



**HAL**  
open science

# Amélioration des propriétés physico-chimiques et anticorrosives du revêtement de polypyrrole électrodéposé sur l'acier inoxydable 304

Olfa Grari

► **To cite this version:**

Olfa Grari. Amélioration des propriétés physico-chimiques et anticorrosives du revêtement de polypyrrole électrodéposé sur l'acier inoxydable 304. Matériaux. Université de Franche-Comté, 2015. Français. NNT : 2015BESA2041 . tel-01662449

**HAL Id: tel-01662449**

**<https://theses.hal.science/tel-01662449>**

Submitted on 13 Dec 2017

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# THÈSE DE DOCTORAT

(Cotutelle)

Présentée par

**Olfà GRARI**

**Ingénieur Chimie Analytique et Instrumentation**

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR EN CHIMIE**

De l'Université de Tunis El-Manar

Et

De l'Université de Franche-Comté

**Amélioration des propriétés physico-chimiques et anticorrosives du revêtement de polypyrrole électrodéposé sur l'acier inoxydable 304**

Soutenue le : 21-07-2015 devant les membres de jury :

<b><u>Rapporteur :</u></b>	<b>Faouzi SEDIRI</b>	MCF-HDR. Faculté des Sciences de Tunis
	<b>Hassane IDRISSE</b>	MCF-HDR. Institut National des Sciences Appliquées Lyon
<b><u>Examineurs :</u></b>	<b>Mohamed Kadri YOUNES</b>	Prof. Faculté des Sciences de Tunis (Président)
	<b>Laurence RICQ</b>	MCF-HDR. Université de Franche-Comté, Besançon
	<b>Abdeslam ET TAOUIL</b>	MCF. Université de Franche-Comté, Besançon
	<b>Leila DHOUBI</b>	Prof. Institut Préparatoire aux Etudes d'Ingénieurs de Tunis
	<b>Fabrice LALLEMAND</b>	Prof. Université de Franche-Comté, Besançon



# *Dédicace*

*Je dédie ce travail*

*A mon cher père Amor*

*Qui m'a apporté son soutien tout au long de ces longues études*

*A ma très chère mère Amel*

*En témoignage de ma reconnaissance infinie pour les nombreux sacrifices,*

*je lui exprime mon sincère attachement et ma profonde gratitude.*

*A mes frères Youssef et Hamza et ma petite sœur Khouloud*

*A qui je souhaite un avenir radieux et plein de réussite*

*Qu'ils trouvent ici l'expression de mon profond amour.*

*A tous les membres de mes familles GRARI & IGMI*

*A tous mes AMIS et*

*A toute personne qui m'a conseillé et qui m'a aidé à élaborer ce projet*



*Ofa*

---



# Remerciement

*Ce travail de thèse a été réalisé dans le cadre d'une collaboration entre l'Unité de Recherche Mécanique-Energétique (Equipe « COPROMET ») de l'ENT de Tunis et l'équipe « SRS » de l'Institut UTINAM de l'Université Franche-Comté de Besançon.*

*J'aimerais en premier lieu remercier mon dieu qui m'a donné la santé, la volonté et le courage d'entamer et de terminer ce travail.*

*Je tiens à remercier les professeurs **Ezzeddine Triki** et **Jean-Yves Hihn**, responsables des deux équipes de recherche, qui m'ont permis de réaliser mon travail dans les meilleures conditions.*

*Je tiens à remercier spécialement Madame **Leïla Dhouïbi** (Professeur à l'IPFIT), ma directrice de thèse, d'avoir cru en mes capacités, pour son aide précieuse, ses qualités scientifiques et humaines indéniables, ses conseils, sa disponibilité, son encouragement et sa compréhension. Pour tout ce que vous m'avez donné, je vous remercie très sincèrement.*

*Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur **Fabrice Lallemand** (Professeur à l'IUT-Besançon), mon directeur de thèse, pour la confiance qu'il m'a accordée depuis ma première année de thèse. Je le remercie pour son encadrement scientifique nécessaire à l'accomplissement de ce travail, pour sa disponibilité, son soutien, son encouragement, sa gentillesse et son humour. J'ai beaucoup apprécié travailler à vos côtés tant sur le plan scientifique que sur le plan humain.*

*Mes sincères remerciements et ma gratitude vont aussi à Monsieur **Mohamed kadri Younes** (Professeur à la FST) pour avoir accepté de juger ce travail et d'en présider le jury de ma soutenance. Que vous soyez assuré de mon entière reconnaissance.*

---

## Remerciement

---

Je tiens à remercier cordialement Messieurs **Faouzi Sediri** (MC-HDR à la FST) et **Hassane Idrissi** (MC-HDR à l'INSA de Lyon) qui m'ont fait l'honneur d'analyser ce travail et d'en être les rapporteurs.

Ma sincère gratitude va à Madame **Laurence Ricq** (MC-HDR à l'UTINAM-Besançon), pour avoir accepté d'examiner mon travail.

Je souhaite exprimer ma reconnaissance à Monsieur **Abdeslam Et Taouil** (MC à IUT-Besançon) pour avoir accepté d'examiner ce travail avec diligence et d'être membre de Jury. Je le remercie également pour tous ces aides durant ma thèse, pour le temps qu'il a consacré et pour le partage de ses connaissances et de son savoir-faire, son encouragement et pour sa bonne humeur permanente. Je resterai très reconnaissante à toi.

Je remercie aussi Monsieur **Cedric Buron** (MC à l'UTINAM-Besançon) pour sa collaboration, sa disponibilité et son soutien qu'il soit scientifique, technique ou moral.

Je tiens à remercier sincèrement **Séverine Lallemand, Virginie Mautarlier, Nicolas Rouge, Marielle Franchi** et **Laurent Chanez** pour leur gentillesse et leurs aides durant la réalisation de ce travail.

Je remercie très chaleureusement aux personnels permanents de l'équipe Sonochimie et Réactivité de Surface : **Francis, Loïc, Jean-Marie, Audrey, Marie-Laure, Rémy...** pour leurs aides et leurs encouragements. Également je remercie les doctorants et tous qui ont croisé mon chemin : **Graciella, Gérard, Hayet, Aïcha, Judy, Aymeric, Florian...** et surtout **Mahmoud** pour leur soutien, pour l'ambiance amicale et pour l'aide qu'ils m'ont apportée à tout moment. Je leur souhaite tous un bon avenir.

Je n'oublie pas non plus tous mes collègues de l'équipe COPROMET de Tunis : **Ilhem, Wafa, Manel, Rania, Hela, Imen, Rabia, Mohamed** et surtout ma chère **Haïfa** pour leurs encouragements, leur soutien quotidien, leur

---

## Remerciement

---

*sympathie et pour l'ambiance conviviale qu'ils ont créé au sein de notre laboratoire. Je leur souhaite le bonheur et la réussite pour leur vie professionnelle et personnelle.*

*Un remerciement spécial pour toutes mes amies : **Imen, Hajer, Souhír, Najet, Ines, Lamía, Banen, Hbiba** pour leur soutien moral. Ainsi Je ne pourrais pas oublier mon ami **Mohamed Salah** pour son encouragement, ses conseils originaux et pour l'aide qu'il m'a apportée à tout moment. Qu'il reçoive ici mes fraternels remerciements.*

*A toutes les personnes qui ont participé et m'ont aidé de près ou de loin à élaborer mon projet, je leur dis merci.*

---



## Liste des publications et des communications

### Publications parues:

**1- O. Grari, L. Dhouibi, F. Lallemand, S. Lallemand, E. Triki**

*“Effects of nitrate ions on the electrochemical synthesis and behavior of polypyrrole films”.*

Progress in organic coatings (I. F.: 2,577). **Volume 77, issue 11, November 2014, pages 1867-1873.**

**2- O. Grari, L. Dhouibi, F. Lallemand, C.C. Buron, A. Et Taouil, J.Y. Hihn**

*“Effects of high frequency ultrasound irradiation on incorporation of SiO<sub>2</sub> particles within polypyrrole films”.* Ultrasonics sonochemistry (I. F.: 3,753). **Volume 22, January 2015, pages 220-226.**

**3- O. Grari, A. Et Taouil, L. Dhouibi, F. Lallemand, C.C. Buron**

*“Multilayered polypyrrole-SiO<sub>2</sub> composite coatings for functionalization of stainless steel: characterization and corrosion protection behavior”.* Progress in organic coatings (I. F.: 2,577). **Volume 88, June 2015, pages 48-53.**

### Communications:

#### Communications orales :

**1- O. Grari, L. Dhouibi, F. Lallemand, A. Et Taouil, C.C. Buron, J.Y. Hihn**

*“Electrodeposition of polypyrrole-SiO<sub>2</sub> composites coatings by different methods and their corrosion resistance”.* 4<sup>ème</sup> Colloque International « Corrosion des Matériaux et leurs Protections », CMP14, 03-06 décembre 2014, Sousse-Tunisie.

**2- O. Grari, L. Dhouibi, F. Lallemand, A. Et Taouil, C.C. Buron, J.Y. Hihn**

*“Effet des ultrasons sur l’incorporation des nanoparticules de silice dans un film polymérique”.* Journée d’Electrochimie, JE 2013, 8-12 Juillet 2013, Paris – France.

---

## Liste des publications et des communications

---

### 3- **O. Grari**

*“Elaboration de films composites Polypyrrole/SiO<sub>2</sub> par sono-électropolymérisation”*. XIV<sup>èmes</sup> Journées de l’Ecole Doctorale Carnot-Pasteur, JED 2013, 30-31 Mai 2013, Dijon-France.

### 4- **O. Grari, L. Dhouibi, E. Triki**

*“Influence de l’addition du nitrate dans le milieu d’électropolymérisation du pyrrole sur la résistance à la corrosion du système acier inoxydable/PPy/NaCl 0,5M”*. 2<sup>ème</sup> Colloque International « Corrosion des Matériaux et leurs Protections », CMP10, 03-06 Novembre 2010, Hammamet-Tunisie.

### **Communications par affiche :**

#### 1- **O. Grari, L. Dhouibi, F. Lallemand, A. Et Taouil, C.C. Buron, J.Y. Hihn**

*“Electro-synthèse du polypyrrole et de polyaniline sous irradiation ultrasonore haute fréquence”*. 2<sup>ème</sup> édition des Journées Scientifiques Ultrasons et Procédés, J SUP2, 11-12 Juin 2013, Chambéry – France.

#### 2- **O.Grari, L.Dhouibi, F.Lallemand, J-Y. Hihn, E.Triki**

*“Effet de l’irradiation ultrasonore haute fréquence sur l’électro- synthèse des polymères conducteurs sur l’acier inoxydable”*. 3<sup>ème</sup> Colloque International « Corrosion des Matériaux et leurs Protections », CMP12, 04-08 Décembre 2012, Mahdia-Tunisie.

### 3- **O. Grari**

*“Incorporation de nanoparticules de silice dans un film de polypyrrole sur substrat de cuivre”*. XIII<sup>ème</sup> Journées de l’Ecole Doctorale Carnot-Pasteur, JED 2012, 14-15 Juin 2012, Besançon-France.

#### 4- **O. Grari, L. Dhouibi, F. Lallemand, J.Y. Hihn, E. Triki**

*“Influence du dopage des films de polypyrrole et du polyaniline par les ions nitrates sur leur résistance à la corrosion en milieu chloruré”*. 12<sup>ème</sup> journée scientifique du GFP section Grand-EST, 12 Juin 2012, Besançon-France.

---

## *Sommaire*

Liste des symboles et abréviations .....	9
Liste des figures .....	11
Liste des tableaux .....	21
Introduction générale.....	23
<b>Chapitre I : Etude Bibliographique.....</b>	<b>27</b>
<b>I- Comportement de l'acier inoxydable vis-à-vis de la corrosion .....</b>	<b>28</b>
I-1- Historique.....	28
I-2- Les classes d'acier inoxydables .....	28
I-2-1- Les aciers martensitiques .....	28
I-2-2- Les aciers ferritiques .....	29
I-2-3- Les aciers austénitiques.....	29
I-3- Formation et structure de la couche passive sur l'acier inoxydable .....	29
I-4- La corrosion des aciers inoxydables .....	31
I-4-1- Mécanisme et mode de corrosion.....	31
I-4-2- Corrosion par piqure des aciers inoxydables .....	34
I-4-2-1- Rupture de la passivité .....	35
I-4-2-2- Croissance des piqures .....	37
I-4-2-3- Repassivation .....	37
<b>II- Protection contre la corrosion métallique.....</b>	<b>38</b>
II-1- Les inhibiteurs de corrosion.....	38
II-1-1- Généralités sur les inhibiteurs de corrosion.....	38
II-1-2- Mécanisme d'action électrochimique .....	40
II-1-3- Mécanisme d'action interfaciale.....	40

# Sommaire

---

II-1-4- Classement par formulation.....	41
II-2- Les revêtements .....	44
II-2-1- Les revêtements métalliques.....	44
II-2-2- Les revêtements inorganiques non métalliques .....	44
II-2-3- Les revêtements organiques.....	45
<b>III- Les polymères conducteurs.....</b>	<b>45</b>
III-1- Généralités sur les polymères conducteurs .....	45
III-2- Principe de dopage .....	47
III-3- Une voie de polymérisation : La polymérisation électrochimique.....	48
III-3-1- Polymérisation du pyrrole. Le polypyrrole .....	48
III-3-1-1- Historique .....	48
III-3-1-2- Mécanisme de polymérisation du pyrrole .....	49
III-3-1-3- Electropolymérisation sur une surface métallique .....	50
III-3-1-4- Le pouvoir protecteur du PPy.....	52
III-3-1-5- Amélioration par dopage des propriétés anticorrosives de polypyrrole....	55
<b>IV- Les particules.....</b>	<b>57</b>
IV-1- Stabilisations des milieux colloïdaux.....	58
IV-1-1- Le potentiel zêta .....	59
IV-1-2- Stabilisation colloïdale .....	61
IV-1-2-1- Stabilisation électrostatique .....	61
IV-1-2-2- Stabilisation stérique .....	62
<b>V- Les ultrasons .....</b>	<b>63</b>
V-1- Généralités sur les ultrasons .....	63
V-1-1- Définition et origine .....	63
V-1-2- Classification .....	63
V-1-3- Les générateurs d'ultrasons .....	64

# Sommaire

---

V-2- Propagations des ondes en milieu fini .....	66
V-3- Effets des ultrasons sur le milieu traversé .....	67
V-3-1- Effets primaires .....	67
V-3-1-1- Cavitation acoustique .....	67
V-3-1-2- Effet thermique .....	69
V-3-1-3- Courant acoustique .....	70
V-3-2- Effets secondaires .....	70
V-3-2-1- Microjets et onde de choc .....	70
V-3-2-2- Sonoluminescence .....	71
V-3-2-2- Sonolyse .....	72
V-4- Effets des ultrasons sur l'électropolymérisation .....	73
V-4-1- Effet des ultrasons basse fréquence .....	73
V-4-2- Effet des ultrasons haute fréquence .....	74
<b>VI- Conclusion .....</b>	<b>76</b>
<b>Chapitre II : Caractérisation électrochimique et physicochimique des films à base de polypyrrole : PPy et PPy-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Comportement à la corrosion en milieu chloruré.....</b>	<b>78</b>
<b>I- Introduction.....</b>	<b>79</b>
<b>II- Les conditions expérimentales .....</b>	<b>79</b>
II-1- Préparation des échantillons .....	79
II-2- Cellule électrochimique .....	81
II-3- Electrolytes .....	82
II-3-1- Solutions d'électropolymérisation .....	82
II-3-2- Milieu corrosif .....	82
II-4- Techniques d'étude .....	82
II-4-1- Techniques d'électrodéposition .....	82
II-4-2- Techniques d'analyse et de caractérisation de surface .....	83

# Sommaire

---

II-4-3- Techniques d'évaluation du comportement à la corrosion .....	85
<b>III- Effet de l'ajout d'un inhibiteur de corrosion sur le comportement électrochimique de l'acier inoxydable 304.....</b>	<b>86</b>
III-1- Influence de l'addition de l'inhibiteur en milieu NaCl 0,5 M.....	86
III-2- Effet des nitrates sur le comportement électrochimique de l'acier inoxydable 304 en milieu H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> .....	90
<b>IV- Electropolymérisation du film pyrrole-nitrate sur l'acier inoxydable 304 .....</b>	<b>93</b>
IV-1- Effet du nitrate sur l'oxydation électrochimique du monomère pyrrole .....	93
IV-2- Electropolymérisation par chronocoulométrie.....	95
<b>V- Caractérisation électrochimique des films obtenus.....</b>	<b>97</b>
V-1- Comportement électrochimique des films.....	97
<b>VI- Caractérisation physicochimique du film polypyrrole-nitrate.....</b>	<b>101</b>
VI-1- Analyse par Spectroscopie I.R. ....	101
VI-2- Caractérisation morphologique par MEB .....	102
VI-3- Contrôle de l'épaisseur des films polymériques .....	104
<b>VII- Comportement vis-à-vis de la corrosion des systèmes PPy/A.I et PPy-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/A.I</b>	<b>105</b>
VII-1- Etude du comportement à la corrosion par piqûre des systèmes PPy/A.I et PPy-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /A.I.....	105
VII-2- Evaluation de la stabilité des systèmes PPy/A.I et PPy-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /A.I par Spectroscopie d'Impédance Electrochimique.....	108
VII-3- Analyse de l'état de surface après immersion dans le milieu chloruré.....	114
<b>VII- Conclusion.....</b>	<b>119</b>
<b>Chapitre III : Effet des ultrasons haute fréquence sur les propriétés électrochimique et physicochimique du polypyrrole. Comportement à la corrosion en milieu chloruré. ....</b>	<b>121</b>
<b>I- Introduction.....</b>	<b>122</b>
<b>II- Conditions expérimentales .....</b>	<b>122</b>

# Sommaire

---

<b>III- Etude de l'effet des ultrasons haute fréquence sur le processus d'électropolymérisation du pyrrole .....</b>	<b>124</b>
III-1- Caractérisation de l'activité acoustique.....	124
III-1-1- Techniques de caractérisation globale.....	125
III-1-1-1- Détermination calorimétrique de la puissance et mesure de rendement électroacoustique .....	125
III-1-1-2- Activité chimique des ultrasons .....	127
III-1-2- Technique de caractérisation locale : Chimiluminescence du luminol .....	129
III-2- Effet des radiations ultrasonore sur le comportement électrochimique de l'acier inoxydable en milieu H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> .....	132
III-3- Effet des radiations ultrasonore sur l'électropolymérisation du pyrrole .....	133
III-4- Electropolymérisation par chronocoulométrie .....	135
III-5- Caractérisation électrochimique du film élaboré avec USHF.....	136
<b>IV- Effet de l'irradiation ultrasonore sur les propriétés du film polymérique.....</b>	<b>138</b>
IV-1- Caractérisation morphologique .....	138
IV-2- Rugosité des films .....	139
IV-3- Contrôle de l'épaisseur.....	140
<b>V- Comportement vis-à-vis de la corrosion de système PPy-USHF/A.I.....</b>	<b>141</b>
V-1- Etude du comportement à la corrosion par piqûre du système PPy-USHF/A.I. ....	142
V-2- Evaluation de la stabilité du système PPy-USHF/A.I en milieu chloruré.....	144
<b>V- Conclusion.....</b>	<b>149</b>
<b>Chapitre IV : Elaboration électrochimique et caractérisation des films composites à base de polypyrrole et de silice colloïdale. Comportement à la corrosion en milieu chloruré. ....</b>	<b>151</b>
<b>I- Introduction.....</b>	<b>152</b>
<b>II- Propriétés des particules de silice type « Aerosil ».....</b>	<b>152</b>
II-1- Caractérisation de l'état de surface.....	153

# Sommaire

---

II-2- Etude de la dispersion des particules de silice dans le milieu d'électropolymérisation .....	154
II-2-1- Elaboration d'un film composite PPy-SiO <sub>2</sub> dans un milieu basique .....	154
II-2-2- Elaboration d'un film composite PPy-SiO <sub>2</sub> dans un milieu acide .....	157
II-2-2-1- Mise en œuvre de méthodes de dispersion des particules de silices en milieu aqueux .....	158
II-2-2-2- Mesure de taille des particules .....	158
II-2-2-3- Test de sédimentation .....	159
<b>III- Elaboration et caractérisation du composite PPy-SiO<sub>2</sub> en conditions silencieuses .....</b>	<b>161</b>
III-1- Solution d'électropolymérisation : Méthode « One pot » .....	161
III-2- Elaboration des composites PPy-SiO <sub>2</sub> par voltamétrie cyclique .....	161
III-3- Caractérisation électrochimique du film composite PPy-SiO <sub>2</sub> .....	162
III-4- Propriétés du film composite PPy-SiO <sub>2</sub> élaboré en conditions silencieuses .....	164
<b>IV- Electropolymérisation et caractérisation du composite PPy-SiO<sub>2</sub> élaboré sous irradiations ultrason Haute Fréquence .....</b>	<b>168</b>
IV-1- Electropolymérisation du composite PPy-SiO <sub>2</sub> -USHF .....	168
IV-2- Caractérisation électrochimique du film composite PPy-SiO <sub>2</sub> -USHF .....	169
IV-3- Caractérisation du film composite PPy-SiO <sub>2</sub> -USHF .....	171
IV-4- Contrôle de l'épaisseur .....	174
<b>V- Comportement vis-à-vis de la corrosion des systèmes PPy-SiO<sub>2</sub>/A.I et PPy-SiO<sub>2</sub>-USHF /A.I .....</b>	<b>175</b>
V-1- Comportement à la corrosion par piqûre des systèmes PPy-SiO <sub>2</sub> /A.I et PPy-SiO <sub>2</sub> -USHF/A.I .....	176
V-2- Etude de la stabilité des films composites PPy-SiO <sub>2</sub> et PPy-SiO <sub>2</sub> -USHF en milieu chloruré 0,5 M NaCl .....	178
<b>VI- Elaboration et caractérisation des multicouches à base de polypyrrole-SiO<sub>2</sub> .....</b>	<b>185</b>
VI-1- Elaboration et caractérisation des multicouches Si(IC)PPy et PPySi(IC)PPy .....	186

# Sommaire

---

VI-2- Elaboration et caractérisation des multicouches Si(E)PPy et PPySi(E)PPy .....	189
VI-2-1- Elaboration et caractérisation du revêtement Si(E)PPy .....	189
VI-2-2- Elaboration et caractérisation du revêtement PPySi(E)PPy.....	194
<b>VII- Comportement vis-à-vis de la corrosion des systèmes PPySi(E)/A.I et PPySi(E)PPy/A.I .....</b>	<b>197</b>
VII-1- Etude de la corrosion par piqûre des systèmes PPySi(E)/A.I et PPySi(E)PPy/A.I .....	197
VII-2- Evaluation de la stabilité des multicouches Si(E)PPy et PPySi(E)PPy en milieu chloruré .....	199
<b>VIII- Conclusion .....</b>	<b>206</b>
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>208</b>
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>211</b>
<b>Annexes.....</b>	<b>220</b>
<b>Annexe 1 : La théorie des bandes.....</b>	<b>221</b>
<b>Annexe 2 : Mécanisme réactionnel à l'interface électrochimique.....</b>	<b>223</b>
I- Interface électrochimique et notion de double couche .....	223
II- Modèle de double couche .....	223
III- Réaction électrochimique .....	224
IV- Modes de transfert de matières.....	225
V- Les réactions physico-chimiques .....	226
VI- Le transfert de charge .....	226
<b>Annexe 3 : Principe de dopage du polypyrrole.....</b>	<b>228</b>
<b>Annexe 4 : Techniques d'électro-polymérisation : Principes et conditions opératoires .....</b>	<b>231</b>
I- Electropolymérisation par Voltamétrie Cyclique (VC).....	231
II- Electropolymérisation par Chronocoulométrie .....	233

## Sommaire

---

### **Annexe 5 : Techniques d'étude de la corrosion: Principes et conditions opératoires 234**

I- Suivi du potentiel libre en fonction de temps : Courbes $E_{lib} = f(t)$ .....	234
II- Enregistrement des courbe de polarisation cyclique : $I = f(E)$ .....	235
III- Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	237
III-1- Généralités .....	237
III-2- Circuits électriques équivalents .....	239

### **Annexe 6 : Les techniques de caractérisation microstructurale et analyse de surface ..... 247**

I- Microscopie optique (MO).....	247
II- Microscopie électronique à balayage (MEB).....	247
III- Spectroscopie Infra-Rouge (IR).....	248
IV- Spectroscopie à Décharge Luminescente (SDL) .....	249
V- La profilométrie optique .....	250
VI- Profilomètre mécanique.....	251
VII- Diffraction des rayons X .....	251

### **Annexe 7 : Diagramme de prédominance de l'acide phosphorique ..... 253**

### **Annexe 8 : Techniques de caractérisation de particules de silice..... 254**

I- Mesure de potentiel zêta.....	254
II- Mesure de taille de particule .....	254
III- Technique d'électrophorèse.....	254

## Liste des symboles et abréviations

### Symboles Latins

Symboles	Signification	Unités
$C_{eff}$	Capacité effectif	F.cm <sup>-2</sup>
$C_p$	La chaleur spécifique massique	J.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
$d$	Diamètre de la particule	m
$E_{corr}$	Potentiel de corrosion	V
$E_{lib}$	Potentiel libre	V
$E_{rep}$	Potentiel de repassivation	V
$E_{piq}$	Potentiel de piqûration	V
$G(Fe^{2+})$	Rendement sonochimique	-
$g$	Accélération de la pesanteur	m/s <sup>2</sup>
$i_{corr}$	Densité de courant de corrosion	A.cm <sup>-2</sup>
$m$	Masse	kg
$P_a^t$	Puissance acoustique	W
$P_a^{cal}$	Puissance acoustique mesurée par calorimétrie	W
$P_{el}$	Puissance électrique fournie au transducteur	W
$Q$	Densité de charge	C/cm <sup>2</sup>
$R_e$	Résistance de l'électrolyte	$\Omega$ .cm <sup>2</sup>
$R_f$	Résistance du film	$\Omega$ .cm <sup>2</sup>
$R_{tc}$	Résistance de transfert de charge	$\Omega$ .cm <sup>2</sup>
$T$	Température du milieu	K
$t$	Temps de sonication	s
$V_T$	Volume total de liquide	L
$V_s$	Vitesse de sédimentation	m/s
$v$	Vitesse de balayage	mV/s
$\sqrt{v}$	Racine carrée de la vitesse de balayage	(mV/s) <sup>1/2</sup>
$ z $	Module de l'impédance	$\Omega$ .cm <sup>2</sup>

### Symboles Grecs

Symboles	Signification	Unités
$\gamma$	Taux de dopage	-
$\chi^2$	Coefficient de corrélation	-
$\phi$	Angle de phase	degré
$\eta_{cal}$	Rendement électroacoustique	-
$\xi$	Potentiel zêta	V

## Liste des symboles et abréviations

$\rho_L$	La masse volumique spécifique du liquide	$\text{Kg.m}^{-3}$
$\rho_p$	La masse volumique spécifique de la particule	$\text{Kg.m}^{-3}$
$\eta$	La viscosité dynamique du liquide	Pa.s

### Abréviations

A.I	Acier inoxydable
C	Carbone
CPE	Constante d'éléments de phase nommée
Cr	Chrome
CEE	Circuit électrique équivalent
DRX	Diffraction des Rayons X
DLS	Diffusion dynamique de la lumière
E	Electrophorèse
ECS	Electrode au Calomel Saturé
EDS	Spectromètre de rayon X par sélection d'énergie
ENH	Electrode Normale à Hydrogène
Fe	Fer
G	Goethite
IR	InfraRouge
IC	Immersion Continue
L	Lépidocrocite
M	Magnétite
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
MO	Microscopie Optique
N	Azote
Ni	Nickel
$\text{NO}_3^-$	Ions nitrate
O	Oxygène
P	Phosphore
Py	Pyrrole
PPy	Polypyrrole
PZT	Titano-Zirconate de Plomb
SIE	Spectroscopie d'Impédance Electrochimique
Si	Silicium
$\text{SiO}_2$	Particule de silice
SCL	Sonochimiluminescence
SDL	Spectroscopie à Décharge Luminescente
Tpm	Transducteur plan monobloc
US	Ultrasons
USHF	Ultrasons Haute Fréquence
USBF	Ultrasons Basse Fréquence
V.C	Voltamétrie cyclique
ZS	Zétasizer

## Liste des figures

### Chapitre I

<b>Figure I-1 :</b>	Représentation schématique de la formation du film passif d'un acier inoxydable par déprotonation de l'eau.....	<b>30</b>
<b>Figure I-2 :</b>	Modèle bicouche de film passif.....	<b>31</b>
<b>Figure I-3 :</b>	Différents types de corrosion de l'acier inoxydable.....	<b>32</b>
<b>Figure I-4 :</b>	Propagation d'une piqûre en milieu chloruré.....	<b>33</b>
<b>Figure I-5 :</b>	Exemples de morphologie des piqûres de corrosion.....	<b>34</b>
<b>Figure I-6 :</b>	Processus menant à la rupture du film selon le modèle de « défauts ponctuels ».....	<b>36</b>
<b>Figure I-7 :</b>	Schéma du mécanisme d'amorçage par rupture du film.....	<b>36</b>
<b>Figure I-8 :</b>	Formation des couches barrières a) cathodiques et b) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide.	<b>40</b>
<b>Figure I-10 :</b>	Schéma du mécanisme de passivation du fer en milieu agressif avec un inhibiteur inorganique, le molybdate $\text{MoO}_4^{2-}$ .....	<b>43</b>
<b>Figure I-11 :</b>	Les principaux polymères conducteurs et leur conductivité électrique.....	<b>46</b>
<b>Figure I-12 :</b>	Mécanisme de la polymérisation électrochimique du pyrrole.....	<b>49</b>
<b>Figure I-13 :</b>	Représentation simplifiée du mécanisme d'inhibition de la corrosion par un film de PPy dopé (A) sans défaut et (B) avec défaut.....	<b>53</b>
<b>Figure I-14 :</b>	Corrosion du fer recouvert d'un film poreux de PPy dopé.....	<b>54</b>
<b>Figure I-15 :</b>	De la particule à l'agglomérat.....	<b>58</b>
<b>Figure I-16 :</b>	Illustration du potentiel zêta et de la double couche électrique sur une particule.....	<b>60</b>
<b>Figure I-17 :</b>	Particules chargés : répulsion électrostatique.....	<b>61</b>
<b>Figure I-18 :</b>	Particules avec polymères adsorbées : répulsion stérique.....	<b>62</b>
<b>Figure I-19 :</b>	Un matériau magnétostrictif.....	<b>65</b>

## Liste des figures

---

<b>Figure I-20 :</b>	Principe de fonctionnement d'un matériau piézoélectrique.....	<b>66</b>
<b>Figure I-21 :</b>	Réflexion et transmission d'une onde progressive incidente sur une interface plane.....	<b>67</b>
<b>Figure I-22 :</b>	Représentation schématique simplifiée d'une bulle de cavitation.....	<b>68</b>
<b>Figure I-23 :</b>	Représentation schématique de l'évolution d'une bulle de cavitation dans un champ ultrasonore.....	<b>68</b>
<b>Figure I-24 :</b>	Schéma de l'implosion d'une bulle de cavitation à proximité d'une surface...	<b>70</b>
<b>Figure I-25 :</b>	Implosion d'une bulle de cavitation à 10 Hz, à proximité d'une surface rigide.....	<b>71</b>

### *Chapitre II*

<b>Figure II-1:</b>	Courbes de polarisation cyclique de l'acier inoxydable enregistrées dans la solution NaCl 0,5M sans et avec l'ajout de l'inhibiteur (a) Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> , (b) Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> , (c) KNO <sub>3</sub> .....	<b>87</b>
<b>Figure II-2:</b>	Variation en fonction de la teneur en nitrate dans la solution NaCl 0,5 M, du potentiel de piqûration et de la densité du courant de corrosion de l'acier inoxydable 304. (Paramètres extrapolés à partir des courbes de polarisations cycliques).....	<b>89</b>
<b>Figure II-3:</b>	Premiers voltammogrammes traduisant la réponse électrochimique de l'acier inoxydable dans une solution H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 1M (V = 10 mV/s, pH = 0,9±0,1, θ = 21°C) a : En absence de KNO <sub>3</sub> , b : En présence de 0,2M KNO <sub>3</sub> .....	<b>90</b>
<b>Figure II-4:</b>	Transformation d'une couche de phosphate soluble en un film passif lors d'un processus de corrosion.....	<b>91</b>
<b>Figure II-5:</b>	Profil SDL de la couche passive formée à potentiel imposé égal 500 mV/ECS, sur un substrat en acier inoxydable dans une solution d'acide phosphorique 1 M.....	<b>92</b>
<b>Figure II-6:</b>	Voltammogrammes relatifs aux premiers cycles traduisant la réponse électrochimique de l'acier inoxydable dans H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 1M + 0,1M du pyrrole (V= 10 mV/s, pH= 0,9 ± 0,1, θ = 21°C) : (a) En absence de KNO <sub>3</sub> , (b) En présence de KNO <sub>3</sub> 0,2M.....	<b>93</b>
<b>Figure II-7:</b>	Voltammogrammes cycliques obtenus lors de la croissance du film PPy-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> sur l'acier inoxydable dans la solution H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 1M + 0,1M du pyrrole + 0,2 M KNO <sub>3</sub> (V = 10 mV/s, pH = 0,9 ± 0,1, θ = 21°C).....	<b>95</b>
<b>Figure II-8:</b>	Courbe type de chronocoulométrie de PPy élaboré : (a) sans KNO <sub>3</sub> , (b) avec KNO <sub>3</sub> . Densité de charge appliquée est 1C/cm <sup>2</sup> . Electrolyte support : H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	

## Liste des figures

	1M+ Pyrrole 0,1M.....	96
<b>Figure II-9:</b>	Vérification de l'adhérence du film de PPy-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (par un test scotch), formé par chronocoulométrie sur l'acier inoxydable à partir d'une solution renfermant : 1M H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> + 0,1 M Pyrrole + 0,2 M KNO <sub>3</sub> . (A, B, C sont les étapes du test).....	97
<b>Figure II-10:</b>	Voltamogrammes cycliques du film du PPy (a) et du film PPy-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (b) réalisés dans une solution aqueuse 1M H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> . Vitesse de balayage : 10 mV/s.	98
<b>Figure II-11:</b>	Courbes de polarisation cathodique du film de PPy (a) et du film PPy-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (b) enregistrées dans un électrolyte support H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 1M, à différentes vitesses de balayage.....	99
<b>Figure II-12:</b>	Variation de la valeur absolue de la densité du courant cathodique du film de PPy (a) et du film PPy-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (b) en fonction de la vitesse de balayage.....	100
<b>Figure II-13:</b>	Spectres Infrarouge du polypyrrole électrodéposé sur l'acier inoxydable en milieu H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 1M+ 0,1 M Pyrrole : (a) en absence de KNO <sub>3</sub> , (b) en présence de KNO <sub>3</sub> 0,2M.....	102
<b>Figure II-14:</b>	Images obtenues par MEB du film du PPy élaboré en milieu H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 1 M+ 0,1 M Pyrrole : (a) en absence de KNO <sub>3</sub> , (b) en présence de KNO <sub>3</sub> 0,2 M...	103
<b>Figure II-15:</b>	Epaisseurs en fonctions de la quantité de charge, du film de PPy élaboré en milieu 1M H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> + 0,1 M Pyrrole, sans et avec l'ajout de l'inhibiteur KNO <sub>3</sub> .	104
<b>Figure II-16:</b>	Courbes E <sub>lib</sub> = f (t) enregistrées en milieu NaCl 0,5M (pH = 6,5, θ = 21°C) des systèmes PPy/A.I (a) et PPy-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /A.I (b).....	105
<b>Figure II-17:</b>	Courbes de polarisation cyclique enregistrées en milieu NaCl 0,5M (pH = 6,5, θ = 21°C) des systèmes PPy/A.I et PPy-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /A.I.....	106
<b>Figure II-18:</b>	Diagrammes d'impédance dans les plans Nyquist et Bode, du système PPy/A.I, enregistrés au cours du temps d'immersion dans une solution NaCl 0,5M. ( <b>Motif</b> : expérimental, <b>trait continu</b> : théorique).....	108
<b>Figure II-19:</b>	Diagrammes d'impédance enregistrés dans les plans Nyquist et Bode, du système PPy-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /A.I, au cours du temps d'immersion dans une solution NaCl 0,5M. ( <b>Motif</b> : expérimental, <b>trait continu</b> : théorique).....	109
<b>Figure II-20:</b>	Variation du logarithme de la partie imaginaire en fonction du logarithme de la fréquence des systèmes : (a) PPy/A.I, (b) PPy-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /A.I.....	111
<b>Figure II-21:</b>	La valeur de l'exposant CPE en fonction de la fréquence au cours du temps d'immersion des systèmes : (a) PPy/A.I, (b) PPy-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /A.I.....	111
<b>Figure II-22:</b>	Evolution au cours de temps d'immersion dans la solution 0,5M NaCl des résistances : R <sub>f</sub> (a), R <sub>tc</sub> (b) et  Z  (c) des systèmes PPy/A.I et PPy-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /A.I.	113

## Liste des figures

---

<b>Figure II-23:</b>	Images MEB du film PPy, obtenues après 1h (a), 48h (b) et 600h (c) d'immersion dans la solution 0,5 NaCl.....	<b>115</b>
<b>Figure II-24:</b>	Images MEB du film PPy-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , obtenues après 1h (a), 48h (b) et 600h (c) d'immersion dans la solution 0,5 NaCl.....	<b>116</b>
<b>Figure II-25:</b>	Observations métallographique par microscope optique (X20) de l'acier inoxydable après grattage du film de PPy : (a) Après 48 h d'immersion dans le milieu NaCl 0,5 M , (b) Après 600 h d'immersion dans le milieu NaCl 0,5M.....	<b>117</b>
<b>Figure II-26:</b>	Observations métallographique par microscope optique (X20) de l'acier inoxydable après grattage du film de PPy-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> . Période d'immersion dans le milieu 0,5 M NaCl est 600 h.....	<b>117</b>
<b>Figure II-27:</b>	Diffractogramme DRX de l'A.I avant immersion (a) et l'A.I décapé de son polymère après 600h d'immersion dans NaCl 0,5 M (b). G (Goethite), M (Magnétite) et L (Lépidocrocite).....	<b>118</b>

### *Chapitre III*

<b>Figure III-1 :</b>	Schéma du réacteur sonochimique.....	<b>122</b>
<b>Figure III-2 :</b>	photo d'un transducteur piézoélectrique.....	<b>123</b>
<b>Figure III-3 :</b>	Image de l'électrode de platine utilisée dans le réacteur sonochimique.....	<b>124</b>
<b>Figure III-4 :</b>	Élévation de la température en fonction du temps d'irradiation ultrasonore. Transducteur plan (500 kHz ; 10 W).....	<b>126</b>
<b>Figure III-5 :</b>	Rendements sonochimiques des transducteurs plans évalués par dosimétrie de Fricke.....	<b>129</b>
<b>Figure III-6 :</b>	Réaction d'oxydation du Luminol.....	<b>130</b>
<b>Figure III-7 :</b>	Photographies de la sonochimiluminescence du transducteur Tpm 500 KHz	<b>131</b>
<b>Figure III-8 :</b>	Voltammogrammes traduisant la réponse électrochimique de l'acier inoxydable dans une solution H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 1 M : (a) Acier sans US, Acier sous l'effet de l'USHF : (a) 10 W, (c) 20 W, (d) 30 W .....	<b>133</b>
<b>Figure III-9 :</b>	Voltammogrammes cycliques obtenus lors de l'électrodéposition du PPy sur l'acier inoxydable dans la solution 1M H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> + 0,1M Py (V= 10 mV/s) : (a) sans US, (b) avec US (500 kHz, 10 W).....	<b>134</b>
<b>Figure III-10:</b>	Courbes type de chronocoulométrie de PPy élaboré : (a) sans US, (b) avec US (500 kHz, 10 W). Densité de charge appliquée est 1 C/cm <sup>2</sup> .....	<b>135</b>

## Liste des figures

---

<b>Figure III-11:</b>	Electroactivité du film du PPy élaboré avec USHF réalisée dans une solution aqueuse 1M H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> . Vitesse de balayage : 10 mV/s.....	<b>136</b>
<b>Figure III-12 :</b>	Courbes de polarisation cathodique du film de PPy-USHF réalisés dans H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> à différents vitesse de balayage.....	<b>137</b>
<b>Figure III-13:</b>	Variation de la valeur absolue de la densité du courant du pic cathodique en fonction de la vitesse de balayage du film de PPy-USHF.....	<b>137</b>
<b>Figure III-14:</b>	Images MEB des films de PPy élaborés : (a) sans US, (b) avec US (500 kHz, 10 W).....	<b>139</b>
<b>Figure III-15:</b>	Images de profilométrie optique des films de PPy : (a) sans US, (b) avec US (500 kHz, 10 W).....	<b>140</b>
<b>Figure III-16:</b>	Epaisseurs en fonctions de la quantité de charge, du film de PPy élaboré par chronocoulométrie en milieu 1M H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> + 0,1 M Pyrrole, sans et avec USHF	<b>141</b>
<b>Figure III-17:</b>	Courbes $E_{lib} = f(t)$ enregistrées en milieu NaCl 0,5M (pH = 6,5, $\theta = 21^\circ\text{C}$ ) : (a) Electrode en acier 304, revêtue par le film du polypyrrole élaboré sous conditions silencieuse, (b) Electrode en acier 304, revêtue par le film du polypyrrole élaboré avec USHF.....	<b>142</b>
<b>Figure III-18:</b>	Courbes de polarisation de l'acier 304 immergé dans la solution NaCl 0,5M (pH = 6,5, $\theta = 21^\circ\text{C}$ ) des systèmes PPy/A.I et PPy-USHF/A.I.....	<b>143</b>
<b>Figure III-19:</b>	Diagrammes d'impédance enregistrés dans les plans Nyquist et Bode, du système PPy-USHF/A.I, au cours du temps d'immersion dans une solution NaCl 0,5M. ( <b>Motif</b> : expérimental, <b>trait continu</b> : théorique).....	<b>145</b>
<b>Figure IV-20:</b>	Variation du logarithme de la partie imaginaire en fonction du logarithme de la fréquence du système PPy-USHF/A.I.....	<b>146</b>
<b>Figure III-21:</b>	Valeur de l'exposant CPE en fonction de la fréquence au cours du temps d'immersion du système PPy-USHF/A.I.....	<b>147</b>
<b>Figure III-22:</b>	Evolution au cours de temps d'immersion dans la solution 0,5M NaCl des résistances : $R_f$ (a), $R_{tc}$ (b) et $ Z $ (c) des systèmes PPy/A.I et PPy-USHF/A.I.	<b>148</b>

### *Chapitre IV*

<b>Figure IV-1 :</b>	Variation de potentiel zéta des particules de silice en fonction du pH, en milieu aqueux.....	<b>154</b>
<b>Figure IV-2 :</b>	Voltammogramme traduisant la réponse électrochimique de l'acier inoxydable dans une solution KNO <sub>3</sub> 0,1 M ( $V = 10 \text{ mV/s}$ , $\text{pH} = 9 \pm 0,1$ , $\theta = 21^\circ\text{C}$ ).....	<b>155</b>

## Liste des figures

---

<b>Figure IV-3 :</b>	Voltammogrammes relatifs aux trois premiers cycles traduisant la réponse électrochimique de l'acier inoxydable dans un milieu renfermant 0,1 M $\text{KNO}_3$ + 0,1 M de pyrrole ( $V= 10 \text{ mV/s}$ , $\text{pH} = 9 \pm 0,1$ , $\theta = 21^\circ\text{C}$ ).....	<b>156</b>
<b>Figure IV-4 :</b>	Test d'adhérence (test scotch), réalisé sur le film de polymère PPy formé par V.C. dans une solution 0,1 M $\text{KNO}_3$ + 0,1 M de pyrrole.....	<b>156</b>
<b>Figure IV-5 :</b>	Sédimentation des particules de silice (3g/L de $\text{SiO}_2$ ), dans une solution d'acide phosphorique 1M avec 0,1M Pyrrole.....	<b>157</b>
<b>Figure IV-6 :</b>	Sédimentation de particules de $\text{SiO}_2$ dans les solutions de silice: (a) non traitée et (b) traitée par US basse fréquence (20 kHz, 60 W).....	<b>160</b>
<b>Figure IV-7 :</b>	Voltammogrammes relatifs au premier cycle traduisant la réponse électrochimique de l'acier inoxydable dans un milieu $\text{H}_3\text{PO}_4$ 1M + 0,1M du pyrrole ( $V= 10 \text{ mV/s}$ , $\text{pH}= 0,9 \pm 0,1$ , $\theta = 21^\circ\text{C}$ ) : (a) En absence de $\text{SiO}_2$ , (b) En présence de $\text{SiO}_2$ 3 g/L.....	<b>161</b>
<b>Figure IV-8 :</b>	Electroactivité du film PPy- $\text{SiO}_2$ , étudiée dans une solution aqueuse 1M $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Vitesse de balayage : 10 mV/s. Film élaboré sur l'acier inoxydable par chronocoulométrie en conditions silencieuses.....	<b>162</b>
<b>Figure IV-9 :</b>	Courbes de polarisation cathodique du film de PPy- $\text{SiO}_2$ enregistrées dans un milieu 1M $\text{H}_3\text{PO}_4$ , à différentes vitesses de balayage.....	<b>163</b>
<b>Figure IV-10:</b>	Variation de la valeur absolue de la densité du courant du pic cathodique (extrapolée de la figure IV-9) en fonction de la vitesse de balayage.....	<b>163</b>
<b>Figure IV-11:</b>	Photos au MEB du film composite PPy- $\text{SiO}_2$ élaboré par chrono-coulométrie (dans des conditions silencieuses) en milieu $\text{H}_3\text{PO}_4$ 1M + 0,1 M Pyrrole + 3 g/L de $\text{SiO}_2$ (par la méthode one-pot).....	<b>164</b>
<b>Figure IV-12:</b>	Composition chimique obtenu par EDS (8 kV) du film composite PPy- $\text{SiO}_2$ élaboré par chrono-coulométrie (dans des conditions silencieuses) en milieu $\text{H}_3\text{PO}_4$ 1M + 0,1 M Pyrrole + 3 g/L de $\text{SiO}_2$ (par la méthode one-pot).....	<b>165</b>
<b>Figure IV-13:</b>	Profil SDL du film composite PPy- $\text{SiO}_2$ élaboré par chrono-coulométrie sur l'acier inoxydable (dans des conditions silencieuses) en milieu $\text{H}_3\text{PO}_4$ 1M + 0,1 M Pyrrole + 3 g/L de $\text{SiO}_2$ (par la méthode one-pot) : (a) allure générale, (b) Agrandissement de la zone extrême surface du film.....	<b>166</b>
<b>Figure IV-14:</b>	Profil SDL d'un acier inoxydable 304 non revêtu.....	<b>167</b>
<b>Figure IV-15:</b>	Voltammogrammes cycliques obtenus lors de l'électrodéposition des polymères PPy- $\text{SiO}_2$ (a) et PPy- $\text{SiO}_2$ -USHF (b) sur l'acier inoxydable 304, à partir d'un milieu 1M $\text{H}_3\text{PO}_4$ + 0,1M Pyrrole + 3g/L $\text{SiO}_2$ .....	<b>168</b>
<b>Figure IV-16:</b>	Voltamogramme cyclique du film du polymère PPy- $\text{SiO}_2$ -USHF, enregistré dans une solution 1M $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Vitesse de balayage : 10 mV/s. Méthode	

## Liste des figures

---

d'électro-polymérisation : la chronocoulométrie sous irradiation ultrasonore haute fréquence.....	169
<b>Figure IV-17:</b> Branches cathodique des voltammogrammes du film de PPy-SiO <sub>2</sub> -USHF enregistrés dans le milieu 1M H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> à différentes vitesses de balayage...	170
<b>Figure IV-18:</b> Variation de la valeur absolue de la densité du courant du pic cathodique (observable sur les courbes de la figure IV-17) en fonction de la vitesse de balayage.....	170
<b>Figure IV-19:</b> Photos au MEB du film composite PPy-SiO <sub>2</sub> -USHF élaboré par chronocoulométrie en milieu 1M H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> + 0,1 M Pyrrole+ 3 g/L de SiO <sub>2</sub> ...	171
<b>Figure IV-20:</b> Composition chimique déterminée par EDS (8 kV) du film composite PPy-SiO <sub>2</sub> -USHF élaboré par chronocoulométrie en milieu 1M H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> + 0,1 M Pyrrole+ 3 g/L de SiO <sub>2</sub> .....	172
<b>Figure IV-21:</b> Profil SDL d'un composite PPy-SiO <sub>2</sub> -USHF (500 kHz, 10 W) élaboré par chronocoulométrie sur un substrat en acier inoxydable en milieu 1M H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> + 0,1 M Pyrrole+ 3 g/L de SiO <sub>2</sub> .....	173
<b>Figure IV-22:</b> Comparaison des profils SDL de Si dans les composites PPy-SiO <sub>2</sub> (a) et PPy-SiO <sub>2</sub> -USHF (b) élaborés par chronocoulométrie sur un substrat en acier inoxydable en milieu 1M H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> + 0,1 M Pyrrole+ 3 g/L de SiO <sub>2</sub> .....	174
<b>Figure IV-23:</b> Variation de l'épaisseur des polymères PPy-SiO <sub>2</sub> et PPy-SiO <sub>2</sub> -USHF en fonction de la densité de charge.....	175
<b>Figure IV-24:</b> Courbes E <sub>lib</sub> = f (t) enregistrées en solution NaCl 0,5M (pH = 6,5, θ = 21°C) : (a) Electrode en acier 304, revêtu par le film PPy, (b) Electrode en acier 304, revêtue par le film composite PPy-SiO <sub>2</sub> élaboré sous conditions silencieuse, (c) Electrode en acier 304, revêtue par le film composite PPy-SiO <sub>2</sub> élaboré avec US.....	176
<b>Figure IV-25:</b> Courbes de polarisation cyclique enregistrées en milieu NaCl 0,5M (pH = 6,5, θ = 21°C) : (a) Electrode en acier 304, revêtu par le film PPy, (b) Electrode en acier 304, revêtue par le film composite PPy-SiO <sub>2</sub> élaboré sous conditions silencieuse, (c) Electrode en acier 304, revêtue par le film composite PPy-SiO <sub>2</sub> élaboré avec US.....	177
<b>Figure IV-26:</b> Diagrammes d'impédance dans les plans Nyquist et Bode, du système PPy-SiO <sub>2</sub> /A.I, enregistrés au cours du temps d'immersion dans une solution NaCl 0,5M. ( <b>Motif</b> : expérimental, <b>trait continu</b> : théorique).....	179
<b>Figure IV-27:</b> Diagrammes d'impédance dans les plans Nyquist et Bode, du système PPy-SiO <sub>2</sub> -USHF/A.I, enregistrés au cours du temps d'immersion dans une solution NaCl 0,5M. ( <b>Motif</b> : expérimental, <b>trait continu</b> : théorique).....	180
<b>Figure IV-28:</b> Variation du logarithme de la partie imaginaire en fonction du logarithme de la fréquence des systèmes : (a) PPy-SiO <sub>2</sub> /A.I, (b) PPy-SiO <sub>2</sub> -USHF/A.I.....	181

## Liste des figures

---

<b>Figure IV-29:</b>	Valeur de l'exposant CPE en fonction de la fréquence au cours du temps d'immersion des systèmes : (a) PPy-SiO <sub>2</sub> /A.I, (b) PPy-SiO <sub>2</sub> -USHF/A.I....	<b>182</b>
<b>Figure IV-30:</b>	Evolution au cours de temps d'immersion dans la solution 0,5M NaCl des résistances : R <sub>f</sub> (a), R <sub>ic</sub> (b) et  Z  (c) des systèmes PPy/A.I, PPy-SiO <sub>2</sub> /A.I et PPy-SiO <sub>2</sub> -USHF/A.I.....	<b>184</b>
<b>Figure IV-31:</b>	Image des systèmes (a) PPy/SiO <sub>2</sub> /A.I, (b) PPy/SiO <sub>2</sub> /PPy/A.I.....	<b>185</b>
<b>Figure IV-32:</b>	Montage réalisée pour la formation d'une couche de silice par simple immersion.....	<b>187</b>
<b>Figure IV-33:</b>	Profil SDL d'un revêtement multicouche Si <sub>(C)</sub> PPy élaboré sur un substrat en acier inoxydable. Période d'immersion égale à 20 minutes.....	<b>188</b>
<b>Figure IV-34:</b>	Profils SDL de l'élément silicium (Si (*10)) dans les revêtements multicouche PPySi <sub>(C)</sub> PPy, élaborés sur un substrat en acier inoxydable....	<b>189</b>
<b>Figure IV-35:</b>	Montage réalisé pour la migration des particules SiO <sub>2</sub> lors de l'élaboration du revêtement Si <sub>(E)</sub> PPy. E = 200V/m.....	<b>190</b>
<b>Figure IV-36:</b>	Voltammogramme cyclique traduisant la réponse électrochimique de l'acier inoxydable dans une solution de 3g/L SiO <sub>2</sub> avec 0,1M LiClO <sub>4</sub> .....	<b>191</b>
<b>Figure IV-37:</b>	Photo au MEB du revêtements multicouche Si <sub>(E)</sub> PPy, élaboré sur un substrat en acier inoxydable.....	<b>192</b>
<b>Figure IV-38:</b>	Pourcentage massique des éléments : C, Si et Fe du revêtement multicouche Si <sub>(E)</sub> PPy, en fonction de la variation de l'énergie du faisceau d'électrons incidents.....	<b>192</b>
<b>Figure IV-39:</b>	Profil SDL du revêtements multicouche Si <sub>(E)</sub> PPy, élaboré sur un substrat en acier inoxydable.....	<b>193</b>
<b>Figure IV-40:</b>	Photo au MEB du revêtements multicouche PPySi <sub>(E)</sub> PPy, élaboré sur un substrat en acier inoxydable.....	<b>194</b>
<b>Figure IV-41:</b>	Pourcentage massique des éléments C, Si et Fe du revêtement multicouche PPySi <sub>(E)</sub> PPy, en fonction de la variation de l'énergie du faisceau d'électrons incidents.....	<b>195</b>
<b>Figure IV-42:</b>	Profil SDL du revêtements multicouche PPySi <sub>(E)</sub> PPy, élaboré sur un substrat en acier inoxydable.....	<b>195</b>
<b>Figure IV-43:</b>	Modèles schématiques des couches organique et inorganique des systèmes Si <sub>(E)</sub> PPy (a) et PPySi <sub>(E)</sub> PPy (b).....	<b>196</b>
<b>Figure IV-44:</b>	Courbes E <sub>lib</sub> = f (t) enregistrées en solution NaCl 0,5 M (pH = 6,5, θ = 21°C), (a) Electrode en acier 304, revêtue par le film PPy, (b) Electrode en acier 304, revêtue par le film Si <sub>(E)</sub> PPy, (c) Electrode en acier 304, revêtue par le film PPySi <sub>(E)</sub> PPy.....	<b>197</b>

## Liste des figures

<b>Figure IV-45:</b>	Courbes de polarisation cyclique enregistrées en milieu NaCl 0,5 M (pH = 6,5, $\theta = 21^\circ\text{C}$ ) des films polymériques : PPy (a), Si <sup>(E)</sup> PPy (b) et PPySi <sup>(E)</sup> PPy (c).....	<b>198</b>
<b>Figure IV-46:</b>	Diagrammes d'impédance dans les plans Nyquist et Bode, du système PPySi <sup>(E)</sup> PPy/A.I, enregistrés au cours du temps d'immersion dans une solution NaCl 0,5M. ( <b>Motif</b> : expérimental, <b>trait continu</b> : théorique).....	<b>200</b>
<b>Figure IV-47:</b>	Diagrammes d'impédance dans les plans Nyquist et Bode, du système PPySi <sup>(E)</sup> PPy/A.I, enregistrés au cours du temps d'immersion dans une solution NaCl 0,5M. ( <b>Motif</b> : expérimental, <b>trait continu</b> : théorique)....	<b>201</b>
<b>Figure IV-48:</b>	Variation du logarithme de la partie imaginaire en fonction du logarithme de la fréquence des diagrammes d'impédance des systèmes : (a) PPySi <sup>(E)</sup> /A.I, (b) PPySi <sup>(E)</sup> PPy/A.I.....	<b>202</b>
<b>Figure IV-49:</b>	Valeur de l'exposant CPE en fonction de la fréquence des diagrammes d'impédance des systèmes : (a) PPySi <sup>(E)</sup> /A.I, (b) PPySi <sup>(E)</sup> PPy/A.I.....	<b>203</b>
<b>Figure IV-50:</b>	Evolution au cours de temps d'immersion dans la solution 0,5M NaCl des résistances : $R_f$ (a), $R_{ic}$ (b) et $ Z $ (c) des systèmes PPy/A.I, PPySi <sup>(E)</sup> /A.I, PPySi <sup>(E)</sup> PPy/A.I.....	<b>205</b>

## *Annexes*

<b>Figure A-1 :</b>	Modèle de conduction des métaux selon la théorie des bandes. BV et BC sont les bandes de valence et de conduction.....	<b>221</b>
<b>Figure A-2 :</b>	Modèle de Grahame de la double couche électrochimique.....	<b>224</b>
<b>Figure A-3 :</b>	Etapes d'une réaction électrochimique.....	<b>225</b>
<b>Figure A-4 :</b>	Schéma de polypyrrole dans son état isolant.....	<b>228</b>
<b>Figure A-5 :</b>	Schéma de la formation de polaron dans les chaînes de PPy de Fricke.....	<b>228</b>
<b>Figure A-6 :</b>	Schéma de la formation de bipolarons dans les chaînes de PPy : (a) faible niveau de dopage ; (b) haut niveau de dopage .....	<b>229</b>
<b>Figure A-7 :</b>	Le processus de dopage et de dédopage du polypyrrole.....	<b>230</b>
<b>Figure A-8 :</b>	Programmation en potentiel « triangulaire » lors d'un essai voltamétrique cyclique.....	<b>231</b>
<b>Figure A-9 :</b>	Allure générale de la courbe voltamétrique et ses grandeurs caractéristiques. $I_{pa}$ , $I_{pc}$ : Densité du courant des pics anodique et cathodique. $E_{pa}$ , $E_{pc}$ : Potentiels relatifs aux pics anodique et cathodique. $E_{pa}/2$ , $E_{pc}/2$ : Les potentiels à mi-hauteur des pics anodiques et cathodiques. $\Delta E_p$ : Différence	

## Liste des figures

---

	de potentiel entre $E_{pa}$ et $E_{pc}$ .....	232
<b>Figure A-10:</b>	Les courbes types $E_{lib} = f(t)$ .....	235
<b>Figure A-11:</b>	Courbe de polarisation cyclique : a) pas de risque de corrosion localisée, b) attaque localisée mais repassivation possible ( $E_{rep} > E_{corr}$ ) et c) attaque localisée repassivation impossible ( $E_{rep} < E_{corr}$ ).....	236
<b>Figure A-12 :</b>	Détermination de la densité de courant de corrosion par extrapolation des parties linéaires des courbes de polarisation : <b>a)</b> les deux réactions cathodiques et anodiques sont sous contrôle d'activation (les deux branches sont assimilées à des droites de Tafel), <b>b)</b> la réaction cathodique est sous contrôle de diffusion, la réaction anodique est sous contrôle d'activation, <b>c)</b> La réaction cathodique est sous contrôle d'activation, la courbe anodique est irrégulière. <b>d)</b> La courbe cathodique est irrégulière, le métal est passif, c'est à dire le courant de corrosion est égal au courant passif.....	237
<b>Figure A-13 :</b>	Représentation des conditions de mesure d'impédance électrochimique sur une courbe de polarisation.....	238
<b>Figure A-14:</b>	Diagramme dans le plan Nyquist dans le cas où l'interface est sous contrôle d'activation pure (a), Circuit Electrique Equivalent de RANDLES (b).....	240
<b>Figure A-15:</b>	Diagramme d'impédance dans le plan de Nyquist (a) et CEE (b) d'un système électrochimique contrôlé par un processus de transfert de charge couplé à transport de matière.....	241
<b>Figure A-16:</b>	Diagramme d'impédance dans le plan de Nyquist (a) et CEE (b) d'une interface : Electrolyte/ revêtement organique /Métal.....	243
<b>Figure A-17 :</b>	Diagramme d'impédance dans le plan de Nyquist (a) et CEE (b) d'un système électrochimique lors d'un processus de transport de charge et de matière dans le cas où les trois processus sont bien discernables polypyrrole.	244
<b>Figure A-18:</b>	Représentation de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon en MEB.....	248
<b>Figure A-19:</b>	Schéma de principe du fonctionnement de la SDL.....	250
<b>Figure A-20:</b>	Dispositif de mesure Infinite Focus®.....	250
<b>Figure A-21 :</b>	Le montage conçu afin de réaliser l'électrophorèse.....	255

## Liste des tableaux

### Chapitre II

<b>Tableau II-1 :</b>	Composition chimique de l'acier inoxydable 304 (%massique).....	<b>80</b>
<b>Tableau II-2 :</b>	Opérations de traitement subies par les plaques en acier inoxydable avant l'essai d'électro-polymérisation.....	<b>81</b>
<b>Tableau II-3 :</b>	Techniques d'électrodéposition du polypyrrole.....	<b>83</b>
<b>Tableau II-4 :</b>	Techniques utilisées pour l'analyse et la caractérisation de l'acier et son revêtement.....	<b>84</b>
<b>Tableau II-5 :</b>	Techniques d'évaluation du comportement à la corrosion.....	<b>85</b>
<b>Tableau II-6 :</b>	Paramètres électrochimiques déterminés à partir des courbes de polarisation de la figure II-1(a, b et c). $i_{\text{corr}}$ : Densité du courant de corrosion, $E_{\text{corr}}$ : Potentiel de corrosion, $E_{\text{piq}}$ : Potentiel de piqûration, $E_{\text{rep}}$ : Potentiel de repassivation.....	<b>88</b>
<b>Tableau II-7 :</b>	Temps de synthèse de PPy par chronocoulométrie en absence et en présence de nitrates.....	<b>96</b>
<b>Tableau II-8 :</b>	Paramètres électrochimiques déterminés à partir des courbes de polarisation cyclique de la figure II-17.....	<b>107</b>
<b>Tableau II-9 :</b>	Résultats électrochimiques calculés par régression avec le logiciel ZSimpWin des spectres d'impédance du système PPy/A.I, indiqués à la figure II-18.....	<b>112</b>
<b>Tableau II-10:</b>	Résultats électrochimiques calculés par régression avec le logiciel ZSimpWin des spectres d'impédance du système PPy-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /A.I, indiqués à la figure II-19.....	<b>112</b>

### Chapitre III

<b>Tableau III-1 :</b>	Composition de la solution utilisée lors de la dosimétrie de Fricke.....	<b>127</b>
<b>Tableau III-2 :</b>	Temps de synthèse du polymère PPy, par chronocoulométrie sans et avec US.....	<b>135</b>
<b>Tableau III-3 :</b>	Paramètres électrochimiques déterminés à partir des courbes de polarisation cyclique de la figure III-19.....	<b>144</b>

## Liste des tableaux

---

<b>Tableau III-4 :</b>	Paramètres électrochimiques calculés par régression avec le logiciel ZSimpWin des spectres d'impédance du système PPy-USHF/A.I, indiqués à la figure III-20.....	<b>147</b>
------------------------	--	------------

### *Chapitre IV*

<b>Tableau IV-1</b>	Abréviations et caractéristiques de chaque méthode de dispersion des particules SiO <sub>2</sub> en milieu aqueux acide renfermant 3g/L de SiO <sub>2</sub> .....	<b>158</b>
<b>Tableau IV-2</b>	Taille des particules obtenue après différents traitements de la solution de silice.....	<b>159</b>
<b>Tableau IV-3</b>	Paramètres électrochimiques déterminés à partir des courbes de polarisation cyclique de la figure IV-25.....	<b>178</b>
<b>Tableau IV-4 :</b>	Paramètres électrochimiques calculés par régression avec le logiciel ZSimpWin des spectres d'impédance indiqués à la figure IV-26 et relatifs au système PPy-SiO <sub>2</sub> /A.I.....	<b>183</b>
<b>Tableau IV-5 :</b>	Paramètres électrochimiques calculés par régression avec le logiciel ZSimpWin des spectres d'impédance indiqués à la figure IV-27 et relatifs au PPy-SiO <sub>2</sub> -USHF/A.I.....	<b>183</b>
<b>Tableau IV-6 :</b>	Multicouches élaborées sur le substrat acier inoxydables et leurs abréviations.....	<b>186</b>
<b>Tableau IV-7 :</b>	Paramètres électrochimiques déterminés à partir des courbes de polarisation cyclique de la figure IV-45.....	<b>199</b>
<b>Tableau IV-8 :</b>	Paramètres électrochimiques calculés par régression avec le logiciel ZSimpWin des spectres d'impédance du système PPySi(E)/A.I, indiqués à la figure IV-46.....	<b>204</b>
<b>Tableau IV-9 :</b>	Paramètres électrochimiques calculés par régression avec le logiciel ZSimpWin des spectres d'impédance du système PPySi(E)PPy/A.I, indiqués à la figure IV-47.....	<b>204</b>

*Introduction générale*

## Introduction générale

---

Les aciers inoxydables sont fréquemment employés dans différents domaines : vie quotidienne, industriel, agroalimentaire, chimie, médecine...vu leurs excellentes propriétés mécaniques, leur facilité de fabrication, leur coût relativement faible surtout pour les dispositifs médicaux implantables et leur résistance raisonnable à la corrosion. Parmi toutes ces propriétés, nous nous sommes intéressés à la résistance à la corrosion de l'acier inoxydable.

Les aciers inoxydables sont capables de former en surface des couches passives conférant au matériau une bonne résistance à la corrosion. Mais la présence d'agents agressifs, comme les chlorures, détruisent cette passivation rendant ainsi la surface active. C'est pourquoi, nous nous sommes attachés, à la recherche d'une solution de protection efficace et durable.

Les recherches actuelles s'orientent de plus en plus vers l'utilisation des molécules organiques non toxiques et stables à hautes températures. Ces dernières décennies, l'émergence d'une nouvelle classe de matériaux à savoir les polymères conducteurs a suscité l'intérêt de nombreux chercheurs. Ces matériaux sont caractérisés par leur faible poids, une bonne stabilité thermique et chimique et une grande souplesse de préparation car ils peuvent être synthétisés soit par voie chimique soit par voie électrochimique. En outre, la littérature [1-3] a montré que ces polymères conducteurs peuvent améliorer la résistance à la corrosion.

En revanche, les polymères conducteurs sont caractérisés par une modeste stabilité à cause de leur porosité. Cette dernière permet la diffusion et la réaction des espèces à l'interface film/électrode, menant inévitablement au détachement du film par exfoliation. La réalisation d'une interface métal-polymère stable est une nécessité. Diverses approches ont été proposées pour électrodéposer sur des surfaces métalliques, un film organique présentant des propriétés satisfaisantes notamment en ce qui concerne l'adhérence, la porosité et la protection anticorrosion. Malheureusement, les électropolymères conventionnels comme le polypyrrole, la polyaniline et le polythiophène, ne sont pas stables vis-à-vis de la corrosion. Pour y remédier à cet inconvénient majeur, les études se sont orientées vers : l'utilisation de l'ultrason, le dopage des polymères par des composés organiques et inorganiques et la synthèse de polymères composites hybrides via l'incorporation de nanoparticules oxydes (comme  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) [4-11].

# Introduction générale

---

L'objectif du présent travail est:

- D'une part, d'électrodéposer sur un substrat en acier inoxydable des films de polymères à matrice de polypyrrole, modifiés par : l'incorporation du nitrate, l'utilisation de l'ultrason hautes fréquences et l'incorporation de particules d'oxydes de silice.
- D'autre part, de caractériser physico-chimiquement les polymères élaborés.
- Enfin, d'évaluer en milieu chloruré, la stabilité et l'efficacité contre la corrosion des revêtements organiques formés.

Le travail a été réalisé dans le cadre d'une collaboration (Thèse en Cotutelle) entre l'unité de recherche Mécanique-Énergétique, équipe « COPROMET » de l'ENIT de Tunis qui s'intéresse à la protection des métaux contre la corrosion et l'Institut «UTINAM », équipe Sonochimie et Réactivité des Surfaces (SRS) de l'Université de Franche-Comté de Besançon de France qui est spécialiste dans le domaine sonoélectrochimie depuis une dizaine d'années.

Le présent mémoire est à l'origine de l'application de plusieurs techniques électrochimiques et analytiques toutes complémentaires. Il est divisé en quatre chapitres :

- ✓ Le premier à vocation bibliographique porte sur le comportement de l'acier inoxydable vis-à-vis de la corrosion et les moyens de protection, les polymères conducteurs et leurs propriétés, les particules et leurs stabilisation et enfin les ultrasons et leurs effets sur le milieu traversé et sur l'électropolymérisation.
- ✓ Le deuxième chapitre décrit en premier lieu, les conditions expérimentales mises en œuvre et le principe des techniques utilisées. En second lieu, il présente les résultats expérimentaux concernant, d'une part l'électropolymérisation, sur une électrode en acier inoxydable, du pyrrole en milieu phosphorique, en absence et en présence d'un inhibiteur (le nitrate), et d'autre part, l'évaluation de l'efficacité des systèmes formés, vis-à-vis de la corrosion en milieu NaCl (0,5M).
- ✓ Le troisième chapitre est consacré à l'effet des ultrasons sur les propriétés électrochimique et physiques du polypyrrole ainsi que sur l'efficacité du polymère contre la corrosion dans un milieu chloruré (0,5 M).

## Introduction générale

---

- ✓ Le dernier chapitre est réservé à la formation par différentes méthodes d'élaboration, à la caractérisation et à l'étude de comportements électrochimiques en milieu chloruré (0,5 M) de films composites (polypyrrole-SiO<sub>2</sub>).

Le manuscrit est achevé par une conclusion générale, des perspectives, des références bibliographiques et des annexes.

*Chapitre I : Etude Bibliographique*

## **I- Comportement de l'acier inoxydable vis-à-vis de la corrosion**

### **I-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 [12].

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 [12].

### **I-2- Les classes d'acier inoxydables**

Selon les deux normes NF A 35-602 et NF A 35-610 [13], les aciers inoxydables sont classés comme suit :

#### *I-2-1- Les 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 ».

# Chapitre I : Etude bibliographique

---

Nous trouvons dans cette classe les nuances Z12C13 (410) – Z20C13 (420) – Z30C13 – Z40C14– Z15CN16-02 (431) – Z100CD17 (440C).

## *I-2-2- Les 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-2-3- Les aciers austénitiques*

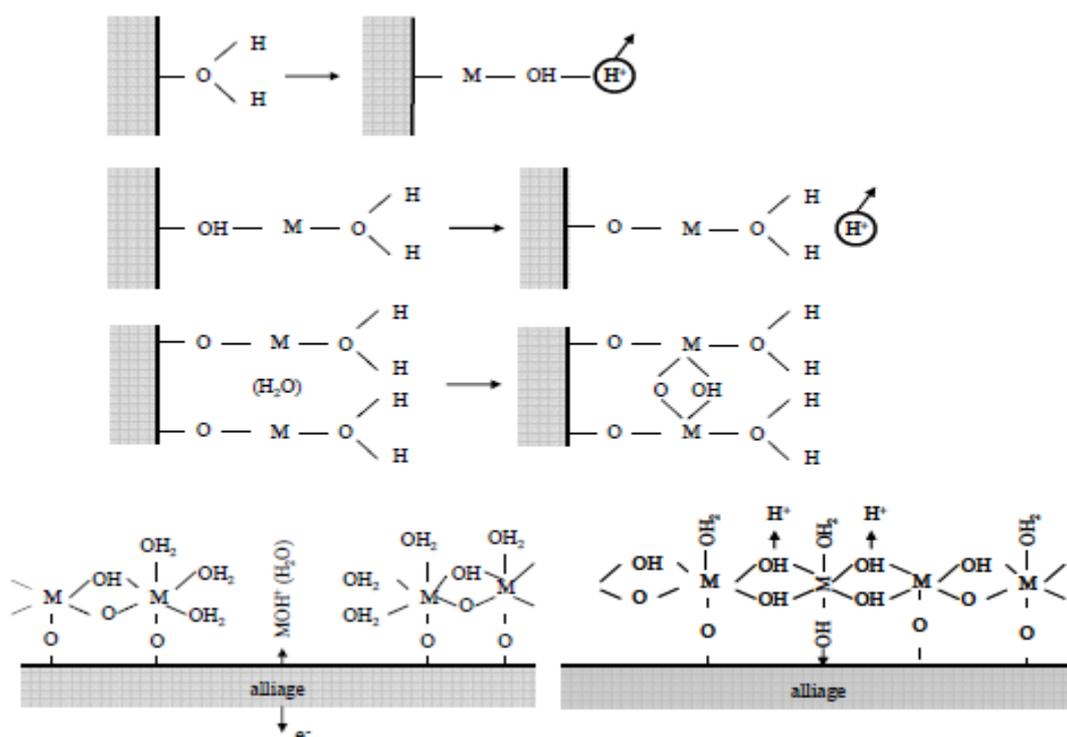
Ces aciers contiennent généralement entre 0,02% et 0,1% carbone, 17 à 20% de chrome, 7 à 25% de nickel et 2 à 5% molybdène. La présence du nickel sert, d'une part à donner la structure austénitique à ces aciers et à la conserver même à température ambiante, d'autre part à augmenter la résistance à la 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- Formation et structure de la couche passive sur l'acier inoxydable**

Le caractère passif d'un acier inoxydable est étroitement lié aux éléments d'alliage. Un acier possède la propriété d'être inoxydable lorsqu'il contient au moins 12 % en masse de chrome. Les aciers inoxydables ont la particularité de s'auto-protéger du milieu environnant par la formation spontanée d'une couche de passivité à leur surface au contact de l'air ou d'un milieu aqueux. Milosev et Strehblow [14] ont également montré qu'une couche mince de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  est immédiatement formée, à la surface de l'acier inox, par contact avec l'air. C'est cette couche qui majoritairement protège l'acier du milieu environnant.

# Chapitre I : Etude bibliographique

Le modèle le plus couramment employé pour décrire le mécanisme de formation de la couche passive des aciers inoxydables est emprunté à Okamoto [15]. Sa représentation schématique est donnée sur la figure I-1. Les principaux éléments constituant le film passif sont d'une part des cations  $M^{z+}$  de valence  $z$  provenant du substrat et ayant une grande affinité pour l'oxygène. Il s'agit, pour l'essentiel, de  $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$  et de  $Fe^{3+}$ . D'autre part, des éléments en provenance du substrat, qui vont s'associer à des molécules d'eau provenant de la solution. Pour assurer l'électroneutralité, certaines molécules d'eau perdent des protons  $H^+$ , et donnent naissance à des ions  $OH^-$  et  $O^{2-}$ , constitutifs de l'hydroxyde ou de l'oxyde métalliques. Ceci entraîne l'évolution progressive d'une structure « métal/eau liée »  $H_2O-M-H_2O$  vers un hydroxyde  $OH-M-OH$  puis un oxyde  $O-M-O$  (Figure I-1). Le film passif contient une concentration importante de défauts ponctuels qui est essentielle à la migration des anions  $O^{2-}$  pour assurer sa croissance [16].

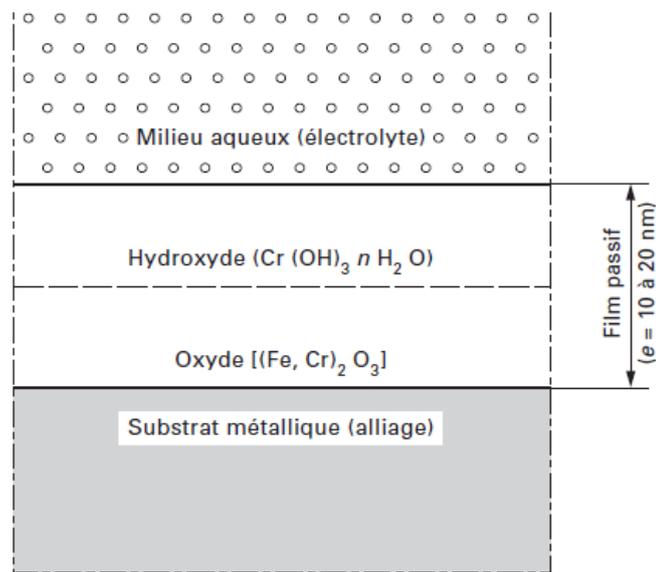


**Figure I-1 :** Représentation schématique de la formation du film passif d'un acier inoxydable par déprotonation de l'eau [15].

# Chapitre I : Etude bibliographique

---

Plusieurs travaux [14, 15, 17-19] ont été réalisés sur la nature du film passif formé sur l'acier inox (surtout de types 304 et 316L) dans des milieux neutres ou légèrement alcalins. Ces études montrent que le film passif est essentiellement composé d'oxy-hydroxydes de fer et de chrome. Il est de type « bicouche ». La couche interne, en contact direct avec le substrat métallique, est formée d'oxydes de type  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et la couche externe est essentiellement constituée par des hydroxydes de type  $\text{Cr}(\text{OH})_3, n \text{H}_2\text{O}$ . La représentation schématique de ce modèle bicouche est donnée sur la figure I-2.



**Figure I-2 :** *Modèle bicouche de film passif [15].*

Cette couche passive protège l'acier inoxydable et possède la particularité de pouvoir s'auto-régénérer. Toutefois si cette couche est endommagée, un début de corrosion peut apparaître.

## **I-4- La corrosion des aciers inoxydables**

### *I-4-1- Mécanisme et mode de corrosion*

La corrosion est une réaction interfaciale irréversible d'un matériau avec son environnement, qui implique une consommation du matériau ou une dissolution dans le

## Chapitre I : Etude bibliographique

matériau d'une composante de l'environnement [20]. 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-3 résume ces types de corrosion.

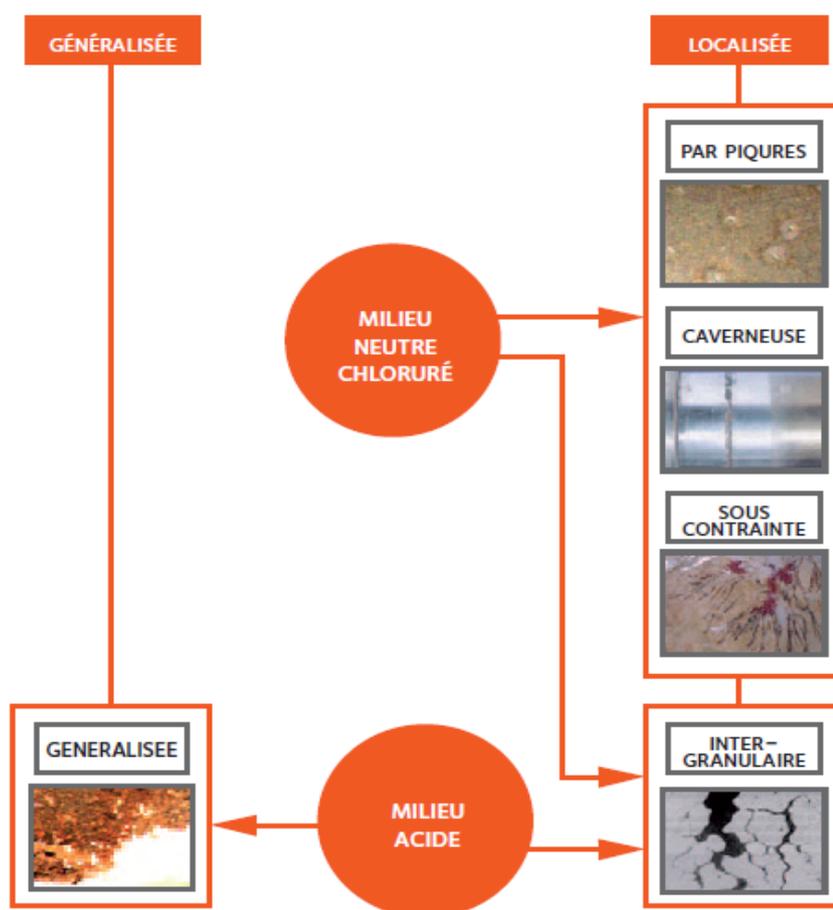
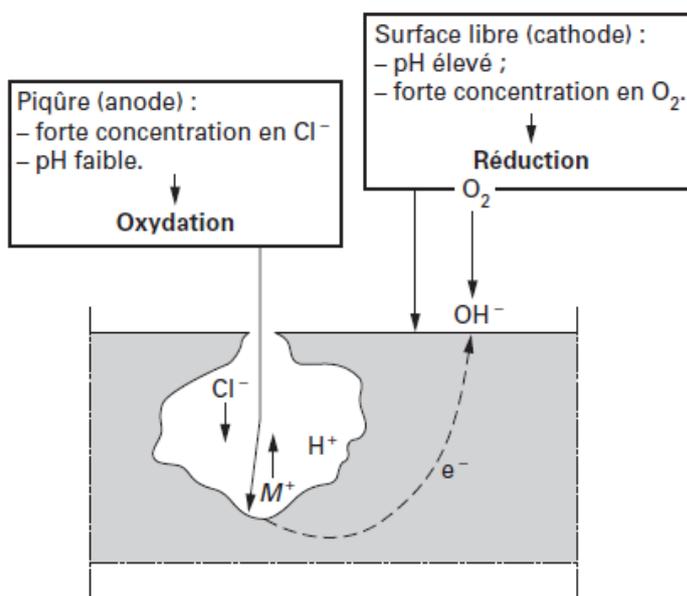


Figure I-3 : Différents types de corrosion de l'acier inoxydable [21].

## Chapitre I : Etude bibliographique

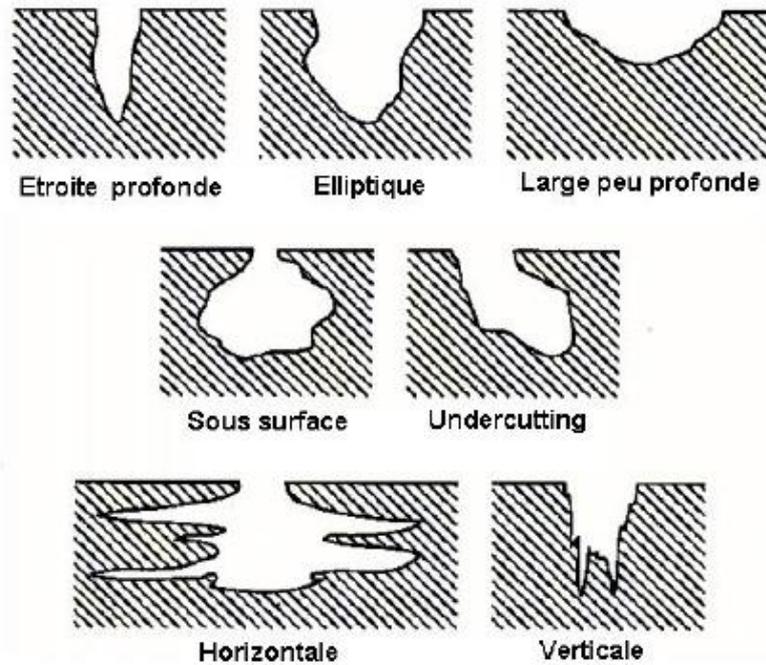
Nous distinguons la corrosion généralisée qui se forme lorsque l'acier est en contact avec un milieu acide et la corrosion localisée qui se rencontre dans la majorité des cas lorsque l'inox est placé dans un milieu neutre chloruré. La corrosion par piqûre est la forme de corrosion localisée la plus souvent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

La corrosion par piqûre est la rupture locale du film passif (Figure I-4) 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  $\text{Cl}^-$  remplacent les anions  $\text{O}^{2-}$  dans le réseau (amorphe ou cristallin) de l'oxyde et le fragilisent [22]. D'autre part leur accumulation à l'interface métal/oxyde peut entraîner, dans le cas du fer par exemple, la formation de complexes type  $\text{FeCl}_3$  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-4 : Propagation d'une piqûre en milieu chloruré [23].*

Les piqûres sont des trous de petite taille latérale, qui se forment a priori aléatoirement à la surface des aciers ou des métaux passivés et qui peuvent avoir plusieurs aspects selon les conditions expérimentales. La figure I-5 illustre des exemples de ces formes de piqûre [24].



*Figure I-5 : Exemples de morphologie des piqûres de corrosion [24].*

Si les piqûres, sont actives, elles ne se repassivent pas et le métal est rongé. La vitesse de corrosion après l'apparition des premiers points de piqûres augmente, car la différence de potentiel entre l'environnement passif autour du point et son centre s'accroît. Les sites privilégiés pour l'initiation et le développement des points de corrosion sont les zones chimiquement hétérogènes non protégées par la couche d'oxyde [25-27].

#### *I-4-2- Corrosion par piqure des aciers inoxydables*

La piqûration des métaux passivés est un phénomène complexe, que nous pouvons le décomposer en 4 étapes distinctes. Tout d'abord, un processus amenant à la rupture du film passif, puis les premières étapes de la croissance de la piqûre, les dernières étapes de croissance, enfin, le cas échéant, la repassivation de la piqûre.

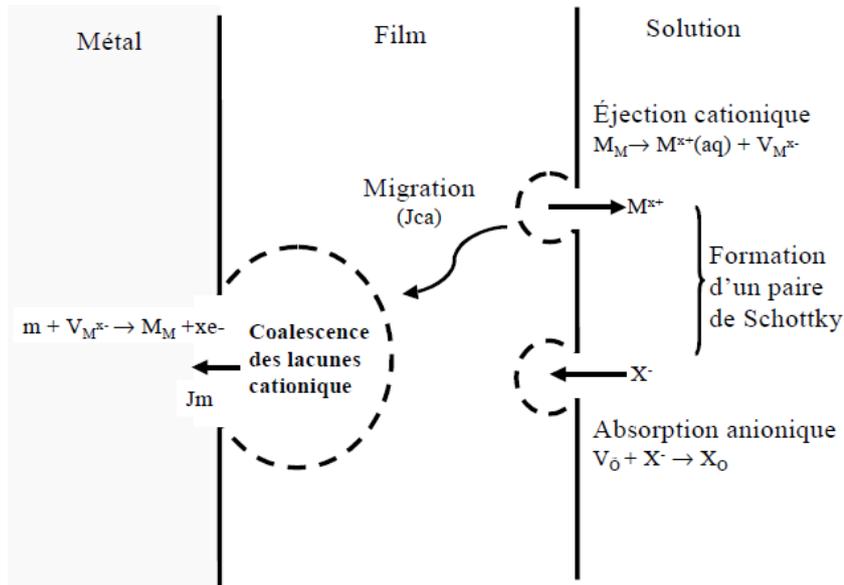
### I-4-2-1- Rupture de la passivité

La littérature suggère trois principaux mécanismes conduisant à la rupture de la passivité :

- **Le mécanisme de pénétration**

Ce mécanisme met en jeu le transfert des anions agressifs à travers le film passif vers l'interface métal/oxyde. L'intensité du champ électrique entre la surface oxyde/électrolyte et l'interface métal/oxyde, ainsi qu'une forte concentration de défauts dans la couche passive, (considérée comme désordonnée voire amorphe) [28] peut expliquer ce transfert. Cependant nous comprenons mal comment la rupture du film se produit localement alors que le film passif a une structure hautement désordonnée. C'est l'idée du "point defect" de Macdonald et al. [16, 29] :

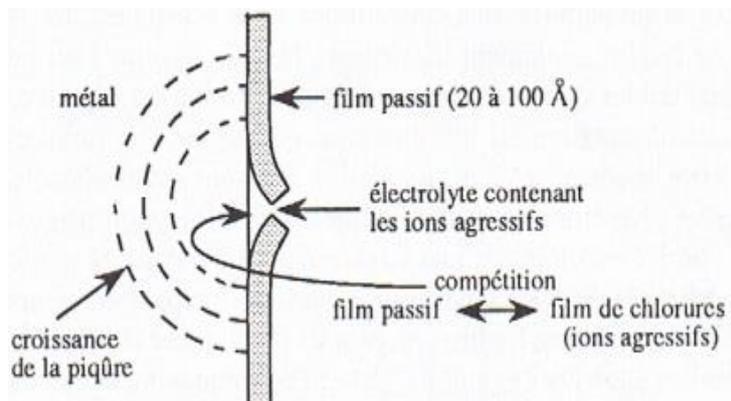
Lorsque les cations diffusent à travers le film puis passent en solution, des lacunes cationiques se forment à l'interface métal/film. Bien que les lacunes tendent à diffuser dans le métal et à disparaître, une coalescence des lacunes et la formation de pores dans le film peut se développer si la vitesse de la diffusion des cations vers la solution excède celle des lacunes dans le métal (Figure I-6). Quand les coalescences ou les pores atteignent une taille critique, le film passif est rompu localement. Le rôle des ions halogénures consiste à occuper des lacunes anioniques dans la couche externe du film et à augmenter le champ électrique à travers le film, ce qui conduit à l'accélération de la diffusion des cations.



**Figure I-6 :** Processus menant à la rupture du film selon le modèle de « défauts ponctuels » [16, 29].

- **Le mécanisme de rupture de film**

Le mécanisme, proposé par Sato et al. [30, 31] nécessite des fissures dans le film qui donnent un accès direct aux anions agressifs à la surface métallique non protégée. La figure I-7 montre un schéma de ce type de mécanisme.



**Figure I-7 :** Schéma du mécanisme d'amorçage par rupture du film [24].

- **Mécanisme d'adsorption**

Il commence avec l'adsorption des anions agressifs sur la surface de la couche d'oxyde, ce qui augmente catalytiquement le transfert des cations métalliques de l'oxyde vers l'électrolyte. Ceci conduit à l'amincissement du film passif, éventuellement à sa disparition locale, et au démarrage d'une intense dissolution localisée du métal.

Ces mécanismes ne se produisent pas forcément de manière exclusive les uns par rapport aux autres. Un mécanisme d'adsorption peut par exemple précéder la pénétration d'ions agressifs.

### I-4-2-2- Croissance des piqûres

Une fois les piqûres amorcées, la condition générale pour assurer leur croissance est l'instabilité du film passif. Cela peut se produire si les concentrations locales en espèces agressives sont suffisantes pour empêcher toute repassivation. Du point de vue expérimental, le suivi de la propagation des piqûres est principalement effectué par l'étude des densités de courant déduites des mesures de courant de dissolution et de la géométrie des piqûres.

### I-4-2-3- Repassivation

Le comportement des piqûres est assez complexe. Après son amorçage, la piqûre peut continuer à croître, mais ce processus peut s'arrêter pour différentes raisons, c'est la repassivation. Parmi les facteurs qui peuvent arrêter la croissance des piqûres nous pouvons citer la chute ohmique. Cette dernière ne concerne que les piqûres profondes avec un rayon de quelques mm [24], et ne peut pas servir de justification pour les piqûres de petites dimensions (de l'ordre du  $\mu\text{m}$ ).

## II- Protection contre la corrosion métallique

Pour allonger la durée de vie d'un élément en fer et limiter ainsi le risque d'accident, la protection du fer contre la corrosion s'avère indispensable. Bien que la recherche consacrée à la protection du fer est ancienne (commencée au XIX<sup>ème</sup> siècle), elle reste toujours d'actualité : l'enjeu économique est tel que des moyens de protection toujours plus efficaces, faciles à appliquer et moins onéreux sont constamment mis à disposition des utilisateurs. La lutte contre la corrosion fait largement appel aux méthodes suivantes :

- Prévention électrochimique.
- Prévention par des inhibiteurs.
- Prévention par des revêtements.

Nous nous intéressons plus particulièrement à la protection contre la corrosion par l'emploi des inhibiteurs ou par l'application des revêtements.

### II-1- Les inhibiteurs de corrosion

Les sels de chrome, en particulier les chromates de zinc ou de strontium, ont été largement utilisés comme inhibiteurs de corrosion de nombreux métaux car ils sont très efficaces. Cependant, du fait de leur forte toxicité (ils ont été reconnus cancérigènes pour l'homme et toxiques pour l'environnement), leur utilisation a été restreinte dans plusieurs pays. Ainsi, de nombreuses études ont été réalisées depuis une vingtaine d'années afin de substituer les sels de chrome par des inhibiteurs de corrosion « verts ». Plusieurs alternatives ont alors été proposées : les chromates peuvent être remplacés par des ions inorganiques non toxiques, par des composés organiques ou encore par la combinaison des deux.

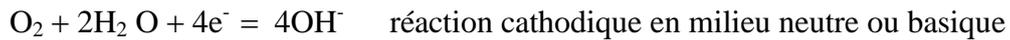
#### *II-1-1- Généralités sur les inhibiteurs de corrosion*

Selon la «National Association of Corrosion Engineers (NACE)», un inhibiteur de corrosion est un composé chimique qui, ajouté en faible concentration au milieu corrosif, ralentit ou stoppe le processus de corrosion d'un métal en contact avec le milieu corrosif.

# Chapitre I : Etude bibliographique

---

La corrosion de l'acier (donc du fer) se traduit par une réaction électrochimique se produisant à la surface du métal et qui peut être décomposée en deux réactions élémentaires : la dissolution du fer à l'anode et la réduction d'un oxydant présent dans le milieu à la cathode :



Les inhibiteurs de corrosion agissent de façon à inhiber cette réaction électrochimique. Il n'existe pas de mode d'action unique mais nous pouvons déterminer deux types de comportement :

- la formation d'une barrière physique entre le métal et le milieu corrosif par adsorption des inhibiteurs : ce type d'action est caractéristique du comportement en milieu acide, où il n'existe pas de couche d'oxydes formée sur le métal.
- Le renforcement de la couche d'oxydes ou d'hydroxydes formée naturellement en milieu neutre ou basique. L'inhibiteur permet alors d'étendre la couche d'oxydes existante ou de combler les déficits en oxyde par précipitation de sels issus de l'action de l'inhibiteur de corrosion.

Selon l'inhibiteur utilisé, l'inhibition contre la corrosion se traduit par :

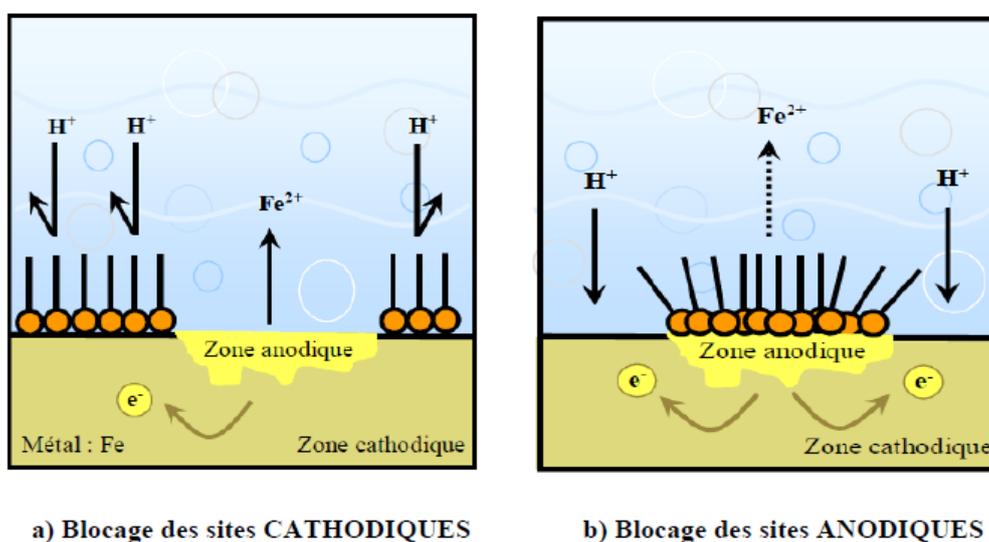
- la diminution des courants anodiques ; nous parlons alors d'inhibiteur anodique.
- La diminution du courant cathodique, c'est le cas des inhibiteurs cathodiques.
- La réduction à la fois des courants anodique et cathodique ; les inhibiteurs sont alors appelés mixtes.

Les inhibiteurs de corrosion peuvent ainsi se classer à partir de :

- Leur mécanisme d'action électrochimique (inhibiteurs anodiques, cathodiques ou mixtes).
- Leur mécanisme d'action interfaciale (adsorption à la surface du métal ou formation d'un film protecteur).
- La formulation des produits (inhibiteurs organiques ou minéraux).

## II-1-2- Mécanisme d'action électrochimique

Nous pouvons distinguer les inhibiteurs anodiques et cathodiques dans la classification relative au mécanisme d'action électrochimique, et certains inhibiteurs sont dits mixtes s'ils possèdent les deux propriétés. L'inhibiteur de corrosion va bloquer par une couche barrière (Figure I-8), les sites anodiques (oxydation du métal) ou cathodiques (réduction de l'oxygène en milieu aéré ou des protons  $H^+$  en milieu acide) engendrant ainsi une modification des réactions électrochimiques.



**Figure I-8 :** Formation des couches barrières a) cathodiques et b) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide [32].

## II-1-3- Mécanisme d'action interfaciale

Ce dernier a eu lieu suite à l'adsorption des molécules inhibitrices à la surface métallique ou à la formation d'un film intégrant les produits de dissolution du substrat (Inhibition d'interphase).

L'adsorption peut être physique ou chimique. Dans le premier cas, elle est assurée par les liaisons de Van der Waals, les liaisons hydrogène et les liaisons polaires [33]. En revanche, l'adsorption chimique appelée aussi la chimisorption est assurée par la mise en commun d'électrons entre la partie polaire de l'inhibiteur et la surface métallique. Généralement, l'inhibiteur est une molécule organique renfermant un groupe fonctionnel,

comme : (-NH<sub>2</sub>), (-SH), (-OH), (-COOH), capable de se lier au métal, grâce au doublet non liant présent sur son atome électronégatif (O, N, S, P...).

L'inhibition « d'interphase » traduit la formation d'un film tridimensionnel entre le substrat corrodé et les molécules inhibitrices [34]. Les inhibiteurs d'interphase ne se contentent pas d'être adsorbés aux interfaces métal/oxyde et oxyde/électrolyte mais sont également incorporés dans les couches barrières (en formant des complexes par exemple).

### *II-1-4- Classement par formulation*

Nous avons déjà signalé que les molécules organiques capables d'inhiber la corrosion, contiennent, en principe, un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal (N, O, S, P). Ces inhibiteurs agissent tout d'abord par adsorption à la surface des métaux avant même d'intervenir dans le processus de corrosion pour en diminuer la vitesse. Les molécules qui, en même temps, contiennent de l'azote et du soufre dans leurs structures ont une importance particulière, puisque ce sont des inhibiteurs mixtes (cathodique et anodique) qui fournissent une meilleure inhibition que les composés ne contenant qu'un seul type de centre actif [35, 36].

Les inhibiteurs inorganiques sont utilisés d'une manière générale dans des milieux voisins de la neutralité, alcalins et plus rarement en milieu acide. Les produits se dissocient en solution et ce sont leurs produits de dissociation (anions ou cations) qui assurent les phénomènes d'inhibition. Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de types XO<sub>4</sub><sup>n-</sup> tels les chromates, molybdates, phosphates et silicates... Les cations sont essentiellement Ca<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> et Ce<sup>3+</sup>, c'est à dire ceux qui forment des sels insolubles avec des anions comme l'hydroxyde OH<sup>-</sup>. Les oxo-anions peuvent se classer en deux catégories : les inhibiteurs non-passivants et les passivants.

**Les inhibiteurs non-passivants** forment à la surface du métal une couche protectrice par précipitation de composés insolubles. Ce sont des inhibiteurs principalement cathodiques. Les phosphates et polyphosphates sont des oxo-anions non-passivants mais les seuls composés qui présentent de bonnes propriétés inhibitrices de la corrosion sont le phosphate de sodium (Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) et le monohydrogénophosphate de sodium (Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>) [37, 38].

**Les inhibiteurs passivants** favorisent la formation d'une couche d'oxydes homogène et oxydante (cas des chromates, molybdates, tungstates et nitrites). Nous pouvons les classer en deux types :

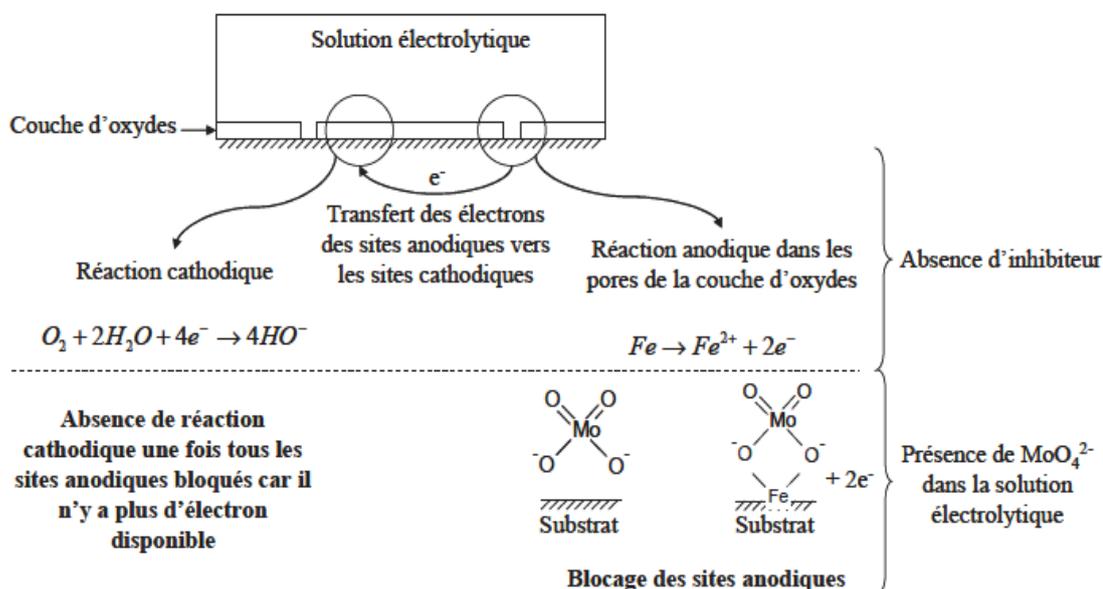
- **Les ions oxydants** comme :  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  et  $\text{CrO}_4^{2-}$  qui peuvent passiver l'acier en absence d'oxygène. Les ions chromates ont été identifiés comme les meilleurs inhibiteurs en solution aqueuse. Le comportement inhibiteur de ce composé peut être expliqué par sa forte capacité d'adsorption sur le métal [39] et la formation d'un film protecteur à base de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [40].

Cependant, le chrome VI est un composé classé CMR (Cancérogène, Mutagène et Reprotoxique) par la réglementation REACH, de nombreuses recherches ont tenté de mettre au point des solutions de substitution.

L'ion  $\text{NO}_3^-$  joue le rôle d'un inhibiteur en s'incorporant dans la couche passive du métal. Cette incorporation a été déjà observée dans la couche d'oxyde de l'aluminium [41, 42].

- **Les ions non oxydants** ( $\text{MoO}_4^{2-}$  -  $\text{MnO}_4^{2-}$  -  $\text{WO}_4^{2-}$  -  $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$  ...) qui nécessitent la présence d'oxygène et déplacent la réaction de réduction de ce dernier en favorisant son adsorption à la surface du métal. Différents travaux [43-45] ont montré l'efficacité de ces inhibiteurs vis-à-vis de la corrosion de différents types d'acier inoxydable en réduisant le nombre et la taille des piqûres.

Le mécanisme de passivation du fer par ces inhibiteurs passivants a été proposé en 1959 par Uhlig et coll. [46] : les oxo-anions sont adsorbés à la surface du fer ou sur la couche d'oxydes naturelle. Les sites anodiques, qui correspondent à la surface du métal non recouverte par la couche d'oxydes, sont alors bloqués. La réaction anodique est inhibée, les électrons ne sont pas transférés jusqu'aux sites cathodiques, ainsi la réaction cathodique n'a pas lieu non plus (Figure I-10).



**Figure I-10 :** Schéma du mécanisme de passivation du fer en milieu agressif avec un inhibiteur inorganique, le molybdate  $\text{MoO}_4^{2-}$  [46].

Ce processus est suivi d'une lente formation d'oxydes de fer qui répare les pores de la couche d'oxydes. Des études ont été réalisées afin de déterminer la nature de ces oxydes : Chen *et coll* ont montré par spectroscopie Auger, qu'après 1 heure d'immersion d'un acier au carbone dans une solution de  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ , la surface était composée de fer et de deux oxydes  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{FeO}$  [47]. Ces deux oxydes insolubles permettent ainsi la passivation du fer.

Dans ce mécanisme de passivation, il y a compétition entre l'adsorption des espèces agressives ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  ...) et des inhibiteurs à la surface du métal.

La concentration en agent corrosif et en inhibiteur est alors un aspect important du processus d'inhibition de la corrosion. El Din *et coll.* ont montré qu'il existe un palier de concentration en dessous duquel l'inhibiteur n'est pas efficace [48]. Ce palier dépend de la nature de l'espèce agressive et de sa concentration. Pour une concentration en inhibiteur trop faible, les inhibiteurs passivants du type molybdate provoquent la corrosion par piqûres [47, 49]. Il faut aussi noter que le molybdate n'a pas de pouvoir oxydant, il est inefficace en milieu dépourvu d'oxygène à l'inverse du chromate [48].

L'efficacité inhibitrice de ces ions est variable selon le type de métal et le type de milieu agressif. En effet, Uhlig *et coll* [50] ont étudié l'efficacité de différents anions

(Acétate,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ...) dans la protection de l'acier inoxydable 304 contre la corrosion par piqure dans un milieu chloruré et ils ont montré que l'efficacité inhibitrice de ces anions est dans l'ordre suivant :  $\text{OH}^- > \text{NO}_3^- > \text{Ac}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{ClO}_4^-$ . Par contre Zuo et coll [51] ont testé l'efficacité de quatre type d'anions et ils ont montré qu'ils retardent la nucléation des piqûres, d'un acier inoxydable 316L dans NaCl, dans l'ordre suivant :  $\text{PO}_4^{3-} > \text{CrO}_4^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^-$ .

## II-2- Les revêtements

### II-2-1- Les revêtements métalliques

Parmi les différentes méthodes utilisées pour lutter contre la corrosion, nous pouvons citer la protection par revêtements métalliques. Ce type de revêtement forme une couche barrière entre le métal de base et le milieu corrosif.

Selon leur comportement à la corrosion par rapport au substrat, nous distinguons deux types de revêtements métalliques :

- Ceux plus nobles que le substrat : Le chrome [52], le nickel ou le cuivre forment des revêtements plus nobles qu'un substrat en acier. Ce dernier joue le rôle d'anode et subit l'oxydation. La vitesse de corrosion sera d'autant plus rapide que la surface anodique (le fer découvert) est faible devant la surface cathodique (le revêtement). Le fer qui devrait être protégé par le revêtement se dégrade rapidement.
- Ceux moins nobles que le substrat : le zinc [53], le cadmium ou l'aluminium forment des revêtements moins nobles pour le fer. Le revêtement constitue l'anode de la pile et se dégradera rapidement. Le fer, quant à lui, en qualité de cathode sera le siège de la réduction de l'oxygène et ne pourra pas s'oxyder : le fer reste protégé. Mais cette protection s'anéantit lorsqu'une grande partie du revêtement disparaît.

### II-2-2- Les revêtements inorganiques non métalliques

Les revêtements inorganiques non métalliques sont de deux types :

a) *Les couches de conversion* : Ces couches sont obtenues par une réaction du métal avec un milieu choisi ; elles contiennent donc toujours des ions provenant du substrat. Nous

différencions les couches de conversion selon leur procédé de fabrication, à savoir : la phosphatation, la sulfuration et la chromatation.

b) *Les couches étrangères au substrat* : Parmi les revêtements inorganiques non métalliques étrangers au substrat, nous pouvons citer : les émaux, les ciments et les céramiques réfractaires.

## II-2-3- Les revêtements organiques

Les revêtements organiques forment une barrière plus ou moins imperméable entre le substrat métallique et le milieu, et nous pouvons les classer en trois familles [54] :

- Revêtements en bitume.
- Peinture et vernis.
- Revêtements polymériques.

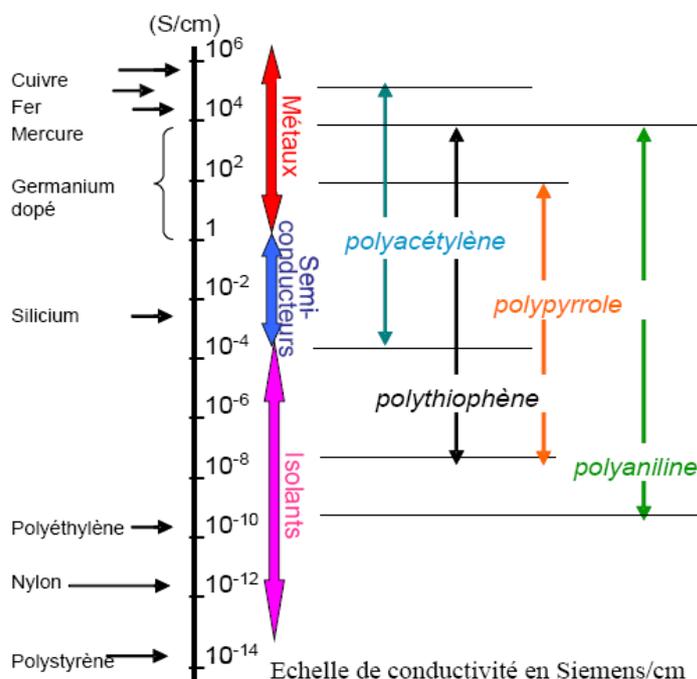
## III- Les polymères conducteurs

### III-1- Généralités sur les polymères conducteurs

Le développement des polymères conjugués, a commencé au début des années 1970 avec la mise en évidence d'une conductivité de type métallique ( $\approx 10^3 \text{ S.cm}^{-1}$ ) pour le polynitrure de soufre  $[(- \text{S}=\text{N} -)_x]$ . Cette propriété remarquable suscita, en effet, l'intérêt de la communauté scientifique qui proposa rapidement d'autres composés pouvant présenter des propriétés analogues. Les polymères conducteurs intrinsèques sont des polymères conjugués. Ils ont été les plus largement étudiés depuis la découverte du premier polymère conducteur intrinsèque par Mac Diarmid, Heeger et Shirakawa et *coll.* [55] en 1977. Ces auteurs ont découvert qu'il était possible de moduler la conductivité électrique du polyacétylène moyennant l'introduction contrôlée de molécules donneuses ou accepteuses d'électrons (phénomène de dopage) faisant alors passer le polymère de l'état d'isolant à celui de conducteur.

L'importance et le potentiel de l'impact de cette nouvelle classe de matériaux ont été reconnus par la communauté scientifique quand les travaux de ces trois pionniers ont été récompensés par un prix Nobel en 2000 [56, 57]. Dès lors, l'imagination des chercheurs a

permis la création de nombreux polymères conjugués stables présentant des conductivités électriques élevées (Figure I-11).



**Figure I-11** : Les principaux polymères conducteurs et leur conductivité électrique [58].

La classification des polymères conducteurs reste complexe selon différents critères, ils peuvent être classés en plusieurs familles, telles que :

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

Les polymères à conduction électronique reflètent leur structure électronique délocalisée au long d'un squelette conjugué unidimensionnel. L'alternance des liaisons simples et doubles est la caractéristique commune de ces matériaux. Cette conjugaison permet l'établissement d'un réseau  $\pi$  délocalisé responsable de la conduction. La meilleure approche

pour expliquer le phénomène de la conduction d'un matériau est la théorie des bandes qui est expliquée en **Annexe 1**. Toutefois, cette théorie ne permet pas d'expliquer toutes les subtilités du mécanisme de conduction au sein des polymères conjugués.

La forme neutre des polymères aromatiques est pratiquement isolante. Pour rendre le matériau conducteur, des défauts structuraux doivent être incorporés au sein des chaînes macromoléculaires. Ces défauts de structure se présentent sous la forme de porteurs de charges (ions, polyions, radicaux-ions...) qui vont être à l'origine de la création de nouveaux états d'énergie localisés dans la bande interdite. Leur déplacement le long des chaînes, grâce à la conjugaison électronique, permet ainsi une conduction électronique. L'incorporation de ces porteurs de charge s'appelle le dopage, leur neutralisation s'appelle le dédopage.

### **III-2- Principe de dopage**

A la différence des métaux, les polymères nécessitent d'être dopés pour devenir conducteurs. L'oxydation ou la réduction partielle des polymères conjugués par l'introduction des défauts de charge est communément appelée dopage.

Il existe principalement deux grands types de dopage. Dans le cas de la réduction du polymère, des charges négatives apparaissent et permettent la conduction : c'est le dopage négatif ou dopage n. Dans le cas où le polymère est oxydé, des charges positives assurent la conduction du film : c'est le dopage positif ou dopage p.

Le dopage n est beaucoup moins fréquent que le dopage p car il est systématiquement neutralisé en présence d'espèces oxydantes qui retirent les électrons en excès du polymère. Ainsi, le dopage n est instable à l'air à cause de la présence de l'oxygène. Ces réductions ou oxydations sont parfaitement réversibles et sont mises en œuvre par voie chimique ou électrochimique. Pour la mise en œuvre chimique, le transfert électronique a lieu entre le polymère et un réactif oxydant (halogène,  $\text{FeCl}_3$ ...) dans le cas du dopage p ou un réactif réducteur (métal alcalin) dans le cas du dopage n. Pour la mise en œuvre électrochimique, que nous utiliserons exclusivement, le transfert d'électrons a lieu entre le polymère et l'électrode de travail.

Dans tous les cas, le dopage/dédopage du polymère s'accompagne obligatoirement de l'incorporation/exclusion d'ions au sein du film pour compenser les charges introduites afin

d'assurer l'électroneutralité. Ces ions proviennent du réactif chimique dans le cas d'un dopage chimique ou du sel électrolytique dans le cas d'un dopage électrochimique.

### III-3- Une voie de polymérisation : La polymérisation électrochimique

La polymérisation électrochimique entre dans la famille de la polymérisation en chaîne. Dans ce cas, les centres actifs (monomères radicalux et/ou ioniques) sont générés électrochimiquement de manière indirecte ou directe. En effet, les monomères peuvent être oxydés ou réduits par des espèces électro-initiées ayant été elles-mêmes oxydées ou réduites directement à l'électrode. Ces espèces sont généralement les anions ou les cations du sel de fond de la solution d'électropolymérisation. C'est ce que nous appelons une électropolymérisation indirecte [59]. Dans le cas des électropolymérisations directes, les monomères s'oxydent ou se réduisent électrochimiquement directement à l'électrode pour former les centres actifs amorçant la polymérisation [60]. C'est ce type d'électropolymérisation que nous étudierons tout au long de ce travail spécialement avec le polymère de type « pyrrole ». Cette méthode autorise le contrôle du taux de croissance et par conséquent l'épaisseur en produisant des films de polymère avec une meilleure conductivité. Il est à noter que la polymérisation électrochimique met en jeu à l'interface électrochimique différentes interactions électroniques qui sont expliquées dans l'**Annexe 2**.

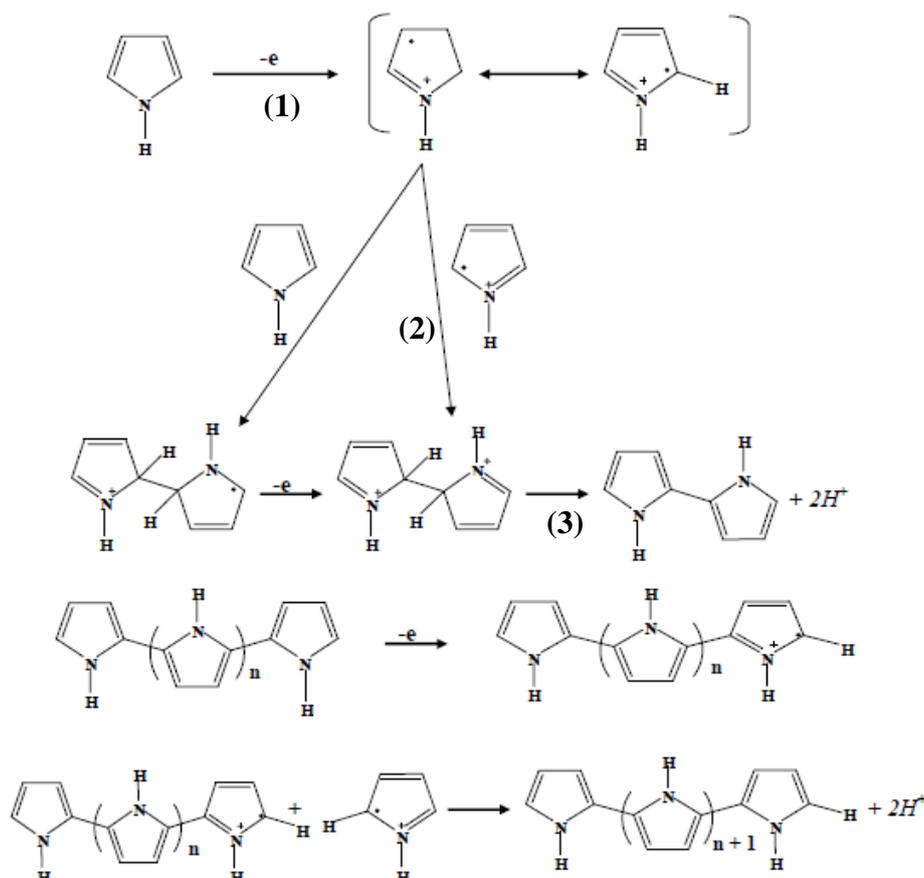
#### III-3-1- Polymérisation du pyrrole. Le polypyrrole

##### III-3-1-1- Historique

Si le premier polypyrrole (PPy) a été synthétisé en 1916 [61], par oxydation chimique du pyrrole, il a fallu attendre 1968 pour que Dall'Olio et coll [62] réalisent la première polymérisation du pyrrole par voie électrochimique en milieu sulfurique. Ils obtiennent le « pyrrol black » sous forme d'un dépôt noir insoluble et poudreux, sur une électrode de platine. La conductivité de ce polymère est de  $8 \text{ S.cm}^{-1}$ . Depuis, ce polymère conducteur fut largement étudié du point de vue de ses propriétés physico-chimiques, électrochimiques, électriques ou même optiques.

## III-3-1-2- Mécanisme de polymérisation du pyrrole

Quel que soit le moyen utilisé pour produire du PPy, la polymérisation procède en trois étapes récurrentes suivant le mécanisme (Figure I-12) proposé par Diaz et *coll.* [63] qui est le plus couramment cité dans la littérature.



**Figure I-12 :** Mécanisme de la polymérisation électrochimique du pyrrole [63].

La première étape consiste à former des radicaux cations par oxydation du pyrrole (suite à un transfert électronique entre une électrode et le monomère (électrochimie) ou par un oxydant chimique). Lors de la seconde étape (cinétiquement déterminante) deux radicaux cations s'associent (couplage oxydant) 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. 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 (Voir mécanisme). 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). Le principe de dopage du polypyrrole est expliqué dans l'**Annexe 3**.

### III-3-1-3- Electropolymérisation sur une surface métallique

Le dépôt du PPy sur une électrode inerte (Pt, Au, FTO...), ne cause aucune difficulté particulière. Par contre, dans le cas d'un métal oxydable (Fe, Cu, Zn...) la polymérisation électrochimique du pyrrole est plus difficile car une compétition s'engage entre l'oxydation du substrat métallique et l'oxydation du pyrrole. En effet, l'électropolymérisation du Py se produit à des potentiels beaucoup plus élevés que les potentiels d'oxydation de ces métaux (Par exemple ; Fe : -690 mV/ECS ; Zn : -1010 mV/ECS), engendrant alors une dissolution du métal et une pollution du bain électrolytique par les ions métalliques. Toute la difficulté réside dans le choix d'un sel électrolytique permettant une passivation efficace du métal tout en rendant la polymérisation possible au-dessus de la couche d'oxyde formée.

Les premières tentatives de dépôt de PPy sur des métaux oxydables ont été réalisées à partir de solutions organiques. Lorsqu'un film de PPy était obtenu, il se révélait être de mauvaise qualité [64]. Lacaza et coll. [65] ont montré l'influence du solvant au cours de l'électropolymérisation du pyrrole. Dans les solvants organiques faiblement basiques (méthanol, tétrahydrofurane), les films de PPy obtenus sur le fer sont semblables à ceux déposés sur des électrodes inertes alors que le dépôt de PPy sur le fer à partir de solutions organiques faiblement acides (acétonitrile) conduit à la formation d'un composite PPy/oxyde de fer. Le dépôt de PPy sur le fer s'avère donc possible en milieu organique. L'utilisation de solvants organiques pour l'électrodépôt de PPy sur des métaux oxydables constitue un handicap dans l'optique d'une application industrielle.

D'un point de vue économique et écologique, les milieux électrolytiques organiques présentent plusieurs inconvénients. En effet, économiquement, le coût des solvants organiques et des électrolytes supports qui y sont solubles est relativement élevé. Ecologiquement, la majorité de ces milieux organiques présentent des degrés élevés de toxicité et sont donc

polluants pour l'environnement ; ce qui nécessite leur manipulation avec beaucoup de précautions. Dans ce contexte, les solvants organiques sont, à chaque fois que cela est possible, remplacés par l'eau qui a la capacité de dissoudre de nombreux sels ainsi que le pyrrole.

De nombreuses recherches ont donc été entreprises pour déposer le PPy sur des métaux oxydables à partir de solution aqueuse de pyrrole en différents sels électrolytiques mais il y a une controverse à propos de l'effet du pH de la solution sur l'électropolymérisation d'un monomère.

Beck et *coll.* [66] semblent être les premiers à réussir le dépôt de PPy sur le fer à partir de solutions aqueuses de polyacrylates à pH basique. Le film polymère obtenu dans ces conditions est en fait un composite PPy/Poly(acrylate). Ils ont également montré que parmi les anions  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  et  $\text{NO}_3^-$ , seul les nitrates permettaient le dépôt de PPy sur le fer en milieu aqueux [67]. Mais le film organique adhère peu à la surface du fer.

Saidman [68-70] dans ces travaux a effectué l'électropolymérisation du pyrrole dans des différents milieux basique et il a montré que les films formés sont adhérents, compacts et ayant une bonne conductivité. Par contre d'autres chercheurs [71, 72] ont montré qu'un milieu basique peut causer la dégradation d'un polymère suite à une perte irréversible de son électroactivité.

Des solutions à pH acide ont été aussi utilisées lors d'électrosynthèse d'un polymère organique vu qu'un milieu acide permet de favoriser la solubilisation du monomère dans l'eau [73]. Citons par exemple les solutions d'acide oxalique [74, 75], acide sulfurique [76, 77] et l'acide phosphorique [78]. Ce dernier a été utilisé surtout lors de la synthèse d'un polymère à base d'aniline. En effet, Moraes [79] a formé un revêtement uniforme et adhérent sur un acier ordinaire à partir d'une solution tampon phosphate du pH entre 1,7 et 2,2. M.C.Bernard [80] a étudié l'électrodéposition de l'aniline sur le fer en deux milieux différents qui sont l'acide oxalique et l'acide phosphorique. Il a trouvé que le film formé dans  $\text{H}_3\text{PO}_4$  est meilleur de point de vue résistance à la corrosion. Il a amélioré cette résistance par l'addition des dopants comme l'acide métalinique et l'acide camphorsulfonique  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{S}$  qui ont un effet bénéfique et ont donné un film plus compact. Il a montré aussi que le pouvoir protecteur atteint une valeur maximal lorsque le milieu d'électropolymérisation renferme 1,7M acide phosphorique + 0,3M aniline + 0,1M acide métalinique [81]. D'autre part, A.Eftekhar [82] a

montré que l'électropolymérisation d'un polymère dans l'acide phosphorique est difficile et il a proposé d'ajouter l'acide sulfurique pour faire réussir l'électropolymérisation de l'aniline. Alors que N.V.Blinova [83] a ajouté le persulfate d'ammonium  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  comme oxydant dans l'acide phosphorique.

En comparant une électropolymérisation effectuée dans un milieu acide sulfurique et un milieu acide phosphorique, Kraljic [84] a montré qu'un film du polyaniline élaboré dans l'acide phosphorique offre une protection plus efficace pour un acier inoxydable contre la corrosion. En effet, ce milieu permet la formation d'une couche d'oxyde de bonne qualité. La formation de cette couche et son efficacité ont été confirmés par d'autres chercheurs [81, 85] même si des avis différents peuvent apparaître [86].

### III-3-1-4- Le pouvoir protecteur du PPy

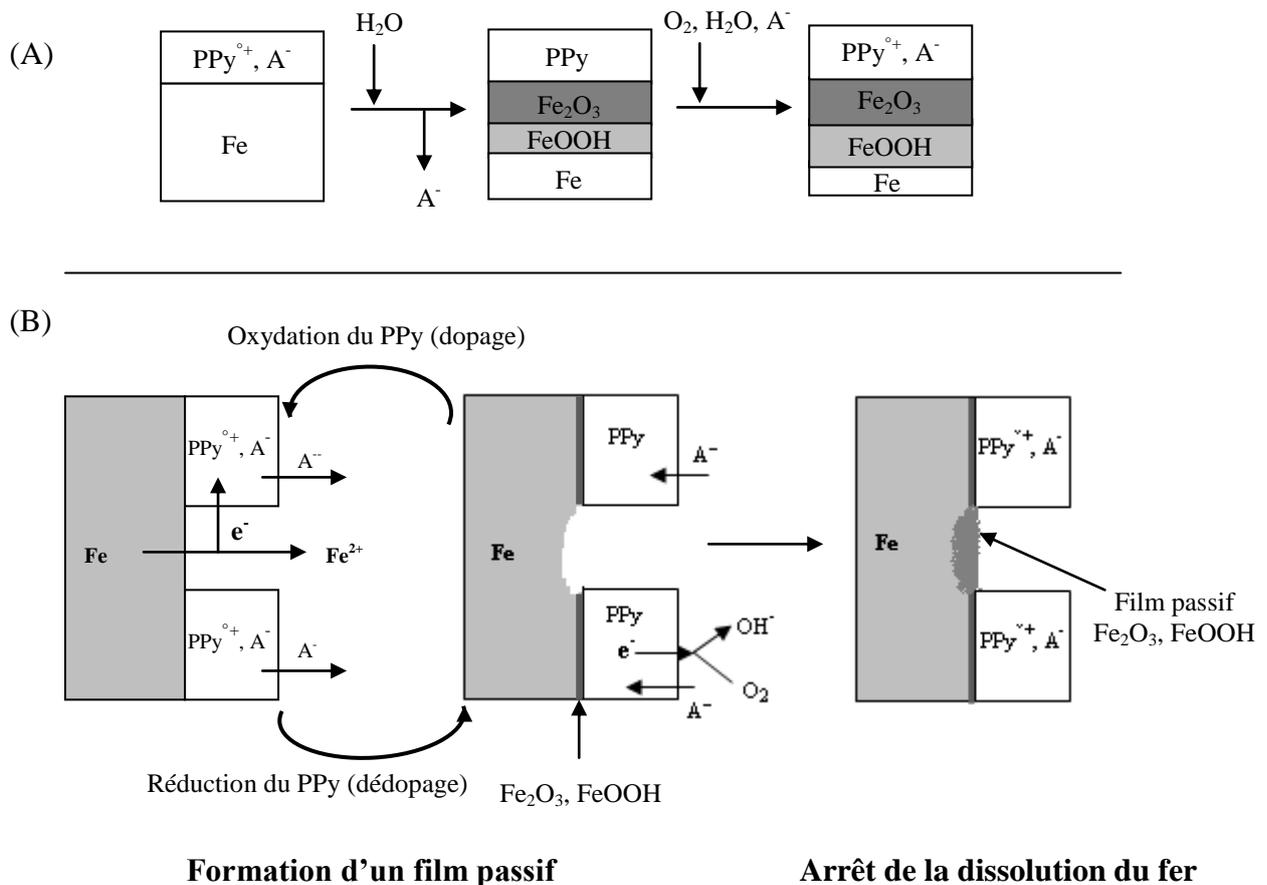
Le PPy se caractérise par une remarquable stabilité à l'air (à l'état dopé), une résistance thermique et mécanique convenables, une grande simplicité de préparation et des propriétés électrochimique intéressantes. Ces qualités ont fait de PPy un modèle d'étude fondamentale, mais ont également suscité un intérêt croissant dans le domaine de la recherche industrielle. En effet, depuis longtemps, de nombreux efforts ont été consacrés pour mettre au point des dispositifs mettant à profit la conductivité électrique du PPy, sa sensibilité aux gaz et aux ions, sa photoconductivité, et sa capacité à stocker des charges. L'utilisation du PPy dans les membranes échangeuses d'ions [87-89], dans les capteurs [90-92], dans les batteries rechargeables [93], dans les dispositifs électroluminescents ou électrochromiques [94], dans la protection anticorrosion [1-3] se révèle très prometteuse.

C'est le domaine de la protection anticorrosion qui nous intéresse dans notre étude.

Le pouvoir anticorrosion du PPy dépend de son degré d'oxydation. A l'état réduit, le film de PPy non conducteur se comporte comme une barrière à l'instar des revêtements polymères classiques. Cette barrière n'est efficace que si le dépôt est épais (2-10  $\mu\text{m}$ ), sans défaut et si la porosité est réduite. A l'état oxydé, le comportement du PPy (Conducteur) est plus complexe. Dans ce cas, le substrat et le revêtement de PPy sont tous deux électroactifs : une pile galvanique est alors constituée comme dans le cas de la protection d'un métal par un revêtement métallique. Comme le potentiel d'oxydation du PPy est supérieur à celui de fer, le PPy peut être considéré comme « plus noble » que le fer et la situation est identique à celle

d'un revêtement de chrome sur le fer. L'efficacité de la protection anodique du fer par le PPy dopé impose donc l'absence de défauts dans le film et l'utilisation d'un dopant qui n'a pas d'effet néfaste sur le fer. Le choix d'un inhibiteur de corrosion comme dopant est alors très judicieux [95].

Elsenbaumer et *coll.* [96] ont montré que le PPy dopé offre une protection anodique du fer contre la corrosion mais qu'il possède également un pouvoir inhibiteur. Un mécanisme de protection du fer par le PPy dopé a été proposé par Elsenbaumer (Figure I-13).

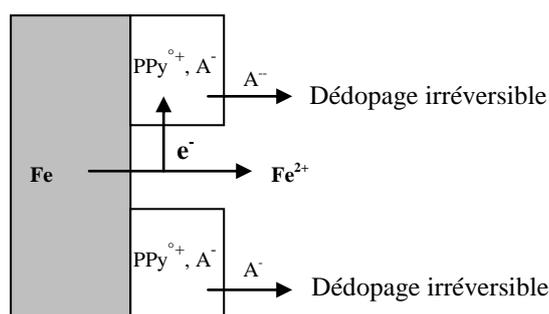


**Figure I-13** : Représentation simplifiée du mécanisme d'inhibition de la corrosion par un film de PPy dopé (A) sans défaut et (B) avec défaut.

Au contact du film de PPy dopé, le fer en présence d'eau s'oxyde pour former une couche d'oxyde passivante dont la composition de la surface métallique vers le film de PPy varie de  $\gamma$ -FeOOH à  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Il faut noter que la présence d'un film d'oxyde est souvent antérieure au dépôt de PPy ou peut apparaître lors de l'électrodépôt. Puis la circulation

d'électrons du fer vers le film organique permet d'entretenir cette couche passivante. La formation et le maintien de cette couche d'oxyde impliquent la réduction du PPy accompagnée de l'expulsion du dopant (dédopage). En présence d'oxygène, le film s'oxyde à nouveau et continue d'assurer la protection anodique du fer.

Mais Krstajic et *coll.* [97], à partir d'un modèle similaire et sur la base de faits expérimentaux, démontrent que la protection anodique du fer par le PPy, c'est-à-dire la protection du fer assurée par le PPy à l'état dopé, n'est pas possible. En effet, au niveau des pores (nombreux dans le PPy électrochimique) la dissolution du fer est observée. Cette constatation correspond parfaitement au modèle élaboré dans le cas de la protection d'un métal par un revêtement électroactif plus noble. La dissolution s'accompagnerait de la réduction irréversible du PPy (Figure I-14). Par contre, un film de PPy à l'état réduit assure une protection du fer : la vitesse de corrosion d'un acier doux est vingt fois plus faible que s'il était nu.



**Figure I-14** : Corrosion du fer recouvert d'un film poreux de PPy dopé [97].

Selon Mac Andrew [98], il n'y a pour l'instant aucune preuve expérimentale qui permet de trancher en faveur d'une protection par effet barrière ou en faveur d'une protection anodique du PPy.

Plusieurs chercheurs ont montré que le PPy peut protéger différents types des métaux de la corrosion, tout en gardant leur conductivité. En effet, le polypyrrole est largement utilisé pour protéger le cuivre [99-101], l'aluminium [102-105], le zinc [106-108], l'acier au carbone [97, 109-113], l'acier inoxydable [75, 77, 114-118] et d'autres métaux, contre la corrosion.

Un des grands désavantages de l'utilisation des polymères conducteurs contre la corrosion est leur modeste stabilité en environnement oxydant sur des longues périodes de

temps. Il s'ensuit la perte de leurs propriétés redox. De même, leur porosité permet la diffusion et la réaction des espèces à l'interface film/électrode, menant inévitablement au détachement du film par exfoliation. D'où la nécessité d'améliorer la propriété anticorrosive des polymères par le dopage.

### III-3-1-5- Amélioration par dopage des propriétés anticorrosives de polypyrrole

La nature de l'électrolyte support utilisé lors de l'électropolymérisation détermine le type d'anion incorporé dans le polymère pour neutraliser la charge positive de la forme oxydée de la chaîne polymérique. Les incorporants peuvent être des anions organiques ou inorganiques ou bien des nanoparticules.

- **Incorporation des anions**

Il existe différents types d'anions qui peuvent s'incorporer dans la chaîne polymérique du polypyrrole. Ces anions peuvent être classés suivant leurs tailles en trois groupes [119] :

- Les anions polymériques de grosse taille comme le sulfonate de polyvinyle (PVS) et sulfonate de polystyrène,
- les anions organiques de taille moyenne : benzènesulfonate, dodecylsulfonate, le p-toluènesulfonate,
- les petits anions inorganiques tels que  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ .

Différents travaux ont utilisé ces anions pour améliorer la propriété anticorrosive du polypyrrole. Kai et coll. [120] ont dopé le polypyrrole par des anions de trois groupes tels que le dodécylbenzène sulfonate ( $\text{DBS}^-$ ), le para-toluène sulfonate ( $\text{pTS}^-$ ) et le sulfate ( $\text{SO}_4^{2-}$ ). Ils ont montré que les revêtements obtenus sont capables d'atténuer la corrosion d'une électrode de Nitinol dans une solution chlorurée. L'efficacité a été justifiée par l'anoblissement du potentiel de corrosion ainsi que du potentiel de piqûration du substrat. La protection contre la corrosion est liée au type d'anion incorporant dans le PPy, capable d'inhiber la migration des ions chlorures vers la surface métallique. L'efficacité inhibitrice des trois types de revêtements est dans l'ordre suivant :  $\text{PPy-pTS} < \text{PPy-SO}_4 < \text{PPy-DBS}$ . L'excellente protection de ce dernier revêtement est due à la grande taille de l'anion DBS.

Deslouis dans ses travaux a montré que le dopage d'un film de PPy par l'anion de tetra-oxalate [121] et l'anion dodécylsulfate [122] améliore considérablement les performances des films de PPy pour protéger le fer contre la corrosion.

Saidman a largement travaillé sur l'électrosynthèse de PPy. Parmi ces travaux, en 2006 [70], il a électrodéposé un film de PPy sur une surface d'aluminium à partir d'une solution alcaline renfermant des ions nitrates et des ions molybdates. Il a montré que, dans une solution chlorurée, le potentiel de piqûration de l'aluminium revêtu par le PPy dopé par les deux types d'anions, est supérieur à celui du même métal revêtu par le PPy dopé uniquement par les ions nitrates. Ces ions ont joué un double rôle : dopant et inhibiteur. En 2011 [115], le même auteur, a indiqué que le film PPy dopé par les nitrate et les molybdate protège complètement une surface d'un acier inoxydable 316L contre la corrosion par piqûres dans une solution chlorurée. En 2014 [123], il a montré que le film de PPy élaboré, dans une solution de nitrate à laquelle a été ajoutée des ions citrate et du molybdate, possède une bonne adhérence et permet de protéger efficacement une surface de NiTi, contre la corrosion. Selon le même auteur, les ions molybdates ont modifié les propriétés de la couche passive permettant une bonne adhérence de PPy et ils ont empêché la pénétration des ions chlorures dans la matrice de polymère. En parallèle, dans un autre travail, il a révélé que l'incorporation du dioctyl sulfosuccinate de sodium dans un film de PPy, améliore sa propriété anticorrosive [124].

Dernièrement, en 2015, Zeybek et coll. [125] ont électrosynthétisé, pour la première fois, sur l'acier inoxydable, le poly (N-méthylpyrrole) (PNMPy) à partir d'une solution d'acide oxalique contenant du dodécylsulfate de sodium. Ils ont montré que l'efficacité de la protection de PNMPy-DS est 98,2% par contre celle de PNMPy est 61,8%. Ceci a été expliqué par le rôle joué par l'anion DS<sup>-</sup> piégé dans la matrice de polymère. Il repousse électrostatiquement les ions chlorures corrosifs et retarde leur accès à la surface métallique.

- **Incorporation des particules**

Avec le développement de la nanoscience, une grande attention a été portée sur la synthèse des films composite par l'incorporation des particules dans la matrice des polymères organiques.

Yoneyama et *coll.* [126] ont été les premiers qui ont tenté d'incorporer l'oxyde de titane  $\text{TiO}_2$  dans la matrice de PPy. L'incorporation a été faite sans agitation et en utilisant une suspension à une valeur de pH supérieure au point isoélectrique des oxydes. Dans ces conditions, ils ont réussi à incorporer 1,15% en poids de  $\text{TiO}_2$  dans la matrice PPy.

Avec le temps, différents types de particules ont été incorporés dans le film polymérique PPy, afin d'améliorer ses propriétés et ses fonctionnalités. Nous pouvons citer les particules  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [103],  $\text{TiO}_2$  [127],  $\text{ZnO}$  [128], les nanotubes de titanate [129],  $\text{SiO}_2$  [130]... pour améliorer la protection contre la corrosion, de divers métaux comme l'aluminium, l'acier doux, l'acier inoxydable... Les particules ont une tendance à colmater les pores du polymère PPy et par la suite à augmenter son pouvoir protecteur.

Lenz et *coll.* ont travaillé sur l'amélioration de la propriété anticorrosive du PPy pour protéger une surface d'acier (AISI 1010) par l'incorporation des particules de dioxyde de titane [111] et de phosphate de zinc [131]. Ils ont montré que l'agitation, la concentration de l'électrolyte, le temps d'électropolymérisation et la densité du courant appliquée influent sur le taux de dopage de ces particules. Les essais de corrosion effectués à travers l'étude de la perte de masse et au brouillard salin, montrent que ces particules ont amélioré d'une manière significative le pouvoir protecteur du PPy.

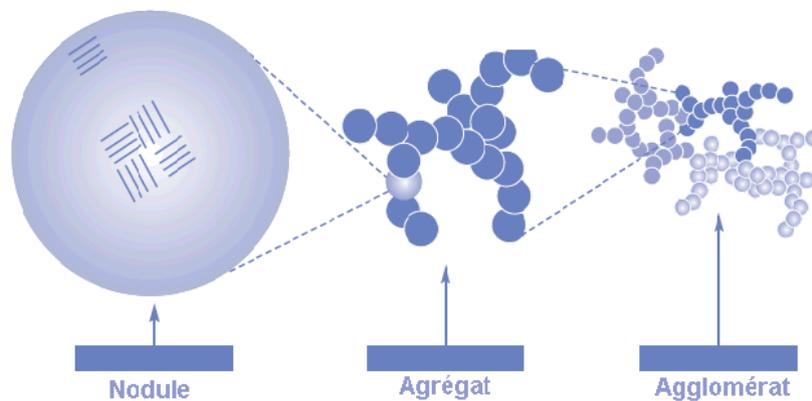
Durant les dernières années, Kumar et *coll.* ont essayé d'incorporer les particules  $\text{ZrO}_2$  [74],  $\text{TiO}_2$  [75],  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  [118] dans le polymère PPy, électrosynthétisé sur l'acier inoxydable 316L afin d'améliorer la biocompatibilité et la résistance anticorrosive du substrat métallique. Ils ont montré que le revêtement composite obtenu est plus lisse, compact, hydrophile et moins poreux comparativement au revêtement du PPy seul. Grâce à cette amélioration au niveau de sa morphologie, le film composite a présenté une performance de protection contre la corrosion supérieure.

### IV- Les particules

Actuellement, les particules sont largement utilisées dans différentes applications. Elles intéressent d'une part les industriels pour des marchés prometteurs polyvalents (industrie automobile, agro-alimentaire,..), et d'autre part les sociétés pour des applications potentielles en médecine, énergie et environnement. La particularité de ces particules réside dans le fait que la majorité des atomes qui les constituent se trouve en surface. Cela confère à

la particule une surface d'échanges (surface spécifique) très importante et par conséquent des propriétés physiques et chimiques particulières.

Les particules s'agglomèrent toujours pour minimiser l'énergie de surface totale ou d'interface du système. Dans une dispersion colloïdale elles s'adhèrent les unes aux autres et forment des agrégats de taille de plus en plus grande. Ces agrégats tendent à s'adhérer entre eux (par des forces de Van Der Waals, des forces électrostatiques et des forces d'adhésion) pour former des agglomérats (Figure I-15).



*Figure I-15 : De la particule à l'agglomérat [132].*

La stabilité colloïdale à long terme d'une dispersion sera de grande importance dans un grand nombre d'industries comme l'industrie pharmaceutique, les céramiques, les peintures et les pigments.

## **IV-1- Stabilisations des milieux colloïdaux**

La notion de stabilité d'un colloïde est très difficile à définir tellement elle est large. Dans notre cas, nous considérons que la stabilité d'un colloïde est sa capacité à ne pas s'agréger dans le temps. La stabilité dépend des interactions qui ont lieu entre les particules et entre les particules et le solvant. La stabilité d'un système colloïdal est donc déterminée par les interactions entre toutes les particules présentes dans la dispersion.

### *IV-1-1- Le potentiel zêta*

La valeur du potentiel zêta donne une indication de la stabilité potentielle du système colloïdal [133]. En effet, la dispersion et la stabilité dans le temps d'une suspension ou d'une émulsion sont régies par un équilibre entre les forces attractives de van der Waals et les forces électrostatiques répulsives.

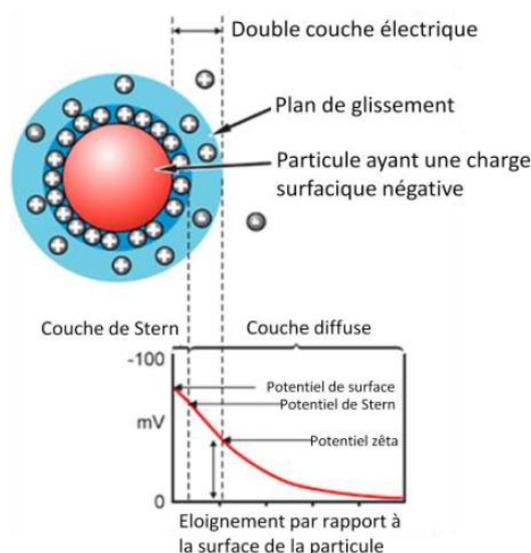
Le potentiel zêta représente le potentiel électrostatique des particules dans la solution. Il est mesuré non pas à la surface des molécules mais à l'extérieur de la double couche ionique de solvation. Le potentiel zêta représente la charge que la particule acquiert quand elle est mise en solution.

Il ne faut pas confondre potentiel zêta et charge de surface. La charge de surface d'une particule dépend de sa nature et du milieu qui l'entoure. Dans le cas de particules dispersées dans un milieu liquide, cette charge est essentiellement liée à l'ionisation de groupes chimiques situés à la surface ainsi qu'à l'adsorption de surfactants ioniques.

L'apparition d'une charge à la surface d'une particule affecte la distribution ionique dans la région interfaciale entre la particule et le liquide. Il en résulte une augmentation de la concentration en contre-ions près de la surface. Il existe donc une double couche électrique autour de chaque particule. La couche de liquide qui entoure la particule peut ainsi être modélisée sous la forme de deux couches (Figure I-16) :

- **La première couche** correspond à la région la plus proche de la surface et comporte des ions solidement liés à cette dernière, c'est la couche de Stern.
- **La seconde**, externe, est plus diffuse et présente une distribution ionique déterminée par les forces électriques mais aussi par les mouvements thermiques aléatoires.

Le plan externe glissant de la particule est situé à la limite de cette seconde couche. Lorsque la particule bouge dans le milieu, la structure de ces couches est considérée stable. C'est au niveau du plan glissant que les particules interagissent réellement entre elles et c'est à ce niveau que le potentiel zêta est mesuré.



**Figure I-16 :** Illustration du potentiel zêta et de la double couche électrique sur une particule [134].

Le potentiel électrostatique décroît de manière exponentielle en s'éloignant de la surface de la particule, jusqu'à atteindre parfois une valeur nulle au cœur de la solution.

La seule connaissance du potentiel de surface n'est donc pas suffisante pour caractériser le comportement d'une particule en suspension. C'est pourquoi, dans le but d'interpréter certains phénomènes physiques comme l'agrégation, il est alors indispensable de considérer la particule avec son entourage ionique.

Le potentiel zêta influe directement sur la stabilité des émulsions et des suspensions, sur la nature des interactions entre les particules et l'électrolyte mais aussi sur les caractéristiques rhéologiques. Une suspension présentant un potentiel zêta inférieur à  $|10 \text{ mV}|$  est souvent instable, alors qu'une valeur supérieure à  $|30 \text{ mV}|$  confère en général une bonne stabilité. Il est souvent considéré que, plus le potentiel zêta est élevé en valeur absolue, plus les conditions de stabilité des dispersions sont assurées. Inversement, plus le potentiel zêta est faible, plus les particules tendent vers l'agrégation.

Le potentiel zêta est indépendant de la taille des particules mais il dépend de divers autres paramètres. Parmi eux, les plus importants sont le pH et la conductivité :

- **Le pH :** En milieu aqueux, le pH de la suspension est le facteur le plus influant sur le potentiel zêta. Donner une valeur du potentiel zêta sans définir les conditions de la mise en suspension des particules n'a pas de signification en soi.

- **La conductivité** : L'épaisseur de la double couche dépend de la concentration des ions en solution et peut être calculée à partir de la concentration ionique du milieu. Plus la concentration ionique est élevée, plus la double couche est comprimée. La valence des ions influence également l'épaisseur de la double couche. Par exemple, un ion trivalent tel que  $Al^{3+}$  comprimera plus la double couche qu'un ion monovalent tel que  $Na^+$ .

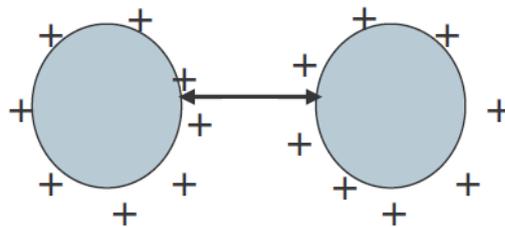
De plus, l'adsorption spécifique des ions sur la surface des particules, même à de concentrations faibles, peut avoir un effet important sur le potentiel zêta de la dispersion de particules. Dans certains cas, l'adsorption spécifique d'ions peut mener à l'inversion de la charge de la surface.

## *IV-1-2- Stabilisation colloïdale*

La stabilisation des systèmes colloïdaux est traditionnellement considérée comme résultant d'effets électrostatiques ou d'effets stériques au sein de la suspension.

### IV-1-2-1- Stabilisation électrostatique

La stabilisation électrostatique consiste à augmenter la charge électrostatique à la surface des particules. Pour cela, il faut diminuer la force ionique du milieu pour permettre à la double couche ionique de s'étendre et ainsi augmenter la portée des répulsions électrostatiques qui domineront par rapport aux forces attractives de van der Waals (Figure I-17).



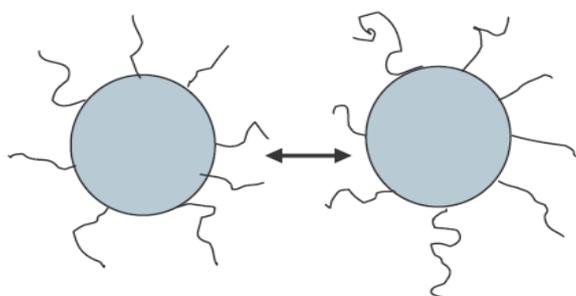
**Figure I-17** : Particules chargées : répulsion électrostatique.

Cette méthode de stabilisation est généralement efficace, dans des milieux organiques aqueux ou polaire, dilués. Cette méthode est très sensible à la concentration électrolytique,

puisque un changement dans la concentration peut détruire la double couche électrique, qui en conséquence conduit à l'agglomération des particules.

### IV-1-2-2- Stabilisation stérique

La stabilisation stérique possède l'avantage d'être insensible à la force ionique. Elle consiste à ajouter un polymère à la solution pour qu'il s'adsorbe à la surface des particules colloïdales. Ceci forme une barrière stérique qui empêche les particules de se rapprocher en dessous d'une certaine distance (Figure I-18).



**Figure I-18** : Particules avec polymères adsorbés : répulsion stérique.

Comme nous venons de le voir, la stabilisation des systèmes colloïdaux provient donc de deux types d'effets principaux : électrostatiques ou stériques. La répulsion électrostatique est sensible à l'addition d'un électrolyte ou au changement de pH, alors que la répulsion stérique est sensible au changement de solvabilité et de masse molaire de la couche de polymère adsorbé.

L'utilisation de ces deux stabilisants permettant d'obtenir une solution dispersée mais nous souhaitons réaliser cette dispersion sans changer ni les conditions de milieu ni ajouter un élément étranger à la solution. Pour cela une dispersion par l'utilisation de l'effet ultrasonore paraît intéressante. En effet, des anciens travaux [135, 136] ont montré l'efficacité de cette technique.

## V- Les ultrasons

### V-1- Généralités sur les ultrasons

#### *V-1-1- Définition et origine*

Les ultrasons (US) sont des ondes mécaniques vibratoires dont la fréquence est comprise entre 16 kHz environ (limite de l'audibilité humaine) et quelques centaines de Mégahertz. Ce type d'ondes, et par opposition aux ondes électromagnétiques (Les ondes radio, les micro-ondes, les rayons X...), ne peuvent se propager que dans un milieu matériel élastique (gaz, liquide ou solide). Le milieu de propagation des ultrasons subit une succession cyclique de surpressions et dépressions lors du passage de l'onde acoustique.

La première application des ultrasons date de 1917 avec la création d'un sonar par Langevin [137] afin de détecter la présence de sous-marins. En 1927, Richard et Loomis étudiaient pour la première fois leurs effets chimiques [138, 139]. Les travaux pionniers sur leurs effets biologiques sont, quant à eux, étudiés pour la première fois en 1930 par Dognon [140]. Dès les années 1940, les recherches se développèrent rapidement et d'autres applications militaires, industrielles ou domestiques virent le jour. Depuis le regain d'intérêt apparu au début des années 80, un des grands axes de recherche étudié depuis et opposant encore de nos jours de nombreuses théories est le phénomène de cavitation acoustique, son origine et ses effets physico-chimiques.

#### *V-1-2- Classification*

Les ultrasons sont fréquemment divisés en deux catégories qui présentent chacune des intensités, des fréquences et des applications différentes :

- Les ultrasons de diagnostic (ou de faible puissance) :

Leur gamme de fréquence s'étend de quelque mégahertz à plusieurs gigahertz. Les intensités à ces fréquences sont relativement faibles (quelques Watts par cm<sup>2</sup>) et n'entraînent aucune modification irréversible du milieu de propagation. Les ultrasons de faible puissance sont utilisés pour inspecter les matériaux ou faire circuler des informations. Le principe consiste à émettre une impulsion dans le milieu à étudier, puis à capter l'écho produit par les

hétérogénéités ou les frontières du milieu. Ces techniques sont mises en œuvre dans le contrôle non destructif (CND), l'échographie médicale (échographie prénatale, échographie Doppler...), la mesure de distance (télémétrie), la transmission d'information, la détection (acoustique sous-marine), la mesure des propriétés élastiques des matériaux ...

- Les ultrasons de puissance :

Ils sont caractérisés par une fréquence située entre 16 kHz et quelques Mégahertz. Les intensités peuvent atteindre plusieurs centaines de Watts par cm<sup>2</sup> et de ce fait, l'interaction de l'onde avec le milieu de propagation peut créer des modifications physico-chimiques irréversibles qui sont à la base d'applications industrielles variées : nettoyage, soudure de matières plastiques, usinage et découpe de métaux et céramiques, applications thérapeutiques, rupture de cellules biologiques, émulsification, homogénéisation, dégazage, réactions sonochimiques... Cette catégorie est elle-même divisée en deux groupes : les ultrasons basse fréquence allant de 20 à 100 kHz étant les plus utilisés et les ultrasons haute fréquence de 100 kHz à quelques Mégahertz.

### *V-1-3- Les générateurs d'ultrasons*

Les ultrasons peuvent être émis par différents dispositifs. Les plus connus sont les suivants [141] :

- Les générateurs mécaniques

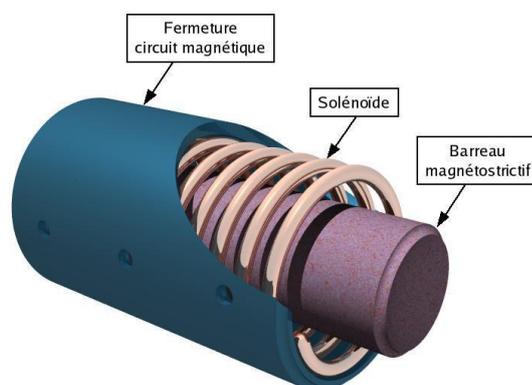
Le générateur mécanique le plus simple est le sifflet mis au point par Galton en 1883. Il se compose d'un tube dans lequel un jet de fluide entre par un orifice pour atteindre une cavité résonante dont la taille, flexible, détermine la fréquence du son émis. Cette dernière varie de 3 à 50 kHz et l'intensité produite est suffisante pour induire des effets chimiques en milieu liquide. Ce système est utilisé pour émulsifier des liquides à l'aide de la cavitation produite au niveau de la lame et de produire d'aérosols.

- Les transducteurs piézomagnétiques

Ils sont appelés aussi transducteurs magnétostrictifs. Ce type de transducteur contient un matériau piézomagnétique (ou magnétostrictif) c'est-à-dire capable de se déformer sous

l'effet d'un champ magnétique. Ce matériau, souvent sous la forme d'un barreau, est généralement constitué de nickel ou d'un alliage nickel cobalt (Figure I-19).

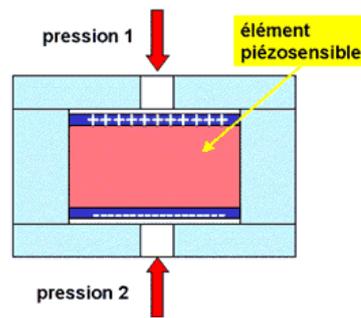
Ce barreau est entouré d'un solénoïde traversé par un champ magnétique variable qui induit des déformations périodiques du barreau, générant des ultrasons lorsqu'il y a résonance entre le champ magnétique alternatif et la fréquence propre du solénoïde. Ces transducteurs sont réservés aux ultrasons basses fréquences ( $< 100\text{kHz}$ ) car l'augmentation de la fréquence conduirait à une réduction trop importante de la taille du barreau. Actuellement, les systèmes magnétostrictifs sont utilisés pour les applications où de fortes puissances (plusieurs kW) sont nécessaires. Ce sont des dispositifs très robustes qui résistent à des températures élevées ( $>180^\circ\text{C}$ ). Ils ont un inconvénient majeur : leur faible rendement.



*Figure I-19 : Un matériau magnétostrictif.*

- Les transducteurs piézoélectriques

C'est ce type de transducteur qui sera utilisé dans notre étude. La piézoélectricité est la propriété que possède certains matériaux diélectriques de se polariser électriquement sous l'action d'une contrainte mécanique (Figure I-20). Cet effet est dû au déplacement relatif des barycentres négatifs et positifs des charges au sein du matériau suite à une contrainte mécanique, ce qui va créer une polarisation électrique interne.



*Figure I-20 : Principe de fonctionnement d'un matériau piézoélectrique [58].*

L'effet réciproque (ou inverse) signifie que l'application d'un champ électrique externe provoque une déformation mécanique du matériau. Dans ce cas, le champ électrique crée une polarisation interne au matériau qui va se déformer pour établir l'équilibre électrostatique. Les transducteurs piézoélectriques utilisent cette propriété inverse pour générer les ultrasons.

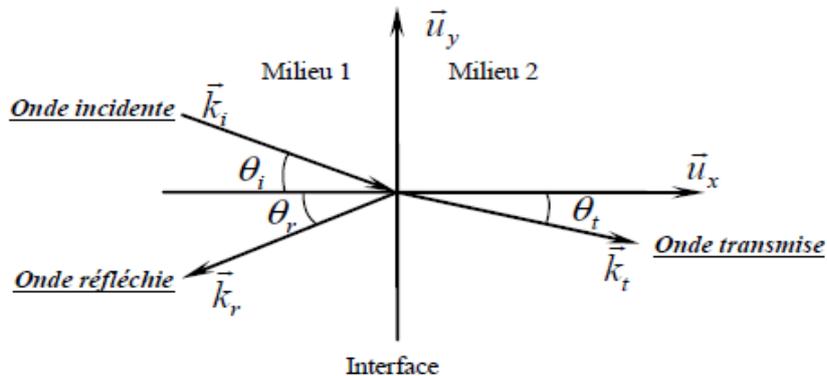
Les principaux matériaux piézoélectriques peuvent se regrouper en trois classes principales [142], les cristaux, les polymères ou copolymères et les céramiques piézoélectriques. Les céramiques de la famille des zirconotitanate de plomb ( $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ) ou PZT sont les plus utilisés dans l'industrie depuis leur découverte en 1954 par Takagi et ses collaborateurs à l'Université de Technologie de Tokyo. L'inconvénient majeur des PZT est certainement leur résistance thermique moyenne. La température au-delà de laquelle le matériau perd irréversiblement ses propriétés piézoélectriques est appelée « température de Curie » ou « point de Curie » [143]. Les transducteurs utilisés dans cette étude possèdent ce type de céramiques piézoélectriques, nécessitant l'utilisation d'un refroidissement efficace.

## **V-2- Propagations des ondes en milieu fini**

Lorsque l'onde acoustique se propage en milieu fermé ou confiné (milieu fini), des phénomènes de réflexion se produisent et il peut y avoir établissement d'un système d'ondes stationnaires.

Lorsqu'une onde incidente progressive rencontre une interface entre deux milieux, une partie de celle-ci est réfléchi sous forme d'onde régressive, tandis que l'autre est réfractée dans le second milieu sous forme d'onde progressive (Figure I-21). La fréquence de l'onde

reste inchangée quel que soit le milieu de propagation. Une interface est définie comme la zone séparant deux milieux de propriétés acoustiques différentes.



**Figure I-21** : Réflexion et transmission d'une onde progressive incidente sur une interface plane.

Lors de la réflexion d'une onde progressive plane dans son milieu d'origine, l'interaction entre l'onde incidente et l'onde réfléchie peut donner naissance à une onde stationnaire. Lors de ce phénomène, l'onde ne se déplace plus et il apparaît des zones de forte et basse pression appelée ventre et nœud. Le déplacement des particules du fluide est alors dépendant de sa localisation au sein de cette onde stationnaire. Il sera maximal au niveau des nœuds de pression et nul dans les ventres de pression.

### **V-3- Effets des ultrasons sur le milieu traversé**

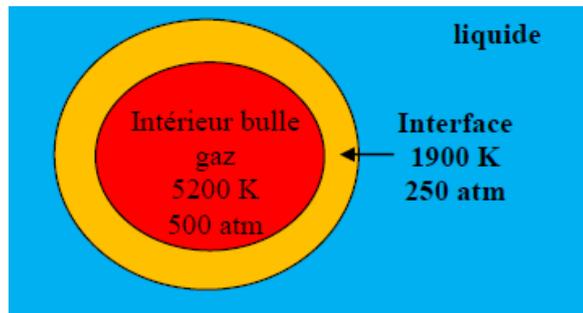
L'interaction de l'onde acoustique avec le milieu liquide de propagation peut se traduire par différents effets. Certains sont dits primaires car directement liés à la propagation de l'onde alors que d'autres, étant des conséquences de ces derniers, sont dits secondaires.

#### *V-3-1- Effets primaires*

##### V-3-1-1- Cavitation acoustique

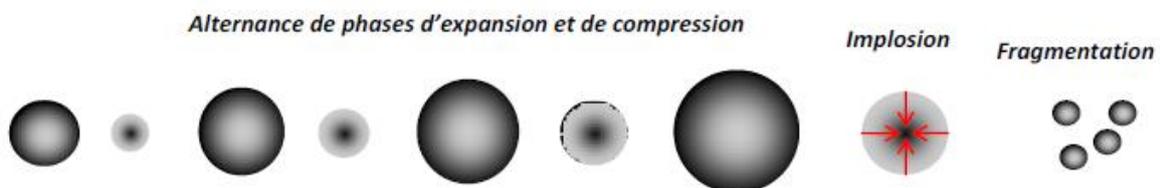
Au sein de l'onde stationnaire, l'activité ultrasonore est maximale dans les ventres de pressions. Dans ces ventres, le liquide est soumis à des dépressions et des compressions successives. A partir d'un certain seuil de dépression, la cohésion moléculaire du liquide peut

être rompue donnant naissance à la création de micro-cavités qui, alimentées par les gaz dissous ou les molécules de liquides vaporisées sous l'effet de la dépression, vont mener à la formation de petites bulles : ce sont des bulles de cavitation. Les conditions de pression et de température à l'intérieure de ces bulles sont drastiques : Elles peuvent atteindre localement plusieurs milliers de Kelvin et plusieurs centaines de bars. La zone d'interface liquide/gaz est également soumise à de fortes valeurs de température et de pression (Figure I-22).



**Figure I-22** : Représentation schématique simplifiée d'une bulle de cavitation.

Ces bulles vont croître lors des phases de dépression et décroître lors des phases de compression. Néanmoins, le volume de gaz entrant dans la bulle lors de la phase d'expansion est plus important que le volume de gaz sortant de la bulle lors de la phase de compression (ceci est dû au fait que la surface d'échange avec le liquide est plus petite) : la bulle grossit à chaque cycle de dépression/compression (Figure I-23). Lorsque celle-ci atteint une taille critique, elle peut imploser violemment au sein du liquide, libérant ainsi de grandes quantités d'énergie. Cette implosion va générer plusieurs effets présentés plus loin.



**Figure I-23** : Représentation schématique de l'évolution d'une bulle de cavitation dans un champ ultrasonore [143].

Deux types de cavitation peuvent être distingués [144] :

- **La cavitation stable** : apparaissant à des fréquences élevées et à des faibles intensités acoustiques, pour laquelle des oscillations de faibles variations de taille de bulle sont notées. Ces bulles ont une durée de vie relativement longue.
- **La cavitation inertielle** : elle est beaucoup plus violente que la précédente. Elle est caractérisée par la croissance rapide et explosive de la bulle suivie d'une violente implosion. Elle est prépondérante aux basses fréquences et hautes intensités.

Le comportement des bulles de cavitation dépend donc fortement des propriétés de l'onde ultrasonore (fréquence, intensité) mais aussi de la nature du liquide (viscosité, tension de surface).

L'implosion des bulles de cavitation stable est beaucoup moins violente que celle des bulles de cavitation inertielle. L'explication réside dans le fait que pour les premières, le volume de la bulle augmente suite à de nombreux cycles de dépression/compression. La bulle se charge donc en gaz qui vont amortir l'implosion de manière considérable.

### V-3-1-2- Effet thermique

L'absorption de l'onde acoustique se traduit par une augmentation de la température du milieu de propagation. Cet effet est à la base de la caractérisation calorimétrique du sonoréacteur qui sera développée plus loin.

La première cause de cette élévation de température est due aux échanges thermiques entre les phases de compression / relaxation. En effet, lors d'un cycle acoustique, la chaleur absorbée par une zone de compression est plus faible que celle cédée lors de la phase de dépression lui succédant. La deuxième cause de l'échauffement du milieu trouve son origine dans les frottements visqueux entre les tranches du liquide. Ce phénomène est donc très dépendant de la nature du liquide, notamment sa viscosité. L'élévation de température au sein du milieu va être à l'origine de courants convectifs.

## V-3-1-3- Courant acoustique

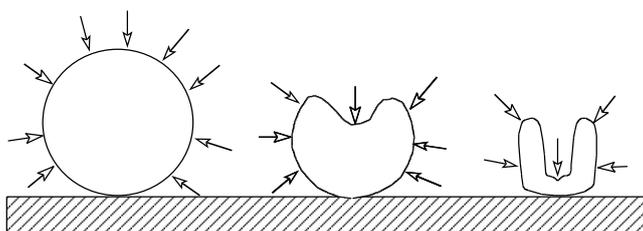
Le courant acoustique est la mise en mouvement macroscopique du milieu de propagation lors du passage de l'onde ultrasonore. Ce courant est dirigé dans le même sens que la propagation de l'onde. Il participe activement à l'agitation globale du milieu irradié.

## *V-3-2- Effets secondaires*

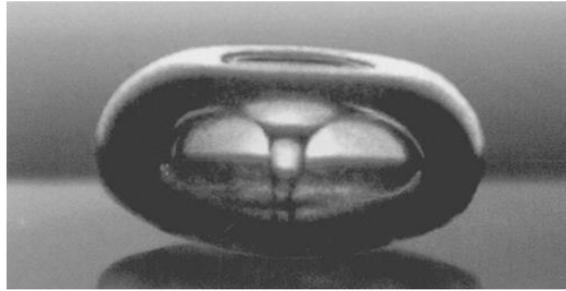
### V-3-2-1- Microjets et onde de choc

L'implosion des bulles de cavitation est très violente et produit une onde de choc et des micro-jets de liquide très véloces. L'énergie dégagée par l'onde de choc dépend de la taille de la bulle lors de son implosion et de la quantité de gaz qu'elle renferme, lesquelles amortissent l'effondrement de la bulle [145, 146].

Au sein de liquide, la bulle implose de manière symétrique en s'effondrant sur elle-même et en produisant des jets de liquide dans toutes les directions. Le phénomène est différent lorsque la bulle se trouve proche d'une paroi au moment où elle atteint sa taille critique. En effet, à proximité d'une surface solide (Figures I-24 et I-25), la bulle s'effondre sur elle-même sous forme toroïdale en entraînant un microjet dirigé vers la paroi. Il se produit alors un micro-jet qui va frapper la surface avec une vitesse très élevée (quelques centaines de mètres par seconde) produisant une action abrasive à la manière d'un jet haute pression [147-149].



**Figure I-24** : Schéma de l'implosion d'une bulle de cavitation à proximité d'une surface.



**Figure I-25 :** *Implosion d'une bulle de cavitation à 10 Hz, à proximité d'une surface rigide [150].*

Ces deux effets réunis (onde de choc et des micro-jets de liquide), très violents à basse fréquence, constituent la principale source d'agitation intense à la surface et sont responsables du pouvoir nettoyant des ultrasons. Ils sont très importants pour notre étude puisqu'ils seront à la base d'effets importants sur le transfert de matière à l'électrode et sur la structure des films, dès les premiers instants de dépôt.

### V-3-2-2- Sonoluminescence

La sonoluminescence fut découverte dans les années 1930 par Harvey et Frenkel [151].

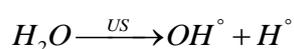
Elle désigne l'émission lumineuse au sein d'un liquide suite à la propagation d'une onde sonore. Bien qu'étant une conséquence de la cavitation, son origine est encore mal connue et plusieurs théories s'opposent à ce niveau:

- **La théorie électrique [151, 152]** qui affirme la décharge d'une double couche électrique à la surface de la bulle lors de son implosion. Cette décharge serait à l'origine d'une ionisation des gaz rares présents dans la bulle, créant ainsi un plasma lumineux.
- **La théorie du point chaud [153, 154]** qui considère que les très hautes températures atteintes lors de l'implosion des bulles de cavitation provoquent une émission lumineuse, de manière semblable à un corps noir.

## V-3-2-2- Sonolyse

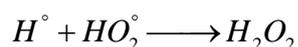
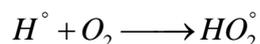
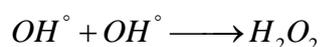
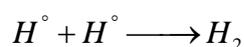
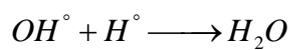
Lors de l'implosion des bulles de cavitation inertielle, les conditions de température et de pression sont drastiques ( $>1000$  K et  $>100$  bars). Les quantités d'énergie ainsi libérées peuvent provoquer la rupture de liaison au sein des molécules du milieu de propagation, souvent de manière homolytique.

La propagation d'ultrasons de puissance dans l'eau va créer une scission homolytique des molécules  $H_2O$  pour former des radicaux hydroxyles et hydrogènes [155] :



Ces radicaux, à la durée de vie très courte, peuvent ensuite se recombiner entre eux ou interagir avec les espèces en solution pour donner lieu à d'autres réactions radicalaires.

Lorimer donne une liste des recombinaisons possibles des radicaux avec les espèces en solution [156] :



D'autre part, Luche [157] distingue deux types de radicaux :

- Les radicaux  $H^\circ$  et  $OH^\circ$  **stables**, dont la durée de vie est supérieure à celle de la bulle de cavitation et qui pourront réagir avec les autres espèces présentes dans le milieu.

- Les radicaux  $H^\circ$  et  $OH^\circ$  **instables**, dont la durée de vie est inférieure à celle de la bulle de cavitation et qui se recombinent entre eux dans la bulle pour former de nouvelles espèces chimiques dans l'eau :  $HO_2^\circ$ ,  $H_2O_2$ ,  $H_2$ .

Ces radicaux sont à l'origine de nombreuses réactions d'oxydoréduction et peuvent interagir avec des ions métalliques ou des composés organiques présents en solution. Néanmoins, la nature radicalaire de ces réactions rend leur contrôle très difficile.

### **V-4- Effets des ultrasons sur l'électropolymérisation**

Les propriétés physico-chimiques d'un polymère dépendent largement des conditions d'élaboration. Les paramètres tels que la température, la nature du solvant, la concentration en monomère de la solution de polymérisation, la nature et la concentration du sel de fond, le potentiel ou le courant d'électropolymérisation sont autant de facteurs qui influencent fortement les propriétés du film. Pour contrôler tous ces paramètres différents, des techniques aussi originales les unes que les autres ont été développées. Nous trouvons l'application d'un champ magnétique lors de la synthèse électrochimique [158], l'utilisation de la centrifugation [159] et l'utilisation de l'ultrason [160-164].

L'étude des effets d'une irradiation ultrasonore lors de la synthèse électrochimique de polymères conducteurs a débuté il y a plus d'une vingtaine d'années. Toutes ces études furent réalisées en présence d'ultrasons basse fréquence dans un premier temps. Des premiers essais avec ultrasons haute fréquence ont vu le jour en 2003 mais n'ont connu qu'un véritable essor en 2009 avec les travaux de l'équipe UTINAM.

#### *V-4-1- Effet des ultrasons basse fréquence*

Différents travaux ont étudié l'influence de l'irradiation ultrasonore basse fréquence sur la morphologie, la cinétique, la conductivité et d'autres propriétés d'un film polymérique.

Tous les scientifiques ayant travaillé sur ce sujet ont remarqué qu'un film du polypyrrole élaboré sous ultrasons que ce soit sur une électrode de platine [164], sur zinc [165] ou sur acier [163, 166] avait une texture surfacique plus fine et plus homogène. Ils ont avancé que ce changement structural est dû à un changement de mécanisme de croissance du film polymère. Ils ont supposé que l'implosion des bulles de cavitation à la surface de l'électrode engendrait un nombre plus élevé de sites de nucléations dès les premiers instants de germination [165, 166]. Ainsi, ces nucléis plus nombreux permettraient une croissance différente du film amenant à la structure surfacique plus fine observée.

Une vitesse et un rendement de polymérisation améliorés sous ultrasons basse fréquence (20 kHz, 44 W) furent également mis en évidence par Yang *et coll.* [163] lors de l'électrosynthèse du PPy. La cinétique plus élevée fut attribuée à une augmentation du transfert de matière des espèces en solution, notamment des monomères, vers l'électrode grâce à la micro-agitation induite par l'onde ultrasonore et à l'implosion des bulles de cavitation diminuant fortement l'effet de couche de diffusion.

Yang *et coll.* [163] ont trouvé aussi que la conductivité électrique du PPy, élaboré en présence de différents sels de fond (TsOH, TsONa, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaNO<sub>3</sub>, NaClO<sub>4</sub>, NaCl), est plus élevée sous effet ultrasonore. En effet, les films de PPy synthétisés sous une puissance de 44 W étaient plus conducteurs. Cette meilleure conductivité fut attribuée à une amélioration du transfert de matière et une meilleure solubilisation des monomères en solution, grâce à l'irradiation sonore, favorisant la synthèse et améliorant les propriétés conductrices des films. Néanmoins, pour les puissances supérieures à 50 W, une grande baisse de la conductivité fut remarquée. D'autre part, Kowalski *et coll.* [166] ont montré que les films de polypyrrole électrosynthétisés en milieu acide phosphorique en présence d'ions molybdophosphates (PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub><sup>3-</sup>) sont deux fois plus dopés sous irradiation ultrasonore.

Comme nous avons vu, le phénomène de cavitation acoustique joue un rôle majeur dans les interactions ultrasons/polymères conducteurs. Néanmoins, ce phénomène peut être très violent et endommager la surface. La cavitation est d'une telle violence à basse fréquence que des sondes de 20 kHz sont utilisées pour nettoyer des coques de bateaux en milieu sous-marin [167]. Yang *et coll.* [163] ont confirmé qu'à 20 kHz l'onde ultrasonore était néfaste à la polymérisation électrochimique du pyrrole si l'intensité de l'irradiation est trop élevée. Afin d'éviter ce phénomène possible et indésirable de destruction partielle, l'utilisation de faisceaux ultrasonores haute fréquence a été proposée.

### V-4-2- Effet des ultrasons haute fréquence

Dans le domaine des ultrasons haute fréquence, le comportement des bulles de cavitation est différent, plus stable et la cavitation est de ce fait beaucoup moins violente [168]. Il est donc possible que, grâce à cela, les effets bénéfiques des ultrasons sur la synthèse électrochimique de polymères conducteurs soient préservés tout en évitant les effets néfastes d'une cavitation trop violente.

En 2003, D.J. Walton [169] a remarqué lors d'une étude secondaire que l'électrodéposition de PPy sous ultrasons pouvait causer beaucoup de problèmes à basse fréquence et a donc proposé de le faire à plus haute fréquence (850 kHz). Il a alors obtenu un film de bonne qualité avec une texture plus fine et plus dense.

En 2009, Lackard et *coll.* [170] ont étudié l'influence de l'application d'ultrasons haute fréquence (500 kHz) sur l'électrosynthèse de films de polypyrrole. Il apparaît que l'application d'ultrasons, bien que n'affectant pas la structure chimique des films obtenus, modifie considérablement leur morphologie. Les observations par la Microscopie à Force Atomique (AFM) et la Microscopie Électronique à Balayage (MEB) ont montré que les films semblent plus homogènes et moins rugueux lorsqu'ils sont élaborés en présence d'une irradiation ultrasonore.

Dernièrement, Et Taouil et *coll.* [171-175] ont largement étudié l'effet de l'irradiation ultrasonore sur l'électropolymérisation du pyrrole. Ils ont montré qu'un revêtement possédant une topographie plus fine et plus homogène est obtenu grâce à l'irradiation ultrasonore haute fréquence. La compacité est aussi fortement influencée par l'utilisation des ultrasons. En effet, une texture beaucoup plus compacte pour les films irradiés fut mise en évidence par une mobilité des ions réduite au sein des films. Le taux de dopage des films est plus élevé suite à l'irradiation acoustique. Néanmoins, l'irradiation sonore provoque une légère diminution de la conductivité électrique. L'activité cavitationnaire semble être à l'origine d'une dégradation des chaînes polymères entraînant une baisse de conductivité mais ce comportement destructeur est faible puisque la conductivité des films irradiés reste correcte. Ces avantages obtenus lors de l'utilisation de l'irradiation ultrasonore, ont permis à ces chercheurs de profiter et d'utiliser ces films dans des systèmes capteurs pH potentiométrique ainsi que dans le domaine anticorrosion lors de la protection de l'acier zingué. En effet, les revêtements irradiés présentent des propriétés surfaciques supérieures permettant une meilleure protection contre la corrosion du substrat.

L'utilisation des ultrasons haute fréquence lors de la polymérisation électrochimique s'avère donc être une technique puissante et efficace, du point de vue du contrôle des propriétés morphologiques des films polymères conducteurs. À ces fréquences, la nature des bulles de cavitation acoustique, majoritairement stables, évite les effets néfastes sur les

propriétés de surface observés pour les irradiations à basse fréquence. Il semble, de ce fait, plus intéressant de travailler à haute fréquence pour ce domaine d'étude.

### VI- Conclusion

A la lumière de cette synthèse bibliographique, il apparaît que :

- L'acier inoxydable subit la corrosion par piqûre suite à la rupture locale de son film passif. Cette dernière est provoquée par les ions agressifs, notamment les ions chlorure, qui sont capables de diffuser à travers le film passif et de s'accumuler à l'interface métal/oxyde, sous forme de complexes solubles. Ceci fragilise l'adhésion de l'oxyde sur le métal et provoque sa rupture.
- Parmi les moyens de protection de l'acier inoxydable contre la corrosion par piqûre en milieu chloruré, l'utilisation des inhibiteurs de corrosion et l'application des revêtements notamment les revêtements polymériques se sont révélés prometteurs.
- Les inhibiteurs inorganiques ont été utilisés par plusieurs chercheurs pour inhiber la corrosion des matériaux passivables comme l'acier inoxydable. Ils augmentent considérablement la résistance à la corrosion par piqûre de ces matériaux.
- Le polypyrrole (PPy) électrochimiquement synthétisé a été très employé pour la protection contre la corrosion des substrats métalliques dont le fer. Son efficacité est liée directement à ses propriétés physicochimiques principalement sa compacité, son adhérence et sa porosité.
- Le dopage du PPy par des inhibiteurs de corrosion ou par l'incorporation de particules a pour but d'améliorer les propriétés et les fonctionnalités du polymère particulièrement sa propriété anticorrosion. Plusieurs dopants ont été utilisés, les uns organiques et les autres inorganiques, comme les ions phosphates, les molybdates, les nitrates etc. Tous les chercheurs sont unanimes quant à l'amélioration de la propriété anticorrosion du PPy-Dopé. D'une façon générale, les anions piégés dans la matrice polymérique, repoussent électrostatiquement les ions chlorures et retarde leur cinétique de diffusion et leur accès à la surface métallique.
- Les particules type oxyde comme  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$  etc peuvent s'incorporer dans la matrice d'un polymère. Leur action est due principalement à leur faible taille et à leur charge de surface. Ainsi, ils diminuent la porosité du polymère en colmatant ses pores. Toutefois, l'obtention d'une solution dispersée de particules dépend de plusieurs facteurs

## Chapitre I : Etude bibliographique

---

notamment le pH et la conductivité de la solution. L'agglomération des particules diminue considérablement leur efficacité.

- L'utilisation des ondes ultrasonores basse et surtout haute fréquence s'est révélée extrêmement prometteuse pour réaliser la synthèse électrochimique de polymères conducteurs.

Au vu des conclusions bibliographique, il apparait que plusieurs voies de recherche peuvent être envisagées pour améliorer la protection contre la corrosion de l'acier inoxydable.

Ainsi, les principaux objectifs de cette thèse s'articulent autour de l'amélioration de la propriété anticorrosion du polypyrrole électropolymérisé sur acier inoxydable, d'une part par l'ajout d'inhibiteur inorganique comme dopant, d'autre part, par l'utilisation de l'effet ultrasonore et par l'incorporation de particules de silice SiO<sub>2</sub> sans et avec ultrasons. Les films composites de PPy élaborés, seront analysés par plusieurs techniques afin de déterminer leur morphologie, leur composition chimique, leur adhérence, leur épaisseur, etc. Leur pouvoir inhibiteur vis-à-vis de la corrosion sera évalué en milieu chloruré 3% NaCl moyennant les techniques électrochimiques classiques et transitoires.

*Chapitre II : Caractérisation électrochimique et physicochimique des films à base de polypyrrole : PPy et PPy-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Comportement à la corrosion en milieu chloruré.*

## I- Introduction

Afin d'améliorer les propriétés anticorrosives d'un film de polypyrrole élaboré électrochimiquement sur une surface d'un acier inoxydable 304, l'ajout d'un inhibiteur inorganique dans l'électrolyte support H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> a été envisagé. Rappelons que lors d'un travail antérieur, ce milieu acide a été choisi parmi d'autres, pour l'électropolymérisation de polymères semi-conducteurs (aniline, pyrrole) sur l'acier inoxydable [176].

Ce chapitre est divisé en quatre sections:

- La première décrit les conditions expérimentales et présente brièvement les techniques employées.
- La deuxième section a été réservée à l'évaluation de l'efficacité de certains inhibiteurs inorganiques vis-à-vis de la corrosion de l'acier inoxydable 304, en milieu chloruré 0,5 M NaCl. Le meilleur inhibiteur sera retenu comme dopant du polypyrrole.
- La troisième partie a été consacrée d'une part, à électro-polymériser sur le substrat métallique (l'acier inoxydable 304), un film de polypyrrole en présence de l'inhibiteur de corrosion et d'autre part, à caractériser le comportement électrochimique et les propriétés physico-chimiques de ce polymère élaboré, par des techniques d'analyse de surface (MEB, IR...). Le polypyrrole (PPy), électrodéposé dans les mêmes conditions que son homologue PPy-Inhibiteur, sera également étudié et servira de référence.
- La dernière section a trait à l'étude du pouvoir protecteur des revêtements polymériques (PPy et PPy-Inhibiteur), en milieu NaCl 0,5 M.

## II- Les conditions expérimentales

### II-1- Préparation des échantillons

Le substrat métallique est un échantillon en acier inoxydable, connu, selon la norme Américaine AISI (American Iron and Steel Institute), sous le nom AISI 304 (nuance d'acier inoxydable courante dans la construction des structures marines).

La répartition massique des éléments de base de l'acier inoxydable en question, (à part l'élément Fe), est donnée dans le tableau II-1.

*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

Deux formes différentes, de substrat ont été utilisées :

- Le premier est sous forme cylindrique, découpé à partir d'une barre d'acier inoxydable (A.I) de section égale à 0,28 cm<sup>2</sup>. L'échantillon découpé est fixé sur un support constitué par une canne coudée conductrice de fil de cuivre ensuite enrobé par une résine polymérisable à froid, étanche et inerte chimiquement. Afin d'obtenir des résultats fiables et reproductibles, la surface de l'échantillon est polie aux papiers abrasifs au carbure de silicium de grade de 400, 600, 800 et 1200, puis rincée avec de l'eau distillée. Ensuite, l'échantillon est dégraissé avec un mélange molaire d'acétone et d'éthanol pour enlever grossièrement les contaminants déposés sur la surface, puis rincé avec l'eau distillée et transféré rapidement dans la cellule d'étude pour éviter toute oxydation avec l'air. Ces échantillons ont servi pour l'électro-polymérisation du pyrrole et le suivi du pouvoir anticorrosion du film polymérique élaboré.

- Le deuxième substrat est sous forme d'une plaque en acier inoxydable (A.I), ayant une surface active de l'ordre de 1cm<sup>2</sup> et le reste de la plaque ainsi que les bords sont recouverts par un scotch inerte. Ces plaques ont été utilisées comme substrats métalliques pour l'électro-synthèse du pyrrole et sa caractérisation morphologique et physicochimique. Cette forme du substrat facilite les observations au MEB, les mesures d'épaisseur et les analyses par la technique Spectroscopie à Décharge Luminescente (SDL). Avant leur utilisation, les plaques ont subi les opérations successives rassemblées dans le tableau II-2.

*Tableau II-2 : Opérations de traitement subies par les plaques en acier inoxydable avant l'essai d'électro-polymérisation.*

<b>Opération réalisée</b>	<b>But de l'opération</b>	<b>Condition de l'opération</b>
<b>Dégraissage chimique</b>	Eliminer les films gras.	Immersion dans une solution de presol 1030 (85 g/L) (bain fournit par la société Conventya) à une température égale à 70°C durant 10 minutes.
<b>Décapage</b>	Eliminer les oxydes métalliques, les dépôts minéraux et les produits solides incrustés	Immersion dans une solution de HNO <sub>3</sub> 10 % pendant une durée de 4 minutes.
<b>Rinçage</b>	Débarrasser la plaque d'acier de sa pellicule de liquide du bain après immersion. Il joue le rôle de barrière antipollution entre deux opérations consécutives.	Rinçage par l'eau distillée après chaque étape décrite ci-dessus.

## II-2- Cellule électrochimique

L'électrodéposition du polymère ainsi que les tests de corrosion, ont été réalisés dans une cellule électrochimique classique à trois électrodes formée par :

- Une électrode de travail en acier inoxydable 304 (A.I),
- une électrode auxiliaire : appelée aussi contre-électrode qui est une tige de platine de surface 1cm<sup>2</sup>. Elle assure le passage du courant,
- une électrode de référence : lors de l'électrodéposition, l'électrode de référence est une électrode en sulfate saturée ESS, alors qu'elle a été remplacée par une électrode au calomel saturée ECS pour les essais de corrosion.

### II-3- Electrolytes

Différents électrolytes ont été utilisés permettant soit d'élaborer électrochimiquement le revêtement polymérique, soit de juger le comportement des substrats métalliques nus et revêtus vis-à-vis de la corrosion et d'évaluer l'efficacité protectrice du matériel organique synthétisé.

#### *II-3-1- Solutions d'électropolymérisation*

L'électropolymérisation a été réalisée dans une solution d'acide phosphorique H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 1 M de pH = 0,9 ± 0,1 renfermant le monomère du pyrrole (Py) à une teneur égale à 0,1 M. Un inhibiteur inorganique a été également rajouté dans le milieu d'électrodéposition.

#### *II-3-2- Milieu corrosif*

L'acier inoxydable est généralement mis en contact des eaux naturelles aérées renfermant des teneurs variables en ions chlorures entraînant la corrosion localisée du matériau. Le milieu retenu est une solution de chlorure de sodium de pH = 6,5 ± 0,2 et de concentration 0,5 M. La salinité de cette solution correspond à celle de l'eau de mer.

Les essais d'électropolymérisation et de corrosion ont été réalisés à température ambiante, dans une solution non agitée et aérée normalement.

### II-4- Techniques d'étude

#### *II-4-1- Techniques d'électrodéposition*

Le tableau II-3 rassemble les techniques d'électrodéposition du polypyrrole. Les principes de ces techniques sont présentés dans l'**Annexe 4**.

*Tableau II-3 : Techniques d'électrodéposition du polypyrrole.*

<i>Techniques d'électrodéposition</i>	<i>Montage</i>	<i>Conditions opératoires</i>
<i>Voltamétrie cyclique</i>	Potentiostat-Galvanostat de type 301 piloté par le logiciel « Voltmaster 4 ».	- Nombre de cycles : 1 à 5 cycles - E = -500 → 1000 mV/ECS - Vitesse : 10 mV/s
<i>Chronocoulométrie</i>		- E = 1000 mV/ECS - Densité de charge appliquée est variable suivant l'épaisseur

La technique de la voltamétrie cyclique a été également utilisée lors de l'étude de comportement électrochimique du substrat métallique dans l'acide phosphorique et des polymères à matrice polypyrrole, dans le milieu d'électropolymérisation. Les limites du potentiel ne sont pas définies au préalable. Elles ont été fixées à chaque fois, selon les résultats obtenus.

#### *II-4-2- Techniques d'analyse et de caractérisation de surface*

Les revêtements organiques à base de pyrrole élaborés ont été analysés par plusieurs techniques d'analyse et de caractérisation de surface (Tableau II-4). Le but est d'une part de comparer leurs propriétés morphologiques, structurales et chimiques. D'autre part, de confronter les résultats d'analyse avec ceux obtenus par les techniques électrochimiques, afin d'élucider le mode de protection des revêtements et d'évaluer leur efficacité. Les principes de ces techniques sont présentés dans l'**Annexe 6**.

**Tableau II-4 :** Techniques utilisées pour l'analyse et la caractérisation de l'acier et son revêtement.

<b>Techniques d'analyse et de caractérisation de surface</b>	<b>Montage</b>	<b>Conditions opératoires</b>	<b>But</b>
<b>Spectroscopie à Décharge Luminescente (SDL)</b>	Instrument de type Jobin Yvon GD	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Anode de 4 mm de diamètre.</li> <li>- Pression = 400 Pa</li> <li>- Puissance = 10 W</li> <li>- Gaz ionisant : Argon</li> </ul>	Détermination de la composition élémentaire des matériaux en fonction de la profondeur.
<b>Spectroscopie Infra-Rouge (IR)</b>	Spectromètre Thermo- Nicolet Nexus 670 FTIR (Thermofischer scientific, Waltham, MA, USA).	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Mélange de KBr + 2% du polymère formé</li> <li>- Résolution = 0,9 cm<sup>-1</sup></li> <li>- Nombre d'onde entre 4000 et 500 cm<sup>-1</sup></li> </ul>	Déterminer la nature des groupements fonctionnels des polymères formés
<b>Microscopie Electronique à Balayage (MEB)</b>	Instrument de type JEOL 5410 LV	Agrandissement : variable	Identifier la topographie des dépôts formés
<b>Profilomètre mécanique</b>	Appareil de type « Dektak 150 Veeco »	Styilet utilisé est en diamant avec un rayon de courbure de 12,5 µm	Déterminer l'épaisseur des revêtements obtenus
<b>Microscope Optique</b>	Appareil de type « Nikon Eclipse LV 150 » piloté par un logiciel d'analyse d'image Kappa	Agrandissement : 20X	Grossir l'image de l'échantillon
<b>Diffractomètre des RX</b>	Diffractomètre X-Ray D8 (Advance Brucker)	<p>Domaine (2θ) :</p> <p>30° → 100°</p>	Identifier la structure cristalline des revêtements après corrosion

*II-4-3- Techniques d'évaluation du comportement à la corrosion*

Le comportement à la corrosion a été étudié par des techniques électrochimiques stationnaire et non stationnaire (Tableau II-5). Les principes de ces techniques sont présentés dans l'**Annexe 5**.

**Tableau II-5** : Techniques d'évaluation du comportement à la corrosion.

Techniques		Montage	Conditions opératoires	But
Techniques électrochimiques stationnaires	Suivi de Potentiel libre en fonction de temps	Potentiostat-Galvanostat de type 301 piloté par le logiciel « Voltmaster 4 ».	Immersion de l'échantillon dans le milieu chloruré durant 1 heure	- Appréhender le comportement électrochimique du substrat métallique revêtu.
	Polarisation cyclique		- La vitesse de balayage = 2 mV/s - courant d'inversion : 3 ou 0,5 mA	- Connaître qualitativement les réactions anodiques et cathodiques responsables du phénomène de corrosion et évaluer l'efficacité du dépôt.  - la détermination de potentiel de piqûration E <sub>piq</sub> et le potentiel de repassivation des piqûres E <sub>rep</sub> .
Techniques électrochimiques non stationnaires	Spectroscopie d'impédance électrochimique	- Solartron SI 1287- SI 1250 piloté par le logiciel « ZSimpWin»  - Modélisation des diagrammes d'impédance à l'aide de la méthode des circuits électriques équivalents moyennant le même logiciel.	- Fréquence : de 100 kHz à 10 mHz  - Amplitude : ΔE ± 10 mV	Suivre l'évolution au cours du temps des propriétés électrochimiques des échantillons revêtus.

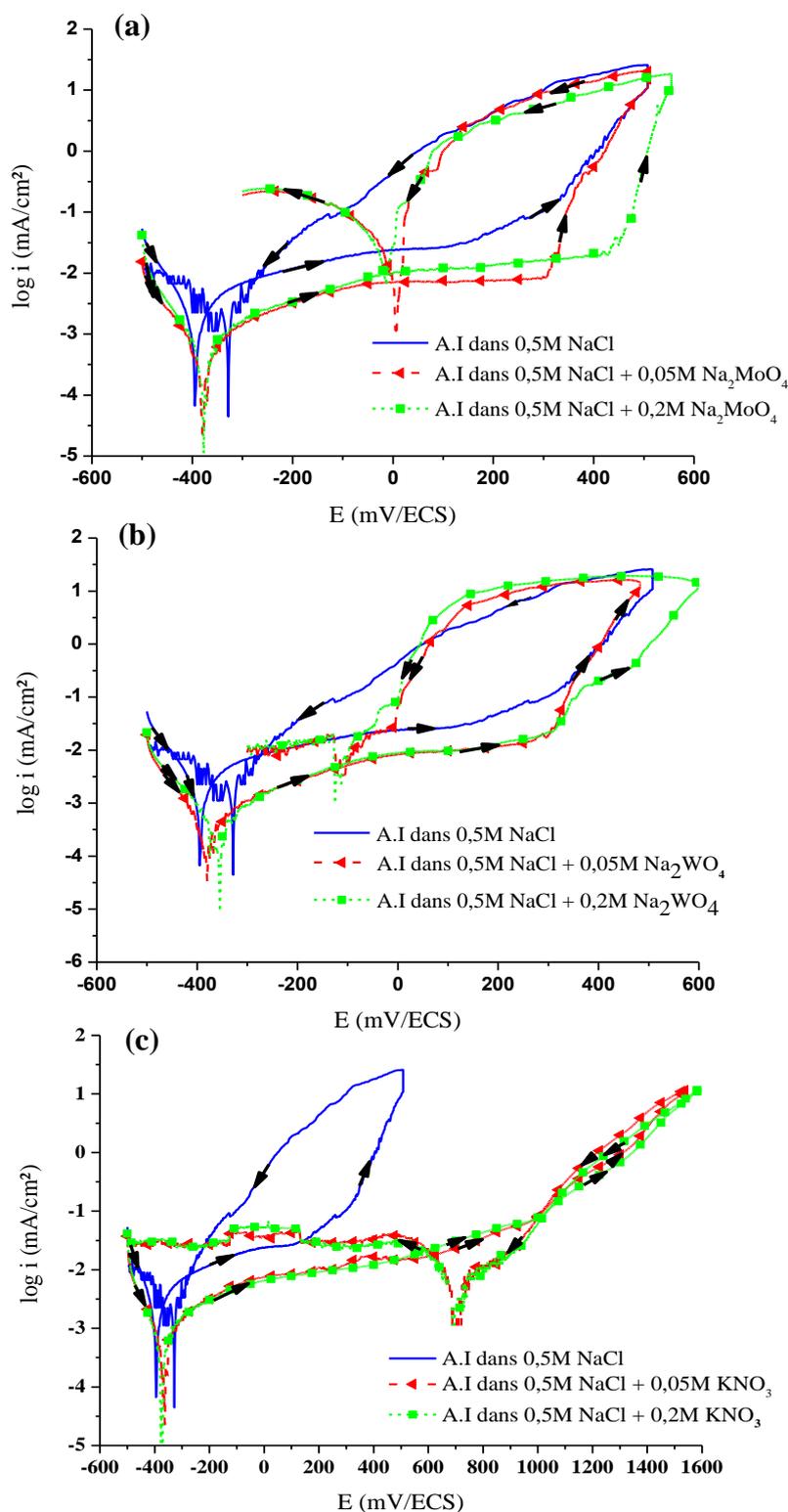
### **III- Effet de l'ajout d'un inhibiteur de corrosion sur le comportement électrochimique de l'acier inoxydable 304**

Avant d'aborder l'étude de l'influence de l'ajout d'un inhibiteur de corrosion, sur les propriétés électrochimique et physique du polypyrrole, nous avons jugé judicieux d'étudier l'effet de quelques inhibiteurs sélectionnés dans la littérature, sur le comportement électrochimique du substrat métallique (acier inoxydable 304, abrégé A.I), dans le milieu corrosif NaCl 0,5 M et dans l'électrolyte support H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 1 M.

#### **III-1- Influence de l'addition de l'inhibiteur en milieu NaCl 0,5 M**

Dans la littérature, différents sels ont été utilisés comme inhibiteur de corrosion pour augmenter la résistance à la corrosion de l'acier inoxydable (A.I) en milieu chloruré 0,5 M [43-45, 177, 178]. Nous avons retenu pour notre étude : le molybdate de sodium (Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>), le tungstate de sodium (Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>) et le nitrate de potassium (KNO<sub>3</sub>). Nous avons évité de tester les inhibiteurs à base de manganèse car cet élément a été considéré comme nuisible. Sa présence conduit à la formation des inclusions type MnS qui ne sont pas stables et ont tendance à se dissoudre favorisant la possibilité d'une attaque localisée de l'acier [177].

La figure II-1 (a, b et c) illustre les courbes de polarisation cyclique du substrat en A.I, enregistrées en milieu 0,5 M NaCl en absence et en présence d'inhibiteurs. Plusieurs concentrations ont été testées pour chaque inhibiteur. Nous présentons uniquement les résultats relatifs à deux concentrations : minimale (0,05M) et optimale (0,2M). Ces courbes ont été enregistrées après une heure de stabilisation, avec une vitesse de balayage égale à 2 mV/s. Le courant d'inversion est égal à 3 mA.



**Figure II-1** : Courbes de polarisation cyclique de l'acier inoxydable enregistrées dans la solution NaCl 0,5M sans et avec l'ajout de l'inhibiteur (a) Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, (b) Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, (c) KNO<sub>3</sub>.

Le tableau II-6 rassemble les paramètres électrochimiques extrapolés à partir de des courbes de polarisation de la figure II-1.

**Tableau II-6 : Paramètres électrochimiques déterminés à partir des courbes de polarisation de la figure II-1(a, b et c).**

$i_{corr}$  : Densité du courant de corrosion,  $E_{corr}$  : Potentiel de corrosion,  $E_{piq}$  : Potentiel de piqûration,  $E_{rep}$  : Potentiel de repassivation.

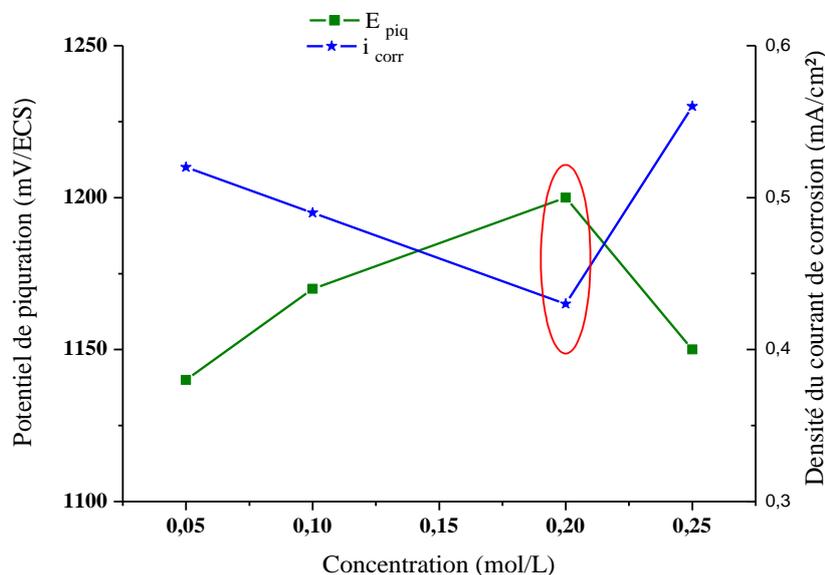
Milieu	$i_{corr} \pm 0,02$ ( $\mu A/cm^2$ )	$E_{corr} \pm 10$ (mV/ECS)	$E_{piq} \pm 10$ (mV/ECS)	$E_{rep} \pm 10$ (mV/ECS)	$E_{rep} - E_{corr} \pm 10$ (mV/ECS)	$E_{piq} - E_{corr} \pm 10$ (mV/ECS)
0,5M NaCl	1,55	-397	247	-329	68	644
0,5M NaCl + 0,05M Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	0,48	-377	312	5,4	382,4	689
0,5M NaCl + 0,2M Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	0,46	-376	425	-12	364	801
0,5M NaCl + 0,05M Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	0,37	-379	310	-120	259	689
0,5M NaCl + 0,2M Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	0,3	-360	335	-12	197	652
0,5M NaCl + 0,05M KNO <sub>3</sub>	0,52	-370	1140	700	1070	1510
0,5M NaCl + 0,2M KNO <sub>3</sub>	0,43	-375	1200	697	1072	1575

En comparant les paramètres électrochimiques, nous remarquons que l'addition d'inhibiteur dans le milieu corrosif, entraîne une diminution au niveau de l'intensité de corrosion ( $i_{corr}$ ) et un anoblissement des potentiels de piqûration et de repassivation :  $E_{piq}$  et  $E_{rep}$ . Le potentiel de corrosion  $E_{corr}$ , ne subit pas de modification notable. Ceci est dû sans aucun doute au pouvoir oxydant des inhibiteurs testés. Ces composés oxydent les ions Fe (II) en ions Fe (III) et ainsi contribuent à la formation de la couche passive. Ainsi, il faut attendre que le fer métallique Fe (0) passe en Fe (II). Ceci qui se produit juste après le potentiel de corrosion  $E_{corr}$ . Donc, les trois sels utilisés peuvent être considérés comme de bons inhibiteurs limitant la corrosion du substrat A.I 304.

La protection la plus efficace est offerte par le nitrate de potassium. En effet, nous observons un changement de l'allure des courbes. Il apparaît un grand domaine de passivation anodique et les valeurs du potentiel de piqûration ( $E_{piq}$ ) sont plus anodiques ce qui indique

une meilleure résistance à la piqûration. En plus, le potentiel de repassivation ( $E_{rep}$ ) et la différence  $E_{rep}-E_{corr}$  sont plus importants indiquant une repassivation rapide des piqûres préexistantes. Ceci montre que, dès qu'une dissolution se produit, les nitrates oxydent le Fe (II) pour former un composé à base de Fe (III) qui retarde la dissolution et bloque les piqûres formées. L'efficacité des nitrates vis-à-vis de la corrosion par piqûres de l'acier inoxydable en milieu chloruré, a été confirmée par d'autres chercheurs [178-182]. Selon certains auteurs [181], une compétition entre l'adsorption de ces ions et les ions Cl<sup>-</sup> sur les sites actifs de surface a été considérée comme la raison de l'inhibition. L'adsorption des ions nitrates dans le film passif augmente la surtension anodique de la dissolution des ions métalliques et par la suite déplace le potentiel critique de rupture de la passivité dans le sens noble.

**Ainsi, l'inhibiteur qui sera ajouté dans le milieu d'électropolymérisation du pyrrole est le KNO<sub>3</sub>.** La concentration adoptée est égale à 0,2 M. En effet, pour des teneurs supérieures en nitrate, le potentiel de piqûration diminue et le courant de corrosion accuse une augmentation (Figure II-2).

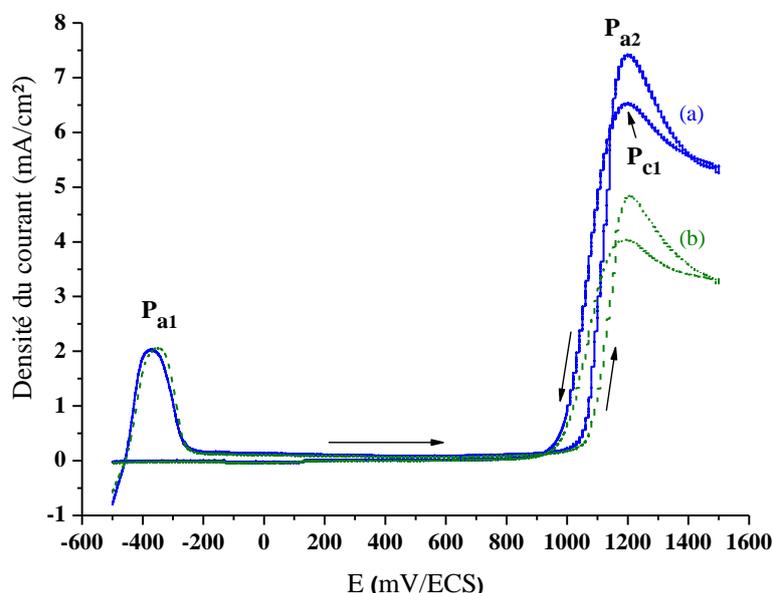


**Figure II-2 :** Variation en fonction de la teneur en nitrate dans la solution NaCl 0,5 M, du potentiel de piqûration et de la densité du courant de corrosion de l'acier inoxydable 304. (Paramètres extrapolés à partir des courbes de polarisations cycliques).

### III-2- Effet des nitrates sur le comportement électrochimique de l'acier inoxydable 304 en milieu H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

Avant d'entamer la synthèse électrochimique du film dopé polypyrrole-nitrate sur l'acier inoxydable 304, il est recommandé d'étudier le comportement électrochimique et le domaine de stabilité de ce substrat dans l'électrolyte support H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 1 M, exempt de monomère, en absence et en présence de KNO<sub>3</sub> 0,2 M.

La figure II-3 illustre le premier voltammogramme enregistré avec chaque système. Le balayage a été effectué entre -500 et 1500 mV/ECS avec une vitesse égale à 10 mV/s.

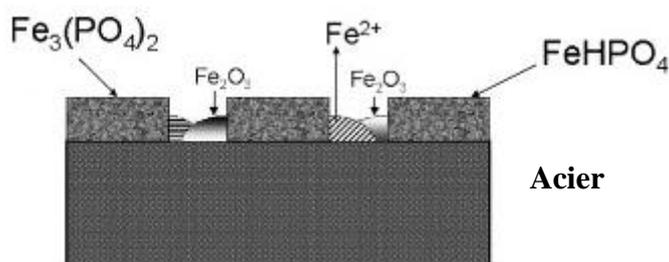


**Figure II-3 :** Premiers voltammogrammes traduisant la réponse électrochimique de l'acier inoxydable dans une solution H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 1M ( $V = 10$  mV/s,  $pH = 0,9 \pm 0,1$ ,  $\theta = 21^\circ C$ )  
a : En absence de KNO<sub>3</sub>  
b : En présence de 0,2M KNO<sub>3</sub>.

La courbe aller laisse apparaître 2 pics anodiques notés Pa<sub>1</sub> et Pa<sub>2</sub>. Le premier pic est lié au processus d'oxydation/passivation traduisant la formation de couches passives à base d'oxyde de fer et de phosphate sur la surface métallique. Selon Macdiarmed [85], cette couche est à base de phosphate « FeHPO<sub>4</sub> ». Elle est formée selon les réactions d'équations II-1 et II-2 :



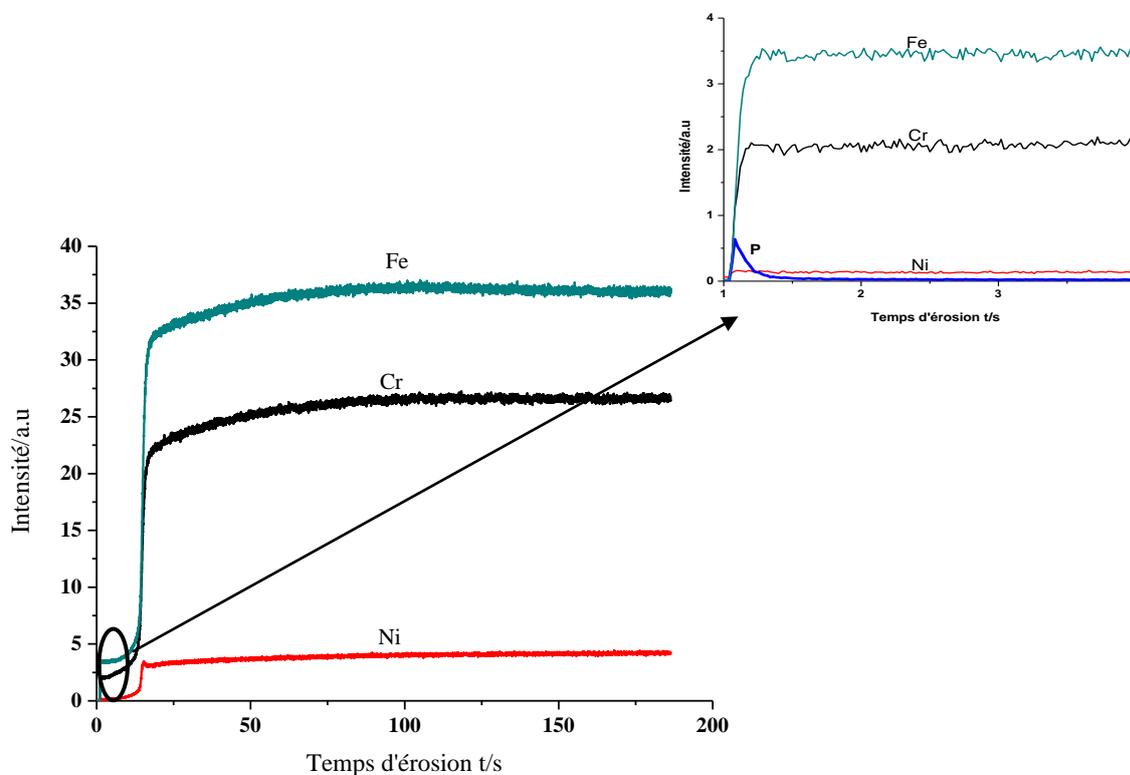
Alors que d'autres auteurs [79] ont mentionné que l'anion de phosphate peut former différents composés avec les ions de Fe suivant le pH de la solution : tels que le composé soluble Fe(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> et les composés insolubles FeHPO<sub>4</sub> et Fe<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Le composé soluble peut se transformer en un film passif d'oxyde de fer (Figure II-4).



**Figure II-4** : Transformation d'une couche de phosphate soluble en un film passif lors d'un processus de corrosion [79].

Dans notre situation et suivant le diagramme de prédominance de l'acide phosphorique (Voir **Annexe 7**), puisque le pH de la solution est de l'ordre de 0,9, nous pensons que la couche passive formée est constituée d'une couche de phosphate sous forme Fe(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> avec un film passif d'oxyde de fer Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Plusieurs chercheurs [81, 84, 85] ont mentionné que cette couche passivante est de bonne qualité.

Ce premier pic est suivi d'un large palier de passivation qui s'étale jusqu'à à peu près 1000 mV/ECS. Afin de confirmer la composition chimique du film passif, nous avons réalisé un essai chrono-ampérométrique (du substrat dans une solution H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 1M), à potentiel imposé égal à 500 mV/ECS durant 10 min. Par la suite, nous avons analysé par Spectroscopie à Décharge Luminescente (SDL), la couche formée sur la surface de l'acier inoxydable (Figure II-5). La figure révèle les profils relatifs aux éléments Cr, Ni et Fe de l'acier inoxydable, ainsi que le profil relatif au P. La couche passive renferme essentiellement les oxydes à base de Cr et de Fe ainsi que le composé de phosphate. Ce dernier existe à l'extrême surface. Les oxydes à base de Ni sont presque négligeables.



**Figure II-5** : Profil SDL de la couche passive formée à potentiel imposé égal 500 mV/ECS, sur un substrat en acier inoxydable dans une solution d'acide phosphorique 1 M.

Au-delà du palier de passivation (Figure II-3), le courant accuse une augmentation considérable traduisant la dissolution métallique. Le deuxième pic Pa<sub>2</sub> a été attribué à une modification de la couche superficielle du métal, précisément à la décomposition de l'oxyde de chrome Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [183, 184]. Le balayage retour est marqué par la présence d'un seul pic noté Pc<sub>1</sub> suivi d'un large palier de passivation. Nous pensons que ce pic est lié à la restauration de la couche passive détruite progressivement lors du balayage anodique et/ou à la formation d'une nouvelle couche protectrice à base de Cr (VI) [185].

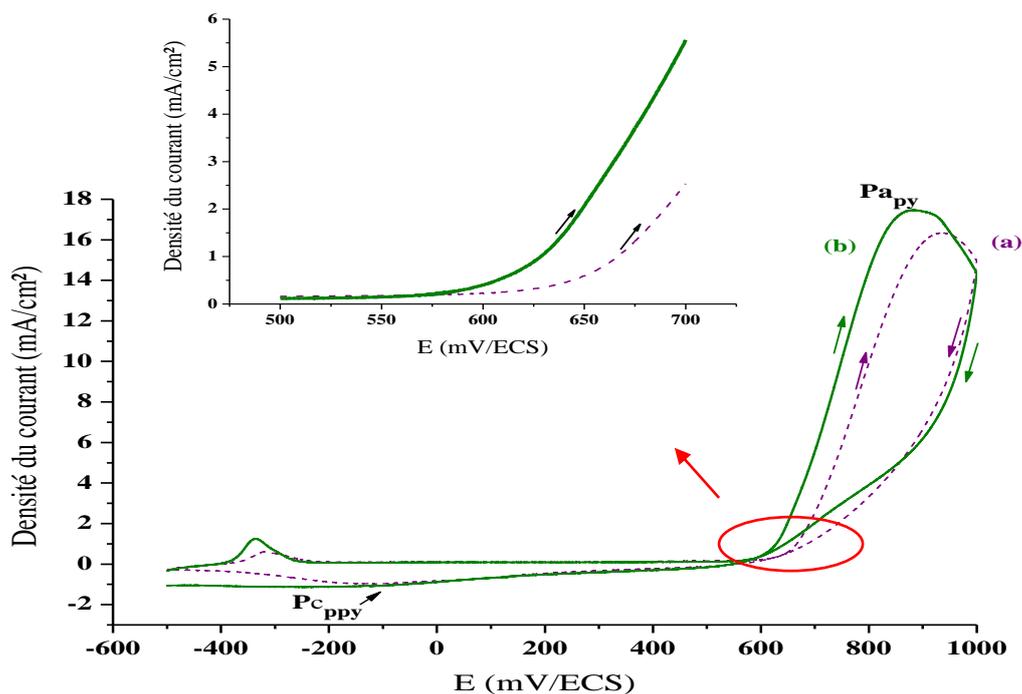
L'addition des ions nitrate a entraîné une diminution remarquable des densités de courant des pics Pa<sub>2</sub> et Pc<sub>1</sub> avec un léger déplacement de la courbe vers la zone anodique. Ce comportement montre que ces ions ont ralenti l'activité anodique du substrat métallique dans l'électrolyte support H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 1 M. Leur présence favorise toujours la formation de la couche passive à base de Fe (III).

## IV- Electropolymérisation du film pyrrole-nitrate sur l'acier inoxydable 304

Après l'étude du comportement de l'acier inoxydable dans l'électrolyte support H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 1M en absence et en présence de KNO<sub>3</sub>, nous avons synthétisé électrochimiquement les films à base de polypyrrole : PPy (servira de référence) et PPy-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> sur le substrat métallique en acier inoxydable 304.

### IV-1- Effet du nitrate sur l'oxydation électrochimique du monomère pyrrole

La figure II-6 montre les voltammogrammes d'une électrode en acier inoxydable 304, enregistrés dans une solution H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 1M, contenant de pyrrole à la concentration 0,1 M, en absence et en présence de 0,2 M KNO<sub>3</sub>. Afin d'éviter la dissolution métallique, la polarisation a été limitée à un domaine de potentiels s'étalant de -500 à 1000 mV/ECS.



**Figure II-6 :** Voltammogrammes relatifs aux premiers cycles traduisant la réponse électrochimique de l'acier inoxydable dans H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 1M + 0,1M du pyrrole ( $V = 10 \text{ mV/s}$ ,  $\text{pH} = 0,9 \pm 0,1$ ,  $\theta = 21^\circ\text{C}$ )  
a- En absence de KNO<sub>3</sub>  
b- En présence de KNO<sub>3</sub> 0,2M.

Nous observons la diminution de l'intensité du pic P<sub>a1</sub>. Cette décroissance indique que le monomère a été adsorbé à la surface métallique renforçant sa passivité et augmentant sa résistance à la dissolution. L'oxydation du monomère commence vers  $\sim 630 \pm 2$  mV/ECS au cours duquel, il y'a sans aucun doute la formation du radical cation correspondant. L'augmentation du courant donne naissance à un pic irréversible. Lors du balayage retour, un pic cathodique apparaît vers  $-100 \pm 2$  mV/ ECS, caractéristique de la réduction du produit formé sur l'électrode lors du balayage aller.

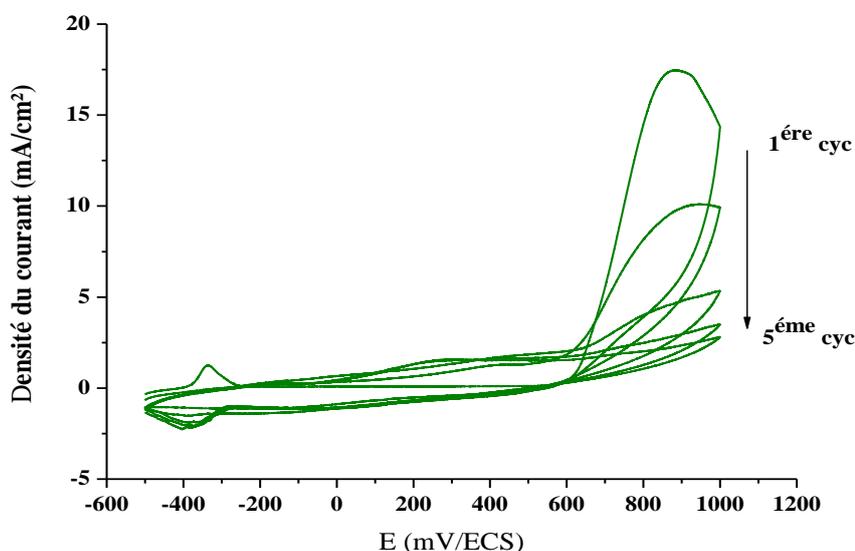
En présence de nitrate, l'oxydation du monomère intervient à un potentiel légèrement plus faible ( $\sim 580 \pm 2$  mV/ECS) que celui observé en absence de nitrate. Cette diminution du potentiel peut être liée à l'interaction entre le monomère et le nitrate. Cette interaction influe les niveaux électroniques au sein de la structure du pyrrole, ce qui pourrait expliquer la diminution du potentiel d'oxydation [186, 187].

En outre, nous remarquons que les densités des pics d'oxydation du pyrrole (P<sub>a<sub>py</sub></sub>) et de réduction (P<sub>c<sub>ppy</sub></sub>) du polypyrrole (PPy) augmentent. Selon la littérature [188, 189], cette augmentation est due à :

- La participation des ions nitrate au phénomène de l'électropolymérisation du pyrrole et / ou à la pénétration des ions nitrate dans le film polymérique.

- L'augmentation de la conductivité de la solution. Afin de vérifier ce résultat, nous avons mesuré la conductivité de la solution. Avant l'ajout du nitrate, la valeur est de l'ordre de  $50 \pm 1$  mS/cm et elle devient  $70 \pm 1$  mS/cm après addition KNO<sub>3</sub>. Ceci confirme bien que les ions interviennent faiblement dans le processus d'électropolymérisation du pyrrole.

La figure II-7 représente maintenant les voltammogrammes successifs obtenus lors de l'électropolymérisation pyrrole (0,1M), en milieu H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (1M), en présence de 0,2 M KNO<sub>3</sub>.



**Figure II-7 :** Voltammogrammes cycliques obtenus lors de la croissance du film PPy-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> sur l'acier inoxydable dans la solution H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 1M + 0,1M du pyrrole + 0,2 M KNO<sub>3</sub> (V = 10 mV/s, pH = 0,9 ± 0,1, θ = 21°C).

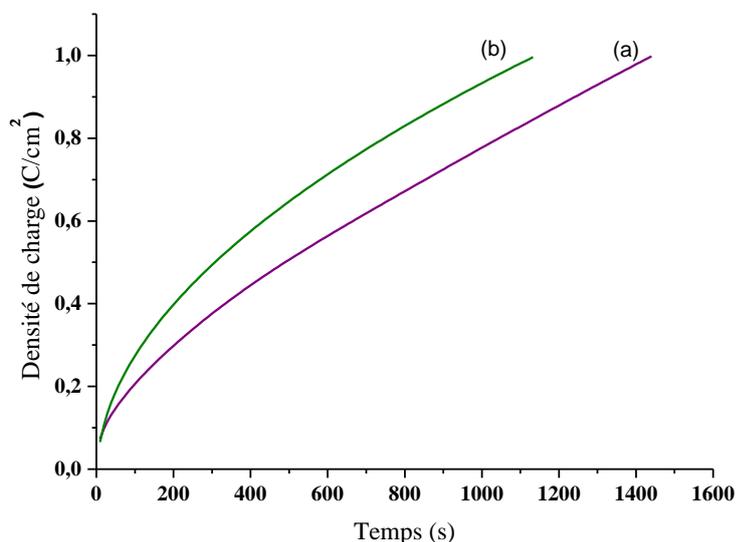
En augmentant le nombre de cycles, le pic Pa<sub>1</sub> disparaît évidemment et le pic Pa<sub>py</sub> se déplace vers des potentiels moins anodiques et sa densité de courant diminue. Selon la littérature [190], cette diminution est liée à une décroissance de la réactivité de la matrice polymérique. Ceci aboutit généralement à la formation d'un polymère faiblement conducteur.

Il est à noter que la même évolution a été observée avec le PPy [191]. Comme pour son homologue le PPy, le polymère PPy-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> est faiblement conducteur [186]. Les ions nitrates n'améliorent pas de manière significative le taux du dopage du polymère PPy. Ce résultat sera vérifié ultérieurement par le calcul du taux de dopage des deux polymères.

#### IV-2- Electropolymérisation par chronocoulométrie

La chronocoulométrie est une technique qui permet de fixer la quantité de charge apportée à l'électrode afin de contrôler l'épaisseur des films déposés. Nous avons utilisé cette technique afin de contrôler la quantité de polymère déposée, donc l'épaisseur, et obtenir des résultats comparables. La figure II-12 présente l'évolution de la densité de charge au cours de

temps lors de l'élaboration des films de PPy et de PPy-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> sur le substrat en A.I, en fixant une quantité de charge égale à 1C/cm<sup>2</sup>.



**Figure II-8** : Courbe type de chronocoulométrie de PPy élaboré : (a) sans KNO<sub>3</sub>, (b) avec KNO<sub>3</sub>. Densité de charge appliquée est 1C/cm<sup>2</sup>  
Electrolyte support : H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 1M + Pyrrole 0,1M .

Nous remarquons que la quantité de charge souhaitée est atteinte un peu plus rapidement en présence des ions nitrates (Tableau II-7).

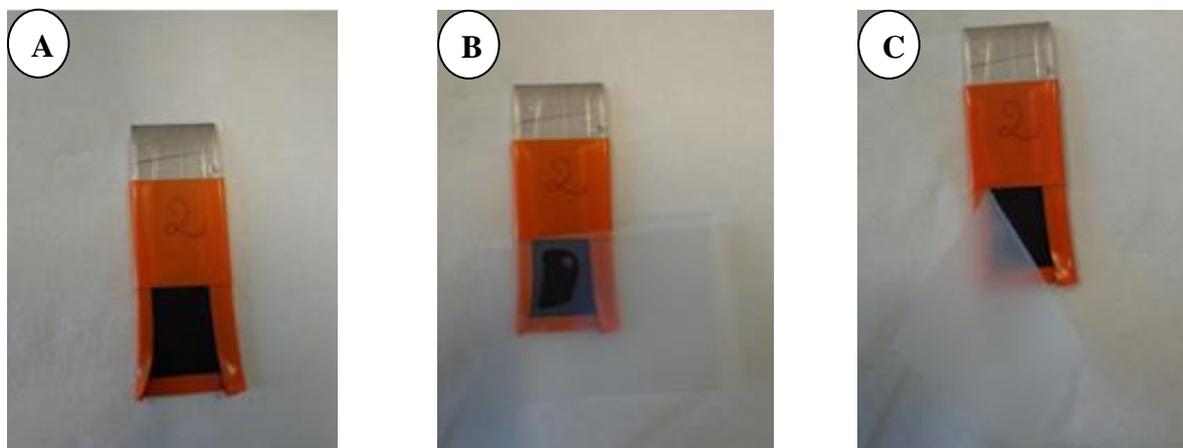
**Tableau II-7** : Temps de synthèse de PPy par chronocoulométrie en absence et en présence de nitrates.

Densité de charge (C/cm <sup>2</sup> )	Temps (s)	
	Sans NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Avec NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
1	1424	1130

Les ions nitrates ont augmenté légèrement la cinétique d'électropolymérisation du pyrrole. Ceci corrobore les résultats précédents.

Avant de continuer notre étude, nous avons vérifié l'adhérence, par un test scotch, des films polymériques PPy et PPy-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, formés en milieu acide H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> sur l'acier inoxydable. Ce test consiste à coller un morceau de scotch sur la surface de polymère et de le retirer après

(Figure II-9). C'est un test classique qui permet d'évaluer rapidement et qualitativement l'adhésion de film [192].



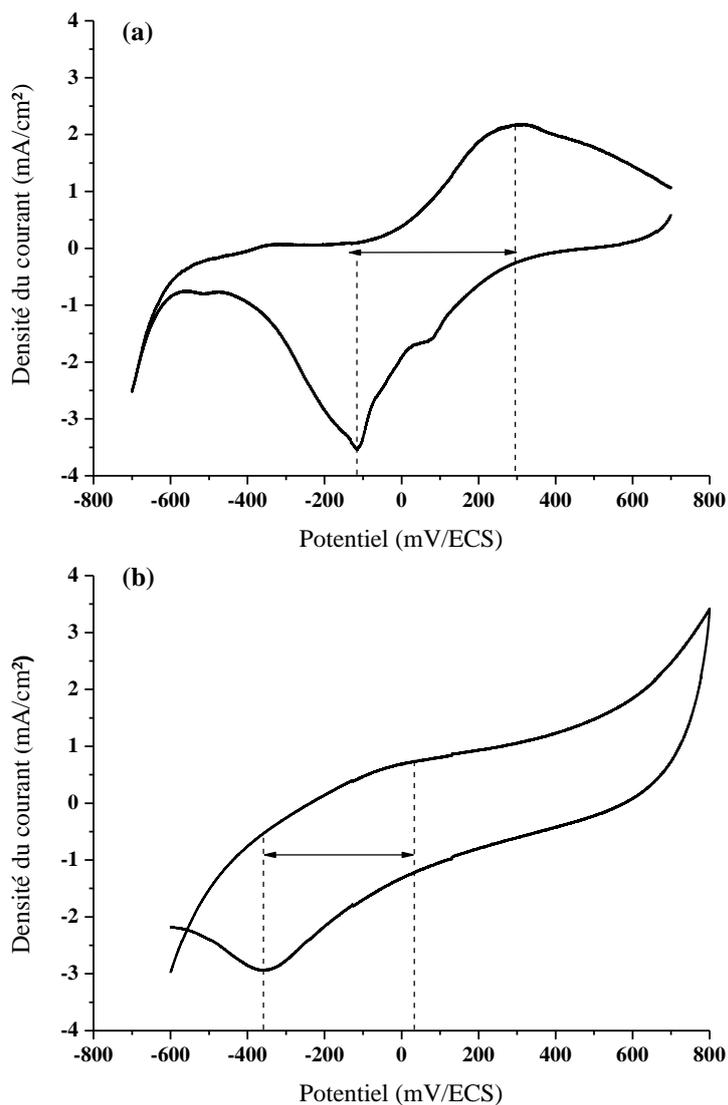
**Figure II-9:** Vérification de l'adhérence du film de PPy-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (par un test scotch), formé par chronocoulométrie sur l'acier inoxydable à partir d'une solution renfermant : 1M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> + 0,1 M Pyrrole + 0,2 M KNO<sub>3</sub>. (A, B, C sont les étapes du test).

Le test scotch, révèle que les revêtements polymériques (PPy et PPy-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), formés dans l'acide phosphorique par chronocoulométrie (1 C/cm<sup>2</sup>) apparaissent bien adhérents à la surface de l'acier inoxydable 304. En outre, l'observation visuelle, révèle qu'ils possèdent la même couleur, de nuance noirâtre.

## V- Caractérisation électrochimique des films obtenus

### V-1- Comportement électrochimique des films

L'électroactivité des films du PPy et PPy-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> obtenus par chronocoulométrie, a été étudiée dans l'acide phosphorique exempt de monomère, par voltammétrie cyclique. La figure II-10 présente les voltamogrammes obtenus à une vitesse de balayage égale à 10 mV/s.



**Figure II-10** : Voltammogrammes cycliques du film du PPy (a) et du film PPy-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (b) réalisés dans une solution aqueuse 1M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Vitesse de balayage : 10 mV/s.

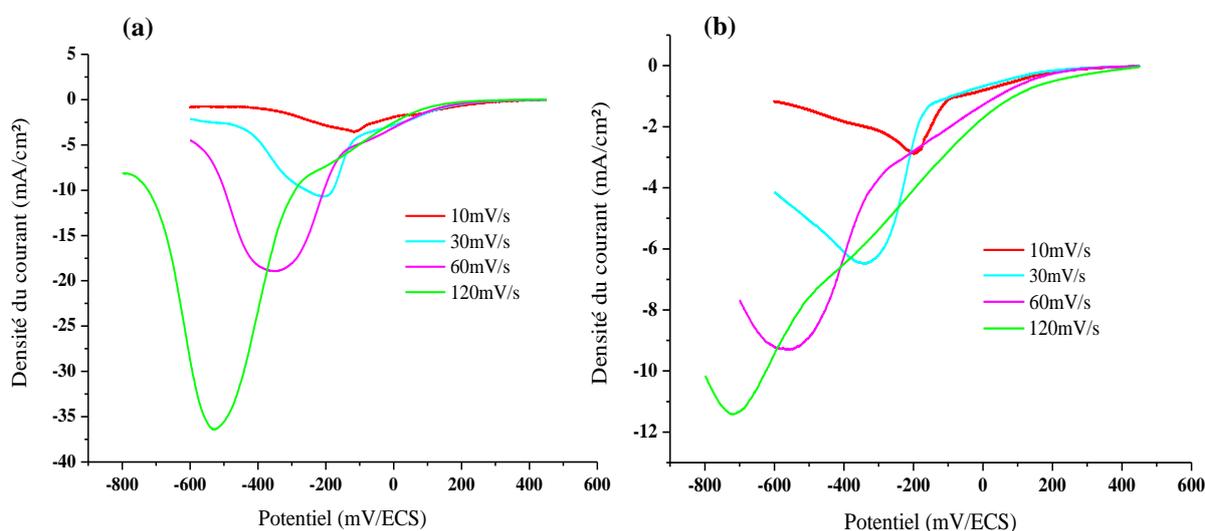
La présence des pics d'oxydation et de réduction des polymères, montre que les dépôts sont électroactifs, stables et présentent un bon comportement redox. Nous notons que les positions des pics d'oxydation et de réductions sont différentes. La différence  $\Delta E = |E_{pc} - E_{pa}|$  n'est pas nulle, ce qui montre que les films polymériques PPy et PPy-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> présentent une bonne réversibilité [193].

En voltammétrie cyclique, un des paramètres important est la dépendance du courant anodique et cathodique en fonction de la vitesse de balayage [119, 194, 195]. Le phénomène

redox peut être limité par deux phénomènes distincts mais indispensables l'un pour l'autre. Le premier est une limitation du transfert électronique entre l'électrode et le film polymère, c'est une limitation cinétique. Le deuxième type de limitation est la limitation diffusionnelle des ions dans le film. Si l'intensité du pic est directement proportionnelle à la vitesse de balayage  $v$ , le transfert de charge limite la réaction et le mode est dit cinétique. Si l'intensité de pic est proportionnelle à la racine carrée de la vitesse de balayage, le mode est plutôt diffusionnel.

Afin d'étudier l'influence de la vitesse de balayage sur le transfert de charge à travers les films (PPy et PPy-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), nous avons réalisé une étude par voltamétrie cyclique à différentes vitesses, dans la même solution d'acide phosphorique exempte de monomère. Seul le premier scan en réduction est pris en compte car il a été montré par des études microgravimétriques [196, 197] et des mesures de déflexion de faisceau optique [198] que les pics cathodiques sont plus appropriés pour l'étude des phénomènes de diffusion des ions que les pics anodiques. En effet, pour ces derniers, une participation mutuelle des cations dans les phénomènes de compensation de charge est souvent remarquée, particulièrement pour les hauts potentiels anodiques et même en présence de contre-ions très mobiles dans le film.

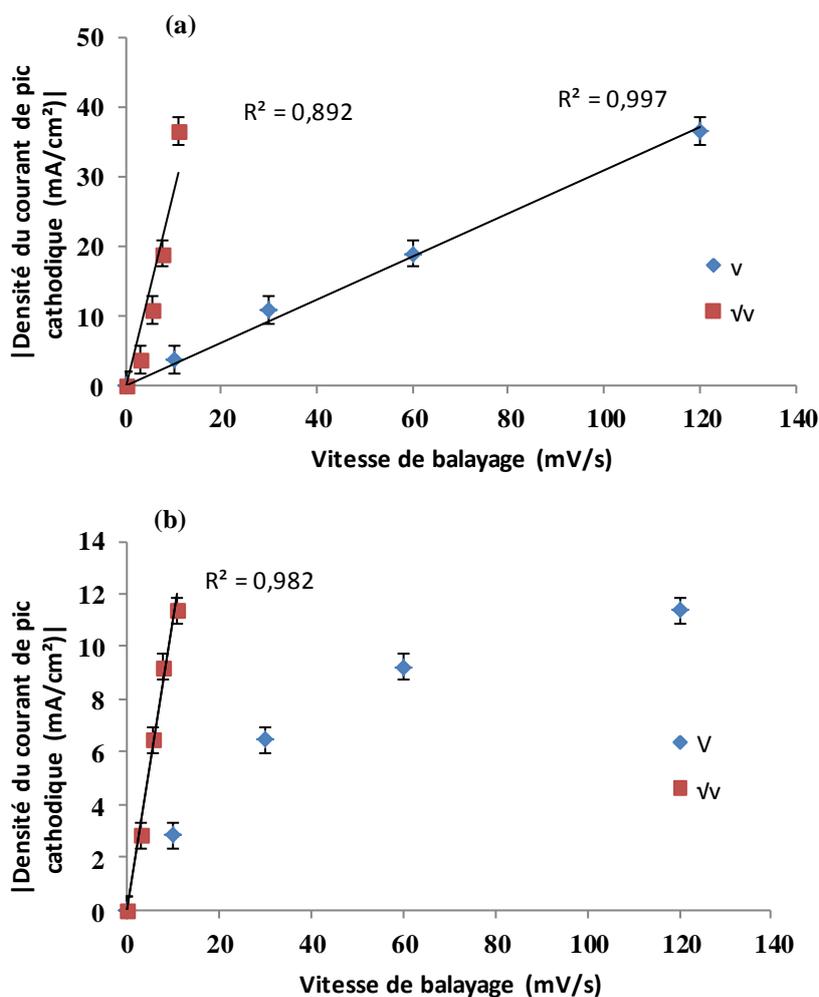
La figure II-11 visualise les courbes de polarisation enregistrées.



**Figure II-11** : Courbes de polarisation cathodique du film de PPy (a) et du film PPy-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (b) enregistrées dans un électrolyte support H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 1M, à différentes vitesses de balayage.

Nous notons une évolution des pics de réduction avec la vitesse de balayage. Lorsque la vitesse augmente, le pic se déplace vers des potentiels plus cathodiques et sa densité de courant augmente en valeur absolue.

La figure II-12 montre les courbes de la variation de la valeur absolue des intensités de pic de réduction en fonction de la vitesse de balayage  $v$  et sa racine carrée.



**Figure II-12** : Variation de la valeur absolue de la densité du courant cathodique du film de PPy (a) et du film PPy-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (b) en fonction de la vitesse de balayage.

Nous remarquons que le phénomène de réduction, dans le cas du PPy, est limité par le transfert de charge. En effet, le courant est linéaire à  $v$  ( $R^2 = 0,997$ ).

Pour le PPy-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, le courant varie linéairement avec  $\sqrt{v}$  ( $R^2 = 0,982$ ) tandis que la variation avec  $v$  n'est pas linéaire. Il semblerait donc que le phénomène de réduction soit limité par la diffusion des ions au sein du film et non pas par le transfert de charge.

Le taux de dopage  $\gamma$  du polymère qui correspond au nombre d'électrons échangés par motif élémentaire a été déterminé à l'aide de l'équation suivante [199] :

$$Q_i / Q_f = (2 + \gamma) / \gamma, \text{ soit encore } \gamma = 2 / ([Q_i / Q_f] - 1) \quad \text{Eq II-3}$$

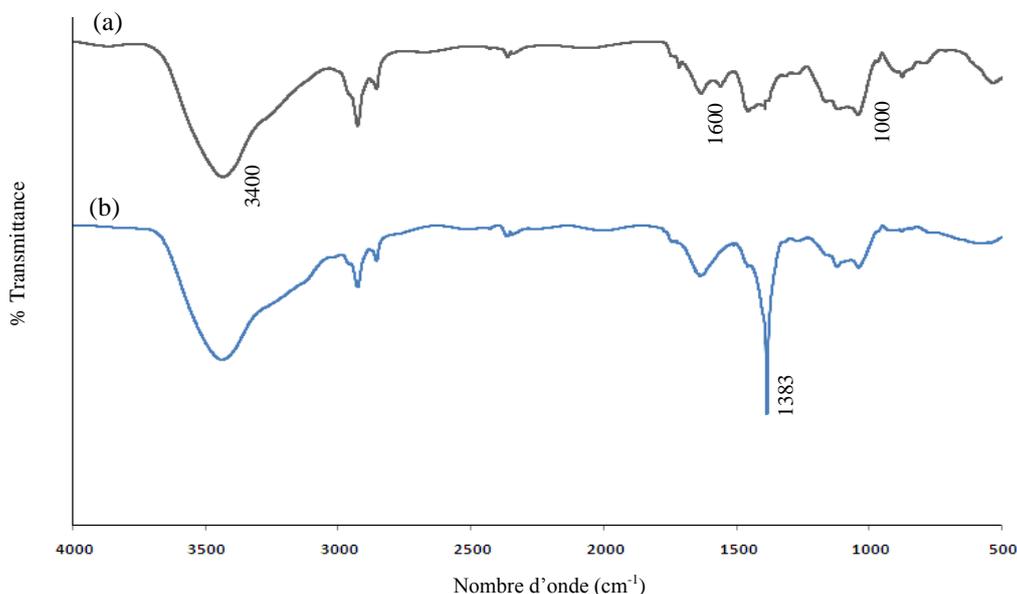
Avec  $Q_i$  la densité de charge requise pour l'électrodéposition du film et  $Q_f$  la densité de charge faradique échangée lors de la caractérisation du film. Nous avons obtenu une valeur de  $\gamma$  égale à  $0,25 \pm 0,05$  avec les deux types de films. C'est-à-dire qu'il y a insertion d'un contre ion pour quatre motif du pyrrole. Cette valeur est en accord avec celle obtenue par Diaz et coll. [200] qui ont montré par analyse élémentaire que le taux de dopage pour le polypyrrole était compris entre 0,2 et 0,3. Ainsi, comme nous l'avons déjà signalé précédemment, les nitrates interviennent faiblement dans le dopage du pyrrole.

## VI- Caractérisation physicochimique du film polypyrrole-nitrate

### VI-1- Analyse par Spectroscopie I.R.

Afin d'accéder à la composition des films polymériques, nous avons réalisé une analyse de la surface par spectroscopie I.R.

La figure II-13, représente les spectres IR des films à base de polypyrrole : PPy et PPy-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, élaborés électrochimiquement en milieu H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 1M, sur le substrat en acier inoxydable 304, par voltamétrie cyclique.



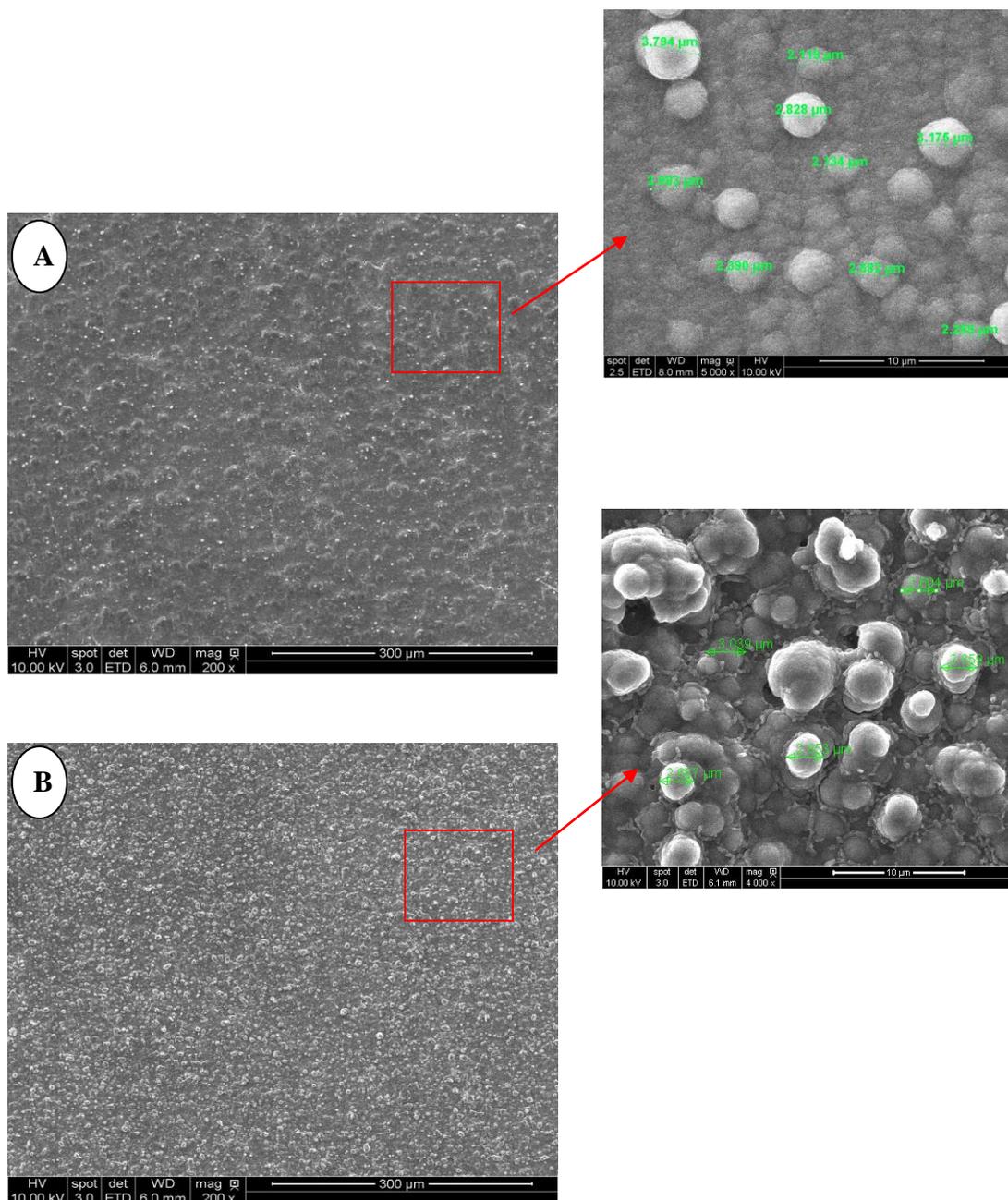
**Figure II-13** : Spectres Infrarouge du polypyrrole électrodéposé sur l'acier inoxydable en milieu H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 1M+ 0,1 M Pyrrole  
a- en absence de KNO<sub>3</sub>  
b- en présence de KNO<sub>3</sub> 0,2M.

Les principaux bandes du PPy sont ; la vibration de N-H à 3400 cm<sup>-1</sup> et la vibration de C=C vers 1600 cm<sup>-1</sup>. En outre, une large bande est observée vers 1000 cm<sup>-1</sup>. Elle est relative à la vibration du groupement du phosphate (P-O) [201].

Nous remarquons que la bande caractéristique des nitrates (environ 1383 cm<sup>-1</sup>) [202] apparaît sur le spectre de la figure II-13(b). Ce résultat montre que ces ions ont diffusé dans la chaîne polymérique. En effet, cette bande est absente sur le spectre de la figure II-13(a).

## VI-2- Caractérisation morphologique par MEB

Les films polymériques ont été observés au Microscope Electronique à Balayage (Figure II-14). Visuellement, les deux films ont une teinte noire et semblent durs et rugueux.



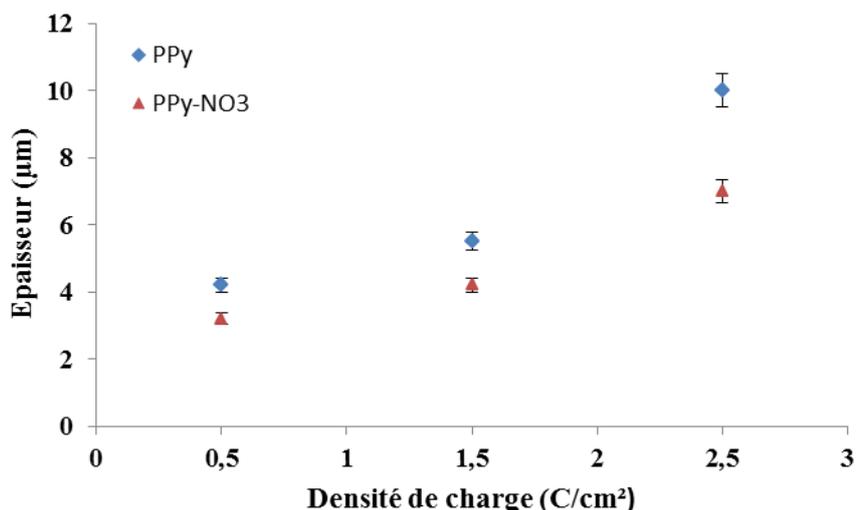
**Figure II-14** : Images obtenues par MEB du film du PPy élaboré en milieu H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 1 M+ 0,1 M Pyrrole  
a- en absence de KNO<sub>3</sub>  
b- en présence de KNO<sub>3</sub> 0,2 M.

Nous reconnaissons la structure globulaire en forme de choux fleurs du PPy pour les deux revêtements. Ces derniers recouvrent pratiquement toute la surface. Ils paraissent compacts et sans défauts. Toutefois, le film PPy-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> semble plus dense. Nous avons tenté de

mesurer la taille des grains. Nous remarquons qu'elle est pratiquement la même avec les deux films, de l'ordre de  $2,7 \pm 0,5 \mu\text{m}$ .

### VI-3- Contrôle de l'épaisseur des films polymériques

Afin de contrôler la quantité de polymère déposée et obtenir des résultats comparables, une variété de films a été élaborée à différentes densités de charges, égales à 0,5, 1,5 et 2,5 C/cm<sup>2</sup>. Les épaisseurs de films obtenus ont été mesurées par un profilomètre mécanique. La figure II-15, montre la variation de l'épaisseur en fonction de la densité de charge imposée des films du PPy élaborés, sans et avec l'ajout de l'inhibiteur KNO<sub>3</sub>.



**Figure II-15** : Epaisseurs en fonctions de la quantité de charge, du film de PPy élaboré en milieu 1M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> + 0,1 M Pyrrole, sans et avec l'ajout de l'inhibiteur KNO<sub>3</sub>.

Nous remarquons que l'épaisseur augmente avec la quantité de charge imposée. En outre, pour la même densité de charge, les films PPy-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, possèdent des épaisseurs légèrement inférieures.

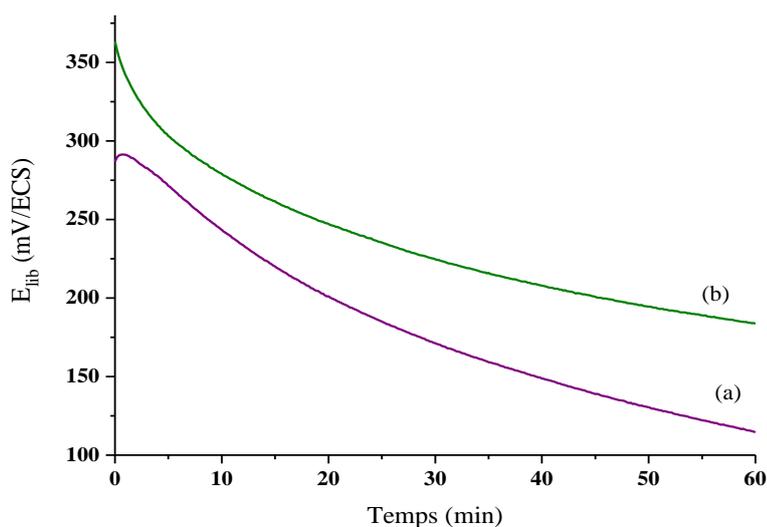
## VII- Comportement vis-à-vis de la corrosion des systèmes PPy/A.I et PPy-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/A.I

L'efficacité des films de polymères PPy et PPy-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> élaborés sur l'acier inoxydable (A.I), vis-à-vis de la corrosion, a été étudiée en milieu NaCl 0,5M, moyennant le suivi du potentiel libre ( $E_{lib} = f(t)$ ), l'enregistrement des courbes de polarisation cyclique ( $I = f(E)$ ) et la mesure de l'impédance électrochimique au cours du temps.

Les films ont été synthétisés par chronocoulométrie avec une densité de charge de 1C/cm<sup>2</sup> pour le PPy élaboré sans KNO<sub>3</sub> et à 1,6 C/cm<sup>2</sup> pour celui élaboré avec l'ajout de KNO<sub>3</sub>. Les films obtenus possèdent une épaisseur voisine de  $5 \pm 0,2 \mu\text{m}$ .

### VII-1- Etude du comportement à la corrosion par piqûre des systèmes PPy/A.I et PPy-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/A.I

Le comportement à la corrosion par piqûre de l'acier inoxydable revêtu par le film polymérique PPy ou PPy-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, a été étudié moyennant l'enregistrement des courbes de polarisation cycliques en milieu NaCl (0,5M). Le tracé a débuté après une heure d'immersion dans le milieu corrosif, des électrodes revêtues. Au cours de cette période, nous avons enregistré l'évolution du potentiel libre des systèmes étudiés (Figure II-16).



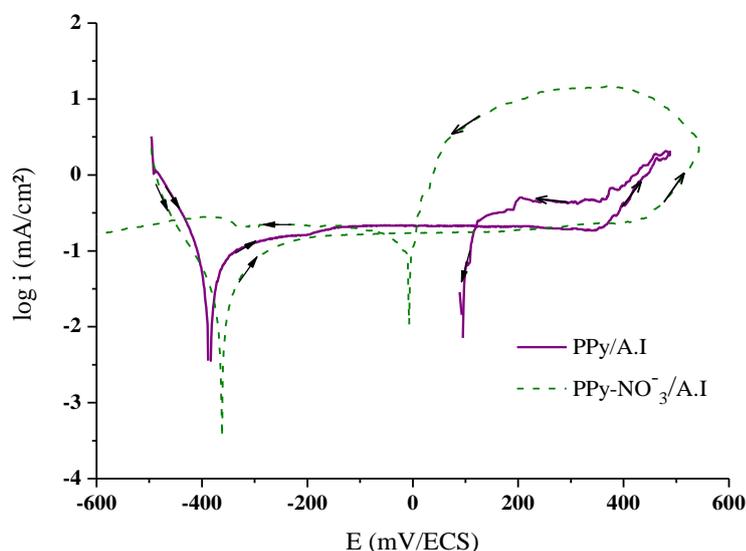
**Figure II-16** : Courbes  $E_{lib} = f(t)$  enregistrées en milieu NaCl 0,5M ( $pH = 6,5$ ,  $\theta = 21^{\circ}\text{C}$ ) des systèmes PPy/A.I (a) et PPy-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/A.I (b).

En comparant les deux courbes, nous remarquons que :

- les valeurs du potentiel libre sont généralement plus anodiques avec le film PPy-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Il apparaît que ce dernier offre une bonne barrière vis-à-vis de la diffusion de l'oxygène et des chlorures. Il s'ensuit un ralentissement de la réaction de l'oxydation métallique, entraînant l'anoblissement du potentiel libre.

- Le potentiel libre diminue au cours de l'immersion mais demeure toujours élevé. Quand l'électrolyte atteint la surface métallique, le potentiel diminue. La présence des chlorures engendre la dissolution de l'acier. Néanmoins, les nitrates insérés dans le film polymérique, sont toujours disponibles pour accéder la surface métallique et agir comme oxydant. Ceci rétablit la passivité.

La figure II-17 illustre les courbes de polarisation cyclique enregistrées dans le milieu NaCl 0,5 M, des systèmes PPy/A.I et PPy-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/A.I. Le balayage commence à partir de -500 mV/ECS et évolue vers le domaine anodique avec une vitesse de balayage en potentiel égale à 2 mV/s. Le courant d'inversion est égal à 0,5 mA.



**Figure II-17 :** Courbes de polarisation cyclique enregistrées en milieu NaCl 0,5M (pH = 6,5,  $\theta = 21^{\circ}\text{C}$ ) des systèmes PPy/A.I et PPy-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/A.I.

Le tableau II-8 rassemble les paramètres électrochimiques déterminés à partir des courbes de la figure II-17.

**Tableau II-8 : Paramètres électrochimiques déterminés à partir des courbes de polarisation cyclique de la figure II-17.**

Systèmes	$i_{corr} \pm 5$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$E_{corr} \pm 10$ (mV/ECS)	$E_{piq} \pm 20$ (mV/ECS)	$E_{rep} \pm 20$ (mV/ECS)
<i>PPy/A.I</i>	<b>62</b>	<b>-385</b>	<b>350</b>	<b>93</b>
<i>PPy-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/A.I</i>	<b>25</b>	<b>-360</b>	<b>430</b>	<b>-7</b>

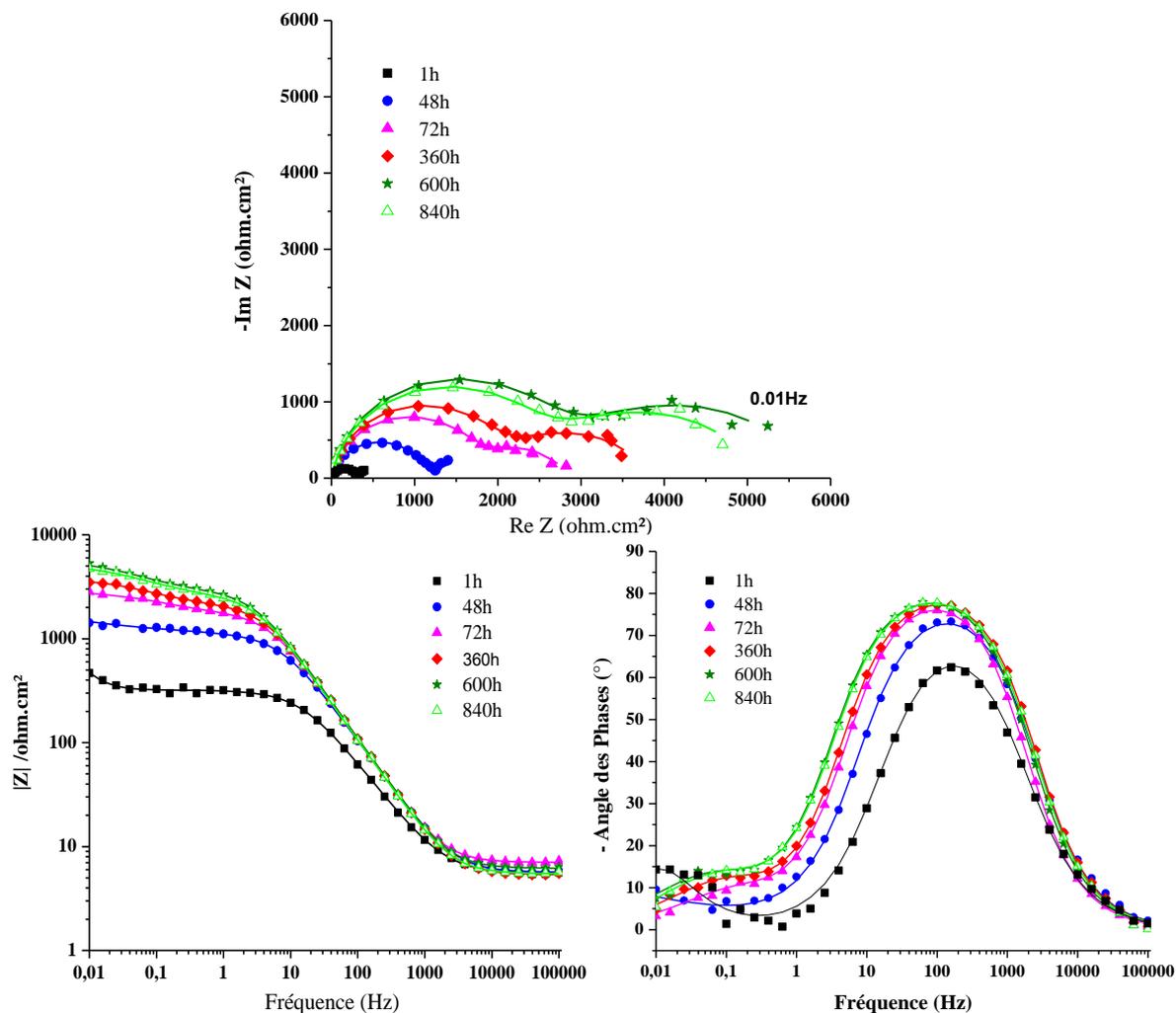
Nous remarquons que :

- Les valeurs du potentiel de corrosion sont très cathodiques par rapport à celles du potentiel libre. Cette différence est expliquée par le fait que le potentiel de corrosion est affecté par la réaction cathodique de réduction de l'oxygène. Cette réduction est plus lente en présence de nitrate ce qui donne un courant cathodique plus faible et un potentiel de corrosion plus anodique que ceux mesurés en absence de nitrate.

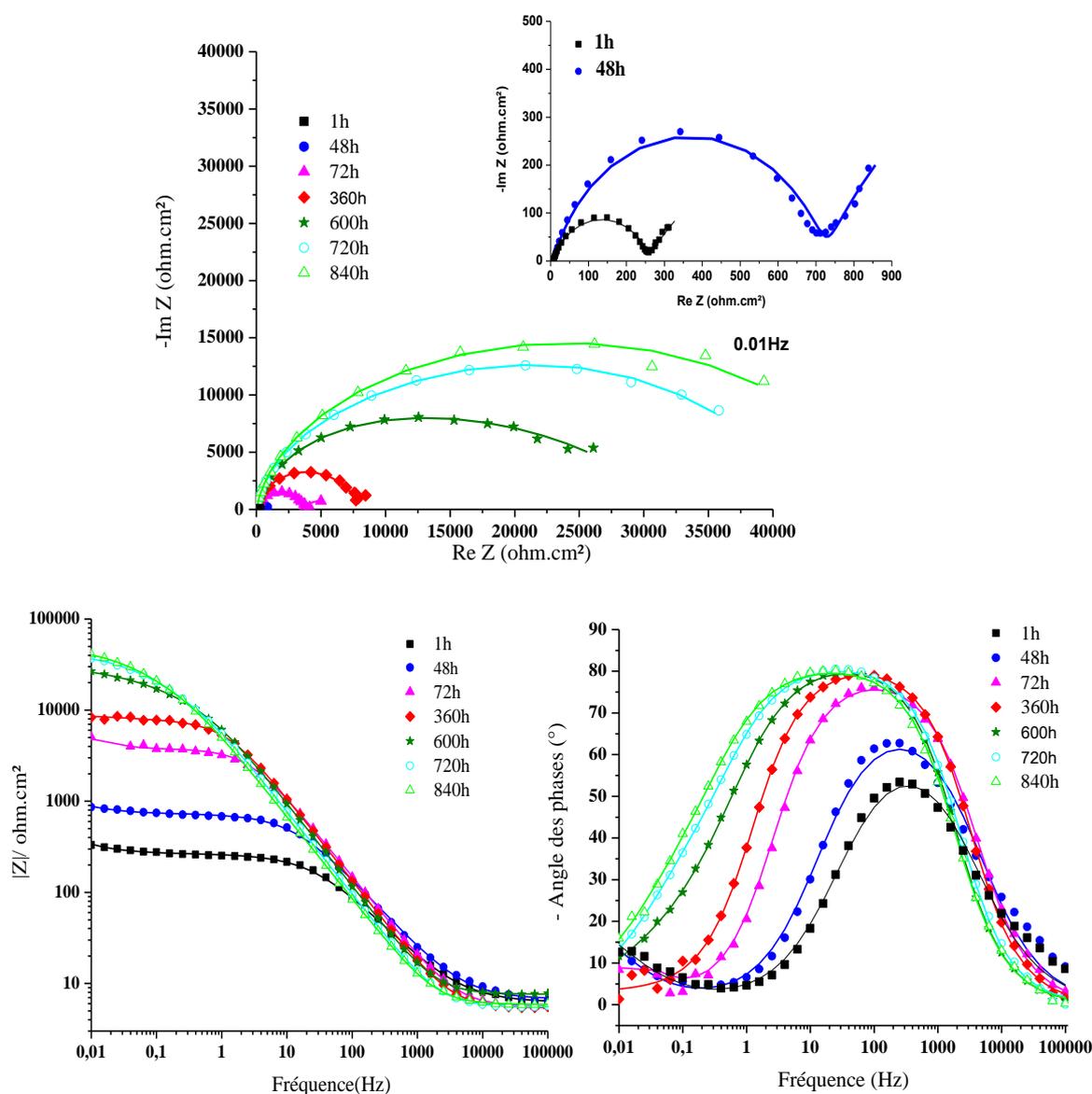
- Les deux types de revêtements possèdent le même comportement électrochimique en milieu chloruré. Il s'agit d'un comportement passif avec possibilité de repassivation de piqûres formées lors du balayage « aller », puisque le potentiel de repassivation est plus noble que le potentiel de corrosion. Nous remarquons une diminution de l'intensité de corrosion du système PPy-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/A.I (25  $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) comparativement au témoin PPy (62  $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ). Nous pensons que les nitrates insérés dans le polymère continuent à agir comme un inhibiteur de corrosion pour l'acier inoxydable. Toutefois, la valeur faible du potentiel de repassivation (-7 mV/ECS), montre que la teneur disponible des nitrates, à la surface métallique est insuffisante pour repasser rapidement les piqûres formées. D'ailleurs, ceci est justifié par l'augmentation légère du potentiel de piqûration (une différence de 80 mV entre les 2 systèmes). Donc, la présence des nitrates dans le polymère, retarde la dissolution et diminue l'intensité de corrosion en empêchant la rupture de la passivité. Mais, une fois, la piqûre amorcée, elle sera profonde et sa repassivation est difficile.

## VII-2- Evaluation de la stabilité des systèmes PPy/A.I et PPy-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/A.I par Spectroscopie d'Impédance Electrochimique

La Spectroscopie d'Impédance Electrochimique a été utilisée, d'une part, pour suivre au cours du temps, la variation des paramètres caractéristiques, de l'interface électrochimique, des systèmes PPy/A.I et PPy-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/A.I et d'autre, part, pour évaluer la stabilité des films polymériques. Le vieillissement a été réalisé en milieu NaCl 0,5M. Les figures II-18 et II-19, illustrent les diagrammes (Nyquist et Bode) enregistrés à différents temps d'immersion dans le milieu corrosif.



**Figure II-18 :** Diagrammes d'impédance dans les plans Nyquist et Bode, du système PPy/A.I, enregistrés au cours du temps d'immersion dans une solution NaCl 0,5M. (Motif : expérimental, trait continu : théorique).



**Figure II-19 :** Diagrammes d'impédance enregistrés dans les plans Nyquist et Bode, du système PPy-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/A.I, au cours du temps d'immersion dans une solution NaCl 0,5M. (Motif : expérimental, **trait continu** : théorique).

Les diagrammes laissent apparaître un comportement capacitif. Plusieurs modèles cinétiques de circuit électrique équivalent ont été testés afin de déterminer le plus pertinent pour simuler le comportement de l'interface, des systèmes étudiés. La majorité des fittes obtenus ont été peu satisfaisants. Après plusieurs tentatives, nous avons obtenu les meilleurs ajustements avec un coefficient de corrélation  $\chi^2 = 10^{-4}$  en utilisant le circuit équivalent :

[Re(CPE<sub>1</sub>(R<sub>1</sub>(CPE<sub>2</sub>R<sub>2</sub>)))]]. Ce circuit est très employé dans plusieurs travaux [202, 203]. R<sub>e</sub> est la résistance de l'électrolyte entre l'électrode de travail et celle de référence. La première constante de temps (R<sub>1</sub>, CPE<sub>1</sub>) est attribuée au film de polymère élaboré sur la surface de l'acier. R<sub>1</sub> représente la résistance du film (R<sub>f</sub>). La capacité du film de surface a été estimée à partir de la relation de Brug [205] :

$$C_{eff} = \frac{(CPE \cdot R_f)^{1/\alpha}}{R_f} \quad \text{Eq II-4}$$

Les valeurs obtenues sont toujours faibles de quelques dizaines de μF.cm<sup>-2</sup>. Ceci confirme bien que la première constante de temps est liée à la réponse du film.

La deuxième constante (R<sub>2</sub>, CPE<sub>2</sub>) est associée au processus de transfert de charges qui a lieu dans la porosité du film de surface (R<sub>2</sub> = R<sub>tc</sub>).

Les diagrammes de Bode, montrent que le module de l'impédance totale augmente au cours du temps d'immersion, traduisant l'accroissement de l'efficacité du dépôt. Les angles des phases (-φ) augmentent aussi indiquant que le revêtement ne subit pas une dégradation et garde son efficacité au cours du temps d'immersion [206].

Les valeurs de ces angles restent toujours inférieures à 90°. Un tel comportement indique que les capacités ne sont pas idéales. Les explications les plus communément admises sont : l'hétérogénéité de la surface, la porosité et le transport de la masse [207]. Ceci confirme l'utilisation de l'élément de phase constante, appelé CPE, lors de la modélisation des courbes expérimentales.

L'existence d'un comportement CPE dans la gamme haute fréquence a été vérifiée par le tracé du logarithme de la partie imaginaire de l'impédance en fonction du logarithme de la fréquence pour les deux types de revêtements (Figure II-20) [208]. Les courbes montrent un comportement linéaire. Pour obtenir une analyse plus précise de coefficient CPE, ces courbes sont dérivées par rapport à la fréquence (Figure II-21).

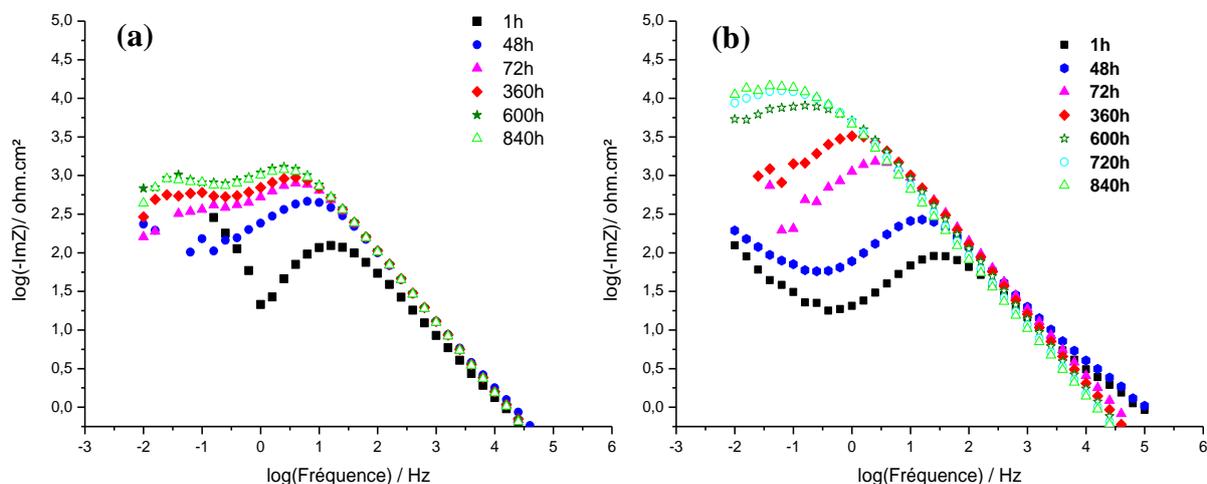


Figure II-20 : Variation du logarithme de la partie imaginaire en fonction du logarithme de la fréquence des systèmes : (a) PPy/A.I, (b) PPy-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/A.I.

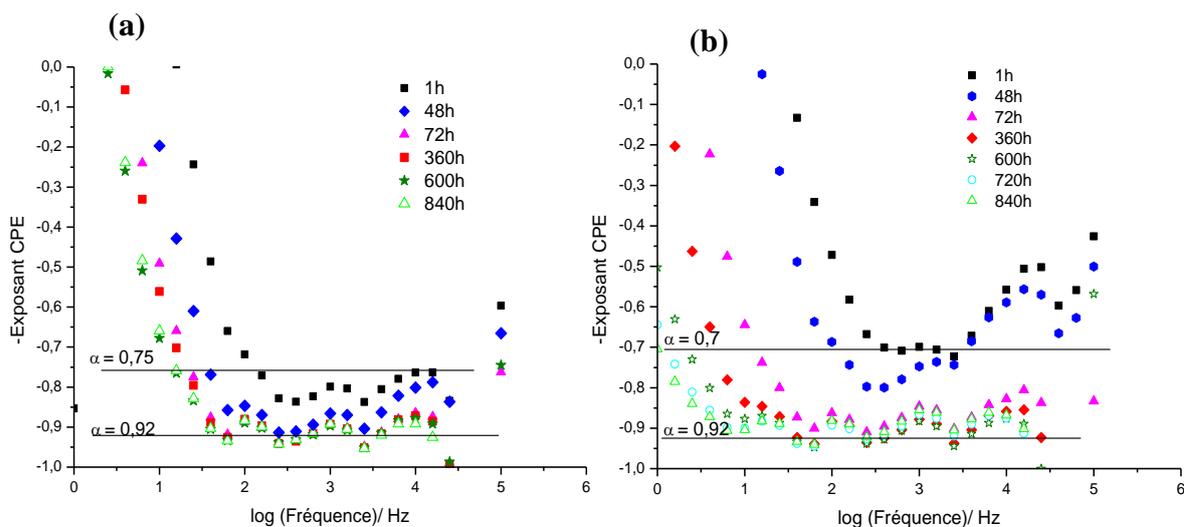


Figure II-21 : La valeur de l'exposant CPE en fonction de la fréquence au cours du temps d'immersion des systèmes : (a) PPy/A.I, (b) PPy-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/A.I.

Les valeurs de  $\alpha$  relatives à la zone haute fréquence sont comprises entre 0,7 et 0,92. Donc un comportement CPE est bien confirmé.

Les tableaux II-9 et II-10 rassemblent les paramètres du CEE obtenus à partir de la modélisation des spectres d'impédance expérimentaux des systèmes PPy/A.I et PPy-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/A.I.

**Tableau II-9** : Résultats électrochimiques calculés par régression avec le logiciel ZSimpWin des spectres d'impédance du système PPy/A.I, indiqués à la figure II-18.

	1h	48h	72h	360h	600h	840h
$R_c \pm 1$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	5,47	5,65	5,82	5,36	5,9	5,48
$CPE_1, Y_0 \cdot 10^{-5}$ ( $S \cdot \text{sec}^{a_1} \cdot \text{cm}^{-2}$ )	6,23	2,87	2,46	2,39	2,36	2,37
$\alpha_1$	0,86	0,8	0,92	0,92	0,92	0,92
$R_f \pm 10$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	313	1060	1798	2102	2980	2850
$CPE_2, Y_0 \cdot 10^{-5}$ ( $S \cdot \text{sec}^{a_2} \cdot \text{cm}^{-2}$ )	638	566	153	124,5	115,6	121,4
$\alpha_2$	0,92	0,8	0,8	0,8	0,76	0,8
$R_{tc} \pm 10$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	247	630	1000	1738	2600	2050

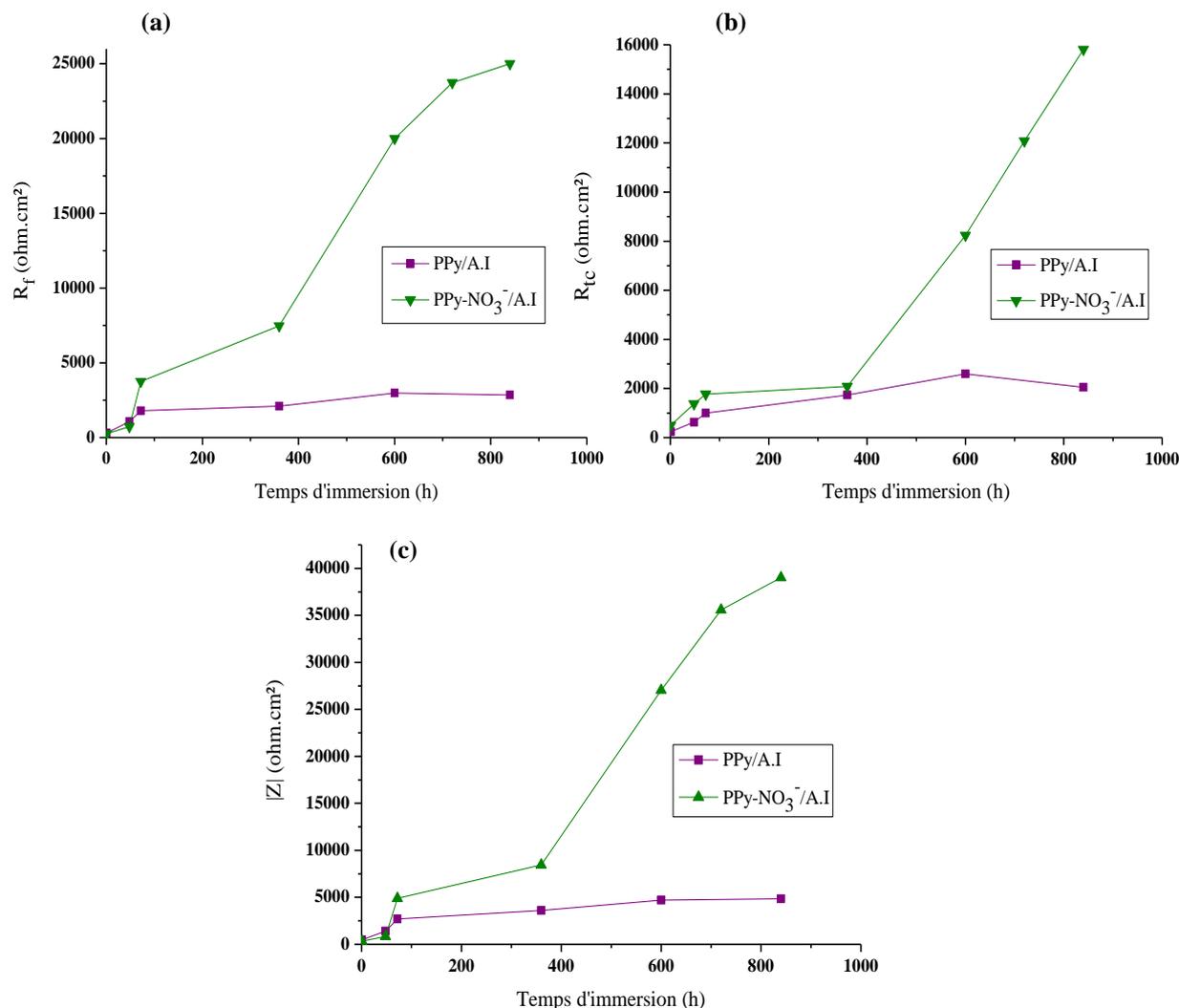
**Tableau II-10** : Résultats électrochimiques calculés par régression avec le logiciel ZSimpWin des spectres d'impédance du système PPy-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/A.I, indiqués à la figure II-19.

	1h	48h	72h	360h	600h	720h	840h
$R_c \pm 1$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	6,21	6,72	5,51	5,39	6,6	5,5	5,8
$CPE_1, Y_0 \cdot 10^{-5}$ ( $S \cdot \text{sec}^{a_1} \cdot \text{cm}^{-2}$ )	7,9	4,19	2,18	2,11	2,01	1,9	1,51
$\alpha_1$	0,75	0,8	0,88	0,89	0,92	0,92	0,92
$R_f \pm 10$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	257	723	3754	7480	20000	23740	25000
$CPE_2, Y_0 \cdot 10^{-5}$ ( $S \cdot \text{sec}^{a_2} \cdot \text{cm}^{-2}$ )	5782	2881	600	280	55	21,8	16
$\alpha_2$	0,7	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,84
$R_{tc} \pm 10$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	506	1374	1771	2080	8239	12080	15810

Il est à noter que le système PPy-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/A.I offre des résistances très élevées et des capacités plus faibles comparativement à son homologue PPy/A.I. Ceci montre que le premier système est plus stable en milieu chloruré que le système de référence.

Les paramètres obtenus lors de la modélisation nous ont permis de tracer et de comparer la variation du comportement électrochimique de ces deux revêtements au cours de

temps d'immersion. La figure II-22 rassemble, pour les deux systèmes, les courbes  $R_f = f(t)$ ,  $R_{tc} = f(t)$  et  $|Z|_{0,01\text{Hz}} = f(t)$ . Le module de l'impédance est déterminé à partir des diagrammes de Bode à la fréquence 0,01 Hz.



**Figure II-22** : Evolution au cours de temps d'immersion dans la solution 0,5M NaCl des résistances :  $R_f$  (a),  $R_{tc}$  (b) et  $|Z|$  (c) des systèmes PPy/A.I et PPy-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/A.I.

Nous remarquons que toutes les résistances augmentent au cours du temps. En outre, les valeurs obtenues sont considérablement plus importantes avec le système PPy-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/A.I. L'évolution montre que le polymère PPy, ralentit les réactions de transfert de charge et limite le transport de masse à travers sa porosité. Il s'ensuit une augmentation du module de l'impédance et par conséquent une diminution de l'intensité de corrosion. L'incorporation des

nitrate dans la matrice polymérique, augmente la stabilité du polymère en milieu chloruré et améliore ses performances vis-à-vis de tous les processus de transfert à travers ses pores.

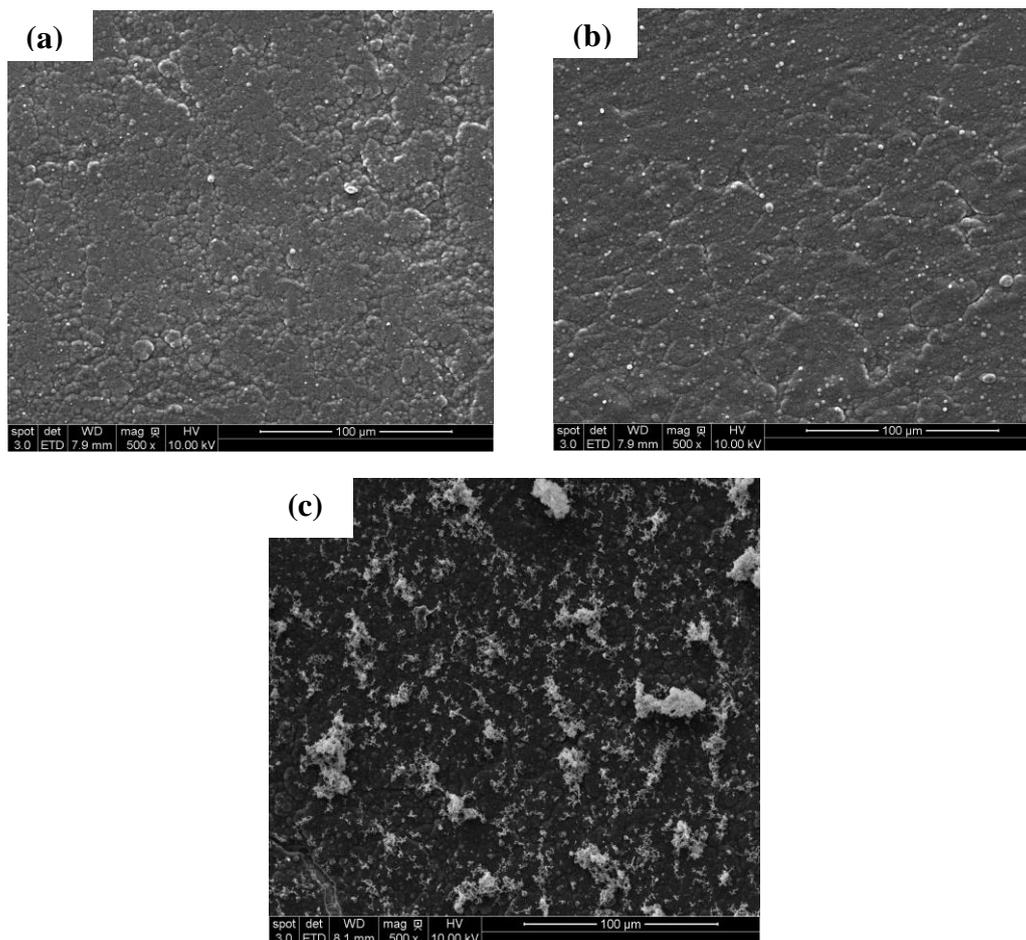
Il est à noter qu'après 720h d'immersion, les résistances ( $R_f$  et  $R_{tc}$ ), relatives au système PPy/A.I commencent à diminuer indiquant le début de la dégradation du film. En revanche, les résistances afférentes au système PPy-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/A.I, continuent à augmenter au cours du temps.

Après 30 jours d'essai, les électrodes ont été retirées du milieu agressif. L'observation visuelle indique que pour les 2 systèmes, le polymère de nuance noirâtre, recouvre toujours le substrat métallique et ne laisse pas apparaître à sa surface des produits de corrosion.

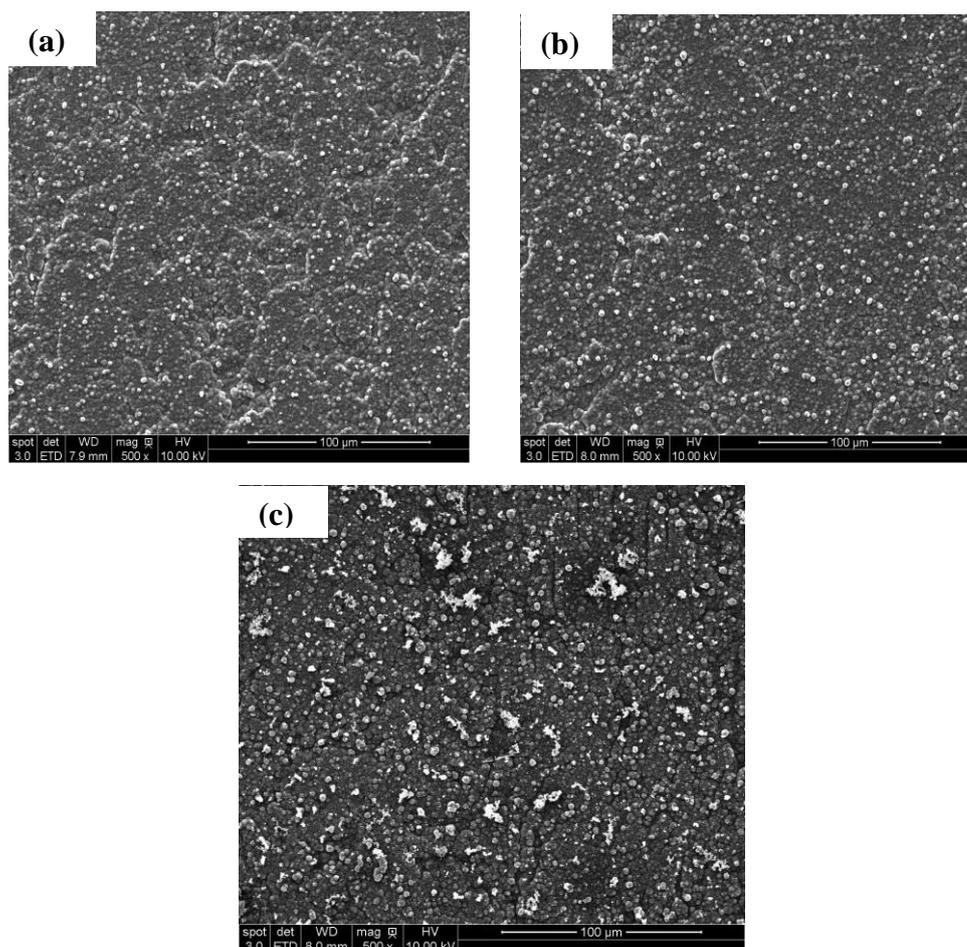
### **VII-3- Analyse de l'état de surface après immersion dans le milieu chloruré**

Des observations par MEB des polymères PPy et PPy-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> ont été effectuées après différentes périodes d'immersion dans le milieu 0,5M NaCl.

Les figures II-23 et II-24, regroupent les images MEB des films polymériques, obtenues après 1h, 48h et 600h.



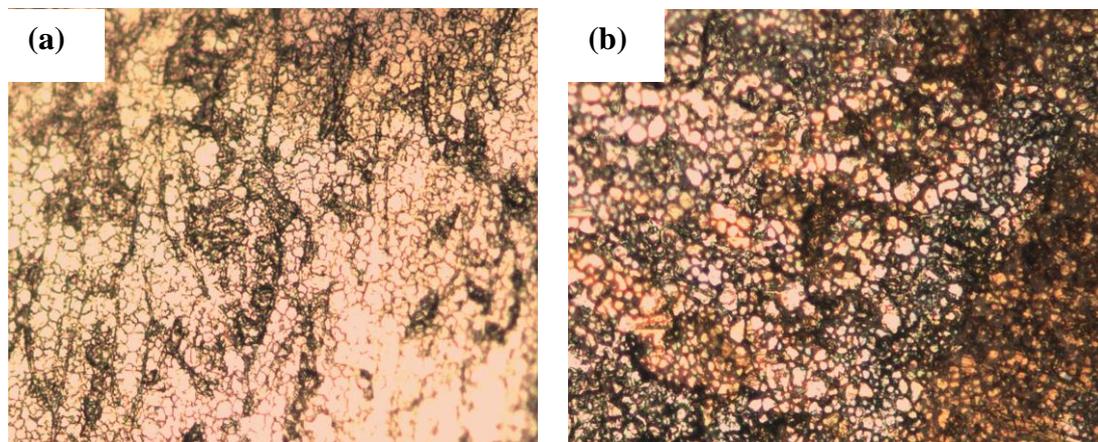
*Figure II-23 : Images MEB du film PPy, obtenues après 1h (a), 48h (b) et 600h (c) d'immersion dans la solution 0,5 NaCl.*



**Figure II-24** : Images MEB du film PPy-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, obtenues après 1h (a), 48h (b) et 600h (c) d'immersion dans la solution 0,5 NaCl.

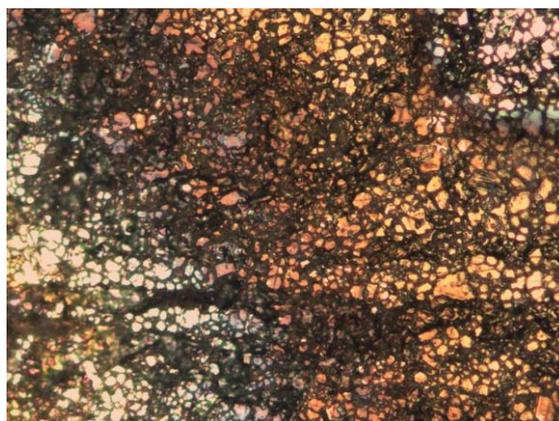
Après 1h et 48h d'immersion, nous remarquons que le dépôt semble intact et sa morphologie n'a pas changé. En revanche, après 600h d'immersion, des fissures commencent à apparaître et des agglomérats de NaCl sont adsorbés sur la surface.

Afin de vérifier l'état de surface du substrat métallique en acier inoxydable 304, nous avons essayé de gratter le film de polymère. Nous avons réussi à l'enlever qu'après 48h d'immersion dans le milieu 0,5 M NaCl. Pour des périodes plus courtes, le polymère est parfaitement adhérent. Son élimination est très difficile, voire impossible. Les figures II-25 et II-26 présentent les observations métallographiques obtenues.



**Figure II-25** : Observations métallographique par microscope optique (X20) de l'acier inoxydable après grattage du film de PPy.

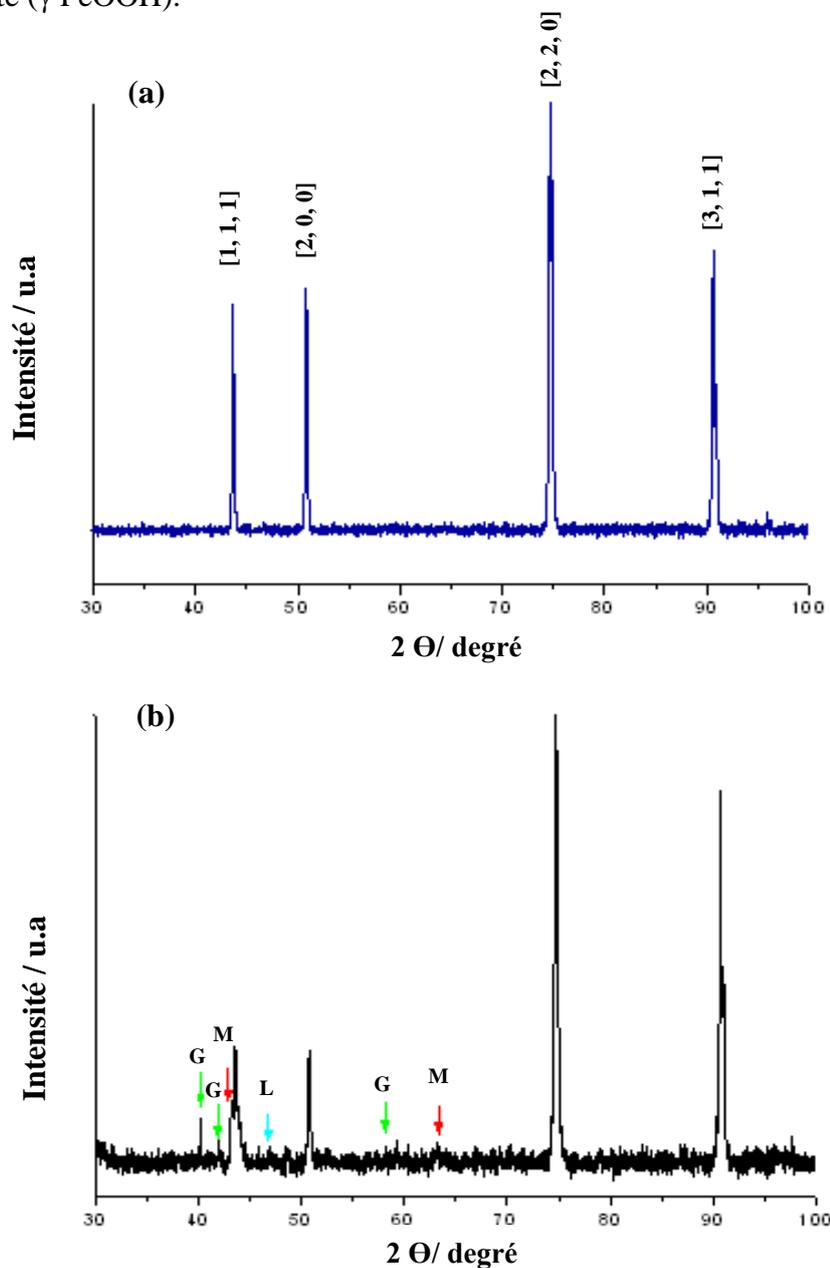
- (a) Après 48 h d'immersion dans le milieu NaCl 0,5 M  
(b) Après 600 h d'immersion dans le milieu NaCl 0,5 M.



**Figure II-26** : Observations métallographique par microscope optique (X20) de l'acier inoxydable après grattage du film de PPy-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Période d'immersion dans le milieu 0,5 M NaCl est 600 h.

Nous remarquons l'absence de piqûres. L'observation visuelle confirme la présence de produits de corrosion reconnaissables par leur couleur rouille. Afin de connaître leur nature, les surfaces ont été analysées par DRX (Figure II-27). A titre comparatif, nous avons présenté, le diffractogramme relatif à l'acier inoxydable 304 sans immersion dans le milieu chloruré (Figure II-27(a)). Nous remarquons que les diffractogrammes du substrat décapé de son polymère et celui de l'acier nu, sont quasiment identiques. Les pics relatifs aux produits de corrosion (Figure II-27(b)) sont difficilement détectables et sont de très faible intensité. Il

s'agit des pics caractéristiques de la Goethite ( $\alpha$  FeOOH), de la Magnétite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) et de la Lépidocrocite ( $\gamma$  FeOOH).



**Figure II-27** : Diffractogramme DRX de l'A.I avant immersion (a) et l'A.I décapé de son polymère après 600h d'immersion dans NaCl 0,5 M (b). G (Goethite), M (Magnétite) et L (Lépidocrocite).

Les polymères PPy et PPy-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> sont ainsi capables de former une barrière efficace contre la pénétration des espèces agressives et la formation de produits de corrosion à la

surface de l'acier inoxydable 304. L'efficacité de cette barrière s'anéantit pour des longues périodes d'immersion dans le milieu NaCl 0,5M.

## VII- Conclusion

Cette partie a été consacrée principalement à :

- Caractériser les propriétés électrochimiques et physicochimiques des films polymériques à base de polypyrrole électrodéposés en milieu H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 1M, en absence (PPy) et en présence de nitrate (PPy-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), sur un substrat en acier inoxydable 304.

- Evaluer l'efficacité des revêtements élaborés, contre la corrosion, en milieu chloruré.

La discussion a été toujours orientée vers une étude comparative entre les 2 polymères formés.

Nous avons montré, tout d'abord que, les ions nitrate (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), sont des inhibiteurs de corrosion efficaces pour l'acier inoxydable en milieu NaCl 0,5 M. Cette efficacité est maximale pour une teneur égale à 0,2 M. Leur introduction dans l'électrolyte support H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 1M, ralenti l'oxydation de l'acier inoxydable et rétablit la passivité. Ensuite, nous avons vérifié, que les films polymériques PPy et PPy-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, possèdent pratiquement les mêmes propriétés électrochimiques et morphologiques. Ce sont des polymères électro-actifs et réversibles. Ils sont caractérisés par une structure globulaire en forme de choux fleurs. Ils sont compacts, adhérents, de couleur noirâtre et recouvrent pratiquement toute la surface métallique. La présence des ions nitrate dans la chaîne polymérique PPy, a été vérifiée par Spectroscopie Infrarouge. Leur insertion n'affecte pas le taux du dopage du polypyrrole.

Les nitrates insérés dans la chaîne polymérique à base de PPy, continuent à agir comme inhibiteur de corrosion de l'acier inoxydable. En effet, leur mobilité, a facilité leur disponibilité à la surface métallique. Leur présence, a entraîné une diminution de l'intensité de corrosion du substrat métallique et une amélioration de la résistance à la piqûration. La stabilité des revêtements polymériques a été évaluée par SIE en milieu chloruré 0,5 M NaCl. Nous avons montré au début, que l'interface Polymère/Substrat possède un comportement CPE dans le domaine de fréquence exploré et qu'elle est modélisée par deux constantes de temps. La première est liée au film de surface et la seconde est associée au processus de transfert de charge ayant lieu à travers la porosité du film. Ensuite, nous avons vérifié à partir

des paramètres électrochimiques, que le polymère PPy-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> est plus stable en milieu chloruré.

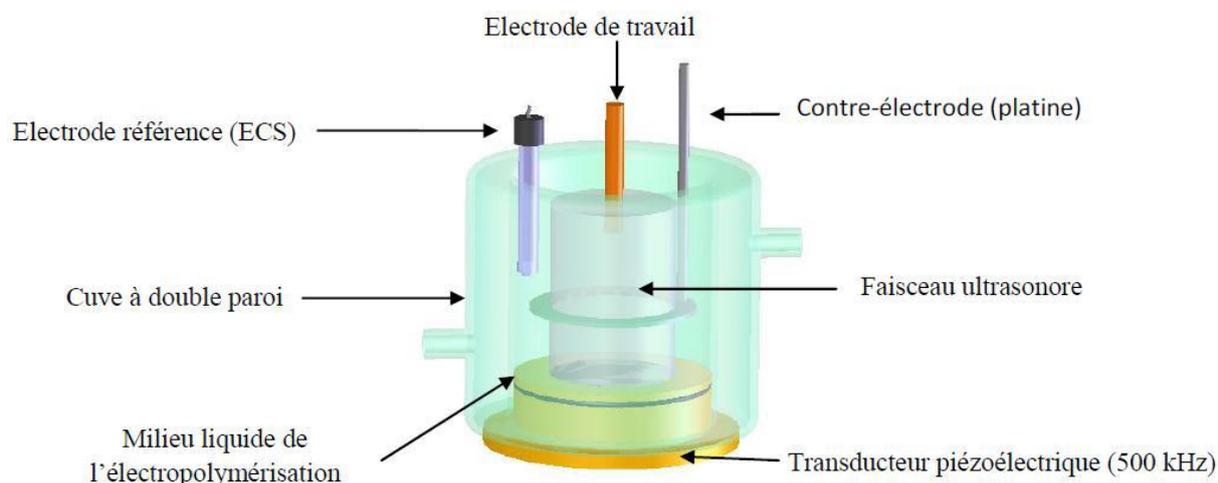
*Chapitre III : Effet des ultrasons haute fréquence sur les propriétés électrochimique et physicochimique du polypyrrole. Comportement à la corrosion en milieu chloruré.*

## I- Introduction

Les radiations ultrasonores (US), sont une nouvelle approche utilisée généralement pour améliorer certaines propriétés des films polymériques, particulièrement, l'électro-activité, la compacité et la stabilité. L'objectif principal de ce chapitre est d'étudier d'une part, l'effet des ultrasons sur les propriétés électrochimique et physiques du polypyrrole. D'autre part, d'évaluer le comportement à la corrosion en milieu NaCl 0,5 M du système PPy-US/A.I. Les résultats sont toujours comparés à ceux obtenus avec le système PPy/A.I.

## II- Conditions expérimentales

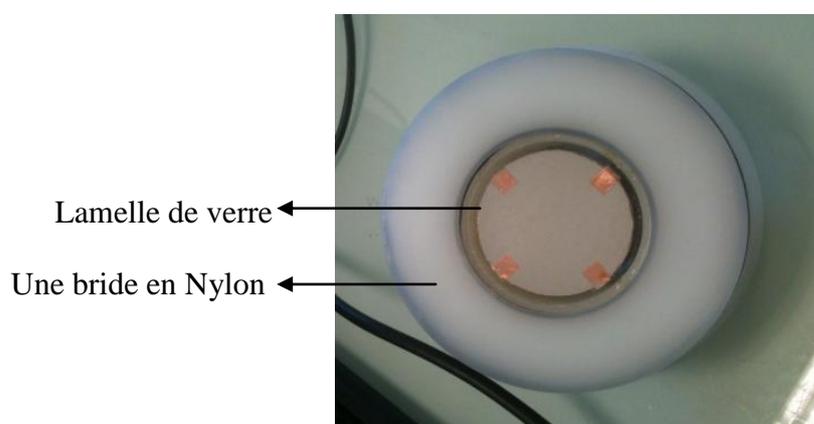
Les mêmes conditions expérimentales et les mêmes techniques de mesure et de caractérisation que celles présentées dans le chapitre II ont été adoptées dans ce chapitre. Sauf que l'électropolymérisation des revêtements sous effets ultrasonores a été réalisée dans un réacteur sonochimique (Figure III-1) de forme cylindrique en verre pyrex double paroi. Le diamètre interne est de 9,3 cm pour une hauteur de 12,5 cm.



**Figure III-1** : Schéma du réacteur sonochimique.

Au fond du réacteur se déplace un transducteur plan monobloc (Tpm) qui est composé d'un disque piézoélectrique en PZT (Titano-Zirconate de Plomb de formule  $Pb(Zr_x, Ti_{1-x})O_3$ ),

fixé au centre d'une bride en Nylon (polyamide) isolante et non réactive et séparé hermétiquement du milieu par une lamelle de verre (borosilicate) (Figure III-2). La surface émettrice du disque étant circulaire (diamètre actif de 4 cm), le champ acoustique produit est de forme cylindrique. Sa fréquence optimale de vibration est de 500 kHz et la puissance électrique maximale pouvant lui être fournie est de 100 W. Ce type de transducteur a été conçu au laboratoire de Sono chimie à l'Utinam de Besançon (en France).



*Figure III-2 : photo d'un transducteur piézoélectrique.*

L'alimentation du système est assurée par un générateur multifréquence relié au transducteur par un adaptateur d'impédance. Les électrodes utilisées sont les mêmes que celles d'une cellule électrochimique classique sauf que l'électrode de platine est de surface plus importante (Figure III-3).



*Figure III-3 : Image de l'électrode de platine utilisée dans le réacteur sonochimique.*

### **III- Etude de l'effet des ultrasons haute fréquence sur le processus d'électropolymérisation du pyrrole**

#### **III-1- Caractérisation de l'activité acoustique**

La caractérisation de l'activité ultrasonore au sein de la cellule sonochimique est extrêmement importante pour contrôler au mieux les conditions expérimentales en déterminant par exemple la position idéale de l'échantillon dans le réacteur afin de profiter au mieux de l'activité acoustique. Cette caractérisation peut être menée par différentes techniques, apportant chacune diverses informations concernant l'activité énergétique, chimique ou encore la forme des champs acoustiques.

Les techniques utilisées sont divisées en deux groupes : les techniques de caractérisation globale et les techniques de caractérisation locale.

### III-1-1- Techniques de caractérisation globale

La calorimétrie et la dosimétrie de Fricke sont des techniques permettant de faire des mesures globales au sein du réacteur sonochimique en déterminant leurs activités énergétique et chimique.

#### III-1-1-1- Détermination calorimétrique de la puissance et mesure de rendement électroacoustique

L'activité énergétique est liée à la puissance ultrasonore transmise au milieu de propagation. Nous pouvons déterminer la puissance thermique (assimilée à la puissance ultrasonore transmise) par un étalonnage calorimétrique. En effet le passage de l'onde dans un liquide génère d'importantes élévations de température. Cette méthode de quantification de la puissance transmise est largement utilisée en sonochimie [209, 210].

En considérant que le réacteur utilisé est adiabatique c'est à dire que toute l'énergie mécanique transmise à la solution est transformée en chaleur, nous pouvons exprimer la puissance acoustique transmise au milieu grâce à l'équation suivante :

$$P_a^{cal} = m C_p \left( \frac{dT}{dt} \right)_{t=0} \quad \text{Eq. III-1}$$

Où :  $P_a^{cal}$  est la puissance acoustique déterminée par calorimétrie (en W)

m est la masse d'eau dans le réacteur (en kg)

$C_p$  est la chaleur spécifique massique de l'eau soit  $4,18 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

T est la température du milieu (en K)

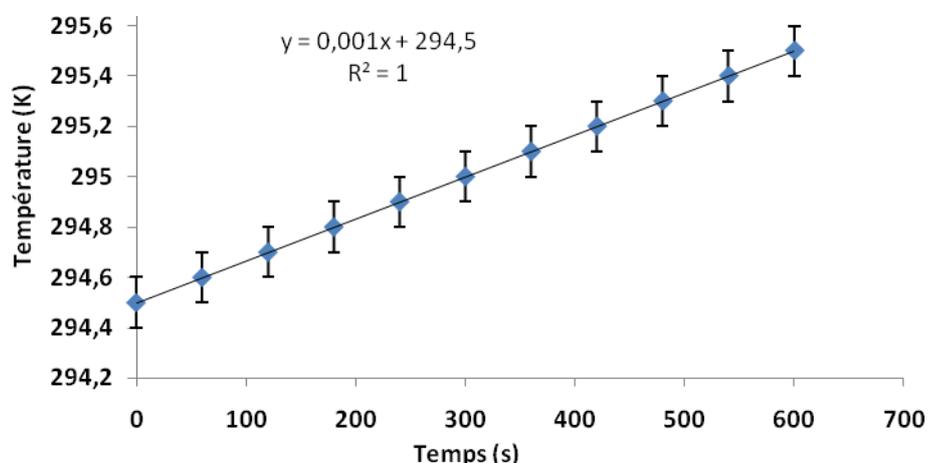
t est le temps de sonication (en s)

La mesure de la pente à l'origine d'un relevé de température  $T=f(t)$  obtenu sous ultrasons permet de déduire la puissance thermique dans le réacteur.

Afin de mesurer cette élévation de température, un thermocouple Checktemp1® est plongé dans le réacteur contenant un volume connu d'eau déminéralisée (750 mL). Il est placé

en dehors du champ acoustique afin d'éviter l'absorption de l'onde dans le mortier du thermocouple. La reproductibilité est assurée par la réalisation de 5 séries de mesures dans les mêmes conditions opératoires.

La courbe de l'élévation de température en fonction du temps obtenue avec le transducteur plan pour une puissance électrique fournie au transducteur de 10 W est la suivante :



**Figure III-4 :** *Élévation de la température en fonction du temps d'irradiation ultrasonore. Transducteur plan (500 kHz ; 10 W).*

La puissance acoustique transmise calculée à partir de l'équation III-1 est de l'ordre de 3,14 W.

Le rendement électroacoustique des transducteurs est l'information la plus intéressante qui peut être extraite de ces mesures. Il est égal au rapport de la puissance acoustique transmise au milieu ( $P_a^{cal}$ ) sur la puissance électrique fournie au transducteur ( $P_{él}$ ) :

$$\eta_{cal} = \frac{P_a^{cal}}{P_{él}} \quad \text{Eq. III-2}$$

L'expérience aboutit à une valeur de rendement  $\eta_{cal} = 31,4\%$ .

**Cette caractérisation nous a permis de connaître parfaitement la puissance acoustique reçue par l'échantillon.**

#### III-1-1-2- Activité chimique des ultrasons

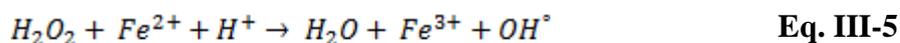
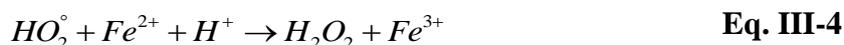
Les ultrasons induisent aussi des effets chimiques notamment sur l'eau en provoquant sa sonolyse (*Chapitre I*). La détermination de la quantité des radicaux libres formée sous ultrasons par dosimétrie est un moyen supplémentaire de caractérisation de l'activité ultrasonore au sein d'un réacteur. Il existe de nombreuses méthodes permettant ce dosage [211] et notre expérience nous a conduit à choisir la dosimétrie de Fricke pour sa simplicité de mise en œuvre et pour la stabilité des ions utilisés.

La dosimétrie de Fricke est une méthode complémentaire à la méthode de la puissance transmise. Elle correspond au rapport entre la production chimique et l'énergie transmise. Elle est réalisée avec une solution de sel de Mohr ( $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2(\text{NH}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), en milieu acide (Tableau III-1).

*Tableau III-1 : Composition de la solution utilisée lors de la dosimétrie de Fricke.*

Composé chimique	Concentration
$(\text{Fe}(\text{SO}_4)_2(\text{NH}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ : sel de Mohr	0,25 mM
$\text{H}_2\text{SO}_4$	0,4 M
$\text{NaCl}$	1 mM

Son principe est le dosage par spectrophotométrie UV des ions Fe(III) issus de l'oxydation des ions Fe(II) par les radicaux libres et le peroxyde d'hydrogène. Le dosage des ions Fe(III) permet alors de remonter à la concentration en peroxyde d'hydrogène d'après les équations réactionnelles suivantes :



La concentration de Fe(III) déduite est donnée par l'équation III-6 [212] :

$$[Fe^{3+}] = [OH^\circ] + 3[OH_2^\circ] + 2[H_2O_2] \quad \text{Eq. III-6}$$

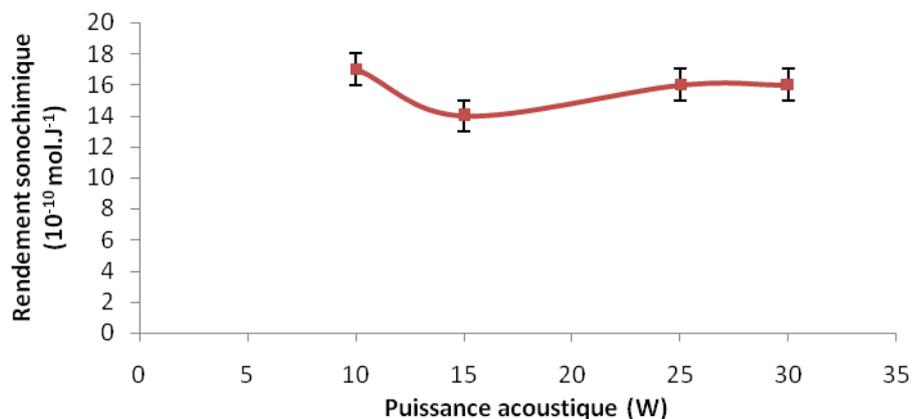
Durant la sonication de la solution, des prélèvements sont réalisés régulièrement. L'absorbance de ces prélèvements est mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible (HITACHI U-2001®) à 304 nm. L'appareil est préalablement étalonné avec des solutions de chlorure de Fe(III) de concentrations comprises entre 50 et 250 µM, en ajoutant dans chaque solution 0,4 mol.L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et 1.10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup> de NaCl.

La concentration en ions Fe(III) est un indicatif sur la quantité de radicaux et de peroxyde d'hydrogène formés. Iida détermine le rendement sonochimique G(Fe<sup>3+</sup>) c'est-à-dire la quantité de radicaux formés par unité d'énergie acoustique à partir de la relation suivante [211] :

$$G(Fe^{3+}) = \frac{[Fe^{3+}]}{P_a t} V_T \quad \text{Eq. III-7}$$

Avec  $V_T$  le volume total de liquide (en L),  $P_a^t$  : la puissance acoustique (en W) et  $t$  : le temps de sonication (en s).

Les rendements présentent une relative constance avec la puissance acoustique (Figure III-5). L'ordre de grandeur des concentrations en espèces oxydantes générées par l'activité cavitationnaire dans le temps d'irradiation étudié est très faible.



*Figure III-5 : Rendements sonochimiques des transducteurs plans évalués par dosimétrie de Fricke.*

**D'où, nous avons caractérisé l'activité chimique de notre réacteur par le calcul du rendement sonochimique qui représente la production de composés oxydants rapportée à l'énergie acoustique transmise au milieu.**

Il faut tout de même rester prudent quant à l'interprétation du rendement sonochimique, car une partie des radicaux se recombinent entre eux pour donner de l'eau ou des gaz ( $\text{H}_2$  et  $\text{O}_2$ ) qui n'oxyderont pas le Fe (III) et échappent ainsi à la mesure.

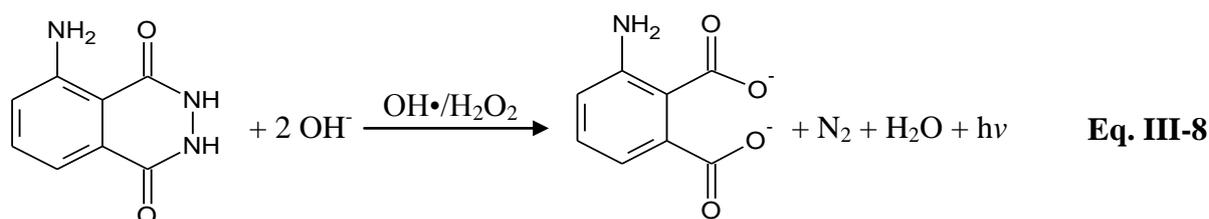
#### *III-1-2- Technique de caractérisation locale : Chimiluminescence du luminol*

La sonochimiluminescence (SCL), découverte par Harvey et Frenkel [151] dans les années 1930, désigne l'émission de lumière dans un liquide soumis à une onde acoustique. L'analyse de cette émission lumineuse pourrait nous renseigner sur la géométrie des zones cavitationnellement actives. Or, cette émission étant de faible intensité, nous préférons utiliser la chimiluminescence du luminol qui est beaucoup plus intense pour déterminer ces zones.

Le 3-aminophthalhydrazide (ou luminol) est connu pour émettre une lumière bleue (430nm) visible lorsqu'il est oxydé. Une de ses applications les plus connues est son

utilisation pour la révélation des traces de sang en criminologie. En effet, le Fe(III) contenu dans l'hémoglobine catalyse son oxydation.

Dans nos sonoréacteurs, il peut être oxydé par les radicaux ou le peroxyde d'hydrogène généré par les bulles de cavitation. La réaction d'oxydation conduit à la formation de l'ion aminophtalate qui se désactive par phosphorescence. L'azote et l'eau sont également produits par la réaction de l'équation III-8 :

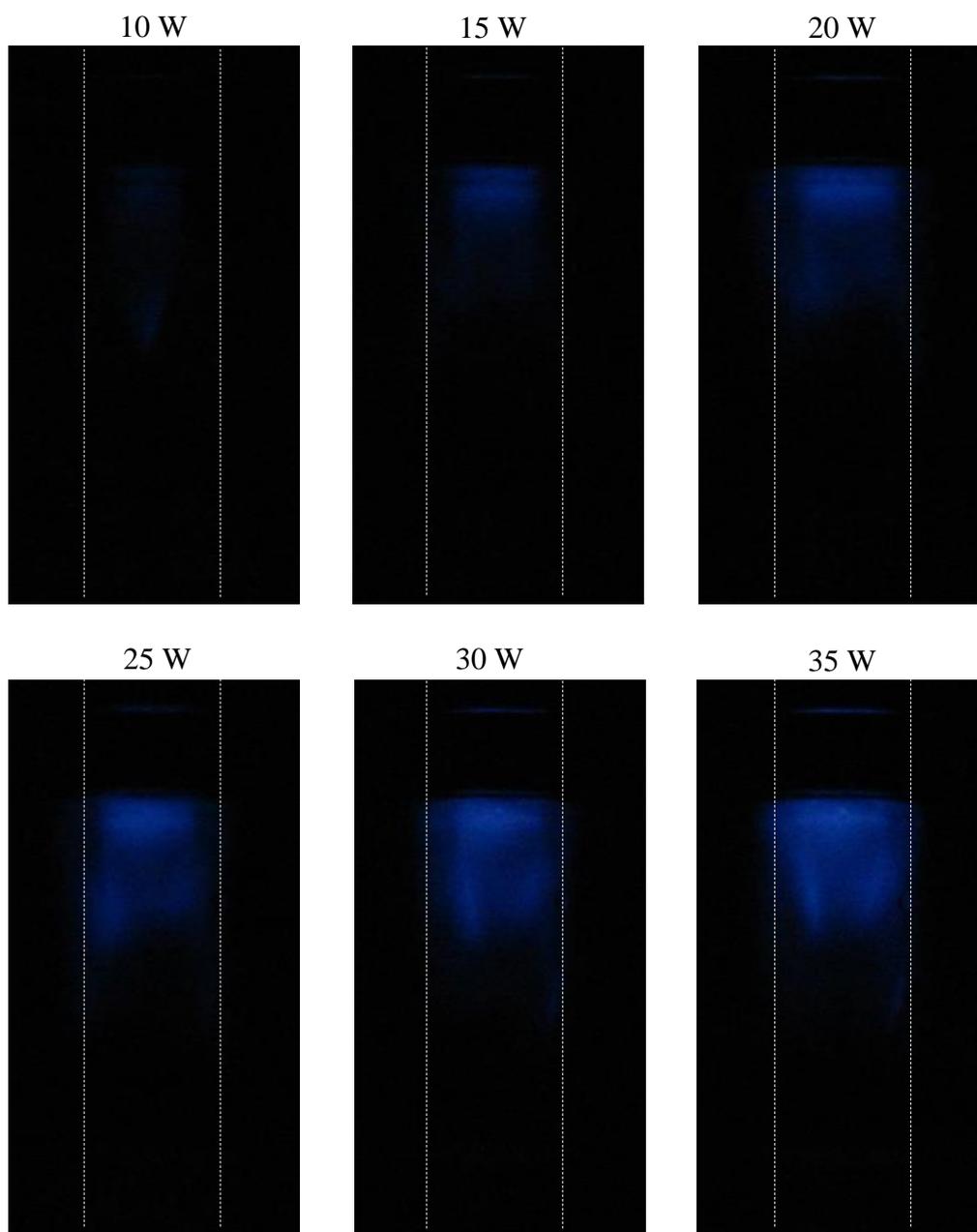


*Figure III-6 : Réaction d'oxydation du Luminol.*

Cette méthode expérimentale nous renseigne sur les zones sonochimiquement actives mais elle n'est pas quantitative. Elle nous permet de visualiser la morphologie des champs cavitationnels au sein de notre réacteur.

Pour ce faire, nous avons travaillé avec une solution saturée en oxygène de composition suivante :  $10^{-1}$  M de NaOH et  $10^{-3}$  M de Luminol. Un appareil photo CANON PowerShot G2 (4 MPixels) fixé sur un trépied permet d'avoir la même fenêtre de prise de vue pour chaque photographie. L'ouverture du diaphragme est de F2.5, l'obturateur reste ouvert 10s avec une sensibilité ISO 400. L'appareil photo est placé de manière à observer la totalité du champ acoustique. Le montage est placé dans une boîte noire. L'expérience a été réalisée pour notre transducteur dans l'obscurité la plus complète possible et à différentes puissances électriques.

Les photographies obtenues sont présentées sur la figure III-7. Le transducteur est situé en bas de la zone photographiée.



*Figure III-7 : Photographies de la sonochimiluminescence du transducteur Tpm 500 KHz.*

Les zones d'activité acoustique sont de forme générale cylindrique. Notons l'absence d'activité dans la zone avoisinant les transducteurs, confirmant une zone de champ proche où l'onde n'est pas encore établie.

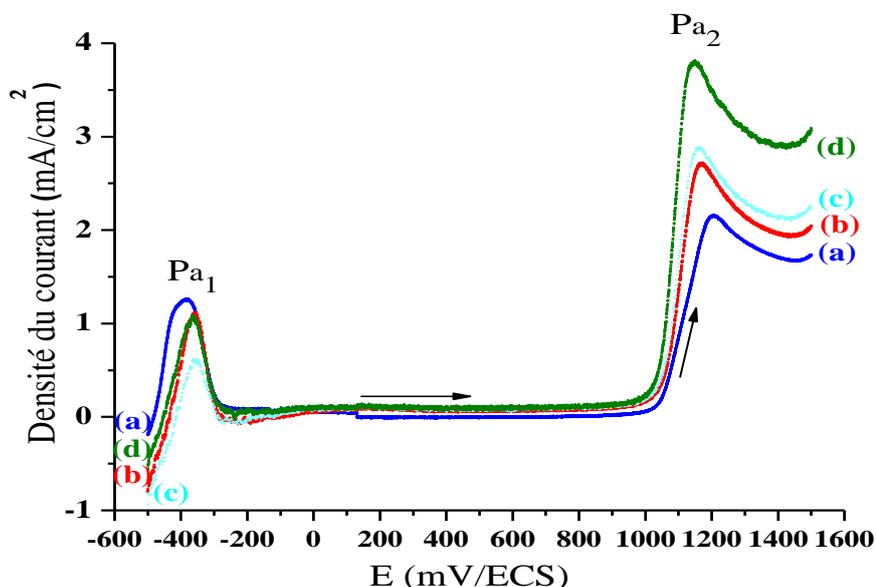
Dans un premier temps, la sonochimiluminescence apparaît sous la surface libre (interface liquide/air), et préférentiellement à proximité de l'axe acoustique du transducteur, pour ensuite s'allonger en direction du transducteur et surtout s'élargir radialement. L'apparition de la luminescence au niveau de la surface libre s'explique par la différence d'impédance acoustique entre l'eau et l'air. L'onde est réfléchiée sur cette interface et la superposition des ondes incidente et réfléchiée va générer des niveaux de pression qui vont faire caviter le liquide sous l'interface [58, 143].

**L'activité acoustique étant maximum à l'interface liquide/air, c'est à cet endroit que sera placée l'électrode de travail lors des électrodépositions sous ultrasons.**

### **III-2- Effet des radiations ultrasonore sur le comportement électrochimique de l'acier inoxydable en milieu $H_3PO_4$**

Avant d'entamer la synthèse électrochimique du polypyrrole sous ultrasons haute fréquence (USHF) de 500 kHz, nous avons étudié l'effet de ces irradiations sur le comportement électrochimique de l'acier inoxydable dans le même électrolyte support (une solution d'acide phosphorique 1 M) à travers l'enregistrement de voltammogrammes linéaires, à différents puissances électriques imposées. Le balayage en potentiel varie de -500 jusqu'à 1500 mV/ECS avec une vitesse de 10 mV/s (Figure III-8).

Nous remarquons que les voltammogrammes obtenus sous l'effet de l'irradiation ultrasonore gardent la même allure que celui obtenu sans US. En effet, les courbes laissent apparaître deux pics anodiques  $Pa_1$  et  $Pa_2$ . Le pic anodique  $Pa_1$ , qui est relatif au processus d'oxydation/passivation et la formation des couches passives à base d'oxyde de fer et de phosphate sur la surface métallique, subit une diminution au niveau de sa densité du courant sous l'effet de l'US. Le pic anodique  $Pa_2$  change de coordonnées suite à l'application de l'irradiation ultrasonore. Sa densité de courant augmente et son potentiel est décalé légèrement vers des valeurs cathodiques (Figure III-8 b, c et d).



**Figure III-8** : Voltammogrammes traduisant la réponse électrochimique de l'acier inoxydable dans une solution  $H_3PO_4$  1 M : (a) Acier sans US, Acier sous l'effet de l'USHF: (b) 10 W, (c) 20 W, (d) 30 W.

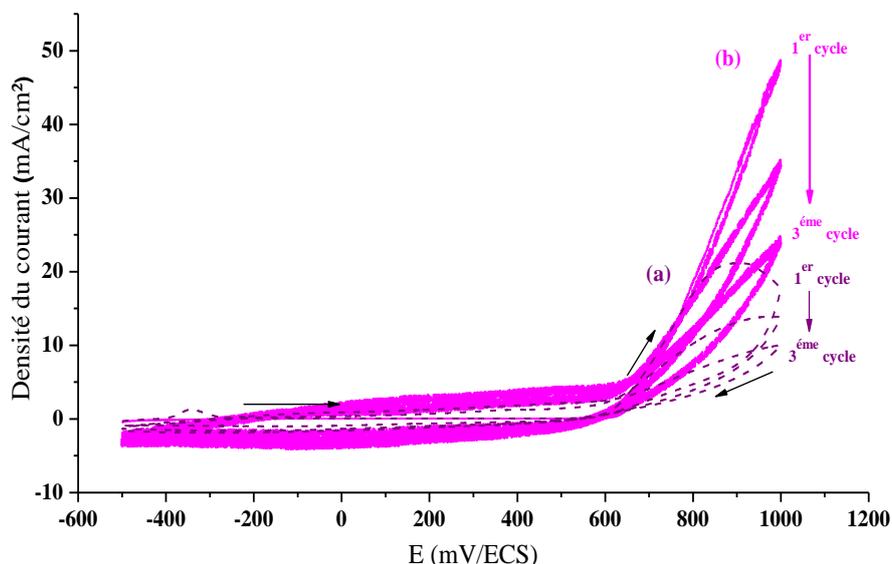
L'activité anodique du métal devient plus importante avec la puissance électrique appliquée. Ceci peut être expliqué par l'effet mécanique des ultrasons. En effet, l'agitation produite par les ondes facilite l'apparition d'espèces oxydantes à la surface : la couche de diffusion est réduite et par conséquent, les densités des courants de pic  $Pa_2$  sont plus élevées. De plus, le nettoyage constant de surface et l'activation par des ultrasons favorisent également la cinétique électrochimique [213-215].

**Ainsi, pour avoir une activité anodique faible et réduire au minimum la densité du courant du pic  $Pa_2$ , nous avons choisi d'appliquer une puissance électrique égale à 10 W pour étudier les effets des ultrasons sur la synthèse électrochimique de polypyrrole.**

### III-3- Effet des radiations ultrasonore sur l'électropolymérisation du pyrrole

L'effet des ultrasons sur la réaction d'électrosynthèse du PPy a été étudié en milieu acide phosphorique 1 M, enrichi de 0,1 M de pyrrole, par voltamétrie cyclique dans un

domaine de potentiels s'étalant de -500 à 1000 mV/ECS. La figure III-9, indique les voltammogrammes enregistrés en absence et en présence d'irradiation ultrasonore.

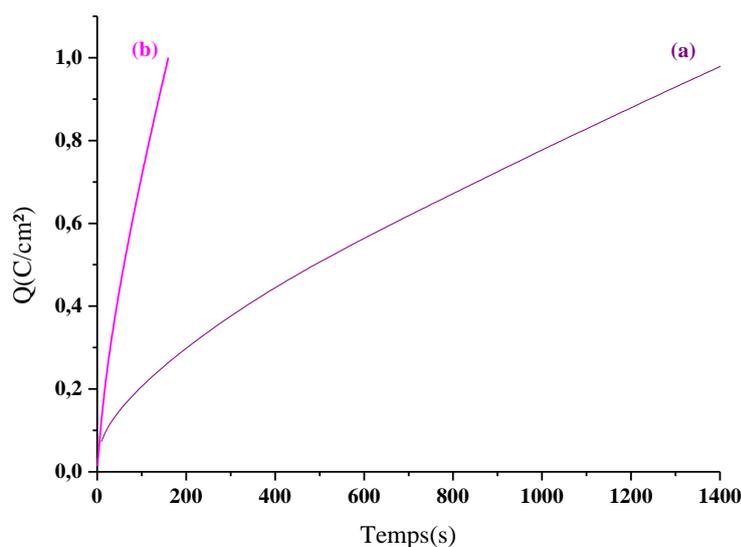


**Figure III-9** : Voltammogrammes cycliques obtenus lors de l'électrodéposition du PPy sur l'acier inoxydable dans la solution  $1M H_3PO_4 + 0,1M Py$  ( $V = 10 mV/s$ ) : (a) sans US, (b) avec US (500 kHz, 10 W).

Les voltammogrammes enregistrés démontrent clairement que les US n'affectent pas le potentiel d'oxydation du monomère. Ce dernier est de l'ordre de  $620 \pm 10 mV/ECS$ . En revanche, la densité du pic d'oxydation du monomère augmente considérablement sous irradiation. Ceci traduit une cinétique de croissance du film de polymère importante. Ce comportement est expliqué par l'amélioration du transfert des espèces en solution (monomères et contre-ions) vers l'électrode grâce à la micro-agitation résultant de la propagation de l'onde mécanique et aux microjets en surface suite à l'implosion des bulles de cavitation [160, 174, 216, 217]. Cette augmentation du transfert de matière se traduit par une vitesse de polymérisation électrochimique plus grande et donc, une densité de courant plus élevée et une quantité de polymère déposée plus conséquente. En fin d'essai, un dépôt de film de PPy de couleur noirâtre, est observé à la surface du substrat en acier inoxydable.

### III-4- Electropolymérisation par chronocoulométrie

Afin de contrôler la quantité de polymère déposée et obtenir des résultats comparables, les revêtements polymériques sont réalisés par chronocoulométrie. La figure III-10 présente l'évolution de la densité de charge au cours de temps lors de l'élaboration de film du PPy sur le substrat métallique (A.I), sans et avec irradiation ultrasonore.



**Figure III-10 :** Courbes type de chronocoulométrie de PPy élaboré : (a) sans US, (b) avec US (500 kHz, 10 W). Densité de charge appliquée est 1 C/cm<sup>2</sup>.

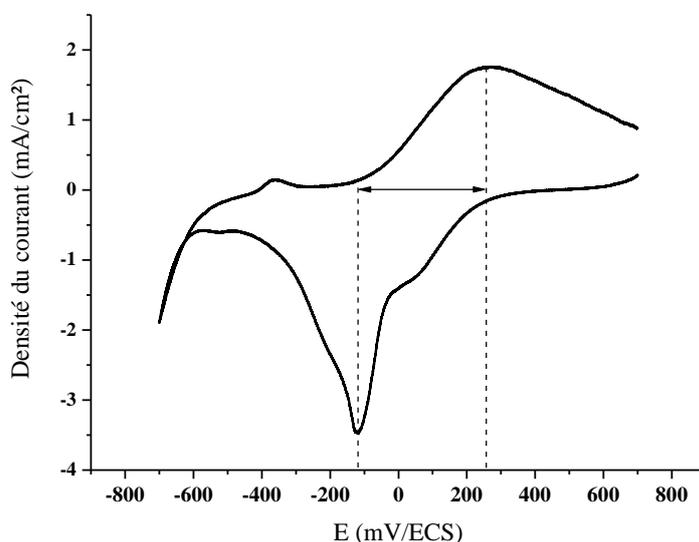
La quantité de charge appliquée est fixée à 1 C/cm<sup>2</sup>. Il apparaît que la densité de charge souhaitée est atteinte beaucoup plus rapidement sous irradiation ultrasonore que dans les conditions silencieuses (Tableau III-2). Le transport de masse vers l'électrode est plus rapide sous US.

**Tableau III-2 :** Temps de synthèse du polymère PPy, par chronocoulométrie sans et avec US.

Densité de charge (C/cm <sup>2</sup> )	Temps (s)	
	Sans US	Avec US
1	1424	162

### III-5- Caractérisation électrochimique du film élaboré avec USHF

L'électroactivité des films du PPy élaboré avec USHF, a été étudiée par voltammétrie cyclique dans l'acide phosphorique exempt de monomère. La figure III-11 présente le voltamogramme obtenu à une vitesse de balayage égale à 10 mV/s. La présence des pics d'oxydation et de réduction du polymère, montre que le dépôt est électroactif et présente un bon comportement redox. Les positions des pics d'oxydation et de réduction sont pratiquement les mêmes que celles observées sur le voltamogramme du film élaboré en condition silencieuse (Figure II-10 (a)).



**Figure III-11** : Electroactivité du film du PPy élaboré avec USHF réalisée dans une solution aqueuse 1M  $H_3PO_4$ . Vitesse de balayage : 10 mV/s.

Afin de réaliser l'étude sur les intensités de pics, le film PPy-USHF est dédopé électrochimiquement dans la même solution d'acide phosphorique exempt de monomère.

La figure III-12 visualise les courbes de polarisation du film de PPy élaboré avec USHF, enregistrées dans  $H_3PO_4$  1 M à différentes vitesses de balayage. Alors que la figure III-13 montre les variations de la valeur absolue de la densité du courant du pic de réduction en fonction de la vitesse de balayage  $v$  et sa racine carrée  $\sqrt{v}$ .

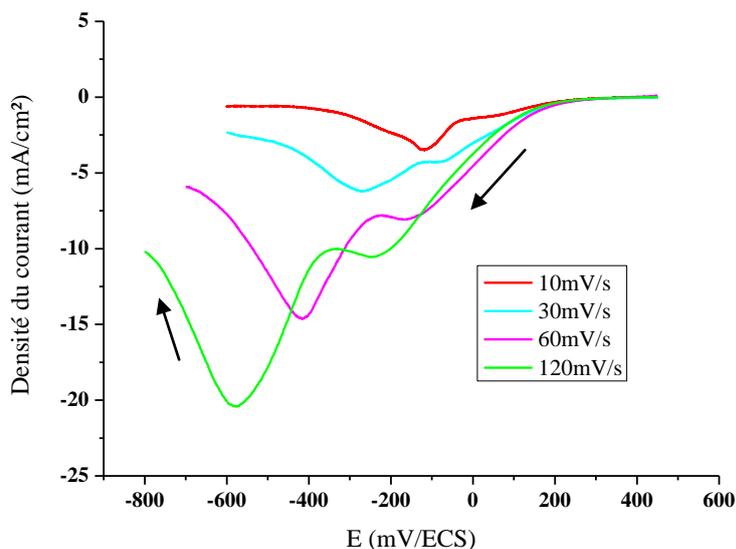


Figure III-12 : Courbes de polarisation cathodique du film de PPy-USHF réalisés dans  $H_3PO_4$  à différents vitesse de balayage.

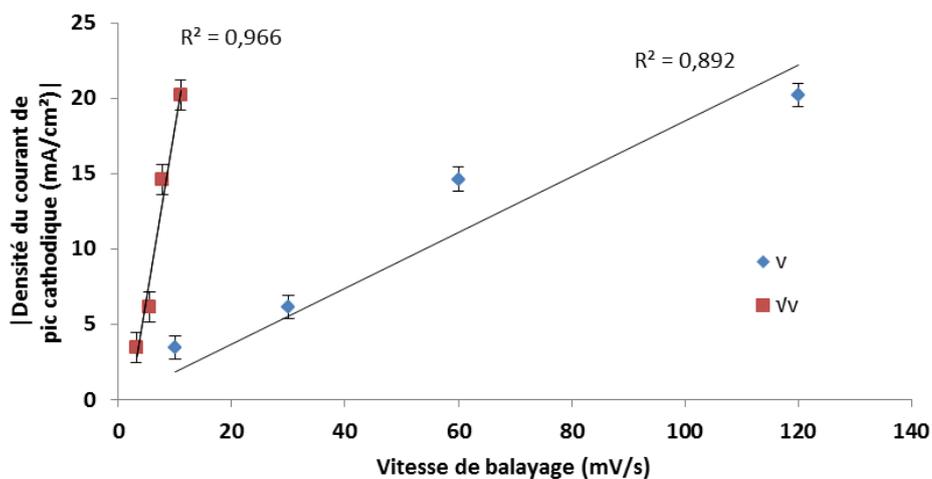


Figure III-13 : Variation de la valeur absolue de la densité du courant du pic cathodique en fonction de la vitesse de balayage du film de PPy-USHF.

Notons que le potentiel du pic de réduction (Figure III-12) se déplace vers les valeurs cathodiques avec la vitesse de balayage.

Le courant est linéaire avec  $\sqrt{v}$  ( $R^2 = 0,966$ ) pour les films PPy élaborés sous ultrasons. Le phénomène de réduction est donc limité par la diffusion des ions ce qui indique que la diffusion et l'expulsion de ces ions sont plus difficiles à travers un film irradié. Étant donné

que la composition chimique des films n'est pas modifiée par l'irradiation ultrasonore, comme le montre différentes analyses spectroscopiques [171, 174, 217], une texture volumique plus compacte pour les films irradiés pourrait expliquer une telle réduction de la mobilité des ions.

En déterminant le taux de dopage  $\gamma$  du polymère élaboré par USHF à partir de l'équation II-3, nous obtenons une valeur proche de celle obtenue avec le film du PPy élaboré en conditions silencieuse (0,25). L'irradiation ultrasonore n'a donc pas d'effet sur le taux de dopage.

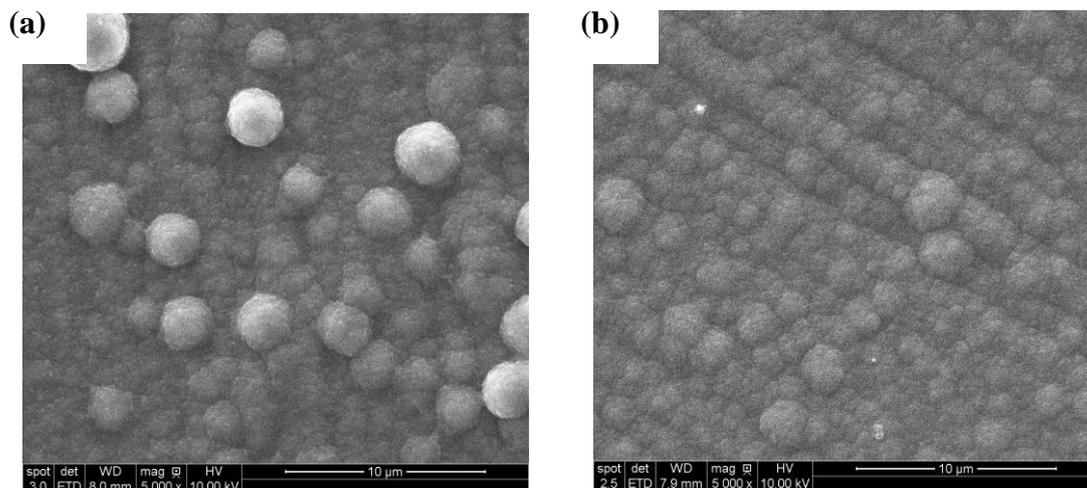
#### **IV- Effet de l'irradiation ultrasonore sur les propriétés du film polymérique**

Pour étudier l'effet de l'irradiation ultrasonore sur les propriétés du film PPy, des observations par MEB et par un profilomètre optique ainsi que des mesures des épaisseurs par un profilomètre mécanique ont été réalisées.

##### **IV-1- Caractérisation morphologique**

La morphologie de surface du polymère PPy-USHF a été observée par MEB. Elle a été comparée à son homologue PPy. Les micrographies sont illustrées sur la figure III-14.

La morphologie du film ne change pas sous l'effet de l'irradiation ultrasonore, elle garde son aspect globulaire. En conditions silencieuses, la taille des nodules est variable : leur diamètre est compris entre 3,7 et 2,5  $\mu\text{m}$ . Sous ultrasons, la taille des globules est plus faible avec une répartition plus homogène : leur diamètre est compris entre 1,3 et 2  $\mu\text{m}$ , globalement. Le film élaboré sous ultrasons est caractérisé par des nodules plus fins et plus homogènes. Ce résultat est en accord avec ce qui a trouvé Et Taouil dans ces recherches lors de l'élaboration du polypyrrole sur une surface de FTO (Dioxyde d'étain dopé Fluor) sous l'effet de l'US [58]. L'affinement de surface est dû à la microagitation induite par la propagation ultrasonore et au phénomène de cavitation [160].

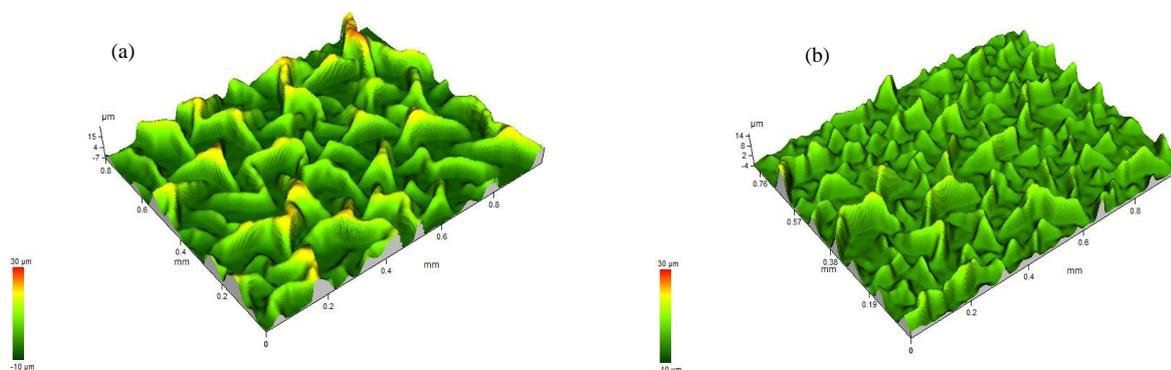


**Figure III-14** : Images MEB des films de PPy élaborés : (a) sans US, (b) avec US (500 kHz, 10 W).

Un tel affinement et une telle homogénéisation de la topographie sont potentiellement intéressants pour des applications utilisant ces films polymères en tant que couche sensible (capteurs...), protectrice (protection contre la corrosion) ou bien encore en tant que surface de culture cellulaire. En effet, ces applications sont extrêmement dépendantes des propriétés de surface de la couche organique. Les ultrasons s'imposent donc comme une technique intéressante permettant un contrôle de la morphologie.

#### **IV-2- Rugosité des films**

La rugosité des films de polymères a été contrôlée par profilomètre optique (Figure III-15). Le type d'appareil utilisé est un microscope Infinitofocus® d'Alicona (Autriche). L'Annexe 6 présente le principe de cette technique.

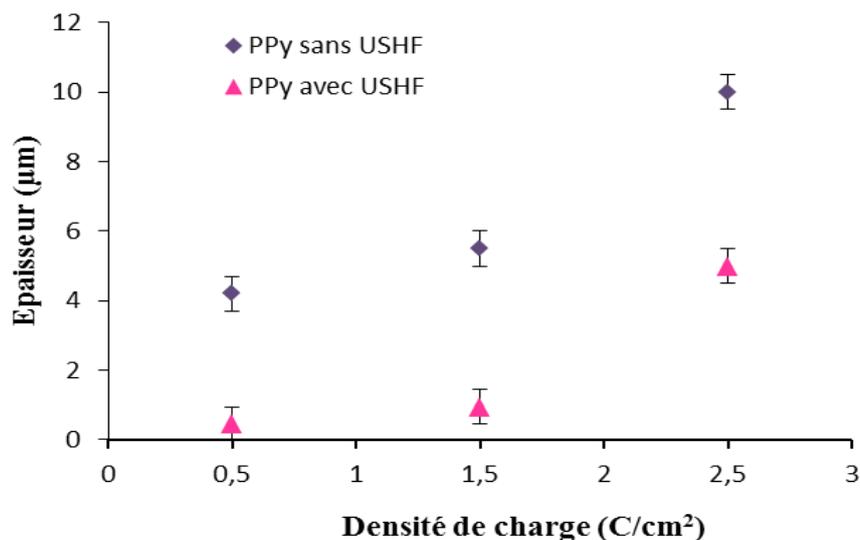


**Figure III-15 :** Images de profilométrie optique des films de PPy : (a) sans US, (b) avec US (500 kHz, 10 W).

Les centres de croissance du film sont visibles à la surface. Sous ultrasons, ces centres semblent plus nombreux et mieux répartis. En effet, la rugosité moyenne de la surface montre une diminution allant de 6,2  $\mu\text{m}$  à 2,6  $\mu\text{m}$  lors de l'utilisation des ultrasons. Ceci est dû à l'implosion asymétrique des bulles de cavitation à la surface générant de violents microjets menant à un plus grand nombre de points de nucléation dès les premiers instants de dépôt. De plus, l'onde ultrasonore permet certainement de diminuer la taille des agrégats de pyrrole en solution ce qui aurait aussi pour effet d'augmenter les centres de croissances du film polymère. Les ultrasons ont, en effet, été employés pour homogénéiser et améliorer la solubilité de différents composés organiques notamment pour la polymérisation électrochimique [218-220].

#### IV-3- Contrôle de l'épaisseur

Afin de contrôler la quantité de polymère déposée et obtenir des résultats comparables, une variété de films a été élaborée à différentes densités de charges, égales à 0,5, 1,5 et 2,5  $\text{C}/\text{cm}^2$ . Les épaisseurs de films obtenus ont été mesurées par un profilomètre mécanique. La figure III-16 montre la variation de l'épaisseur des films du PPy élaborés (avec et sans irradiation ultrasonore) en fonction de la densité de charge imposée.



**Figure III-16** : Epaisseurs en fonctions de la quantité de charge, du film de PPy élaboré par chronocoulométrie en milieu 1M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> + 0,1 M Pyrrole, sans et avec USHF.

Nous remarquons que pour les mêmes densités de charge, le film synthétisé sous ultrasons présente une épaisseur inférieure. Ce résultat est en accord avec celui obtenu par d'autres auteurs signalant, que le PPy synthétisé sous l'effet des ondes à basse ou haute fréquence possède une structure compacte [164, 172]. Par conséquent, il semble cohérent que, pour la même densité de charge, les films formés sous ultrasons présentent des épaisseurs plus faibles.

## V- Comportement vis-à-vis de la corrosion de système PPy-USHF/A.I

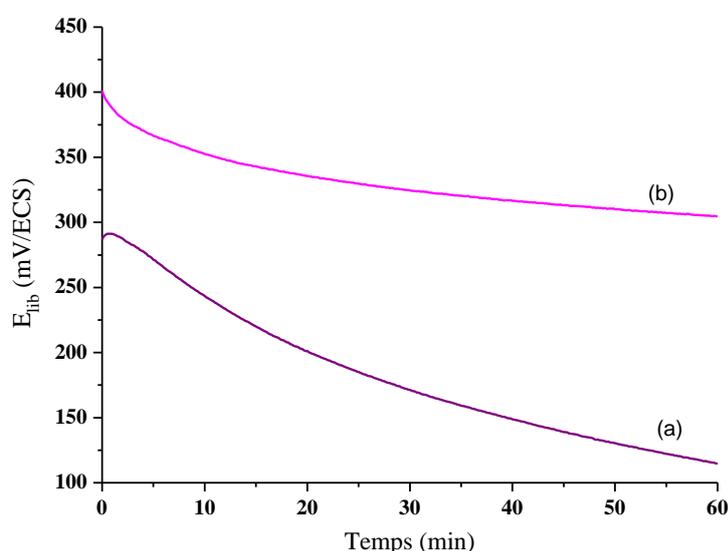
Le pouvoir protecteur du polymère synthétisé électrochimiquement sur l'acier inoxydable sous ultrason, a été évalué en milieu NaCl 0,5 M, à partir de la mesure de potentiel libre en fonction de temps, du tracé des voltammogrammes cyclique et de l'enregistrement des diagrammes d'impédance électrochimique.

Le film élaboré possède une épaisseur de l'ordre de  $5 \pm 0,2 \mu\text{m}$ . Il a été synthétisé par chronocoulométrie avec une densité de charge de  $2,5 \text{ C/cm}^2$ . A titre de comparaison, les figures renferment également, les courbes relatives au polypyrrole élaboré dans des conditions

silencieuses. La densité de charge a été fixée à  $1 \text{ C/cm}^2$  pour avoir la même épaisseur ( $5 \pm 0,2 \mu\text{m}$ ).

### V-1- Etude du comportement à la corrosion par piqûre du système PPy-USHF/A.I.

Le comportement à la corrosion par piqûre du système PPy-USHF/A.I a été étudié à partir de la polarisation cyclique. Le tracé a débuté après une heure de stabilité du système, dans le milieu NaCl (0,5M). Au cours de ce laps de temps, nous avons enregistré la courbe  $E_{lib} = f(t)$  (Figure III-17). La figure renferme aussi, la courbe relative au système PPy/A.I.



**Figure III-17** : Courbes  $E_{lib} = f(t)$  enregistrées en milieu NaCl 0,5M ( $pH = 6,5$ ,  $\theta = 21^\circ\text{C}$ )

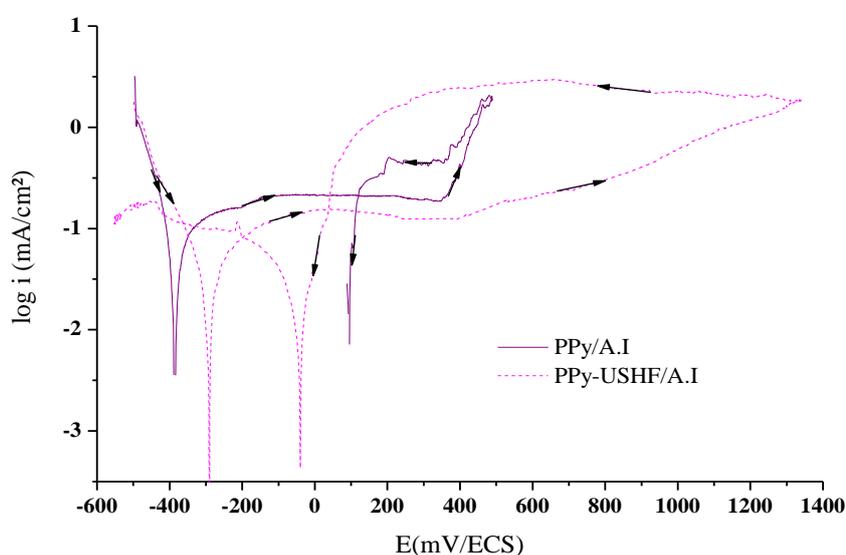
a- Electrode en acier 304, revêtue par le film du polypyrrole élaboré sous conditions silencieuse

b- Electrode en acier 304, revêtue par le film du polypyrrole élaboré avec USHF.

Dès l'immersion, nous remarquons que le potentiel relatif à l'acier revêtu sous irradiation US, diminue très légèrement pour atteindre une valeur quasiment stationnaire voisine de  $304 \pm 5 \text{ mV/ECS}$  traduisant la stabilité relative de l'interface. Ce comportement peut être lié à la morphologie fine et homogène du film polymérique. En revanche, le potentiel du système PPy/A.I., continue à diminuer au cours du temps d'immersion pour atteindre après une heure d'immersion une valeur plus faible, proche de  $115 \pm 5 \text{ mV/ECS}$ . Il

apparaît que le film PPy-USHF est plus résistant à l'infiltration de l'électrolyte à travers ses pores. Ceci engendre une diminution de la quantité d'ions chlorures dans le film passif et par la suite une amélioration de sa résistance à la dissolution.

La figure III-18 illustre les courbes de polarisation cyclique des systèmes PPy/A.I et PPy-USHF/A.I. Le balayage commence à partir de -500 mV/ECS vers le domaine anodique avec une vitesse de balayage en potentiel égale à 2 mV/s. Le courant d'inversion est égal à 0,5 mA.



**Figure III-18** : Courbes de polarisation de l'acier 304 immergé dans la solution NaCl 0,5M ( $pH = 6,5$ ,  $\theta = 21^{\circ}C$ ) des systèmes PPy/A.I et PPy-USHF/A.I.

Les deux revêtements possèdent le même comportement électrochimique en milieu chloruré. Il s'agit d'un comportement passif avec possibilité de repassivation de piqûres formées,

Le tableau III-3 rassemble les paramètres électrochimiques déterminés à partir des courbes de la figure III-18.

**Tableau III-3** : Paramètres électrochimiques déterminés à partir des courbes de polarisation cyclique de la figure III-18.

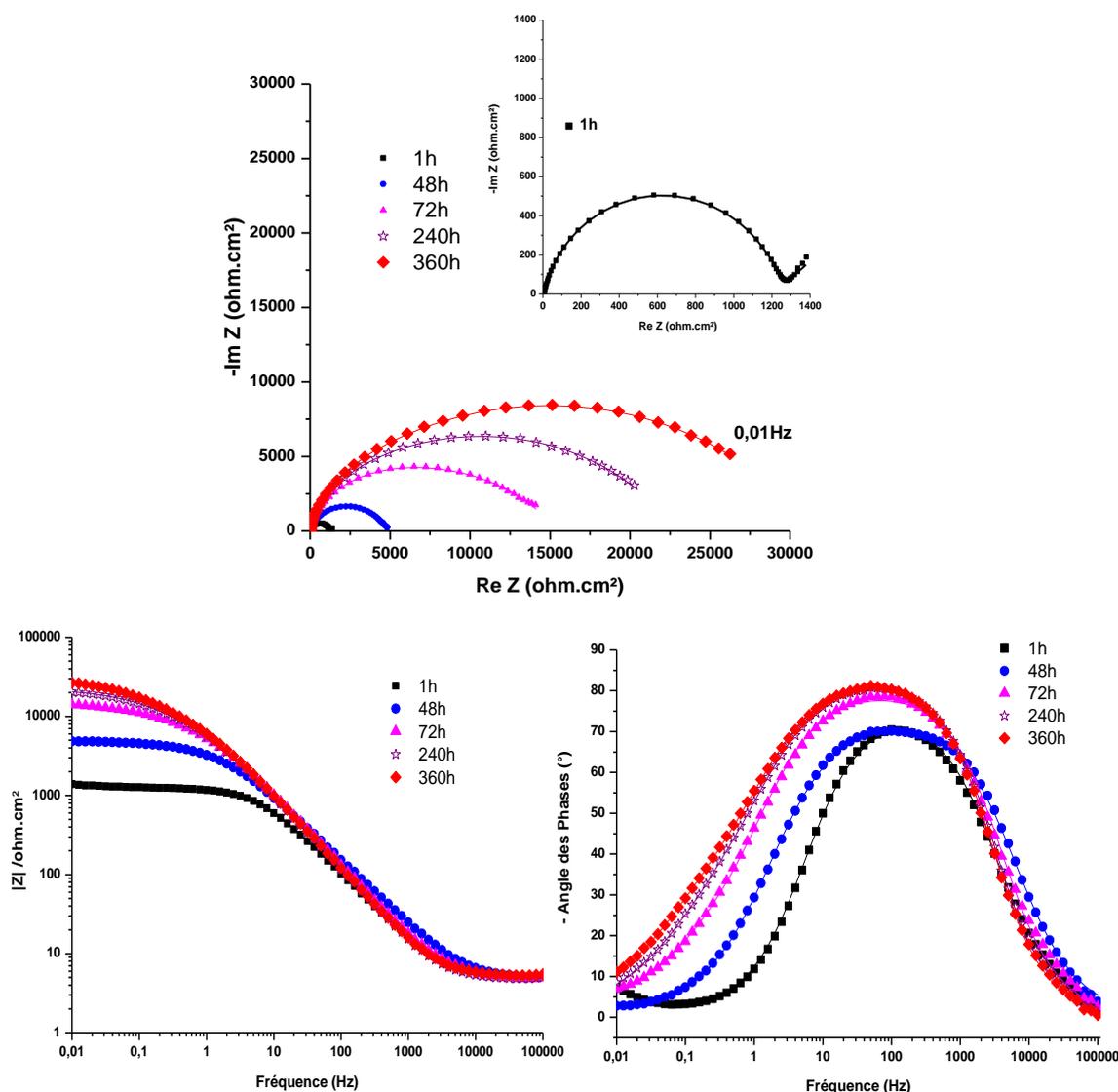
Systèmes	$i_{corr} \pm 5$ ( $\mu A/cm^2$ )	$E_{corr} \pm 10$ (mV/ECS)	$E_{piq} \pm 20$ (mV/ECS)	$E_{rep} \pm 20$ (mV/ECS)
<i>PPy/A.I</i>	<b>62</b>	<b>-385</b>	<b>350</b>	<b>93</b>
<i>PPy-USHF/A.I</i>	<b>28</b>	<b>-290</b>	<b>600</b>	<b>-40</b>

En comparant les valeurs relatives aux deux systèmes, nous remarquons que le système PPy-USHF/A.I est caractérisé par :

- (i) un courant de corrosion plus faible et un potentiel de corrosion plus noble,
- (ii) un palier de passivation très large et un courant d'entretien du film passif faible. Dans cette zone, l'électrode ne subit pas d'attaque. Le courant d'inversion est atteint vers un potentiel très positif voisin de 1400 mV/ECS. Il nous semble que la montée lente et progressive en courant pourrait correspondre à l'oxydation de l'eau et non à la formation de piqûres. Même si ces dernières se forment (à partir de 600 mV/ECS), elles sont très faibles et sont immédiatement bloquées par la formation d'un film passif. Ceci se traduit par une diminution de la vitesse de dissolution de l'acier lors de l'initiation des piqûres ainsi qu'un ralentissement du processus de repassivation. Il apparaît que le film polymérique PPy, élaboré sous US, protège mieux le substrat métallique contre la corrosion par piqûre, que son homologue synthétisé en conditions silencieuses. Ceci est attribué aux propriétés du dépôt, particulièrement sa compacité et son uniformité.

#### **V-2- Evaluation de la stabilité du système PPy-USHF/A.I en milieu chloruré**

La stabilité du revêtement PPy-USHF a été évaluée en milieu NaCl 0,5 M, moyennant la Spectroscopie d'Impédance Electrochimique. Les diagrammes (Nyquist et Bode) ont été enregistrés à différents temps d'immersion dans le milieu corrosif (Figures III-19).



**Figure III-19** : Diagrammes d'impédance enregistrés dans les plans Nyquist et Bode, du système PPy-USHF/A.I, au cours du temps d'immersion dans une solution NaCl 0,5M. (Motif : expérimental, trait continu : théorique).

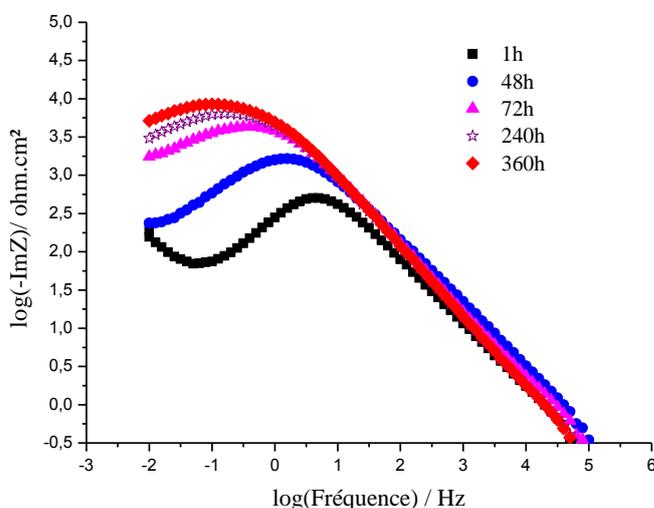
Les spectres obtenus ont la même allure que ceux relatifs aux premiers systèmes étudiés. En effet, ils laissent apparaître un comportement capacitif.

Le circuit électrique équivalent (CEE) employé pour la modélisation des diagrammes par le logiciel ZSimpWin est celui utilisé au chapitre II :  $[\text{Re}(\text{CPE}_1(\text{R}_1(\text{CPE}_2\text{R}_2)))]$ . Le facteur d'erreur  $\chi^2$  fourni est toujours de l'ordre de  $10^{-4}$ . La première constante traduit la

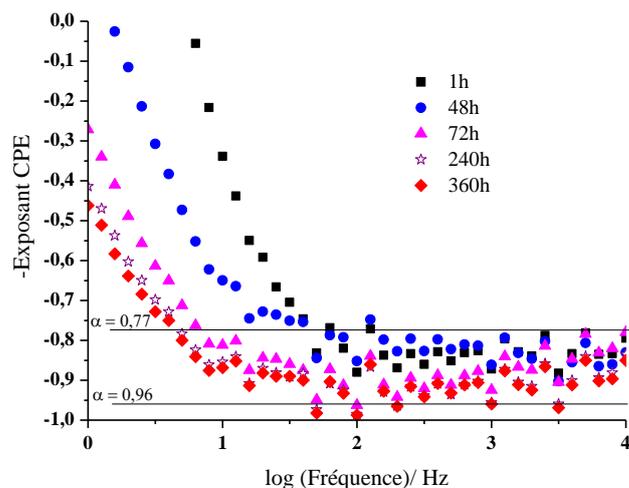
réponse du film. Alors que la deuxième constante est liée principalement au processus de transfert de charge dans la porosité du film.

Les diagrammes de Bode, montrent que le module de l'impédance totale ainsi que les angles des phases ( $-\phi$ ) augmentent au cours du temps d'immersion. Ceci traduit l'accroissement de l'efficacité du dépôt. Selon la littérature [205], l'augmentation de  $-\phi$  indique que le revêtement ne subit pas une dégradation et garde son efficacité. En outre, la valeur de ces angles est toujours inférieure à  $90^\circ$ . Un tel comportement indique que les capacités ne sont pas idéales et confirme l'utilisation de l'élément de phase constante (CPE) lors de la modélisation des courbes expérimentales.

L'existence d'un comportement CPE dans la gamme haute fréquence a été vérifiée par le tracé du logarithme de la partie imaginaire de l'impédance en fonction du logarithme de la fréquence (Figure III-20). Les courbes montrent un comportement linéaire. Pour obtenir une analyse plus précise du coefficient CPE, ces courbes sont dérivées par rapport à la fréquence (Figure III-21).



**Figure III-20** : Variation du logarithme de la partie imaginaire en fonction du logarithme de la fréquence du système PPy-USHF/A.I.



**Figure III-21** : Valeur de l'exposant CPE en fonction de la fréquence au cours du temps d'immersion du système PPy-USHF/A.I.

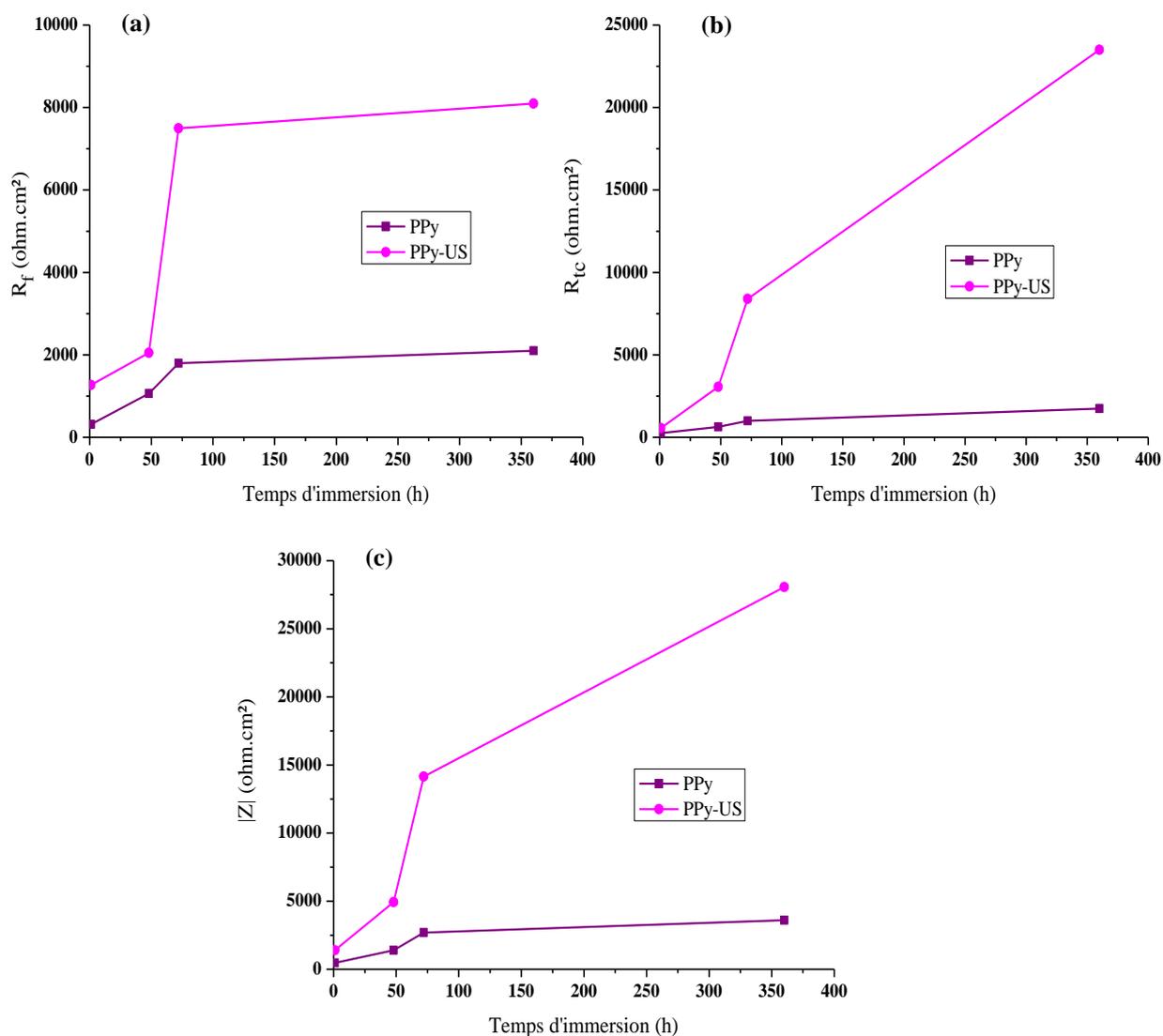
Les valeurs de  $\alpha$  relatives à la zone haute fréquence sont comprises entre 0,77 et 0,96 ce qui confirme le comportement CPE.

Le tableau III-4 rassemble les paramètres du CEE obtenus à partir de la modélisation des spectres d'impédance expérimentaux de système PPy-USHF/A.I.

**Tableau III-4** : Paramètres électrochimiques calculés par régression avec le logiciel ZSimpWin des spectres d'impédance du système PPy-USHF/A.I, indiqués à la figure III-19.

	1h	48h	72h	240h	360h
$R_e \pm 1$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	5,09	4,65	4,91	4,81	5,3
$CPE_1, Y_0 \cdot 10^{-5}$ ( $S \cdot \text{sec}^{\alpha_1} \cdot \text{cm}^{-2}$ )	3,76	3	2,33	2,23	2,1
$\alpha_1$	0,85	0,8	0,89	0,8	0,8
$R_f \pm 10$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	1268	2050	7497	7635	8098
$CPE_2, Y_0 \cdot 10^{-5}$ ( $S \cdot \text{sec}^{\alpha_2} \cdot \text{cm}^{-2}$ )	4419	689	12	11	6,47
$\alpha_2$	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
$R_{tc} \pm 10$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	566	3060	8389	15111	23500

Les paramètres obtenus lors de la modélisation ont été comparés avec ceux du système PPy/A.I. Pour cela, nous avons reporté sur les même figures (Figure III-22, a, b et c), la variation en fonction du temps d'immersion, des résistances : du film  $R_f$  et de transfert de charge  $R_{tc}$  ainsi que du module de l'impédance  $|Z|_{0,01\text{Hz}}$  des deux systèmes étudiés PPy/A.I et PPy-USHF/A.I.



**Figure III-22** : Evolution au cours de temps d'immersion dans la solution 0,5M NaCl des résistances :  $R_f$  (a),  $R_{tc}$  (b) et  $|Z|$  (c) des systèmes PPy/A.I et PPy-USHF/A.I.

Nous remarquons que toutes les résistances augmentent au cours du temps. En outre, les valeurs obtenues sont considérablement plus importantes avec le système PPy-USHF/A.I. Cette importance est expliquée par le rôle bénéfique des irradiations ultrasonore qui ont amélioré la morphologie du polymère et par conséquent ont amélioré sa résistance à la corrosion en ralentissant les réactions de transfert de charge et en limitant le transport de masse à travers les pores.

Après 15 jours d'essai, les électrodes ont été retirées du milieu agressif. L'observation visuelle indique que pour les 2 systèmes, le polymère de nuance noirâtre, recouvre toujours le substrat métallique et ne laisse pas apparaître à sa surface des produits de corrosion.

## V- Conclusion

Dans cette partie de travail, nous avons pu démontrer les éléments suivants :

- Il est important de caractériser la cellule sonoélectrochimique. Les mesures calorimétriques permettent d'évaluer la quantité d'énergie acoustique cédée au milieu. La dosimétrie de Frick permet de quantifier d'une manière globale les produits chimiques issus de la formation et de l'implosion des bulles de cavitation. La visualisation de la sonochimiluminescence montre la morphologie des champs acoustiques. Il est donc possible de savoir où elle est concentrée l'activité ultrasonore. Elle est plus concentrée à l'interface liquide/air, c'est à cet endroit où nous avons placé la surface de l'électrode de travail.
- Les irradiations ultrasonores ont un effet néfaste sur la surface de l'acier inoxydable. L'augmentation de la puissance électrique appliquée augmente l'activité anodique du métal. Ainsi, nous avons choisi d'appliquer une puissance égale à 10 W lors de l'électropolymérisation du pyrrole.
- Les irradiations ultrasonores n'affectent pas le potentiel d'oxydation du monomère. En revanche, la densité du pic d'oxydation du monomère augmente considérablement ce qui indique une augmentation de transfert de matière vers l'électrode sous irradiation.
- Les films synthétisés sous ultrasons sont plus fins, plus homogènes et caractérisés par une faible épaisseur et une faible rugosité.
- L'étude de l'efficacité contre la corrosion en milieu chloruré, montre que comparativement au polymère PPy (élaboré sous conditions silencieuses), le polymère PPy-

US élaboré sur l'acier inoxydable 304, entraîne un anoblissement des potentiels de corrosion et de piqûration du substrat métallique ainsi qu'une diminution du courant de corrosion. La spectroscopie d'impédance électrochimique confirme que le polymère PPy-US est plus résistant à la dégradation en présence des chlorures, que son homologue PPy élaboré sans US. Sa durée de vie paraît aussi plus importante. Cette amélioration a été attribuée aux propriétés morphologiques du revêtement PPy-USHF, particulièrement son uniformité et sa compacité.

*Chapitre IV : Elaboration  
électrochimique et caractérisation des  
films composites à base de polypyrrole  
et de silice colloïdale. Comportement  
à la corrosion en milieu chloruré.*

## I- Introduction

Dans les chapitres précédents, nous avons montré que l'addition des nitrates dans le milieu d'électropolymérisation du pyrrole augmente le pouvoir anticorrosif du revêtement organique, mais affecte faiblement ses propriétés morphologiques. En revanche, l'électropolymérisation du pyrrole en présence des radiations ultrasonore, permet d'obtenir un film polymérique, compact, fin et uniforme et doué d'une bonne stabilité en milieu chloruré. Ce dernier chapitre vise toujours l'amélioration des propriétés physicochimiques et anticorrosives du polypyrrole, mais cette fois ci, par l'incorporation de particules inorganiques dans le milieu d'électropolymérisation. La réalisation de films de polymères composites, formés d'une matrice organique et des particules inorganiques a suscité beaucoup d'intérêts au fil de ces derniers années dans différents domaines comme le domaine biomédical [74, 75, 118] et le domaine de la protection des métaux contre la corrosion [75, 111].

Par conséquent, l'objectif de ce chapitre est :

- d'une part d'électropolymériser sur un substrat en acier inoxydable 304, des films composites polypyrrole-particules de silice (PPy-SiO<sub>2</sub>) en utilisant différentes méthodes d'incorporation des particules.
- D'autre part, de caractériser les propriétés physico-chimiques des films obtenus à l'aide de différentes techniques d'analyse de surface (SDL, EDS et MEB).
- Enfin, d'étudier le comportement à la corrosion de ces films composites en milieu NaCl 0,5 M par des méthodes électrochimiques.

## II- Propriétés des particules de silice type « Aerosil »

Les mêmes conditions expérimentales et les mêmes techniques de mesure et de caractérisation que celles présentées dans le chapitre II ont été adoptées dans ce chapitre. Les particules de silice utilisées lors de ce travail sont de type Aerosil 200 (12 nm). Les techniques de caractérisations de ces particules sont présentées dans l'**Annexe 8**.

## II-1- Caractérisation de l'état de surface

Le choix des particules de silice s'est effectué sur la base de leur faible coût de revient et leur utilisation importantes dans différents domaines tels que le domaine biomédical, revêtement métalliques, les peintures...

Avant d'ajouter les particules de silice dans le bain d'électropolymérisation, il est important de caractériser leur état de surface en milieu aqueux. Ce dernier est déterminé à partir de la variation du potentiel zêta ( $\xi$ ) en fonction du pH de la solution (Figure IV-1). Le potentiel zêta représente la charge électrique qu'une particule acquiert grâce aux ions qui l'entourent quand elle est en solution. Il est un bon indicateur des interactions entre les particules et donc de la stabilité des colloïdes. Cette stabilité dépend des forces attractives (Van der Waals) et répulsives (électrostatiques) qui existent entre les particules chargées. Pour les suspensions à des pH proches du pH de charge nulle (PCN), les forces de répulsion n'existent quasiment plus et les particules peuvent s'agréger. Quand le pH est loin du PCN, la répulsion entre les particules augmente ainsi que leurs stabilités. Le PCN est défini comme le pH pour lequel il n'y a plus de charge de surface entraînant une valeur de potentiel zêta nulle.

Suivant la figure IV-1, à pH basique, la surface des particules SiO<sub>2</sub> type Aerosil est chargée négativement grâce aux groupes ionisés Si-O<sup>-</sup> provenant de la dissociation des groupes neutres silanols Si-OH avec le pH [221]. Lorsque le pH diminue, le nombre de groupes ionisés Si-O<sup>-</sup> diminue au profit des groupes neutres Si-OH. Lorsque le pH est égal à 3, les sites de surface sont entièrement constitués par des groupes neutres silanols. La surface est alors électriquement neutre (potentiel zêta = 0 mV). Ce point est défini comme le point de charge nulle de la silice. Pour une valeur de pH inférieure à 3, la silice est chargée positivement car quelques groupes silanols sont protonés pour former des groupes Si-OH<sub>2</sub><sup>+</sup>.

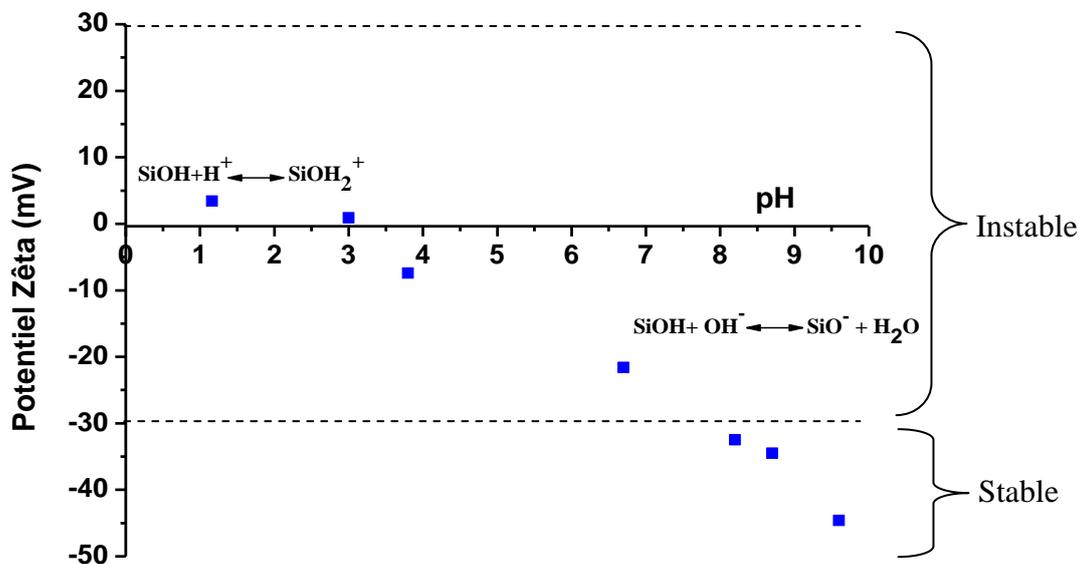


Figure IV-1 : Variation de potentiel zéta des particules de silice en fonction du pH, en milieu aqueux.

Il est généralement considéré qu'une suspension de particules est stable à partir d'un potentiel zéta égal à  $|30\text{mV}|$ . Pour cette raison et dans un premier stade, l'électropolymérisation des films composites PPy-SiO<sub>2</sub> a été réalisée dans des solutions à pH basique.

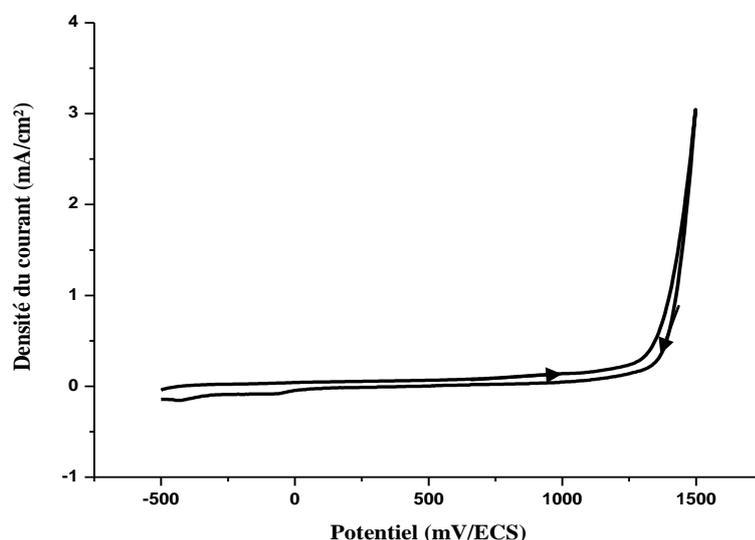
## II-2- Etude de la dispersion des particules de silice dans le milieu d'électropolymérisation

### II-2-1- Elaboration d'un film composite PPy-SiO<sub>2</sub> dans un milieu basique

A pH basique, les particules de silice possèdent une bonne stabilité de dispersion. Pour cela, l'électropolymérisation du film composite a été réalisée en présence de différents sels de fonds (0,1M) séparément, tels que le phosphate de sodium monobasique NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, l'oxalate de sodium Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, le carbonate de sodium Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et le nitrate de potassium KNO<sub>3</sub>. Le pH de la solution a été ajusté par une solution de NaOH (0,1M) afin d'atteindre une valeur égale à 9. Le monomère et les particules de SiO<sub>2</sub> ont été ajoutés dans le milieu d'électropolymérisation à raison de 0,1M et 3g/L. Parmi les solutions testées, seul le milieu

renfermant 0,1 M de  $\text{KNO}_3$  a permis d'obtenir un film noirâtre de polypyrrole (PPy) sur la surface du substrat métallique. Plusieurs chercheurs ont tenté d'électropolymériser le pyrrole en milieu basique, en faisant varier la nature du contre ions. Parmi les milieux testés, ils ont réussi à synthétiser le polymère, uniquement, en présence des ions nitrate. Ceci est en bon accord avec nos résultats [68, 188, 222].

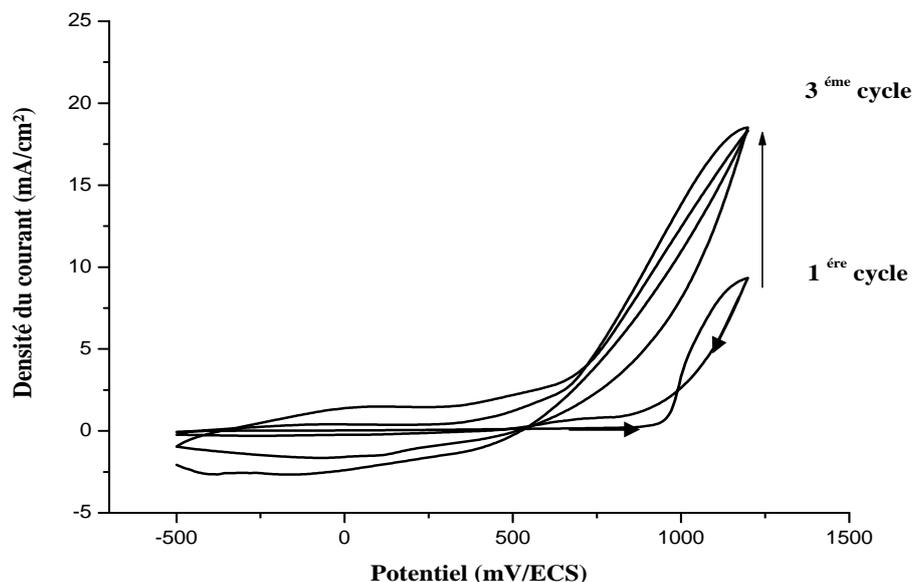
L'étude du comportement électrochimique ainsi que du domaine de stabilité de l'acier inoxydable dans l'électrolyte support  $\text{KNO}_3$  0,1 M ( $\text{pH} = 9$ ), exempt de monomère, sont illustrés dans la figure IV-2. Le balayage a été effectué de -500 à 1500 mV/ECS avec une vitesse égale à 10 mV/s.



**Figure IV-2 :** Voltammogramme traduisant la réponse électrochimique de l'acier inoxydable dans une solution  $\text{KNO}_3$  0,1 M ( $V = 10$  mV/s,  $\text{pH} = 9 \pm 0,1$ ,  $\theta = 21^\circ\text{C}$ ).

Un large palier de passivation est observé sur la courbe. Il s'étale jusqu'à 1250 mV/ECS où commence le mur d'oxydation du solvant. Donc, l'acier a gardé sa passivité dans cet électrolyte.

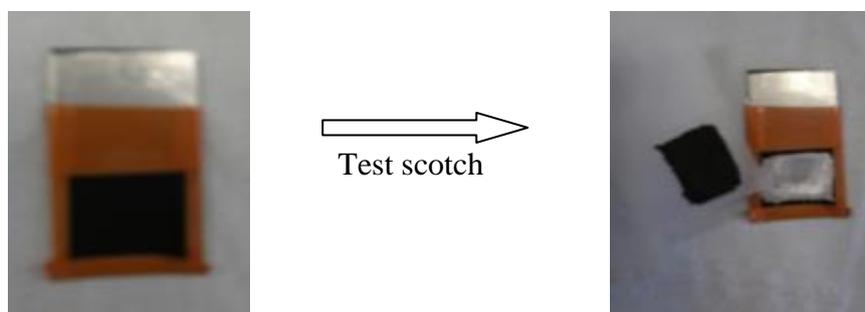
La synthèse électrochimique du polypyrrole a été réalisée dans le milieu  $\text{KNO}_3$  0,1 M ( $\text{pH} = 9$ ) en présence de 0,1 M de monomère. La polarisation a été limitée à un domaine de potentiels allant de -500 à 1200 mV/ECS. La vitesse de balayage est maintenue à 10 mV/s. La figure IV-3 illustre les trois premiers cycles d'électropolymérisation.



**Figure IV-3 :** Voltammogrammes relatifs aux trois premiers cycles traduisant la réponse électrochimique de l'acier inoxydable dans un milieu renfermant 0,1 M  $KNO_3$  + 0,1 M de pyrrole ( $V = 10$  mV/s,  $pH = 9 \pm 0,1$ ,  $\theta = 21^\circ C$ ).

Nous remarquons que l'oxydation du monomère commence à partir d'un potentiel égal 900 mV/ECS. Au-delà, le courant accuse une croissance. Nous remarquons aussi qu'en augmentant le nombre de cycles, le potentiel d'oxydation du pyrrole diminue et la densité de courant croît. Cette augmentation du courant indique qu'un polymère électro-actif est en train de se former sur la surface de l'acier.

A la fin de l'essai voltamétrique (V.C.), nous avons testé l'adhérence du film obtenu, par un simple test à l'aide de scotch [192] (Figure IV-4).

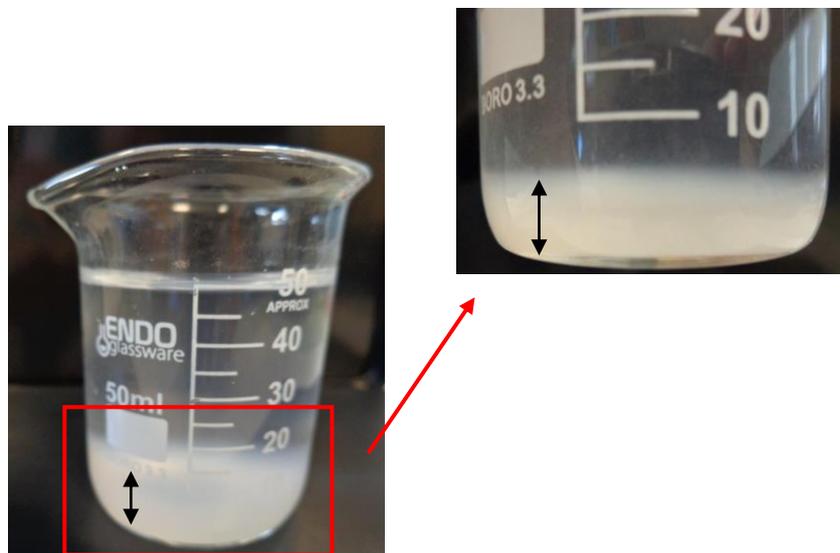


**Figure IV-4 :** Test d'adhérence (test scotch) réalisé sur le film de polymère PPy formé par V.C. dans une solution 0,1 M  $KNO_3$  + 0,1 M de pyrrole.

Nous remarquons que le film se décolle de la surface de l'acier inoxydable ; ce qui indique que le polymère obtenu dans cette solution (pH =9) est non adhérent. Ce résultat ne corrobore pas celui obtenu par d'autres chercheurs [188, 222]. Ces derniers ont réussi à obtenir un film de polypyrrole bien adhérent à la surface d'un alliage d'aluminium. Cette controverse est probablement liée à la nature du substrat métallique.

#### *II-2-2- Elaboration d'un film composite PPy-SiO<sub>2</sub> dans un milieu acide*

Suite au résultat d'adhérence nous avons opté pour l'électropolymérisation du film composite PPy-SiO<sub>2</sub>, dans un milieu acide H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 1M qui a été utilisé dans les chapitres précédents et qui nous a permis d'obtenir un film adhérent. Néanmoins, il est judicieux de vérifier tout d'abord la dispersion des particules dans ce milieu. Pour ce faire, nous avons ajouté 3g/L de SiO<sub>2</sub> à une solution d'acide phosphorique 1M renfermant 0,1M de pyrrole. Après une agitation mécanique classique, on observe une sédimentation quasiment instantanée des nanoparticules au fond du bécher (Figure IV-5).



**Figure IV-5** : Sédimentation des particules de silice (3g/L de SiO<sub>2</sub>), dans une solution d'acide phosphorique 1M avec 0,1M Pyrrole.

II-2-2-1- Mise en œuvre de méthodes de dispersion des particules de silices en milieu aqueux

Nous avons jugé impératif d'accroître la qualité de la dispersion des particules SiO<sub>2</sub> en milieu aqueux (1M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>). Pour ce faire, nous avons procédé au traitement de la solution acide à 3g/L de silice par différentes méthodes, toutes simples et faciles à mettre en œuvre. Le tableau IV-1, regroupe l'abréviation et les caractéristiques de chaque méthode de traitement.

Nous avons testé des méthodes classiques comme l'agitation mécanique et la cuve ultrasonore classique et des méthodes plus modernes disponibles dans notre laboratoire en France basées sur l'effet de l'irradiation ultrasonore à haute fréquence (500 kHz) et l'irradiation ultrasonore à basse fréquence (20 kHz).

**Tableau IV-1** : Abréviations et caractéristiques de chaque méthode de dispersion des particules SiO<sub>2</sub> en milieu aqueux acide renfermant 3g/L de SiO<sub>2</sub>.

Abréviation	Méthode de traitement	
<b>M<sub>1</sub></b>	Agitation mécanique	24 h
		5 min
<b>M<sub>2</sub></b>	Cuve ultrasonore classique	15 min
		30 min
<b>M<sub>3</sub></b>	US HF (500 kHz, 10 W)	5 min
<b>M<sub>4</sub></b>	US HF (500 kHz, 25 W)	5 min
<b>M<sub>5</sub></b>	US BF (20 kHz, 60 W)	5 min
<b>M<sub>6</sub></b>	US BF (20 kHz, 180 W)	5 min

L'état de dispersion a été évalué pour chaque méthode, à partir de la mesure de la taille des nanoparticules et de la vitesse de sédimentation en fin de traitement.

II-2-2-2- Mesure de taille des particules

La taille des particules est l'un des paramètres les plus importants qui permet d'évaluer la qualité de la dispersion de particules. Elle a été mesurée par diffusion dynamique de la lumière (DLS) en utilisant le Zetasizer Nano ZS de Malvern. Les valeurs obtenues sont

regroupées dans le tableau IV-2. Les résultats indiquent que, les solutions traitées par les méthodes M<sub>1</sub>, M<sub>2</sub>, M<sub>3</sub> et M<sub>4</sub>, renferment deux populations de particules de tailles différentes. En revanche, les solutions de silice irradiées par ultrasonore basse fréquence (Méthodes M<sub>5</sub> et M<sub>6</sub>), sont homogènes et contiennent une seule population de particules de tailles égales respectivement à 142 et 130 ± 5 nm.

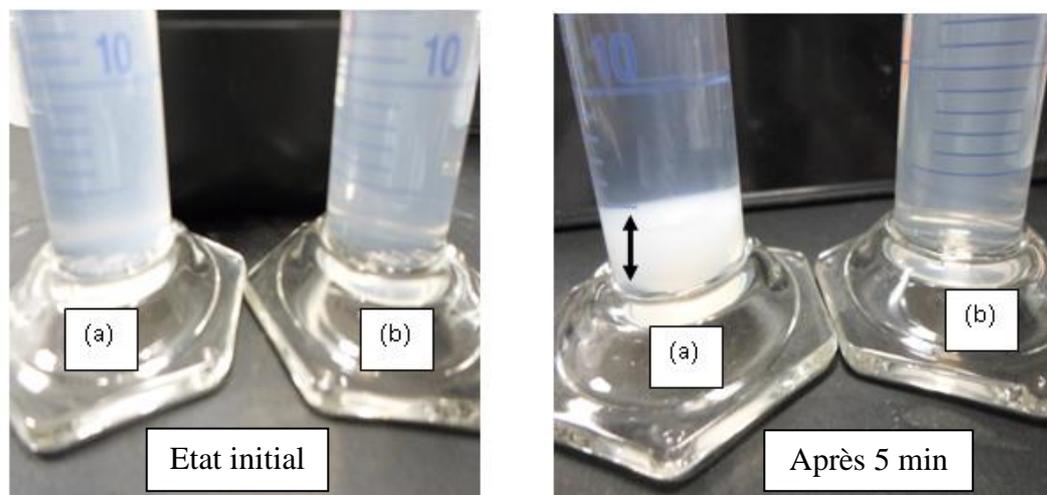
**Tableau IV-2 : Taille des particules obtenue après différents traitements de la solution de silice.**

Méthode de traitement	Diamètre des particules ± 5 (nm)
M <sub>1</sub>	166 et 596
	232 et 1765
M <sub>2</sub>	260 et 1560
	60,5 et 191
M <sub>3</sub>	200 et 2136
M <sub>4</sub>	200 et 1956
M <sub>5</sub>	142
M <sub>6</sub>	130

Ce résultat montre l'efficacité des ultrasons basse fréquence dans l'augmentation de la dispersion des particules en milieu aqueux.

#### II-2-2-3- Test de sédimentation

Le test de sédimentation permet de confirmer la dispersion des particules. Donc, compte tenu des résultats précédents, ce test a concerné uniquement la solution de silice traitée par la méthode M<sub>5</sub> (US basse fréquence, 20 kHz, 60 W). La solution non traitée a servi de référence. Nous remarquons que la solution traitée, reste homogène avec une bonne dispersion des particules de silice même après plusieurs jours. En revanche, la sédimentation des particules a lieu instantanément dans la solution de référence (non traitée) (Figure IV-6). Ceci montre que la vitesse de sédimentation diminue avec la taille des particules.



**Figure IV-6** : Sédimentation de particules de  $\text{SiO}_2$  dans les solutions de silice: (a) non traitée et (b) traitée par US basse fréquence (20 kHz, 60 W).

La loi de Stokes a été utilisée pour estimer la vitesse de sédimentation ( $V_s$ ) des particules dispersées dans la solution traitée par la méthode  $M_5$ . La loi est décrite par l'équation Eq. IV-1.

$$V_s = \frac{(\rho_p - \rho_L) \times g \times d^2}{18 \times \eta} \quad \text{Eq. IV-1}$$

Tels que :  $g$  est l'accélération de la pesanteur ( $9,81 \text{ m s}^{-2}$ ),  $d$  est le diamètre de la particule (m),  $\rho_p$  est la masse volumique spécifique de la particule ( $2,2 \cdot 10^3 \text{ Kg.m}^{-3}$ ),  $\rho_L$  est la masse volumique spécifique du liquide ( $10^3 \text{ Kg.m}^{-3}$ ) et  $\eta$  est la viscosité dynamique du liquide ( $10^{-3} \text{ Pa.s}$ ).

La valeur de  $V_s$  déterminée par cette équation est très faible. Elle est de l'ordre de  $1,3 \cdot 10^{-8} \text{ m.s}^{-1}$ . Ceci confirme bien que le traitement de la solution par l'irradiation ultrasonore basse fréquence (20 kHz, 60 W) est une méthode efficace permettant d'augmenter de façon durable, la dispersion des nanoparticules en milieu aqueux.

**Dans la suite de notre travail, la solution de particules de type Aérosil utilisée sera systématiquement traitée par la méthode  $M_5$  avant son utilisation.**

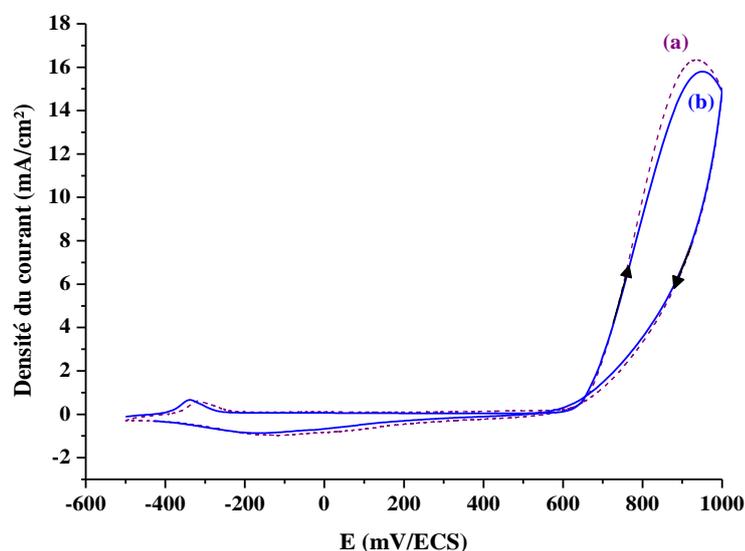
### III- Elaboration et caractérisation du composite PPy-SiO<sub>2</sub> en conditions silencieuses

#### III-1- Solution d'électropolymérisation : Méthode « One pot »

La solution d'électropolymérisation du composite PPy-SiO<sub>2</sub>, a été préparée selon une méthode simple et classique dénommée « Méthode one pot ». Elle est basée sur l'ajout dans le même bain d'électropolymérisation, du monomère et des particules. Au début, nous ajoutons à la solution d'acide phosphorique 1 M, 3 g/L de SiO<sub>2</sub> et nous procédons à une bonne agitation du mélange obtenu. La solution est traitée par la méthode M<sub>5</sub> (ultrason BF, 20 kHz, 60 W). Enfin, nous ajoutons 0,1 M du monomère. Le pH est égal à  $0,9 \pm 0,1$ .

#### III-2- Elaboration des composites PPy-SiO<sub>2</sub> par voltamétrie cyclique

L'électropolymérisation du film de polymère PPy-SiO<sub>2</sub> sur l'acier inoxydable, a été réalisée par voltamétrie cyclique en conditions silencieuses (Figure IV-7). Le voltammogramme correspondant au dépôt du PPy servira de référence.



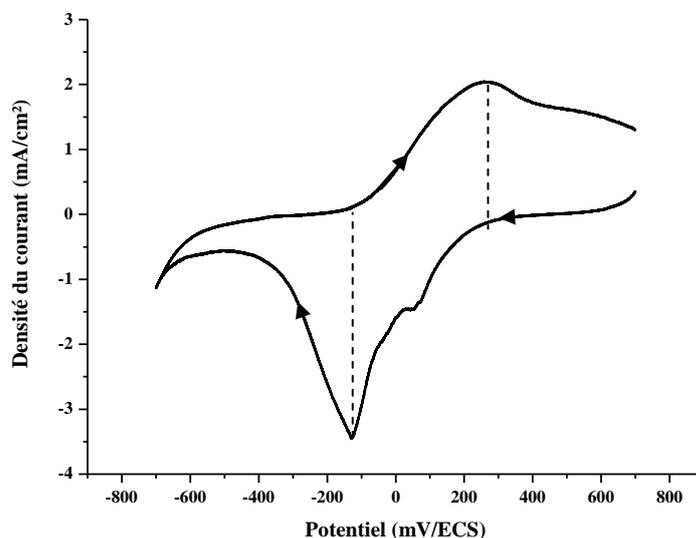
**Figure IV-7 :** Voltammogrammes relatifs au premier cycle traduisant la réponse électrochimique de l'acier inoxydable dans un milieu H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 1M + 0,1M du pyrrole ( $V = 10$  mV/s,  $pH = 0,9 \pm 0,1$ ,  $\theta = 21^\circ C$ )  
a- En absence de SiO<sub>2</sub>  
b- En présence de SiO<sub>2</sub> 3 g/L.

L'analyse de la figure IV-7, montre que l'addition des particules de silice au bain d'électropolymérisation, n'affecte pas le potentiel d'oxydation du monomère. Ce dernier garde une valeur quasiment constante. Nous remarquons une diminution négligeable de la densité du courant du pic d'oxydation du monomère.

### III-3- Caractérisation électrochimique du film composite PPy-SiO<sub>2</sub>

Dans la suite, le film composite PPy-SiO<sub>2</sub> a été élaboré par chronocoulométrie (1C/cm<sup>2</sup>) afin de contrôler la quantité de charge imposée.

L'étude de son électroactivité a été étudiée dans un milieu d'acide phosphorique exempt de monomère, moyennant la voltammétrie cyclique. La figure IV-8 présente le voltamogramme obtenu à une vitesse de balayage égale à 10 mV/s. La présence des pics d'oxydation et de réduction de polymère, montre que le dépôt est électroactif et présente un bon comportement redox. Ainsi, l'ajout de particules au polymère ne diminue pas son activité redox.



**Figure IV-8** : Electroactivité du film PPy-SiO<sub>2</sub>, étudiée dans une solution aqueuse 1M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Vitesse de balayage : 10 mV/s. Film élaboré sur l'acier inoxydable par chronocoulométrie en conditions silencieuses.

Afin de réaliser l'étude de l'intensité de pics, le film PPy-SiO<sub>2</sub> a été dédopé électrochimiquement dans une solution 1M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> en variant la vitesse de balayage.

La figure IV-9 visualise les parties cathodiques des voltamétries cycliques enregistrées pour le film PPy-SiO<sub>2</sub> dans H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 1M à différentes vitesses de balayage. Alors que la figure IV-10 montre la courbe de la variation de la valeur absolue de l'intensité des pics de réduction en fonction de la vitesse  $v$  et de sa racine carrée.

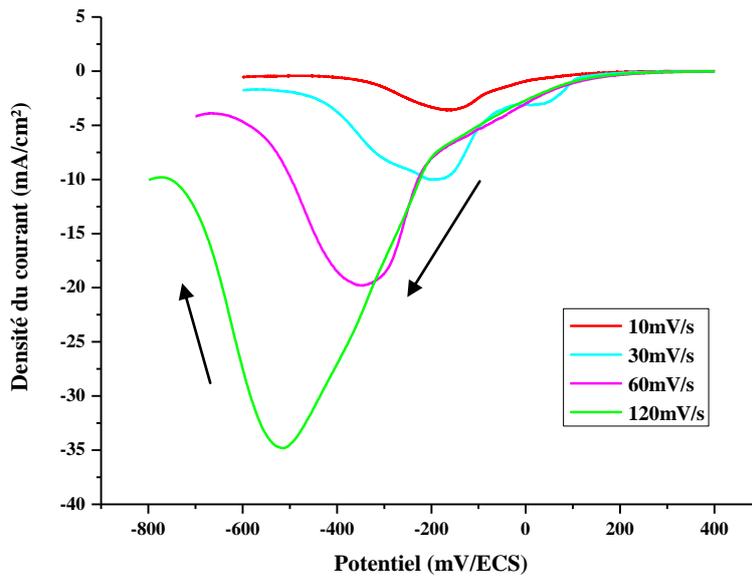


Figure IV-9 : Courbes de polarisation cathodique du film de PPy-SiO<sub>2</sub> enregistrées dans un milieu 1M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, à différentes vitesses de balayage.

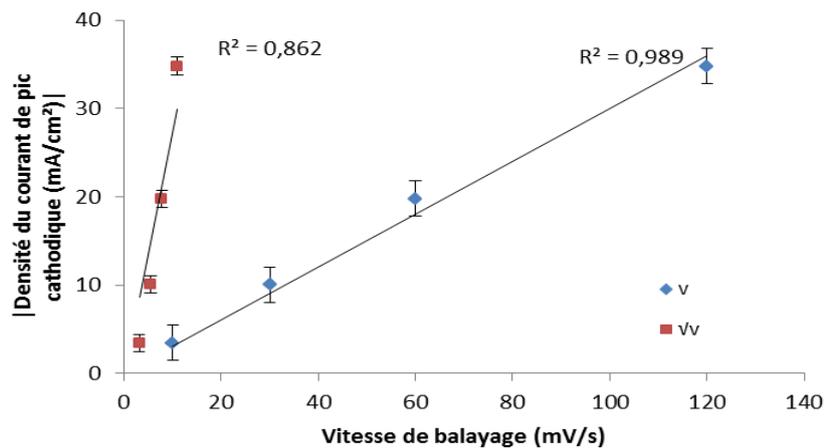


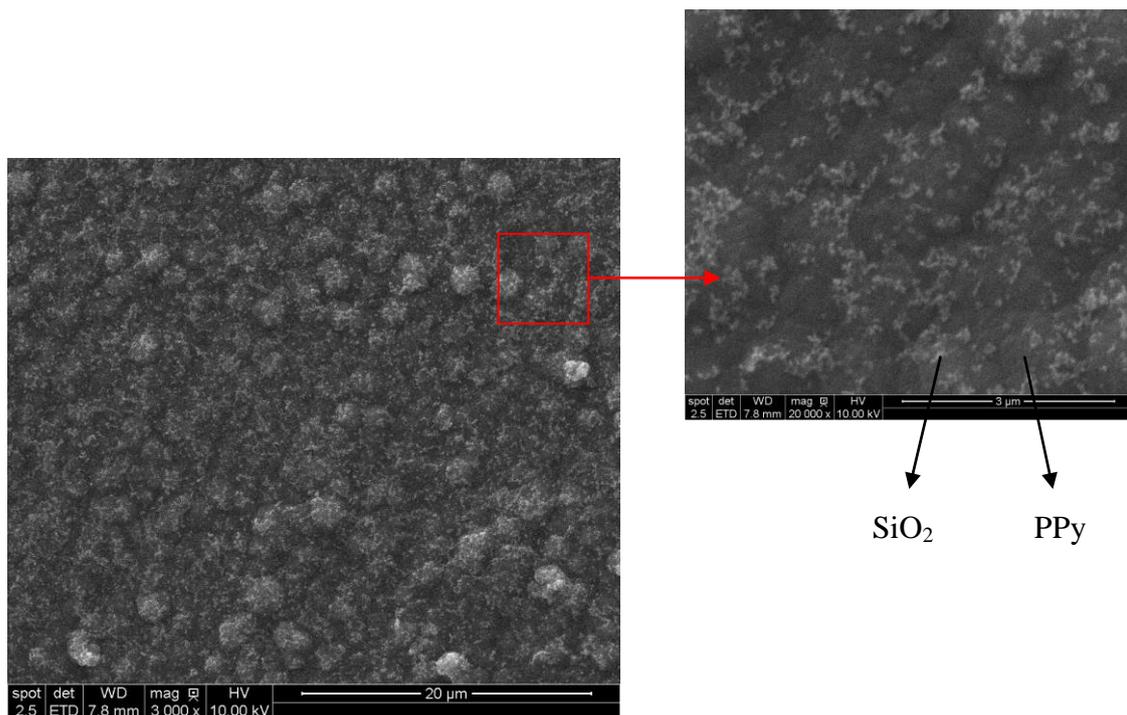
Figure IV-10 : Variation de la valeur absolue de la densité du courant du pic cathodique (extrapolée de la figure IV-9) en fonction de la vitesse de balayage.

Nous remarquons que pour ce film composite (PPy-SiO<sub>2</sub>), le phénomène de réduction est limité par le transfert de charge. En effet, le courant est linéaire à  $v$  ( $R^2 = 0,989$ ).

En déterminant le taux de dopage  $\gamma$  de ce film composite à partir de l'équation II-3, nous obtenons une valeur proche de celle obtenue avec le film du PPy (0,25). Donc la présence des particules n'affecte pas le taux de dopage du PPy.

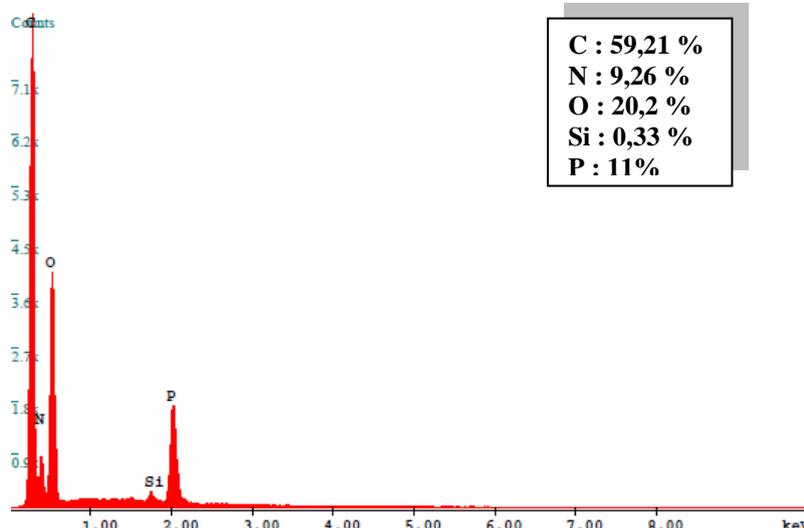
### III-4- Propriétés du film composite PPy-SiO<sub>2</sub> élaboré en conditions silencieuses

Le film composite PPy-SiO<sub>2</sub> obtenu a été observé par MEB (Figure IV-11). Il apparaît que le film de polypyrrole a gardé sa morphologie globulaire. En outre, il semble recouvert d'une couche superficielle de particules de silice, d'aspect blanchâtre. Notons qu'avant analyse de la surface, l'échantillon a été rincé.



**Figure IV-11** : Photos au MEB du film composite PPy-SiO<sub>2</sub> élaboré par chrono-coulométrie (dans des conditions silencieuses) en milieu H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 1M + 0,1 M Pyrrole + 3 g/L de SiO<sub>2</sub> (par la méthode one-pot).

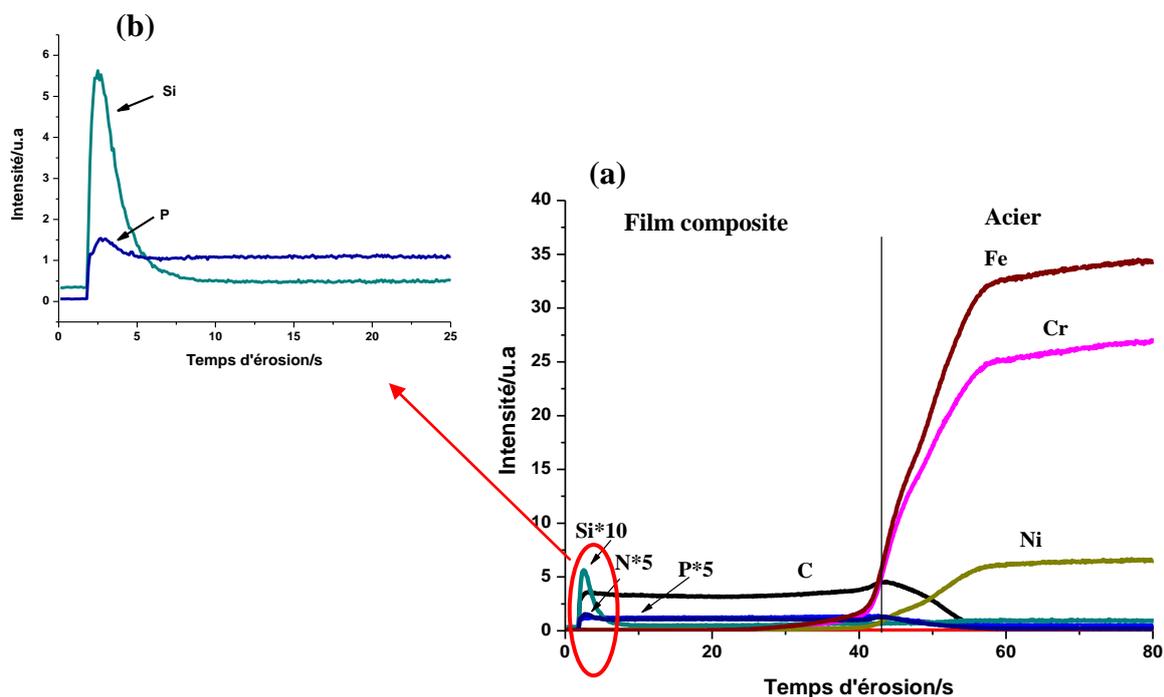
Pour valider les observations au MEB, une analyse EDS (Figure IV-12) a été effectuée afin de confirmer la présence des particules de silice.



**Figure IV-12** : Composition chimique obtenu par EDS (8 kV) du film composite PPy-SiO<sub>2</sub> élaboré par chrono-coulométrie (dans des conditions silencieuses) en milieu H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 1M + 0,1 M Pyrrole + 3 g/L de SiO<sub>2</sub> (par la méthode one-pot).

Nous observons les pics relatifs au polymère (C, N), le pic de l'élément P dû à l'anion du phosphate dopant et un pic relatif aux particules de silice (Si). Le pourcentage du silicium dans le composite élaboré dans des conditions silencieuses est de l'ordre de 0,33%.

Afin de bien déterminer la localisation des particules dans notre film, ce dernier a été analysé aussi par spectroscopie à décharge lumineuse (SDL). Cette technique permet d'observer la répartition des différents éléments au sein d'un dépôt (Figure IV-13).



**Figure IV-13** : Profil SDL du film composite PPy-SiO<sub>2</sub> élaboré par chrono-coulométrie sur l'acier inoxydable (dans des conditions silencieuses) en milieu H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 1M + 0,1 M Pyrrole + 3 g/L de SiO<sub>2</sub> (par la méthode one-pot).

(a) : allure générale

(b) : Agrandissement de la zone extrême surface du film

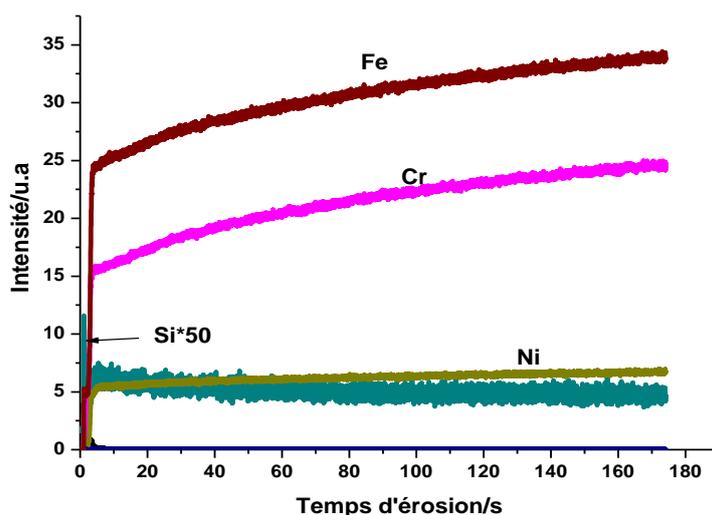
Nous remarquons que l'extrême surface renferme les éléments : C et N relatifs au polymère, l'élément P relatif aux anions dopants provenant de l'acide phosphorique et le silicium provenant des particules de silice qui sont incorporés dans le film. Le profil de cet élément (Si), montre que les particules sont localisées juste à l'extrême surface du film. Après presque 40 secondes d'érosion, les profils caractéristiques de l'acier inoxydable (Cr, Fe et Ni) commencent à apparaître.

Notons que les particules de silice dans un milieu à pH acide sont chargées positivement. Selon plusieurs modèles, Gouy [223], Chapman [224] et Stern [225], cette charge positive possède une affinité aux ions de charges opposés présents en solution que sont les contre-ions. Dans notre cas, nous remarquons, que le profil de phosphore a la même allure que celui du silicium à l'extrême surface de film durant les 6 premières secondes d'érosion

(Figure IV-13 (b)). Ainsi il est probable que les particules de silice sont incorporées dans la matrice polymérique par l'intermédiaire des ions de phosphate.

Après les 6 secondes d'érosion, le profil de Si dans le film devient asymptotique à l'axe des abscisses, indiquant que cet élément est présent uniquement à l'extrême surface. En revanche, le profil du phosphore suit le profil du carbone révélant que les anions phosphates sont bien répartis dans toute l'épaisseur de film.

Pour confirmer que le profil du silicium observé dans le composite est bien lié aux particules ajoutés dans la solution d'électro-polymérisation et non pas aux impuretés ou bien au silicium qui fait partie de la composition chimique de l'acier (0,42%), nous avons analysé par SDL, la surface de l'acier inoxydable non revêtu (Figure IV-14).



*Figure IV-14 : Profil SDL d'un acier inoxydable 304 non revêtu.*

Nous remarquons que le profil du silicium est négligeable comparativement à celui obtenu lors de l'analyse du composite PPy-SiO<sub>2</sub>.

Nous avons donc réussi à former un film composite PPy-SiO<sub>2</sub> par la méthode « onepot » mais les particules de silices sont localisées juste à l'extrême surface du film. Il est judicieux d'améliorer le profil de Si le long de la matrice polymérique.

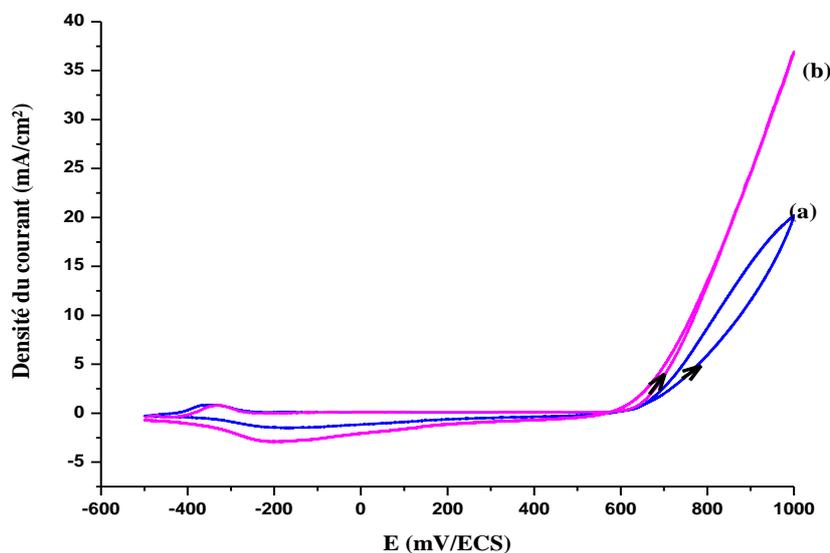
## IV- Electropolymérisation et caractérisation du composite PPy-SiO<sub>2</sub> élaboré sous irradiations ultrason Haute Fréquence

Sachant d'ores et déjà, que l'irradiation ultrasonore haute fréquence améliore les propriétés du film de polypyrrole, nous avons jugé intéressant d'élaborer le composite polypyrrole-SiO<sub>2</sub> sous irradiation ultrasonore haute fréquence, afin d'améliorer le profil de répartition de silicium au sein du film polymérique. Dans la suite, ce composite sera dénommé : PPy-SiO<sub>2</sub>-USHF.

### IV-1- Electropolymérisation du composite PPy-SiO<sub>2</sub>-USHF

Nous avons travaillé avec un réacteur de volume 750 ml, en imposant une fréquence égale à 500 kHz et une puissance égale à 10 W.

La figure IV-15, présente le voltammogramme enregistré lors de l'électropolymérisation, du composite PPy-SiO<sub>2</sub>-USHF sur l'acier inoxydable 304, à partir d'un bain renfermant : 1M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 0,1M Pyrrole et 3g/L SiO<sub>2</sub>. La courbe relative au film PPy-SiO<sub>2</sub> servira de référence.

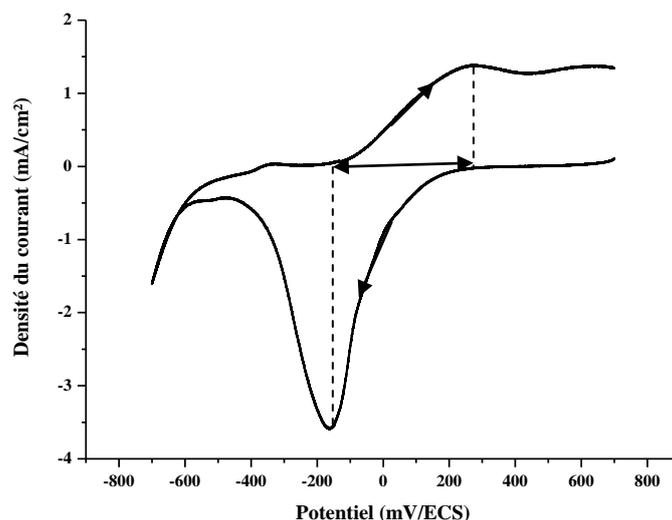


**Figure IV-15 :** Voltammogrammes cycliques obtenus lors de l'électrodéposition des polymères PPy-SiO<sub>2</sub> (a) et PPy-SiO<sub>2</sub>-USHF (b) sur l'acier inoxydable 304, à partir d'un milieu 1M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>+ 0,1M Pyrrole + 3g/L SiO<sub>2</sub>.

En comparant les deux voltammogrammes nous observons que les ultrasons n'affectent pas le potentiel d'oxydation du monomère. Ce dernier garde une valeur quasiment constante. En revanche, la densité du pic d'oxydation du monomère augmente considérablement sous irradiation. Ceci traduit une cinétique de croissance du film de polymère plus importante. Il y a une augmentation de transfert de matière vers l'électrode grâce aux irradiations ultrasonores. Ceci se traduit par une vitesse de polymérisation électrochimique plus grande et donc, une densité de courant plus élevée.

#### IV-2- Caractérisation électrochimique du film composite PPy-SiO<sub>2</sub>-USHF

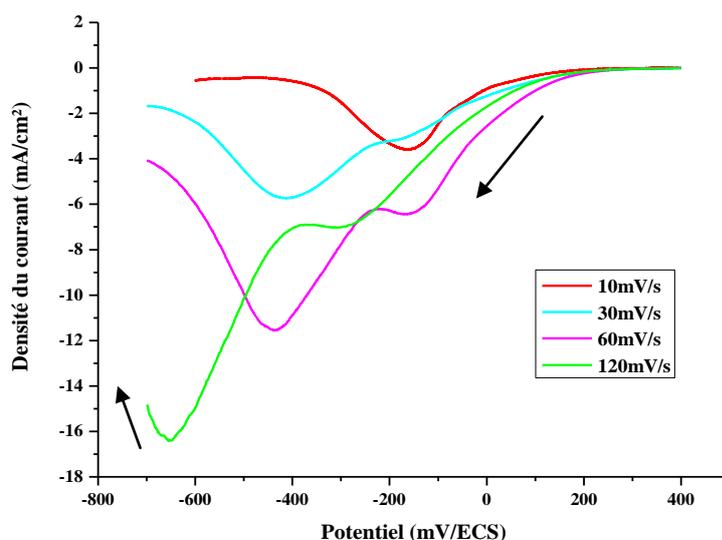
L'électroactivité de film composite PPy-SiO<sub>2</sub>-USHF élaboré par chronocoulométrie (1C/cm<sup>2</sup>), sous irradiation ultrasonore haute fréquence, a été étudiée dans l'électrolyte support H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 1M par voltammétrie cyclique. La figure IV-16 présente le voltammogramme enregistré à une vitesse de balayage égale à 10 mV/s. La présence des pics d'oxydation et de réduction de film polymère, montre que le dépôt est électroactif et présente toujours un bon comportement redox.



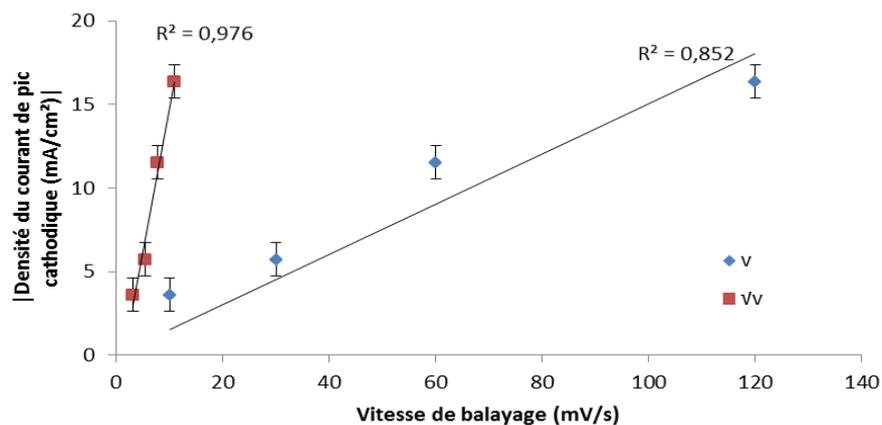
**Figure IV-16** : Voltammogramme cyclique du film du polymère PPy-SiO<sub>2</sub>-USHF, enregistré dans une solution 1M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Vitesse de balayage : 10 mV/s. Méthode d'électro-polymérisation : la chronocoulométrie sous irradiation ultrasonore haute fréquence.

La mobilité des espèces au sein du composite PPy-SiO<sub>2</sub>-USHF a été évaluée à partir de la dépendance de l'intensité des pics redox avec la vitesse de balayage.

La figure IV-17 présente les parties cathodiques des voltammogrammes cycliques enregistrés en milieu 1M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, à différentes vitesses de balayage, alors que la figure IV-18 montre la dépendance des intensités de pic de réduction en fonction de la vitesse de balayage  $v$  et sa racine carrée.



**Figure IV-17 :** Branches cathodique des voltammogrammes du film de PPy-SiO<sub>2</sub>-USHF enregistrés dans le milieu 1M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> à différentes vitesses de balayage.



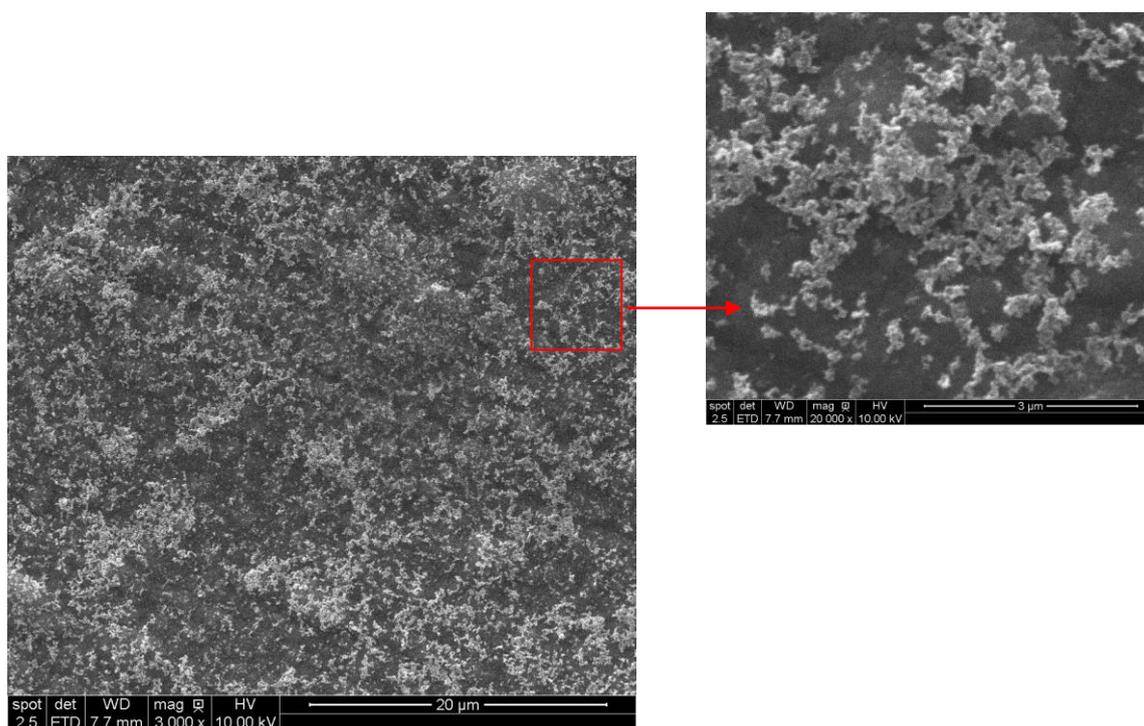
**Figure IV-18 :** Variation de la valeur absolue de la densité du courant du pic cathodique (observable sur les courbes de la figure IV-17) en fonction de la vitesse de balayage.

Le courant semble linéaire avec  $\sqrt{v}$  ( $R^2 = 0,976$ ). La réaction de réduction du polymère est donc sous contrôle diffusionnel. Ceci indique que la diffusion et l'expulsion des ions sont difficiles à travers le film PPy-SiO<sub>2</sub>-USHF.

En déterminant le taux de dopage  $\gamma$  du composite élaboré par US à partir de l'équation II-3, nous obtenons une valeur proche à celle obtenue avec le film du PPy élaboré en conditions silencieuse (0,2). L'irradiation ultrasonore n'a donc pas d'effet sur le taux de dopage.

### IV-3- Caractérisation du film composite PPy-SiO<sub>2</sub>-USHF

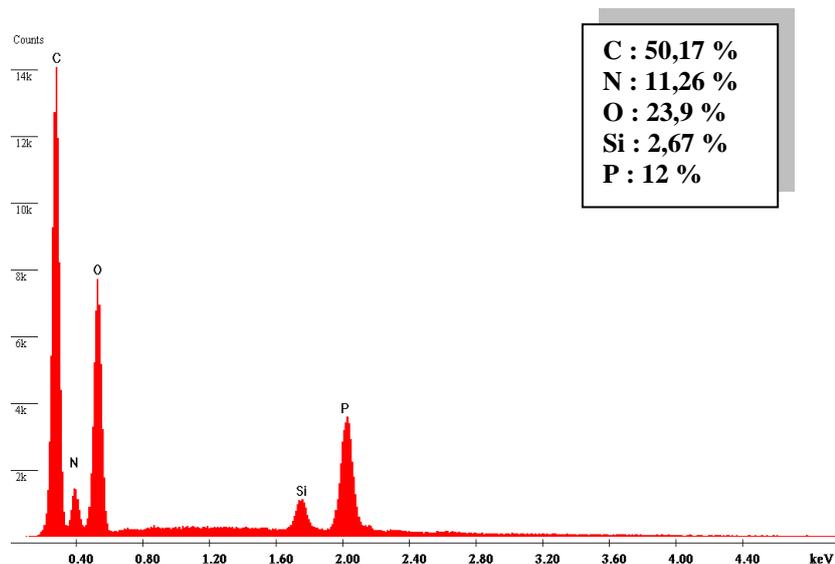
La morphologie de la surface du film composite PPy-SiO<sub>2</sub>-USHF élaboré par chronocoulométrie en milieu 1M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>+ 0,1 M Pyrrole+ 3 g/L de SiO<sub>2</sub>, a été observée par MEB (Figure IV-19). Notons qu'avant analyse de la surface, l'échantillon a été rincé.



**Figure IV-19** : Photos au MEB du film composite PPy-SiO<sub>2</sub>-USHF élaboré par chronocoulométrie en milieu 1M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>+ 0,1 M Pyrrole+ 3 g/L de SiO<sub>2</sub>.

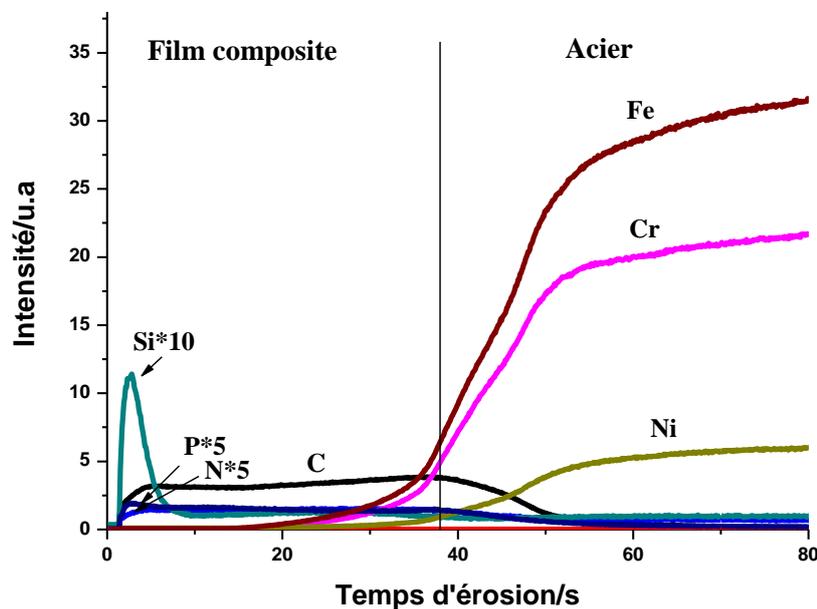
Il apparaît que le film de polypyrrole, de morphologie toujours globulaire est recouvert d'une couche superficielle de particules de silice, d'aspect blanchâtre. La dispersion de ces particules est homogène et recouvre presque la totalité de la surface.

L'analyse EDS (Figure IV-20) confirme la présence des particules de silice et montre que la quantité adsorbée dans le film PPy-SiO<sub>2</sub>-USHF atteint 2,67 %. Elle est plus importante que celle contenue dans le film PPy-SiO<sub>2</sub>.



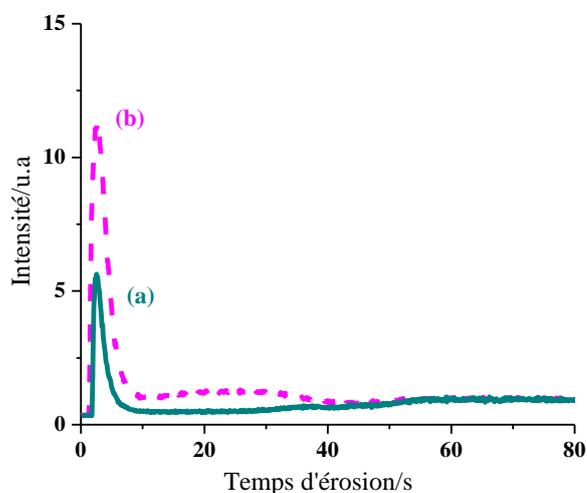
**Figure IV-20:** Composition chimique déterminée par EDS (8 kV) du film composite PPy-SiO<sub>2</sub>-USHF élaboré par chronocoulométrie en milieu 1M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>+ 0,1 M Pyrrole+ 3 g/L de SiO<sub>2</sub>.

Afin de mieux localiser les particules de silice, le film composite PPy-SiO<sub>2</sub>-USHF a été analysé par SDL (Figure IV-21).



**Figure IV-21** : Profil SDL d'un composite PPy-SiO<sub>2</sub>-USHF (500 kHz, 10 W) élaboré par chronocoulométrie sur un substrat en acier inoxydable en milieu 1M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>+ 0,1 M Pyrrole+ 3 g/L de SiO<sub>2</sub>.

Nous observons la même répartition des espèces que celle observée avec le film PPy-SiO<sub>2</sub> élaboré en conditions silencieuse. Concernant le profil de l'élément Si, il apparaît que les nanoparticules sont toujours localisées à l'extrême surface du composite (PPy-SiO<sub>2</sub>-USHF). En revanche, l'intensité du signal de Si dans le profil du polymère PPy-SiO<sub>2</sub>-USHF est plus importante que celle observée sur le profil du film PPy-SiO<sub>2</sub> (Figure IV-22).

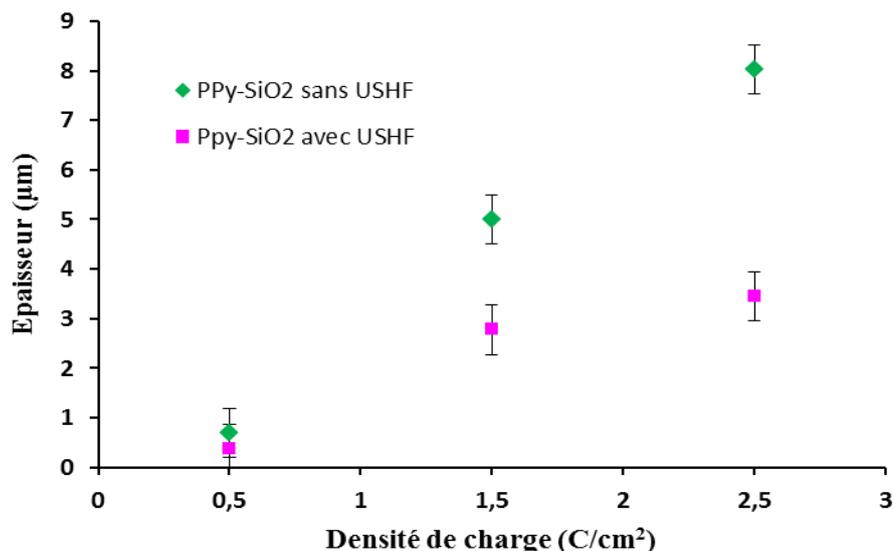


**Figure IV-22** : Comparaison des profils SDL de Si dans les composites PPy-SiO<sub>2</sub> (a) et PPy-SiO<sub>2</sub>-USHF (b) élaborés par chronocoulométrie sur un substrat en acier inoxydable en milieu 1M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>+ 0,1 M Pyrrole+ 3 g/L de SiO<sub>2</sub>.

Ainsi, nous pouvons dire que l'électropolymérisation du composite PPy-SiO<sub>2</sub> sous irradiation ultrasonore augmente la quantité de silice adsorbée dans le polymère, mais n'améliore pas l'incorporation des particules à travers les interstices de la matrice polymérique.

#### IV-4- Contrôle de l'épaisseur

Afin d'avoir des résultats comparables, nous avons cherché à contrôler l'épaisseur du film polymère. Pour cela, une variété de films a été élaborée par chronocoulométrie à différentes densités de charges égales à 0,5, 1,5 et 2,5 C/cm<sup>2</sup>. Les épaisseurs des films obtenus ont été mesurées par un profilomètre mécanique. La Figure IV-23 montre la variation de l'épaisseur des films composites élaborés avec et sans irradiation ultrasonore en fonction de la densité de charge.



*Figure IV-23 : Variation de l'épaisseur des polymères PPy-SiO<sub>2</sub> et PPy-SiO<sub>2</sub>-USHF en fonction de la densité de charge.*

Nous remarquons que pour la même densité de charge, les films synthétisés sous ultrasons présentent des épaisseurs plus faibles. Ceci est déjà observé et attribué à leur compacité.

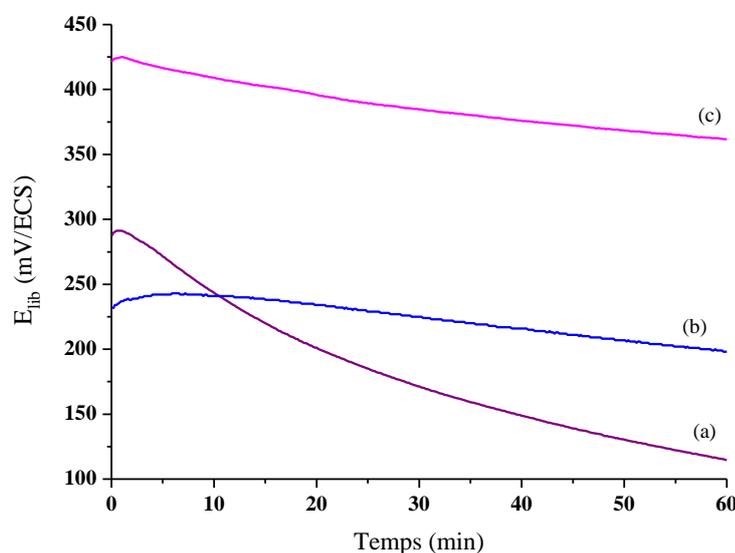
## **V- Comportement vis-à-vis de la corrosion des systèmes PPy-SiO<sub>2</sub>/A.I et PPy-SiO<sub>2</sub>-USHF /A.I**

Le pouvoir protecteur des polymères PPy-SiO<sub>2</sub> et PPy-SiO<sub>2</sub>-USHF, élaborés sur l'acier inoxydable par chronocoulométrie, a été évalué à partir de la mesure de potentiel libre en fonction de temps, de la voltamétrie cyclique et de l'enregistrement des diagrammes d'impédance électrochimique.

Les films étudiés ont une épaisseur de l'ordre de 5µm qui correspond à une densité de charge de 1,5 C/cm<sup>2</sup> pour le PPy-SiO<sub>2</sub> élaboré dans des conditions silencieuses et à 3,5 C/cm<sup>2</sup> pour celui élaboré sous ultrasons.

### V-1- Comportement à la corrosion par piqûre des systèmes PPy-SiO<sub>2</sub>/A.I et PPy-SiO<sub>2</sub>-USHF/A.I

La polarisation cyclique a été utilisée pour étudier le comportement à la corrosion par piqûre, des systèmes PPy-SiO<sub>2</sub>/A.I et PPy-SiO<sub>2</sub>-USHF/A.I. Le tracé a débuté après une heure d'immersion des échantillons dans le milieu corrosif. La figure IV-24 visualise l'évolution de potentiel libre  $E_{lib}$  durant cette période pour les deux systèmes. La courbe relative au PPy servira de référence.



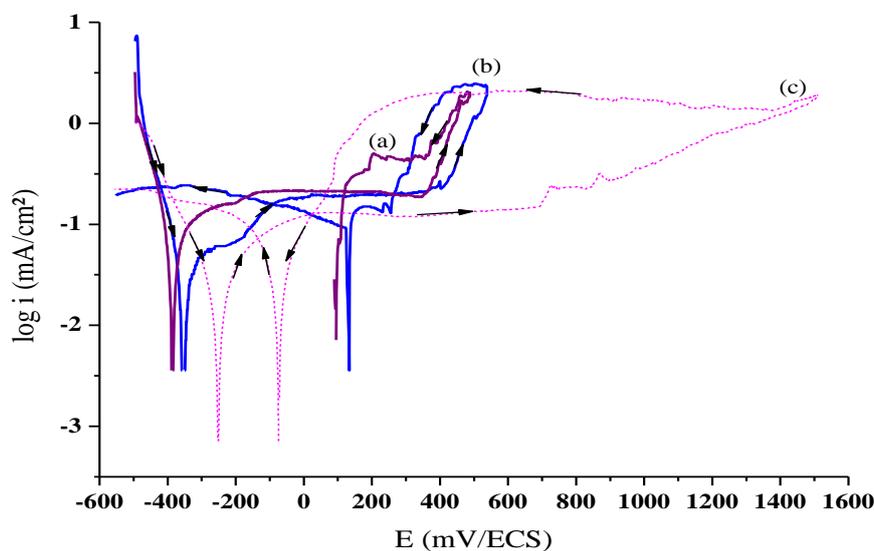
**Figure IV-24** : Courbes  $E_{lib} = f(t)$  enregistrées en solution NaCl 0,5M (pH = 6,5,  $\theta = 21^{\circ}\text{C}$ )

- a- Electrode en acier 304, revêtu par le film PPy.
- b- Electrode en acier 304, revêtue par le film composite PPy-SiO<sub>2</sub> élaboré sous conditions silencieuse.
- c- Electrode en acier 304, revêtue par le film composite PPy-SiO<sub>2</sub> élaboré avec US.

Nous remarquons que le potentiel libre du système PPy-SiO<sub>2</sub>/A.I initialement égal à  $230 \pm 5$  mV/ECS, diminue progressivement après 10 minutes d'essai, pour atteindre après une heure une valeur de l'ordre de  $199 \pm 5$  mV/ECS. Cette valeur est plus positive que celle obtenue avec le système PPy/A.I ( $115 \pm 5$  mV/ECS). Cette amélioration montre que les particules de silice localisées sur la couche superficielle du film polymérique ont ralenti l'infiltration de l'électrolyte agressif vers la surface métallique.

L'anoblissement du potentiel libre est plus important lorsque le substrat métallique est revêtu par le film composite PPy-SiO<sub>2</sub> élaboré sous US. En effet, après une heure d'immersion, le potentiel libre est égal à environ 360±5 mV/ECS. Ce résultat est attribué d'une part à la présence d'une teneur importante de particules SiO<sub>2</sub> dans le film et d'autre part à sa morphologie compacte.

La figure IV-25 illustre les courbes de polarisation cyclique enregistrées après une heure d'immersion dans le milieu NaCl 0,5 M, des systèmes : PPy/A.I, PPy-SiO<sub>2</sub>/A.I et PPy-SiO<sub>2</sub>-USHF/A.I. Le balayage commence à partir de -500 mV/ECS vers le domaine anodique avec une vitesse de balayage en potentiel égale à 2 mV/s. Le courant d'inversion est égal à 0,5 mA.



**Figure IV-25** : Courbes de polarisation cyclique enregistrées en milieu NaCl 0,5M (pH = 6,5,  $\theta = 21^{\circ}\text{C}$ )

- a- Electrode en acier 304, revêtu par le film PPy
- b- Electrode en acier 304, revêtue par le film composite PPy-SiO<sub>2</sub> élaboré sous conditions silencieuse
- c- Electrode en acier 304, revêtue par le film composite PPy-SiO<sub>2</sub> élaboré avec US.

Le tableau IV-3 rassemble les paramètres électrochimiques déterminés à partir des courbes de la figure IV-25.

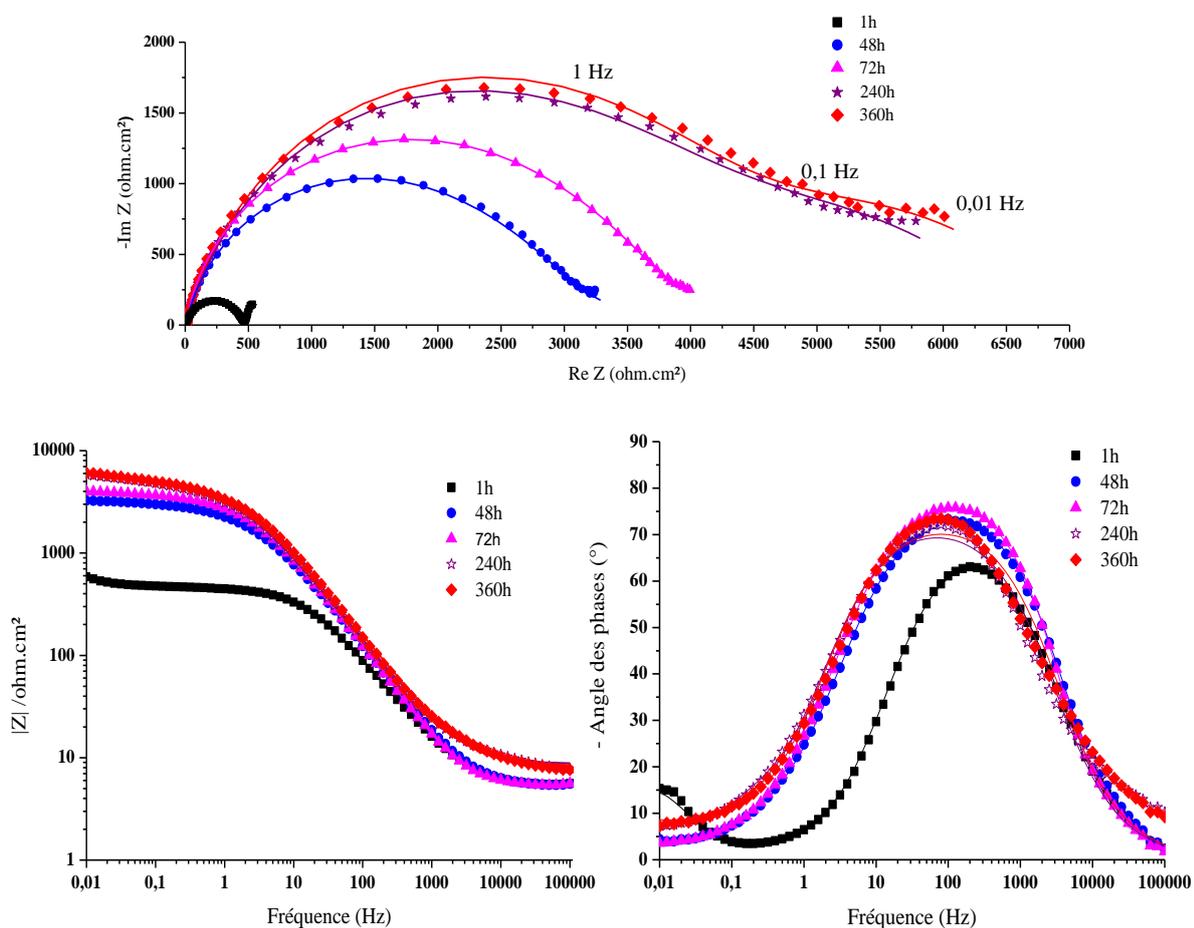
**Tableau IV-3** : Paramètres électrochimiques déterminés à partir des courbes de polarisation cyclique de la figure IV-25.

Systèmes	$i_{corr} \pm 5$ ( $\mu A/cm^2$ )	$E_{corr} \pm 10$ (mV/ECS)	$E_{piq} \pm 20$ (mV/ECS)	$E_{rep} \pm 20$ (mV/ECS)
<i>PPy/A.I</i>	<b>62</b>	<b>-385</b>	<b>350</b>	<b>93</b>
<i>PPy-SiO<sub>2</sub>/A.I</i>	<b>39</b>	<b>-356</b>	<b>400</b>	<b>129</b>
<i>PPy-SiO<sub>2</sub>-USHF/A.I</i>	<b>16</b>	<b>-252</b>	<b>700</b>	<b>-75</b>

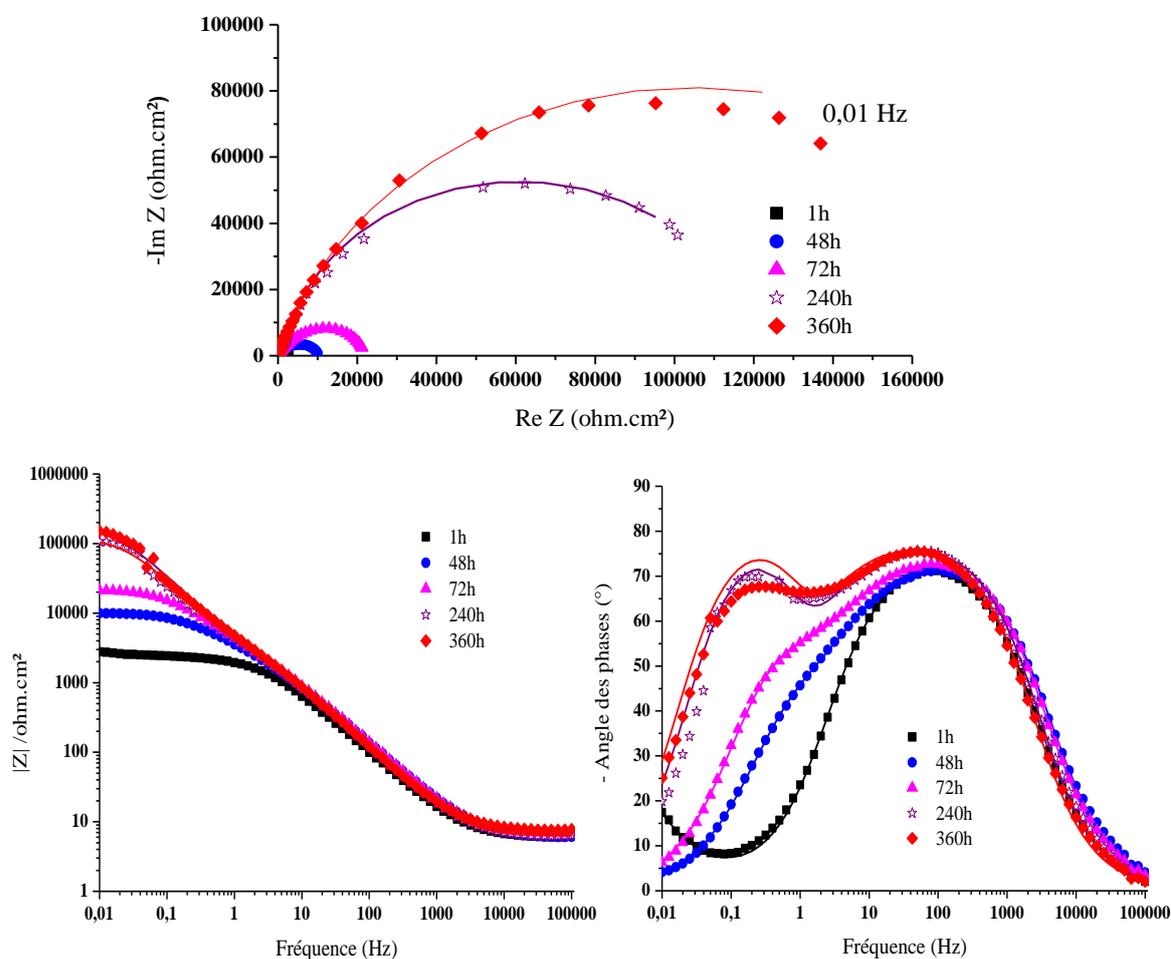
Nous remarquons que comparativement au système PPy/A.I, les systèmes composites PPy-SiO<sub>2</sub>/A.I et PPy-SiO<sub>2</sub>-USHF/A.I, fournissent des densités de courant de corrosion plus faibles et des potentiels de corrosion et de piqûration plus nobles. Le revêtement composite élaboré sous ultrason offre toujours la meilleure performance. En effet, la courbe de polarisation relative à ce système montre un palier de passivation dont l'étendue est d'environ 1200 mV et un courant d'entretien du film passif faible. La montée lente et progressive du courant ainsi que le courant d'inversion qui est atteint vers 1500 mV/ECS indiquent que la vitesse de corrosion est lente. Les piqûres formées sont très faibles et peu profondes. Il est à noter que, les systèmes PPy-USHF/A.I et PPy-SiO<sub>2</sub>-USHF/A.I ont des comportements électrochimiques légèrement différents, en milieu 0,5 M NaCl. Nous pensons que, la quantité de silice adsorbée superficiellement dans le film polymérique, a contribué faiblement dans la propriété anticorrosive du revêtement polymérique PPy synthétisé sous US.

#### **V-2- Etude de la stabilité des films composites PPy-SiO<sub>2</sub> et PPy-SiO<sub>2</sub>-USHF en milieu chloruré 0,5 M NaCl**

La stabilité des films composites PPy-SiO<sub>2</sub> et PPy-SiO<sub>2</sub>-USHF en milieu 0,5 M NaCl, a été évaluée, par l'enregistrement au cours du temps, des diagrammes d'impédance électrochimique. Les Figures IV-26 et IV-27, illustrent les spectres (Nyquist et Bode) obtenus.



**Figure IV-26 :** Diagrammes d'impédance dans les plans Nyquist et Bode, du système PPy-SiO<sub>2</sub>/A.I, enregistrés au cours du temps d'immersion dans une solution NaCl 0,5M. (Motif : expérimental, trait continu : théorique).



**Figure IV-27** : Diagrammes d'impédance dans les plans Nyquist et Bode, du système PPy-SiO<sub>2</sub>-USHF/A.I, enregistrés au cours du temps d'immersion dans une solution NaCl 0,5M. (Motif : expérimental, trait continu : théorique).

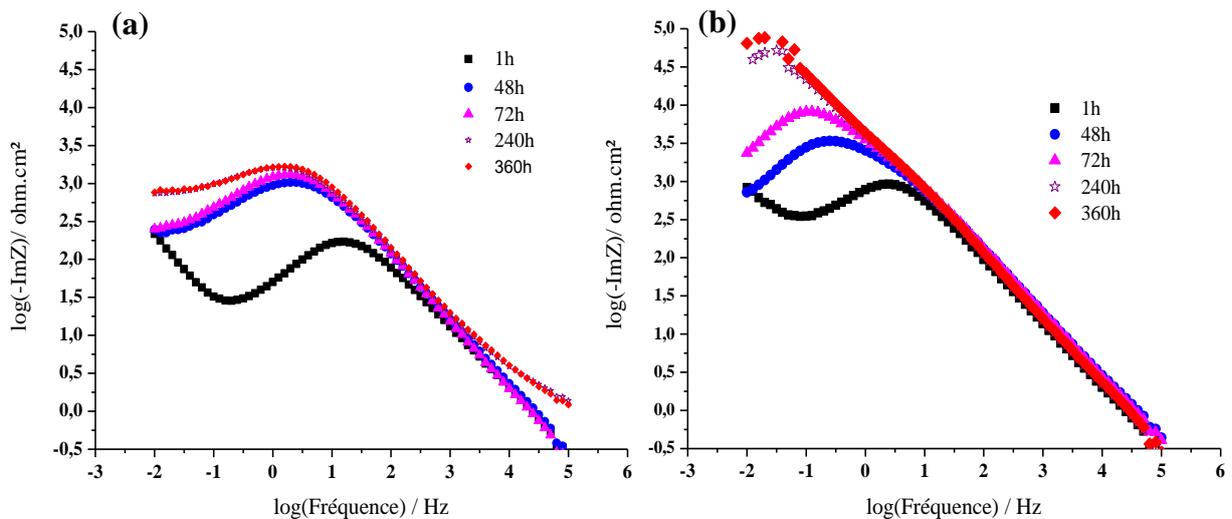
Les spectres enregistrés laissent apparaître un comportement capacitif. La meilleure modélisation (par le logiciel ZSimpWin), a été obtenue avec le circuit électrique équivalent:  $[Re(CPE_1(R_1(CPE_2R_2)))]$ , utilisé dans les chapitres II et III. Le facteur d'erreur  $\chi^2$  est de l'ordre de  $10^{-4}$ .

Rappelons que, la première constante de temps, traduit la réponse du film. Alors que la deuxième constante est liée principalement au processus de transfert de charge ayant lieu dans la porosité du film.

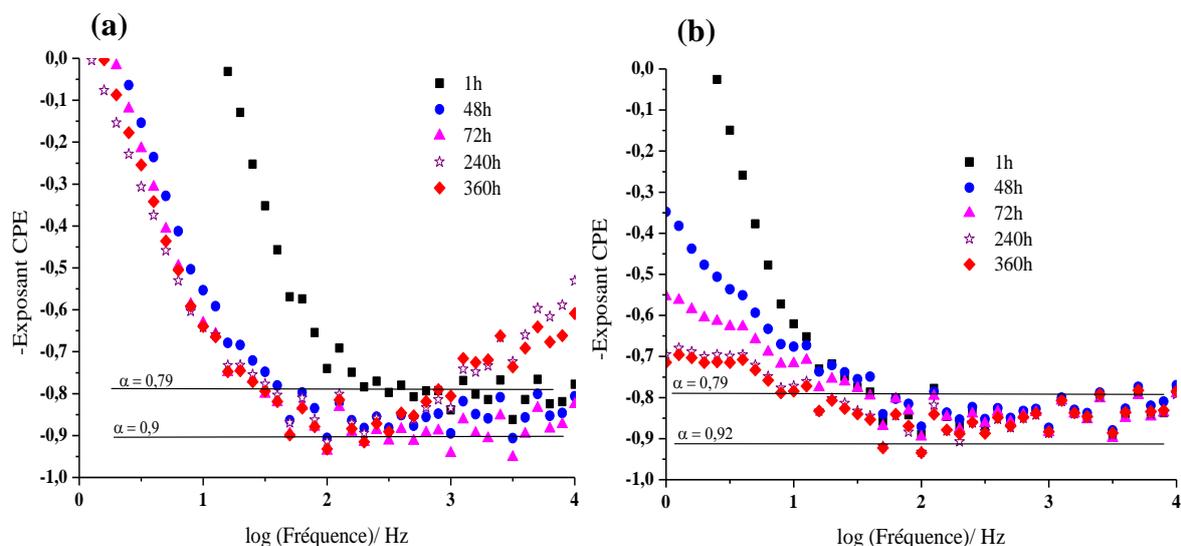
Les diagrammes de Bode, montrent que le module de l'impédance totale augmente au cours du temps d'immersion, traduisant l'accroissement de l'efficacité du dépôt. Les angles des phases ( $-\phi$ ) augmentent aussi en indiquant que le revêtement ne subit pas une dégradation et garde son efficacité au cours du temps d'immersion [206].

Les valeurs de ces angles restent toujours inférieures à  $90^\circ$ . Un tel comportement indique que les capacités ne sont pas idéales et confirme l'utilisation de l'élément de phase constante, appelé CPE, lors de la modélisation des courbes expérimentales.

L'existence d'un comportement CPE dans la gamme haute fréquence a été vérifiée par le tracé du logarithme de la partie imaginaire de l'impédance en fonction du logarithme de la fréquence pour les deux types de revêtements (Figure IV-28). Les courbes montrent un comportement linéaire. Pour obtenir une analyse plus précise du coefficient CPE, ces courbes sont dérivées par rapport à la fréquence (Figure IV-29).



**Figure IV-28** : Variation du logarithme de la partie imaginaire en fonction du logarithme de la fréquence des systèmes : (a) PPy-SiO<sub>2</sub>/A.I, (b) PPy-SiO<sub>2</sub>-USHF/A.I.



**Figure IV-29** : Valeur de l'exposant CPE en fonction de la fréquence au cours du temps d'immersion des systèmes : (a) PPy-SiO<sub>2</sub>/A.I., (b) PPy-SiO<sub>2</sub>-USHF/A.I.

Les valeurs de  $\alpha$  relatives à la zone haute fréquence sont comprises entre 0,79 et 0,92 ce qui confirme le comportement CPE.

Les tableaux IV-4 et IV-5 rassemblent les paramètres du CEE après modélisation des spectres d'impédance expérimentaux des systèmes PPy-SiO<sub>2</sub>/A.I. et PPy-SiO<sub>2</sub>-USHF/A.I.

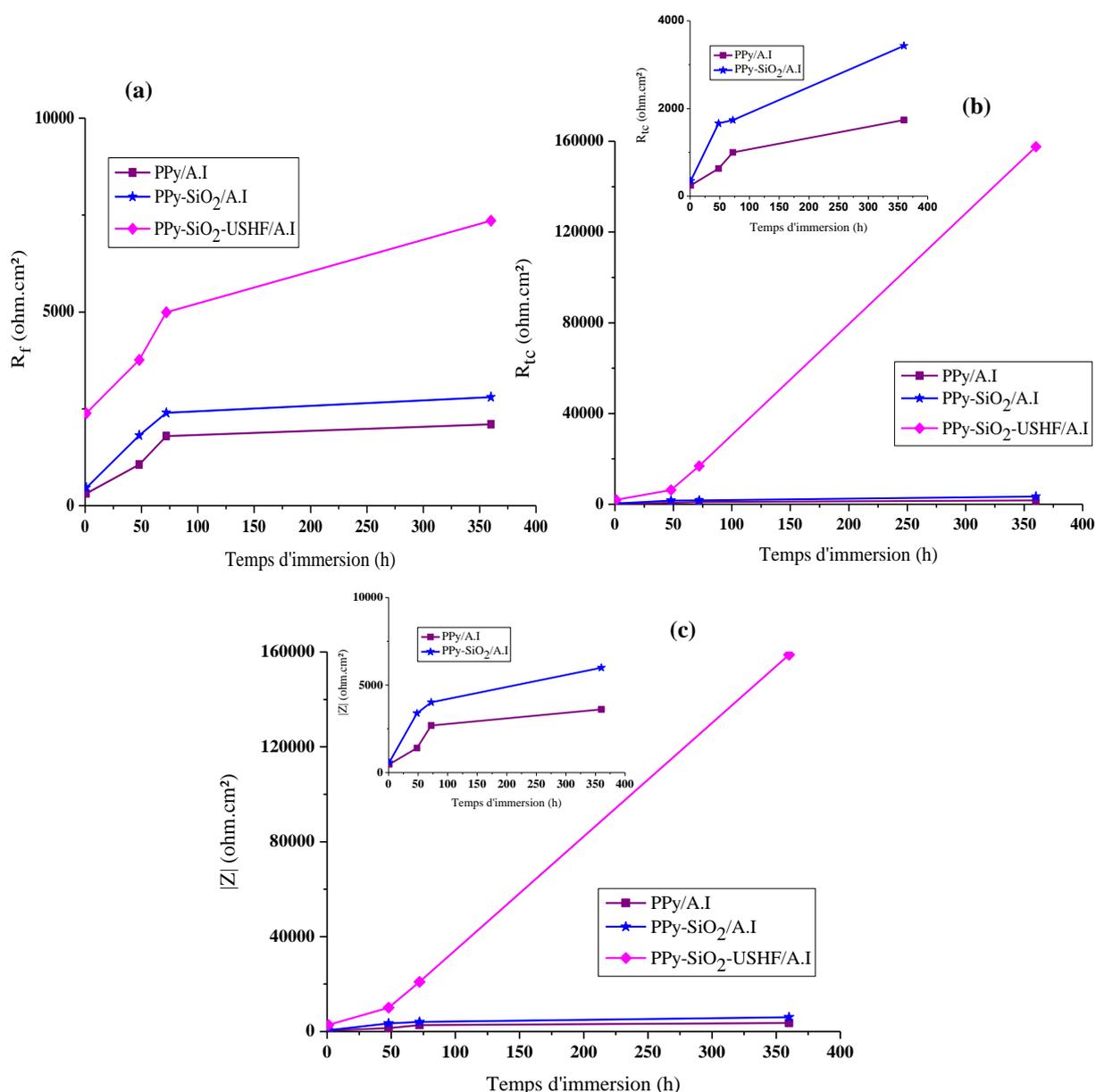
**Tableau IV-4 :** Paramètres électrochimiques calculés par régression avec le logiciel ZSimpWin des spectres d'impédance indiqués à la figure IV-26 et relatifs au système PPy-SiO<sub>2</sub>/A.I.

	1h	48h	72h	240h	360h
<b>R<sub>e</sub> ± 1 (Ω.cm<sup>2</sup>)</b>	<b>5,34</b>	<b>5,35</b>	<b>5,38</b>	<b>8,68</b>	<b>8,2</b>
<b>CPE<sub>1</sub>, Y<sub>0</sub> .10<sup>-5</sup> (S.sec<sup>a1</sup>.cm<sup>-2</sup>)</b>	<b>5,28</b>	<b>2,97</b>	<b>2,51</b>	<b>2,11</b>	<b>1,96</b>
<b>α<sub>1</sub></b>	<b>0,8</b>	<b>0,86</b>	<b>0,8</b>	<b>0,9</b>	<b>0,9</b>
<b>R<sub>f</sub> ± 10 (Ω.cm<sup>2</sup>)</b>	<b>460</b>	<b>1812</b>	<b>2400</b>	<b>2734</b>	<b>2800</b>
<b>CPE<sub>2</sub>, Y<sub>0</sub> .10<sup>-5</sup> (S.sec<sup>a2</sup>.cm<sup>-2</sup>)</b>	<b>62</b>	<b>28</b>	<b>27,35</b>	<b>23,01</b>	<b>20,02</b>
<b>α<sub>2</sub></b>	<b>0,8</b>	<b>0,8</b>	<b>0,8</b>	<b>0,8</b>	<b>0,8</b>
<b>R<sub>tc</sub> ± 10 (Ω.cm<sup>2</sup>)</b>	<b>350</b>	<b>1661</b>	<b>1736</b>	<b>3327</b>	<b>3432</b>

**Tableau IV-5 :** Paramètres électrochimiques calculés par régression avec le logiciel ZSimpWin des spectres d'impédance indiqués à la figure IV-27 et relatifs au PPy-SiO<sub>2</sub>-USHF/A.I.

	1h	48h	72h	240h	360h
<b>R<sub>e</sub> ± 1 (Ω.cm<sup>2</sup>)</b>	<b>5,96</b>	<b>6,5</b>	<b>6,7</b>	<b>6,6</b>	<b>8,2</b>
<b>CPE<sub>1</sub>, Y<sub>0</sub> .10<sup>-5</sup> (S.sec<sup>a1</sup>.cm<sup>-2</sup>)</b>	<b>4,26</b>	<b>2,32</b>	<b>2,17</b>	<b>2</b>	<b>1,89</b>
<b>α<sub>1</sub></b>	<b>0,8</b>	<b>0,9</b>	<b>0,9</b>	<b>0,93</b>	<b>0,94</b>
<b>R<sub>f</sub> ± 10 (Ω.cm<sup>2</sup>)</b>	<b>2388</b>	<b>3760</b>	<b>4993</b>	<b>5176</b>	<b>7356</b>
<b>CPE<sub>2</sub>, Y<sub>0</sub> .10<sup>-5</sup> (S.sec<sup>a2</sup>.cm<sup>-2</sup>)</b>	<b>11,42</b>	<b>8,73</b>	<b>5,24</b>	<b>3,09</b>	<b>2,44</b>
<b>α<sub>2</sub></b>	<b>0,8</b>	<b>0,88</b>	<b>0,87</b>	<b>0,9</b>	<b>0,8</b>
<b>R<sub>tc</sub> ± 10 (Ω.cm<sup>2</sup>)</b>	<b>2000</b>	<b>6285</b>	<b>16900</b>	<b>109900</b>	<b>157600</b>

Les paramètres obtenus lors de la modélisation ont été comparés avec ceux du système PPy/A.I. La figure IV-30 (a, b et c), montre la variation au cours du temps des résistances  $R_f$  (relative au film) et  $R_{tc}$  (résistance de transfert de charge) et du module de l'impédance mesuré à 0,01 Hz ( $|Z|_{0,01\text{Hz}}$ ).



**Figure IV-30 :** Evolution au cours de temps d'immersion dans la solution 0,5M NaCl des résistances :  $R_f$  (a),  $R_{tc}$  (b) et  $|Z|$  (c) des systèmes PPy/A.I, PPy-SiO<sub>2</sub>/A.I et PPy-SiO<sub>2</sub>-USHF/A.I.

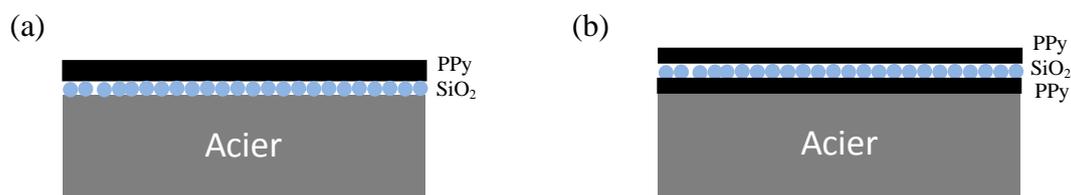
Nous remarquons que toutes les résistances ( $R_f$ ,  $R_{tc}$  et  $|Z|_{0,01Hz}$ ) augmentent au cours du temps d'immersion. Cette évolution montre que durant le vieillissement, la conductivité ionique du film diminue et sa résistance à la dégradation augmente. Cette amélioration est importante avec le revêtement PPy-SiO<sub>2</sub>-USHF. Nous l'attribuons au rôle bénéfique des ultrasons. Nous pensons que la contribution des particules de SiO<sub>2</sub> dans la stabilité du film de PPy est faible, même si la quantité adsorbée à la surface du polymère est assez importante. Ceci est en bon accord avec les résultats précédents.

Après 15 jours d'essai, les électrodes ont été retirées du milieu agressif. L'observation visuelle indique que pour les 2 systèmes, le polymère de nuance noirâtre, recouvre toujours le substrat métallique et ne laisse pas apparaître à sa surface des produits de corrosion.

## VI- Elaboration et caractérisation des multicouches à base de polypyrrole-SiO<sub>2</sub>

L'analyse par SDL des composites PPy-SiO<sub>2</sub> et PPy-SiO<sub>2</sub>-USHF, élaborés par la méthode « one pot » a montré que les particules de silices sont présentes uniquement à l'extrême surface du film polymérique. Leur adsorption n'affecte pas d'une manière significative, le comportement à la corrosion du film de polypyrrole.

Afin d'avoir une répartition uniforme des nanoparticules le long de toute l'épaisseur du polymère, nous avons imaginé recourir à l'élaboration de multicouches à base de PPy et SiO<sub>2</sub> sur l'acier inoxydable. La figure IV-31, illustre les deux types de multicouches formées.



**Figure IV-31** : Schéma des systèmes (a) PPy/SiO<sub>2</sub>/A.I, (b) PPy/SiO<sub>2</sub>/PPy/A.I.

Le premier revêtement (Figure IV-31(a)), comprend une couche de nanoparticules sur laquelle est élaborée un film de polypyrrole. Alors que, le deuxième revêtement (Figure IV-

31(b)), est formé par deux couches de polypyrrole séparées par une couche de nanoparticules. La couche de silice a été élaborée dans les deux revêtements, soit par simple immersion, soit par électrophorèse. Alors que les couches de polypyrrole ont été élaborées par chronocoulométrie avec une charge égale à  $1\text{C}/\text{cm}^2$ , à partir d'une solution contenant  $1\text{M}$  de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  et  $0,1\text{M}$  de monomère. Avant l'essai électrochimique, la couche de silice subit un séchage durant 5 min à une température égale à environ  $50^\circ\text{C}$ .

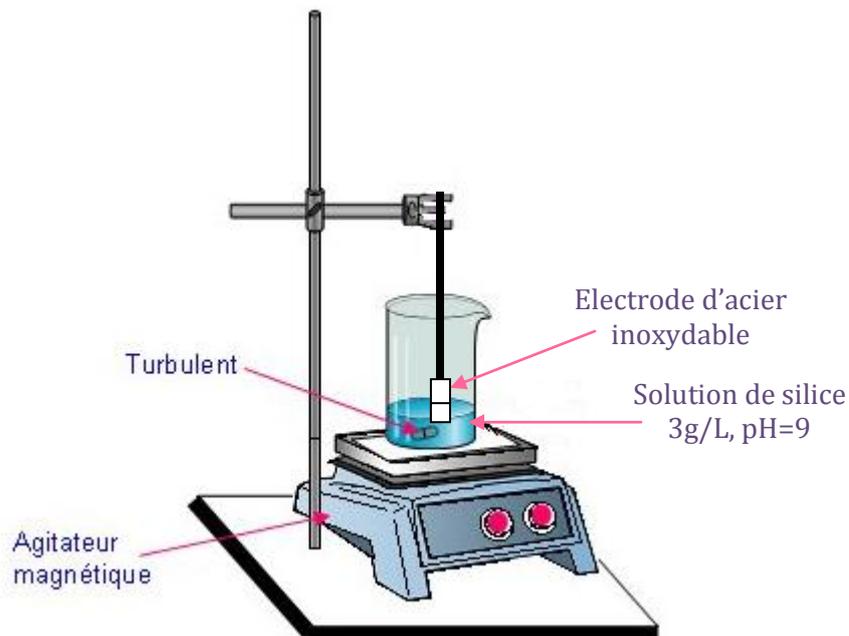
Quatre types de systèmes à base de multicouches ont été étudiés. Le tableau IV-6, donne l'abréviation attribuée à chaque multicouche.

*Tableau IV-6 : Multicouches élaborées sur le substrat acier inoxydables et leurs abréviations.*

Revêtement élaboré	Abréviation
<b>SiO<sub>2</sub>-PPy</b> (La couche de silice est élaborée par immersion continue, sur le substrat métallique).	<b>Si(IC)PPy</b>
<b>PPy-SiO<sub>2</sub>-PPy</b> (La couche de silice est élaborée par immersion continue, sur le film PPy).	<b>PPySi(IC)PPy</b>
<b>SiO<sub>2</sub>-PPy</b> (La couche de silice est élaborée par électrophorèse, sur le substrat métallique).	<b>Si(E)PPy</b>
<b>PPy-SiO<sub>2</sub>-PPy</b> (La couche de silice est élaborée par électrophorèse, sur le film PPy).	<b>PPySi(E)PPy</b>

#### **VI-1- Elaboration et caractérisation des multicouches Si(IC)PPy et PPySi(IC)PPy**

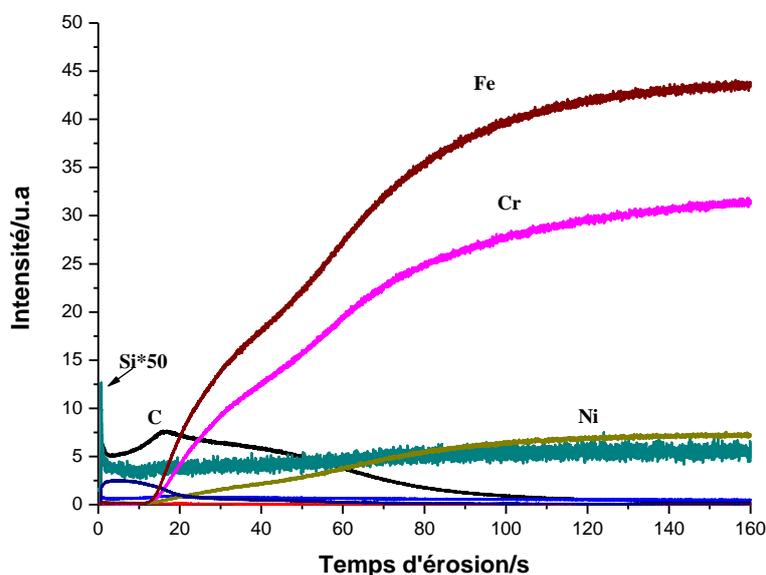
Dans ce cas, la couche de silice a été formée sous agitation mécanique, par simple immersion de l'échantillon (acier nu ou acier revêtu par PPy) dans une solution de  $\text{SiO}_2$   $3\text{g}/\text{L}$ , ajustée à pH 9 par NaOH et préalablement traitée par US BF (20 kHz, 60 W) (Figure IV-32). La durée de l'essai est variable (5, 10 ou 20 min).



*Figure IV-32 : Montage réalisée pour la formation d'une couche de silice par simple immersion.*

Les revêtements multicouches formés ont été analysés par SDL afin de vérifier la répartition de la silice en profondeur dans le film.

Nous avons remarqué que quel que soit le temps d'immersion (5, 10 ou 20 min) dans la solution de silice, les profils des différents éléments dans les revêtements Si(<sub>10</sub>)PPy élaborés sont similaires. Nous nous sommes contentés de présenter une seule analyse relative à une période d'immersion égale à 20 minutes (Figure IV-33).



**Figure IV-33** : Profil SDL d'un revêtement multicouche  $Si_{(1C)}PPy$  élaboré sur un substrat en acier inoxydable. Période d'immersion est égale à 20min.

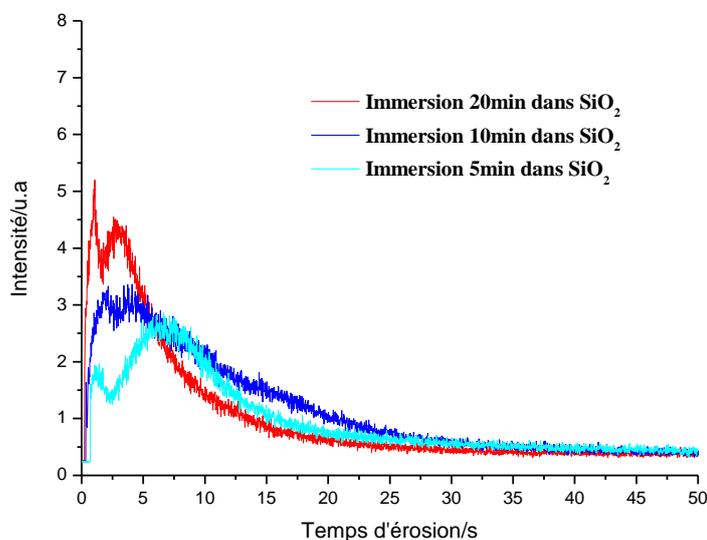
Nous remarquons la présence:

- Des profils du carbone et du phosphore afférents respectivement au film de PPy et aux ions phosphate provenant du milieu d'électropolymérisation,
- des profils des éléments de l'acier (Ni, Cr, Fe),
- du profil de l'élément silicium avec une très faible intensité. Ce dernier a été attribué au Si présent dans l'acier.

Donc les particules de silice chargées négativement dans la solution, n'ont pas pu être adsorbées sur la surface de l'acier. Ainsi, la couche de silice ne se forme pas sur le substrat métallique, par simple immersion.

L'examen des analyses par SDL, des revêtements multicouches  $PPySi_{(1C)}PPy$ , révèle la présence du profil relatif à l'élément silicium. Il apparaît que les particules de silices chargées négativement s'adsorbent facilement sur la couche de PPy.

La figure IV-34, réunit les profils de cet élément pour l'ensemble des films  $PPySi_{(1C)}PPy$  élaborés à différents temps d'immersion (5, 10 ou 20 min).



**Figure IV-34** : Profils SDL de l'élément silicium ( $Si (*10)$ ) dans les revêtements multicouche  $PPySi_{(IC)}PPy$ , élaborés sur un substrat en acier inoxydable.

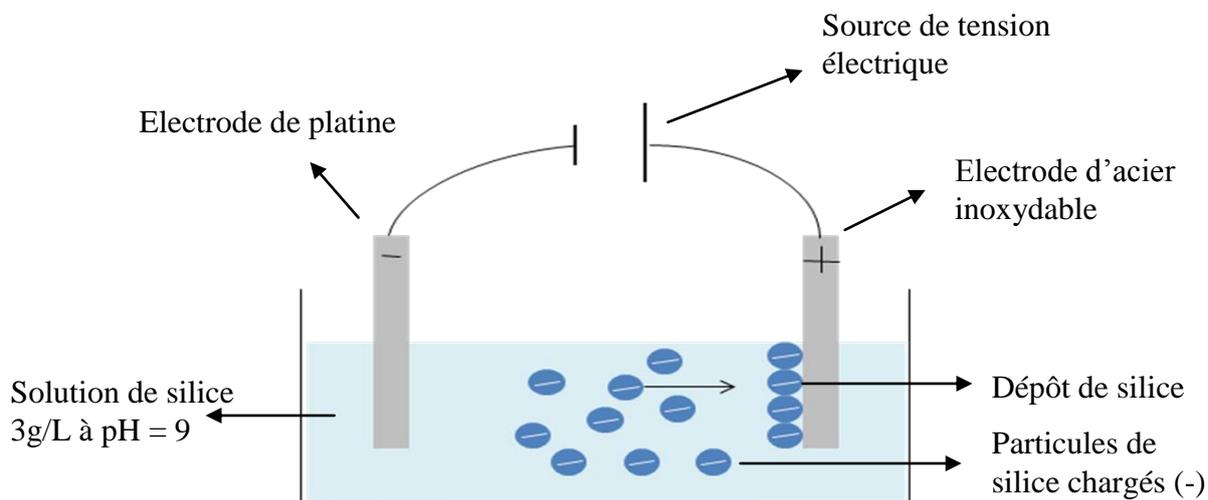
Nous remarquons qu'en augmentant le temps d'immersion, la quantité de silice adsorbée dans le film PPy augmente. Toutefois, la teneur de Si demeure maximale à l'extrême surface. En effet, après 6 secondes d'érosion, le pic de silicium accuse une chute remarquable. Ainsi, la répartition de Si dans le revêtement demeure toujours non uniforme. C'est pourquoi, nous avons élaboré dans les mêmes multicouches, la couche de silice par la méthode d'électrophorèse en fixant 20 minutes comme période d'élaboration de la couche de silice.

## **VI-2- Elaboration et caractérisation des multicouches $Si_{(E)}PPy$ et $PPySi_{(E)}PPy$**

### *VI-2-1- Elaboration et caractérisation du revêtement $Si_{(E)}PPy$*

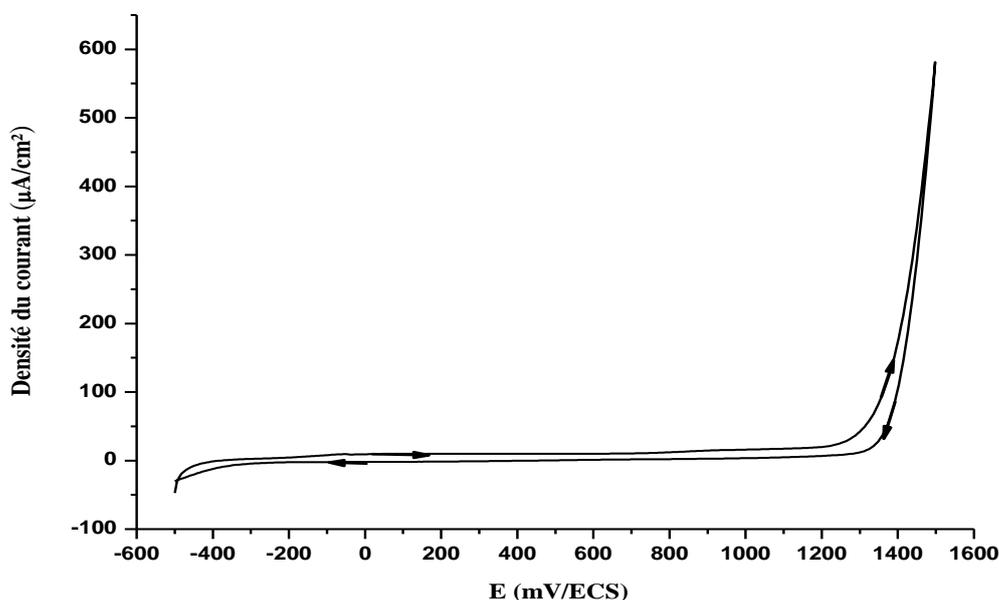
Dans ce cas, la couche de silice a été formée sur l'acier inoxydable, par électrophorèse. Le principe de cette technique de dépôt, se base sur la migration de particules chargées en suspension. Le déplacement des particules est généré par l'application d'un champ électrique entre deux électrodes et le dépôt se forme alors sur l'une des électrodes.

Le montage, représenté sur la figure IV-35, a été mis en place pour faire migrer les particules de silice chargées négativement vers l'électrode en acier inoxydable chargée positivement.



**Figure IV-35** : Montage réalisé pour la migration des particules  $\text{SiO}_2$  lors de l'élaboration du revêtement  $\text{Si}_{(E)}\text{PPy}$ .  $E = 200\text{V/m}$ .

Afin de fixer le champ électrique appliqué, nous avons étudié le comportement de l'acier inoxydable par voltamétrie cyclique dans une solution de silice 3g/L (pH = 9) en ajoutant un sel de fond à base de  $\text{LiClO}_4$  0,1M (Figure IV-36).



**Figure IV-36 :** Voltammogramme cyclique traduisant la réponse électrochimique de l'acier inoxydable dans une solution de 3 g/L  $\text{SiO}_2$  avec 0,1 M  $\text{LiClO}_4$  (pH=9).

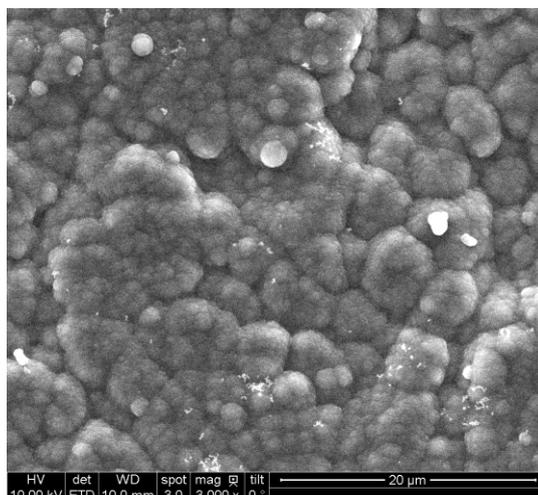
Nous remarquons que l'acier reste à l'état passif jusqu'à environ 1300 mV.

Nous avons choisi de fixer une tension du générateur égale à 1 V. Dans ce cas, le potentiel mesuré au niveau de l'acier par rapport à l'électrode de référence au calomel saturé est de l'ordre de 610 mV. Donc en imposant cette tension, l'acier inoxydable ne subira aucune oxydation.

La distance entre les électrodes est de 0,5 cm donc, le champ électrique est égal à 200 V/m (tension/distance).

Après avoir formée la couche de silice par électrophorèse sur l'acier, ce dernier est placé dans le milieu d'électropolymérisation pour élaborer le film de polypyrrole par chronocoulométrie ( $1 \text{ C/cm}^2$ ).

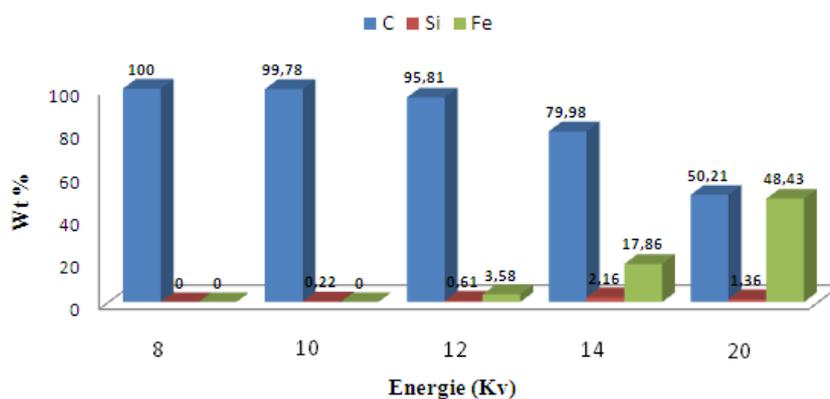
Le revêtement  $\text{Si(E)PPy}$  obtenu a été observé au MEB (Figure IV-37).



**Figure IV-37** : Photo au MEB du revêtements multicouche Si<sub>(E)</sub>PPy, élaboré sur un substrat en acier inoxydable.

Nous observons des particules sphériques, agglomérées relative au film du PPy. La couche de PPy semble recouvrir parfaitement la couche de silice.

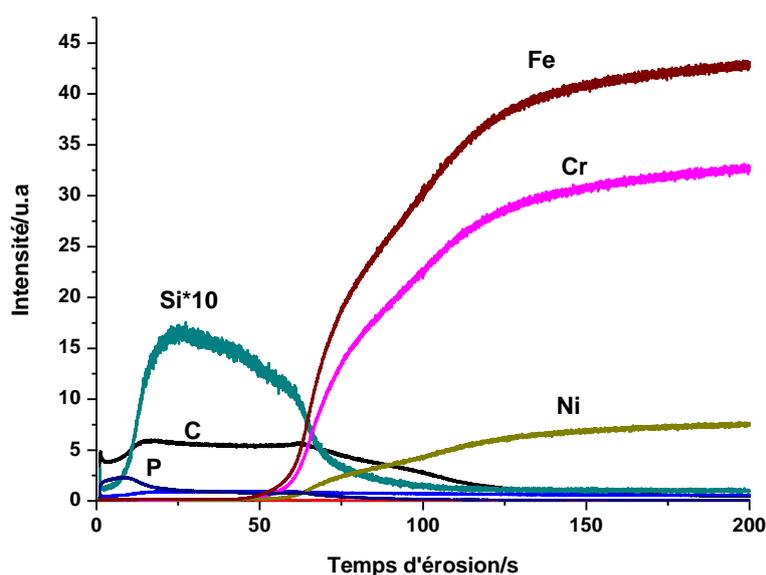
Afin de confirmer la présence d'une couche de silice en dessous de la couche de PPy, nous avons analysé le revêtement par EDS en variant l'énergie du faisceau d'électrons incidents (Figure IV-38).



**Figure IV-38** : Pourcentage massique des éléments : C, Si et Fe du revêtement multicouche Si<sub>(E)</sub>PPy, en fonction de la variation de l'énergie du faisceau d'électrons incidents.

Nous remarquons que pour une énergie égale à 8 kV, le faisceau pénètre juste quelques nanomètres à travers le film montrant la composition de la couche superficielle relative au PPy présenté par le pourcentage du carbone. En augmentant l'énergie, le faisceau pénètre plus profondément montrant la présence de silicium. Ce résultat montre la présence de la silice en dessous de la couche du polymère PPy.

Pour mieux comprendre la localisation de particules dans le revêtement  $\text{Si}_{(E)}\text{PPy}$ , ce dernier a été analysé par SDL (Figure IV-39).



**Figure IV-39** : Profil SDL du revêtements multicouche  $\text{Si}_{(E)}\text{PPy}$ , élaboré sur un substrat en acier inoxydable.

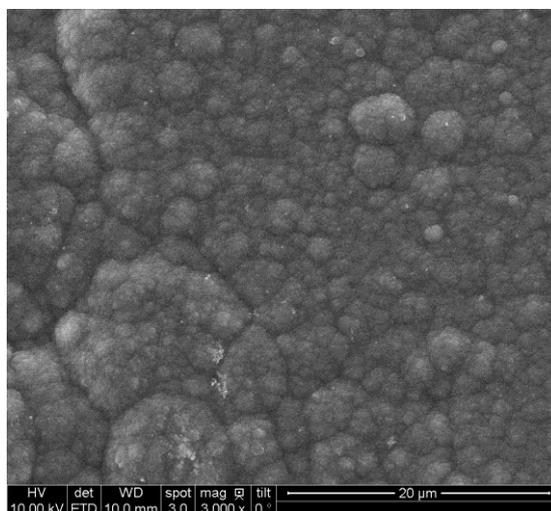
Nous remarquons que le signal de l'élément silicium commence à apparaître après presque 10 secondes d'érosion. Il est large et important et suit pratiquement le profil du carbone. La couche de silice a été bien élaborée à la surface métallique par électrophorèse. Le film de PPy l'enrobe parfaitement.

*VI-2-2- Elaboration et caractérisation du revêtement PPySi<sub>(E)</sub>PPy*

Le revêtement PPySi<sub>(E)</sub>PPy a été élaboré suivant les étapes successives suivantes :

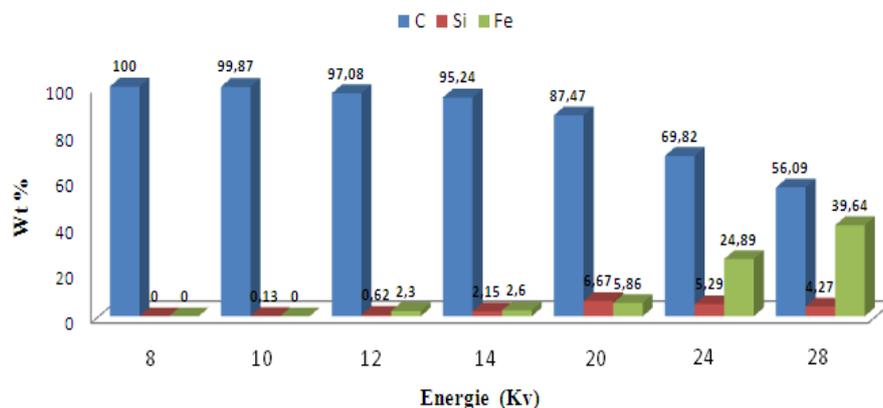
- Electrodeposition sur le substrat en acier inoxydable de la couche de PPy par chronocoulométrie (0,5 C/cm<sup>2</sup>) à partir de la solution d'électropolymérisation (1M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> + 0,1 M Pyrrole) ;
- Formation de la couche de silice par électrophorèse (solution de silice 3g/L (pH = 9) temps d'immersion = 20 min et E = 200 V/m) et séchage.
- Electropolymérisation de la couche de PPy sur la couche de silice, par chronocoulométrie (0,5 C/cm<sup>2</sup>).

L'observation au MEB du revêtement PPySi<sub>(E)</sub>PPy (Figure IV-40), révèle une morphologie similaire à celle de Si<sub>(E)</sub>PPy. Elle est compacte, d'aspect nodulaire aggloméré relative à la couche superficielle de PPy. Nous n'observons pas la couche de silice. Comme hypothèse, nous pensons que la 2<sup>ème</sup> couche de PPy a enveloppé la couche de silice.



**Figure IV-40** : Photo au MEB du revêtements multicouche PPySi<sub>(E)</sub>PPy, élaboré sur un substrat en acier inoxydable.

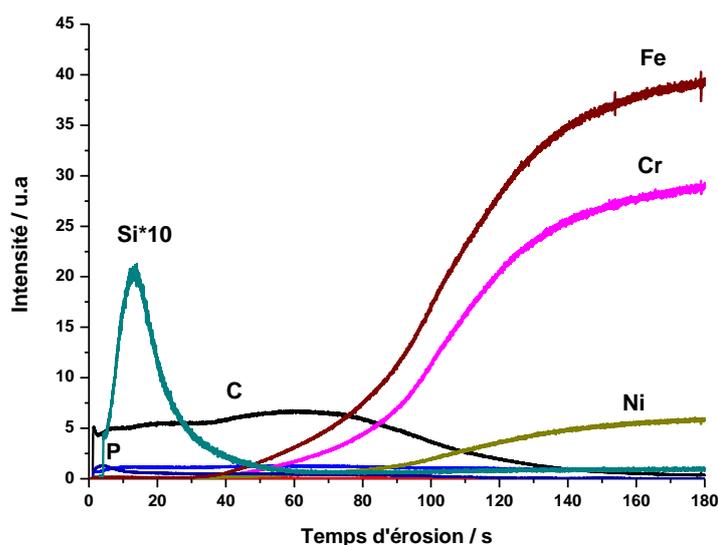
Pour mieux confirmer cette hypothèse, le revêtement PPySi<sub>(E)</sub>PPy a été analysé par EDS en variant l'énergie du faisceau d'électrons incidents (Figure IV-41).



**Figure IV-41** : Pourcentage massique des éléments C, Si et Fe du revêtement multicouche PPySi(E)PPy, en fonction de la variation de l'énergie du faisceau d'électrons incidents.

De manière identique au multicouche Si(E)PPy, nous remarquons qu'à une énergie égale à 8 kV, seul le pourcentage massique du carbone est détecté, indiquant que la couche superficielle est relative au PPy. En augmentant l'énergie, nous commençons à détecter le pourcentage massique de silicium. Ceci confirme la présence de la couche de silice en dessous de la couche de PPy.

Le revêtement PPySi(E)PPy a été analysé aussi par SDL (Figure IV-42).

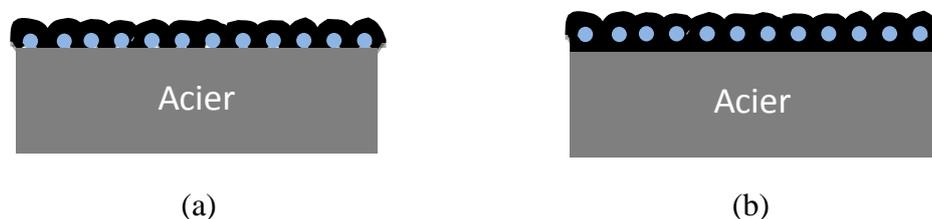


**Figure IV-42** : Profil SDL du revêtements multicouche PPySi(E)PPy, élaboré sur un substrat en acier inoxydable.

Nous remarquons que le profil de l'élément Si est plus intense que celui obtenu par la méthode « one pot » indiquant que la quantité des nanoparticules adsorbée par électrophorèse est plus importante. Néanmoins, l'allure du profil, indique que les particules ne sont pas bien réparties dans la matrice du revêtement multicouche.

Nous notons que, malgré que le temps d'élaboration de la couche de silice pour les deux types de multicouche est le même, le profil de Si relatif au revêtement  $Si_{(E)}PPy$  est plus large que celui du revêtement  $PPySi_{(E)}PPy$  indiquant que la quantité de silice adsorbée est plus importante. Il paraît que les particules de silice ont une tendance de s'adsorber directement sur la surface du métal mieux que sur le film de PPy.

Nous pouvons imaginer la vraie localisation et la forme de différentes couches (Figure IV-43). Pour le revêtement  $Si_{(E)}PPy$ , la couche de silice est uniformément répartie sur le substrat métallique et le film de PPy élaboré enrobe cette couche inorganique. Pour le  $PPySi_{(E)}PPy$ , l'adsorption de la silice demeure à l'extrême surface de la première couche de PPy.



**Figure IV-43** : Modèles schématiques des couches organique et inorganique des systèmes  $Si_{(E)}PPy$  (a) et  $PPySi_{(E)}PPy$  (b).

En conclusion, il apparaît que quelle que soit la méthode utilisée pour l'élaboration des composites à base de PPy- $SiO_2$  (couche ou multicouches), les nanoparticules n'ont pas pu être insérées dans les interstices du polymère PPy. Ceci est dû sans aucun doute à leur taille importante. Il s'ensuit que les particules de polypyrrole formées entourent les nanoparticules. Ceci donne l'aspect aggloméré et gonflé observé au MEB.

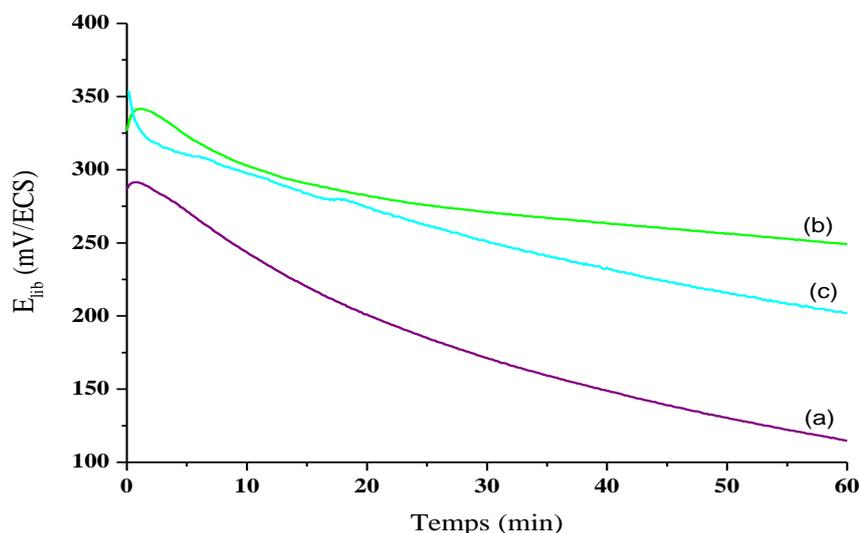
## VII- Comportement vis-à-vis de la corrosion des systèmes PPySi<sub>(E)</sub>/A.I et PPySi<sub>(E)</sub>PPy/A.I

Le pouvoir protecteur des multicouches à base de PPy et SiO<sub>2</sub> élaborées sur l'acier inoxydable, a été évalué uniquement pour les revêtements Si<sub>(E)</sub>PPy et PPySi<sub>(E)</sub>PPy dont l'analyse a permis de détecter une répartition assez uniforme et une teneur relativement importante de silice dans le film polymère

L'étude a été réalisée en milieu NaCl 0,5M, à partir de la mesure de potentiel libre en fonction de temps, de l'enregistrement des courbes de polarisation cyclique et des diagrammes d'impédance électrochimique.

### VII-1- Etude de la corrosion par piqûre des systèmes PPySi<sub>(E)</sub>/A.I et PPySi<sub>(E)</sub>PPy/A.I

Avant l'enregistrement des courbes de polarisation cyclique des systèmes PPySi<sub>(E)</sub>/A.I et PPySi<sub>(E)</sub>PPy/A.I, nous avons suivi au cours du temps l'évolution du potentiel libre de chaque système. La figure IV-44 reproduit les courbes  $E_{lib} = f(t)$  obtenues. La courbe relative au PPy servira de référence.

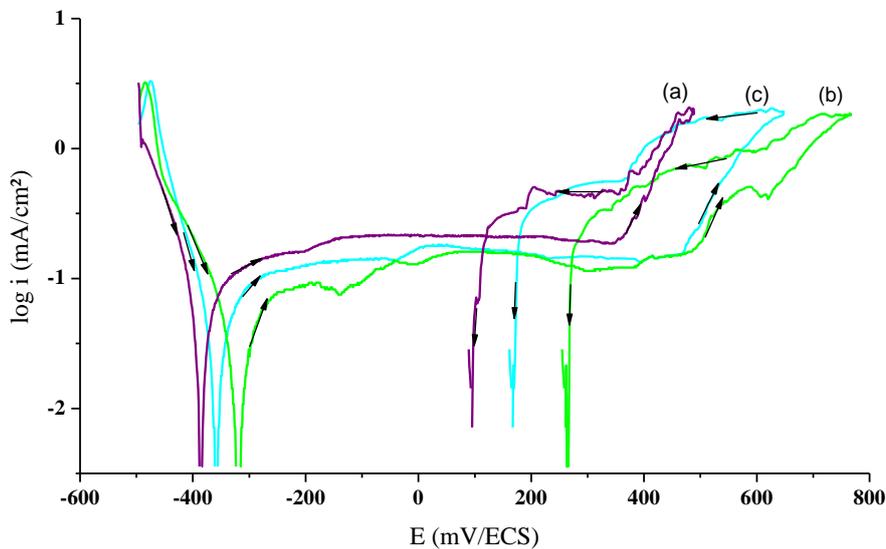


**Figure IV-44 :** Courbes  $E_{lib} = f(t)$  enregistrées en solution NaCl 0,5 M ( $pH = 6,5$ ,  $\theta = 21^{\circ}C$ )  
a- Electrode en acier 304, revêtue par le film PPy  
b- Electrode en acier 304, revêtue par le film Si<sub>(E)</sub>PPy  
d- Electrode en acier 304, revêtue par le film PPySi<sub>(E)</sub>PPy.

Nous remarquons que le potentiel libre, du substrat revêtu par les films « multicouche », est toujours plus noble que celui du système PPy/A.I. En effet, le potentiel diminue légèrement pour atteindre après une heure d'immersion, une valeur de l'ordre de  $250 \pm 5$  mV/ECS pour le système PPySi<sub>(E)</sub>/A.I et une valeur de l'ordre de  $200 \pm 5$  mV/ECS pour le système PPySi<sub>(E)</sub>PPy/A.I. Les multicouches élaborées, forment un écran vis-à-vis de l'infiltration de l'électrolyte agressif vers la surface métallique. Ce qui diminue la dissolution métallique.

Notons que le potentiel obtenu avec le système PPySi<sub>(E)</sub>/A.I est considéré plus noble par rapport à celui mesuré avec PPySi<sub>(E)</sub>PPy/A.I. Ceci peut être lié à la répartition des particules dans le film qui semble plus uniforme avec une couche plus épaisse. Ceci corrobore l'analyse par SDL.

La figure IV-45 illustre les courbes de polarisation cyclique, des systèmes PPy/A.I, PPySi<sub>(E)</sub>/A.I et PPySi<sub>(E)</sub>PPy/A.I, enregistrées après une heure d'immersion dans la solution NaCl 0,5 M. Le balayage commence à partir de -500 mV/ECS vers le domaine anodique avec une vitesse de balayage en potentiel égale à 2 mV/s. Le courant d'inversion est égal à 0,5 mA.



**Figure IV-45** : Courbes de polarisation cyclique enregistrées en milieu NaCl 0,5 M ( $pH = 6,5$ ,  $\theta = 21^\circ C$ ) des films polymériques : PPy (a), Si<sub>(E)</sub>PPy (b) et PPySi<sub>(E)</sub>PPy (c).

Le tableau IV-7 rassemble les paramètres électrochimiques déterminés à partir de ces courbes.

**Tableau IV-7 : Paramètres électrochimiques déterminés à partir des courbes de polarisation cyclique de la figure IV-45.**

Systèmes	$i_{corr} \pm 5$ ( $\mu A/cm^2$ )	$E_{corr} \pm 10$ (mV/ECS)	$E_{piq} \pm 20$ (mV/ECS)	$E_{rep} \pm 20$ (mV/ECS)
<i>PPy/A.I</i>	<b>62</b>	<b>-385</b>	<b>350</b>	<b>93</b>
<i>PPySi<sub>(E)</sub>/A.I</i>	<b>34</b>	<b>-319</b>	<b>474</b>	<b>264</b>
<i>PPySi<sub>(E)</sub>PPy /A.I</i>	<b>41</b>	<b>-358</b>	<b>460</b>	<b>165</b>

Nous notons qu'un film composite à base de PPy, élaboré par la méthode multicouche protège mieux, l'acier inoxydable contre la corrosion par piqûre que le film simple PPy. En effet, nous remarquons une diminution du courant de corrosion ( $i_{corr}$ ) et une amélioration au niveau des potentiels  $E_{corr}$ ,  $E_{piq}$  et  $E_{rep}$ . Les revêtements multicouches à base de PPy, offrent pour l'acier inoxydable, une bonne résistance à la corrosion par piqûre, que le revêtement classique PPy.

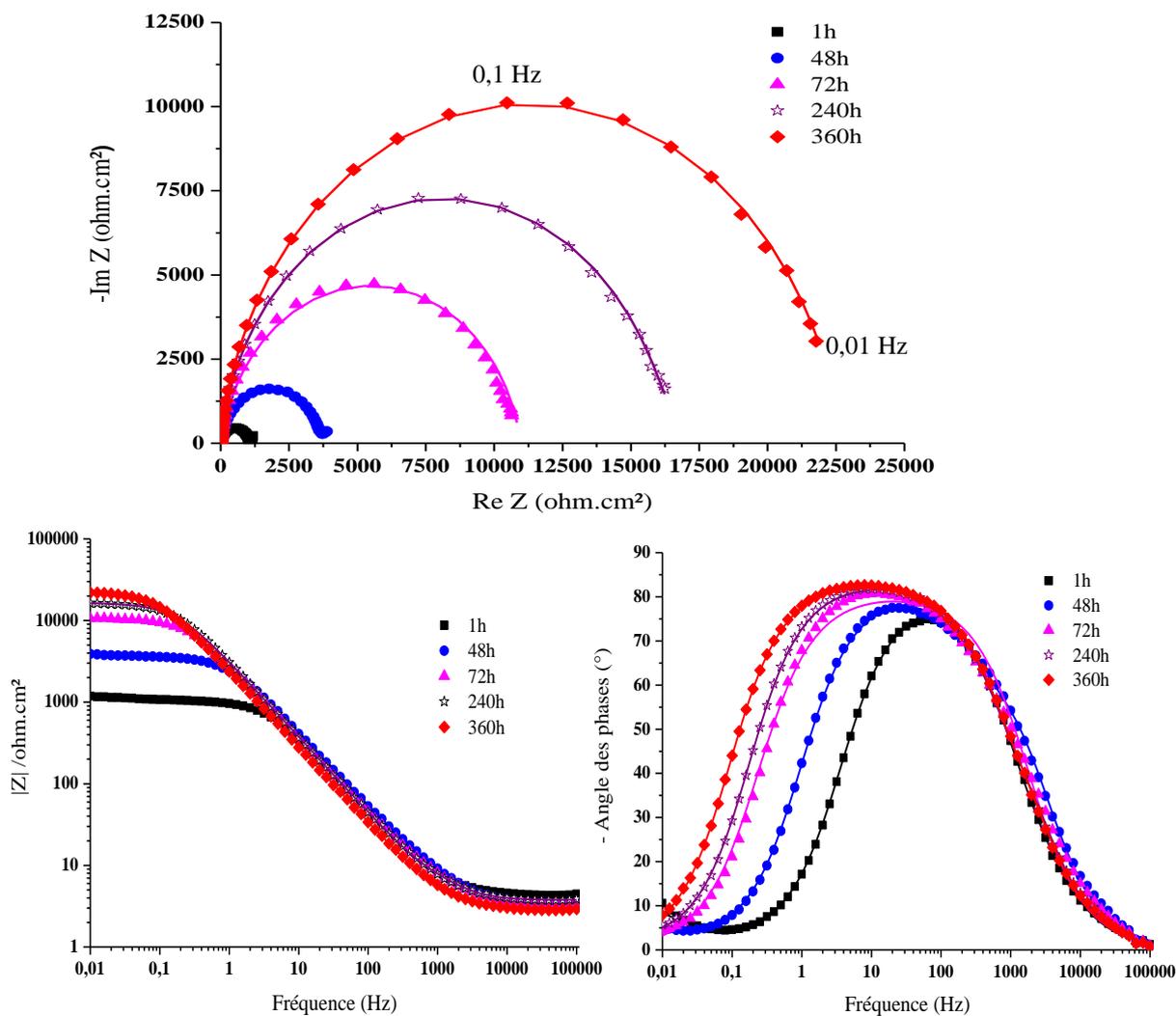
Le potentiel de piqûration de deux types de multicouche est pratiquement le même. Toutefois, le potentiel de repassivation du système PPySi<sub>(E)</sub>/A.I est plus positif. La vitesse de dissolution de l'acier au fond des piqûres (formées lors du balayage aller) est plus faible et la repassivation des pores est plus facile.

Nous pouvons dire que le revêtement Si<sub>(E)</sub>PPy offre une meilleure protection pour l'acier inoxydable que le revêtement PPySi<sub>(E)</sub>PPy. En conclusion, la présence d'une couche de silice adsorbée à la surface métallique et uniformément enveloppée par le film polymérique améliore la propriété anticorrosive du revêtement composite.

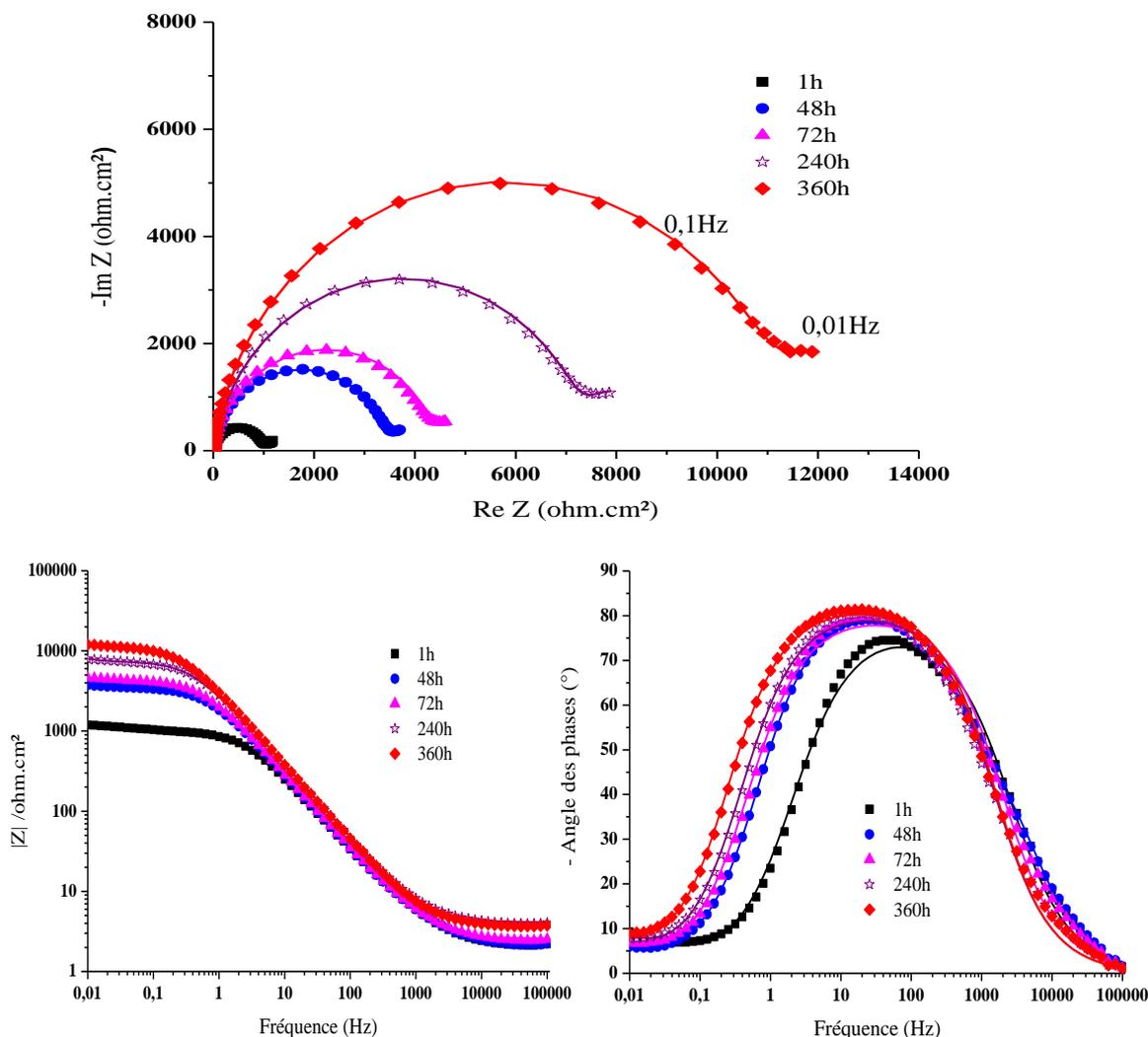
## VII-2- Evaluation de la stabilité des multicouches Si<sub>(E)</sub>PPy et PPySi<sub>(E)</sub>PPy en milieu chloruré

Nous avons évalué la stabilité des revêtements obtenus (Si<sub>(E)</sub>PPy et PPySi<sub>(E)</sub>PPy) en milieu chloruré 0,5 M par des mesures de l'impédance électrochimique. Les diagrammes

(Nyquist et Bode) ont été enregistrés à différents temps d'immersion dans le milieu corrosif (Figures IV-46 et IV-47).



**Figure IV-46** : Diagrammes d'impédance dans les plans Nyquist et Bode, du système  $\text{PPySi}_{(E)}/\text{A.I.}$ , enregistrés au cours du temps d'immersion dans une solution  $\text{NaCl } 0,5\text{M}$ . (Motif : expérimental, trait continu : théorique).



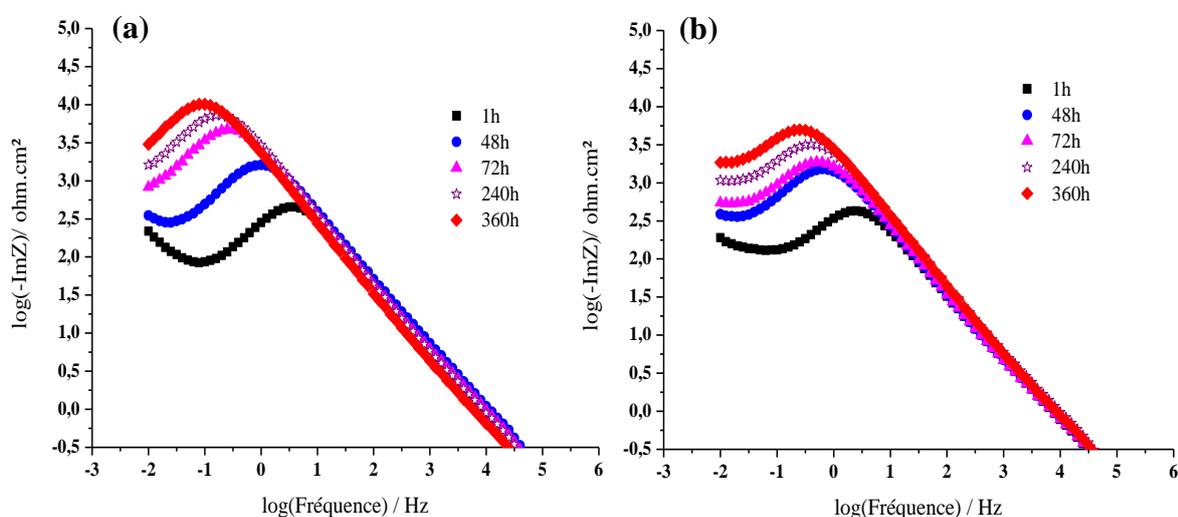
**Figure IV-47** : Diagrammes d'impédance dans les plans Nyquist et Bode, du système PPySi(E)PPy/A.I, enregistrés au cours du temps d'immersion dans une solution NaCl 0,5M. (Motif : expérimental, trait continu : théorique).

Le circuit électrique équivalent :  $[Re(CPE_1(R_1(CPE_2R_2)))]$  a permis de modéliser convenablement les diagrammes expérimentaux avec un facteur d'erreur  $\chi^2$  de l'ordre de  $10^{-4}$ .

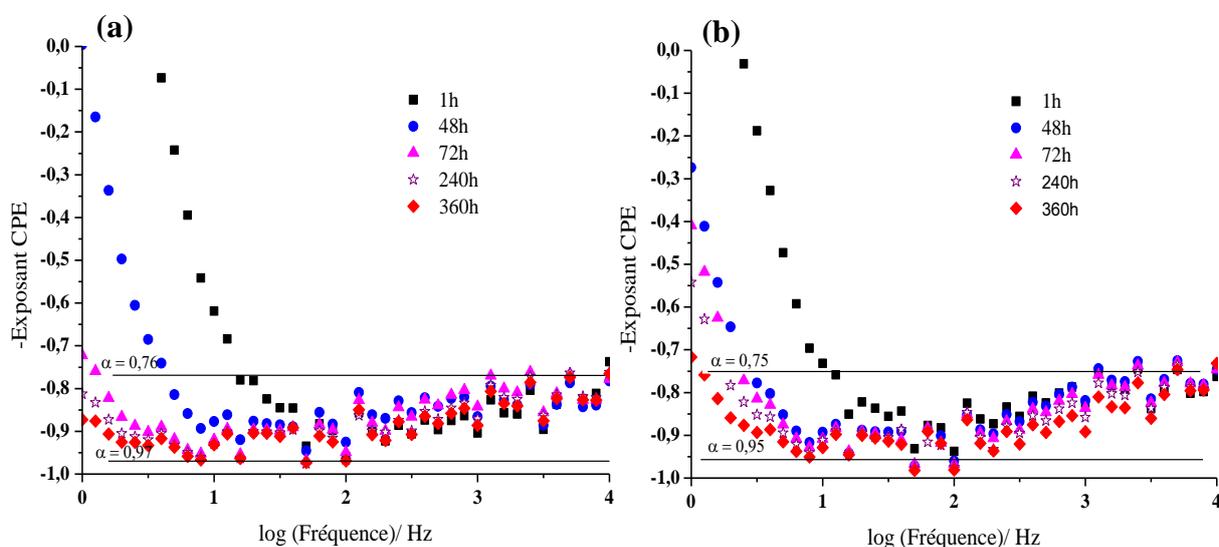
Les diagrammes de Bode, montrent que le module de l'impédance totale augmente au cours du temps d'immersion, traduisant l'accroissement de l'efficacité du dépôt. Les angles des phases ( $-\phi$ ) augmente aussi indiquant que le revêtement ne subit pas une dégradation et garde son efficacité au cours du temps d'immersion. Les valeurs de ces angles reste toujours

inférieure à  $90^\circ$  ce qui montre que les capacités ne sont pas idéales et que l'élément de phase constante, appelé CPE, peut être utilisé lors de la modélisation des courbes expérimentales

L'existence d'un comportement CPE dans la gamme haute fréquence a été vérifié par le traçage du logarithme de la partie imaginaire de l'impédance en fonction du logarithme de la fréquence pour les deux types de revêtements (Figure IV-48). Les courbes montrent un comportement linéaire. Pour obtenir une analyse plus précise de coefficient CPE, ces courbes sont dérivées par rapport à la fréquence (Figure IV-49).



**Figure IV-48** : Variation du logarithme de la partie imaginaire en fonction du logarithme de la fréquence des diagrammes d'impédance des systèmes : (a) PPySi(E)/A.I, (b) PPySi(E)PPy/A.I.



**Figure IV-49** : Valeur de l'exposant CPE en fonction de la fréquence des diagrammes d'impédance des systèmes : (a) PPySi<sub>(E)</sub>/A.I, (b) PPySi<sub>(E)</sub>PPy/A.I.

Les valeurs de  $\alpha$  relatives à la zone haute fréquence sont comprises entre 0,75 et 0,97. Donc un comportement CPE est bien confirmé.

Les tableaux IV-8 et IV-9 rassemblent les paramètres du CEE obtenus après modélisation des spectres d'impédance expérimentaux relatifs aux systèmes PPySi<sub>(E)</sub>/A.I et PPySi<sub>(E)</sub>PPy/A.I.

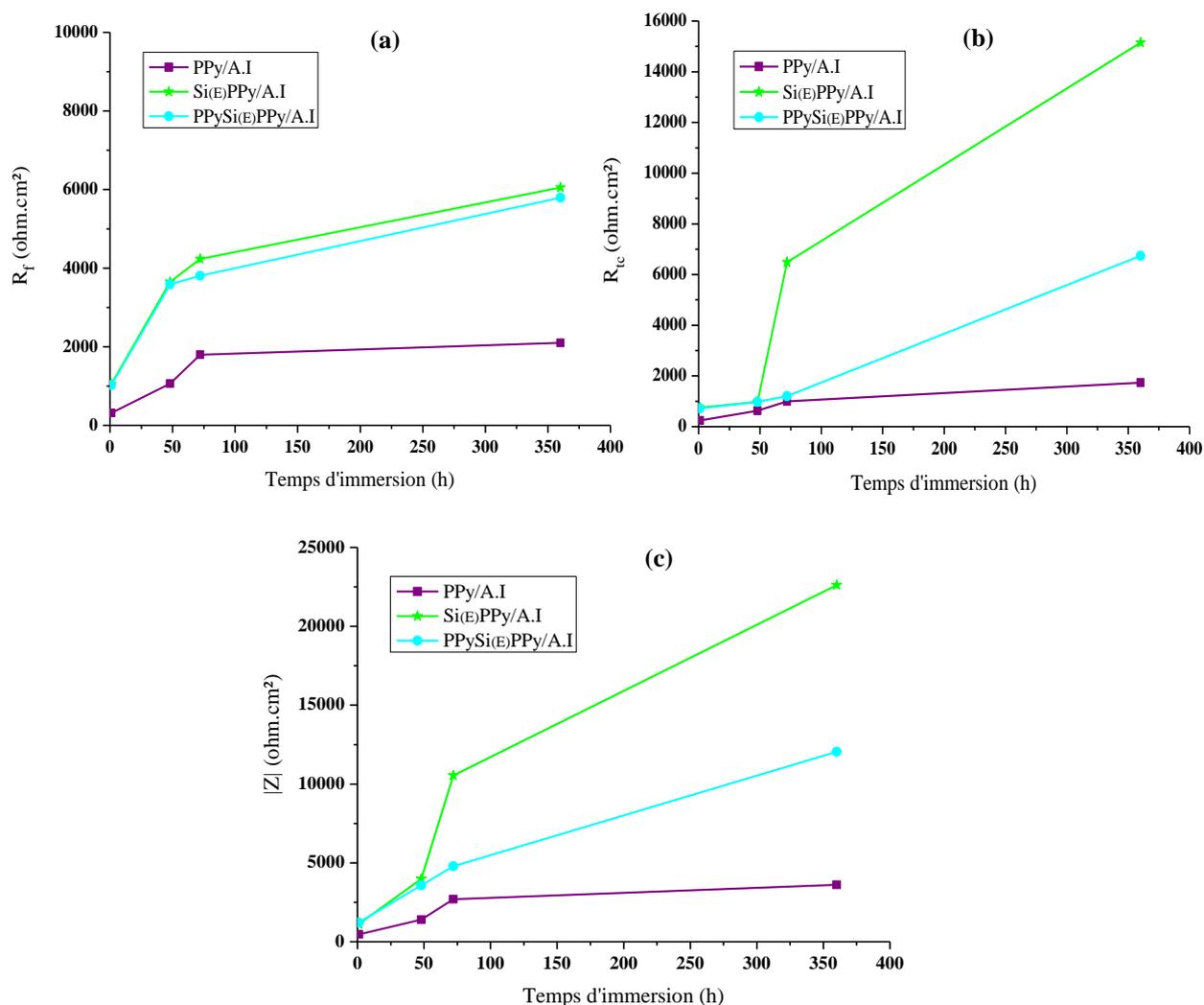
**Tableau IV-8** : Paramètres électrochimiques calculés par régression avec le logiciel ZSimpWin des spectres d'impédance du système PPySi(E)/A.I, indiqués à la figure IV-46.

	1h	48h	72h	240h	360h
$R_e \pm 1$ ( $\Omega.cm^2$ )	5,38	4,51	5,66	4,8	4,6
$CPE_1, Y_0 \cdot 10^{-5}$ ( $S.sec^{a1}.cm^{-2}$ )	5,05	2,81	2,32	2,01	1,9
$\alpha_1$	0,87	0,92	0,92	0,93	0,96
$R_f \pm 10$ ( $\Omega.cm^2$ )	1050	3650	4235	4977	6050
$CPE_2, Y_0 \cdot 10^{-5}$ ( $S.sec^{a2}.cm^{-2}$ )	83	25,32	23,7	20,9	17,23
$\alpha_2$	0,82	0,84	0,8	0,8	0,81
$R_{tc} \pm 10$ ( $\Omega.cm^2$ )	750	980	6488	11433	15150

**Tableau IV-9** : Paramètres électrochimiques calculés par régression avec le logiciel ZSimpWin des spectres d'impédance du système PPySi(E)PPy/A.I, indiqués à la figure IV-47.

	1h	48h	72h	240h	360h
$R_e \pm 1$ ( $\Omega.cm^2$ )	4,19	4,28	4,57	5,14	5,2
$CPE_1, Y_0 \cdot 10^{-5}$ ( $S.sec^{a1}.cm^{-2}$ )	5,12	2,85	2,4	2,09	1,92
$\alpha_1$	0,85	0,88	0,89	0,93	0,94
$R_f \pm 10$ ( $\Omega.cm^2$ )	1020	3588	3805	4050	5793
$CPE_2, Y_0 \cdot 10^{-5}$ ( $S.sec^{a2}.cm^{-2}$ )	84	26	25,46	22,1	18,7
$\alpha_2$	0,81	0,82	0,8	0,8	0,8
$R_{tc} \pm 10$ ( $\Omega.cm^2$ )	718	978	1200	4100	6740

Nous avons reproduit sur la figure IV-50, les courbes  $R_f = f(t)$ ,  $R_{tc} = f(t)$  et  $|Z|_{0,01Hz} = f(t)$ , relatives aux systèmes PPy/A.I, PPySi(E)/A.I et PPySi(E)PPy/A.I.



**Figure IV-50 :** Evolution au cours de temps d'immersion dans la solution 0,5M NaCl des résistances :  $R_f$  (a),  $R_{tc}$  (b) et  $|Z|$  (c) des systèmes PPy/A.I, PPySi(E)/A.I, PPySi(E)PPy/A.I.

Nous remarquons l'augmentation de ces paramètres avec le temps d'immersion dans le milieu corrosif. Les valeurs sont maximales avec le système PPySi(E)/A.I. Ceci explique le rôle bénéfique de ce revêtement multicouche. Ce dernier retarde la dissolution métallique par la présence des particules de silice amorphes adsorbées à la surface du substrat et entourées par le polymère. Même si les chlorures diffusent à travers la porosité de la couche de PPy, ils seront piégés par les particules de silices. Ils atteignent difficilement la surface métallique.

Comme nous l'avons déjà annoncé, la présence d'une couche de silice adsorbée à la surface métallique et uniformément enrobée par le film polymérique améliore la stabilité du revêtement polymérique en milieu chloruré.

Après 15 jours d'essai, les électrodes ont été retirées du milieu agressif. L'observation visuelle indique que pour les 2 systèmes, le polymère de nuance noirâtre, recouvre toujours le substrat métallique et ne laisse pas apparaître à sa surface des produits de corrosion.

## VIII- Conclusion

L'objectif principal de ce dernier chapitre est d'une part, l'élaboration électrochimique de films composites à base de PPy et de particules de silice sur une surface d'acier inoxydable. D'autre part, la caractérisation des films obtenus et l'évaluation de leur propriété anticorrosive en milieu chloruré.

Il est tout d'abord question de mettre au point un électrolyte stable pour former ces films composites. Plusieurs méthodes ont été testées, afin d'augmenter la dispersion des particules de silice dans le milieu d'électropolymérisation (pH acide) et éviter leur agglomération. Nous avons ainsi obtenu une solution de silice stable et bien dispersée grâce au traitement par ultrasons basse fréquence (20 kHz, 60 W).

Par la suite, nous avons adopté deux méthodes pour électrodéposer ce revêtement composite. La méthode dite « one pot » et la méthode de « multicouche »

Avec la méthode d'élaboration dite « one pot » nous avons réussi à former un film composite PPy-SiO<sub>2</sub>. Toutefois, les particules de silice sont localisées juste à l'extrême surface du polymère. L'ajout de l'effet de l'irradiation ultrasonore haute fréquence (500 kHz, 10 W) lors de l'élaboration électrochimique, augmente la quantité de silice incorporée. Mais, les particules restent toujours localisées à l'extrême surface du polymère et ne sont pas incorporées dans ces interstices. L'étude analytique et électrochimique montre que, les films obtenus ont pratiquement les mêmes propriétés (morphologique et anticorrosive) que leurs homologues élaborés en absence de particules de silice.

La deuxième méthode d'élaboration par multicouche a été réalisée afin d'améliorer la répartition et l'incorporation des particules de silice au sein de la matrice polymérique. Deux types de multicouches ont été formés. Dans le premier cas, la couche de silice a été

directement adsorbée à la surface métallique ( $\text{SiO}_2\text{PPy}$ ). Dans le 2<sup>ème</sup> revêtement, la couche de silice est formée entre deux films de polymères ( $\text{PPySiO}_2\text{PPy}$ ). Nous avons remarqué que la formation de la couche inorganique  $\text{SiO}_2$  par simple immersion, est difficile, voire impossible dans le cas du revêtement  $\text{SiO}_2\text{PPy}$ . Nous avons utilisé la technique d'électrophorèse pour faciliter l'adsorption de la couche de silice et augmenter son uniformité et son incorporation dans le polymère. Nous avons confirmé la formation de ces multicouches par MEB, EDS et SDL. L'analyse SDL a montré que le film composite  $\text{Si}_{(E)}\text{PPy}$ , est plus homogène. Les particules de silice adsorbées à la surface métalliques, sont emprisonnées dans presque la totalité de la matrice de polymère. Dans le 2<sup>ème</sup> système ( $\text{PPySi}_{(E)}\text{PPy}/\text{A.I.}$ ), la répartition des particules de silice n'est pas uniforme. L'observation par MEB, révèle que les deux revêtements possèdent la même morphologie, compacte globulaire et bien agglomérée.

Le comportement à la corrosion de différents types des systèmes a été évalué en milieu 0,5 M NaCl, moyennant principalement l'enregistrement des courbes de polarisation cycliques et les diagrammes d'impédance électrochimique. Les résultats ont été toujours comparés à ceux obtenus avec le système classique  $\text{PPy}/\text{A.I.}$  Les revêtements composites élaborés, offrent une meilleure résistance à la corrosion pour l'acier inoxydable que le polymère classique  $\text{PPy}$ . Avec la première méthode d'élaboration, la résistance la plus efficace est offerte par le revêtement  $\text{PPy-SiO}_2\text{-USHF}$  grâce à l'utilisation d'ultrasons. Pour la méthode de multicouche, la présence d'une couche de silice adsorbée à la surface métallique et enveloppé par le film polymérique (système  $\text{PPySi}_{(E)}/\text{A.I.}$ ) retarde efficacement la dissolution métallique et facilite la repassivation des piqûres. Même si les chlorures diffusent à travers la porosité de la couche de  $\text{PPy}$ , ils seront piégés par les particules de silices.

# Conclusion générale

Ce travail avait pour objectif d'améliorer les propriétés physicochimiques et anticorrosives, d'un film de polypyrrole élaboré par voie électrochimique, en milieu  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , sur une surface d'acier inoxydable 304. Différents voies d'amélioration ont été envisagées, comme l'incorporation d'un inhibiteur inorganique  $\text{KNO}_3$  dans le milieu d'électropolymérisation, l'ajout de l'effet de l'irradiation ultrasonore haute fréquence (USHF) lors de la synthèse de polymère et la formation de films composites par l'incorporation de particules de silice dans l'électrolyte support. L'étude a été menée par application de plusieurs techniques électrochimiques et analytiques.

Les résultats obtenus, nous ont permis de dégager les points suivants:

✓ Les propriétés physicochimiques des polymères PPy et  $\text{PPy-NO}_3^-$  sont légèrement différentes. La présence des nitrates dans la chaîne polymérique a réduit d'environ 50 mV le potentiel d'oxydation du pyrrole. En revanche, le système  $\text{PPy-NO}_3^-/\text{A.I}$  est doué d'une meilleure résistance à la piqûration et d'une bonne stabilité en milieu chloruré, que son homologue PPy/A.I. Les ions nitrate incorporés dans la chaîne polymérique ont conservé leur rôle d'inhibiteur de corrosion de l'acier inoxydable.

✓ La présence d'ondes ultrasonore haute fréquence (500 kHz, 10 W) lors de l'étape de l'élaboration du film de PPy, affecte considérablement sa morphologie. Le polymère PPy-USHF, ainsi élaboré est homogène, compact, faiblement rugueux et présente une épaisseur fine. Comparativement au système PPy/A.I, le système PPy-USHF/A.I possède une meilleure résistance à la corrosion. Ceci a été attribué aux performances du film PPy-USHF, particulièrement son uniformité et sa compacité.

✓ La formation d'un film composite polypyrrole- $\text{SiO}_2$  a été réalisée avec succès dans un milieu acide phosphorique, grâce à l'obtention d'une solution, de particules de silice, stable et bien dispersée. Plusieurs méthodes ont été mises en œuvre pour réussir la dispersion. Le traitement par ultrasons basse fréquence (20 kHz, 60 W) a fourni le meilleur résultat. Ces films, ont été formés par deux méthodes d'élaboration : la méthode dite « one pot » et la méthode de multicouche. La première est basée sur l'ajout dans le même bain d'électropolymérisation, du monomère et des particules. Elle a permis l'obtention d'un film composite caractérisé par une localisation superficielle des particules de silice. La quantité de de  $\text{SiO}_2$ , incorporée devient plus importante lors de l'ajout de l'effet ultrasonore. Le

revêtement PPy-SiO<sub>2</sub>-USHF offre une meilleure protection de l'acier inoxydable contre la corrosion. La deuxième méthode dite de « multicouche » est fondée sur l'élaboration de couches alternées : silice-polypyrrole sur le substrat métallique. Elle est plus fiable, quand la couche de silice est formée directement sur l'acier inoxydable par électrophorèse. Dans ces conditions, le revêtement composite (Si<sub>(E)</sub>PPy) est homogène avec une bonne répartition des particules de silice dans la chaîne polymérique. La présence des particules de silice amorphes adsorbées à la surface du substrat et entourées par le polymère réduit considérablement la vitesse de corrosion de l'acier. En effet, les ions Cl<sup>-</sup> diffusés à travers la porosité de la couche de PPy, semblent être piégés par les particules de silices et atteignent difficilement la surface métallique.

Parmi les principales perspectives de recherche qui apparaissent à l'issue de cette thèse, nous pouvons citer de point de vue pratique :

- L'étude de l'influence d'autres fréquences et d'autres puissances de l'irradiation, qui pourraient être autant de moyens d'actions supplémentaires, sur l'électropolymérisation du pyrrole.
- L'utilisation de particules de silice de taille plus faible et l'étude de leurs mobilités à travers le film polymérique.
- L'utilisation d'autres types de particules, particulièrement le TiO<sub>2</sub>.

De point de vue fondamental :

- Approfondir l'étude réalisée par SIE afin de corréler les paramètres électrochimiques de l'interface avec les propriétés du polymère (épaisseur, résistivité et la permittivité).
- Utiliser d'autres techniques électrochimiques, particulièrement la microbalance à quartz pour suivre la croissance des films polymériques et élucider le mécanisme d'action des additifs, inhibiteurs ou particules.

*Références bibliographiques*

## Références bibliographiques

---

- [1] N. Sheng, T. Ohtsuka, *Progress in Organic Coatings*, 75 (2012) 59-64.
- [2] I. Çakmakçı, B. Duran, G. Bereket, *Progress in Organic Coatings*, 76 (2013) 70-77.
- [3] N. Ö. Pekmez, K. Cinkilli, B. Zeybek, *Progress in Organic Coatings*, 77 (2014) 1277 - 1287.
- [4] F. Beck, R. Michaelis, F. Schloten, B. Zinger, *Electrochimica Acta*, 39 (1994) 229-234.
- [5] F. Beck, R. Michaelis, *Journal of Coatings Technology*, 64 (1992) 59-67.
- [6] S. Aeiyaçh, B. Zaid, P. C. Lacaze, *Electrochimica Acta*, 44 (1999) 2889-2898.
- [7] J. P. Camille Lacaze, S. Aeiyaçh, H. Mir, Brevet EP0659794 A1 (1995).
- [8] P. C. Lacaze, C. A. Ferreira, S. Aeiyaçh, French Patent PSA-Citroen n° 9214092 (1992)
- [9] F. Beck, P. Hülser, R. Michaelis, *Bulletin of Electrochemistry* 8 (1992) 35-42.
- [10] P. C. Lacaze, C. A. Ferreira, S. Aeiyaçh, J. J. Aaron, French Patent PSA-Citroen n° 9214091 (1992).
- [11] P. C. Lacaze, J. Petitjean, S. Aeiyaçh, M. Hedayatullah, Patent Sollac n° 9315385 (1993).
- [12] P. J. Cunaçt, *Aciers inoxydables - Critères de choix et structure*, Techniques de l'ingénieur M4540 (2000).
- [13] J. Julien, *Bulletin d'Information Technique*, 1 (2001).
- [14] I. Milosev, H. H. Strehblow, *Journal of Biomedical Materials Research*, 52 (2000) 404-412.
- [15] G. Okamoto, *Corrosion Science*, 13 (1973) 471-489.
- [16] C. Y. Chao, L. F. Lin, and D. D. Macdonald, *Journal of the Electrochemical Society*, 128 (1981) 1187-1194.
- [17] G. Lorang, M. D. Belo, A. M. P. Simoes, M. G. S. Ferreira, *Journal of the Electrochemical Society*, 141 (1994) 3347-3356.
- [18] N. Ramasubramanian, N. Preocanin, R. D. Davidson, *Journal of the Electrochemical Society*, 132 (1985) 793-798.
- [19] C. Calinski, H. H. Strehblow, *Journal of the Electrochemical Society*, 136 (1989) 1328-1331.
- [20] K. E. Heusler, D. Landolt, S. Trasatti, *Electrochimica Acta*, 35 (1990) 295-298.
- [21] Arcelor mittal : stainless europe, l'acier inoxydable et la corrosion (2010) 1-6.
- [22] A. R. Brooks, C. R. Clayton, K. Doss, Y. C. Lu, *Journal of the Electrochemical Society*, 133 (1986) 2459-2464.
- [23] J. J. Lamoureaux, *Précis de corrosion*, Editions Beauchemin Itée, Québec (1994)
- [24] E. Bardal, *Corrosion and protection*, Springer (2004)
- [25] D. E. Williams, C. Westcott, M. Fleischmann, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 180 (1984) 549-564.
- [26] S. Jin, A. Atrens, *Applied Physics a-Materials Science & Processing*, 50 (1990) 287-300.
- [27] T. Suter, H. Bohni, *Electrochimica Acta*, 42 (1997) 3275-3280.
- [28] G. B. F. Dabosi, B. Baroux, *Corrosion localisée*, Les éditions de Physique (1994)
- [29] L. F. Lin, C. Y. Chao, D. D. Macdonald, *Journal of the Electrochemical Society*, 128 (1981) 1194-1198.
- [30] N. Sato, K. Kudo, T. Noda, *Electrochimica Acta*, 16 (1971) 1909-1921.
- [31] N. Sato, *Electrochimica Acta*, 16 (1971) 1683-1692.

## Références bibliographiques

---

- [32] E. Schaschl, Methods for evaluation and testing of corrosion inhibitors, Ed. By C.C. Nathan, Houston, NACE Corrosion Inhibitors, USA, National Association of Corrosion Engineers, 28-41 (1973).
- [33] K. F. Khaled, M. M. Al-Qahtani, Materials Chemistry and Physics, 113 (2009) 150-158.
- [34] F. H. Kármán, I. Felhösi, E. Kálman, I. Cserny, L. Kövér, Electrochimica Acta, 43 (1998) 69-75.
- [35] M. Mehdipour, R. Naderi, B. P. Markhali, Progress in Organic Coatings, 77 (2014) 1761-1767.
- [36] A. S. Fouda, A. S. Ellithy, Corrosion Science, 51 (2009) 868-875.
- [37] C. Fiaud, Inhibiteur de corrosion, Technique de l'ingénieur COR1005 (1990).
- [38] S. A. M. Refaey, S. S. Abd El-Rehim, F. Taha, M. B. Saleh, R. A. Ahmed, Applied Surface Science, 158 (2000) 190-196.
- [39] A. I. Muñoz, J. G. Antón, J. L. Guiñón, V. P. Herranz, Corrosion Science, 48 (2006) 3349-3374.
- [40] W. Li, J. Luo, Electrochemistry Communications, 1 (1999) 349-353.
- [41] S. I. Pyun, S. M. Moon, Journal of Solid State Electrochemistry, 3 (1999) 331-336.
- [42] K. H. Na, S. I. Pyun, Corrosion Science, 49 (2007) 2663-2675.
- [43] G. O. Ilevbare, G. T. Burstein, Corrosion Science, 45 (2003) 1545-1569.
- [44] W. J. Tobler, S. Virtanen, Corrosion Science, 48 (2006) 1585-1607.
- [45] F. Eghbali, M. H. Moayed, A. Davoodi, N. Ebrahimi, Corrosion Science, 53 (2011) 513-522.
- [46] H. H. Uhlig, P. F. King, Journal of the Electrochemical Society, 106 (1959) 1-7.
- [47] C. Jiann-Ruey, C. Huei-Yun, L. Yuh-Lin, Y. Iua-Jou, O. Jung-Chou, P. Fu-Ming, Surface Science, 247 (1991) 352-359.
- [48] A. M. Shams El Din, L. Wang, Desalination, 107 (1996) 29-43.
- [49] S. Virtanen, B. Surber, P. Nylund, Corrosion Science, 43 (2001) 1165-1177.
- [50] H. P. Leckie, H. H. Uhlig, Journal of the Electrochemical Society, 113 (1966) 1262-1267.
- [51] Y. Zuo, H. T. Wang, J. M. Zhao, J. P. Xiong, Corrosion Science, 44 (2002) 13-24.
- [52] S. B. Lee, K. H. Cho, W. G. Lee, H. Jang, Journal of Power Sources, 187 (2009) 318-323.
- [53] Y. Zhao, C. Q. Cheng, Z. Y. Cao, J. Zhao, Materials Characterization, 77 (2013) 1-9.
- [54] D. Landolt, Corrosion et chimie de surfaces des métaux, Presses Polytechniques et Universitaires de Romandes, Lausanne (1993).
- [55] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. Macdiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, Journal of the Chemical Society-Chemical Communications, 16 (1977) 578-580.
- [56] C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, A. G. Macdiarmid, Physical Review Letters, 39 (1977) 1098-1101.
- [57] A. G. MacDiarmid, Synthetic Metals, 125 (2001) 11-22.
- [58] A. E. Taouil. Thèse de l'Université de Franche-Comté, Besançon (2011).
- [59] K. Yamamoto, M. Nishide, E. Tsuchida, Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications, 8 (1987) 11-15.
- [60] W. B. Smith, H. G. Gilde, Journal of the American Chemical Society, 82 (1960) 659-661.
- [61] A. Angeli, L. Alessandri, Gazzetta, 46 (1916) 283.
- [62] A. Dall'Olio, G. Dascola, C. V. Bocchi, Academy of Sciences C267 (1968) 433-445.

## Références bibliographiques

---

- [63] A. F. Diaz, J.C. Lacroix, *New Journal of Chemistry*, 12 (1988) 171-180.
- [64] D. Bloor, K.M. Cheung, *Polymer*, 29 (1988) 1709–1717.
- [65] C. A. Ferreira, S. Aeiych, J. J. Aaron, P. C. Lacaze, *Electrochimica Acta*, 41 (1996) 1801-1809.
- [66] W. Janßen, F. Beck, *Polymer*, 30 (1989) 353-359.
- [67] F. Beck, M. Schirmeisen, *Journal of Applied Electrochemistry*, 19 (1989) 401-409.
- [68] S. B. Saidman, *Electrochimica Acta*, 48 (2003) 1719-1726.
- [69] I. L. Lehr, O. V. Quinzani, S. B. Saidman, *Materials Chemistry and Physics*, 117 (2009) 250-256.
- [70] I. L. Lehr, S. B. Saidman, *Electrochimica Acta*, 51 (2006) 3249-3255.
- [71] L. Liu, Y. Zhao, N. Jia, Q. Zhou, C. Zhao, M. Yan, Z. Jiang, *Thin Solid Films*, 503 (2006) 241-245.
- [72] P. Novák, B. Rasch, W. Vielstich, *Electrochemical society*, 138 (1991) 3300-3304.
- [73] Y. Cao, A. Andreatta, A. J. Heeger, P. Smith, *Polymer*, 30 (1989) 2305-2311.
- [74] A. Madhan Kumar, N. Rajendran, *Surface and Coatings Technology*, 213 (2012) 155-166.
- [75] A. Madhan Kumar, N. Rajendran, *Ceramics International*, 39 (2013) 5639-5650.
- [76] Y. Wang, D. O. Northwood, *Journal of Power Sources*, 163 (2006) 500-508.
- [77] M. A. L. García, M. A. Smit, *Journal of Power Sources*, 158 (2006) 397-402.
- [78] T. Tüken, B. Yazıcı, M. Erbil, *Applied Surface Science*, 252 (2006) 2311-2318.
- [79] S. R. Moraes, D. Huerta-Vilca, A. J. Motheo, *Progress in Organic Coatings*, 48 (2003) 28-33.
- [80] M. C. Bernard, A. Hugot-LeGoff, S. Joiret, N. N. Dinh, N. N. Toan, *Synthetic Metals*, 102 (1999) 1383-1384.
- [81] M. C. Bernard, A. H. Le Goff, S. Joiret, P. V. Phong, *Synthetic Metals*, 119 (2001) 283-284.
- [82] A. Eftekhari, R. Afshani, *Polymer Science*, 10 (2006) 3304-3311.
- [83] N. V. Blinova, J. Stejskal, M. Trchová, J. Prokeš, *Polymer*, 47 (2006) 42-48.
- [84] M. Kraljic, Z. Mandic, L. Duic, *Corrosion Science*, 45 (2003) 181-198.
- [85] N. Ahmad, A. G. MacDiarmid, *Synthetic Metals*, 78 (1996) 103-110.
- [86] A. A. Ganash, F. M. Al-Nowaiser, S. A. Al-Thabaiti, A. A. Hermas, *Progress in Organic Coatings*, 72 (2011) 480-485.
- [87] C. W. Weidlich, K. M. Mangold, K. Jüttner, *Electrochimica Acta*, 50 (2005) 1547-1552.
- [88] M. A. Petit, V. Plichon, C. Colin, *Electrochimica Acta*, 45 (2000) 1953-1961.
- [89] B. Paczosa-Bator, J. Migdalski, A. Lewenstam, *Electrochimica Acta*, 51 (2006) 2173-2181.
- [90] K. H. An, S. Y. Jeong, H. R. Hwang, Y. H. Lee, *Advanced Materials*, 16 (2004) 1005-1009.
- [91] J. H. Cho, J. B. Yu, J. S. Kim, S. O. Sohn, D. D. Lee, J. S. Huh, *Sensors and Actuators B*, 108 (2005) 389-392.
- [92] K. Maksymiuk, *Electroanalysis*, 18 (2006) 1537-1551.
- [93] Z. Lv, Y. Chen, H. Wei, F. Li, Y. Hu, C. Wei, C. Feng, *Electrochimica Acta*, 111 (2013) 366-373.
- [94] M. A. De Paoli, G. Casalbore-Miceli, E. M. Giroto, W. A. Gazotti, *Electrochimica Acta*, 44, (1999) 2983-2991.

## Références bibliographiques

---

- [95] J. Petitjean, S. Aeiyaeh, J. C. Lacroix, P. C. Lacaze, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 478 (1999) 92-100.
- [96] W. K. Lu, S. Basak, R. L. Elsenbaumer, *Handbook of Conducting Polymers*, Marcel Dekker, New York (1998).
- [97] N. V. Krstajić, B. N. Grgur, S. M. Jovanović, M. V. Vojnović, *Electrochimica Acta*, 42, (1997) 1685-1691.
- [98] M. Andrew, *T. P. TRIP*, 5 (1997) 7.
- [99] L. M. Martins dos Santos, J. C. Lacroix, K. I. Chane-Ching, A. Adenier, L. M. Abrantes, P. C. Lacaze, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 587 (2006) 67-78.
- [100] A. C. Cascalheira, A. S. Viana, L. M. Abrantes, *Electrochimica Acta*, 53 (2008) 5783-5788.
- [101] A. C. Cascalheira, S. Aeiyaeh, P. C. Lacaze, L. M. Abrantes, *Electrochimica Acta*, 48 (2003) 2523-2529.
- [102] B. D. Mert, B. Yazıcı, *Materials Chemistry and Physics*, 125 (2011) 370-376.
- [103] D. E. Tallman, K. L. Levine, C. Siripirom, V. G. Gelling, G. P. Bierwagen, S. G. Croll, *Applied Surface Science*, 254 (2008) 5452-5459.
- [104] M. Mrad, L. Dhoubi, M. F. Montemor, and E. Triki, *Progress in Organic Coatings*, 72 (2011) 511-516.
- [105] N. C. T. Martins, T. M. E. Silva, M. F. Montemor, J. C. S. Fernandes, M. G. S. Ferreira, *Electrochimica Acta*, 53 (2008) 4754-4763.
- [106] A. Pruna, L. Pilan, *Composites Part B: Engineering*, 43 (2012) 3251-3257.
- [107] J. Petitjean, J. Tanguy, J. C. Lacroix, K. I. Chane-Ching, S. Aeiyaeh, M. Delamar, P. C. Lacaze, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 581 (2005) 111-121.
- [108] M. Bazzaoui, L. Martins, E. A. Bazzaoui, J. I. Martins, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 537 (2002) 47-57.
- [109] J. I. Martins, M. Bazzaoui, T. C. Reis, E. A. Bazzaoui, L. Martins, *Synthetic Metals*, 129 (2002) 221-228.
- [110] M. G. Hosseini, M. Sabouri, T. Shahrabi, *Progress in Organic Coatings*, 60 (2007) 178-185.
- [111] D. M. Lenz, M. Delamar, C. A. Ferreira, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 540, (2003) 35-44.
- [112] T. Tüken, G. Arslan, B. Yazıcı, M. Erbil, *Corrosion Science*, 46 (2004) 2743-2754.
- [113] B. Zeybek, N. Özçiçek Pekmez, E. Kılıç, *Electrochimica Acta*, 56 (2011) 9277-9286.
- [114] T. Zhang, C. L. Zeng, *Electrochimica Acta*, 50 (2005) 4721-4727.
- [115] M. B. González, S. B. Saidman, *Corrosion Science*, 53 (2011) 276-282.
- [116] M. B. González, S. B. Saidman, *Progress in Organic Coatings*, 78 (2015) 21-27.
- [117] T. Tuken, *Surface & Coatings Technology*, 200 (2006) 4713-4719.
- [118] A. Madhan Kumar, S. Nagarajan, S. Ramakrishna, P. Sudhagar, Y. S. Kang, H. Kim, Z. M. Gasem, N. Rajendran, *Materials Science and Engineering: C*, 43 (2014) 76-85.
- [119] U. Johanson, A. Marandi, T. Tamm, J. Tamm, *Electrochimica Acta*, 50 (2005) 1523-1528.
- [120] K. Qi, Z. Chen, G. Zhang, X. Guo, *The Open Corrosion Journal*, 4 (2011) 18-26.
- [121] H. Nguyen Thi Le, B. Garcia, C. Deslouis, Q. Le Xuan, *Electrochimica Acta*, 46 (2001) 4259-4272.

## Références bibliographiques

---

- [122] N. T. L. Hien, B. Garcia, A. Pailleret, C. Deslouis, *Electrochimica Acta*, 50 (2005) 1747-1755.
- [123] D. O. Flamini, M. Saugo, S. B. Saidman, *Corrosion Science*, 81 (2014) 36-44.
- [124] D. O. Flamini, S. B. Saidman, *Materials Science and Engineering: C*, 44 (2014) 317-325.
- [125] B. Zeybek, E. Aksun, *Progress in Organic Coatings*, 81 (2015) 1-10.
- [126] K. Kawai, N. Mihara, S. Kuwabata, H. Yoneyama, *Journal of the Electrochemical Society*, 137 (1990) 1793-1796.
- [127] M. R. Mahmoudian, W. J. Basirun, Y. Alias, *Applied Surface Science*, 257 (2011) 3702-3708.
- [128] M. R. Mahmoudian, W. J. Basirun, Y. Alias, A. Khorsand Zak, *Thin Solid Films*, 520 (2011) 258-265.
- [129] P. Herrasti, A. N. Kulak, D. V. Bavykin, C. P. de Léon, J. Zekonyte, F. C. Walsh, *Electrochimica Acta*, 56 (2011) 1323-1328.
- [130] G. Ruhi, O. P. Modi, S. K. Dhawan, *Synthetic Metals*, 200 (2015) 24-39.
- [131] D. M. Lenz, M. Delamar, C. A. Ferreira, *Progress in Organic Coatings*, 58 (2007) 64-69.
- [132] International carbon black Association, *Carbon Black User's Guide, Safety, Health, & Environmental Information* (2004).
- [133] R. J. Hunter, *Zeta potential in colloid science : principles and applications*, London ; New York : Academic Press (1981).
- [134] S. Sven, *Thèse de l'Université de Toulouse* (2011).
- [135] K. Sato, J. G. Li, H. Kamiya, T. Ishigaki, *Journal of the American Ceramic Society*, 91 (2008) 2481-2487.
- [136] C. Sauter, M. A. Emin, H. P. Schuchmann, S. Tavman, *Ultrasonics Sonochemistry*, 15 (2008) 517-523.
- [137] P. Langevin, *Brevet US2248870 A* (1920).
- [138] W. T. Richards, A. L. Loomis, *Journal of the Acoustical Society of America*, 49 (1927) 3086-3100.
- [139] E. N. Harvey, A. L. Loomis, *Nature*, 59 (1928) 306-325.
- [140] A. Dognon, *Les ultrasons et leurs applications*, Presses Universitaires de France, Paris (1953).
- [141] P. Fleury, J. P. Mathieu, *Vibrations mécaniques acoustiques*, Eyrolles, Paris (1968).
- [142] C. Million, *Thèse de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon* (2003).
- [143] L. Hallez, *Thèse de l'université de Franche-Comté* (2009).
- [144] A. Mandroyan, *Thèse de l'université de Franche-Comté* (2006).
- [145] M. G. Sirotyuk, *Soviet Physics Acoustics-Ussr*, 12 (1966) 199-204.
- [146] W. Lauterborn, C. D. Ohl, *Ultrasonics Sonochemistry*, 4 (1997) 65-75.
- [147] S. G. Zhang, J. H. Duncan, *Physics of Fluids*, 6 (1994) 2352-2362.
- [148] J. P. Dear, J. E. Field, *Journal of Fluid Mechanics*, 190 (1988) 409-425.
- [149] A. Vogel, W. Lauterborn, R. Timm, *Journal of Fluid Mechanics*, 206 (1989) 299-338.
- [150] A. Prosperetti, *Ultrasonics*, 22 (1984) 115-124.
- [151] M. A. Margulis, *Advances in sonochemistry*, 1 (1990) 39-80.
- [152] M. A. Margulis, I. M. Margulis, *Ultrasonics Sonochemistry*, 9 (2002) 1-10.

## Références bibliographiques

---

- [153] K. S. suslick, Y. didenko, M. M. Fang, T. Hyeon, K. J. Kolbeck, W. B. McNamara, M. M. Mdleleni, M. Wong, *Philosophical Transactions of the Royal Society London.A*, 357 (1999) 335-353.
- [154] L. A. Crum, A. I. Eller, *Journal of the Acoustical Society of America*, 48 (1970) 181-189.
- [155] P. Reisz, D. Berdahl, C. L. Christman, *Environnemental Health Perspectives*, 64 (1985) 233-252.
- [156] J. P. Lorimer, T. J. Mason, *Chemical Society Reviews*, 16 (1987) 239-274.
- [157] J. L. Luche, *Ultrasonics*, 30 (1992) 156-162.
- [158] M. S. Cho, Y. Y. Yun, J. D. Nam, Y. Son, Y. Lee, *Synthetic Metals*, 158 (2008) 1043-1046.
- [159] M. Atobe, A. Murotani, S. Hitose, Y. Suda, M. Sekido, T. Fuchigami, A. N. Chowdhury, T. Nonaka, *Electrochimica Acta*, 50 (2004) 977-984.
- [160] S. Osawa, M. Ito, K. Tanaka, J. Kuwano, *Synthetic Metals*, 18 (1987) 145-150.
- [161] S. Osawa, I. Masayoshi, K. Tanaka, J. Kuwano, *Journal of Polymer Science: Part B Polymer Physics*, 30 (1992) 19-24.
- [162] J. M. Lee, K. H. Lim, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 6 (2000) 157-162.
- [163] J. Yang, Y. F. Li, *Chinese Journal of Polymer Science*, 14 (1996) 270-276.
- [164] M. Atobe, H. Tsuji, R. Asami, T. Fuchigami, *Journal of the Electrochemical Society*, 153 (2006) D10-D13.
- [165] J. I. Martins, T. C. Reis, M. Bazzouai, E. A. Bazzouai, L. Martins, *Corrosion Science*, 46 (2004) 2361-2381.
- [166] D. Kowalski, M. Ueda, T. Ohtsuka, *Corrosion Science*, 50 (2008) 286-291.
- [167] G. Mazue, R. Viennet, J. Y. Hihn, L. Carpentier, P. Devidal, I. Albaina, *Ultrasonics Sonochemistry*, 18 (2011) 895-900.
- [168] T. J. Mason, J. P. Lorimer, D. M. Bates, *Ultrasonics*, 30 (1992) 40-42.
- [169] D. J. Walton, J. Iniesta, M. Plattes, T. J. Mason, J. P. Lorimer, S. Ryley, S. S. Phull, A. Chyla, J. Heptinstall, T. Thiemann, H. Fuji, S. Mataka, Y. Tanaka, *Ultrasonics Sonochemistry*, 10 (2003) 209-216.
- [170] B. Lakard, L. Ploux, K. Anselme, F. Lallemand, S. Lakard, M. Nardin, J. Y. Hihn, *Bioelectrochemistry*, 75 (2009) 148-157.
- [171] A. E. Taouil, F. Lallemand, L. Hallez, J. Y. Hihn, *Electrochimica Acta*, 55 (2010) 9137-9145.
- [172] A. E. Taouil, F. Lallemand, J. Y. Hihn, L. Hallez, V. Moutarlier, V. Blondeau-Patissier, *Electrochimica Acta*, 58 (2011) 67-75.
- [173] J. Dejeu, A. E. Taouil, P. Rougeot, S. Lakard, F. Lallemand, B. Lakard, *Synthetic Metals*, 160 (2010) 2440-2445.
- [174] A. Et Taouil, F. Lallemand, J. Y. Hihn, V. Blondeau-Patissier, *Ultrasonics Sonochemistry*, 18 (2011) 907-910.
- [175] A. E. Taouil, M. M. Mahmoud, F. Lallemand, S. Lallemand, M. P. Gigandet, J. Y. Hihn, *Ultrasonics Sonochemistry*, 19 (2012) 1186-1193.
- [176] G. Olfa, *Mastère de l'université de Tunis El-Manar* (2010).
- [177] A. Pardo, M. C. Merino, A. E. Coy, F. Viejo, R. Arrabal, E. Matykina, *Corrosion Science*, 50 (2008) 1796-1806.
- [178] M. Zakeri, M. H. Moayed, *Corrosion Science*, 85 (2014) 222-231.

## Références bibliographiques

---

- [179] S. Street, W. Xu, L. Guo, P. Quinn, F. Mosselmans, T. Rayment, A. J Davenport, Abstract #1770, 224th ECS Meeting, The Electrochemical Society (2013 ).
- [180] B. Bobić, B. Jegdić, Scientific-Technical Review, LV No.3-4 (2005) 3-8.
- [181] H. H. Uhlig, J. R. GILMAN, Corrosion, 20 (1964) 289-292.
- [182] Y. Zuo, H. Wang, J. Zhao, J. Xiong, Corrosion Science, 44 (2002) 13-24.
- [183] M. Mrad, L. Dhouibi, E. Triki, Synthetic Metals, 159 (2009) 1903-1909.
- [184] T. Tüken, Surface and Coatings Technology, 200 (2006) 4713-4719.
- [185] L. L. Shreir, R. A. Jarman, G. T. Burstein, Corrosion : Metal/ Environment Reactions, Butterworths Heinemann, London (1994).
- [186] N. Hergué, Thèse de l'Université d'Angers (2007).
- [187] T. Henri, Thèse de l'Université de Cergy Pontoise (2005).
- [188] S. B. Saidman, Journal of Electroanalytical Chemistry, 534 (2002) 39-45.
- [189] Y. Li, Journal of Electroanalytical Chemistry, 433 (1997) 181-186.
- [190] A. S. LIU, M. A. S. Oliveira, Materials Science-Poland, 27 (2009) 265-278.
- [191] O. Grari, L. Dhouibi, F. Lallemand, S. Lallemand, E. Triki, Progress in Organic Coatings, 77 (2014) 1867-1873.
- [192] Z. Mekhalif, P. Lang, F. Garnier, Journal of Electroanalytical Chemistry, 399 (1995) 61-70.
- [193] F. Garnier, Brevet EP 1280843 B1 (2001).
- [194] D. A. Kaplin, S. Qutubuddin, Polymer, 36 (1995)1275-1286.
- [195] M. D. Levi, C. Lopez, E. Vieil, M. A. Vorotyntsev, Electrochimica Acta, 42 (1997) 757-769.
- [196] G. Inzelt, V. Kertesz, A. S. Nyback, Journal of Solid State Electrochemistry, 3 (1999) 251-257.
- [197] V. Syritski, A. Opik, O. Forsen, Electrochimica Acta, 48 (2003) 1409-1417.
- [198] E. Vieil, C. Lopez, Journal of Electroanalytical Chemistry, 466 (1999) 218-233.
- [199] H. Randriamahazaka, V. Noël, C. Chevrot, Journal of Electroanalytical Chemistry, 472 (1999) 103-111.
- [200] A. F. Diaz, K. K. Kanazawa, Extended Linear Chain Compounds, (1983) 417-441.
- [201] A. Parsa, S. Ab Ghani, Polymer, 49 (2008) 3702-3708.
- [202] X. X. Liu, L. Zhang, Y. B. Li, L. J. Bian, Z. Su, L. J. Zhang, Journal of Materials Science, 40 (2005) 4511-4515.
- [203] Y. J. Ren, C. L. Zeng, Journal of Power Sources, 182 (2008) 524-530.
- [204] D. Gopi, S. Ramya, D. Rajeswari, L. Kavitha, Colloids and Surfaces B-Biointerfaces, 107 (2013) 130-136.
- [205] G. J. Brug, A. L. G. van den Eeden, M. Sluyters-Rehbach, J. H. Sluyters, Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 176 (1984) 275-295.
- [206] İ. Çakmakçı, B. Duran, M. Duran, G. Bereket, Corrosion Science, 69 (2013) 252-261.
- [207] L. Freire, M. J. Carmezim, M. G. S. Ferreira, M. F. Montemor, Electrochimica Acta, 56 (2011) 5280-5289.
- [208] B. A. Yasser, Thèse d'état de l'université de Carthage (2014).
- [209] J. Raso, P. Manas, R. Pagan, F. J. Sala, Ultrasonics Sonochemistry, 5 (1999) 157-162.
- [210] L. Hallez, F. Touyeras, J. Y. Hihn, J. Klima, Ultrasonics Sonochemistry, 14 (2007) 739-749.

## Références bibliographiques

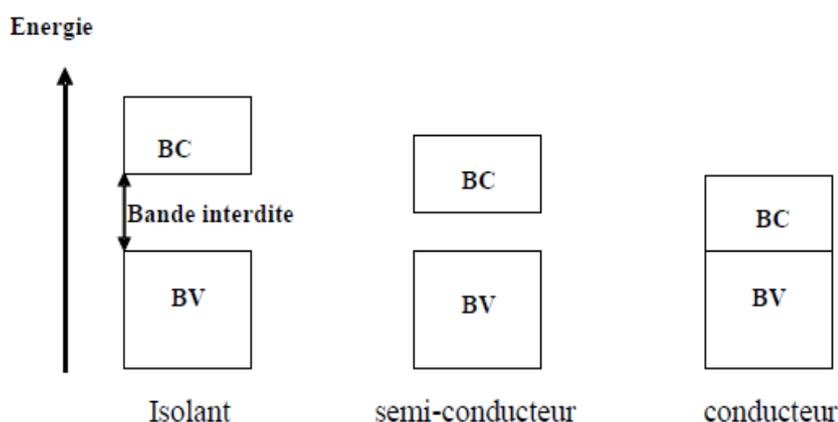
---

- [211] Y. Iida, K. Yasui, T. Tuziuti, M. Sivakumar, *Microchemical Journal*, 80 (2005) 159-164.
- [212] G. Mark, A. Tauber, L. A. Rudiger, H. P. Schuchmann, D. Schulz, A. Mues, C. von Sonntag, *Ultrasonics Sonochemistry*, 5 (1998) 41-52.
- [213] M. L. Doche, J. Y. Hihn, F. Touyeras, J. P. Lorimer, T. J. Mason, M. Plattes, *Ultrasonics Sonochemistry*, 8 (2001) 291-298.
- [214] M. L. Doche, J. Y. Hihn, A. Mandroyan, R. Viennet, F. Touyeras, *Ultrasonics Sonochemistry*, 10 (2003) 357-362.
- [215] B. Pollet, J.-P. Lorimer, J.-Y. Hihn, F. Touyeras, T. J. Mason, D. J. Walton, *Ultrasonics Sonochemistry*, 12 (2005) 7-11.
- [216] J. Klima, C. Bernard, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 462 (1999) 181-186.
- [217] A. E. Taouil, F. Lallemand, J. Y. Hihn, J. M. Melot, V. Blondeau-Patissier, B. Lakard, *Ultrasonics Sonochemistry*, 18 (2011) 140-148.
- [218] R. Asami, M. Atobe, T. Fuchigami, *Journal of the American Chemical Society*, 127 (2005) 13160-13161.
- [219] R. Asami, T. Fuchigami, M. Atobe, *Langmuir*, 22 (2006) 10258-10263.
- [220] M. Atobe, S. Ikari, K. Nakabayashi, F. Amemiya, T. Fuchigami, *Langmuir*, 26 (2010) 9111-9115.
- [221] G. Xu, J. Zhang, G. Song, 134 (2003) 218-222.
- [222] S. B. Saidman, J. B. Bessone, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 521 (2002) 87-94.
- [223] M. Gouy, *Journal de physique*, 9 (1910) 457-468.
- [224] D. L. Chapman, *Philosophical Magazine*, 25 (1913) 475-481.
- [225] O. Stern, *Zeitschrift für Elektrochemie*, 30 (1924) 508-516.

*Annexes*

## Annexe 1 : La théorie des bandes

D'après la théorie des bandes, nous pouvons distinguer deux catégories de bandes : la bande de valence (BV) qui contient l'orbitale occupée de plus haute en énergie (HOMO) et la bande de conduction (BC) contenant l'orbitale vacante de plus basse en énergie (LUMO) (Figure A-1).



*Figure A-1 : Modèle de conduction des métaux selon la théorie des bandes. BV et BC sont les bandes de valence et de conduction [1].*

Chacune de ces bandes est un continuum d'énergie créé par les orbitales moléculaires du matériau. L'énergie qui sépare l'HOMO de la LUMO est appelée la bande interdite (gap énergétique). De plus, les propriétés électriques des matériaux dépendent de la façon dont les bandes sont remplies. Les électrons de la BV participent à la cohésion atomique du solide et se situent de fait dans des états localisés. Ils ne peuvent donc pas participer au phénomène de conduction électronique contrairement aux électrons de la BC qui se situent dans des états délocalisés. La conductivité électronique du matériau dépend de la répartition des électrons entre la BV et la BC, et plus précisément de la présence d'électrons dans cette dernière. Ainsi, si la BC est vide le matériau est isolant et si elle est partiellement remplie par des électrons, le matériau conduit le courant électrique. La largeur du gap entre la BV et la BC va jouer un rôle essentiel. Si ce gap est nul, la BV et la BC se joignent permettant ainsi à une partie des électrons de circuler librement dans la BC : c'est le cas pour les métaux. Si le gap est très

important (supérieur à 5 eV), le matériau est isolant car l'énergie de la bande interdite est trop élevée pour être franchie par des électrons de la BV. Pour les matériaux semi-conducteurs, le cas est intermédiaire c'est-à-dire que le gap a une énergie moyenne située en général entre 0 et 5 eV. Ainsi, une simple excitation thermique permet à des électrons de la BV de franchir ce gap pour atteindre la BC : le matériau devient conducteur [1].

---

[1] A. A. Diagne, Thèse de l'université Cheikh Anta Diop de Dakar (2007).

### **Annexe 2 : Mécanisme réactionnel à l'interface électrochimique**

#### **I- Interface électrochimique et notion de double couche**

Un système électrochimique est constitué d'un conducteur électronique au contact d'un conducteur ionique. La surface de contact entre ces deux conducteurs est appelée l'interface électrochimique (frontière). Lorsque le conducteur électronique solide est plongé dans la solution électrolytique, la surface de celui-ci peut s'ioniser. Dans le cas d'un métal, cette ionisation a lieu par le passage en solution d'ions métalliques ce qui confère à la surface conductrice un excès de charge négatif compensé par un excès de charge positif dans la solution. Il apparaît deux couches de charges opposées à une certaine distance l'une de l'autre. C'est la double couche.

#### **II- Modèle de double couche**

Le premier modèle fut celui d'Helmholtz (1879) qui considéra seulement une couche d'ions non-solvatés adsorbés à la surface de l'électrode. Un peu plus d'une trentaine d'années plus tard, Gouy et Chapman apportent des améliorations considérables au modèle en incluant une étude statistique étudiant la distribution des charges au sein de la double couche du côté solution (appelée couche diffuse). En 1924, Stern divise la double couche en deux régions : la couche compacte s'étendant de l'électrode au Plan Externe de Helmholtz (PEH) et la couche diffuse s'étendant du PEH au sein de la solution (bulk). Grahame, quant à lui, finalisa le modèle pour en faire celui que nous le admettons de nos jours. Il inclue une couche supplémentaire dans la couche compacte appelée Plan Interne de Helmholtz (PIH) correspondant à un plan contenant des ions ou molécules de solvants spécifiquement adsorbés à la surface de l'électrode. Ainsi, la double couche est constituée de la couche compacte (PIH + PEH) et de la couche diffuse (Figure A-2).

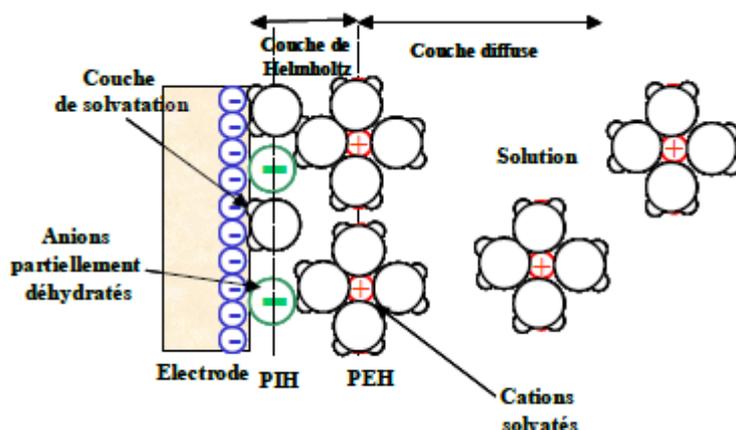
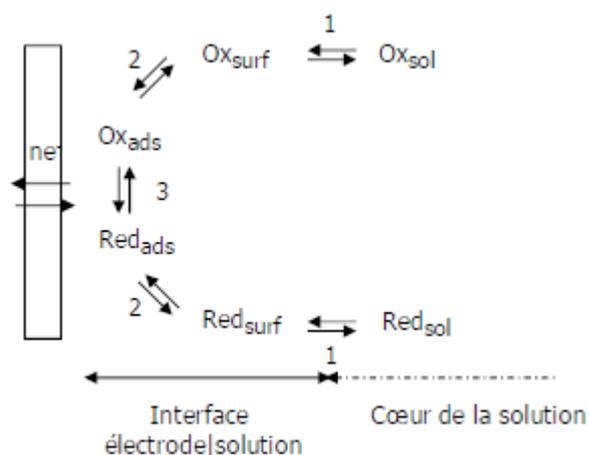


Figure A-2 : Modèle de Grahame de la double couche électrochimique [1].

### III- Réaction électrochimique

Une réaction électrochimique correspond au passage d'un électron à travers l'interface métal-solution et permet le passage du courant électrique de la contre-électrode à l'électrode de travail via le solvant et le sel de fond. Cette réaction inclut les réactifs, les produits et les électrons. Les réactifs et les produits peuvent être l'électrode ou les molécules contenues dans l'électrolyte [2].

La réaction électrochimique comporte plusieurs étapes. Considérons une espèce sous sa forme oxydée et ensuite réduite à la cathode. B. Trémillon [3] propose un schéma des différentes étapes d'une réaction électrochimique. Ce schéma simplifié est représenté sur la figure A-3.



**Figure A-3** : Etapes d'une réaction électrochimique [3].

Les étapes considérées sont :

- 1- Le transfert de matières : c'est le transfert de la forme oxydée ( $Ox_{sol}$ ) ou réduite ( $Red_{sol}$ ) du cœur de la solution à l'interface électrode-solution.
- 2- L'adsorption ou la désorption à la surface de l'électrode des différentes espèces oxydées ou réduites, présentes à l'interface ( $Ox_{surf}$  ou  $Red_{surf}$ ).
- 3- Le transfert de charge à la surface de l'électrode des espèces oxydées ou réduites adsorbées sur la surface ( $Ox_{ads}$  ou  $Red_{ads}$ ).

#### IV- Modes de transfert de matières

Le transport des espèces présentes dans la solution vers l'interface électrode/électrolyte, lieu du transfert d'électrons, est dû à la somme de trois contributions : la diffusion, la convection et l'électromigration [3].

- **Diffusion**

Ce mode de transport concerne toutes les espèces. Les particules se déplacent sous l'effet de l'agitation thermique. Ce déplacement ou mouvement brownien dépend du rayon hydrodynamique des espèces considérées, de la viscosité du milieu dans lequel elles se trouvent et de la température [3]. La diffusion d'une espèce peut également être observée

lorsque sa concentration est différente d'un endroit à un autre dans la solution. Elle dépend de la différence de potentiel chimique entre ces deux zones.

- **Convection**

Ce mode est assuré par un gradient de température, de pression ou d'agitation mécanique. L'agitation ou le chauffage de la solution électrolytique assure donc un mouvement convectif entre la solution et l'électrode. Néanmoins, à cause des forces de frottement visqueux, la convection ne permet pas d'assurer le transfert des espèces jusqu'à la surface de l'électrode. La couche non agitée au voisinage de l'électrode est appelée couche limite de diffusion. Le transfert des espèces y est assuré grâce au phénomène de diffusion.

- **Électromigration**

L'existence d'un champ électrique lors de l'électropolymérisation favorise le phénomène de migration des espèces électroactives. Tous les ions présents dans la solution électrolytique participent ainsi au transport du courant [3]. Le phénomène de migration ne peut pas assurer seul l'approvisionnement en matière à la surface de l'électrode car le flux est fonction de la charge des ions. La consommation des espèces dissoutes à la surface de l'électrode entraîne à son voisinage un appauvrissement d'espèces et donc un gradient de concentration. Le phénomène de diffusion entre également en compte.

### **V- Les réactions physico-chimiques**

Les réactions physico-chimiques sont de plusieurs types également. Elles peuvent aller de différents processus éventuels tels que des réactions acido-basiques, de complexation en passant par une solvation/désolvation des espèces. Le phénomène physique d'adsorption/désorption de l'espèce électroactive sur la surface avant et après le transfert de charge est quant à lui toujours présent.

### **VI- Le transfert de charge**

C'est le transfert des électrons à la surface de l'électrode au sein de la double couche. Le courant qui traverse la cellule électrochimique représente la cinétique globale des réactions électrochimiques. Cette cinétique dépend de la vitesse des différentes étapes de la réaction

électrochimique. L'étape la plus lente impose sa vitesse globale à la réaction. Elle est nommée étape cinétiquement limitante. Nous distinguons deux cas généraux :

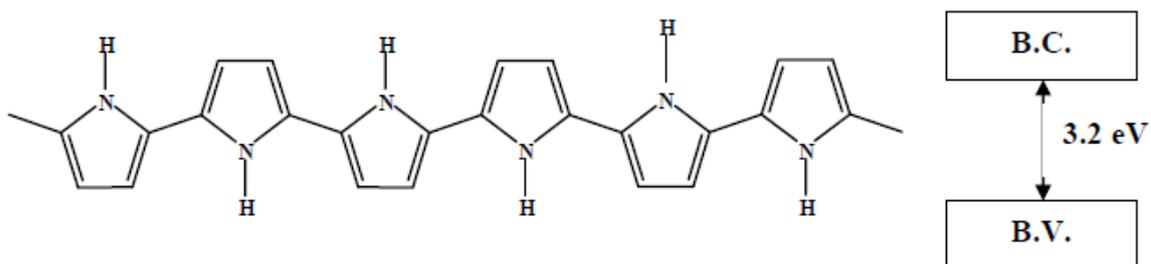
- La **limitation par le transfert de matière** : Le courant dépend de l'apport en espèces électroactives à la surface qui se fait plus lentement que la réaction de transfert de charge quelle que soit la valeur du potentiel de l'électrode. Nous parlons de système rapide ou réversible.

- La **limitation par le transfert de charge** : L'étape cinétiquement lente est le transfert de charge quelle que soit la valeur du potentiel de l'électrode. Nous parlons de système lent ou irréversible.

- 
- [1] A. E. Taouil, Thèse de l'université de Franche-Comté Besançon, France (2011).  
[2] A. J. Bard, L. R. Faulkner, Electrochemical methods - Fundamentals and Applications, John Wiley & Sons Inc (2001).  
[3] B. Trémillon, Electrochimie analytique et réaction en solution, Masson, Tome 2, Paris (1993).

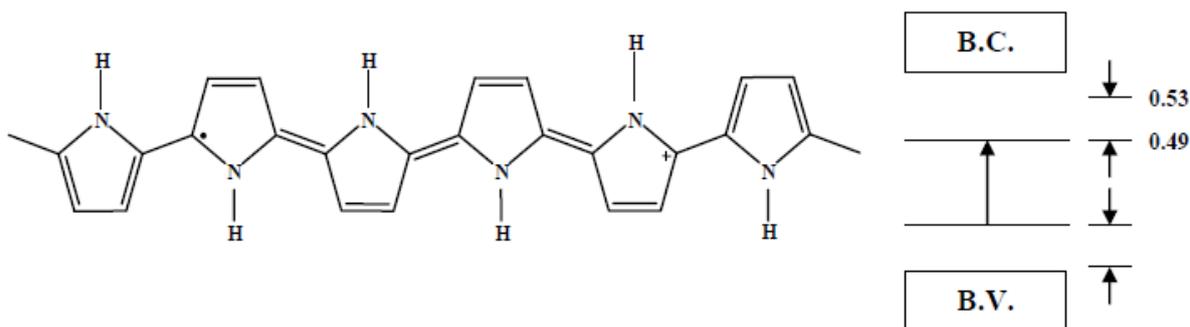
## Annexe 3 : Principe de dopage du polypyrrole

Dans son état dédopé (neutre), le polypyrrole est un mauvais conducteur avec une largeur de bande interdite de 3,2 eV [1] (Figure A-4).



*Figure A-4 : Schéma de polypyrrole dans son état isolant [1].*

Lorsqu' un électron est arraché par unité tétramère de polypyrrole, un radical délocalisé dans la chaîne du polymère est formé. Ceci est accompagné par une distorsion dans les conformations qui sont associées à une relaxation de la structure géométrique aromatique de la chaîne du polymère conducteur vers une forme quinoidique. Cette forme s'étend sur plus de quatre cycles pyrroliques (Figure A-5)



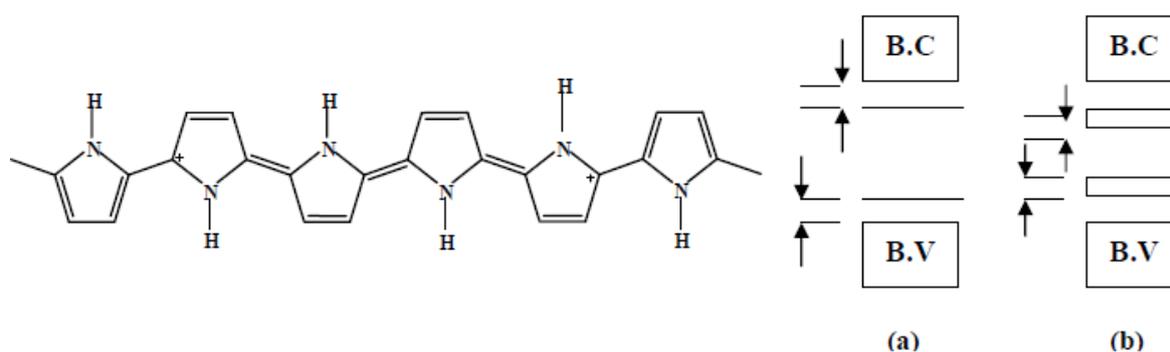
*Figure A-5 : Schéma de la formation de polaron dans les chaînes de PPy [2].*

Ce radical cation partiellement délocalisé sur le segment du polymère est associé à un état « polaron ». Le niveau polaron inférieur ou niveau cationique liant situé près de la bande de valence est chargé positivement et de spin  $s = \frac{1}{2}$ , le niveau polaron supérieur ou niveau cationique anti-liant situé près de la bande de conduction est électriquement neutre et vide. Si

nous poursuivons l'oxydation à un degré supérieur (l'expulsion d'un deuxième électron), il sera possible de former un dication appelé bipolaron positif. C'est-à-dire que deux charges positives situées dans le même site de défaut [1] : deux polarons (avec charge et spin) forment un bipolaron (deux charges, à spin nul). Il est également possible de faire le même exercice en réduction et dans ce cas, il y aura alors formation successive d'un polaron et d'un bipolaron négative. Le taux maximal de dopage dépend du potentiel d'oxydoréduction du polymère, celui du dopant ainsi que des effets stériques qui peuvent limiter l'insertion des dopants dans la matrice du polymère.

Ainsi les électrons ou les charges positives fournies à la chaîne principale sont responsables de la conductivité électrique des complexes formés.

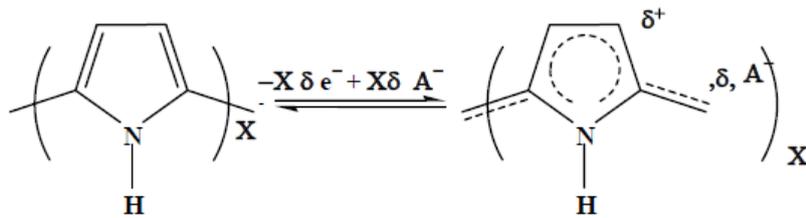
Les états bipolarons sont énergiquement décrits comme de niveaux à spin nul, schématisés sur la figure A-6, lesquels se trouvent vides (formation de bipolaron à faible niveau de dopage).



**Figure A-6** : Schéma de la formation de bipolarons dans les chaînes de PPy : (a) faible niveau de dopage ; (b) haut niveau de dopage [2].

Pour des hauts niveaux de dopage, il peut se produire des interactions entre polarons, lesquels forment des bandes séparées ayant une distance minimale, tel que schématisé dans la figure A-6b. Un polymère oxydé (dopé) peut être réduit électrochimiquement (dédopage) pour neutraliser les charges positives. Ce processus change la couleur du film du noir au vert transparent. Cette même réduction fait évoluer le matériau de son état conducteur vers celui d'isolant. La réaction de dopage-dédopage « switching », est donc un processus redox

complètement réversible et caractéristique des polymères conducteurs intrinsèques. La figure A-7 montre l'exemple de ce processus pour le PPy.



**Figure A-7 :** Le processus de dopage et de dédopage du polypyrrole [2].

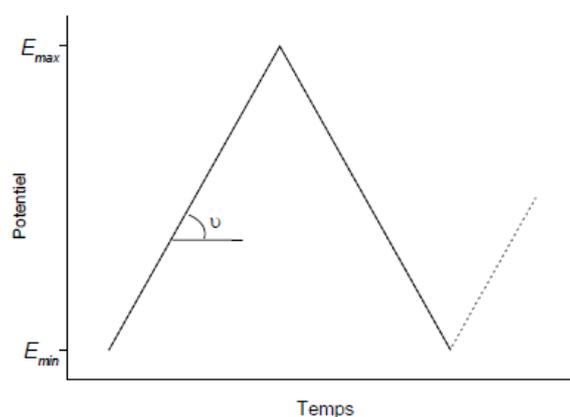
- 
- [1] V. D. I. Garza-Guadarrama, Thèse, Université Louis Pasteur, Strasbourg (2004).  
[2] N. Idiri, Mastère de l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, Algérie (2011).

### Annexe 4 : Techniques d'électro-polymérisation : Principes et conditions opératoires

L'électropolymérisation du pyrrole sur le substrat métallique en acier inoxydable, a été réalisée par voltamétrie cyclique et par chronocoulométrie.

#### I- Electropolymérisation par Voltamétrie Cyclique (VC)

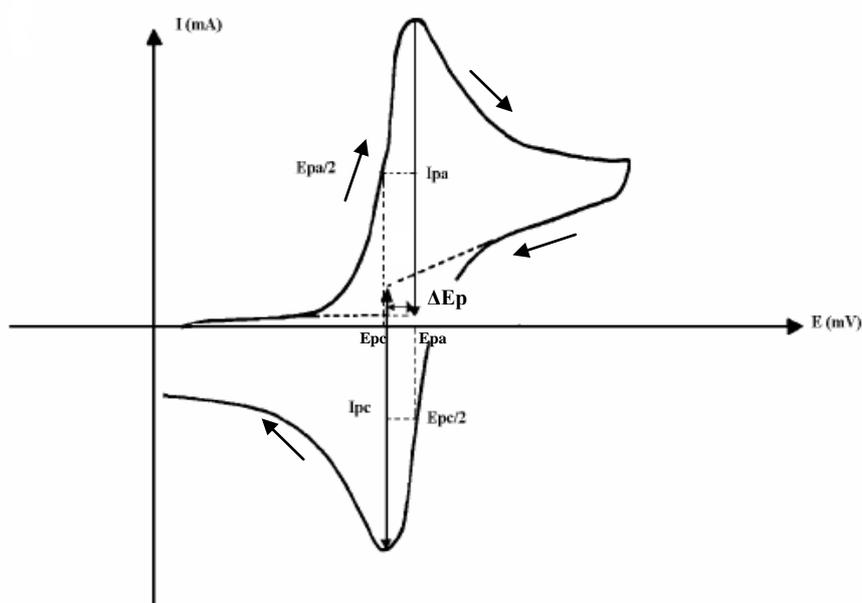
La voltamétrie cyclique est basée sur la mesure du courant résultant d'un balayage linéaire en potentiel entre les limites  $E_{\min}$  et  $E_{\max}$  choisies par l'expérimentateur [1]. La figure A-8 schématise la programmation en potentiel dite « triangulaire », subie par l'électrode au cours du temps.



**Figure A-8** : Programmation en potentiel « triangulaire » lors d'un essai voltamétrique cyclique [2].

La programmation en potentiel est caractérisée par la vitesse de balayage  $\nu = dE/dt$  (Figure A-8). Plusieurs cycles consécutifs peuvent être exécutés, chacun étant représenté par un tracé du courant enregistré en fonction du potentiel appliqué appelé voltamogramme.

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 voltamogramme sont indiquées sur la figure A-9.



**Figure A-9 :** Allure générale de la courbe voltamétrique et ses grandeurs caractéristiques [3].

*Ipa, Ipc : Densité du courant des pics anodique et cathodique*

*Epa, Epc : Potentiels relatifs aux pics anodique et cathodique*

*Epa/2, Epc/2 : Les potentiels à mi-hauteur des pics anodiques et cathodiques*

*ΔEp : Différence de potentiel entre Epa et Epc*

La voltamétrie cyclique est une méthode rapide et facile à utiliser, qui permet d'obtenir rapidement des informations thermodynamiques et cinétiques concernant le système étudié. Elle permet ainsi aisément distinguer des systèmes réversibles (ou Nernstien) ou irréversibles, ou différencier un contrôle par diffusion d'un contrôle par adsorption. Nous l'avons utilisé non seulement pour électro-polymériser le monomère mais également pour étudier l'électro-activité de polymère élaboré et connaître la nature de l'étape limitante de la réaction qui se produit en surface.

Dans le cas où l'étape limitante est un transfert de charge contrôlé par la diffusion, la réaction de transfert d'électron est caractérisée par l'apparition d'un pic de courant, dont l'intensité maximale  $I_p$  varie linéairement avec la racine carrée de la vitesse de balayage [1]. La morphologie du pic, ainsi que celle du pic éventuellement présent au balayage retour, renseignent sur le degré de réversibilité de la réaction.

Dans le cas où la cinétique est sous contrôle de la diffusion, la réaction rédox impliquant des espèces adsorbées à la surface donne également lieu à l'apparition d'un pic de courant, dont l'intensité maximale  $I_p$  varie linéairement avec la vitesse de balayage [1]. La morphologie du pic dépend de la réversibilité de la réaction, et elle est aussi influencée par les interactions existant dans le film.

Les conditions de mesure des voltammogrammes sont variables. Elles dépendent du but du tracé. Ainsi, l'électropolymérisation a été réalisée à une vitesse de balayage constante égale à 10 mV/s. Alors que le comportement électrochimique du polymère a été étudié à différentes vitesses de balayage. Les limites du potentiel ne sont pas définies au préalable. Elles ont été fixées à chaque fois selon les résultats obtenus.

### **II- Electropolymérisation par Chronocoulométrie**

La chronocoulométrie [1] permet de mesurer la charge qui traverse l'interface électrode/solution sur une période de temps donnée. Le courant est directement mesuré puis intégré par rapport au temps pour obtenir la charge. La chronocoulométrie remplace donc facilement la chronoampérométrie. La chronocoulométrie a été également employée pour élaborer électrochimiquement les films polymériques à base de pyrrole. Elle possède 2 avantages. D'une part, elle est rapide dans le temps. D'autre part, elle permet de fixer la quantité de charge donc l'épaisseur du polymère.

- 
- [1] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical methods - Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons Inc (2001).  
[2] T. Doneux, *Thèse de l'université libre de Bruxelles* (2005).  
[3] B. Khaniche, *Mastère de l'université de M'SILA* (2009).

### **Annexe 5 : Techniques d'étude de la corrosion: Principes et conditions opératoires**

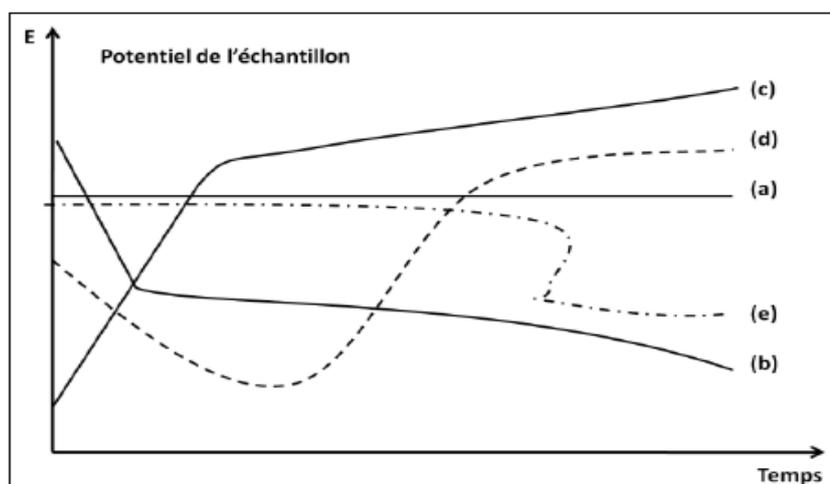
L'étude du comportement à la corrosion des différents systèmes mis en œuvre dans ce travail et l'évaluation du pouvoir protecteur des revêtements polymériques ont été réalisées par des méthodes électrochimiques stationnaires (Enregistrement des courbes potentiel libre-temps et courbes de polarisation cyclique) et non stationnaire (Spectroscopie d'Impédance Electrochimique).

#### **I- Suivi du potentiel libre en fonction de temps : Courbes $E_{lib} = f(t)$**

Le potentiel libre est également désigné par potentiel en circuit ouvert, potentiel spontané, potentiel d'abandon ou potentiel de repos. C'est la seule mesure qui n'entraîne absolument aucune perturbation de l'état du système étudié. Elle est mesurée par rapport à un potentiel de référence. Dans notre étude, tous les potentiels sont référés par rapport à l'ECS (Electrode au Calomel Saturée).

Le suivi du potentiel libre en fonction du temps est une information parfois utile pour appréhender le comportement d'un matériau au contact d'un milieu corrosif humide. Il donne des informations sur les transformations préliminaires, sur la nature des processus en cours à l'interface métal/électrolyte: corrosion, passivation [1].

Les différentes allures classiques des courbes  $E_{corr} = f(t)$  au cours de temps sont illustrées dans la figure A-10



**Figure A-10** : Les courbes types  $E_{lib} = f(t)$  [2].

L'interprétation des différentes allures se fait comme suit [2] :

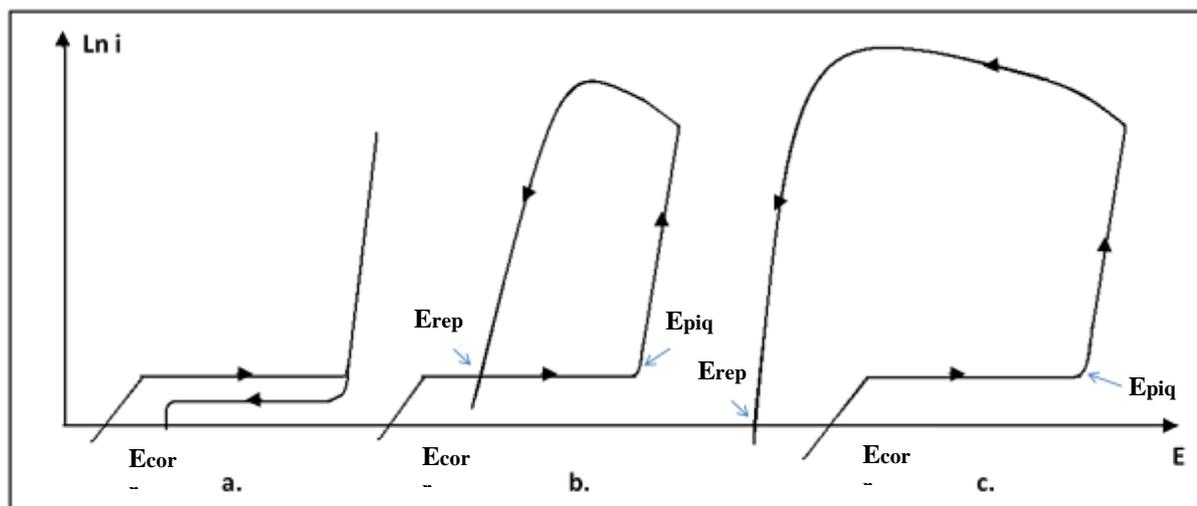
- a) le potentiel est constant, l'interface ne se modifie pas au cours du temps;
- b) le potentiel ne fait que décroître, le matériau devient de moins en moins noble, par une attaque continue du métal;
- c) le potentiel croît, il s'anoblit, le matériau se passive ;
- d) la passivation peut être précédée d'une étape de corrosion marquée;
- e) l'interface métal-milieu, stable pendant un certain temps, peut se modifier brutalement.

Cette mesure permet également de connaître la durée d'immersion nécessaire à l'établissement d'un régime stationnaire indispensable aux mesures potentiodynamiques ou d'impédance électrochimique

### II- Enregistrement des courbe de polarisation cyclique : $I = f(E)$

La courbe de polarisation cyclique est un type particulier de mesure électrochimique potentiodynamique. Pour un métal à l'état passif, l'enregistrement de la courbe de polarisation en mode cyclique permet l'observation des éventuelles apparitions ou disparitions des phénomènes électrochimiques (oxydation et/ou réduction) et la détermination de deux grandeurs caractéristiques du couple métal/milieu : le potentiel de piqûration  $E_{piq}$  (correspondant à la rupture de la couche passive) et le potentiel de repassivation des piqûres

préexistantes, notée  $E_{rep}$ . Plus le potentiel  $E_{piq}$  est éloigné du potentiel de corrosion  $E_{corr}$ , meilleure est la résistance à la piqûration. Plus le potentiel  $E_{rep}$  est proche de  $E_{piq}$ , moins grave est l'amorçage d'une piqûre, qui peut se repasser naturellement. Le cas où  $E_{rep}$  est plus faible que  $E_{corr}$  correspond à une impossibilité de repassivation (Figure A-11) [2]. La couche passive est instable.

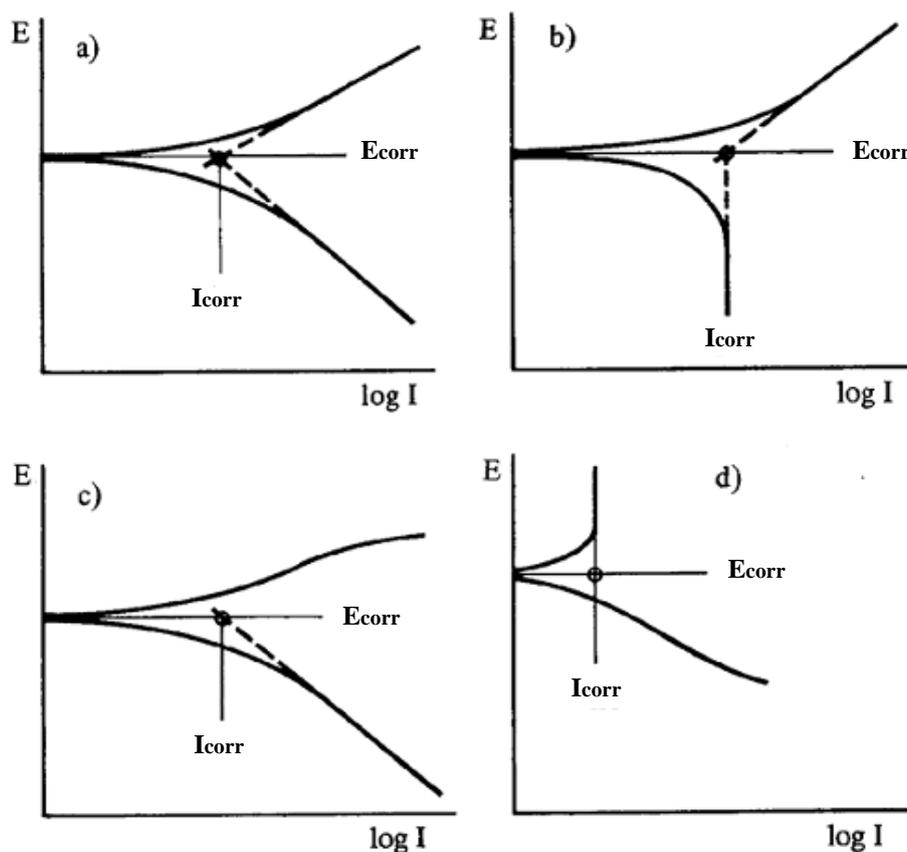


**Figure A-11** : Courbe de polarisation cyclique : a) pas de risque de corrosion localisée, b) attaque localisée mais repassivation possible ( $E_{rep} > E_{cor}$ ) et c) attaque localisée repassivation impossible ( $E_{rep} < E_{cor}$ ).

Ce type de courbe permet aussi de déterminer la densité de courant de corrosion ( $I_{corr}$ ). En effet, l'extrapolation au potentiel de corrosion, des droites de Tafel cathodique et anodique fournit  $I_{corr}$ .

La littérature montre qu'il est rare de trouver des portions linéaires sur les courbes  $\log I = f(E)$ . C'est pourquoi, l'approximation de  $I_{corr}$  est assez médiocre. Ceci est lié à plusieurs facteurs comme, la contribution de la chute ohmique, le rôle du transport de matière, le changement de l'aire active, ou la formation de films superficiels [2].

La figure A-12 présente quatre cas différents dont le taux de corrosion est déterminé par extrapolation linéaire des deux parties de la courbe de polarisation ou de l'une des deux courbes.



**Figure A-12** : Détermination de la densité de courant de corrosion par extrapolation des parties linéaires des courbes de polarisation [3] :

- a) les deux réactions cathodiques et anodiques sont sous contrôle d'activation (les deux branches sont assimilées à des droites de Tafel),*
- b) la réaction cathodique est sous contrôle de diffusion, la réaction anodique est sous contrôle d'activation,*
- c) La réaction cathodique est sous contrôle d'activation, la courbe anodique est irrégulière.*
- d) La courbe cathodique est irrégulière, le métal est passif, c'est à dire le courant de corrosion est égal au courant passif.*

### III- Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

#### III-1- Généralités

Contrairement au tracé des courbes de polarisation, qui perturbe fortement le système et peut corroder l'échantillon (domaine anodique), la spectroscopie d'impédance électrochimique est une méthode non destructive. Lorsque le métal est plongé dans la solution

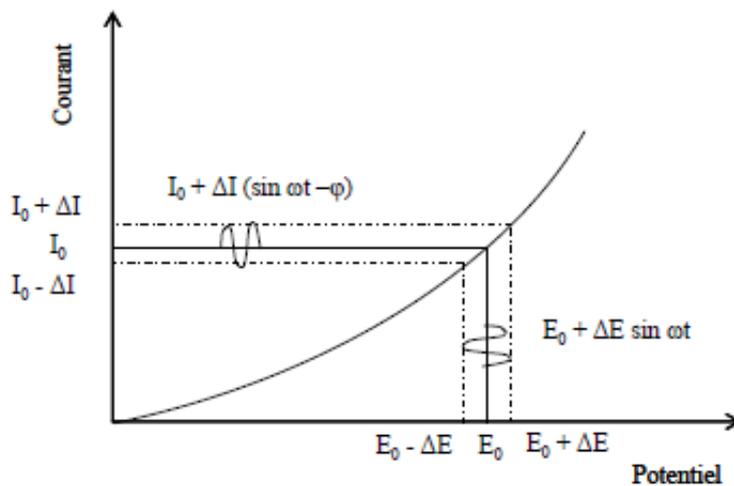
## Annexes

---

électrolytique et qu'un état stationnaire est atteint, une faible variation sinusoïdale du potentiel autour du potentiel de corrosion est imposée au système. Le potentiel et le courant sinusoïdal résultant, s'écrivent alors (Figure A-13) :

$$E = E_0 + \Delta E \sin(\omega t) \quad \text{Eq A-1}$$

$$I = I_0 + \Delta I \sin(\omega t - \varphi) \quad \text{Eq A-2}$$



**Figure A-13** : Représentation des conditions de mesure d'impédance électrochimique sur une courbe de polarisation [4].

$\Delta E$  et  $\Delta I$  représentent les amplitudes des signaux,  $E_0$  et  $I_0$  les composantes stationnaires,  $\omega$  la pulsation du signal et enfin  $\varphi$  l'angle de déphasage. L'impédance  $Z(\omega)$  correspond alors au rapport :  $E/I$

$$Z(\omega) = \frac{E(t)}{I(t)} \quad \text{Eq A-3}$$

Qui après réarrangement mathématique devient :

$$Z(\omega) = \frac{|\Delta E|}{|\Delta I|} (\cos \varphi + j \sin \varphi) = |Z| e^{j\varphi} \quad \text{Eq A-4}$$

Dans le plan complexe, l'impédance peut être écrite comme la somme vectorielle d'une partie réelle et d'une partie imaginaire :

$$Z = Z_{\text{Re}} + jZ_{\text{img}} \quad \text{Eq A-5}$$

Avec :

$$|Z| = \sqrt{Z_{\text{Re}}^2 + Z_{\text{img}}^2} \quad \text{et} \quad \text{tg } \varphi = \frac{Z_{\text{img}}}{Z_{\text{Re}}} \quad \text{Eq A-6}$$

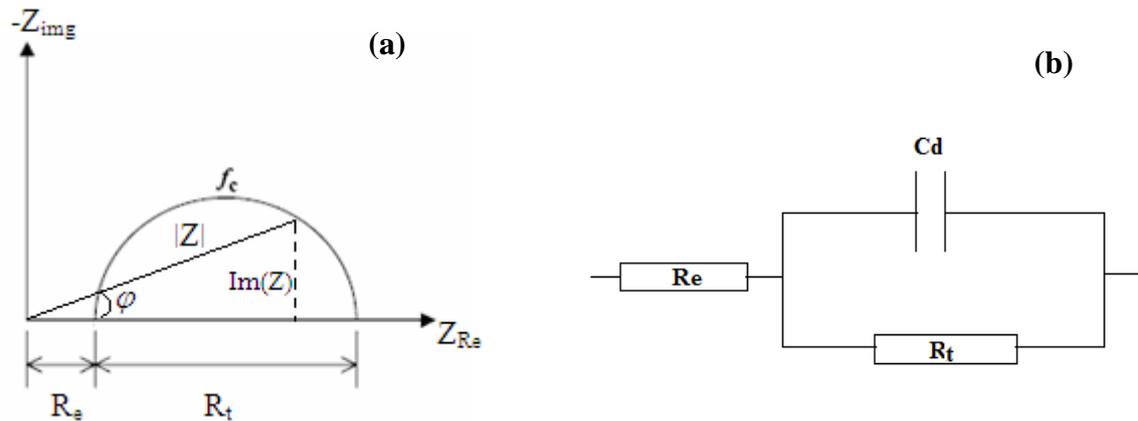
Il existe deux représentations habituelles des données d'impédance électrochimique. La représentation de Nyquist et la représentation de Bode. La première consiste à porter sur un repère orthonormé la partie imaginaire de l'impédance  $-Z_{\text{img}}$  en fonction de la partie réelle de l'impédance  $Z_{\text{Re}}$  pour les différentes fréquences. La deuxième comprend deux graphiques où le module de l'impédance  $|Z|$  et la phase  $\varphi$  sont tracés en fonction du logarithme de la fréquence. Ces diagrammes complémentaires permettent de déterminer les constantes de temps caractéristiques des différents phénomènes (transfert de charge, adsorption, diffusion...) se produisant à l'interface métal/solution.

### *III-2- Circuits électriques équivalents*

L'impédance d'un système électrochimique peut être assimilée par analogie à une impédance électrique. Chaque phénomène physico-chimique se déroulant à l'interface électrode de travail/électrolyte peut être modélisé par une composante électrique (résistance, condensateur, bobine) branchée en série ou en parallèle avec d'autres composants, constituant ainsi un circuit électrique équivalent (CEE). Ces circuits permettent d'ajuster les spectres d'impédance expérimentaux et d'extraire les paramètres (résistance R, capacité C, inductance L) associés aux phénomènes physico-chimiques, nécessaires à la compréhension du système étudié et à son évolution avec le temps.

#### **• Interface contrôlée par un processus de transfert de charge pur**

Lorsque l'interface électrochimique est contrôlée par un processus d'activation pure (transfert de charge), le diagramme d'impédance est constitué d'un demi-cercle (Figure A-14(a)) qui peut être modélisé par le circuit électrique présenté dans la figure A-14(b), appelé circuit de Randles.



**Figure A-14** : Diagramme dans le plan Nyquist dans le cas où l'interface est sous contrôle d'activation pure (a), Circuit Electrique Equivalent de RANDLES (b) [5].

Tel que :

$$Z(\omega) = R_e + \frac{1}{\frac{1}{R_t} + jC_d\omega} \quad \text{Eq A-7}$$

Avec  $R_e$  : Résistance d'électrolyte ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ).

$R_t$  : Résistance de transfert de charge ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ) : Peut être utilisée pour estimer l'intensité de corrosion  $I_{\text{corr}}$  ( $I_{\text{corr}}$  et  $R_t$  inversement proportionnelles).

$\omega$  : pulsation liée à la fréquence au sommet du diagramme ( $f_c$ ) par :

$$\omega = \frac{1}{2\pi f_c} \quad \text{Eq A-8}$$

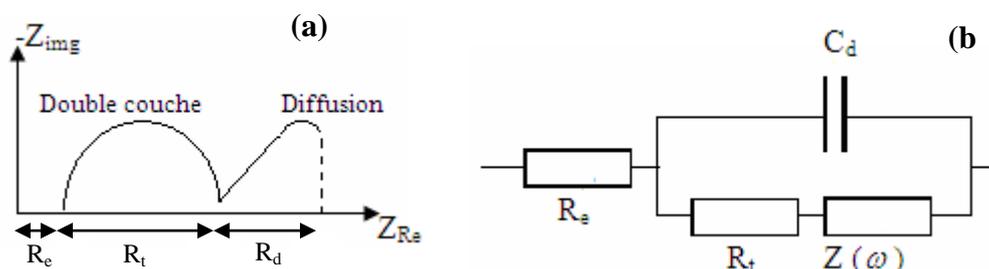
$C_d$  : Capacité de double couche (valeur entre 60 et 120  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ ) avec :

$$C_d = \frac{1}{R_t 2\pi f_c} \quad \text{Eq A-9}$$

### • Interface et sous contrôle du processus de diffusion

Lorsque le phénomène de corrosion résulte de la réaction de l'électrolyte avec le métal, il faut tenir compte de transport des espèces réactives dans ce même électrolyte. Ce transport de matières se manifeste principalement par le phénomène de diffusion dû au gradient de concentration qui s'établit dans l'électrolyte du fait de l'appauvrissement ou de l'enrichissement d'une espèce au voisinage de la surface de l'électrode. La diffusion des espèces dans une solution d'électrolyte est un phénomène lent, donc mesurable à basses fréquences. Pour une perturbation sinusoïdale de potentiel, le phénomène de diffusion se traduit par l'intervention d'une impédance complexe  $Z(\omega)$ , dite impédance de Warburg, qui représente en quelque sorte une résistance au transport de masse.

La figure A-15 représente le CEE et le diagramme d'impédance dans le plan Nyquist d'une électrode lorsque celle-ci est le siège d'un processus de transfert de charge couplé à un transport de matière par diffusion.



**Figure A-15 :** Diagramme d'impédance dans le plan de Nyquist (a) et CEE (b) d'un système électrochimique contrôlé par un processus de transfert de charge couplé à transport de matière [5].

L'impédance de Warburg  $Z(\omega)$  est définie par :

$$Z(\omega) = \frac{\sigma_\omega}{\sqrt{\omega}} - j \frac{\sigma_\omega}{\sqrt{\omega}} \quad \text{Eq A-10}$$

où  $\sigma_\omega$  est le coefficient de Warburg.

La constante de diffusion  $\tau_d$  est calculée à partir de l'équation :

$$\tau_d = \frac{\delta^2}{Di} \quad \text{Eq A-11}$$

$\delta$  : Épaisseur de la couche de diffusion de Nernst (cm)

$D_i$  : Coefficient de diffusion de l'espèce active  $i$  ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )

La résistance de polarisation  $R_p$  ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ) est donnée par :

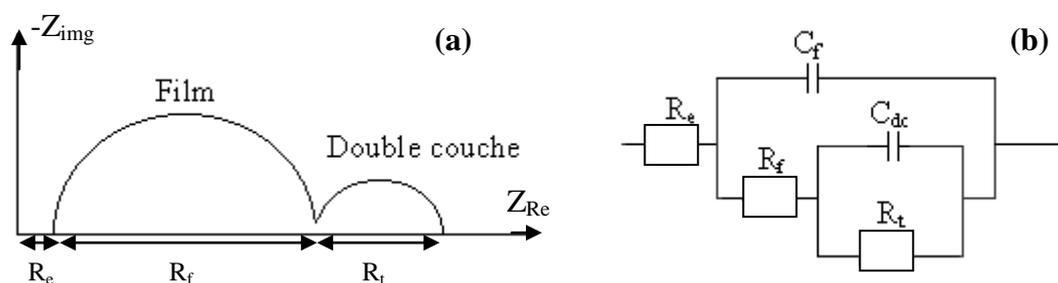
$$R_p = R_e + R_t + R_d \quad \text{Eq A-12}$$

$R_d$  : Résistance de diffusion ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )

### • Interface Electrolyte/polymère/métal

Dans le cas idéal, un revêtement polymère protège le substrat métallique contre la corrosion car il est isolant, adhérent et étanche. Aucun contact n'est alors possible entre une électrode recouverte de polymère et la solution d'électrolyte. La mesure électrochimique est très difficile. L'interface se comporte alors comme un condensateur plan dont les armatures sont le métal et l'électrolyte et le polymère constitue le diélectrique.

La mesure du potentiel de corrosion du métal est due à la présence de défauts et de porosité dans le film qui permettent à l'électrolyte d'accéder au métal et au courant d'osciller entre les électrodes. Il s'ensuit un transport par diffusion à travers les pores, perte d'adhésion du polymère, transfert de charges à l'interface métal/polymère, attaque du métal, dégradation mécano-chimique du polymère par une solution agressive. La SIE présente un bon moyen pour étudier tous ces phénomènes interfaciaux. D'après Walter [5], l'interface Electrolyte/revêtement organique/métal, peut être modélisée par un circuit électrique à deux contentes de temps. Comme le montre la figure A-16. Il comporte la contribution du film caractérisée par ( $R_f, C_f$ ) avec  $R_f$  est la résistance ionique de l'électrolyte dans les pores du film et  $C_f$  est la capacité du film (généralement nano-Farade). En parallèle se trouve une autre constante ( $R_t, C_{dc}$ ) représentant la surface métallique ( $C_{dc}$  capacité de la double couche et  $R_t$  résistance de transfert de charge).

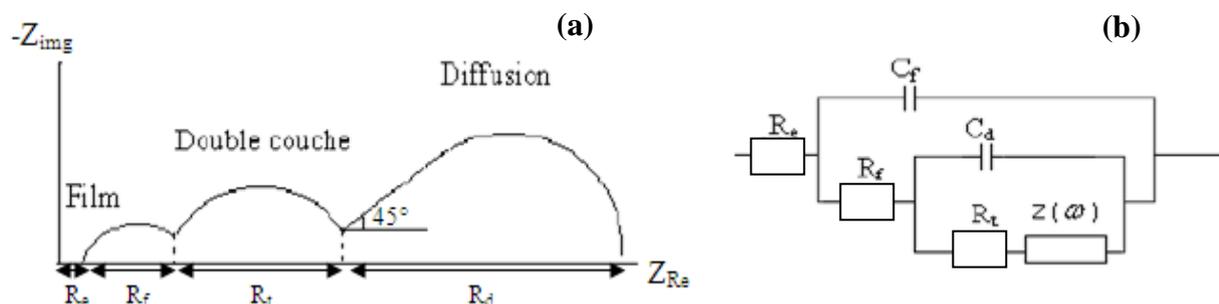


**Figure A-16** : Diagramme d'impédance dans le plan de Nyquist (a) et CEE (b) d'une interface : Electrolyte/ revêtement organique /Métal [5].

L'étude des revêtements organiques par impédancemétrie fait parfois apparaître des phénomènes de diffusion. En effet, si le substrat métallique est recouvert d'une couche de polymère protectrice et que le phénomène de corrosion résulte de la réaction de l'électrolyte avec le métal, alors il faut tenir compte du transport des espèces réactives dans ce même électrolyte. Ce transport de matière peut se manifester par trois phénomènes : la convection, la migration ou la diffusion due au gradient de concentration qui s'établit dans l'électrolyte du fait de l'appauvrissement ou l'enrichissement en réactif au voisinage de la surface de l'électrode.

Dans la pratique, l'électrolyte est immobile et nous pourrions négliger les phénomènes de convection. De plus ; si nous disposons d'un électrolyte support, nous pourrions nous affranchir du terme de migration. Le processus est alors contrôlé par la diffusion.

La figure A-17 représente le schéma électrique équivalent d'une électrode lorsque celle-ci est le siège simultané d'une réaction de transfert de charge et d'un transport de matière par diffusion.



**Figure A-17 :** Diagramme d'impédance dans le plan de Nyquist (a) et CEE (b) d'un système électrochimique lors d'un processus de transport de charge et de matière dans le cas où les trois processus sont bien discernables [5].

$R_e$  : Résistance d'électrolyte

$R_f$  et  $C_f$  : Résistance ionique et capacité diélectrique du revêtement. Cette dernière permet d'accéder à l'épaisseur de revêtement par :

$$C_f = \varepsilon_f \varepsilon_0 \frac{S}{e} \quad \text{Eq A-13}$$

Avec :  $\varepsilon_f$  = Constante diélectrique relative au revêtement

$\varepsilon_0$  = Constante diélectrique de vide égale à  $8,85 \cdot 10^{-14} \text{F.cm}^{-1}$

$S$  = Surface active de l'électrode ( $\text{cm}^2$ )

$e$  = épaisseur du film (cm)

$C_d$  et  $R_t$  : capacité de double couche et la résistance de transfert de charge dans les défauts du film.

$Z(\omega)$  est l'impédance due à la diffusion du réactif à la surface de l'électrode

$R_d$  : Résistance de diffusion

La résistance de polarisation  $R_p$  est estimée à partir de l'équation A-14 :

$$R_p = R_e + R_f + R_t + R_d \quad \text{Eq A-14}$$

La vitesse de corrosion peut être évaluée à partir de spectre d'impédance électrochimique. En effet, la résistance de polarisation est définie comme :

$$R_p = \lim_{\omega \rightarrow 0} \text{Re}(Z) \quad \text{Eq A-15}$$

Et

$$i_{\text{corr}} = \frac{\beta}{R_p} \text{ selon la loi de Stern et Geary} \quad \text{Eq A-16}$$

Avec  $\beta$  : constante de Stern et Geary

- **Élément de phase constante**

Les éléments symbolisés par des capacités agissent rarement comme des capacités pures ou idéales. En effet, dans le plan de Nyquist, les arcs capacitifs sont généralement des demi-cercles dont le centre est décalé au-dessous de l'axe des réels. Les explications les plus communément admises sont une inhomogénéité de l'électrode à l'origine de la dispersion de la constante de temps du circuit RC. L'élément de phase constante, plus communément appelé CPE, a été introduit pour permettre la modélisation des courbes expérimentales. L'impédance associée à un CPE a pour expression mathématique :

$$Z_{\text{CPE}}(\omega) = \frac{1}{Q(j\omega)^\alpha} \quad \text{Eq A-17}$$

où  $Q$  est une constante ayant pour unité  $(\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2})\text{s}^\alpha$  avec  $\alpha$  ( $0 < \alpha < 1$ ) traduisant la non-idéalité par rapport à une capacité pure ( $\alpha = 1$ ). En fonction de la valeur de l'exposant, le CPE présente un comportement analogue aux composants classiquement utilisés dans les circuits équivalents. En effet, si  $\alpha$  est très proche ou égal à 1, le CPE est une capacité, dans le cas où  $\alpha$  est proche de 0, le CPE représente une résistance, s'il est proche de -1, le comportement est celui d'une inductance et enfin, pour  $\alpha = 0,5$ , le résultat est équivalent à l'impédance de Warburg.

Pour justifier la présence du CPE dans la modélisation, il est judicieux de porter le logarithme de la partie imaginaire de l'impédance en fonction du logarithme de la fréquence. Les courbes montrent des parties linéaires. La pente de chaque partie linéaire permet de donner la valeur du coefficient de dispersion  $\alpha$ . Si, par exemple,  $\alpha$  est proche de  $0,8 \pm 0,1$ , un comportement CPE est pris en considération dans la modélisation. Si  $\alpha$  est proche de  $0,5 \pm 0,1$ , le CEE comporte une impédance de diffusion  $W$ . Pour obtenir une analyse plus précise de coefficient CPE, les mêmes courbes seront dérivées par rapport à la fréquence.

- 
- [1] P. Bommersbach, C. Alemany-Dumont, J. P. Millet, B. Normand, *Electrochimica Acta*, 51 (2005) 1075-1084.
  - [2] F. Constantin, Thèse de l'université de Pitesti- Roumanie et institut national des sciences appliquées de Lyon- France (2011).
  - [3] E. Bardal, *Corrosion and protection*, Springer (2004).
  - [4] S. Joly-Marcelin, Thèse de l'université de Toulouse (2012).
  - [5] G. W. Walter, *Corrosion Science*, 26 (1986) 681-703.

### **Annexe 6 : Les techniques de caractérisation microstructurale et analyse de surface**

Les revêtements organiques à base de pyrrole élaborés ont été analysés par plusieurs techniques d'analyse de surface. Le but est d'une part de comparer leurs propriétés morphologiques, structurales et chimiques. D'autre part, de confronter les résultats d'analyse avec ceux obtenus par les techniques électrochimiques, afin d'élucider le mode de protection des revêtements et d'évaluer leur efficacité.

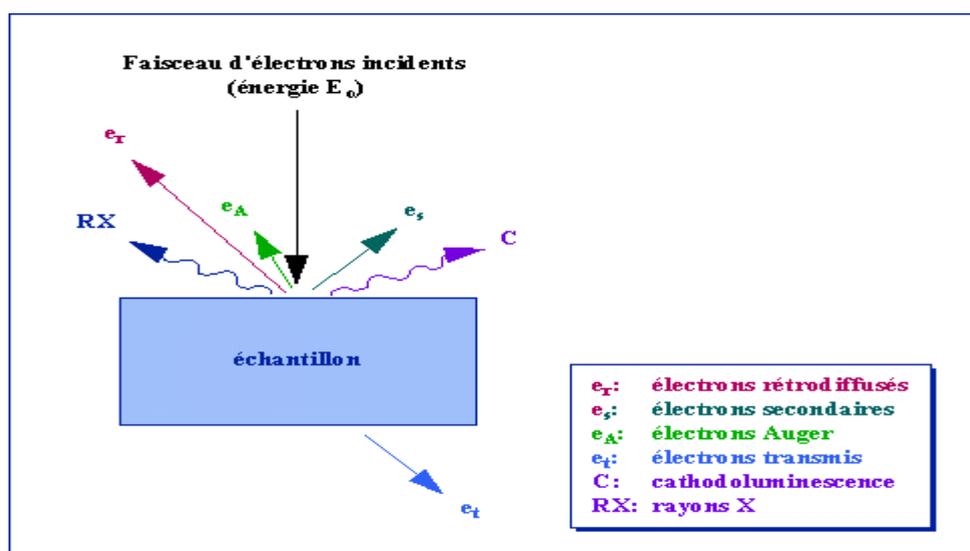
#### **I- Microscopie optique (MO)**

Le Microscope Optique est un instrument d'optique muni d'un objectif et d'un oculaire qui permet de grossir l'image d'un objet de faibles dimensions et de séparer ces détails afin que l'échantillon devienne observable par l'œil humain. Cet appareil utilise des lentilles optiques pour illuminer l'échantillon. Le fait de modifier de nombreux paramètres (type d'éclairage, polarisation, filtrage spectral, filtrage spatial, etc) confère de nombreuses possibilités à cette technique d'imagerie.

#### **II- Microscopie électronique à balayage (MEB)**

La Microscopie Electronique à Balayage est une technique de caractérisation texturale et chimique locale des matériaux massifs. Elle est basée sur l'interaction de ces matériaux avec un faisceau d'électrons focalisé d'énergie comprise entre 0,5 et 35 kV. Elle donne des images représentant la surface de l'objet observé et permet d'atteindre une résolution de l'ordre de 0,01  $\mu\text{m}$  [1].

Lorsque le faisceau d'électrons bombarde l'échantillon, une partie des électrons le traverse, le reste étant réémis sous forme d'électrons secondaires et rétrodiffusés ; ces derniers serviront à construire l'image de la surface grâce aux détecteurs. L'impact du faisceau avec l'échantillon entraîne aussi d'autres types d'émission comme l'émission de rayons X et l'émission d'électrons Auger. Ces émissions permettent une analyse élémentaire qualitative de l'échantillon. L'ensemble des interactions est représenté sur la figure A-18.



**Figure A-18** : Représentation de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon en MEB [1].

Le spectromètre de rayon X par sélection d'énergie (EDS) est généralement lié au MEB. C'est une technique de caractérisation chimique de la matière basée sur les interactions rayonnement-matière. Elle permet de déterminer la composition chimique d'un échantillon en le bombardant avec un flux d'électrons, et en analysant les rayons X émis.

### III- Spectroscopie Infra-Rouge (IR)

La spectroscopie Infrarouge est une méthode d'analyse structurale non destructive basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge moyen entre  $400$  et  $4000 \text{ cm}^{-1}$  par la matière, qui affecte les niveaux énergétiques des liaisons interatomiques. Adaptée à l'analyse des matériaux amorphes et cristallins, elle permet d'identifier les modes de vibrations au sein d'une molécule. En effet, lorsque la fréquence de radiation est identique à la fréquence propre de la molécule, cette dernière change d'état et produit sur le spectre une bande d'absorption. Les absorptions permettent donc de déduire la nature des groupements fonctionnels des composés examinés [1].

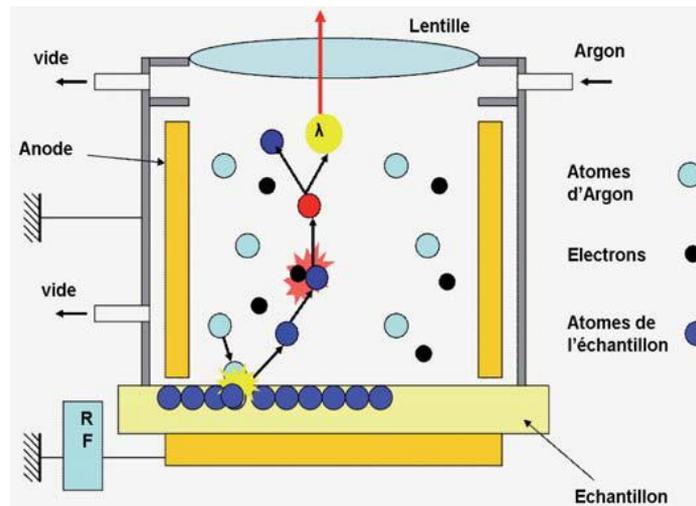
### **IV- Spectroscopie à Décharge Luminescente (SDL)**

La Spectroscopie à Décharge Luminescente (SDL) est une technique de spectrométrie d'émission multi-élémentaire permettant la caractérisation des surfaces et interfaces des matériaux solides conducteurs et non-conducteurs. La SDL donne la composition élémentaire des matériaux à cœur ou en fonction de la profondeur.

La technique utilise une décharge luminescente à basse pression qui permet à la fois de pulvériser une zone représentative de l'échantillon à analyser (généralement plat) et de générer une lumière caractéristique. L'échantillon tient le rôle de la cathode et un ensemble mécanique appelé lampe celui de l'anode. L'ensemble anode-cathode est traversé par un gaz à faible pression (généralement de l'argon) qui va partiellement s'ioniser sous l'effet d'un champ électrique et former ainsi un plasma.

Les ions d'argon sont attirés vers la cathode par le potentiel négatif et vont entrer en collision avec la surface de l'échantillon provoquant l'érosion de celle-ci ainsi que l'émission d'électrons dits secondaires qui vont alimenter et maintenir le plasma. Dans la zone lumineuse du plasma, l'émission de la lumière est induite par la désexcitation des atomes et des ions d'argons et des atomes pulvérisés de la surface (Figure A-19).

Les photons collectés ont des longueurs d'onde caractéristiques des éléments dans le plasma et permettent ainsi de remonter à la composition chimique de l'échantillon. Il est important de noter que l'emploi d'un générateur radiofréquence comme source de tension permet désormais d'analyser aussi bien des échantillons conducteurs que non-conducteurs – verres, céramiques, certains oxydes ou peintures [2].



*Figure A-19 : Schéma de principe du fonctionnement de la SDL [2].*

## V- La profilométrie optique

L'appareil utilisé est un microscope Infinitefocus® d'Alicona (Autriche) (Figure A-20). Il génère une information topographique combinée à une image en couleurs à partir de la variation de focalisation. Par la suite, le logiciel reconstruit cette information en une mesure 3D.



*Figure A-20 : Dispositif de mesure Infinite Focus®.*

Le système Infinitefocus® de métrologie optique fonctionne suivant un principe qui combine la faible profondeur de champ d'un système optique avec un balayage vertical. Sur

toute une plage de hauteur, le microscope collecte des images qui sont ensuite analysées par le logiciel. Celui-ci analyse chaque pixel et le compare à ses voisins pour vérifier s'il est focalisé ou non. Il reconstruit ensuite une image en trois dimensions à partir de ces points focalisés. À partir de cette image, des mesures dimensionnelles de surface, de volume, d'état de surface ou de topographie sont possibles.

L'échantillon est placé sur une platine motorisée et éclairé par une lumière blanche qui peut être modulée. Les images sont acquises en continu pendant que la distance échantillon/objectif est changée. Le choix de la zone à mesurer se fait directement dans l'image optique.

### **VI- Profilomètre mécanique**

Le profilomètre mécanique permet de mesurer avec précision des marches, des rugosités moyennes ou encore de réaliser un mappage 3D de la surface d'un échantillon. Son principe se base sur le déplacement d'une pointe sur la surface à force d'appui constante. Deux stylets de mesure sont disponibles (2,5  $\mu\text{m}$  et 12,5  $\mu\text{m}$  de rayon de courbure de la pointe).

### **VII- Diffraction des rayons X**

La diffraction des rayons X (DRX) est une méthode utilisée pour identifier la nature et la structure de produits cristallisés. En effet, cette méthode ne s'applique qu'à des milieux cristallins (roches, cristaux, minéraux, pigments..) présentant les caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement périodique des atomes constitutifs dans des plans réticulaires tridimensionnels. Les atomes s'organisent donc en plans réticulaires plus ou moins denses qui sont désignés par leurs coordonnées (h, k, l) dans un système de repérage de l'espace.

Les rayons X, comme toutes les ondes électromagnétiques, provoquent dans les atomes un déplacement du nuage électronique par rapport au noyau. Ces oscillations induites provoquent une réémission d'ondes électromagnétiques de même énergie et de même longueur d'onde appelée diffusion Rayleigh. Ainsi, lorsque les rayons X rencontrent de

la matière, ils sont diffusés par chacun des atomes de la cible. Puisque les rayons X diffusés interfèrent entre eux, si les atomes sont ordonnés comme dans les cristaux, alors ces interférences vont être constructives dans certaines directions (les ondes s'additionnent), et destructives dans d'autres (les ondes s'annulent). Ces interférences d'ondes diffusées forment le phénomène de diffraction.

Nous représentons l'équation fondamentale régissant la diffraction par la loi de Bragg. L'angle  $\theta$  du faisceau incident formé avec la famille de plans (hkl) a la même valeur que l'angle de réflexion. Il y aura diffraction constructive si :

$$2d_{hkl} \sin(\theta) = n\lambda \quad \text{Eq A-18}$$

Avec  $d_{hkl}$  la distance inter-réticulaire entre deux plans (hkl),  $n$  l'ordre de diffraction et  $\lambda$  la longueur d'onde du faisceau de rayons X.

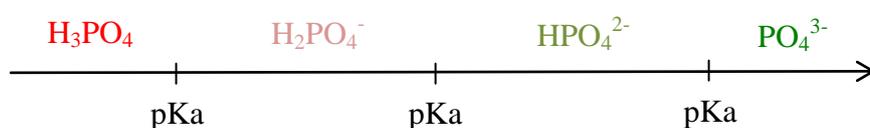
- 
- [1] S. Lautrette, Thèse de l'université de Limoges (2004).  
[2] J. Malherbe, H. Martinez, S. Mazan, F. Niveau, O. Donard, Technologie Appliquée, 258 (2007) 20-25.

## Annexe 7 : Diagramme de prédominance de l'acide phosphorique

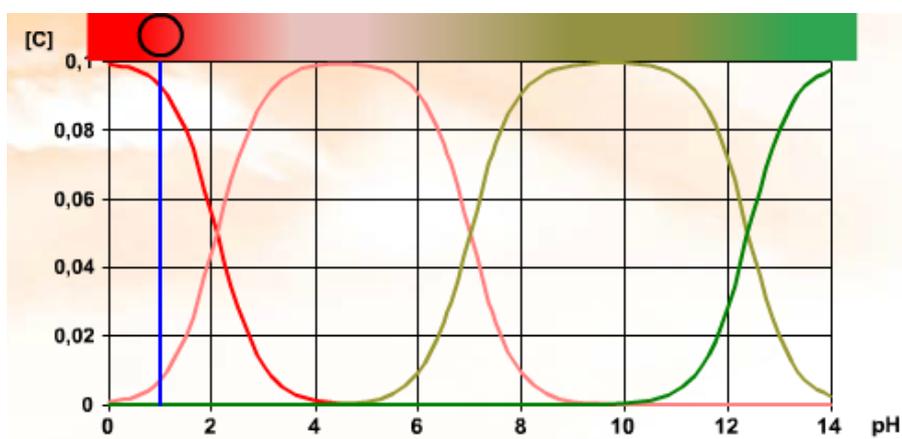
L'acide phosphorique  $\text{H}_3\text{PO}_4$  est un triacide dont les valeurs des constantes d'acidité successives en solution aqueuse sont égales à :

$$\text{pK}_{a1} (\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 2,1 \quad ; \quad \text{pK}_{a2} (\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}) = 7,2 \quad ; \quad \text{pK}_{a3} (\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}) = 12,3$$

Le diagramme de prédominance des espèces en fonction du pH dans une solution contenant des espèces phosphatées est présenté dans la figure suivante :



Ci-dessous l'évolution des concentrations (en mol/L) des diverses espèces issues de l'acide phosphorique dans une solution en fonction du pH [1] :



A  $\text{pH} = 1$  l'espèce prépondérante est l'acide phosphorique  $\text{H}_3\text{PO}_4$  mais la concentration de l'ion dihydrogénophosphate  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  est seulement 10 fois plus faible.

[1] [http://uel.unisciel.fr/chimie/solutaque/solutaque\\_ch04/co/apprendre\\_ch4\\_17.html](http://uel.unisciel.fr/chimie/solutaque/solutaque_ch04/co/apprendre_ch4_17.html)

### **Annexe 8 : Techniques de caractérisation de particules de silice**

#### **I- Mesure de potentiel zêta**

Les mesures du potentiel zêta des particules de SiO<sub>2</sub> ont été réalisées par diffusion dynamique de la lumière (DLS) en utilisant le ZetaSizer Nano ZS de Malvern (3000 HS).

Le Zetasizer Nano de Malvern Instruments offre un moyen simple, rapide et précis de mesurer le potentiel zêta. Sa cellule capillaire jetable unique garantit qu'il n'y ait aucune contamination entre les échantillons, ce qui augmente la simplicité, la rapidité et la précision de la mesure.

Afin de tracer la courbe : potentiel zêta en fonction du pH et d'examiner le domaine de stabilité des particules et leur charge, des solutions de particules de silice (1g/L) ont été préparées à différents pH. L'ajustement de pH a été réalisé sous agitation par l'ajout de NaOH et de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (0,1M).

#### **II- Mesure de taille de particule**

La détermination de la taille des particules de SiO<sub>2</sub> a été réalisée par diffusion dynamique de la lumière (DLS) en utilisant le ZetaSizer Nano ZS de Malvern. La technique DLS nous permet de mesurer la vitesse avec laquelle les particules diffusent dans la solution grâce au mouvement Brownien. Cette vitesse est ensuite reliée à leur taille par le coefficient de diffusion. Les particules sont éclairées avec un faisceau laser et les fluctuations de la lumière diffusée sont détectées. Le logiciel permet d'obtenir la fonction de corrélation et de remonter à la distribution de la taille en intensité qui peut ensuite être convertie en distribution en volume en utilisant la théorie de Mie [1].

#### **III- Technique d'électrophorèse**

Le principe de la technique de dépôt par électrophorèse se base sur la migration de particules chargées en suspension. Le déplacement des particules est généré par l'application d'un champ électrique entre deux électrodes

## Annexes

---

Un avantage considérable de cette technique est la simplicité du matériel nécessaire pour la réalisation de dépôts. Il est réalisé à l'aide d'un dispositif conçu au laboratoire (Figure A-21).

Le dispositif est constitué :

- d'une source de puissance qui permet de réguler soit la tension soit le courant.
- Deux électrodes immergées verticalement dans la solution à l'aide de pinces. Une électrode de Platine qui joue le rôle de la cathode et une électrode d'acier qui joue le rôle de l'anode. La distance inter-électrodes est maintenue constante à 5 mm.
- Un multimètre fonctionnant en ampèremètre est mis en série de manière à mesurer le courant électrophorétique durant le dépôt.
- Des câbles électriques ferment le circuit.
- Un chronomètre digital permet de mesurer le temps.



*Figure A-21 : Le montage conçu afin de réaliser l'électrophorèse.*

Nous avons utilisé cette technique dans notre travail, afin de faciliter et d'augmenter la vitesse de la migration des particules de silices vers le substrat métallique revêtu ou non revêtu.

---

[1] A. A. M. Vlasa, Thèse de l'université Babes-Bolyai, Cluj-Napoca, Roumanie et université de Franche-Comté, Besançon, France (2011).



## **RESUMÉ**

L'objectif de ce travail est d'élaborer par voie électrochimique un film de polypyrrole sur l'acier inoxydable 304 à partir d'un électrolyte support d'acide phosphorique et d'améliorer sa résistance à la corrosion par l'utilisation d'ondes ultrasonores haute fréquence (US) et l'incorporation d'un inhibiteur inorganique ( $\text{KNO}_3$ ) et de particules de silice ( $\text{SiO}_2$ ). L'inhibiteur inorganique a réduit le potentiel d'oxydation du monomère et a été incorporé dans la chaîne polymérique. Les ultrasons ont favorisé la réaction d'électropolymérisation en augmentant le transport des espèces électroactives vers l'électrode. Ils ont engendré des films plus compacts, présentant une topographie plus fine et plus homogène. Les films composites PPy- $\text{SiO}_2$  ont été élaborés par différentes méthodes. Une bonne répartition des particules dans la chaîne polymérique a été obtenue avec la méthode multicouche. Tous les films élaborés : PPy- $\text{NO}_3^-$ , PPy-US et PPy- $\text{SiO}_2$  offrent une meilleure protection de l'acier inoxydable contre la corrosion en milieu chloruré que le revêtement PPy.

*Mots clés : polypyrrole, acier inoxydable, électrochimie, inhibiteur, ultrasons, particules, corrosion.*

## **ABSTRACT**

The aim of this work is to electrochemically elaborate polypyrrole films on 304 stainless steel in phosphoric acid solution and improve corrosion resistance by the use of high frequency ultrasound (US), incorporation of inorganic inhibitor ( $\text{KNO}_3$ ) and silica ( $\text{SiO}_2$ ) particles. The inorganic inhibitor reduced the oxidation potential of pyrrole monomers and was incorporated into polymer matrix. Ultrasound favors electrochemical polymerization reaction by improving mass transfer towards the electrode. It leads to films more compact, presenting a thinner and more homogeneous topography. PPy- $\text{SiO}_2$  composite films were prepared by different methods. Good particles distribution within polymer matrix was achieved through multilayered method. All formed films: PPy- $\text{NO}_3^-$ , PPy-US and PPy- $\text{SiO}_2$  offer better protection of stainless steel against corrosion in chloride environment than PPy coatings.

*Keywords: polypyrrole, stainless steel, electrochemistry, inhibitor, ultrasound, particles, corrosion.*