

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Abderrahmane Mira – Béjaïa

Département de Génie des Procédés

Faculté de la Technologie

Laboratoire de Technologie des Matériaux et Génie des Procédés (LTMGP)

Mémoire

Présenté par :

M^{lle} BRINIS NAIMA

En vue de l'obtention du diplôme de Magister

Filière : Génie des Procédés

Option : Génie Chimique

Thème

*Application des polymères conducteurs à
l'inhibition de la corrosion de l'acier: Synthèse
d'inhibiteurs solubles et élaboration de
revêtements auto-cicatrisants*

Soutenue le 29 Juin 2009

Membres du Jury :

| | | |
|-----------------------------|--------------|------------------------------------|
| Mr Claude DESLOUIS | Président | Directeur de Recherche CNRS, Paris |
| Mr Hamid ARKOUB | Examineur | Maître de Conférences, Béjaïa |
| M ^{lle} Lila CHAAL | Examinatrice | Maître de Conférences, Béjaïa |
| Mr Laïd Makhloufi | Examineur | Professeur à l'Université, Béjaïa |
| Mr Boualem SAIDANI | Rapporteur | Professeur à l'Université, Béjaïa |

Remerciements

Ce mémoire a été réalisé au Laboratoire de Technologie des Matériaux et Génie des Procédés (LTMGP) de l'Université A. Mira – Béjaïa.

*Je voudrais d'abord exprimer toute ma gratitude et mes sincères remerciements à Monsieur **B. Saidani**, Professeur à l'Université A. MIRA - Béjaïa, pour avoir accepté de diriger mon travail de Magister et de m'avoir initié à la recherche.*

Je remercie chaleureusement :

- *Monsieur **C. Deslouis**, Directeur de Recherche au CNRS exerçant au Laboratoire Interface et Systèmes Electrochimiques (LISE) à Paris, qui a pu consacrer une partie de son temps si précieux pour évaluer mon travail et me faire l'honneur de présider mon jury d'examen.*
- *M^{lle} **L. Chaal**, Maître de Conférences à l'Université A. Mira - Béjaïa, pour avoir accepté de faire partie du jury. Elle a suivi avec enthousiasme et de très près ce travail ; je la remercie vivement pour sa disponibilité, ses encouragements, ses conseils et pour les nombreuses discussions fructueuses que nous avons eues.*
- *Monsieur **L. Makhloufi**, Professeur à l'Université A. Mira - Béjaïa, pour avoir accepté de juger ce travail et me faire profiter de sa longue expérience.*
- *Monsieur **H. Arkoub**, Maître de Conférences à l'Université A. Mira - Béjaïa, pour avoir accepté de juger ce travail et ce malgré tout son plan de charge de fin d'année. Je le remercie également pour ses précieux conseils, particulièrement pour la maîtrise des conditions de synthèse et de dissolution de la PANI substituée.*

*Je tiens à adresser mes plus vifs remerciements à **Mme H. Makhloufi** et **M^{lle} R. Aitout**, Maîtres de Conférences à l'Université de Bejaïa, pour tous leurs conseils pratiques et précieux.*

*Je remercie également tous les techniciens du département de Génie des procédés, **Messieurs M. Mamasse et H. Benidiri** ainsi que **Mesdames F. Bradai et A. Benamor**, sans oublier Monsieur **BABA AHMED** du Hall de Technologie et Monsieur **Y. Irid** du département*

electrotechnique pour l'aide qu'ils m'ont apporté ainsi que pour leur gentillesse et leur disponibilité.

*Je remercie également tous mes amis **Tarik, Saadi, Houria, Sonia, Zineb, Linda, Mohammed, Nabila, Hassiba, Aida, Fatseh**,.... et plus particulièrement mon amie intime que j'adore énormément, **Hina** ; je la remercie pour les pauses de 10 heures que nous avons partagé ensemble mais aussi pour tous les autres moments inoubliables.*

Pour finir, mon plus grand merci ira à ma famille qui m'a toujours apporté son soutien et son aide en permanence.

*Ce mémoire est dédié à **Bady, Ninou, Fifouche et Djidji.***

Nomenclature

Liste des lettres latines

| Symboles | Signification | Unités |
|-------------------------|--|---------------------|
| A | Absorbance | - |
| a | Constante d'interaction entre particules adsorbées | - |
| b | Coefficient d'adsorption | - |
| ba | Pente de Tafel anodique | V/dec |
| bc | Pente de Tafel cathodique | V/dec |
| C | Concentration interfaciale de l'espèce électroactive | mol/m ³ |
| C_{dl} | Capacité de double couche | F/m ² |
| C_{HF} | Capacité haute fréquence | F/m ² |
| C_{inh} | Concentration de l'inhibiteur | mole/m ³ |
| d | Diamètre de l'électrode | m |
| e_p | Epaisseur du film de polymère | m |
| E | Potentiel de l'électrode mesuré | V |
| E₀ | Potentiel d'abandon | V |
| E_{corr} | Potentiel de corrosion | V |
| F | Constante de Faraday | C/mole |
| f | Fréquence | Hz |
| f_c | Fréquence maximale | Hz |
| I | Intensité de courant | A |
| I₀ | Intensité de la radiation incidente | A |
| I_{corr} | Intensité de courant de corrosion | A |
| i | Densité de courant | A/m ² |
| K | Constante d'équilibre du processus d'adsorption | |
| L | Longueur des trajets optiques | cm |
| n | Nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction redox | - |
| p | Ordre de la réaction | - |
| Q_p | Quantité d'électricité consommée | C.cm ⁻² |
| R_e | Résistance de l'électrolyte | Ω |
| R_t | Résistance de transfert de charge | Ω |
| R_d | Résistance de diffusion | Ω |
| R_p | Résistance de polarisation | Ω |
| R² | Coefficient de corrélation | - |
| S | Surface de l'électrode | m ² |
| T | La transmission | % |
| t_p | Temps de passivation | s |
| Z | Impédance électrochimique | Ω |
| Z_F | Impédance faradique | Ω |
| Z_d | Impédance de diffusion | Ω |
| Z_F | Impédance faradique | Ω |
| Z_w | Impédance de Warburg | Ω |
| Z' | Partie réelle de l'impédance | Ω |
| -Z'' | Partie imaginaire de l'impédance | Ω |

Liste des abréviations

| Abréviation | Signification |
|--|---|
| ECS | Electrode au calomel saturé |
| ESS | Electrode au sulfate saturé |
| ET | Electrode de travail |
| ER | Electrode de référence |
| CE | Electrode auxiliaire (Contre électrode) |
| DRX | Diffraction des rayons X |
| EDX | Energie dispersive par rayon X |
| IR | Spectroscopie d'absorption infrarouge |
| SIE | Spectroscopie d'impédance électrochimique |
| MEB | Microscope Electronique à Balayage |
| PC | Polymère conducteur |
| PANI | Polyaniline |
| Ppy | Polypyrrole |
| POMA | Poly ortho-méthoxyaniline; poly(ortho-anisidine) |
| SPANI | Polyaniline dopé avec l'acide amino-benzensulfonique (AABS) |
| PANI-ATMP | Polyaniline-acide aminotriméthylène phosphonoque |
| PTh | Polythiophènes |
| POT | Poly (ortho – toluidine) |
| POEA | Poly (ortho – éthoxyaniline) |
| AABS | Acide amino-4-benzensulfonique |
| AMeS | Acide méthane sulfonique |
| CSA | Acide DL-camphre-10-sulfonique |
| C₂H₂O₄ | Acide oxalique |
| DMF | N,N-diméthylformamide |
| DMSO | Diméthylsulfoxyde |
| NMP | 1-méthylpyrrolidinone |
| DBSA | n-dodécylbenzène sulfonique |
| Na₂MoO₄ | Molybdate de sodium |
| DPP | Diphénylphosphate |
| DEHP | Di-2-éthylhexyl phosphate |
| LEB | Leucoéméraldine Base |
| ES | Éméraldine sel |
| PNB | Pernigraniline base |
| PCO | Potentiel en circuit ouvert |
| ppm | Part par million |

Liste des symboles grecs

| Symboles | Signification | Unités |
|-----------------|---|-------------------|
| φ | Angle de déphasage | rad |
| ε | Coefficient d'absorbance | - |
| ω | Vitesse angulaire (pulsation du signal) | rad/s |
| ρ | Masse volumique du polymere | Kg/m ³ |
| Ω | Vitesse de rotation | tr/mn |
| ν | Vitesse de balayage | mV/sec |
| η | Efficacité d'inhibiteur | % |
| θ | Taux de recouvrement | - |

| | |
|--|----|
| Introduction | 1 |
| Chapitre I : Synthèse Bibliographique | 4 |
| Chapitre II : Rappels Théoriques | 9 |
| II. 1. Historiques et fondements | 9 |
| II. 1. 1. Les grandes familles de polymères conducteurs | 9 |
| II. 1. 2. Généralités sur le dopage | 10 |
| II. 1. 3. Modification des films de polymères conducteurs | 13 |
| II. 1. 4. La polymérisation : synthèse des polymères conducteurs | 13 |
| II. 1. 5. Cas particulier : la polyaniline et ses substitués | 14 |
| -Poly (ortho – méthoxyaniline) (POMA) | 18 |
| II. 1. 6. Le dépôt de polymères conducteurs sur les métaux passivables | 20 |
| II. 2. La corrosion et les inhibiteurs de corrosion | 20 |
| II. 2. 1. Généralités sur la corrosion | 20 |
| II. 2. 2. Les inhibiteurs de corrosion | 22 |
| II. 2. 2. 1. Définition et propriétés | 22 |
| II. 2. 2. 2. Les classes d'inhibiteurs | 23 |
| II. 2. 2. 2. 1. Nature des molécules de l'inhibiteur | 24 |
| II. 2. 2. 2. 1. 1. Les inhibiteurs minéraux | 24 |
| II. 2. 2. 2. 1. 2. Les inhibiteurs organiques | 24 |
| II. 2. 2. 2. 2. Mécanismes d'action électrochimique | 25 |
| II. 2. 2. 2. 3. Mécanismes d'action interfaciale | 26 |
| II. 2. 2. 2. 3. 1. Adsorption des molécules inhibitrices à la | |
| surface métallique | 27 |
| II. 2. 2. 2. 3. 2. Formation d'un film intégrant les produits de | |
| dissolution du substrat | 27 |
| Chapitre III : Conditions et méthodes expérimentales | 28 |
| III. 1. Conditions expérimentales | 28 |
| III. 1. 1. Cellule électrochimique | 28 |
| III. 1. 2. Electrodes | 28 |
| III. 1. 2. 1. Electrode de travail (ET) | 28 |
| III. 1. 2. 2. Electrode de référence (ER) | 29 |
| III. 1. 2. 3. Electrode auxiliaire (Contre électrode CE) | 29 |
| III. 1. 3. Solutions électrolytiques | 30 |
| -Synthèse chimique | 30 |
| -Synthèse électrochimique | 30 |
| III. 2. Techniques utilisées | 30 |
| III. 2. 1. Méthodes électrochimiques | 30 |
| III. 2. 1.1. Méthode stationnaire: courbes de polarisation | 31 |
| III. 2. 1.2. Méthodes transitoires | 33 |
| III. 2. 1.2. 1. Méthode impulsionnelle : la chronoampèremétrie | 33 |
| III. 2. 1.2. 2. Méthode à balayage en potentiel : la voltamétrie | 33 |
| III. 2. 1.2. 3. Méthode par modulation : la spectroscopie d'impédance | |
| électrochimique (SIE) | 33 |
| a. Généralités | 33 |
| b. Expression analytique de l'impédance électrochimique complexe | 35 |
| c. Relation entre mécanisme électrochimique et modèle électrique | 37 |

| | | |
|----------------------|---|----|
| | -Réaction faradique (transfert de charges pur) | 37 |
| | -Diffusion | 38 |
| | -Adsorption à l'électrode | 39 |
| III. 3. | Techniques d'analyse, d'observation et de caractérisation de surface | 39 |
| III. 3. 1. | Diffraction des rayons X | 39 |
| III. 3. 2. | Spectroscopie d'absorption infrarouge | 40 |
| III. 3. 3. | Spectroscopie Ultraviolet-Visible (UV-Visible) | 40 |
| III. 3. 4. | La microscopie électronique à balayage (MEB) | 41 |
| Chapitre : IV | | 43 |
| IV.1. | Synthèse du polyortho méthoxy aniline (POMA) | 44 |
| IV.1.a. | Synthèse chimique | 44 |
| IV.2. | Caractérisation du POMA dopé et non dopé | 45 |
| a. | Caractérisation par spectroscopie UV-Visible | 45 |
| b. | Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX) | 46 |
| c. | Caractérisation par spectroscopie Infra-Rouge (IR) | 47 |
| IV. 3. | Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier | 48 |
| IV. 3. 1. | Evolution du potentiel d'abandon | 48 |
| IV. 3. 2. | Etude du comportement électrochimique de l'acier en présence de l'inhibiteur en milieu H ₂ SO ₄ à pH=0,3 | 50 |
| | -Courbes courant-tension | 50 |
| IV. 3. 3. | Etude des isothermes d'adsorption | 54 |
| IV. 3. 4. | Tracés des diagrammes d'impédance électrochimique | 56 |
| ➤ | En présence de l'inhibiteur | 59 |
| IV.4. | Conclusion | 62 |
| Chapitre : V | | 63 |
| V.1. | Conditions de dépôt de films de polymères | 63 |
| V.1.1. | Comportement anodique du fer en milieu acide oxalique | 63 |
| ➤ | Effet des ions molybdates sur la courbe de polarisation | 66 |
| V.1.2. | Electrodéposition des films de PANI | 68 |
| | -Voltamétrie cyclique | 68 |
| V.1.3. | Electrodéposition des films de Ppy | 69 |
| | -Synthèse par mode galvanostatique | 71 |
| | -Absence d'ions molybdate | 71 |
| | -Présence d'ions molybdate | 72 |
| V.2. | Application des polymères conducteurs à Inhibition de la corrosion par revêtements | 75 |
| V.2.1. | Revêtement à base de la polyaniline | 75 |
| a. | Influence du temps de synthèse | 75 |
| | -Résultats des mesures d'impédance électrochimique | 77 |
| b. | Influence de la concentration en ions molybdate | 78 |
| c. | Analyse DRX des films de PANI | 81 |
| V.2.2. | Revêtement à base de polypyrrole..... | 81 |
| a. | Absence d'ions molybdate | 81 |
| b. | Présence d'ions molybdate..... | 83 |

| | |
|--|----|
| IV.2.3. Etude comparative entre l'efficacité des films de PANI et de Ppy | 85 |
| a. Absence d'ions molybdate | 85 |
| b. Présence d'ions molybdate..... | 85 |
| V.2.4. Influence du milieu corrosif | 86 |
| V.3.Conclusion | 87 |
| Conclusion générale | 88 |
| Références bibliographiques | 90 |

Introduction

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. L'expérience montre que la corrosion ne devient sensible qu'au-delà d'un certain seuil du taux d'humidité relative de l'ordre de 50 à 70 % [1]. Cependant la présence d'impuretés et d'autres dépôts solides étrangers à la surface des métaux ferreux peut abaisser notablement la valeur de ce seuil et favoriser l'apparition de la corrosion.

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 auxquelles s'ajoute une nouvelle composante qui est celle de la protection de l'environnement. En général, le choix se porte donc sur une combinaison de plusieurs méthodes de protection qui prend en compte les caractéristiques du matériau, celles de l'environnement et le coût de l'opération.

L'application d'une peinture sur un métal est jusqu'à présent le moyen le plus répandu pour le protéger contre la corrosion. Pour une bonne protection, la peinture doit être adhérente sur la surface, imperméable et durable dans le temps. Un traitement préalable par phosphatation ou chromatisation de la surface est généralement préconisé. Bien que cette solution efficace et éprouvée soit à l'heure actuelle disponible, un plus grand souci de la préservation de l'environnement a conduit à une remise en question de l'utilisation de ces couches primaires voire même leur interdiction. C'est pourquoi, les recherches actuelles s'orientent de plus en plus vers l'élaboration de nouveaux traitements de surface économiques et moins toxiques.

Récemment, il a été suggéré qu'une technique intéressante de protection pouvait être l'utilisation d'une classe particulière de revêtements organiques que sont les polymères conducteurs. A titre de rappel, ces polymères sont connus depuis des décennies, mais c'est en 1977, dans le laboratoire de *Shirakawa* qu'apparaît le premier polymère conducteur sous la forme d'un polyacétylène dopé à l'iode [2]. En effet, il apparaît que les polymères conjugués peuvent, de manière similaire aux semi-conducteurs, augmenter de façon exponentielle leur conductivité lorsqu'ils sont dopés, c'est à dire oxydés ou réduits. Depuis, la famille des polymères conducteurs s'est considérablement agrandie et les domaines d'applications envisagés sont devenus innombrables.

L'intérêt de la protection à l'aide de revêtements organiques est double. En effet, les processus de corrosion font intervenir l'eau en tant qu'électrolyte, et divers oxydants susceptibles de capter les électrons libérés par l'oxydation du métal. Le rôle du revêtement est donc de limiter le flux de ces produits en créant une barrière physique. Dès lors que le revêtement ne joue plus son rôle de barrière, le métal peut se trouver en situation de corrosion.

La présence de polymères conducteurs dopés par des anions inhibiteurs dans les revêtements permet d'améliorer l'adhérence et ainsi la protection des revêtements. Dès que la surface du métal est attaquée par des agents corrosifs, les polymères conducteurs sont réduits et il en résulte l'expulsion des contre anions qui peuvent alors auto-réparer le film par formation « in-situ » d'une couche passive à l'endroit des lésions.

L'un des objectifs de cette étude est la synthèse par voie électrochimique d'un revêtement auto-cicatrisant à base de polymères conducteurs dopés par des contre ions, aptes à apporter à la fois l'adhésion sur les surfaces métalliques mais aussi à créer une couche primaire de conversion et de passivation respectueuse de l'environnement. Ensuite, nous procédons à la caractérisation et à l'évaluation des propriétés anticorrosion de ces revêtements.

Dans l'agencement de ce mémoire, ce volet sera toutefois présenté après avoir abordé la problématique de l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu acide par un polymère conducteur soluble.

Le présent mémoire s'organise donc de la façon suivante :

- Le premier chapitre sera consacré à l'analyse bibliographique, qui nous permettra de faire le point sur l'état de l'art et de situer notre thématique par rapport aux travaux de la littérature.
- Le second chapitre sera dédié aux aspects théoriques de base et s'articule sur 3 points principaux :
 - une présentation générale des polymères conducteurs électroniques et plus particulièrement la polyaniline et le polypyrrole.
 - la corrosion et ces différentes formes.
 - les inhibiteurs de corrosion et leurs mécanismes d'action.

- Le troisième chapitre regroupera les différentes méthodes d'études, d'analyses et de caractérisations utilisées et précisera les conditions et les dispositifs expérimentaux employés dans ce travail.

Les résultats expérimentaux et leurs discussions seront regroupés dans le chapitre quatre.

Tout d'abord, on présentera les résultats électrochimiques propres à la synthèse chimique du POMA et ses performances de protection contre la corrosion dans un milieu acide sulfurique 0,5 M en tant qu'inhibiteur soluble.

Enfin, nous aborderons le cas des revêtements auto-cicatrisants à base de polyaniline et de polypyrrole dopés avec des ions molybdates.

Une conclusion générale rassemblera les résultats essentiels de ce travail. Elle comportera aussi une ouverture du sujet sur des perspectives jugées utiles à développer.

Chapitre I

Synthèse Bibliographique

Dans le cadre de la lutte contre la corrosion, les polymères conducteurs peuvent être utilisés sous plusieurs formes. Ils peuvent être obtenus, soit sous forme de poudre par la synthèse chimique, soit sous forme de film par voie électrochimique. L'avantage principal de la méthode de synthèse chimique est d'obtenir une grande quantité de polymère conducteur à bas prix avec un rendement proche de 1. Ce qui n'est pas le cas pour la méthode électrochimique. Cependant, la méthode de synthèse électrochimique est toujours développée car on obtient des films homogènes, d'épaisseurs et de structures contrôlées et reproductibles.

En tant qu'inhibiteur en solution acide, la PANI ne présente pas d'intérêt, à cause de son insolubilité, et pour remédier à ce problème, il faut : soit synthétiser un polymère en utilisant un dopant anionique, ou synthétiser un polymère substitué avec des groupements appropriés [3]. En effet, **K. F. Khaled et col.** [4] ont fait une étude comparative entre les substituants de l'aniline en position ortho en tant qu'inhibiteurs de corrosion dans un milieu acide 0,5M H₂SO₄. Ces inhibiteurs s'adsorbent à la surface du fer et forment des liaisons chimiques et ainsi bloquent toute sa surface. L'adsorption de ces espèces suit l'isotherme de Langmuir. Contrairement aux résultats obtenus sur le cuivre [5], ces inhibiteurs obéissent à l'isotherme d'adsorption de Temkin dans le milieu acide chlorhydrique.

Le poly-ortho-méthoxyaniline noté POMA est l'un des substitués de la PANI les plus étudiés [6-10], l'effet donneur du groupement carbonyle -OCH₃, lui confère des propriétés intéressantes, telles que sa solubilité dans la plupart des solvants usuels : N,N-diméthylformamide (DMF), diméthylsulfoxyde (DMSO), éthanol, chloroforme, acetonitrile, 1-méthylpyrrolidinon.

Les études déjà réalisées au sein de notre laboratoire ont porté sur l'optimisation des paramètres de synthèses par voie chimique de ce produit, permettant le meilleur taux d'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu HCl. En effet, **H. Arkoub** [11] a fait la synthèse du POMA dans un milieu acide phosphorique à une température de 10°C, puis il l'a testé comme inhibiteur en solution dans la lutte contre la corrosion du fer en milieu acide. Les résultats obtenus montrent que la fraction du POMA solubilisé dans l'alcool a donné un taux d'inhibition supérieur à 70% pour une concentration optimale de 80ppm. La protection se fait par un effet barrière créée par l'adsorption du polymère sur la surface du fer.

Rosa Vera et col. [12] a solubilisé le POMA dans le 1-méthylpyrrolidinone (NMP) après l'avoir synthétisé chimiquement dans un milieu acide à 10°C. Les tests de corrosion ont été effectués en milieu NaCl 5% et l'efficacité de cet inhibiteur a été étudiée en utilisant la méthode spectrophotométrique avec 1,10-phenanthroline, pour déterminer la concentration de

FeII dans la solution. Les résultats montrent que la concentration de ces derniers dans la solution augmentent progressivement durant un mois et les films obtenus sur le fer jouent le rôle d'une barrière.

H. Zendaoui [13], a montré que la fraction du POMA dopé avec du HCl permet d'obtenir un taux d'inhibition de la corrosion de 80%, après l'avoir solubilisé dans l'éthanol.

A. Benchikh [14] a pu solubiliser complètement un copolymère : poly (Aniline-co-Orthotoluidine) dans DMF après l'avoir synthésé chimiquement, et testé son efficacité dans la lutte contre la corrosion. Le comportement de l'acier dans une solution NaCl3% avec l'addition du copolymère est caractérisé par un ralentissement des vitesses de réaction de dissolution anodique et de réduction de l'oxygène dissout. Ce ralentissement est attribué à l'action mixte de l'inhibiteur.

Il est en général plus facile d'isoler le métal du réactif corrosif au moyen d'un revêtement non conducteur, minéral (couches de conversion : chromatisation et phosphatation sur l'acier) ou organiques (peintures et vernis divers).

La nature du revêtement, qu'il s'agisse de ses caractéristiques physiques aussi bien que chimiques (porosité, taux de cristallinité, mode de dégradation,...), joue un rôle important sur les mécanismes de corrosion rencontrés. **J. Kittel [15]** a souligné l'importance de l'interface métal/résine dans les phénomènes de protection des aciers par des peintures. En intégrant une deuxième électrode de référence à l'intérieur d'une couche de vernis, il a ainsi pu séparer les contributions de la masse du revêtement et de l'interface métal/revêtement.

L'utilisation de la polyaniline non dopée comme couche protectrice contre la corrosion des métaux date de 1985, quand **DeBerry** montra que la PANI déposée électrochimiquement réduisait de façon significative le taux de corrosion de l'acier en milieu acide [16]. L'interprétation de ce phénomène est qu'au contact de la PANI (à l'état Eméraldine Base EB), le fer de l'acier s'oxyde en oxyde de fer Fe_2O_3 stable formant une couche protectrice qui empêche les oxydations ultérieures : c'est la passivation du fer. A l'interface, le métal est donc oxydé et la PANI-EB réduite en Leucoéméraldine Base (LEB). La PANI retrouve alors son état EB stable par réoxydation depuis la surface au contact avec l'oxygène de l'air. La PANI aide donc à la formation et à la stabilisation de cette couche d'oxyde [17, 18].

Wei-Kang Lu et col. [19] ont recouvert l'acier avec un revêtement PANI suivi d'une peinture barrière en époxy. La protection de l'acier contre la corrosion dans un milieu HCl et NaCl se fait par formation d'oxyde de fer ($\gamma-Fe_2O_3$ et Fe_3O_4), et cela se produit quand la PANI est couplée galvaniquement à l'acier.

M.C. Bernard et col. [20] ont montré que la présence de l'acide phosphorique renforce le film passif, et l'acide métanilique mélangé avec la PANI forme un copolymère qui présente des propriétés intéressantes dans la lutte contre la corrosion.

T. D. Nguyen et col., dans leurs travaux sur le PPy et la PANI [21], ont trouvé que ces polymères sont capables de passiver les surfaces défectueuses du métal tant que cette surface reste limiter.

D. Oukil [22] a utilisé le PPy et le POMA pour la protection du fer dans le milieu NaCl à 3%. Elle a pu montrer que l'électrodéposition des films composite de Ppy/POMA dans un milieu d'acide oxalique permet de maintenir le fer dans son état passif durant presque une semaine et offre une meilleure protection de près de 5 jours.

L'influence de la température de synthèse pendant la polymérisation électrochimique du POMA sur l'acier à bas carbone a été étudiée par **P. M. Koinkar et col.** [23]. Aux températures de 0, 15 et 27°C, l'électrodéposition du POMA se fait en trois étapes : (i) un temps d'induction de la polymérisation électrochimique ; (ii) passivation de l'électrode en acier et (iii) dissolution de l'interface suivi de l'électrodéposition du POMA. Ce résultat n'est pas obtenu pour une température de 40°C et à faible densité de courant, cela est expliqué par la non décomposition de l'interface durant la troisième étape.

M.C. Bernard et col. [24] ont fait une étude comparative entre SPANI : polyaniline dopé avec l'acide amino-benzensulfonique (AABS), et POMA. D'après leurs résultats, SPANI donne de meilleurs protections que POMA, et cela est expliqué par la présence des polarons dans SPANI qui permet de préserver l'électroactivité du polymère quand le potentiel du fer recouvert diminue et précéder par la rupture de la passivité.

S. Syed Azim et col. [25] ont préparé un polymère noté PANI-ATMP (polyaniline-acide aminotriméthylène phosphonoque) par l'oxydation chimique en utilisant du persulfate d'ammonium comme oxydant. Ce polymère ainsi synthétisé est dispersé dans une résine époxy afin de protéger l'acier vis-à-vis de la corrosion dans un milieu NaCl3%. Ils ont trouvé que la valeur de la résistance de transfert de charge augmente avec le temps qui est du à la passivation de l'acier par les pigments PANI-ATMP indiquant ainsi la nature protectrice du revêtement. Par contre **A. Adhikari et col.** [26] ont utilisé de l'acide méthane sulfonique (AMeS) comme dopant puis le polymère PANI-AMeS est dispersé dans l'acétate du polyvinyle. Le suivi de la spectroscopie d'impédance électrochimique montre un changement du potentiel au début puis se stabilise. Cette stabilité laisse a suggère que ce polymère maintient son état oxydante et protège l'acier contre la corrosion en provoquant sa passivation.

A. Meroufel et col. [27] ont incorporé des poudres d'ANI hydrochlorés comme des pigments conducteurs dans la couche primaire riche en zinc, afin d'augmenter la conduction électronique entre les particules de zinc au sein du revêtement et le substrat (acier). Le comportement électrochimique de ce revêtement dans une solution NaCl 3% montre que le potentiel de corrosion reste cathodique et constant à des temps long supérieur à 100 jours d'immersion et que les particules de zinc au contact des pigments PANI-Cl se passivent. Ce revêtement montre que la protection se fait par effet barrière.

Kendig et col. ont testé un revêtement anticorrosion "intelligent" à base de PANI dopée qui utilise l'énergie de la surface corrodée pour libérer un inhibiteur de corrosion selon le même principe que la délivrance contrôlée de médicaments [28]. En effet le dopant de la PANI utilisé a la particularité d'être un inhibiteur de la réaction de réduction de l'oxygène. Le métal est alors recouvert d'un revêtement protecteur qui empêche la diffusion d'oxygène et qui contient cette PANI dopée. Si une brèche se forme dans le revêtement, l'oxygène de l'air va oxyder le métal mis à nu. Celui-ci constitue alors l'anode alors que le film forme la cathode. L'oxydation anodique entraîne la réduction du film de PANI qui provoque alors la libération du dopant et stoppe l'oxydation du métal par ses propriétés inhibitrices [29, 30]. Lorsque la corrosion a lieu, elle engendre donc d'elle-même la protection du métal.

G. Paliwoda-Porebska et col. [31] proposent également un revêtement "intelligent" en PPy anticorrosion dopé avec Na_2MoO_4 et 3-nitro salicylate. Les films de Ppy ont été formés sur un alliage zinc-fer en solution aqueuse. La libération de ces anions inhibiteurs se produit seulement quand le potentiel à l'interface diminue où il y'a eu un défaut actif du revêtement.

Toshiaki Ohtsuka et col. [32] proposent aussi le même genre de revêtement mais la synthèse a été effectuée en milieu phosphorique. Les résultats montrent que ce revêtement en Ppy maintient l'acier à l'état passif pendant une durée de 48 heures dans une solution neutre NaCl 3,5% à pH 5,3 et pendant une durée de 80 heures dans une solution acide NaCl 3,5% à pH 1,9. La vitesse de corrosion de l'acier diminue de 1/200 dans la solution neutre et de 1/340 dans la solution acide. D'autres chercheurs ont aussi testés ces ions avec la polyaniline pour l'utiliser comme composites PANI/SiMo₁₂ [33].

C. Jeyaprabha et col. [34] ont étudié l'effet de l'ajout des ions cériums à la PANI dans le but de protéger le fer contre la corrosion en milieu H_2SO_4 à 0,5 M. La présence de ces ions améliore l'effet inhibiteur de la PANI de 53 à 85% pour une concentration de 10ppm, et de 61 à 70% pour une concentration de 50ppm. Cette amélioration est expliquée par la formation d'un complexe PANI-métal qui facilite plus l'adsorption sur la surface du fer. D'autres ions métalliques comme le Zn^{2+} et Mn^{2+} ont été aussi étudiés [35, 36].

M. C. Bernard et col. [37] ont obtenu des films de PANI par électrodéposition en mode potentiostatique sur le fer dans différents milieux: oxalique, phosphorique et sulfurique. Le temps de protection dépend de la nature du film passif et la PANI joue le rôle de stabilisateur une fois cette couche est synthétisée. Le temps de protection des films synthétisés dans le milieu phosphore est plus long par rapport aux autres milieux.

Une étude a été faite [38] afin d'améliorer la perméabilité du film PPy dans un milieu agressif NaCl 3%, pour cela, le film de PPy est dopé avec de gros contre-ions: le dodécylsulfate de sodium. Les résultats montrent que le dopage du film permet d'empêcher l'échange avec les ions chlorures en solution ce qui permet de changer la perméabilité du film en le rendant cationique au lieu d'anionique, ce qui ralentit la corrosion du fer.

Tenant compte des travaux déjà réalisés [11, 24], le dopant acide amino-benzensulfonique (AABS) renforce l'inhibition, et le polymère POMA est soluble dans les solvants organiques contrairement à la PANI non substituée, nous avons envisagé dans le chapitre IV, la synthèse chimique du polymère POMA dopé avec AABS afin d'améliorer sa solubilité et en même temps renforcer son pouvoir inhibiteur.

Le second objectif est l'étude de la synthèse électrochimique d'un revêtement auto-cicatrisant à base de PANI et de Ppy dopée avec des ions molybdates en vue de son application comme couche protectrice contre la corrosion de l'acier dans un milieu acide H_2SO_4 0,5M.

Chapitre II
Rappels Théoriques

II. 1. Historiques et fondements

La découverte des polymères conducteurs remonte à 1970 ; elle fût l'œuvre de **Hideki Shirakawa**, chercheur japonais de l'institut de technologie de Tokyo qui étudiait à l'époque la synthèse du polyacétylène, à partir d'acétylène [39].

Au moment de la visite du laboratoire de **H. Shirakawa** en 1976 par **Alan Mac Diarmid**, chercheur Américain, les travaux sur les « métaux synthétiques » débutaient tout juste, et les polyacétylènes étaient naturellement d'actualité. Après une année de collaboration intense entre les deux équipes, le premier grand succès est apparu ; il s'agissait de l'opération spectaculaire de l'oxydation du polyacétylène réalisée avec des vapeurs d'iode, de chlore ou de brome qui le rendait 10^9 fois plus conducteurs qu'ils ne l'étaient à l'origine [40].

C'était le point de départ de nombreuses études sur le polyacétylène qui ont connu un grand essor et ont débouché progressivement sur la synthèse de nouveaux polymères conducteurs tels que le polypyrrole (PPy), la polyaniline (PANI) et les polythiophènes (PTh). Ces derniers présentent l'avantage d'être chimiquement plus stables que le polyacétylène au contact de l'air. Aujourd'hui, la thématique des polymères conducteurs demeure encore d'actualité et continue à susciter beaucoup d'intérêt eu égard aux nombreuses applications possibles et aussi aux questions d'ordre scientifique et technologique qui restent encore posées. Ces produits, classés comme non polluants, offrent de ce fait aussi des perspectives prometteuses en terme de substituant à plusieurs produits nocifs à l'environnement, dont certains inhibiteurs de corrosion et revêtements de surfaces.

II. 1. 1. Les grandes familles de polymères conducteurs

Il existe deux principales familles de polymères conducteurs électroniques : Les polymères conducteurs extrinsèques et intrinsèques.

La première entre dans la classe des polymères conducteurs composites constitués d'une matrice d'un polymère isolant dans laquelle est dispersée une poudre de particules métalliques ou de carbone pour augmenter sa conductivité électrique.

La seconde famille, qui sera davantage développée dans ce travail, fait apparaître le long du squelette du polymère une alternance de simples liaisons σ et de doubles liaisons π . Cette conjugaison de liaisons, illustrée par l'exemple des cinq produits données dans la figure II.1, permet l'établissement d'un réseau d'électrons π délocalisés, qui serait responsable de la conductivité électrique. Cette conductivité pourrait être améliorée par plusieurs techniques

dont celle du dopage que nous développerons ci-après. Dans la suite de ce travail, nous appellerons désormais cette seconde famille des polymères par « polymères conducteurs ».

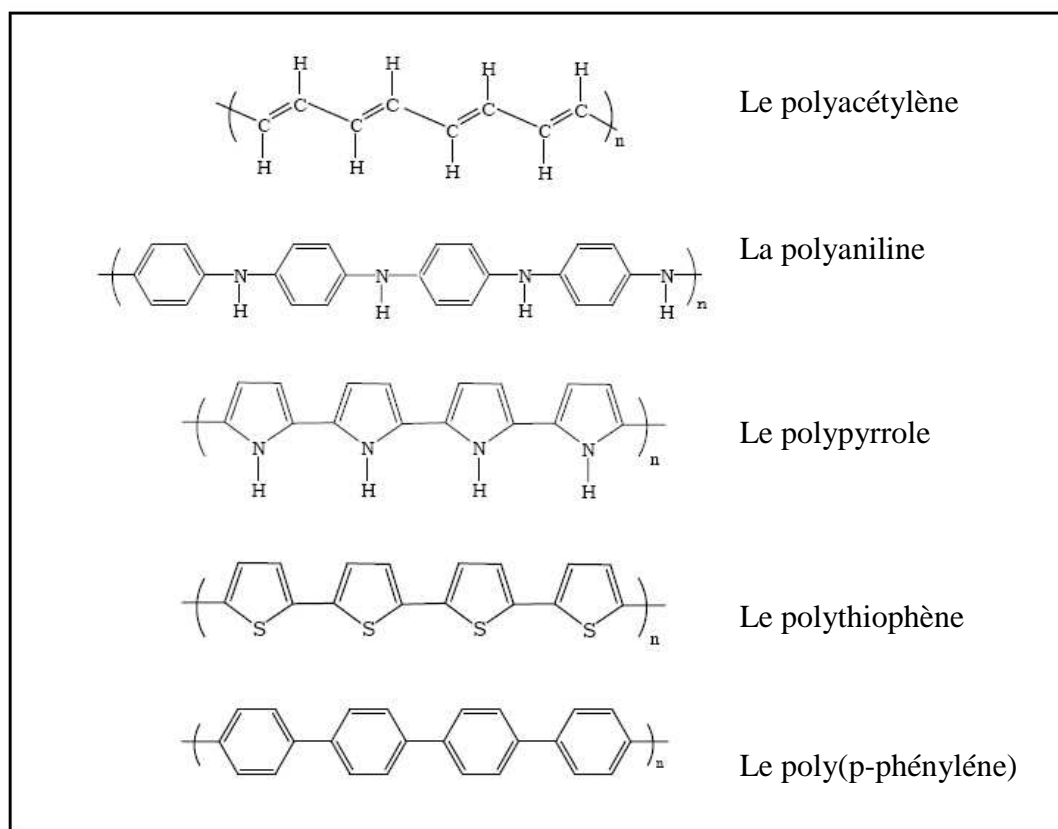


Figure II. 1: Structure chimique de quelques polymères conducteurs

II. 1. 2. Généralités sur le dopage

Les polymères conducteurs à l'état neutre sont peu conducteurs, mais une fois dopés, par ajout d'un réactif chimique qui oxyde (ou réduit) le système, ils peuvent être conducteurs de type p (ou de type n), par extraction (injection) d'électrons hors de (dans) la chaîne carbonée. On rappelle que ce processus est appelé dopage par analogie à la terminologie utilisée pour les semi-conducteurs inorganiques.

Le 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 des contre-ions nécessaires à la conservation de l'électroneutralité du système.

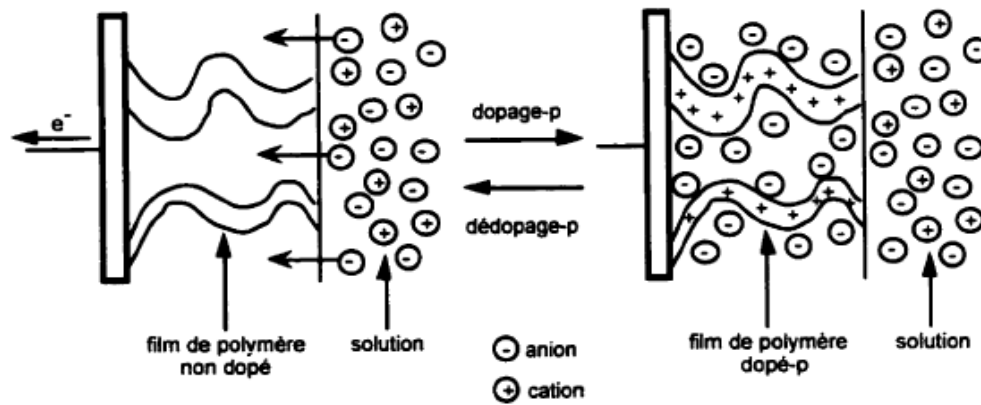
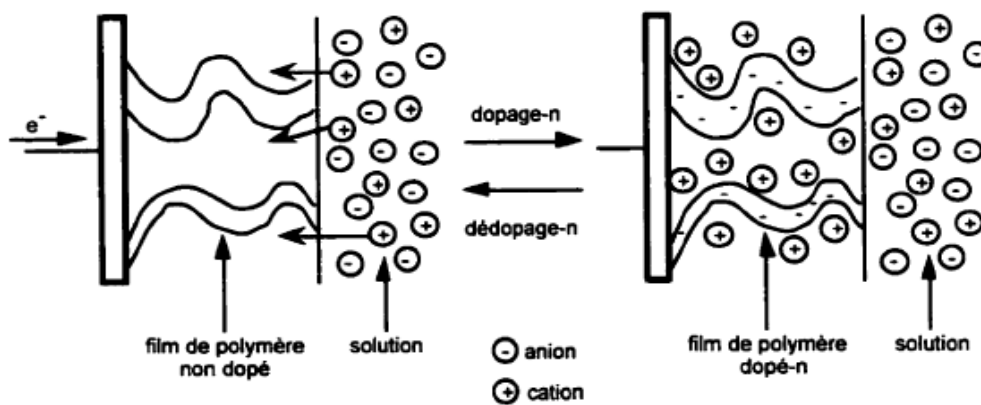
Dopage-pDopage-n

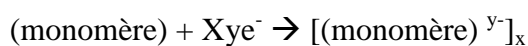
Figure II. 2: Représentation schématique du processus de la charge et de la décharge d'un polymère conducteur dans le cas du dopage-p et -n.

Le dopage s'effectue le plus fréquemment par l'oxydation suivant le schéma :

- Le dopage de **type p** d'un semi conducteur consiste en la création de sites déficitaires en électrons à l'intérieur du réseau donc des trous positifs.



- Le dopage du **type n** est une réaction partielle du polymère qui consiste en la création de sites riches en électrons.



Les espèces introduites (porteurs de charge) permettent d'assurer le transport électronique dans ces matériaux. En fonction du dopant et du taux de dopage, on peut observer une transition isolant-conducteur voire dans certains cas isolant-métal (Figure II. 3).

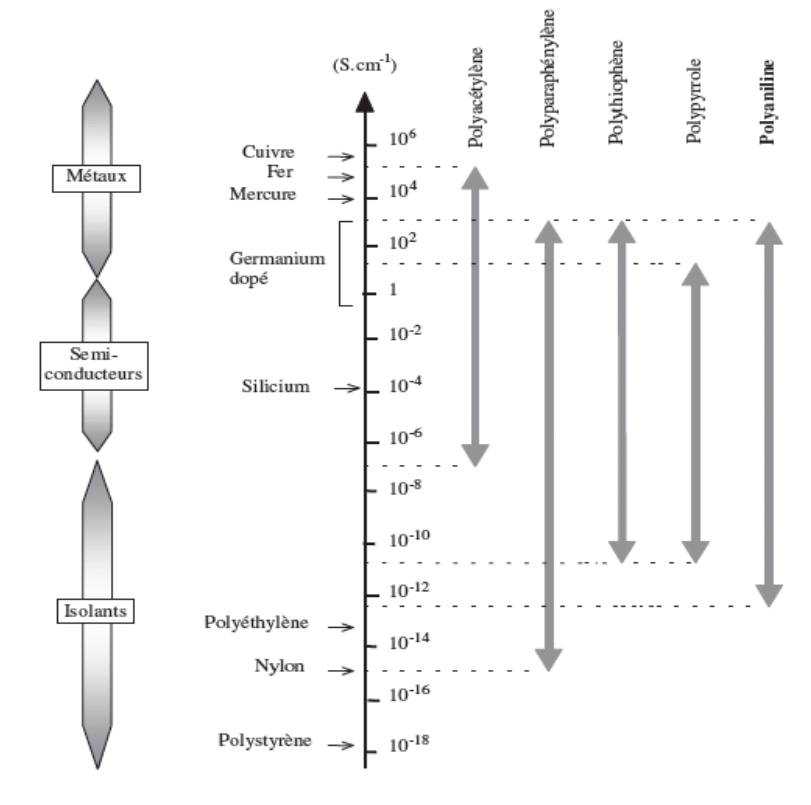


Figure II. 3 : Comparaison des conductivités de divers PC avec celles de matériaux "classiques" à 300°K. La large gamme de conductivité couverte par les PC s'explique par leurs différents taux de dopage.

Il est intéressant de remarquer que le dopage de type p est beaucoup plus courant que le dopage de type n, et cela à cause de la composition de l'atmosphère (riche en oxygène), qui crée un environnement oxydant [41]. Un polymère dopé par réduction chimique va alors réagir immédiatement avec l'oxygène de l'air ambiant pour se dé-doper (c'est-à-dire se réoxyder, revenant ainsi progressivement à l'état non dopé). Ceci explique donc pourquoi on ne rencontre quasiment que des polymères dopés par oxydation chimique. Notons que la conductivité d'un polymère dopé dépend du degré de dopage de celui-ci : plus le polymère est dopé, meilleure est sa conductivité.

II. 1. 3. Modification des films de polymères conducteurs

La préparation des électrodes modifiées par incorporation des particules métalliques dans le film polymérique a gagné beaucoup d'attention, l'électrode acquiert de nouvelles propriétés spécifiques à l'espèce fixée sur sa surface telles que les propriétés chimiques, électrochimiques et catalytiques. Le polypyrrole et la polyaniline [42] sont largement utilisés comme matrices pour l'incorporation de particules métalliques de métaux nobles ou encore d'ions complexant.

La préparation de ces électrodes modifiées peut être réalisée par voies chimique ou électrochimique. Nous citons à titre d'exemple les travaux récents réalisés dans notre laboratoire [43-47] sur les électrodes modifiées par procédé de cémentation électrochimique pour deux applications principales : électrocatalyse et protection contre la corrosion des métaux.

II. 1. 4. La polymérisation : synthèse des polymères conducteurs

La synthèse d'un polymère conducteur consiste à assembler les monomères par réactions d'addition ou de condensation pour former des chaînes de polymères. Ces polymères conducteurs peuvent être synthétisés de deux manières différentes : par synthèse chimique ou électrochimique.

La première met souvent en jeu des réactions de condensation par réaction des monomères fonctionnalisés ; elle permet alors de contrôler les structures des polymères synthétisés.

La méthode électrochimique est mieux indiquée pour réaliser des films homogènes et de faibles épaisseurs sur des substrats conducteurs.

Les synthèses électrochimiques peuvent être réalisées en milieux aqueux ou organiques, en fonction du monomère utilisé et de sa solubilité. La polymérisation a lieu par oxydation du monomère par application d'un potentiel anodique.

Ces réactions d'addition, qu'elles soient réalisées de manière électrochimique ou de manière chimique oxydante, se produisent toujours suivant le même mécanisme, à savoir :

- une étape d'**initialisation** qui consiste à oxyder les monomères et à créer des radicaux réactifs,
- une seconde étape de **propagation** qui est la réaction des radicaux entre eux pour donner naissance aux chaînes polymères,
- **la terminaison** qui consiste à stopper la croissance des chaînes par réaction de radicaux avec des espèces contenues en solution (impuretés, solvant...).

Il faut remarquer que dans la polymérisation électrochimique, les chaînes croissent par réactions entre radicaux. Lors de ces réactions, des protons sont produits et le fait d'avoir une base en solution peut alors permettre la réaction de polymérisation et aboutir à la formation de chaînes plus longues.

II. 1. 5. Cas particulier : la polyaniline et ses substitués

La Polyaniline (PANI) est principalement synthétisée par polymérisation oxydante par voie chimique, électrochimique, ou par catalyse enzymatique à partir de l'aniline ou par polycondensation.

La PANI existe sous différents états d'oxydation selon le degré d'oxydation des atomes d'azote (Figure II. 4).

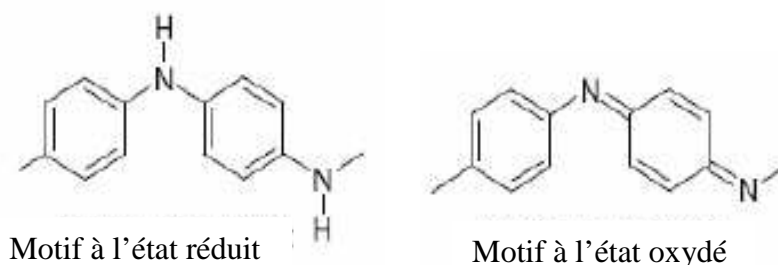


Figure II. 4: Motifs réduits et oxydés de la PANI

Les 3 états principaux de la PANI sont :

- ✓ **La leucoéméraldine base:** solide blanc composé d'enchaînement de 100% de motifs à l'état réduit de type benzène diamine. Ce solide s'oxyde à l'air.
 - ✓ **L'éméraldine base:** est une forme intermédiaire. C'est un solide bleu constitué de 50% de motifs réduits benzène diamine et 50% de motifs oxydés de type quinone di-imine ; c'est la forme stable de la PANI [48].
 - ✓ **La pernigraniline :** solide rouge composé d'enchaînements de 100% de motifs oxydés de type quinone di-imine. Ce solide est facilement hydrolysé en milieu acide.
- Néanmoins, il existe d'autres formes qui sont : protoéméraldine et nigraniline [49].

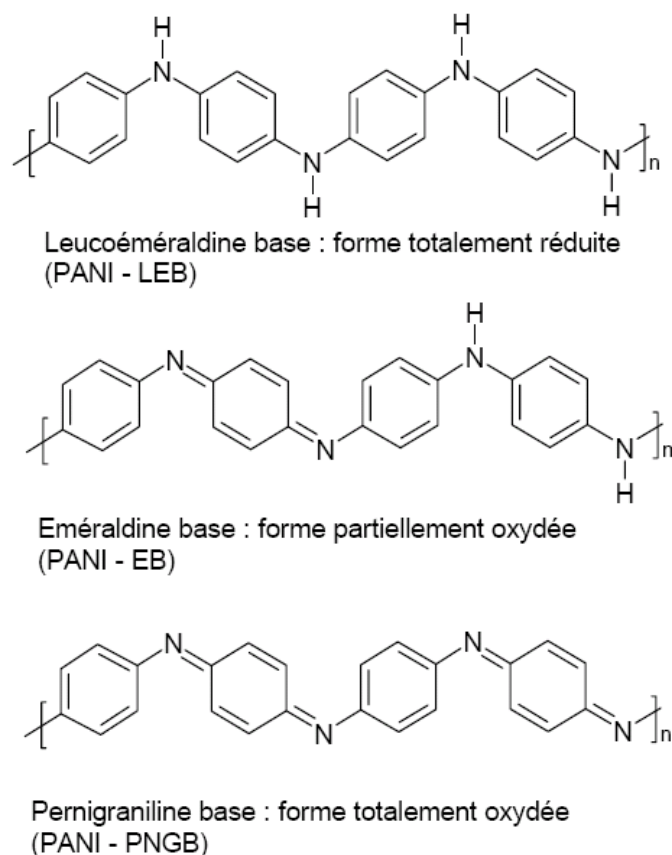


Figure II. 5: Les différents états oxydés possible de la PANI

Comme tous les polymères conducteurs, la polyaniline (PANI) dans sa forme leucoéméraldine base peut être dopée par réaction d'oxydation, ce qui s'accompagne d'une diminution (dopage type p) du nombre d'électrons π du système. On obtient alors la forme éméraldine sel. Comme il est montré dans la Figure II.6, les conductivités peuvent atteindre quelques centaines S/cm^{-1} .

Une autre alternative est possible dans le cas de la PANI (aussi mis en évidence pour des polyvinylènes hétérocycliques par *Han et Eisenbaume* [50]). Un dopage protonique basé sur un processus acido-basique réversible peut être envisagé. Ce mécanisme s'effectue sans modification du nombre d'électrons π du système [51] et que seules les orbitales p de ces électrons sont modifiées. En effet, en partant d'une autre forme de la polyaniline (la forme éméraldine base), la forme éméraldine sel (ES, état conducteur) est obtenue par protonation des atomes d'azotes, sans modification de l'état d'oxydoréduction de la chaîne. Les vitesses des réactions de protonation-déprotonation varient avec le pH de l'électrolyte [52].

Les propriétés acido-basiques de la PANI, caractérisées par deux valeurs de pKa égaux à 2,5 et 5,5 (respectivement attribués aux fonctions amines et imines), rendent cette réaction possible. La plupart des études montrent que la protonation s'effectue prioritairement sur les sites imines [53] ($-N=$) de la structure. Il semblerait d'après certains auteurs qu'une protonation de certains sites amines est également possible [54]. Le taux de dopage de ces échantillons peut être contrôlé et sera compris entre 0 et 50 % molaire par unité de mère d'aniline (notons qu'un taux de 50 % équivaut à la protonation de tous les sites imines). Le contre-ion A^- assure l'électroneutralité du système.

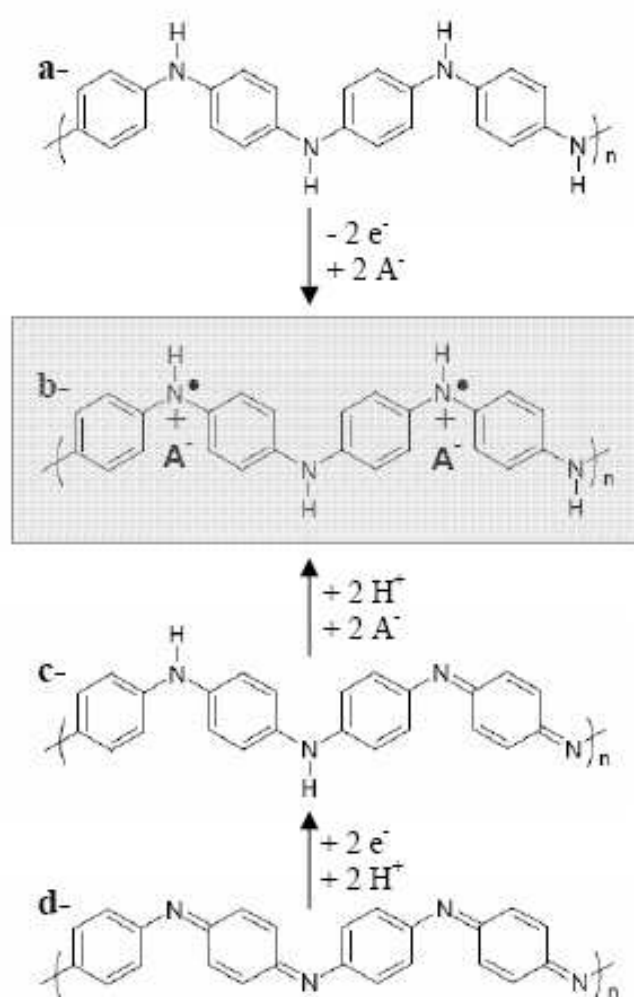


Figure II. 6 : Dopage redox et acido-basique de la poly(aniline): le sel d'éméraldine (ES) (b) peut être obtenu par oxydation de la leucoéméraldine base (LEB) (a), ou par protonation de l'éméraldine base (EB) (c). La forme 100% oxydée est la pernigraniline base (PNB) (d)

Le dopage protonique offre également l'avantage de présenter une plus grande souplesse d'utilisation car un grand nombre de dopants peut être envisagé, à partir du moment où ces derniers présentent une fonction acide. Ainsi la PANI a d'abord été dopée par des acides inorganiques comme H_2SO_4 ou HCl . Cependant ce dopage conduisait à des poudres infusibles, insolubles dans les solvants usuels et de conductivité n'excédant pas quelques dizaines de $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Afin d'améliorer la solubilité de la PANI furent alors synthétisées des PANI greffées par des groupements pendants alkyles, alkoxy, acide phosphorique et acide sulfonique. La solubilité fut en effet améliorée.

Il a été montré que la PANI pouvait être dopée par des acides organiques fonctionnalisés qui jouaient à la fois le rôle de dopant et de surfactant. Ainsi l'acide *n*-dodécylbenzène sulfonique (DBSA) [55] et *p*-toluenesulfonic acid [56] ont permis de solubiliser la PANI directement à l'état dopé. Par la même, la PANI dopée par l'acide *DL*-camphre-10-sulfonique (CSA) a pu également être mise en forme à partir de solution dans le *m*-crésol, les films obtenus permettant de plus d'atteindre de fortes conductivités pour un matériau polymère (de 100 à 400 $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$). Le système PANI/CSA/*m*-crésol est alors devenu le système de référence et a fait l'objet de nombreuses études afin de comprendre les différentes propriétés de ce matériau [54, 55, 57, 58].

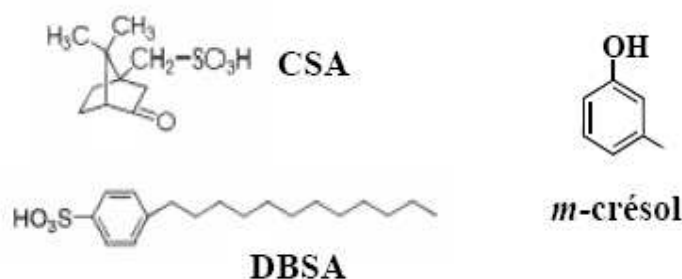


Figure II. 7: Exemple de dopants protoniques de la PANI et solvants : acide *DL*-camphre-10-sulfonique (CSA), acide *n*-dodécylbenzène sulfonique (DBSA) et *m*-crésol.

Enfin, il faut également souligner l'importance du solvant utilisé pour le dopage et sa mise en œuvre [54]. En effet les propriétés des PANI dopées dépendent non seulement de la qualité de la PANI (selon le mode de synthèse et de purification) et des propriétés du dopant associé, mais également du mode de mise en œuvre et des interactions spécifiques entre les différents composants.

Pour expliquer l'influence du solvant, *MacDiarmid et al.* [59] introduisirent la notion de *dopage secondaire* qui rend compte des interactions du solvant avec la PANI et/ou le dopant favorisant une certaine organisation des chaînes dans le matériau. Ainsi *Rannou et al.* [60]

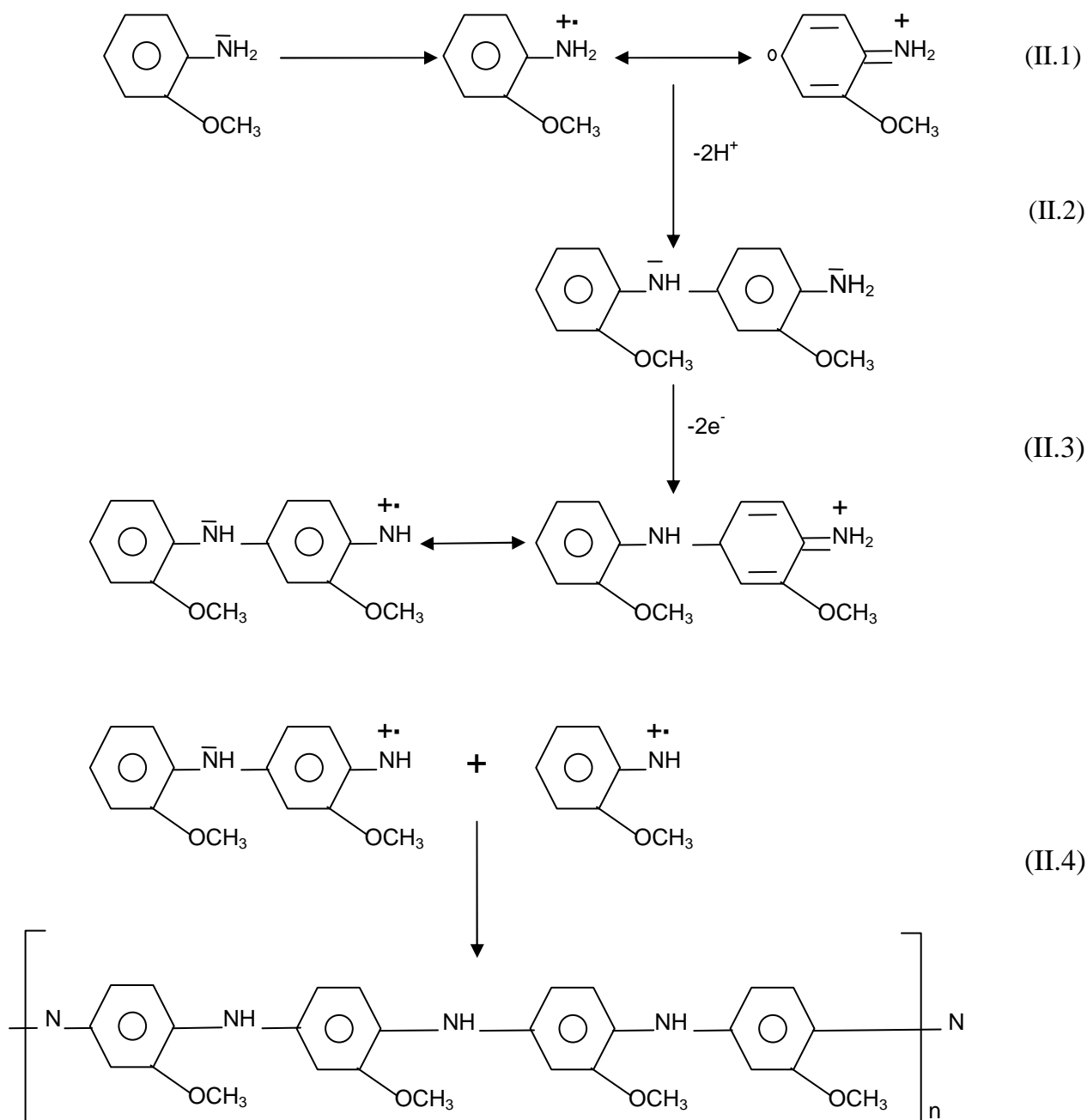


Figure II. 9: Mécanisme réactionnel de polymérisation de l'OMA

II. 1. 6. Le 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 « électropolymérisable » 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'électropolymérisation 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, zone dans laquelle le processus de d'électropolymerisation peut s'effectuer.
- Pour les 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* [61] 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 [62], en milieu aqueux KNO_3 [63] en milieu acide phosphorique [64].

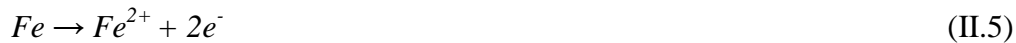
II. 2. La corrosion et les inhibiteurs de corrosion

II. 2. 1. Généralités sur la corrosion

La corrosion est une dégradation spontanée du matériau en contact avec son environnement. Cette définition admet que la corrosion est un phénomène nuisible: elle détruit le matériau ou réduit ses propriétés, le rendant inutilisable pour l'application prévue. Cependant, la corrosion est parfois un phénomène souhaité. Elle détruit ou élimine un grand nombre d'objets abandonnés dans la nature. Certains procédés industriels, comme l'anodisation de l'aluminium, font également appel à la corrosion pour former un film d'oxyde décoratif qui protège le métal vis-à-vis de l'attaque atmosphérique.

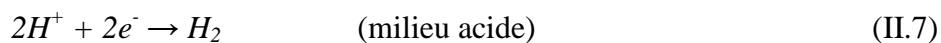
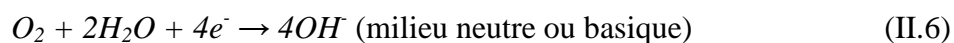
En milieu aqueux, le processus de corrosion de l'acier peut être décrit de manière simplifiée par deux réactions électrochimiques simultanées.

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 (II.6) ou alors la réduction du proton avec dégagement d'hydrogène (II.7) :



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



Ce composé 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 respectivement α ou γ - $FeOOH$. En milieux aqueux neutres, ces composés couvrent la surface de l'acier et forment une couche poreuse très peu adhérente.

POURBAIX [65] a défini sous forme de diagramme potentiel-pH, 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. Ces diagrammes représentent, en fonction du pH, le potentiel réversible des réactions d'électrode calculé par l'équation de Nernst.

Ainsi, ils permettent 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.

La figure suivante (Figure II. 10) montre un exemple du diagramme potentiel-pH pour le fer. La concentration en ion ferreux et ferriques dissout est de 10^{-6} mol/litre.

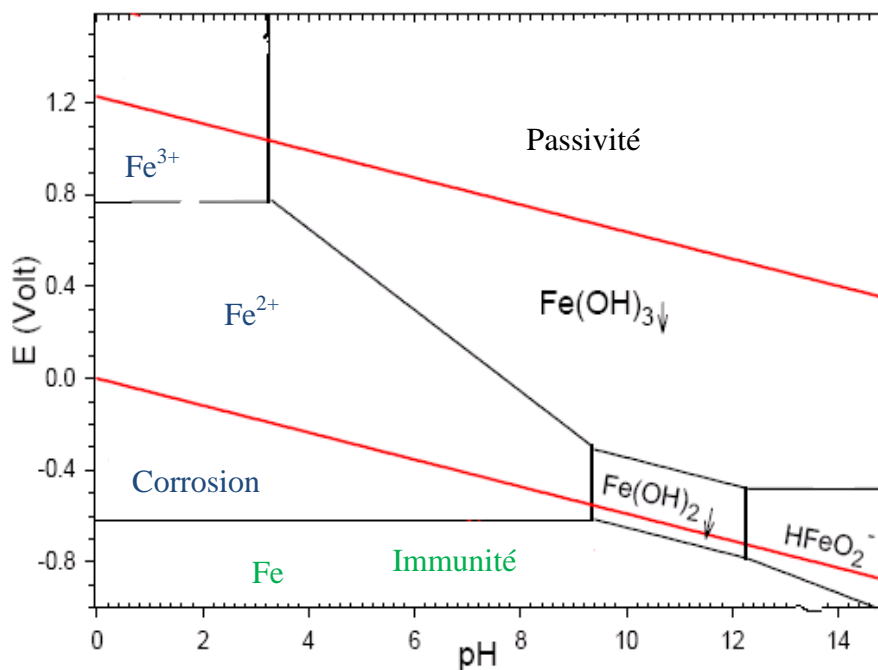


Figure II.10: Diagramme potentiel-pH du fer à 25°C

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).

II. 2. 2. Les inhibiteurs de corrosion

II. 2. 2. 1. Définition et propriétés

La définition d'un inhibiteur de corrosion n'est pas unique, néanmoins celle retenue par la *Nationale Association of Corrosion Engineers* (NACE) est la suivante : un inhibiteur est « une substance chimique qui, ajouté à faible concentration au milieu corrosif, ralentit ou stoppe le processus de corrosion d'un métal placé au contact de ce milieu » [66].

Un inhibiteur de corrosion doit abaisser la vitesse de corrosion du métal tout en conservant les caractéristiques physico-chimiques de ce dernier. Il doit être non seulement stable en présence

des autres constituants du milieu, mais également ne pas influencer sur la stabilité des espèces contenues dans ce milieu.

Un inhibiteur est définitivement reconnu comme tel s'il est stable à la température d'utilisation et efficace à faible concentration. Il peut être utilisé en vue d'une protection permanente (surveillance primordiale du dispositif) ou plus couramment en vue d'une protection temporaire : durant une période où la pièce est particulièrement sensible à la corrosion (stockage, décapage, nettoyage,...) ou encore lorsque la pièce est soumise à des usinages très sévères comme le perçage, taraudage, forage, filetage,...

II. 2. 2. 2. Les classes d'inhibiteurs

Il n'existe pas de critères uniques pour classer les inhibiteurs. Parmi les classements possibles, on peut différencier les inhibiteurs selon :

- Leur nature chimique : minérale, organique ou mixte ;
- Leur action sur les réactions de corrosion dans les zones anodiques, cathodiques ou les deux et les inhibiteurs sont alors nommés respectivement anodiques, cathodiques ou mixte. Les inhibiteurs anodiques sont plus efficaces que les inhibiteurs cathodiques mais plus risqué à utiliser. En effet, outre le fait que de nombreux inhibiteurs anodiques sont toxiques pour l'environnement, une faible concentration peut se révéler plus néfaste qu'efficace en favorisant la corrosion ou en conduisant à une localisation de cette dernière formation des piqûres ;
- Leur mode d'action à l'interface du métal: ils peuvent s'adsorber chimiquement ou électrostatiquement ou bien former une couche protectrice à la surface du métal. Le mode d'action d'un inhibiteur dépend de sa structure et de la concentration employée, de la nature et de l'état de surface du métal, du milieu corrosif, ainsi que de la température ;
- Le milieu environnant : neutre, acide ou basique.

II. 2. 2. 1. Nature des molécules de l'inhibiteur

II. 2. 2. 1. 1. Les inhibiteurs minéraux

Les inhibiteurs minéraux (inorganiques) peuvent agir :

- En passivant le métal, c'est-à-dire en formant ou en stabilisant la couche d'oxyde à la surface du métal,
- En formant des films protecteurs insolubles,
- En alcalinisant le milieu.

Ils sont utilisés le plus souvent en milieu proche de la neutralité, voire en milieu alcalin, et plus rarement en milieu acide. Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type MeO_4^{n-} tels les chromates, molybdates, phosphates, silicates,... [67]. Les cations sont essentiellement Ca^{2+} et Zn^{2+} et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle OH^- .

L'inconvénient majeur des inhibiteurs inorganiques réside dans leur toxicité (présence de chromates, nitrites, phosphates,...) et ils sont souvent écartés en faveur d'inhibiteurs organiques.

II. 2. 2. 1. 2. Les inhibiteurs organiques

Les inhibiteurs organiques sont souvent issus de produits dérivés de l'industrie pétrolière.

Ils comportent tous au moins un hétéroatome qui, possédant une forte densité électronique, est le centre actif de la molécule.

Les inhibiteurs organiques agissent par :

- adsorption à la surface (cas des composés amines et soufrés),
- neutralisation ou alcalinisation du milieu corrosif,
- formation d'un film protecteur à la surface du métal,
- hydrophobisation de la surface du métal.

La fonction chimique dérivée de ces atomes représente la partie polaire donc hydrophile de l'inhibiteur :

- Azote N : amine R_3N , ammonium quaternaire R_3N^+H , amides, oximes $RR'C=N-OH$, nitriles $RC=N$;
- Soufre S : dérivé de la thiorée $H_2N-CS-NH_2$, mercaptans RSR' , sulfoxydes $RR'SO$, thiazoles C_3H_3NS ;

- Oxygène *O* : alcool acétylique $R-C=C-CH_2OH$, les acides carboxyliques et les carboxylates $RCOOR'$ (exemple : benzoate) ;
- Phosphore *P* : phosphonates RP .

Les molécules organiques contiennent une partie non polaire, hydrophobe et relativement volumineuse, constituée principalement d'atomes de carbone et d'hydrogène, et une partie polaire, hydrophile, constituée d'un ou plusieurs groupes fonctionnels, tels que $-NH_2$ (amine), $-SH$ (mercaptan), $-OH$ (hydroxyle), $-PO_4^{2-}$ (phosphate)... La molécule se lie à la surface par son groupe fonctionnel, alors que sa partie non polaire, plus volumineuse, bloque partiellement la surface active (Figure II. 11).

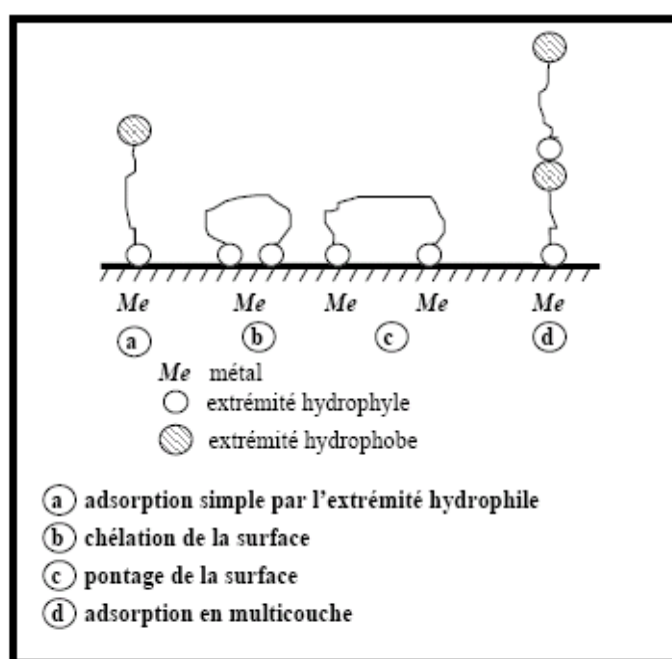


Figure II. 11 : Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique

Ces inhibiteurs présentent le risque de favoriser la piqûration s'ils sont utilisés en quantité insuffisante.

II. 2. 2. 2. Mécanismes d'action électrochimique

Il n'existe pas de mode d'action unique des inhibiteurs de corrosion. Un même composé aura d'ailleurs souvent un mécanisme d'action qui sera fonction du système de corrosion (métal + solution) en présence duquel il se trouvera. Dans la classification relative au mécanisme d'action électrochimique, on peut distinguer les inhibiteurs anodiques, cathodiques ou mixtes.

L'inhibiteur de corrosion forme une couche barrière sur la surface métallique, qui modifie les réactions électrochimiques en bloquant soit les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal) soit les sites cathodiques (siège de la réduction de l'oxygène en milieu neutre aéré ou siège de la réduction du proton H^+ en milieu acide), voire les deux.

La figure II. 12 montre schématiquement l'influence de ces trois types d'inhibiteurs sur les courbes de polarisation, dans un système où la cinétique des réactions partielles suit l'équation de Butler-Volmer. Quand la corrosion est sous contrôle cathodique (la polarisation des cathodes est plus importante que celle des anodes) et quand l'inhibiteur est cathodique, la surface des cathodes diminue quand la concentration en inhibiteur augmente tandis que celle des anodes reste inchangée. Même si la quantité d'inhibiteur ajoutée est insuffisante pour recouvrir toutes les cathodes, l'intensité du courant de corrosion diminue (Figure II.12. a). Si l'inhibiteur est anodique (Figure II. 12. b), la surface des anodes diminue quand la concentration en inhibiteur augmente. Si la concentration en inhibiteur est insuffisante, c'est-à-dire si une partie des anodes reste nue, la densité de courant sera très élevée sur ces anodes et engendrera une corrosion par piqûres. Un inhibiteur mixte diminue la vitesse des deux réactions partielles, anodique et cathodique, mais il modifie peu le potentiel de corrosion.

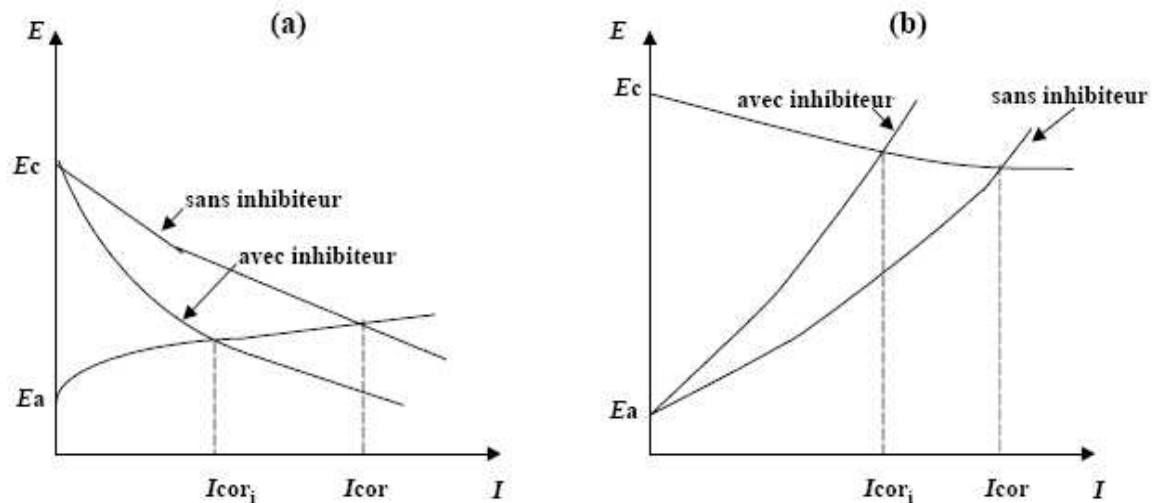


Figure II. 12 : a) Contrôle cathodique de la corrosion, action d'un inhibiteur cathodique et
b) Contrôle anodique de la corrosion, action d'un inhibiteur anodique

II. 2. 2. 3. Mécanismes d'action interfaciale

C'est le troisième mode de classement des inhibiteurs, qui différencie ceux-ci à partir de leur mode de fixation sur la surface métallique. Les inhibiteurs d'adsorption, c'est-à-dire ceux qui agissent en formant des films de molécules adsorbées à la surface du métal, sont plutôt utilisés

en milieu acide, alors que les inhibiteurs formant des films tridimensionnels de produits de réaction sont spécifiques des milieux neutres ou alcalins.

II. 2. 2. 2. 3. 1. Adsorption des molécules inhibitrices à la surface métallique

L'adsorption est un phénomène de surface universel car toute surface est constituée d'atomes n'ayant pas toutes leurs liaisons chimiques satisfaites. Cette surface a donc tendance à combler ce manque en captant atomes et molécules se trouvant à proximité.

Deux types d'adsorption peuvent être distingués : la physisorption (formation de liaisons faibles) et la chimisorption.

La première, encore appelée adsorption physique conserve l'identité aux molécules adsorbées ; trois types de forces sont à distinguer :

- Les forces de *dispersion* (Van der Waals, London) toujours présentes,
- Les forces *polaires*, résultant de la présence de champ électrique,
- Les *liaisons hydrogène* dues aux groupements hydroxyle ou amine.

La chimisorption, au contraire, consiste en la mise en commun d'électrons entre la partie polaire de la molécule et la surface métallique, ce qui engendre la formation de liaisons chimiques bien plus stables car basées sur des énergies de liaison plus importantes.

Les électrons proviennent en grande majorité des doublés non appariés des molécules inhibitrices tels que O, N, S, P,... (tous ces atomes se distinguant des autres de par leur grande électronégativité). L'adsorption chimique s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées. La chimisorption est souvent un mécanisme irréversible.

II. 2. 2. 2. 3. 2. Formation d'un film intégrant les produits de dissolution du substrat

Cette forme d'inhibition, appelée également inhibition «d'interphase » traduit la formation d'un film tridimensionnel entre le substrat corrodé et les molécules d'inhibiteur [68-70]. Les inhibiteurs d'interphase ne se contentent ainsi pas d'être adsorbés aux interfaces métal/oxyde et oxyde/électrolyte, mais sont également incorporés dans les couches barrières (en formant des complexes par exemple) ; ainsi ces molécules inhibitrices d'interphase conduisent à des réseaux homogènes et denses présentant de fait une faible porosité et une bonne stabilité.

Chapitre III

Conditions et Méthodes Expérimentales

Préambule

Ce chapitre a pour but de présenter les méthodes expérimentales, électrochimiques et d'analyse, utilisées dans cette étude. Une description des matériaux, de l'électrolyte, et des montages effectués permet, dans un premier temps, de fixer une démarche expérimentale à même d'assurer une reproductibilité des résultats. Les techniques électrochimiques sont à leur tour présentées, de manière à souligner leur intérêt et leur pertinence dans l'étude des inhibiteurs. Les méthodes d'analyse chimique et de topographie de surface utilisées permettent d'apporter des informations souvent complémentaires aux résultats issus des techniques électrochimiques.

III. 1. Conditions expérimentales

III. 1. 1. Cellule électrochimique

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

III. 1. 2. Electrodes

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

III. 1. 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 dans une résine époxy, qui permet de délimiter une section plane (surface étudiée) et qui évite toute infiltration d'électrolyte. L'ensemble est ensuite 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 (tpm) grâce à un boîtier de contrôle CTV 101T de chez Radiometer.

Avant chaque manipulation, la surface de l'électrode est polie mécaniquement sous circulation d'eau, au papier émeri de grades 320,400, 600 et 1200, rincée à l'eau distillée puis séchée.

La composition chimique de l'acier étudié est donnée dans le tableau suivant et elle est déterminée par analyse EDX :

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

Tableau III.1 : Composition chimique de l'acier.

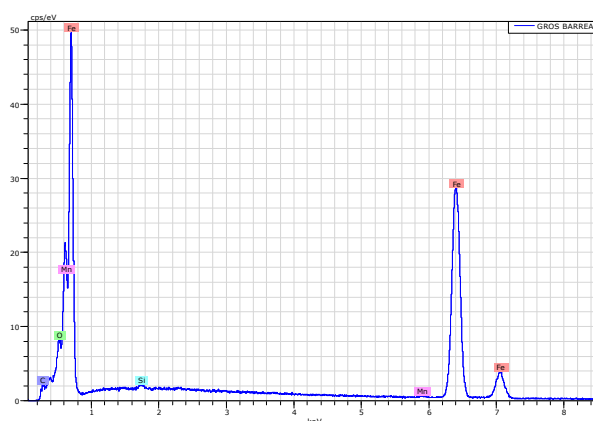


Figure III.1 : Analyse EDX de l'acier

III. 1. 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 +414 mV par rapport à l'électrode au calomel saturé ECS, ou de +658 mV par rapport à l'électrode normale à hydrogène ENH.

III. 1. 2. 3. Electrode auxiliaire (Contre électrode CE)

La contre électrode est constituée 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. L'emploi d'une grande surface offre aussi l'avantage de travailler dans les conditions d'une faible polarisation de la contre électrode, ce qui nous permet

d'effectuer les mesures électrochimiques sans être gêné par les réactions électrochimiques se déroulant à l'interface de cette électrode.

III. 1. 3. Solutions électrolytiques

➤ Synthèse chimique

La synthèse chimique des polymères conducteurs sélectionnés a été effectuée en mélangeant le monomère orthométhoxyaniline 0,15M, le dopant acide 4-amino-benzène sulfonique 0,07M en milieu acide phosphorique. La solution oxydante utilisée est le persulfate d'ammonium 0,2M.

➤ Synthèse électrochimique

La synthèse électrochimique des films de polyaniline et du polypyrrole est respectivement réalisée en présence du monomère aniline 0.1M et du pyrrole 0.1M en milieu d'acide oxalique $C_2H_2O_4$ (0,15-0,3M). Le dopage de ces films est obtenu par ajout de sel de molybdate de sodium Na_2MoO_4 (0,02-0,075M) à la solution de synthèse.

On note que les monomères utilisés sont conservés à l'abri de la lumière et à température inférieure à 5°C et sont purifiés par distillation avant l'utilisation.

III. 2. Techniques utilisées

III. 2. 1. Méthodes électrochimiques

Les techniques électrochimiques ont permis d'appréhender l'étude selon deux points de vue. D'un point de vue phénoménologique d'abord, la caractérisation de l'adsorption est possible soit par suivi dans le temps du potentiel en circuit ouvert, caractéristique de la modification de l'interface entre un métal et son environnement, soit par voltamétrie cyclique à vitesse de balayage élevée. L'aspect plus quantitatif (courbes de polarisation à vitesse de balayage modérée, spectroscopie d'impédance,...) permet, quant à lui, d'accéder à des vitesses de réaction et à des valeurs de paramètres physiques décrivant l'état du système (capacité de double-couche, résistance de transfert, capacité du film,...).

Les méthodes électrochimiques utilisées permettant l'étude du phénomène de corrosion peuvent être divisées en deux catégories :

- Méthodes stationnaires,
- Méthodes non-stationnaires dites transitoires.

III. 2. 1.1. Méthode stationnaire: courbes de polarisation

La courbe de polarisation de l'interface métal-solution est une caractéristique fondamentale de la cinétique électrochimique, mais ne rend compte que de l'étape la plus lente du processus global à l'interface électrochimique.

Pour déterminer une courbe de polarisation potentiostatique, on applique, à l'aide d'un potentiostat, différents potentiels entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. On mesure le courant stationnaire qui s'établit après un certain temps dans le circuit électrique entre cette électrode de travail et une contre-électrode. On trace alors la variation du courant I en fonction du potentiel appliqué E . La courbe ainsi obtenue s'appelle courbe de polarisation stationnaire ($I - E$), qui peut être aussi tracée de manière automatique en mode potentiodynamique en choisissant une vitesse de balayage en tension appropriée.

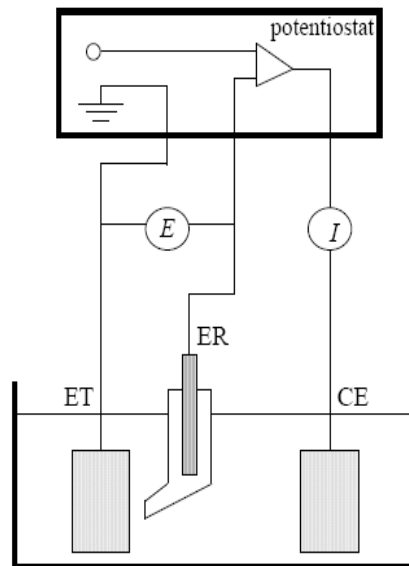


Figure III.2: Dispositif de mesure d'une courbe de polarisation potentiostatique.

Le dispositif utilisé (Figure III.2) pour le tracé de ces courbes comporte une cellule électrochimique à trois électrodes et un potentiostat qui peut être piloté par un ordinateur relié à une imprimante pour l'acquisition des données. Les courbes $I - E$ vont permettre d'estimer la vitesse de corrosion et d'appréhender la formation du film inhibiteur. En effet, la présence du film formé peut être identifiée à travers la forme de ces courbes et l'intensité des courants enregistrés.

Cette méthode permet aussi de déterminer les paramètres électrochimiques d'un métal au contact d'un électrolyte, notamment la vitesse instantanée de corrosion (I_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes de Tafel, la résistance de polarisation (R_p), les courants limites de diffusion, etc...

Elle donne des mesures rapides et sa mise en œuvre est relativement simple.

La détermination de la vitesse de corrosion à partir des courbes de polarisation est étroitement liée à la cinétique régissant le processus électrochimique. On distingue trois principaux types de cinétique:

- ✓ Cinétique d'activation pure,
- ✓ Cinétique mixte (activation + diffusion),
- ✓ Cinétique de diffusion pure.

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 III.3).

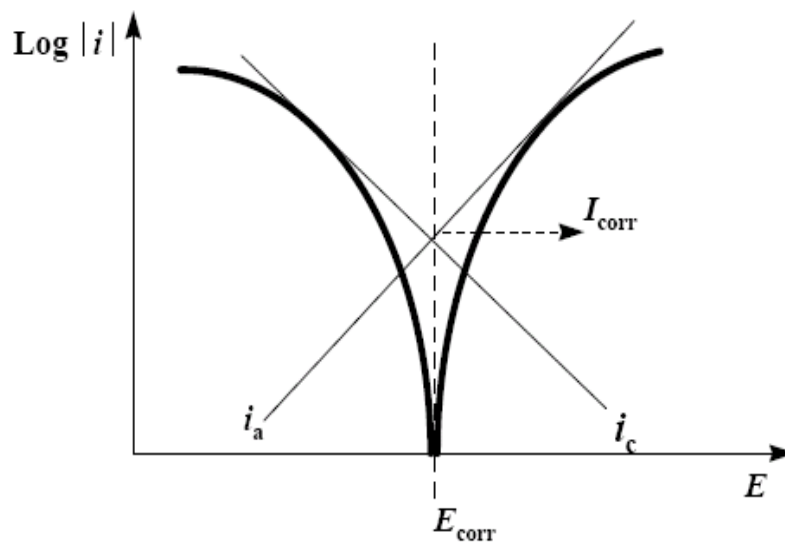


Figure III.3 : Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel.

III. 2. 1.2. Méthodes transitoires

Les différentes méthodes transitoires se différencient les unes des autres par la forme du signal appliqué : une impulsion, un balayage ou une modulation.

III. 2. 1.2. 1. Méthode impulsionnelle : la chronoampérométrie

La chronoampérométrie consiste à suivre l'évolution du courant en fonction du temps lorsque le système est soumis à une surtension. Cette technique est intéressante dans le cadre des études sur les inhibiteurs de corrosion, 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 [71, 72].

III. 2. 1.2. 2. Méthode à balayage en potentiel : la voltamétrie

Les mesures de voltamétrie cyclique reviennent à effectuer des balayages linéaires en potentiels autour d'une position donnée et d'observer les éventuelles apparitions et/ou disparition des phénomènes électrochimiques (oxydation et/ou réduction). Certains paramètres, telle la vitesse de balayage, permettent de rendre compte de la réversibilité de certaines réactions. Dans l'étude des inhibiteurs, cette technique peut être mise en œuvre notamment pour caractériser l'adsorption des molécules inhibitrices sur le matériau, et ce dès les premières minutes d'immersion.

III. 2. 1.2. 3. Méthode par modulation : la spectroscopie d'impédance électrochimique

(SIE)

a. Généralités

La spectroscopie d'impédance électrochimique permet d'avoir des informations sur les étapes élémentaires qui constituent le processus électrochimique global et la détermination d'un certain nombre de paramètres cinétiques. Son principe consiste à superposer au potentiel de l'électrode à un point stationnaire de la courbe I – E une modulation de potentiel sinusoïdale de faible amplitude et à suivre la réponse en courant pour différentes fréquences du signal perturbateur (Figure III.4).

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

$$E = E_0 + |\Delta E| \sin \omega t \quad (\text{III.1})$$

où ω représente la pulsation du signal (reliée à la fréquence par $\omega = 2\pi f$) et ΔE son amplitude. La perturbation sinusoïdale du potentiel induit un courant sinusoïdal, superposé au courant stationnaire et déphasé d'un angle φ . Sa valeur est donc donnée par :

$$I_t = I_0 + |\Delta I| \sin(\omega t - \varphi) \quad (\text{III.2})$$

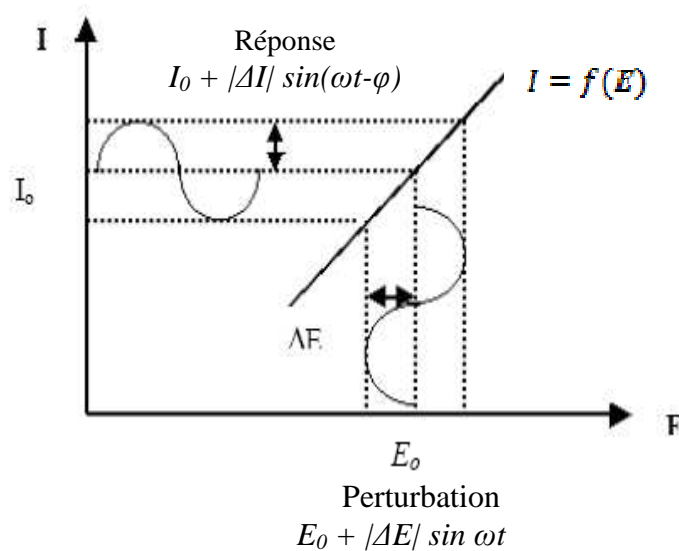


Figure III. 4 : Schéma de principe de l'impédance électrochimique

Dans le domaine de la corrosion, la SIE présente plusieurs avantages. Elle permet la détermination précise de la vitesse de corrosion même dans le cas où le métal est recouvert d'une couche protectrice. La SIE permet aussi l'évaluation du taux d'inhibition, la caractérisation des différents phénomènes de corrosion (dissolution, passivation, piqûration,...) et l'étude des mécanismes réactionnels à l'interface électrochimique.

La force de cette technique par rapport aux précédentes, est de différencier les phénomènes réactionnels par leur temps de relaxation. Seuls les processus rapides sont caractérisés à hautes fréquences ; lorsque la fréquence appliquée diminue, apparaîtra la contribution des

étapes plus lentes, comme les phénomènes d'adsorption ou de diffusion (en solution ou bien dans une couche poreuse).

b. Expression analytique de l'impédance électrochimique complexe

Considérons une réaction d'ordre p, du type:



En présence d'une cinétique d'activation pure, l'expression de l'intensité du courant en un point d'une courbe de polarisation peut s'exprimer de façon générale par l'expression:

$$I = n.F.K.C^p \exp(bE) \quad (III.4)$$

Avec :

I : intensité du courant d'oxydation ou de réduction,

n : nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction redox,

F : constante de Faraday (96500 C),

K : constante de vitesse de la réaction d'oxydation ou de réduction,

C : concentration interfaciale de l'espèce électroactive,

p : ordre de la réaction,

b : coefficient de Tafel,

E : surtension anodique ou cathodique appliquée à l'électrode.

Nous pouvons alors écrire que l'intensité du courant est une fonction du potentiel E de l'électrode de travail et de la concentration C de l'espèce électroactive $I = f(E, C)$.

Lors de l'utilisation de la SIE, la perturbation ΔE est de faible amplitude, dans ce cas, la réponse en courant peut être exprimée à partir d'un développement en série de Taylor limitée au premier ordre :

$$\Delta I = (\delta f / \delta E)_C \Delta E + (\delta f / \delta C)_E \Delta C \quad (III.5)$$

$$\Leftrightarrow \Delta E / \Delta I = [1 / (\delta f / \delta E)_C] - [(\delta f / \delta C)_E / (\delta f / \delta E)_C \cdot \Delta C / \Delta I] \quad (III.6)$$

Avec :

$$(\delta f / \delta C)_E = n.F.K.p.C^{p-1}.exp(bE) \quad (III.7)$$

Et

$$(\delta f / \delta E)_C = n.F.K.C^p.b.exp(bE) \quad (III.8)$$

Soit :

$$\Delta E / \Delta I = 1 / (n.F.K.C^p.b.exp(bE)) - (p/bC).(\Delta C / \Delta I) \quad (III.9)$$

L'impédance Z est donc composée de deux termes:

- un premier terme indépendant de la fréquence qui traduit la résistance de transfert de charges R_t ,
- un second terme qui dépend de la fréquence et qui traduit la relaxation de concentration à l'intérieur de la couche de diffusion: c'est l'impédance de diffusion Z_d .

Ces deux termes en série constituent l'impédance faradique Z_F (Figure III.5). Au voisinage immédiat de l'interface, le champ électrique très important fait apparaître une charge d'espace (la double couche) et conduit à la mise en parallèle d'une capacité C , avec l'impédance faradique. Par conséquent, on peut représenter l'interface électrochimique sous forme d'un circuit électrique équivalent dans lequel il convient d'introduire en série la résistance R_e finie de l'électrolyte ce qui nous donnera en définitif dans ce cas le schéma général du circuit électrique équivalent de l'interface représenté sur la Figure III.5 ci dessous.

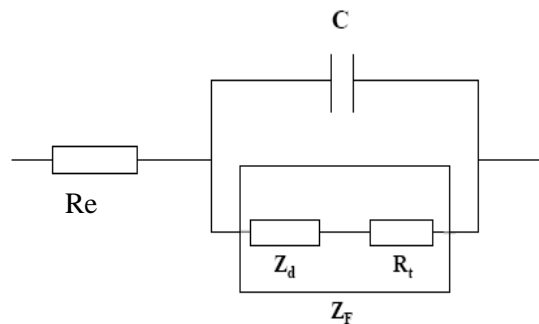


Figure III.5: Circuit équivalent de Randles.

c. Relation entre mécanisme électrochimique et modèle électrique

Les circuits électriques équivalents décrits ici sont basés sur les réactions à l'électrode les plus simples. Beaucoup d'autres ont été proposés pour rendre compte des situations plus complexes, comportant par exemple l'adsorption d'espèces électro-actives, la formation de couche solide à la surface du métal, le transfert de charges en plusieurs étapes et / ou des réactions couplées.

➤ Réaction faradique (transfert de charge pur)

La capacité de la double couche C_{dl} , et la résistance de transfert de charges R_t sont introduites en parallèle pour rendre compte du fait que le courant total traversant l'interface est la somme des contributions distinctes du processus faradique et de la charge de la double couche. Comme le courant global traverse aussi la résistance non compensée de la solution électrolytique, le terme R_e est introduit en série dans le circuit (Figure III.6.a). En pratique, les valeurs numériques de C_{dl} et R_t dépendent du potentiel appliqué à l'interface, d'où la nécessité d'utiliser une perturbation sinusoïdale, souvent de faible amplitude pour déterminer dans le plan complexe les variations de l'impédance avec la fréquence. Le comportement du circuit équivalent, pour une réaction contrôlée par un processus d'activation, est représenté dans le plan complexe par un demi-cercle (Figure III.6.b). La résistance de transfert de charges R_t est définie comme l'intersection de la boucle avec l'axe réel à basse fréquence. La résistance de la solution R_e est la limite de l'impédance à haute fréquence. La capacité de la double couche C_{dl} est déterminée à partir de la relation:

$$C_{dl} = 1/(R_t 2\pi f_c) \quad (\text{III.10})$$

f_c : étant la fréquence correspondant au sommet du demi-cercle.

En pratique, la boucle capacitive (Figure III.6.b) n'est pas centrée sur l'axe des réels à cause de la dispersion en fréquence qui peut être reliée à une hétérogénéité de surface qui engendre une distribution de la vitesse de réaction [73].

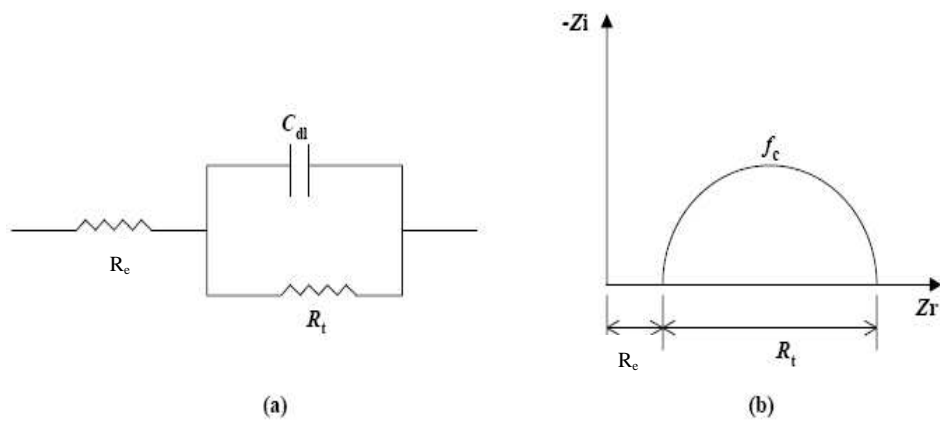


Figure III.6: a) Représentation simplifiée d'une interface électrochimique pour une réaction avec transfert de charges sans diffusion et b) diagramme d'impédance correspondant.

➤ Diffusion

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

$$Z_w = (1-j)\sigma 2\pi f_c^{-1/2} \quad (\text{III.11})$$

où σ désigne le coefficient de Warburg. Cette relation implique qu'à chaque fréquence, les parties réelle et imaginaire de l'impédance de Warburg sont égales. Dans le plan complexe, l'impédance de Warburg est représentée par une droite à 45° des axes (Figure III.7).

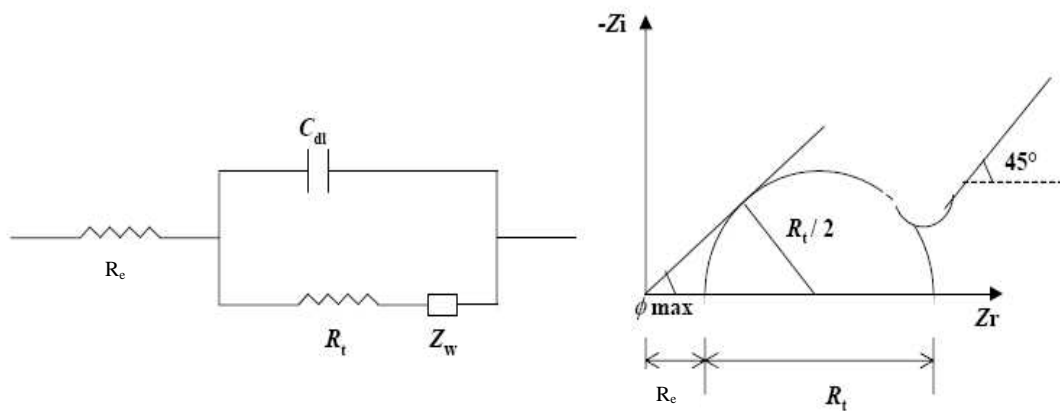


Figure III.7 : Représentation simplifiée d'une interface électrochimique pour une réaction avec transfert de charges et diffusion et diagramme d'impédance correspondant.

➤ Adsorption à l'électrode

Les réactifs, les produits de la réaction et les inhibiteurs de corrosion peuvent être attirés sur l'électrode ou former des complexes chimiques sur celle-ci. D'un point de vue électrique, les possibilités de recouvrement sont décrites par des capacités et engendrent une augmentation de l'impédance globale de l'électrode. Les phénomènes d'adsorption sont alors à l'origine de l'apparition d'un deuxième demi-cercle en basses fréquences (Figure III.8). La résistance de transfert de charges est donnée par le diamètre de la boucle capacitive observée en hautes fréquences [73].

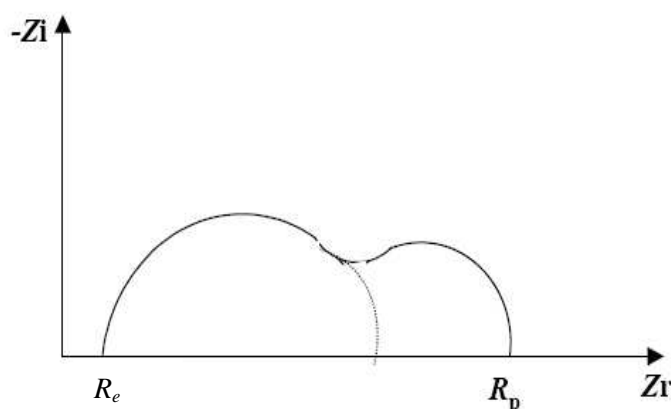


Figure III.8 : Influence des effets de l'adsorption sur le diagramme d'impédance.

III. 3. Techniques d'analyse, d'observation et de caractérisation de surface

III. 3. 1. Diffraction des rayons X

La technique d'analyse par diffraction de rayons X repose sur l'interaction élastique d'un faisceau monochromatique de photons X avec la matière cristallisée. La diffraction résultante aboutit à l'obtention d'un diffractogramme et permet la détermination des distances réticulaires des plans de diffraction.

L'appareillage utilisé pour notre étude est un diffractomètre de type X Pert PRO θ - θ System de marque Panalytical. Il est doté d'un tube à anticathode en Cu, un PDS pass (programme divergence Slit, programme antiscatér Slit) et une plate forme Spiner. La tension utilisée est de 45kV et le courant est de 30mA. Le but visé par les analyses DRX effectuées est l'estimation du degré de cristallinité des poudres et films Des polymères conducteurs synthétisés.

III. 3. 2. Spectroscopie d'absorption infrarouge

La spectroscopie infrarouge exploite l'absorption par l'échantillon des radiations électromagnétiques de bandes d'absorption comprise entre 4000 et 400 cm^{-1} (domaine de l'infrarouge moyen). Les observations proviennent de l'interaction entre le faisceau incident et les liaisons chimiques du produit dont la fréquence de vibration est égale à la fréquence du faisceau incident. Les absorptions permettent donc de déduire la nature des liaisons et des groupements fonctionnels des composés examinés.

Les échantillons à analyses sont réduits en poudre puis mélangés au KBr sec à raison de 1mg de polymère à analyser avec 200mg de KBr. La poudre obtenue est ensuite comprimée sous forme de pastilles avant son analyse.

III. 3. 3. Spectroscopie Ultraviolet-Visible (UV-Visible)

C'est une méthode d'analyse structurale qui a pour but le dosage d'un composé de structure déjà connu. Elle révèle la nature des liaisons inter atomiques dans une molécule et identifie les groupements fonctionnels.

Pour les solutions, les résultats quantitatifs des mesures d'absorption en spectroscopie optique UV ou IR sont exprimés par la loi de Beer-Lambert pour un rayonnement monochromatique à condition qu'il n'y ait qu'une seule substance présente absorbant ce rayonnement. Cette loi est définie comme suit :

$$I = I_0 \exp^{-KLC} \quad (\text{III.12})$$

Avec

I_0 : intensité de la radiation incidente ;

K : coefficient molaire d'absorption caractéristique de la molécule pour une longueur d'onde donnée ;

L : longueur des trajets optiques (cm) ;

C : concentration de la solution en mol/dm^3 ;

A partir de cette loi sont définies deux grandeurs caractérisant l'intensité de l'absorption :

- La transmission T

$$T = I/I_0 (\%) \quad (\text{III.13})$$

- L'absorbance A

$$A = \log I_0/I = \log 1/T \quad (\text{III.14})$$

La loi de Beer-Lambert devient alors :

$$A = \varepsilon LC \quad (\text{III.15})$$

Avec ε coefficient d'absorbance.

III. 3. 4. La microscopie électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage (MEB) permet l'observation de la morphologie de surface avec une profondeur de champ beaucoup plus importante qu'en microscope optique. Le MEB utilisé dans notre cas est de marque FEI et de type QUANTA 200 avec filament en tungstène. Il est composé d'une colonne à électrons, d'un circuit de vide et de la partie électronique. L'ensemble est commandé par un micro-ordinateur.

Le canon, installé tout en haut de la colonne, produit un faisceau d'électrons qui est focalisé en une fine sonde, de moins 5nm, sur l'échantillon avec un balayage.

Les électrons émis par l'échantillon sont collectés par un détecteur et convertis en un signal qui est amplifié. La résolution permet de réaliser des agrandissements de l'ordre de 200 000 fois.

Le spectromètre de rayon X est un accessoire du microscope à balayage. Il permet la détermination de la nature et de la concentration des éléments présents. Le spectromètre utilisé est de marque TRACOR-NORAN de type voyageur 1 avec une diode silicium dopée lithium de type explorer. Ainsi, par le biais de cette méthode, on peut acquérir l'image de la surface de l'échantillon analysé et la répartition simultanée des différents éléments individuels qui constituent cet échantillon.

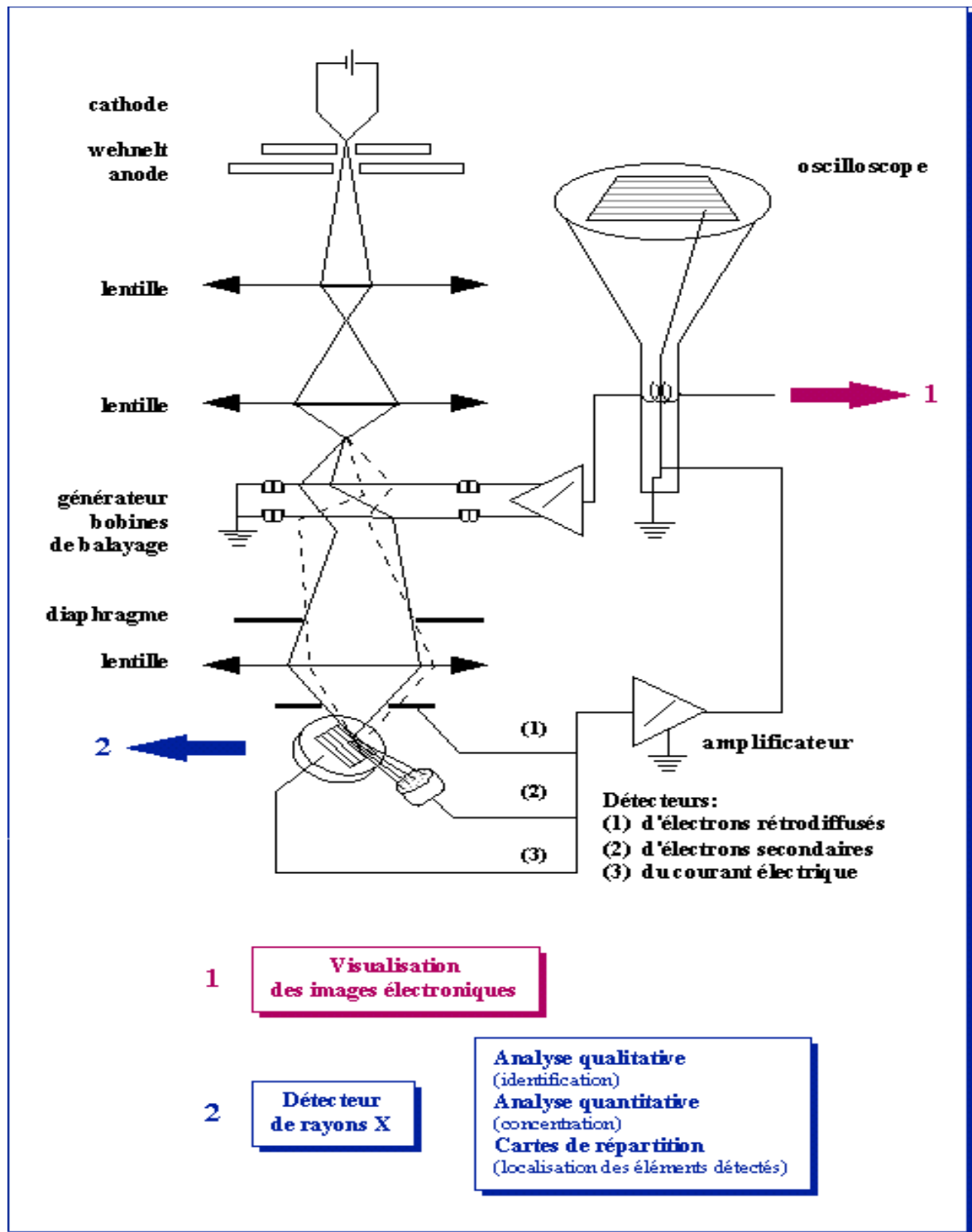


Figure II.9: Représentation schématique d'un microscope électronique à balayage équipé d'un système de microanalyse de rayons X.

**RESULTATS EXPERIMENTAUX ET
DISCUSSIONS**

Chapitre IV

Synthèse chimique et caractérisation du poly (o-méthoxyaniline) (POMA) dopé

-Application à l'inhibition de la corrosion du fer

L'alternance des liaisons carbonées simple (type σ) et des liaisons doubles (type π), caractéristique des polymères conducteurs confèrent à ces produits une rigidité relative et une conduction électronique remarquable. Cependant, la conjugaison de liaisons π dans la chaîne polymérique a non seulement beaucoup limité, dans un premier temps, leurs études par les techniques de caractérisation qui nécessitent une mise en solution, mais aussi retardé leurs applications technologiques. Cet écueil est aujourd'hui partiellement résolu de part les nombreuses modifications chimiques telles que la fonctionnalisation par des groupements solubilisant ou encore par la formation de copolymères qui ont permis d'améliorer sensiblement la solubilité, les possibilités de mise en œuvre, la structure et les propriétés de transport électronique. Parmi les fonctions dopantes des polymères conducteurs, on trouve principalement les groupements acides sulfonique ou carboxylique [74-77], qui permettent en général un bon dopage et une mise en œuvre aisée, mais il y a également les dopants phosphoriques qui ont un effet plastifiant comme le diphénylphosphate (DPP) [78] et le di-2-ethylhexyl phosphate (DEHP) [79].

L'amélioration sensible des propriétés physico-chimiques des polymères conducteurs et la maîtrise des techniques de leurs synthèses a permis l'émergence de ces produits dans le domaine de l'inhibition de la corrosion des métaux. Ces produits non nocifs à l'environnement se placent comme candidats potentiels de substitution aux inhibiteurs classiques dont l'usage à terme sera très limité. C'est pourquoi, ces deux dernières décennies ont connu la publication d'un nombre impressionnant d'articles scientifiques sur l'application de monomères organiques et des différents polymères conducteurs à l'inhibition de la corrosion, notamment celle du fer et du cuivre. L'essentiel de ces efforts, concernant l'usage des polymères conducteurs, étaient plus porté sur le revêtement des métaux alors que l'inhibition en solution reste très peu abordée.

Ce chapitre a pour objectif l'étude de l'action de la polyaniline fonctionnalisée en position ortho par un groupement méthoxy non dopé puis dopé à l'acide amino benzène sulfonique, sur l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone en milieu très acide. La synthèse du polymère conducteur a été opérée par oxydation chimique. Le produit est ensuite caractérisé par diverses techniques d'analyses avant d'être solubilisé pour usage en qualité d'inhibiteur en solution.

IV.1. Synthèse du polyortho méthoxy aniline (POMA)

➤ Synthèse chimique

Le dispositif expérimental utilisé pour la conduite de la synthèse chimique des deux polymères conducteurs sélectionnés est décrit sur la figure suivante :

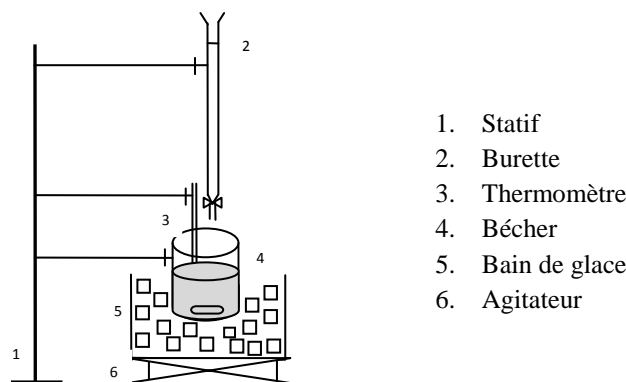


Figure IV.1 : Schéma de l'installation de la synthèse chimique

La synthèse du poly ortho méthoxy aniline dopé est effectuée à partir du monomère ortho méthoxy aniline noté OMA mélangé avec l'acide phosphorique et l'acide amino-4-benzènesulfonique, comme dopant, en présence d'une agitation forte et à une température de travail constante de 10°C[11]. Pour réaliser la réaction de polymérisation du monomère, on ajoute goutte à goutte au mélange une solution oxydante de persulfate d'ammonium pendant vingt minutes, et ce jusqu'à la coloration de la solution, signe de l'enclenchement de la réaction de polymérisation. L'agitation de la solution reste maintenue pendant deux heures à la même température afin d'assurer une réaction totale d'oxydation. Ensuite, le dispositif de synthèse est laissé au repos pendant deux heures à la même température avant la récupération de la poudre du POMA par filtration sous vide. Cette poudre est lavée à l'eau distillée jusqu'à l'obtention d'un filtrat incolore puis séchée. Le produit obtenu est ensuite broyé pour lui assurer une meilleure solubilité dans l'éthanol qui est dans notre cas de l'ordre de 25 %. La solution ainsi préparée sera utilisée à des quantités variables lors des tests d'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu agressif H_2SO_4 0,5M.

La préparation du POMA non dopé est effectuée suivant le même protocole expérimental mais sans l'addition de l'acide amino-4-benzènesulfonique dans le milieu de synthèse. Sa solubilité dans l'éthanol se trouve réduite à 23 % dans ces conditions, en accord avec les

travaux de S. Sathiyarayanan et col. [79]. Il faut signaler par ailleurs que la fraction maximale d'alcool soluble pour cette variante de POMA dans le milieu acide n'excède pas les 200 ppm.

IV.2. Caractérisation du POMA dopé et non dopé

a. Caractérisation par spectroscopie UV-Visible

La spectroscopie UV-Visible largement utilisée est une technique d'analyse puissante qui est aussi utilisée pour élucider la structure électronique de base des molécules. Dans ce travail, elle est mise à contribution pour identifier les différentes bandes d'absorption des deux polymères préparés et repérer d'éventuels écarts. Selon les données de la littérature, des changements notables au niveau des absorbances peuvent accompagner une modification de solvant, de température, de dopant ou de substituant [81].

Les spectres UV-Visible des solutions des deux polymères préparés sont illustrés sur la figure IV.2.

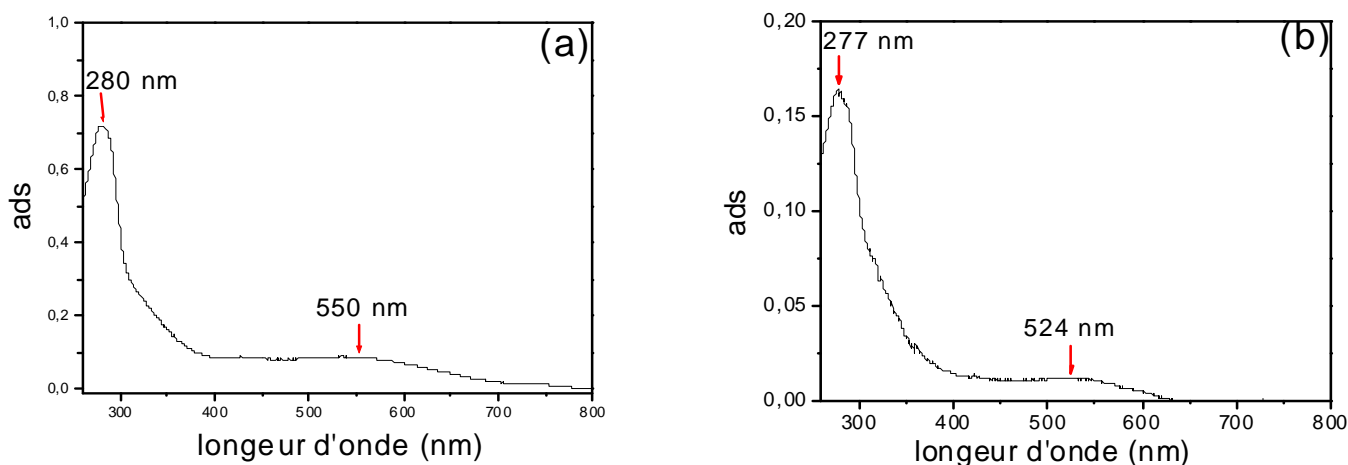


Figure IV.2 : Spectres UV-Visible des solutions de POMA (a) et du POMA dopé (b) dissout dans l'éthanol.

Globalement, le spectre du POMA non dopé donné sur la figure IV.2 (a) présente une allure similaire à celle de la PANI dissoute dans le méthylpyrrolidine donné dans la littérature [21]. La PANI dans ces conditions fait apparaître deux bandes d'absorption distinctes, situées

respectivement à 334 nm et à 631 nm et le POMA dissous dans l'éthanol montre un décalage de ces bandes vers des valeurs plus petites situées respectivement à 280 nm et 550nm.

Selon les travaux de la littérature, la première bande d'absorption est assignée à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ du noyau benzénique [82, 83] et la deuxième à la transition du noyau quinonique [84] et qui dépend de l'état d'oxydation du polymère [83]. Comparativement à la seconde bande d'absorption de la PANI, celles du POMA est décalés à une valeur inférieure à 631 nm pour deux raisons essentielles :

- la délocalisation du doublet électronique de l'oxygène propre au groupement méthoxy et une augmentation de la densité électronique autour de l'atome d'azote imine [21]
- la formation de chaînes polymériques plus courtes [85].

Le spectre relatif au POMA dopé est également similaire à celui de la PANI d'un point de vue forme. Cependant, les deux précédentes bandes d'absorption caractéristiques sont encore plus décalées, respectivement à 277 nm et à 524 nm. Ceci suggère probablement la présence de moins de cycles quinoniques dans le produit de synthèse, ce qui pourrait être avantageux pour l'inhibition [80] et la formation de chaînes polymériques encore plus courtes, ce qui est aussi un avantage pour sa solubilité.

b. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)

La caractérisation de l'état solide des poudres synthétisées est effectuée par diffraction des rayons X dans le but d'évaluer le degré de cristallinité de chaque produit. Les diffractogrammes des deux polymères POMA et POMA dopé, synthétisés par voie chimique, sont présentés sur la figure IV.3. Ces polymères étant de la famille de la PANI, nous présentons également sur la même figure le diffractogramme de la PANI à titre de comparaison.

On remarque que la poudre de PANI présente un pic relativement fin à $2\theta = 25^\circ$ indiquant la présence d'une structure semi-cristalline. Selon les travaux de la littérature [30], ce type de spectre est caractéristique de la forme émeraldine sel de la PANI.

En revanche, les spectres du POMA dopé et non dopée présentent des pics plus larges caractéristiques d'une structure amorphe, en accord avec les travaux de la littérature qui

montrent une cristallinité moindre dans le cas des polymères substitués [86]. Ils font aussi apparaître un nouveau pic à $2\theta = 8^\circ$, qui pourrait être à priori attribué au groupement méthoxy.

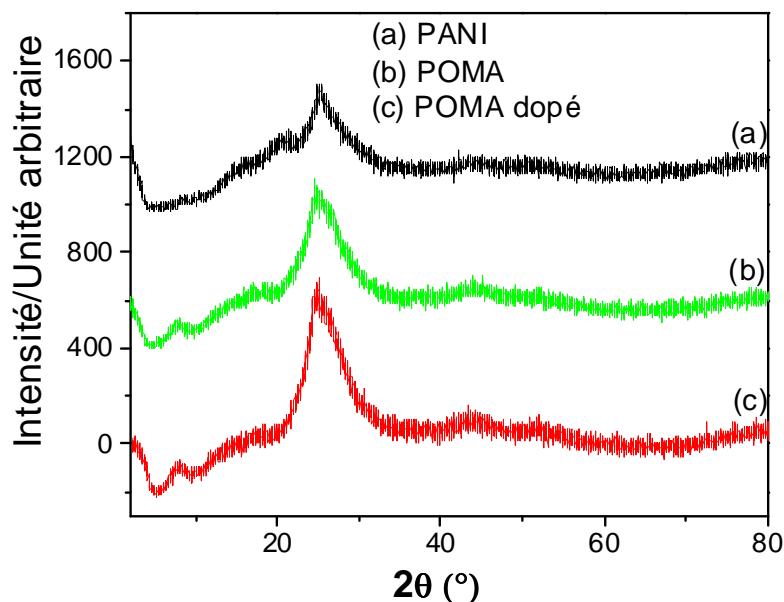


Figure IV.3 : Spectres DRX superposés des poudres de PANI (a), de POMA (b) et de POMA dopé (c).

c. Caractérisation par spectroscopie Infra-Rouge (IR)

Les poudres de polymères synthétisés ont fait l'objet d'une caractérisation par spectroscopie infrarouge (IR) afin d'extraire les bandes d'absorption caractéristique propre à chaque produit et corréler ensuite l'ensemble de ces résultats d'analyse avec les résultats électrochimiques que nous exposerons plus tard. Les spectres IR obtenus sont donnés sur la figure IV.4. Les bandes d'absorption propre à la PANI synthétisée sont :

La bande hors plan C-H à 825 cm^{-1} , la bande C-N-C aromatique à 1123 cm^{-1} , la bande C=C quinonique à 1490 cm^{-1} , et la bande à 1573 cm^{-1} qui est attribué à la liaison C=C benzénique [12]. Le rapport de l'intensité de ces deux bandes nous renseigne sur l'état d'oxydation du POMA [12].

Le spectre propre au POMA donné sur la figure IV.4 (b) présente les mêmes bandes, mais en outre il existe deux bandes à 1120 et 1257 cm^{-1} , qui sont attribuées à la vibration de C-O-C et de C-O respectivement [12].

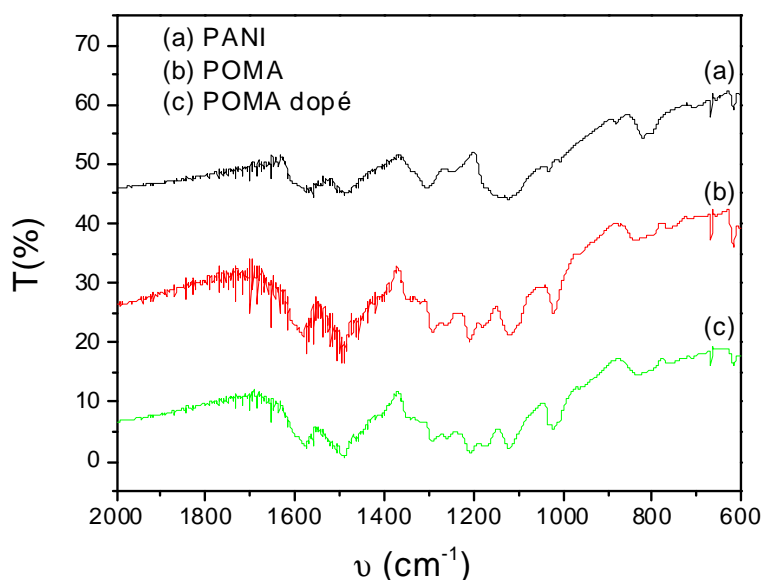


Figure IV.4 : Spectres infrarouge des poudres de PANI (a), POMA (b) et POMA dopé (c).

IV. 3. Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier

IV. 3. 1. Evolution du potentiel d'abandon

Le suivi du potentiel d'abandon E_0 , en fonction du temps pour une électrode tournante d'acier plongée en milieu H_2SO_4 , à $\text{pH} = 0,3$, est effectué en mode chrono-potentiométrique. La courbe obtenue après 2 heures d'immersion de l'électrode, en présence d'une rotation de l'électrode de travail à 1000 tr/min , est donnée sur la figure IV.5. Elle montre une évolution progressive du potentiel vers des valeurs plus positives, avant d'atteindre la valeur stationnaire $E_0 = -915\text{ mV/ESS}$ au bout de 30 minutes. Cette valeur, comparée aux données du diagramme de Pourbaix relatif au fer, indique que l'état de l'électrode se situe dans le domaine de corrosion avec dissolution des produits interfaciaux formés.

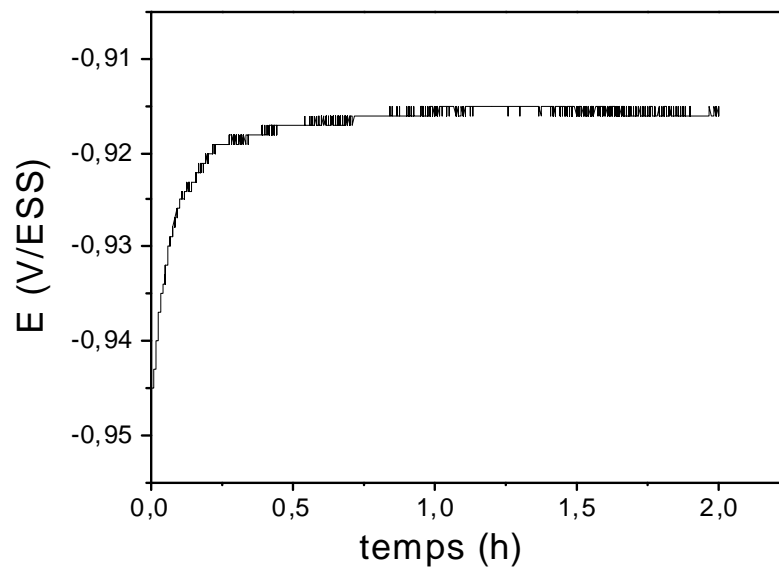


Figure IV.5: Suivi du potentiel d'abandon de l'acier dans H_2SO_4 à 0,5M



Figure IV.6 : Etat de surface de l'électrode nue avant et après immersion dans une solution H_2SO_4 à 0,5M, $t = 2h$

Dans la suite de l'étude électrochimique, l'électrode de travail sera systématiquement maintenue dans la solution d'acide sulfurique pendant 30 mn au potentiel de corrosion avant toute mesure.

IV. 3. 2. Etude du comportement électrochimique de l'acier en présence de l'inhibiteur en milieu H_2SO_4 à pH=0,3

➤ Courbes courant-tension

Le tracé des courbes de polarisation nous renseigne sur la vitesse globale des réactions électrochimiques qui s'y déroulent à l'interface métal /solution. Cette technique permet d'y accéder à plusieurs paramètres cinétiques tels que le nombre d'électrons échangés, la densité de courant de corrosion, la résistance de polarisation, etc... Dans la présente étude, elle est mise à contribution pour l'évaluation du pouvoir inhibiteur des polymères synthétisés.

La figure IV. 7 présente les courbes de polarisation cathodiques et anodiques de l'électrode d'acier obtenues à une vitesse de balayage en tension de 1 mV/s, en l'absence et en présence du POMA non dopé. Elles sont représentées dans une échelle semi logarithmique et tracées 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 H_2SO_4 à pH 0,3 sur l'électrode tournante d'acier au carbone maintenue à une vitesse de rotation $\Omega = 1000$ tr/min.

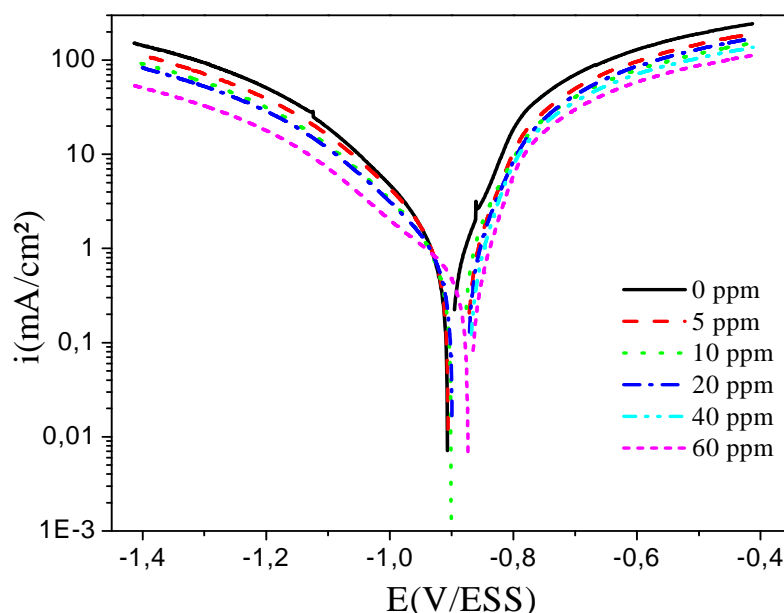


Figure IV.7 : Courbes de polarisation relatives à l'acier dans H_2SO_4 à pH=0,3 obtenues à différentes concentrations en POMA.

En l'absence du POMA, la figure IV.7 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, seules les potentiels proches du potentiel d'abandon $E_0 = -915 \text{ mV/ESS}$ ont été examinées.

En présence du POMA, On remarque que ce dernier agit, dès son introduction dans la solution acide, en réduisant de manière significative les densités de courant, aussi bien anodiques que cathodiques. Son action visible d'inhibiteur mixte de corrosion, même à une très faible quantité (5ppm), s'affirme de plus en plus avec l'augmentation de la quantité ajoutée du produit dans le milieu acide. On note aussi un décalage progressif du potentiel de corrosion vers des valeurs plus anodiques et on relève que l'action optimale du POMA est enregistrée avec une concentration de 60 ppm.

Il est admis dans la littérature que les familles des produits chimiques renfermant la fonction amine présentent des aptitudes d'adsorption notamment sur les sites cathodiques via le doublet électronique libre de l'atome d'azote. Ce phénomène explique l'inhibition observée de la réaction de dégagement d'hydrogène. Quant à l'action du POMA sur la réaction anodique de dissolution du fer, elle semble s'exercer aussi via le phénomène d'adsorption à la surface du fer bloquant ainsi les sites anodiques actifs [11].

Les courbes de polarisation obtenues en présence du POMA dopé présentées sur la figure IV.8 ont la même allure que celles relatives au POMA non dopé. Cependant, on remarque que le POMA dopé ralentit de manière plus prononcée sur la réaction cathodique à des concentrations supérieures à 40 ppm.

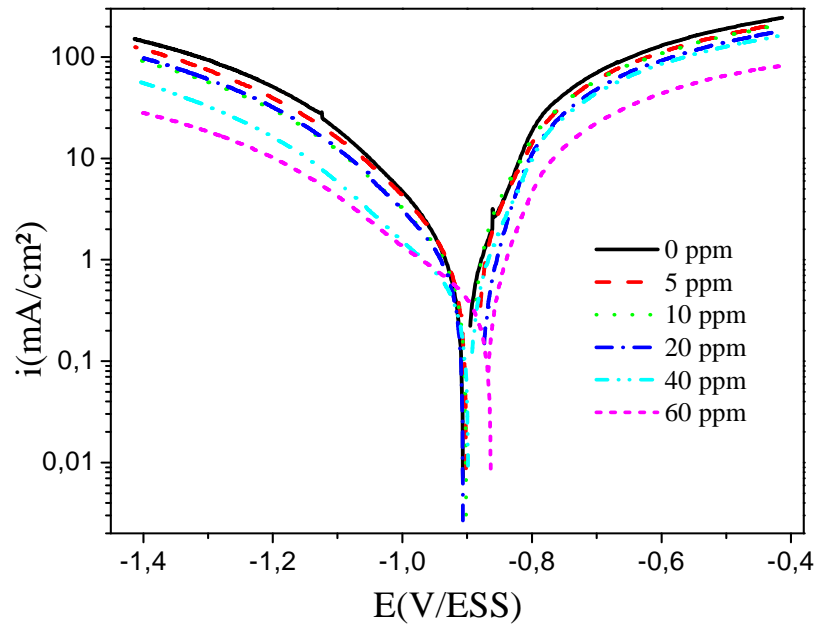


Figure IV.8 : Courbes de polarisation relatives à l'acier dans H_2SO_4 à $pH=0,3$ obtenues à différentes concentrations en POMA dopé avec AABS.

L'exploitation des courbes de polarisation précédentes, à travers les extrapolations des parties linéaires des droites de Tafel, a permis l'évaluation des potentiels de corrosion E_{corr} , les densités de courant de corrosion i_{corr} et les pentes cathodiques b_c et anodiques b_a . Le pourcentage d'efficacité d'inhibition ($\eta\%$) de la corrosion est déterminé suivant la relation :

$$\eta (\%) = \frac{i_{corr} - i_{corr}^{inhi}}{i_{corr}} 100 \quad (IV.1)$$

Où : i_{corr}^{inhi} et i_{corr} sont les densités de courant de corrosion avec et sans inhibiteur respectivement.

L'action du POMA dopé et non dopé étant similaire selon les courbes de polarisation obtenues, ne seront présentées ici que les valeurs des paramètres cinétiques propres au POMA dopé regroupées dans le tableau IV.1.

| [inh] (ppm) | E_{corr} (mV/ESS) | i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) | b_a (mV/dec) | b_c (mV/dec) | η (%) | R_p ($\Omega.\text{cm}^2$) (Pente) | i_{corr} Calculé à partir de R_p ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) |
|----------------|-------------------------------|--|-------------------|-------------------|---------------|--|---|
| 0 | -900 | 1029 | 80 | 160 | / | 26 | 854 |
| 5 | -897 | 991 | 88 | 166 | 4 | 30 | 812 |
| 10 | -894 | 869 | 80 | 180 | 15 | 23 | 847 |
| 20 | -890 | 665 | 76 | 160 | 35 | 40 | 550 |
| 40 | -888 | 387 | 65 | 180 | 62 | 44 | 460 |
| 60 | -866 | 318 | 62 | 190 | 70 | 52 | 390 |

Tableau IV.1 : Paramètres cinétiques obtenus à partir des courbes de polarisation de l'acier dans H_2SO_4 0.5M à différentes concentrations en inhibiteur.

Avec l'augmentation de la concentration du POMA dopé dans la solution acide, nous remarquons que le potentiel de corrosion de l'acier se décale vers des valeurs de plus en plus anodiques et que la densité de courant de corrosion chute d'un facteur trois, ce qui engendre une inhibition de la corrosion d'environ 70%. La faible variation des pentes anodique et cathodique relevée indique que la cinétique globale des phénomènes interfaciaux n'est pas modifiée par la présence du POMA. Ce résultat est conforme avec les travaux de la littérature. Sur le tableau précédent, nous avons reporté aussi les valeurs de la résistance de polarisation déduites de courbes de polarisation I-E expérimentales et les valeurs de la densité de courant de corrosion tirées de la loi théorique de Stern-Geary.

$$i_{\text{corr}} = \frac{b_a b_c}{2,3(b_a + b_c)} \frac{1}{R_p} = \frac{B}{R_p} \quad (\text{IV.2})$$

R_p est définie comme la tangente à la courbe de polarisation au potentiel de corrosion :

$$R_p = \frac{dE}{di} \quad (\text{IV.3})$$

La détermination de R_p est effectuée préférentiellement par un balayage potentiodynamique et au voisinage du potentiel de corrosion, afin de s'assurer de la linéarité de la courbe de polarisation.

L'objectif est de vérifier la validité du taux d'inhibition du POMA dopé déterminé directement à partir des droites de Tafel. Dans les deux cas, les résultats regroupés sur le tableau IV.1 concordent ce qui nous permet de confirmer l'efficacité du POMA dans l'inhibiteur de corrosion de l'acier en milieu concentré d'acide sulfurique. De plus, nous remarquons que l'efficacité maximale d'inhibition enregistrée $\eta = 70\%$ est obtenue avec seulement une concentration de 60ppm. Comparativement aux résultats de la littérature, le monomère OMA dans le même milieu offrait une efficacité comparable mais avec ajout d'une quantité dix fois plus importante (600ppm) en monomère. Ce résultat place cette classe de polymères conducteurs solubles comme candidat efficace pour l'inhibition de la corrosion de l'acier.

IV.3.3. Etude des isothermes d'adsorption

L'inhibition de la corrosion des métaux par des composés organiques est souvent expliquée par leur adsorption. Cette dernière est décrite par deux principaux types d'adsorption, à savoir l'adsorption physique ou la chimisorption.

Le phénomène d'adsorption dépend généralement de la charge du métal, sa nature, la structure chimique du produit organique et le type d'électrolyte. Il est largement admis, que le processus d'adsorption chimique met en jeu un transfert ou un partage d'électrons entre les molécules de l'inhibiteur et les orbitales vacants « d » de la surface du métal, permettant de former des liaisons de coordination. Le transfert d'électrons se fait avec les orbitales des molécules organiques ayant des électrons non liants, comme il peut se produire avec des molécules ayant des liaisons multiples ou des noyaux aromatiques possédant des électrons π .

Les inhibiteurs organiques sont des composés ayant au moins un groupement fonctionnel considéré comme le centre actif de la chimisorption. Dans le cas de composés aromatiques, la densité électronique sera affectée par l'introduction de substituant, ce qui augmenterait ou au contraire diminuerait l'efficacité inhibitrice de la molécule vis-à-vis de la corrosion.

Le taux de recouvrement θ de la surface d'un métal pour différentes concentrations d'un inhibiteur est évalué selon *M. Lebrini* [87] par une expression identique à celle déterminant de taux d'inhibition η . Il est donné par :

$$\theta = \frac{i_{corr} - i_{corr}^{inh}}{i_{corr}} \quad (IV.4)$$

Les produits synthétisés, POMA dopé et non dopé, présentent de part leurs structures chimiques une aptitude à l'adsorption sur la surface de l'acier. Ce phénomène d'adsorption est à l'origine de l'inhibition de la réaction de corrosion observé sur les courbes de Tafel. Afin d'identifier la nature de cette adsorption, nous avons confronté nos résultats expérimentaux avec les isothermes de type Langmuir, Temkin et Frumkin.

Selon le type d'isothermes, le taux de recouvrement θ est relié à la concentration en inhibiteur C_{inh} par les équations suivantes :

$$\text{Isotherme d'adsorption de Langmuir : } \theta = \frac{bC_{inh}}{1 + bC_{inh}} \quad (\text{IV.5})$$

$$\text{Isotherme d'adsorption de Temkin : } \exp(-2a\theta) = KC_{inh} \quad (\text{IV.6})$$

$$\text{Isotherme d'adsorption de Frumkin : } \left(\frac{\theta}{1-\theta} \right) \exp(-2a\theta) = KC_{inh} \quad (\text{IV.7})$$

où a est une constante d'interaction entre particules adsorbées, b désigne le coefficient d'adsorption, K est la constante d'équilibre du processus d'adsorption et C_{inh} la concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte. Les valeurs du taux de recouvrement θ sont présentées graphiquement selon l'isotherme d'adsorption convenable. Le coefficient de corrélation (R^2) a été utilisé pour choisir l'isotherme approprié qui sera présenté par la suite.

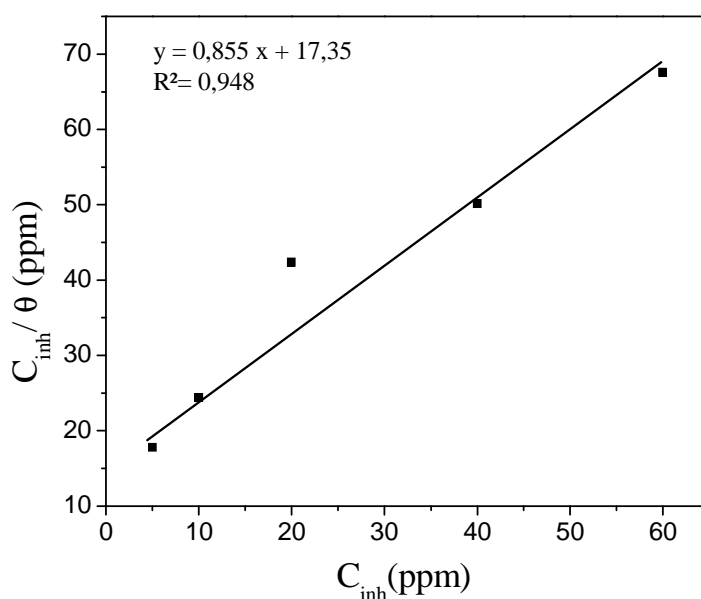


Figure IV.9 : Isotherme d'adsorption de Langmuir dans 0,5 M H_2SO_4 en présence de l'inhibiteur à 25°C.

Le tracer de C_{inh}/θ en fonction de C_{inh} est une droite avec un coefficient de corrélation supérieur à 0,9, montrant que l'adsorption de l'inhibiteur suit l'isotherme de Langmuir. Ce résultat est conforme aux travaux de la littérature [4]. Le taux de recouvrement de la surface devrait faire partie de la gamme linéaire du résultat d'adsorption, c'est à dire que $\theta = 0,2 - 0,8$, en effet, l'adsorption du POMA confirme la validité de cette approche quelque soit la concentration de produit et confirme l'action d'inhibition de la corrosion du fer par le POMA via un processus d'adsorption.

D'après les travaux de *K.F. Khaled et col.* [4], les ortho-substitués d'ANI peuvent s'adsorber à la surface du fer suivant trois formes :

- sous forme de molécule neutre par chimisorption qui nécessite le partage des électrons entre l'atome d'azote et le fer,
- par interactions d'électrons π entre le noyau benzénique du POMA et la surface du métal,
- sous forme cationique avec la charge positive (ammonium $-NH^3+$) de la molécule, qui est orienté vers les charges négatives de la surface du fer.

Dans notre cas, la présence de molécules d'oxygène en plus de celles d'azote dans le POMA augmente le pouvoir d'adsorption à la surface du fer de ce polymère solubilisé ce qui provoque une réduction notable de la vitesse de corrosion.

IV. 3. 4. Tracés des diagrammes d'impédance électrochimique

Le travail mené sur la corrosion du fer en milieu acide concentré est complétée par des mesures électrochimiques transitoires. Des mesures d'impédance électrochimique au potentiel d'abandon ont été effectuées en régime linéaire avec un signal sinusoïdal d'amplitude 10mV sur un domaine de fréquences de 100 KHz à 10 mHz. Le but est de suivre le comportement électrochimique du fer dans nos conditions de travail et d'en extraire d'autres paramètres cinétiques et même de mieux apprécier l'effet inhibiteur des produits synthétisés sur la corrosion de l'acier.

D'abord, nous présentons sur la figure IV.11 l'évolution des diagrammes d'impédance électrochimique de l'acier en milieu H_2SO_4 0.5 M au potentiel d'abandon.

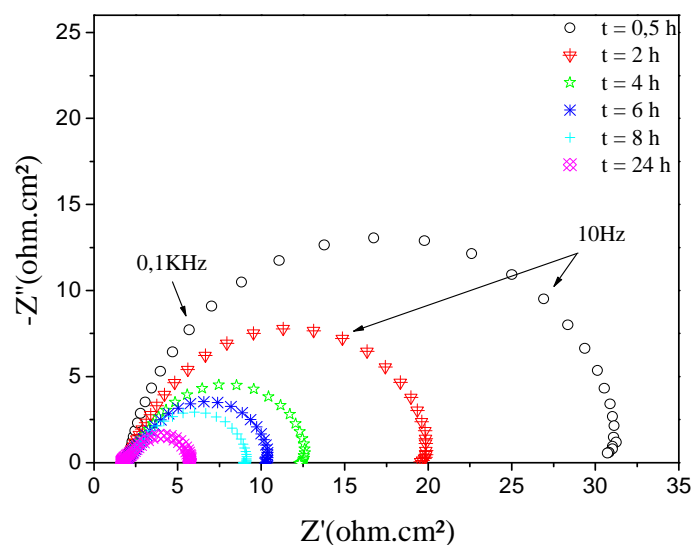


Figure IV.10: Diagrammes d'impédance électrochimiques obtenus au potentiel de corrosion pour différents temps d'immersion en absence de l'inhibiteur, à vitesse de rotation de 1000tr/min.

Après 30 mn d'immersion de l'électrode d'acier à une vitesse de rotation de 1000 tr/mn, le diagramme d'impédance électrochimique tracé révèle une seule boucle capacitive dont la taille est de $32 \Omega \cdot \text{cm}^2$ correspondante à une capacité de $100 \mu\text{F}/\text{cm}^2$, qui peut être attribuée à celle de la double couche électrochimique C_{dl} . La taille de la boucle serait alors la résistance de transfert de charge électronique R_t , confondue dans ce cas avec la résistance de polarisation R_p .

En fonction du temps d'immersion de l'électrode, l'impédance globale du système électrochimique diminue et la partie haute fréquence des diagrammes s'aplatit. Au-delà de 8 heures d'immersion, le diagramme prend une nouvelle forme avec l'apparition d'une nouvelle boucle capacitive haute fréquence. Cette nouvelle forme est mieux visualisée sur les diagrammes Bode donnés sur la figure IV.11.

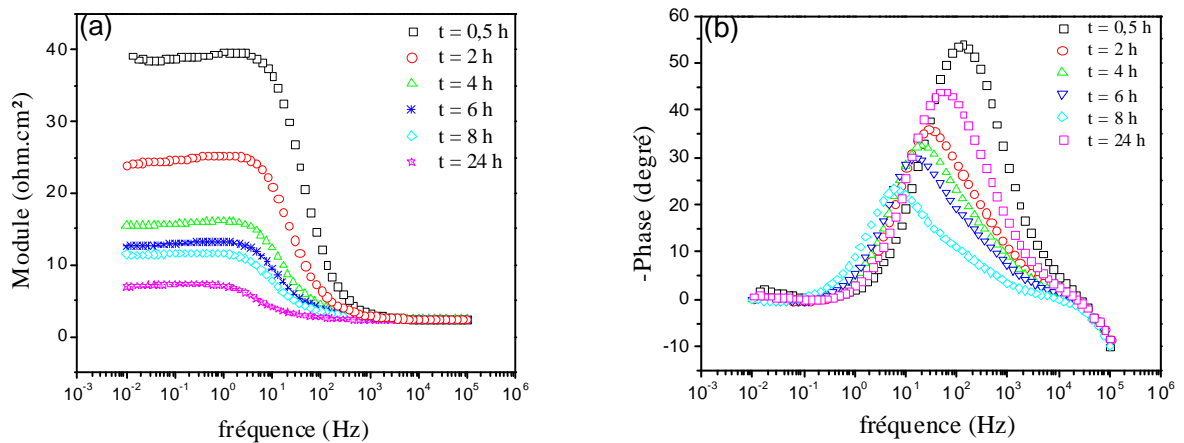


Figure IV.11: Représentation Bode des diagrammes d'impédance d'une électrode en acier et en milieu H₂SO₄ 0,5M à différents temps d'immersion en absence de l'inhibiteur.

L'exploitation des mesures d'impédance effectuées en milieu acide concentré ont permis de calculer les variations de la capacité et de la résistance de polarisation en fonction du temps. Ces mesures sont données sur la figure IV.12. 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 dû à la rugosité de la surface de l'électrode soumise au phénomène de corrosion.

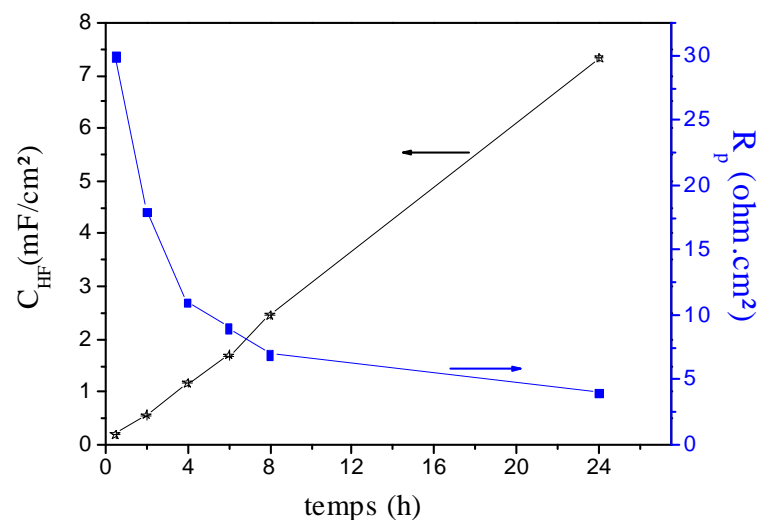


Figure IV.12: Evolution de la capacité et de la résistance en fonction du temps d'immersion en absence de l'inhibiteur.

Les valeurs de la résistance R_t et de la capacité C_{dl} sont déterminées en appliquant le programme simplexe, nommé *ariane*, développé par H. Takenouti au laboratoire LISE, UPR 15 du CNRS – Paris pour le traitement des diagrammes d'impédance électrochimiques..

➤ En présence de l'inhibiteur

La cinétique de l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu acide concentré par les polymères solubles synthétisés a été poursuivie en faisant appel à la technique transitoire d'impédance électrochimique.

Sur la figure IV 13, nous présentons l'évolution des diagrammes d'impédance au potentiel d'abandon de l'acier en fonction de la concentration du POMA dopé. Chacune de ces mesures a été effectuée après un temps d'immersion de l'électrode pendant 2 heures. Les diagrammes obtenus révèlent une seule boucle capacitive assez aplatie en haute fréquence et dont la taille (R_p) croît en fonction de la concentration de l'inhibiteur.

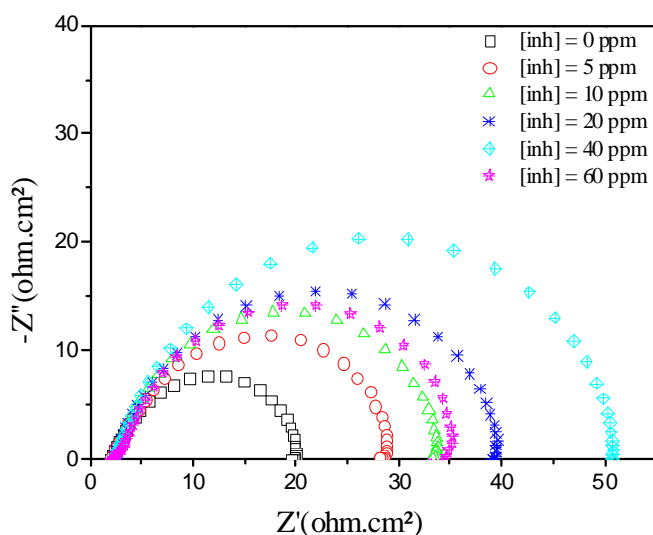


Figure IV.13: Diagramme de Nyquist de l'acier en milieu H_2SO_4 0,5M en présence de l'inhibiteur à différentes concentration pour un temps d'immersion de 2 heures

La figure IV.14 résume les variations de la résistance de polarisation et de la capacité obtenues en fonction de la concentration en inhibiteur. On remarque une nette augmentation de la résistance de polarisation R_p , ce qui est en accord avec l'effet inhibiteur exercé par le POMA dopé. Parallèlement à cette augmentation de R_p , la capacité diminue et tend vers des valeurs de l'ordre de $300 \mu F/cm^2$ proche de la valeur de la capacité d'une électrode d'acier très peu attaquée par la corrosion. Ceci témoigne également de l'action inhibitrice exercée sur le phénomène de corrosion par le POMA dopé.

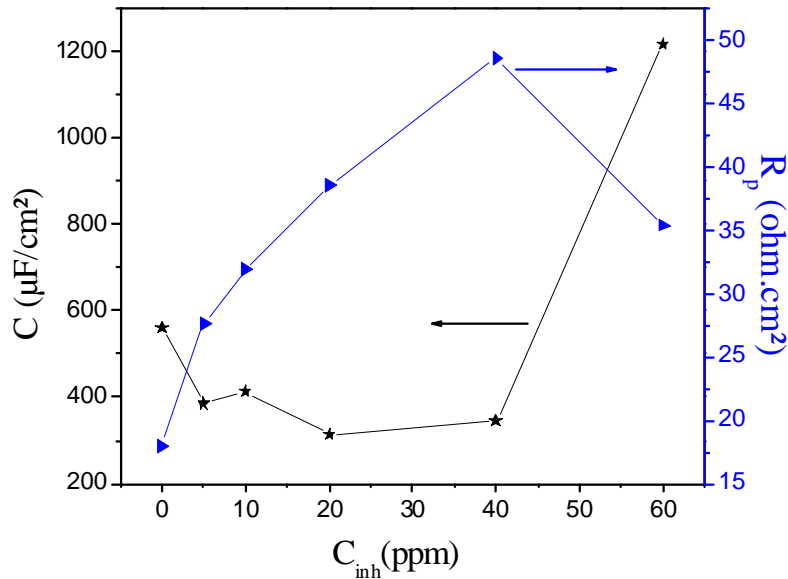


Figure IV.14 : Evolution de la capacité et de la résistance en fonction de la concentration en inhibiteur pour un temps d'immersion de 2 heures.

Les diagrammes d'impédance tracés au potentiel d'abandon en présence du POMA dopé, et après 24 heures de temps d'immersion pour chaque essai, sont illustrés sur la figure IV.15. A l'instar des mesures effectuées en l'absence d'inhibiteur à ce temps, on remarque aussi l'apparition nette d'une petite boucle en hautes fréquences suivie d'une boucle capacitive en basses fréquences de taille plus importante.

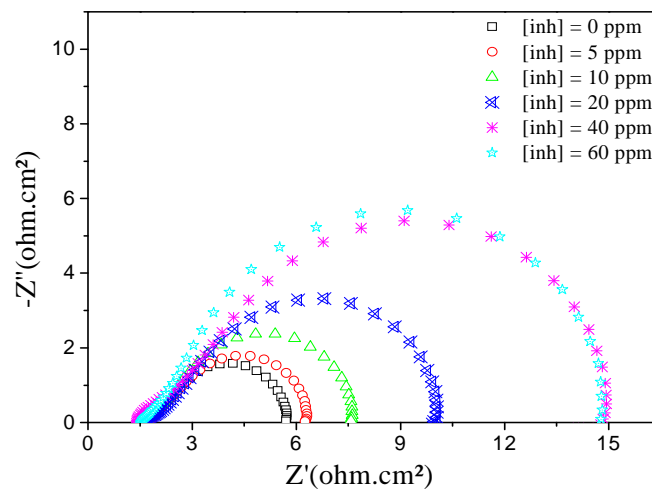


Figure IV.15 : Diagramme de Nyquist de l'acier en milieu H_2SO_4 0,5M en présence de l'inhibiteur à différentes concentration pour un temps d'immersion de 24 heures.

La représentation de ces mêmes diagrammes en Bode donnée sur la figure IV.16 confirme en effet la présence de ces deux boucles. Il faut également préciser que l'impédance globale de l'électrode augmente avec l'augmentation de la concentration du POMA dopé à hauteur du seuil des 60 ppm en accord avec les tracés de courbes de polarisation.

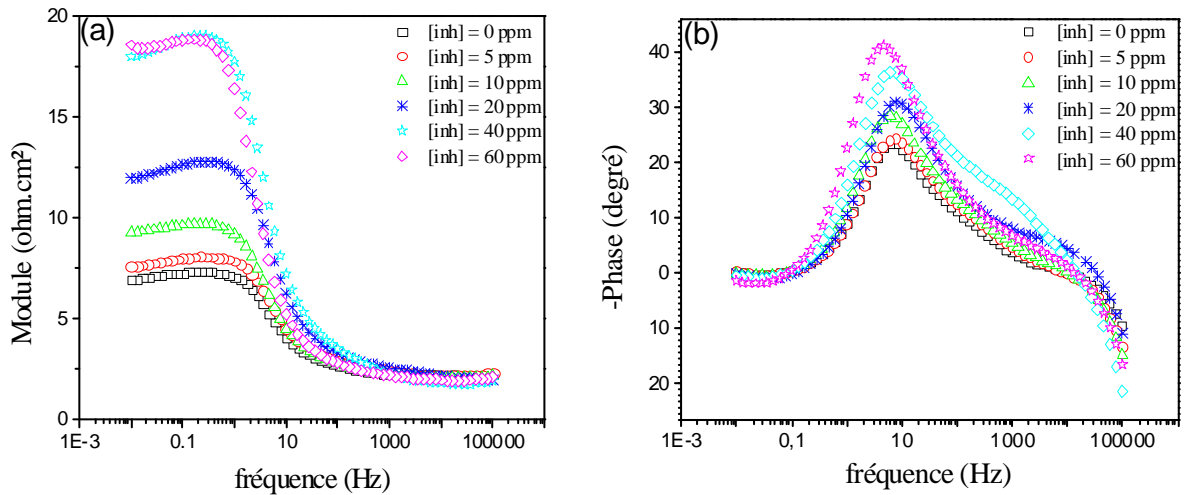


Figure IV.16: Représentation Bode des diagrammes d'impédance d'une électrode en acier et en milieu H_2SO_4 0,5M pour un temps d'immersion de 24 heures, à différentes concentration en inhibiteur.

On représente ci-après l'évolution des paramètres cinétique C_{HF} et R_p propre à une électrode d'acier plongée en milieu acide et en présence de l'inhibiteur POMA dopé. L'action de ce dernier est traduite par la chute de la valeur de la capacité, accompagnée d'une augmentation de la résistance de polarisation. La valeur de la capacité demeure toute fois élevée par rapport à celle d'une double couche ce qui suggère la présence encore d'une rugosité importante de surface.

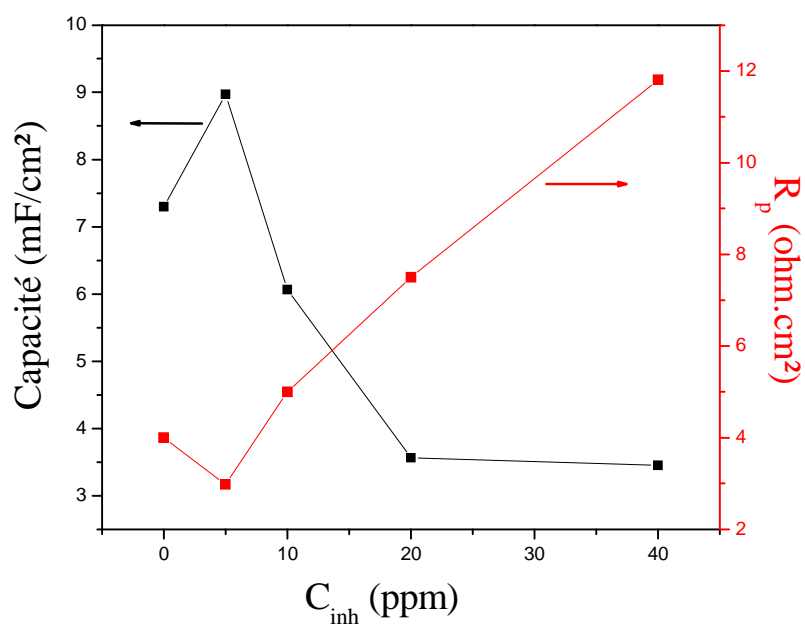


Figure IV.17 : Evolution de la capacité et de la résistance en fonction de la concentration en inhibiteur pour un temps d'immersion de 24 heures.

IV.4. Conclusion

Dans ce présent chapitre, nous avons pu maîtriser les paramètres de synthèse chimique des différentes poudres de polymères sélectionnés et confirmer leur formation par différentes méthodes d'analyses et de caractérisations.

Les résultats obtenus avec le POMA non dopé et dopé, ajoutés en solution à différentes quantités montrent une protection à l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu acide sulfurique à pH 0,3. L'exploitation des mesures d'impédance électrochimique a permis d'extraire certains paramètres cinétiques. Ainsi, il a été montré qu'en présence de l'inhibiteur POMA dopé, la résistance de transfert de charge augmente avec le temps d'immersion dans le milieu corrosif tandis que la capacité diminue. Il semblerait que ces polymères s'adsorbent à la surface de l'électrode suivant l'isotherme de Langmuir en bloquant les sites actifs.

Chapitre V

Synthèse électrochimique de polymères conducteurs (PANI et Ppy) dopé avec les ions molybdate

-Application à l'inhibition de la corrosion du fer

La synthèse électrochimique de la polyaniline et du polypyrrole est obtenue en polarisation anodique par oxydation de leurs monomères; elle est relativement facile sur des substrats nobles, tels que l'or et le platine. 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 palier cette écueil, il est donc nécessaire de passiver au préalable le métal en question pour permettre l'initiation de la réaction d'oxydation du monomère et la croissance du film polymérique.

L'électropolymérisation des monomères, aniline et pyrrole sur l'électrode d'acier est réalisée dans une solution appropriée d'acide oxalique. Le dopage des polymères durant la synthèse est obtenu par l'introduction du sel soluble de molybdate de sodium Na_2MoO_4 en solution.

La qualité des revêtements formés et leurs compositions sont respectivement analysées par un microscope électronique à balayage (MEB), couplé à un EDX. Les tests de corrosion de l'acier, ainsi revêtu, sont conduits dans l'acide sulfurique à $\text{pH} = 0.3$, par la mise en œuvre de techniques électrochimiques, couplées avec des analyses et des observations de l'état de surface du métal.

V.1. Conditions de dépôt de films de polymères

V.1.1. Comportement anodique du fer en milieu acide oxalique

La définition des conditions de synthèse des polymères sur des substrats métalliques nécessite d'abord une connaissance du comportement électrochimique de ces derniers dans les milieux d'études en question. C'est ainsi qu'il a été jugé utile d'aborder le comportement anodique de l'acier en milieu acide oxalique 0.25 M via la technique voltampérométrique.

La courbe de polarisation obtenue, pour une électrode tournante d'acier à 100 T/mn, est présentée sur la figure V.1. Elle montre, trois domaines 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 de d'abandon l'acier, situé à $E = -0,957 \text{ V/ESS}$, 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 $E = -0,62\text{V/ESS}$. 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:

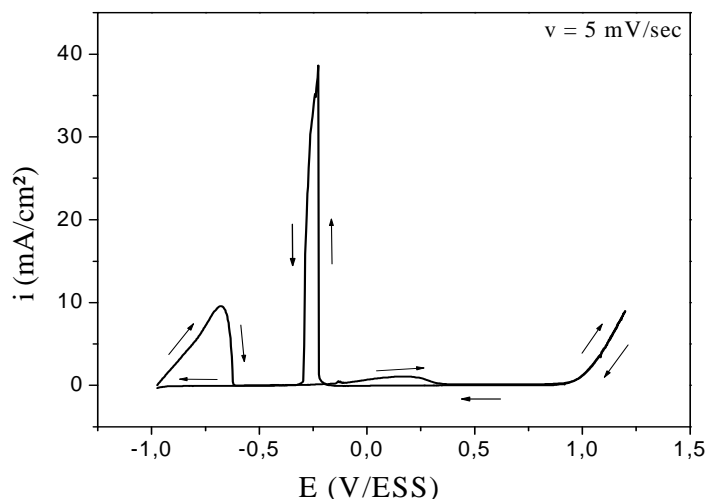


Figure V.1: Comportement anodique du fer dans l'acide oxalique, $\Omega = 100 \text{ tr/min}$

Sur le palier de passivation, avec l'augmentation de la polarisation anodique au balayage aller, on remarque au voisinage du potentiel $E = 0 \text{ V/ESS}$, une légère augmentation du courant due à l'oxydation des ions Fe^{2+} en Fe^{3+} . Ceci conduit à la formation du film passif proprement dit d'oxyde de fer qui selon les travaux de la littérature serait la variété Fe_3O_4 [61]. A plus fortes polarisations, la réaction de décomposition de l'eau prend place et le courant anodique augmente à nouveau.

Au balayage retour, un pic intense apparaît autour du potentiel $E = -0,23 \text{ V/ESS}$. Selon les travaux de la littérature [63], 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.

Des photos MEB ont été prises dans diverses conditions pour visualiser l'état de l'électrode, notamment le long du palier de passivation, correspondant aux conditions de dépôt des polymères conducteurs sélectionnés dans ce travail. La photo (a) montre la morphologie de

l'électrode d'acier après un cycle de balayage avec une vitesse de 5 mV/sec dans la solution d'acide oxalique. Elle montre la formation d'une fine couche constituée de petits cristaux sur la surface de l'électrode et répartie d'une façon homogène et recouvrant. Dans ces conditions, cette surface est entièrement passivée.

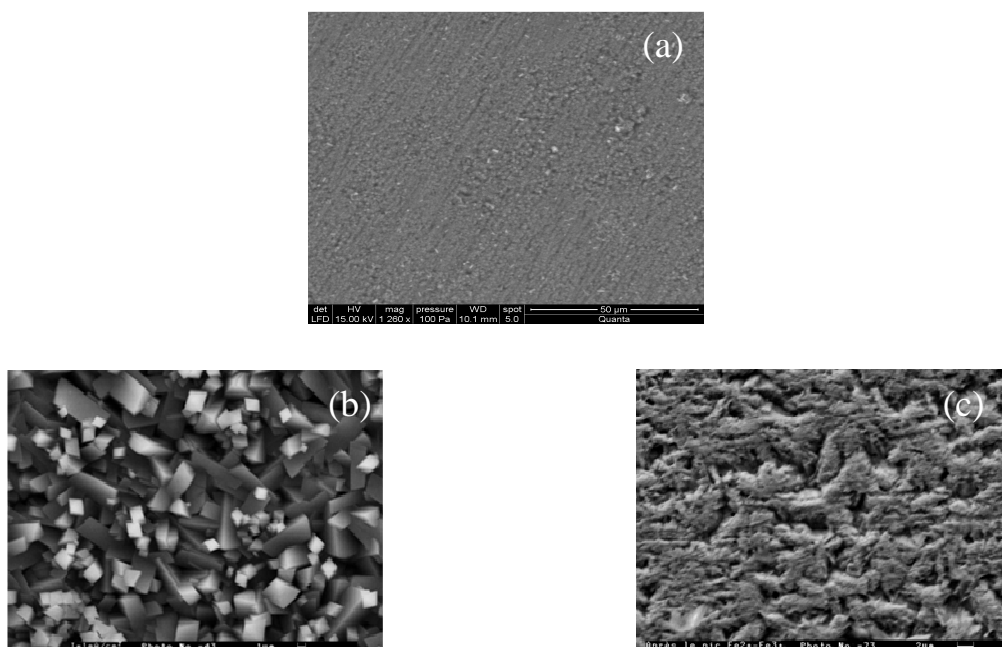


Figure V.2 : Photo MEB de la surface du fer en milieu acide oxalique 0,25M : a) après un cycle, b) au potentiel de formation d'oxalates et c) au potentiel de formation de l'oxyde.

L'analyse fine de l'état de surface de l'électrode aux stades séparés de passivation montre que la couche d'oxalate présentée sur la photo (b) ci-dessus est formée de petits cristaux assez denses alors que la couche d'oxyde de fer formée à plus forte polarisation anodique est plutôt amorphe et poreuse. Ces observations sont en accord avec celle données dans la littérature [61]. Le comportement passif, mais non isolant de l'acier dans le milieu oxalique, ralentit considérablement la dissolution du fer ce qui permettra l'initiation de la réaction de polymérisation des monomères tels que l'aniline et le pyrrole.

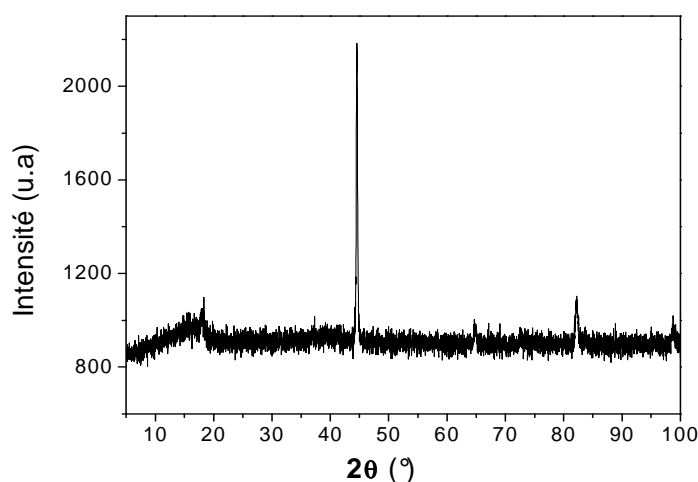


Figure V.3 : Spectre DRX du film passif après 30 min.

Le diagramme DRX, donnée sur la figure V.3 est relatif à un film passif après un cycle de balayage de l'électrode d'acier en milieu oxalique. Il présente un pic de diffraction très intense à $2\theta = 44,58^\circ$, et trois autres de faible intensité aux angles $2\theta = 17^\circ$, $2\theta = 65^\circ$ et $2\theta = 82^\circ$. L'allure du diagramme révèle une structure assez amorphe du film formé. Ces pics correspondants aux deux formes passives : Fe_2O_3 (Maghemite) et de Fe_3O_4 (Magnetite)

➤ Effet des ions molybdates sur la courbe de polarisation

La courbe de polarisation anodique I-E de l'électrode d'acier, obtenue en mode potentiodynamique dans un domaine de potentiel entre -1 V/ESS et 1,2 V/ESS, avec une vitesse de balayage de 5 mV/sec dans la solution d'acide oxalique 0,25M en présence de molybdate de sodium à 0,05M, est représenté sur la figure V.5. On remarque d'abord un déplacement du potentiel d'abandon à une valeur plus positive suivi d'une oxydation plus active de l'acier. Avec l'augmentation de la polarisation anodique, l'acier se passive suivant deux étapes : la formation d'une couche d'oxalates de fer puis sa transformation en couche d'oxyde à plus fortes surtensions anodiques. Au balayage retour en potentiel, le pic de réduction de l'oxyde en oxalate paraît plus large et plus intense comparativement à celui obtenu en l'absence des molybdates. Un tel comportement suggère la formation d'une couche de passivation plus épaisse en présence des molybdates, ce qui est en accord avec l'activation observée de la réaction de dissolution du fer.

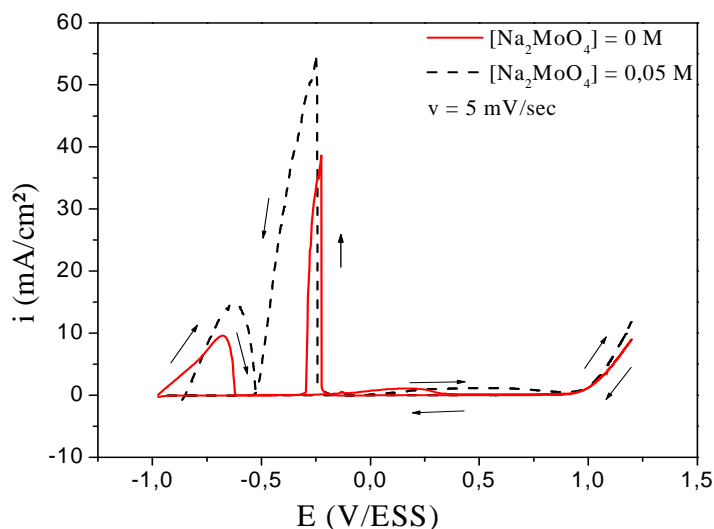


Figure V.4: Comportement anodique du fer en absence et en présence d'ions molybdates dans l'acide oxalique. $\Omega=100T/mn$

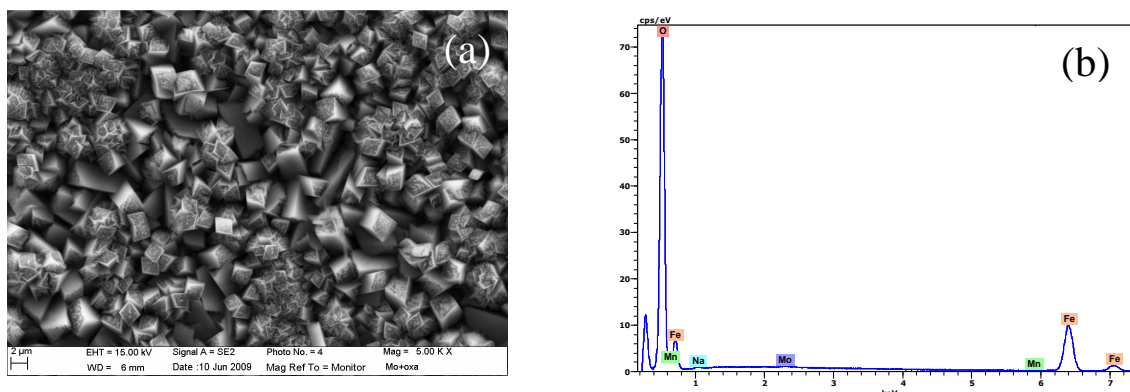


Figure V.5 : Photographie du MEB (a) et spectre EDX (b) de l'électrode en milieu acide oxalique 0,25M en présence d'ions molybdate après un cycle.

L'analyse par microscopie électronique à balayage de l'état de surface de l'électrode d'acier après un cycle de balayage en tension est présentée sur la figure V.5. On constate que l'électrode est recouverte d'une manière uniforme par une couche passive d'oxalate de fer de morphologie comparable à celle obtenue en l'absence des molybdates (voir figure V.2.b). Selon l'analyse EDX de l'échantillon, on relève la présence du molybdène à l'état de trace dans la couche passive.

L'analyse par diffraction des rayons X du film passif en présence des molybdates est donnée sur la figure V.6. En plus des pics déjà observés précédemment sur une couche obtenue en l'absence des molybdates, on remarque l'apparition d'un nouveau pic de faible intensité situé à $2\theta = 28^\circ$ qui semble être dus aux traces de molybdène détectées précédemment. La forme de ce diagramme indique clairement que les molybdates contribuent nettement à l'amélioration de cristallinité de la couche passive d'oxalates.

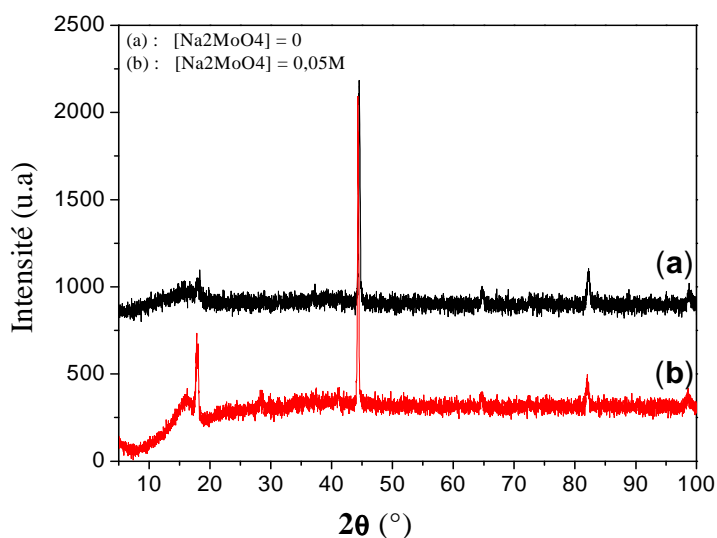


Figure V.6: superposition des spectres DRX relatifs aux films passifs obtenus en absence (a) et en présence d'ions molybdate (b).

V.1.2. Electrodeposition des films de PANI

➤ Voltamétrie cyclique

La figure V.7 représente le comportement voltampérométrique de l'électrode d'acier en milieu oxalique en présence d'aniline (le monomère). Lors du premier cycle de balayage en tension, on assiste d'abord à la dissolution active classique du fer puis à sa passivation pour enregistre ensuite, à plus fortes polarisation, le démarrage de la réaction d'initiation de l'oxydation du monomère et la formation de la polyaniline (PANI) sur le substrat d'acier passivé. Avec l'augmentation du nombre de cycles de balayage en tension, on remarque l'apparition des différents pics relatifs aux réactions redox propres aux différents états d'oxydation de la PANI ; le courant global symbolisant la réactivité de l'électrode augmente

et l'épaisseur du polymère (polyaniline) croit. La couleur du film formé avec 20 cycles de balayage est de couleur verdâtre correspondant à la variété émeraldine de la PANI.

Cette étude voltampérométrique est réalisée dans le but d'identifier dans nos conditions de travail le domaine de polymérisation de la PANI. Pour l'application ultérieure de ce polymère à la protection de l'acier contre la corrosion, il sera procédé à sa synthèse en mode potentiostatique à potentiel $E = 0,3 \text{ V/ESS}$, situé dans le domaine de la passivation de l'acier en milieu oxalique.

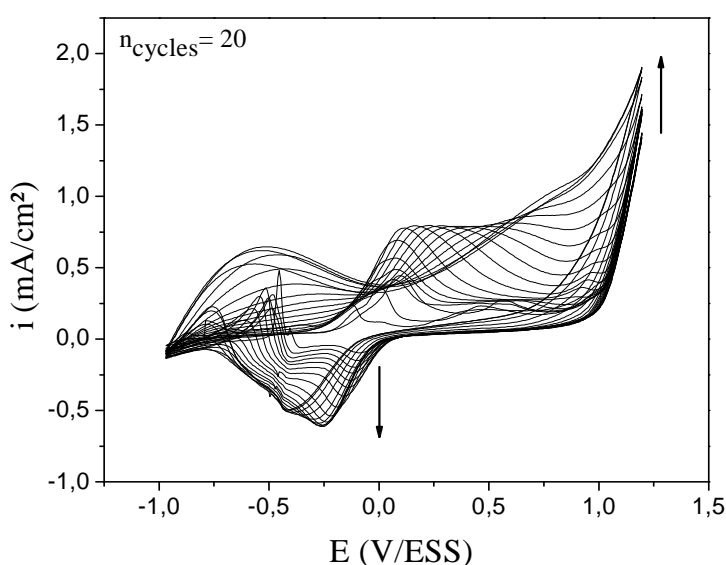


Figure V.7: Voltammogramme de PANI déposé sur fer en milieu oxalique 0.25M, vitesse de balayage 5 mV/sec, 20 cycles.

V.1.3. Electrodeposition des films de Ppy

La synthèse du polypyrrole peut s'opérer en mode potentiodynamique, en mode potentiostatique ou encore en mode galvanostatique. Nous présentons dans ce paragraphe la courbe potentiodynamique I-E propre à l'acier en présence du pyrrole, dissous dans un milieu oxalique. Le but visé est aussi de situer le domaine d'électrodeposition du polypyrrole et par la même apprécier la cinétique du phénomène de polymérisation. Ainsi, le comportement électrochimique du fer dans ces conditions, illustré sur la figure V.8, montre que la réaction d'oxydation du pyrrole, sur l'électrode d'acier passivée, se situe dans le domaine de

passivation de ce métal. Une fois cette étape franchie, l'électrodéposition du polymère a lieu et se traduit par une activation sensible de l'électrode. Lors du balayage retour, la réaction de réduction de la couche passive se trouve totalement masquée par le film de polymère initié sur l'électrode.

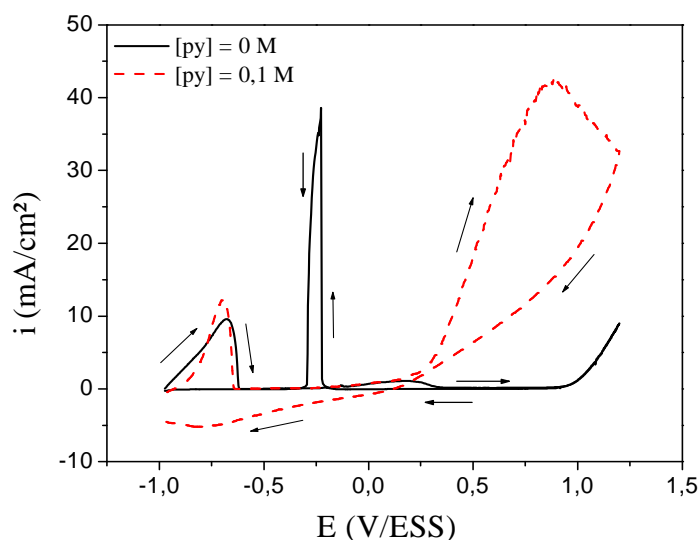


Figure V.8: Courbe de polarisation d'une électrode de fer dans une solution d'acide oxalique 0,25M, $v = 5$ mV/sec, en absence et en présence du pyrrole.

Dans ces conditions de synthèse, les films de Ppy obtenus sont de couleur noir, très adhérents, et couvrant complètement la surface de l'acier. 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. La poursuite du balayage cyclique en tension conduit à l'activation progressive de l'électrode et à la formation d'un film d'épaisseur contrôlée.

Après avoir cerné les conditions de formation du polymère, la synthèse du polypyrrole dans la suite de ce travail sera conduite en mode galvanostatique en imposant une densité de courant $i = 2$ mA/cm². Ce mode de synthèse s'avère le mieux adapté pour la préparation de l'état passif de l'électrode avant la polymérisation.

➤ Synthèse en mode galvanostatique

• Absence d'ions molybdate

La courbe chronopotentiométrique relative à l'électrode de l'acier, polarisé à une densité de courant de 2 mA/cm² pendant 1 heure, en présence d'une vitesse d'agitation à 100 tr/min de l'électrode de travail, est représentée sur la figure V.9.

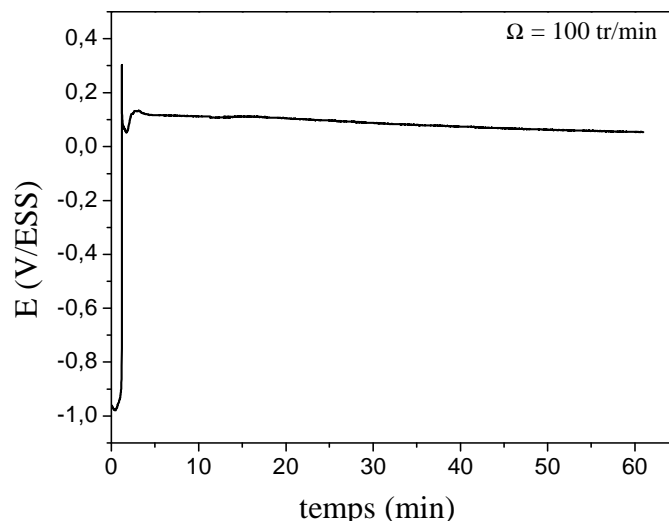


Figure V.9: Courbe chronopotentiométrique d'oxydation du pyrrole sur le fer, pendant 60 min, dans un milieu $C_2H_2O_4$ à 0.25M, $C_{py}=0.1M$, $i=2mA/cm^2$.

On remarque que le processus de l'électrodéposition du polypyrrole se déroule en plusieurs étapes : d'abord un premier palier de potentiel situé autour de - 0,95 V/ESS qui correspond à la dissolution active du fer dont la durée définit le temps t_p nécessaire à la passivation de l'électrode. Après ce temps t_p , une couche d'oxalate se forme et passive l'acier. Le potentiel augmente rapidement pour atteindre la valeur maximale $E = 0,3$ V/ESS, correspondant à la réaction d'oxydation des ferreux en oxyde de fer. Le système électrochimique se stabilise ensuite autour d'une valeur de 0,2 V/ESS, avec apparition d'un film noir de polypyrrole sur toute la surface d'électrode. L'épaisseur du film (e_p) formé peut être estimée via la loi de Faraday. L'utilisation de cette loi 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 $M = 67 \text{ g/mol}$ [62].

$$e_p = \frac{Q_p M}{2F\rho} \quad (\text{V.3})$$

e_p : épaisseur du film (cm)

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

Q_p : quantité d'électricité consommée (C.cm^{-2})

$$Q_p = it \quad (\text{V.4})$$

i : densité de courant (A/cm^2)

t : temps d'électrolyse (sec).

Pour une quantité d'électricité utilisée de $7,2 \text{ C/cm}^2$ (une densité de courant 2 mA/cm^2 pendant 1h), l'épaisseur e_p du film déposé est estimée à $16,6 \mu\text{m}$

- **Présence d'ions molybdates**

La courbes chronopotentiométrique relative à l'électrodéposition du polypyrrole en présence de molybdate est représentée sur la figure V.10 ; à titre de comparaison, nous rappelons sur cette même figure la courbe précédente, obtenue en l'absence des molybdates. Les deux courbes montrent que le processus de formation du polypyrrole suit les mêmes étapes. Cependant, le potentiel propre du film formé en présence des molybdates est plus noble, ce qui représente a priori un élément positif pour la protection anodique de l'acier contre la corrosion.

Nous pensons que le déplacement de la courbe vers des valeurs de potentiel plus nobles est lié à l'insertion des contre ions de molybdates dans le revêtement que nous essayerons d'identifier par des mesures optique aux rayons X.

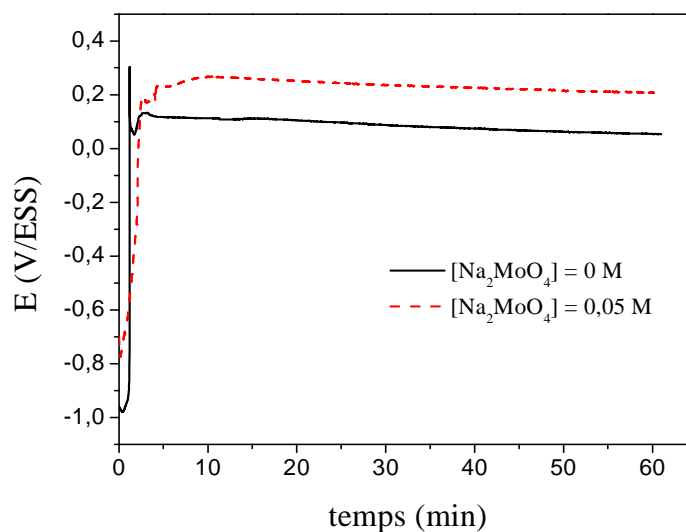


Figure V.10: Courbes chronopotentiométriques d'oxydation du pyrrole sur le fer, pendant 60 min, dans un milieu $C_2H_2O_4$ à 0,25M, $C_{py}=0.1M$, $i=2mA/cm^2$.

L'analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) de la morphologie du film de PPy déposé sur le fer en présence de molybdate, présentée sur la figure V.11.a, montre que le polymère est constitué de particules sphériques rassemblées de manière homogène sur toute la surface de l'électrode sous forme de choux fleurs. L'analyse par EDX (figure 11.b), confirme la présence de l'élément molybdène et de l'oxygène dans le revêtement, en plus des autres éléments classiques tels que le carbone, l'azote et le substrat en fer.

En plus de l'insertion des ions molybdates dans le revêtement pour assurer notamment l'électroneutralité du film de Ppy et moyennant une cinétique favorable, il n'est exclu que ces ions soient en partie réduits au contact avec le polymère par réaction de cémentation. En effet, le potentiel du couple MoO_4^{2-}/Mo , de l'ordre de 0.55V/ESS, est nettement plus noble que celui du ppy et par conséquent la réaction de réduction du molybdène est thermodynamiquement possible.

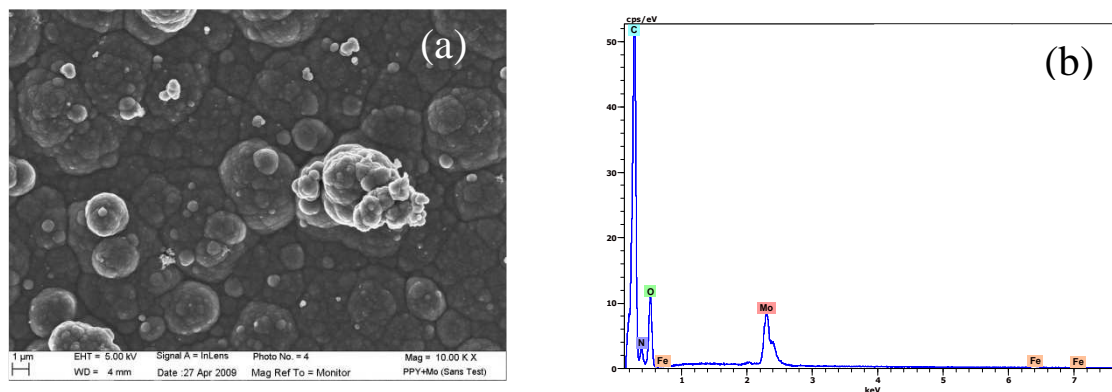


Figure V.11: Photographie du MEB (a) et spectre EDX (b) d'un film de Ppy dopé synthétisé par mode galvanostatique pour un temps de dépôt de 3 heures.

L'analyse du revêtement par diffraction des rayons X présentée ci après montre que la présence des molybdates dans le milieu de synthèse améliore de manière très significative la cristallinité du revêtement. En revanche, aucun nouveau pic, qui aurait pu spécifier la présence du molybdène, n'est détecté. Nous pensons que le pic du molybdène détecté lors des analyses par EDX est seulement propre aux contre ions insérés dans le polymère.

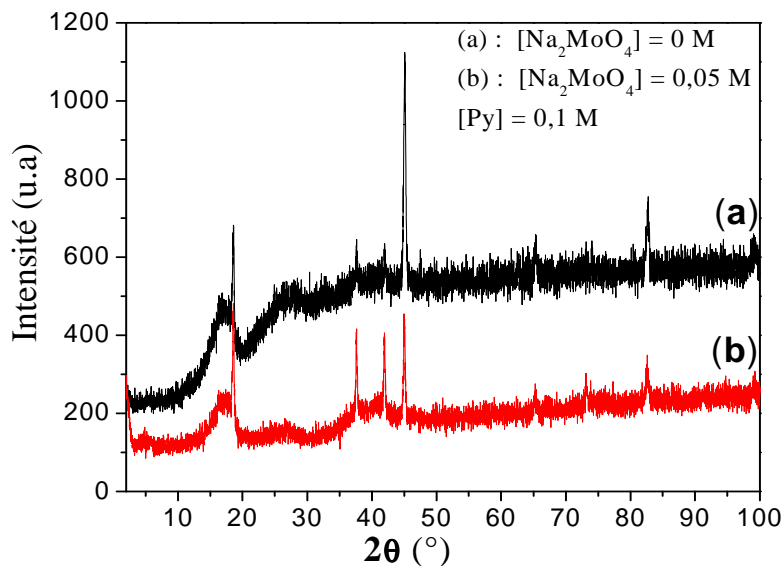


Figure V.12: Spectres DRX du film de Ppy en absence (a) et en présence (b) d'ions molybdates.

V.2. Application des polymères conducteurs à Inhibition de la corrosion par revêtements

V.2.1. Revêtement à base de la polyaniline

a. Influence du temps de synthèse

Les revêtements à base de la PANI sont préparés en mode potentiostatique à 0,3 V/ESS et à vitesse de rotation de l'électrode de 100 tr/min. ils sont obtenus à différents temps de polymérisation en milieu oxalique sur une électrode d'acier. Les électrodes ainsi revêtues sont soumises aux tests de corrosion en milieu acide sulfurique 0.5 M. Les courbes chronopotentiométrique tracées au potentiel du circuit ouvert, en fonction du temps d'immersion sont données sur la figure V.13.

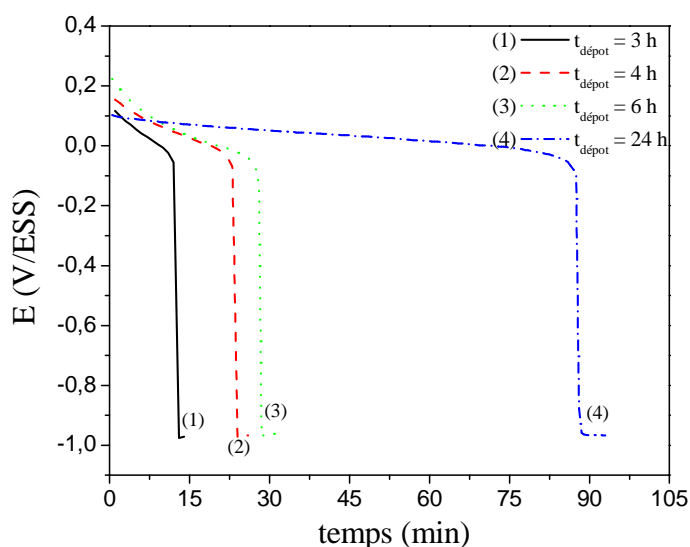


Figure V.13 : Influence du temps de dépôt de PANI (0,1M) dans un milieu oxalate (0,25M) sur le temps de protection du fer, dans un milieu H_2SO_4 0,5M, $w = 100$ tr/min.

Le temps de protection contre la corrosion est évalué par la largeur du palier de potentiel enregistré dès immersion de l'électrode, dans le milieu agressif, jusqu'à par la chute brusque de ce potentiel qui tend vers le potentiel de l'acier nu. Il faut dire qu'en réalité même après la chute du potentiel, les films de la PANI continuent à protéger relativement le fer [35] par simple effet barrière du polymère, mais cet effet ne sera pas considéré dans ce travail.

Selon la figure V.13, toutes les courbes ont une même allure, mais présentant des temps de protection différents. En effet, plus la durée de synthèse du revêtement est longue plus le temps de protection est grand. Ceci est sans doute lié à l'épaisseur du film formé et à la quantité de charges électriques disponible (voir tableau ci-après) que peut débiter le film pour assurer une protection anodique galvanique.

| | | | | |
|-----------------------------|--------|--------|--------|---------|
| Temps de dépôt (h) | 3 | 4 | 6 | 24 |
| Q_p (mC/cm ²) | 315,85 | 546,55 | 555,71 | 2122,38 |

Tableau V.1 : Variation de la quantité d'électricité consommé pour une densité de courant $i = 2 \text{ mA/cm}^2$ à différents temps de synthèses.

Les photos MEB présentés sur la figure V.14, correspondent à l'état du revêtement à base de la PANI, avant et après immersion dans la solution corrosif à pH=0,3.

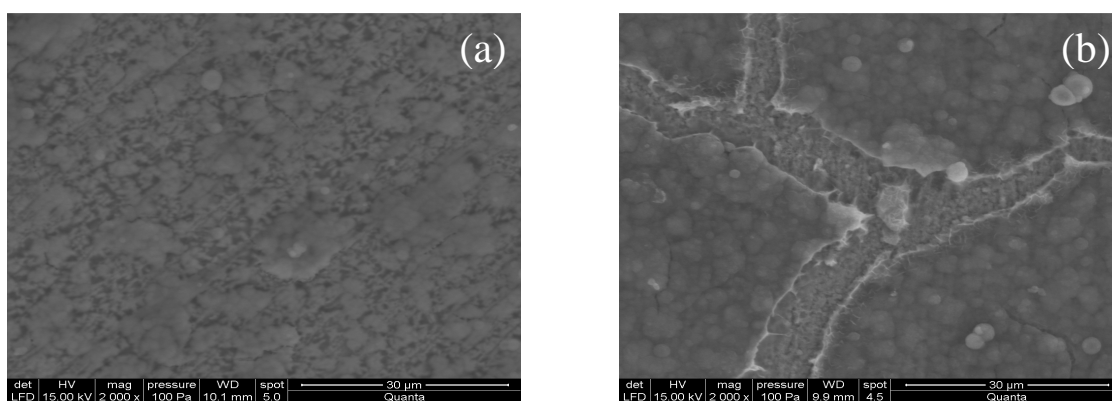


Figure V.14: Photos MEB de film de PANI avant (a) et après (b) teste de corrosion pour un temps de dépôt de 6 heures.

Initialement, le revêtement couvre toute la surface de l'électrode mais de façon très homogène. Après 6 heures d'immersion dans la solution agressive, nous remarquons des attaques profondes du revêtement traduites par le développement des lésions sur la surface, laissant ainsi le fer à l'état découvert.

➤ Résultats des mesures d'impédance électrochimique

Afin d'approfondir l'étude de suivi de la dégradation du revêtement à base de la PANI synthétisé pendant 6 heures, nous avons effectué des mesures d'impédance au potentiel d'abandon pour des temps d'immersion différents en milieu corrosif H_2SO_4 à $pH=0,3$.

Les diagrammes obtenus dès l'immersion présentent un comportement purement capacitif, caractérisé par une partie linéaire croissante. Dans ces conditions, le film de PANI se comporte comme une couche bloquante.

A des temps d'immersion plus longs, la partie linéaire, les diagrammes d'impédance changent de forme et tend progressivement vers un boucle semblable à celle propre à l'acier. Sa taille serait correspondrait à la résistance de transfert de charge et l'augmentation de la valeur de la capacité donné sur la figure ci près serait due aux attaques acides sur le métal.

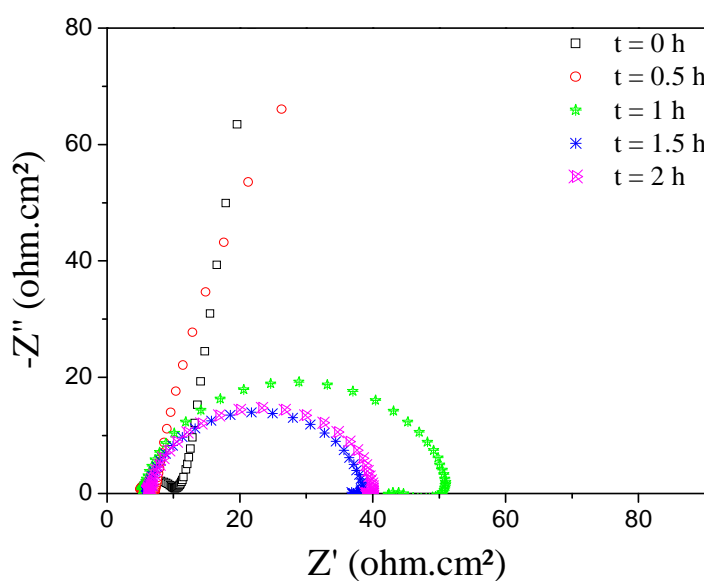


Figure V.15: Evolution dans le temps des diagrammes d'impédance obtenus dans H_2SO_4 à $pH=0,3$ du film de PANI synthétisé pendant 6 heures.

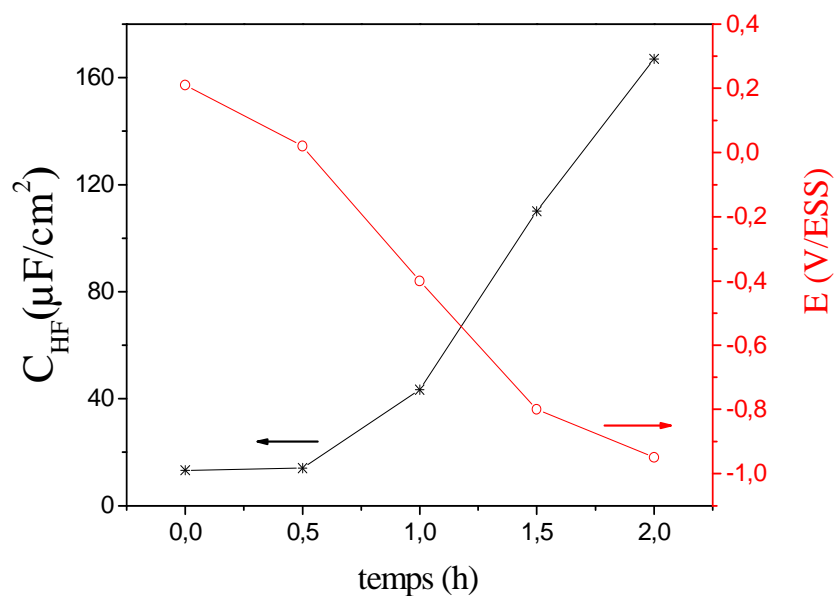


Figure V.16: Evolution de la capacité et du potentiel libre en fonction du temps d'immersion (Suivi de la dégradation du film en fonction du temps d'immersion)

b. Influence de la concentration en ions molybdate

La figure V.17 représente les courbes chronoampérométriques propres aux revêtements à base de la PANI formés présence des molybdates, à différentes concentrations ; la concentration de l'acide oxalique est maintenue constante à 0,25M, celle du monomère à 0,1 M et le potentiel imposé est de 3V/ESS.

| Concentration de Na_2MoO_4 (M) | 6 | 0.02 | 0.05 | 0.075 |
|----------------------------------|--------|---------|---------|---------|
| Q_p (mC/cm ²) | 555,71 | 5231.00 | 1712.36 | 2894.37 |

Tableau V.2 : Variation de la quantité d'électricité consommé pour une densité de courant $i = 2 \text{ mA/cm}^2$ et un temps de dépôt de 6 heures.

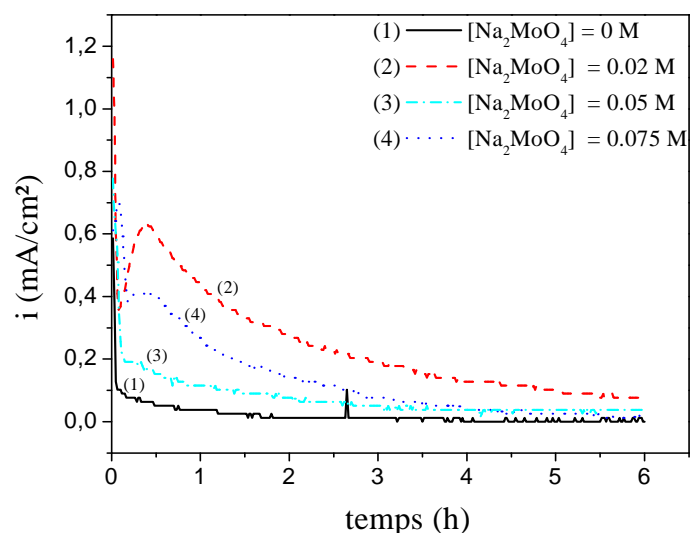


Figure V.17: Courbes chronoampérométriques d'oxydation de l'ANI sur le fer, pendant 6 heures et à différentes concentration en ions molybdate, dans un milieu $C_2H_2O_4$ à 0.25M, $[ANI]=0.1M$, $E=300 mV/ESS$.

Les courbes obtenues tendent après 6 heures d'électrolyse vers des valeurs de courant plus faibles. Il faut souligner que la durée de l'état transitoire du courant en présence des molybdates est plus longue, ce qui laisse penser que la charge électrique disponible dans le revêtement est limitée mais plus importante dans ce cas, ce qui conduirait à une épaisseur du film plus grande en présence des molybdates.

A travers ces résultats, nous constatons que le choix du mode potentiostatique pour la synthèse de la PANI n'est pas pertinent.

La figure V.18 montre la morphologie du film de PANI en présence de molybdate. On constate clairement la mauvaise qualité du dépôt qui présente des hétérogénéités dans le recouvrement de la surface de l'acier.

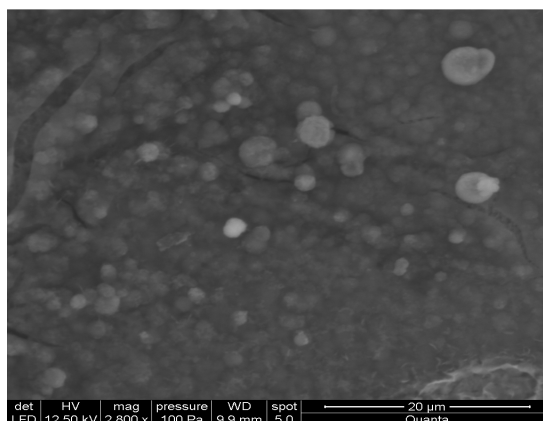


Figure V.18: Photos MEB de film de PANI en présence d'ions molybdate pour un temps de dépôt de 6 heures.

Les résultats des tests de corrosion, réalisés sur ces films, sont représentés sur la figure V.19.

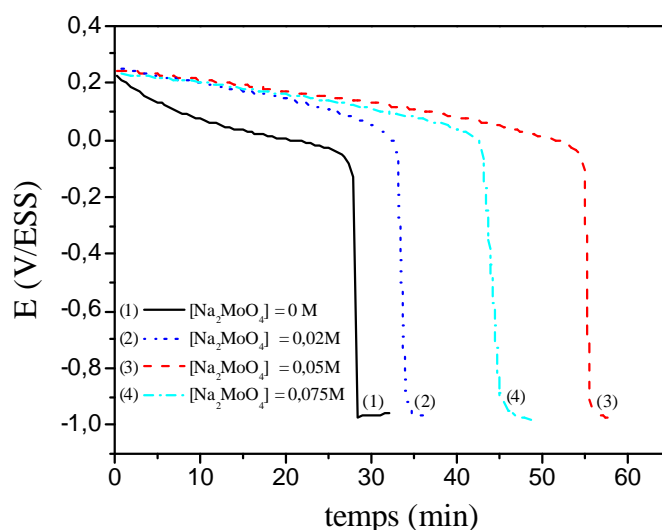


Figure V.19: Teste de corrosion des films dans un milieu corrosif H_2SO_4 0,5M synthétise en mode potentiostatique ($E=300$ mV/ESS) pendant 6 heures à différentes concentration en ions molybdate.

Malgré la qualité médiocre des dépôts obtenus en mode potentiostatique, les résultats portant sur les tests de corrosion, montrent que les revêtements formés ont une certaine capacité de protection vis-à-vis de l'acier et que la présence des molybdates apporte une protection supplémentaire. On note également que l'augmentation de la concentration en MoO_4^{2-} , jusqu'au seuil optimal de 0,05 M, améliore davantage le temps de protection du fer.

b. Analyse DRX des films de PANI

Les résultats d'analyse obtenus par diffraction à rayons X des films de PANI en absence et en présence de molybdate sont représentés sur la figure V.20.

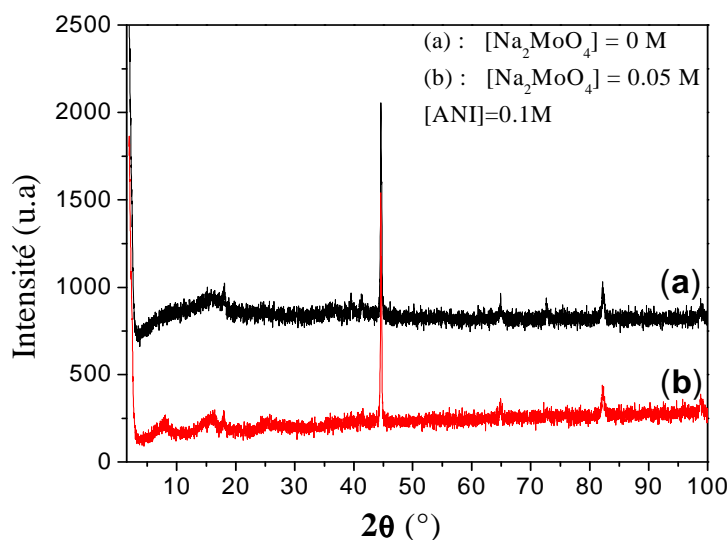


Figure V.20: Spectres DRX du film de PANI non dopé (a) et dopé (b) avec les ions molybdate synthétisé électrochimiquement pendant 18 heures dans un milieu oxalique (0,25M).

Les deux spectres sont identiques et présentent les pics mais avec des résolutions différentes. En effet, la présence des molybdates améliore considérablement la cristallinité du film de PANI formé.

V.2.2. Revêtement à base de polypyrrole

a. Absence d'ions molybdate

L'évolution du potentiel à circuit ouvert du système Fe/couche passive/Ppy en milieu corrosif H₂SO₄ pH 0,3 en fonction du temps d'immersion est représentée sur la figure V.21. Contrairement au cas du revêtement à base de la PANI, le revêtement à base de Ppy a été déposé en mode galvanostatique pendant une heure avec une densité de courant 2 mA/cm².

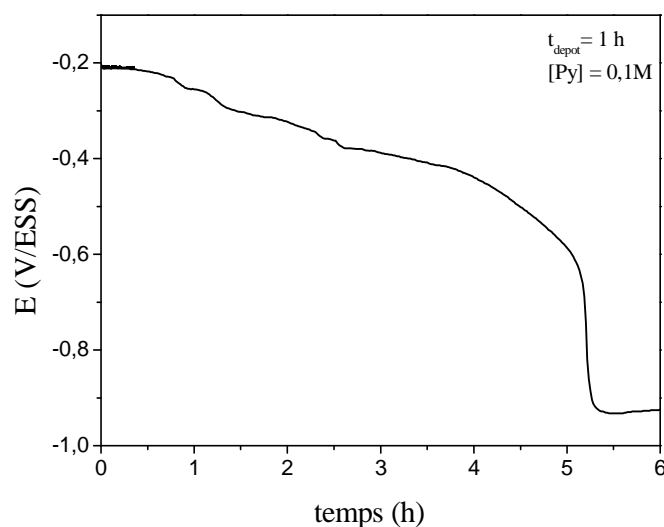


Figure V.21: Test de corrosion (dans H_2SO_4 , pH0,3) du film de Ppy (0.1M) synthétisé dans un milieu oxalique 0,25M pendant 1 heure.

A la différence avec le précédent revêtement, celui-ci assure à l'acier, dans les mêmes conditions, une protection contre la corrosion pendant plus de 5 heures.

Durant les premiers temps d'immersion dans le milieu corrosif, le potentiel de l'électrode d'acier recouverte par le film à base de Ppy est de -0,2 V/ESS. Cette valeur bien supérieure au potentiel de corrosion de l'acier (- 0.95 V/ESS) reste stable pendant 1 heure puis décroît lentement avant d'enregistrer une chute brutale après une durée de 5 heures et tendre vers le potentiel de corrosion de l'acier.

Nous concluons que l'électrode d'acier modifiée est restée à l'état passif, et que l'inhibition de sa corrosion a été assurée par une protection de type galvanique anodique.

Avec l'augmentant du temps de synthèse des films de polymères à 3 heures (figure V.22), l'épaisseur du film croit (tableau V.3) et par conséquent le temps de protection est amélioré d'un facteur 2 ; il passe de 5 heures à 10 heures.

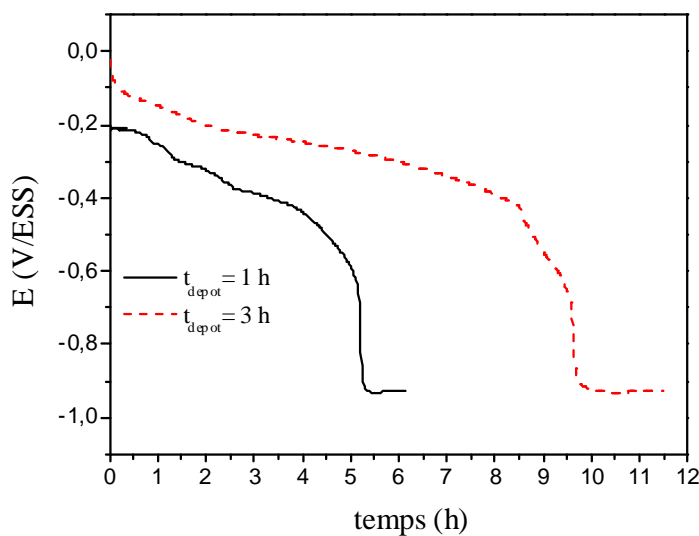


Figure V.22: Tests de corrosion des films de Ppy (0.1M) synthétisés dans un milieu oxalique 0,25M à différents temps de dépôt.

| | | |
|----------------------------|------|------|
| Temps de dépôt | 1 h | 3 h |
| Q_p (C/cm ²) | 7,2 | 21,6 |
| e_p (μm) | 16,6 | 49,9 |

Tableau V.3 : Epaisseurs des films de Ppy obtenus à différents temps de synthèse.

b. Présence d'ions molybdate

Dans le cas des films déposés en présence des molybdates pendant 1 heure dans les mêmes conditions de synthèse, la figure V.23 montre bien que l'ajout des ions de molybdates améliore considérablement le temps de protection du fer. En effet les courbes chronoampérométriques de cette figure illustre clairement cette action ou le temps de protection grâce à l'apport des molybdates est passé de 5 heures à 25 heures.

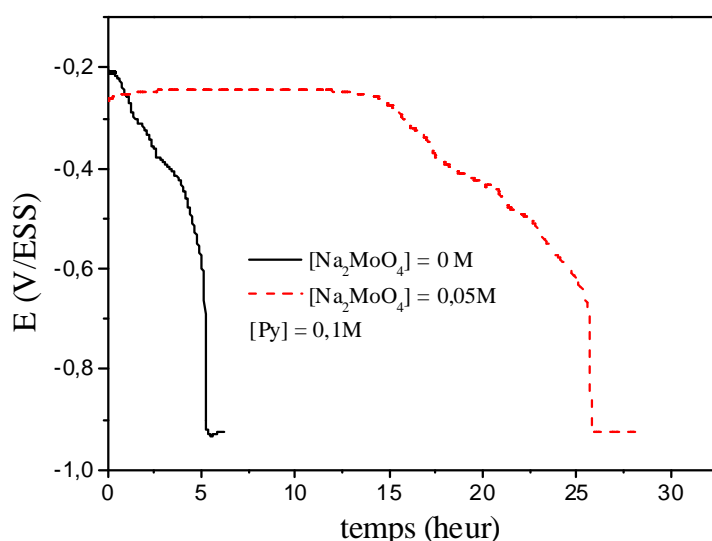


Figure V.23: Tests de corrosion (dans H_2SO_4 , $pH0,3$) des films de Ppy (0.1M) synthétisés dans un milieu oxalique 0,25M pendant 1 heure, en absence et en présence de molybdate.

Selon les travaux de Toshiaki Ohtsuka et col.[88], la présence des ions molybdate dans le revêtement en Ppy stabilise le film passif sur la surface du fer. On pense également qu'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 molybdates. Cette expulsion va contraindre ces contre ions à 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.

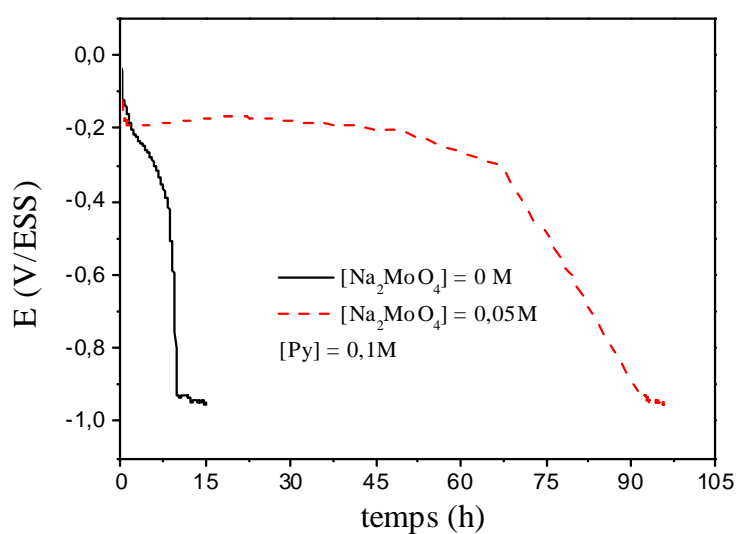


Figure V.24: Tests de corrosion (dans H_2SO_4 , $pH0,3$) du film de Ppy synthétisé en mode galvanostatique et du film de PANI synthétisés en mode potentiostatique, en absence et en présence d'ions molybdate.

V.2.3. Etude comparative entre l'efficacité des films de PANI et de Ppy

a. Absence d'ions molybdate

La figure suivante compare les deux films : PANI et Ppy, obtenus dans les mêmes conditions expérimentales de synthèse, en absence de molybdate. Le temps de dépôt est de 3 heures.

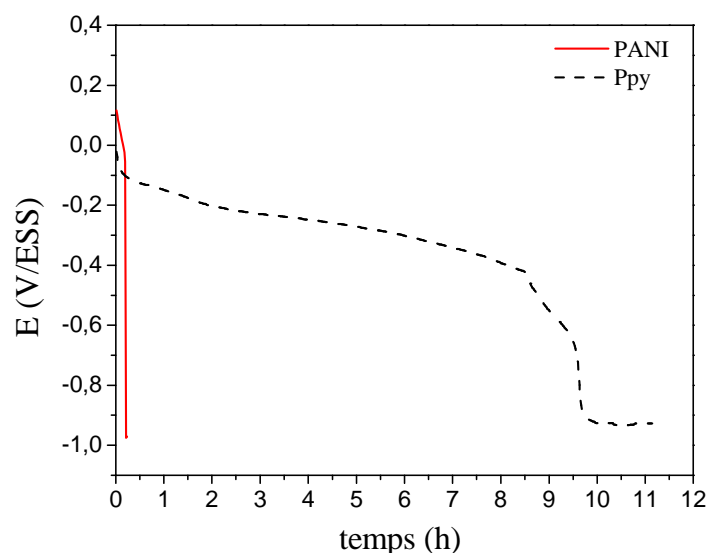


Figure V.25: Tests de corrosion (dans H_2SO_4 , pH 0,3) du film de Ppy synthétisé en mode galvanostatique et du film de PANI synthétisés en mode potentiostatique, dans un milieu oxalique (0,25M) en absence de molybdate, vitesse de rotation 100 tr/min.

On voit bien que les différents films protègent l'acier comme il a été montré précédemment, mais une bonne protection est observée dans le cas du film de Ppy comparant à la PANI. En effet, le temps de protection du film de Ppy est 49 fois plus long que celui de la PANI.

b. Présence d'ions molybdate

Dans le cas des films déposés pendant 3 heures en présence de molybdate à 0,05M et dans les mêmes conditions, la meilleure protection est toujours destinée au film de Ppy avec un facteur de 100.

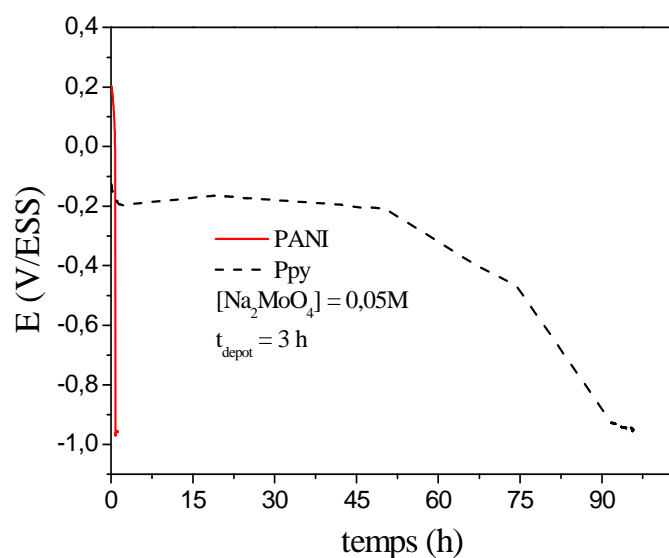


Figure V.26: Tests de corrosion (dans H_2SO_4 , pH 0,3) des films de Ppy et de PANI synthétisés pendant 3 heures dans un milieu oxalique en présence d'ions molybdate (0,05M).

V.2.4. Influence du milieu corrosif

La propriété de protection du métal par un film dépend beaucoup de la nature, de la concentration des ions et du pH du milieu corrosif.

La figure V.27 présente les courbes de potentiel à circuit ouvert en fonction du temps d'immersion dans différentes solutions corrosives obtenus avec les films de Ppy synthétisés en mode galvanostatique pendant 1 heure, dans un milieu oxalique (0,25 M) en présence d'ions molybdate (0,05M).

Dans les différentes solutions corrosives : H_2SO_4 (pH 0,3), H_2SO_4 (pH 1), H_2SO_4 (pH 3), NaCl 3% (pH 6), la possibilité de protection par le film de Ppy ($7,2 C/cm^2$) en présence des ions molybdate augmente respectivement suivant cet ordre : H_2SO_4 (pH 0,3) < NaCl 3% (pH 6) < H_2SO_4 (pH 1) < H_2SO_4 (pH 3).

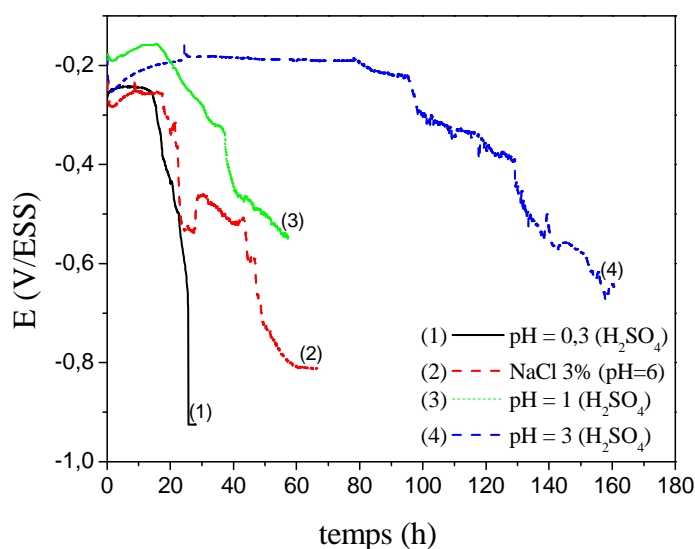


Figure V.27: Mesure du potentiel à circuit ouvert en fonction du temps d'immersion des films de Ppy dans différentes solutions corrosives.

Les ions H⁺ en milieu acide peuvent oxyder le polypyrrole. Ils maintiennent donc le polypyrrole à un potentiel plus anodique que le potentiel de ce film en milieu neutre.

V.3.Conclusion

Ce chapitre nous a permis d'optimiser les différents paramètres expérimentaux de synthèse des films de polymères (PANI et Ppy) bien adhérents et compacts, puis de les appliquer dans le domaine de la lutte contre la corrosion de l'acier en milieu acide, H₂SO₄ à pH 0,3. Les résultats obtenus montrent une bonne protection apportée par ces revêtements notamment dans le cas du revêtement à base de Ppy. Le dopage avec les ions molybdate apporte également une nette amélioration traduite par une augmentation significative du temps de protection enregistré sur les courbes de chronopotentiométrie.

Conclusion Générale

Dans ce présent travail, nous nous sommes intéressés à la protection du fer contre la corrosion en milieu acide en utilisant les polymères conducteurs intrinsèques, et plus particulièrement des produits à base de polyaniline et de polypyrrole.

Dans un premier temps, nous avons effectué une synthèse chimique de l'un des substitués de la polyaniline qui est le POMA dopé avec AABS ; ce polymère fonctionnalisé a l'avantage d'être soluble contrairement à la polyaniline non substituée.

L'utilisation des différentes techniques d'analyse et de caractérisation, à savoir la spectroscopie IR, UV-Visible et la diffraction des rayons X, nous ont permis d'identifier les groupements caractéristiques du POMA et de montrer que les poudres synthétisées, par voie chimique, sont amorphes comparativement à la PANI non substituée.

Plusieurs solvants ont été testés pour solubiliser ces poudres : il s'agit du diméthylformamide (DMF), du diméthylsulfoxyde (DMSO) et de l'éthanol. Ce dernier nous a permis d'avoir une solution inhibitrice homogène avec un taux de solubilité maximal de 23% pour le POMA et de 25% dans le cas du POMA dopé. Ces résultats sont conformes aux travaux de la littérature. L'efficacité de ces polymères en tant qu'inhibiteurs, une fois solubilisés dans l'éthanol, a été démontrée dans un milieu acide sulfurique à pH 0,3.

Les résultats obtenus montrent aussi que l'action inhibitrice du POMA dopé ou non dopé est de type mixte et que la protection se fait via un phénomène d'adsorption à la surface de l'électrode suivant l'isotherme de Langmuir. On note, par ailleurs, un effet bénéfique du dopage du polymère par l'acide ABS.

Le second point abordé dans ce mémoire est la synthèse électrochimique en milieu oxalique de revêtements à base de polymères dopés avec les ions molybdate MoO_4^{2-} . La perte de protection de ces revêtements est caractérisée par un paramètre électrochimique qui est le potentiel en circuit ouvert pris par l'électrode dans la solution d'attaque.

Les revêtements obtenus dans ces conditions présentent une protection anodique du fer et leur dopage par les ions de molybdates améliore considérablement le temps de protection. 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 des agents corrosifs, 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.

Une étude comparative a été effectuée entre l'efficacité des films de PANI et de Ppy synthétisés dans les mêmes conditions. Une meilleure protection est obtenue dans le cas des films de Ppy. Par ailleurs, nous avons remarqué que le dopage améliore nettement les temps de protection enregistrés. Un facteur 100 est obtenu dans le cas des films dopés alors qu'il ne l'est que de 49 dans le cas des films non dopés.

Plusieurs perspectives peuvent être dégagées suite à ce travail, telles que :

- Estimation du taux d'insertion dans chaque phase du revêtement,
- Etude de la mobilité de ces contre-ions,
- Détermination de leur mécanisme d'action,
- Tester d'autres ions comme tel que l'iode.

Références

Bibliographiques

Références Bibliographiques

- [1] **Schoefs Franck, Andre Mathieu, Bazin Julien, Fouache Cédric, Ayraudeau 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.
- [2] **Arindam Adhikari, Per Claesson, Jinshan Pan, Christofer Leygraf, Andra Deidinaitei, Eva Blomberg** ; « Electrochemical behavior and anticorrosion properties of modified polyaniline dispersed in polyvinylacetate coating on carbon steel »; *Electrochim. Acta*, 53 (2008) 4239.
- [3] **E. M. Genies, A. Boyle, M. Lapkowski, C. Tsintavis** ; « Polyaniline: A historical survey »; *Synt. Met.* 36 (1990) 139.
- [4] **K. F. Khaled, N. Hackerman**; « Investigation of the inhibitive effect of ortho-substituted anilines on corrosion of iron in 0.5M H₂SO₄ solutions »; *Mater. Chem. Phys.*, 82 (2003) 949.
- [5] **K. F. Khaled, N. Hackerman**; « Ortho-substituted anilines to inhibit copper corrosion in aerated 0.5M hydrochloric acid »; *Electrochim. Acta*, 49 (2004) 485.
- [6] **Sharmila Patil, J. R. Mahajan, M. A. More, P. P. Patil**; « Electrochemical synthesis of poly (o-methoxyaniline) thin films: effect of post treatment »; *Mater. Chem. Phys.*, 58 (1999) 31.
- [7] **Debora Goncalves, Luis H. C. Mattoso, Luis O. S. Bulhoes**; « Studies on the electrochemical response of poly (o-methoxyaniline) films »; *Electrochim. Acta*, 15 (39) (1994) 2271.
- [8] **R. Aitout, A. Belgaid, L. Makhloufi, B. Saidani**; « Synthesis of conducting poly-ortho-methoxyaniline films onto an inert support (Plexiglas) and their modification with gold by cementation: Electrocatalytic tests versus oxidation of hydrazine and proton reduction »; *React. Functional Polym.*, 66 (2006) 373.
- [9] **Justyna Widera, Barbara Palys, Jolanta Bukowska, Krystyna Jackowska**; « Effete of anions on the electrosynthesis, electroactivity and molecular structure of poly (o-methoxyaniline) »; *Synt. Met.*, 94 (1998) 265.
- [10] **F. A. Viva, E. M. Andrade, F. V. Molina, M. I. Florit** ; « Electropolymerization of 2-methoxy aniline. Electrochemical and spectroscopical product characterization »; *J. Electroanal. Chem.*, 471 (1999) 180.
- [11] **H. Arkoub** ; « Synthèse et étude des polymères conducteurs : PANI, POMA et SPANI »; Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas, Sétif (2006).
- [12] **Rosa Vera, Hugo Romero, Eduardo Ahumada**; « Synthesis and characterization of polyaniline and poly-ortho-methoxyaniline. Behavior against carbon steel corrosion »; *J. Chilean Chem. Soc.*, 1(48) (2003).
- [13] **H. Zendaoui** ; « Synthèse et caractérisation des polyanilines substituées et leur application dans le processus de l'inhibition de la corrosion acide d'un acier au carbone »; Mémoire de Magister, Institut Algérien Du Pétrole, Ecole d'Ingénieur, Option Chimie Appliquée, Boumerdés (1999).
- [14] **A. Benchikh** ; « Synthèse chimique et caractérisation du copolymère poly (aniline-co-orthotoluidine) : Application en tant qu'inhibiteur de corrosion de l'acier au carbone »; Mémoire de Magister, Université Ferhat Abbas, Sétif (2007).

- [15] **Jean Kittel** ; « Nouvelles données sur l'origine du pouvoir protecteur anticorrosion de revêtements organiques et sur sa dégradation »; Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI (2001).
- [16] **B. Wessling**; « Corrosion prevention with an organic metal (polyaniline): surface ennobling, passivation, corrosion test results »; Mater. Corros., 47 (1996) 439.
- [17] **M. Kraljic, Z. Mandic, L. J. Duic**; « Inhibition of steel corrosion by polyaniline coatings »; Corros. Sci., 45 (2003) 181.
- [18] **T. Viswanathan**; « Corrosion prevention of cold rolled steel using water dispersible lignosulfonic acid doped polyaniline »; United States Patent 6972098 (2001).
- [19] **Wei-Kang Lu, Ronald L. Elsenbaumer, Bernard Wessling**; « Corrosion protection of mild steel by coatings containing polyaniline »; Synt. Met., 71 (1995) 2163.
- [20] **M. C. Bernard, S. Joiret, A. Hugo-Le Goff, P. V. Phong**; « Protection of iron against corrosion using a polyaniline layer, II. Spectroscopic analysis of the layer grown in phosphoric/metanilic solution »; J. Electrochem. Soc., 148 (8) (2001) 299.
- [21] **T. Dung Nguyen, T. Anh Nguyen, M.C. Pham, B. Piro, B. Normand, H. Takenouti**; « Mechanism for protection of iron corrosion by an intrinsically electronic conducting polymer »; J. Electroanal. Chem., 572 (2004) 225.
- [22] **D. Oukil** ; « Utilisation du copolymère conducteur composé de polypyrrole (PPy) et de poly-orthométhoxyaniline (POMA) dans la protection du fer contre la corrosion »; Mémoire de Magister, Université A. Mira, Bejaia (2002).
- [23] **P. M. Koinkar, M. G. Wankhede, M. A. More, P. P. Patil, S. A. Gangal**; « Influence of synthesis temperature on electrochemical polymerization of o-anisidine on low carbon steel »; Synt. Met., 130 (2002) 193.
- [24] **M. C. Bernard, A. Hugo-Le Goff, S. Joiret, H. Arkoub, B. Saidani**; « Influence of the nature of substituent on the charge mechanisms in substituted polyanilines (SPANI, POMA) studied by Raman and optical spectroscopies »; Electrochim. Acta, 50 (2005) 1615.
- [25] **S. Syed Azim, S. Sathiyarayanan, G. Venkatachari** ; « Anticorrosive properties of PANI-ATMP polymer containing organic coating »; Prog. Org. Coat., 56 (2006) 154.
- [26] **Arindam Adhikari, Per Claesson, Jinshan Pan, Christofer Leygraf, Andra Deidinaitei, Eva Blomberg** ; « Electrochemical behavior and anticorrosion properties of modified polyaniline dispersed in polyvinylacetate coating on carbon steel »; Electrochim. Acta, 53 (2008) 4239.
- [27] **A. Meroufel, C. Deslouis, S. Touzain** ; « Electrochemical and anticorrosion performances of zinc-rich and polyaniline powder coatings »; Electrochim. Acta, 53 (2008) 2331.
- [28] **Jean-Michel Pernaut, John R. Reynolds** ; « Use of Conducting Electroactive Polymers for Drug Delivery and Sensing of Bioactive Molecules. A Redox Chemistry Approach »; J. Phys. Chem., B, 104 (17) (2000) 4080.
- [29] **Martin Kendig, Melitta Hon, Leslie Warren** ; « 'Smart' corrosion inhibiting coatings »; Prog. Org. Coat., 47 (2003) 183.
- [30] **M. Kendig, M. Hon** ; « Environmentally triggered release of oxygen-reduction inhibitors from inherently conducting polymers »; Corros., 60 (2004) 1024.

- [31] **Grazyna Paliwoda-Porebska, Michael Rohwerder, Martin Stratmann, Ursula Rammelt, Le Minh Duc, Waldfried Plieth** ; « Release mechanism of electrodeposited polypyrrole doped with corrosion inhibitor anions »; *J. Solid State Electrochem.*, (10) (2006) 730.
- [32] **Toshiaki Ohtsuka . Masahide Iida . Mikito Ueda** ; « Polypyrrole coating doped by molybdo-phosphate anions for corrosion prevention of carbon steels »; *J Solid State Electrochem*, 10 (2006) 714.
- [33] **A. Mahmoud, B. Keita, L. Nadjo**; « EQCM study of the process of silicomolybdic anion doping in polyaniline films electrosynthesized in the presence of various anions »; *J. Electroanal. Chem.*, 1-2 (446) (1998) 211.
- [34] **C. Jeyaprabha, S. Sathiyarayanan, G. Venkatachari** ; « Effect of cerium ions on corrosion inhibition of PANI for iron in 0,5M H₂SO₄ »; *Appl. Surf. Sci.*, 253 (2006) 432.
- [35] **S. Sathiyarayanan, C. Jeyaprabha, S. Muralidharan, G. Venkatachari** ; « Inhibition of iron corrosion in 0.5 M sulphuric acid by metal cations »; *Appl. Surf. Sci.*, 252 (2006) 8107.
- [36] **S. Sathiyarayanan, C. Jeyaprabha, G. Venkatachari** ; « Influence of metal cations on the inhibitive effect of polyaniline for iron in 0,5M H₂SO₄ »; *Mater. Chem. Phys.*, 107 (2008) 350.
- [37] **M. C. Bernard, S. Joiret , A. Hugo-Le Goff, P. V. Phong** ; « Protection of iron against corrosion using a polyaniline layer. I. Polyaniline electrodeposit »; *J. Electrochem. Soci.*, 148 (1) B12-B16 (2001).
- [38] **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 (2005) 1747.
- [39] **Richard Kaner et Alan MacDiarmid** ; *Pour la science* ; Edition Technip, N ° 126, Avril (1981) 52.
- [40] **The Royal Swedish Academy of Science** ; *The Nobel Prize in Chemistry, 2000: Conductive Polymers*.
- [41] **Marie-Elise Ernould**; « les polymères semi-conducteurs »; *Projet de physique appliquée*, 2005-2006.
- [42] **F. T. Vork, E. Barendrecht**; « The reduction of dioxygen at polypyrrole-modified electrodes with incorporated Pt particles »; *Electrochim. Acta*, 35 (1990) 135.
- [43] **H. Hammache, L. Makhloufi, B. Saidani**; « Corrosion protection of iron by polypyrrole modified by copper using the cementation process »; *Corros. Sci.*, 45 (2003) 2031.
- [44] **L. Makhloufi, H. Hammache, B. Saidani, N. Akilal, Y. Maloum**; « Preparation on iron of a polypyrrole (PPy) electrode modified with copper by the electrochemical cementation process »; *J. Appl. Electrochem.*, 30 (2000) 1143.
- [45] **L. Makhloufi, H. Hammache, B. Saidani**; « Electrocatalytic reduction of proton on polypyrrole coatings onto aluminium modified by the electrochemical cementation process »; *Electrochem. Commun.* 2 (8) (2000) 552.
- [46] **H. Hammache, L. Makhloufi, B. Saidani**; « Electrocatalytic oxidation of methanol on PPy electrode modified by gold using the cementation process »; *Synt. Met.*, 123 (2001) 515.
- [47] **R. Aitout** ; « Cinétique de dépôt de particules métalliques (Au, Cu, Ni) sur des films de polymères conducteurs (Polyorthométoxyaniline (POMA) et Polypyrrole (Ppy)) »; *Thèse de Doctorat, Université A. Mira, Bejaia* (2006).

- [48] **J.E. de Albuquerque, L.H.C. Mattoso, R.M. Faria, J.G. Masters, A.G. MacDiarmid**; « Study of the interconversion of polyaniline oxidation states by optical absorption spectroscopy »; *Synt. Met.*, 146 (2004) 1.
- [49] **Luiz H. C. Mattoso, Alan G. MacDiarmid** ; « Polyanilines, oxydation states »; *The Polymeric Materials Encyclopedia*, 1996 CRC Press, Inc.
- [50] **C. C. Han and R. L. Elsenbaumer** ; « Protonic acids: Generally applicable dopants for conducting polymers »; *Synt. Met.*, 1 (30) (1989) 123.
- [51] **A. G. MacDiarmid**; « Lower-Dimensional »; *Systems and Molecular Electronic*, 303 (1991).
- [52] **M. C. Bernard, S. Cordoba de Torresi, A. Hugo-Le Goff** ; « In situ Raman study of sulfonate-doped polyaniline »; *Electrochim. Acta*, 44 (1999) 1989.
- [53] **L. W. Shacklette, J. F. Wolf, S. Gould, and R. H. Baughman** ; « Structure and properties of polyaniline as modeled by single-crystal oligomers »; *J. Chim. Phys.*, 88 (6) (1988).
- [54] **O. T. Ikkala L.O. Pietilä, L. Ahjopalo, H. Österholm, P.J. Passiniemi**; « On The Molecular Recognition and Associations Between Electrically Conducting Polyaniline and Solvents »; *J. Chem. Phys.*, 103 (1995) 9855.
- [55] **Y. Cao, P. Smith, A.J. Heeger** ; « Counter-ion induced processibility of conducting polyaniline and of conducting polyblends of polyaniline in bulk polymers »; *Synth. Met.*, 48 (1992) 91.
- [56] **V.I. Krinichnyi, S.V. Tokarev, H.-K. Roth, M. Schrödner, B. Wessling**; « EPR study of charge transfer in polyaniline highly doped by p-toluenesulfonic acid »; *Synt. Met.*, 156 (2006) 1368.
- [57] **O.T. Ikkala, L.O. Pietilä, P. Passiniemi, T. Vikki, H. Österholm, L. Ahjopalo, J.E. Österholm**; « Processible polyaniline complexes due to molecular recognition: Supramolecular structures based on hydrogen bonding and phenyl stacking »; *Synt. Met.*, 84 (1997) 55.
- [58] **F. Mansfeld, M.W. Kending, W. J. Lorenz**; « Inhibition in Neutral, Aerated Media »; *J. Electrochem. Soc.*, 32 (1985) 290.
- [59] **G. MacDiarmid, Arthur J. Epstein** ; « Secondary doping: A new concept in conducting polymers »; *Macromol. Symp.*, 98 (1995) 835.
- [60] **P. Rannou, A. Gawlicka, D. Berner, A. Pron, M. Nechtschein, D. Djurado**; « Spectroscopic, Structural and Transport Properties of Conductive Polyaniline Processed from Fluorinated Alcohols »; *Macromol.*, 31 (1998) 3007.
- [61] **N. T. L. Hien** ; « Elaboration de films de polypyrrole par électropolymérisation sur un substrat fer et caractérisation de leurs propriétés de protection contre la corrosion »; Thèse de doctorat, Université Pierre Et Marie Curie, Spécialité Electrochimie, Paris 6 (2002).
- [62] **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).
- [63] **Tuan Dung Nguyen** ; « Elaboration des films de composite sur fer par électropolymerisation de pyrrole et 1,5-Diaminonaphtalene. Etude du mécanisme de protection par les mesures électrochimiques locales »; Thèse de doctorat, Université Paris 7, Spécialité Surface-Interface : Réactivité-Adhésion, (2001).
- [64] **Phan Viet Phong** ; « Protection du fer par la polyaniline. Electropolymerisation et caractérisation par spectroscopies optique et Raman »; Thèse de doctorat, Université Paris VI (2001).

- [65] Gautier-Villars et C^{ie}, Atlas d'équilibres électrochimiques à 25°C, Paris (1963).
- [66] NACE Glossary of Corrosion Terms. Materials Protection, 1 (4) (1965) 79.
- [67] G.H. Nancollas ; « Phosphate Precipitation in Corrosion Protection Reaction Mechanisms »; Corros., 39 (3) (1983) 77.
- [68] P. Lorbeer, W.J. Lorenz ; « The kinetics of iron dissolution and passivation in solutions containing oxygen »; Electrochim. Acta, 25 (1980) 375.
- [69] F. H. Karman, I. Felhosi, E. Kalman, I. Cserny, L. Kover; « The role of oxide layer formation during the corrosion inhibition of mild steel in neutral aqueous media »; Electrochim. Acta, 43 (1998) 69.
- [70] 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 »; Electrochem. Photochem., (1998) 751.
- [71] M.A. Brett, A.R.I. Gomez, J.P.S. Martins; « The electrochemical behavior and corrosion of aluminium in chloride media. The effect of inhibitor anions »; Corros. Sci., 36 (1994) 915.
- [72] F. Dabosi, C. Deslouis, M. Duprat et M. Keddam; « Corrosion inhibition study of a carbon steel in neutral chloride solutions by impedance techniques »; J. Electrochem. Soc., 4 (130) (1983) 761.
- [73] Claude Gabrielli; « Technical Report Number 24, Use and Application of Electrochemical Impedance Techniques, Centre National de la Recherche Scientifique »; Issue B, Solartron Part No.: 12860013 (1997).
- [74] Y. Cao, P. Smith, A.J. Heeger ; « Counter-ion induced processibility of conducting polyaniline and of conducting polyblends of polyaniline in bulk polymers »; Synth. Met., 48 (1992) 91.
- [75] O.T. Ikkala, L.O. Pietilä, P. Passiniemi, T. Vikki, H. Österholm, L. Ahjopalo, J.E. Österholm; « Processible polyaniline complexes due to molecular recognition: Supramolecular structures based on hydrogen bonding and phenyl stacking »; Synt. Met., 84 (1997) 55.
- [76] Kwanghee Lee, Shinuk Ch, Sung Heum Park, A. J. Heeger, Chan-Woo Lee & Suck-Hyun Lee ; « Metallic transport in polyaniline »; Nature, 441 (2006).
- [77] A. Pron, W. Luzny, J. Laska ; « Thermally processable polyaniline protonated with diphenylphosphate: preparation and structural aspects »; Synth. Met., 80 (1996) 191.
- [78] A. Pron, J. Laska, J.E. Osterholm, P. Smith ; « Processable conducting polymers obtained via protonation of polyaniline with phosphoric acids diester »; Polym., 34 (1993) 4230.
- [79] S. Sathiyarayanan, K. Balakrishnan, S. K. Dhawan, D. C. Trivedi; « Prevention of corrosion of iron in acidic media using poly (o-methoxy-aniline) »; Electrochim. Acta, 6 (39) (1994) 381.
- [80] Wen-yue Zheng, Kalle Levon, Jukka Laakson, Jan-Eric Osterholm ; « Characterization and solid-state properties of processable N-Alkylated polyaniline in the neutral state »; Macromol., 27 (1994) 7754.
- [81] S. S. Umare, A. D. Borkar, C. Gupta; « Influence of copolymer composition on the transport properties of conducting copolymers: Poly (aniline-co-anisidine) »; Bull. Mater. Sci., 25 (3) (2002) 235.

- [82] **P. Savitha, D.N. Sathyanarayana**; « Synthesis and characterization of soluble conducting poly (o-/m-toluidine-co-o-nitroaniline) »; Synt. Met., 145 (2004) 113.
- [83] **Suleyman Yalcinkaya, Tunc Tuken, Birgul Yazici, Mehmet Erbil**; « Electrochemical synthesis and corrosion performance of poly(pyrrole-co-o-anisidine) »; Prog. Org. Coat. 62 (2008) 236.
- [84] **Yasemin Arslan Udum, Kadir Pekmez, Attila Yildiz**; « Electrochemical preparation of a soluble conducting aniline-thiophene copolymer »; J. European polym., 41 (2005) 1136
- [85] **Andreia L. Schemia, Susan I. Cordoba de Torresi, Alessandra N. Bassetto and Ivani A. Carlos**; « Structural, morphological and spectroelectrochemical characterization of poly (2-ethylaniline) »; J. Braz. Chem. Soc., 11(3) (2000) 317.
- [86] **A. J. Milton and A. P. Monkman**; « A comparative study of polyaniline films using thermal analyses and IR spectroscopy »; J. Phys. D, Appl. Phys., 26 (1993) 1468
- [87] **Mounim Lebrini**; « Synthèses et études physicochimiques de nouveaux thiadiazoles inhibiteurs de corrosion de l'acier en milieu acide »; Thèse de doctorat, Spécialité : Structure et Dynamique des Systèmes Réactifs, Université Des Sciences Et Technologies, Lille (2005).
- [88] **Toshiaki Ohtsuka, Masahide Iida, Mikito Ueda**; « Polypyrrole coating doped by molybdo-phosphate anions for corrosion prevention of carbon steels »; J Solid State Electrochem., 10 (2006) 714.

Résumé

Dans ce présent mémoire, nous avons présenté une étude sur la synthèse de polymères conducteurs : le polypyrrole, la polyaniline et l'un de ces substitués (poly orthométhoxyaniline : POMA), en vue d'une application à l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu acide sulfurique à pH 0,3.

Dans le premier volet de ce travail, des poudres de polymères POMA et POMA dopé avec AABS ont été synthétisés par voie chimique puis caractérisées par différentes méthodes d'analyses (UV-Visible, DRX, IR). Plusieurs solvants ont été testés pour solubiliser les poudres obtenues. Le meilleur taux de solubilisation est enregistré avec l'éthanol. L'effet inhibiteur apporté par ces produits a été ensuite mis en évidence en milieu acide.

Dans le second volet, nous avons abordé la synthèse électrochimique des revêtements à base de polymères dopés avec les ions molybdate MoO_4^{2-} . Pour ce faire, une étude dans le but d'optimiser les conditions expérimentales permettant d'obtenir des films de polymères (polyaniline ou polypyrrole) adhérents et homogènes sur la surface du métal et ce, à partir d'une solution d'acide oxalique a été nécessaire. Les revêtements obtenus présentent une protection anodique du fer et leur dopage améliore considérablement le temps de protection. Cette amélioration pourrait être le résultat d'une auto cicatrisation de la couche passive sous jacente par les ions de molybdates.

Mots clés : polyaniline, poly orthométhoxyaniline, dopage, corrosion, molybdate de sodium, auto cicatrisation.