

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 matière

FILIERE : CHIMIE

OPTION : CHIMIE DES MATERIAUX

Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique

Par

TAHMI Tounes

AMMARI Ibtissam

Intitulé

**Synthèse et analyse d'un matériau composite
polypyrrole / TiO₂ – utilisation comme revêtement
contre la corrosion de l'acier A304**

Soutenu devant le jury composé de:

Yousfi Samia	MC A	Université de M'sila	Présidente
Nessark Faiza	MC B	Université de M'sila	Rapporteuse
Berarma Khadija	MC B	Université de M'sila	Examinatrice

Année universitaire : 2018 /2019.

DEDICACES

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.

Tounes TAHMI

Je dédie ce modeste 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.

Ibtissam AMMARI

Remerciement

*le travail présenté dans ce mémoire a été effectué au laboratoire graduation et déléctrochimie à l'université de M'sila. Nos remerciements vont premièrement à **ALLah**, le tout-puissant pour la volonté, la santé et la patience, qu'il nous a données durant toutes ces années d'étude de ce travail.*

*Nous voudrions remercier **Dr. Faiza Nessark**, notre superviseuse, pour votre sincère gratitude de nous guider dans nos travaux. Astuce et bon fonctionnement de ce travail.*

*Nous remercions **Dr. Khadidja BRAREMA**, à son honneur accepter présidence le jury de ce mémoire.*

*On veut également remercier **M^{re}. SAMIA YOUSFI**, on exprime notre reconnaissance de nous avoir l'honneur d'être l'examinatrice.*

*Nous remercions nos **chers parents** qui nous ont aidés à être ce que nous sommes et qui nous ont entourés avec tant d'amour et d'affection. On remercie leur dévouement, leur consacre de temps et leur présence constante au cours de toutes ces années d'« études ». On ne saurait jamais les remercier assez pour leur bien. « Merci, ce travail est la vôtre ». On vous aime...*

Un grand merci à nos collègues et nos amies pour les sympathiques moments qu'on a passés ensemble, on les remercie pour leur confiance, leur disponibilité et leur fidélité.

Enfin, on est profondément reconnaissantes à toute personne qui nous a aidés de près ou de loin, directement ou indirectement durant ce passage.

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE.....	1
Chapitre I : GENERALITES SUR LES POLYMERES ORGANIQUES CONDUCTEURS ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....	3
I.1. GENERALITE SUR LES POLYMERES ORGANIQUES CONDUCTEURS.....	3
I.1.1. Grandes familles des polymères organiques conducteurs	3
I.1.2. Structure des polymères organiques conducteurs.....	4
I.1.2.1. Structure chimique	4
I.1.2.2. Structure électronique	4
I.1.3. Conductivité électrique des polymères organiques conducteurs.....	5
I.1.4. Polypyrrole	6
I.1.4.1. Mécanisme de l'électropolymérisation.....	7
I.1.4.2. Propriétés électriques du polypyrrole	7
I.1.4.3. Applications du polypyrrole	9
I.2. DIOXYDE DE TITANE.....	9
I.2.1. Présentation générale	9
I.2.2. Structures cristallines du dioxyde de titane.....	10
I.2.3. Propriétés chimiques et électrochimiques.....	11
I.2.4. Utilisation du dioxyde de titane.....	11
I.3. GENERALITES SUR LES ACIERS INOXYDABLES.....	12

I.3.1. Historique.....	12
I.3.2. Définition.....	13
I.3.3. Classes d'aciers inoxydables.....	13
I.3.3.1. Aciers martensitiques.....	13
I.3.3.2. Aciers ferritiques.....	13
I.3.3.3. Aciers austénitiques.....	13
I.3.4. a corrosion des aciers inoxydables.....	14
ChapitreII METHODES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....	16
II.1. PRODUITS CHIMIQUES.....	16
II.1.1. Solvants et électrolyte support.....	16
II.1.2. Réactifs utilisés.....	16
II.2. INSTRUMENTATION ET CELLULE DE MESURE UTILISEE.....	16
II.3. TECHNIQUES EXPERIMENTALES UTILISEES.....	17
II.3.1. Potentiel en circuit ouvert.....	17
II.3.2. Voltampérométrie cyclique.....	18
II.3.2.1. Principe de la méthode.....	18
II.3.2.2. Critères de discrimination entre les différents systèmes et mécanismes électrochimiques.....	19
II.3.3. Spectroscopie d'impédance.....	20
Chapitre III:ETUDE DE LA TENUE A LA CORROSION D'UN ACIER A304 MODIFIE PAR UN MATERIAU COMPOSITE : PPy + TiO2.....	22
III.1. Electropolymérisation de pyrrole sur l'acier A304.....	22

III.2. Electropolymérisation de pyrrole en présence de TiO ₂ sur l'acier A304.....	24
III.3. Etude par voltampérométrie cyclique de l'électrode modifiée A304/(PPy + TiO ₂).....	26
III.4. Effet de la teneur de TiO ₂ dans le film de polypyrrole déposé sur l'acier A304..	27
III.5. Etude par spectroscopie d'impédance de l'électrode modifiée A304/(PPy + TiO ₂).....	28
CONCLUSION GENERALE.....	31
REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUE.....	32

Introduction générale

Les polymères organiques ont longtemps été considérés seulement comme des matériaux isolants et utilisés comme tels (gaine électrique, emballage, etc.). La découverte dans les années 70 des polymères organiques conducteurs électroniques facilement synthétisables par voie électrochimique tels que le polythiophène, le polypyrrole ou encore la polyaniline a considérablement accru le champ d'application de ces matériaux. Depuis une vingtaine d'années, ces polymères font l'objet de nombreuses études. De par leur aptitude à passer réversiblement d'un état isolant à un état conducteur par dopage chimique ou par ajout d'éléments conducteurs, associé aussi dans la plupart des cas à une transition optique, une attention accrue a été portée dans la synthèse, les propriétés et les applications de ces matériaux. Ils peuvent être utilisés comme semi-conducteurs organiques, matériaux électroluminescents, matières actives de stockage d'énergie, (bio) capteurs, revêtements anticorrosion. Par ailleurs, leur structure à un rôle prépondérant puisque la nanostructuration des polymères conducteurs leur confère des propriétés spécifiques.

Parmi les polymères conducteurs connus à ce jour, le polypyrrole (PPy) a suscité un intérêt particulier en raison de : sa haute conductivité [1], sa facilité et sa grande flexibilité dans la préparation [2], sa stabilité chimique et thermique [3], sa biocompatibilité [4] et ses bonnes propriétés mécaniques.

L'oxyde de titane dispose de propriétés physico-chimiques particulières, présentant des intérêts dans l'élaboration de matériaux aux propriétés variées. Il est non-toxique et montre une grande stabilité chimique et thermique. C'est un semi-conducteur important qui possède des propriétés environnementale et thermique stables, qui se caractérise par une constante diélectrique relativement élevée, il peut donc être utilisé comme absorbant de micro-ondes [5–7]. Les nanoparticules de TiO_2 ont été largement citées dans la littérature par beaucoup de chercheurs dans diverses applications [8, 9].

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 (TiO_2), par voie électrochimique, en vue de son utilisation comme

matériau d'électrode dans la 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 polymères conducteurs suivis d'une description détaillée de polypyrrole. Nous développerons par la suite, leur mécanisme d'électropolymérisation, leurs propriétés électriques, et leurs applications. Les propriétés physicochimiques du titane et son oxyde ; ainsi qu'une description des aciers inoxydables sont aussi décrits dans ce chapitre.

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 + TiO₂) comme revêtement contre la corrosion de l'acier A304, en milieu 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.

Chapitre I.GENERALITES SUR LES POLYMERES ORGANIQUES CONDUCEURS - ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. GENERALITE SUR LES POLYMERES ORGANIQUES CONDUCTEURS

Les polymères organiques conducteurs possèdent des propriétés physico-chimiques et électrochimiques très intéressantes, ils ont ouvert de nouvelles perspectives dans le domaine des matériaux. Ils peuvent être synthétisés par voie chimique ou électrochimique et sont utilisés dans divers applications électrochimiques, électroniques,etc

Les polymères sont considérés comme matériaux révolutionnaires à cause de leur légèreté, leur résistance, leur faible coût de production et leur facilité de transformation. À l'origine, les polymères sont des isolants électriques. À la différence des métaux, ils ne possèdent pas de porteurs de charges électriques. Les lauréats du prix Nobel de chimie de l'an 2000 A. J. Heeger, A. G. McDiarmid et H. Shirakawa ont été récompensés pour leur découverte innovante d'un matériau plastique conducteur d'électricité, après certaines modifications [10].

C'est à partir des années 1970 que les études sur les polymères conducteurs se sont intensifiées. En 1977 H. Shirakawa, A. J. Heeger et A. G. McDiarmid ont découvert que l'oxydation partielle du film du polyacétylène par l'iode était possible mettant ainsi en évidence la propriété de conduction du premier polymère organique conducteur, le polyacétylène : c'est la naissance des polymères conducteurs [11-16]. Pour qu'un polymère puisse conduire l'électricité, il peut comporter alternativement des liaisons simples et doubles entre ses atomes de carbone. Il doit aussi être dopé, ce qui consiste à enlever des électrons (par oxydation) ou à ajouter des électrons (par réduction). Ces trous ou ces électrons supplémentaires peuvent se déplacer tout au long de la chaîne de polymère qui devient ainsi conducteur d'électricité. Après la synthèse du polyacétylène, d'autres macromolécules possèdent le même enchaînement de simple et double liaisons carbone-carbone qui peuvent être synthétisé chimiquement puis le polymère organique conducteur est obtenu par voie électrochimique.

I.1.1. Grandes familles des polymères organiques conducteurs

Le terme (polymère conducteur) est aujourd'hui devenu un terme générique qui s'utilise pour l'ensemble des polymères conjugués, que leur conductivité soit remarquable ou pas. Les polymères conducteurs se présentent sous la forme de chaînes polymères qui présentent une conjugaison totale sur chacune d'entre elle.

Cette conjugaison leur confère les propriétés communes et induit une structure électronique qui les rapproche des semi-conducteurs.

Depuis la synthèse de polyacétylène par Shirakawa, d'autres polymères conjugués ont été synthétisés. Les plus courants restent la polyaniline (PAn), le polypyrrole (PPy), le polythiophène (PTh) et ses dérivés, le polyparaphénylène (PPP)) (figure I.1). Cette liste n'est pas exhaustive, chaque monomère pouvant être modifié par greffage de fonctions. Les polymères conservent alors leur conjugaison, mais leurs propriétés peuvent être modifiées.

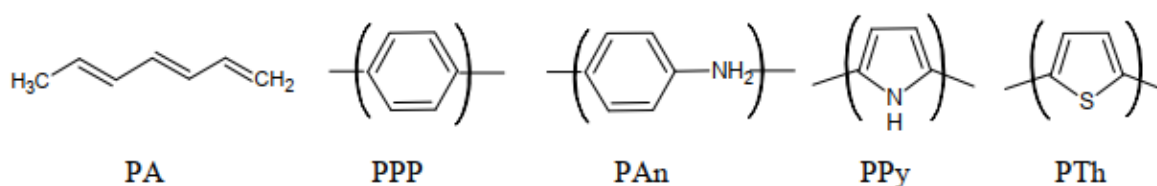


Figure I.1. Structures chimiques de polymères organiques conducteurs.

I.1.2. Structure des polymères organiques conducteurs

I.1.2.1. Structure chimique

Les polymères conjugués se caractérisent par une alternance de simples et de doubles liaisons entre atomes de carbone le long de la chaîne macromoléculaire. Cette structure chimique est énergétiquement plus favorable, à cause du fort couplage électrons/phonons, qu'une délocalisation complète des électrons formant les doubles liaisons (électrons π) (figure I.1). Le non rigidité de la chaîne macromoléculaire qui porte les électrons π est à l'origine de ce fort couplage. Ainsi, les polymères conjugués ne sont pas des systèmes intrinsèquement conducteurs mais semi-conducteurs.

I.1.2.2. Structure électronique

La structure électronique des polymères conjugués peut être décrite par un modèle de bandes, analogue à celui des semi-conducteurs inorganiques. En effet, les polymères sont constitués d'un grand nombre de motifs (monomères). Chaque motif possède des niveaux d'énergies discrets. L'ajout d'un grand nombre de ces motifs entraîne une hybridation des niveaux d'énergie conduisant à des états plus nombreux puis à des bandes d'énergie continues pour un nombre infini de motifs [17]. Dans le cas des polymères conjugués, l'état occupé de plus haute énergie est appelé HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) plutôt que haut de la bande de valence.

Le premier état permis au-delà de la bande interdite est appelé LUMO (Lowestunoccupied Molecular Orbital) plutôt que bas de la bande de conduction (figure I.2) Comme dans les semi-conducteurs inorganiques, la bande interdite est appelée plus communément le gap. Dans le cas des polymères conjugués, la valeur du gap varie de 1 eV à 4 eV environ.

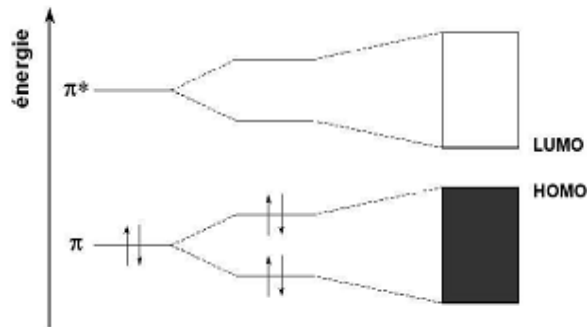


Figure I.2. Structure de bandes des polymères conducteurs.

I.1.3. Conductivité électrique des polymères organiques conducteurs

Les polymères conjugués non dopés sont des semi-conducteurs ou des isolants possèdent des conductivités électriques très faibles à température ambiante, typiquement 10^{-8} S/cm ou inférieures. Les polymères conjugués dopés possèdent une conductivité électrique plus élevée de 1 à 10^4 S/cm, la valeur la plus élevée reportée jusqu'à maintenant a été obtenue avec le polyacétylène dopé par l'ion d'iode ($>10^5$ S/cm). La conductivité des autres polymères conjugués peuvent atteindre des valeurs supérieures à 10^3 S/cm comme le montre la figure I.3. La conductivité électronique des polymères organiques conducteurs les plus connus est comparé à celle des matériaux inorganiques (semi-conducteurs) ou à des métaux connus.

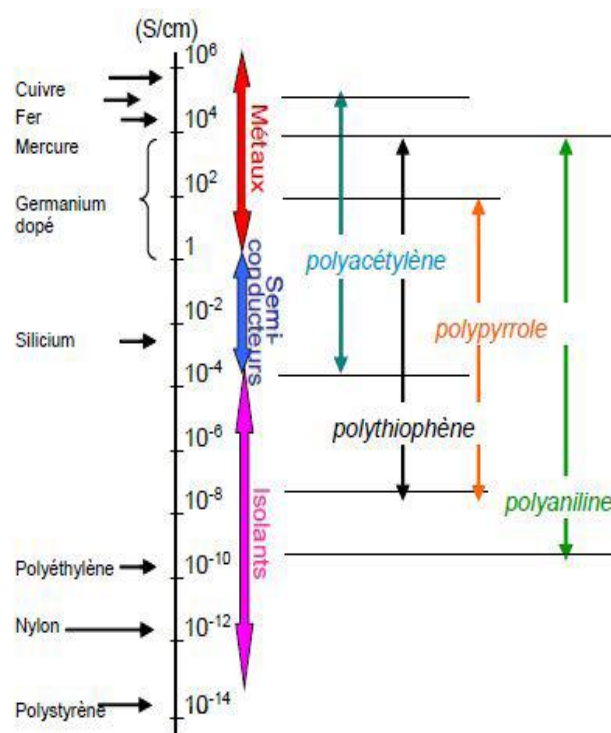


Figure I.3. Conductivité électrique de quelques matériaux inorganiques et de polymères conjugués [18].

I.1.4. Polypyrrole

Le pyrrole a été isolé par distillation pour la première fois par T. Anderson [19] en 1857, tandis que sa formule exacte n'a été élucidée qu'en 1870 par Bayer et Emmerling. La formule chimique du pyrrole est C₄H₅N, et sa masse molaire est 67,09 g.mol⁻¹. En 1916, Angeli et Alessandri [20] 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 [21] en 1968. Diaz et Kanazawa [22,23] 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 [24,25], en milieux organique [26] ou encore en milieu liquide ionique [27].

I.1.4.1. Mécanisme de l'électropolymérisation

Plusieurs mécanismes ont été établis dans la littérature. Cependant, celui proposé par Diaz et al. [28] constitue le modèle le plus couramment cité et admis par la communauté scientifique :

La première étape consiste à former des radicaux cations par oxydation du pyrrole. Lors de la seconde étape, deux radicaux cations s'associent pour former un dimère qui subit au cours de la troisième étape une réaromatisation par départ de deux protons. Ensuite le dimère, puis le trimère (dont les potentiels d'oxydation sont inférieurs à celui du monomère) s'oxydent pour se coupler avec un radical cation (figure I.4). Ainsi la chaîne s'allonge pour former un polymère qui précipite à la surface de l'anode (voie électrochimique) ou en solution (voie chimique).

La polymérisation du pyrrole s'accompagne d'une acidification du milieu électrolytique au voisinage de l'électrode. Le PPy est toujours obtenu à l'état dopé (sous forme oxydé) car son potentiel d'oxydation est inférieur à celui du pyrrole. Le dopant, qui assure la neutralité électrique, est un anion qui provient de l'électrolyte support si le PPy est obtenu par électropolymérisation ou de l'oxydant chimique (polymérisation chimique). La chaîne polymérique porte en effet une charge positive toutes les 3-4 unités, charge qui est compensée par un anion.

Le mécanisme proposé par Diaz est présenté dans la figure suivante :

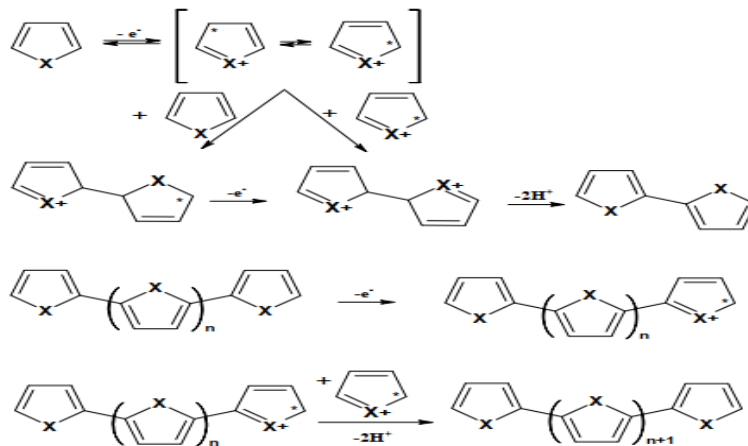


Figure I.4. Mécanisme de synthèse électrochimique du polypyrrole [29].

I.1.4.2. Propriétés électriques du polypyrrole

Les propriétés électriques des PCE représentent la caractéristique la plus exploitée dans les différents domaines d'application. Le polypyrrole n'est pas conducteur lorsqu'il

est à l'état neutre ou sous sa forme réduite, puisque seule la forme oxydée est conductrice. Ce polymère possède deux formes de résonance, une forme aromatique et une forme quinoïdique (figure I.5).

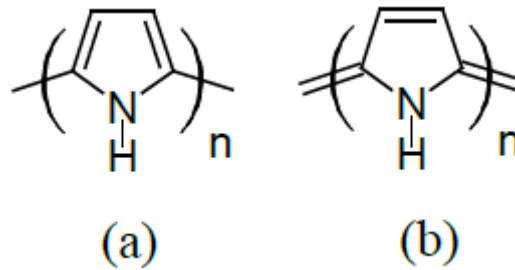


Figure I.5. Structures du polypyrrole : (a) aromatique (b) quinoïdique.

Lors de l'oxydation du pyrrole, un radical cation se forme. L'électron et la charge doivent se déplacer au sein d'une structure quinoïdique sur 4 unités de monomères appelés polaron. Cette structure est moins stable que la structure aromatique mais possède une affinité électronique élevée. C'est pour cette raison que lors du dopage, la structure géométrique autour des charges est sous cette forme. Deux électrons libres du polaron peuvent se combiner pour former un dication-bipolaron (figure I.6). Brédas et al. [30], ont montré que lors du processus de dopage, un bipolaron peut aussi être créé par la perte d'un second électron.

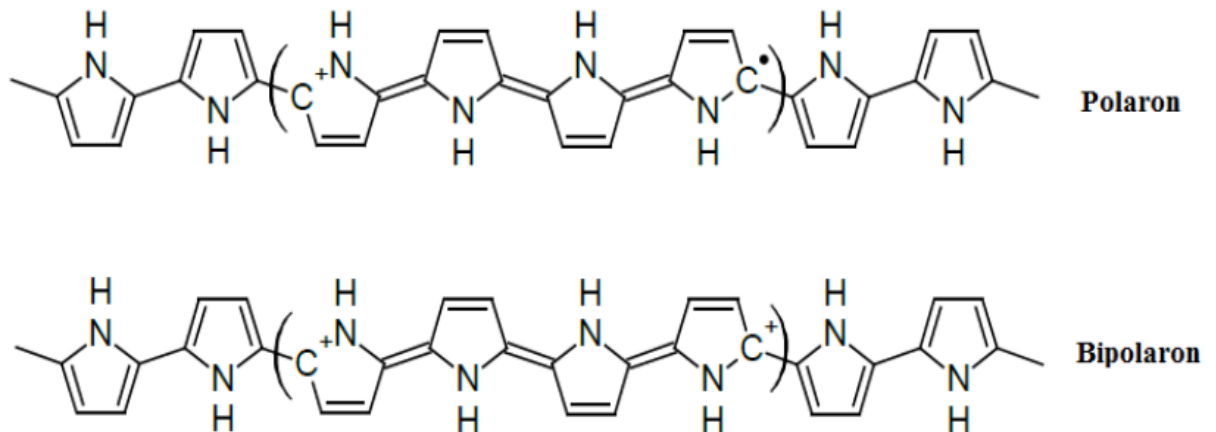


Figure I.6. Structures polaronique et bipolaronique du polypyrrole

La formation des polarons et bipolarons crée de nouveaux niveaux énergétiques localisés dans la bande interdite [31]. Dans le cas du polaron, sur les deux niveaux d'énergie, l'électron célibataire occupe le niveau le plus bas, le plus haut étant vide. La formation du bipolaron rapproche ces deux niveaux d'énergie. Lorsque le taux de dopage devient important, i.e. pour un nombre de bipolarons élevé, il y aura des interactions entre

les états bipolaroniques créent ainsi si deux bandes d'énergie. La figure I.7 représente l'évolution de la structure des bandes énergétiques du polypyrrole en fonction du taux de dopage.

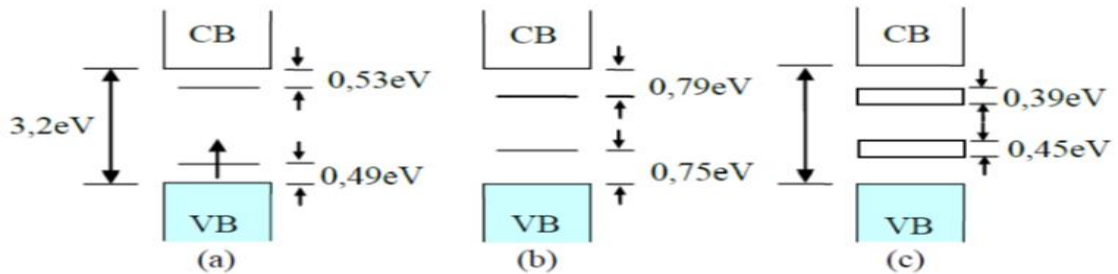


Figure I.7. Evolution des bandes énergétiques du polypyrrole en fonction du taux de dopage : (a) polaron (dopage faible), (b) bipolaron (dopage moyen), (c) bandes bipolaroniques (dopage élevé)

I.1.4.3. Applications du polypyrrole

Le polypyrrole a trouvé son application dans différents champs industriels grâce à sa stabilité typique, sa synthèse simple [32] et non coûteuse [33], 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 [34-37], corrosion protection [38], des films d'emballage antistatiques [39] 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 [40].

I.2. DIOXYDE DE TITANE

I.2.1. Présentation générale

Le dioxyde de titane est un solide blanc réfringent, thermostable et cristallin, qui se trouve à l'état naturel sous plusieurs formes cristallines dont les plus fréquentes sont le rutile, la brookite et l'anatase. Les formes utilisées dans l'industrie sont les formes rutile et anatase (figure I.8). Le TiO_2 est commercialisé sous 2 formes de granulométries différentes :

•TiO₂ fin ou forme pigmentaire, constitué de particules primaires dont le diamètre est généralement compris entre 0,1 et 0,4 µm avec une surface spécifique d'environ 5-15 m²/g (soit une surface spécifique volumique équivalente d'environ 20 à 60 m²/cm³).

•TiO₂ ultrafin ou forme nanométrique, composé de particules primaires de taille inférieure à 100 nm dont le diamètre est généralement compris entre 10 et 50 nm avec une surface spécifique variant de 10 à 300 m²/g (soit une surface spécifique volumique équivalente d'environ 40 à 1200 m²/cm³)

Les particules individuelles ont tendance à former des agglomérats et des agrégats dont la taille varie .

I.2.2. Structures cristallines du dioxyde de titane

Le TiO₂ existe sous trois structures cristallines, l'anatase, le rutile et la brookite .La phase rutile possède l'énergie libre la plus faible et est donc la plus stable thermodynamiquement. C'est la forme la plus commune naturellement, la plus étudiée et la mieux connue des trois polymorphes [41]. L'anatase n'est passible thermodynamiquement mais la température de transition anatase → rutile sous air se situant vers 300-500°C, elle peut exister à température ambiante. Les propriétés électroniques de la phase anatase sont d'un grand intérêt pour des applications photovoltaïques. Enfin, la brookite est la forme la plus rare du minéral. Sa synthèse étant difficile, elle n'est que rarement étudiée [41].

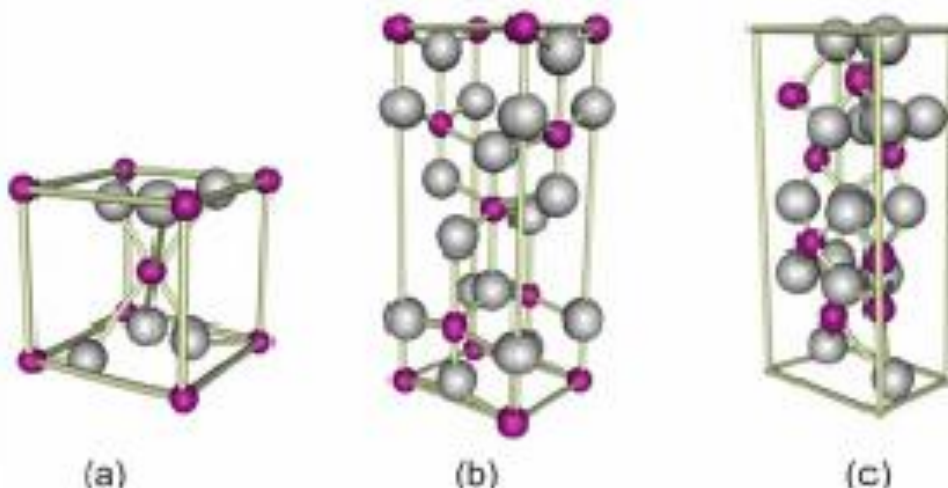


Figure I.8. Les différentes structures deTiO₂ (a) rutile, (b) anatase et (c) brookite
(Ti en gris et O en violet).

La figure 1.8 montre la structure d'une maille pour les deux phases principales du TiO₂ : le rutile et l'anatase. Les deux polymorphes cristallisent dans un système

quadratique, décrit par un enchainement d'octaèdres où chaque Ti^{4+} est entouré de six ions O^{2-} . Les deux structures diffèrent alors par la distorsion de chaque octaèdre et par l'agencement des chaînes octaédriques. Pour la structure rutile, les octaèdres montrent une légère distorsion orthorhombique et chaque octaèdre est entouré de 10 octaèdres voisins tandis que dans la structure anatase, les octaèdres sont largement distordus et chacun d'entre eux est entouré de 8 octaèdres voisins [42].

I.2.3. Propriétés chimiques et électrochimiques

Le titane est un métal «valve» car il a la propriété de former spontanément ou sous polarisation anodique un film protecteur à la surface du métal. C'est un film passivant, thermodynamiquement stable quelque soit le pH en présence de solutions aqueuses non complexantes, et le diagramme de Pourbaix [43] représenté sur la figure I.9 montre bien que le titane présente bien un large domaine de passivati

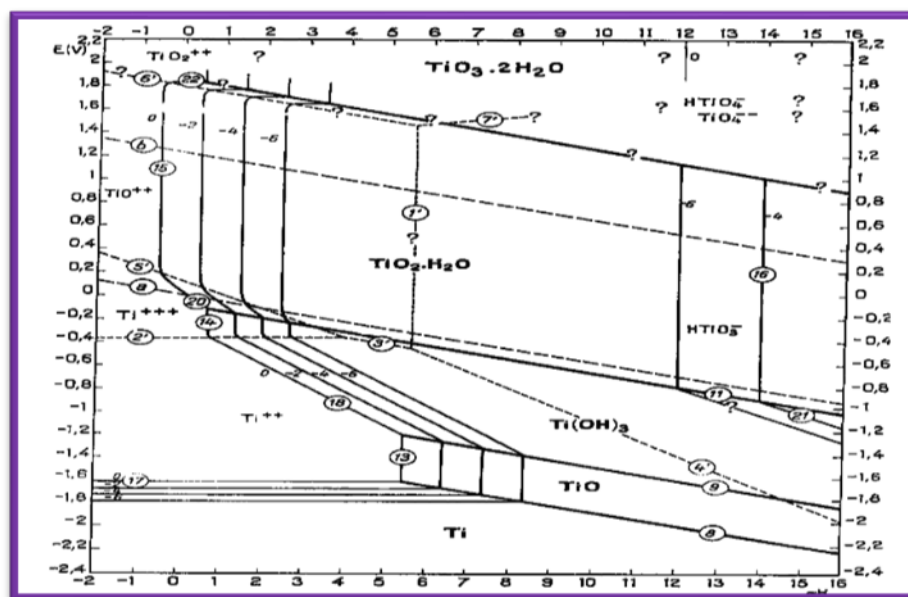


Figure I.9. Diagramme tension-pH, du titane d'après Pourbaix [43].

Quoique n'étant pas un métal noble, il présente aussi une très bonne teneur à la corrosion dans les solutions acides ou basiques.

I.2.4. Utilisation du dioxyde de titane

Le dioxyde de titane (TiO_2) suscite un grand intérêt industriel, par sa stabilité chimique, sa non toxicité, son bas coût et de nombreuses autres propriétés additionnelles. Ses différentes propriétés font de ce composé l'un des matériaux les plus courants dans la

vie de tous les jours [44]. Le dioxyde de titane est également utilisé comme pigment blanc dans les peintures et les cosmétiques, il sert également de revêtement optique, dans les céramiques et dans certains composants électroniques, on lui trouve des applications dans les batteries à base de Lithium et des composants électrochimiques. Il joue également un rôle dans la technologie des capteurs à oxygène et monoxyde de carbone, ceci grâce à la réactivité d'O₂ et CO sur ses défauts cristallographiques [45]. Il doit être étudié lorsque que l'on s'intéresse aux problèmes de biocompatibilité des implants et prothèses chirurgicales en titane [46].

Il peut par exemple être synthétisé sous la forme de produits très poreux avec une surface spécifique accrue et sa grande affinité avec de nombreuses molécules permet de fonctionnaliser facilement sa surface. De part son haut indice de réfraction, il est également utilisé pour des revêtements antireflets dans des cellules solaires en silicium ainsi que dans de nombreux films minces développés pour des dispositifs optiques. Le TiO₂ est aussi utilisé avec succès pour des applications à la détection de gaz en raison de la forte dépendance de sa conductivité électrique en fonction de la composition du gaz ambiant [47]. Son non toxicité, sa biocompatibilité avec le corps humain et sa bioactivité expliquent le fait qu'il est aussi utilisé comme biomatériau pour remplacer et/ou renforcer mécaniquement les implants osseux [48].

I.3. GENERALITES SUR LES ACIERS INOXYDABLES

I.3.1. Historique

C'est en 1913 que le métallurgiste Harry BREARLEY inventa le premier véritable acier inoxydable. Il expérimenta un acier contenant du chrome et remarqua que celui-ci était plus résistant. Il contenait 0,24 % de carbone et 12,8 % de chrome. Il testa sa résistance en utilisant des agents attaquants tels que l'acide nitrique et il conclut que ce nouvel acier résistait à l'attaque chimique. La même année, KRUPP (Allemagne), fit expérimenter ce même mélange auquel fut ajouté du nickel. Cet acier était encore plus résistant aux acides, plus souple et plus facile à travailler. A partir de ces deux aciers, furent développées les séries martensitique et austénitique. Dr W.H HATFIELD, le successeur de BREARLEY, inventa en 1924 l'acier inoxydable 18/8 (18 % de chrome, 8 % de Nickel), qui est le mélange le plus connu des inox. Il inventa aussi l'acier allié au titane [49].

Les nuances les plus connues aujourd'hui furent inventées entre 1913 et 1935 en Angleterre, Allemagne, Etats-Unis et France. Une fois ces qualités standards acceptées, l'accent fut mis sur une réduction du coût par une production de masse, pour ainsi,

populariser l'utilisation de l'inox. 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 que les grades développés en 1920. C'est à partir de ce moment que l'utilisation de ce matériau commença à augmenter [49].

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 cubique centrée, 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. La corrosion des aciers inoxydables

La corrosion est une réaction interfaciale irréversible d'un matériau avec son environnement, qui implique une consommation du matériau ou une dissolution dans le matériau d'une composante de l'environnement [53]. Dans le cas du fer (comme pour la plupart des métaux) la corrosion résulte d'une réaction d'oxydoréduction irréversible entre le fer et un agent oxydant du milieu extérieur (l'environnement). Ces réactions redox résultent de l'hétérogénéité structurale et/ou chimique du métal qui engendre la formation de micropiles de corrosion à sa surface. Ces piles sont constituées de zones anodiques (siège de l'oxydation du métal) et de zones cathodiques (siège de la réduction des oxydants) en contact avec un électrolyte (conducteur ionique) et connectées entre elles par un conducteur électronique (le substrat métallique).

Les aciers inoxydables peuvent subir différents types de corrosion. La figure I.10 résume ces types de corrosion.

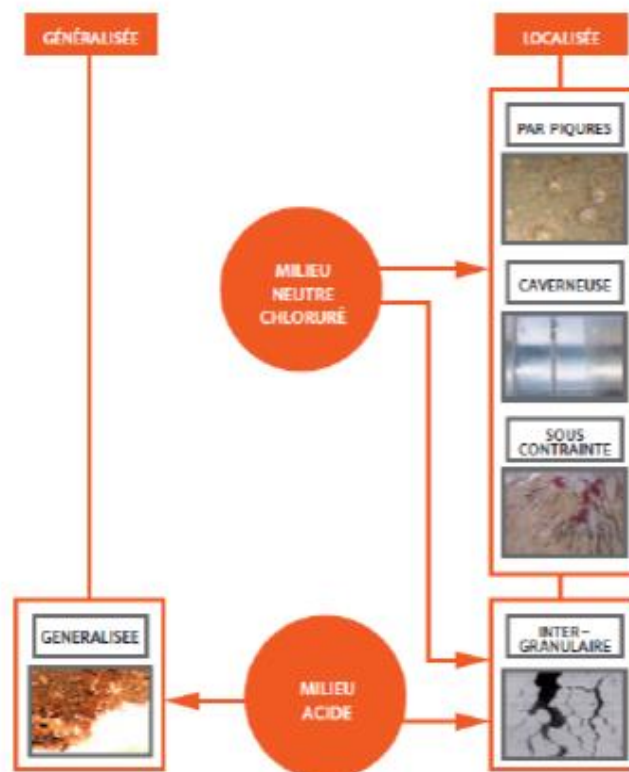


Figure I.10. Différents types de corrosion de l'acier inoxydable [54].

Nous distinguons la corrosion généralisée qui se forme lorsque l'acier est en contact avec un milieu acide et la corrosion localisée qui se rencontre dans la majorité des cas lorsque l'inox est placé dans un milieu neutre chloruré. La corrosion par piqûre est la forme de corrosion localisée la plus souvent rencontrée.

La corrosion par piqûre est la rupture locale du film passif (figure I.11) de l'acier inoxydable provoqué par un électrolyte riche en anions agressifs, les halogènes en particulier. Parmi eux, les ions chlorures qui jouent un grand rôle dans la rupture de la passivité. En effet, les scientifiques pensent que les ions chlorures s'adsorbent à la surface puis diffusent à travers le film passif et s'accumulent à l'interface métal/oxyde. D'une part, les ions Cl^- remplacent les anions O^{2-} dans le réseau (amorphe ou cristallin) de l'oxyde et le fragilisent [55]. D'autre part leur accumulation à l'interface métal/oxyde peut entraîner, dans le cas du fer par exemple, la formation de complexes type FeCl_3 à l'interface, ce qui anéantit l'adhésion de l'oxyde sur le métal. Ces deux phénomènes sont responsables de la rupture du film passif (rupture chimique et électrochimique), favorisant ainsi la formation de piqûres par exemple.

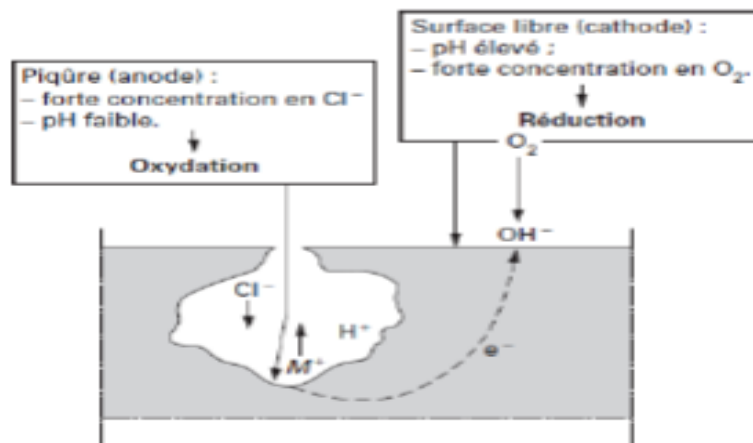


Figure I.11. Propagation d'une piqûre en milieu chloruré [56].

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 par le film de polypyrrole, non ou modifié par incorporation électrochimique de dioxyde de titane (TiO_2).

II.1. PRODUITS CHIMIQUES

II.1.1. Solvants et électrolyte support

Les solvants utilisés sont : l'acétonitrile (CH_3CN), l'eau distillée, et NaCl 3%. 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 le dioxyde de titane (TiO_2) sous forme de poudre avec une pureté de 99 % (taille des particules ≈ 40 nm), comme semi-conducteur dopant. Leurs structures moléculaires sont représentées dans la figure II.1.

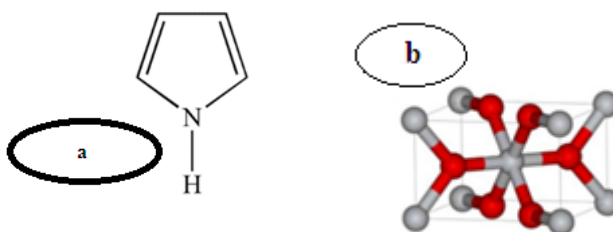


Figure II.1. Structure chimique de a) pyrrole (Py), b) dioxyde de titane (TiO_2)

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 V10.38, 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 (A304) de ($\phi = 3$ mm), modifiée par un film de PPy dans lequel sont incorporer des nanoparticules de TiO_2 .

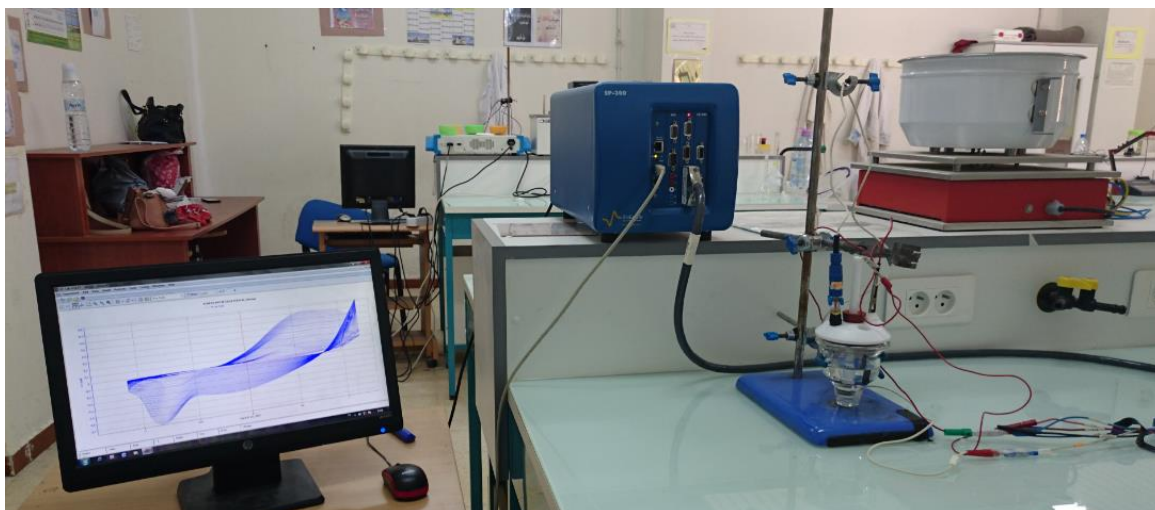


Figure II.2. Illustration schématique de dispositif expérimental, utilisé pour les mesures VC et SIE.

L'électrode de l'acier A304 est polis mécaniquement au papier abrasif SiC 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.

Tableau II.1. Composition chimique de l'acier inoxydable 304 (%massique).

Elément	Fe	C	Si	Mn	P	S	N	Cr	Mo	Ni	Cu	Co
% massique	70,594	0,049	0,42	1,9	0,024	0,025	0,078	18,1	0,35	8,06	0,35	0,05

II.3. TECHNIQUES EXPERIMENTALES UTILISEES

II.3.1. Potentiel en circuit ouvert

Egalement appelé potentiel d'abandon ou potentiel libre, il s'agit de la grandeur électrochimique la plus immédiatement mesurable. Cette technique simple apporte des informations préliminaires sur la nature des processus en cours, à l'interface métal/électrolyte: corrosion, passivation [57].

II.3.2. Voltampérométrie cyclique

La voltammétrie cyclique (VC) est une technique très utile, lorsqu'on effectue une étude électroanalytique ou électrocinétique d'espèces électroxydables ou électroréductibles.

II.3.2.1. Principe de la méthode

La voltammétrie cyclique à variation linéaire de potentiel est une méthode électrochimique classique, qui permet donc d'étudier les phénomènes intervenant à l'interface électrode-électrolyte, donc de caractériser les réactions à transfert de charge à l'état transitoire, sans agitation de la solution.

Elle consiste, à appliquer, grâce à un générateur de signal, à l'électrode de travail une tension triangulaire variant linéairement en fonction du temps entre deux valeurs extrêmes (E_i et E_t).

Soit $E_t = E_i \pm vt$ avec E_i , potentiel initial de l'électrode, choisi dans un domaine où aucune substance n'est électroactive et E_t , potentiel de l'électrode au temps t .

Ces potentiels sont choisis de telle sorte qu'il n'y ait pas de réaction dans ce domaine, dues au solvant et à l'électrolyte support.

v : pente dE/dt du signal égale à la vitesse de balayage du potentiel

La programmation en potentiel est dite triangulaire et est caractérisée par la vitesse de balayage v (figure II.3). Plusieurs cycles consécutifs peuvent être exécutés, chacun étant représenté par un tracé du courant enregistré en fonction du potentiel appliqué, appelé voltammogramme.

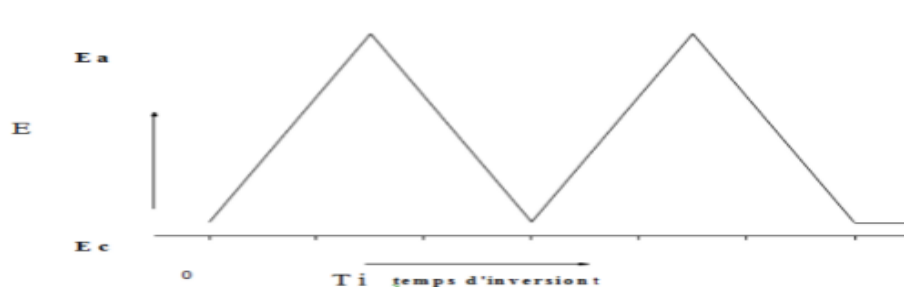


Figure II.3. Balayage cyclique de potentiel.

Le courant mesuré est la somme de deux contributions à l'interface électrode/solution : le courant capacitif lié à l'existence de la double couche électrique et le courant faradique associé aux processus d'oxydo-réduction. Les principales grandeurs caractéristiques d'un voltammogramme sont données sur la figure II.4.

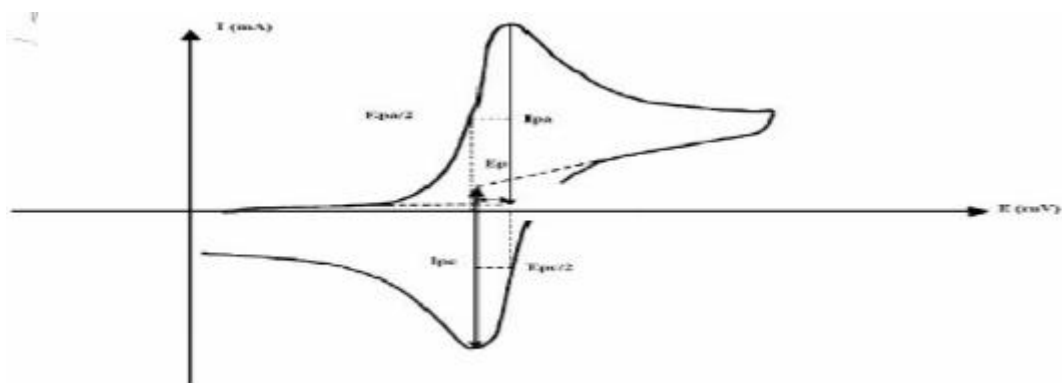


Figure II.4. L'allure générale de la courbe voltamétrique et ces grandeurs caractéristiques

I_{pa} , I_{pc} : courants de pics anodique et cathodique respectivement.

E_{pa} , E_{pc} : potentiels de pic anodique et cathodique respectivement.

$E_{pa}/2$, $E_{pc}/2$: les potentiels à mi-hauteur des pics anodique et cathodique.

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

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 passant par l'origine, la réaction est un transfert de charge contrôlée par la 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

de pente nulle : la réaction à l'électrode est rapide

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 régi par la diffusion, le courant du pic est proportionnel à la concentration analytique des espèces électroactives.

II.3.3. Spectroscopie d'impédance

La méthode consiste à introduire une perturbation au moyen d'un signal électrique alternatif (sinusoïdal) de faible amplitude et étudier la façon avec laquelle le système électrochimique répond à cette perturbation autour de l'état stationnaire [58, 59]. Le signal d'entrée est donné par :

$$e = E \sin \omega t \quad (1)$$

Le signal de sortie est donné par :

$$i = I \sin (\omega t + \phi) \quad (2)$$

Le rapport entre le signal de sortie et celui d'entrée transformé dans le plan de Laplace, définit la fonction de transfert qui est l'impédance ($Z=e/i$), cette impédance est une grandeur complexe pouvant être représentée dans le plan complexe par ses composantes, partie imaginaire ($-Z_{\text{Img}}$) en fonction de la partie réelle ($Z_{\text{Réel}}$) paramétrées en fonction de ω . ($\omega = 2\pi f$) ou f désigne la fréquence en Hz.

$$Z = Z_{\text{Réel}} - j Z_{\text{Img}} \quad (3)$$

où $j = -1$ Le module de l'impédance est la longueur du vecteur donné par:

$$|Z| = \sqrt{(Z_{\text{Réel}})^2 + (Z_{\text{Img}})^2} \quad (4)$$

L'angle (déphasage) entre l'axe des x et le vecteur définit la phase θ qui est donné par :

$$\tan \theta = Z_{\text{Réel}} / Z_{\text{Img}} \quad (5)$$

La spectroscopie d'impédance permet de différencier les divers phénomènes élémentaires sur la base de leurs constantes de temps respectives. En pratique, il s'agit de se placer à un potentiel stationnaire et d'appliquer une surimposition sinusoïdale (de faible amplitude et de pulsation).

Le transfert de charges est une réaction rapide qui se déroule à l'interface conduisant à

la conduction ionique dans une solution et à la conduction électronique dans une électrode.

Sa

dépendance avec le potentiel est caractérisée par la résistance de transfert de charge (R_t).

La

rapidité de cette réaction est cependant shuntée par la présence de la capacité de double couche (C_d). La réponse du couple R_t - C_d apparaît, en général, aux fréquences élevées (quelques kHz). Les phénomènes lents tels que le processus de diffusion ou l'adsorption se manifestent dans le domaine des fréquences plus basses.

Les résultats obtenus grâce à cette méthode peuvent être représentés sous la forme de diagrammes de Nyquist ou de Bode.

La représentation de Bode consiste à tracer le logarithme décimal du module de $Z(|\omega|)$ en fonction du logarithme décimal de la fréquence d'une part et le déphasage (φ) en fonction du logarithme décimal de la fréquence d'autre part.

La représentation de Nyquist (figure II.5 (a)) se fait dans le plan complexe par un vecteur dont les coordonnées cartésiennes sont respectivement Re et $-Im$. Il s'agit d'une représentation paramétrique en fréquence dans laquelle il est important de noter quelques valeurs de fréquences.

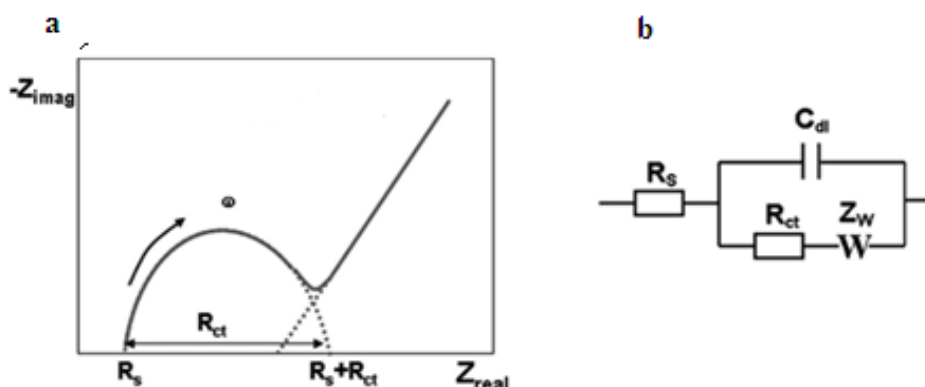


Figure.II.5. a)Diagramme de Nyquist ; b) Circuit équivalent de Randles.

Dans un cas simple, l'interface peut être modélisée par un circuit équivalent, également appelé circuit Randles (figure II.6 (b)) [60], qui se compose de la résistance de la solution (R_s) pour la conductance des ions dans la solution. La capacité de la double couche (C_d) peut également être modélisée comme l'élément de phase constante (CPE). En parallèle, la résistance de polarisation (R_p) est en série avec l'impédance de Warburg (Z_w). Selon les types de réactions électrochimiques intervenant à l'interface, le circuit équivalent peut être beaucoup plus complexe.

La spectroscopie d'impédance électrochimique est la technique électrochimique la plus utilisée pour l'étude des processus de corrosion et de protection contre la corrosion (inhibiteurs ou revêtements). C'est une méthode non destructive qui permet de suivre l'évolution d'un système au cours du temps, d'identifier les mécanismes se déroulant à l'interface métal/solution et de proposer des modèles cinétiques.

Chapitre III

ETUDE DE LA TENUE A LA CORROSION D'UN ACIER A304 MODIFIE PAR UN MATERIAU COMPOSITE : PPy + TiO₂

III.1. Electropolymérisation de pyrrole sur l'acier A304

La figure III.1A représente le premier cycle du voltampérogramme, relatif à une solution de CH₃CN/LiClO₄ 10⁻¹ M, contenant de Py 5 10⁻² M sur une électrode de l'acier A304 ($\phi = 2$ 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. Nous constatons lors du balayage de potentiel positif un pic anodique observé à 0,08 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 - 0,46 V/ECS correspondant à la réduction du film de PPy déposé sur l'électrode de l'acier A304. 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 0,76 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 0,56 et à - 0,46 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.

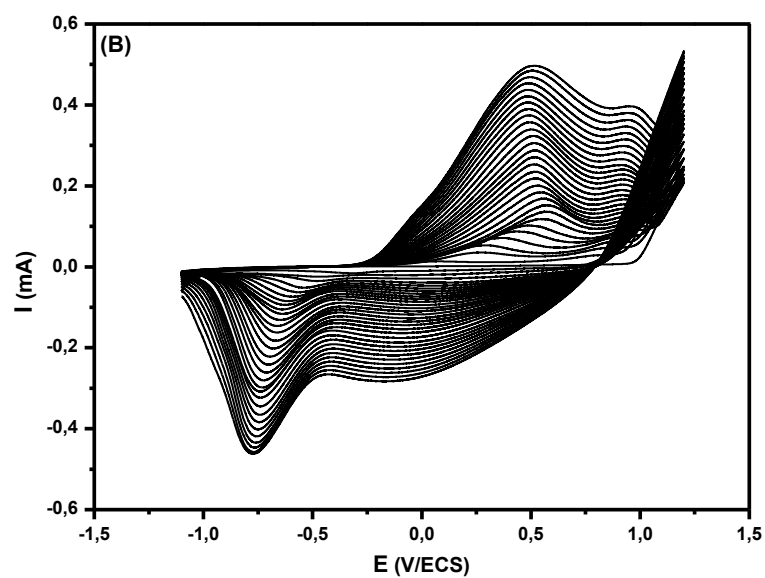
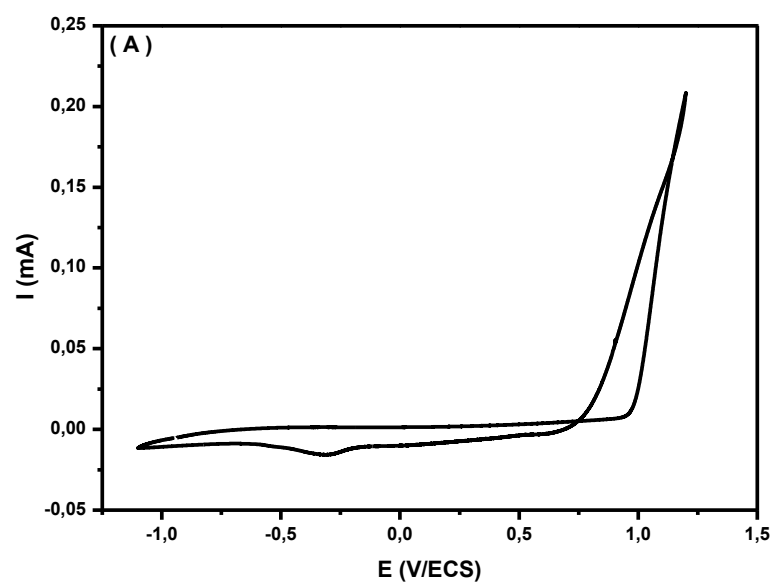


Figure III.1. Voltampérogrammes cycliques relatifs à une solution de $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$ 10^{-1} M contenant le pyrrole $5 \cdot 10^{-2}$ M, obtenus sur une électrode de l'acier A304, enregistré sur une gamme de potentiel comprise entre $-1,1$ et $1,2$ V/ECS à 50 mV/s; (A) Premier cycle et (B) Enregistrement successif de voltampérogrammes (cyclage).

III.2. Electropolymérisation de pyrrole en présence de TiO_2 sur l'acier A304

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 de dioxyde de titane TiO_2 10^{-2} M sous agitation magnétique sur une électrode de l'acier A304 ($\phi = 2$ 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 deux pics cathodiques à 0,72 et à - 0,49 V/ECS correspondant à la réduction du film de PPy déposé sur l'électrode de l'acier A304. 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 deux pics anodiques à 0,15 et à 0,82 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 0,72 et à - 0,49 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.

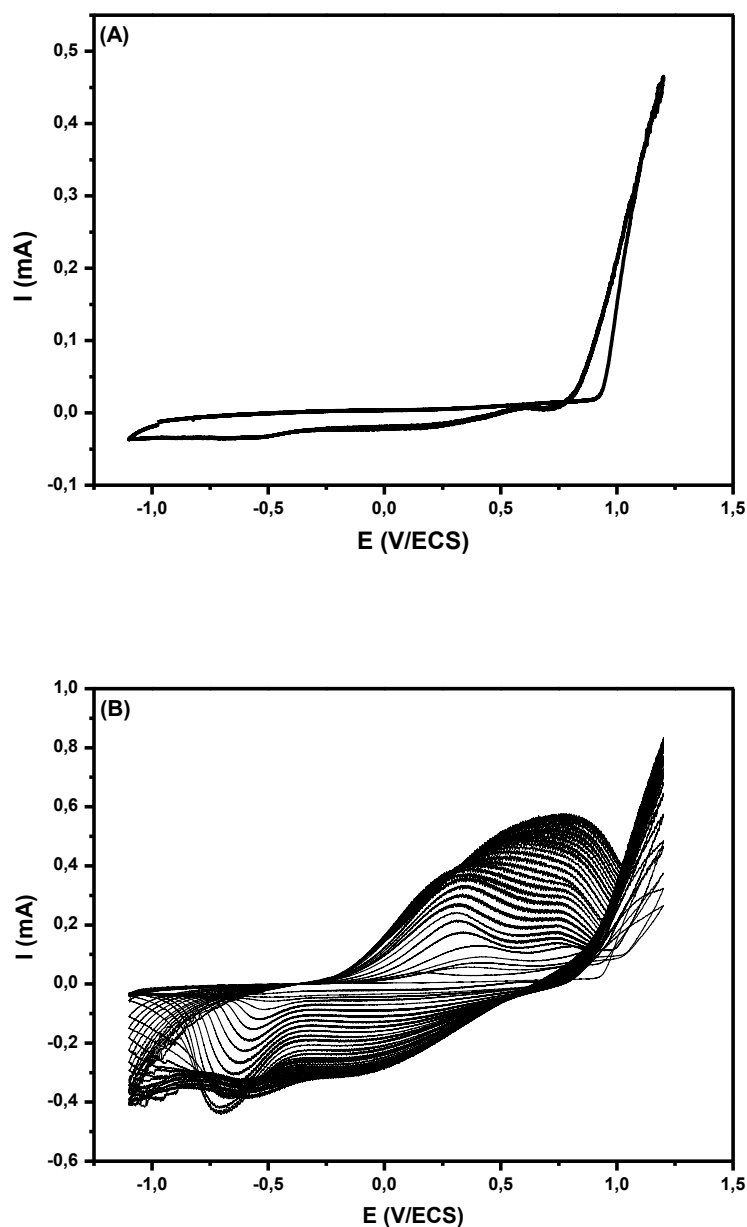


Figure III.2. Voltampérogrammes cycliques relatifs à une solution de $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$ 10^{-1} M contenant le pyrrole $5 \cdot 10^{-2}$ M et de TiO_2 10^{-2} M sous agitation magnétique, obtenus sur une électrode de l'acier A304, enregistré sur une gamme de potentiel comprise entre -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 A304/(PPy + TiO₂)

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 CH₃CN/LiClO₄ 10⁻¹ M, exempte de monomère et de dioxyde de titane, 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 CH₃CN/LiClO₄ 10⁻¹ M, contenant de pyrrole à une concentration de 5 10⁻² M, et de TiO₂ à différentes concentrations (0, 10⁻⁴, 10⁻³ et 10⁻²) 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 A304 (Ø = 2 mm). Ainsi, Comme le montrent la figure, aucun pic d'oxydation n'a été observé lors du balayage du potentiel positif pour les électrodes. Lors du balayage de potentiel négatif, un épaulement de réduction de PPy est observé au environ - 0,03 V/ECS. En outre, une diminution de courant, a été remarquée lors de l'augmentation de la concentration de TiO₂.

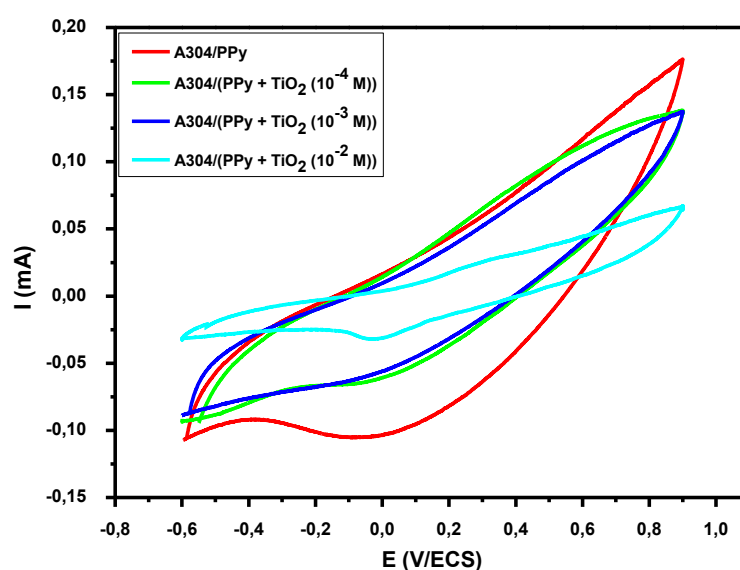


Figure III.3. Voltampérogrammes cycliques relatifs à une solution de Py 5 10⁻² M dissous dans CH₃CN/LiClO₄ 10⁻¹ M, obtenus pour différentes teneurs en TiO₂, enregistré sur une gamme de potentiel comprise entre - 0,6 et 0,9 V/ECS à 25 mV/s.

III.4. Effet de la teneur de TiO₂ dans le film de polypyrrole déposé sur l'acier A304

La figure III.4 représente le comportement électrochimique de l'acier A304 non et revêtu par un matériau composite (PPy + TiO₂), obtenus pour différentes concentrations de TiO₂ (0, 10⁻⁴, 10⁻³ et 10⁻²), effectué dans un milieu aqueux de NaCl 3%. L'enregistrement des courbes a été effectué dans une gamme de potentiel comprise entre - 1,5 et 0,7 V/ECS, à une vitesse du balayage de 10 mV/s. Le voltampérogramme cyclique correspondant à l'acier A304 nu montre lors du balayage de potentiel positif, un large domaine de passivation qui s'étend de - 1,28 à 0,7 V/ECS, suivi d'un fort courant anodique résultant de l'oxydation de l'acier. Au balayage retour on observe un fort courant à - 1,3 V/ECS attribué à la réduction de l'eau sur l'acier. La courbe montre lors du balayage de potentiel négatif un retour inversé du voltampérogramme, celui-ci résulte d'une dépassivation de la couche d'oxyde formée sur l'électrode lors du balayage aller.

Les voltampérogrammes cycliques relatifs aux électrodes modifiées par des films de PPy dans lequel est incorporé un semi conducteur TiO₂, montrent que la présence de particules de TiO₂ dans l'électrolyte influe sur la formation de PPy. La comparaison de ces voltamogrammes cycliques montrent que le courant anodique et le courant cathodique, diminue lorsque la concentration de TiO₂ augmente en solution.

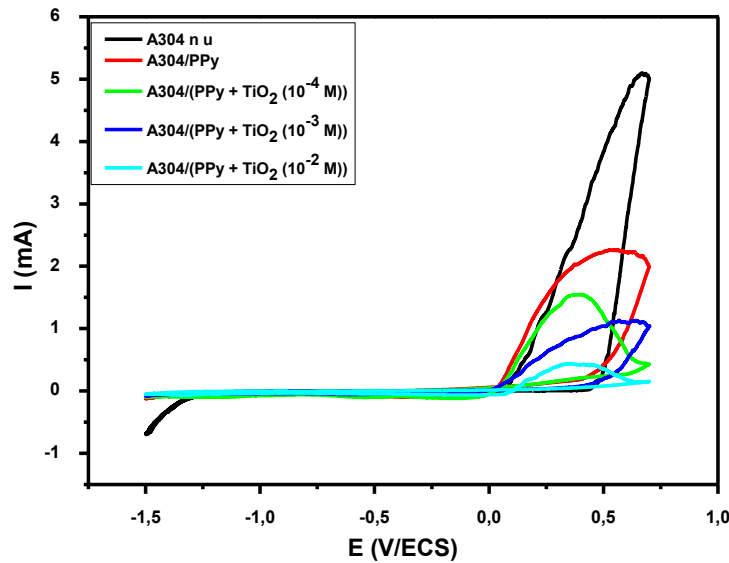


Figure III.4. Voltampérogrammes cycliques correspondants à : A) l'acier A304 nu et B) l'acier A304 revêtu par un matériau composite (PPy + TiO₂), obtenus pour différentes teneurs en TiO₂, dans une solution aqueuse NaCl 3%, enregistré sur une gamme de potentiel comprise entre - 1,5 et 0,7 V/ECS à 10 mV/s.

III.5. Etude par spectroscopie d'impédance de l'électrode modifiée A304/(PPy + TiO₂)

La figure III.5 représente les diagrammes de Nyquist, correspondants à l'acier non et revêtu par un composite, obtenus pour différentes teneurs en TiO₂, immergé dans une solution H₂O/NaCl 3%. 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 (- 0,02; - 0,06; - 0,17, - 0,18 et - 0,19 V/ECS), avec une perturbation de 10 mV. La courbe correspondant à l'acier non couvert, 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 TiO₂ 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 TiO₂.

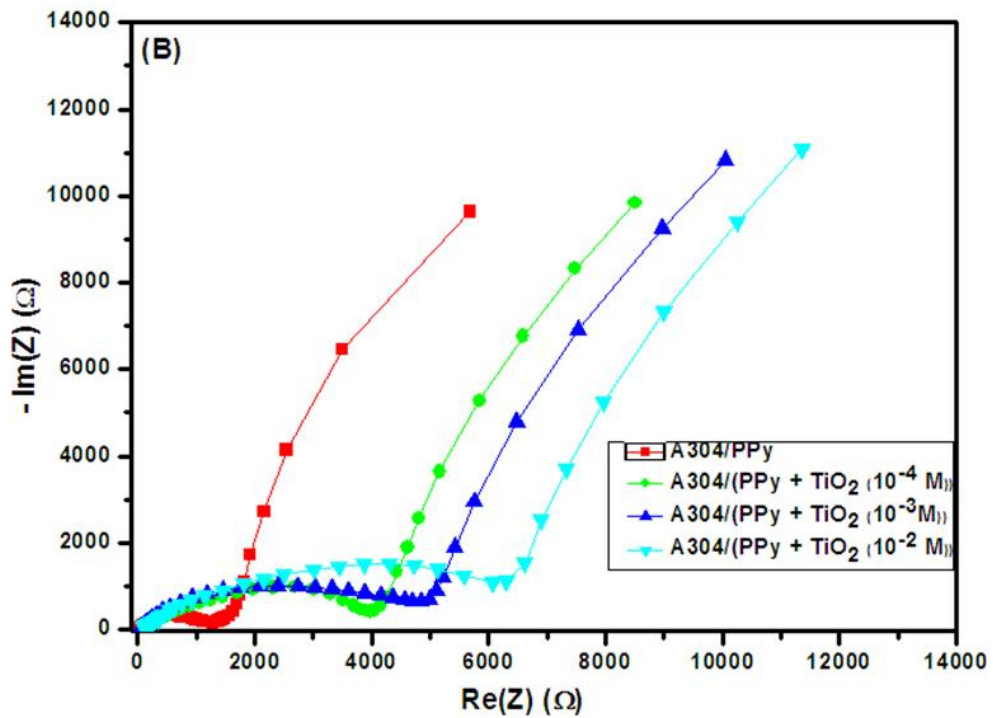
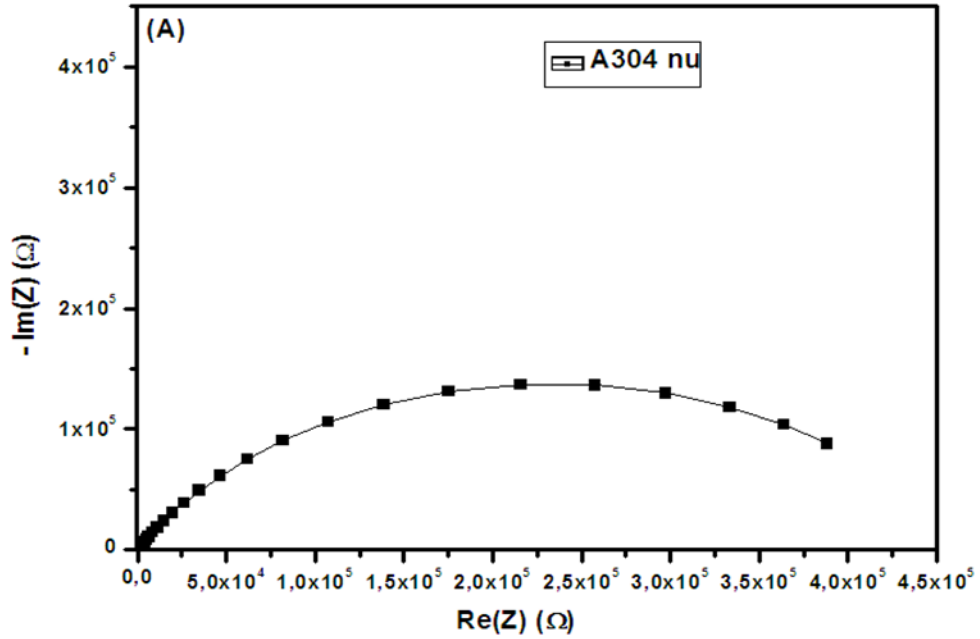


Figure III.5. Diagrammes de Nyquist relatifs aux films de composite (PPy + TiO₂), obtenus pour différentes concentrations de TiO₂, sur une électrode de l'acier A304 ($\phi = 2$ mm), analysés dans la solution H₂O/NaCl 3%, exempte de monomère et de TiO₂, sur une gamme de fréquences comprise entre 100 kHz et 1 mHz, obtenus au potentiel E_{ab} , avec une perturbation de 10 mV.

Tableau III.1. Paramètres électriques, relatives aux films de composite (PPy + TiO₂), déposée sur une électrode de l'acier A304, obtenus pour différentes concentrations de TiO₂.

	C _{TiO₂} (M)	R ₁ (Ohm)	C ₂ (F)	R ₂ (Ohm)	R ₃ (Ohm)	Q ₃ (F.s)
A316		55.45	19.78*10 ⁻⁶	466591		
A316/(PPy + TiO₂)	0	40.610	0.01357	21941	1432	28.75*10 ⁻⁶
	10-4	42.52	0.03034	8905	4549	80.68*10 ⁻⁶
	10-3	37.62	0.0223	7744	4761	35.45*10 ⁻⁶
	10-2	40.22	97.41*10 ⁻⁶	8687	27226	0.01074

Les diagrammes de Nyquist de l'acier non et revêtu par un composite, obtenus pour différentes teneurs en TiO₂, ont été analysés en utilisant le simple circuit équivalent illustré à la figure III.5.

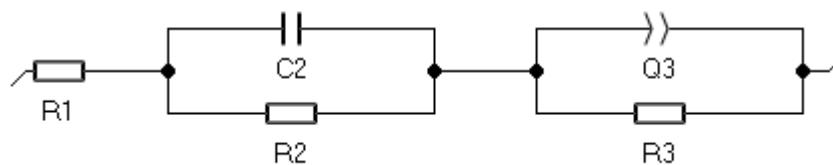


Figure III.5. Modèle de circuit électrique équivalent pour le matériau composite (PPy + TiO₂)/A304.

Conclusion

Nous nous sommes intéressés au cours de ce travail à la protection de l'acier A304 contre la corrosion par le composite (PPy + TiO₂). L'étude a été effectuée par la voltampérométrie cyclique et par spectroscopie d'impédance.

Dans un premier temps, l'étude a été effectuée sur la tenue à la corrosion dans un milieu agressif NaCl 3%, sur l'électrode toute nue, dans un deuxième temps sur l'acier modifié par un composite (PPy + TiO₂), obtenus pour différentes teneurs en TiO₂.

Les résultats montrent que l'intensité des courants des pics d'oxydation et de réduction augmentent au cours du cyclage, ceci est accompagné d'un léger déplacement des potentiels. Cette augmentation des courants des pics indique qu'un film de polymère ou de matériau composite est entrainé de se faire sur la surface de l'acier A304.

Aussi, une diminution des courants anodiques et cathodiques de l'acier A304 dans le milieu corrosif a été observée, lors de l'analyse de cette électrode une fois modifiée par un matériau composite (PPy + TiO₂), dans une solution dans NaCl. Ceci atteste bien qu'une amélioration de la tenue à la corrosion a été obtenue après l'électrodéposition de film de polypyrrole et le matériau composite (PPy + TiO₂). En milieu NaCl 3%, les voltampérogrammes montrent lors du balayage de potentiel positif un retour inversé, caractérisé par un pic d'oxydation très intense due à la piquuration de la couche passive d'oxyde formé sur la surface de l'acier par les ions chlorures lors du balayage de potentiel positif.

La courbe correspondant à l'acier non couvert analysés dans le milieu corrosif NaCl 3%, montre un arc de cercle plus capacitif sur toute la gamme de fréquences qui est caractéristique d'un processus de transfert de charge. Lorsque l'électrode est couverte par le composite (PPy + TiO₂) obtenus pour différentes teneurs en TiO₂, le diagramme montre deux arcs de cercle, l'un vers les hautes valeurs de fréquences et l'autre vers les faibles valeurs de fréquences qui sont caractéristiques de deux processus de transfert de charge. Les diagrammes de Nyquist montrent que les diamètres du premier et du second demi-cercle augmentent avec la concentration de TiO₂. Cela s'explique par la formation d'une couche isolante sur l'acier A304.

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

Références bibliographique

- [1] Y. X. Zhao, K. F. Ren, Y. X. Sun, Z. J. Li, J. Ji, RSC Advances, 4 (2014) 24511.
- [2] S. Lee, Y. Lee, M.-S. Cho, J.-D. Nam, J. Nanosci. Nanotechnol. 8 (2008) 4722.
- [3] X. Wan, N. Xu, G. Xue, Macromolecules 36 (2003) 276.
- [4] A. Vaitkuvienė, V. Kasetas, J. Voronovic, G. Ramanauskaite, G. Biziuleviciene, A. Ramanaviciene, A. Ramanavicius, J. Hazard. Mater. 250 (2013) 167.
- [5] M. R. Dadfar, S. A. S. Ebrahimi, M. Dadfar, J Magn. Mater.; 324 (2012) 4204.
- [6] A. Dey, S. De, A. De, S. K. De, Nanotechnology; 15 (2004) 1277.
- [7] C. T. Dervosa, E. F. Thiriosa, J. Novacovich, P. Vassiliou, P. Skafidas, Mater. Lett.; 58 (2004) 1502.
- [8] D. Beydoun, R. Amal, Mater. Sci. Eng.; B 94 (2002) 71.
- [9] F. X. Ye, A. Ohmori, C. J. Li, Surf. Coat. Technol.; 184 (2004) 233.
- [10] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 578 (1977).
- [11] A. F. Diaz, K. K. Kanazawa, G. P. Gardini, Chemical Communications 1979, 14, 635.
- [12] K. K. Kanazawa, A. F. Diaz, R. H. Geiss, W. D. Gill, J. F. Kwak, J. A. Logan, J. F. Rabolt, G.B. Street, Chemical Communications 1979, 854.
- [13] M. Salmon, K. K. Kanazawa, A. F. Diaz, M. Krounbi, Journal of polymer science Part C, Polymer Letters 1982, 20, 187.
- [14] A. Pron, Z. Kucharski, C. Budrowski, M. Zagorska, S. Krichene, J. Suwalski, G. Dehe, S. Lefrant, Journal of Chemical Physics 1985, 83, 5923
- [15] H. S. Nalwa, L. R. Dalton, W. F. Schmidt, J. G. Rabe, Polymer Communications 1985, 26, 240.
- [16] T. A. Skotheim, R. L. Elsenbaumer, J. R. Reynolds, Handbook of Conducting Polymers Second Edition, 1998, by Marcel Dekker, INC.
- [17] U. Salzner, J. B. Lagowski, P. G. Pickup, and R. A. Poirier, Synth. Met; 96 (1998) 177.
- [18] A. J. Heeger, Synth. Met; 125 (2002) 23.
- [19] T. Anderson, Transactions of the Royal Society of Edinburgh. 21 (1857)
- [20] L.A.A. Angeli, Gazetta in, Vol. 46 (Ed. Eds.: Editor), City, 1916, pp.283
- [21] A. Dall'olio, G. Dascola, V. Varacca, V. Bocchi, Comptes Rendus Hebdomadaires Des Séances De l'Académie Des Sciences Série C. 267 (1968) 433 Page 34
- [22] A.F. Diaz, K.K. Kanazawa, G.P. Gardini, J. Chem. Com (1979) 854

- [23] K.K. Kanazawa, A.F. Diaz, R.H. Geiss, W.D. Gill, J.F.Kwak, J.A. Logan, J.F. Rabolt, G.B. Street, *J. Chem. Soc. Chem. Com.* (1979) 854
- [24] R. Y. Qian, J. J. Qiu, *Polym. J.* 19 (1987) 157
- [25] S. Asavapiriyant, G.K. Chandler, G.A. Gunawardena, D. Pletcher *J. Electroanal. Chem.* 177 (1984) 229
- [26] T.F. Otero, E. Angulo *J. Appl. Electrochem.* 22 (1992) 369
- [27] J.M. Pringle, J. Efthimiadis, P.C. Howlett, D.R. MacFarlane, A.B. Chaplin, S.B. Hall, D.L. Officer, G.G. Wallace, M. Forsyth, *Polymer* 45 (2004) 1447
- [28] E.M. Genies, G. Bidan, A.F. Diaz, *J. Electroanal. Chem.*, 149 (1983) 101
- [29] J.C. Scott, J.L. Bredas, J.H. Kaufman, P. Pfluger, G.B. Street, K. Yakushi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 118 (1985) 163
- [30] J.L. Bredas, J.C. Scott, K. Yakushi, G.B. Street, *Physical Review B.* 30 (1984) 1023
- [31] A. Hallik, A. Alumaa, H. Kurig, A. Janes, E. Lust, J. Tamm, *Synth. Met.* 157 (2007)
- [32] S.H. Hong et al. *Current Applied Physics* 2001 ; 1 : 447– 450.
- [33] Z Guo, B Richard, H Kaner, T Hahn, *J Nanopart Res* 2009 ; 11 : 1441–1452.
- [34] H. Rasika, M Fianchini., R.M. G Rajapakse, *Polymer* 2006 ; 47 : 7349-7354.
- [37] A. LIU, S. Oliveira. *Materials Science-Poland* 2009; 27: 265.
- [38] R Akinyeye, I Michira, M Sekota, A Al-Ahmed, P Baker, E Iwuoha. *Electroanalysis* 2006; 18: 2441.
- [39] K. Boukerma, Y. Piquemal, M. Chehimi , M. Omastova, P . Beaunier, *Polymer* 2006; 47: 569–576.
- [40] K Anuar, S Murali, A Fariz, M Ekramul, *Materials science* 2004; 10 : 255.
- [41] D. Regonini, C.R. Bowen, A. Jaroenworarluck, R. Stevens, A review of growth mechanism, structure and crystallinity of anodized TiO₂ nanotubes, *Mater. Sci. Eng. R Reports.* 74 (2013) 377–406. doi:10.1016/j.mser.2013.10.001.
- [42] Y.C. Nah, I. Paramasivam, P. Schmuki, Doped TiO₂ and TiO₂ nanotubes: synthesis and applications, *Chemphyschem.* 11 (2010) 2698–2713. doi:10.1002/cphc.201000276.
- [43] M. Pourbaix, *Atlas d'Equilibres Electrochimiques à 25 °C*, Gauthier-Villars Paris; (1963) 213-252.
- [44] O. Carp, C. L Huisman, A. Reller, *Prog. Sol. Sta. Chem.*; 32 (2004) 33.
- [45] P. K Dutta, A. Ginwalla, B. Hogg, B. R Patton, B. Chwieroeth, Z. Liang, P. Gauma, M. Mills, S. Akbars, *Journal of Physical Chemistry; B* 103 (1999) 4412-4422. Page 35
- [46] L. Zhu, X. Ye, G. Tang, N. Zhao, Y. Gong, Y. Zhao, J. Zhao, X. Zhang, *Journal of Biomedical Materials Research*; 78 (2006) 515-522.

- [47] N. Kumazawa, M. Rafiqul Islam, M. Takeuchi, *J. Electroanal. Chem.*; 472 (1999) 137.
- [48] Y. X. Leng, N. Huang, P. Yang, J. Y. Chen, *Surf. Coat. Tech.*; 156 (2002) 295.
- [49] J. Muscat, V. Swamy, N. Harrison, *Physical Review*; B 65 (2002) 1-15.
- [50] P. J. Cuna, *Aciers inoxydables - Critères de choix et structure, Techniques de l'ingénieur M4540* (2000).
- [51] Guy Murry, 2004, *Aide Mémoire Métallurgie*, Dunod, Paris
- [52] J. Julien, *Bulletin d'Information Technique*, 1 (2001).
- [53] K. E. Heusler, D. Landolt, S. Trasatti, *Electrochimica Acta*, 35 (1990) 295-298.
- [54] Arcelor mittal : stainless europe, *l'acier inoxydable et la corrosion* (2010) 1-6.
- [55] A. R. Brooks, C. R. Clayton, K. Doss, Y. C. Lu, *Journal of the Electrochemical Society*, 133 (1986) 2459-2464.
- [56] J. J. Lamoureux, *Précis de corrosion*, Editions Beauchemin Itée, Québec (1994)
- [57] S.H. Bonilla a, J.G.A. Carvalho a, *Platinum surface modification with cerium species and the effect against the methanol anodic reaction*, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 617 (2008) 203–210.
- [58] Bommersbach Pascale, thèse de doctorat , l'Ecole Doctorale Maériaux de Lyon, (2005).
- [59] Saadia Jebnoun, DEA de Chimie Appliquée et Génie des Procédés Industriels, l'Ecole Nationale Supérieur de Chimie de Paris, (2004).
- [60] Laarej MERAD, thèse de doctorat , Etude par Spectroscopie Raman et modelisation d'une resine composite RTM, l'Université Paul Verlaine – Metz, 2010.