

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE 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 matière
FILIERE : CHIMIE
OPTION : Chimie des matériaux

MEMOIRE
Présenté pour l'obtention
Du diplôme de
MASTER ACADEMIQUE

Par:

BOUMALIA Rawiya

MERHOUN Soulaf

Intitulé

ETUDE DE LA TENUE A LA CORROSION D'UN ACIER A316

MODIFIE PAR UN MATERIAU COMPOSITE :

polypyrrole/ZnO

Soutenu devant le jury composé de:

K. BERARMA	MC (B) Université. M'sila	Présidente
F. NESSARK	MC (B) Université. M'sila	Rapporteuse
S. YOUSFI	MA (A) Université. M'sila	Examinatrice

Année universitaire : 2018 /2019

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.*

Rawiya BOUMALIA

Je dédie ce modeste 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.*

Soulaf MERHOUN

REMERCIEMENTS

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

Nous nous remercions jamais assez Allah ,le tout puissant de nous avoir permis de mener à bien ce modeste travail.

En premier lieu, nous remercions M^{elle}. F .Nessark maître de conférence à l'Université de M'sila qui a voulu proposer le thème de Master, pour son aide précieux, sa disponibilité durant toute la durée de notre projet.

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

A tous mes enseignants, à toute personne ayant participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail, nous dirions merci.

SOMMAIRE

Introduction générale.....	I
----------------------------	---

Chapitre I : Etude bibliographique

I.1. POLYPYRROLES.....	1
I.1.1. Historique.....	1
I.1.2. Structure chimique du polypyrrole.....	2
I.1.3. Solubilité de polypyrrole.....	3
I.1.4. Synthèse du polypyrrole.....	3
I.1.4.1. Synthèse chimique.....	3
I.1.4.2. Synthèse électrochimique	3
I.1.5. Mécanisme de polymérisation de pyrrole.....	4
I.1.6. Applications.....	5
I.1.6.1. Capteurs et biocapteurs.....	5
I.1.6.2. Stockage d'énergie.....	6
I.1.6.3. Protection contre la corrosion.....	6
I.2. OXYDE DE ZINC.....	6
I.2.1. Historique	6
I.2.2. Structures cristallines du L'oxyde de zinc.....	7
I.2.3. Propriétés de ZnO.....	8
I.2.3.1. Propriétés électriques	8
I.2.3.2. Propriétés catalytiques.....	9
I.2.3.3. Propriétés chimiques et électrochimique.....	9
I.2.4. Applications de l'oxyde de zinc.....	10
I.2.4.1. TCO (transparent conducting oxide).....	10

I.2.4.2. Capteurs de gaz.....	10
I.2.4.3. Biocapteur.....	10
I. 3. L'ACIER INOXYDABLE.....	11
I. 3.1. Historique.....	11
I.3.2. Composition et structure des aciers inoxydables.....	12
I.3.3. Les différents groupes principaux.....	12
I.3.3.1. Aciers inoxydables ferritiques.....	12
I.3.3.2. Les aciers inoxydables martensitiques.....	13
I.3.3.3. Les aciers inoxydables austénitiques.....	13
I.3.3.4. Les aciers inoxydables austéno-ferritiques (duplex).....	13
I.3.4. Propriétés des aciers inoxydables.....	13
I.3.4.1. Propriétés de mise en forme	13
I.3.4.2. Propriétés physiques	13
I.3.4.3. Propriété électrique	14
I.3.4.5. Propriétés chimiques mécaniques.....	14
I.3.5. Applications des aciers inoxydables.....	14
I.3.5.1. Dans la construction de ponts ou de bâtiment.....	14
I.3.5.2. Dans le domaine de l'industrie.....	15
I.3.5.3. Dans l'énergie	15
I.3.5.4. Utilisation de l'acier inoxydable dans le domaine biomédical.....	15
1.3.6. Corrosion des aciers.....	15
1.3.6.1. La corrosion par piqûres.....	15
1.3.6.2. La corrosion intergranulaire	16
I.3.7. A316.....	16

Chapitre II : Méthodes et technique expérimentales utilisés

II.1. Produits chimiques.....	17
II.1.1. Solvants et électrolyte support.....	17
II.1.2. Réactifs utilisés.....	17
II.2. Instrumentation et cellule de mesure utilisée.....	17
II.3. Techniques expérimentales utilisées.....	18
II.3.1. Potentiel en circuit ouvert.....	18
II.3.2. Voltampérométrie cyclique.....	19
II.3.3. Spectroscopie d'impédance.....	22

Chapitre III : Etude de la tenue à la corrosion d'un acier a316 modifié par un matériau composite : PPy + ZnO

III.1. Electropolymérisation de pyrrole sur l'acier A316.....	25
III.2. Electropolymérisation de pyrrole en présence de ZnO sur l'acier A316.....	26
III.3. Etude par voltampérométrie cyclique de l'électrode modifiée A316/(PPy +ZnO).....	27
III.4. Effet de la teneur de ZnO dans le film de polypyrrole déposé sur l'acier A316.....	28
II.5. Protection de l'acier inoxydable par le polypyrrole modifiée par incorporation de ZnO (Tracé des courbes de Tafel).....	30
III.6. Etude par spectroscopie d'impédance de l'électrode modifiée A316/(PPy + ZnO).....	32
Conclusion	34
Références.....	35

INTRODUCTION GENERALE

Les polymères conducteurs (PCs) sont des matériaux émergents montrant les propriétés électroniques des métaux et des semi-conducteurs associés aux propriétés mécaniques des macromolécules organiques. Depuis la première préparation du polyacétylène (PA) hautement conducteur en 1977, de nombreux efforts ont porté sur la synthèse d'autres polymères conducteurs organiques en particulier la polyaniline (PANI) et le polypyrrole (PPy). Dans le même temps, la grande polyvalence de ces matériaux a produit des applications passionnantes dans de nombreux appareils combinant des propriétés optiques, électrochimiques et conductrices [1,2]. La polyaniline et le polypyrrole sont attrayants en raison de leur conductivité et stabilité dans l'air [3] qui permettent les applications dans les écrans électroniques [4], les matériaux d'électrode [5], les éléments de circuits électroniques moléculaires [6], la restauration des données [7], les capteur à gaz [8] et biochimiques [9].

Parmi tous les polymères conducteurs électroniques, le polypyrrole dont la structure est l'un des plus importants et des plus utilisés notamment du fait de ses propriétés telles que la facilité de préparation, sa biocompatibilité ou encore sa stabilité environnementale et sa conductivité électronique élevée, permettant son utilisation dans de nombreuses applications telles que les capteurs, biocapteurs, ou les supercondensateurs.

L'objectif de ce travail porte sur l'électrosynthèse et la caractérisation électrochimique de matériaux composites organique-inorganiques à base de polymère organique conducteur (polypyrrole) dans lequel est incorporé des nanoparticules de semi-conducteur inorganique (ZnO), par voie électrochimique, en vue, de son utilisation comme matériau d'électrode et comme moyen de protection contre la corrosion. Ce travail comporte trois chapitres dont le contenu est brièvement résumé ci-dessous:

Dans le premier chapitre, nous présentons des généralités sur les polypyrroles suivis de leur mécanisme d'électropolymérisation, ces propriétés électriques, leurs applications, et les propriétés physicochimiques du zinc et son oxyde. Nous présentons un rappel sur les aciers inoxydables.

Le deuxième chapitre est consacré à la présentation des différentes méthodes et techniques expérimentales et y sont décrit les produits chimiques, les électrodes, la cellule électrochimique et les différentes techniques utilisées dans ce travail.

Le troisième chapitre, est consacré à la caractérisation et à l'application de matériau composite (PPy + ZnO) comme revêtement contre la corrosion de l'acier A316, en milieu de chlorure de sodium.

Ce travail se termine enfin par une conclusion générale, qui dresse un bilan des différents résultats obtenus au cours de ce travail.

Le dopage des matrices polymériques par l'incorporation des nanoparticules de semi-conducteurs a également été rapporté dans la littérature avec diverses applications . Le revêtement de polymère conducteur sur la photo-électrode de semi-conducteur a été proposé comme un moyen de protection contre la photo-corrosion dans les cellules photo-électrochimiques . Parmi les études relatives à la jonction (polymère organique conducteur/semi-conducteur inorganique) on peut citer: le polypyrrole et le sulfure de cadmium ,et la polyaniline (PANI) et le silicium (Si). Il existe plusieurs méthodes pour obtenir ces matériaux composites, mais probablement la plus prometteuse est l'incorporation électrochimique de semi-conducteurs inorganiques dans les polymères organiques.

CHAPITRE I :

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. POLYPYRROLES

I.1.1 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 [10]. La formule chimique du pyrrole est C_4H_5N , et sa masse molaire est $67,09 \text{ g.mol}^{-1}$ (figure I.1). En 1916, Angeli et Alessandri [11] 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 sur le platine du pyrrole dans l'acide sulfurique a été rapportée pour la première fois par Dall'Olio [12] en 1968. Diaz et Kanazawa ont décrit en 1979 la polymérisation électrochimique du pyrrole sur une électrode de platine dans l'acétonitrile. Grâce à la bonne solubilité du pyrrole dans bon nombre de solvants, la synthèse du polypyrrole peut être réalisée par voie chimique ou électrochimique en milieu aqueux , en milieux organique ou encore en milieu liquide ionique.

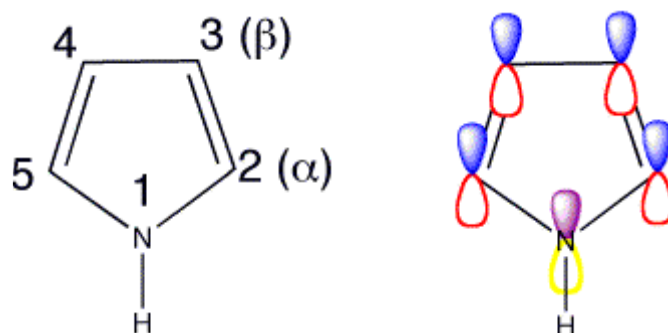


Figure I.1. Structure chimique du pyrrole

I.1.2 Structure chimique du polypyrrole

Le polypyrrole est formé d'unités de pyrrole, cette structure fournit un degré maximal de conjugaison et la capacité de donner des conductivités électriques élevées [13]. La forme finale du polypyrrole est celle d'une longue épine dorsale conjuguée (figure I.2).

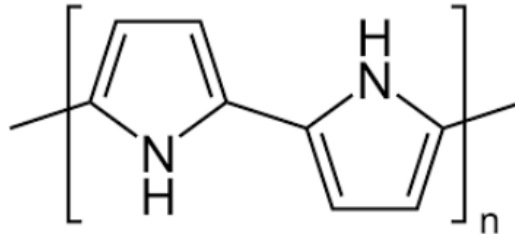


Figure I.2. Structure chimique du polypyrrole

Le polypyrrole a des structures de résonance qui ressemblent aux formes aromatiques ou de quinoid (figure I.3). 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 : AsF_6^- , BF_4^- , ClO_4^- , $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$, CF_3SO_3^- , PF_6^- , Cl^- [14].

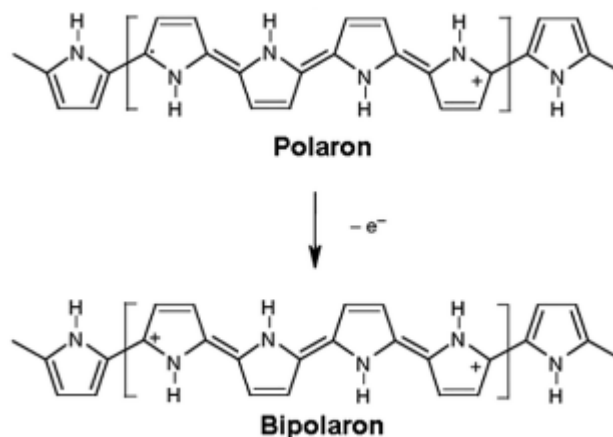


Figure I.3. Structure chimique de polypyrrole sous les formes neutre aromatique et de quinoid

*

I.1.3 Solubilité de polypyrrole

Quelque soit la méthode de synthèse chimique ou électrochimique, la solubilité du polypyrrole est limitée en raison de sa structure rigide et de sa forte réticulation. Le polypyrrole est insoluble dans la plupart des solvants organiques [15, 16]. Toutefois, des travaux effectués ont montrés que le polymère se solubilise faiblement dans la pyridine, le diméthylformamide, le diméthylsulfoxyde, pour donner des solutions fortement colorées en noir.

I.1.4 Synthèse du polypyrrole

Le polypyrrole est un des polymères conducteurs, à l'état dopé, dont les propriétés électriques sont les plus stables en présence d'air. Il présente toutefois une vulnérabilité à l'atmosphère lorsqu'il est à l'état neutre.

I.1.4.1 Synthèse chimique

Les synthèses chimique les plus utilisées conduisent à l'obtention d'une poudre noire [17]. Ces synthèses consistent à polymériser le pyrrole en solution dans différents solvants : eau, benzène, éthanol [18, 19], méthanol [20], acide sulfonique [21], en y ajoutant un agent oxydant (FeCl_3 [19, 20, 22], persulfate d'ammonium [21, 23], H_2O_2 [24], Cu^{2+} , AlCl_3 , Ag^{2+} ). L'oxydant est essentiel pour initier la réaction de polymérisation qui va permettre aux monomères de pyrrole de se lier par la position α , comme indiqué précédemment. Le polymère se retrouve alors sous forme dopée, dû à la présence d'un anion issu de l'agent oxydant. En jouant sur le type d'oxydant, le rapport oxydant/pyrrole, le dopant, le solvant, le temps de réaction ou encore la température, il est possible d'améliorer les propriétés des produits obtenus (rendement, stabilité, conductivité, morphologie).

Dans un milieu suffisamment oxydant, le pyrrole polymérise en se liant par la position α en perdant les protons qui se trouvaient initialement à cette position.

Le polymère obtenu est chargé positivement, l'électroneutralité étant assurée par la présence d'un anion.

I.1.4.2 Synthèse électrochimique

La synthèse de polypyrrole par électropolymérisation du monomère aboutit à la formation d'un film électroactif directement à la surface de l'électrode, le monomère subit une oxydation à la surface de l'électrode par l'application d'un potentiel anodique.

Plusieurs méthodes électrochimique peuvent être utilisées pour l'électrodéposition du polymère: à courant constant , à double saut de courant (méthodes galvanostatiques), à différence de potentiel contrôlée (méthodes potentiostatique) ou encore voltamétrie cyclique (méthodes potentiodynamique).

Le mécanisme d'électrosynthèse du pyrrole, décrit dès 1979 par Diaz et al [25] , fait intervenir un radical lors de la croissance du polymère .

La réaction débute par un transfert électronique suivi par une succession de réactions chimiques et de transfert électronique [26] . A la surface de l'électrode ,le monomère est oxydé en un radical cation dont le couplage radicalaire ,suit de l'élimination de deux protons ($-2H^+$) ,conduit au dimère du pyrrole . Ce dernier s'oxyde légèrement plus facilement que le monomère selon le même mécanisme .

La longueur de l'oligomère formé augmente, devenant insoluble à partir d'une certaine longueur de chaîne et précipite alors sur la surface de l'électrode .

Habituellement, l'électrolyte permettant l'électropolymérisation du pyrrole est le perchlorate de lithium ($LiClO_4$)ou le tosylate ou le tétrafluoroborate de tétrabutylammonium.

I.1.5 Mécanisme de polymérisation de pyrrole

Malgré leurs différences, les deux voies de synthèses font intervenir le même mécanisme de formation du polypyrrole, il s'agit d'une oxydation des unités de monomère, seule change la provenance de l'oxydant dans un cas, il s'agit d'un oxydant chimique.

Le mécanisme de synthèse s'explique donc par un processus d'oxydoréduction proposé par Diaz [27].

Le première 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 autres [28, 29, 30] le dimère est formé par couplage de deux radicaux cations, alors que d'autres proposent une attaque électrophile d'un radical cation sur une unité monomère [19], et la réaction se poursuit par une déprotonation du dimère, qui permet sa réaromatisation (figure I.4). Le dimère, qui s'oxyde facilement que le monomère se présente sous forme radicalaire et subit un nouveau couplage .

Le degré d'oxydation des oligomère diminuant avec la croissance des chaînes,[19, 31, 13] 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 .

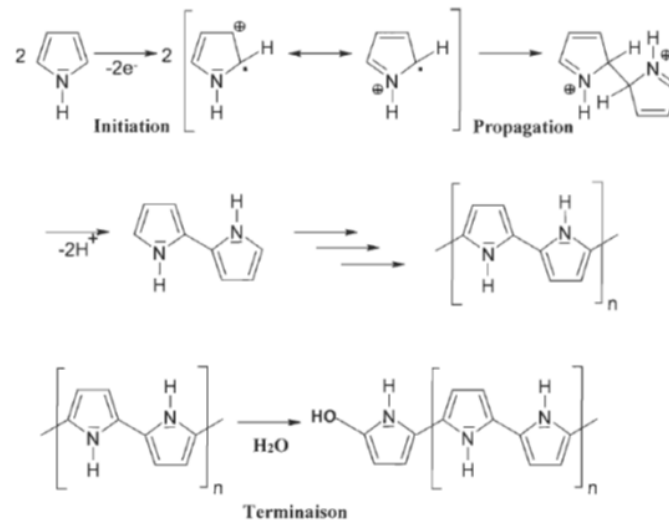


Figure I.4 . Mécanisme de polymérisation de pyrrole [27].

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. Cette conductivité électrique est liée à la présence d'un grand nombre d'électrons π conjugués entraînant une délocalisation des fonctions d'ondes correspondantes et donc la mobilité des porteurs de charges.

I.1.6 Applications

Les travaux relatifs à l'utilisation du polypyrrole sont nombreux, notamment dans l'utilisation des composites en raison de ses propriétés inhérentes comme sa stabilité chimique élevée, son comportement d'échange d'ions, son comportement thermique et sa bonne conductivité. On retrouve ainsi ce polymère dans des applications relativement diverses comme les batteries au lithium [32, 33], les supercondensateurs [34,35], les capteurs [37, 39], les membranes de séparation [38], les composites dans le domaine des textiles [39], ou encore dans les biotechnologies [40], et la Protection contre la corrosion [41].

I.2. OXYDE DE ZINC**I.2.1 Historique**

L'oxyde de zinc est un composé inorganique de formule ZnO . Généralement il apparaît comme une poudre blanche. La poudre est largement utilisée comme additif dans de nombreux matériaux. L'oxyde de zinc est communément appelé blanc de zinc ou zincite. Il apparaît dans la nature sous forme de minerai rouge contenant beaucoup d'impuretés notamment le manganèse. Il est connu depuis l'antiquité et est utilisé sous forme de poudre par les alchimistes. Il est employé en médecine comme anti-inflammatoire. La première utilisation fut rapportée par Guyton de Morveau en 1782. Celui-ci insista sur la non toxicité de l'oxyde de zinc et en préconisa sa substitution au blanc de plomb [42].

L'amélioration technique de production du métal en grande quantité et la commercialisation effective fut entamée au 19^e siècle. C'est en 1834 que la maison Wurson and Newton de Londres commercialisa le blanc de zinc sous le nom de blanc de chine.

L'oxyde de zinc s'obtient par voie sèche à partir de deux procédés industriels. Un procédé qui passe directement du minerai à l'oxyde et un autre indirect qui fait intervenir le zinc métallique. Les deux procédés fournissent des oxydes de zinc de pureté inégale dont les

En tant qu'oxyde, il présente certains avantages comme le fait d'être ni combustible ni explosif en cas d'incendie, ou bien d'être relativement inerte vis-à-vis de l'organisme humain. Aussi C'est un semiconducteur II-VI à large bande interdite directe dont la couleur varie suivant les impuretés qu'il contient et en fonction de son écart à la stoechiométrie

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. La renaissance du ZnO a eu lieu à partir de 1995 lors de l'obtention des émissions laser UV dans des couches minces de ZnO à température ambiante [43] et elle a également été poussée par l'intérêt technologique pour ses couches minces et ses nanostructures.

1.2.2 Structures cristallines du L'oxyde de zinc

Le ZnO possède une structure cristalline hexagonale compacte de type Wurtzite [44] et fait partie du groupe $P6_3mc$, à l'état naturel il est connu sous le nom Zincite. Trois phases cristallographiques différentes existent pour ZnO (figure I.5) :

- La phase B4 (Wurtzite)
- La phase B3 (Zinc blende)
- La phase B1 (Rocksalt)

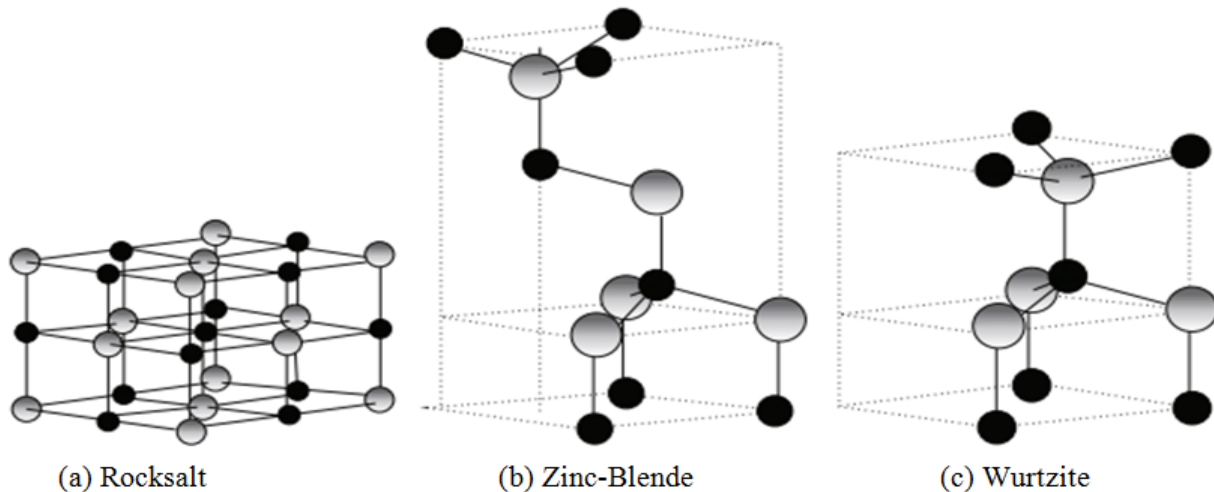


Figure I.5 . représentation des structures de ZnO.(a) cubique rocksalt , (b) cubique zincblendeet,(c) hexagonalwurtzite .

A la température ambiante, ainsi qu'à sa haute stabilité mécanique et thermique, la structure hexagonale wurtzite est la plus stable 120° . La structure Wurtzite contient quatre atomes par maille dont les positions sont : O $:(0, 0, 0);(2/3, 1/3, 1/2)$ et Zn $:(0, 0, 3/8);(2/3, 1/3, 7/8)$. Chaque atome de zinc est entouré de 4 atomes d'oxygène situés au sommet d'un tétraèdre et vice-versa[45].

I.2.3 Propriétés de ZnO

I.2.3.1. Propriétés électriques

ZnO est un semi-conducteur dégénéré de type n, la grande conductivité des couches d'oxydes purs est due à la forte concentration en porteurs de charges (électrons), étant donné que la mobilité dans ces couches est considérablement plus faible que celle en volume du matériau correspondant. La forte concentration en électrons est attribuée à la déviation par rapport à la stoechiométrie (ou défauts dans la structure). Une conductivité élevée ($> 5.10^3 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) est possible dans le ZnO de type n, en raison des défauts intrinsèques, des dopants (Al, In, Ga, B, F) ou en combinaison [46].

Les mobilités des électrons dans des couches minces de ZnO, sont typiquement de

l'ordre de 20 à 30 cm²/Vs. En outre, la mobilité maximale obtenue dans les cristaux simples de ZnO est de l'ordre de ~ 200 cm²/V.s. La conductivité de type p a été obtenue pour la première fois par Aoki et al. en 2001.

I.2.3.2. Propriétés catalytiques

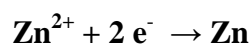
La capacité d'une substance d'être un catalyseur dans un système spécifique dépend de sa nature chimique et de ses propriétés de surface. L'efficacité de l'oxyde de zinc dépend de son mode de préparation. Elle est essentiellement due au degré de perfection du réseau cristallin, et aux propriétés semi-conductrices (lacunes, atomes en positions interstitielles,...) L'oxyde de zinc est utilisé en tant que piège et capteur chimique de gaz (H₂S, CO₂, H₂, CH₄) [47]. En suspension dans l'eau, il peut jouer le rôle de catalyseur photochimique pour un certain nombre de 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. Des travaux plus récents étudient de nouvelles mises en forme de ZnO pour les applications comme catalyseurs ou capteurs avec de bonnes propriétés chimiques.

I.2.3.3. Propriétés chimiques et électrochimique

Le zinc est un métal bivalent, à caractère amphotère et réducteur. Il se dissout dans les acides, avec dégagement d'hydrogène, et dans les bases fortes.

Dans l'air sec, il est inaltérable et ne s'oxyde pas. A l'air humide, il se recouvre d'une couche mince d'hydrocarbonate de zinc, insoluble. Cette caractérisation du zinc explique l'usage qui est en fait dans le bâtiment. Le zinc est insensible à la plupart des substances organiques.

Au point de vue électrochimique, le zinc est un réducteur vis-à-vis de la plupart des métaux sauf de l'aluminium et du magnésium. Son potentiel normal par rapport à l'électrode à hydrogène est - 0,76V :



Par rapport au fer, il présente un potentiel normal inférieur de 0,32 V, d'où ces emplois pour la protection des métaux ferreux contre la corrosion.

Le diagramme de Pourbaix du zinc nous informe sur les possibilités de corrosion du zinc en fonction des conditions de potentiel et de pH .

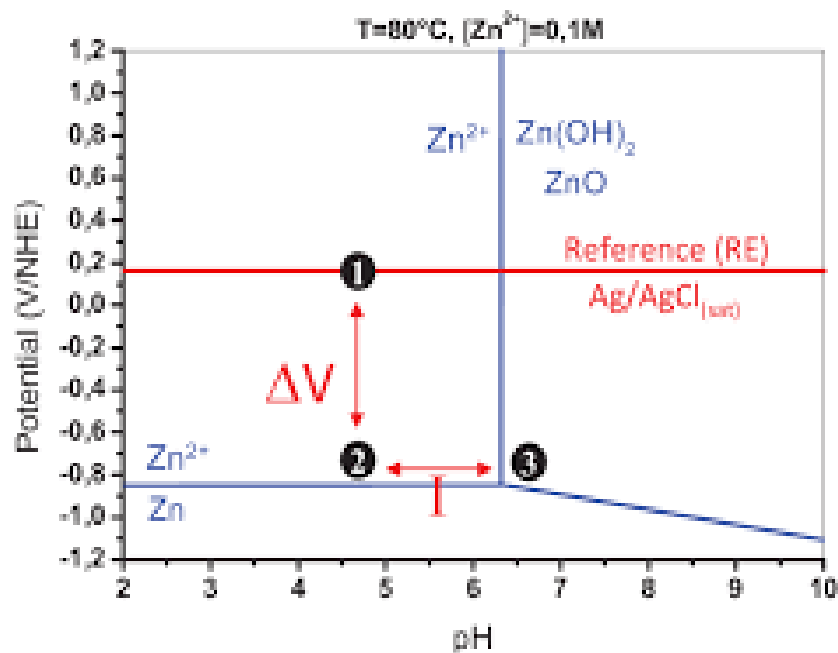


Figure I .6. Diagramme de potentiel - pH

I.2.4 Applications de l'oxyde de zinc

L'industrie du 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 ralentit le 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 frittés, car il permet de diminuer le coefficient de dilatation et d'améliorer la stabilité en tension [48]. 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 de dispositifs électroniques et notamment dans les stations électriques à haute tension [49].

Enfin, ce composé a d'autres atouts tels que sa non toxicité et un faible coût d'utilisation.

I. 3. L'ACIER INOXYDABLE

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 [50].

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 [50].

Le passage au stade industriel pour les aciers inoxydables martensitiques. est attribué à Harry Brearley 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 [50].

- 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 :

- Les nuances à durcissement structural dont les propriétés aux températures élevées ont été mises en évidence par Pierre Chevenard.

- Les nuances biphasées austénoferritiques appelées de nos jours duplex[50]. ont été découvertes par J. Hochmann en 1930.

Depuis les années 70, de nouveaux aciers inoxydables commencèrent à être développés. Ils ont une meilleure résistance à la corrosion, et sont encore plus solide .

I.3.2 Définition

L'acier inoxydable est un alliage de fer comportant au moins 10,5% de chrome (Cr) et au plus 1,2% de Carbone (C) nécessaire pour garantir la formation d'une couche de surface auto-régénératrice (couche passive) qui apporte la résistance à la corrosion. Le processus peut prendre quelques heures après une altération de la surface [51].

I.3.3 Classes d'aciers inoxydables

Selon les deux normes NF A 35-602 et NF A 35-610 [52], les aciers inoxydables sont classés comme suit :

I.3.3.1. Aciers martensitiques

Ces aciers, de structure quadratique, sont représentés par les nuances à 13% Cr. Ils sont obtenus par un réchauffage à haute température d'un acier inoxydable, qui a une teneur maximale en carbone, limitée à 1,2%, suivi d'un refroidissement rapide appelé «trempe». Nous trouvons dans cette classe les nuances Z12C13 (410) – Z20C13 (420) – Z30C13 – Z40C14– Z15CN16-02 (431) – Z100CD17 (440C).

I.3.3.2. Aciers ferritiques

Ils ont une teneur en chrome comprise entre 11 et 29% et ne contiennent pas de nickel. Ils ne peuvent pas être trempés. Leur structure cristalline est la même que celle du fer (Cubique Centré) à température ambiante et possèdent une teneur en carbone très faible (de l'ordre de 0,07%). Dans cette catégorie, il existe les nuances : Z6C13 (403) – Z6CA13 (405) – Z8C17 (430) – Z8CD17-01(430F).

I.3.3.3. Aciers austénitiques

Ces aciers contiennent généralement entre 0,02% et 0,1% carbone, 17 à 20% de chrome, 7 à 25% de nickel et 2 à 5% molybdène. La présence du nickel sert, d'une part à donner la structure austénitique à ces aciers et à la conserver même à température ambiante, d'autre part à augmenter la résistance à la corrosion de l'alliage. Les aciers austénitiques sont ductiles, résistants au choc et non-magnétiques. Ils ne se trempent pas, mais peuvent acquérir une certaine dureté par déformation à froid.

A l'état recuit, ils possèdent une plus grande ductilité et une meilleure ténacité que les aciers ordinaires. 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).

I.3.4 Applications des aciers inoxydables**I.3.4.1 Dans la construction de ponts ou de bâtiment**

Il sert à armer le béton, renforcer les fondations, transporter l'eau, le gaz et bien d'autres fluides. Il permet également de former le squelette des bâtiments, qu'ils soient bureau, école, usine, logement ou salle de sport . Et à les habiller. En un mot, c'est l'élément essentiel de l'architecture et de l'esthétique d'un projet.

I.3.4.2 Dans le domaine de l'industrie

L'acier est utilisé d'une part, dans le secteur automobile : pièces de moteur, de direction, de transmission, ligne d'échappement, carcasse de pneu,... : l'acier représente de 55 à 70% du poids d'une voiture.

D'autre part, nombreux emballages sont fabriqués à partir de feuilles d'acier, revêtues sur leurs deux faces d'une fine couche d'étain qui les rend inaltérables. Longtemps appelés "fer blanc" (à cause du blanc de l'étain), les aciers pour emballage se transforment en boîtes de conserve et de boisson, mais aussi en spray pour laque, tubes pour rouge à lèvres, pots, boîtes ou bidons de peinture, graisses, solvants et autres produits demandant un mode de conservation hermétique.

I.3.4.3 Dans l'énergie

Le pétrole, le nucléaire requièrent des infrastructures, des équipements, des réseaux de fluides très spécifiques. L'acier se révèle un matériau-clé dans cet univers, qui comme l'industrie chimique, cumule les défis milieux très corrosifs, hautes températures, contraintes mécaniques élevées.

I.3.4.4 Utilisation de l'acier inoxydable dans le domaine biomédical

Les instruments chirurgicaux et médicaux (scalpels, aiguilles), ainsi que de nombreux dispositifs implantables comme les valves cardiaques, les pacemakers, les stents (endoprothèses vasculaires et urétrales), les dispositifs de fixation osseux (plaques, vis, broches), les prothèses (articulaires orthopédiques) ou le matériel d'orthodontie (implants dentaires, appareils de contention) sont constitués d'acier inoxydable austénitique 316L [53]. Son utilisation pour ce type d'application est spécifiée par les normes.

Dans le cas des outils médicaux et chirurgicaux, ce matériau présente de nombreuses propriétés intéressantes : résistance à la corrosion, facilite le nettoyage et la stérilisation, usinabilité (pièces de petite taille et de forme complexe), longévité et coût raisonnable (recyclage possible).

1.3.6 Corrosion des aciers

I.3.4. Corrosion des aciers inoxydables et film passif en milieu aqueux

En milieu aqueux ou humide, les métaux et les alliages métalliques ne sont pas stables chimiquement et subissent des phénomènes de corrosion, liés dans la majorité des cas à un processus électrochimique (réactions d'oxydoréduction).

Si cette couche de corrosion est soluble dans le milieu aqueux environnant, le processus se propage progressivement jusqu'au cœur du matériau par un mécanisme de formation/dissolution de la couche d'oxydes. Au contraire, si la couche de corrosion est peu soluble et reste en surface sous forme solide, elle ralentit, voire inhibe, le phénomène de corrosion.

C'est sur ce principe que repose le caractère inoxydable des aciers austénitiques. En effet, le chrome présent en surface de l'alliage réagit avec le dioxygène de l'atmosphère. Les oxydes et hydroxydes de chrome ainsi formés (Cr_2O_3 et $\text{Cr}(\text{OH})_3$) constituent une couche dense et non poreuse, qui gêne la diffusion de l'oxygène et le transfert d'électrons nécessaires à l'oxydation. Cette couche passive mesure 1 à 3 nanomètres d'épaisseur. Lorsqu'elle est endommagée, par exemple par abrasion, elle se renouvelle seule et spontanément en présence d'oxygène ou d'humidité.

Le film passif de l'acier austénitique est un mélange d'oxydes et d'hydroxydes de chrome et de fer, enrichi en chrome par rapport au cœur du matériau. Cet enrichissement en chrome est dû au fait que cet élément est le plus fortement oxydable. De plus, les oxydes de chrome sont moins solubles que les oxydes et hydroxydes de fer.

La mobilité du chrome est plus faible, comparée à celle du fer. Le film passif contient très peu d'oxydes de nickel, en revanche, l'oxydation sélective du fer et du chrome provoque un enrichissement en nickel juste en dessous de l'interface métal/couche passive.

Grace à des analyses réalisées par Spectroscopie de Photoélectrons émis par rayons X (XPS), plusieurs auteurs ont démontré que la couche passive de l'acier inoxydable AISI 316L présente une structure en bicouches : une couche interne constituée principalement d'oxydes de chrome anhydres et une couche externe comprenant des oxydes et hydroxydes de fer, et subissant une importante dissolution.

Différents travaux ont démontré l'influence du pH sur la composition chimique du film passif : en milieu acide, la couche externe est constituée de $\text{Cr}(\text{OH})_3$, alors qu'en milieu neutre ou alcalin, elle est constituée de Cr_2O_3 , plus importante dans ce cas.

La nature métallique de l'acier inoxydable, et plus particulièrement la composition de son film passif, participent de manière importante à l'adhésion des microorganismes. En effet, la présence d'oxydes et d'hydroxydes de fer et de chrome au sein du film passif est à l'origine de la charge de surface de l'acier inoxydable, à un pH donné .

I.3.7. L'acier A316

Le 316 est le deuxième acier inoxydable austénitique par le volume de production total, après le 304. Le molybdène donne au 316 des propriétés générales de résistance à la corrosion supérieures à celles du 304, avec en particulier une meilleure résistance à la corrosion par piqûres et crevasses dans des environnements contenant des chlorures.

Tableau I.2. composition chimique de l'acier A316.

EN 10027 (européenne)	Afor NF A 35573 (France)	AISI Etat s unis	Composition chimique selon le poids								
			Element	C	Mn	Ni	Cr	Mo	S	Si	P
X5CrNiMo18 -10 1.4401	Z6CND17 -11	316	Min	-	-	1 0	1 6	2	-	-	-
			Max	0,0 8	2	1 4	1 8	3	0,0 3	1	0,04 5

Tableau I.3. 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 µohm/cm
Densité	7,99g/cm ³

Chapitre II :

METHODES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES UTILISEES

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 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 (CH_3CN), l'eau distillée, et H_2SO_4 1N. L'électrolyte support est le perchlorate de lithium (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 (II.1).

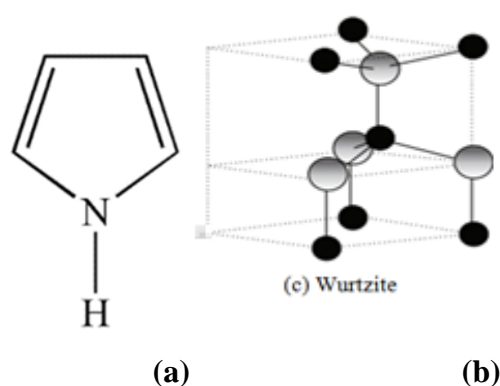
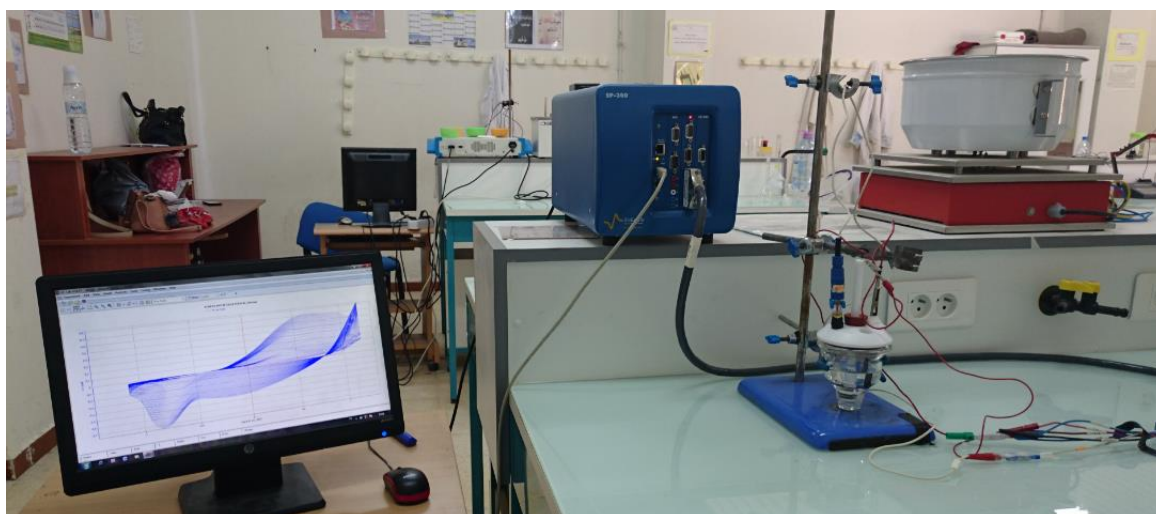


Figure II.1. Structure chimique de a) pyrrole (Py), b) l'oxyde de zinc (ZnO)

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 AutoLab (SP-300-Potentiostat) de marque BioLogic-Science Instruments lié à un microordinateur piloté par un logiciel (EC-Lab V10.33, 2014) (figure II.2). 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 1 mm de diamètre. L'électrode de travail est un disque d'acier (A316) de ($d = 3$ mm), modifiée par un film de PPy dans lequel sont incorporer des nanoparticules de ZnO.



**Figure II.2. Illustration schématique de dispositif expérimental ,
Utilisé pour les mesures VC et SIE.**

L'électrode de l'acier A316 est polis mécaniquement au papier abrasif Si C de granulométries successives : 1200, 2000 et 5000. Entre chaque deux étape 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.

Chapitre II Méthodes et techniques expérimentales utilisées

Tableau II.1. Composition chimique de l'acier inoxydable 316 (%massique).

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

II.3. TECHNIQUES EXPERIMENTALES UTILISEES

II.3.1. Voltampérométrie cyclique

a) Principe

La voltampérométrie cyclique est une méthode courante pour étudier les processus se produisant à l'électrode [54]. C'est une méthode d'analyse se définit comme une méthode transitoire sur électrode stationnaire, dans laquelle le potentiel de l'électrode indicatrice est assujetti à varier linéairement en fonction du temps.

La condition de balayage linéaire est définie par:

$$E = E_i + vt \text{ avec : } v = dE/dt \dots \dots \dots (1)$$

E: potentiel de l'électrode indicatrice (Volt).

E_i: potentiel initial appliqué à l'électrode.

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

t : temps (s)

Cette méthode permet d'analyser ou de caractériser les espèces électroactives, de préciser le degré de réversibilité du processus électrochimique, et ce, en appliquant un signal triangulaire de potentiel à une électrode de travail figure (II.1), dont le potentiel est mesurer par rapport à une électrode de référence.Aussi , elle permet de détecter rapidement l'existence de différentes étapes réactionnelles en variant seulement la vitesse et l'étendue de balayage de potentiel [55] . La courbe I-E obtenue est un voltampérogramme qui est caractéristique d'une ou de plusieurs réaction d'oxydo-réduction du matériau étudié [56, 57].

En plus, dans cette méthode, la diffusion est le seul mode de transport mis en jeu pour les substances électroactives, la migration est toujours assurée par un électrolyte support.

Le principe général de la voltampérométrie cyclique est l'obtention d'une réponse (courant) à l'excitation (potentiel) responsable de la réaction électrochimique désirée. Cette opération est réalisée en effectuant un balayage de potentiel. L'allure générale de la courbe voltampérométrique (voltampérogramme) $I = f(E)$ est représentée par la figure (II.2):

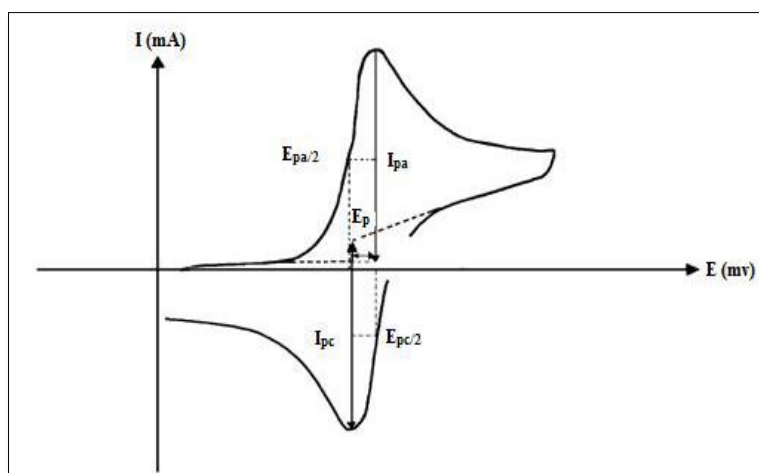


Figure II.3. voltampérogramme cyclique et ses principales grandeurs.

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

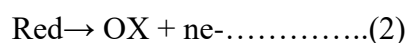
$E_{pa/2}$, $E_{pc/2}$: potentiels à mi-hauteur des pics anodiques et cathodiques

ΔE_p : Différence de potentiel entre E_{pa} et E_{pc} .

b) Expression mathématique du courant et du potentiel de pic

Caractéristiques des voltampérogrammes correspondant au système réversible (sans complication cinétique)

1-Cas d'un transfert de charge rapide (réversible) [58] :



Le courant de pic est donné par l'expression suivante :

$$I_p = (0,269.105) A n^{3/2} (D_{\text{Red}} V)^{1/2} C_{\text{Red}} \dots \dots \dots (3)$$

Le potentiel de pic est donnée par:

$$E_p = E_{p1/2} + 0,029/n \text{ (mV)} \dots \dots \dots (4)$$

La différence des potentiels de pic d'oxydation et de réduction s'exprime par:

$$E_{pa} - E_{pc} = 0,059/n \text{ (V)} \text{ à } 25^\circ\text{C} \dots \dots \dots (5)$$

Le rapport des courants cathodique et anodique est :

$$I_{pc} / I_{pa} = 1 \dots \dots \dots (6)$$

2- Cas d'un transfert de charge semi rapide (quasi réversible) [59]. Le courant du pic est donné par:

$$I_p = (0,269.105) A n^{3/2} D^{1/2} C_{\text{Red}} K S v^{1/2} \dots \dots \dots (7)$$

Chapitre II Méthodes et techniques expérimentales utilisées

3 - Quand la cinétique de transfert est lente (irréversible) . L'expression du courant devinant :

$$I_p = (0,299.105) A n (\alpha n)^{1/2} D_{red}^{1/2} v^{1/2} C_{Red} \dots\dots\dots(8)$$

Avec:

K_S : constante de vitesse

α : coefficient de transfert

D_{Ox} : coefficient de diffusion en cm^2/s

C : concentration de l'espèce au sein de l'électrolyte en mole/l

v : vitesse de balayage V/s

A : surface d'électrode en cm^2

n : nombre total d'électrons échangés

c) Critères analytiques

L'étude des variations du courant et du potentiel de 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 suivi 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 :
 - De pente nulle, la réaction à l'électrode est rapide
 - De pente différente de zéro et égale à $30/n\alpha$ (mV), 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 régi par la diffusion, le courant du pic est proportionnel à la concentration analytique de l'espèce électroactive.

Chapitre II Méthodes et techniques expérimentales utilisées

II.3.2. Spectroscopie d'impédance

a) Principe

Cette méthode permet d'étudier un système électrochimique et d'obtenir des informations concernant la cinétique de phénomènes électrochimiques.

Les propriétés physiques et chimiques du système électrochimique peuvent être mises en corrélation avec un ou plusieurs éléments (résistances, capacités et inductances) d'un circuit électrique équivalent afin de vérifier un mécanisme électrochimique .

D'un point de vue plus spécifique, l'impédance électrochimique décrit la réponse d'un système électrochimique à une tension ou à un courant alternatif en fonction de sa fréquence.

Comme dans le cas de la loi d'Ohm , l'impédance Z s'exprime en Ω . La résistance et l'impédance traduisent une résistance du système au passage du flux d'électrons (courant).

En courant alternatif , cette résistance s'appelle l'impédance et peut être décomposée en plusieurs contributions.

Si l'exemple d'une cellule électrochimique est prise, il pourrait être considéré que la cinétique du transfert de charge aux électrodes, la vitesse des réactions chimiques à ces mêmes électrodes ainsi que la diffusion des espèces de la solution vers l'électrode constituent de petits phénomènes résistifs contribuant à l'impédance totale du système.

Si ces éléments du circuit électrique sont placés en série, l'expression mathématique de l'impédance totale sera décrite par l'équation (15) [60] .

$$Z_{\text{totale}} = \sum Z_i \dots \dots \dots (15)$$

Où Z_i représente l'impédance de chacune des composantes du circuit.

Dans le cas où les éléments du circuit sont placés en parallèles, l'impédance totale deviendra alors [67].

$$Z_{\text{totale}} = \sum 1/Z_i \dots \dots \dots (16)$$

Le modèle de Randles [61, 62] permet de décrire l'impédance électrochimique d'une interface et s'applique particulièrement aux phénomènes physicochimiques tels que l'adsorption et la formation de film à la surface d'une électrode Ce circuit comprend :

R_e : résistance de l'électrolyte .

R_t : résistance de transfert de charge .

Chapitre II Méthodes et techniques expérimentales utilisées

C_d : capacité de la double couche .

Z_W : impédance de diffusion de Warburg.

Cette technique permet de déterminer la résistance de transfert de charge de l'interface solution/électrode.

En général, le potentiel est fixé au potentiel d'équilibre du système redox et la fréquence est variée.

Le graphe, partie imaginaire en fonction de la partie réelle de cette impédance est le plus utilisée afin d'extraire la résistance de transfert de charge comme présenté à la figure (II.1).

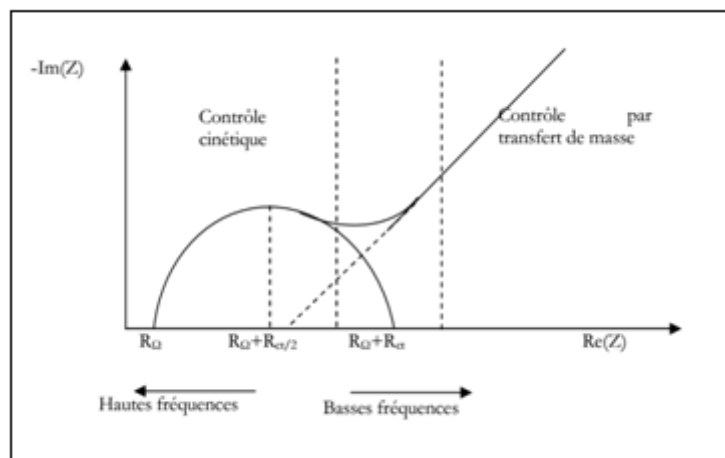


Figure II.4: Diagramme de Nyquist pour une cellule de Randles.

La situation intermédiaire à un modèle purement capacitif ou résistif va conduire à l'obtention d'un demi-cercle.

À partir de ce demi-cercle, il est possible de déduire plusieurs paramètres intéressants.

Aux hautes fréquences, l'intersection du demi-cercle avec l'axe des abscisses permettra d'avoir accès à la résistance ohmique du système (R_Ω). Aux basses fréquences, l'intersection du demi-cercle avec l'axe des abscisses donne une bonne approximation de la résistance pure du système étudié ($R_\Omega + R_t$). Pour un système de type de Randles, cette résistance correspond à la somme de la résistance non compensée du système (résistance de l'électrolyte R_Ω) à laquelle s'ajoute la résistance due à la de transfert de charge R_t) [63].

La résistance de transfert de charge augmente lorsqu'il y a absorption de molécules sur la

Chapitre II Méthodes et techniques expérimentales utilisées

surface conductrice. Plus la surface est bloquée, et de manière générale lorsque la concentration de surface des molécules est grande, plus cette résistance augmente.

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 III.1A 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 ($d = 2$ 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. Nous constatons lors du balayage de potentiel positif un pic anodique observé à $-0,17$ 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 $-0,44$ V/ECS correspondant à la réduction du film de PPy déposé sur l'électrode de l'acier A316. Toutefois, on signale que l'électrode se couvre totalement dès le premier cycle par un film de polymère.

La figure III.1B représente l'enregistrement successif de voltampérogrammes cycliques (30 cycles) du même monomère. Nous remarquons lors du balayage de potentiel positif deux pics anodiques à $0,08$ et à $0,67$ V/ECS qui peuvent être attribués à la première et à la deuxième oxydation du polymère. Au balayage de potentiel négatif, on constate deux pics cathodiques à $0,22$ et à $-0,66$ V/ECS correspondant à la réduction du polymère formé. Le potentiel des pics d'oxydation se déplace vers des valeurs plus positives et le potentiel des pics de réduction se déplace vers des valeurs plus négatives, est ainsi remarqué au fur et mesure qu'un film se développe sur l'électrode. 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. L'intensité du courant des pics se stabilise après plusieurs cycles.

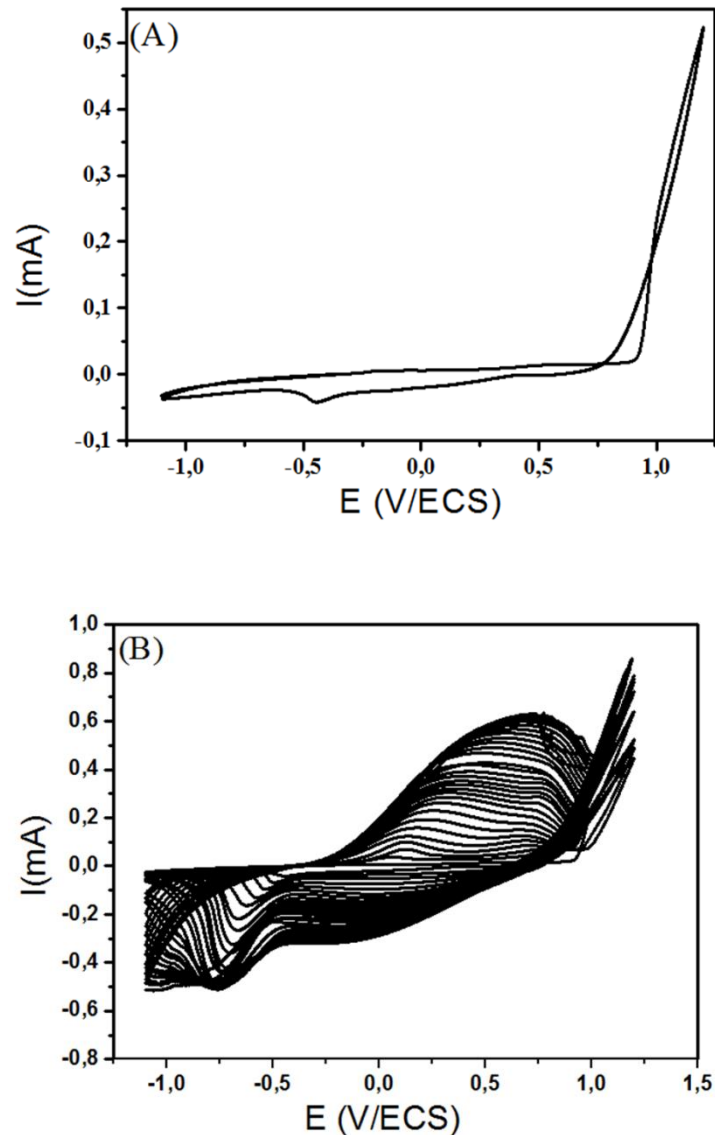


Figure III.1. Voltampérogrammes cycliques relatifs à une solution de $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$ 10^{-1} M contenant le pyrrole $5 \cdot 10^{-2}$ M, obtenus sur une électrode de l'acier A316, enregistré sur une gamme de potentiel comprise entre $-1,1$ et $1,2$ V/ECS à 50 mV/s; (A) Premier cycle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

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

La figure III.2A 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 $0,16$ V/ECS

Chapitre III ETUDE DE LA TENUE A LA CORROSION D'UN ACIER A316MODIFIE PAR UN MATERIAU COMPOSITE : PPy + ZnO

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 deux pics cathodiques à $-0,23$ et à $-0,60$ V/ECS correspondant à la réduction du film de PPy déposé sur l'électrode de l'acier A316. Toutefois, on signale que l'électrode se couvre totalement dès le premier cycle par un film de polymère.

Les voltampérogrammes cycliques (30 cycles) représentés sur la figure III.2B sont relatifs au même monomère. Nous remarquons lors du balayage de potentiel positif un pic anodique à $0,26$ V/ECS qui peuvent être attribué à l'oxydation du polymère. Au balayage de potentiel négatif, on constate deux pics cathodiques à $-0,23$ et à $-0,62$ V/ECS correspondant à la réduction du polymère formé. Le potentiel des pics d'oxydation se déplace vers des valeurs plus positives et le potentiel des pics de réduction se déplace vers des valeurs plus négatives, est ainsi remarqué au fur et mesure qu'un film se développe sur l'électrode. 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. L'intensité du courant des pics se stabilise après plusieurs cycles.

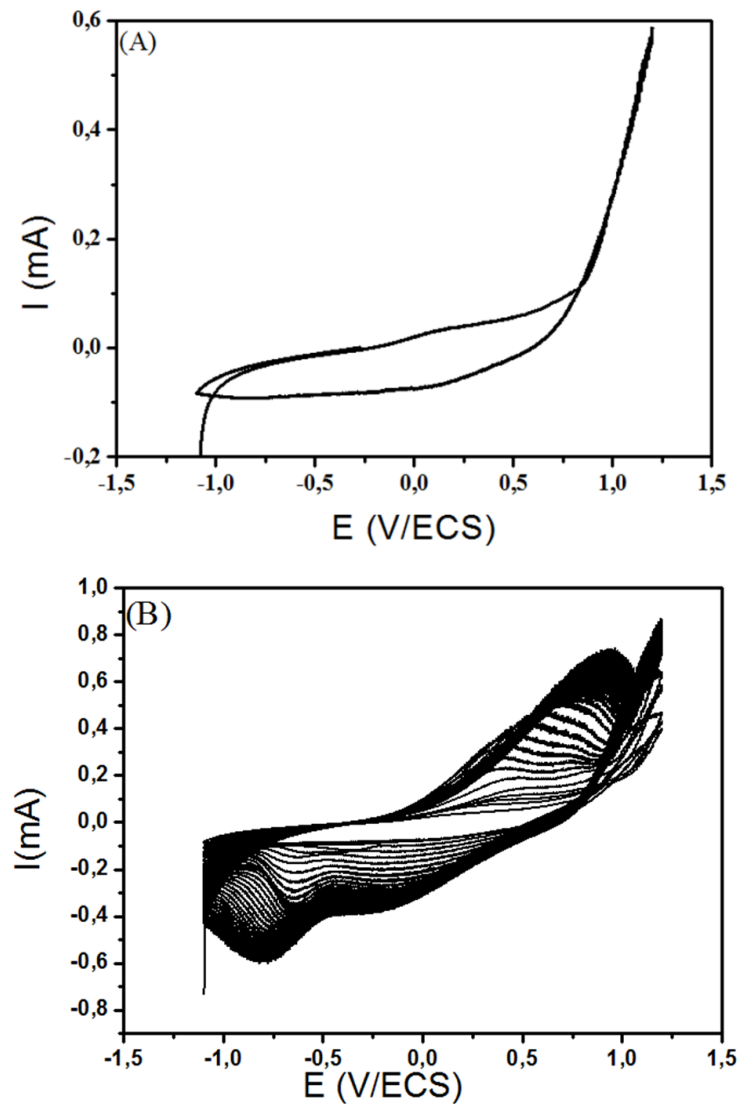


Figure III.2. Voltampérogrammes cycliques relatifs à une solution de $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$ 10^{-1} M contenant le pyrrole $5 \cdot 10^{-2}$ M et de ZnO 10^{-2} M sous agitation magnétique, obtenus sur une électrode de l'acier A316, enregistré sur une gamme de potentiel comprise entre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

III.3. Etude par voltampérométrie cyclique de l'électrode modifiée A316/(PPy + ZnO)

La figure III.3 représente les voltampérogrammes cycliques relatifs aux électrodes modifiées par des films de PPy dans lequel est incorporé un semi conducteur, 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 $-0,6$ et $0,9$ V/ECS, à une vitesse du balayage de 25 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 à une concentration de $5 \cdot 10^{-2}$ M, et d'oxyde de zinc à différentes concentrations (0 , 10^{-4} , 10^{-3} et 10^{-2} M) indiquées sur les courbes. Le film est obtenu 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 ($d = 2$ mm). Ainsi, Comme le montrent la figure, aucun pic d'oxydation ou de réduction n'a été observé lors du balayage du potentiel positif ou négatif, à l'exception le voltammogramme cyclique correspondant à l'électrode A316/PPy, qui montre un épaulement au environ $0,18$ V/ECS attribué à la réduction de PPy, lors du balayage de potentiel négatif.

En outre, une diminution de l'intensité du courant, a été remarquée lors de l'augmentation de la concentration de ZnO.

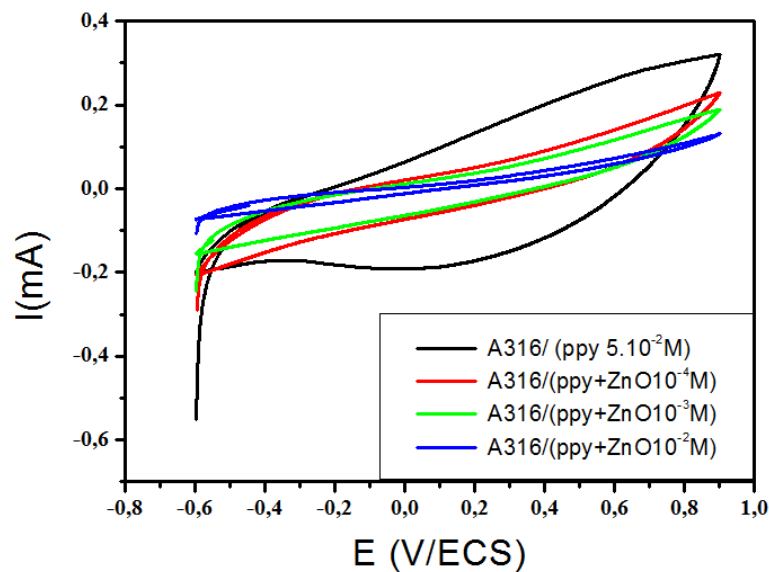


Figure III.3. Voltampérogrammes cycliques relatifs à une solution de Py $5 \cdot 10^{-2}$ M dissous dans $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$ 10^{-1} M, obtenus pour différentes teneurs de ZnO, enregistré sur une gamme de potentiel comprise entre $-0,6$ et $0,9$ V/ECS à 25 mV/s.

III.4. Effet de la teneur de ZnO dans le film de polypyrrole déposé sur l'acier A316

La figure III.4A représente le comportement électrochimique de l'acier A316 effectué dans un milieu aqueux de H₂SO₄ 1N en absence du PPy enregistré sur une gamme de potentiel comprise entre - 0,8 et 1,2 V/ECS, à une vitesse du balayage de 10 mV/s. Le voltampérogramme cyclique obtenu montre lors du balayage de potentiel positif, deux pics, le premier appartient à - 0,26 V/ECS correspond à l'oxydation de l'acier c'est-à-dire la zone active de ce matériau ou bien une dissolution de métal et le deuxième pic appartient à 1,09 V/ECS. Ce qui indique peut être que le matériau subi à une attaque importante. Au balayage retour aucun pic de réduction n'a été observé. Cependant un fort courant correspondant à la réduction de l'eau est observé après - 0,8 V/ECS.

La figure III.4B représente le comportement électrochimique de l'acier A316 revêtu par un matériau composite (PPy + ZnO), obtenus pour différents concentrations de ZnO (0, 10⁻⁴, 10⁻³ et 10⁻² M), analysés dans les mêmes conditions expérimentales que la figure III.4A. Le voltampérogramme cyclique, enregistré en présence du PPy montre lors du balayage de potentiel positif, deux pics d'oxydation : l'un à 0,34 et l'autre à 0,99 V/ECS qui peuvent être attribués à la première et à la deuxième oxydation du polymère. Le premier pic est moins intense que le deuxième. Au balayage retour on constate deux pics de réduction à - 0,1 V/ECS et - 0,27 V/ECS correspondant à la réduction du polymère formé. La comparaison de ces voltamogrammes cycliques montrent que l'intensité du courant des pics d'oxydation et de réduction diminue lorsque la concentration de ZnO augmente en solution. Ainsi une disparition totale des pics d'oxydation par rapport à l'acier nu, ce qui confirme qu'il y a une protection de l'acier par le matériau composite. Il est également noter, que le potentiel des pics d'oxydation se déplace vers des valeurs positives et le potentiel des pics de réduction se déplace vers des valeurs plus négatives, par rapport aux valeurs du film PPy seul.

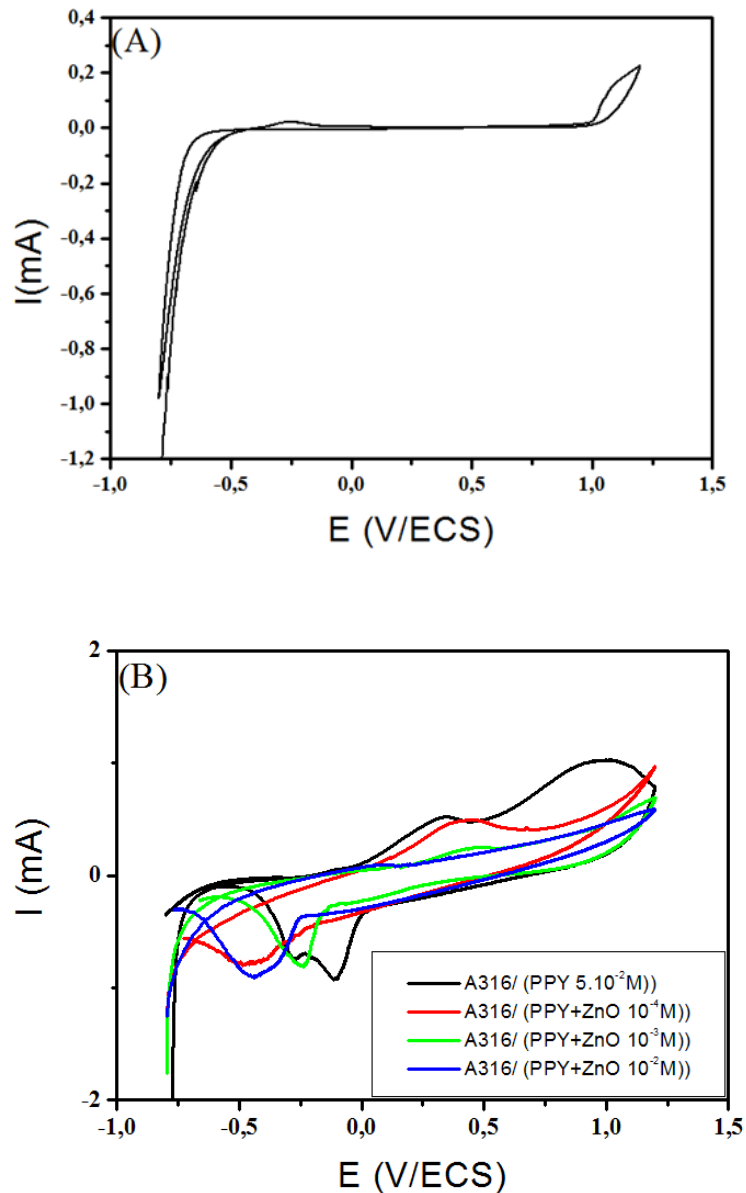


Figure III.4. Voltampérommes cycliques relatifs à l'acier : (A) A316 nu et (B) A316 revêtu par un matériau composite (PPy + ZnO), obtenus pour différents teneurs en ZnO, dans une solution H_2O/H_2SO_4 1N, enregistré sur une gamme de potentiel comprise entre $-0,8$ et $1,2$ V/ECS à 10 mV/s.

III.5. Etude par spectroscopie d'impédance de l'électrode modifiée A316/(PPy + ZnO)

La figure III.5 représente les diagrammes de Nyquist, correspondants à l'acier nu et revêtu par un composite, obtenus pour différentes teneurs en ZnO, immergé dans une solution H₂O/H₂SO₄ 1 N. Les mesures de l'impédance électrochimique ont été effectuées dans une gamme de fréquences allant de 100 kHz à 1 mHz, au potentiel d'abandon (0,32; 0,30; 0,23 0,19 et 0,07V/ECS), avec une perturbation de 10 mV. La courbe correspondant à l'acier nu, montre un arc de cercle plus capacitif sur toute la gamme de fréquences qui est caractéristique d'un processus de transfert de charge, et les diagrammes relatifs au film de polymère en absence et en présence de semi conducteur ZnO montrent un demi-cercle à hautes fréquences suivi d'un début d'un grand demi-cercle dans la gamme des basses fréquences qui sont caractéristiques de deux processus de transfert de charge. Les diagrammes de Nyquist montrent une augmentation de la résistance (R_2), et la résistance de transfert de charge (R_3) augmente avec la concentration de semi conducteur ZnO.

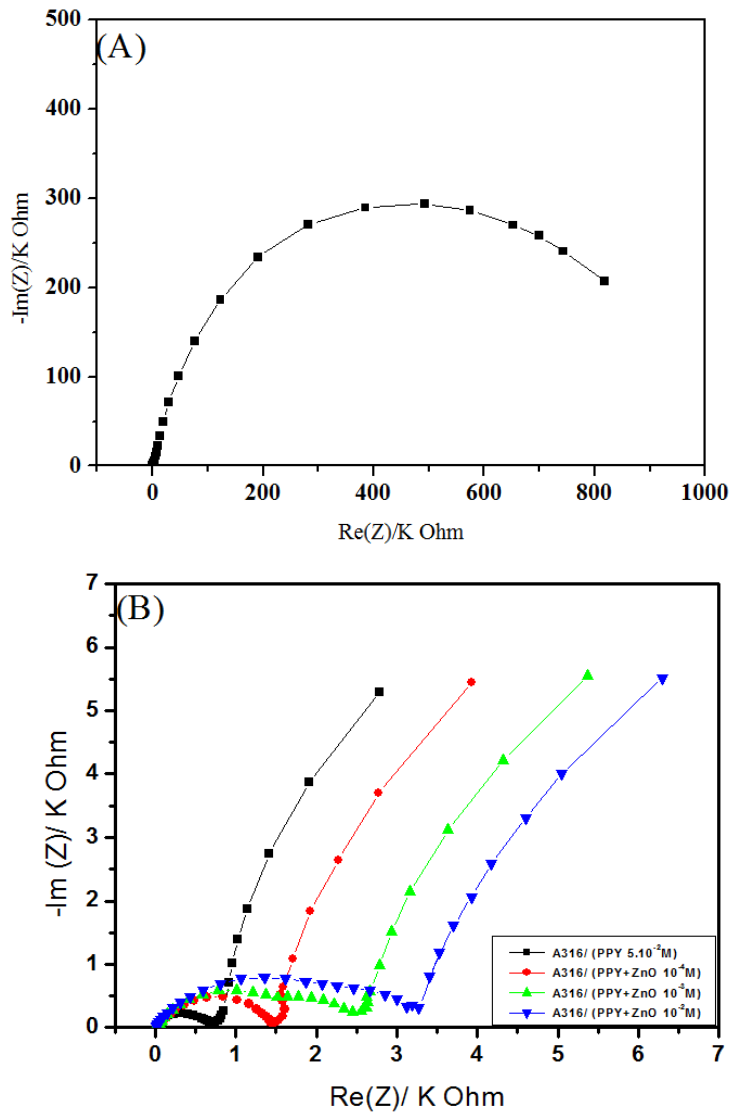


Figure III.5. Diagrammes de Nyquist relatifs aux films de composite (PPy + ZnO), obtenus pour différentes concentrations de ZnO, sur une électrode de l'acier A316 ($d = 2$ mm), analysés dans la solution H_2O/H_2SO_4 1 N, exempte de monomère et de ZnO, sur une gamme de fréquences comprise entre 100 kHz et 1 mHz, obtenus au potentiel E_{ab} , avec une perturbation de 10 mV.

**Chapitre III ETUDE DE LA TENUE A LA CORROSION D'UN ACIER
A316MODIFIE PAR UN MATERIAU COMPOSITE : PPy + ZnO**

Tableau III.1. Paramètres électriques, relatives aux films de composite (PPy + ZnO), déposée sur une électrode de l'acier A316, obtenus pour différentes concentrations de ZnO.

	C_{ZnO}	R_1 (Ohm)	C_2 F	R_2 (Ohm)	Q_3 $F.s^{(a-1)}$	a_3	R_3 (Ohm)
<i>A316 nu</i>		10,99	$0,2647 \cdot 10^{-3}$	$8,49 \cdot 10^6$	$5,967 \cdot 10^{-6}$	0,6531	2472
<i>A316/(PPy + ZnO)</i>	<i>PPy</i> $5 \cdot 10^{-2} M$	10,09	$9,0776 \cdot 10^{-6}$	15831	$10,02 \cdot 10^{-3}$	0,7698	739,4
	$10^{-4} M$	13,96	$6,294 \cdot 10^{-6}$	475	$58,74 \cdot 10^{-6}$	0,5474	1143
	$10^{-3} M$	12,09	0,01933	10421	$25,47 \cdot 10^{-6}$	0,5474	2290
	$10^{-2} M$	11,28	0,01872	18403	$17,52 \cdot 10^{-6}$	0,7058	3092

Les diagrammes de Nyquist de l'acier non et revêtu par un composite, obtenus pour différentes teneurs de ZnO ont été analysés en utilisant le simple circuit équivalent illustré à la figure III.5.

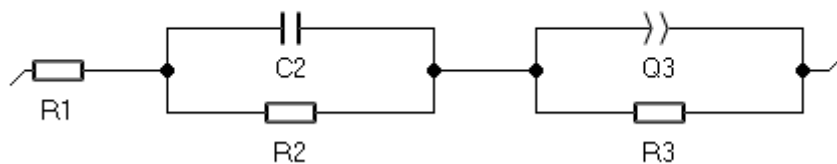


Figure III.6. Modèle de circuit électrique équivalent pour le matériau composite (PPy + ZnO)/A316.

CONCLUSION GENERALE

Dans ce travail de projet de fin d'étude, nous avons étudié la teneur à la corrosion d'un acier inoxydable A316 modifié par un matériau composite de polypyrrole/ZnO. Pour mieux ce travail; différentes techniques électrochimiques ont été utilisées.

A la fin de cette étude nous avons constaté que :

1/ Une diminution de courant, a été remarquée lors de l'augmentation de la concentration de ZnO ce qui indique que la quantité de d'oxyde de zinc incorporée fait diminuer l'électroactivité de l'électrode

2/ le courant anodique et le courant cathodique, diminue lorsque la concentration de ZnO augmente en solution, ceci montre que le polymère formé devient de moins en moins électroactif, donc plus isolant ce qui conduit par ce fait à l'inhibition de la réaction par la formation d'un film isolant sur l'électrode

3/ Il y a une importance de déplacement du potentiel de corrosion (E_{corr}) vers des valeurs plus positives, comparé au métal non modifié par le film et une diminution de courant de corrosion (I_{corr}).

4/ On remarque que la résistance du film de polymère (R_2), et la résistance de transfert de charge à l'interface polymère/électrolyte (R_3) augmente avec la concentration de semi conducteur ZnO. Cela s'explique par la formation d'une couche isolante sur l'acier A316.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] K. Mallick, M. J. Witcomb, A. Dinsmore, M. S. Scurrrell, *Macromol. Rapid Commun.* 26 (2005) 232.
- [2] K. Mallick, M. J. Witcomb, A. Dinsmore, M. S. Scurrrell, *J. Polym. Res.* 13 (2006) 397.
- [3] X. Lu, D. Chao, J. Chen, W. Zhang, Y. Wei, *Mater. Lett.* 60 (2006) 2851.
- [4] H. Yoneyama, K. Wakamoto, H. J. Tamuré, *J. Electrochem. Soc.* 132 (1985) 2414.
- [5] K. Kaneto, M. Maxfield, D. P. Nairns, A. G. MacDiarmid, A. J. Heeger, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 78 (1982) 3417.
- [6] J. W. Thackeray, H. S. White, M. S. Wrighton, *J. Phys. Chem.* 89 (1985) 5133.
- [7] S. Kuwabata, S. Ito, H. Yoneyama, *J. Electrochem. Sci. Technol.* 135 (1998) 1691.
- [8] P. N. Bartlett, S. K. Ling Chung, *Sens. Actuators* 20 (1989) 287.
- [9] D. T. Hao, T. N. Suresh Kumar, R. S. Srinivasa, R. Lal, N. S. Punekar, A. Q. Contractor, *Anal. Chem.* 64 (1992) 2645.
- [10] A. Baeyer, A. Emmerling, 1870, *Chemische Berichte*, Vol. 3, p. 514-517. 37K. Peter, C. Vollhardt, N.E. Schore, 2004, «*Traité de chimie organique*», édition 4, Chap. 25, p. 1112.
- [11] A. Angeli, L. Alessandri. 1916, «*Pyrrrole black*», Preliminary note I. *Gazzetta Chimica Italiana*, Vol. 46, p. 283-300.
- [12] A. Dall'Olio, Y. Dascola, V. Varacca, et V. Bocchi, 1968, *Comptes Rendus de l'académie des sciences*, C267, p. 433.
- [13] C. Zhou, S. Kumar, 2005, «*Functionalized single wall carbon nanotubes treated with pyrrole for electrochemical supercapacitor membranes*», *Chemistry of Materials*, Vol. 17, no. 8, p. 1997-2002.
- [14] Q.F. Wu, K.X. He, H.Y. Mi, X.G. Zhang, 2007, «*Electrochemical capacitance of polypyrrole nanowire prepared by using cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) as soft template*», *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 101, no. 2-3, p. 367-371.
- [15] J.W. Kim, F. Liu, H.J. Choi, S.H. Hong, J. Joo, *Polymer* 2003; 44: 289.
- [16] L Yee, A Kassim, E Mahmud, Atan Mohd Sharif, M Haron. *Analytical Sciences* 2007; 11: 133-138.
- [17] T Kazuyoshi; S. Tokushing; T. Michio; *Synth. Met.*, 1989, 30, 271.
- [18] C.W. Kwon, thèse de l'université de Boedaux I, 2002.
- [19] J. Lei; Z. Cia, C.R. Martin, *Synthèse .Met.*, 1992, 46, 53.

- [20] S.Machida,S.Miyata and A.Techagumpush.Synt Met .31(1989) 311.
- [21] Y. Shen,M.Wan;Synth.Met., 1998, 96, 127.
- [22] N.Toshima,O.Ihata;Synth.Met., 1996, 79, 165.
- [23] K.C.Khulbe and R.S.Mann, J.Polym.Sci.Chem. 20(1982) 1089.
- [24] V.Bocchi,L.Chierici and G.P.Gardini,Tetrahedron, 26(1970)4073.
- [25] J.HEINZE,Electronically conducting polymers. Topic in Current Chemistry,Electrochemistry IV VOL. 152.1990, Springer-Verlag, p. 1-47.
- [26] S.Sadki, P.Schottland, N.Brodie and G.Sabouraud;Chem.L.Soc.Rev.2000,29(5),283-293.
- [27] C.Oudet, Polymère : Shtcture et Propriétés, Ed. Masson, pans, 1993,pp.206-208.
- [28] A.F.Diaz ; K.K.Kanazawa; G.P.Gardini ,Electropolymerization of Pyrrole; J Chem.Soc.Chem.Commun. , 1979, 14:635-636.
- [29] E.M. GENIES, G.BIDAN, and A.F.DIAZ, Sprctroelectrochemical study of polypyrrole films. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1983. 149, p. 101-113.
- [30] P.AUDBERT, et al., Electrochemical toxidation of five-unit heterocycles: a discussion on the possible dimerization mechanisms. Journal of physical Chemistry, 1995. 99, p.11923-11929.
- [31] R.J.WALTMAN, and J.BARGON , Electrically conducting poltmers : a review of the electropolymerization reaction, of the effects of the chemical structure on polymer films properties, and of applications towards technology. Canadia Journal of Chemistry, 1986.64. p. 76-95.
- [32] R.P.Ramasamy, B.Veeraraghaban, B.Haran, B.N. Popov, 2003, «Electrochemical characterization of a polypyrrole/CoO.2CrOx composite as a cathode materialfor lithium ion batteries», Journal of Power Sources, Vol. 124, no. 1, p. 197-203.
- [33] C. Dalmolin ,S.R. Biaggio, R.C.Rocha-Filho,N. Bocchi, 2010, «Reticulated vitreous carbon/polypyrrole composites as electrodes for lithium batteries: preparation, electrochemical characterization and charge-discharge performance», Synthetic Metals, Vol. 160, no. 1-2, p. 173-179.
- [34] M.Beidaghi, C.L.Wang, 2001, «Micro-supercapacitors based on three dimensional interdigital polypyrrole/C-MEMS electrodes», Electrochimica Acta, Vol. 56, no. 25, p. 9508-9514.
- [35] R.K. Sharma,A. Karakoti,S. Seal,L. Zhai, . 2010, «Multiwall carbon nanotubepoly(4-styrenesulfonic acid) supported polypyrrole/manganese oxide nanocomposites for high performance electrochemical electrodes», Journal of Power Sources, Vol. 195, no. 4, p. 1256-1262.

- [36] A-M. Laith, D. Henry, Tranb, W. Wojtek, B. Richard, Kanerb, K. Kourosh, 2010, «Polypyrrole nanofiber surface acoustic wave gas sensors», *Sensors and Actuators B-Chemical*, Vol. 134, no. 2, p. 826-831 .
- [36] S.B. Adeloju, Show, S.J., G.G. Wallace, 1993, «Polypyrrole-based potentiometric biosensor for urea, Part 1. Incorporation of urease», *Analytica Chimica Acta*, Vol. 281 , no.3, p.621-627.
- [38] A. Mirmohseni, W.E. Price, G.G. Wallace, H. Zhao, 1993, «Adaptive membrane systems based on conductive electroactive polymers», *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, Vol. 4, no. 1, p.43-49.
- [39] I. Cucchi, A. Boschi, C. Arosio, F. Bertini, et G. Freddi, 2009, «Bio-based conductive composites: Preparation and properties of polypyrrole (P Py)-coated silk fabrics », *Synthetic Metals*, Vol. 159, no. 3-4, p. 246-253.
- [40] A. Ramanavicius, V. Mostovojus, A. Kausaitė, I. Lapėnaitė, A. Finkelsteinas, 2006, «Chemical oxidative synthesis of polypyrrole particles and functionalization by proteins», *Biologija*, no. 3, p. 43-46.
- [41] M. Halik, H. Klauk, U. Zschieschang, et al., *Advanced Materials*; 15 (2003) 917.
- [42] H. Kühn., *Zinc White. A Handbook of Their History and Characteristics*, vol.1.
- [43] T.K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna, *Cryst. Res. Technol.*, 35 (2000) 1193.
- [44] Y. Zhang, W. Fa, F. Yang, Z. Zheng, P. Zhang, Effect of annealing temperature on the structural and optical properties of ZnO thin films prepared by sol-gel method, *Ionics*, 16 (2010) 815-820..
- [45] F. Ran, L. Miao, S. Tanemura, M. Tanemura, Y. Cao, S. Tanaka, N. Shibata, Effect of annealing temperature on optical properties of Er-doped ZnO films prepared by sol-gel method, *Materials Science and Engineering: B*, 148 (2008) 35-39.
- [46] S. Uthanna, T. Subramanyam, B.S. Naidu, G.M. Rao, Structure-composition-property dependence in reactive magnetron sputtered ZnO thin films, *Optical materials*, 19 (2002) 461-469.
- [47] J.M. Davidson, C.H. Lawrie, K. Sohail, Kinetics of the absorption of hydrogen sulfide by high purity and doped high surface area zinc oxide, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 34 (1995) 2981-2989.
- [48] W. Li, D. Mao, F. Zhang, X. Wang, X. Liu, S. Zou, Q. Li, and J. Xu, *Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res.*, B169 (2000) 59.
- [49] P. Fons, K. Iwata, S. Niki, A. Yamada, K. Matsubara, *J. Cryst. Growth* 201-202 (1999) 627.

- [50] : C. Pierre-Jean : Acier inoxydable, Critère de choix et structure, Techniques de
- [51] : J. Baralis & G. Maeder : Précis métallurgie, Nathan, Paris, 1997.
- [52]:J. Dudognon, Étude des modifications structurales induites par implantation ionique dans les aciers austénitiques, thèse de doctorat de l'université d'Orléans, Décembre2006.
- [53]D. Malcolm, Newson; Geomorphological concepts and tools for sustainable river ecosystem management *Aquatic Conserv: Mar. Freshw. Ecosyst.*12: 365–379 (2002) DOI: 10.1002/aqc.532.
- [54] : Wu Di & Li Zhuang : A new Ph-free machinable austenitic stainless steel, *Journal of iron and steel research, International*(2010).
- [55] J. Wiley, S. Chichester, "Instrumental Methods in Electrochemistry" Southampton electrochemistry group, Edit. England. (1985)178-229.
- [56] T. A. Skotheim, R. L. Elsenbaumer, J. R. Reynolds, *Handbook of Conducting Polymers*, 2nd Ed. Mercel Dekker, New York; (1998).
- [57] E. Schouler, G. Giroud, M .Kleitz, *J. Chem. Phy*; 9 (1973) 1309.
- [58] D. Ravaine, J. L. Souquet, *J. Chem. Phys*; 5 (1974) 693.
- [59] R. M. Sil Verstein, G. C. Basler et T. C. Morill, *Identification spectrométrique de composés organique*, Editeur Wiley& Sons (1991).
- [60] M. Chavanne, G.J. Beaudoin et A. Jullien, *Chimie Organique expérimentale*, Edition Modulo belin.
- [61] A. Sevcik et al. *Czech.Chem. Comm*; 13 (1948) 349.
- [60] American Society for Metals, *metals Handbook* 9th edition, corrosion; 13 (1987) 30-33.
- [62] Southampton Electrochemistry Group. *Instrumental Methods in Electrochemistry*, John Wiley and Sons, Chichester, England; (1985) p.251-283.
- [63] Princeton Appielied Research.*Basic of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)*
 Note AC-1, p.1-13.