) Corrosion fatigue**

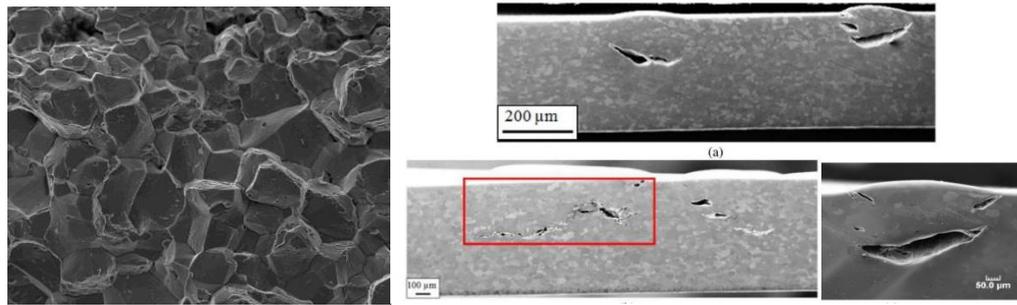
La corrosion fatigue est un phénomène qui se produit lorsque la combinaison de contraintes mécaniques cycliques et de l'environnement corrosif entraîne une détérioration accélérée d'un matériau métallique. Cela peut se produire dans des situations où le matériau est soumis à des charges répétitives, telles que des vibrations ou des fluctuations de contrainte. La corrosion fatigue peut provoquer la formation de fissures et une propagation rapide de la corrosion le long de ces fissures, ce qui peut entraîner des défaillances structurales.



**Figure I.17 :** Corrosion fatigue

### **j) Fragilisation par l'hydrogène [16]**

La fragilisation par l'hydrogène est un phénomène de réduction de la ductilité de certains métaux par l'absorption d'hydrogène facilitant ainsi la fissuration. Les atomes d'hydrogène étant petits, ils peuvent pénétrer les métaux solides par perméation. Une fois absorbés, cela entraîne un abaissement de la contrainte nécessaire pour initier et propager une fissure, rendant le matériau plus fragile. La fragilisation par l'hydrogène est majoritairement présente dans les aciers, mais aussi dans le fer, le nickel, le titane, le cobalt et leurs alliages. Le cuivre, l'aluminium et les aciers inoxydables sont moins touchés par ce phénomène.



**Figure I.18 :** Fissure d'un acier trempé provoquée par de l'hydrogène, observée au microscope électronique à balayage.

### I.7. Les facteurs influençant la corrosion

Les phénomènes de corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs et ils peuvent être classés en quatre classe (tableau I.1) :

<b>Facteurs du milieu corrosif</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Concentration du réactif</li> <li>• Teneur en oxygène</li> <li>• pH du milieu</li> <li>• Température</li> <li>• Pression</li> </ul>
<b>Facteurs métallurgiques</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Composition de l'alliage</li> <li>• Procédés d'élaboration</li> <li>• Impuretés</li> <li>• Traitement thermique</li> <li>• Traitement mécanique</li> </ul>
<b>Facteurs définissant les conditions d'emploi</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Etat de surface</li> <li>• Forme des pièces</li> <li>• Emploi d'inhibiteur</li> <li>• Procédés d'assemblage</li> </ul>
<b>Facteurs dépendant du temps</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Vieillissement</li> <li>• Tensions mécaniques</li> <li>• Modification des revêtements protecteurs</li> </ul>

**Tableau I.1 :** Principaux facteurs de corrosion [17].

### I.8. Diagramme de Pourbaix

Les nombreuses réactions chimiques ou électrochimiques intervenant dans les phénomènes de corrosion dépendent du pH de la solution. Pourbaix a établi des diagrammes potentiel-pH qui

délimitent différents domaines dans lesquels peut se trouver le métal. Il permet de déterminer les domaines de stabilité des différentes espèces chimiques.

Le diagramme E-pH d'un élément chimique est un graphique représentant la forme prédominante de cet élément chimique en solution aqueuse, en fonction du potentiel (placé en ordonné) et du pH (placé en abscisse).

➤ **Les trois états possibles d'un métal**

Un métal peut se trouver dans trois états vis-à-vis de son milieu ambiant :

- **Domaine d'immunité** : C'est la région E-pH de stabilité thermodynamique du métal. La corrosion étant impossible thermodynamiquement et ne peut donc pas se produire. L'absence de corrosion n'est pas due à la formation d'une « barrière » matérielle entre le métal et le milieu, mais à l'absence de réactivité.  
Dans la pratique, cette situation se rencontre essentiellement avec les métaux nobles (Or, platine, ...)
- **Domaine de passivité** : C'est la région E-pH où se trouvent les différentes phases condensées (en général des oxydes et des hydroxydes) qui recouvrent le métal et le protègent d'une attaque ultérieure. Le métal a donc été oxydé en surface, mais cette pellicule le protège d'une attaque en profondeur. Ce film (appelé couche passive ou de passivation) doit être stable vis-à-vis du milieu extérieur et ne pas présenter de faiblesse locale (ou totale). L'aluminium, le titane, l'acier inoxydable et le cuivre doivent leur résistance à la corrosion grâce à leur comportement passif.
- **Domaine de corrosion** : C'est la région E-pH où le métal se trouve sous forme ionique. Il y a eu oxydation du métal et donc corrosion pour donner une espèce soluble. Le métal n'est pas stable et n'est pas recouvert d'un film protecteur.

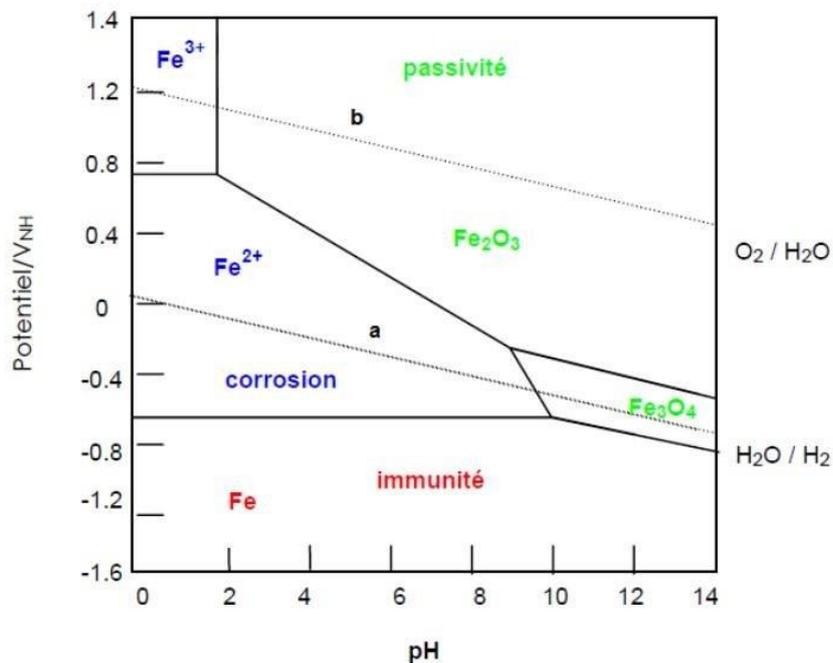


Figure I.19 : Exemple d'un diagramme de pourbaix (fer-eau)

## I.9. Moyens de lutte contre la corrosion

La prévention de la corrosion doit commencer déjà dans la phase de planification, en d'autres mots, on doit prendre en considération la corrosion depuis le début d'un projet et jusqu'à sa réalisation. Il s'agit de garantir une certaine durée de vie à un objet. En plus, la solution adoptée doit être compatible avec les prescriptions concernant la protection de l'environnement naturel et doit permettre le recyclage des différents composants à la fin de leur utilisation.

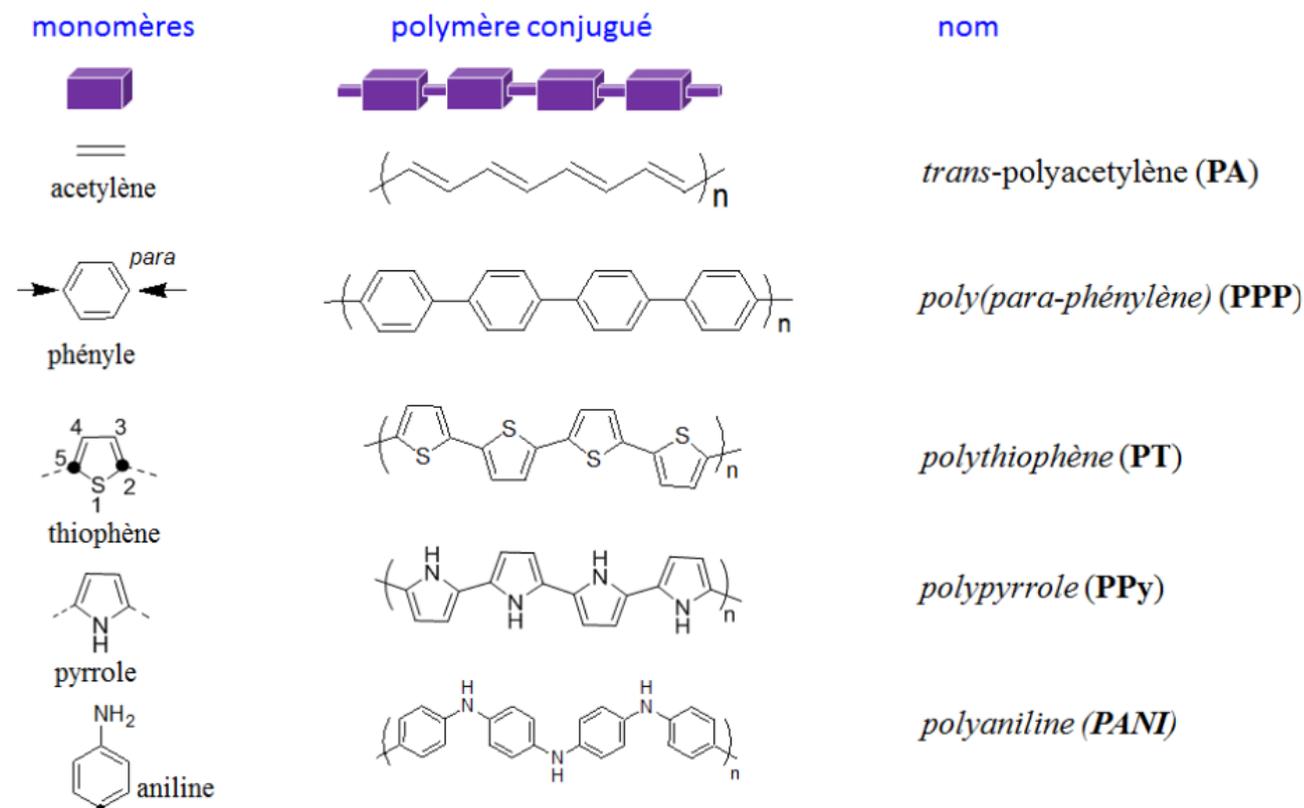
En matière de protection, il est possible d'agir soit sur le matériau lui-même (choix judicieux, formes adaptées, contraintes en fonction des applications, etc.), soit sur la surface du matériau (revêtement, peinture, tout type de traitement de surface, etc.), soit sur l'environnement avec lequel le matériau est en contact (inhibiteur de corrosion). Dans la suite de ce chapitre, on va présenter seulement la protection contre la corrosion par des revêtements, et plus particulièrement par des couches à base de polymères conducteurs.

### I.9.1. Les Polymères conducteurs

#### I.9.1.1. Historique et généralités sur les polymères conducteurs

Les polymères conducteurs sont des matériaux intéressants car ils combinent les propriétés des polymères avec la conductivité électrique. Ils sont généralement composés de chaînes polymériques contenant des groupes fonctionnels capables de transporter des charges

électriques (figure I.20). Ces matériaux sont utilisés dans de nombreux domaines, tels que l'électronique flexible, les captures et les dispositifs d'énergie [18]. Ils offrent des possibilités passionnantes pour le développement de nouvelles technologies.

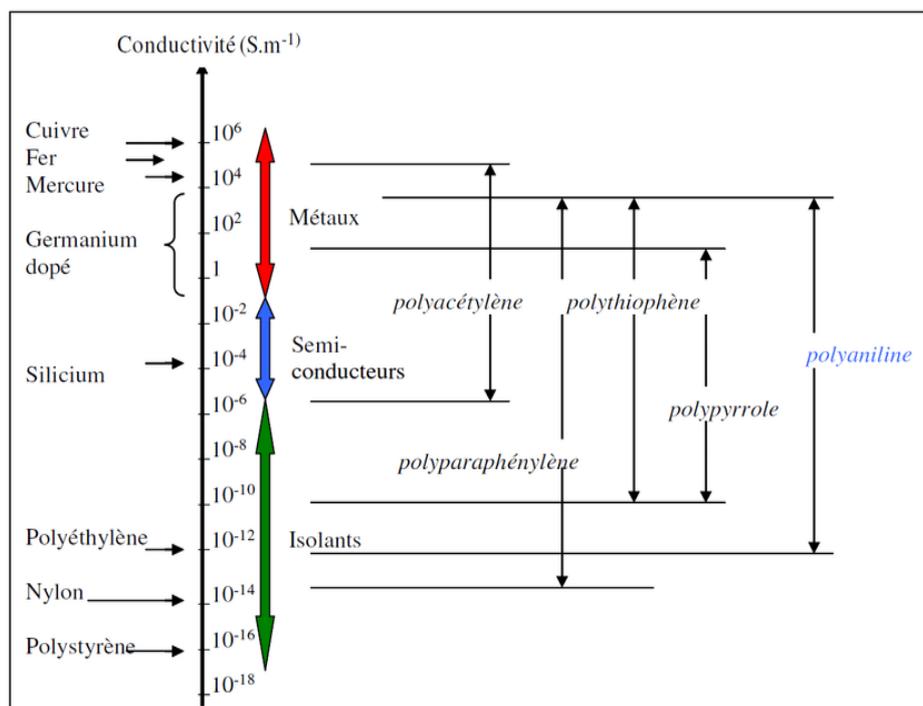


**Figure I.20** : Structure chimique de quelques polymères conducteurs

Il existe deux types de conductivité possibles :

- Une conductivité électronique, due à un déplacement d'électrons dans une partie plus ou moins étendue d'une substance ;
- Une conductivité ionique, due à une migration d'ions.

Dans les deux cas, le type de conduction dépend des porteurs majoritaires (électrons, trous, ions positifs ou négatifs). Dans les polymères classiques isolants, la conductivité est très faible (de l'ordre de  $10^{-10}$  à  $10^{-20}$  S/cm). Les polymères conducteurs, au contraire, peuvent atteindre des conductivités de l'ordre de  $10^3$  à  $10^5$  S/cm, c'est-à-dire deux à trois ordres de grandeur au-dessous de celle des métaux (figure I.21).



**Figure I.21 :** Les principaux polymères conducteurs et leur conductivité électrique

### I.9.1.2. Différents types de polymères conducteurs

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

- Polymère conducteur extrinsèques ;
- Polymère conducteur intrinsèques ;
- Polymère conducteur ionique.

#### a) Polymères conducteurs extrinsèques

Les polymères conducteurs extrinsèques sont des polymères qui acquièrent des propriétés de conductivité électrique grâce à l'incorporation de substances conductrices, telles que des particules métalliques ou des nanotubes de carbone, dans leur structure [19]. On obtient alors un polymère dit "chargé", la conduction étant assurée par le percolation des particules introduites. Cette modification extrinsèque permet d'améliorer la conductivité du polymère, ou même de le rendre conducteur. Ces polymères sont largement utilisés dans des applications telles que les encres conductrices pour circuits imprimés, les protections anticorrosion, l'emballage ou encore les supports antistatiques [19].

### **b) Polymères conducteurs intrinsèques**

Les polymères conducteurs intrinsèques sont des polymères conjugués dont le squelette est constitué d'une succession de liaisons simples et doubles engendrant un système d'électrons fortement délocalisés. Ils peuvent être oxydés ou réduits, c'est-à-dire dopés sous une forme qui est conductrice de façon relativement réversible, en même temps un anion ou cation (dopant) s'insère dans le polymère pour assurer la neutralité électrique. Ils sont utilisés dans divers domaines tels que l'électronique organique, les cellules solaires et les dispositifs électroniques flexibles.

### **c) Polymères conducteurs ionique**

Les polymères conducteurs ioniques sont des polymères qui peuvent transporter des ions à travers leur structure, ceux sont des complexes du type polymères/sels. La conduction est assurée par des ions nobles. La présence d'hétéroatomes tels que O, S, P, N dans une macromolécule permet des interactions avec des cations. La mobilité de la chaîne favorise le mouvement des porteurs de charge. Pour réaliser un système bon conducteur ionique, il faut une bonne solvatation du sel et une bonne mobilité des macromolécules [20].

Ils sont souvent utilisés dans des applications telles que les batteries, les capteurs et les dispositifs électrochimiques. Ces polymères permettent la conduction d'ions, ce qui les rend utiles pour le stockage et la transmission d'énergie.

#### **I.9.1.3. Le poly(pyrrole)**

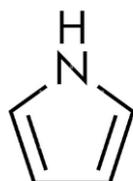
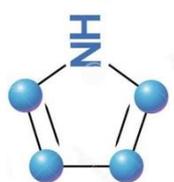
Le polypyrrole PPy a été découvert pour la première fois en 1963 par les chercheurs japonais H. Shirakawa, A. J. Heeger et A. G. Macdiarmid [21, 22]. Leur découverte a ouvert la voie à de nouvelles recherches sur les polymères conducteurs et a conduit au développement de nombreux autres polymères conducteurs intrinsèques. Depuis lors, le PPy a été largement étudié en raison de ses propriétés de conductivité électrique, de sa stabilité chimique et de sa facilité de fabrication [23]. Il continue d'être un matériau d'intérêt dans de nombreuses applications électroniques et électrochimiques.

Le PPy agit comme isolant lorsqu'il n'est pas dopé ou lorsqu'il est suroxydé [24]. En fonction des additifs présents dans le milieu réactionnel, PPy peut avoir différentes nanostructures telles que : des nanosphères, des nanorubans, des nanofibrilles et des nanotubes [25, 26].

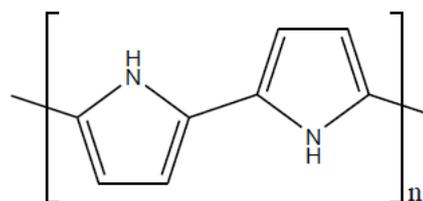
### a) Propriétés physiques du Pyrrole

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 organiques. Il a la structure présentée sur la figure I.22, 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/cm<sup>3</sup>.

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 [27].



**Pyrrole**



**Polypyrrole**

**Figure I.22** : Structure chimique du monomère pyrrole et du polymère Polypyrrole

### b) Synthèse de polypyrrole

La synthèse du Polypyrrole peut avoir lieu par voie chimique, électrochimique ou par déposition de vapeur chimique [28].

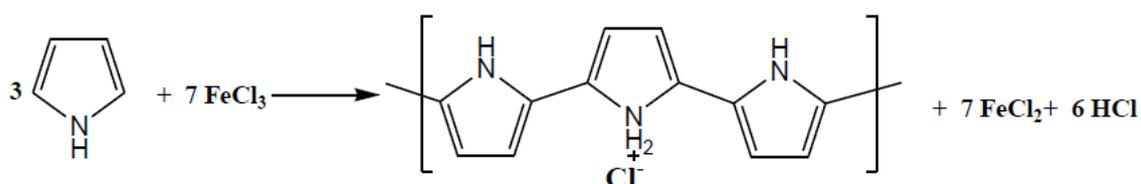
#### ➤ Synthèse chimique

Les synthèses chimiques les plus souvent utilisées conduisent à l'obtention d'une poudre noire. Ces synthèses consistent à polymériser le pyrrole en solution (différents solvants possibles : eau, benzène, éthanol, acide sulfonique) en y ajoutant un agent oxydant (  $FeCl_3$ , persulfate d'ammonium,  $Cu^{2+}$ ,  $AlCl_3$ ,  $Ag^{2+}$ ) [27].

Dans un milieu suffisamment oxydant, le pyrrole polymérise en se liant par la position  $\alpha$  en perdant les protons qui se trouvaient initialement à cette position. Le polymère obtenu est

chargé positivement, l'électro neutralité étant assurée par la présence d'un anion, le polymère obtenu est directement sous forme dopée.

Les mécanismes de polymérisation du pyrrole sont complexes, on peut en donner un exemple d'un schéma simplifié correspondant à la réaction de polymérisation du pyrrole en présence de  $\text{FeCl}_3$  [29].



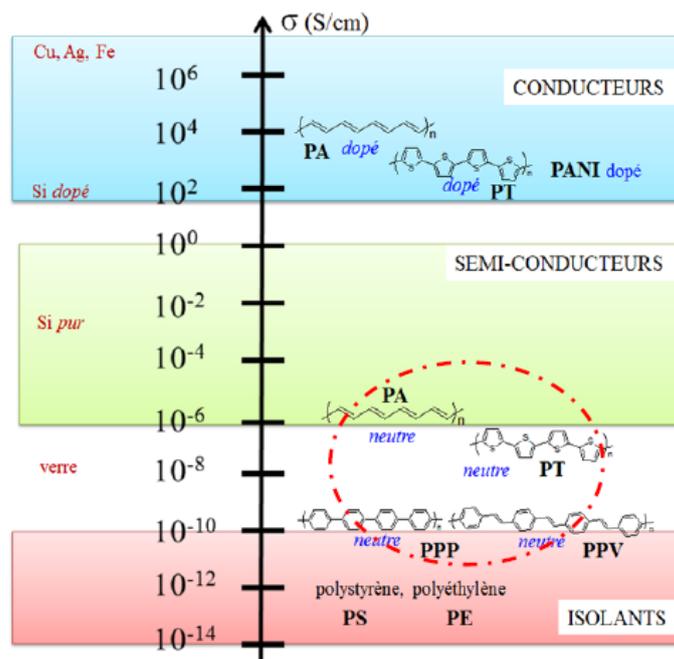
**Figure I.23 :** Réaction de polymérisation simplifiée du pyrrole par voie chimique

### ➤ Synthèse électrochimique

La première préparation électrochimique du poly pyrrole a été réalisée en 1968 par Bocchi et coll. [30]. Ils ont remarqué la formation d'un film blanc fragile de polypyrrole sur l'électrode de platine durant l'oxydation anodique du pyrrole dans l'acide sulfurique dilué. La synthèse électrochimique est utilisée pour former un film mince uniforme. 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 [31].

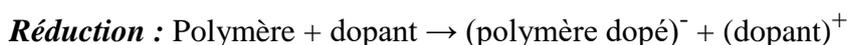
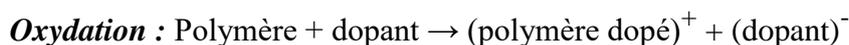
#### I.9.1.4. Dopage des polymères conducteurs

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 [29].



**Figure I.24 :** Echelle de conductivité des polymères conducteurs classiques : polypyrrole (PPy), polythiophène (PT), polyaniline (PANI), polyacétyle (PA), polythiophène (PT) et le polyparaphénylène (PPP).

Suite au dopage par les agents oxydants ou réducteurs, des charges positives ou négatives sont développées dans le polymère. Ceci peut être représenté par les réactions suivantes :



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 [29].

Il existe aussi d'autres méthodes de dopage, on cite le *dopage par échange d'ions* et le *dopage gazeux*.

Dans le cas du dopage par échange d'ions, des radiations de haute énergie tels que les rayons gamma  $\gamma$ , le faisceau électronique et les radiations de neutrons sont utilisés pour le dopage des polymères par des agents dopants neutres. L'irradiation par les rayons gamma en présence du

gaz SF<sub>6</sub> ou des radiations de neutrons en présence de I<sub>2</sub>, a été utilisée pour doper le polythiophène. On suppose que les molécules neutres, tel que SF<sub>6</sub> et le I<sub>2</sub>, se décomposent d'abord en espèces d'agents dopants actifs sous une radiation de grande énergie [32].

Le dopage gazeux est lorsque les polymères sont exposés aux vapeurs de l'agent dopant sous vide. Le degré de concentration en agent dopant dans les polymères peut être facilement contrôlé par la température, le vide et le temps d'exposition.

## Références bibliographiques

- [1] H. Makhloufi, « Cours sur la corrosion ». Département de Génie des Procédés, Université de Bejaia
- [2] M. Mansouri, « Etude de corrosion en utilisant les inhibiteurs », Mémoire de master, Université Mohamed Khider, 2019
- [3] N. Bouamama et S. Madene, « Elaboration d'un revêtement à base d'oxyde de cérium destiné à la protection de la corrosion de l'acier en milieu marin », Mémoire de master, Université A. MIRA de Bejaia, 2014
- [4] C. Chinogurei, « Propriétés inhibitrices de l'huile de cade sur la corrosion de l'aluminium », Mémoire de master, Université Badji Mokhtar, Annaba, 2018
- [5] H. Barkat, « Utilisation des extraits (méthanolique aqueux) de la plante Malva sylvestris comme inhibiteur de corrosion de l'acier au carbone dans un milieu acide », Mémoire de Master, Université de Tébessa, 2017
- [6] R. Dra, « Polycopie corrosion, cours et exercices », Université de Djillali libes de Sidi bel abbes.
- [7] A. Campa, « Protection des surfaces métalliques contre la corrosion, technologie professionnelle pour les mécanicien », Edition Foucher, tome 2, Paris, 1971
- [8] A. Belloufi, « Comportement à la corrosion d'un acier doux dans un milieu à différents pH, en Présence de  $ZnCl_2$  », Mémoire de Magister, Université Hadj lakhdar de Batna, 2009
- [9] H. Yousfi, « Etude des inhibiteurs de la corrosion pour protéger l'acier ordinaire en milieu agressif », Mémoire de Master, Université Mouhamed El Bachir El ibrahimi de Bordj Bou Arréridj, 2020
- [10] I. Zerzour, « Etude de l'effet inhibiteur de corrosion des extraits des plantes Lactuca Virosa L. et Verbascum thaps L. sur l'acier X60 dans un milieu acide  $H_2SO_4$  2M », Mémoire de Master, Université de Larbi ben M'hidi d'Oum el Bouaghi, 2020
- [11] O. Kime, « Etude de la propriété inhibitrice du composé N-ferrocenylmethyl-4-aminoacetophenone vis-à-vis de la corrosion de l'acier XC52 en milieu  $H_2SO_4$  », Mémoire de Master, Université de Hamma Lakhder El-oued, 2022
- [12] Y. Boumlita, « Dégradation des propriétés mécanique de carbone de soudure d'un acier APIX70 en fonction de la succession des réparations application dureté », Mémoire de Master, Université Badji Mokhtar de Annaba, 2017
- [13] B. Grosogeat, P. Colon, « La corrosion », Société Francophone de Biomatériaux Dentaires B, 2010
- [14] I. Ghiaba, « Etude de l'effet inhibiteur des huiles essentielles de anacyclus valentinus L sur la corrosion de l'acier X70 dans un milieu d'acier  $H_2SO_4$  (0.5M) », Mémoire de Master académique, Université Kasdi Merbah de Ouargla, 2021

- [15] L. Belbouab, « Application d'un chélatant comme inhibiteur de corrosion de l'acier en milieu acide : analyse électrochimique », Mémoire de Master, Université Mohamed El Bachir El Ibrahimi de Bordj Bouarredj, 2022
- [16] S. P. Lynch, « 2 - Hydrogen embrittlement (HE) phenomena and mechanisms », Stress Corrosion Cracking, 90, 2011
- [17] R. Soumya, « Formulation et étude des propriétés d'une peinture anti corrosion : Phase eau », Mémoire de Master, Université M'hamed Bougara de Boumerdes, 2019
- [18] L. Domingue, « Développement de polymères redox conducteurs comme matériaux de cathode pour des batteries au lithium », Université du Québec à Montréal, 2023
- [19] D. Clery, « After Years in the Dark, Electric Plastic Finally Shines », Science, 263,1700, 1994
- [20] C. Querner, « Synthèses inorganiques à base d'architectures  $\pi$ -conjuguées et de nanocristaux de semi-conducteurs II-VI », Thèse de doctorat, Université du Joseph Fourier, 2005
- [21] R. Kaner et A. MacDiarmid, « Pour la science », Edition Technip, 126, 52, 1981
- [22] The Nobel Prize in Chemistry, The Royal Swedish Academy of Science, Conductive Polymers, 2000
- [23] A.L. Pang, A. Arsad, M. Ahmadipour, « Synthesis and factor affecting on the conductivity of polypyrrole, a short review, Polymers for Advanced Technologies », 32, 1428, 2021
- [24] L. Fang, L. Zhao, X. Liang, H. Xiao, L. Qian, « Effects of oxidant and dopants on the properties of cellulose/PPy conductive composite hydrogels », Journal of Applied Polymer Science, 133, 2016
- [25] X. Zhang, J. Zhang, W. Song, Z. Liu, « Controllable synthesis of conducting polypyrrole nanostructures », The Journal of Physical Chemistry B, 110, 1158, 2006
- [26] J. Stejskal, M. Trchová, « Conducting polypyrrole nanotubes : a review », Chemical Papers, 72, 1563, 2018
- [27] R. Azeboudj et T. Benbellil, « Amélioration des propriétés anticorrosives d'un revêtement composite électrodéposé sur un substrat en acier », Mémoire de Master, Université A. Mira de Bejaia, 2021
- [28] H. Nguyen, « Elaboration de films de polypyrrole par electropolymerisation sur un substrat fer et caractérisation de leurs propriétés de protection contre la corrosion », Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris 6, 2002
- [29] H. Chemache et F. Ouali, « Elaboration d'un revêtement à base de poly-pyrrole dopé par des contre ions. Application à la protection de l'acier contre la corrosion », Mémoire de Master, Université A. Mira de Bejaia, 2019
- [30] T V Vernitskaya, O N Efimov, « Polypyrrole : a conducting polymer ; its synthesis, properties and applications », Russian Chemical Reviews, 66, 443, 1997

[31] O. Grari, « Amélioration des propriétés physico-chimiques et anticorrosives du revêtement de poly-pyrrole électro-déposé sur l'acier inoxydable 304 », Thèse de Doctorat, Université de Franche-Comté, 2015

[32] L. T. Yu, M. S. Borredon, J. Jozefowicz, G. Belorgey, R. Buvet, « Etude expérimentale de la Conductivité en Courant continu des Composés macromoléculaires », Journal of Polymer Science, Part C : Polym Symp, 16, 2931, 1967

## Chapitre II

### Conditions expérimentales et techniques d'étude

#### II.1. Conditions expérimentales

##### II.1.1. Solutions électrolytiques

Une solution électrolytique est une solution contenant des ions mobiles (cations et anions) qui proviennent de la dissociation (ou ionisation) d'un soluté (ou électrolyte) dans un solvant. Cette solution conduit le courant électrique quand elle est placée dans un champ électrique  $E$  [1]. Différents électrolytes ont été utilisés permettant soit d'élaborer électrochimiquement les films de 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.

➤ **Solution d'électro polymérisation**

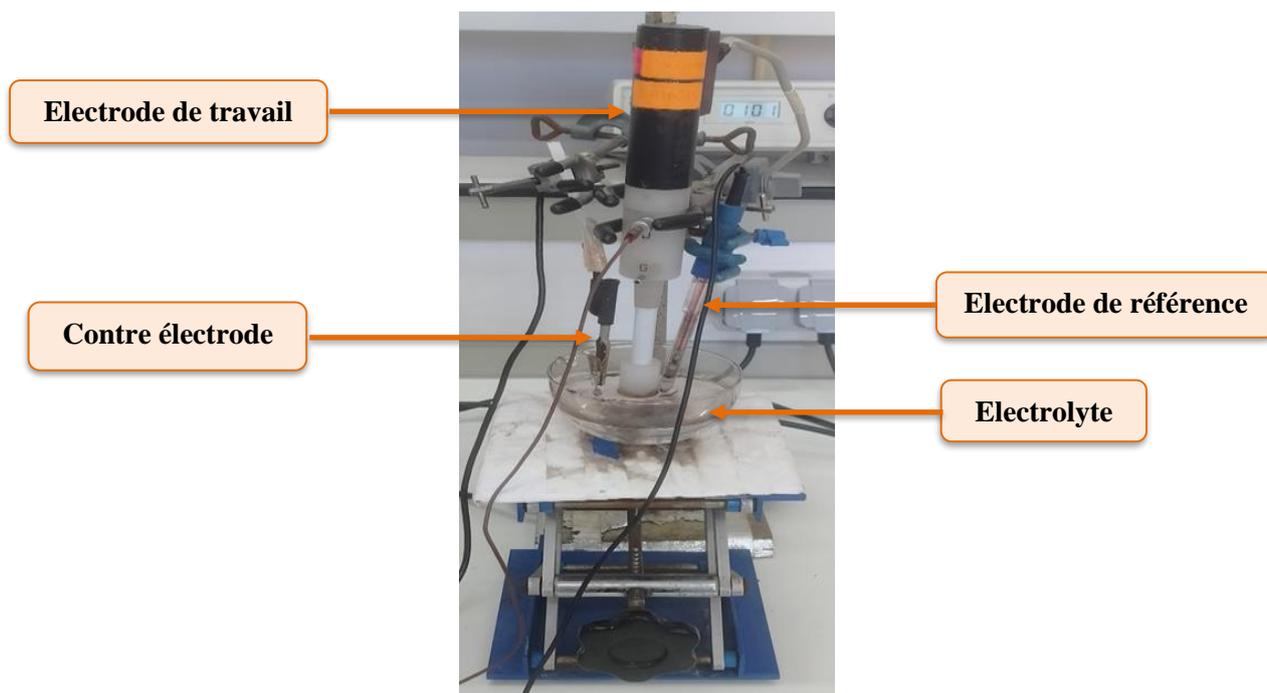
La synthèse électrochimique des films de polypyrrole PPy a été réalisée dans une solution d'acide oxalique  $C_2H_2O_4$  0,1M en présence de 0,1 M du monomère pyrrole.

➤ **Milieu corrosif**

Les tests de corrosion ont été réalisés dans une solution d'acide sulfurique  $H_2SO_4$  de pH 0,3 et de concentration 0,5 M. Les essais ont été réalisés à température ambiante, dans une solution non agitée et aérée.

##### II.1.2. Cellule électrochimique

Une cellule électrochimique est un dispositif qui convertit l'énergie chimique en énergie électrique à travers des réactions électrochimiques. Nos expériences ont été menées dans une cellule électrochimique classique en verre contenant la solution d'étude et les trois électrodes : l'électrode de travail, l'électrode de référence et la contre électrode. Les électrodes sont immergées dans un milieu aéré et température ambiante (figure II.1).



**Figure II.1 :** La cellule électrochimique

### II.1.3. Electrodes

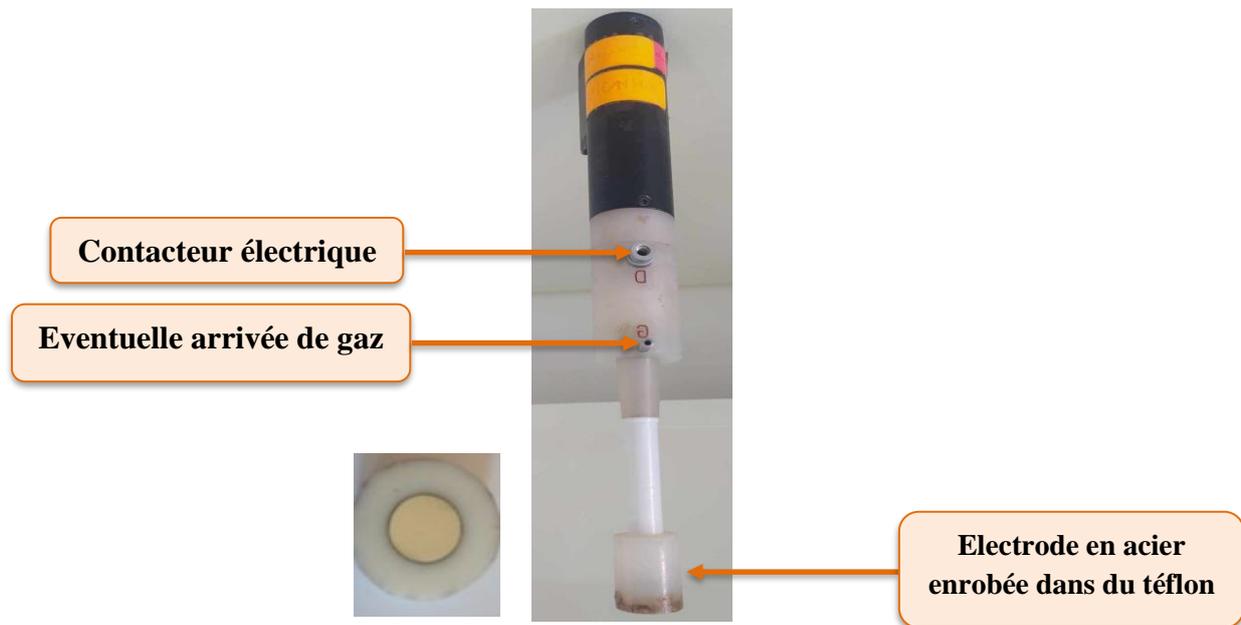
Une électrode est un conducteur utilisé pour transmettre des courants électriques ou pour effectuer des mesures électriques. Notre système électrochimique se compose de trois électrodes :

➤ **Electrode de travail**

Elle est constituée d'un barreau cylindrique en acier ayant un diamètre égal à 1cm, elle est enrobée 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.

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 à l'aide d'une polisseuse mécanique (figure II.2) 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 :

<i>Elément d'alliage</i>	<i>Fe</i>	<i>Si</i>	<i>Mn</i>	<i>O</i>	<i>C</i>
<i>Composition (% massique)</i>	96,48	0,22	0,69	2,61	0,02

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



Figure II.3 : Polisseuse mécanique

➤ **Electrode auxiliaire**

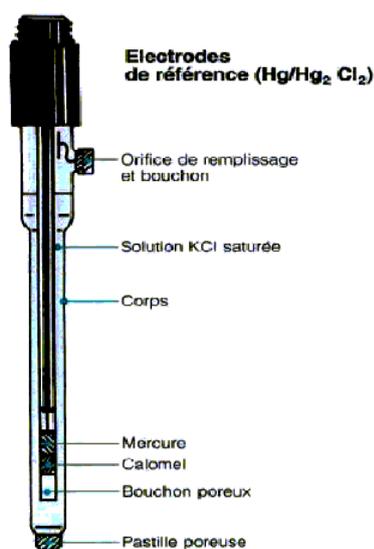
Appelée aussi contre électrode, c'est une grille en platine dont le rôle est d'assurer le passage du courant électrique dans le montage à trois électrodes, de minimiser l'effet de polarisation et de localiser la chute ohmique au voisinage de l'électrode de travail.



**Figure II.4 :** Contre électrode

➤ **Electrode de référence**

C'est une électrode dont le potentiel est stable et reproductible quel que soit le milieu dans lequel est prolongée. 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  $25^\circ\text{C}$  est de  $+0.414\text{V}$  par rapport à l'électrode au calomel saturé ECS, ou de  $+0.658\text{V}$  par rapport à l'électrode normale à hydrogène ENH. Nous avons utilisé une électrode au calomel saturé en KCl (ECS). Elle est placée aussi près que possible de l'électrode de travail afin de diminuer les erreurs de mesure dues à la chute ohmique.



**Figure II.5 :** Electrode de référence ECS

## II.2. Dispositifs électrochimiques utilisés

Toutes nos expériences sont réalisées à l'aide de deux installations : un Potentiostat-Galvanostat (PGP201) et un AUTOLAB. Chaque installation est composée d'un appareil de mesure et de la cellule électrochimique à trois électrodes.

### ➤ Potentiostat-Galvanostat (PGP201)

En utilisant le logiciel Voltmaster 1, 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

### ➤ AUTOLAB

Cette appareil de mesure intégrant à la fois un pontentiostat/galvanostat est commandé par le logiciel GPES pour les mesures voltamétriques et le FRA pour les mesures d'impédance électrochimique.



Figure II.7 : Dispositif expérimental de type AUTOLAB

### II.3. Techniques d'études électrochimiques

Les techniques électrochimiques qui sont utilisées en corrosion visent non seulement à la mise au point de méthodes d'essai d'évaluation et de contrôle de ce phénomène mais également au développement de moyens de lutte contre celui-ci : inhibition, protections anodique et cathodique, revêtements [2].

#### II.3.1. Suivi du potentiel à circuit ouvert (OCP)

Le suivi du potentiel à circuit ouvert (open-circuit potentiel : OCP) est une technique utilisée en électrochimie pour mesurer la différence de potentiel électrique entre une électrode de travail et une référence dans une solution électrolytique, sans appliquer de courant externe. Le suivi du potentiel en circuit ouvert apporte des informations préliminaires sur la nature des processus se produisant à l'interface métal/électrolyte (corrosion, passivation, etc.) [3].

Le potentiel de corrosion  $E_{\text{corr}}$  est un indicateur qualitatif de l'état de corrosion d'un substrat métallique dans un milieu électrolytique. Cette mesure permet également de connaître la durée d'immersion minimale nécessaire à l'établissement d'un état stationnaire indispensable pour le tracé des diagrammes d'impédance électrochimique [4]. C'est la seule mesure qui n'entraîne absolument aucune perturbation de l'état du système étudié.

#### II.3.2. Chronopotentiométrie

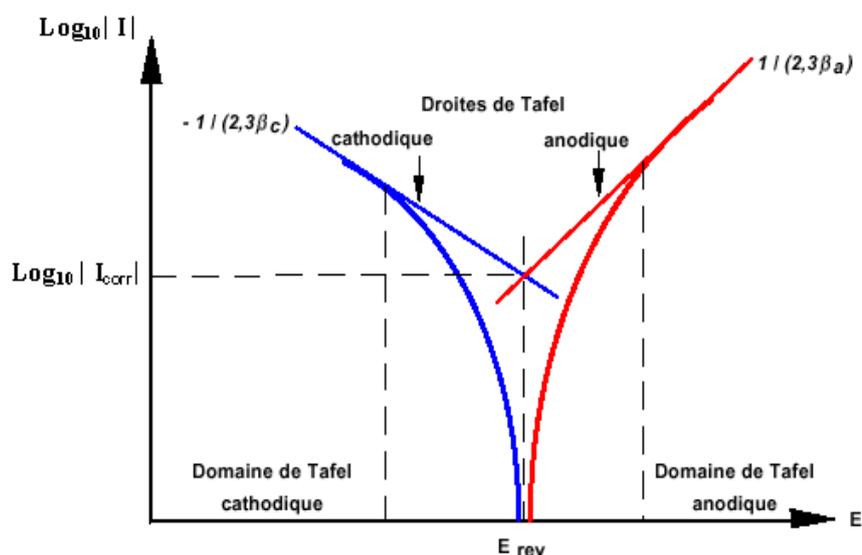
Contrairement à la méthode précédente, la chronopotentiométrie consiste à imposer un courant à l'électrode et tracer les courbes de potentiel en fonction de temps. Lorsque le courant global imposé est nul, la courbe obtenue représente l'évolution du potentiel de corrosion spontané en fonction du temps ou OCP [5]. Cette technique est intéressante dans le cadre des études sur les inhibiteurs, car elle permet d'avoir accès à l'évolution des cinétiques de formation du film selon différentes conditions expérimentales (température, concentration en inhibiteur, vitesse de rotation de l'électrode,...). De plus, la mesure du courant résiduel (courant mesuré à la fin du temps d'acquisition) donne une bonne estimation de la compacité et de l'efficacité de la couche barrière formée à l'interface [6].

#### II.3.3. Courbes de polarisation (Tafel)

La méthode de polarisation potentiodynamique consiste à appliquer à une interface métal/solution se trouvant dans un état stationnaire une rampe de potentiel et d'enregistrer le courant. Cette méthode renseigne sur l'évolution du comportement électrochimique du

matériau au contact du milieu corrosif [7]. Elle permet de déterminer d'une façon précise les paramètres électrochimiques d'un métal au contact d'un électrolyte à savoir : le courant de corrosion ( $I_{\text{corr}}$ ), le potentiel de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ), les pentes de Tafel ( $b_a$  et  $b_c$ ) et la résistance de polarisation ( $R_p$ ).

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 du courant de corrosion par la méthode des droites de Tafel

Cette méthode peut être aisément mise en œuvre en laboratoire (par l'utilisation d'un potentiostat), mais elle présente un certain nombre de limitations :

- Les écarts de potentiel imposés à l'électrode doivent être relativement importants (généralement plus de 100 mV) ; il est donc probable qu'une modification appréciable de l'état de surface du métal et donc de  $I_{\text{corr}}$  se produise pendant le tracé de ces courbes,
- Les courbes  $f(E) = \log(I)$  doivent être linéaires sur au moins une décade en courant, ce qui ne peut pas toujours être vérifié à cause de la présence de dégagement gazeux ou d'un processus de polarisation par diffusion.

### ❖ Détermination de la résistance de polarisation

La relation de Stern-Geary [5,8,9] est une équation importante en électrochimie, utilisée pour relier la résistance de polarisation à la densité de courant de corrosion. Cette relation permet de déterminer  $i_{corr}$  à partir de mesures de  $R_p$  ce qui est particulièrement utile pour évaluer les taux de corrosion sans avoir à mesurer directement le courant de corrosion.

La relation de Stern-Geary est donnée par :

$$R_p = \frac{ba*bc}{2.3(ba+bc)} * \frac{1}{i_{corr}} \quad (\text{Eq.1})$$

Avec :

- ✓  $R_p$  : la résistance de polarisation ( $\Omega/ \text{cm}^2$ )
- ✓  $ba$  : la pente de Tafel anodique.
- ✓  $bc$  : la pente de Tafel cathodique.
- ✓  $i_{corr}$  : la densité de courant de corrosion en  $\text{A}/\text{cm}^2$

### ❖ Détermination de la vitesse de corrosion

La vitesse de corrosion du métal, exprimée en épaisseur du matériau dissout par unité de temps, est reliée au courant de corrosion par la relation suivante :

$$V_{corr} = \frac{(i_{corr}*t*M)}{n*F*\rho} \quad (\text{Eq.2})$$

Avec :

- ✓  $t$  : le temps d'immersion en s.
- ✓  $M$  : la masse molaire du métal,  $M_{Fe} = 55,8 \text{ g/mol}$
- ✓  $n$  : le nombre d'électrons échangés dans la réaction d'oxydation du métal
- ✓  $F$  : la constante de Faraday ( $96485 \text{ C/mol}$ )
- ✓  $\rho$  : la masse spécifique du métal ( $7,86 \text{ g}/\text{cm}^3$ )

### ❖ L'efficacité d'inhibition [4]

L'efficacité d'inhibition est une mesure de l'efficacité d'un inhibiteur dans la prévention ou la réduction d'une réaction chimique ou électrochimique indésirable, telle que la corrosion. Elle est généralement exprimée en pourcentage et est calculée en comparant la vitesse de corrosion avec et sans l'inhibiteur.

$$IE(\%) = 100 * \frac{i_{corr(0)} - i_{corr(inh)}}{i_{corr(0)}} \quad (\text{Eq.3})$$

$i_{corr(0)}$  est la densité de courant de corrosion en absence de d'inhibiteur,

$i_{corr(inh)}$  est la densité de courant de corrosion en présence de d'inhibiteur.

### II.3.4. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une technique analytique puissante utilisée pour caractériser les propriétés électrochimiques des matériaux et des interfaces électrode/électrolyte. Elle est largement utilisée dans divers domaines tels que les piles à combustible, les batteries, la corrosion, les capteurs et les revêtements. C'est une technique non stationnaire qui repose sur la mesure d'une fonction de transfert suite à une perturbation volontaire de faible amplitude du potentiel (ou courant) du système électrode/solution [10, 11].

La méthode de SIE est très utile pour caractériser un comportement de corrosion d'électrode. La caractérisation de l'électrode comprend la détermination de la vitesse de corrosion, de la résistance de polarisation et du mécanisme électrochimique. L'utilité de cette méthode permet l'analyse des données d'impédance de courant alternatif, qui est basée sur la modélisation d'un processus de corrosion par un circuit électrique [5].

La SIE consiste à mesurer la réponse de l'électrode face à une modulation sinusoïdale de faible amplitude du potentiel en fonction de la fréquence. On peut superposer une telle modulation à un potentiel anodique ou cathodique imposé au potentiel de corrosion. Une alternative consiste à moduler le courant et mesurer le potentiel. L'analyse de la réponse du système conduit à disséquer les étapes élémentaires intervenant dans le processus électrochimique global [5,12].

#### ➤ Principe [13]

L'objectif de l'analyse d'un spectre d'impédance est d'associer à chacune des étapes observables sur les diagrammes de NYQUIST et/ou de BODE des grandeurs physiques représentatives. Ceci peut être abordé par la modélisation du spectre en proposant un circuit électrique équivalent, composé d'un certain nombre d'éléments simples ; les éléments les plus couramment utilisés sont :

- La résistance d'impédance **R**, uniquement modélisée par sa partie réelle (indépendante de la pulsation),
- La capacité d'impédance
- L'inductance d'impédance.

L'interprétation des diagrammes par l'intermédiaire de circuit électrique équivalent doit respecter deux conditions primordiales :

- Tous les éléments du circuit doivent avoir une signification physique précise, associée aux propriétés physiques du système,
- Le spectre simulé à partir du circuit électrique équivalent doit être le plus fidèle possible au spectre expérimental et l'erreur ne doit pas présenter de caractère systématique en fonction de la fréquence.

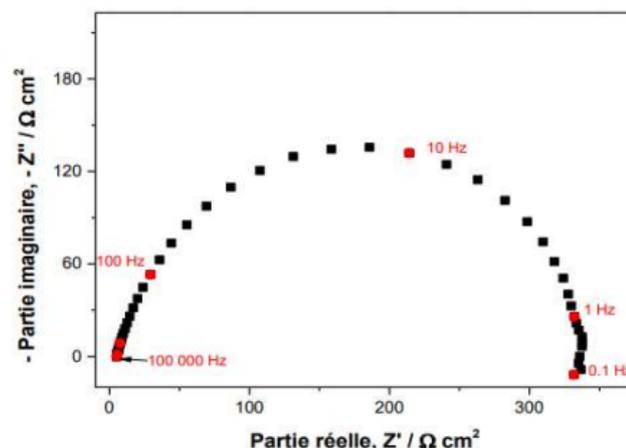
Les deux représentations les plus couramment utilisées pour décrire les variations d'une fonction de transfert en fonction de la fréquence imposée sont :

#### ✓ Représentation dans le plan de NYQUIST

La représentation dans le plan complexe selon le formalisme de Nyquist, avec la partie imaginaire négative portée au-dessus de l'axe réel, est une pratique courante en électrochimie et dans d'autres domaines où les systèmes peuvent présenter des réponses complexes à différentes fréquences. Dans cette représentation, chaque point du diagramme correspond à une fréquence donnée du signal d'entrée.

**Partie Réelle** (axe des abscisses) : représente la réponse du système à différentes fréquences en termes de magnitude ou d'amplitude,

**Partie Imaginaire** (axe des ordonnées) : indique le déphasage ou la phase de la réponse du système à différentes fréquences.



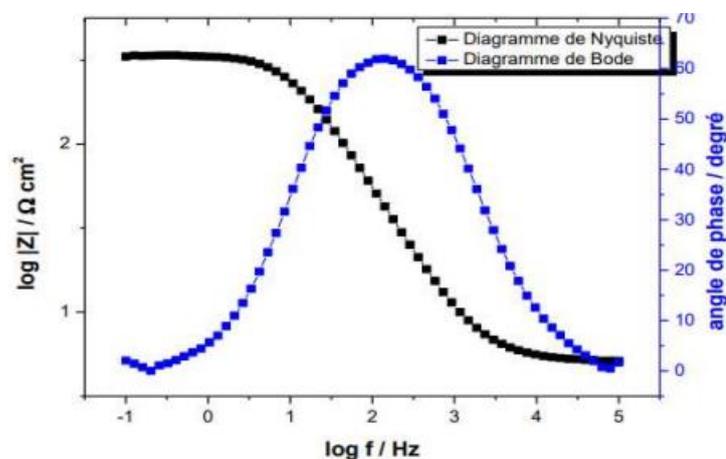
**Figure II.9** : Représentation de NYQUIST d'un diagramme d'impédance électrochimique [8]

#### ✓ Représentation dans le plan de BODE

Comprend deux graphiques où sont portés le module  $|Z|$  et la phase  $\varphi$  de l'impédance en fonction du logarithme de la fréquence.

**Gain** (ou *amplitude*) : ce diagramme montre comment l'amplitude de la réponse du système varie avec la fréquence. L'amplitude est généralement exprimée en décibels (dB) et la fréquence en échelle logarithmique.

**Phase** : ce diagramme montre comment le déphasage introduit par le système varie avec la fréquence, exprimé en degrés ou en radians.



**Figure II.10** : Représentation de BODE d'un diagramme d'impédance électrochimique [8]

## II.4. Méthodes d'analyse

### II.4.1. Spectroscopie d'absorption infrarouge (IR)

La spectroscopie d'absorption infrarouge est une technique analytique utilisée pour identifier et étudier les composés chimiques en mesurant l'absorption de la lumière infrarouge par la matière. Bien que le domaine du proche infrarouge soit pauvre en absorptions spécifiques, il a acquis une grande importance dans les laboratoires de contrôle comme moyen d'analyse quantitative [14]. Le domaine qui représente le plus grand intérêt pour les chimistes est compris entre 4000 et 400  $\text{cm}^{-1}$ . Les radiations infrarouges dont les longueurs d'onde dépassent 100  $\mu\text{m}$  sont absorbées par les molécules en modifiant leur énergie de rotation. Cette absorption est quantifiée. En revanche, les longueurs d'onde comprises entre 1 et 100  $\mu\text{m}$  correspondent à des transitions dans les énergies de vibrations moléculaires [4].

L'IR permet d'obtenir les informations détaillées sur [14] :

- La structure chimique des macromolécules, la composition du polymère, identification de l'unité de base, analyse des extrémités des chaînes, détermination de la nature et de la concentration des additifs et des impuretés ;
- Les interactions inter ou intramoléculaires, la conformation des chaînes, l'orientation des macromolécules.

#### II.4.2. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique essentielle pour l'analyse structurale des matériaux [15]. La caractérisation d'un composé par la diffraction aux rayons X est basée sur la position et l'intensité des raies de diffraction. L'angle de diffraction ( $2\theta$ ) est déterminé par la distance entre les plans de diffraction ( $d$ ), qui sont calculés à l'aide de la relation de Bragg [14] :

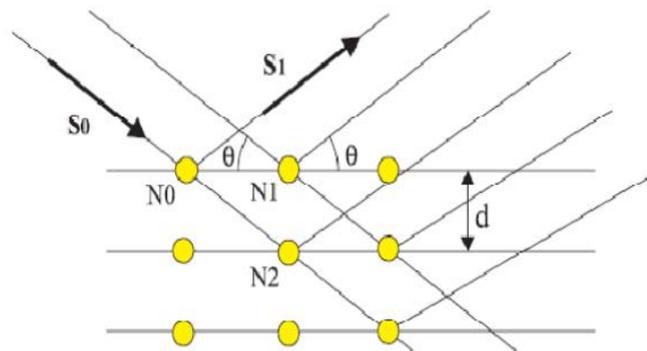
$$n\lambda = 2 * d * \sin\theta \quad (\text{Eq.4})$$

Avec

$n$  : ordre de diffraction

$d$  : distance entre les deux plans

$\lambda$ : Longueur d'onde des rayons X incidents



**Figure II.11** : Schéma optique des rayons X pour les différents plans et différents nœuds

### Références bibliographiques

- [1] <https://www.univ-chlef.dz/fsnv/wp-content/uploads/biophysique-3.pdf>
- [2] C. Gabrielli, "Techniques électrochimiques en corrosion". Instrumentation, Matériaux et Techniques, 1, 47, 1994
- [3] B. Radhia et A. Ismahane, « Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu acide par les méthodes électrochimiques », Mémoire de Master, Université Mohamed El Bachir Elibrahimi, Bordj Bou Arreridj, 2019
- [4] S. Messikh, « Etude de l'inhibition de la corrosion d'acier doux par des composés organiques en milieu acide », Thèse de Doctorat, Université Frères Mentouri, Constantine 1, 2022
- [5] H. Chemache et F. Ouali, « Elaboration d'un revêtement à base de poly-pyrrole dopé par des contre ions. Application à la protection de l'acier contre la corrosion », Mémoire de Master, Université A. Mira de Bejaia, 2019
- [6] R. Rosset, P. Sok, G. Poindessous, M. Ben Amor, K. Wahla, "Caractérisation de la compacité des dépôts de carbonate de calcium d'eaux géothermales du Sud tunisien par impédancemétrie", Electrochemistry and photochemistry, 751,1998
- [7] W. Mekhaznia, « Adsorption et inhibition de la corrosion d'un composé organique contenant du soufre sur un acier doux dans des solutions de HCl et de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> », Mémoire de Master, Université de Tebessa, 2017
- [8] C. Ikhlef, A. Kasri, « Influence de la concentration d'une nouvelle molécule dérivée de phosphonate vis-à-vis de la corrosion de l'acier dans 0.5M HCl », Mémoire de Master, Université A. Mira de Bejaia, 2021
- [9] R. Azeboudj et T. Benbellil, « Amélioration des propriétés anticorrosives d'un revêtement composite électrodéposé sur un substrat en acier », Mémoire de Master, Université A. Mira de Bejaia, 2021
- [10] M. Zidoune, "Contribution à la connaissance des mécanismes d'entartrage par diverses méthodes électrochimiques", Thèse de Doctorat, Université Paris VI, 1996
- [11] I. Atamaneenko, A. Kryoruchko, L. Yurlova, « Study of the scaling process on membranes », Desalination, 167, 327, 2004
- [12] H. Boufadene et N. Bouchkout, « Etude de l'effet inhibiteur de l'artémise herba alba sur la corrosion de l'acier X42 dans le milieu HCl 0.5M », Mémoire de Master, Université A. Mira de Bejaia, 2023
- [13] P. Bommersbach, « Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques : caractérisation par techniques électrochimiques », Thèse de Doctorat, Université Lyon, INSA, 2015
- [14] N. Sadoune et S. Harcheche, « Synthèse chimique de ter polymère conducteur poly (aniline-Co-o-anis dine-Co-o-toluidine) avec agitation et sous ultrason : Application en tant qu'inhibiteur de corrosion de l'acier au carbone dans le milieu NaCl 3% », Mémoire de Master, Université A. Mira de Bejaia, 2014

[15] L. Chaal, « Caractérisation d'un composé tensioactif réducteur de frottement hydrodynamique et application à l'inhibition de l'érosion-corrosion du cuivre en présence d'écoulements fort », Thèse de Doctorat, Université A. Mira de Bejaia, 2005

## Conclusion générale

Ce travail de recherche avait pour objectif d'évaluer le pouvoir protecteur des films de Ppy électrodéposés sur un substrat en acier dans un milieu corrosif  $H_2SO_4$  à 0,5M. Les films ont été synthétisés pendant une heure en absence et en présence des ions tungstates dans le milieu de synthèse acide oxalique.

Les premiers résultats obtenus par la mesure du potentiel à circuit ouvert montrent clairement que les films Ppy protègent l'acier contre la corrosion et leurs dopages par les ions  $WO_4^{-2}$  améliore considérablement le temps de protection. En effet, ce dernier est multiplié par un facteur 15 lorsqu'une concentration optimale de 0,01M en ions  $WO_4^{-2}$  est ajoutée au milieu de synthèse.

L'étude des courbes de polarisation anodiques et cathodique obtenues sur l'acier recouvert par un film de Ppy dopé et non dopé par les ions tungstates montre un déplacement du potentiel d'abondant vers des valeurs positives accompagné d'une diminution de la densité de courant de corrosion. L'exploitation des paramètres de Tafel nous ont permis de calculer l'efficacité inhibitrice des films de Ppy dopé et non dopé, elle est égale à 98% et à 99% respectivement.

L'analyse des films de Ppy en absence et en présence des ions tungstates par la spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier a révélé la présence des bandes d'absorption principales caractéristiques du polymère Ppy en plus d'une bande caractéristique du groupe  $WO_4$  localisée à  $427\text{ cm}^{-1}$ . Ce résultat nous confirme l'insertion des ions dopants dans le film de Ppy.

La caractérisation des films par diffraction aux rayons X montre un large pic à  $25,5^\circ$  caractéristique du film de Ppy et un pic très large est apparu à  $49^\circ$  caractérisant les ions  $WO_4^{-2}$ .

Plusieurs perspectives peuvent être dégagées à la lumière de ce travail :

- Proposer le mécanisme de protection par les ions tungstate insérés dans le film de Ppy,
- Etudier l'effet de la température sur l'efficacité de protection contre la corrosion par les films de ppy en présence et en absence des ions  $WO_4^{-2}$ ,
- Compléter l'étude par des images MEB et EDX afin de voir la morphologie des films déposés et déterminer le pourcentage d'insertion des ions  $WO_4^{-2}$  dans les films de Ppy,

## **Résumé**

De nos jours, le problème de la corrosion a pris une importance considérable en raison de l'utilisation croissante des métaux ferreux et de leurs alliages dans la vie quotidienne. Les techniques de prévention de la corrosion sont nombreuses et variées, ce qui pousse à rechercher un compromis entre les meilleures solutions technologiques et les plus économiques. En général, le choix s'oriente vers une combinaison de plusieurs méthodes de protection, prenant en compte les caractéristiques du matériau et le coût de l'opération. L'objectif de ce travail est d'étudier les conditions de synthèse d'un revêtement à base d'un polymère conducteur polypyrrole (Ppy) afin de l'appliquer comme couche protectrice de l'acier contre la corrosion en milieu acide sulfurique. Les revêtements obtenus présentent une protection anodique de l'acier et leurs dopages par les ions tungstates améliore le temps de protection. Une meilleure protection est obtenue en présence des ions tungstates à très faible concentration. Cette amélioration est le résultat d'une auto cicatrisation de la couche passive sous-jacente par ces ions.

## **Abstract**

Nowadays, the problem of corrosion has gained considerable importance due to the increasing use of ferrous metals and their alloys in everyday life. The techniques for preventing corrosion are numerous and varied, which pushes us to seek a compromise between the best technological solutions and the most economical ones. In general, the choice is oriented towards a combination of several methods of protection, taking into account the characteristics of the material and the cost of the operation. The objective of this work is to study the synthesis conditions of a coating based on a conductive polymer polypyrrole (Ppy) in order to apply it as a protective layer of steel against corrosion in sulfuric acid medium. The coatings obtained have an anodic protection of the steel and their doping with tungstate ions improves the protection time. Better protection is obtained in the presence of tungstate ions at a very low concentration. This improvement is the result of a self-healing of the underlying passive layer by these ions.