

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF M'SILA

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTAMENT DE CHIMIE

N° :



DOMAINE : SCIENCE DE LA MATIERE

FILIERE : CHIMIE

OPTION : CHIMIE DES MATERIAUX

Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique

Par :

GUECHACHE Imane

ATTAR Hind

Intitulé

**Utilisation de matériau composite :
polypyrrole/nanoparticules, comme inhibiteur de
corrosion pour l'acier inoxydable A316 en milieu
acide sulfurique**

Soutenu le 23/06/2021, devant le jury composé de :

MOKRANI Cheikh

NESSARK Faiza

YOUSFI Samia

MC(A) Université de M'sila

MC(B) Université de M'sila

MA(A) Université de M'sila

Président

Rapporteur

Examinatrice

Année universitaire : 2020 / 2021

Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire a été effectué au laboratoire de graduation et d'électrochimie à l'université de M'sila.

Tout d'abord, nous rendons grâce à Dieu le tout puissant de nous avoir donné le courage et la force nécessaire pour réaliser ce travail.

Le grand merci à notre encadreur *Dr. F. NESSARK* enseignante à l'université de M'sila, pour son aide, sa disponibilité et ses orientations qui nous permis de mener à bien l'ensemble de nos recherches

Nous remercions également les membres de jury pour l'honneur qu'ils nous font en acceptant de juger notre travail.

Nous remercions également à tous les membres de laboratoire, enseignants, à toute personne qui ont contribué de près ou de loin à ce travail

Dédicaces

Je dédie ce travail :

- *A mon père, qui m'a toujours poussé et motivé dans mes études, que Dieu ait pitié de lui et le fasse vivre dans son paradis et à ma chère mère que Dieu la garde.*

- *A mes chers frères et ma chère sœur.*
- *A toute ma famille.*
- *A tous mes amis.*
- *A toute personne ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail*

GUECHACHE Imane

Je dédie ce travail :

- *A mes chers parents que Dieu les garde.*
- *A mon marié.*
- *A mes chers frères et sœurs.*
- *A toute ma famille.*
- *A tous mes amis.*
- *A toute personne ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail*

ATTAR Hind



Sommaire

INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
CHAPITRE I : Étude bibliographique	
I.1. GÉNÉRALITE SUR LES POLYMÈRES ORGANIQUES CONDUCTEURS	2
I.2. POLYPYRROLE	3
I.2.1. Historique	3
I.2.2. Structure chimique du polypyrrole	4
I.2.3. Synthèse du polypyrrole	5
I.2.3.1. Synthèse par voie chimique du polypyrrole	6
I.2.3.2. Synthèse par voie électrochimique	7
I.2.4. Application du polypyrrole	7
I.3. OXYDE DE ZINC	8
I.3.1. Propriétés principales d'oxyde de Zinc	8
I.3.1.1. Propriétés structurales d'oxyde de Zinc	8
I.3.1.2. Propriétés électriques d'oxyde de Zinc	9
I.3.2. Application d'oxyde de Zinc	9
I.3.2.1. Cellules photovoltaïques	9
I.3.2.2. Générateurs piézoélectriques	10
I.4. DIOXYDE DE TITANE	11
I.4.1. Historique	11
I.4.2. Cristallographie du dioxyde de Titane	12
I.4.3. Propriétés du dioxyde de Titane	13
I.4.4. Applications du dioxyde de Titane	14
I.4.4.1. Industrie	14
I.4.4.2. Électrocatalyse	14
I.4.4.3. Conversion de l'énergie solaire	14
I.4.4.4. Nouveaux dispositifs	15
I.5. ACIER INOXYDABLE	15
I.5.1. Historique des aciers inoxydables	15
I.5.2. Généralité sur l'acier inoxydable	16
I.5.3. Classes des aciers inoxydables	17
I.5.3.1. Aciers inoxydables martensitiques	17
I.5.3.2. Aciers inoxydables ferritique	17

Sommaire

I.5.3.3. Aciers inoxydables austénitiques	18
I.5.4. La corrosion et la passivation des aciers inoxydables.	18
I.5.5. Les éléments d'addition	19
I.5.6. Utilisation des aciers inoxydables	21
I.5.7. Acier inoxydable 316	21

CHAPITRE II : Méthodes et techniques expérimentales

II.1. PRODUITS CHIMIQUES	23
II.1.1. Solvants et électrolyte support	23
II.1.2. Réactifs utilisés	23
II.2. Instrumentation et cellule de mesure utilisé	24
II.3. TECHNIQUES EXPERIMENTALES UTILISÉES	25
II.3.1. Potentiel en circuit ouvert	25
II.3.2. Voltampérométrie cyclique	25
II.3.2.1. Avantages de la voltampérométrie	27
II.3.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique	27
II.3.3.1. Avantage de la méthode	29

CHAPITRE III : Etude de la tenue à la corrosion d'un acier A 316 modifier par un matériau composite (PPy + ZnO) ou (PPy + TiO₂)

III.1. ETUDE PAR VOLTAMPÉROMÉTRIE CYCLIQUE	30
III.1.1. Eléctropolymérisation du pyrrole sur l'acier A316	30
III.1.2. Eléctropolymérisation du pyrrole en présence de ZnO sur l'acier A316	31
III.1.3. Eléctropolymérisation du pyrrole en présence de TiO ₂ sur l'acier A316	33
III.1.4. Analyse des films de polypyrrole non ou modifiés par l'incorporation de ZnO ou de TiO ₂ déposés sur l'acier A316	35
III.1.5. Effet de la teneur de ZnO ou de TiO ₂ dans des films de polypyrrole déposés sur l'acier A316	36
III.2. ETUDE PAR SPECTROSCOPIE D'IMPÉDANCE	38
CONCLUSION GÉNÉRALE	40
Références bibliographiques	41

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Le domaine des polymères organiques conducteurs a connu un véritable essor depuis la découverte à la fin des années 70 du premier polymère conducteur intrinsèque. En effet, en 1977, Heeger, Mac Diarmid et Shirakawa [1] mettent en évidence les propriétés conductrices de films de poly (acétylène), dopé avec une quantité contrôlée d'accepteur d'électrons. La compréhension des mécanismes de dopage et de la transition métal/isolant dans les polymères conducteurs a ouvert la voie à de nombreux travaux qui ont valu à leurs auteurs l'attribution du prix Nobel de Chimie 2000.

Ce domaine, à l'interface de la chimie et de la physique de la matière condensée, s'est développé de façon croissante au cours de ces deux dernières décennies et l'ensemble de ces travaux permet aujourd'hui d'envisager de multiples applications technologiques, ce qui permet leur utilisation comme afficheurs électrochromes (écrans plats, diodes), dans le stockage de l'énergie (batteries et piles au lithium), la protection des métaux contre la corrosion, l'électrocatalyse et dans la fabrication des composants électroniques [2-4], les capteurs à gaz, biocapteurs (analyse d'ADN, de protéines, antipollution), et l'optique non linéaire.

Parmi les polymères organiques conducteurs, le polypyrrole (PPy) qui a trouvé son application dans différents champs industriels grâce à sa stabilité typique, sa synthèse simple et non coûteuse, sa bonne stabilité à l'air ambiant et surtout à ses bonnes propriétés de conduction électronique permettant d'atteindre des conductivités à 100 S.cm^{-1} [5-8].

Le domaine de la protection anticorrosion qui nous intéresse et l'objectif de notre travail porte sur l'électrosynthèse et caractérisation électrochimique de matériaux composites organique-inorganique à base de polypyrrole dans lequel est incorporé des nanoparticules de ZnO et de TiO₂, par voie électrochimique, en vue, de son utilisation comme matériaux d'électrode et comme moyen de protection contre la corrosion. Le mémoire est répartie trois chapitres.

Dans le premier chapitre, nous présentons une généralité sur les polymères conducteurs suivis d'une description détaillée du polypyrrole, les méthodes de synthèse de ce dernier, les mécanismes de polymérisation, et leurs applications. Un rappel sur l'oxyde de zinc, le dioxyde de titane et on parle aussi sur les aciers inoxydables.

Le deuxième chapitre comporte le matériel et la présentation des techniques de caractérisation de polypyrrole et ses complexes métalliques. Le troisième chapitre consiste en la présentation des résultats expérimentaux et leur interprétation.

Enfin, le travail se termine par une conclusion générale, résumant l'essentiel des résultats obtenus de ce travail.

CHAPITRE I : Etude bibliographique

I.1. GÉNÉRALITE SUR LES POLYMÈRES ORGANIQUES CONDUCTEURS

Le développement des polymères conducteurs, a commencé au début des années 1970 avec la mise en évidence d'une conductivité de type métallique ($\approx 10^3 \text{ S.cm}^{-1}$) pour le polynitrure de soufre $[(-S=N-) x]$. Cette propriété remarquable suscita, en effet, l'intérêt de la communauté scientifique qui proposa rapidement d'autres composés pouvant présenter des propriétés analogues. Les polymères conducteurs intrinsèques sont des polymères conjugués. Ils ont été les plus largement étudiés depuis la découverte du premier polymère conducteur intrinsèque par Mac Diarmid, Heeger et Shirakawa et Coll [1] en 1977. Ces auteurs ont découvert que l'oxydation partielle du film du polyacétylène par l'iode était possible mettant ainsi en évidence la propriété de conduction du premier polymère organique conducteur, le polyacétylène : c'est la naissance des polymères conducteurs [9-14].

Pour qu'un polymère puisse conduire l'électricité, il peut comporter alternativement des liaisons simples et doubles entre ses atomes de carbone. Il doit aussi être dopé, ce qui consiste à enlever des électrons (par oxydation) ou à ajouter des électrons (par réduction). Ces trous ou ces électrons supplémentaires peuvent se déplacer tout au long de la chaîne de polymère qui devient ainsi conducteur d'électricité. Après la synthèse du polyacétylène, d'autres macromolécules possèdent le même enchaînement de simple et double liaisons carbone-carbone qui peuvent être synthétisé chimiquement puis le polymère conducteur est obtenu par voie électrochimique.

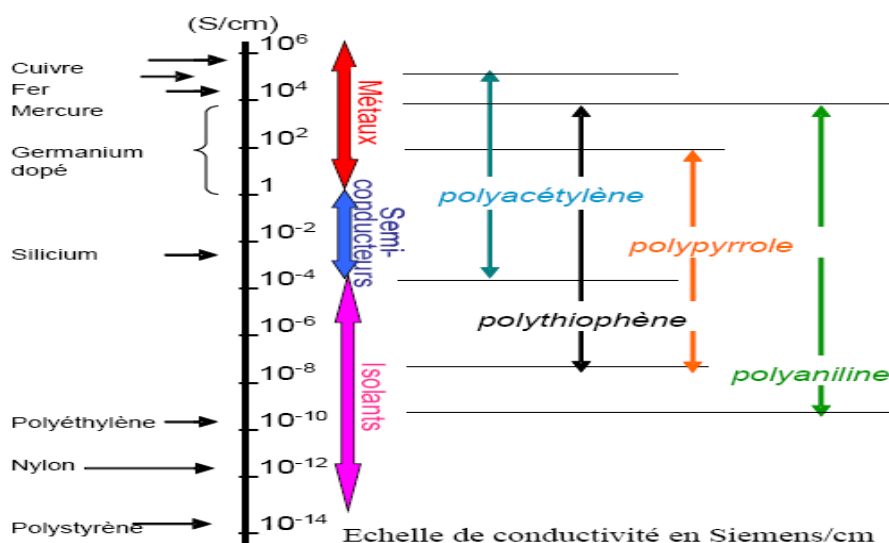


Figure I.1. Les principaux polymères conducteurs et leur conductivité électrique [15].

CHAPITRE I : Etude bibliographique

Les polymères conducteurs peuvent être classés selon différents critères, ils peuvent être classés en plusieurs familles, telles que :

- Les polymères extrinsèques ou composites
- Les polymères intrinsèques qui sont des polymères conjugués. Eux-mêmes peuvent être classés en trois types :
 - ✓ Les polymères conducteurs ioniques
 - ✓ Les polymères à conductivités mixte
 - ✓ Les polymères conducteurs électroniques

I.2. POLYPYRROLE

Le polypyrrole (PPy) est un polymère conducteur, à l'état dopé, dont les propriétés électriques sont les plus stables en présence d'air [16, 17]. Il présente toutefois une vulnérabilité à l'atmosphère lorsqu'il est à l'état neutre. Il y a un intervalle de la conductivité électrique (σ) dans le polypyrrole $10^{-3} < \sigma < 100$ (S.cm⁻¹) selon la fonctionnalité et le modèle de substitution du monomère et de la nature du contre-ion ou dopant.

I.2.1. Historique

Le pyrrole a été isolé par distillation pour la première fois par T. Anderson en 1857 tandis que sa formule exacte n'a été élucidée qu'en 1870 par Bayer et Emmerling [18]. La formule chimique du pyrrole est C₄H₅N, et sa masse molaire est 67,09 g.mol⁻¹. En 1916, Angeli et Alessandri [19] ont réalisé pour la première fois la polymérisation par oxydation chimique du pyrrole en présence de peroxyde d'hydrogène. Le polypyrrole est obtenu sous forme de poudre noire, peu conductrice et amorphe. Par voie électrochimique, la polymérisation du pyrrole sur le platine dans l'acide sulfurique a été rapportée pour la première fois par Dall'Olio [20] en 1968. Diaz et Kanazawa [11, 12] ont décrit en 1979 la polymérisation électrochimique du pyrrole sur une électrode de platine dans l'acétonitrile.

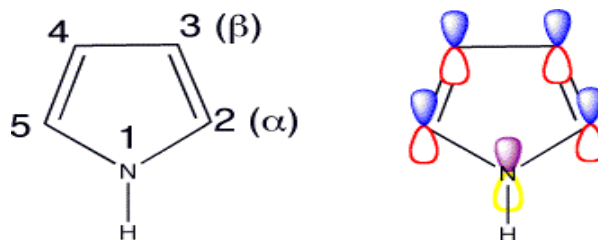


Figure I.2. Structure chimique du pyrrole.

CHAPITRE I : Etude bibliographique

Tableau I.1: Quelques propriétés du pyrrole [21].

Nom IUPAC	Azole
Masse molaire	67.09 g/mol
pK _a	0.4 (Py H ⁺ /Py H) et 16.5 (Py H/ Py ⁻)
Température de la fusion	-23.4 °C
Température d'ébullition	129.7 à 131 °C
Solubilité	45 g.L ⁻¹ (eau à 25°C), Soluble dans l'alcool, l'éther et les acides dilués.
Masse volumique	0.9698 g.cm ⁻³ (20°C)

I.2.2. Structure chimique du polypyrrole

Le polypyrrole est formé d'unités de pyrrole (figure I.3), cette structure fournit un degré maximal de conjugaison et la capacité de donner des conductivités électriques élevées [22], la forme finale du polypyrrole est celle d'une longue épine dorsale conjuguée.

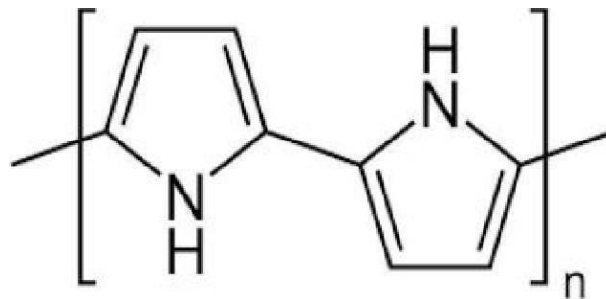


Figure I.3. Structure chimique du polypyrrole.

Le polypyrrole a des structures de résonance qui ressemblent aux formes aromatiques ou de quinoid (figure I.4). Dans cet état neutre, le polymère ne conduit pas et ne devient pas seulement conducteur quand il est oxydé. La charge liée à l'état oxydé est délocalisée typiquement au-dessus de plusieurs unités de pyrrole et peut former un cation radical (polaron) ou un dication (bipolaron).

Les dopants typiques utilisés, sont les anions suivants : AsF₆⁵⁻ , BF₄⁴⁻ , ClO₄⁴⁻ , CH₃C₆H₄SO₃³⁻ , CF₃SO₃³⁻ , PF₆⁶⁻ [23].

CHAPITRE I : Etude bibliographique

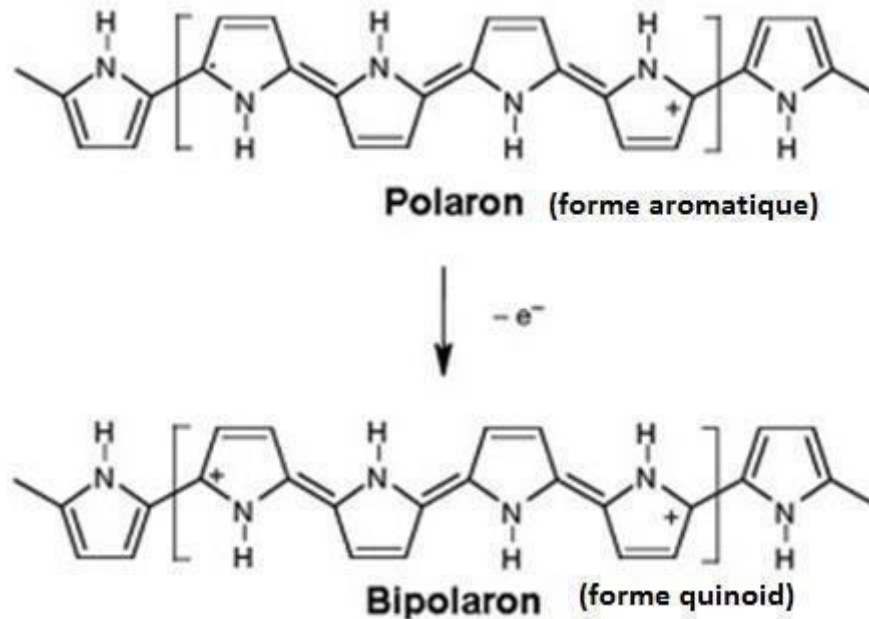


Figure I.4. Structure chimique de polypyrrole sous les formes neutre aromatique et de quinoid.

I.2.3. Synthèse du polypyrrole

La synthèse de polypyrrole peut se faire par voie chimique ou par voie électrochimique [24, 25], et les mécanismes de polymérisation du pyrrole sont complexes mais on peut en donner un schéma simplifié (figure I.5).

Ces mécanismes reposent sur des réactions d'oxydo-réduction bien définies. La réaction spontanée qui se produit est la réaction de l'oxydant du couple du potentiel standard le plus élevé avec le réducteur (pyrrole) du couple du potentiel standard le plus faible. Dans un premier temps, il y a donc une oxydation du pyrrole (initiée par un agent oxydant tel qu'un acide de Lewis ou par un courant) en un radical cation (étape d'initiation) qui réagit pour former un dimère doublement chargé (étape de propagation). La perte de deux protons est alors favorisée pour conduire à un dimère aromatique plus stable.

Les oxydations successives vont conduire à une réaction radicalaire en chaîne qui va accroître la longueur de la chaîne de polypyrrole. La réaction se poursuit tant que les deux potentiels sont différents et se termine par une étape de terminaison.

Le polymère est alors obtenu à l'état dopé extrinsèque (dopage de type **p**) et donc conducteur grâce à la présence des contre-ions assurant l'électroneutralité [26, 27].

CHAPITRE I : Etude bibliographique

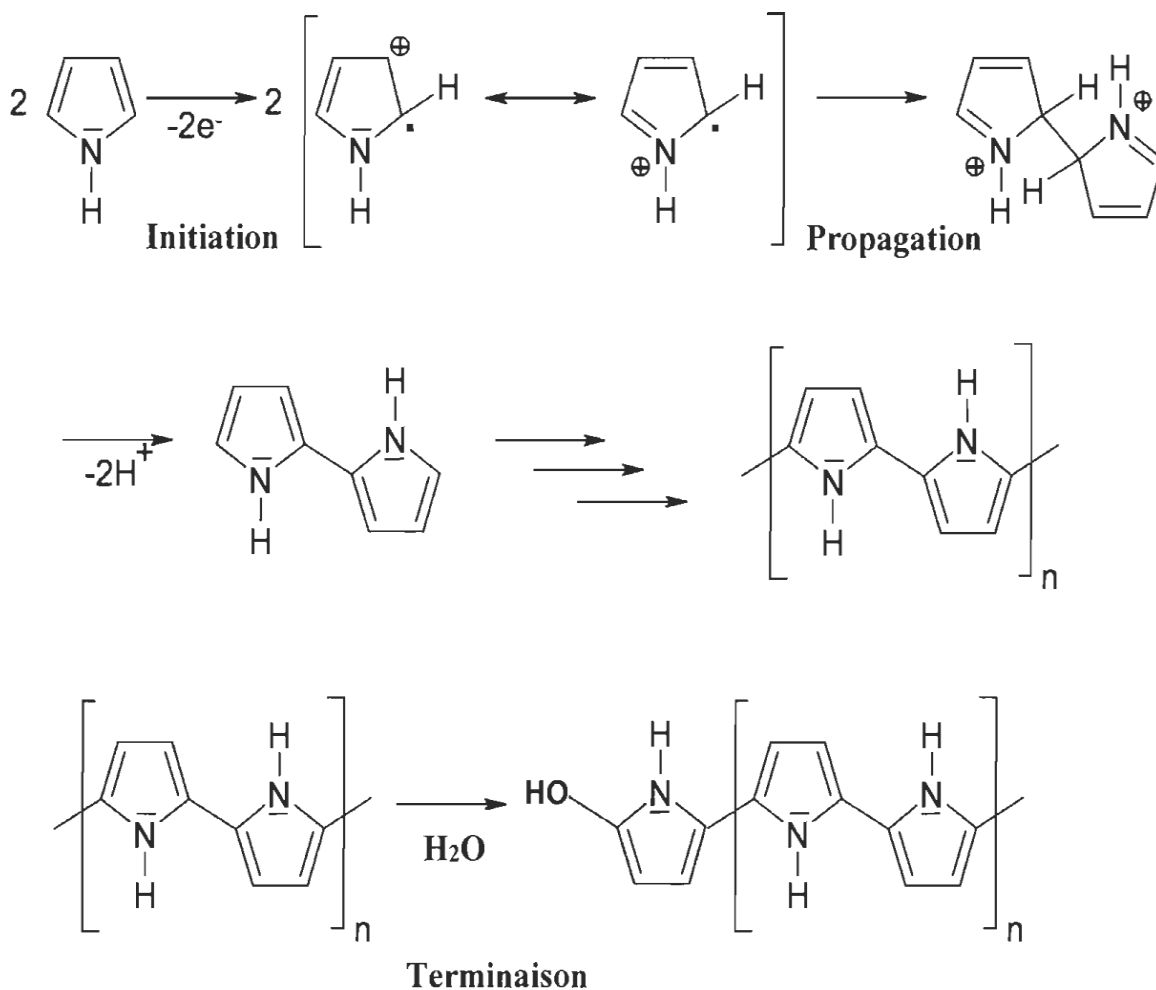


Figure I.5. Réaction de polymérisation simplifiée du pyrrole.

I.2.3.1. Synthèse par voie chimique du polypyrrole

Les synthèses chimiques les plus souvent utilisées conduisent à l'obtention d'une poudre noire [28]. Ces synthèses consistent à polymériser le pyrrole en solution.

Le solvant idéal est celui dans lequel l'oxydant et le monomère sont solubles et qui permet d'obtenir un polymère de bonne qualité, tel que l'eau, les alcools et l'éther [29].

Il est préférable de choisir un métal de transition comme amorceur (un oxydant). Les composés à métaux de transition les plus utilisés sont à base de fer (III), tel que FeCl_3 [30- 32] ou $\text{Fe}(\text{NO})_3$, de cuivre (II), tels que CuBr_2 ou CuCl_2 . En pratique, Fe^{3+} est principalement utilisé sous la forme FeCl_3 qui n'induit pas de réaction secondaire et dont la forme réduite Fe^{2+} est facilement éliminable du polymère.

CHAPITRE I : Etude bibliographique

I.2.3.2. Synthèse par voie électrochimique

La synthèse électrochimique était la principale voie de polymérisation étudiée au départ, car elle permet l'obtention de films minces, mais conducteurs [33], ainsi qu'un bon contrôle des propriétés des films de PPy synthétisés. Cependant, celui-ci ne peut être obtenu qu'à partir d'une surface conductrice (impossible à obtenir sur une surface non conductrice).

Or toutes les électrodes ne peuvent pas être utilisées puisque dans le cas des métaux oxydables comme le zinc ou le cuivre, une compétition s'engage entre l'oxydation de l'électrode métallique et celle du pyrrole. Un des avantages de cette voie est la possibilité d'incorporer une grande variété de contre-ions à partir de l'électrolyte choisi.

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.

I.2.4. Applications du polypyrrole

Le PPy se caractérise par une remarquable stabilité à l'air (à l'état dopé), une résistance thermique et mécanique convenables, une grande simplicité de préparation et des propriétés électrochimiques intéressantes. Ces qualités ont fait de PPy un modèle d'étude fondamentale, mais ont également suscité un intérêt croissant dans le domaine de la recherche industrielle. En effet, depuis longtemps, de nombreux efforts ont été consacrés pour mettre au point des dispositifs mettant à profit la conductivité électrique du PPy, sa sensibilité aux gaz et aux ions, sa photo conductivité, et sa capacité à stocker des charges. L'utilisation du PPy dans les membranes échangeuses d'ions [34- 36], dans les batteries rechargeables [37], dans les capteurs [38-40], dans le dispositif électroluminescent ou électrochromique [41], dans la protection anticorrosion [42- 44].

Le domaine de la protection anticorrosion qui nous intéresse dans notre étude. Le pouvoir anticorrosion du PPy dépend de son degré d'oxydation. A l'état réduit, le film de PPy non conducteur se comporte comme une barrière à l'instar des revêtements polymères classiques. Cette barrière n'est efficace que si le dépôt est épais (2-10 μm), sans défaut et si la porosité est réduite. A l'état oxydé, le comportement du PPy (conducteur) est plus complexe. Dans ce cas, le substrat et le revêtement de PPy sont tous deux électroactifs : une pile galvanique est alors constituée comme dans le cas de la protection d'un métal par un revêtement métallique [45].

CHAPITRE I : Etude bibliographique

I.3. OXYDE DE ZINC

L'oxyde de zinc est un composé inorganique de formule chimique ZnO. C'est un semi-conducteur de type II-VI. Il possède une large bande interdite directe de 3,37 eV à température ambiante.

I.3.1. Propriétés principales d'oxyde de Zinc

I.3.1.1. Propriétés structurales d'oxyde de Zinc

L'oxyde de zinc (ZnO) que l'on trouve dans la nature est connu sous le nom de Zincite. Il se cristallise généralement selon la phase hexagonale compacte B4 (Wurtzite). Cependant il peut être synthétisé selon la phase cubique B3 (Blende) lorsqu'il est déposé sur certains substrats de symétrie cubique. L'application d'une grande pression hydrostatique (10^{-15} GPa) au ZnO de structure Wurtzite, le transforme en phase B1 (Rocksalt) qui est métastable. Dans tout ce travail, nous nous intéresserons uniquement au ZnO de structure Wurtzite. Le ZnO de structure hexagonale compacte Wurtzite peut être décrit par l'alternance de deux réseaux de type hexagonal compact l'un de Zn^{2+} et l'autre de O^{2-} décalés d'un vecteur $u = 0,379 c$ (figure I.6).

Les paramètres de la maille primitive du ZnO dans les conditions normales de température et de pression sont donnés par $a = 0,32498$ nm et $c = 0,52066$ nm [46].

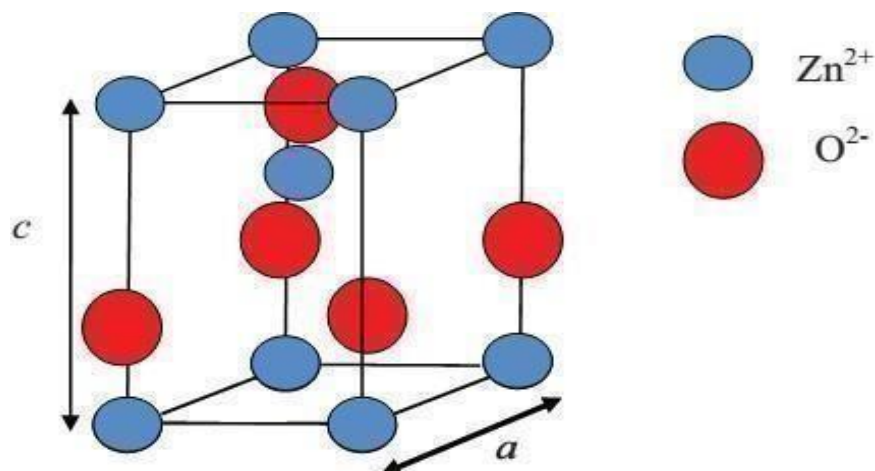


Figure I.6. Maille primitive de la phase Wurtzite du ZnO.

CHAPITRE I : Etude bibliographique

I.3.1.2. Propriétés électriques d'oxyde de Zinc

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur de type II-VI à large bande interdite directe de 3,37 eV à température ambiante [47, 48]. Cette énergie appelée également gap correspond à celle qui fait passer un électron de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC).

Le ZnO présente une conductivité électrique naturelle de type **n** qui est due à la présence des atomes de zinc interstitiels. En faisant varier la valeur de la conductivité par des procédés de dopage, on peut faire passer le gap de 3,30 à 3,39 eV [49, 50]. Les dopants usuellement utilisés pour le ZnO appartiennent généralement aux groupes III et IV du tableau de Mendeleïev. Dans ce cas, ils remplaceront les atomes de zinc en occupant leurs sites atomiques. Le dopage peut aussi se faire en utilisant des éléments du groupe VII du tableau périodique des éléments, dans ce cas, on doperait le ZnO par la substitution des atomes d'oxygènes.

I.3.2. Application d'oxyde de Zinc

Il existe de nombreuses applications faisant appel au ZnO dans de nombreux domaines, parmi ces applications on citera :

I.3.2.1. Cellules photovoltaïques

L'oxyde de zinc a été largement étudié pour les cellules solaires nanostructures (figure I.7). En effet, certain auteur a montré que l'utilisation de l'oxyde de zinc sous certaines conditions peut améliorer la performance de la cellule photovoltaïque. Doyoung et al [51] ont démontré que la lumière a une meilleure diffusion avec une surface plus rugueuse, composée des nanofils de ZnO. Cette dernière augmente le trajet du photon et l'utilisation des nanofils de ZnO a permis aussi l'intégration de colorant dans les cellules solaires.

L'incorporation de colorant dans les cellules solaires conduit à l'élargissement du spectre d'absorption du rayonnement solaire entraînant ainsi l'augmentation du rendement.

CHAPITRE I : Etude bibliographique

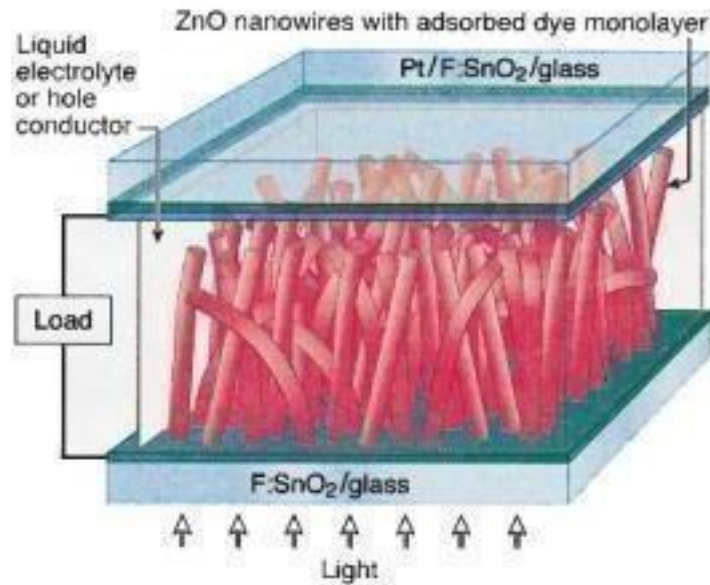


Figure I.7. Schéma d'une cellule solaire sensibilisée au colorant à base de nanofils [52].

I.3.2.2. Générateurs piézoélectriques

Le nano-générateur flexible de ZnO est susceptible de capter l'énergie provenant de la respiration humaine. Ce dispositif a pu générer environ 0,6 V et 0,5 μ A pour un faible débit d'air de 2 m/S, et atteint environ 1,3V et 0,8 μ A pour un débit de 5 m/s de flux d'air.

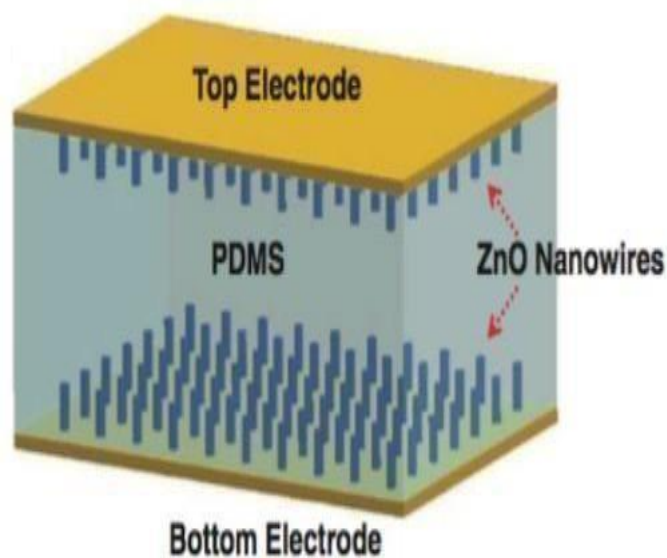


Figure I.8. Schéma d'un nano-générateur à base d'oxyde de zinc [53].

CHAPITRE I : Etude bibliographique

I.4. DIOXYDE DE TITANE

Le dioxyde de titane est un composé d'oxygène et de titane de formule TiO_2 présent dans la nature, et fabriqué industriellement, il est un semi-conducteur à large bande gap car la bande interdite de la structure anatase est estimée à 3,2 eV. Ceci qui est cohérent avec le fait que ce matériau est un bon absorbant dans le domaine du rayonnement ultra-violet et donc qu'il présente une couleur blanche (c'est un pigment blanc PW6 du couleur Index).

I.4.1. Historique

Le titane a été découvert en 1791, en Angleterre, par William Gregor qui a identifié ce nouvel élément dans le minéral d'ilménite $FeTiO_3$. Quatre ans plus tard, le chimiste allemand Martin Heinrich Klaproth redécouvrit cet élément dans le minerai rutile, et lui a donné le nom de titane. Le titane propre de ce minéral ne peut pas être extrait et se trouve uniquement dans des corps composés comme le dioxyde de titane (figure I.9) [54].

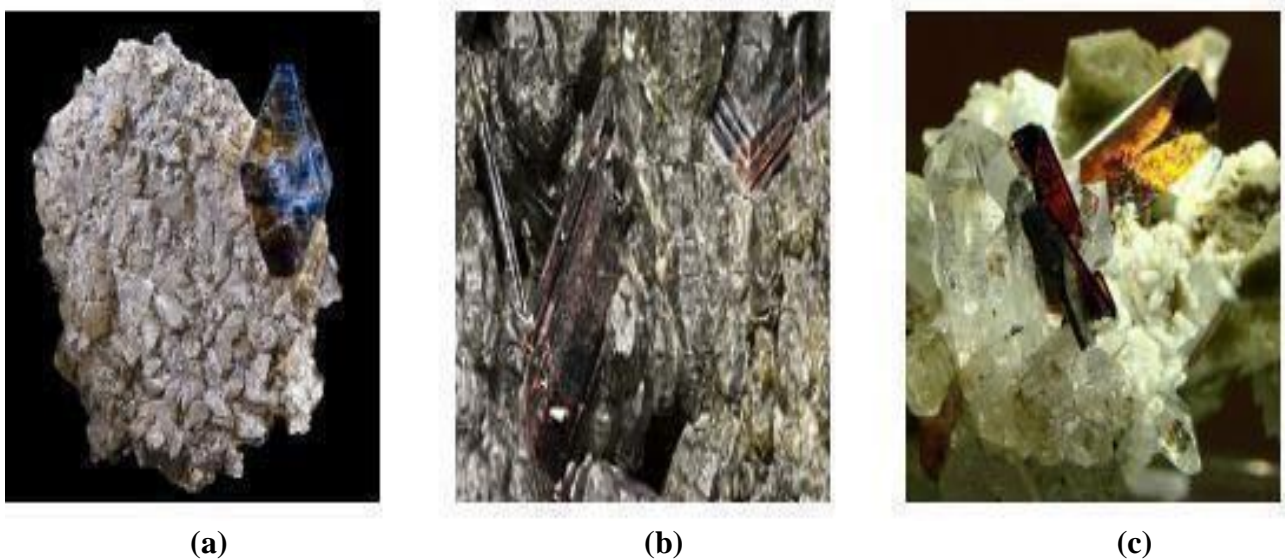


Figure I.9. Espèces minérales formée dioxyde deTitane : (a) anatase ; (b) rutile ; (c) brookite.

CHAPITRE I : Etude bibliographique

I.4.2. Cristallographie du dioxyde de Titane

Le dioxyde de Titane TiO_2 se trouve dans la nature sous trois structures cristallines qui sont dans l'ordre d'abondance, le rutile, l'anatase et la brookite. Les mailles de ces différentes structures sont données dans la (figure I.10).

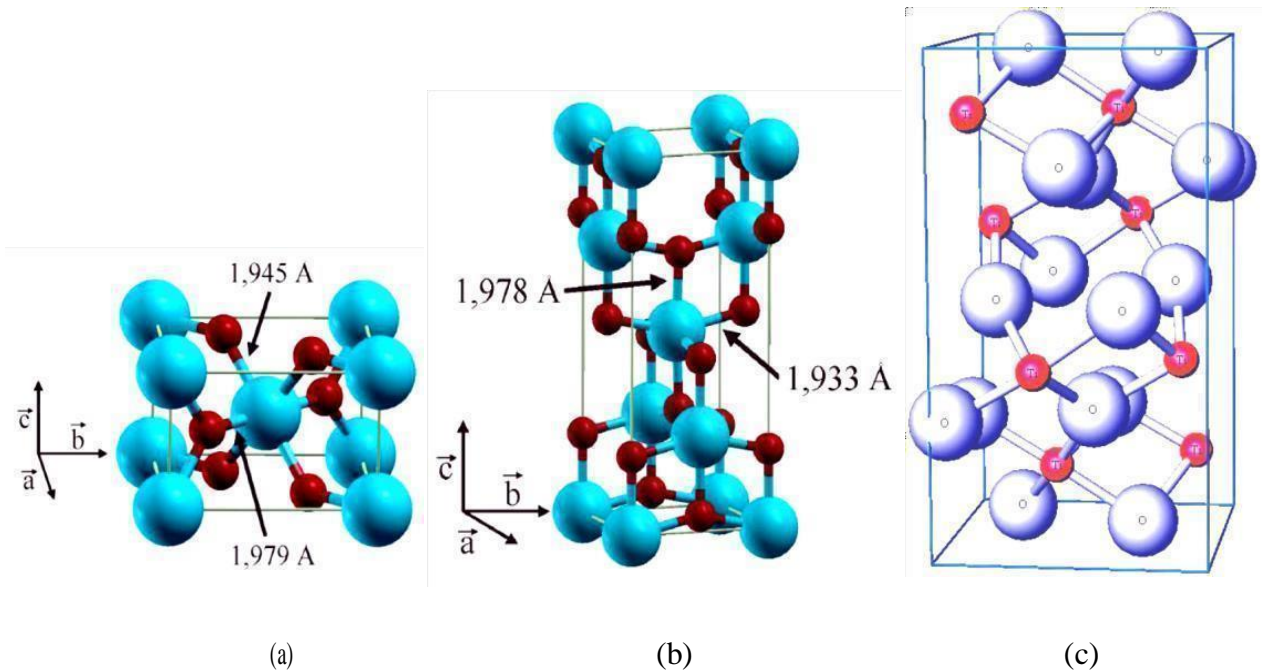


Figure I.10. Structures cristallographiques de TiO_2 : (a) rutile, (b) anatase, (c) brookite
(Ti en bleu, O en rouge)

La maille de la phase rutile est quadratique et contient en propre deux motifs TiO_2 , celle de l'anatase est quadratique centrée et contient en propre quatre motifs TiO_2 . Quant à la brookite, sa maille est orthorhombique et contient en propre huit motifs TiO_2 [55], (tableau I.2) résume les données cristallographiques de ces trois phases [56, 57]. La phase rutile possède l'énergie libre la plus faible et est donc la plus stable thermodynamiquement. C'est la forme la plus commune naturellement, la plus étudiée et la mieux connue des trois polymorphes.

L'anatase n'est passible thermodynamiquement mais la température de transition anatase rutile sous air se situant vers $300\text{-}500^\circ\text{C}$, elle peut exister à température ambiante. Les propriétés électroniques de la phase anatase sont d'un grand intérêt pour des applications photovoltaïques.

Enfin la brookite est la forme la plus rare du minéral. Sa synthèse étant difficile, elle n'est que rarement étudiée [58].

CHAPITRE I : Etude bibliographique

Tableau I.2 : Caractéristiques structurales des principales phases de TiO₂

PROPRIETES	RUTILE	ANATASE	BROOKITE
Système cristallin	Quadratique	Quadratique	Orthorhombique
Paramètres de maille	a = b = 0,4594 c = 0,2959 $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$	a = b = 0,3784 c = 0,9515 $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$	a = 0,9184 b = 0,5447 c = 0,5145 $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$
Volume (nm ³)	62,4	136,3	257,4
Ordre de la maille	2	4	8
Compacité	0,705	0,645	0,655
Masse volumique(g.cm ⁻³)	4,24	3,83	4,17
Liaison Ti-O (nm)	0,1949 à 0,1980	0,1937 à 0,1965	0,187 à 0,204
Coordinance	[Ti ⁴⁺] =6 [O ²⁻] =3	[Ti ⁴⁺] =6 [O ²⁻] =3	[Ti ⁴⁺] =6 [O ²⁻] =3

I.4.3. Propriétés du dioxyde de Titane

Les principales propriétés d'un dioxyde de titane vont bien sûr être sa blancheur [59] (plus blanc ou plus éclatant qu'un autre) et sa tonalité (plus bleu ou plus jaune), qui sont dépendantes de la nature du cristal, mais aussi de la taille cristalline, du taux de TiO₂ et également de l'enrobage du pigment. Dans la majorité des cas, les pigments de dioxyde de titane sont composés de cristaux rutilés qui ont une taille cristalline plus importante que l'anatase ; ils sont plus compacts et moins photosensibles.

Les pigments de TiO₂ peuvent présenter une tonalité légèrement jaunâtre (plus prononcés avec les rutilés qu'avec les anatases) due à l'absorption par les deux formes cristallines dans la zone bleue du spectre visible.

Le TiO₂ comme pigment est extrêmement stable chimiquement [60-62] et n'est pas affecté par la chaleur ni par la lumière ou le sulfure d'hydrogène.

CHAPITRE I : Etude bibliographique

I.4.4. Applications du dioxyde de Titane

Le dioxyde de titane est appliqué dans de nombreux domaines :

I.4.4.1. Industrie

L'oxyde de titane est utilisé pour le blanchissement de la pâte à papier, de textile et comme pigment pour la peinture.

I.4.4.2. Électrocatalyse

Il a été mentionné qu'il y a quelques études expérimentales des réactions à la surface des semi-conducteurs qui peuvent être décrites comme réactions d'électrocatalyse. Ces études ont mené Miyake et Al [63, 64] à examiner l'oxydation des alcools en aldéhydes ou en cétones sur le TiO_2 . Ils suggèrent que ces réactions électrocatalytiques sur les semi-conducteurs sont plus directes et intéressantes que les réactions photocatalytiques.

I.4.4.3. Conversion de l'énergie solaire

La possibilité de l'application des semi-conducteurs dans la conversion de l'énergie solaire devient sans aucun doute l'impulsion principale dans ces dernières années avec le développement rapide des semi-conducteurs électrochimiques.

Ces semi-conducteurs possèdent deux formes électrochimiques: la première est l'oxydation des espèces par des trous arrivant à la surface des semi-conducteurs de « type n », la deuxième est la réduction d'autres espèces par des électrons se trouvant aussi à la surface des semi-conducteurs. Boddy [65] a remarqué que les trous à la surface de TiO_2 peuvent oxyder l'eau. Jishima et Hond [66] suggèrent qu'une telle oxydation d'eau par les trous est combinée à la réduction des protons par des électrons de la bande de conduction, ceci est une méthode pour la conversion directe de l'énergie optique en énergie chimique.

CHAPITRE I : Etude bibliographique

I.4.4.4. Nouveaux dispositifs

Circuits imprimés et photographie sont des domaines où on a besoin de la réduction des métaux nobles sur un matériau tel que le TiO_2 [67]. Le TiO_2 peut être aussi utilisé comme une source lumineuse [68]. Noufi et al [69] décrivent l'éclairage associé à la réduction de S_2O_8 sur le TiO_2 . L'oxyde de titane TiO_2 sous forme de couches minces trouve un large domaine d'application : il constitue la principale composante du film passif des alliages de titane et joue un rôle protecteur contre les attaques des milieux agressifs [70-72]. Il peut être employé aussi comme cellule photoélectrochimique [73] et il est également utilisé dans la fabrication des composants électroniques grâce à son constant diélectrique élevé [74, 75]. L'obtention des films d'oxyde de titane peut se faire par plusieurs techniques: l'évaporation [76] et l'oxydation thermique [77], la pulvérisation radiofréquence réactive [78, 79] et surtout par oxydation anodique du titane [73]. Le film formé par anodisation du titane en milieu acide consiste en une couche, en majeure partie du TiO_2 [80], sans écarter la probabilité de formation d'autres types d'oxydation.

I.5. ACIER INOXYDABLE

I.5.1. Historique des aciers inoxydables

L'histoire des aciers inoxydables est fortement liée à celle du chrome et aux travaux du chimiste français Nicolas-Louis Vauquelin (1763-1889) qui a découvert ce métal en 1797. Puis, Berthier, un autre français fait en 1821 les premières observations des propriétés inoxydables du fer allié au chrome [81].

En 1904, Léon Guillet puis Albert Portevin publia une série d'études relatives à la structure et aux propriétés des alliages fer-chrome couvrant les nuances martensitiques à 13 % de chrome et les nuances ferritiques à 17 % de chrome. En 1909, L. Guillet publia une étude sur les aciers inoxydables au chrome-nickel complétant ainsi ses études précédentes sur les alliages fer-chrome. À la même époque le métallurgiste allemand W. Giesen fit des recherches comparables. Les études de L. Guillet, A. Portevin et W. Giesen permirent ainsi, dès 1909, de classer les aciers inoxydables en fonction de leur structure et de définir les trois familles principales : martensitique, ferritique et austénitique [81].

CHAPITRE I : Etude bibliographique

Le passage au stade industriel est attribué à Harry Brearley pour les aciers inoxydables martensitiques. Il serait à l'origine de la première élaboration réalisée à Sheffield en 1913.

Un mérite analogue reviendrait aux allemands Benno Strauss et Eduard Maurer pour la production des aciers inoxydables austénitiques et aux américains Frederick Becket et Christian Dantsizen pour celle des aciers inoxydables ferritiques [81].

La première description de la passivité des aciers inoxydables est attribuée à l'allemand Philip Monnartz. Les recherches ultérieures ont porté sur le rôle des éléments d'alliage, elles ont conduit à la mise au point des nuances à durcissement structural dont les propriétés aux températures élevées ont été mises en évidence par Pierre Chevenard. Au début des années 1930 J. Hochmann a découvert les nuances biphasées austénoferritiques appelées de nos jours duplex [81].

I.5.2. Généralité sur l'acier inoxydable

On appelle acier un matériau dont le fer est l'élément prédominant et dont la teneur en carbone est généralement inférieure à 2 % et qui contient d'autres éléments.

Les aciers inoxydables (inox) ont été mis au point pour résoudre les problèmes de corrosion humide posés par les alliages ferreux, développés industriellement à partir du début vingtième siècle, la croissance de leur production se poursuit régulièrement. Ces aciers inoxydables sont définis comme des aciers titrant plus de 10,5 % de chrome, moins de 1,2 % de carbone et contenant éventuellement d'autres éléments d'alliages [82].

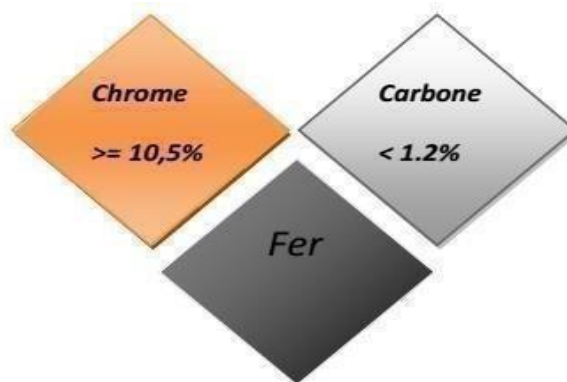


Figure I.11 : Éléments de base d'un acier inoxydable.

CHAPITRE I : Etude bibliographique

Ces aciers sont rendus résistants à la corrosion par la création naturelle d'une couche dite de passivation. Les matériaux les plus oxydables sont les plus corrodables, et les matériaux les plus corrodables sont les moins passivables. Ainsi le chrome, plus oxydable que le fer est l'additif majeur des aciers inoxydables. Allié au fer et au nickel, il provoque la formation sur leur surface d'un film d'oxyde ultrafin et inerte, riche en chrome qui est capable de ralentir ou même d'arrêter totalement la corrosion.

D'autres éléments sont ajoutés, notamment le nickel qui améliore les propriétés mécaniques en général et la ductilité en particulier, le molybdène ou le titane améliorent la stabilité de l'alliage pour des températures autres que l'ambiante ainsi que des éléments à hauts points de fusion comme le vanadium et le tungstène accompagné en général d'une augmentation de la teneur en chrome, pour obtenir la résistance aux hautes températures au contact d'une flamme (aciers réfractaires) [83].

I.5.3. Classes des aciers inoxydables

I.5.3.1. Aciers inoxydables martensitiques

Ces aciers inoxydables sont d'une structure entièrement martensitique, après trempe confère à ces nuances une limite d'élasticité, une résistance à la rupture et une dureté élevée. En principe ces aciers contiennent une teneur maximale de carbone limitée à (1,2 %). Leur teneur en chrome sont de (12 à 18 %), ils peuvent contenir jusqu'à (7 %) de nickel, et jusqu'à (3 %) de molybdène [84].

On trouve dans cette classe les nuances Z12C13 (410) – Z20C13 (420) – Z30C13 – Z40C14 – Z15CN16-02 (431) – Z100CD17 (440C) [85, 86].

I.5.3.2. Aciers inoxydables ferritiques

Les aciers inoxydables ferritiques ont une teneur en chrome inférieure à 27 %, une teneur maximale en carbone de 0,16 % (par exemple l'acier AISI 446), des teneurs faibles en d'autres éléments, comme l'aluminium (max 0,2 %), le molybdène (max 0,6 %), le manganèse (max 1%), le silicium (max 1%), et des teneurs en impuretés comme le soufre et le phosphore, respectivement inférieures à 0,03 % et 0,04 % [87].

Dans cette catégorie, il existe Z6C13 (403) – Z6CA13 (405) – Z8C17 (430) – Z8CD17-01 (430F) [85, 86].

CHAPITRE I : Etude bibliographique

I.5.3.3. Aciers inoxydables austénitiques

Les aciers inoxydables austénitiques ont des teneurs en chrome comprises entre 12 % et 30 %, en nickel entre 7 % et 35 %, les teneurs en carbone ont diminué au cours du temps pour atteindre 0,02 % elles sont relativement faibles pour d'autres éléments, comme le molybdène (max 5,6 %), le sélénium (max 0,2 %), et encore plus faibles en éléments dits « stabilisants » (Ti, Nb, Ta), les teneurs en impuretés comme le soufre et le phosphore étant respectivement inférieures à 0,030 % et 0,045 % [87].

Cette dernière classe regroupe les nuances Z2CN18-10 (304L) – Z2CND17-12 (316L) - Z2CND19-15 (317L) – Z6CN18-09 (304) – Z6CND17-11 (316) – Z8CN18-12 (305) – Z6CNT18-10 (321) – Z6CNNb18-10 (347). On a noté entre parenthèse la désignation ASTM la plus proche [85, 86].

Les applications de ces aciers sont nombreuses et variées dans tous les domaines où la résistance à la corrosion est une propriété importante. Cependant, dans certains cas, ces aciers ne sont pas utilisables, soit à cause de leurs propriétés mécaniques médiocres, soit en raison de leur sensibilité à certains modes particuliers de corrosion comme, par exemple, la corrosion sous contrainte [87].

I.5.4. La corrosion et la passivation des aciers inoxydables

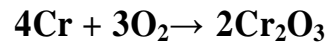
Les phénomènes de corrosion des métaux sont de nature électrochimique, le métal retrouve son état thermodynamiquement stable, l'état oxydé en présence d'un milieu oxydant (eau, atmosphère), le métal réagit avec l'environnement, cette réaction se faisant avec des échanges d'électrons.

Dans certains cas, les oxydes ou hydroxydes formés à l'interface métal/solution sont suffisamment bien organisés pour constituer un film protecteur vis-à-vis de la dissolution anodique, grâce à la résistance qu'ils offrent au passage des cations. C'est le cas des aciers inoxydables qui ont la particularité de développer un film d'oxydes dit film passif protecteur leur conférant une bonne résistance à la corrosion. L'existence de ces formes oxydées superficielles peut être prévu par les diagrammes potentiel-pH de Pourbaix [88].

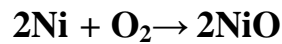
Le fer, constituant majoritaire des aciers, s'oxyde facilement, le produit de corrosion, la rouille, s'effrite ou se dissout dans l'eau, ce qui crée une dégradation de la pièce. À chaud, la diffusion des atomes oxydant dans l'épaisseur du métal peut compliquer encore le problème.

CHAPITRE I : Etude bibliographique

Une des manières d'éviter la corrosion consiste à mettre une quantité importante de chrome (Cr) dans l'acier (plus de 10,5 % en masse) : le chrome réagit avec le dioxygène de l'air et forme une couche d'oxyde de chrome Cr_2O_3



L'ajout de nickel améliore les propriétés de la couche passive ; celui-ci s'intègre à la couche d'oxyde.



I.5.5. Les éléments d'addition

➤ Chrome

Le chrome conformément à la norme européenne EN 10088-1, un acier est classé acier inoxydable s'il contient au minimum 10,5 % en masse de chrome et moins de 1,2 % de carbone, c'est le chrome qui donne aux aciers inoxydables leur résistance à la corrosion [89].

➤ Carbone

La teneur en carbone est limitée à un maximum de 1,2 % en masse afin d'éviter la formation de carbure [90] (notamment de carbures de chrome qui est un composé chimique très stable avide de chrome) qui sont préjudiciables au matériau. Par exemple, le carbure Cr_23C_6 qui peut apparaître dans l'austénite 18-9 a un effet négatif vis-à-vis de la corrosion intergranulaire (appauvrissement très important en chrome aux abords des carbures formés provoquant la perte du caractère d'inoxidabilité par captation du chrome) [91].

Autres éléments

➤ Nickel

Le nickel favorise la formation de structures homogènes de type austénitique. Il apporte les propriétés de ductilité, de malléabilité et de résilience. A éviter soigneusement dans le domaine du frottement.

➤ Manganèse

Le manganèse est un substitut du nickel. Certaines séries d'alliages austénitiques ont été développées permettant de faire face aux incertitudes d'approvisionnement du nickel [92].

CHAPITRE I : Etude bibliographique

➤ **Molybdène**

Le molybdène et le cuivre améliorent la tenue dans la plupart des milieux corrosifs, en particulier ceux qui sont acides, mais aussi dans les solutions phosphoriques soufrées.

Le molybdène accroît la stabilité des films de passivation.

➤ **Tungstène**

Le tungstène améliore la tenue aux températures élevées des aciers inoxydables austénitiques.

➤ **Titane**

Le titane doit être utilisé à une teneur qui dépasse le quadruple de la teneur en carbone. Il évite l'altération des structures métallurgiques lors du travail à chaud, en particulier lors des travaux de soudure où il prend la place du chrome pour former un carbure de titane (TiC) avant que ne se forme.

➤ **Carbure de chrome**

Le carbure de chrome préservant de ce fait le caractère inoxydable de l'acier en évitant l'appauvrissement en chrome de la matrice aux abords des zones carburées.

➤ **Niobium**

Le niobium a un point de fusion beaucoup plus élevé que le titane et présente des propriétés semblables. Il est utilisé dans les métaux d'apport pour soudage à l'arc électrique en lieu et place du titane qui serait volatilisé pendant le transfert dans l'arc électrique.

➤ **Silicium**

Le silicium joue également un rôle dans la résistance à l'oxydation, notamment vis-à-vis des acides fortement oxydants (acide nitrique concentré ou acide sulfurique concentré chaud) [93].

CHAPITRE I : Etude bibliographique

I.5.6. Utilisation des aciers inoxydables

Utilisation des aciers inoxydables : Les aciers inoxydables sont utilisés dans des domaines nombreuses et variées. Pratiquement tous les domaines industriels et grands publics les utilisent à deux raisons principales qui sont :

- Des propriétés très variées, qu'il s'agisse d'abord de résistance à la corrosion, mais aussi des caractéristiques mécaniques, de mise en œuvre, etc.

- L'existence de toutes les formes de produits : produits plats minces et épais, produits longs, fils, produits forgés et moulés, tubes, tôles plaquées, soudure, etc. Les aciers austénitiques représentent le gros de la production d'aciers inoxydables de 70 à 80 %. Contrairement à d'autres produits sidérurgiques, ils se développent car ils connaissent de nouvelles utilisations dans plusieurs domaines : automobile, centrales nucléaires, alimentaire, ménager et plates-formes pétrolières [94].

I.5.7. Acier inoxydable 316

La qualité 316 est la seconde forme d'acier inox austénitique la plus courante. Il a presque les mêmes propriétés physique et mécanique que l'acier inox 304, et contient une composition physique similaire. La différence essentielle est que l'acier 316 contient environ 2 à 3 pourcent de molybdène. L'addition augmente la résistance à la corrosion, particulièrement contre les chlorures et autres solvants industriels.

L'acier inox 316 est couramment utilisé dans beaucoup d'applications industrielles impliquant des traitements chimiques, tout comme dans des environnements très salins comme les régions côtières et les zones extérieures où des sels de déverglaçage sont courants. Dû à ses qualités non-réactives, l'acier 316 est aussi utilisé dans la fabrication d'instruments médicaux et chirurgicaux.

CHAPITRE I : Etude bibliographique

Tableau I.3 : Composition chimique de l'acier inoxydable A316.

Afnor NF A 35573 (France)	EN 10027 (européenne)	AISI (États -Unis)	Composition								
			% C	% Cr	% Ni	% Mo	% Si	% Mn	% P	% S	Aure S
X5CrNiMo 18-101.4401	Z6CND17-11	316	0,07	16 à 18	10 à 12,5	2 à 2,5	1	2	0,04	0,03	—

Tableau I.4 : Propriétés physiques de l'acier inoxydable A316 à température ambiante.

Propriété physiques (température ambiante).	
Chaleur spécifique (0-100°C)	500 J.Kg ⁻¹ .°K ⁻¹
Conductivité thermique	16,3 W.m ⁻¹ .°K ⁻¹
Résistivité électrique	7,4 μΩ /cm
Densité	7,99g/cm ³

CHAPITRE II : Méthodes et techniques expérimentales

Dans ce chapitre nous décrivons la cellule et les électrodes ainsi que les réactifs chimiques utilisés. Nous présentons ensuite les méthodes et les techniques électrochimiques utilisées pour étudier la protection de l'acier A316 par le film de polypyrrole, non ou modifié par incorporation électrochimique de l'oxyde de zinc (ZnO) ou par le dioxyde de titane (TiO₂).

II.1. PRODUITS CHIMIQUES

II.1.1. Solvants et électrolyte support

- Les solvants utilisés sont : l'acétonitrile (CH₃CN), l'eau distillée, et l'acide sulfurique (H₂SO₄)1N.

- L'électrolyte support est le perchlorate de lithium (LiClO₄), utilisé en milieu organique. Ce composé est un produit (Aldrich) pur pour analyse.

II.1.2. Réactifs utilisés

Les réactifs utilisés sont : le pyrrole (C₄H₅N) (Py) comme monomère avec une pureté de 99,99 % (produit Aldrich), l'oxyde de zinc (ZnO) sous forme de poudre avec une pureté de 99 % (taille des particules < 100 nm) et le dioxyde de titane (TiO₂) sous forme de poudre avec une pureté de 99 % (taille des particules ≈ 40 nm), comme semi-conducteur.

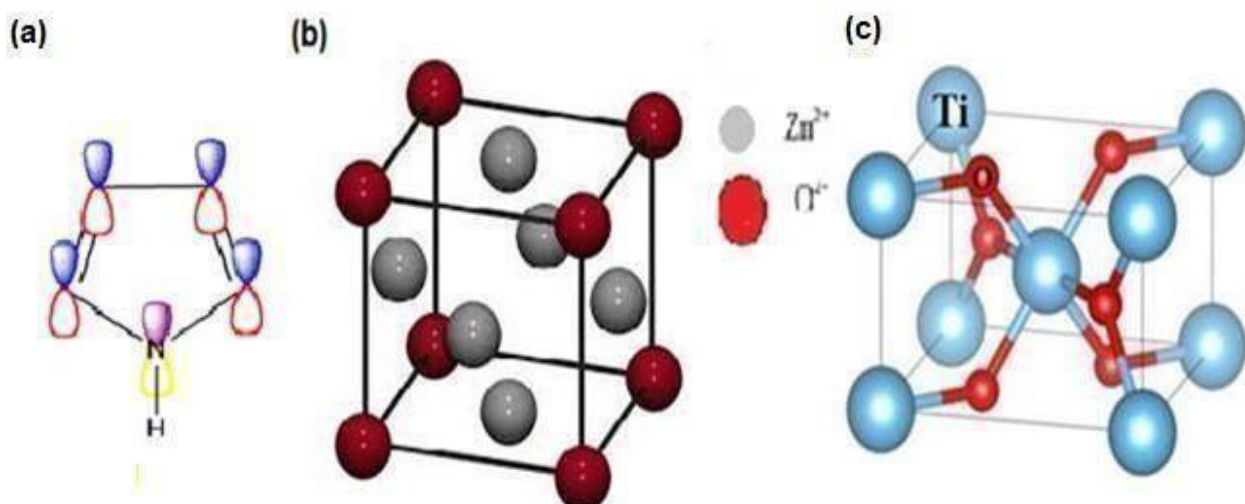


Figure II.12. Structure chimique : (a) pyrrole (Py), (b) Oxyde de Zinc (ZnO), (c) Dioxyde de Titane (TiO₂)

CHAPITRE II : Méthodes et techniques expérimentales

II.2. INSTRUMENTATION ET CELLULE DE MESURE UTILISEE

Le dispositif expérimental se compose d'une cellule électrochimique dans laquelle sont plongées les trois électrodes, d'un Auto-Lab (SP-300-Potentiostat) de marque Biolog-Science instruments lié à un micro-ordinateur piloté par un logiciel (EC-Lab V10.38, 2014) (figure II.14), est l'expérience ont été effectuées dans une cellule électrochimique à trois électrodes (figure II.13) :

- L'électrode de référence est une électrode au calomel saturée (ECS).
- La contre électrode est une électrode de platine de surface $0,12 \text{ cm}^2$.
- L'électrode de travail est un disque d'acier (A316) de ($\phi = 2 \text{ mm}$), modifiée par un film de PPy dans lequel sont incorporer des nanoparticules de TiO_2 ou ZnO .

Tableau II.5 : Composition chimique de l'acier inoxydable 316 (% massique).

Elément	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo
%massique	0,07	1,0	2,0	0,04	0,03	16 à 18	10 à 12.5	2 à 2.5

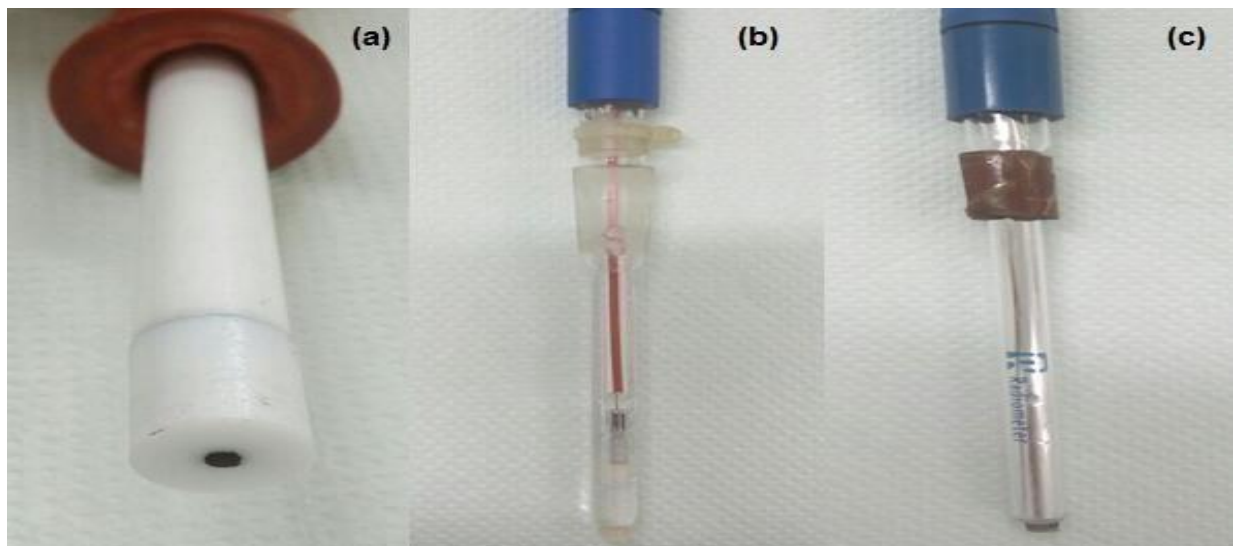


Figure II.13. (a) Electrode de travail (A316+PPy), (b) Electrode de référence (ECS), (c) Contre électrode (Pt).

CHAPITRE II : Méthodes et techniques expérimentales

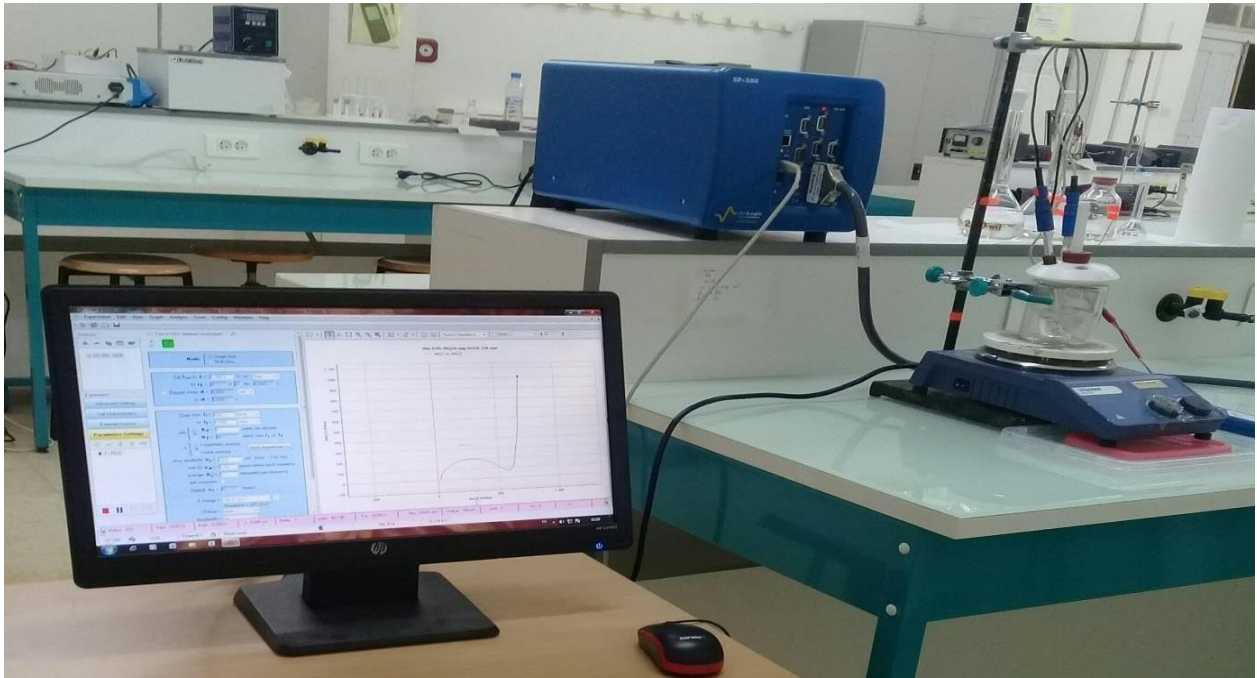


Figure II.14. Illustration schématique de dispositif expérimental utilisé pour les mesures VC et SIE.

II.3. TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES UTILISÉES

II.3.1. Potentiel en circuit ouvert

Cette technique permet de suivre l'évolution du potentiel d'abandon de l'électrode de travail en fonction du temps d'immersion. L'échantillon immergé dans l'électrolyte atteint un état stationnaire plus ou moins rapidement selon les réactions qui s'effectuent à l'interface [95].

Des phénomènes de passivation ou d'activité peuvent ainsi être observés lors de ce test, cette technique permet aussi de déterminer l'état stationnaire où le potentiel du matériau est fixe en fonction du temps.

II.3.2. Voltampérométrie cyclique

La voltampérométrie cyclique est basée sur la mesure du courant résultant d'un balayage linéaire en potentiel entre les limites $E(\min)$ et $E(\max)$ choisies par l'expérimentateur [96]. La figure II.15 schématise la programmation en potentiel dite « triangulaire », subie par l'électrode au cours du temps.

CHAPITRE II : Méthodes et techniques expérimentales

I_{pa} , I_{pc} : Densité du courant des pics anodique et cathodique.

E_{pa} , E_{pc} : Potentiels relatifs aux pics anodique et cathodique.

$E_{pa/2}$, $E_{pc/2}$: Les potentiels à mi-hauteur des pics anodiques et cathodiques.

II.3.2.1. Avantage de la voltampérométrie cyclique

Parmi les principaux avantages de la voltampérométrie cyclique on peut citer :

- ✓ La rapidité des mesures.
- ✓ La possibilité de stopper une suite de réaction en jouant sur le domaine de balayage du potentiel.
- ✓ L'étude de la réduction et l'oxydation des produits formés aux électrodes.
- ✓ L'analyse des solutions et la détermination de la concentration des espèces présentes.
- ✓ La possibilité d'étudier des réactions inverses.

II.3.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique

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. En général, Cette technique repose sur la mesure d'une fonction de transfert suite à la perturbation volontaire du système électrochimique étudié. Ce système peut être considéré comme étant une « boîte noire » qui réagit en émettant un signal (t) quand il est soumis à une perturbation $x(t)$ (figure II.17).

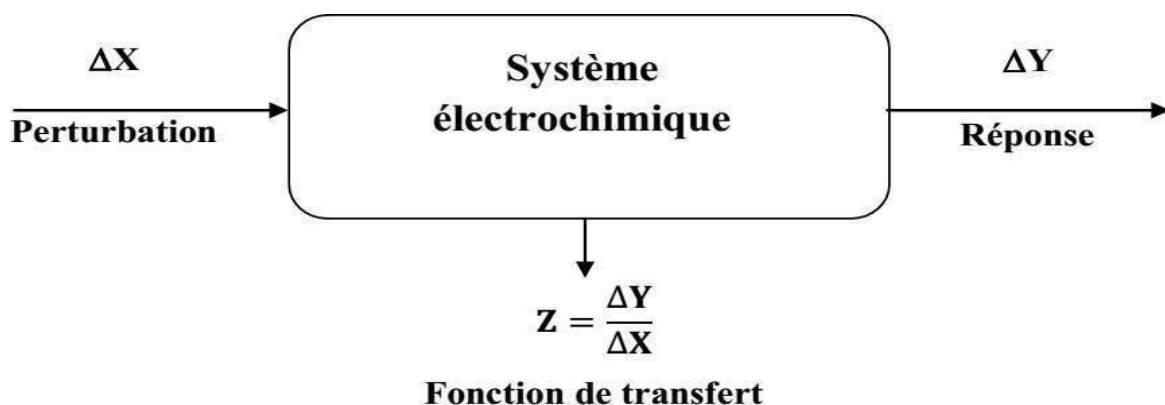


Figure II.17. Principe de la spectroscopie d'impédance électrochimique.

CHAPITRE II : Méthodes et techniques expérimentales

Dans le cas général, l'impédance d'un circuit constitué des résistances, capacités, inductances est définie comme étant le rapport de la tension appliquée à l'intensité du courant qui traverse. Cette impédance électrochimique se définit comme étant le nombre complexe $Z(\omega)$ résultant du rapport :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} \dots \dots \dots (II.2)$$

Où, en mode potentiostatique, (ω) est la perturbation imposée à un potentiel choisi E^0 , $\Delta(\omega)$ la réponse en courant du système étudié avec une composante continue L'impédance $Z(\omega)$ est un nombre complexe qui peut être écrit sous deux formes équivalentes :

Où :

$$Z(\omega) = |Z(\omega)| e^{-j\phi\omega} \dots \dots \dots (II.3)$$

$$Z(\omega) = Z_r(\omega) + j Z(\omega) \dots \dots \dots (II.4)$$

$|Z|$ étant le module de l'impédance, ϕ le déphasage, la partie réelle et la partie imaginaire. Il en découle deux types de tracé, le diagramme de Nyquist et le diagramme de Bode.

La technique d'impédance électrochimique permet entre autres de déterminer la valeur de la résistance de l'électrolyte.

En effet, la réponse d'une électrode en contact avec un électrolyte est souvent représentée par un circuit simplifié ou circuit de Randles (figure II.18).

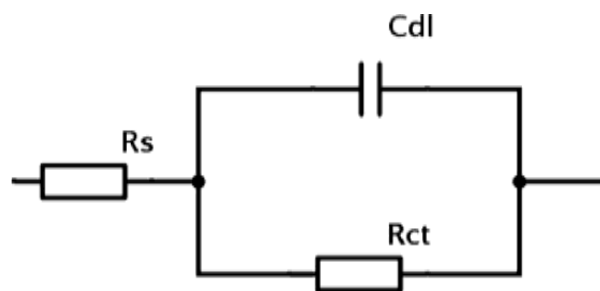


Figure II.18. Circuit électrique équivalent d'un système électrochimique (Circuit de Randles).

CHAPITRE II : Méthodes et techniques expérimentales

Le circuit de Randles est constitué de la résistance électrolytique R_e en série avec la combinaison parallèle d'une capacité de double couche C_d (décrite par le modèle de Gouy Chapman- Stern) et de la résistance de transfert de charge de la réaction de corrosion R_t qui peut être assimilée à la résistance de polarisation. Le diagramme de Nyquist qui en découle est représenté sur la figure II.19.

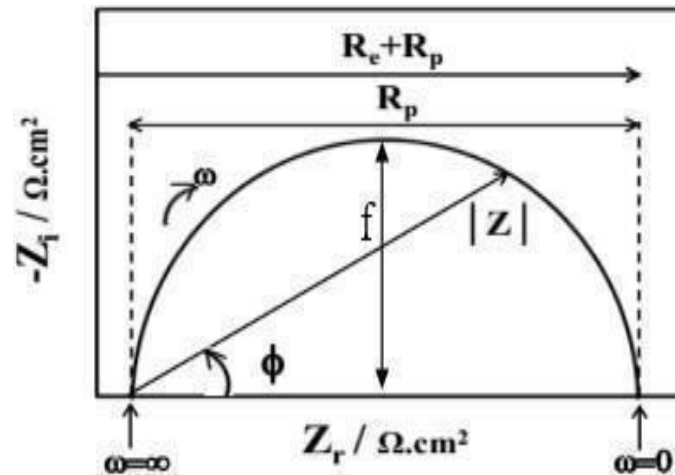


Figure II.19. Représentation schématique d'un diagramme d'impédance de Nyquist d'un système électrochimique.

II.3.3.1. Avantage de la méthode

Parmi les avantages de cette méthode d'analyse on peut citer :

- La possibilité d'effectuer des mesures expérimentales de grande précision car la réponse peut être stable et être moyenne sur une longue période du temps.
- Au moyen de cette méthode, on peut aussi identifier aisément à partir de la réponse du système, les contributions liées à l'électrolyte et celle liées à l'électrode.

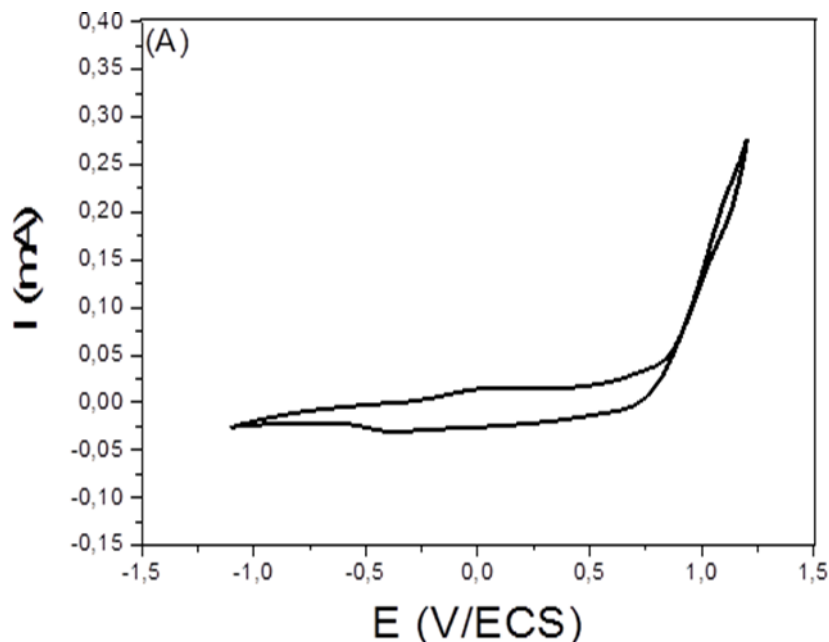
CHAPITRE III : Etude de la tenue à la corrosion d'un acier A316 modifier par un matériau composite : (PPy+ZnO) ou (PPy+TiO₂)

III.1. ETUDE PAR VOLTAMPÉROMÉTRIE CYCLIQUE

III.1.1. Eléctropolymérisation de pyrrole sur l'acier A316

La figure III.20A représente le premier cycle du voltampérogramme, relatif à une solution de CH₃CN/LiClO₄ 10⁻¹ M, contenant de Py 5.10⁻² M sur une électrode de l'acier A316 enregistré entre - 1,1 et+ 1,2 V/ECS à 50 mV/s. Nous constatons lors du balayage de potentiel positif un pic anodique observé à+0,023V/ECS correspondant à l'oxydation du monomère en son radical cation qui conduit à la formation d'un film de PPy. Au balayage de potentiel négatif, on constate un pic cathodique à - 0,371 V/ECS correspondant à la réduction du film de PPy déposé sur l'électrode de l'acier A316.

La figure III.20B représente l'enregistrement successif de voltampérogrammes cycliques du même monomère. Nous remarquons lors du balayage de potentiel positif un pic anodique à + 0,140 V/ECS correspondant à l'oxydation du polymère. Au balayage de potentiel négatif, on constate un pic cathodique à - 0,215 V/ECS correspondant à la réduction du polymère formé. L'augmentation de courant de pic d'oxydation et de pic de réduction, est le signe qu'un polymère est entrain de se déposer sur l'électrode.



CHAPITRE III : Etude de la tenue à la corrosion d'un acier A316 modifier par un matériau composite : (PPy+ZnO) ou (PPy+TiO₂)

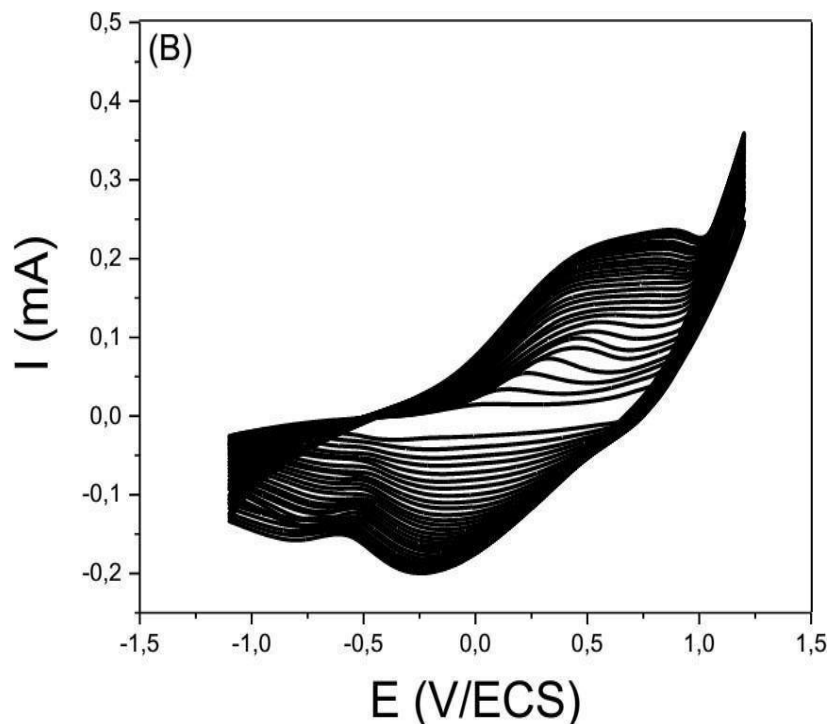


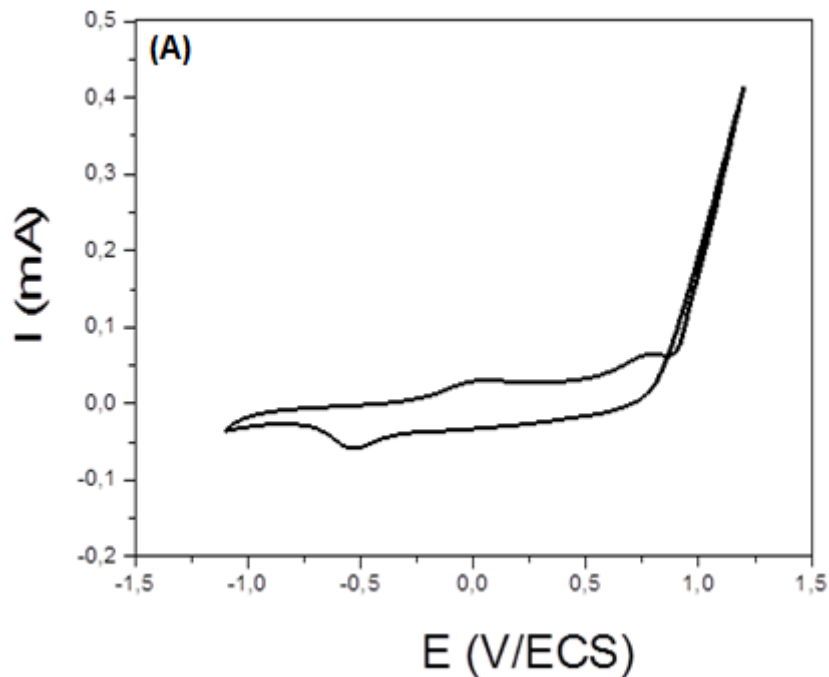
Figure III.20. Voltampérométries cycliques relatives à une solution de CH₃CN/LiClO₄ 10⁻¹ M contenant le pyrrole 5.10⁻² M, obtenus sur une électrode de l'acier A316, entre -1,1 et +1,2 V/ECS à 50 mV/s ; (A) Premier cycle et (B) Enregistrement successif de voltampérométries.

III.1.2. Électropolymérisation de pyrrole en présence de ZnO sur l'acier A316

La figure III.21A représente le premier cycle du voltampérométrie, relatif à une solution de CH₃CN/LiClO₄ 10⁻¹ M, contenant de Py 5.10⁻² M et de ZnO 10⁻⁴ M sous agitation magnétique sur une électrode de l'acier A316, enregistré entre - 1,1 et + 1,2 V/ECS à 50 mV/s. On observe lors du balayage de potentiel positif, deux pics anodiques qui apparaissent à + 0,033 et + 0,755 V/ECS correspondant à la première et à la deuxième oxydation du monomère en son radical cation qui conduit à la formation d'un film de PPy. Au balayage de potentiel négatif, on remarque un pic cathodique à - 0,529 V/ECS correspondant à la réduction du film de PPy déposé sur l'électrode de l'acier A316.

CHAPITRE III : Etude de la tenue à la corrosion d'un acier A316 modifier par un matériau composite : (PPy+ZnO) ou (PPy+TiO₂)

Les voltampérogrammes cycliques représentés sur la figure III.21B sont relatifs au même monomère en présence de ZnO. Nous remarquons lors du balayage de potentiel positif deux pics anodiques à + 0,222 et + 0,849 V/ECS qui peuvent être attribués à la première et à la deuxième oxydation du polymère. Au balayage de potentiel négatif, on constate un pic cathodique à -0,566 V/ECS correspondant à la réduction du polymère formé. L'augmentation de courant des vagues d'oxydation et des vagues de réduction, est le signe qu'un polymère est entrain de se déposer sur l'électrode.



CHAPITRE III : Etude de la tenue à la corrosion d'un acier A316 modifier par un matériau composite : (PPy+ZnO) ou (PPy+TiO₂)

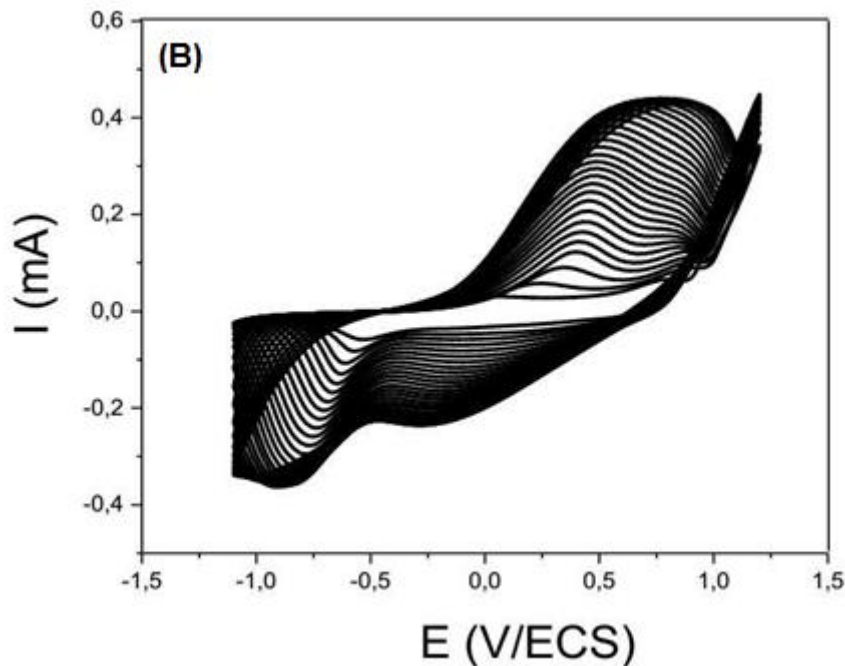


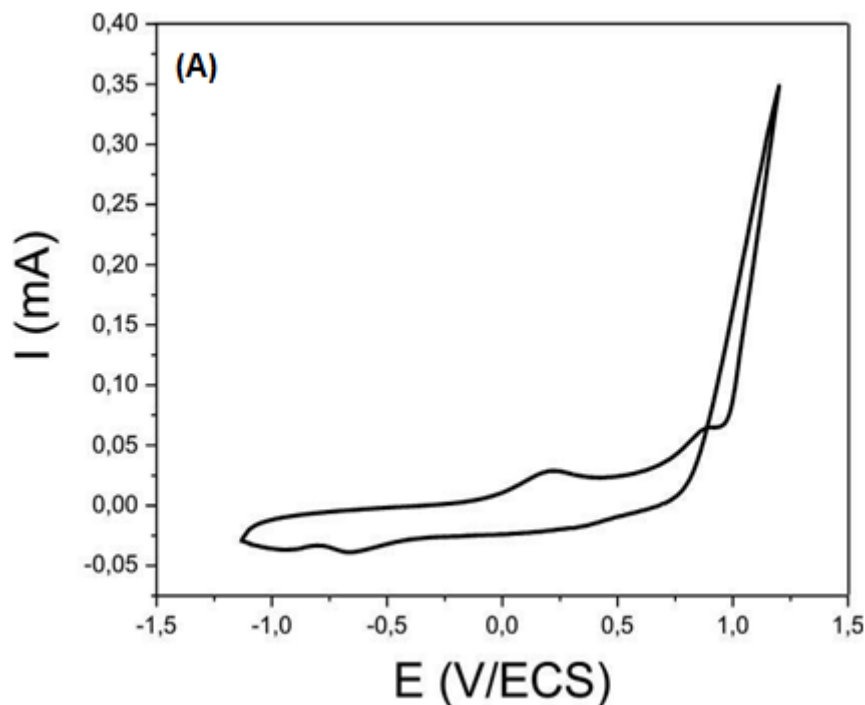
Figure III.21. Voltampérogrammes cycliques relatifs à une solution de $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$ 10^{-1} M contenant de pyrrole $5 \cdot 10^{-2}$ M et de ZnO 10^{-4} M sous agitation magnétique, obtenus sur une électrode de l'acier A316, entre $- 1,1$ et $+ 1,2$ V/ECS à 50 mV/s : (A) Premier cycle et (B). Enregistrement successif de voltampérogrammes.

III.1.3. Eléctropolymérisation de pyrrole en présence de TiO_2 sur l'acier A316

La figure III.22A représente le premier cycle du voltampérogramme, relatif à une solution de $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$ 10^{-1} M, contenant de Py $5 \cdot 10^{-2}$ M et de TiO_2 10^{-4} M sous agitation magnétique sur une électrode de l'acier A316, enregistré entre $- 1,1$ et $+ 1,2$ V/ECS à 50 mV/s. On observe lors du balayage de potentiel positif, deux pics anodiques qui apparaissent à $+ 0,213$ et $+ 0,857$ V/ECS correspondant à la première et à la deuxième oxydation du monomère en son radical cation qui conduit à la formation d'un film de PPy. Au balayage de potentiel négatif, on remarque un pic cathodique à $- 0,612$ V/ECS correspondant à la réduction du film de PPy déposé sur l'électrode de l'acier A316.

CHAPITRE III : Etude de la tenue à la corrosion d'un acier A316 modifier par un matériau composite : (PPy+ZnO) ou (PPy+TiO₂)

Les voltampérogrammes cycliques représentés sur la figure III.22B sont relatifs au même monomère en présence de TiO₂. Nous remarquons lors du balayage de potentiel positif deux pics anodiques à + 0,401 et + 0,896 V/ECS qui peuvent être attribués à la première et à la deuxième oxydation du polymère. Au balayage de potentiel négatif, on constate un pic cathodique à - 0,661 V/ECS correspondant à la réduction du polymère formé. L'augmentation de courant des vagues d'oxydation et des vagues de réduction, est le signe qu'un polymère est entrain de se déposer sur l'électrode.



CHAPITRE III : Etude de la tenue à la corrosion d'un acier A316 modifier par un matériau composite : (PPy+ZnO) ou (PPy+TiO₂)

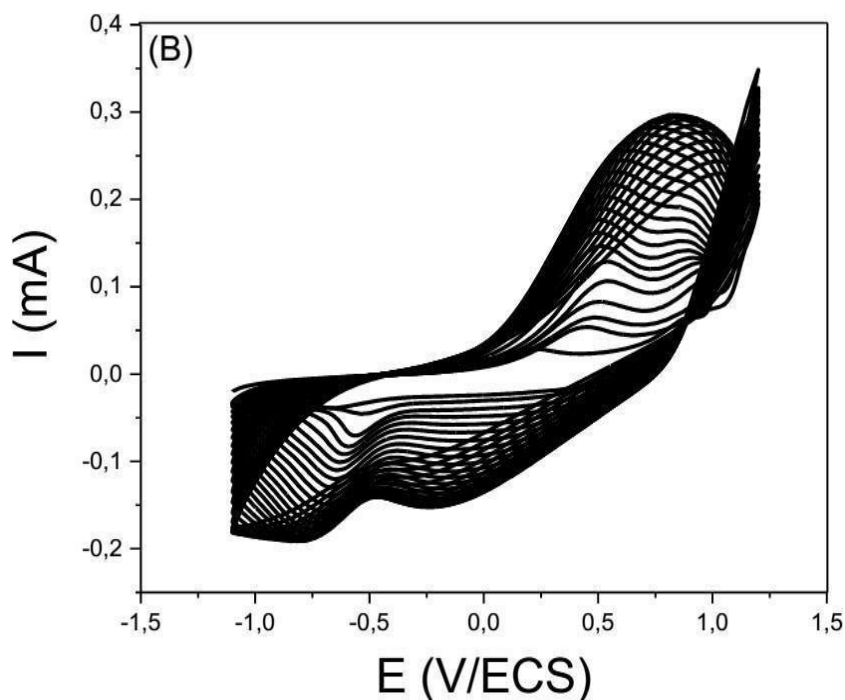


Figure III.22. Voltampérométries cycliques relatives à une solution de CH₃CN/LiClO₄ 10⁻¹ M contenant de Py 5.10⁻² M et de TiO₂ 10⁻⁴ M sous agitation magnétique, obtenus sur une électrode de l'acier A316, entre - 1,1 et + 1,2 V/ECS à 50 mV/s :(A) Premier cycle et (B) Enregistrement successif de voltampérométries.

III.1.4. Analyse des films de polypyrrole non ou modifiés par l'incorporation de ZnO ou de TiO₂ déposés sur l'acier A316

La figure III.23 représente les voltampérométries cycliques relatives aux électrodes modifiées : PPy/A316, (PPy + ZnO) / A316 et (PPy + TiO₂) /A316, analysés dans une solution de CH₃CN/LiClO₄ 10⁻¹ M, exempte de monomère et de ZnO ou de TiO₂, enregistré entre - 0,6 et +0,9 V/ECS à 25 mV/s. Ces électrodes modifiées ont été obtenus à partir d'une solution de CH₃CN/LiClO₄ 10⁻¹ M, contenant de pyrrole à une concentration de 5.10⁻² M et de ZnO 10⁻⁴ M ou de TiO₂ 10⁻⁴ M. Les films sont obtenus par balayage successif de potentiel sur un domaine allant de - 1,1 à + 1,2 V/ECS, à 50 mV/s, sur une électrode de l'acier A316. Ainsi, Comme le montrent la figure, aucun pic d'oxydation n'a été observé lors du balayage du potentiel positif pour les électrodes. Lors du balayage de potentiel négatif, un épaulement de réduction de PPy est observé au environ - 0,291 V/ECS.

CHAPITRE III : Etude de la tenue à la corrosion d'un acier A316 modifier par un matériau composite : (PPy+ZnO) ou (PPy+TiO₂)

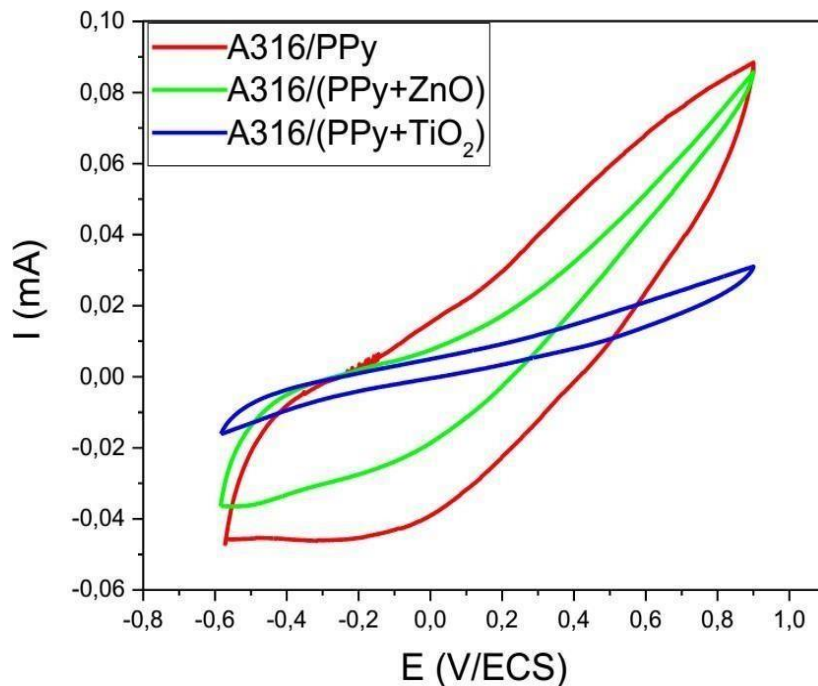


Figure III.23. Voltampérogrammes cycliques relatifs à une solution de Py $5 \cdot 10^{-2}$ M dissous dans $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$ 10^{-1} M, obtenus pour une concentration de 10^{-4} M en ZnO ou en TiO_2 , entre $-0,6$ et $+0,9$ V/ECS à 25 mV/s.

III.1.5. Effet de la teneur de ZnO ou de TiO_2 dans des films de polypyrrole déposés sur l'acier A316

La figure III.24A représente le comportement électrochimique de l'acier A316 effectué dans un milieu aqueux de H_2SO_4 1N en absence du PPy, enregistré entre $-0,8$ et $+1,2$ V/ECS à 10 mV/s. Le voltampérogramme cyclique obtenu montre lors du balayage de potentiel positif, deux pics, le premier appartient à $+0,148$ V/ECS correspondant à l'oxydation de l'acier et le deuxième pic appartient à $+1,131$ V/ECS. Au balayage de potentiel négatif, on remarque un pic cathodique à $-0,381$ V/ECS correspondant à la réduction de la couche formée sur l'électrode lors de balayage aller.

La figure III.24B représente le comportement électrochimique de l'acier A316 revêtu par le PPy ou par un matériau composite : (PPy + ZnO) ou (PPy + TiO_2), analysés dans les mêmes conditions expérimentales que la figure III.24A. Les voltampérogrammes cycliques, ne montrent aucun pic d'oxydation lors du balayage de potentiel positif. Au balayage retour on constate un pic de réduction à $-0,258$ V/ECS correspondant à la réduction du polymère formé.

CHAPITRE III : Etude de la tenue à la corrosion d'un acier A316 modifier par un matériau composite : (PPy+ZnO) ou (PPy+TiO₂)

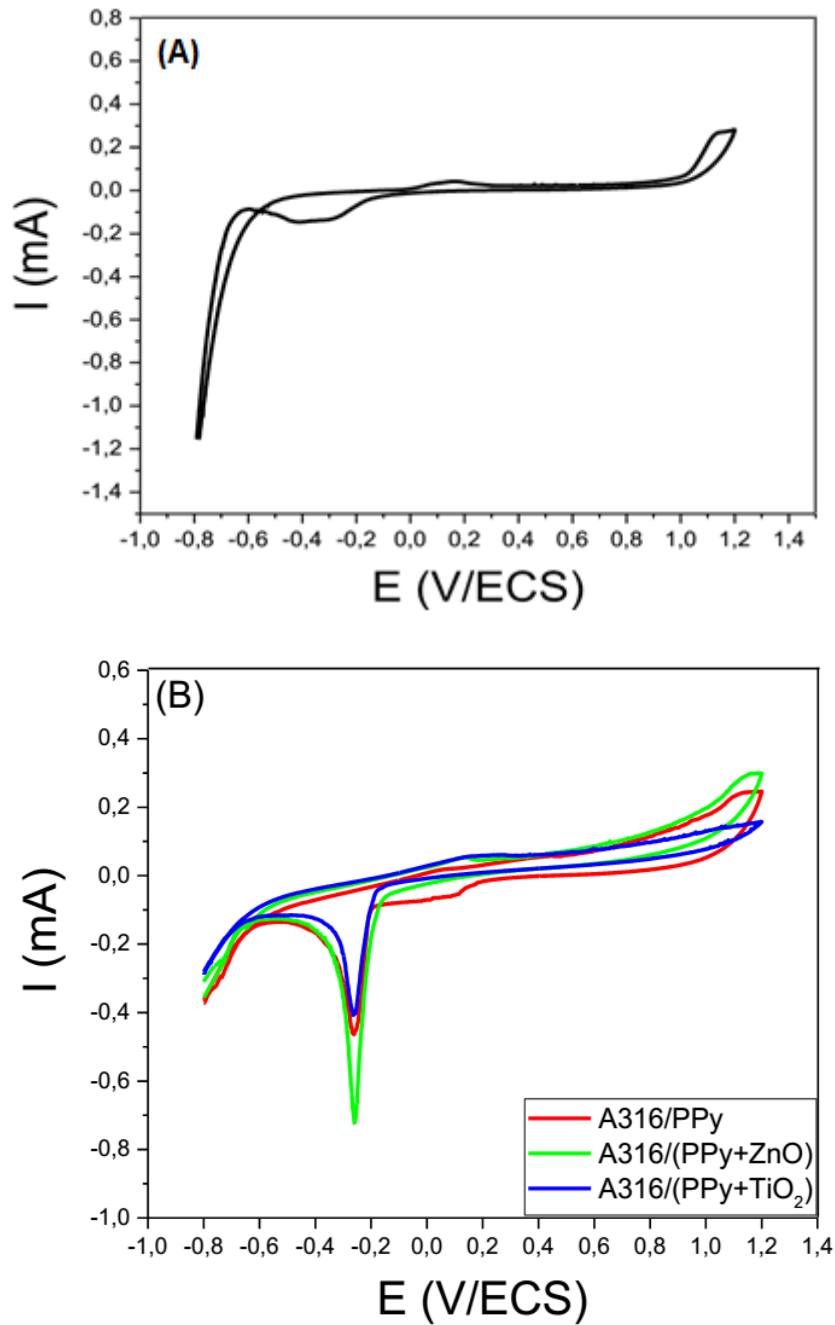
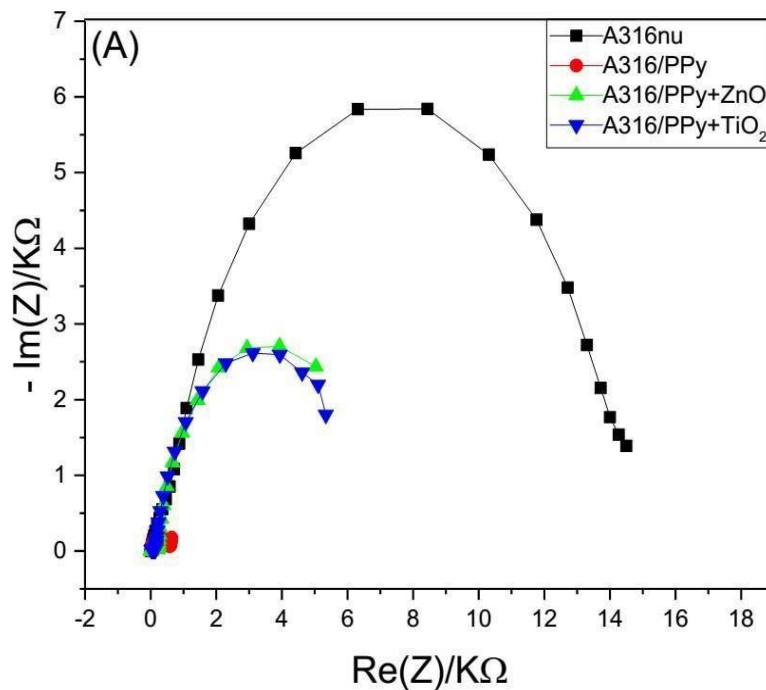


Figure III.24. Voltampérogrammes cycliques relatifs à l'acier : (A) A316 nu et (B) A316 revêtu par le PPy ou par un matériau composite : (PPy + ZnO) ou (PPy + TiO₂), dans une solution H₂O/H₂SO₄ 1N, entre -0,8 et 1,2 V/ECS à 10 mV/s.

CHAPITRE III : Etude de la tenue à la corrosion d'un acier A316 modifier par un matériau composite : (PPy+ZnO) ou (PPy+TiO₂)

III.2. ETUDE PAR SPECTROSCOPIE D'IMPÉDANCE

La figure III.25 représente les diagrammes de Nyquist relatifs aux électrodes : A316 nu, PPy/A316, (PPy + ZnO) /A316 et (PPy + TiO₂) /A316, immergé dans une solution H₂O/H₂SO₄ 1N. Les mesures de l'impédance électrochimique ont été effectuées au potentiel d'abandon dans une gamme de fréquences allant de 100 kHz à 1 mHz, avec une perturbation de 10 mV. Les diagrammes correspondant à l'acier non et revêtu par un matériau composite : (PPy + ZnO) ou (PPy + TiO₂), montrent un arc de cercle plus capacitif sur toute la gamme de fréquences qui est caractéristique d'un processus de transfert de charge, et le diagramme relatif au film de polymère montre un demi-cercle à hautes fréquences suivi d'une droite dans la gamme des basses fréquences qui sont respectivement caractéristiques d'un processus de transfert de charge et d'un autre de diffusion.



CHAPITRE III : Etude de la tenue à la corrosion d'un acier A316 modifier par un matériau composite : (PPy+ZnO) ou (PPy+TiO₂)

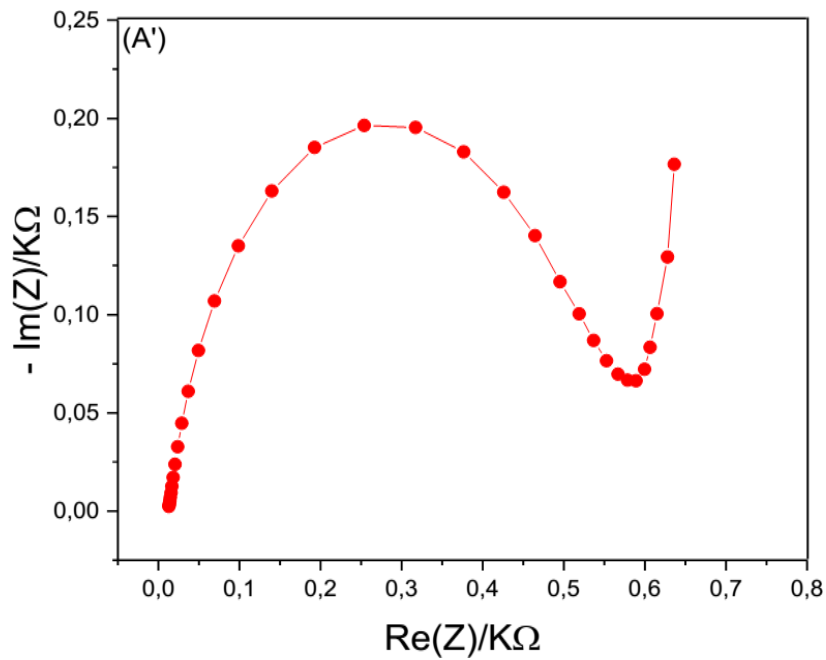


Figure III.25. Diagrammes de Nyquist relatifs à une électrode du l'acier A316 nu, PPy/A316, (PPy + ZnO) /A316 et (PPy + TiO₂) /A316, analysés dans une solution H₂O/H₂SO₄ 1N, entre 100 kHz et 1 mHz, avec 10 mV. (A') est l'agrandissement de la courbe relative à PPy/A316.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Nous nous sommes intéressés au cours de ce travail à la protection de l'acier A316 contre la corrosion par le polypyrrole et le matériau composite : (PPy + ZnO) et (PPy + TiO₂). L'étude a été effectuée par la voltampérométrie cyclique et par spectroscopie d'impédance.

Dans un premier temps, l'étude a été effectuée sur la tenue à la corrosion dans un milieu agressif H₂SO₄ 1 N, sur l'électrode toute nue, dans un deuxième temps sur l'acier modifié par le PPy et enfin par un matériau composite : (PPy + ZnO) et (PPy + TiO₂), obtenus pour une concentration 10⁻⁴ M en ZnO ou en TiO₂.

Les résultats montrent que l'intensité des courants des pics d'oxydation et de réduction augment au cours du cyclage. Cette augmentation des courants des pics indique qu'un film de polymère ou de matériau composite : (PPy + ZnO) ou (PPy + TiO₂), est entrain de se déposer sur la surface de l'acier A316.

Aussi, une disparition totale des pics d'oxydation de l'acier une fois modifié par un matériau composite : (PPy + ZnO) ou (PPy + TiO₂), par rapport à l'acier nu dans le milieu corrosif a été observée, ce qui confirme qu'il y a une protection de l'acier par le polypyrrole et par les matériaux composites.

Les diagrammes correspondant à l'acier non et revêtu par un matériau composite : (PPy + ZnO) ou (PPy + TiO₂), montrent un arc de cercle plus capacitif sur toute la gamme de fréquences qui est caractéristique d'un processus de transfert de charge, et le diagramme relatif au film de polymère montre un demi-cercle à hautes fréquences suivi d'une droite dans la gamme des basses fréquences qui sont respectivement caractéristiques d'un processus de transfert de charge et d'un autre de diffusion.

Les résultats ont révélé que l'utilisation d'un polymère conducteur, pigmenté par des nanoparticules de ZnO ou de TiO₂ contribue à la formation d'une couche de composite, qui elle, par conséquent inhibe la réaction.

Références bibliographiques

- [1] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications*, 16, p. 58, (1977).
- [2] Z. Li, W. Zhang, S. Dong, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 317, p. 109-116, (1991).
- [3] L. M. Peter, K. G. U. Wijayantha, *Electrochimica Acta*, 45, p. 4543-4551, (2000).
- [4] L. Niu, Q. Li, F. Wei, Y. Wu, P. Liu, X. Cao, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 578, p. 331-337, (2005).
- [5] V. Shaktawat, N. Jain, M. Dixit, N. S. Saxena, *Pure and applied Physics*, 46, p. 427-430, (2008).
- [6] S. H. Hong, B. H. Kim, J. Joo, J. W. Kim, H. J. Choi, *Current Applied Physics*, p. 447-450, (2001).
- [7] Z. Guo, B. Richard, H. Kaner, T. Hahn, *Journal of Nanoparticle Research*, 11, p. 1441-1452, (2009).
- [8] M. Selvaraj, S. Palraj, K. Maruthan, G. Rajagopal, G. Venkatachari, *Journal of Applied Polymer Science*, 116, p. 1524-1537, (2010).
- [9] A. F. Diaz, K. K. Kanazawa, G. P. Gardini, *Chemical Communications*, 14, p. 635, (1979).
- [10] K. K. Kanazawa, A. F. Diaz, R. H. Geiss, W. D. Gill, J. F. Kwak, J. A. Logan, J. F. Rabolt, G.B. Street, *Chemical Communications*, p. 854, (1979).
- [11] M. Salmon, K. K. Kanazawa, A. F. Diaz, M. Krounbi, *Journal of polymer science Part C, Polymer Letters*, 20, p. 187, (1982).
- [12] A. Pron, Z. Kucharski, C. Budrowski, M. Zagorska, S. Krichene, J. Suwalski, G. Dehe, S. Lefrant, *Journal of Chemical Physics*, 83, p. 5923, (1985).
- [13] H. S. Nalwa, L. R. Dalton, W. F. Schmidt, J. G. Rabe, *Polymer Communications*, 26, p. 240, (1985).
- [14] T. A. Skotheim, R. L. Elsenbaumer, J. R. Reynolds, *Handbook of Conducting Polymers*, N° 2 Ed, (1998).
- [15] A. J. Heeger, *Synthetic Metals*, 23, p. 125, (2002).
- [16] V. Bocchl, G. P. Gardini, S. Rapi, *Materials Science letters*, 6, p. 1283-1284, (1987).
- [17] M. Omastova, J. Pavlinec, *Polymer International*, 43, p. 109, (1996).
- [18] A. Baeyer, A. Emmerling, *Chemische Berichte*, 3, p. 514-517, (1870).
- [19] A. Angeli, L. Alessandri, *Gazzetta Chimica Italiana*, 46, p. 283-300, (1916).
- [20] A. Dall'Olio, Y. Dascola, V. Varacca, V. Bocchi, *Comptes Rendus de l'académiedes sciences*, p. 433, (1968).

Références bibliographiques

- [21] S. Baytekin, Middle east technical University: The graduate school of natural and applied sciences, (2009).
- [22] C. Zhou, S. Kumar, Chemistry of Material, 17, p. 1997-2002, (2005).
- [23] Q. F. Wu, K. X. He, H. Y. Mi, X.G. Zhang, Materials Chemistry and Physics, 101, p. 367-371, (2007).
- [24] T. Kazuyoschi, S. Tokushige, T. Michio, Synthetic Metals, 30, p. 271, (1989).
- [25] P. Saville, Polypyrrole Formation and use, Technical Memorandum, p. 4-5, (2005).
- [26] W. D. Harkins, I. Amer, A General, Journal of Chemical Society, 69, p. 1428-1444, (1947).
- [27] M. Aldissi, Advances in inherently conducting polymers, Makromolekulare Symposia, 24, N° 1^{ère} Ed, p. 1-20, (1989).
- [28] S. Bousalem, M. Chehimi, S. Slomkowski, Colloid&Polymer Science, 282, p. 1301- 1307, (2004).
- [29] T. Mandal, Ethylhydroxyethyl cellulose stabilized polypyrrole dispersions Polymer, 36, (1995).
- [30] R. Ansari, European Journal of Advanced Chemistry, 3, p. 186, (2006).
- [31] R. Ansari, F. Delavar, European Journal of Advanced Chemistry, 5, p. 853- 863, (2008).
- [32] L. Yiqing, S. Gaoquan, L. Chun, L. Yingqiu, Journal of Applied Polymer Science, 70, p. 2169, (1998).
- [33] A. F. Diaz, J. Bargon, T. A. Skotheim, Electrochemical Synthesis of conducting polymers, Handbook of conducting polymers, N° 1^{ère} Ed, p. 81, (1985).
- [34] C. W. Weidlich, K. M. Mangold, K. Jüttner, Electrochimica Acta, 50, p. 1547-1552, (2005).
- [35] M. A. Petit, V. Plichon, C. Colin, Electrochimica Acta, 45, p. 1953-1961, (2000).
- [36] B. Paczosa-Bator, J. Migdalski, A. Lewenstam, Electrochimica Acta, 51, p. 2173-2181, (2006).
- [37] Z. Lv, Y. Chen, H. Wei, F. Li, Y. Hu, C. Wei, C. Feng, Electrochimica Acta, 111, p. 366-373, (2013).
- [38] K. H. An, S. Y. Jeong, H. R. Hwang, Y. H. Lee, Advanced Materials, 16, p. 1005-1009, (2004).
- [39] J. H. Cho, J. B. Yu, J. S. Kim, S. O. Sohn, D. D. Lee, J. S. Huh, Sensors and Actuators B, 108, p. 389-392, (2005).
- [40] K. Maksymiuk, Electroanalysis, 18, p. 1537-1551, (2006).
- [41] M. A. De Paoli, G. Casalbore-Miceli, E. M. Girotto, W. A. Gazotti, Electrochimica Acta, 44, p. 2983-2991, (1999).

Références bibliographiques

- [42] N. Sheng, T. Ohtsuka, *Progress in Organic Coatings*, 75, p. 59-64, (2012).
- [43] I. Çakmakçı, B. Duran, G. Bereket, *Progress in Organic Coatings*, 76, p. 70-77, (2013).
- [44] N. Ö. Pekmez, K. Cınkılı, B. Zeybek, *Progress in Organic Coatings*, 77, p. 1277 -1287, (2014).
- [45] J. Petitjean, S. Aeiyaç, J. C. Lacroix, P. C. Lacaze, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 478, p. 92-100, (1999).
- [46] C. Kittel, *Physique de l'état solide Paris*, N° 5 Ed, (1983).
- [47] R. T. Girard, O. Tjernberg, G. Chiaia, S. Söderholm, U.O. Karlsson, C. Wigren, H. Nylen, I. Lindau, *Surface Science*, 373, p. 409, (1997).
- [48] K. Ozawa, K. Sawada, Y. Shirotori, K. Edamoto, M. Nakatake, *Physical Review B*, 68, p. 125-417, (2003).
- [49] M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, Ch. H. Fischer, *Applied Physics Letters*, 80, (2002).
- [50] F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z. H. Gu, T. Z. Fahidy, *Journal of Physics D, Applied Physics*, 31, p. 19, (1998).
- [51] K. Doyoung, K. Hyungjun, *Self-textured transparent conductive oxide Efficiency of solar cells*, 10, p. 1117-1120, (2010).
- [52] J. B. Baxter, E. S. Aydil, *Applied Physics Letters*, 86, p. 1-3, (2005).
- [53] H. I. Lin, D. S. Wu, K. C. Shen, R. H. Horng, *Journal of Solid State Science and Technology*, 2, p. 400-404, (2013).
- [54] I. OjaAcik, V. Kiisk, M. Krunks, I. Sildos, A. Junolainen, M. Danilson, A. Mere, V. Mikli, *Applied Surface Science*, 261, p. 735-741, (2012).
- [55] X. Bokhimi, A. Morales, M. Aguilar, J. A. Toledo-Antonio, F. Pedraza, *International Journal of Hydrogen Energy*, 26, p. 1279, (2001).
- [56] S. D. Mo, W. Y. Ching, *Physical Review B, Condensed Matter*, 51, p. 13023-13032, (1995).
- [57] S. Yan, W. Guixim, Y. Kangping, *International Journal of hydrogen energy*, 36, (2007).
- [58] D. Regonini, C. R. Bowen, A. Jaroenworuluck, R. Stevens, *Materials Science and Engineering Reports*, 74, p. 377-406, (2013).
- [59] H. Heine, M. Rambord, S. Seiler, E. A. Dominic, K. S. Rogacev, R. Dwivedi, F. Ramezani, M. R. Wing, R. L. Amdur, *Pigments Inorganic, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, N° 5 Ed, 20, p. 243, (1992).
- [60] K. N. P. Kumar, *Scripta Metallurgica et Materialia*, 32, p. 873, (1995).
- [61] S. Gablenz, D. Voltzke, H. P. Abicht, J. N. Zdralek., *Journal of Materials science letters*, 17, p. 537, (1998).

Références bibliographiques

- [62] G. V. Samaonov, *The oxide Handbook*, Plenum, New York, p. 316, (1973).
- [63] M. Miyake, H. Yoneyama, H. Tumura, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 50, (1977).
- [64] M. Miyake, H. Yoneyama, H. Tumura, *Journal of Catalysis*, 58, p. 22, (1979).
- [65] P. J. Boddy, *Journal of Electrochemical Society*, 115, p. 199, (1968).
- [66] A. F. Jishima, K. Hond, *Nature*; 238, p. 37, (1972).
- [67] J. J. Kelly, J. K. Vondeling, *Journal of Electrochemical Society*, 1160, p. 121, (1974).
- [68] L. R. Faulkner, A. J. Bard, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 10, p. 1, (1977).
- [69] R. N. Noufi, P. A. Kohl, A. J. Bard, *Journal of Electrochemical Society*, 125, p. 246, (1978).
- [70] J. C. Pesant, P. Vennereau, *Journal of the Less Common Metals*, 6, p. 63, (1980).
- [71] J. C. Pesant, P. Vennereau, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 106, p. 103, (1980).
- [72] P. S. Tyler, M. R. Kozlowski, W. H. Smyrl, R. T. Atanasoski, *Journal of Electrochemical Society*, 136, p. 442, (1989).
- [73] L. P. Bicelli, G. Razzini, C. Malitesta, L. Sabbatini, P. G. Zambonin, *Solar Energy Materials*; 13, p. 25, (1986).
- [74] M. D. Stamate, *Thin Solid Films*; 372, p. 246, (2000).
- [75] C. N. Wilmsen, *Physics and Chemistry of Compound III-V Semi-Conductor Interfaces*, Plenum Press, New York; (1985).
- [76] P. Löbl, M. Huppertz, M. Mergel, *Thin solid films*; 251, p. 72, (1994).
- [77] C. Langlade, A. B. Vannes, J. M. Krafft, J. R. Martin, *Journal of the Surface and Coatings Technology*; 383, p. 100-101, (1998).
- [78] R. Jerisian, J. P. Loup, J. Gautron, *Thin Solid Films*; 229, p. 115, (1984).
- [79] A. Hugot-Legoff, *Thin Solid Films*; 142, p. 193, (1986).
- [80] T. Ohtsuka, M. Masuda, N. Sato, *Journal of Electrochemical Society*; 132, p. 787, (1985).
- [81] C. Pierre-Jean, *Acier inoxydable, Critère de choix et structure*, *Techniques de l'Ingénieur*, 4, (2000).
- [82] M. Colombié et coll, *Matériaux métallique*, édition Dunod, (2008).
- [83] P. Lacombe, B. Baroux, G. Beranger, *les aciers inoxydables*, les éditions de physique, (1990).
- [84] J. Barralis, G. Maeder, *Métallurgie tome II alliages ferreux*, p. 83.
- [85] O. Bletton, *Les Aciers Inoxydables Martensitiques*, Les éditions de physique, p. 491-500, (1994).

Références bibliographiques

- [86] D. Landolt, Corrosion et Chimie de Surfaces des Métaux, N° 1^{ère} Ed, p. 468, (1993).
- [87] F. Iacoviello, Métallurgie – Corrosion, Paris, 5, p. 6, (1997).
- [88] P. Marcus, V. Maurice, Comparaison of Atomic Structures of Passive Films on Chromium and on Ferritic Stainless Steels, Laboratoire de Physico-chimie des Surfaces, Paris, (1997).
- [89] EN 10088-1 : Aciers inoxydables. - Partie 1 : liste des aciers inoxydables.
- [90] M. Dupeux, Aide-mémoire sciences des matériaux, éditions Dunod, p. 212, (2004).
- [91] J. Barralis, G. Maeder, Métallurgie, élaboration, structures-propriétés, normalisation, collection Les précis AFNOR/Nathan, p. 103, (2005).
- [92] M. Durand-charre, La microstructure des aciers et des fontes, Institut National polytechnique de Grenoble, (2003).
- [93] T. Minami, H. Sato, H. Nanto, S. Takata, Japanese Journal of Applied Physics, 25, p. 776-779, (1986).
- [94] A. J. Bard, L. R. Faulkner, Electrochemical methods - Fundamentals and Applications, (2001)
- [95] J. R. Macdonald, Impedance Spectroscopy Emphasizing solid materials and systems, WileyNew York, (1986).
- [96] E. Barsoukov, J. R. Macdonald, Impedance spectroscopy the oryexperiment and applications, N° 2 Ed. New York; John Wiley& Sons, Inc, (2005).