

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**  
**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**  
**UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA**

FACULTE DES SCIENCES  
DEPARTEMENT 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:**

**ZIANE Dounia**

**MEHAMDI Khawla**

**Intitulé**

**L'effet protecteur des films de polypyrrole/ZnO  
sur la corrosion des électrodes en aciers  
inoxydable A316 en milieu NaCl**

**Soutenu devant le jury composé de:**

MOKRANI Cheikh

MC(A) Université de M'sila

Président

NESSARK Faiza

MC(B) Université de M'sila

Rapporteur

BERARMA Khadidja

MC(B) Université de M'sila

Examineur

**Année universitaire : 2019/2020**

## 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.

Nos remerciements s'adressent également au **Dr. C. MOKRANI** et à **Dr. K. BERARMA** pour avoir bien voulu mobiliser de leurs temps pour juger ce travail.

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

## Dédicaces

---

*Je dédie ce travail :*

- *A mes chers parents que Dieu les garde.*
- *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.*

**ZIANE Dounia**

---

*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.*

**MEHAMDI Khawla**

<b>INTRODUCTION GENERALE.....</b>	<b>1</b>
-----------------------------------	----------

## **CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

<b>I.1. POLYPYRROLE.....</b>	<b>2</b>
<b>I.1.1. Historique .....</b>	<b>2</b>
<b>I.1.2. Structure chimique du polypyrrole.....</b>	<b>2</b>
<b>I.1.3. Méthodes de synthèse du polypyrrole.....</b>	<b>3</b>
<i>I.1.3.1. Synthèse chimique .....</i>	<i>4</i>
<i>I.1.3.2. Synthèse électrochimique .....</i>	<i>4</i>
<b>I.1.4. Mécanisme de polymérisation de pyrrole.....</b>	<b>4</b>
<b>I.1.5. Applications du polypyrrole .....</b>	<b>5</b>
<b>I.2. OXYDE DE ZINC .....</b>	<b>6</b>
<b>I.2.1. Histoire de ZnO.....</b>	<b>7</b>
<b>I.2.2. Propriétés de ZnO.....</b>	<b>7</b>
<i>I.2.2.1. Propriétés structurales et cristallographiques .....</i>	<i>7</i>
<i>I.2.2.2. Propriétés électriques .....</i>	<i>9</i>
<i>I.2.2.3. Propriétés chimiques.....</i>	<i>9</i>
<i>I.2.2.4. Propriétés catalytiques .....</i>	<i>10</i>
<b>I.2.3. Principaux avantages de ZnO.....</b>	<b>10</b>
<b>I.2.4. Applications de ZnO.....</b>	<b>10</b>
<b>I.3. ACIER INOXYDABLE .....</b>	<b>12</b>
<b>I.3.1 Historique .....</b>	<b>12</b>
<b>I.3.2. Classes d'aciers inoxydables .....</b>	<b>12</b>
<i>I.3.2.1. Aciers ferritiques .....</i>	<i>12</i>
<i>I.3.2.2. Aciers austénitiques .....</i>	<i>12</i>
<i>I.3.2.3. Aciers martensitiques .....</i>	<i>13</i>
<b>I.3.3. Composition et structure des aciers inoxydables.....</b>	<b>13</b>
<b>I.3.4. Propriétés et applications.....</b>	<b>14</b>
<i>I.3.4.1. Propriétés de mise en forme .....</i>	<i>14</i>
<i>I.3.4.2. Propriétés physiques .....</i>	<i>14</i>
<i>I.3.4.3. Propriétés mécaniques .....</i>	<i>14</i>
<i>I.3.4.4. Propriété électrique .....</i>	<i>15</i>

## Table des matières

---

I.3.5. Résistance à la corrosion des aciers inoxydables .....	15
<i>I.3.5.1. Phénomène de passivité .....</i>	<i>15</i>
<i>I.3.5.2. Influence des éléments d'alliages.....</i>	<i>16</i>
I.3.6. Acier inoxydable 316 .....	17

### ***CHAPITRE II : METHODES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES***

II.1. PRODUITS CHIMIQUES .....	18
II.1.1. Solvants et électrolyte support .....	18
II.1.2. Réactifs utilisés .....	18
II.2. Instrumentation et cellule de mesure utilisée .....	19
II.3. TECHNIQUES EXPERIMENTALES UTILISEES .....	20
II.3.1. Potentiel en circuit ouvert .....	20
II.3.2. Voltampérométrie cyclique .....	20
<i>II.3.2.1. Expressions mathématiques du courant et du potentiel .....</i>	<i>21</i>
<i>II.3.2.2. Critères de discrimination entre les différents systèmes et mécanismes</i>	
<i>Électrochimiques.....</i>	<i>22</i>
II.3.2.3. Avantages de la voltampérométrie .....	22
II.3.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	23
II.3.3.1. Avantage de la méthode.....	25

### ***CHAPITRE III : ETUDE DE LA TENUE A LA CORROSION D'ACIER***

#### ***A316 MODIFIE PAR UN MATERIAU COMPOSITE :PPY/ZnO***

III.1. Electropolymérisation de pyrrole sur l'acier A316 .....	26
III.2. Electropolymérisation de pyrrole en présence de ZnO sur l'acier A316 .....	27
III.3.Effet de l'incorporation de ZnO dans le fim de polypyrrole déposé sur l'acier Inoxydable A316 .....	29
III.4. Etude par spectroscopie d'impédance électrochimique.....	30
CONCLUSION.....	32
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	33

***INTRODUCTION***

***GENERALE***

## Introduction générale

---

Les polymères organiques conducteurs font partis d'une nouvelle classe de matériaux qui ont été introduits dans les dispositifs électroniques et optiques. Révélés par les travaux de Mac Diarmid, Shirakawa et Heeger (récompensés en 2000 par le prix Nobel) ont permis d'élargir les champs d'applications électroniques et électrochimiques 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 [1-3], les capteurs à gaz, biocapteurs (analyse d'ADN, de protéines, antipollution), et l'optique non linéaire.

les polymères organiques conducteurs conjugués les plus utilisés le polyacétylène, le polythiophène, le polypyrrole, la polyaniline, etc. En vue de les tester dans de nouvelles applications, il est nécessaire de former des films de copolymères, issus de deux monomères différents par exemple le bithiophène et le methyl-2 furanne ou le pyrrole. Les copolymères obtenus seront caractérisés par voltampérométrie cyclique et spectroscopie d'impédance électrochimique.

Parmi ces polymères, le ppy 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  $100 \text{ S.cm}^{-1}$  [4-7].

L'objectif de ce 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, par voie électrochimique, en vue, de son utilisation comme matériaux d'électrode et comme moyen de protection contre la corrosion. Le mémoire est réparti en trois chapitres.

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique sur les polypyrroles, les méthodes de synthèse, les mécanismes de polymérisation, et leurs applications. Un rappel sur l'oxyde de zinc, 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. POLYPYRROLE

Le polypyrrole est un polymère conducteur, à l'état dopé, dont les propriétés électriques sont les plus stables en présence d'air [8, 9]. Il présente toutefois une vulnérabilité à l'atmosphère lorsqu'il est à l'état neutre. Il y a un intervalle de la conductivité électrique  $\sigma$  dans le polypyrrole ( $10^{-3} \text{ S cm}^{-1} < \sigma < 100 \text{ S cm}^{-1}$ ) selon la fonctionnalité et le modèle de substitution du monomère et de la nature du contre-ion ou dopant.

Cependant, les principaux problèmes avec l'utilisation pratique de polymère comme le polypyrrole incluent ses propriétés mécaniques faibles comme la fragilité. Mélangé à des polymères isolants, leurs propriétés mécaniques peuvent être améliorées en préservant leur conductivité [10].

### I.1.1. Historique

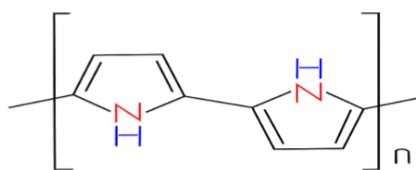
Si le premier polypyrrole a été synthétisé en 1916 par oxydation chimique du pyrrole [11], il a fallu attendre 1968, pour que DALL OLIO et Coll, réalisent la première polymérisation du pyrrole par voie électrochimique en milieu sulfurique. Ils obtiennent le « pyrrol black » sous forme d'un dépôt noir insoluble et poudreux, sur une électrode de platine. La conductivité de ce polymère est 8 S/cm.

Dès 1979, les propriétés électriques de ces polymères suscitent de nombreuses recherches. DIAZ et Coll [12], préparent les premiers films auto-supportés, facilement détachables de l'électrode, stables à l'air, ayant une conductivité de 100 S/cm.

### I.1.2. Structure chimique du polypyrrole

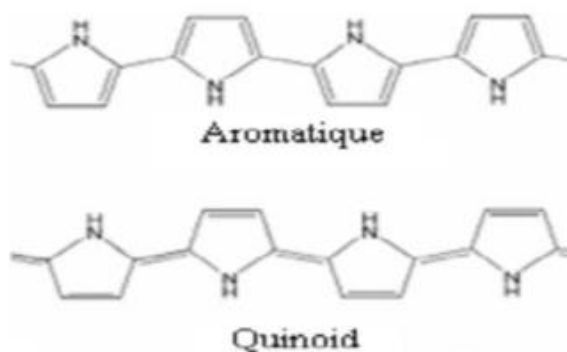
Le polypyrrole est formé d'unités de pyrrole couplées aux positions 2 et 5 (figure I.1). Cette structure fournit un degré maximal de conjugaison et par conséquent la conductivité la plus élevée.

Cependant, il existe des unités de pyrrole liées aux positions 2 et 3, ce qui introduit des défauts dans l'architecture de la chaîne linéaire et hypothétique du polymère, défauts qui réduisent la longueur des chaînes latérales et, donc la conductivité du polymère. Les unités de pyrrole peuvent se regrouper de façon désordonnée parce que l'oxydation initiale des monomères de pyrrole produit des cations radicalaires qui sont très réactifs. Bien que les liaisons 2, 5 soient théoriquement favorisées, les liaisons 2, 3, qui sont moins souhaitables, ne requièrent pas beaucoup plus d'énergie.



**Figure I.1.** Structure chimique du polypyrrole.

Le polypyrrole a des structures de résonance qui ressemblent aux formes aromatiques ou de quinoid (figure I. 2). 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).



**Figure I.2.** Structure chimique de polypyrrole sous les formes neutre aromatique et de quinoid.

### I.1.3. Méthodes de synthèse du polypyrrole

La synthèse du polypyrrole, à partir du pyrrole se fait par polymérisation de ce dernier, par voie chimique ou électrochimique [13, 14, 15, 16]. La méthode chimique donne l'avantage et la possibilité d'une production de masse à des coûts très faibles, contrairement aux méthodes électrochimiques. Par contre, les méthodes électrochimiques produisent des matériaux dotés d'une meilleure conductivité.

### *1.1.3.1. Synthèse chimique*

Les synthèses chimiques les plus souvent utilisés conduisant à l'obtention d'une poudre noire [17]. Ces synthèses consistant 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 [18], en y ajoutant un agent oxydant ( $\text{FeCl}_3$  [19],  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  [20],  $\text{CuCl}_2$ , etc...).

Dans un milieu suffisamment oxydant [21, 18], le pyrrole polymérise en se lient par position  $\alpha$  en perdant les protons qui se trouvaient initialement à cette position. Le polymère obtenue est chargé positivement, l'électroneutralité étant assuré par la présence d'un anion, le polymère obtenu est directement sous forme dopée.

### *1.1.3.2. Synthèse électrochimique*

Parmi les méthodes de synthèse de polypyrrole, la procédure l'oxydation électrochimique est utilisée pour former un film mince uniforme [22]. La solution d'électrolyte contient simplement le monomère et un sel ou un acide servant d'électrolyte support. La couche mince croit à la surface de l'électrode dans son état conducteur, ce qui permet le transfert de charge nécessaire à la poursuite du processus de croissance. Des épaisseurs importantes, peuvent être obtenues par des techniques galvanostatique, potentiostatique ou potentiodynamique. L'électropolymérisation anodique offre plusieurs avantages :

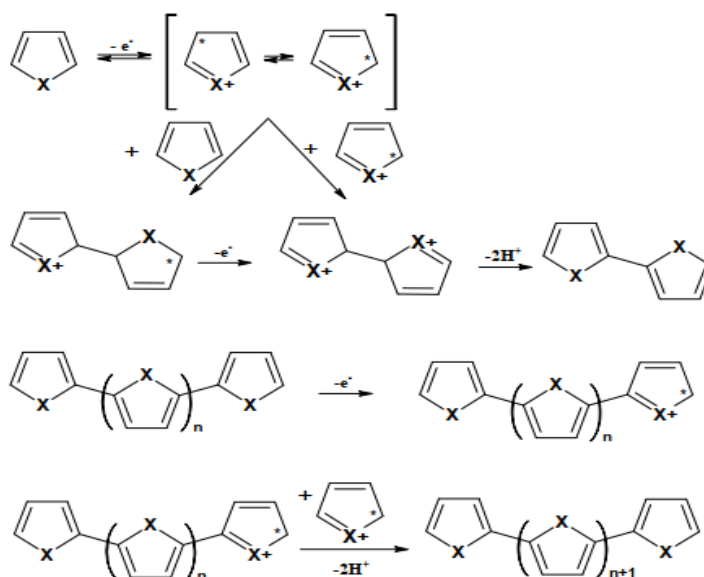
- L'absence de catalyseur (méthode propre).
- Le greffage direct de PPy sur un substrat.
- Le contrôle de l'épaisseur par le contrôle de la quantité d'électricité utilisée pour la synthèse.

### **1.1.4. Mécanisme de polymérisation de pyrrole**

Le premier stade de polymérisation consiste à oxyder le monomère en un radical cation, avec départ d'un doublet électronique de l'azote. La seconde étape est moins bien connue, pour certains auteurs [22, 23-28] le dimère est formé par couplage de deux radicaux cations, alors que d'autres proposent une attaque électrophile d'un radical cation sur unité monomère [22], et la réaction se poursuit par une déprotonation du dimère, qui permet sa réaromatisation.

Le dimère, qui s'oxyde facilement que le monomère, se présente sous forme radicalaire et subit un nouveau couplage. Le degré d'oxydation des oligomères diminuant avec la croissance des chaînes [22, 24,29], la polymérisation se poursuit en passant par ces stades successif, jusqu'à ce que les oligomères de masse moléculaire élevée deviennent insolubles dans le milieu réactionnel. On obtient alors, une poudre noire de polymère qui constituer le composé réactif de la source.

Le mécanisme proposé par Diaz est présenté dans la figure I.3.



**Figure I.3.** Mécanisme de polymérisation de pyrrole[22].

### I.1.5. Applications du polypyrrole

Le polypyrrole a trouvé son application dans différents champs industriels grâce à sa stabilité typique, sa synthèse simple [5] et non coûteuse [30], sa capacité de se combiner à des substrats variés et sa conductivité relativement élevée.

Le polypyrrole a été utilisé dans la fabrication et le développement des biosenseurs, des piles rechargeables, des batteries [31-34], corrosion protection [35], des films d'emballage antistatiques [36] des écrans électromagnétiques, des textiles et des tissus conducteurs, le plaquage électrique et les catalyseurs.

De plus, le polypyrrole trouve d'importants potentiels pour des applications dans les domaines de la médecine et spécialement dans la fabrication de biomatériaux électriquement conducteurs [37].

## I.2. OXYDE DE ZINC

L'oxyde de zinc est un composé chimique réalisé à partir de zinc et d'oxygène. Le zinc, de symbole Zn et de numéro atomique 30, est un métal de couleur bleu-gris. Il recouvre environ 0,02 % de la lithosphère, c'est le 24ème élément le plus abondant dans l'écorce terrestre. On le trouve à l'état naturel sous forme de minerais tels que le sulfure de zinc (ZnS), la franklinite ( $ZnFe_2O_4$ ), la willemite ( $Zn_2SiO_4$ ), l'oxyde de zinc (ZnO).



**Figure I.4.** Poudre d'oxyde de zinc.

L'oxyde de zinc est un composé appartenant au groupe II-VI des semi-conducteurs, ayant un gap optique d'environ 3,3 eV. Comme la plupart d'entre eux, celui-ci peut adopter plusieurs structures cristallines.

**Tableau I.1.** Quelques propriétés générales de ZnO.

<b>Propriétés générales de ZnO</b>	
Densité	5,67
Point de fusion (°C)	1975
Enthalpie de formation (kcal/mole)	83,17
Solubilité dans H <sub>2</sub> O à 29°C (g/100 ml)	0,00016

### I.2.1. Histoire de ZnO

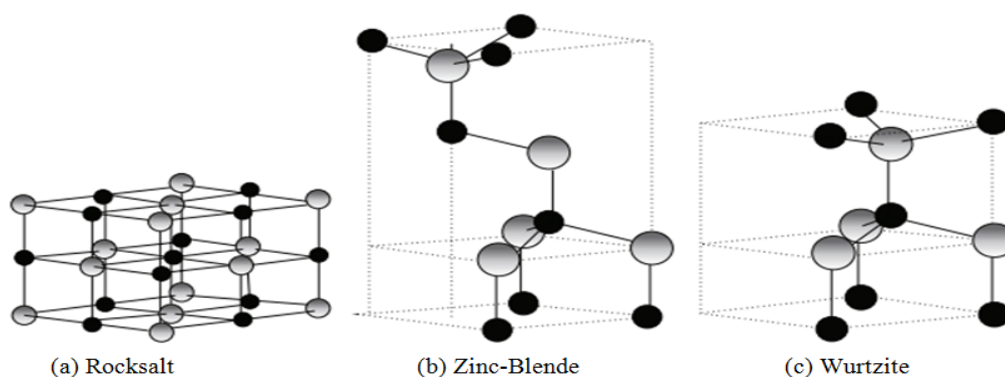
Dans le domaine de la recherche sur les matériaux à propriétés semi conductrices, les premiers travaux entrepris sur l'oxyde de zinc sont apparus en 1930 [38]. Les principales applications de l'oxyde de zinc sont encore aujourd'hui situées dans les domaines de l'industrie chimique et pharmaceutique (peintures, crèmes solaires, etc...). Dès les années 1920, le ZnO était également utilisé en tant que transducteur dans les récepteurs des premières radios sans fil (effet piézoélectrique). Le ZnO a été étudié de manière importante depuis le début des années 1950 avant d'être relativement délaissé dans les années 1970, pour connaître ensuite un regain d'intérêt important à partir des années 1990 en raison de ses propriétés fondamentales très attractives dans le domaine de l'optoélectronique [39, 40].

### I.2.2. Propriétés de ZnO

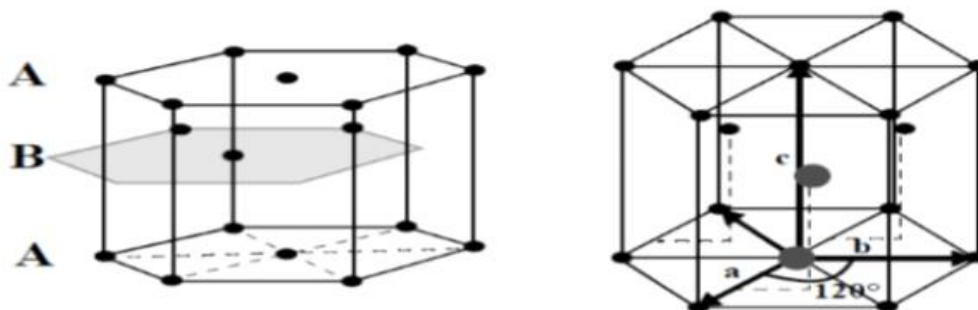
#### *I.2.2.1. Propriétés structurales et cristallographiques*

On connaît actuellement trois phases cristallographiques différentes pour l'oxyde de zinc : la phase B4 (Wurtzite « c »), la phase B3 (Blende « b ») et la phase B1 (Rocksalt « a »). La structure Wurtzite (hexagonale) est la structure thermodynamiquement stable à température ambiante (figure I.4). La structure Blende (cubique) est observée lorsque le ZnO est déposé sur certains substrats de symétrie cubique, alors que la structure Rocksalt (de type NaCl) est obtenue lorsqu'une pression hydrostatique (10-15 GPa) est appliquée sur la structure Wurtzite. Cette dernière est une phase métastable qui peut persister à pression atmosphérique.

Cette structure est représentée par un empilement de type -Zn-O-Zn-O-, de couches d'atomes arrangés selon le système hexagonal (figure I.5). La maille élémentaire comprend deux côtés  $a = b$  séparés par un angle de  $120^\circ$ , l'axe  $c$  est perpendiculaire au plan formé par les axes  $a$  et  $b$ , les coordonnées du premier atome de la base sont  $(0;0;0)$ , et celles du deuxième atome sont  $(2/3;1/3;1/2)$ . Cela signifie que, selon l'axe  $c$ , les atomes s'empilent tous les  $\frac{1}{2} c$  (tableau. I.2). La structure Wurtzite contient deux atomes de zinc par maille [41, 42].



**Figure I.4.** Différentes phases cristallographiques de l'oxyde de zinc.



**Figure. I.5.** Structure cristalline du ZnO (La structure Würtzite) [43].

**Tableau. I.2.** Caractéristiques principales de la structure cristalline du ZnO [44].

Réseau	Hexagonale Würtzite
Paramètres de maille	$a = 3,2499 \text{ \AA}$ $c/a = 1,6019$ $c = 5,2060 \text{ \AA}$
Distance entre $O^{2-}$ et $Zn^{2+}$ (les plus proches voisins)	Suivant l'axe $c$ : $d = 1,96 \text{ \AA}$ Pour les autres: $d = 1,98 \text{ \AA}$
Rayon cristallin pour une coordination tétraédrique	$Zn^{2+} = 0,774 \text{ \AA}$ $O^{2-} = 1,24 \text{ \AA}$

### *1.2.2.2. Propriétés électriques*

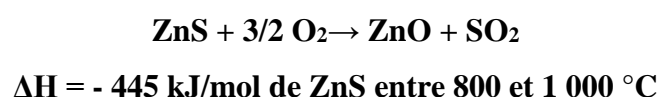
Le ZnO est un semi-conducteur à gap direct [45, 46]. La largeur de la bande interdite varie suivant le mode de préparation et le taux de dopage. Elle est située entre 3,3 eV et 3,4 eV. Les propriétés électriques des cristaux de ZnO non dopés dépendent fortement de la méthode et des conditions thermodynamiques de croissance de ces derniers [47].

Le ZnO présente une conductivité électrique naturelle de type n qui est due à la présence des atomes de zinc interstitiels. Dans l'oxyde de zinc, il existe deux types d'imperfection dans le réseau cristallin de ZnO, responsables de la conduction de type n observée dans le matériau. La première imperfection est intrinsèque (atome de Zn en position interstitielle Zinc et lacune d'oxygène), la deuxième est intentionnelle (dopage) [48].

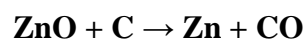
### *1.2.2.3. Propriétés chimiques*

L'oxyde de zinc pur se trouve sous forme de poudre blanche. Le ZnO cristallin est thermochromique, changeant du blanc au jaune lorsqu'il est chauffé à l'air et redevenant blanc par le refroidissement. Ce changement de couleur est causé par une faible perte d'oxygène à des températures élevées [49]. Pour garder la transparence, et donc des bonnes propriétés optiques, il faut donc éviter l'utilisation à très forte température. L'oxyde de zinc s'obtient par transformation du sulfure de zinc.

Cette transformation se fait par une réaction exothermique, si bien qu'une fois amorcée l'opération se poursuit sans apport extérieur de chaleur :



L'oxyde de zinc pur est donc facile à obtenir et à faible coût ce qui est avantageux si l'on envisage une utilisation en industrie. Le ZnO se décompose en vapeurs de zinc et d'oxygène à environ 1975 °C ce qui reflète sa grande stabilité. Par contre le chauffage (à environ 950 °C) en présence de carbone implique la réduction de l'oxyde contenu dans le métal, ce dernier étant plus volatile que l'oxyde.



Néanmoins la température à laquelle se produit cette transformation reste largement supérieure à la température d'utilisation, le ZnO est donc stable dans le cas d'applications dans les cellules solaires ou autres.

#### ***1.2.2.4. Propriétés catalytiques***

La capacité d'une substance d'être un catalyseur dans un système spécifique dépend de sa nature chimique et de ses propriétés de surface. L'efficacité de l'oxyde de zinc dépend de son mode de préparation. Elle est essentiellement due au degré de perfection du réseau cristallin, et aux propriétés semi-conductrices (lacunes, atomes en positions interstitiels,...).

L'oxyde de zinc est utilisé en tant que piège et capteur chimique de gaz (S, C). En suspension dans l'eau, il peut jouer le rôle de catalyseur photochimique pour un certain nombre des réactions comme l'oxydation de l'oxygène en ozone, l'oxydation de l'ammoniaque en nitrate, la réduction du bleu de méthylène, la synthèse du peroxyde d'hydrogène, ou encore l'oxydation des phénols.

#### **I.2.3. Principaux avantages de ZnO**

- Conductivité thermique élevée de  $0,54 \text{ W.cm}^{-1}.\text{K}^{-1}$  (comparés à 0,5 pour la GaAs).
- La plus grande énergie de liaison d'excitons des semi-conducteurs 60 meV (émission légère stimulée excitonique jusqu'à 550 K).
- La mobilité de dérive sature à des champs plus élevés que ceux de GaN (attrayant pour les dispositifs à haute fréquence).
- Détecteurs UV avec une réponse spectrale maximale à 350 nm.
- Les composants du ZnO sont non toxiques (contrairement par exemple, à l'indium dans l'ITO), et très abondants sur terre. C'est un atout indéniable car il permet de réduire les coûts de production.

#### I.2.4. Applications de ZnO

L'oxyde de zinc présente un ensemble de propriétés physiques et chimiques susceptibles d'aboutir à de nombreuses applications.

Il est un élément clé dans la fabrication industrielle de nombreux processus, y compris les peintures, les cosmétiques. Le ZnO est déjà largement utilisé dans le domaine pharmaceutique, les plastiques, les piles, les appareils électriques, le caoutchouc, le savon, les textiles, les revêtements de sol pour n'en nommer que quelques-uns. Avec l'amélioration et le développement des techniques de croissance des nanostructures, des couches épitaxiales, des monocristaux et des nanoparticules de ZnO, on entre dans une ère où les dispositifs à base de ZnO seront de plus en plus fonctionnels et exotiques [50, 51].

L'industrie de caoutchouc est la plus grosse consommatrice d'oxyde de zinc, avec 57% du marché. Une faible quantité ajoutée, 3 à 5%, permet d'activer le processus de vulcanisation. Une plus grande quantité, 20 à 30%, améliore la conductibilité thermique, la résistance à l'usure, et au ralentissement au vieillissement du caoutchouc. L'industrie de la peinture l'utilise également beaucoup car il permet d'obtenir un grand pouvoir couvrant, une meilleure rétention de la couleur, une durabilité plus grande et une protection contre les rayons ultraviolets, du fait de sa capacité à absorber ces rayonnements.

Il entre également dans l'industrie des céramiques, en participant à la fabrication du verre, de la porcelaine et des frites, car il permet de diminuer le coefficient de dilatation et d'améliorer la stabilité en tension. Il peut servir aussi pour la fabrication de varistances car, en présence de petites quantités d'oxydes métalliques (bismuth, praséodyme), l'oxyde de zinc présente d'excellentes propriétés de non linéarité électrique. Ceci permet de l'utiliser largement dans la protection des dispositifs électroniques et notamment dans les stations électriques à haute tension [52, 53].

Grâce à ses propriétés semi-conductrices, piézo-électriques, optiques et catalytiques, l'oxyde de zinc en couche mince a de multiples applications, il occupe une place importante dans l'industrie électronique. En raison de leurs propriétés piézoélectriques, des films de ZnO peuvent être utilisés comme détecteurs mécaniques, ou dans des dispositifs électroniques tels que les redresseurs, les filtres, les résonateurs pour les communications radio et dans les traitements d'image. En particulier, avec le développement des télécommunications, des investigations ont récemment été faites pour leur utilisation dans des dispositifs à onde acoustique de surface ; ceci est dû à leur coefficient de couplage électromécanique élevé.

Des couches minces d'oxyde de zinc peuvent servir également de capteurs chimiques très sensibles dans des détecteurs de gaz. Montrent que des couches minces de ZnO, dopées l'aluminium, présentent une très grande sensibilité et une excellente sélectivité pour des gaz de type diéthylamide et triméthylamine [52, 53].

### **I.3. ACIER INOXYDABLE**

L'acier inoxydable est un des trois grandes familles d'aciers qui présente une grande résistance à la corrosion, à l'oxydation à chaud et au fluage (déformation irréversible). C'est un acier allié au nickel et au chrome. Il présente une résistance chimique très élevée, une ductilité comparable à celle du cuivre ou du laiton, et aussi des caractéristiques mécaniques élevées.

#### **I.3.1 Historique**

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 [54].

En 1904, Léon Guillet puis Albert Portevin publièrent 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.

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 austéno-ferritiques appelées de nos jours duplex [54].

### **I.3.2. Classes d'aciers inoxydables**

#### ***I.3.2.1. Aciers ferritiques***

Les aciers ferritiques ont une teneur en chrome est comprise entre 11 et 29% et ne contiennent pas de nickel. Ils ne prennent pas la trempe, leur structure cristalline est la même que celle du fer à température ambiante et possèdent une teneur en carbone très faible (de l'ordre de 0,07% de carbone).

#### ***I.3.2.2. Aciers austénitiques***

Les aciers austénitiques au chrome-nickel ont une structure cubique à faces centrées à température ambiante. Ils sont très résistants à la corrosion grâce à la présence du chrome et aussi très ductiles. Cette structure est amagnétique et peut être conservée à température ambiante grâce à des éléments d'alliage appropriés dont le plus connu est le nickel.

#### ***I.3.2.3. Aciers martensitiques***

Les aciers martensitiques peuvent prendre la trempe et sont susceptibles de donner des caractéristiques mécaniques variées suivant la teneur en carbone et le traitement thermique (trempe, revenu, recuit). Toutefois, il faut noter que l'accroissement de caractéristiques par la trempe et le revenu est inévitablement associé à une augmentation de la sensibilité à la corrosion (supérieure à celles des aciers ferritiques et austénitiques).

### **I.3.3. Composition et structure des aciers inoxydables**

Les aciers inoxydables ont été mis au point pour résoudre les problèmes de corrosion humide posés par les alliages ferreux. Comme les autres aciers, ce sont des alliages métalliques à base de fer (alliage: fer-carbone) à teneur en carbone variant de 0,02 à 1% (pour éviter la précipitation de carbures aux joints de grains) et qui doivent contenir au moins 10,5% de chrome et contenant éventuellement d'autres éléments d'alliage soit de type interstitiel comme le carbone ou l'azote, soit de type métallique tels que le nickel, le molybdène, le titane... etc [55].

### **I.3.4. Propriétés et applications**

Les aciers inoxydables présentent une grande variété de structures et donc de propriétés physiques, mécaniques et surtout chimiques. La principale propriété de ces aciers est leur excellente résistance à la corrosion, ce qui leur donne une durée de vie quasi exceptionnelle dans la très grande majorité des milieux. A cette propriété fondamentale, s'ajoutent les caractéristiques mécaniques élevées à hautes comme à basses températures (résistance mécanique, ductilité, ténacité...). En raison de leur résistance à la corrosion et de leurs finis de surface de tout premier rang, les aciers inoxydables jouent un rôle prépondérant dans l'industrie aéronautique, chimique, pharmaceutique et agroalimentaire, les cuisines professionnelles, l'architecture et même la bijouterie.

#### ***I.3.4.1. Propriétés de mise en forme***

Les aciers inoxydables peuvent être fabriqués et transformés en utilisant un large éventail de technologies et sont entièrement «recyclables» à la fin de leur vie utile. Son usinage est beaucoup plus difficile que celui de certains matériaux, d'où un coût considérablement plus élevé.

#### ***I.3.4.2. Propriétés physiques***

Ces aciers possèdent :

- Une masse volumique de l'ordre de  $7850 \text{ Kg/m}^3$ .
- Une capacité thermique de  $0.5 \text{ J/g.}^\circ\text{C}$  pour  $T = 0^\circ\text{C}$  à  $100^\circ\text{C}$ .
- Une conductivité thermique de  $16.2 \text{ W/m.K}$  à  $100^\circ\text{C}$ .
- Une conductivité thermique de  $21.4 \text{ W/m.K}$  à  $500^\circ\text{C}$ .

#### ***I.3.4.3. Propriétés mécaniques***

Les aciers inoxydables représentent les propriétés mécaniques suivantes :

- La résistance à la traction est :  $558 \text{ Mpa}$ .
- L'allongement à la rupture est :  $50\%$ .
- Le module de Young est :  $2.10^5 \text{ Mpa}$ .

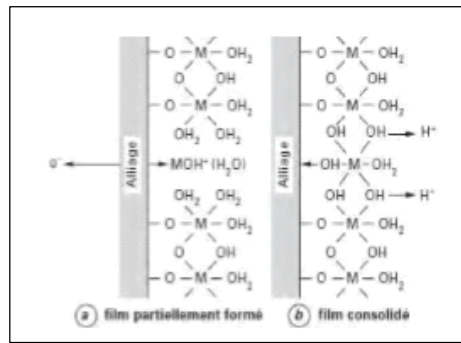
#### *1.3.4.4. Propriété électrique*

La résistivité électrique des aciers inoxydables est :  $7.4 \cdot 10^{-5}$  Ohm.cm.

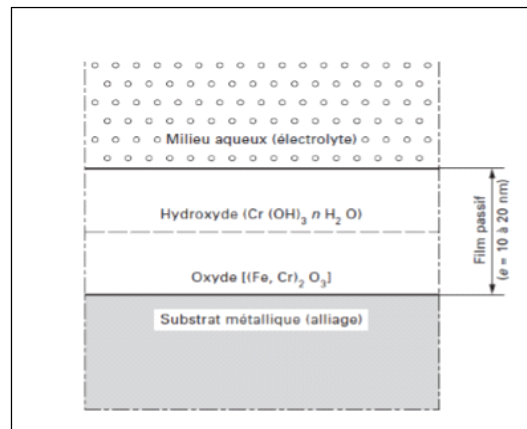
### **I.3.5. Résistance à la corrosion des aciers inoxydables**

#### *1.3.5.1. Phénomène de passivité*

Le phénomène de passivité présente une très grande importance dans la mesure où il constitue la base du mécanisme de résistance à la corrosion des aciers inoxydables. Il se caractérise par la présence d'un film très mince (épaisseur de l'ordre de 10 à 20 nm), appelé film passif, à la surface de l'alliage métallique qui rend sa vitesse de corrosion négligeable. Le film passif, fortement solidaire du substrat métallique, empêche ou rend insignifiant le contact entre l'alliage et les agents agressifs du milieu environnant. A titre d'exemple, pour un alliage fer-chrome, il existe une teneur en chrome seuil de l'ordre de 11%, au-delà de laquelle le phénomène de passivité peut s'établir et se maintenir. Si la couche passive devait être détruite localement par suite d'un endommagement accidentel (rayure par exemple), elle possède la propriété de se reconstituer dans un grand nombre de milieux, ce qui montre l'aptitude à l'auto-cicatrisation de ce type d'alliage métallique dans un milieu corrosif déterminé. Les aciers inoxydables sont auto-passivables et le schéma le plus utilisé pour décrire le mécanisme de formation de leur couche passive est emprunté à Okamoto et Shibata [56] sa représentation schématique est donnée sur figure I.6. Les principaux éléments constituant le film passif sont d'une part des cations  $M^{z+}$  de valence  $z$  provenant du substrat et ayant une grande affinité pour l'oxygène. Il s'agit, pour l'essentiel, de  $Cr^{3+}$  et de  $Fe^{3+}$ , bien que le fer puisse se trouver sous la forme de  $Fe^{2+}$ . D'autre part, aux éléments en provenance du substrat, vont être associées des molécules d'eau provenant de la solution. Certaines molécules d'eau ayant perdu des protons, la présence des cations métalliques donnera naissance à des ions et, constitutifs de l'hydroxyde ou de l'oxyde pour assurer l'électroneutralité. Le film passif des aciers inoxydables est de type «bicouche». La couche interne, en contact direct avec le substrat métallique, est formée d'oxydes de type  $(Fe,Cr)_2O_3$  et la couche externe est essentiellement constituée par des hydroxydes de type  $Cr(OH)_3, nH_2O$ . La représentation schématique de ce modèle bicouche est donnée sur figure I.7.



**Figure I.6.** Représentation schématique du film passif[56].



**Figure I.7.** Modèle bicouche du film passif des aciers inoxydables[56].

### ***1.3.5.2. Influence des éléments d'alliages***

Le premier élément d'alliage à considérer est le chrome. C'est lui qui, à une teneur minimale de l'ordre de 11%, permet la passivité. Plus la teneur en chrome est élevée, et plus le domaine passif va s'élargir. Dans le même temps, la densité du courant anodique à l'état actif (pic de corrosion) va diminuer. Ceci est obtenu grâce à la présence d'un film passif que l'on trouve sous la forme d'oxyde complexe de type  $(\text{Fe, Cr})_2\text{O}_3$  et d'hydroxyde  $\text{Cr}(\text{OH})_3n\text{H}_2\text{O}$  dans le film passif (figure I.6).

Le molybdène améliore la résistance à la corrosion dans les milieux acides réducteurs ou neutres en renforçant la stabilité de la couche passive et en favorisant la repassivation. Plutôt que sous la forme d'oxyde Mo, on admet aujourd'hui que le molybdène agit à l'interface film passif/solution sous la forme d'espèces hydratées complexes de type de  $H_4(12 MoO_3)nH_2O$ . Le nickel n'a pas d'influence directe sur la couche passive bien que l'on constate un effet favorable notamment en milieu sulfurique.

Le cuivre améliore la résistance à la corrosion en milieu acide grâce à la formation, à la surface de la couche passive, d'un film métallique obtenu à partir des cations et passés en solution.

Enfin, le silicium peut avoir un effet favorable dans certains milieux acides et fortement oxydants comme l'acide nitrique concentré et l'acide sulfurique concentré chaud. Au sens strict du terme, le silicium ne peut cependant pas être considéré comme un élément d'alliage car sa teneur est toujours limitée dans les aciers inoxydables.

### **I.3.6. 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. Du à ses qualités non-réactives, l'acier 316 est aussi utilisé dans la fabrication d'instruments médicaux et chirurgicaux.

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

NF EN 10088 Symbolique	NF EN 10088 Symbolique	AISI	Structure	C%	Cr%	Ni%	Mo%	N%
GX4CrNiMo 17-12-2	1,4401	316	austénitique	0,07	16,5- 18,5	10- 13	2-2,5	≤ 0,11

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

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

***CHAPITRE II***  
***METHODES ET***  
***TECHNIQUES***  
***EXPERIMENTALES***

Dans ce chapitre nous décrivons les cellules 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).

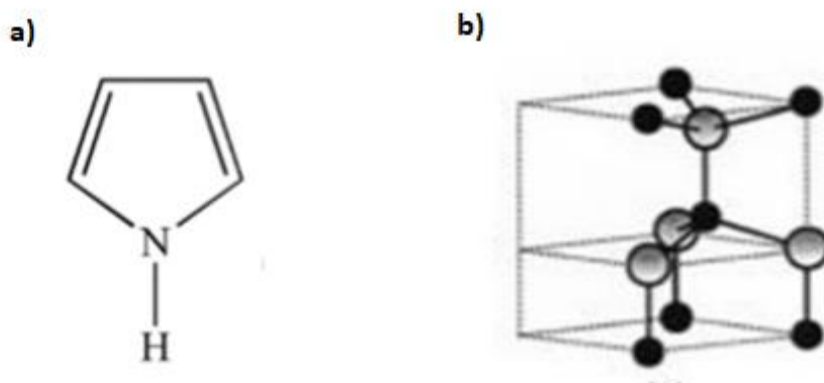
## II.1. PRODUITS CHIMIQUES

### II.1.1. Solvants et électrolyte support

Les solvants utilisés sont : l'acétonitrile ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ), l'eau distillée, et NaCl 3 %. L'électrolyte support est le perchlorate de lithium ( $\text{LiClO}_4$ ), utilisé en milieu organique. Ce composé est un produit (Aldrich) pur pour analyse.

### II.1.2. Réactifs utilisés

Les réactifs utilisés sont : le pyrrole ( $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$ ) (Py) comme monomère avec une pureté de 99,99 % (produit Aldrich) et l'oxyde de zinc (ZnO) sous forme de poudre avec une pureté de 99 % (taille des particules < 100 nm), comme semi-conducteur dopant. Leurs structures moléculaires sont représentées dans la figure I.8.



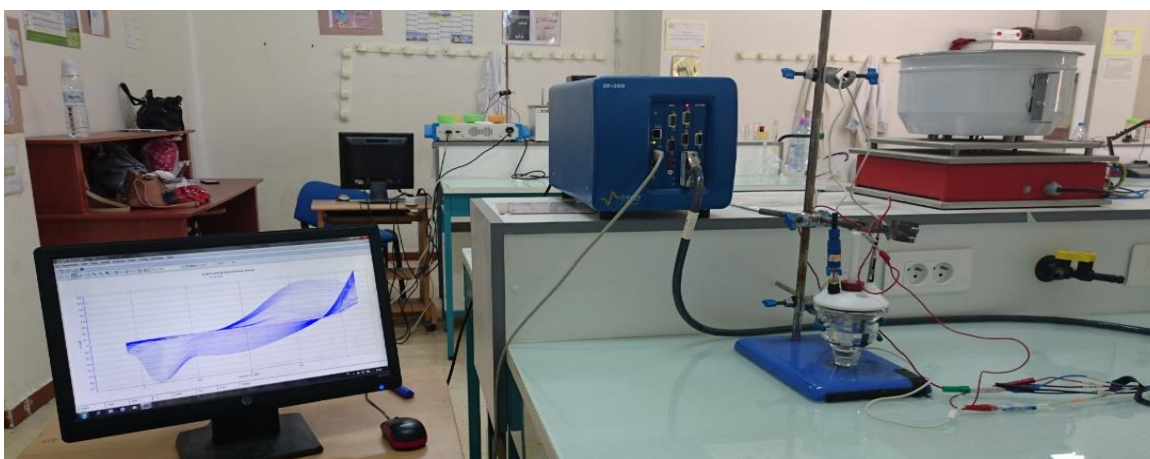
**Figure I.8.** Structure chimique : a) pyrrole (Py), b) l'oxyde de zinc (ZnO).

## II.2. Instrumentation et cellule de mesure utilisée

Le dispositif expérimental se compose d'une cellule électrochimique dans laquelle sont plongées les trois électrodes, d'un AutoLab (SP-300-Potentiostat) de marque BioLogic-Science Instruments lié à un microordinateur piloté par un logiciel (EC-Lab V10.33, 2014)(figure I.9).

Les expériences ont été effectuées dans une cellule électrochimique à trois électrodes.

- L'électrode de référence est une électrode au calomel saturée (ECS).
- La contre électrode est un crayon de charbon de 3 mm de diamètre.
- L'électrode de travail est un disque d'acier (A316) ( $\phi = 3$  mm), modifiée par un film de PPy dans lequel sont incorporer des nanoparticules de ZnO.



**Figure I.9.** Illustration schématique de dispositif expérimental, utilisé pour les mesures VC et SIE.

L'électrode de l'acier A316 est polie mécaniquement au papier abrasif SiC de granulométries successives : 1200, 2000 et 5000. Entre chaque deux étapes la surface d'électrode est rincée abondamment avec de l'eau distillée. Enfin, l'électrode est rincée abondamment, avec de l'eau distillée et transférée rapidement dans la cellule électrochimique.

**Tableau I.4.** Composition chimique de l'acier inoxydable 316 (% massique).

Elément	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo
% massique	0,08	1,0	2,0	0,045	0,03	16-18	10-14	2-3

### II.3. TECHNIQUES EXPERIMENTALES UTILISEES

#### 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 [57].

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

C'est la technique la plus utilisée en électrochimie car elle possède la particularité de pouvoir à la fois élaborer un matériau et ensuite de le caractériser [58,59]. La voltampérométrie cyclique (VC) mesure le potentiel d'oxydation et de réduction d'un monomère ou d'un polymère par rapport à une électrode de référence.

Le potentiel de l'électrode travail varie linéairement en fonction du temps selon la relation :

$$E = E_i + v.t$$

E: Potentiel de l'électrode travail (volt),

$E_i$ : Potentiel initial appliqué à l'électrode,

v : Vitesse de balayage,  $v = dE/dt$  (V/s),

t : Temps (s).

L'allure générale de la courbe voltampérométrique, ainsi que ces principales grandeurs sont représentées par la (figure I.10).

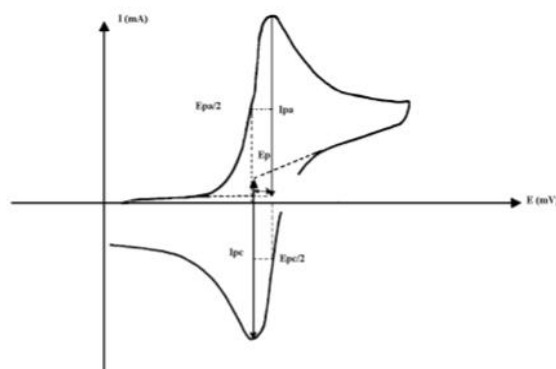
Les Principales grandeurs d'un voltampérogramme cyclique sont :

$I_{pa}$ ,  $I_{pc}$  : Courants de pic anodique et cathodique.

$E_{pa}$ ,  $E_{pc}$  : Potentiels de pic anodique et cathodique.

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

$\Delta E_p$  : Différence de potentiel entre  $E_{pa}$  et  $E_{pc}$ .



**Figure I.10.** L'allure générale de la courbe voltampérométrique et ces grandeurs.

### II.3.2.1. Expressions mathématiques du courant et du potentiel

Les expressions mathématiques du courant et du potentiel du pic ont été développées initialement pour un balayage par Randles et Sevcik [60], pour des systèmes rapides et par Delahay [61], pour des systèmes lents. Cette théorie est étendue par Matsuda et Ayabe [62] aux systèmes semi-rapides. Les travaux de Nicholson et Shain [63] ont permis la mise au point des relations décrivant les courbes expérimentales des balayages cycliques.

- Dans le cas d'un transfert de charge rapide (système réversible).



Le courant du pic est donné par l'expression:

$$I_p = 0,269.A.n^{3/2}.D^{1/2}.C.V^{1/2}$$

et le potentiel du pic par:

$$E_p = E_p/2 + 0.029/n$$

La différence de potentiel des pics d'oxydation et de réduction s'exprime par:

$$E_{pa} - E_{pc} = 0.059/n \text{ (mV) à } 25^\circ\text{C}$$

et le rapport des courants de pics:

$$I_{pa}/I_{pc} = 1$$

- Si le transfert de charge est semi rapide (quasi réversible), le courant du pic est donné par:

$$I_p = 0,269.A.n^{3/2}.D^{1/2}.C.K_s V^{1/2}$$

- Quand la cinétique de transfert est lente (irréversible), l'expression du courant devient :

$$I_p = 0,299. A. n(\alpha n)^{1/2}. D^{1/2}. V^{1/2}. C$$

D'où:

$K_s$ : Constante de vitesse.

$D$ : Coefficient de diffusion en ( $cm^2/s$ ).

$V$ : Vitesse de balayage mV/s.

$A$ : Surface d'électrode en  $cm^2$  .

$\alpha$ : Coefficient de transfert.

$n$ : Nombre total d'électrons transférés.

### ***II.3.2.2. Critères de discrimination entre les différents systèmes et mécanismes électrochimiques***

L'étude des variations du courant et du potentiel du pic en fonction de la vitesse de balayage ( $I_p = f(V^{1/2})$ ) et  $E_p = f(\log(v))$  peut nous informer sur la nature de l'étape limitant dans un processus électrochimique et sur le mécanisme à l'électrode :

-Si  $I_p = f(V^{1/2})$  est une droite, la réaction est régie uniquement par diffusion.

-Si  $I_p = f(V^{1/2})$  est une courbe de concavité tournée vers l'axe des courants, le processus à l'électrode comporte un transfert de charge accompagné d'une adsorption.

Dans le cas où la concavité est tournée vers l'axe des vitesses de balayage, cela signifie qu'une réaction chimique est associée au transfert de charge.

-Si  $E_p = f(\log(v))$  est une droite :

a/ de pente nulle, la réaction à l'électrode est rapide.

b/ de pente différente de zéro et égale à  $30/nF$ , il s'agit d'un transfert de charge lent.

-Si  $E_p = f(\log(v))$  est une courbe et  $I_p = f(V^{1/2})$  est une droite, on a affaire à un processus semi-rapide.

On note que pour un processus qui est régit par la diffusion, le courant du pic est proportionnel à la concentration analytique des espèces électroactives.

### II.3.2.3. Avantages de la voltampérométrie

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 ré-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 technique puissante, non destructive, et instructive [64], pour étudier les propriétés électriques des systèmes électrochimiques. Ainsi elle est largement répandue dans différents champs de recherche tels que la corrosion [65,66], la caractérisation des couches minces ; les revêtements et les polymères conducteurs [67], le comportement d'adsorption des couches minces inorganiques [68], les piles à combustibles et les batteries [69,70], les capteurs et les biocapteurs [71,72].

Cette technique (SIE) est une méthode qui permet de séparer les contributions des différents phénomènes chimiques et électrochimiques se déroulant à l'interface électrode/électrolyte [73]. Comparée à l'étude de la caractéristique courant-potentiel (méthode stationnaire), la spectroscopie d'impédance présente en effet l'avantage de pouvoir différencier les divers phénomènes élémentaires sur la base de leur constante de temps spécifique. Ainsi :

- Les phénomènes électrochimiques rapides sont sollicités dans le domaine des hautes fréquences (transfert de charges).
- Les phénomènes lents apparaissent dans le domaine des basses fréquences (processus d'adsorption, transport de matière...).

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 noir» qui réagit en émettant un signal ( $t$ ) quand il est soumis à une perturbation  $x(t)$  (figure I.11).



**Figure I.11.** Principe général de la spectroscopie d'impédance électrochimique.

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 le traverse. Cette impédance électrochimique se définit comme étant le nombre complexe  $Z(\omega)$  résultant du rapport :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)}$$

Où, en mode potentiostatique,  $\Delta(\omega)$  est la perturbation imposée à un potentiel choisi  $E_0$ , et  $\Delta I(\omega)$  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 :

$$Z(\omega) = |Z(\omega)| e^{j\varphi(\omega)}$$

Ou:

$$Z(\omega) = Z_r(\omega) + jZ_j(\omega)$$

$|Z|$  étant le module de l'impédance,  $\varphi$  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 I.12).

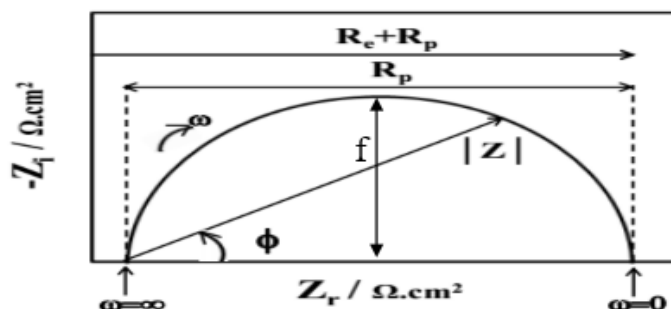


**Figure I.12.** Circuit électrique équivalent d'un système électrochimique (Circuit de Randles).

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 GouyChapman-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  $R_p$ .

$$Z = R_e + \frac{R_p}{1 + j\omega C_d R_p}$$

Le diagramme de Nyquist qui en découle est représenté sur la Figure I.13.



**Figure I.13.** 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. Ces avantages ouvre un champ d'application vaste tel que :

La mesure de la conductivité des électrolytes, dans les liquides ou dans des matériaux solides (polymères organiques conducteurs conjugués). L'étude de la cinétique des réactions électrochimiques aux électrodes, (application à la corrosion, accumulateurs...) où les mécanismes réactionnels sont composés d'une séquence d'étapes, chimiques et électrochimiques et chacune caractérisée par ses propres paramètres électriques.

***CHAPITRE III***

***ETUDE DE LA TENUE A***

***LA CORROSION D'UN***

***ACIER A316 MODIFIE PAR***

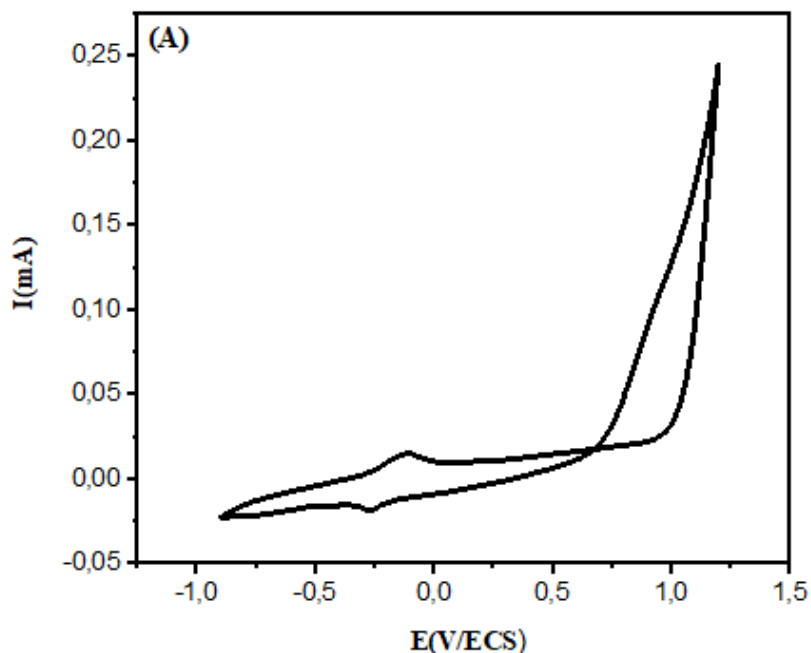
***UN MATERIAU***

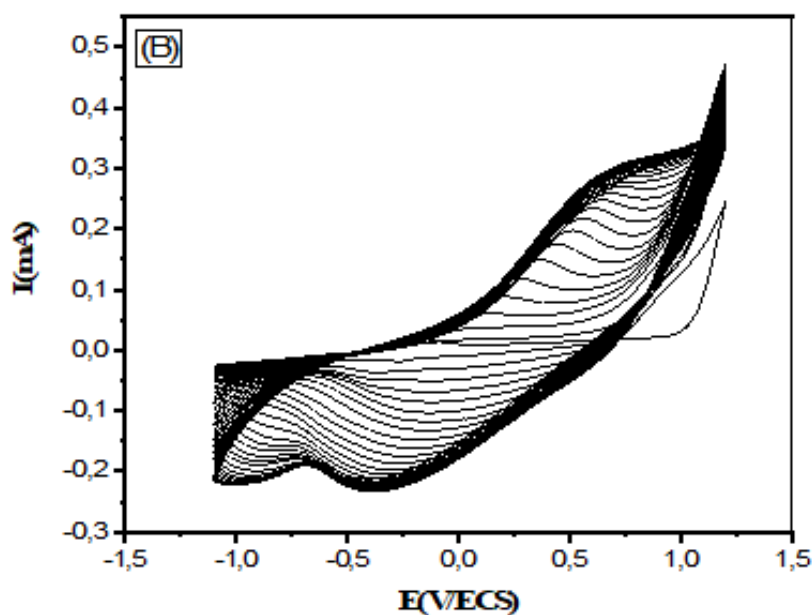
***COMPOSITE :PPY/ZnO***

### III.1. Electropolymérisation de pyrrole sur l'acier A316

La figure I.14A 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 sur une électrode de l'acier A316 ( $\phi = 2$  mm), enregistré sur une gamme de potentiel comprise entre  $-1,1$  et  $1,2\text{V}/\text{ECS}$ , à une vitesse de balayage de  $50$  mV/s. Nous constatons lors du balayage de potentiel positif un pic anodique observé à  $-0,12$  V/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  $-0,28\text{V}/\text{ECS}$  correspondant à la réduction du film de PPy déposé sur l'électrode de l'acier A316.

La figure I.14B représente l'enregistrement successif de voltampérogrammes cycliques (30 cycles) du même monomère. Nous remarquons lors du balayage de potentiel positif un pic anodique à  $0,07$  V/ECS correspondant à oxydation du polymère. Au balayage de potentiel négatif, on constate un pic cathodique à  $-0,32$  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.



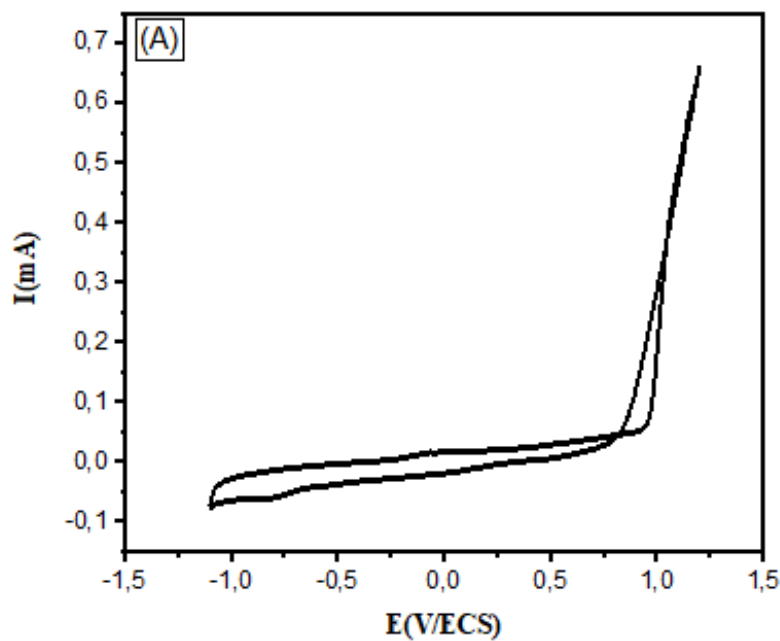


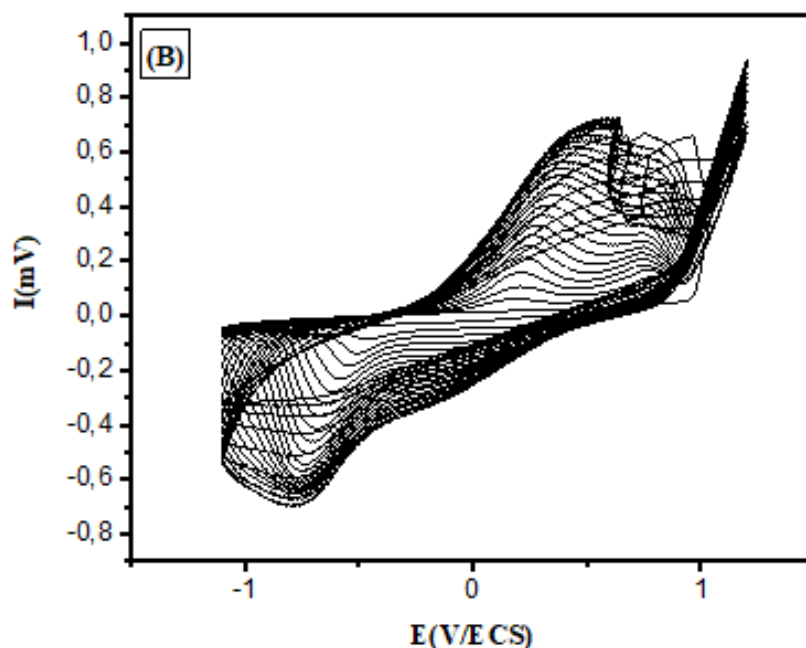
**Figure I.14.** Voltampérogrammes cycliques relatifs à une solution de  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$   $10^{-1}$  M contenant le pyrrole  $5 \cdot 10^{-2}$  M, obtenus sur une électrode de l'acier A316, enregistré sur une gamme de potentiel comprise entre  $-1,1$  et  $1,2$  V/ECS à  $50$  mV/s ; (A) Premier cycle et (B) Enregistrement successif de voltampérogrammes.

### III.2. Electropolymérisation de pyrrole en présence de ZnO sur l'acier A316

La figure I.15A 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 d'oxyde de zinc  $10^{-2}$  M sous agitation magnétique sur une électrode de l'acier A316 ( $\phi = 2$  mm), enregistré sur une gamme de potentiel comprise entre  $-1,1$  et  $1,2$  V/ECS, à une vitesse du balayage de  $50$  mV/s. On observe lors du balayage de potentiel positif, un pic anodique qui apparaît à  $0,15$  V/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 remarque un pic cathodique à  $-0,75$  V/ECS correspondant à la réduction du film de PPy déposé sur l'électrode de l'acier A316.

Les voltampérogrammes cycliques (30 cycles) représentés sur la figure I.15B sont relatifs au même monomère. Nous remarquons lors du balayage de potentiel positif deux pics anodiques à 0,18 et 0,76 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 -0,60 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.



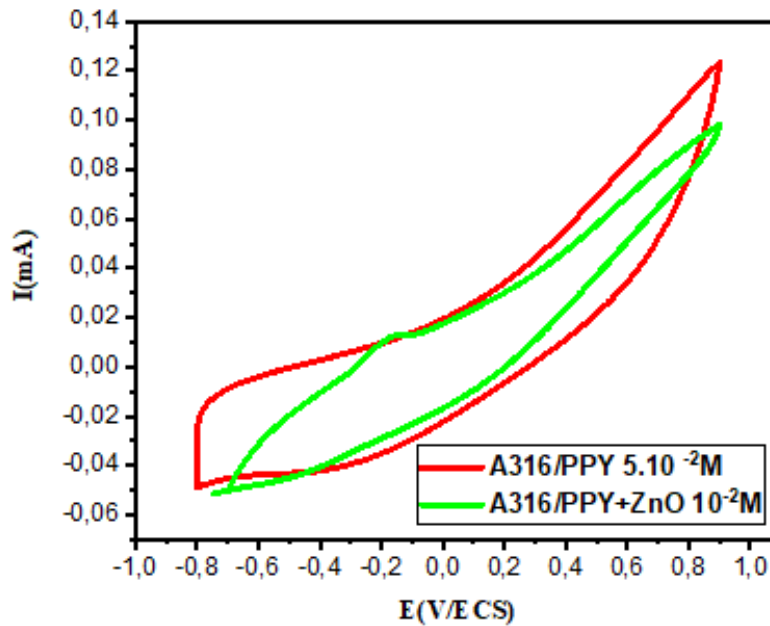


**Figure I.15.** Voltampérogrammes cycliques relatifs à une solution de  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$   $10^{-1}$  M contenant le pyrrole  $5.10^{-2}$  M et de  $\text{ZnO}$   $10^{-2}$  M sous agitation magnétique, obtenus sur une électrode de l'acier A316, enregistré sur une gamme de potentiel comprise entre  $-1,1$  et  $1,2$  V/ECS à  $50$  mV/s; (A) Premier cycle et (B) Enregistrement successif de voltampérogrammes.

### III.3. Effet de l'incorporation de ZnO dans le film de polypyrrole déposé sur l'acier inoxydable A316

La figure I.16 représente les voltampérogrammes cycliques relatifs aux électrodes modifiées PPy/A316 et (PPy+ZnO)/A316, analysés dans une solution de  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$   $10^{-1}$  M, exempte de monomère et de ZnO, enregistré sur une gamme de potentiel comprise entre  $-0,8$  et  $0,9$  V/ECS, à une vitesse du balayage de  $10$  mV/s. Ces électrodes modifiées ont été obtenus à partir d'une solution de  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$   $10^{-1}$  M, contenant de pyrrole  $5.10^{-2}$  M et d'oxyde de zinc  $10^{-2}$  M. Le film de polypyrrole non et modifié par des nanoparticules de ZnO est obtenu par balayage successif de potentiel sur un domaine allant de  $-1,1$  et  $1,2$  V/ECS, à  $50$  mV/s, sur une électrode de l'acier A316 ( $\varnothing = 2$  mm). Ainsi, comme le montre, le premier voltampérogramme cyclique, on observe lors du balayage de potentiel aller un épaulement aux environs de  $-0,75$  V/ECS.

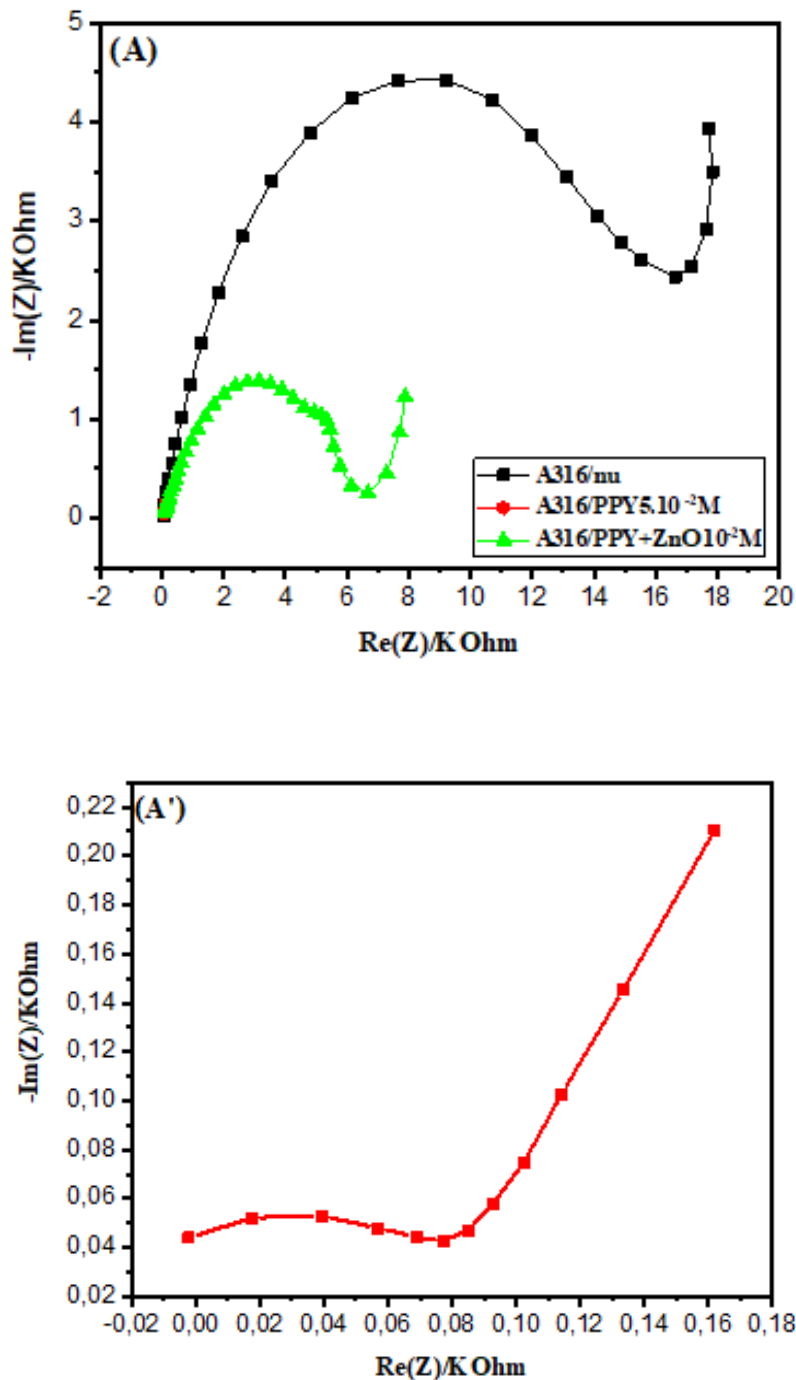
Au retour on constate un épaulement aux environs de  $-0,4$  V/ECS. Ces épaulements observés à l'aller et retour du voltampérogramme sont caractéristiques de l'oxydation et de la réduction du polymère. En outre, une diminution du courant, a été remarquée lors de l'incorporation de semi-conducteur ZnO dans le film de polypyrrole déposé sur l'acier inoxydable A316.



**Figure I.16.** Voltampérogrammes cycliques relatifs à une solution de Py  $5 \cdot 10^{-2}$  M dissous dans  $CH_3CN/LiClO_4$   $10^{-1}$  M, obtenus pour une concentration de ZnO  $10^{-2}$  M, enregistré sur une gamme de potentiel comprise entre  $-0,8$  et  $0,9$  V/ECS à  $10$  mV/s.

#### **III.4. Etude par spectroscopie d'impédance électrochimique**

La figure I.17 représente les diagrammes de Nyquist relatifs à une électrode du l'acier A316, PPy/A316 et au matériau composite (PPy+ZnO)/A316, immergé dans une solution aqueuse NaCl 3%. 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. Nous remarquons que les diagrammes sont constitués vers les hautes fréquences d'un demi-cercle qui est caractéristique d'un processus de transfert de charge suivi vers les basses fréquences par une droite caractéristique d'un processus diffusionnel. Il est constaté aussi que l'incorporation des nanoparticules ZnO augmente la résistance de transfert de charge  $R_{ct}$ .



**Figure I.17.** Diagrammes de Nyquist relatifs à une électrode du l'acier A316 ; PPY/A316 et au matériau composite (PPY+ZnO)/A316, analysés dans la solution aqueuse NaCl 3%, sur une gamme de fréquences comprise entre 100 kHz et 1 mHz, obtenus au potentiel  $E_{ab}$ , avec une perturbation de 10 mV. (A') est l'agrandissement de la courbe relative à PPY/A316.

# ***CONCLUSION***

## Conclusion

---

Nous nous sommes intéressés au cours de ce travail à la protection de l'acier A316 contre la corrosion par le composite (PPy + ZnO). 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 NaCl 3%, sur l'électrode toute nue, dans un deuxième temps sur l'acier modifié par un polypyrrole seul et dans un troisième temps sur l'acier modifié par un composite (PPy + ZnO).

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 est entrain de se faire sur la surface de l'acier A316.

Les diagrammes de Nyquist sont constitués vers les hautes fréquences d'un demi-cercle qui est caractéristique d'un processus de transfert de charge suivi vers les basses fréquences par une droite caractéristique d'un processus diffusionnel. Il est constaté aussi que l'incorporation des nanoparticules ZnO augmente la résistance de transfert de charge  $R_{ct}$ . Cela s'explique par la formation d'une couche isolante sur l'acier A316.

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

***RÉFÉRENCE***  
***BIBLIOGRAPHIQUE***

## Références bibliographiques

---

- [1] Z. Li, W. Zhang, S. Dong, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, (1991), 317, p 109-116.
- [2] L. M. Peter, K. G. U. Wijayantha, *Electrochimica Acta*, (2000), 45, p 4543-4551.
- [3] L. Niu, Q. Li, F. Wei, Y. Wu, P. liu, X. Cao, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, (2005), 578, p 331-337.
- [4] V. Shaktawat, N. Jain, M. Dixit, N. S. Saxena, *Pure and applied Physics*, (2008), 46, p 427-430.
- [5] S. H. Hong, B. H. Kim, J. Joo, J. W. Kim, H. J. Choi, *Current Applied Physics*, (2001), 1, p 447–450.
- [6] Z. Guo, B. Richard, H. Kaner, T. Hahn, *Journal of Nanoparticle Research*, (2009), 11, p 1441–1452.
- [7] M. Selvaraj, S. Palraj, K. Maruthan, G. Rajagopal, G. Venkatachari, *Journal of Applied Polymer Science*, (2010), 116, p 1524–1537.
- [8] V. Bocchl, G. P. Gardini, S. Rapi, *Materials Science letters*, (1987), 6, p 1283-1284.
- [9] M. Omastova, J. Pavlinec, *Polymer International*, (1996), 43, p 109.
- [10] K. Anuar, H. N. M. Ekarmul. Mahumud, L. M. Yee, N. Hanipah, *Pacific Journal of Science and Technology*, (2006), 7, p 103-107.
- [11] L. Olmedo, L. Hourquebie, P. Buvat, *SPE/ Antec*, (1997), 952, p 1320.
- [12] J. A. Walker, L. F. Warren, E. F. Witucki, *Journal of Polymer Science : Part A : Polymer Chemistry*, (1988), 26, p 1285.
- [13] J. W. Kim, F. Liu, H. J. Choi, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, (2002), 8, p 399-403.
- [14] S. J. Peighambaroust, B. Pourabbas, *Macromolecular Symposia*, (2007), 247, p 99.
- [15] R. Ronald, Myers, *Journal of Electronic Materials*, (1986), 15, p 61-69.
- [16] M. Yurtsever, *Journal of Chemistry*, (1997), 22, p 87-90.
- [17] B. François, <<Les polymères conducteurs : synthèse et dopage par voie chimique >> *GFP*, (1993), 9, p 87-135.
- [18] J. Lei, Z. Cai, C. R. Martin, *Synthetic Metals*, (1992), 46, p 53.
- [19] O. Hamouma, D. Oukil, M. Omastová, M. M. Chehimi, *Colloids and Surfaces*, (2018), 538, p 350– 360.
- [20] A. Hamam, D. Oukil, A. Dib, H. Hammache, L. Makhloufi, B. Saidani, *Surface Review and Letters*, (2015), 22, p 1550065.

## Références bibliographiques

---

- [21] T. Kazuyoshi, S. Tokushige, T. Michio, *Synthetic Metals*, (1989), 30, p 271.
- [22] J. Heinze, *Topic in current chemistry*, (1990), 152, p 1-47.
- [23] E. M. Genies, G. Bidan, A. F. Diaz, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, (1983), 149, p 101-113.
- [24] R. J. Waltman, J. Bargon, *Canada Journal of Chemistry*, (1986), 64, p 76-95.
- [25] G. A. Wood, J. O. Iroh, *Synthetic Metals*, (1996), 80, p 95-102.
- [26] P. Audebert, P. Hapiot, *Synthetic Metals*, (1995), 75, p 95-102.
- [27] C. K. Baker, J. R. Reynolds, *Journal of Electroanalytical chemistry*, (1988), 251, p 307-322.
- [28] P. Audebert, J. M. Catel, G. Lecoustumer, V. Duchenet, P. Hapiot, *Journal of physical Chemistry*, (1995), 99, p 11923-11929.
- [29] A. F. Diaz, J. Crowley, J. Bargon, G. P. Gardini, J. B. Torance, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, (1981), 121, p 355-361.
- [30] Z. Guo, B. Richard, H. Kaner, T. Hahn, *Journal of Nanoparticle Research*, (2009), 11, p 1441-1452.
- [31] H. Rasika, M. Fianchini, R. M. G. Rajapakse, *polymer*, (2006), 47, p 7349-7354.
- [32] R. Ansari, W.E. Price, G.G. Wallaceb, *Reactive and Functional Polymers*, (2003), 56, p 142.
- [33] Y. Liu, C. Tsai, *Chemistry of Materials*, (2003), 15, p 320-326.
- [34] A. Liu, S. Oliveira, *Materials Science-Poland*, (2009), 27, p 265.
- [35] R. Akinyeye, I. Michira, M. Sekota, A. Al-Ahmed, P. Baker, E. Iwuoha, *Electroanalysis*, (2006), 18, p 2441.
- [36] K. Boukerma, Y. Piquemal, M. Chehimi, M. Mravčáková, M. Omastová, P. Beaunier, *Polymer*, (2006), 47, p 569-576.
- [37] K. Anuar, S. Murali, A. Fariz, M. Ekramul, *Materials science*, (2004), 10, p 255.
- [38] P. H. Miller, *Physical Review*, (1941), 60, p 890.
- [39] C. Klingshirn, J. Fallert, H. Zhou, J. Sartor, C. Theile, F. Maier-Flaig, D. Schneider, H. Kalt, *Physica status solidi (b)*, (2010), 247, p 1424-1447.
- [40] C. Klingshirn, *Physica status solidi (b)*, (2007), 244, p 3027-3073.
- [41] P. Baud, H. Brusset, J. Jousot-Dubien, J. Lamure, P. Pascal, *Nouveau traité de Chimie Minérale*, ed. M. e. Cies. Paris, (1962), 5, p 188.

## Références bibliographiques

---

- [42] N. Ho-Kim, H. Woo- Kim, *Materials letters*, (2004), 58, p 938.
- [43] J. Jousot-Dubien, *Nouveau traité de Chimie Minérale*, Masson & Cie, Paris, (1962), 5.
- [44] J. Jousot-Dubien, *Nouveau traité de Chimie Minérale*, Masson & Cie, (1978), 5, p 304-309.
- [45] S. Mandal, M. L. N. Goswami, K. Das, A. Dhar, S. K. Ray, *thin solid films*, (2008), 516, p 8702-8706.
- [46] E. Bacaksiz, S. Aksu, S. Yılmaz, M. Parlak, M. Altunbas -Structural, *Thin Solid Films*, (2010), 518, p 4076–4080.
- [47] R. W. G. Wyckoff, *Crystal structures*, Inter Science Publishers, INC. New York, (1960), 19.
- [48] S. J. Chen, J. G. Ma, D. X. Zhao, Z. Z. Zhi, Y. M. lu, J. Y. Zhang, D. Z. Shen, X. W. Fa, *Journal of Crystal Growth*, (2002), 240, p 467-472.
- [49] J. Kumar Behera, *Synthesis and Charactrrization of ZnO nano-particles*, National institue of technology India, (2010).
- [50] L. Liao, J. C. Li, D. F. Wang, C. Liu, C. S. Liu, Q. Fu, L. X. Fan - Field , *Nanotechnology*, (2005), 16, p 985-989.
- [51] D. J. Sirbuly, M. Law, H. Yan, P. Yang, *Journal Physical Chemistry*, (2005), 109, p 15190-15213.
- [52] F. M. Hossain, J. Nishii, S. Takagi, A. Ohtomo, T. Fukumura, H. Fujioka, H. Ohmo, H. Koinuma, M. Kawasaki, *Journal of Applied Physics*, (2003), 94, p 7768.
- [53] J. F. Guillemoles, A. Lusson, P. Cowache, S. Massaccesi, J. Vedel, D. Lincot, *Advanced Material*, (1994), 6, p 397.
- [54] C. Pierre-Jean, *Techniques de l'Ingénieur, traité matériaux métalliques*, (2000), 8, p 4540.
- [55] J. Baralis, G. Maeder, Nathan, Paris, (1997).
- [56] G. Okamoto, *Corrosion Science*, (1973), 13, p 471.
- [57] J. R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy Emphasizing solid materials and systems*, Wiley, New York, (1986).
- [58] F. Le Floch, A. Thuair, G. Bidan, Jean-Pierre Simonato, (2009), 14, p 145705.
- [59] E. M. Genies, G. Bidan, A. F. Diaz, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, (1983), 149, p 101-113.
- [60] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochimie : Principes, méthodes et applications*, Edit. Masson, (1983).

## Références bibliographiques

---

- [61] P. Delahay, *New Instrumental Methods in Electrochemistry*, Interscience, New York, (1954).
- [62] H. Matsuda, Y. Ayabe, *Zeitschrift fuer Electrochemie*, (1955), 59, p 494.
- [63] R. S. Nicholson, I. Shain, *Analytical Chemistry*, (1964), 36, p 706.
- [64] E. Barsoukov, J. R. Macdonald, *Impedance spectroscopy, theory, experiment, and applications*, 2nd ed. New York ; John Wiley & Sons, Inc. (2005).
- [65] N. Priyantha, P. Jayaweera, D. D. Macdonald, A. Sun, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, (2004), 572, p 409.
- [66] C. F. Dong, H. B. Xue, X. G. Li, H. B. Qi, Y. F. Cheng, *Electrochimica Acta*, (2009), 54, p 4223.
- [67] G. Inzelt, G. Lang, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, (1994), 378, p 39.
- [68] J. Benavente, J. R. Ramos-Barrado, A. Cabeza, *Journal of Colloid and Interface Science*, (1996), 180, p 116.
- [69] V. A. Paganin, C. L. F. Oliveira, E. A. Ticianelli, T. E. Springer, E. R. Gonzalez, *Electrochimica Acta*, (1998), 43, p 3761.
- [70] F. Huet, *Journal of Power Sources*, (1998), 70, p 59.
- [71] B. Pejic, R. De Marco, *Electrochimica Acta*, (2006), 51, p 6217.
- [72] R. K. Shervedani, A. H. Mehrjardi, N. Zamiri, *Bioelectrochemistry*, (2006), 69, p 201.
- [73] C. Gabrielli, *Techniques d'Ingénieur*, (2002), p 2210.