

République algérienne démocratique et populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
Université a. Mira de Bejaia



Faculté de Technologie
Département de Génie des procédés
Laboratoire de LECVE

Mémoire EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE Master

Domaine : Science et Technologie Filière : Génie des Procédés
Spécialité : Génie des procédés des matériaux

Présenté par

AZEBOUDJ Rosa & BENBELLIL Tinhinane

Thème

*Amélioration des propriétés anticorrosives d'un revêtement composite électrodéposé
sur un substrat en acier*

Soutenue le 30/06/2022

Devant le jury composé de :

Nom et Prénom	Grade		
M ^{me} AOUDIA Kahina	MCA	Université de Bejaia	Présidente
M ^{me} CHERCHOUR Nabila	MCA	Université de Bejaia	Examinatrice
M ^{me} BRINIS Naima	MCA	Université de Bejaia	Encadrant
M ^{me} ABDOUNE Kahina	Doctorante	Université de Bejaia	Co- Encadrant

Année Universitaire : 2021/2022

Remerciements

Remerciements Nous tenons à remercier le bon dieu pour le courage et la patience qu'il nous a offert pour aboutir à la réalisation de ce mémoire. Ce travail été effectué au sien du laboratoire d'Electrochimie, de Corrosion et de Valorisation Energétique (LECVE), du département de Génie des Procédés de l'Université A. MIRA, Bejaia.

*Tout d'abord, nous tenons à remercier très chaleureusement **M^{me} BRINIS Naima**, Maitre de Conférences à l'Université de Bejaia, pour son implication exceptionnelle dans ce travail, sa disponibilité et son aide et ses encouragements.*

*Nous tenons également à remercier notre Co-Encadreur **M^{me} ABDOUNE Kahina**, doctorante à l'Université A.MIRA de Bejaia, pour sa disponibilité, ses conseils et ses encouragements. On la remercie pour le temps qu'elle nous a consacré durant nos expériences au laboratoire, sa patience et sa grande motivation pour le sujet.*

*Nos remerciements vont également à **M^{me} AOUDIA Kahina**, Maitre de conférences à l'Université de Bejaia, qui nous fait l'honneur de présider notre soutenance.*

*Que **M^{me} CHERCHOUR Nabila**, Maitre de Conférences à l'Université de Bejaia, trouve ici l'expression de nos profondes gratitudees pour avoir accepté d'évaluer notre travail et nous faire profiter de sa longue expérience. Nous remercions également tous les Techniciens et Ingénieurs de laboratoire, et tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire. Nous voudrions adresser un remerciement particulier à **M^{lle} BENDELLALI Thanina** pour ses conseils et son aide.*

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

Dédicaces

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

Je dédie ce travail à :

Mon cher père et à ma chère mère

Mes piliers, mes exemples, mes premiers supporteurs et ma plus grande force. Merci pour votre présence, votre soutien, votre aide et surtout votre amour merci de n'avoir jamais douté de moi.

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

A la mémoire de mon très cher grand père que dieu l'accueille dans son vaste paradis.

A mon cher frère et à mes chères sœurs ; Larbi, Ghalia, Sonia, Taous pour leurs conseils, aides et encouragements.

A mes cousines.

A mes chères amies : Amina, Hadjila, Lamia, Kenza pour leurs support au moment difficiles durant mon chemin d'étude supérieurs.

A ma binôme Tinhinane.

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

Rosa

Dédicaces

A la mémoire de mon père

*Je dédie ce travail à mon père, décidé trop tôt l'homme de ma vie mon exemple éternel,
celui qui s'est toujours sacrifié pour me voir réussir*

*J'espère que, du monde qui est sien maintenant, il apprécie cet humble geste comme preuve
de reconnaissance de la part d'une fille qui à toujours prié le salut de son âme Puisse dieu,
tout puissant, l'avoir en sa sainte miséricorde*

A ma chère mère

*Je vous remercie pour tout le soutien et l'amour que vous me portez depuis mon enfance et
j'espère que votre bénédiction m'accompagne toujours*

*Que ce modeste travail soit l'exaucement de vos vœux tant formulés, le fruit de vos
innombrables sacrifices. Puisse Dieu, le très Haut, vous accorder santé, bonheur et longue
vie*

*Aucune dédicace ne pourrait exprimer mon respect, ma considération et mes profonds
sentiments envers eux pour leur patience illimitée, leur encouragement continu.*

*A la lumière de mes jours la source de mes efforts à la flamme de mon cœur ma petite sœur
« RAZIKA » et mon frère « MAZIGHE » je leurs souhaite une vie pleine de bonheur et de
Succès*

A ma meilleure tante « NADIA »

A ma chère cousine « KENZA »

A toutes mes amis(es) : LYLIA, LYDIA, SARA (doctorante de l'université de Bejaia)

Sans oublier ma binôme ROSA et sa famille

A toutes ma famille

Tinkinane

Liste des figures

Chapitre I : étude bibliographique

Figure I.1. Photos de matériaux soumis aux phénomènes de corrosion.....	5
Figure I.2. Exemples de corrosion uniforme d'une pièce métallique.	5
Figure I.3. Corrosion galvanique.	6
Figure I.4. Corrosion caverneuse d'un acier allié sous un joint.	6
Figure I.5. Corrosion sous contrainte.	7
Figure I.6. Corrosion érosion d'un tube en cuivre véhiculant de l'eau.....	7
Figure I.7. Corrosion intergranulaire.....	7
Figure I.8. Image réelle et un exemple de mécanisme de corrosion par piqûres (aluminium)...	8
Figure I.9. Corrosion sélective.....	9
Figure I.10. corrosion électrochimique de fer	10
Figure I.11. Exemple de corrosion bactérienne (fer).....	10
Figure I.12. Diagramme de Pourbaix E-pH de fer-eau à 25°C.....	12
Figure I.13. Principe de la protection anodique d'un métal passivable : déplacement du potentiel dans le domaine passif correspondant à : $E_{pass} < E < E_{pit}$	15
Figure I.14. Principe de la protection cathodique par anodes sacrificielles.	16
Figure I.15. Principe de la protection cathodique par courant imposé.....	16
Figure I.16. Revêtements métalliques.	17
Figure I.17. Structure chimique de quelques polymères conducteurs.....	19
Figure I.18. Structure chimique du pyrrole.....	21
Figure I.19. Réaction de polymérisation simplifiée du pyrrole.	21
Figure I.20. Exemple de réaction de polymérisation chimique du pyrrole en présence d'un agent oxydant $FeCl_3$	22
Figure I. 21. Représentation schématique du processus de la charge et de la décharge d'un polymère conducteur dans le cas du dopage p et n.	24
Figure I.22. Comparaison des conductivités de divers PCs avec celles de matériaux "classiques" à 300°K. La large gamme de conductivité couverte par PCs s'explique par leurs différents taux de dopage	25

Chapitre II : conditions et méthodes expérimentales

Figure II.1. Cellule électrochimique.	31
Figure II.2. Electrode a disque tournant.	32
Figure II.3. Analyse EDX de l'acier	33
Figure II.4. Polisseuse mécanique.....	33
Figure II.5. Electrode de référence (ESS).	34
Figure II.6. La contre électrode en Pt.....	34
Figure II.7. Structure chimique de différents dopants.....	35
Figure II.8. Dispositif électrochimique de type PGP201	35
Figure II.9. Dispositif électrochimique de type AUTOLAB.....	36
Figure II.10. Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel...36	
Figure II.11. Schéma de principe de l'impédance électrochimique.....	38
Figure II.12. Diagramme d'impédance électrochimique en représentation de (a) : Nyquist et (b) : Bode.	40
Figure II.13. Spectrophotomètre infrarouge.....	41
Figure II.14. Spectrométrie d'absorption atomique.	41
Figure II.15. Microscope optique.....	42

Chapitre III : Résultats et discussion

Figure III.1. Evolution du potentiel d'abondant de l'électrode en acier dans la solution corrosif NaCl à 3%. $\Omega = 100$ tr/min.	47
Figure III.2. Etat de surface de l'électrode en acier avant et après l'immersion dans le milieu corrosif NaCl 3%. $\Omega = 100$ tr/min. (a) : avant l'immersion, (b) : après 1h d'immersion.....	47
Figure III.3. Comportement anodique de l'acier dans la solution d'acide oxalique (0,2 M) avec une vitesse de balayage de 8 mV/sec. $\Omega = 100$ tr/mn.	48
Figure III.4. Comportement anodique de l'acier dans la solution d'acide oxalique (0,2M) en présence des différents ions dopants Na_2MoO_4 , SDS et DBS. $\Omega=100$ tr/mn.	50
Figure III.5. Courbe de polarisation de l'acier dans la solution d'acide oxalique (0,2M), en absence et en présence du monomère pyrrole. $\Omega=100$ tr/mn.....	51

Figure III.6. Courbes chronopotentiométrique d'oxydation du pyrrole sur l'acier. Temps de synthèse : 60 min, $C_{py}=0.1M$. $10mV/sec$	52
Figure III.7. Images montrant la surface de l'acier avant et après dépôt de film de Ppy dans la solution $C_2H_2O_4$ (0.2M). Temps de synthèse = 60 min. $C_{py} = 0.1M$. $i_{imposée} = 1.5 mA/cm^2$	53
Figure III.8. Courbes chronopotentiométrique d'oxydation du pyrrole sur l'acier en présence des ions dopants. Densités de courant : $2mA/cm^2$. Temps de synthèse : 60 min. $C_2H_2O_4 = 0.2M$, $C_{py}=0.1M$	54
Figure III.9. Photos des films Ppy dopés par les ions molybdates (0.03M) et par les ions SDS (0,01M), obtenus sur l'acier dans la solution $C_2H_2O_4$ (0.2M) et $i = 2 mA/cm^2$. Temps de synthèse : 60 min.	55
Figure III.10. Evolution du potentiel à circuit ouvert du revêtement de Ppy formé à deux densités de courant pendant 1 heure.	55
Figure III.11. Evolution du potentiel à circuit ouvert des films de Ppy (0.1M) synthétisés en absence et en présence d'ions MoO_4^{-2} à 0,03M dans le milieu oxalique (0.2M) pendant 1h.	57
Figure III.12. Evolution du potentiel à circuit ouvert des films de Ppy (0.1M) synthétisés en absence et en présence d'ions dopants SDS dans le milieu oxalique (0.2M) pendant 1h.	58
Figure III.13. Evolution du potentiel à circuit ouvert des films de Ppy (0.1M) synthétisés en absence et en présence simultanée d'ions dopants SDS et MoO_4^{-2} dans le milieu oxalique (0.2M) pendant 1h.	59
Figure III.14. Courbes de polarisation relatives à l'acier nu et revêtu par les films de Ppy synthétisés en absence et en présence des ions dopants : SDS à 0,01M et MoO_4^{-2} à 0,03M. ..	60
Figure III.15. Spectre infrarouge des films Ppy, Ppy/ MoO_4^{-2} et Ppy/SDS électrodéposés sur acier en milieu acide oxalique.	62
Figure III.16. Diagrammes d'impédance électrochimiques obtenus au potentiel d'abondant à différents temps d'immersion de l'acier revêtu d'un film de Ppy immergé dans NaCl3%.	63
Figure III.17. Représentation de Bode des diagrammes d'impédance électrochimique de l'électrode en acier revêtu et immergé dans le milieu corrosif NaCl3%.	64
Figure III.18. Diagrammes d'impédance électrochimiques obtenus au potentiel d'abondant pour l'acier nu et revêtu d'un film de Ppy immergé dans NaCl 3% pendant 2 heures.	64

Liste des tableaux

Chapitre I : étude bibliographique

Tableau I.1. Facteurs influençant la corrosion.....11

Chapitre II : méthodes et techniques expérimentales

Tableau II.1. Composition chimique de l'acier.32

Chapitre III : Résultats et discussion

Tableau III.1. Valeur de quantité d'électricité consommée et d'épaisseur des films de Ppy formés à différentes densités du courant.53

Tableau III.2. Valeurs de E_{corr} et i_{corr} de l'acier nu et revêtu par le film de Ppy en absence et en présence des ions SDS et Mo obtenus dès l'immersion dans la solution corrosive NaCl 3%.
.....61

Tableau III.3. Valeurs de concentration en ions Fe^{2+} libérés dans la solution durant le test de corrosion et l'efficacité du film Ppy synthétisé.....61

Liste des abréviations

Liste des abréviations

ADBS: acide dodécylbenzène sulfonique.

BF : basse fréquence.

CE : contre électrode.

EDX : Energie dispersive par rayon X.

ER : Electrode de référence.

ESS : électrode de référence au sulfate saturé

ET : Electrode de travail.

E_{corr} : potentiel de corrosion (V/ESS).

E_{pass} : potentiel passif (V/ESS).

HF : haute fréquence.

F : la constante de Faraday (C /mol).

FTIR : Spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier.

i_{corr} : courant de corrosion (A /cm²).

M : la masse molaire du métal (g/mol).

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

OCP : potentiel à circuit ouvert.

PAIN : polyaniline

PCE : polymères conducteurs extrinsèques.

pH : potentiel d'hydrogène.

Ppy : polypyrrole.

Pt : platine.

SAA : Spectroscopie d'absorption atomique.

SDS: sodium dodécyl sulfate.

SIE : spectroscopie d'impédances électrochimiques.

t : le temps (s).

V_{corr} : vitesse de corrosion ($\mu\text{m/an}$).

ρ : la masse volumique du métal (Kg/m^3).

sommaire

Remerciements**Dédicaces****Liste des figures****Liste des tableaux****Liste d'abréviation****Introduction générale** 1**Chapitre I : étude bibliographique**

Introduction	4
I. corrosion de l'acier	4
I.1. Définition de la corrosion	4
I.2. Formes de la corrosion.....	5
I.2.1. Corrosion uniforme ou généralisée	5
I.2.2. Corrosion galvanique ou bimétallisme	6
I.2.3. Corrosion caverneuse.....	6
I.2.4. Corrosion sous contrainte	7
I.2.5. Corrosion par érosion.....	7
I.2.6. Corrosion intergranulaire	8
I.2.7. Corrosion par piqûres.....	8
I.2.8. Corrosion sélective.....	9
I.3. Différents types de corrosion	9
I.3.1. Corrosion chimique.....	9
I.3.2. Corrosion électrochimique.....	9
I.3.3. Corrosion biologique ou biocorrosion	10
I.4. Les facteurs influençant la corrosion	10
I.5. Diagramme de Pourbaix	11
II. Moyens de protection contre la corrosion	13
II.1. Protection par les inhibiteurs	13
II.2. Protection électrochimique	15
II.2.1. Protection anodique	15
II.2.2. Protection cathodique	16
II.3. Protection par revêtement	17

II.3.1. Revêtements métalliques	17
II.3.2. Revêtements organiques	18
II.3.3. Revêtements inorganiques	18
III. Polymères conducteurs	18
III.1. Généralités	19
III.2. Les types de polymères conducteurs	20
III.2.1. Polymères conducteurs extrinsèques (PCE)	20
III.2.2. Polymères conducteurs intrinsèques	20
III.2.3. Polymères conducteurs ioniques	20
III.3. Propriétés et synthèse de polypyrrole	20
III.3.1. Propriétés physique du monomère pyrrole	20
III.3.2. Synthèse de polypyrrole	21
III.4. Dopage des polymères conducteurs	23
III.5. Dépôt des polymères conducteurs sur les métaux passivables	25
Conclusion	26
Références bibliographique	27

Chapitre II : conditions et méthodes expérimentales

Introduction	31
I. Conditions expérimentales	32
I.1. Cellule électrochimique	32
I.2. Electrodes	32
I.2.1. Electrode de travail	32
I.2.2. Electrode de référence	33
I.2.3. Electrode auxiliaire	34
I.3. Electrolytes	34
II. Dispositifs électrochimique	35
III. Méthodes électrochimiques	36
III.1. Méthodes stationnaires	37
III.1.1. Suivi du potentiel à circuit ouvert (OCP)	37
III.1.2. Courbes de polarisation (Tafel)	37
III.2. Méthodes transitoires	39
III.2.1. Méthode à balayage en potentiel : la voltamétrie	39
III.2.2. Méthode impulsionnelle: la chronopotentiométrie	39

III.2.3. Méthode par modulation : spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	39
IV. Méthodes d'analyse.....	41
IV.1. Spectroscopie d'absorption infrarouge (IR).....	41
IV.2. Spectrométrie d'absorption atomique	42
IV. Microscopie optique (MO)	42
Conclusion.....	43
Références bibliographiques	44

Chapitre III : Résultats et discussion

Introduction	46
I. Conditions d'électrodéposition des films de Ppy.....	46
I.1. Evolution du potentiel d'abandon de l'acier dans le milieu NaCl 3%.....	46
I.2. Comportement électrochimique de l'acier dans le milieu aqueux acide oxalique.....	48
I.3. Electrodeposition des films de PPy.....	51
II. Etude du pouvoir protecteur des films de Ppy contre la corrosion de l'acier en milieu corrosif NaCl à 3%.....	55
II.1.1. Suivi du potentiel à circuit ouvert (OCP)	55
II.1.2. Courbes de polarisation	59
II.1.3. Analyses spectrales.....	61
II.1.4. Mesures d'impédance électrochimique	63
Conclusion.....	65
Références bibliographiques	66
Conclusion générale	68

Introduction générale

Introduction générale

Les aciers sont les alliages à base de fer les plus utilisés pour des structures métalliques en raison de leur faible cout, leur force mécanique élevée et leur disponibilité sur le marché. Malgré tous ces avantages, ils présentent l'inconvénient majeur d'être très sensible à la corrosion.

La corrosion est un phénomène universellement connu qui entraîne chaque année des pertes matérielles considérables, directes et indirectes, pour l'industrie et la collectivité. Plus grave encore, la corrosion peut causer des dommages irréversibles à l'environnement et même des pertes en vie humaine puisqu'elle est susceptible d'entraîner des problèmes de santé (pollution, contamination, etc.), mais également d'affecter les appareils et structures en service.

L'application d'un revêtement est l'un des moyens le plus répandu pour la protection de structures métalliques contre la corrosion, et améliorer en même temps l'aspect esthétique de la surface. Ce revêtement est actuellement à base de polymères conducteurs, et plus particulièrement la polyaniline et le polypyrrole. Ce dernier est le plus étudié en raison de sa stabilité, sa conductivité électrique élevée, sa faible toxicité, sa synthèse facile et la possibilité de former des composites, présentant des propriétés mécaniques optimales [1]. Plusieurs études ont été réalisées au sein de notre laboratoire abordant la prévention contre la corrosion par des revêtements polymériques [2-6].

L'objectif de ce présent travail consiste à évaluer, par des mesures électrochimiques, le pouvoir protecteur des revêtements polymériques contre la corrosion de l'acier en milieu NaCl 3%. Une amélioration de l'efficacité de protection de ces revêtements par dopage sera aussi présentée dans ce manuscrit.

Nous avons structuré ce mémoire en trois chapitres :

Dans le premier chapitre, nous rappelons les données de la littérature concernant la corrosion de l'acier et les différents moyens usuels de lutte contre ce fléau. Des généralités sur les polymères conducteurs et leur synthèse a été aussi exposé dans ce chapitre.

Dans le deuxième chapitre, nous décrivons les conditions expérimentales et les différentes techniques de mesure et de caractérisation utilisées pour la réalisation de ce travail.

Le troisième chapitre présente les résultats des conditions de synthèse des films Ppy dans le milieu acide oxalique et leurs efficacités de protection de l'acier contre la corrosion en milieu NaCl3%.

Nous terminons ce manuscrit par une conclusion générale et des perspectives relatives à la poursuite de ce travail.

Références bibliographiques

- [1] Belaz née Seid lamria ; « Synthèse, caractérisation et étude de l'adsorption des cations métalliques Co^{2+} et Cd^{2+} par le polypyrrole chimique et l'application d'électrodes modifiées en électrocatalyse » ; Thèse de doctorat ; Université Ferhat Abbas, Setif1(2015).
- [2] H. Hammache, L. Makhloufi , B. Saidani; "Corrosion protection of iron by polypyrrole modified by copper using the cementation process"; Corrosion Science 45, 2031–2042(2003).
- [3] H. Makhloufi; « Modification par cémentation électrochimique d'électrode de polypyrrole électropolymérisé sur un substrat de fer en milieu d'acide oxalique : Etude des comportements catalytiques et de corrosion en milieu aqueux »; Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas, Sétif (2005).
- [4] R. Aitout, L. Makhloufi, B. Saidani; "Kinetics of copper electrodeposition onto Polypyrrole films previously synthesised onto iron in oxalic aqueous solution. Application to electrocatalysis"; Thin Solid Films 515, 1992–1997(2006).
- [5] D. Oukil ; « Utilisation du copolymère conducteur composé de polypyrrole (PPy) et de polyorthométhoxyaniline (POMA) dans la protection du fer contre la corrosion »; Mémoire de Magister, Université A. Mira, Bejaia (2002).
- [6] N. Brinis ; « Application des polymères conducteurs à l'inhibition de la corrosion de l'acier, Synthèse d'inhibiteurs solubles et élaboration de revêtement auto-cicatrisants »; Mémoire de Magister en Génie des Procèdes, option Génie Chimique. Université A. Mira, Bejaia (2009).

Chapitre I

Etude bibliographique

Chapitre I

Etude Bibliographique

Introduction

La corrosion peut être considérée comme un phénomène suivant lequel un matériau a tendance à retourner à son état original (d'oxyde de sulfure, de carbonate... etc.) sous l'action d'un milieu agressif. Elle représente un problème économique très important dont les dégâts occasionnent des pertes financières considérables. La majorité des métaux et des alliages placés dans les environnements variés sont affectés par les différentes formes de corrosion. L'adoption de mesures préventives contre la corrosion est donc nécessaire et l'utilisation des revêtements est une méthode adaptée et pratique pour protéger les métaux.

Ce chapitre est consacré essentiellement à une étude bibliographique de la corrosion sous ses diverses formes et types, ainsi que les divers moyens de prévention des métaux contre la corrosion.

I. Corrosion de l'acier

L'acier est un alliage à base de fer additionné d'un faible pourcentage de carbone (de 0,008 à environ 2,14 % en masse) [1,2]. La teneur en carbone a une influence considérable (et assez complexe) sur les propriétés de l'acier : au-delà de 0,008 %, l'alliage est plutôt malléable et on parle de *fer*. Au-delà de 2,14 %, les inclusions de carbone sous forme graphite fragilisent la microstructure et on parle de *fonte*. Entre ces deux valeurs, l'augmentation de la teneur en carbone a tendance à améliorer la résistance mécanique et la dureté de l'alliage ; on parle d'acier « *doux, mi-doux, mi-dur, dur* ou *extra-dur* » (classification traditionnelle) [3].

I.1. Définition de la corrosion

La corrosion est un phénomène nuisible qui détruit le matériau et réduit ses propriétés, le rendant inutilisable pour une application prévue. Mais d'un autre point de vue la corrosion est un phénomène bien venu, voir souhaité, car elle détruit et élimine un nombre d'objets abandonnés dans la nature. Certains procédés industriels font également appel à la corrosion (anodisation de l'aluminium, polissage électrochimique, etc.) [4].

Selon les différents auteurs [5], la corrosion correspond :

- à une destruction ou détérioration des métaux par les agents chimiques qui les environnent. Du point de vue étymologique le terme «*corrosion* » vient du mot latin «*corrodere* » qui signifie ronger.
- à un retour des matériaux et alliages à leur état naturel de minerais (processus inverse de la métallurgie extractive).



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

I.2. Formes de corrosion

Les formes de corrosion dépendent de la nature du matériau, on distingue plusieurs catégories :

I.2.1. Corrosion uniforme ou généralisée

Ce type de corrosion est le plus connu et le plus facile à repérer et à prévoir. Lorsqu'on ne distingue pas, sur toute la surface du métal à l'échelle macroscopique, les sites cathodiques des sites anodiques, on appelle cette forme d'attaque corrosion uniforme [6].

Ce type de corrosion traduit l'endommagement du film d'oxyde ou sa dissolution plus rapide que sa reformation [7].



Figure I.2. Exemples de corrosion uniforme d'une pièce métallique.

I.2.2. Corrosion galvanique ou bimétallisme

La corrosion galvanique apparaît lorsque deux métaux ou alliages différents sont couplés électriquement dans un environnement corrosif conducteur [1].

Ce type de corrosion des métaux se produit lorsqu'un contact électrique a lieu entre deux métaux de tensions différentes [8] à travers une solution électrolytique, où l'un de ces métaux est représentatif de la région *anodique* et l'autre métal est la région *cathodique*, il y a formation d'une pile.

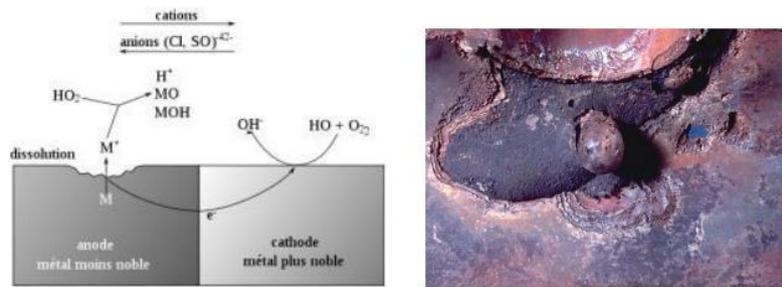


Figure I.3. Corrosion galvanique.

I.2.3. Corrosion caverneuse

La corrosion caverneuse ou corrosion par *crevasses* est une forme de corrosion par aération différentielle (différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux parties d'une structure) créant ainsi une pile électrochimique [9].

Le processus de développement de la corrosion par crevasse n'est pas fondamentalement différent de celui de la corrosion par piqûres. Cependant, la cinétique et la morphologie de l'attaque sont toutes autres. Celle-ci s'étend en largeur à la surface de l'interstice ou sous le dépôt, et non pas en profondeur comme pour les piqûres. La corrosion par crevasses peut prendre un caractère dangereux, notamment dans l'eau de mer [10].



Figure I.4. Corrosion caverneuse d'un acier allié sous un joint.

I.2.4. Corrosion sous contrainte

La corrosion sous contrainte ou par *fissuration* résulte de l'action commune d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique [11]. Ce type de corrosion est extrêmement répandu car les occasions d'avoir des différences de concentration en un point, du côté liquide, sont aussi grandes que d'avoir, du côté métal, des différences de structure [12].

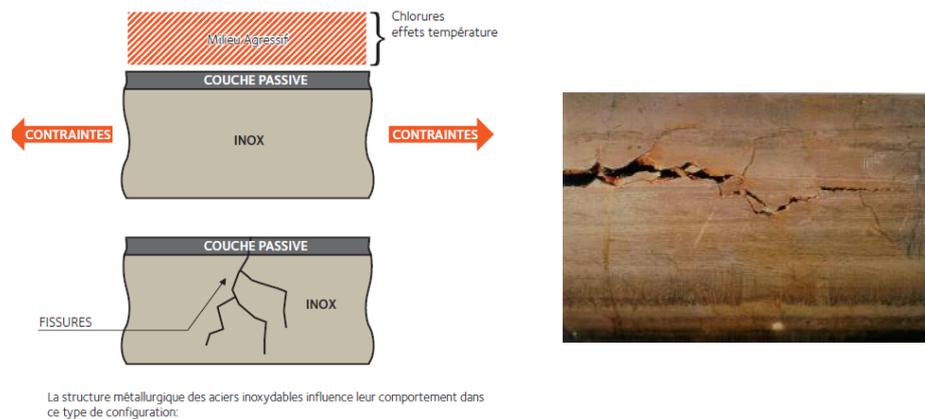


Figure I.5. Corrosion sous contrainte.

I.2.5. Corrosion par érosion

La corrosion par érosion est la dégradation de la surface sous l'effet de l'impact de particules, de gouttelettes, d'un jet, ou sous l'action d'un écoulement turbulent au voisinage d'un défaut de surface [13], et conduit à un amincissement local qui revêt souvent l'aspect d'une piqûre allongée.

La corrosion par *cavitation* est un type spécifique d'érosion, c'est la formation de bulle de gaze ou de vapeur dans un liquide résultant de forces hydrodynamique ou mécanique.



Figure I.6. Corrosion érosion d'un tube en cuivre véhiculant de l'eau.

I.2.6. Corrosion intergranulaire

C'est un mode de corrosion structurale qui se propage dans le métal en attaquant soit les joints de grains, soit les zones adjacentes aux joints de grains. Ce mode de corrosion résulte de la présence, aux joints de grains, d'une phase continue et anodique par rapport au cœur du grain [14]. L'hétérogénéité au niveau du joint de grain et l'existence d'un milieu corrosif jouant le rôle d'électrolyte représentent deux conditions pour développer cette forme de corrosion [15].

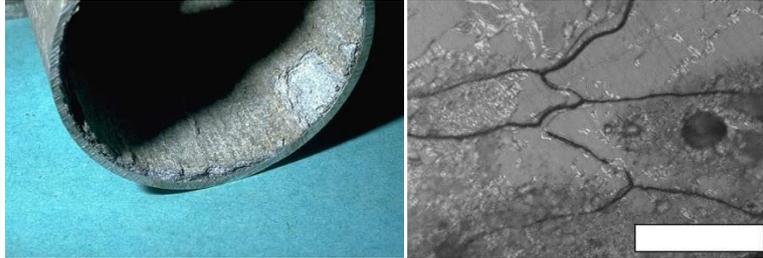


Figure I.7. Corrosion intergranulaire.

I.2.7. Corrosion par piqûres

C'est une forme de corrosion des plus insidieuses et des plus destructives. L'attaque se limite à des trous ou piqûres très localisées et pouvant progresser très rapidement en profondeur, alors que le reste de la surface reste intacte [16]. Elle est inhérente aux propriétés des films passifs et des couches barrières et résulte de leur dégradation. Elle se manifeste, en effet, sur des sites discrets de la surface où il y a rupture de la passivité. D'un point de vue électrochimique, l'apparition des piqûres nécessite des conditions bien précises :

- ✓ Le milieu doit contenir des espèces agressives spécifiques en quantité suffisante ;
- ✓ Le potentiel du métal doit être supérieur à une valeur critique désignée par le terme de potentiel d'amorçage [17].

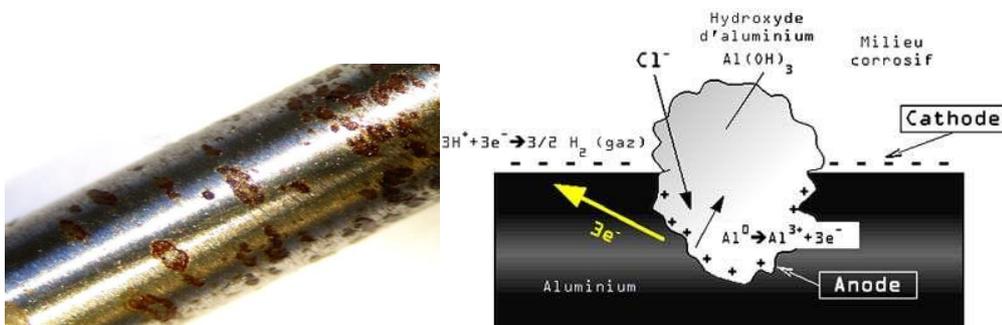


Figure I.8. Image réelle et un exemple de mécanisme de corrosion par piqûres (aluminium).

I.2.8. Corrosion sélective

Un des éléments constitutifs de l'alliage est préférentiellement attaqué ce qui conduit à une perte totale de résistance mécanique sans perte apparente de matière, mais avec parfois un léger changement de couleur [18].

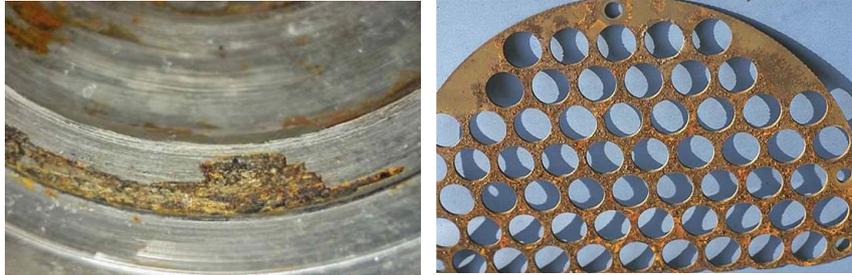


Figure I.9. Corrosion sélective

I.3. Différents types de corrosion

I.3.1. Corrosion chimique

La corrosion chimique est généralement connue comme la corrosion qui ne fait pas intervenir le passage d'un courant électrique entre le solide et le gaz et/ou liquide. Il s'agit d'une réaction *hétérogène* entre une phase solide et une phase gazeuse ou liquide. Dans le cas où le réactif est gazeux (c'est le cas de l'oxygène), apparaît un phénomène de la *corrosion sèche*. Si le réactif est un liquide, il se produit une attaque du métal avec formation d'un produit de corrosion à la surface [19].

I.3.2. Corrosion électrochimique

La corrosion électrochimique se produit lorsqu'il existe des hétérogénéités, soit dans le métal, soit dans la solution corrosive. Ces hétérogénéités déterminent la formation à la surface du métal de *microanodes* et de *microcathodes* qui constituent des micropyles. Un courant électrique circule entre les électrodes. Les zones appelées *anodes* sont attaquées et les zones appelées *cathodes* sont le siège d'une ou plusieurs réactions de réduction [20].

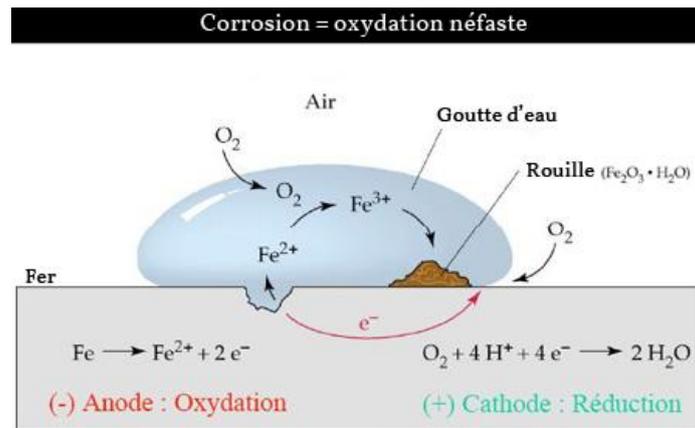


Figure I.10. Corrosion électrochimique du fer.

I.3.3. Corrosion biologique ou biocorrosion

Elle résulte de l'action de bactéries ou de produits provenant de l'activité bactérienne tels que des acides organiques ou des gaz comme CO_2 et SO_2 , sur le matériau métallique. Ce type de corrosion est essentiellement rencontré dans les installations d'injection d'eau [18] et les canalisations enterrées [21].

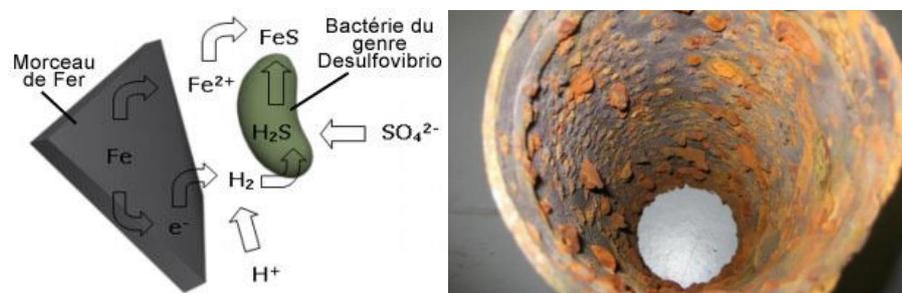


Figure I.11. Exemple de corrosion bactérienne (fer).

I.4. Les facteurs influençant la corrosion

Les phénomènes de la corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs, qui peuvent être classés en quatre principaux groupes :

Milieu d'attaque ou milieu corrosif	<ul style="list-style-type: none"> - Concentration du réactif - Teneur en oxygène - pH du milieu - Température - Pression - Particules solides
Nature du métal	<ul style="list-style-type: none"> - Composition du métal ou de l'alliage - Procédés d'élaboration - Impuretés - Traitement thermique - Traitement mécanique
Conditions d'emploi	<ul style="list-style-type: none"> - Etats de surface - Moyens de protection - Emploi d'inhibiteur - Sollicitations mécaniques - Procédés d'assemblage (soudure, brasure, etc.) - Condition d'entretien
Indice de temps	<ul style="list-style-type: none"> - Métaux ne subissant pas le vieillissement - Tensions mécanique - Températures - Modification des enduits de protection - Conditions d'entretien

Tableau I.1. Facteurs influençant la corrosion [22].

I.5. Diagramme de Pourbaix

Le diagramme de Pourbaix, également connu sous le nom de diagramme *potentiel-pH* (E-pH) permet de suivre l'état des espèces métallique (métal, ion, oxyde, hydroxyde) corrodé en milieu aqueux dans différent condition de pH et de potentiel. Il permet aussi d'identifier les zones de stabilité des divers éléments chimique dans une solution aqueuse. Il localise les frontières des produits de corrosion insolubles du métal dissous avec les limites en concentration d'ions métalliques libre.

Dans le cas du fer (figure I.12), le diagramme de Pourbaix comprend trois domaines particuliers [23]:

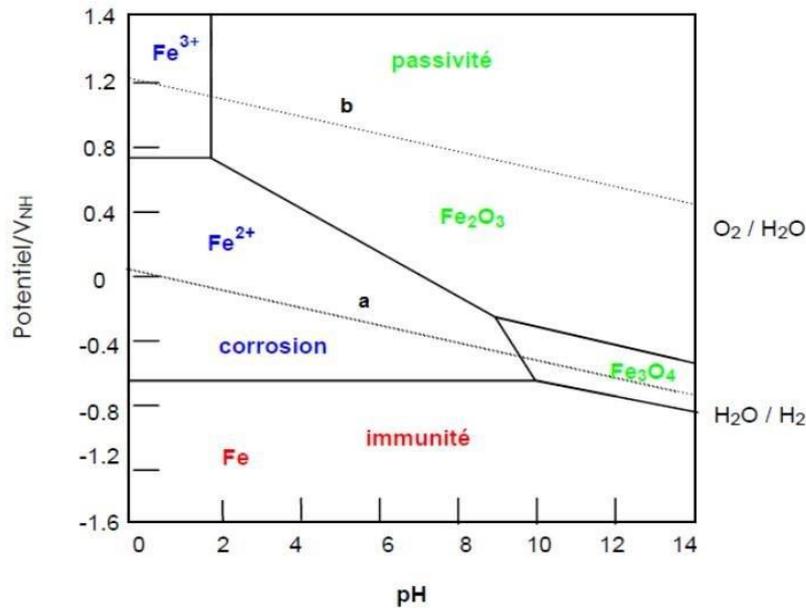


Figure I.12. Diagramme de Pourbaix E-pH de fer-eau à 25°C.

➤ Domaine de passivité

Lorsque l'acier atteint un potentiel électropositif dans un électrolyte alcalin, la formation d'un complexe solide tel que le Fe_2O_3 ou le Fe_3O_4 a lieu. Ces complexes peuvent être formés et déposés sur la surface du fer en formant une couche protectrice.

➤ Domaine de corrosion

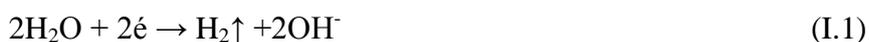
Lorsque l'acier atteint des potentiels plus électropositifs en présence d'un milieu acide (pH faibles) ou intermédiaires, le fer se corrompt et les formes d'oxydation du métal sont des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} .

➤ Domaine d'immunité

La corrosion ne se produit pas, le fer est suffisamment cathodique pour rester à l'état métallique.

La région limitée par les lignes (a) et (b) de la figure I.12 présente la zone de stabilité thermodynamique des molécules d'eau. Dans cette région, le potentiel et le pH sont considérablement stable.

La ligne (a) présente la ligne dévolution d'hydrogène qui est présentée par le mécanisme réactionnel suivant :



La ligne (b) présente la ligne dévolution d'oxygène dont la réaction suivante :



Pour utiliser avec profit ces diagrammes, on doit bien connaître les conditions dans lesquelles ils sont valables. Ces diagrammes sont établis par le calcul, à partir de données de la thermodynamique, ils font intervenir toutes les réactions auxquelles peuvent participer tous les composés susceptibles de se former. Ils sont établis à 25°C pour les corps supposés purs et ne sont donc pas applicables aux alliages. Le réactif est de l'eau pure. On admet que le métal est corrodable si la quantité qui peut être dissoute dans l'eau est au moins à 10^{-6} at g/l (0,06 mg/l pour le fer).

Le pH indiqué en abscisse des diagrammes est celui qui existe au contact de la surface métallique. Etant donné leur nature thermodynamique, ces diagrammes ne font intervenir aucune considération de cinétique. Or les phénomènes de corrosion ne se développent que très rarement suivant un processus réversible. Ces diagrammes sont utilisés en particulier pour tout ce qui concerne la protection électrochimique du fer.

II. Moyens de protection contre la corrosion

La protection contre la corrosion commence par le choix du matériau le plus adapté aux conditions, une autre solution consiste à additionner au réactif corrosif de très faibles quantités d'inhibiteur [24].

La résistance à la corrosion n'est pas une propriété intrinsèque d'un métal donné, mais plutôt une propriété de l'interface métal / milieu. D'où la nécessité de caractériser la composition chimique et la microstructure de celle-ci, ainsi que son comportement électrochimique. De plus, le comportement en corrosion dépend des sollicitations diverses auxquelles le matériau est soumis qu'elles soient physicochimiques, thermiques ou mécaniques. On en déduit que tout moyen d'action de prévention et/ou lutte contre la corrosion concernera l'un des trois éléments du système étudié voire son ensemble [25].

II.1. Protection par les inhibiteurs

Un inhibiteur de corrosion est un composé chimique qui, ajouté en faible concentration au milieu corrosif, ralentit ou stoppe le processus de corrosion du métal en contact avec le milieu corrosif. Leur domaine d'utilisation recouvre les milieux acides, la vapeur et les eaux de

refroidissement [26]. La diminution de la vitesse de corrosion est réalisée soit en limitant les réactions chimiques ou électrochimiques, soit en modifiant l'agressivité de l'électrolyte.

Un inhibiteur de corrosion 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.

Il n'existe pas de critères uniques pour classer les inhibiteurs. Parmi les classements possibles, on peut différencier les inhibiteurs selon : [27]

- Le milieu environnant le métal ;
- Leur mode d'action ;
- Leur nature chimique : minérale, organique ou mixte ;
- Leur action sur les réactions de corrosion dans les zones anodiques, cathodiques ou les deux.

a) Inhibiteurs organiques

Ils constituent un groupe important qui sont difficile à classer dans les catégories précédentes car ils modifient à la fois les réactions anodique et cathodique en affectant l'ensemble de la surface. Leur efficacité, qui est fonction de leur concentration, suggère que leur action est le résultat d'une adsorption à la surface du matériau. Cette adsorption dépend de la charge ionique de l'inhibiteur et des charges électriques présentes à la surface du métal. De ce fait, on observe souvent des effets de synergie avec des ions tels que les chlorures ou les bromures. La structure moléculaire est un paramètre important pour l'adsorption : forces de liaison, compacité de la couche adsorbée, interaction entre molécules donne la composition chimique et la formule de quelques inhibiteurs organiques courants [28].

Les inhibiteurs organiques sont généralement utilisés en milieu acide ; cependant, en raison de leur écotoxicité, ils sont de plus en plus utilisés en milieu neutre/alcalin. Ils sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière. Ils comportent une partie non polaire, **hydrophobe**, constituée d'une ou plusieurs chaînes hydrocarbonées et une partie polaire, **hydrophile**, constituée d'un ou plusieurs groupes fonctionnels: amine (-NH₂), hydroxyle (-OH), mercapto (-SH), phosphonate (-PO₃H₂), sulfonate (-SO₃H), carboxyle (-COOH) et leurs dérivés (les groupes fonctionnels usuels, permettant de se fixer sur la surface du métal).

b) Inhibiteurs inorganiques

Les molécules minérales sont utilisées le plus souvent en milieu proche de la neutralité, voire en milieu alcalin, et plus rarement en milieu acide. Les produits se dissocient en solution et ce sont leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions ou cations). Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type XO_4^{n-} tels les chromates, molybdates, phosphates, silicates,... Les cations sont essentiellement Ca^{2+} et Zn^{2+} et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle OH^- . Le nombre de molécules en usage à l'heure actuelle va en se restreignant, car la plupart des produits efficaces présentent un côté néfaste pour l'environnement [29].

II.2. Protection électrochimique

Parmi les moyens employés pour lutter contre la corrosion, la protection électrochimique doit son originalité au fait qu'elle consiste à agir de manière contrôlée sur les réactions d'oxydation et de réduction qui se produisent lors du phénomène de corrosion. En effet, cette méthode consiste à imposer au métal à protéger une valeur de potentiel pour laquelle la vitesse d'attaque devient très faible, voire nulle [30]. On distingue :

II.2.1. Protection anodique

La protection anodique s'applique aux métaux passivables, dont le potentiel de corrosion se situe dans le domaine actif $E_{corr} < E_{pass}$. Une polarisation anodique permet dans ce cas de déplacer le potentiel dans le domaine passif. Le maintien d'une protection anodique ne nécessite qu'une faible densité de courant.

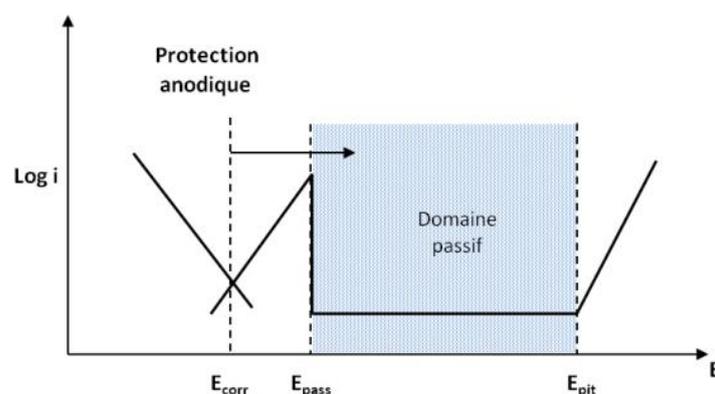


Figure I.13. Principe de la protection anodique d'un métal passivable : déplacement du potentiel dans le domaine passif correspondant à : $E_{pass} < E < E_{pit}$.

II.2.2. Protection cathodique

La protection cathodique doit fonctionner pendant la durée de vie de la pièce à protéger et maintenir la totalité de la surface exposée à l'électrolyte au-delà d'un seuil d'immunité dépendant de la nature du métal.

La protection cathodique peut se réaliser de deux manières [31]: soit en utilisant une anode sacrificielle appelée aussi anode réactive ou galvanique ; soit en imposant un courant.

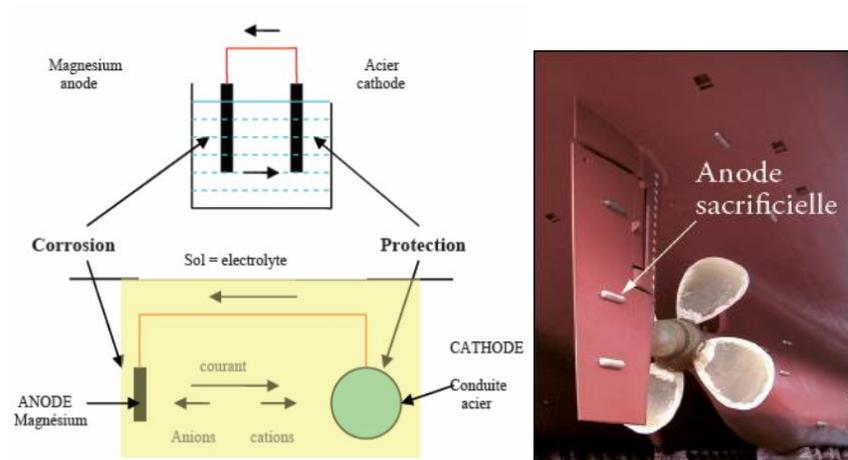


Figure I.14. Principe de la protection cathodique par anodes sacrificielles.

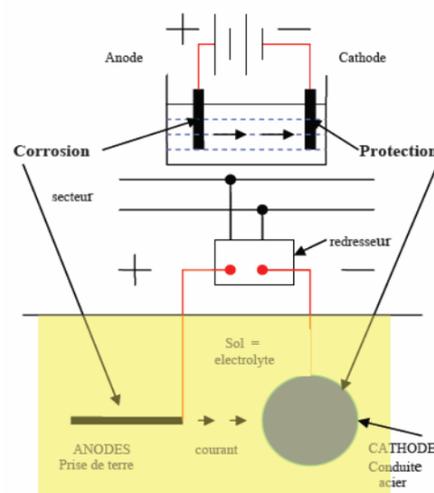


Figure I.15. Principe de la protection cathodique par courant imposé.

II.3. Protection par revêtement

Un revêtement a pour fonction d'isoler le métal du milieu corrosif, il doit être continu, adhérent et inerte par rapport à l'environnement. A cet effet, il faut préparer soigneusement les surfaces à traiter; c'est à dire éliminer toute trace d'oxydation, de graisse ou de tout autre corps étranger, afin que le revêtement joue totalement son rôle de barrière au passage des électrons. On distingue.

II.3.1. Revêtements métalliques

Par rapport au métal à protéger, les revêtements métalliques peuvent être soit anodiques, soit cathodiques. Ainsi le zinc, qui est anodique par rapport à l'acier, joue le rôle d'anode sacrificielle dans les pièces en tôles galvanisées. Le chrome, par contre, est cathodique par rapport à l'acier; par conséquent, au niveau de chaque discontinuité du revêtement, il y a corrosion de l'acier sous la couche de chrome [32].

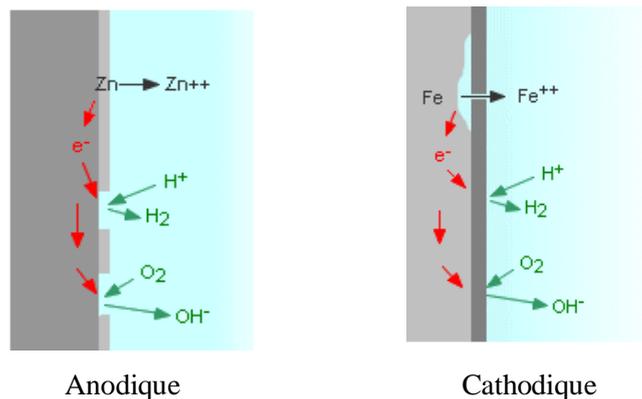


Figure I.16. Revêtements métalliques.

Les revêtements utilisés pour lutter contre la corrosion sont de plusieurs types, et existent depuis l'antiquité. Les toutes premières protections ont été réalisées par placage du cuivre, du plomb, du bronze, ...etc. Puis, grâce aux perfectionnements et progrès technologiques, d'autres techniques comme la galvanoplastie, l'argenture, le nickelage, la métallisation au pistolet ont vu le jour. Plus récemment, avec les exigences des technologies de pointe, d'autres procédés se sont développés, par exemple les dépôts chimiques ou physiques en phase vapeur, les dépôts "plasma", par le faisceau laser, par bombardement électronique [33].

II.3.2. Revêtements organiques

Les revêtements organiques forment une barrière plus ou moins imperméable entre le matériau et le milieu. Ils se divisent en trois familles [34]:

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

En milieu côtier, puisque la modification du milieu environnant est pratiquement impossible, on a donc davantage recours à utiliser une approche qui permet de prévenir le contact physique entre le milieu corrosif et la surface métallique. Les revêtements organiques comprenant les peintures sont certainement les plus employés à titre de couches protectrices de métaux dans les milieux marins. Ils protègent les surfaces métalliques en isolant complètement le métal du milieu ambiant, le circuit de passage du courant est alors brisé par l'introduction d'une composante diélectrique [35].

II.3.3. Revêtements inorganiques

Parmi les revêtements inorganiques ; on distingue deux types [36]:

- Les couches de conversion.
- Les couches étrangères au substrat.

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

Les couches étrangères au substrat sont des revêtements inorganiques non métalliques suivants [37]:

- Les émaux ;
- Le ciment ;
- La céramique réfractaire.

III. Polymères conducteurs

III.1. Généralités

Les polymères sont considérés comme matériaux révolutionnaires grâce à leur légèreté, leur résistance, leur faible coût de production et leur facilité de transformation. À l'origine, les polymères sont des isolants électriques. À la différence des métaux, ils ne possèdent pas de porteurs de charges électriques. Les lauréats du prix Nobel de chimie de l'an 2000 A. J. Heeger, A. G. McDiarmid et H. Shirakawa ont été récompensés pour leur découverte innovante d'un matériau plastique conducteur d'électricité : le polyacétylène [38]. C'était le point de départ de nombreuses études et a 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.

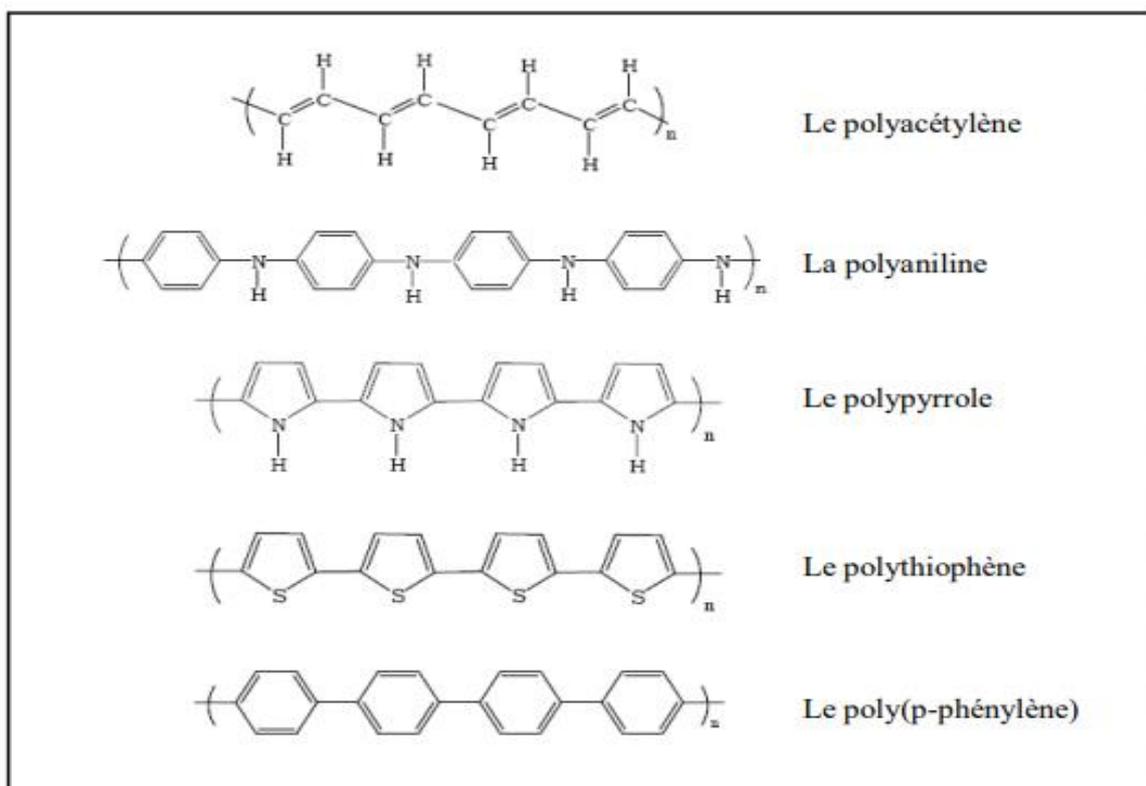


Figure I.17. Structure chimique de quelques polymères conducteurs.

III.2. Les types de polymères conducteurs

Il existe trois Types de polymères conducteurs :

III.2.1. Polymères conducteurs extrinsèques (PCE)

Les PCE 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 [39].

III.2.2. Polymères conducteurs intrinsèques

Ce sont des polymères conjugués, dont le squelette est constitué d'une succession de liaisons simples σ et de doubles liaisons π , engendrant un système d'électrons fortement délocalisés. Ils peuvent être oxydés ou réduits, c'est-à-dire dopés sous une forme qui est conductrice de façon relativement réversible, en même temps un anion ou cation (dopant) s'insère dans le polymère, pour assurer la neutralité électrique [40]. (exemples : polyaniline, polyéthylène, etc.)

III.2.3. Polymères conducteurs ioniques

Les polymères conducteurs ioniques sont des complexes du type polymères/sels. La conduction est assurée par des ions nobles.

La présence d'hétéroatomes tels que O, S, P, N dans une macromolécule permet des interactions avec des cations. La mobilité de la chaîne favorise le mouvement des porteurs de charge. Pour réaliser un système bon conducteur ionique, il faut une bonne solvatation du sel et une bonne mobilité des macromolécules [41]. (Exemple : le polypyrrole).

III.3. Propriétés et synthèse de polypyrrole

III.3.1. Propriétés physique du monomère pyrrole

Le monomère pyrrole est répertorié sous le numéro 23279 dans le Handbook of Data on Organic Compound (HODOC de Weast et Grassli). Ce sont des ouvrages de référence pour les composés organique. Il a la structure présentée sur la figure I.18, de formule générale C_4H_5N et une masse moléculaire de 67.09 g/mol. Son point d'ébullition est situé vers 130°C à la pression atmosphérique. Sa densité à 20°C par rapport à celle de l'eau prise à 4°C est environ 0.969 et la masse volumique du pyrrole est de 1.5 g/cm³.

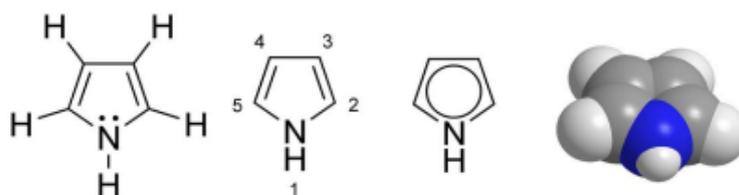


Figure I.18. Structure chimique du pyrrole.

Le pyrrole se présente sous forme d'un liquide incolore à la température ambiante et a une odeur modérée et une faible toxicité. Il a tendance à s'assombrir lors d'une exposition à l'air ou à la lumière et ceci à cause de son oxydation. Il est répertorié comme étant légèrement soluble dans l'eau, les alcools et le benzène [42].

III.3.2. Synthèse de polypyrrole

La synthèse d'un polymère conducteur consiste à assembler les monomères par réactions d'addition ou de condensation pour former des chaînes de polymères. La synthèse du polypyrrole peut se faire par voie chimique ou par voie électrochimique [43]. Les mécanismes de polymérisation du pyrrole sont complexes mais on peut en donner un schéma simplifié représenté sur la figure I.19 :

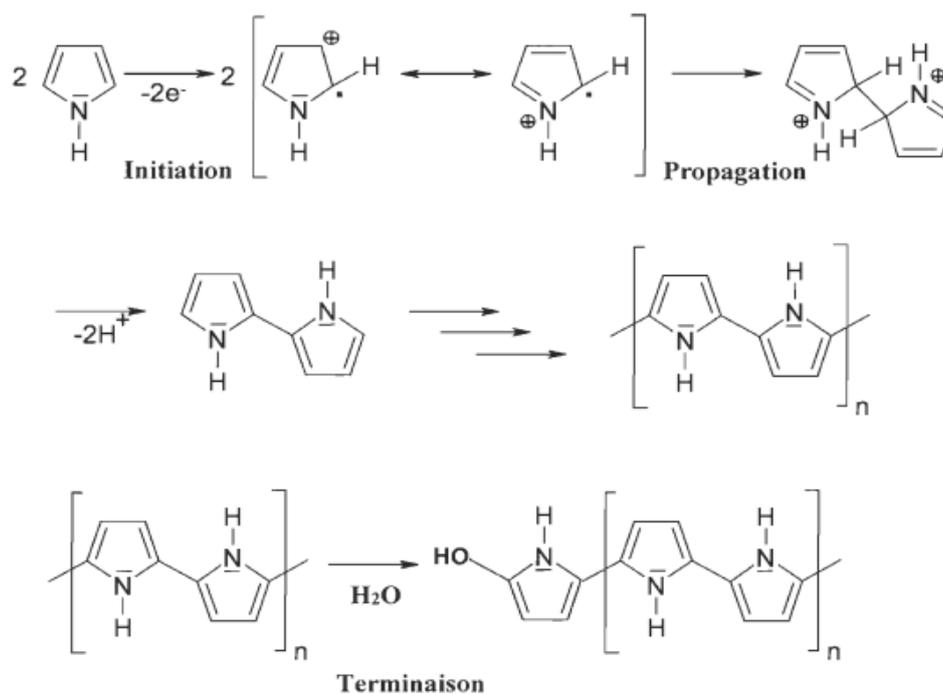


Figure I.19. Réaction de polymérisation simplifiée du pyrrole.

➤ Synthèse chimique

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

Dans un milieu suffisamment oxydant, le pyrrole polymérise en se liant par la position α en perdant les protons qui se trouvaient initialement à cette position. Le polymère obtenu est chargé positivement, l'électroneutralité étant assurée par la présence d'un anion [44].

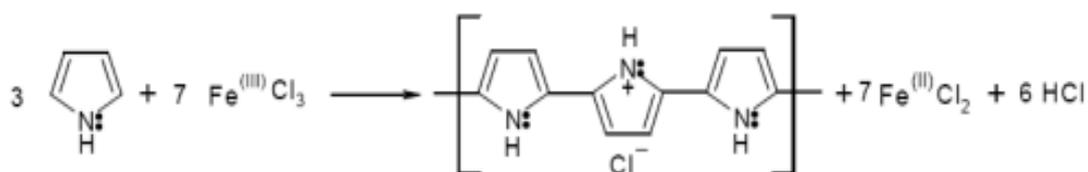


Figure I.20. Exemple de réaction de polymérisation chimique du pyrrole en présence d'un agent oxydant FeCl_3 .

➤ Synthèse électrochimique

L'électropolymérisation a été particulièrement utilisée dans ces dernières années comme procédé de synthèse de polymères isolants ou de polymères semi-conducteurs d'une manière satisfaisante. Cette méthode électrochimique est mieux indiquée pour réaliser des films homogènes et de faibles épaisseurs sur des substrats conducteurs : le monomère ayant un potentiel d'oxydation dans un solvant approprié forme généralement un radical cationique qui, à son tour, réagit avec un autre radical ou avec une autre molécule de monomère pour aboutir au polymère [45].

Un des avantages de cette voie est la possibilité d'incorporer une grande variété de contre-ions à partir de l'électrolyte choisi. Toutefois, même si les solvants organiques engendrent de meilleurs films qu'une polymérisation en milieu aqueux, le prix et l'impact environnemental s'avèrent être régulièrement des freins à leurs utilisations[46].

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.

III.4. Dopage des polymères conducteurs

Le dopage des polymères π -conjugués peut se résumer en une réaction d'oxydation ou de réduction, et dans certains cas en une réaction acide/base. Le dopage redox peut alors être de type n ou de type p selon qu'on introduit des charges négatives ou positives. Le dopage de type n (ou p) correspond à une réduction (ou une oxydation), c'est-à-dire à un ajout (ou retrait) d'électrons transformant les chaînes en polyanions (ou polycations). Dans les deux cas, la neutralité du système est assurée par l'ajout de contre-ions en quantité adéquate. Ce dopage peut s'effectuer soit chimiquement au moyen d'un réducteur (ou oxydant) adapté accompagné d'une source de contre-ions, soit par électrochimie par réduction cathodique ou oxydation anodique, également en présence d'un électrolyte contenant les contre-ions nécessaires à la conservation de l'électroneutralité du système [47].

Les premiers résultats significatifs liés au phénomène de dopage date de 1974, ils concernent la mise en évidence d'une augmentation de la conductivité de films de polyacétylène de plusieurs ordre de grandeur lorsqu'ils sont mis en réaction avec des acides ou des bases de Lewis [48, 49].

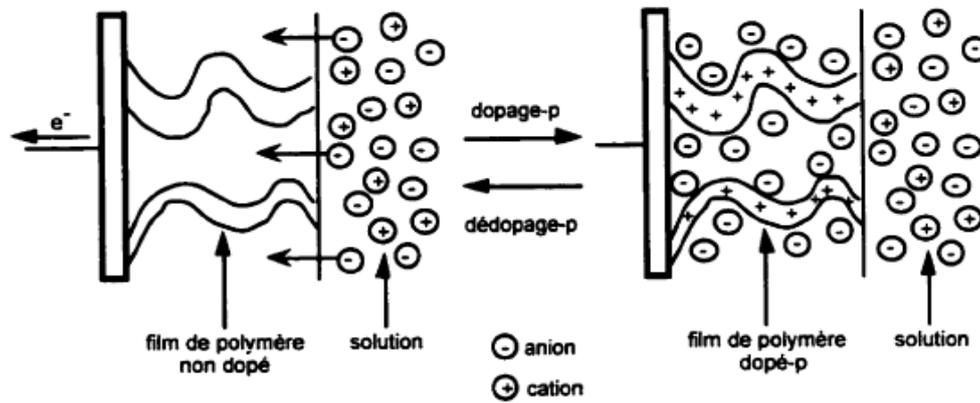
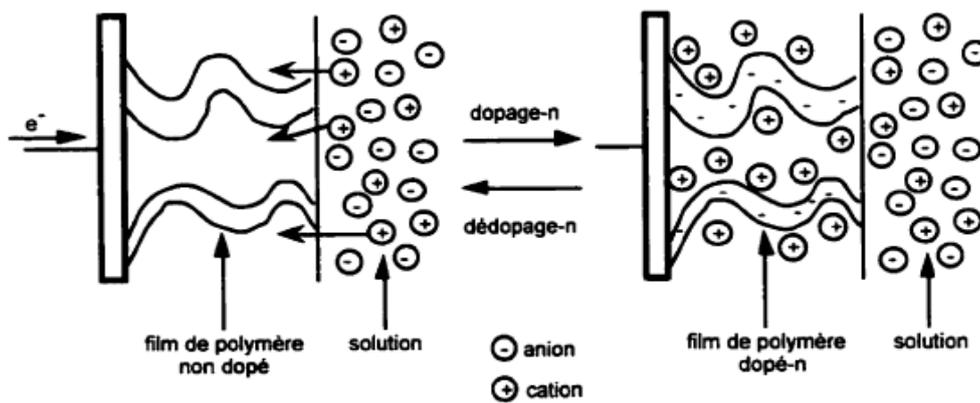
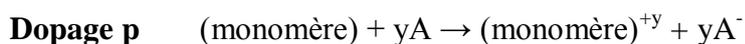
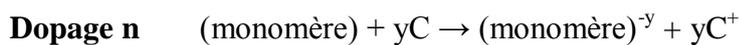
Dopage-pDopage-n

Figure I. 21. Représentation schématique du processus de la charge et de la décharge d'un polymère conducteur dans le cas du dopage p et n.

On peut illustrer le dopage comme suit :



Où C et A (cation, anion) représente le réactif chimique qui dope le polymère.

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 I. 22).

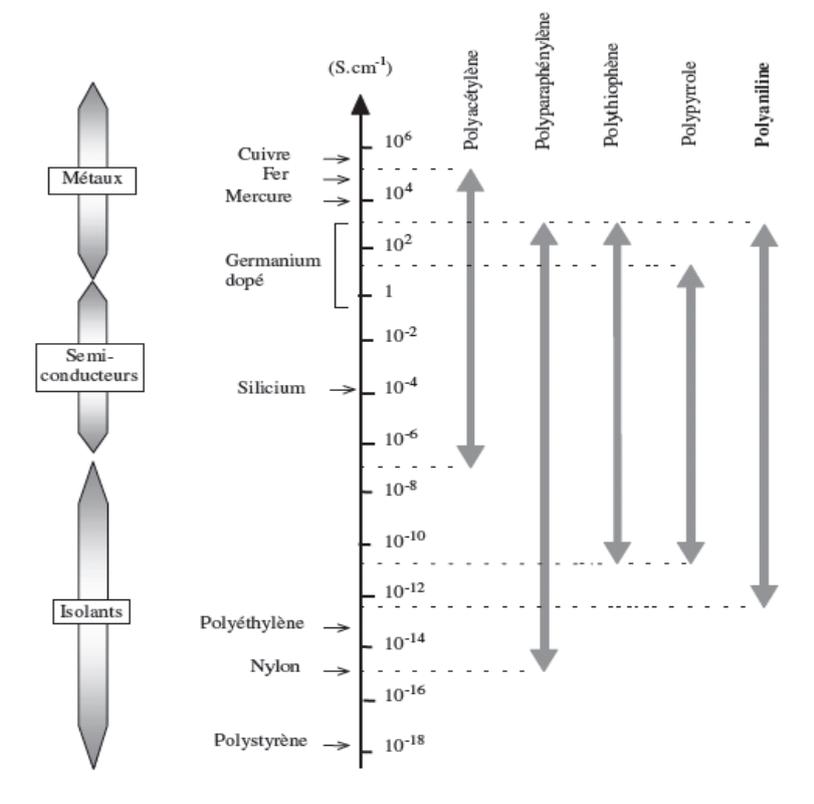


Figure I. 22. Comparaison des conductivités de divers PCs avec celles de matériaux "classiques" à 300°K. La large gamme de conductivité couverte par les PCs s'explique par leurs différents taux de dopage.

III.5. Dépôt des polymères conducteurs sur les métaux passivables

L'électrodéposition des PCs 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 est supérieur au potentiel thermodynamique de l'oxydation du métal et dans ce cas, il en résulte la dissolution du métal avant même que la réaction de l'électro polymérisation soit amorcée. Pour surmonter cette difficulté, deux solutions sont généralement adoptées :

- Dans le cas des métaux passivables, on se place dans le domaine de passivation du métal, la zone dans laquelle le processus de d'électropolymerisation peut s'effectuer.

- Dans le cas des autres métaux, il faut un choix judicieux du bain électrolytique ou applique un prétraitement chimique ou électrochimique au substrat afin de ralentir sa réaction de dissolution et permettre le dépôt du polymère [42].

Conclusion

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à l'étude bibliographique sur la corrosion et les différentes méthodes de protection. Dans un premier temps, nous avons défini les diverses formes de corrosion et ces types. Puis, on a exposé les différents moyens de lutte contre ce fléau et pour finir, nous avons donné des généralités sur les polymères conducteurs, ces différents types et leurs propriétés.

Références bibliographiques

- [1] William, D. Callister, Jr, 1940, « science et génie des matériaux », modulo éditeur, 2001, CANADA.
- [2] M. Naoun ; « Influence du peroxyde d'hydrogène sur la susceptibilité à la corrosion des aciers inoxydables en milieu salin »; thèse de doctorat, université El Hadj Lakhdar, Batna (2014).
- [3] Ashby, Michael F; David RH Jones. Génie des Matériaux 2 (édition avec corrections). Oxford: Pergamon Press ISBN 0-08-032532-7 (1992).
- [4] L. Ghelani ; « Tenue à la corrosion des revêtements composites Ni/SiC électrodéposés sur le substrat en acier » ; thèse de doctorat, université de Batna2 (2018).
- [5] N. Malou ; « Etude de la corrosion et maintenance des installations pétrolières de Shell Sénégal : cas de dépôt de jetée nord » ; projet de fin d'étude, université Cheikh Antadiop de Dakar (2003).
- [6] Y. Lezhar ; « Etude de la corrosion localisée par piqûres des aciers inoxydables 304L et 430: effet de la déformation à froid par traction et laminage » ; thèse de doctorat, université constantine1 (2013).
- [7] A. Even ; « Compréhension des mécanismes d'inhibition de la corrosion dans le cadre revêtements hydrides pour pièce aéronautiques » ; thèse de doctorat, université Bretagne Sud (2019).
- [8] Dj. Allou ; « Etude des propriétés mécaniques et électrochimiques d'un multimatériau matériau fonctionnel obtenu par rechargement dur base Ni-Cr-Fe » ; thèse de doctorat, université Houari Boumediene (2020).
- [9] F. Kaoudj, H. Zioui ; « Propriétés inhibitrices de l'extrait de la plante d'ortie vis-à-vis de la corrosion de l'acier XC38 en milieu H_2SO_4 » mémoire de master, université A. M. OULHADJ – Bouira (2020).
- [10] A. Mekaoui ; « Electrodeposition et caractérisation des couches minces nanostructurées à base d'oxyde » ; thèse de doctorat, université Mohamed Khider-Biskra (2018).
- [11] I. Anoune ; « Résistance à la corrosion des revêtements composites nickel-alumine sur différents substrats » ; mémoire de magister, université Hadj Lakhdar Batna (2014).
- [12] H. Yousfi, S. Bouraha ; « Etude des inhibiteurs de corrosion pour protéger l'acier ordinaire en milieu agressif » ; mémoire de master, université Mouhamed El Bachir El Ibrahimi de Bordj Bou Arréridj (2020).

- [13] I. Djaima, A. Mazouni ; « Synthèse, caractérisation et étude de l'effet de l'inhibition des composés azotes vis-à-vis la corrosion de l'acier en milieu acide » ; mémoire de master, université de Guelma (2021).
- [14] A. Aliouali ; « Etude du comportement à la corrosion de l'aluminium dans différents milieux » ; thèse de doctorat, université de Batna.
- [15] A. Habiche ; « étude de l'effet de la température sur la corrosion de l'acier XC52 en présence du sulfarlem et leur sel correspondant dans un milieu H₂SO₄ 20% » ; mémoire de master, université KasdiMerbah Ouargla (2013).
- [16] S. Manaa, K. Settou ; « La synergie des sels phosphonim contre la corrosion » ; mémoire de master, université de Ghardaïa (2019).
- [17] K. Aoudia ; « comportement électrochimique du cuivre nu et recouvert d'un film d'oxyde preform en milieu sulfate chlorure : influence d'un composé réducteur de frottement hydrodynamique » ; mémoire de magister, université A.Mira-Béjaia (2009).
- [18] H. Yousfi, S. Bourahla, «Etude des inhibiteurs de corrosion pour protéger l'acier ordinaire en milieu agressif», Université Mouhamed El Bachir El Ibrahimi de Bordj Bou Arréridj, mémoire de master, 2020.
- [19] E. Gettaf Temam ; « élaboration et caractérisation des revêtements de Nickel et de ses composites Ni/Mo élaborés par voie électrolytique en présence d'un inhibiteur de corrosion » thèse de doctorat, université de Biskra (2015).
- [20] S. Derradji ; « étude comparative des revêtements composites Ni-Wc-Co » ; mémoire de master, université de Saad dahlab Blida1 (2018).
- [21] F. Boumeguet,DJ.Labbassen ; « Etude de l'inhibition de la corrosion de zinc dans l'acide chlorhydrique par l'extrait de la plante d'Ortie » ; mémoire de fin d'étude, université A.Mira-Béjaia (2017).
- [22] Z. Bensouda ; « Extraction, caractérisation et potentiel inhibiteur des huiles essentielles contre la corrosion d'aciers doux dans une solution chlorhydrique molaire » ; thèse de doctorat, université sidi Mohamed ben Abdellah (2018).
- [23] H. Rèbèrole ; « Dessin de construction mécanique », Edition delagrane (1979).
- [24] H. Boulabsel, L.Boudjeriou ; « l'influence de PH sur la résistance des revêtements Zn-Ce » ; mémoire de master, université Mohamed seddikBenyahia-Jijel (2021).
- [25] I. Bouali ; « Étude d'inhibiteurs de corrosion métallique à base d'orthophosphates de zirconium lamellaires fonctionnalisés : synthèse, caractérisations et applications » ; thèse de doctorat, université de Lorraine (2018).
- [26] S. Mahdia, Z. Chahira, « Étude de l'effet inhibiteur du Thymol sur la corrosion de l'acier en milieu acide chlorhydrique. Approche électrochimique et théorique (DFT) », mémoire de

master en Génie Des Procédés, Spécialité : Génie Pharmaceutique, université de Djilali Bounaama de Khemis Miliana (2018).

[27] M. Mekkaoui Alaoui ; « Etude de comportement de l'acier inoxydable UR45N et l'acier au carbone C38 dans différents milieux simulant le béton » ; thèse de doctorat, université Mohammed V (2014).

[28] A. Brahimi Née Ziouche ; « Elaboration et caractérisation des couches minces sur les aciers par les méthodes non destructives » ; thèse de doctorat, université M'hamed Bougara-Boumerdes (2018).

[29] A. Fiala ; « Synthèses et caractérisations de nouvelles molécules contenant du soufre et de l'azote, études de leur effet inhibiteur sur la corrosion des métaux de transition .Application à la protection de cuivre en milieux acides » ; thèse de doctorat, université Mentouri Constantine (2007).

[30] A. Benali ; « synthèse et caractérisation électrochimique du polypyrrole. Application comme primaire » ; mémoire de magister, université M'hamed Bouraga- boumerdes(2009).

[31] B. Ouissam, C. Lyna, « Effet du substrat sur la dissolution d'un dépôt de CuZn élaboré par électrodéposition », mémoire de master, spécialité : chimie de l'environnement, université Mouloud Mammeri De Tizi-Ouzou, 2018.

[32] N. Moktar, A. Kessab ; « Corrosion des pipelines: Applications au tronçon Haoud El Hamra » ; mémoire de master, université Abdelhmid Ibn Badis Mostaganem (2020).

[33] M. Serghini Idrissi ; « Etude du comportement électrochimique de l'acier C38 et l'acier inoxydable UR45N dans différents milieux » ; thèse de doctorat, université Mohammed V (2016).

[34] A. Ghezal, DJ. Kassoum ; « élaboration d'une poudre à base d'alliage de zinc comme renfort d'une peinture organique » ; mémoire de master, université Saad Dahlab de Blida (2017).

[35] C. Dupont ; « propriétés anticorrosives du chitosane et N-(2-carboxylate) benzolchitosane de sodium pour la protection de fer » ; mémoire, université Laval QUÉBEC (2008).

[36] N. Benothmane, A. Fetatnia ; « Inhibition de la corrosion de l'acier AM9 avec l'extrait de feuilles de fenouil (EFF) » ; mémoire de master, université 8 mai 1945 Guelma (2020).

[37] D. Lebaz ; « Propriétés physicochimiques, structurales et comportement à la corrosion du revêtement MnZn électrodéposé » ; mémoire de magister, université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou (2016).

- [38] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 578 (1977), «Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, $(CH)_x$ »
- [39] N. Sadoune, S. Harcheche ; «Synthèse chimique de terpolymère conducteur poly (aniline-co-o-anisidine-co-o-toluidine) avec agitation et sous ultrason : Application en tant qu'inhibiteur de corrosion de l'acier au carbone dans le milieu NaCl 3% » ; mémoire de fin d'étude, université A.Mira-Béjaia (2015).
- [40] L. Belaz Née Seid ; «Synthèse, caractérisation et étude de l'adsorption des cations métalliques Co^{2+} et Cd^{2+} par le polypyrrole chimique et l'application d'électrodes modifiées en électrocatalyse » ; thèse de doctorat, université de Ferhat Abbas- Sétif-1(2015).
- [41] A. Brahim, S. Ihaddadene ; « Synthèse, caractérisation et la complexation des cations métalliques Ni^{2+} et Cu^{2+} par le polypyrrole chimique. Etude de l'activité antibactérienne » ; mémoire de magister, université A. M. OULHADJ – Bouira (2015).
- [42] H. Chemache, F. Ouali ; « Elaboration d'un revêtement à base de polypyrrole dopé par des contre ions. Application à la protection de l'acier contre la corrosion » ; mémoire de master, université A.Mira-Béjaia(2019).
- [43] B. Benoit ; «Développement d'un composite polypyrrole-nanocellulose » ; thèse de doctorat, université de Québec à trois rivières (2017).
- [44] M. Quintin ; « Synthèse et caractérisation de nanomatériaux et de nanocomposites, étude de leurs propriétés électrochimique vis à vis de l'insertion du lithium » : thèse de doctorat, université Bordeaux I (2006).
- [45] F. Zeggai ; « synthèse et caractérisation de nanocomposites par différentes polymérisation d'isomères de l'aminobenzyl amine et l'aniline dopées par la maghnite échangée » thèse de doctorat, université de Mustapha Stambouli Mascara (2016).
- [46] B. Benoit ; «Développement d'un composite polypyrrole-nanocellulose » ; thèse de doctorat, université de Québec à trois rivières (2017).
- [47] O. Tharaud ; « contribution à la réalisation technologique et à la caractérisation de transistors misfet organiques. Application à l'étude de transistors a partir d'isolants originaux » ; thèse de doctorat, université de Lille (1998).
- [48] Ito, T. ;Shirakawa, H. ; Ikeda, S. ; *J. Polym. Chem.* 1974,12, 11; «Simultaneous polymerization and formation of polyacetylene film on the surface of concentrated soluble Ziegler-type catalyst solution»
- [49] Clarke, T. C. ;Geiss, R.H. ; Kawk, J. F.;Street.G.B.; *J.Chem.Soc.Chem.Comm.*,1978, 489.

Chapitre II

Conditions et méthodes expérimentales

Chapitre II

Conditions et méthodes expérimentales

Introduction

Ce deuxième chapitre est consacré à la description des méthodes expérimentales, électrochimiques et d'analyses utilisées durant notre étude, afin d'élaborer des films de polymères et leur application en tant que revêtements protecteurs contre la corrosion de l'acier en milieu NaCl à 3%.

I. Conditions expérimentales

I.1. Cellule électrochimique

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

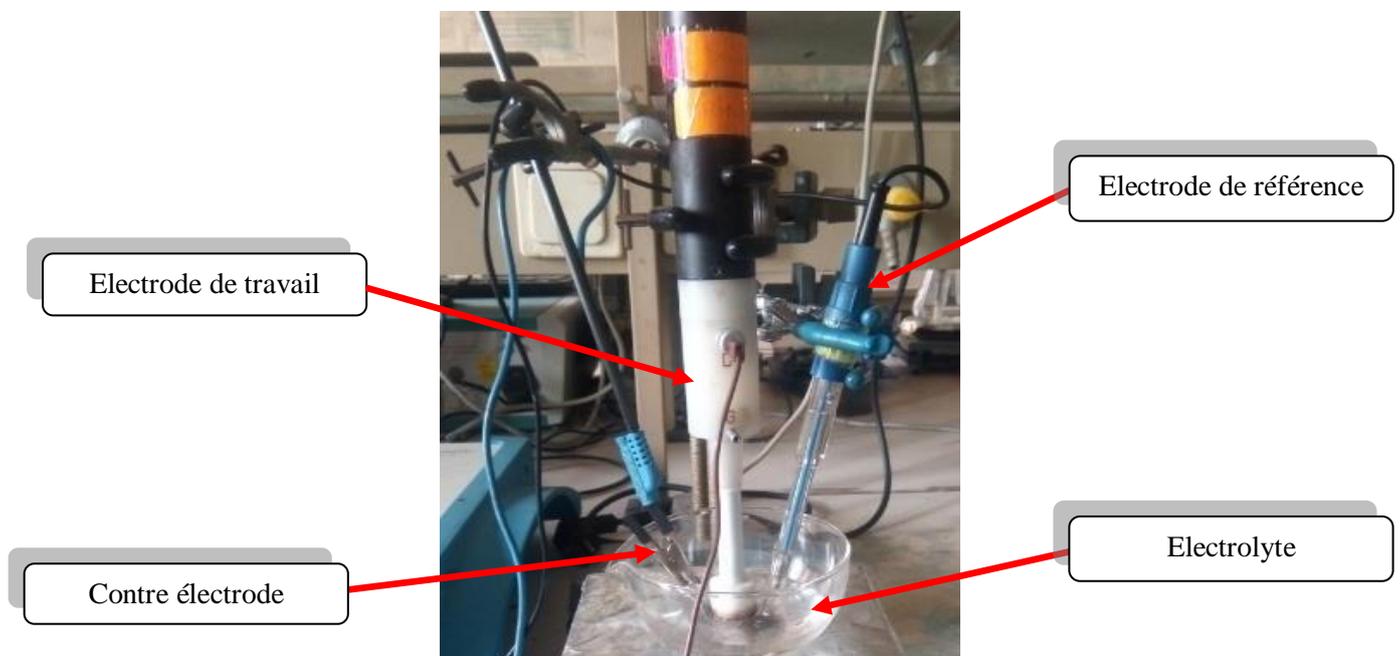


Figure II.1. Cellule électrochimique.

I.2. Electrodes

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

I.2.1. Electrode de travail

L'électrode de travail utilisé est composé d'un barreau cylindrique en acier de diamètre égale à 1cm, ce dernier est enrobé avec du téflon qui permet d'avoir une surface plane et bien délimiter. L'électrode de travail est placée sur une électrode à disque tournant afin de contrôler l'agitation grâce à un boîtier de contrôle CTV 101T de chez Radiometer.

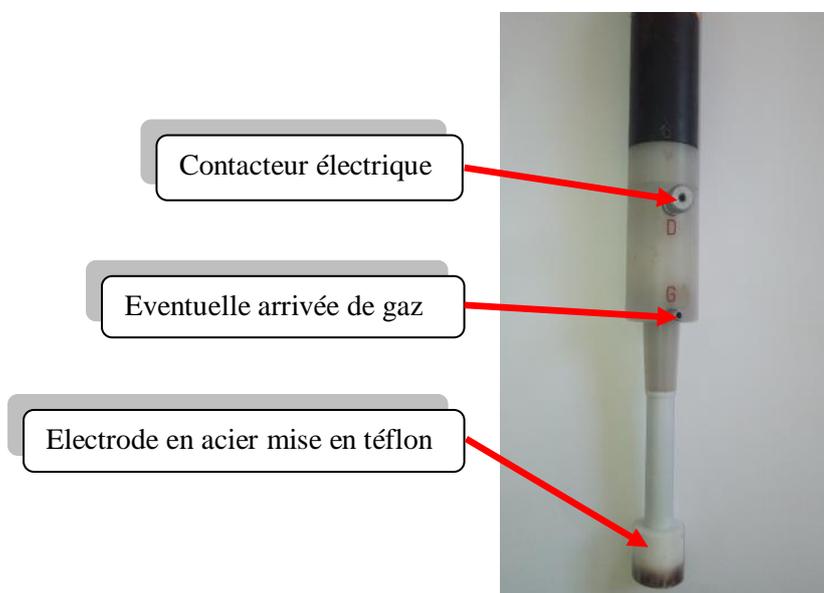


Figure II.2. Electrode à disque tournant.

La composition chimique de l'acier étudié est représenté 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 II.1. Composition chimique de l'acier.

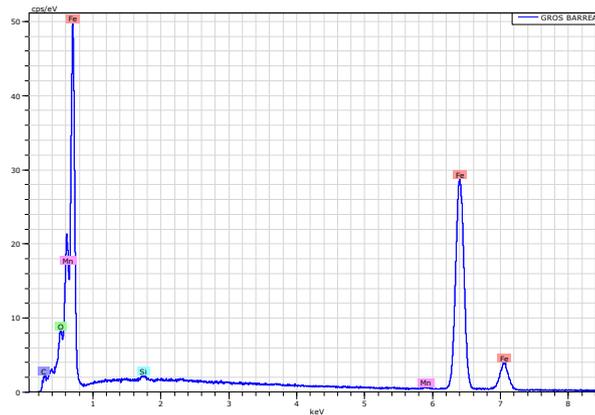


Figure II.3. Analyse EDX de l'acier

Etant donné que la corrosion est un phénomène interracial entre le métal et son environnement, alors l'état de surface joue un rôle très important dans le comportement du métal vis-à-vis de la corrosion [1]. Pour cette raison, avant chaque essai, la surface de l'électrode de travail est polie au papier abrasif de grades 600 et 1200 en utilisant une polisseuse mécanique (figure II.4) et de l'eau distillée. Enfin, l'électrode de travail est rincée à l'eau distillée puis séchée.



Figure II.4. Polisseuse mécanique.

I.2.2. Electrode de référence

C'est une électrode dont le potentiel est stable et reproductible quel que soit le milieu dans lequel est plongée. L'électrode de référence utilisée est au sulfate saturé au K_2SO_4 noté (ESS), elle est placée aussi près que possible de l'électrode de travail afin de limiter les erreurs de mesure dues à la chute ohmique induite par l'électrolyte.



Figure II.5. Electrode de référence (ESS).

I.2.3. Electrode auxiliaire

Aussi appelée *contre électrode*, c'est une grille de platine dont le rôle est d'assurer le passage du courant électrique dans le montage a trois électrode.



Figure II.6. La contre électrode en Pt.

I.3. Electrolytes

a) Synthèse des films de Ppy

La synthèse électrochimique des revêtements polymériques à base de polypyrrole (Ppy) a été réalisée dans une solution d'acide oxalique $C_2H_2O_4$ à 0,2M en présence du monomère pyrrole 0,1M.

Les différents dopants testés durant cette étude sont :

- molybdate de sodium Na_2MoO_4 (0,03M) ;
- sodium dodécyl sulfate (SDS) à différentes concentration, allant de 0,005M à 0,05M ;
- dodécyl benzène sulfonique (DBS).

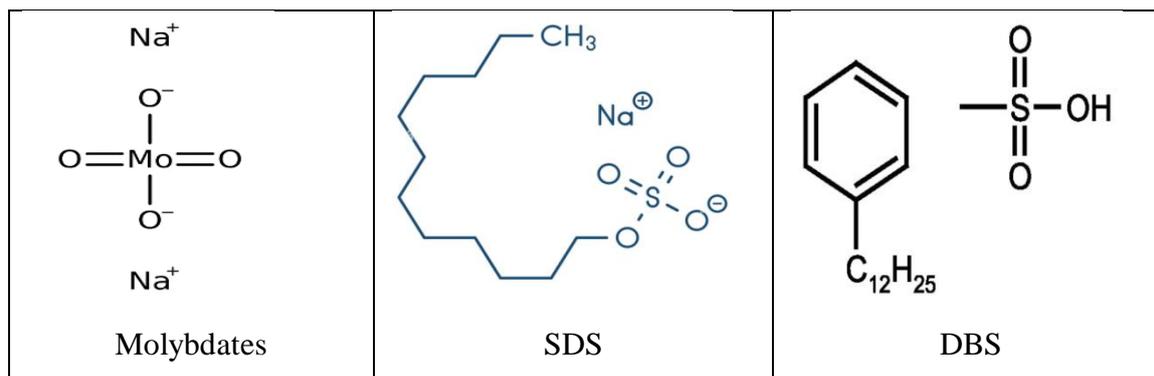


Figure II.7. Structures chimique des différents dopants.

b) Milieu corrosif

Les tests de corrosion ont été réalisés dans une solution aqueuse de chlorure de sodium NaCl à 3%. Les essais de corrosion ont été réalisés à température ambiante dans une solution non agitée.

II. Dispositifs électrochimique

Pour les mesures électrochimiques, deux montages ont été utilisés : chaque montage est composé d'un appareil de mesure et de la cellule électrochimiques à trois électrodes.

Le premier est un potentiostat/galvanostat de marque voltalab Economical-Potentiostat de type PGP201 permettant d'imposer selon la fonction qui lui est assignée une intensité, un potentiel ou encore un balayage de tension en fonction du temps (figure II.8).

Un ordinateur assure l'acquisition des données grâce à un logiciel d'application « Volta Master 4 » développé sous Windows.



Figure II.8. Dispositif électrochimique de type PGP201

Le seconde dispositif est constitué d'un seul appareil de mesure est de maque AUTOLAB commandé par le logiciel GPES pour les mesures voltamétrique, et le FRA pour les mesures d'impédances électrochimiques(figure II.8).

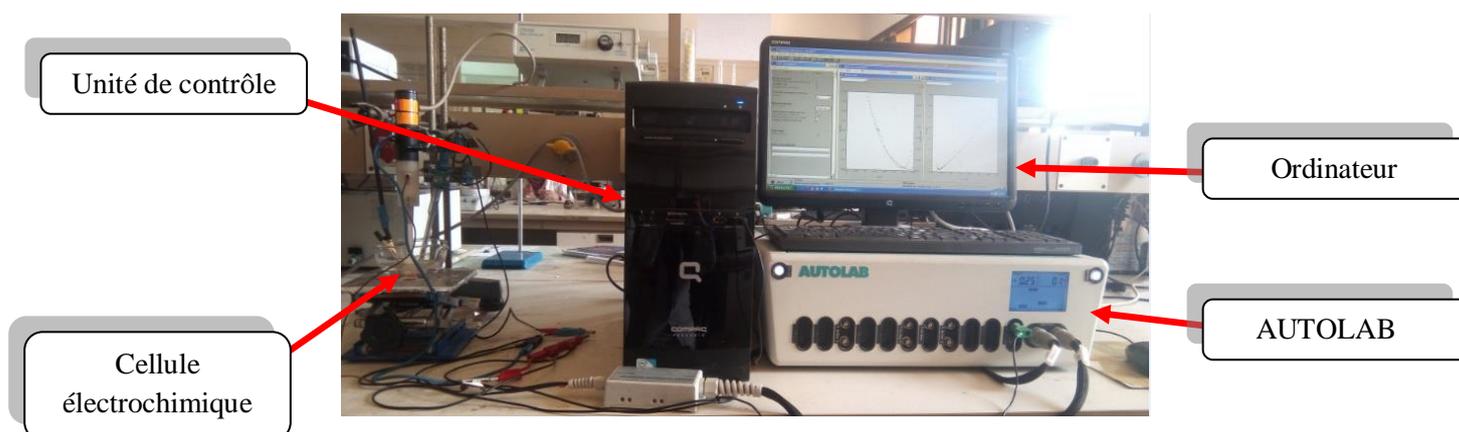


Figure II.9. Dispositif électrochimique de type AUTOLAB

III. Méthodes électrochimiques

Durant notre étude, nous avons eu recours à plusieurs méthodes électrochimiques. Ces dernières peuvent être classées selon deux groupes : les méthodes stationnaires et les méthodes transitoires [2].

III.1. Méthodes stationnaires

III.1.1. Suivi du potentiel à circuit ouvert (OCP)

Appelée aussi chronopotentiométrie, cette technique permet de suivre l'évolution du potentiel d'abandon de l'électrode de travail en fonction du temps d'immersion à un courant nul. L'électrode de travail immergée dans l'électrolyte atteint un état stationnaire plus ou moins rapidement selon les réactions qui s'effectuent à l'interface [3]. Des phénomènes de passivation ou d'activité peuvent ainsi être observés lors de ce test. Elle nous permet de connaître la durée d'immersion nécessaire à l'établissement d'un régime stationnaire indispensable aux mesures potentiodynamiques.

III.1.2. Courbes de polarisation (Tafel)

La méthode d'extrapolation de Tafel fournit une mesure directe du courant de corrosion et du potentiel de corrosion à partir du tracé expérimental des courbes de polarisation. Cette technique est très utile pour prévoir les propriétés de corrosion de divers systèmes de corrosion, elle surveille les taux de corrosion avec une précision égale ou supérieure aux méthodes classiques de perte de poids. La détermination rapide de ces taux de corrosion avec les tracés de Tafel peut être avantageuse pour l'évaluation des inhibiteurs et la comparaison des alliages[4].

Elle consiste à imposer une rampe linéaire de potentiel E à l'électrode de travail et à mesurer sa réponse en courant I . Le balayage en potentiel permet d'obtenir la courbe de polarisation

$I = f(E)$ qui est caractéristique des phénomènes électrochimiques se déroulant à l'interface électrode de travail/électrolyte sur la plage de potentiels étudiée.

Pour déterminer expérimentalement les paramètres électrochimiques, une présentation logarithmique de la densité de courant est mieux adaptée, car elle met en évidence la relation linéaire entre le logarithme de la densité de courant et le potentiel (figure II.10)

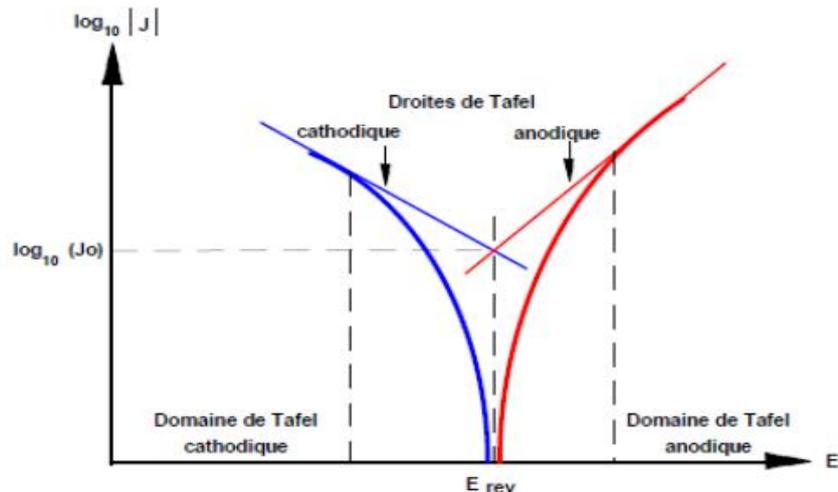


Figure II.10. Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel.

La résistance de polarisation R_p (ohm/cm) reliée au courant de corrosion, est donnée par la relation de Stern et Garry [5] :

$$R_p = \left(\frac{b_a \cdot b_c}{2.3(b_a + b_c)} \right) * \left(\frac{1}{i_{corr}} \right) \quad (\text{II.1})$$

Où: b_a et b_c sont les coefficients de Tafel qui peuvent être estimés à partir du tracé des droites de Tafel.

i_{corr} : la densité de courant de corrosion en A/cm^2

La vitesse de corrosion V_{corr} du métal, exprimée en épaisseur de matériau dissout par unité de temps, est reliée au courant de corrosion i_{corr} par la relation suivante [6]:

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

Où: t : le temps d'immersion en s,

M : la masse molaire du métal, $M_{Fe} = 55,8$ g/mol,

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

F : la constante de Faraday (96485 C/mol),

ρ : la masse spécifique du métal ($7,86$ g/cm³).

III.2. Méthodes transitoires

III.2.1. 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 [7].

III.2.2. Méthode impulsionnelle: la chronopotentiométrie

La chronopotentiométrie est l'une des méthodes électrochimiques les plus simples. Elle consiste à enregistrer l'évolution du potentiel du système étudié au cours du temps. Pour ce faire, il est possible d'imposer un courant choisi ou de laisser le courant nul de manière à observer l'évolution naturelle de l'électrode dans un milieu donné. Le potentiel mesuré est alors un potentiel libre aussi nommé potentiel d'abandon ou potentiel de corrosion [8].

Cette technique est intéressante dans le cadre des études des revêtements (mesure de la porosité du revêtement, le décollement du revêtement [9]). Elle indique le type de l'inhibiteur (anodique-cathodique) suivant le sens de déviation du potentiel par rapport au potentiel mesuré en l'absence d'inhibiteur [10].

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

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une méthode non-stationnaire qui permet d'avoir des informations sur les étapes élémentaires qui constituent le processus électrochimique global. La méthode d'impédance est une des puissantes techniques utilisées dans le domaine de l'électrochimie et des matériaux. Elle donne des renseignements sur les propriétés de transport de charge au sein des matériaux et des phénomènes électrochimiques qui se produisent aux interfaces électrode- solution [11].

La spectroscopie d'impédance électrochimique permet de distinguer les divers processus (réaction de transfert de charge, adsorption, transport de masse...) d'une réaction globale lorsqu'elles ont des constantes de temps suffisamment différentes. Seuls les processus rapides (transfert de charge) sont caractérisés à haute fréquence (HF) ; lorsque la fréquence appliquée diminue ou basse fréquence (BF), il apparaîtra la contribution des étapes les plus lentes, comme les phénomènes d'adsorption ou de diffusion (en solution ou bien dans une couche poreuse).

Cette technique consiste à surimposer un signal sinusoïdal de fréquence variable et de faible amplitude, à la valeur de la tension appliquée ou naturelle à l'électrode de travail, puis d'analyser la réponse en courant du système en fonction de la fréquence [6]. Les différents types de réponse en fonction de la fréquence permettent alors de séparer les processus élémentaires.

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

L'impédance électrochimique se définit comme étant le nombre complexe $Z(\omega)$ résultant du rapport : $Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)}$ où, en mode potentiostatique, $\Delta E(\omega)$ est une perturbation à un potentiel choisi E_0 , et $\Delta I(\omega)$ la réponse en courant du système étudié avec une composante continue I_0 (figure II.11).

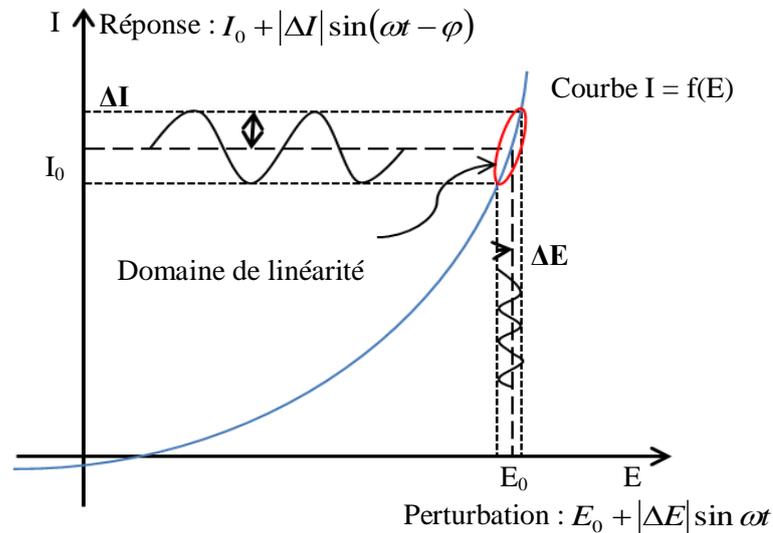


Figure II.11. Schéma de principe de l'impédance électrochimique.

Toutefois, la SIE nécessite un appareillage spécifique (analyseur de fonction de transfert) et leur exploitation est toujours plus délicate que les autres méthodes [12].

Il existe deux représentations qui permettent de décrire les variations de cette fonction de transfert en fonction de la fréquence imposée : représentation dans le plan de Nyquist et représentation dans le plan de Bode.

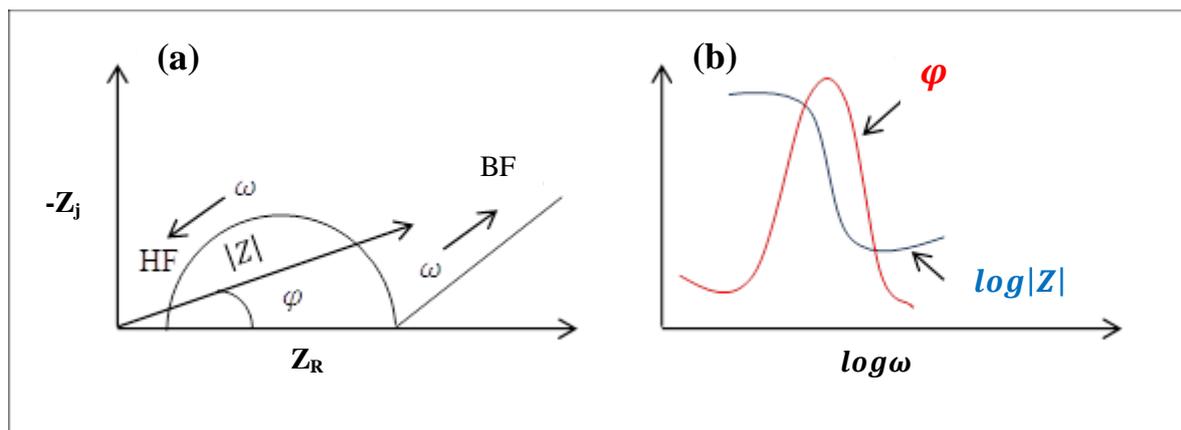


Figure II.12. Diagramme d'impédance électrochimique en représentation de (a) : Nyquist et (b) : Bode.

IV. Méthodes d'analyse

IV.1. Spectroscopie d'absorption infrarouge (IR)

La spectroscopie infrarouge est une technique analytique simple et rapide permettant de déterminer la présence de divers groupes fonctionnels. Elle se fonde sur les interactions des radiations électromagnétiques avec les molécules ou les atomes. Elle mesure l'absorption des fréquences IR qui s'étalent de 4000 à 500 cm^{-1} [13]. 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 échantillons analysés.

Les films de Ppy synthétisés électrochimiquement en absence et en présence des dopants sont réduits en poudre, puis mélangés au KBr sec à raison de 1 mg de polymère à analyser avec 200 mg de KBr. La poudre obtenue est ensuite comprimée sous forme de pastilles avant son analyse.



Figure II.13. Spectrophotomètre infrarouge.

IV.2. Spectrométrie d'absorption atomique

La spectrométrie d'absorption atomique est une technique d'analyses permettant de quantifier les éléments chimiques mis en solution. Chaque élément a un nombre spécifique d'électrons associés à son noyau. La configuration orbitale normale la plus stable est appelée état de base [14].

Cette technique est largement développée ces dernières années mais dont le phénomène de base était connu depuis très longtemps. Les possibilités intéressantes de la méthode et en particulier sa rapidité, l'ont fait adapter au dosage d'un certain nombre d'éléments rencontrés dans les eaux [15].



Figure II.14. Spectrométrie d'absorption atomique.

IV. Microscopie optique

Appelé aussi *microscope optique à lumière* ou *microscope photonique*. C'est un instrument d'optique muni d'un *objectif* et d'un *oculaire* qui permet de grossir l'image d'un objet de petites dimensions et de séparer les détails de cette image afin qu'il soit observable par l'œil humain.

Durant notre étude, nous avons utilisé un microscope optique de type CARL ZEISS 475039 dans le but d'observer l'état de surface de l'électrode en acier nu et revêtu par les films de Ppy.



Figure III.15. Microscope optique.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons exposé les conditions de synthèse des films de ppy électrodéposés sur un substrat en acier, et les différentes méthodes expérimentales utilisées pour mener cette étude ont été également citées. Les techniques électrochimiques sont présentées de manière à souligner leur intérêt et leur pertinence dans l'étude des inhibiteurs de corrosion. Cette présentation permettra la compréhension et l'interprétation de la plupart des résultats expérimentaux obtenus.

Références bibliographiques

- [1] A. Bensaha, S. Abdel basset; « Etude d'inhibition de la corrosion du fer en milieu acide par l'extrait de periploca"; mémoire de magister; université de Ghardaïa (2022).
- [2] F. Kaoudji, H. Zioui; « Propriétés inhibitrices de l'extrait de la plante d'ortie vis-à-vis de la corrosion de l'acier XC38 en milieu H_2SO_4 »; mémoire de magister, Université de A. M. OULHADJ, Brouira (2020).
- [3] I. Guechache, H. Attar ; « Utilisation de matériau composite : polypyrrole/nanoparticules, comme inhibiteur de corrosion pour l'acier inoxydable A316 en milieu acide sulfurique » ; mémoire de magistère, Université Mouhamad Boudiaf ; M'sila (2021).
- [4] A. Ayoub; « Synthèse et étude de l'effet inhibiteur contre la corrosion d'un acier au carbone A283 Gr-C par une molécule organique »; mémoire de magister ; université de Labri Tébessi, Tébessa (2020).
- [5] K. E. Heusler, G. H. Cartledge, J. Electrochem. Soc. 108 (1961) 7302. « the influence of iodide ions and carbon monoxide on the anodic dissolution of active iron ».
- [6] Y. Belloul. C.Djouhra; « Propriétés protectrices d'un polysavon 80C12 réducteur de frottement hydrodynamique application à l'inhibition de la corrosion du cuivre »; mémoire de magister, Université A. MIRA; Bejaia(2018).
- [7] S. Benmebrouk. R. Mokaddam ; « Electrodeposition et caractérisation d'oxyde de titane sur verre conducteur » ; mémoire de magistère, Université d'El Oued(2014).
- [8] J. Jean Baptiste; « spectroscopie d'impédance électrochimique locale: caractérisation de la délamination des peintures et de la corrosion des alliages AL-CU »; thèse de doctorat, université de Toulouse (2007).
- [9] L. Achour; « Etude cinétique de l'électrodeposition d'un *alliage Zn-Co en milieu acide*"; mémoire de magister; Université Badji Mokhetar, Annaba (2017)
- [10] F. Boumeghuet, D. Labbassen « Etude de l'inhibition de la corrosion de zinc dans l'acide chlorhydrique par l'extrait de la plante d'Ortie"; mémoire de magister, université de A.MIRA; Bejaia(2017).
- [11] B.Mezhoud; « Synthèse des inhibiteurs contre la corrosion des aciers »; mémoire de magister, Université mentouri; Constantine(2011).
- [12] I. Zerzour ; « Etude de l'effet inhibiteur de corrosion des extraits des plantes *Lactuca virosa*L. et *Verbascum thapsus*L sur l'acier X60 dans un milieu acide H_2SO_4 2M »; mémoire de magister, Université Larbi ben M'hidi; Oum boughani(2020).
- [13] S. Saadouné ; « Synthèse et caractérisation d'inhibiteurs bi-fonctionnels : application à la corrosion des aciers de construction » ; mémoire de magister, Université Ferhat Abbas : Setif (2010).

[14] T. RazafintsalamaVolaso ; « dosage de métaux lourds (Pb, Cd, Fe) pae la spectrométrie atomique d'adsorption dans les tissus animaux»; mémoire de magister, Université d'Antananarivo (2009).

[15] B. Diric. A. Loudadji ; « Contribution au suivi de la contamination métallique des zones côtière de la commune de Bejaia » ; mémoire de magister, université A. Mira ; Bejaia (2017).

Chapitre III

Résultats et discussion

Chapitre III

Résultats et discussions

Introduction

Dans ce chapitre, nous avons évalué le pouvoir protecteur des revêtements à base de polymère conducteur polypyrrole sur l'acier. Dans un premier temps, nous avons étudié le comportement électrochimique de l'acier dans le milieu de synthèse, acide oxalique, en absence et en présence des ions dopants SDS, MoO_4^{2-} et DBS. Ensuite, nous avons déterminé les conditions de synthèse électrochimique des films en mode galvanostatique. Enfin, nous avons suivi l'efficacité de protection de ces films par la mesure du potentiel à circuit ouvert, par la mesure de courbe de polarisation et par les mesures d'impédance électrochimique.

Nous présentons aussi la caractérisation structurale des films de Ppy déposés en absence et en présence d'ions dopants par la spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier (IRTF) et la spectrométrie d'absorption atomique (SAA).

I. Conditions d'électrodéposition des films de Ppy

La synthèse électrochimique du polypyrrole par anodisation oxydative de son monomère est relativement facile sur les substrats précieux (or et platine), mais sur les métaux oxydables, la réaction de synthèse est entravée par une dissolution active des substrats. Ces derniers ont un potentiel de corrosion plus négatif que celui du polymère Ppy. Pour résoudre ce problème, il est donc nécessaire de passiver le métal pour permettre l'oxydation du monomère et la croissance des films minces par polymérisation.

I.1. Evolution du potentiel d'abandon de l'acier dans le milieu NaCl 3%

La figure.III.1 montre le résultat de l'évolution du potentiel d'abandon de l'électrode en acier obtenue après 1 heure d'immersion dans la solution chlorurée NaCl à 3% (pH = 6) sous agitation de (100 tr/min) à un courant nul. La mesure a été réalisée en milieu aéré et à température ambiante.

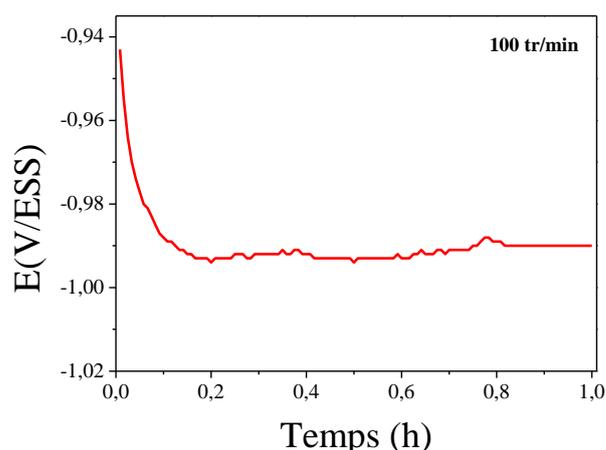


Figure III.1. Evolution du potentiel d'abondant de l'électrode en acier dans la solution corrosif NaCl à 3%. $\Omega = 100$ tr/min.

Le résultat montre que dès l'immersion de l'électrode dans le milieu corrosif, le potentiel de corrosion évolue progressivement vers des valeurs plus cathodiques avant d'atteindre la valeur stationnaire de - 990 mV/ ECS au bout de 15 minutes. Cette valeur, comparée aux données du diagramme de Pourbaix (figure.I.12) relatif au fer, indique que l'état de l'électrode se situe dans le domaine de corrosion avec dissolution des produits interfaciaux formés.

L'état de surface de l'électrode avant et après son immersion dans le milieu corrosif pendant 1 heure est représenté sur la figure.III.2. On observe la formation d'une fine couche sur la surface de l'acier de couleur brun-orangé, elle résulte de la formation des produits de corrosion sur toute la surface de l'acier.

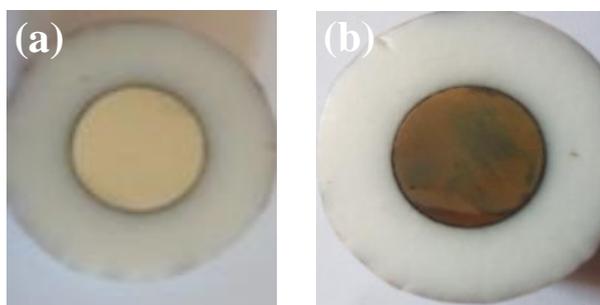


Figure III.2. Etat de surface de l'électrode en acier avant et après l'immersion dans le milieu corrosif NaCl 3%. $\Omega = 100$ tr/min. (a) : avant l'immersion, (b) : après 1h d'immersion.

Durant les mesures de polarisation (anodique et cathodique), l'électrode de travail en acier sera systématiquement maintenue dans la solution chlorurée à 3% pendant 15 minutes au potentiel de corrosion avant toute mesure.

I.2. Comportement électrochimique de l'acier dans le milieu aqueux acide oxalique

Le comportement électrochimique de l'électrode en acier ($\Phi = 1 \text{ cm}$) polarisée en mode potentiodynamique sous agitation (100 tr/min) dans la solution d'acide oxalique à 0.2 M est représenté sur la figure.III.3. La vitesse de balayage est de 8 mV/s.

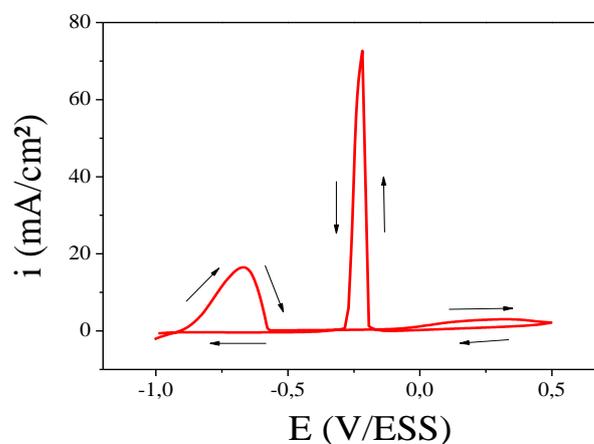


Figure III.3. Comportement anodique de l'acier dans la solution d'acide oxalique (0,2 M) avec une vitesse de balayage de 8 mV/sec. $\Omega = 100 \text{ tr/mn}$.

Le résultat montre un comportement classique de l'acier dans un milieu aqueux, c'est-à-dire apparition de trois domaines: un domaine d'activation, un domaine de passivation et en fin un domaine de transpassivation.

Au cours du balayage entre le potentiel de corrosion de l'acier jusqu'à un potentiel 0,5 V/ESS, la courbe présente un pic d'oxydation de l'acier situé à -0,67 V/ESS.

À partir du potentiel de corrosion de l'acier situé à - 0,9 V/ESS, la dissolution active du métal a eu lieu selon la réaction suivante :



La vitesse de dissolution de l'acier croit en fonction de la polarisation anodique pour atteindre le pic d'oxydation à - 0,67 V/ESS. Ensuite, le courant chute brusquement et le substrat passe

d'un état actif à un état passif en raison de la formation d'une couche d'oxalates ferreux à sa surface, via la réaction de précipitation suivante:



On observe également au voisinage du potentiel 0 V/ESS, une légère augmentation du courant due à l'oxydation des ions Fe^{+2} en Fe^{+3} . Ceci conduit à la formation du film passif constitué d'oxyde de fer(Fe_3O_4) [1].

Au balayage retour (entre 0,5 et -0.168 V/ESS), le courant reste faible et la dissolution du métal est limitée montrant que l'électrode reste passivée. Un pic intense et étroit apparaît autour du potentiel $E = -0,22$ V/ESS qui est attribué à la réduction de l'oxyde de fer formé à l'aller avec libération des ions Fe^{2+} qui se précipiteront immédiatement à nouveau sous forme d'oxalates[2]. Le film passif ainsi formé dans ces conditions est constitué essentiellement de deux formes passives : la maghemite (Fe_2O_3) et la magnetite (Fe_3O_4) [2].

➤ **Comportement électrochimique de l'acier dans le milieu aqueux acide oxalique en présence d'ions dopants**

Le comportement anodique de l'acier dans la solution d'acide oxalique 0,2M en présence des différents ions dopants est illustré sur la figure III.4

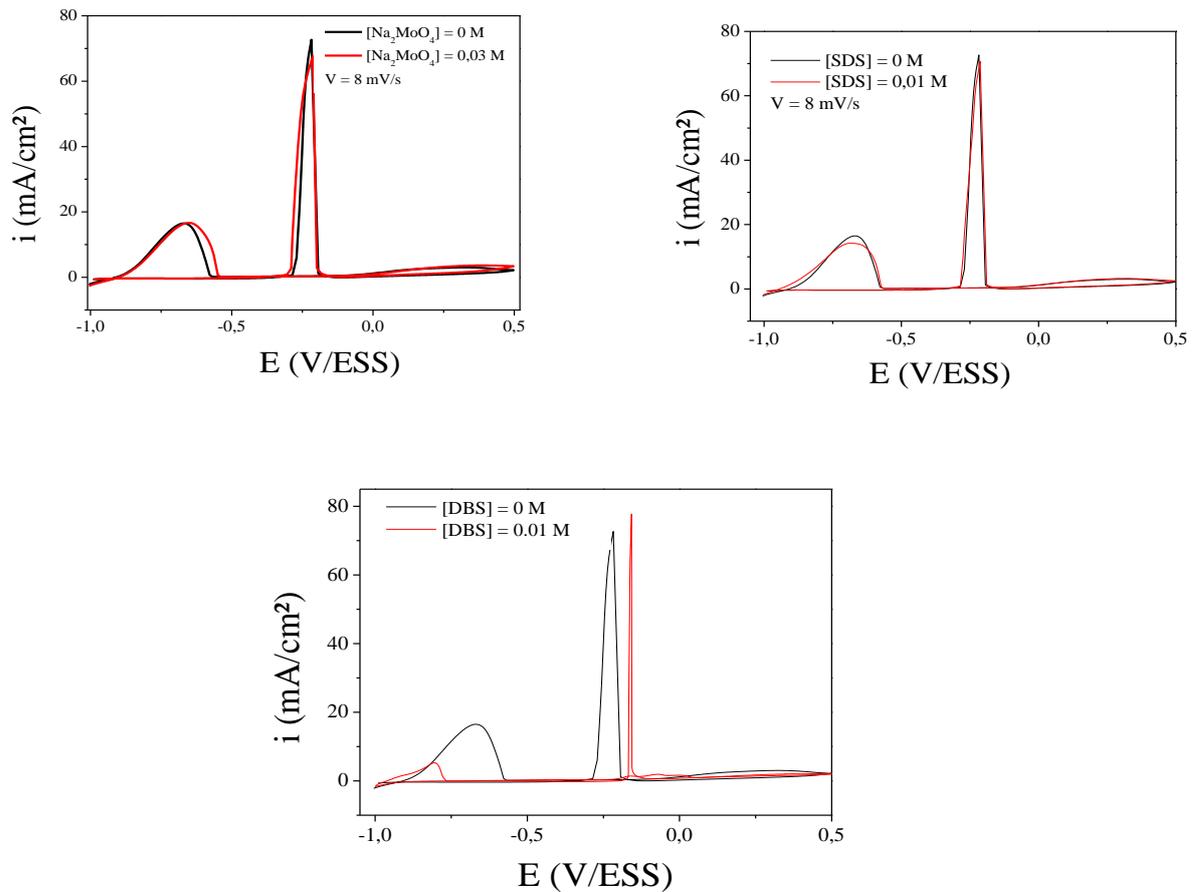


Figure III.4. Comportement anodique de l'acier dans la solution d'acide oxalique (0,2M) en présence des différents ions dopants Na_2MoO_4 , SDS et DBS. $\Omega=100$ tr/mn.

Le résultat montre que la présence des différents ions dopants ne modifie pas le comportement anodique de l'acier. Néanmoins, on remarque au balayage retour en potentiel, le pic de réduction de l'oxyde en oxalate paraît un peu large et moins intense comparativement à celui obtenu en absence d'ions molybdates et SDS. Un même comportement a été déjà observé [3,4], qui suggère la formation d'une couche de passivation plus épaisse en présence d'ions dopants.

Dans le cas du dopant DBS, les pics : d'oxydation active et de réduction du fer, sont décalés aux valeurs de - 0,805 et - 0,16 V/ESS respectivement.

I.3. Electrodeposition des films de PPy

La figure.III.5 montre la courbe de polarisation de l'acier dans le milieu de synthèse en absence et en présence du monomère pyrrole à 0,1M.

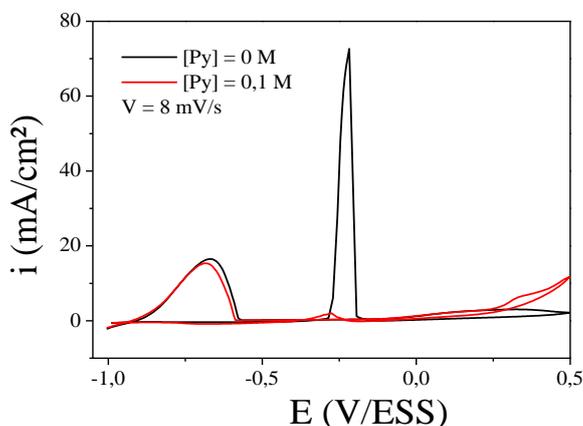


Figure III.5. Courbe de polarisation de l'acier dans la solution d'acide oxalique (0,2M), en absence et en présence du monomère pyrrole. $\Omega=100$ tr/mn.

La courbe d'électrodeposition de Ppy dans le milieu de synthèse acide oxalique se situe dans le domaine de passivité du fer. On observe une augmentation du courant à partir du potentiel 0.2V/ESS correspondant à l'oxydation du pyrrole en polypyrrole formant un film noir et adhérent recouvrant toute la surface du substrat, et enfin, une augmentation du courant est observée associée à la réaction d'oxydation de l'eau entraînant le dégagement d'oxygène sur la couche de polypyrrole. La réaction d'oxydation de l'eau sur le Ppy se passe à un potentiel beaucoup moins positif que celui sur le fer, car le polypyrrole est bien connu comme catalyseur pour la réaction d'oxydation de l'eau[1]. La formation de bulles d'oxygène crée des défauts dans le film de Ppy ce qui nuira à la protection de l'acier contre la corrosion. Pour pallier ce problème, une électrode à disque tournant a été utilisée.

Au balayage retour, on observe une diminution du courant formant un pic très faible au potentiel égale à -0.3 V/ESS.

Dans la suite de notre travail, les revêtements à base de Ppy seront synthétisés en mode galvanostatique durant 1 heure dans le milieu aqueux d'acide oxalique (0.2M).

➤ **Electrodéposition des films de Ppy en mode galvanostatique**

Il est bien connu que le processus d'électrodéposition du polypyrrole se déroule facilement en une seule étape sur les métaux nobles (Pt, Or), et le potentiel atteint une valeur stable (entre 0,2 et 0,3 V/ESS) correspondant à la réaction de déposition du polypyrrole en quelques secondes à un courant imposé. Sur les métaux oxydables, et plus particulièrement le fer, différentes étapes peuvent être observées.

La figure.III.6 montre le résultat d'électrodéposition de polypyrrole (0,1M) à une densité de courant de 1,5 mA/cm² et une concentration en acide oxalique de 0,1M.

Différentes étapes peuvent être observées. En effet, un premier palier de potentiel situé autour de - 0,9 V/ESS qui correspond à la dissolution du fer dont la durée détermine le **temps de passivation** t_p . Durant cette courte période de 500 secondes, la faible augmentation du potentiel indique que l'électrode reste encore dans le domaine actif [1].

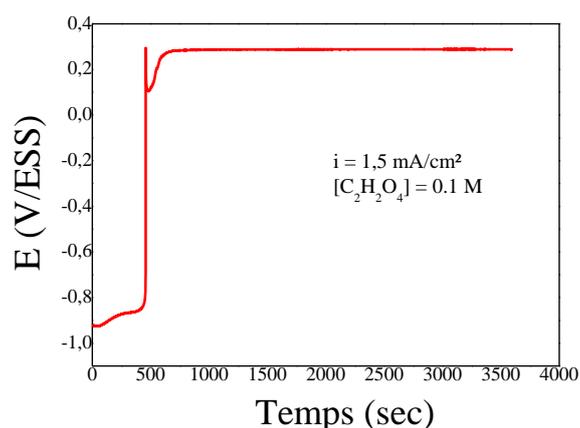


Figure III.6. Courbes chronopotentiométrique d'oxydation du pyrrole sur l'acier. Temps de synthèse : 60 min, $C_{py}=0,1M$. $\Omega=100 \text{ tr/mn}$.

Après le temps de passivation, correspondant à la formation d'une couche d'oxalate, on remarque une augmentation brutale du potentiel puis se stabilise autour d'une valeur comprise entre 0,2 et 0,3 V/ESS suivant le courant imposé, ce potentiel correspond au potentiel de dépôt de Ppy. On observe alors le dépôt d'un film noir de polypyrrole sur l'électrode comme le montre la figure.III.7



Figure III.7. Images montrant la surface de l'acier avant et après dépôt de film de Ppy dans la solution $C_2H_2O_4$ (0.2M). Temps de synthèse = 60 min. $C_{py} = 0.1M$. $i_{imposée} = 1.5 \text{ mA/cm}^2$.

L'épaisseur des films Ppysynthétisés (e_p) pour deux densités de courant imposées peuvent être estimées en utilisant la loi de Faraday (équation III.3).

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 masse volumique de Ppy qui vaut $\rho = 1,5 \text{ g/cm}^3$;
- Une masse molaire $M = 67 \text{ g/mol}$.

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

Où e_p : épaisseur du film en cm ;

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

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

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

i : densité de courant (A/cm²).

t : temps d'électrolyse (sec).

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

$i \text{ (mA/cm}^2\text{)}$	1,5	2
$Q_p \text{ (C/cm}^2\text{)}$	5,4	7,2
$e_p \text{ (}\mu\text{m)}$	12,49	16,6

Tableau III.1. Valeur de quantité d'électricité consommée et d'épaisseur des films de Ppy formés à différentes densités du courant.

L'épaisseur du film synthétisé à 2mA/cm² est plus grande que celle obtenue à 1,5 mA/cm².

Pour la suite de notre travail, les films de Ppy seront synthétisés en mode galvanostatique à une densité de courant de 2 mA/cm^2 dans l'acide oxalique à $0,2\text{M}$.

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

En présence des différents ions dopants (MoO_4^{2-} et SDS) dans la solution de synthèse, les courbes chronopotentiométriques représentées sur la figure III.8 montre que le processus de formation des films Ppy n'est pas influencé par ces dopants.

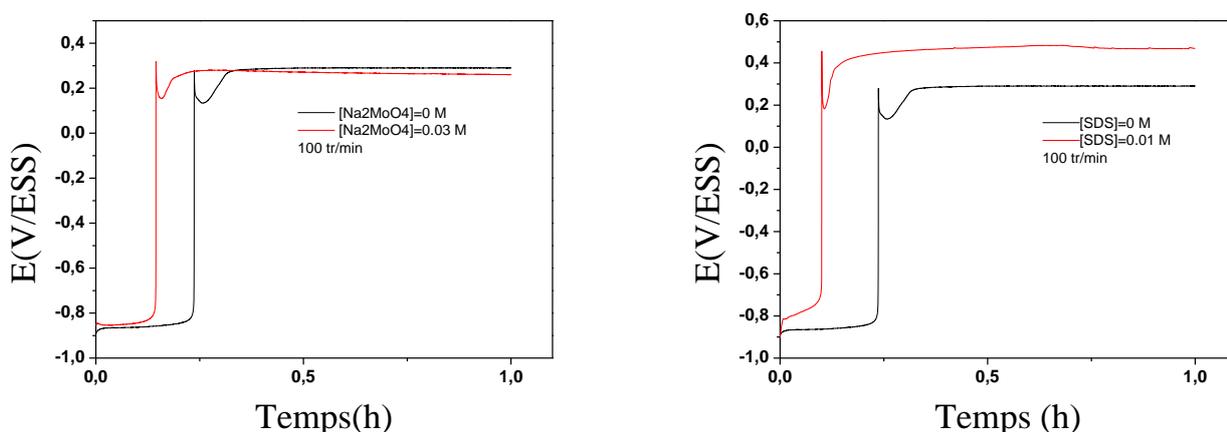


Figure III.8. Courbes chronopotentiométrique d'oxydation du pyrrole sur l'acier en présence des ions dopants. Densités de courant : 2 mA/cm^2 . Temps de synthèse : 60 min. $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 = 0,2\text{M}$, $\text{C}_{\text{py}} = 0,1\text{M}$.

Néanmoins, on observe une diminution du temps de passivation en présence d'ions dopants de 840sec à 500sec dans le cas du dopant molybdates à $0,03\text{M}$, et de 840 sec à 400sec dans le cas du dopant SDS à $0,01\text{M}$. Aussi, on remarque un petit décalage du potentiel d'abondance vers une valeur plus noble en présence des dopants.

La figure III.9 montre une image sous un microscope d'un film de Ppy synthétisé en présence d'ions molybdates et d'ions SDS.

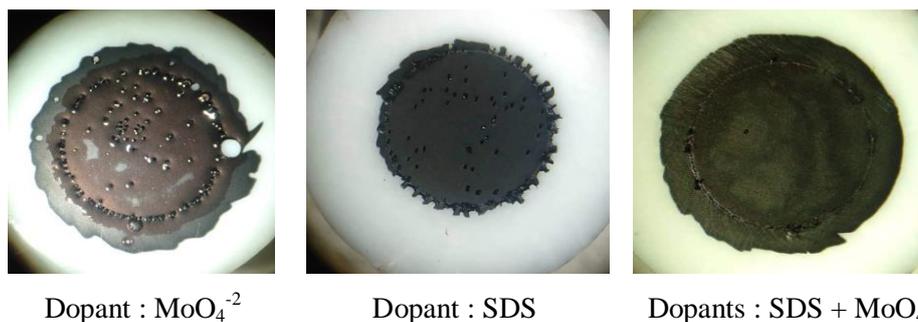


Figure III.9. Photos des films Ppy dopés par les ions molybdates (0.03M) et par les ions SDS (0,01M), obtenus sur l'acier dans la solution $C_2H_2O_4$ (0.2M) et $i = 2 \text{ mA/cm}^2$. Temps de synthèse : 60 min.

On remarque que la formation des films n'est pas uniforme sur toute la surface de l'acier et le film obtenu en présence d'ions molybdates paraît plus épais que celui obtenu en présence d'ions SDS. Dans ce dernier cas, cela peut être expliqué par la formation probable d'une couche d'adsorption sur l'acier en même temps que le film de Ppy se dépose [1] et le dégagement de bulles d'oxygènes durant la synthèse. Cette couche d'adsorption perturbe la croissance et l'adhérence du film de Ppy final obtenu.

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

Nous avons évalué le pouvoir protecteur des films de Ppy synthétisés sur acier en milieu oxalique (0,2M), en absence et en présence des ions dopant MoO_4^{-2} et SDS, en fonction du temps d'immersion dans le milieu agressif NaCl à 3%.

II.1.1. Suivi du potentiel à circuit ouvert (OCP)

a) Influence du courant de dépôt

Après une heure de synthèse, les films de Ppy sont rincés à l'eau distille et séchés puis immergés dans la solution corrosif NaCl à 3% pour subir les tests de corrosion. Les résultats de ces tests sont présentés par les courbes de potentiel en circuit ouvert en fonction du temps d'immersion.

La figure.III.10 représente l'évolution du potentiel à circuit ouvert des films de Ppy synthétisés à deux valeurs de densité de courant imposées : 1,5 et 2 mA/cm^2 à une vitesse de balayage de 8 mV/sec .

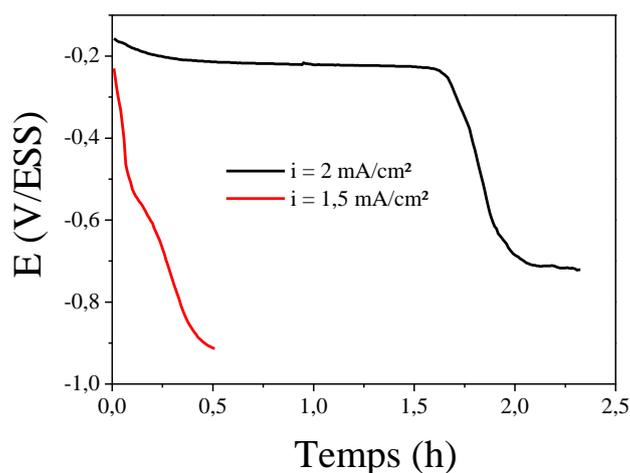


Figure III.10. Evolution du potentiel à circuit ouvert du revêtement de Ppy formé à deux densités de courant pendant 1 heure.

L'analyse de la courbe montre que la densité de courant imposée durant la synthèse des films de Ppy a une grande importance.

Pour une densité de $1,5 \text{ mA/cm}^2$, le potentiel de corrosion de l'acier recouvert est de $-0,25 \text{ V/ESS}$ durant les premiers temps d'immersion. Cette valeur est bien supérieure au potentiel de corrosion de l'acier non recouvert ($-0,9 \text{ V/ESS}$) confirmant ainsi que l'électrode est à l'état passif et l'acier est protégé anodiquement. Ensuite, le potentiel commence à chuter jusqu'à un quasi-palier autour de $-0,55 \text{ V/ESS}$, ce comportement correspond à la réduction de l'oxyde passif sous forme d'ions Fe^{2+} [1] et certaines oscillations de potentiel associées à une corrosion par piqure peuvent être observées. Cependant, ces piqures peuvent se réparer d'elles-mêmes par une repassivation de la partie atteinte ou la précipitation locale d'une couche d'oxalate ferreux [6]. Enfin, Le potentiel atteint celui du fer nu et on détecte des gonflements du film de Ppy et le métal n'est plus protégé. Le temps de protection de l'acier dans ce cas est estimé à 30 minutes.

À une densité de courant plus élevée (2 mA/cm^2), le potentiel de corrosion est de $-0,15 \text{ V/ESS}$ et l'acier est protégé encore plus allant jusqu'à 2 heures.

b) Influence des ions molybdates

La figure.III.13 montre le résultat du test de corrosion du revêtement de Ppy synthétisé en présence d'ions MoO_4^{2-} à 0,03M électrodéposé sur acier en imposant une densité de courant de 2 mA/cm² pendant 1 heure.

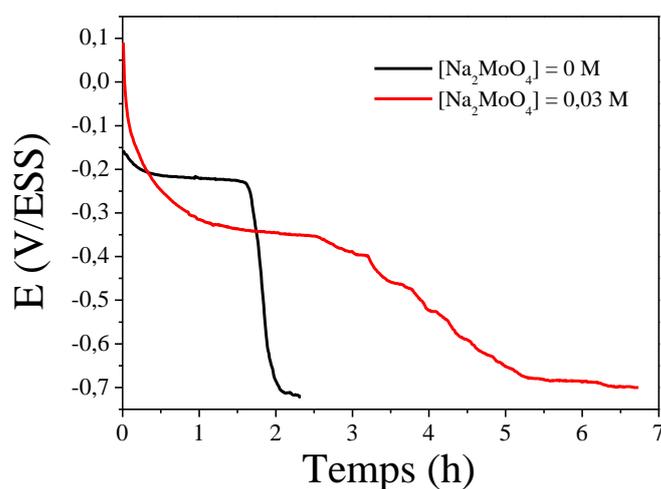


Figure III.11. Evolution du potentiel à circuit ouvert des films de Ppy (0.1M) synthétisés en absence et en présence d'ions MoO_4^{2-} à 0,03M dans le milieu oxalique (0.2M) pendant 1h.

Le résultat montre clairement que la présence de faible concentration en ions dopants molybdates dans le milieu de synthèse a un effet bénéfique sur le temps de protection de l'acier vis-à-vis de la corrosion. En effet, il passe de 2h à 5heures et 30minutes en présence d'ions molybdates. Ces derniers ont déjà montrés leur efficacité en milieu H_2SO_4 (pH 0,3) à 0,05M dans un revêtement à base de Ppy et Polyaniline[3] et dans le milieu aqueux NaCl à 3% à 0,03M pour les revêtements à base de Ppy[6]. Cette amélioration du temps de protection est expliquée par la stabilité du film passif sur la surface de l'acier en présence d'ions molybdates [7, 8].

c) Influence des ions dodecyl sulfate de sodium SDS

En présence des ions SDS à différentes concentrations dans le milieu de synthèse, les tests de corrosion présentés sur la figure.III.12 montre que les films de Ppy dopés améliorent le temps de protection de l'acier et commencent à perdre leur efficacité progressivement après 2,5 heures pour une concentration en SDS de 0,005M et de 0,01M. Dans le cas de la

concentration de 0,03M, le revêtement en Ppy perd son efficacité dans le milieu corrosif NaCl3% après 4 heures d'immersion.

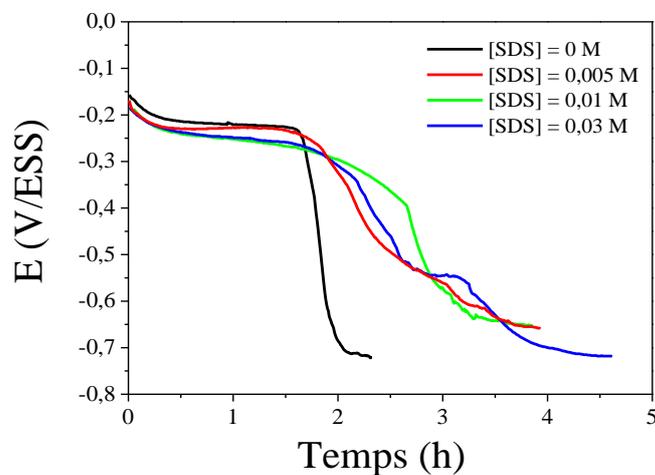


Figure III.12. Evolution du potentiel à circuit ouvert des films de Ppy (0.1M) synthétisés en absence et en présence d'ions dopants SDS dans le milieu oxalique (0.2M) pendant 1h.

Comparant ce résultat à celui trouvé en présence d'ions molybdates, on remarque que le temps de protection de l'acier est amélioré lorsqu'on ajoute les ions molybdates que les ions SDS.

d) Influence des ions dodecyl sulfate de sodium et des ions molybdates simultanément

La figure.III.13 présente les courbes de test de corrosion de l'acier recouvert de film de Ppy non dopé et dopé simultanément avec les ions SDS et MoO_4^{-2} .

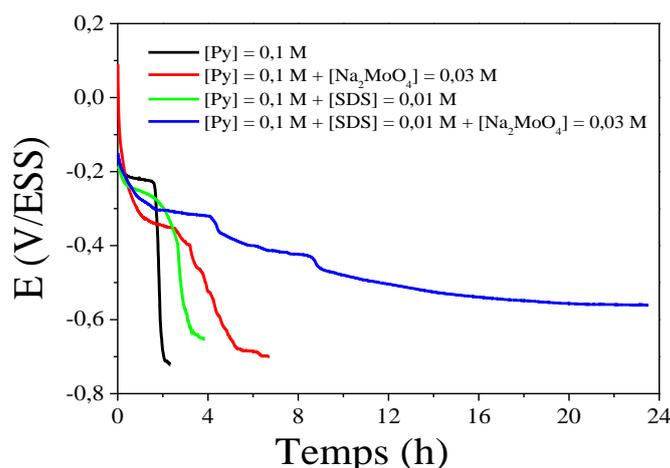


Figure III.13. Evolution du potentiel à circuit ouvert des films de Ppy (0.1M) synthétisés en absence et en présence simultanée d'ions dopants SDS et MoO₄²⁻ dans le milieu oxalique (0.2M) pendant 1h.

En comparaison avec le film de Ppy formé en présence des ions dopants séparément, le film dopé par les ions simultanément a un effet remarquable sur la protection de l'acier en offrant une bien meilleure protection. La courbe présente trois paliers de potentiel avant d'atteindre le potentiel de l'acier nu après plus de 24 heures d'immersion dans le milieu corrosif NaCl 3%.

II.1.2. Courbes de polarisation

La figure III.14 présente les courbes de polarisation cathodiques et anodiques de l'électrode en acier immergé dans la solution corrosive NaCl 3%. Les tests ont été réalisés sur le substrat nu et revêtu par les films de Ppy non dopé et dopés par les ions SDS et molybdates. Elles sont obtenues en partant du potentiel de corrosion et en se déplaçant vers des potentiels soit de plus en plus négatifs pour les branches cathodiques, ou de plus en plus positifs pour les branches anodiques.

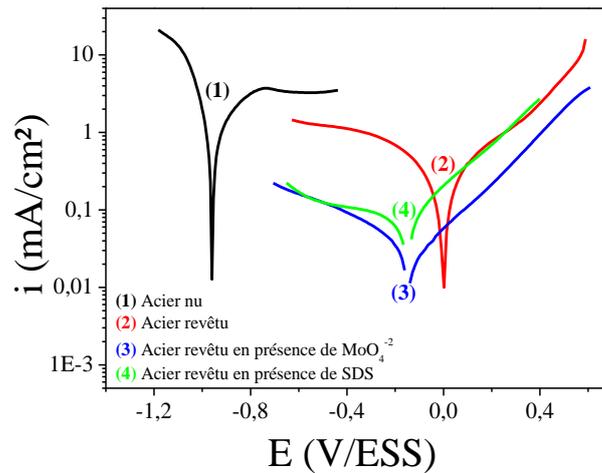


Figure III.14. Courbes de polarisation relatives à l'acier nu et revêtu par les films de Ppy synthétisés en absence et en présence des ions dopants : SDS à 0,01M et MoO₄⁻² à 0,03M.

Les films de Ppy sont synthétisés en présence et en absence des ions dopants pendant 1h dans la solution acide oxalique à 0.2M en imposant une densité de courant de 2 mA/cm².

Les courbes de polarisation obtenue pour l'acier nu montrent 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.

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

Pour les revêtements en Ppy obtenus en présence d'ions dopants, les courbes montrent un léger déplacement du potentiel vers des valeurs cathodique comparant au potentiel de l'acier revêtu par le film de Ppy non dopé. Une diminution de la densité de courant est observée comparativement à l'acier revêtu non dopé.

Les paramètres de Tafel déduits de ces courbes de polarisation pour l'acier nu et revêtu en absence et en présence des ions SDS et Mo dès l'immersion dans les solutions corrosives sont représentés sur le tableau.III.2.

	E_{corr} (mV/ESS)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	b_a (mV/ESS)	b_c (mV/ESS)	R_p ($\Omega.\text{cm}^2$)	$\eta(\%)$
Acier nu	-955	938	159	50	17,63	/
Acier revêtu : Ppy	2.2	137	152	171	255,38	85%
Acier revêtu : Ppy/Mo	-145	23	246	222	2205,90	97%
Acier revêtu : Ppy/SDS	-162	43	153	209	893,16	95%

Tableau III.2. Valeurs de E_{corr} et i_{corr} de l'acier nu et revêtu par le film de Ppy en absence et en présence des ions SDS et Mo obtenus dès l'immersion dans la solution corrosive NaCl 3%.

Les résultats montrent que l'acier est protégé par le revêtement en Ppy non dopé et dopé par les ions SDS et molybdates. En effet, on remarque une diminution importante de la densité de courant, qui est encore plus marquée dans le cas du dopant MoO_4^{2-} comparant aux valeurs obtenues en présence du dopants SDS. Une grande efficacité (97%) est atteinte par le revêtement Ppy en présence des ions molybdates. Ce résultat confirme ce trouvé par les mesures du potentiel en circuit ouvert.

II.1.3. Analyses spectrales

a) La spectrométrie d'absorption atomique (SAA)

La spectrométrie d'absorption atomique (SAA) est une technique d'analyse de la solution capable d'identifier quantitativement et qualitativement les ions métalliques. Nous avons utilisé cette technique pour déterminer la concentration en ions fer libérés dans la solution corrosive NaCl à 3%. Pour ce faire, après immersion de l'acier nu et revêtus par le film de Ppy dans la solution de NaCl 3% pendant 24h à température ambiante, nous avons procédé au dosage des cations (Fe^{2+}) dissous dans la solution. Le résultat de cette analyse est présenté dans le tableau suivant :

	$[\text{Fe}^{2+}]$	$\eta(\%)$
Acier nu	6.23	/
Acier revêtu par Ppy	0.66	89

Tableau III.3. Valeurs de concentration en ions Fe^{2+} libérés dans la solution durant le test de corrosion et l'efficacité du film Ppy synthétisé.

D'après ces résultats, on remarque que la quantité des ions Fe^{2+} libérés dans la solution corrosive est très faible dans le cas de l'acier revêtu avec Ppy comparant à l'acier nu. Cela peut être expliqué par le fait que le revêtement Ppy joue le rôle d'une barrière entre le substrat métallique et la solution corrosive empêchant ainsi la dissolution du métal et la formation des

produits de corrosion. L'efficacité du revêtement Ppy est de l'ordre de 89% affirmant le résultat obtenu par les mesures de courbes de polarisation.

b) Spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier (IRTF)

Afin d'accéder à la composition et la structure chimique des films polymériques, nous avons réalisé une analyse par spectroscopie FTIR. La figure.III.19 représente les spectres infrarouges des films de Ppy dopés et non dopés par les ions SDS et molybdates. La synthèse a été réalisée électrochimiquement dans le milieu acide oxalique $C_2H_2O_4$ (0,2M) pendant 1heure.

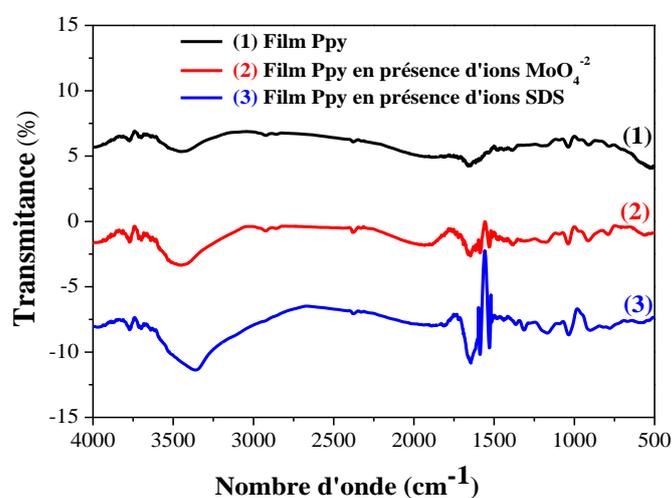


Figure III.15. Spectre infrarouge des films Ppy, Ppy/MoO₄²⁻ et Ppy/SDS électrodéposés sur acier en milieu acide oxalique.

Une fois la synthèse terminée, les films de Ppy sont rincés à l'eau distillée et séchés avant d'être grattés de la surface du substrat. Ensuite, la poudre de Ppy obtenue est broyée avec un mortier et mélangés avec du KBr pour préparer les pastilles.

Pour les trois spectres, les bandes d'absorption du polymère Ppy prédominent. En effet, les principales bandes du Ppy sont : la vibration de N-H à 3440 cm⁻¹[9] , la vibration et la déformation dans le plan de N-H à 1035cm⁻¹ et 1370cm⁻¹ respectivement [2, 9], la bande 1540 cm⁻¹est attribué à la vibration C=C [2] et le pic à environ 780 cm⁻¹ est caractéristique de la vibration de C-H hors plan dans les cycles aromatiques para-disubstitués, indiquant la formation du polymère[9].

La bande près de 1640 cm^{-1} est attribuée au groupe C=O des anions oxalates [10] et la bande 910 cm^{-1} est plus probablement attribuée aux vibrations des ions oxalate eux-mêmes dans le revêtement Ppy [9].

Une faible bande caractéristique des ions molybdates à environ 1320 cm^{-1} [2], apparaît sur le spectre de Ppy/MoO₄²⁻ ce qui confirme que ces ions ont diffusé dans la chaîne polymérique.

II.1.4. Mesures d'impédance électrochimique

La caractérisation de l'interface acier/film de Ppy par analyse de l'impédance électrochimique a été réalisée pendant tout le temps de protection du métal : à partir du moment où l'électrode est immergée en milieu corrosif jusqu'à ce que l'électrode atteigne le potentiel de l'acier nu. Les mesures d'impédance ont été réalisées au potentiel d'abandon avec une amplitude de signal égale à 10 mV dans un domaine de fréquence allant de 100 KHz à 10 mHz, à raison de 10 points/ décade.

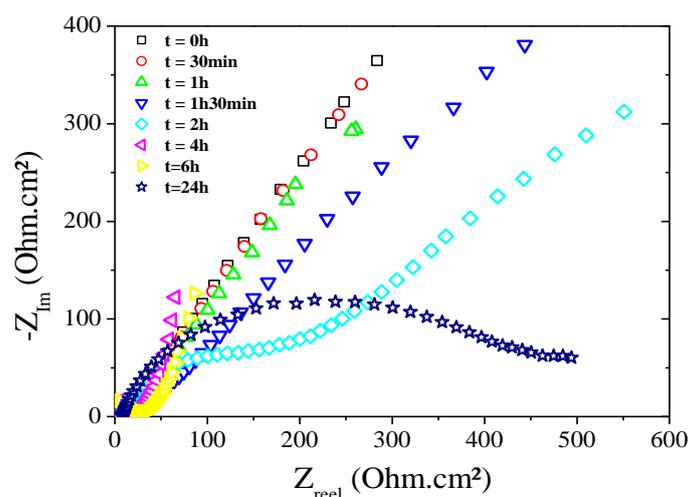


Figure III.16. Diagrammes d'impédance électrochimiques obtenus au potentiel d'abandon à différents temps d'immersion de l'acier revêtu d'un film de Ppy immergé dans NaCl3%.

La figure.III.16 présente le résultat de ces mesures à différents temps d'immersion.

Durant les premiers temps d'immersion, on observe une partie linéaire croissante représentative d'un comportement bloquant purement capacitif du film de Ppy recouvrant la surface métallique. Au-delà de 1 heure et 30 minutes d'immersion, les diagrammes changent de forme et tendent progressivement vers l'apparition d'une première boucle qui tend à

augmenter avec le temps d'immersion, suivie d'une seconde boucle attribuée aux phénomènes de diffusion. Cette seconde boucle est caractérisée par des valeurs de résistances importantes.

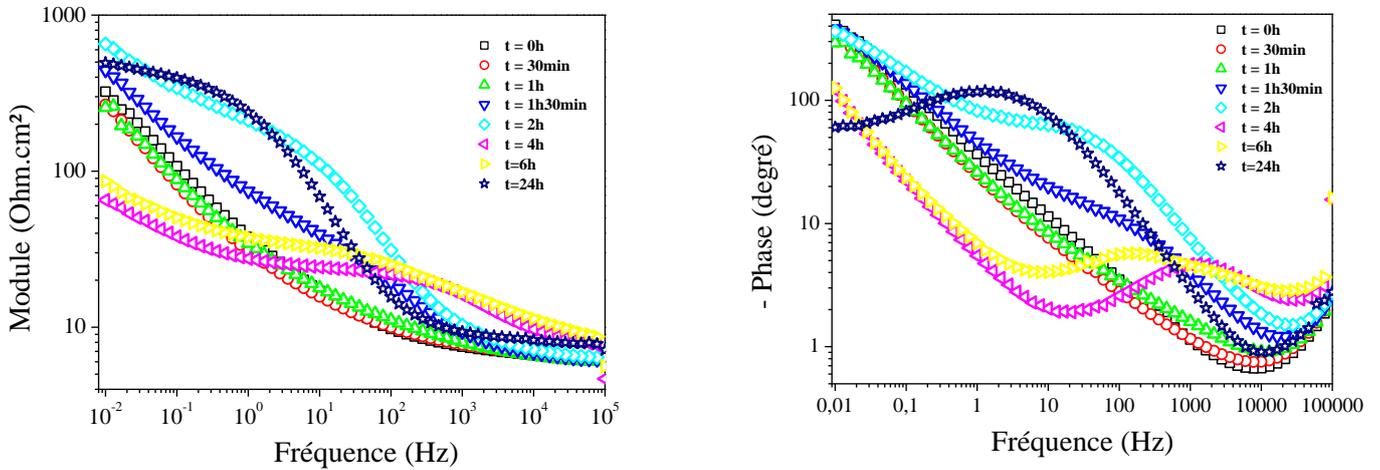


Figure III.17. Représentation de Bode des diagrammes d'impédance électrochimique de l'électrode en acier revêtue et immergée dans le milieu corrosif NaCl3%.

Ces résultats corroborent ceux obtenus précédemment par les mesures du potentiel à circuit ouvert et mettent en évidence le pouvoir protecteur des revêtements réalisés comme le montre la figure.III.18 pour un temps d'immersion de 2 heures.

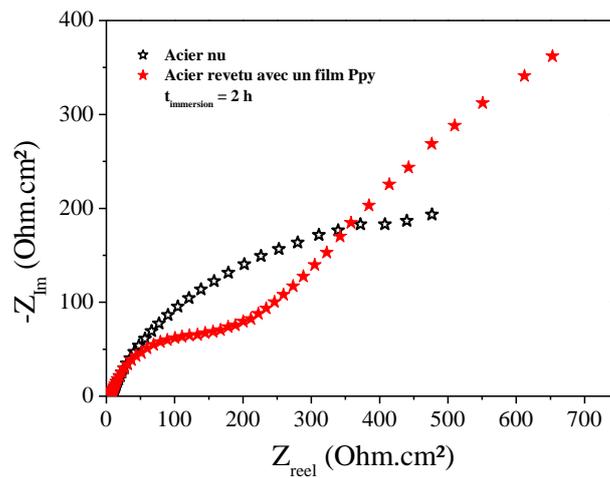


Figure III.18. Diagrammes d'impédance électrochimiques obtenus au potentiel d'abondant pour l'acier nu et revêtu d'un film de Ppy immergé dans NaCl3% pendant 2 heures.

Conclusion

Ce travail avait pour but d'évaluer le pouvoir protecteur des films de Ppy électrodéposés sur un substrat en acier dans un milieu corrosif NaCl3%. Les films ont été synthétisés pendant une heure.

Les résultats obtenus par la mesure du potentiel à circuit ouvert montrent clairement que les films Ppy protègent l'acier contre la corrosion et leurs dopages par les ions SDS et molybdates améliore considérablement le temps de protection. Ce résultat a été confirmé par les mesures d'impédance électrochimique et d'analyse spectrale.

Références bibliographiques

- [1] N.T.L. Hien ; «Elaboration de films polypyrrole par électropolymérisation sur un substrat Fer et caractérisation de leurs propriétés de protection contre la corrosion » ; Thèse de Doctorat, Université Paris6-Merie Curie, (2002).
- [2] Z. Chena , W. Yanga , B. Xub , Y. Guoa , Y.Chena , X. Yina , Y. Liu ; « Corrosion behaviors and physical properties of polypyrrole-molybdate coating electropolymerized on carbon steel » , Nanjing 210042, China (2018).
- [3] N. Brinis ; « Application des polymères conducteurs à l'inhibition de la corrosion de l'acier, Synthèse d'inhibiteurs solubles et élaboration de revêtement auto-cicatrisants» ; Mémoire de Magister en Génie des procédés option génie chimique. Université A. Mira – Bejaia – Algérie (2009).
- [4]H. Chemache , F. Ouali ; « Elaboration d'un revêtement à base de polypyrrole dopé par des contre ions. Application à la protection de l'acier contre la corrosion » ; mémoire de master, université A.Mira Bejaia (2019).
- [5] 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).
- [6] H. Amroude, N. Nasri ; « Elaboration et caractérisation de films de polypyrrole sur acier obtenus par électropolymérisation à courants continus et pulsés. Application à la protection contre la corrosion en milieu neutre », Mémoire d'Ingénieur d'état, filière : Génie des Procédés, option : Génie Chimique, Université A. Mira de Bejaia, 2012.
- [7]O. Toshiaki, I. Masahide, U. Mikito ; « Polypyrrole coating doped by molybdo-phosphate anions for corrosion prevention of carbon steels » ; J Solid State Electrochem., 10 (2006) 714.
- [8]U. Rammelt, L. M. DUC, W. Plieth; «Improvement of protection performance of polypyrrole by dopant anions»; Journal of Applied Electrochemistry (2005) 35:1225–1230.
- [9] H. Arabzadeh, M. Shahidi, M.M. Foroughi; «Electrodeposited polypyrrole coatings on mild steel: modeling the EIS data with a new equivalent circuit and the influence of scan rate and cycle number on the corrosion protection»; Journal of Electroanalytical Chemistry (2017).

[10] A.V. Syugaev, N.V. Lyalina, A.N. Maratkanova, A.G. Kurennya; «Effect of carbon nanotubes and finely-dispersed graphite particles on electrodeposition of polypyrrole»; *Journal of Synthetic Metals* 262 (2020) 116350.

Conclusion générale

Conclusion générale

Le problème de la corrosion a acquis une grande importance de nos jours, étant donné l'utilisation croissante des métaux et des alliages dans la vie moderne. L'étude de la corrosion se situe à un carrefour dans différents domaines : électrochimie, physique du solide, métallurgie, chimie, physique, thermodynamique ...etc., en plus de son intérêt scientifique pluridisciplinaire, elle répond à un enjeu industriel important.

Plusieurs moyens de protection sont applicables selon le milieu agressif et qui ont tous l'objectif de ralentir la vitesse de corrosion. Parmi ces moyens, l'utilisation des revêtements à base de polymères conducteurs connaît une large application.

Dans ce présent travail, nous nous sommes intéressés à la prévention contre la corrosion de l'acier en milieu chlorure NaCl 3% par des revêtements polymériques. Notre attention est portée sur le polypyrrole qui a l'avantage d'être synthétisé facilement dans un grand nombre de solvant et notamment dans l'eau. Une amélioration des propriétés de protection par dopage des films synthétisés est aussi abordée dans ce manuscrit.

Dans un premiers temps, nous avons suivi le comportement électrochimique de l'acier dans le milieu de synthèse acide oxalique aérée, en absence et en présence des différents ions dopants : MoO_4^{-2} , SDS et DBS. Ensuite, nous avons cherché à optimiser les conditions d'élaboration des films de Ppy bien adhérents sur la surface de l'acier, pour cela, nous avons fait la synthèse en mode galvanostatique pendant 1 heure. La perte de protection des revêtements est caractérisée par un paramètre électrochimique qui est le potentiel en circuit ouvert pris par l'électrode dans la solution d'attaque.

Les résultats des tests de corrosion ont montré que le revêtement présente une protection anodique de l'acier durant 2 heures pour une densité de courant imposée de $2\text{mA}/\text{cm}^2$. En présence de faible concentration en ions dopants : MoO_4^{-2} et SDS dans la solution de synthèse, les résultats de mesure du potentiel en circuit ouvert ont révélé une amélioration considérable du temps de protection. Cependant, la présence des ions molybdates dans le film a un effet plus marqué que le dopant SDS.

L'effet du temps d'immersion a été étudié par spectroscopie d'impédance électrochimique au potentiel d'abondant. Le résultat montre que le film de Ppy perd son efficacité après deux heures d'immersion dans le milieu corrosif NaCl3% confirmant le résultat obtenu par mesure de potentiel en circuit ouvert.

Les résultats et les conclusions issues de ce travail permettent de proposer certaines perspectives. En effet, ils seraient intéressants d'approfondir cette étude en proposant les mécanismes de protection de ces dopants et d'étudier l'effet de la température sur le temps de protection de l'acier. Il serait aussi souhaitable d'exploiter les résultats obtenus par les mesures d'impédance électrochimique afin de proposer un modèle de circuit équivalent approprié permettant une meilleure compréhension des phénomènes se déroulant à l'interface métal/solution.

Résumé

L'objectif de ce travail est d'étudier les conditions de synthèse d'un revêtement à base d'un polymère conducteur polypyrrole (Ppy) afin de l'appliquer comme couche protectrice de l'acier contre la corrosion en milieu NaCl3%. Les revêtements obtenus présentent une protection anodique et leurs dopages par les ions molybdates et dodécyl sulfate de sodium (SDS) améliore considérablement le temps de protection. Une meilleure protection est obtenue en présence des ions molybdates à très faible concentration. Cette amélioration est le résultat d'une auto cicatrisation de la couche passive sous-jacente par ces ions.

Abstract

The objective of this work is to study the synthesis conditions of coating based on a conductive polymer polypyrrole (Ppy) in order to apply it as a protective layer for steel against corrosion in NaCl3% medium. The obtained coatings present an anodic protection and their doping with molybdate ions and sodium dodecyl sulfate (SDS) improves considerably the protection time. A better protection is obtained in the presence of molybdate ions at very low concentration. This improvement is the result of self-healing of the underlying passive layer by these ions.