



HAL
open science

Étude d'inhibiteurs de corrosion métallique à base d'orthophosphates de zirconium lamellaires fonctionnalisés : synthèse, caractérisations et applications

Imane Bouali

► **To cite this version:**

Imane Bouali. Étude d'inhibiteurs de corrosion métallique à base d'orthophosphates de zirconium lamellaires fonctionnalisés : synthèse, caractérisations et applications. Matériaux. Université de Lorraine; Université Caddi Ayyad, Marrakech (Maroc), 2018. Français. NNT : 2018LORR0118 . tel-01887184

HAL Id: tel-01887184

<https://theses.hal.science/tel-01887184>

Submitted on 3 Oct 2018

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.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

—FACULTE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES—

U.F.R. : Sciences et technologies

Ecole doctorale : SESAMES

Formation doctorale : Chimie

Thèse

Présentée pour l'obtention du grade de

Docteur de l'université de Lorraine, Nancy
En Sciences et Génie des Matériaux

Par **Imane BOUALI**

**Etude d'inhibiteurs de corrosion métallique à base d'orthophosphates de
zirconium lamellaires fonctionnalisés : synthèse, caractérisations et
applications**

Soutenue publiquement le 10 Juillet 2018

Membres du Jury :

- Président : Mr Juan CREUS, Professeur, Université de la Rochelle, La Rochelle, France
- Examineurs : Mr Alain PAILLERET, Maître de Conférences (HDR), Université Paris, Sorbonne, France
Mr Abdellah GUENBOUR, Professeur, Université Mohamed V, Rabat, Maroc
Mr Mohamed HAMDANI, Professeur, Université Ibn Zohr, Agadir, Maroc
Mme Delphine VEYS-RENAUX, Maître de conférences (HDR), Université de Lorraine, Nancy, France
- Directeurs : Mr Emmanuel ROCCA, Maître de conférences (HDR), Université de Lorraine, Nancy, France
Mr Benaissa RHOUTA, Professeur, Université Cadi Ayyad, Marrakech, Maroc
- Co-directrice : Mme Aziza KHALIL, Professeur, Université Cadi Ayyad, Marrakech, Maroc
- Invité : Mr Driss DHIBA, Docteur-Ingénieur, Vice-Président – Recherche et Développement, Office Chérifien des Phosphates (OCP), Université Polytechnique Mohammed VI, Ben Guerir, Maroc



**UNIVERSITE CADI AYYAD
FACULTE DES SCIENCES
SEMLALIA – MARRAKECH**



**UNIVERSITÉ
DE LORRAINE**

**UNIVERSITE DE LORRAINE
FACULTE DES SCIENCES ET
TECHNOLOGIES - NANCY**

THÈSE en Cotutelle

présentée à la Faculté pour obtenir le grade de :

Docteur

CED : Sciences, Techniques et Ingénierie

Spécialité : Sciences et Génie des Matériaux

Etude d'inhibiteurs de corrosion métallique à base d'orthophosphates de zirconium lamellaires fonctionnalisés : synthèse, caractérisations et applications

Par : **Imane BOUALI**

Soutenue le 10 Juillet 2018 devant la commission d'examen :

- Président : Mr Juan CREUS, Professeur, Université de la Rochelle, La Rochelle, France
- Examineurs : Mr Alain PAILLERET, Maître de Conférences (HDR), Université Paris, Sorbonne, France
Mr Abdellah GUENBOUR, Professeur, Université Mohamed V, Rabat, Maroc
Mr Mohamed HAMDANI, Professeur, Université Ibn Zohr, Agadir, Maroc
Mme Delphine VEYS-RENAUX, Maître de conférences (HDR), Université de Lorraine, Nancy, France
Mme Aziza KHALIL, Professeur, Université Cadi Ayyad, Marrakech, Maroc
Mr Emmanuel ROCCA, Maître de conférences (HDR), Université de Lorraine, Nancy, France
Mr Benaissa RHOUTA, Professeur, Université Cadi Ayyad, Marrakech, Maroc
- Invité : Mr Driss DHIBA, Docteur-Ingénieur, Vice-Président – Recherche et Développement, Office Chérifien des Phosphates (OCP), Université Polytechnique Mohammed VI, Ben Guerir, Maroc

Toutes les lettres ne sauraient trouver les mots qu'il faut ... ✍

Tous les mots ne sauraient exprimer la gratitude,

l'amour, le respect, la reconnaissance ... ✍

Aussi, c'est tout simplement que ... ✍

Dédicaces

A mes chers parents

À ceux qui m'ont aidé à découvrir le 'savoir' le trésor inépuisable.

De tous les parents, vous étiez les meilleurs, vous avez su m'entourer d'attention, m'inculquer les valeurs nobles de la vie, m'apprendre le sens du travail, de l'honnêteté et de la responsabilité.

Merci d'avoir été toujours là pour moi, un grand soutien tout au long de mes études.

Vous avez été et vous serez toujours un exemple à suivre pour vos qualités humaines, vos persévérances et vos perfectionnismes.

Des mots ne pourront jamais exprimer la profondeur de mon respect, ma considération, ma reconnaissance et mon amour éternel.

Que Dieu vous préserve des malheurs de la vie afin que vous demeuriez le flambeau illuminant mon chemin... Ce travail est votre œuvre, vous qui m'avez donné tant de choses et vous continuez à le faire...sans jamais vous plaindre. J'aimerais pouvoir vous rendre tout l'amour et la dévotion que vous m'avez offerts, mais une vie entière n'y suffirait pas. J'espère au moins que ce mémoire y contribuera en partie... ✍

A l'âme de mon grand-père

A ma grand-mère que Dieu la préserve

En témoignage d'affection et de reconnaissance

A ma sœur et mes deux frères

A Abderrahim

A mes amis

A tous ceux qui m'ont sortie des ténèbres de l'analphabétisme et de l'ignorance

A tous ceux qui m'ont appris un mot, une idée ou une leçon dans ma vie

A tous mes enseignants

Remerciements

C'est avec un réel plaisir et un grand enthousiasme que je me livre à la rédaction de cette page. Bien plus que le point final du manuscrit scientifique, cet exercice de style constitue, en effet, l'opportunité de m'accorder une réflexion sur une période très riche en événements.

Les travaux ayant fait l'objet de cette thèse en cotutelle, entre l'Université Cadi Ayyad de Marrakech et l'université de Lorraine à Nancy, ont été réalisés aux laboratoires de Matière Condensée et Nanostructures (LMCN) de la Faculté des Sciences et Techniques Guéliz (FSTG) de Marrakech, et à l'institut Jean Lamour à Nancy. J'exprime ma reconnaissance et mes sincères remerciements aux Directeurs de ces entités de recherches pour m'avoir accueillie au sein de leurs équipes et à leurs personnels pour l'intérêt qu'ils ont manifesté au cours de la réalisation de ce travail.

Mes premiers mots sont dirigés vers mes directeurs et co-directrices de thèse, sans qui, rien de tout cela n'aurait été possible. Sans doute, aucune expression ne saurait leur témoigner véritablement la gratitude et l'estime que je leur porte. Leurs directives, leurs conseils et leurs efforts qu'ils ont déployés dans la supervision des manipulations. De leur contribution substantielle dans l'analyse et l'interprétation des résultats, des corrections du manuscrit, et des encouragements qu'ils n'ont cessés de me prodiguer. Que ce travail soit le modeste témoignage de ma haute considération et mon profond respect.

➤ **Mr Benaïssa RHOUTA**, Professeur à Faculté des Sciences et Techniques, a dirigé avec dynamisme, abnégation et dévouement les travaux de ma thèse. Je le remercie vivement pour le choix du sujet de ma thèse, pour sa disponibilité tout au long de la période de la réalisation de mes travaux de thèse, du temps et de l'intérêt qu'il leur a accordés. Des encouragements et des conseils « **de père à sa fille** » qu'il n'a cessés de me prodiguer.

➤ **Mr Emmanuel ROCCA**, Maître de Conférences à l'Université de Lorraine, je voudrais lui exprimer mes vifs et sincères remerciements de m'avoir accueillie au sein de l'IJL et de m'avoir inscrite en cotutelle à l'université de Lorraine. Il n'a ménagé aucun effort pour me trouver un financement afin que je puisse poursuivre les études doctorales. De manières différentes mais complémentaires, il a su guider et cadrer ce travail de recherche.

➤ **Mme Aziza KHALIL**, Professeur à Faculté des Sciences et Techniques, je tiens à lui exprimer ma plus grande reconnaissance pour sa gentillesse, son soutien amical et pour

ses conseils scientifiques qu'elle m'a donnés pour mes manipulations et pour mes interprétations, ainsi que pour son temps qu'elle a accordé à la correction de ce manuscrit.

➤ **Mme Delphine VEYS-RENAUX**, Maître de conférences à l'Université de Lorraine, je voudrais la remercier infiniment pour la confiance qu'elle a placée en moi et d'avoir facilité mon intégration au sein de l'IJL. Je ne manquerais pas de lui exprimer mes remerciements vis-à-vis de tous les efforts qu'elle a déployés au cours de la codirection de ce travail et également des moyens qu'elle a mis à ma disposition tout au long de mon séjour à Nancy.

Je suis particulièrement reconnaissante à Mr Mathieu ETIENNE, Chargé de Recherche au Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour les Matériaux et l'Environnement à Nancy, qui m'a accueillie chaleureusement au sein de son institut ce qui m'a permis de réaliser les mesures du pH local.

J'adresse également mes vifs et sincères remerciements aux Messieurs : Alain PAILLERET, Maître de Conférences, à Université Paris, France, Mohamed HAMDANI, Professeur à l'Université Ibn Zohr, Agadir, Maroc, et Abdellah GUENBOUR, Professeur à l'Université Mohamed V Agdal, Rabat, Maroc, pour avoir analysé et évalué ce travail et d'avoir établi leurs rapports, et ce, malgré leurs nombreuses occupations. J'exprime aussi ma gratitude à Mr Juan CREUS, Professeur, Université de la Rochelle, France, pour avoir participé à ce jury en qualité d'examineur. Je remercie également Mr Driss DHIBA, Docteur-Ingénieur, Vice-Président – Recherche et Développement, Office Chérifien des Phosphates (OCP), Université Mohammed VI Polytechnique, Ben Guerir, Maroc, pour avoir accepté d'assister à la soutenance de cette thèse.

Mes remerciements s'adressent aussi au personnel du l'IJL et aux membres de l'équipe CP2S en particulier. Je voudrais exprimer mes remerciements aux Messieurs, Thierry SCHWEITZER et Lionel ARANDA, pour leur aide à la réalisation des différentes analyses et caractérisations de mes échantillons, pour leur disponibilité et pour leur aide dans le domaine.

Je remercie Messieurs Khalid DRAOUI, Professeur de chimie, université Abdelmalek Essaadi UAE de Tétouan, et Ismael SAADOUNE, Professeur à l'Université Cadi Ayyad, et son équipe au Laboratoire de Chimie des Matériaux et de l'Environnement pour leur aide et pour les analyses et les tests réalisés dans leurs unités de recherches.

Je tiens à remercier également Mr A.Ait Aghzzaf l'ancien thésard dans mon équipe de recherche dont le travail m'a beaucoup inspiré.

Mes remerciements vont également à mes amis et collègues de la FST. Qu'ils trouvent ici, toute ma reconnaissance pour leur présence et pour les moments de peine et de bonheur partagés.

Je ne terminerais pas mes remerciements sans avoir une pensée sympathique à mes collègues et mes amis de la FSTG, avec qui j'ai partagé des moments agréables tout au long de mes études universitaires.

Enfin, une grande part de mes remerciements va tout particulièrement à mes parents, à ma sœur, et mes frères et, qui ont joué évidemment un très grand rôle dans cette thèse en me donnant un environnement idéal dans mon enfance et en m'enseignant les valeurs d'humanité et d'honnêteté avec lesquelles j'ai essayé d'aborder mon travail scientifique. Leur soutien moral et matériel m'a été indispensable tout au long de ces années. J'espère que ce travail leurs témoigne toute ma reconnaissance et mon estime à leurs égards.

Sommaire

Sommaire	i
Liste des figures	iv
Liste des tableaux	xii
Abréviations	xiv
Introduction générale	1
Références	5

Chapitre I

Revue bibliographique

Introduction	7
I.1 Orthophosphate de zirconium (ZrP)	7
I.1.1 Méthodes d'élaboration.....	7
I.1.2 Structures de ZrP	8
I.1.3 Phases de ZrP.....	9
I.1.3.1 Phase α -ZrP.....	9
I.1.3.2 Phase β -ZrP.....	11
I.1.3.3 Phase γ -ZrP.....	11
I.1.4 Propriétés de α -ZrP	12
I.1.4.1 Chimie d'intercalation de α -ZrP	13
I.1.5 Applications de α -ZrP.....	27
I.1.5.1 Dans le domaine biomédical	27
I.1.5.2 Dans le domaine des piles à combustibles	27
I.1.5.3 Dans le domaine de la catalyse	29
I.2 Protection contre la corrosion	29
I.2.1 Généralités	29
I.2.2 Moyens de protection contre la corrosion.....	30
I.2.3 Inhibiteurs de la corrosion	31
I.2.3.1 Définitions	31
I.2.3.2 Classification des inhibiteurs de corrosion	32
I.2.3.3 Protection par les amines	38
I.2.3.4 Protection par les acides carboxyliques	39
I.2.3.5 Inhibiteurs de corrosion dans les revêtements organiques	39
I.2.3.6 Les nouveaux pigments anticorrosion à base de composés lamellaires	41
I.2.4 Stabilité et corrosion du zinc et de l'acier.....	43
I.2.4.1 Zinc : corrosion et protection	43
I.2.4.2 Acier : corrosion et protection	46
I.3 Conclusion	50
Références.....	52

Chapitre II

Matériaux et techniques expérimentales

II.1 Matériaux.....	63
II.1.1 Elaboration de ZrP	63
II.1.1.1 Méthode de reflux	63
II.1.1.2 Méthode hydrothermale	63
II.1.2 Détermination de la CEC	63
II.1.3 Elaboration des inhibiteurs de corrosion à base de α -ZrP	64
II.1.3.1 Intercalation par des composés cationiques	64
II.1.3.2 intercalation par des composés organiques	66
II.1.4 Préparation des électrodes métalliques (Zinc et acier)	69
II.1.4.1 Électrodes sans revêtement de peinture	69
II.1.4.2 Électrodes revêtues de peinture	70
II.2 Caractérisations physico-chimiques, structurales et microstructurales.....	71
II.2.1 Diffraction des rayons X (DRX)	71
II.2.2 Spectroscopie Infrarouge par Transformée de Fourier (IRTF)	72
II.2.3 Analyse thermique (ATD-ATG)	72
II.2.4 Thermogravimétrie couplée à la spectrométrie de masse (TG.SM)	73
II.2.5 Microscopie électronique à balayage (MEB)	73
II.2.6 Analyse chimique élémentaire (CHN)	74
II.2.7 Spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS)	74
II.2.8 Titration acido-basique	75
II.2.9 Mesure du pH local	76
II.3 Techniques de caractérisations électrochimiques	78
II.3.1 Description des cellules électrochimiques	79
II.3.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)	80
II.3.3.1 Principe	80
II.3.3.2 Impédance des différents phénomènes se produisant à l'interface électrode / électrolyte ...	81
II.3.3.3 Modélisation	82
II.3.4 Courbe de polarisation	84
II.4 Conclusion.....	85
Références.....	86

Chapitre III

Inhibiteurs de corrosion à base de α -ZrP échangé par des ions

III.1 Caractérisations des matériaux	89
III.1.1 Orthophosphate de Zr (ZrP)	89
III.1.1.1 Analyse structurale	89
III.1.1.2 Analyse microstructurale	90
III.1.1.3 Analyse spectroscopique.....	92
III.1.1.4 Analyse thermique.....	93
III.1.1.5 Détermination de la CEC	96

III.1.2 Inhibiteurs à base de ZrP échangé par des ions métalliques	98
III.1.2.1 Echange par Ca^{2+}	99
III.1.2.2 Echange par Zn^{2+}	111
III.1.2.3 Echange par Mg^{2+}	119
III.1.3 Discussion.....	126
III.2 Etude électrochimique	129
III.2.1 Comportement en corrosion du zinc nu en présence de ZrP modifié par Ca^{2+}	129
III.2.1.1 Comportements chimique et électrochimique au potentiel de corrosion	129
III.2.1.2 Courbes potentiodynamiques.....	131
III.2.1.3 Analyse par Spectroscopie d'impédance électrochimique et modélisation des résultats .	131
III.2.1.4 Caractérisation des produits de corrosion	134
III.2.2 Comportement en corrosion du zinc revêtu en présence de ZrP modifié par le Ca^{2+}	139
III.2.2.1 Description des diagrammes d'impédance	140
III.2.2.2 Modélisation des résultats par un circuit électrique équivalent.....	144
III.2.2.3 Étude des variations des différents paramètres en fonction du temps d'immersion.....	146
III.2.2.4 Bilan.....	147
Références.....	149

Chapitre IV

Inhibiteurs de corrosion à base de α -ZrP intercalé par des composés organiques

IV.1 Caractérisations des matériaux	154
IV.1.1 Intercalation de 2-aminobenzimidazole (BIM).....	154
IV.1.2 Intercalation de dodécylamine (DA).....	164
IV.1.3 Intercalation du biopolymère cationique de chitosane (Cs-NH_3^+)	169
IV.2 Etude électrochimique	176
IV.2.1 Comportement en corrosion du zinc en présence de α -ZrP fonctionnalisé	176
IV.2.1.1 Comportement du zinc nu	176
IV.2.1.2 Comportement du zinc revêtu	186
IV.2.2 Comportement en corrosion d'acier en présence de α -ZrP intercalé	193
IV.2.2.1 Comportement de l'acier nu	193
IV.2.2.2 Comportement de l'acier revêtu	200
Références.....	206
Conclusion générale et perspectives	209
Annexes	214
Résumé	217
Abstract	218
ملخص لارسله	219

Liste des figures

Chapitre I

Figure I.1. Structure feuilletée de ZrP	8
Figure I.2. Structure de la phase α -ZrP.....	9
Figure I.3. Structure cristalline de α -ZrP et sa maille monoclinique: (a) projection dans l'espace 3D, (b) projection sur le plan (010) et (c) projection sur le plan (001).....	10
Figure I.4. Structure de la phase γ -ZrP	12
Figure I.5. Types d'échange ionique au sein de α -ZrP, (a) à l'intérieur des couches de α -ZrP, (b) à l'extérieur, et (c) les deux	13
Figure I.6. Courbes de variation du pH mises en jeu lors de l'échange ionique du ZrP par différents ions métalliques alcalins	16
Figure I.7. Réarrangement suggéré de Ba^{2+} dans l'espace interfoliaire de α -ZrP, projection sur le plan (001)	17
Figure I.8. Schéma décrivant le mécanisme d'échange cationique de α -ZrP préalablement échangé par Na^+ par des ions de Mg^{2+}	18
Figure I.9. Intercalation de BA au sein de l'espace basale de α -ZrP en bicouche	21
Figure I.10. Conformation trans-trans de BA avec angle d'inclinaison de $\sim 55^\circ$	22
Figure I.11. Distance basale en fonction du nombre d'atomes de carbone présents dans la chaîne d'alkyl intercalée dans l'espace interfoliaire de α -ZrP	23
Figure I.12. Courbes de titration de α -ZrP par les solutions de méthylamine, éthylamine, propylamine [41] et butylamine [42] de concentrations 0,1 M.....	23
Figure I.13. Mécanisme d'intercalation d'une amine monofonctionnelle (I).....	24
Figure I.14. Classification des inhibiteurs de corrosion	33
Figure I.15. Formation des couches barrières (a) cathodiques et (b) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide	35
Figure I.16. Mécanismes d'adsorption d'inhibiteurs cathodique et anodique.....	36
Figure I.17. Principe de l'effet barrière dans les composites polymères / charges lamellaires	40
Figure I.18. Principe d'action des inhibiteurs passivants dans les films de peintures.....	41
Figure I.19. Formule chimique développée de l'acide indole-3 butyrique	42
Figure I.20. Diagramme d'équilibre E-pH du système zinc-eau (T=25 °C) (d'après M. Pourbaix)	44
Figure I.21. Formule chimique développée de tri(hydroxyméthyl)méthylglycine	46

Figure I.22. Diagramme d'équilibre de E-pH du système fer-eau (T=25°C) (d'après M. Pourbaix).....	47
Figure I.23. Formules développées de C ₂ H ₇ NO, C ₅ H ₁₃ NO, C ₄ H ₁₁ NO ₂ , C ₆ H ₁₅ NO ₃ , C ₃ H ₉ N, C ₆ H ₁₅ N	49

Chapitre II

Figure II.1. Structure chimique du 2-aminobenzimidazole.....	67
Figure II.2. Structure chimique de la dodécylamine	68
Figure II.3. Structures chimiques de la chitine et du chitosane.....	69
Figure II.4. Enduiseur tire film « bar coater ».....	70
Figure II.5. Dépôt de la résine alkyde sur l'électrode métallique (zinc ou acier)	70
Figure II.6. Station de titrage TITRANDO 809 de marque METROHM	75
Figure II.7. Schéma des différents composants et photo de l'instrument de la SECM.....	76
Figure II.8. Schéma représentatif d'une microélectrode à l'oxyde d'iridium	76
Figure II.9. Image de positionneur piézoélectrique.....	78
Figure II.10. Schéma du montage électrochimique à trois électrodes.....	80
Figure II.11. Représentation d'impédance électrochimique [20], (a) : Nyquist, et (b) : Bode.....	82
Figure II.12. Courbe de polarisation : principe de construction.....	84

Chapitre III

Figure III.1. Diffractogrammes de RX des orthophosphates de zirconium élaborés par la méthode de reflux ZrP-R et par la méthode hydrothermale ZrP-H.....	89
Figure III.2. Micrographies MEB des échantillons (a) ZrP-R, et (b) ZrP-H.....	91
Figure III.3. Spectre typique d'absorption IR de α -ZrP	92
Figure III.4. Thermogramme, sa dérivée et spectres de masse (canaux uma= 17 et 18) typiques issus de l'analyse thermogravimétrique couplée à la spectrométrie de masse (ATG- SM) enregistrés sur les deux types d'échantillons de α -ZrP élaborés par les méthodes de reflux et hydrothermale	93
Figure III.5. DRX de produit obtenu après analyse thermique	94
Figure III.6. Structure de α -ZrP faite par le logiciel Diamond (Version3.1).....	95
Figure III.7. Courbes de dosage et leurs dérivées de α -ZrP-R et α -ZrP-H par NaOH (0,1M).....	96
Figure III.8. Diffractogrammes des échantillons (A) α -ZrP-R et ses dérivés et (B) α -ZrP-H et ses dérivés : (a ₁): α -ZrP-R et de α -ZrP-R échangé aux ions Na ⁺ à différentes	

valeurs de pH (a ₂): pH=3 (a ₃): pH=5,6 et (a ₄): pH=11,5 ; ainsi que de (b ₁): α-ZrP-H et de α-ZrP-H échangé aux ions Na ⁺ à différentes valeurs de pH (b ₂): pH=3 (b ₃): pH=5,6 ; et (b ₄): pH=11,5	97
Figure III.9. Variation du pH en fonction du temps de contact de α-ZrP en dispersion dans l'électrolyte Ca(NO ₃) ₂ (0,2 M).....	99
Figure III.10. Diffractogrammes RX des échantillons obtenus à température ambiante pour l'échange naturel de α-ZrP avec Ca ²⁺ , (a) : à partir de ZrP-R, (b) : à partir de ZrP-H.....	100
Figure III.11. Diffractogrammes RX des échantillons obtenus par échange à 100 °C de α-ZrP avec Ca ²⁺ , (a) : à partir de ZrP-R, (b) : à partir de ZrP-H	102
Figure III.12. Suivi du pH d'échange cationique de α-ZrP-R par le calcium en partant de (a) la forme mono-sodique, et (b) la forme bi-sodique.....	103
Figure III.13. Diffractogrammes RX des échantillons obtenus par échange de α-ZrP-R en partant de : (a) la forme monosodique, et (b) : la forme bi-sodique	104
Figure III.14. Superposition des courbes de titration et leurs courbes dérivées des dispersions de α-ZrP-(R/ H) dans les nitrates de calcium par Ca(OH) ₂ (0,01 M) durant 3 jours	105
Figure III.15. Spectres RX de α-ZrP après titration par Ca(OH) ₂ :(a) à partir de α-ZrP-R, et (b) à partir de α-ZrP-H	107
Figure III.16. (a) : Thermogramme d'ATG avec sa courbe dérivée DTG enregistrés sur le composé Ca ²⁺ -ZrP et (b) : Diffractogramme de RX enregistré sur l'échantillon Ca ²⁺ -ZrP à la fin de l'analyse thermogravimétrique.	108
Figure III.17. Superposition des spectres IR de (a) α-ZrP, (b) Ca ²⁺ -ZrP-H (échange partiel) et (c) Ca ²⁺ -ZrP-R (échange total).....	109
Figure III.18. Micrographies MEB des échantillons préparés par titration avec Ca(OH) ₂ , (a) : Ca ²⁺ -ZrP-R totalement échangé, et (b) : Ca ²⁺ -ZrP-H partiellement échangé....	110
Figure III.19. Suivi du pH d'échange naturel de α-ZrP par les ions Zn ²⁺	111
Figure III.20. Diffractogrammes RX des échantillons obtenus par échange naturel de α-ZrP avec Zn ²⁺ , (a) : à partir de ZrP-R, (b) : à partir de ZrP-H	112
Figure III.21. Diffractogrammes RX des échantillons obtenus par échange à 100 °C de α-ZrP avec Zn ²⁺ , (a) : à partir de α-ZrP-R, (b) : à partir de α-ZrP-H	113
Figure III.22. Suivi du pH d'échange cationique par Zn ²⁺ en partant de (a) la forme mono-sodique, et (b) la forme bi-sodique.....	114

Figure III.23. Superpositions des différents spectres RX d'échange de α -ZrP par le Zn^{2+} en partant de la forme (a) : mono-sodique (b) : bi-sodique	115
Figure III.24. Thermogramme ATG avec sa courbe dérivée enregistrés sur Zn^{2+} -ZrP.....	116
Figure III.25. Superposition des spectres IR de (a) : α -ZrP, et (b) : Zn^{2+} -ZrP élaboré par traitement à 100 °C de la dispersion de α -ZrP dans la solution de $Zn(NO_3)_2$...	117
Figure III.26. Micrographies MEB des échantillons (a) : Zn^{2+} -ZrP-R, et (b) : Zn^{2+} -ZrP-H obtenus à partir des composés de départ α -ZrP-R et α -ZrP-H élaborés par traitement à 100°C.....	118
Figure III.27. Suivi du pH en fonction du temps de maintien en contact sous agitation de α -ZrP-R dans l'électrolyte $Mg(NO_3)_2$ 0,2M.....	119
Figure III.28. Diffractogrammes RX des échantillons obtenus par échange naturel de α -ZrP avec Mg^{2+} , (a) : à partir de ZrP-R, (b) : à partir de ZrP-H	120
Figure III.29. Diffractogrammes RX des échantillons obtenus par échange à 100 °C de α -ZrP avec Mg^{2+} , (a) : à partir de α -ZrP-R, (b) : à partir de α -ZrP-H	121
Figure III.30. Suivi de pH d'échange cationique par Mg^{2+} en passant de (a) la forme mono-sodique, et (b) la forme bi-sodique.....	122
Figure III.31. Les superpositions des différents spectres RX de différentes voies d'échange de α -ZrP par le Mg^{2+} en partant de la forme (a) : mono-sodique (b) : bi-sodique.	122
Figure III.32. Thermogramme d'ATD-ATG enregistré sur Mg^{2+} -ZrP	123
Figure III.33. Superposition des spectres IR de (a) : α -ZrP-R (ou H) et composé dérivé Mg^{2+} -ZrP (b)	124
Figure III.34. Projection de $MZr(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ sur le plan (111), avec $M^{2+} = Ca^{2+}, Zn^{2+}$, ou Mg^{2+} (les cercles rayés se réfèrent à O^- situés au-dessus et les cercles ouverts se réfèrent à ceux situés au-dessous du plan intermédiaire).....	127
Figure III.35. Structure proposée de M^{2+} -ZrP faite par le logiciel Diamond (Version3.1)....	128
Figure III.36. Suivi en fonction de temps d'immersion du zinc dans NaCl (0,1 M) en absence et en présence d'inhibiteurs (a) : du potentiel de corrosion (b) : du pH local ...	129
Figure III.37. Diffraction des RX de α -ZrP : (a) avant et (b) après 48 heures d'immersion, et de Ca^{2+} -ZrP : (c) avant et (d) après 48 heures d'immersion dans NaCl (0,1 M) en contact avec l'électrode du zinc	130
Figure III.38. Courbes de polarisation du zinc dans une solution NaCl (0,1 M) après 48 h d'immersion en absence et en présence d'inhibiteurs.....	131

Figure III.39. Diagrammes d'impédances d'immersion de Zn dans une solution NaCl (0,1 M) durant 6, 15 et 33 h(a) sans inhibiteur, (b) en présence de α -ZrP, et(c) en présence de Ca^{2+} -ZrP	132
Figure III.40. Circuit équivalent en absence ou en présence de α -ZrP ou Ca^{2+} -ZrP.....	132
Figure III.41. Spectres DRX de zinc après immersion dans une solution NaCl (0,1 M) en absence d'inhibiteurs (a), en présence de α -ZrP(b), et Ca^{2+} -ZrP (c).....	135
Figure III.42. Micrographies MEB de la surface du zinc après immersion dans une solution NaCl (0,1 M) en absence d'inhibiteurs (a), en présence de α -ZrP (b), ou Ca^{2+} -ZrP (c)	136
Figure III.43. Diagramme de Pourbaix de Zr	137
Figure III.44. DRX de Ca^{2+} -ZrP immergé dans NaCl 0,1 M pendant 3 jours à pH = 1,6 (b), pH = 2,3 (c), pH = 4 (d), pH = 9,4 (e). (a) DRX de Ca^{2+} -ZrP comme référence....	139
Figure III.45. Micrographie de la coupe transversale de Zn revêtu par la résine alkyde chargée d'inhibiteur (α -ZrP ou Ca^{2+} -ZrP)	140
Figure III.46. Diagrammes d'impédance électrochimique du zinc revêtu par la RA pure (a), RA-ZrP (b) et RA- Ca^{2+} -ZrP (c) dans une solution NaCl (0,5 M).....	141
Figure III.47. Evolution des modules d'impédance obtenus dans la solution NaCl (0,5 M) pour le zinc revêtu par RA pure, RA-ZrP, et RA- Ca^{2+} -ZrP : (a) à basse fréquence (10mHz), et (b) à haute fréquence (10 ⁵ Hz).....	142
Figure III.48. Efficacité de protection contre la corrosion du zinc revêtu par RA-ZrP ou RA- Ca^{2+} -ZrP pour différents temps d'immersion dans NaCl (0,5 M).....	143
Figure III.49. Diagrammes de Bode modélisés du système RA- Ca^{2+} -ZrP, après 576 h d'immersion dans une solution NaCl (0,5 M).....	144
Figure III.50. Circuits électriques équivalents des électrodes de zinc revêtues,	145
Figure III.51. Variation de la résistance (a), et de la capacité du revêtement (b) en fonction du temps d'immersion.....	146
Figure III.52. Photos des électrodes de zinc revêtues par RA pure (a), RA-ZrP (b), et RA- Ca^{2+} -ZrP (c) après 786h d'immersion dans une solution NaCl (0,5 M).....	147

Chapitre IV

Figure IV.1. Titration de la dispersion aqueuse de α -ZrP-R (0,5 % masse) par une solution de 2-aminobenzimidazole (0,01 M) à température ambiante	154
---	-----

Figure IV.2. Diagrammes des RX de (a) ZrP-R et de ses dérivés BIM-ZrP-R et BIM-ZrP-R-60°C et (b) ZrP-H et de ses dérivés BIM-ZrP-H et BIM-ZrP-H-60°C	156
Figure IV.3. Arrangements possibles de molécules du BIM au sien de l'espace interfoliaire de α -ZrP, (a) : bicouches parallèles aux feuillets, et (b) : bicouches paraffiniques	157
Figure IV.4. Projection 3D de la molécule de 2-aminobenzimidazole dans l'espace	157
Figure IV.5. Arrangement en configuration de bicouches paraffiniques des entités du BIM au sein des espaces interfoliaires de α -ZrP-R	158
Figure IV.6. Spectres IR de BIM pur et de BIM-ZrP	159
Figure IV.7. Thermogrammes ATG/DTG des échantillons de BIM-ZrP et BIM seul	160
Figure IV.8. Spectres de masse de (a) BIM-ZrP et (b) BIM	161
Figure IV.9. DRX de produit obtenu après analyse thermique de BIM-ZrP.....	162
Figure IV.10. Diagrammes des RX de α -ZrP-R et DA-ZrP	164
Figure IV.11. Projection 3D de la molécule de dodécylamine.....	165
Figure IV.12. Arrangement en structure bicouches paraffiniques des entités de DA au sein des espaces interfoliaires de α -ZrP-R	165
Figure IV.13. Spectres d'IR des échantillons DA pur et DA-ZrP	166
Figure IV.14. Thermogramme ATG/DTG de DA-ZrP	167
Figure IV.15. Spectres de masse de DA-ZrP.....	168
Figure IV.16. Spectres DRX de (a) α -Zr-R, (b) Cs-ZrP-4, et (c) Cs-ZrP-6	170
Figure IV.17. Schéma illustrant les deux conformations en monocouche (a), et en 4 couches (b) au sein des espaces interfoliaires de α -ZrP-R dans le bionanocomposite Cs-ZrP	172
Figure IV.18. Spectres IR (a) α -ZrP-R, (b) chitosane Cs, (c) acide heptanoïque HC ₇ et (d) bionanocomposite Cs-ZrP-4.....	173
Figure IV.19. ATD/DTG de chitosane pur et du nanocomposite Cs-ZrP-4.....	174
Figure IV.20. Spectre de masse du (a) chitosane pur et (b) bionanocomposite Cs-ZrP-4	175
Figure IV.21. Suivi du potentiel de corrosion en fonction du temps d'immersion du zinc dans NaCl (0,1 M) en absence et en présence d'inhibiteurs.....	177
Figure IV.22. Suivi du pH en fonction du temps d'immersion du zinc dans NaCl (0,1 M) en absence et en présence d'inhibiteurs	177
Figure IV.23. Courbes de polarisation du zinc dans une solution NaCl (0,1 M) après 24 h d'immersion	178
Figure IV.24. Micrographie MEB de la surface de zinc après immersion dans une solution NaCl (0,1 M), (a) en présence de BIM seul, (b) BIM-ZrP, et (c) Cs-ZrP-4.....	179

Figure IV.25. Spectres de DRX de zinc après immersion dans une solution NaCl (0,1M) en présence de BIM seul (a), BIM-ZrP (b), et Cs-ZrP-4 (c)	180
Figure IV.26. Diagrammes d'impédances après 24h d'immersion du zinc dans une solution NaCl (0,1 M) en absence et en présence d'inhibiteurs représentation de Bode module(a), Bode phase (b) et Circuits équivalents (c)	182
Figure IV.27. Evolution de la valeur de la résistance de polarisation R_p en fonction de la durée d'immersion du zinc dans NaCl (0,1 M) en absence et en présence d'inhibiteurs	184
Figure IV.28. Diffraction des RX de (a) : BIM-ZrP, et (b) : Cs-ZrP-4 avant et après immersion dans NaCl (0,1 M) en contact avec l'électrode du zinc durant 24 heures	185
Figure IV.29. Micrographie de la coupe transversale de l'échantillon RA-BIM-ZrP	186
Figure IV.30. Diagrammes d'impédance (a) : Bode module, et (b) Bode phase, obtenus pour le zinc revêtu par la résine alkyde chargé ou non par ATP, BIM, BIM-ZrP et Cs-ZrP, après 768h d'immersion dans la solution NaCl (0,5 M)	187
Figure IV.31. Circuits électriques équivalents modélisant le comportement électrochimique des électrodes de zinc revêtues après 768 h d'immersion en présence de (a) : BIM-ZrP et Cs-ZrP et (b) : sans inhibiteur, en présence de ATP et de BIM	188
Figure IV.32. Evolution temporel de module d'impédance (a) : à basses fréquences $ Z _{10\text{mHz}}$, et (b) à hautes fréquences $ Z _{10^5\text{Hz}}$ du zinc revêtu dans NaCl (0,5 M) en absence et en présence des inhibiteurs	189
Figure IV.33. Efficacité de protection contre la corrosion de zinc revêtu par RA-ATP A corriger sur l'axe des Y, RA-BIM-ZrP et RA-Cs-ZrP tout au long de la durée d'immersion dans NaCl (0,5 M)	190
Figure IV.34. Variation de la résistance de revêtement (a), et de la capacité de revêtement (b) en fonction de temps d'immersion	191
Figure IV.35. Schéma illustrant le mécanisme d'action de l'inhibiteur	192
Figure IV.36. Suivi en fonction de temps d'immersion de l'acier dans NaCl (0,1 M) en absence et en présence d'inhibiteurs (a) : du potentiel de corrosion (b) : du pH local ...	193
Figure IV.37. Courbes de polarisation d'acier dans une solution NaCl (0,1 M) après 24 h d'immersion en absence et en présence d'inhibiteurs	194
Figure IV.38. Diagrammes d'impédance de l'acier après 24 h d'immersion dans NaCl (0,1M), (a) Bode module et (b) Bode phase	195
Figure IV.39. Evolution des modules d'impédance obtenus à basse fréquence (10mHz) dans la solution NaCl (0,1 M) pour l'acier nu sans et avec α -ZrP, DA, DA-ZrP	196

Figure IV.40. Circuits électriques équivalent modélisant le comportement électrique de l'électrode d'acier, (a) sans et avec α -ZrP ou DA, et (b) DA-ZrP	196
Figure IV.41. Diffractogrammes de RX de DA-ZrP avant et après mesures électrochimiques	198
Figure IV.42. Micrographie MEB de la surface d'acier après immersion dans une solution NaCl (0,1 M), (a) en absence d'inhibiteur, (b) en présence de ZrP, (c) en présence de DA-ZrP	199
Figure IV.43. Diffractogrammes de RX de l'acier après immersion dans une solution NaCl (0,1 M) : (a) en absence d'inhibiteur, (b) en présence de ZrP, et (c) en présence de DA-ZrP	200
Figure IV.44. Représentation de l'impédance de l'interface acier revêtu après 384 heures d'immersion dans NaCl (0,5 M), (a) Bode module, et (b) Bode phase	201
Figure IV.45. Evolution temporel de module d'impédance (a) : à basses fréquences $ Z _{10\text{mHz}}$, et (b) à hautes fréquences $ Z _{10^5\text{Hz}}$ d'acier revêtu dans NaCl (0,5 M) en absence et en présence des inhibiteurs	202
Figure IV.46. Efficacité de protection contre la corrosion d'acier revêtu par RA-ZrP, et RA-DA-ZrP tout au long de la durée d'immersion dans NaCl (0,5 M).....	203
Figure IV.47. Circuit électrique équivalent modélisant le comportement électrochimique des électrodes d'acier revêtues après 384 h d'immersion en absence et en présence d'inhibiteurs	203
Figure IV.48. Variation en fonction de temps d'immersion de la résistance de revêtement (a), et de la capacité de revêtement (b)	204

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I.1. Caractéristiques des trois phases de phosphate de zirconium	14
Tableau I.2. Exemples d'ions échangeables de ZrP et de ses dérivés	15
Tableau I.3. Exemples de différentes espèces chimiques intercalées dans le ZrP	21
Tableau I.4. Exemples d'applications catalytiques de ZrP et de ses dérivés.....	28
Tableau I.5. Actions spécifiques sur les éléments du système matériaux-surface-milieu.....	30

Chapitre II

Tableau II.1. Tableau récapitulatif des différents échanges de α -ZrP par des cations métalliques et désignations des échantillons dérivés	66
Tableau II.2. Conditions dans lesquelles les tests électrochimiques ont été effectués.....	80
Tableau II.3. Modèles standards des circuits équivalents	83

Chapitre III

Tableau III.1. Attributions des différentes bandes de transmission observées dans les spectres FTIR des différents échantillons de α -ZrP synthétisés	93
Tableau III.2. Tableau récapitulatif des proportions des différentes phases formées à l'issu des différents échanges de α -ZrP (R ou H) par les cations Ca^{2+} , Zn^{2+} , et Mg^{2+} ...	125
Tableau III.3. Tableau récapitulatif des échanges de α -ZrP-R par cations métalliques.....	127
Tableau III.4. Valeurs des composantes des circuits électriques équivalents	134
Tableau III.5. Concentrations en mmol/L de P et Zr déterminées par ICP avec le suivi du pH pendant 168 h d'immersion	138

Chapitre IV

Tableau IV.1. Compositions en carbone, hydrogène et azote obtenues par l'analyse chimique CHN du produit dérivé BIM-ZrP.....	163
---	-----

Tableau IV.2. Compositions du composite DA-ZrP en carbone (C), hydrogène (H) et azote (N) déterminées par l'analyse chimique CHN.....	169
Tableau IV.3. Valeurs des E_{corr} et de i_{corr} à partir des courbes de polarisations	179
Tableau IV.4. Valeurs des composantes des circuits électriques équivalents	183
Tableau IV.5. Résultats de simulation des diagrammes d'impédance des différents échantillons	197

Abréviations

APTES : Aminopropyltriéthoxysilane

ATP : dihydrogénotriphosphate d'aluminium dihydraté

BIM : 2 aminobenzimidazole

C : Capacité

C₇ : Acide heptanoïque

CEC: Capacité d'échange cationique

CHN : Analyse chimique élémentaire

CPE : Constant Phase Element

Cs : Chitosane

DA : Dodécylamine

DRX : Diffraction des rayons X

ECS : Electrode au calomel saturée

ENH : Electrode normale à hydrogène

ICP : La spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif

IRTF : Spectroscopie Infrarouge par Transformée de Fourier

MEB : Microscopie électronique à balayage,

NIST : Institut National des Standards et Technologies

psi : La livre-force par pouce carré (pound-force per square inch)

R : Résistance

RA : Résine alkyde

RA-ATP : Résine alkyde chargée par ATP

RA-BIM : Résine alkyde chargé par 2-aminobenzimidazole

RA-BIM-ZrP : Résine alkyde chargée par ZrP intercalé par 2-aminobenzimidazole

RA-Ca²⁺-ZrP : Résine alkyde chargée par Ca²⁺-ZrP

RA-Cs-ZrP : Résine alkyde chargée par ZrP modifié par chitosane protoné

RA-DA-ZrP: Résine alkyde chargé par ZrP modifié par la dodécylamine

RA-ZrP : Résine alkyde chargée par α -ZrP

SECM : La microscopie électrochimique à balayage

SIE : Spectroscopie d'Impédance Electrochimique

SIEL : Spectroscopie d'Impédance Electrochimique Locale

TG.SM : Thermogravimétrie couplée à la spectrométrie de masse

ZrP : Orthophosphates de zirconium

Introduction générale

La corrosion résulte d'une action chimique ou électrochimique d'un environnement sur les métaux et les alliages. C'est un fléau qui touche les matériaux utilisés dans de nombreux domaines industriels : industries pétrolières, chimiques, électriques, nucléaires, installations portuaires, génie civil, santé, environnement et agroalimentaire. Les conséquences sont importantes dans divers domaines et en particulier dans l'industrie : arrêt de production, remplacement des pièces corrodées, accidents et risques de pollutions sont des événements fréquents avec parfois de lourdes incidences économiques. La corrosion provoque des pertes économiques importantes de 2,5 billions de dollars dans le monde (3 à 4 % du PIB des pays industrialisés) d'après CEFACOR (Centre Français de l'Anticorrosion). Ainsi, elle provoque 28 milliards d'euros de pertes en France, et entre 375 et 875 milliards de dollars américains de pertes par an aux Etats-Unis selon NACE (National Association of Corrosion Engineers- 2016). Au Maroc, une étude de la COMACAC (Confédération marocaine pour la certification en anticorrosion) estime la charge de la lutte contre la corrosion à 5 % du PIB national.

Aujourd'hui, la protection contre la corrosion comprend une panoplie de traitements tels que la protection cathodique, les traitements de surface par revêtement métallique ou polymérique, ou encore la modification du milieu corrosif par ajout d'inhibiteurs de corrosion. En effet, ces derniers constituent un moyen original pour lutter contre la corrosion. Ce sont des substances qui, lorsqu'elles sont ajoutées à faibles concentrations dans des milieux corrosifs, diminuent voire empêchent, la réaction du métal avec son environnement. La tendance actuelle est la combinaison de deux ou plus de ces moyens de protection.

Parmi les méthodes les plus utilisées pour protéger les structures métalliques industrielles, on trouve les revêtements organiques chargés en inhibiteurs de corrosion. Les additifs pour peinture connus pour leur efficacité inhibitrice contre la corrosion sont les chromates, les molybdates, les tungstates, les vanadates, les phosphates, ou les polyphosphates, ainsi que les cations métalliques tels que les ions de zinc ou de l'aluminium [1-3]. Cependant, ces composés présentent une toxicité importante (pour les chromates) et/ou un effet néfaste pour l'environnement (pour le zinc). L'action inhibitrice des particules de ces pigments incorporés dans les peintures s'opère via leur dissolution au contact de l'eau et des ions dotés des propriétés d'inhibition doivent diffuser et atteindre la surface métallique pour réparer et inhiber le phénomène de corrosion [4].

Plusieurs études ont montré que des sels solubles à base de cérium, lanthane, yttrium [5] et de calcium [6] peuvent être considérés comme des inhibiteurs inorganiques non

toxiques. Néanmoins, leur utilisation directement dans les revêtements peut conduire à leur consommation rapide. Afin de remédier à ce problème, des recherches intensives ont été consacrées à l'étude de l'intérêt de les encapsuler dans des composés jouant le rôle de microréservoirs et permettant ainsi leur libération progressive, et par conséquent assurant la longévité de leur effet de protection contre la corrosion métallique. A cet effet, les matériaux susceptibles d'assurer le rôle des microréservoirs des inhibiteurs de corrosion sont de type lamellaire. Leur structure consiste en l'empilement de feuillets, généralement de nature inorganique. Ces derniers peuvent être soit neutres tels que les sulfures métalliques MPS_3 ($M = Mn, Zn, Cd$), soit anioniques de types hydroxydes doubles lamellaires (HDL) ou les sels basiques d'hydroxydes, ou soit cationiques tels que les minéraux argileux de types smectites (montmorillonite, beidellite, ...) ou fibreux (palygorskite).

L'orthophosphate de zirconium de type α de formule $Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ (désigné par α -ZrP) est un composé lamellaire qui s'apparente aux minéraux argileux de type smectites dans le sens qu'il est doté de propriété d'échange cationique (CEC) bien qu'elle ne soit pas régie par le même mécanisme. En effet, l'échange ionique s'opère au sein des smectites entre les cations d'une solution et les cations localisés dans les espaces interlamellaires. En revanche, au sein de α -ZrP, des cations organiques ou inorganiques peuvent s'échanger avec les protons H^+ des groupements -POH pendants dans les espaces interfeuillets. Seulement, la capacité d'échange cationique de α -ZrP est environ 6 fois plus importante que celle des minéraux smectites. De plus, en raison de leur caractère acide, ces protons peuvent également réagir avec des bases, en l'occurrence des amines, conduisant ainsi à leur intercalation au sein des espaces interfoliaires de α -ZrP.

La présente thèse s'inscrit dans la thématique commune de recherche entre les deux partenaires LMCN de Marrakech et l'IJL de Nancy, qui a abouti au doctorat en cotutelle soutenu par A. Ait Aghzzaf [7] sur l'utilisation des minéraux argileux d'origine marocaine, nommément la beidellite et la palygorskite, en tant que microréservoirs des inhibiteurs de corrosion. Dans le même sens, et au vu des propriétés communes susmentionnées, les deux partenaires ont décidé de continuer leurs efforts de collaboration en transposant à α -ZrP l'approche fructueuse mise au point pour les minéraux argileux dans le développement de systèmes d'inhibiteurs de corrosion dits « intelligents », et ce, toujours dans le souci et l'objectif de valoriser des ressources minérales naturelles, à savoir le phosphate dans ce cas. A cet égard, il importe de noter que lors de l'entreprise des travaux de cette thèse, il n'y a eu à notre connaissance aucune étude dans la littérature portant sur l'utilisation de α -ZrP comme micro-réservoir d'inhibiteurs de corrosion. Ce n'est que très récemment que ce thème de

recherches commence à susciter l'intérêt de la communauté scientifique comme en témoignent les quelques travaux très récents qui viennent d'être publiés [8].

L'objectif principal de cette étude est donc le développement de pigments à base de α -ZrP fonctionnalisés avec des entités inhibitrices de la corrosion aqueuse des métaux. Ces derniers sont dispersés dans de nouvelles formulations de peintures permettront leur protection prolongée via le relargage progressif des entités inhibitrices de la corrosion accompagnée de la rétention des entités corrosives : Cl^- , H_3O^+ et OH^- . Pour y parvenir, la démarche adoptée se compose de plusieurs étapes consistant principalement en :

- la synthèse de α -ZrP par la méthode de reflux et la voie hydrothermale ainsi que leurs caractérisations multi-échelles ;
- l'exploration des possibilités d'intercalation par échange ionique des H^+ labiles de α -ZrP par des entités cationiques dotées de propriétés d'inhibition de la corrosion, comme Ca^{2+} , Zn^{2+} et Mg^{2+} , et l'anion heptanoate via le polycation du chitosane ;
- l'exploration des voies d'insertion par le biais de réaction acido-basique des H^+ labiles de α -ZrP avec des entités organiques basiques connues pour leurs propriétés inhibitrices de la corrosion, en l'occurrence le 2aminobenzimidazole et la dodécylamine.

Ce mémoire est structuré en quatre grands chapitres décrits comme suit :

- le premier chapitre présente une étude bibliographique à travers laquelle une synthèse des connaissances publiées d'une part, sur les différents aspects ayant trait à la structure, aux propriétés d'échange cationique, acido-basiques et d'intercalation ainsi qu'aux applications versatiles de l'orthophosphate de zirconium, et d'autre part sur le fléau de corrosion aqueuse des métaux, les mécanismes qui l'engendrent et les différents moyens d'en protéger les substrats métalliques.
- le deuxième chapitre s'attèle d'abord à la description des conditions mises en jeu dans les différentes méthodes de synthèse de l'orthophosphate de Zr ainsi que dans les procédures variées de sa modification par des cations métalliques et des composés organiques. Ensuite, on y expose les différentes techniques de caractérisations et d'analyses multi-échelles des différents échantillons élaborés au cours de ce travail, ainsi que les conditions et les appareils ayant servi à la réalisation des mesures électrochimiques.
- le troisième chapitre porte, dans sa première partie, sur la présentation et la discussion des résultats issus des différentes caractérisations physicochimiques obtenues sur les deux types d'échantillons de α -ZrP synthétisés et leurs dérivés obtenus via des réactions d'échanges cationiques des protons H^+ labiles par des ions Ca^{2+} , Zn^{2+} et Mg^{2+} . Par ailleurs,

la deuxième partie présente les résultats issus de l'étude des performances électrochimiques des différentes charges développées à base de α -ZrP ou de ses composés dérivés. Ces inhibiteurs sont étudiés à l'état libre ou incorporé dans la résine alkyde revêtant des substrats de zinc trempés dans un milieu NaCl (0,5 M) tout en les comparant au pigment commercial ATP.

- le quatrième chapitre est consacré, d'une part à l'étude des propriétés d'intercalation de α -ZrP par trois composés organiques inhibiteurs de la corrosion, à savoir le 2-aminobenzimidazole, la dodécylamine, et l'ion heptanoate via l'intercalation préalable du polycation du chitosane. D'autre part, les performances d'inhibition de la corrosion de ces charges ainsi développées vis-à-vis du substrat du zinc et/ ou l'acier doux en milieu NaCl (0,1 M) ont été étudiées directement à l'état libre ou en les dispersant dans des revêtements de résine d'alkyde.

Enfin, une conclusion générale, rassemblant les résultats les plus probants issus de ce travail, clôt ce manuscrit tout en dégageant les perspectives ouvertes par cette étude.

Références

- [1] M. Bethencourt, F. J. Botana, M. Marcos, R. M. Osuna, and J. M. Sánchez-Amaya, “Inhibitor properties of ‘green’ pigments for paints,” *Prog. Org. Coatings*, vol. 46, no. 4, pp. 280–287, 2003.
- [2] P. de Lima-Neto, A. P. de Araújo, W. S. Araújo, and A. N. Correia, “Study of the anticorrosive behaviour of epoxy binders containing non-toxic inorganic corrosion inhibitor pigments,” *Prog. Org. Coatings*, vol. 62, no. 3, pp. 344–350, 2008.
- [3] C. Deyá, G. Blustein, B. del Amo, and R. Romagnoli, “Evaluation of eco-friendly anticorrosive pigments for paints in service conditions,” *Prog. Org. Coatings*, vol. 69, no. 1, pp. 1–6, 2010.
- [4] J. Sinko, “Challenges of chromate inhibitor pigments replacement in organic coatings,” *Prog. Org. Coatings*, vol. 42, no. 3, pp. 267–282, 2001.
- [5] B. R. W. Hinton and L. Wilson, “The corrosion inhibition of zinc with cerous chloride,” *Corros. Sci.*, vol. 29, no. 8, pp. 967–985, Jan. 1989.
- [6] a. A. Aghzzaf, B. Rhouta, E. Rocca, A. Khalil, and J. Steinmetz, “Corrosion inhibition of zinc by calcium exchanged beidellite clay mineral: A new smart corrosion inhibitor,” *Corros. Sci.*, vol. 80, pp. 46–52, 2014.
- [7] A. Ait Aghzzaf, “Argiles en tant que réservoirs d’inhibiteurs de corrosion métallique issus de ressources naturelles dans des peintures pour la protection des métaux,” 2014.
- [8] S. Li, “Advanced Anticorrosion Coatings Prepared from Polybenzoxazine/ α -zirconium Phosphate Nanocomposites,” *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 13, pp. 2661–2675, 2018.

Chapitre I

Revue bibliographique

Introduction	7
I.1 Orthophosphate de zirconium (ZrP)	7
I.1.1 Méthodes d'élaboration.....	7
I.1.2 Structures de ZrP	8
I.1.3 Phases de ZrP.....	9
I.1.4 Propriétés de α -ZrP	12
I.1.5 Applications de α -ZrP.....	27
I.2 Protection contre la corrosion	29
I.2.1 Généralités	29
I.2.2 Moyens de protection contre la corrosion.....	30
I.2.3 Inhibiteurs de la corrosion	31
I.2.4 Stabilité et corrosion du zinc et de l'acier.....	43
I.3 Conclusion	50
Références	52

Ce chapitre se compose de deux grandes parties dans lesquelles nous avons passé exhaustivement en revue des données bibliographiques ayant trait aux généralités sur les orthophosphates de zirconium et sur les différents principes de protection contre la corrosion. Il nous a paru judicieux de commencer d'abord, dans la première partie, par un rappel des différentes phases d'orthophosphate de zirconium avec leurs structures, en s'intéressant en particulier à la phase α , et par la suite la présentation de leurs propriétés d'échange cationique et d'intercalation et les domaines de leur application. Par ailleurs, la deuxième partie est dédiée à une revue générale sur les méthodes de protection contre la corrosion en mettant l'accent d'avantage sur les inhibiteurs de corrosion et leur classification.

Introduction

Le composé de phosphate de zirconium (noté ZrP) a considérablement attiré l'attention ces dernières années, en raison de son aptitude à être modifié par différentes espèces chimiques conduisant aux composés dérivés de structure contrôlée, dotés de fonctionnalités intéressantes susceptibles d'être utilisées dans de nombreuses et versatiles applications telles que : des nanocomposites à base de polymères, des piles à combustibles, des échangeurs d'ions, ... Cette aptitude du ZrP à être modifiée est due à sa structure lamellaire au sein de laquelle l'échange ionique par diverses espèces chimiques ou la réaction acido-basique dans des conditions de chimie douce peuvent se produire en conduisant à des matériaux intercalés voire exfoliés.

I.1 Orthophosphate de zirconium (ZrP)

Les orthophosphates de zirconium (abréviés ZrP) sont des acides inorganiques, et des échangeurs d'ions qui ont une structure lamellaire répondant à la formule chimique $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Ils ont suscité un grand intérêt dès la découverte de leur comportement comme échangeurs d'ions en 1950 [1, 2]. Beaucoup d'études ont été principalement orientées vers l'élucidation des propriétés d'échange ionique alors que peu d'attention a été accordée à la composition ou à la structure de ce type de phosphate. Ces matériaux présentent également une stabilité thermique et chimique, une résistance aux rayonnements ionisants, ainsi qu'une grande capacité à incorporer différents types de molécules entre leurs couches.

I.1.1 Méthodes d'élaboration

L'élaboration de zirconium de phosphate a connu une évolution chronologique. Avant 1964, toutes les recherches sur les phosphates de zirconium reportées concernaient leur élaboration sous forme de gels amorphes de compositions variables [3]. Cette forme amorphe est obtenue sous forme d'un précipité gélatineux dès lors qu'un excès d'acide phosphorique ou de phosphate soluble est ajouté à un sel de zirconium soluble avec un rapport molaire de $\text{PO}_4/\text{Zr} = 2$. Ce composé a été représenté par De Boer [4] comme un sel d'hydrogénophosphate $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Cependant, d'autres chercheurs [5] ont supposé que l'ion zirconyl, ZrO^{2+} , serait précipité dans la solution aqueuse et par conséquent, le composé sera représenté comme $\text{ZrO}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$. Suite à ces études, Clearfield et Stynes [2] ont publié en 1964 que le phosphate de zirconium peut être formulé par plutôt $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Ces auteurs sont parvenus pour la

première fois à préparer un composé cristallin en procédant au chauffage au reflux du gel préalablement formé dans un excès d'acide phosphorique. Postérieurement, la structure cristalline a été déterminée, résolue et affinée pour révéler un composé stratifié [6, 7]. Par la suite, une seconde forme feuilletée de phosphate de zirconium a été découverte [8], et a été partiellement déterminée pour le composé à base de zirconium [9]. Le composé ZrP existe donc sous deux formes : $Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ désigné par α -ZrP et $Zr(HPO_4)_2 \cdot 2H_2O$ désigné par γ -ZrP. D'autres méthodes de synthèse ont été étudiées afin d'obtenir différents taux de cristallinité et de tailles de particules de ZrP, telles que la méthode hydrothermale à haute température ou l'utilisation d'une concentration bien définie de l'acide fluorhydrique (HF) [10].

I.1.2 Structures de ZrP

A l'instar de l'évolution chronologique sus-décrite qu'a connue le mode d'élaboration de phosphate de zirconium, l'étude de la structure a connu aussi une progression dans le temps. Blumenthal [11] a été le premier à avoir proposé la formule structurale suivante pour le phosphate de zirconium:

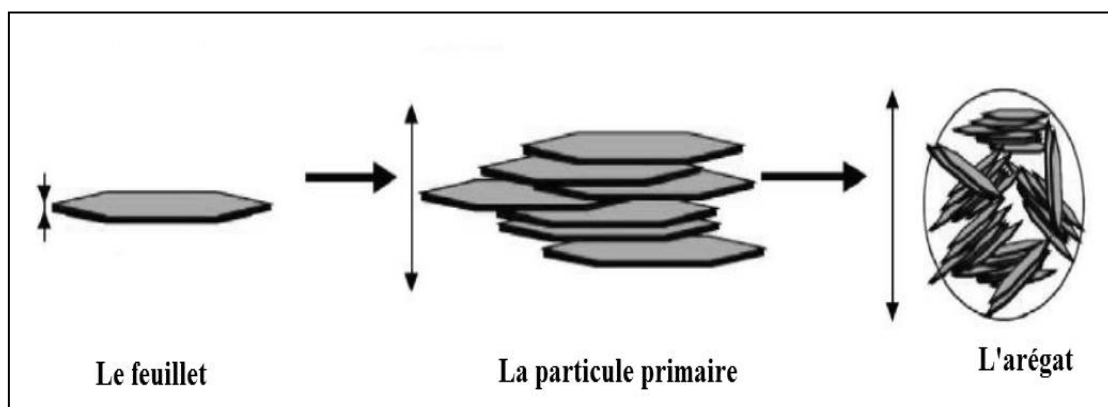
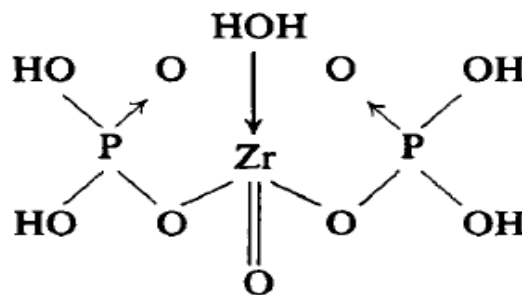


Figure I.1. Structure feuilletée de ZrP

Après la découverte du phosphate de zirconium cristallisé et en quête de comprendre ses propriétés physico-chimiques, Clearfield et Stynes [2] ont cherché d'abord à déterminer sa composition chimique et à résoudre sa structure cristalline de type $Zr(HPO_4)_2 \cdot xH_2O$. De même, les caractérisations structurales effectuées par ces auteurs sur la phase cristalline du phosphate de zirconium, ont montré qu'elle se présente macroscopiquement sous la forme d'une structure lamellaire caractérisée par l'empilement de feuillets ayant la forme de disques uniformes [6] (Figure I.1).

I.1.3 Phases de ZrP

Les structures des trois variétés de phosphate de zirconium (α -ZrP, β -ZrP et γ -ZrP) diffèrent principalement par la nature du contenu dans leurs espaces inter-laminaires ainsi que par le mode de cohésion des feuillets au sein de leurs structures.

I.1.3.1 Phase α -ZrP

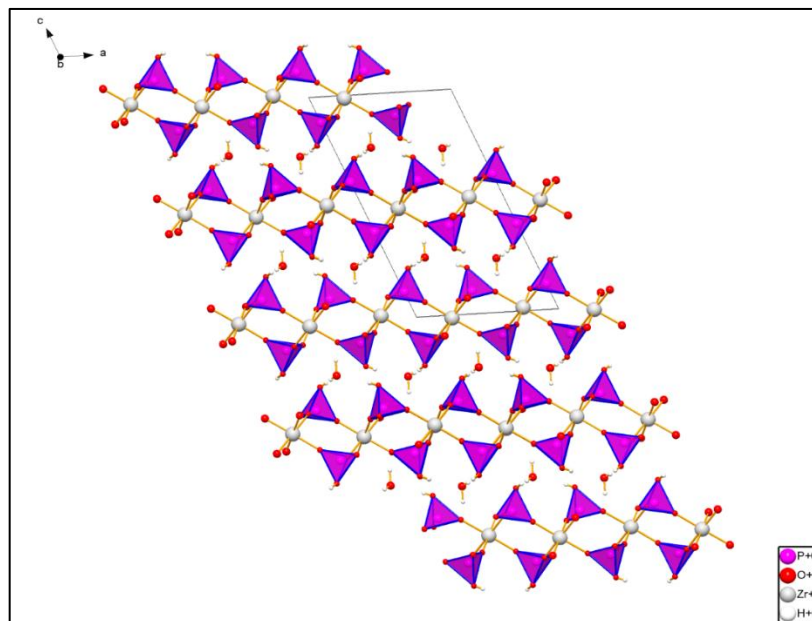


Figure I.2. Structure de la phase α -ZrP

La structure de α -ZrP est lamellaire (Figure I.2) [7], dans laquelle chaque feuillet est constitué d'une couche d'ions Zr (IV) prise en sandwich entre deux couches de groupements de hydrogénophosphate (HPO_4). La distance entre le plan de Zr et celui à base du phosphore (PO_4) est estimée être d'environ 1,64 Å [8]. Chaque atome de zirconium occupe le centre d'un octaèdre

formé avec les ions oxygène appartenant chacun à un des six groupements PO_4 différents. Trois atomes d'oxygène se localisent au-dessus du plan moyen des atomes de zirconium, alors que les trois autres se trouvent en dessous de ce plan. Chaque groupement PO_4 agit comme un ligand par le biais de trois oxygènes et selon trois directions différentes, à trois zirconiums différents. Le quatrième oxygène apical restant et portant l'hydrogène (OH) pointe perpendiculairement au feuillet vers l'espace interlamellaire. Le long des surfaces de deux feuillets opposés, ces groupes hydroxyles s'orientent d'une manière alternée de haut en bas et de bas en haut. La distance moyenne P – O dans le groupement P – OH est d'environ 1,58 Å [8]. Dans cette structure, les groupements contigus de HPO_4 issus des feuillets adjacents se disposent de sorte qu'ils ne soient pas face à face en créant ainsi entre eux des cavités zéolitiques dans les espaces interfeuillets. Une cavité existe par formule structurale unitaire, de $\alpha\text{-ZrP}$ dans laquelle réside une molécule de H_2O ; ce qui explique sa formulation par $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. La cohésion de la structure est assurée par des liaisons hydrogènes entre des molécules d'eau et des groupements de HPO_4 ($\text{H}_2\text{O} \dots \text{HOPO}_3$).

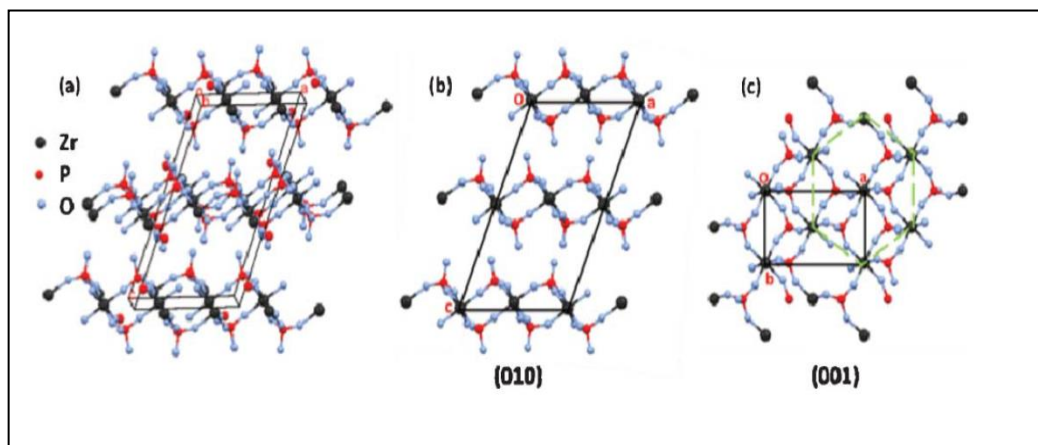


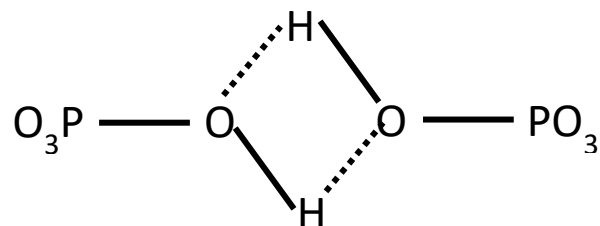
Figure I.3. Structure cristalline de $\alpha\text{-ZrP}$ et sa maille monoclinique: (a) projection dans l'espace 3D, (b) projection sur le plan (010) et (c) projection sur le plan (001)

La phase $\alpha\text{-ZrP}$ est reportée cristalliser dans une maille monoclinique (Figure I.3) [12] avec les paramètres: $a = 9,060 \text{ \AA}$, $b = 5,297 \text{ \AA}$, $c = 15,414 \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 101,71^\circ$ et dont le groupe d'espace est $\text{P}21/n$ [7]. La distance basale caractéristique de $\alpha\text{-ZrP}$, correspondant à la somme des épaisseurs du feuillet (0,63 nm) et de l'espace interlamellaire occupé par les molécules d'eau (0,1 nm), est reporté être de l'ordre de 0,77 nm [13].

I.1.3.2 Phase β -ZrP

Les structures de β -ZrP et γ -ZrP sont constituées essentiellement de la même entité chimique fondamentale de la structure α -ZrP. Autrement dit, les structures des composés β -ZrP et γ -ZrP sont également de type lamellaire dans lesquelles le feuillet se compose, comme décrit plus exhaustivement auparavant pour α -ZrP, de l'association de couches d'ions de Zr (IV) et de groupements d'hydrogénophosphate (HOPO_3).

La phase β est obtenue en séchant soigneusement le produit α -ZrP à température ambiante, sous vide et en présence du desséchant : le sulfate de calcium anhydre. Ainsi, la composition chimique, $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$, révèle qu'elle diffère de α -ZrP par l'absence de molécule d'eau dans les espaces interfoliaires, ce qui provoque l'alignement des groupements HOPO_3 , issus des deux feuillets opposés voisins, au sein des espaces interlamellaires. La cohésion des feuillets entre eux est alors assurée dans β -ZrP par des liaisons hydrogènes entre les groupements hydrogénophosphates [7] contigus selon le schéma suivant:



En tenant compte des distances évoquées ci-dessus pour α -ZrP, entre les plans de Zr et ceux à base de P d'une part et de la liaison -P-OH pendante d'autre part, auxquelles on ajoute la distance oxygène – oxygène, estimée être aux alentours de 2,84 Å [14], la distance basale de β -ZrP est de l'ordre de 9,28 Å, supérieure à celle de α -ZrP .

I.1.3.3 Phase γ -ZrP

La structure de la phase γ -ZrP a été déterminée par Poojary et col [15] à partir d'un échantillon cristallin. γ -ZrP se cristallise dans le système monoclinique, dont le groupe spatial est $\text{P}2_1$, $a = 5,3825 \text{ \AA}$, $b = 6,6337 \text{ \AA}$, $c = 12,4102 \text{ \AA}$, $\beta = 98,687^\circ$ et $Z = 2$, les atomes de Zr et un des groupes phosphate sont situés presque dans le plan. L'atome de Zr forme un octaèdre en coordination avec quatre atomes d'oxygène liés au groupe de phosphate et par deux atomes d'oxygène du groupe dihydrogénophosphate. Les deux autres oxygènes du groupe

dihydrogénophosphate sont liés aux protons (-POH) et se projettent à l'intérieur dans l'espace interfoliaire ou vers l'extérieur à partir des surfaces externes. Ces groupes hydroxyles sont liés à leur tour par l'hydrogène les uns aux autres aux molécules d'eau, pour former une chaîne en zigzag le long de l'axe b. Les molécules d'eau résident dans les poches de ces groupes (Figure I.4) [7].

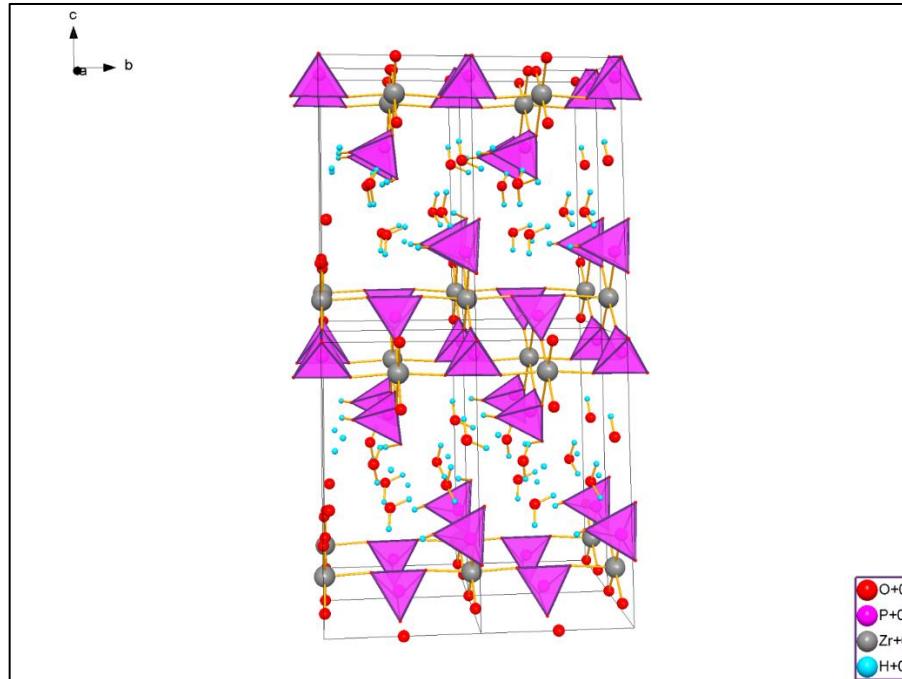


Figure I.4. Structure de la phase γ -ZrP

Des études antérieures de Clayden [16], en utilisant des données de la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) de spin magique ^{31}P (MAS), ont montré que γ -ZrP contient deux types de groupements de phosphates en quantités égales. Le premier type non échangeable $\text{P}(\text{OZr})_4$, le deuxième type de groupement dit dihydrogénophosphate $\text{P}(\text{OZr})_2(\text{OH})_2$, tandis que la phase α -ZrP ne contient que des groupements de type hydrogénophosphates $\text{P}(\text{OZr})_3(\text{OH})$.

I.1.4 Propriétés de α -ZrP

La présence des entités -P-OH dans les structures des différentes variétés de phosphate de zirconium confèrent à ces matériaux un caractère acide, des propriétés de catalyse, d'échange ionique des protons H^+ par des entités cationiques, d'intercalation et de conduction ionique via une réaction acido-basique, alors que la structure de la couche reste pratiquement inchangée [17].

I.1.4.1 Chimie d'intercalation de α -ZrP

L'intercalation de α -ZrP désigne l'insertion de différentes entités au sein des espaces interfoliaires de ce matériau hôte, dans le but d'améliorer ses performances pour qu'il soit largement appliqué dans différents domaines. L'intercalation de α -ZrP s'effectue selon deux types de mécanismes : soit par échange cationique, soit par réaction acido-basique. Il importe de noter que généralement, l'intercalation est affectée par le taux de cristallinité, c'est-à-dire la taille des cristallites du matériau hôte (α -ZrP), autrement dit, moins α -ZrP est cristallisé, plus l'intercalation d'espèces dans les espaces interfoliaires est facile et efficace. En effet, il est reporté que l'intercalation au sein des matériaux de type feuilleté, tels que les minéraux argileux [18] et ZrP [19] mettent en jeu deux étapes: (1) les espèces invitées pénètrent par les bords des cristallites de la structure lamellaire, et (2) diffusent, ensuite, des bords vers le centre de la région des cristallites. Ainsi, un taux de cristallinité faible implique la présence de distorsions ou même de défauts sur la structure, alors, l'énergie d'activation requise pour la deuxième étape de diffusion devient faible [19].

a. Intercalation des cations métalliques

Les échanges cationiques des protons au sein de α -ZrP par différents types de cations métalliques peuvent se produire soit à l'intérieur des feuillets de α -ZrP, soit à l'extérieur, ou soit les deux [20] comme l'illustre la figure I.5.

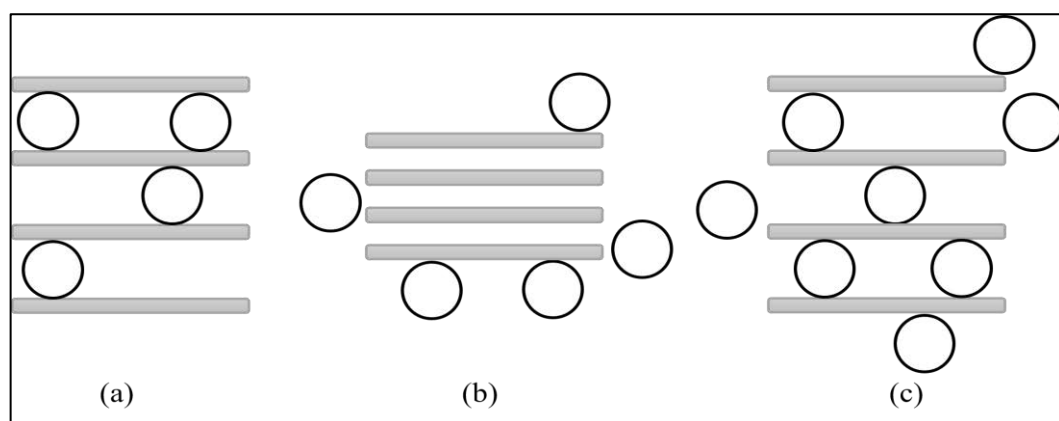


Figure I.5. Types d'échange ionique au sein de α -ZrP, (a) à l'intérieur des couches de α -ZrP, (b) à l'extérieur, et (c) les deux

Ces différents modes d'échange se produisent selon la taille des cations. Pour ceux de grandes tailles, dont le rayon ionique est supérieure à 0,13 nm, ils s'insèrent difficilement dans les positions de réseau occupées par les molécules d'eau sans écarter au préalable les feuillets [21, 22]. De ce fait, l'échange s'effectue principalement à l'extérieur. La quantité de cations échangés contre les protons de ZrP définit, d'ailleurs, la capacité d'échange cationique (CEC) du matériau hôte. Elle dépend de la nature de cation que l'on utilise, du pH de milieu d'échange, de la température et de tous les facteurs qui peuvent modifier les cinétiques d'échange comme la concentration et l'agitation des suspensions utilisées. Les capacités d'échange cationique déterminées par de simples titrations pour les différentes phases de phosphate de zirconium sont présentées dans le tableau I.1.

Tableau I.1. Caractéristiques des trois phases de phosphate de zirconium

Phase	Formule chimique	CEC (meq/g) ou (mmoles de H ⁺ /g de ZrP)	Densité (gm/cm ³)	Distance interfoliaire (nm)
α-ZrP	Zr(HPO ₄) ₂ . H ₂ O	6,64	2,72	0,75
β-ZrP	Zr(HPO ₄) ₂	3,53 [23]	--	0,92
γ-ZrP	Zr(HPO ₄) ₂ .2H ₂ O	3,53 [23]	1,80 [24]	1,24

De nombreuses études ont reporté les possibilités d'échanges ioniques du α -ZrP par divers types de cations comme le montre le tableau I.2 [20]. Dans la cas des cations métalliques monovalents, les protons labiles H⁺ de α -ZrP peuvent être remplacés par des cations monovalents tels que Li⁺, Na⁺, K⁺, et Cs⁺ induisant une augmentation de la distance interlamellaire dont l'ordre de grandeur dépend de leur état d'hydratation [25].

L'échange ionique K⁺/H⁺ par exemple est exothermique avec une constante d'équilibre d'environ 3×10^{-5} , des variations d'enthalpie et d'entropie d'environ 1,58 kcal/mol et -15,3 kcal/mol respectivement [26].

Tableau I.2. Exemples d'ions échangeables de ZrP et de ses dérivés

Structure	Ion(s) exchanged	Focus
ZrP embedded in glass wool	$\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Cs}^+$	Behavior
ZrP	$\text{Au}^{+3}, \text{Cu}^{+2}, \text{Ag}^+$	Separation
ZrP _{crystalline}	$\text{Sr}^{+2}, \text{Ba}^{+2}$	Behavior
ZrP _{crystalline}	$\text{Mg}(\text{OH})_2, \text{Ca}(\text{OH})_2,$ $\text{Sr}(\text{OH})_2, \text{Ba}(\text{OH})_2$	Hydroxide
α -ZrP	$\text{Na}^+, \text{Mg}^{+2}, \text{Cs}^+$	Behavior
$\text{NaZrH}(\text{PO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Cs}^+$	Behavior
ZrP _{crystalline}	$\text{Mn}^{+2}, \text{Co}^{+2}, \text{Ni}^{+2}, \text{Cu}^{+2},$ Zn^{+2}	Behavior
ZrP _{gel}	$\text{Cu}^{+2}, \text{Fe}^{+2}, \text{Fe}^{+3}, \text{Al}^{+3}$	Separation
ZrP _{crystalline}	Cs^+, Rb^+	Behavior
ZrP	Th, Pa, U, Np, Pu	Behavior
α -ZrP	NH_4^+	Behavior
α -ZrP	$\text{Mg}^{+2}, \text{Co}^{+2}, \text{Ni}^{+2}, \text{Cu}^{+2},$ Zn^{+2}	Behavior
ZrP _{crystalline}	$\text{Rb}^+, \text{Na}^+, \text{Ag}^+, \text{Li}^+$	Selectivity
ZrP _{crystalline}	$\text{Cr}^{+3}, \text{La}^{+3}, \text{Tl}^{+3}$	Behavior
ZrP _{crystalline}	$\text{NH}_3, \text{NH}_4^+$	Behavior
ZrP _{crystalline}	$\text{Mg}^{+2}, \text{Co}^{+2}, \text{Ni}^{+2}, \text{Zn}^{+2}$	Mechanism
$\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Cs}^+$	Microcrystals
Zr(IV) acid phosphate	$\text{Mg}^{+2}, \text{Ca}^{+2}, \text{Ba}^{+2},$ $\text{Cu}^{+2}, \text{Zn}^{+2}, \text{La}^{+3}$	Microcrystals
ZrP	Alkaline metals	Acetate salts
ZrP	Alkaline, Cu^{+2}	Behavior
α -ZrP	$\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Cs}^+$	Behavior
ZrP _{crystalline}	$\text{Co}(\text{NH}_3)_4^{+3}$	Behavior
ZrP	UO_2^{+2}	Behavior
ZrP _{amorphous}	Alkali metals	Thermodynamics
ZrP _{crystalline}	Alkali metals	Thermodynamics
α -ZrP	$\text{Co}(\text{NH}_3)_4^{+3}$	Behavior
α -ZrP	$\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{+2}$	Behavior
Polyacrylamide ZrP	$\text{Cs}^+, \text{Co}^{+2}, \text{Ce}^{+3}$	Behavior
α -ZrP	VO^{+2}	Behavior
ZrP	$\text{I}^-, \text{Br}^-, \text{Cl}^-, \text{ClO}_4^-,$ $\text{NO}_3^-, \text{SO}_4^{-2}$	Behavior
ZrP	U	Behavior
α -ZrP	$\text{Fe}^{+2}, \text{Fe}^{+3}$	Behavior
ZrP _{gel}	Sr, Y	Behavior
α -ZrP	$\text{Ag}^+, \text{Cu}^{+2}$	Molten Salt

Cet échange dépend de la nature du contre-ion. A cet égard, il est reporté [26] que les vitesses d'échange Na^+/H^+ augmentent dans l'ordre suivant : $\text{I}^- < \text{Br}^- < \text{Cl}^- < \text{ClO}_4^- < \text{NO}_3^- < \text{SO}_4^{2-}$. Dans le même sens, l'ion acétate est reporté faciliter l'échange ionique des alcalinoterreux par déprotonation des groupes HPO_4^- [27]. De plus, cet échange s'effectue en deux étapes [28].

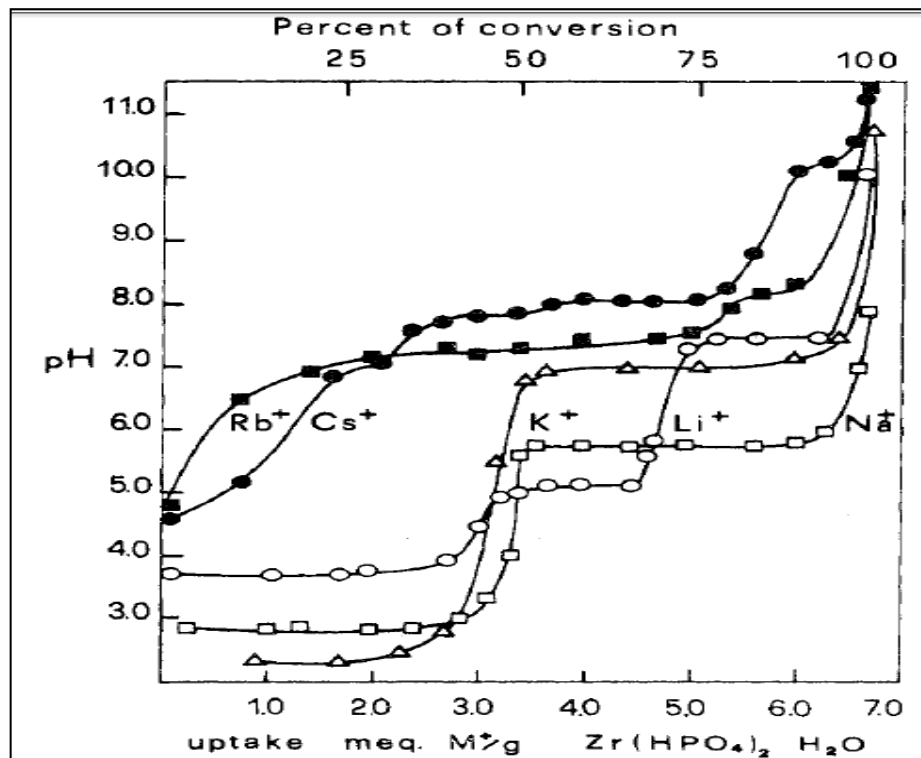
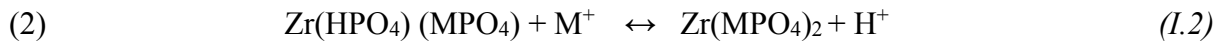
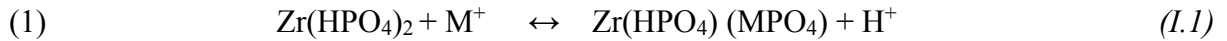


Figure I.6. Courbes de variation du pH mises en jeu lors de l'échange ionique du ZrP par différents ions métalliques alcalins

Ces deux étapes peuvent être suivies, dans le cas de composés de phosphate de Zr, par pH-métrie. Chaque étape correspond à un palier de pH avec un mode de réarrangement des espèces ioniques au sein de la structure du matériau hôte lors de l'échange cationique, tandis qu'une augmentation du pH indique que le processus n'a pas lieu, comme le montre figure I.6 [2].

En se basant sur la structure de α -ZrP, les deux étapes se produisent comme suit [2] : (1) les cations M^+ déplacent initialement les hydrogènes des groupes $-\text{P}-\text{OH}$ qui sont liés par la liaison hydrogène aux molécules d'eau. Les protons libérés forment des ions hydroniums avec

les molécules d'eau du réseau et ceux-ci diffusent hors du réseau sous l'influence des cations entrants. Les cations occupent alors les positions libérées dans le réseau par les molécules d'eau. La deuxième étape (2) du procédé d'échange se produit lorsque toutes les molécules d'eau ont été déplacées, c'est-à-dire lorsqu'une mole de cation a été échangée par mole de phosphate de zirconium; ce qui implique la rupture des liaisons hydrogènes lorsque les cations sont insérés entre les couches, provoquant, ainsi, leur écartement progressif.

Contrairement à l'échange cationique par les cations monovalents, l'échange cationique de α -ZrP par les cations divalents est procédé par une seule étape d'échange. Alberti et col [29] ont trouvé que la courbe de titration de α -ZrP par le Sr^{2+} présente un seul point d'équivalence selon la réaction suivante :



La même étude était faite sur le Ba^{2+} [30] et le Ca^{2+} par Harvie et Nancollas [31] qui ont révélé l'existence d'un seul plateau durant la titration de α -ZrP, et que l'échange total se fait à faible valeur de pH. Le réarrangement suggéré des cations divalents dans l'espace interfoliaire de α -ZrP est reporté sur la figure I.7 par Alberti et Costantino [30].

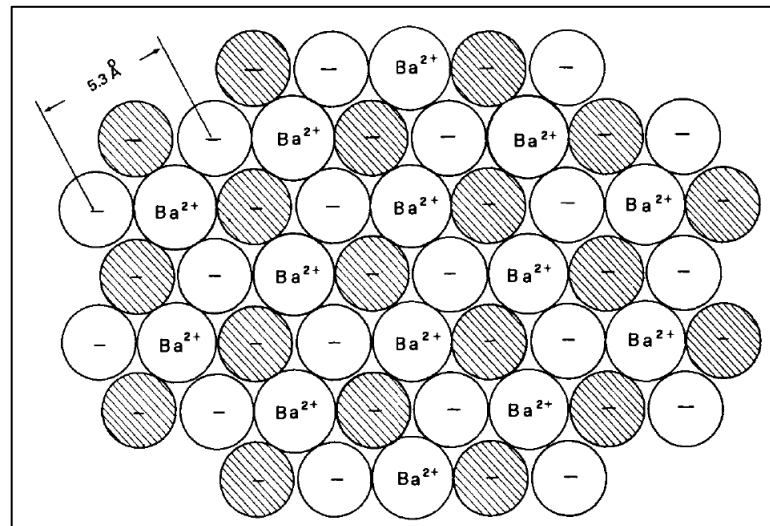


Figure I.7. Réarrangement suggéré de Ba^{2+} dans l'espace interfoliaire de α -ZrP, projection sur le plan (001)

D'autres études [29] montrent l'existence d'exceptions aux règles d'échange précédemment décrites. L'échange par quelques cations divalents est fortement affecté par la précipitation des phosphates insolubles, impliquant la présence de deux points d'équivalence

sur la courbe de titration de α -ZrP ou la formation de phases intermédiaires. Ces exceptions sont probablement dues aux changements des propriétés d'échange cationique de α -ZrP qui semblent dépendre de la méthode de préparation de α -ZrP ainsi que de son mode de stockage.

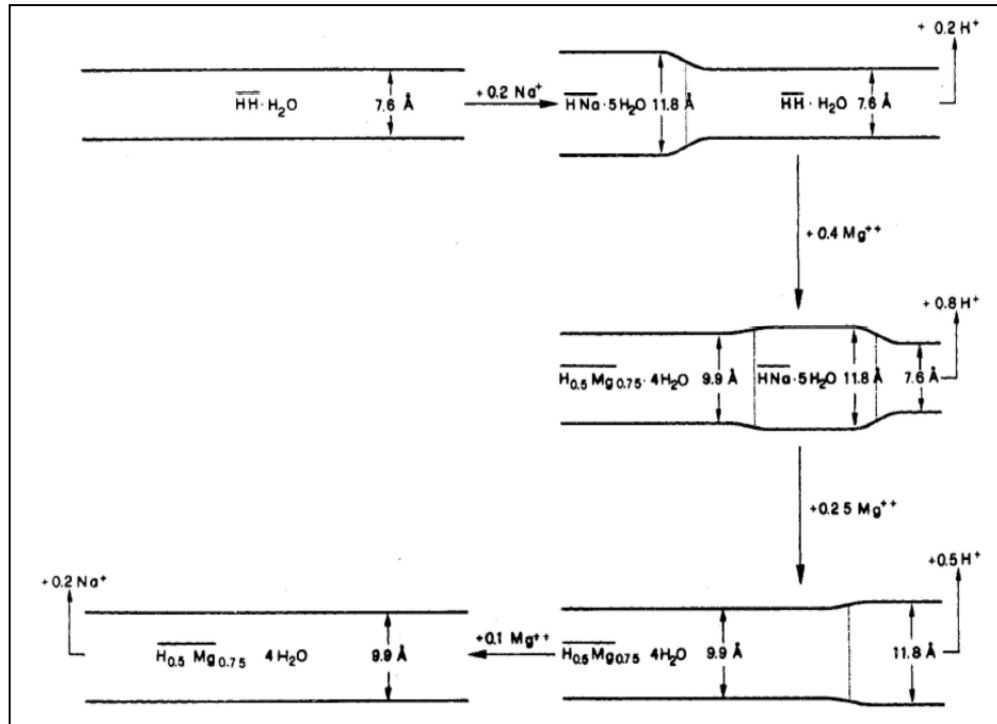
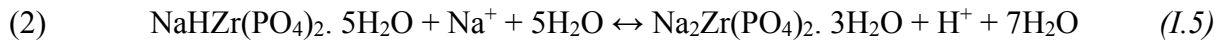
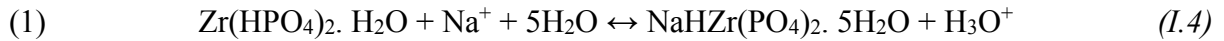


Figure I.8. Schéma décrivant le mécanisme d'échange cationique de α -ZrP préalablement échangé par Na^+ par des ions de Mg^{2+}

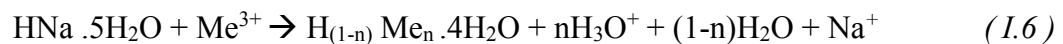
Par ailleurs, Alberti [17] a montré la possibilité d'échange ionique de α -ZrP avec des cations métalliques divalents, comme dans le cas d'échange par Mg^{2+} , en effectuant une étape préalable d'échange du proton par un ion Na^+ jouant le rôle d'écarteur des feuillets (spacer). Le processus s'accomplit selon un mécanisme de mouvement d'interphase (boundary moving model) entre deux phases intermédiaires distinctes coexistantes dans une même cristallite comme décrit par le schéma de la figure I.8. La substitution par les cations Na^+ permet d'agrandir l'espace interfoliaire de $7,6 \text{ \AA}$ à $11,8 \text{ \AA}$ par la présence d'une monocouche d'ions Na^+ sur une des faces du feuillet. Durant le processus, α -ZrP, initialement monohydraté, devient pentahydraté. Si le processus de substitution se poursuit, la deuxième couche de cations Na^+ vient se fixer sur l'autre face du feuillet. Elle s'accompagne d'une réduction de l'espace interfoliaire à $9,9 \text{ \AA}$, qui correspond à un α -ZrP contenant trois molécules d'eau suivant les réactions (I.4) et (I.5) [26]. Si, au contraire, le processus d'intercalation par Na^+ est stoppé par l'ajout de HCl, les ions H^+ se substituent aux cations Na^+ présents dans l'espace interfoliaire et

aboutit à une structure différente du α -ZrP initial. En effet, le α -ZrP échangé formé se caractérise par une phase hautement hydratée avec 5-7 molécules d'eau et une distance interfoliaire de 10,4 Å.



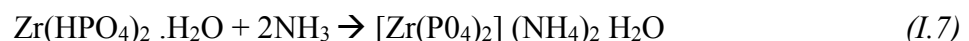
Par ailleurs, il est à noter qu'une étude réalisée par la technique de radio-traceur semble indiquer que l'échange ionique Na^+/Cs^+ dans α - $[\text{Zr}(\text{PO}_4)_2]$ -HNa.5H₂O prends place simultanément dans chaque feuillet [32].

Les échanges par des cations trivalents, Cr^{3+} , La^{3+} et Ti^{3+} [33], sont difficilement réussis, et nécessitent d'effectuer un échange préalable de H^+ par Na^+ , puis, l'échange par le cation trivalent désiré, selon la réaction I.6 :



b. Intercalation des composés organiques

Un autre aspect de modification d'orthophosphate de zirconium (ZrP) est l'intercalation via des réactions acido-basiques. Par exemple, même en solution diluée, l'absorption de NH_3 par α -ZrP se produit par protonation d'une molécule de NH_3 par chaque groupe -POH et la formation d'ion ammonium NH_4^+ , selon la réaction (I.7) [34–36].



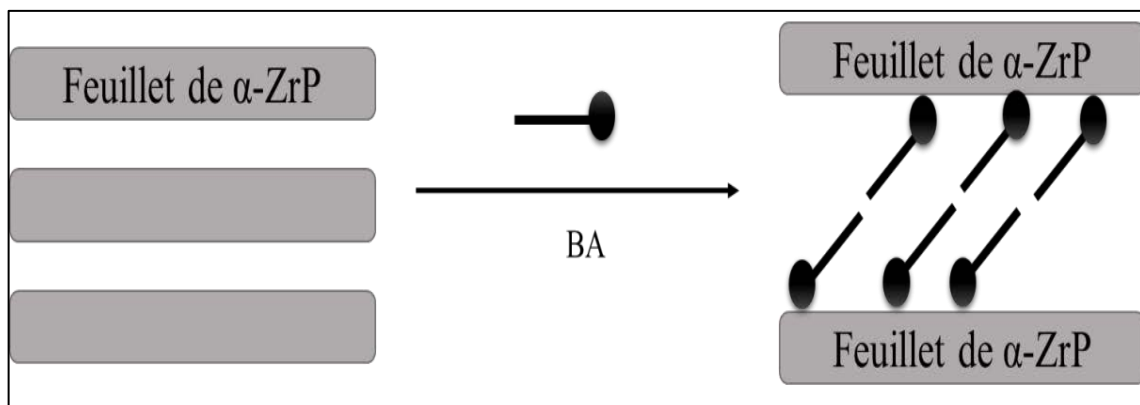
L'absorption de 2 moles de NH_3 par une mole de α -ZrP a été caractérisée par une distance basale (0,94 nm) de même ordre de grandeur que la forme diammonium de α -ZrP préalablement obtenue à partir de la forme potassique ($\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2\text{K}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) [35]. A cet égard, il importe de noter que la rétention de NH_3 par α -ZrP est utilisée avec succès dans les machines de dialyse pour l'élimination de NH_3 et de NH_4^+ du sang [37].

Par ailleurs, α -ZrP est caractérisé par une densité de charge de surface des feuillets très élevée qui engendre une forte cohésion de la structure cristalline. Contrairement aux minéraux argileux, l'eau ne peut pas s'intercaler facilement entre les feuillets. Cependant, des travaux [17]

ont montré la possibilité du gonflement des feuillets en ayant recours à d'autres types de composés chimiques, en l'occurrence des alkylamines. L'existence au sein de leur structure d'une part des fonctions amine qui peuvent réagir avec les protons (-POH) du α -ZrP et d'autre part, des chaînes alkyl hydrophobes permettent de diminuer l'intensité des interactions feuillet-feuillet. A ce propos, les alkylamines jouent facilement le rôle d'écarteurs (spacers) des feuillets permettant, par la suite, l'intercalation de divers composés de taille comparable à celle des écarteurs. Les composés intercalés provoquent, alors, le déplacement et la libération par la suite des molécules alkylamines écarteurs, qui ont assuré le rôle de « template ». Ainsi, le choix judicieux de l'écarteur permet de réguler les distances interfeuillets en conduisant à une sélectivité importante de la taille des composés à intercaler. Plusieurs types de composés tels que les cyclodextrines, les polymères, les surfactants, les clusters métalliques, les poly-ions et les protéines ont pu être intercalés. Le tableau I.3 présente quelques exemples de composés organiques ayant fait l'objet d'intercalation dans le phosphate de zirconium (α -ZrP) [20]. L'intercalation des alkylmonoamines en particulier a fait l'objet de plusieurs études extensives. La surface de la section transversale de la chaîne alkyl est inférieure à l'aire libre de sites actifs (protons), reportée être d'environ 24 \AA^2 [38] sur la surface des macroanions. De ce fait, tous les groupes -P-OH sont disponibles pour réagir et se lier aux amines en conduisant à la formation des composés stœchiométriques de composition chimique $[\text{Zr}(\text{PO}_4)_2]\text{H}_2.\text{A}_2$ (où A=alkylamine). Ces molécules intercalées forment une double couche dans les espaces interfeuillets où une partie réagit avec les groupes -P-OH de la surface basale du feuillet supérieur, et l'autre partie avec ceux de la surface basale du feuillet inférieur [39–41]. A de faibles quantités de l'amine, les chaînes alkyl s'intercalent parallèlement aux surfaces basales des feuillets α -ZrP en induisant une augmentation de la distance basale de $7,6 \text{ \AA}$ pour α -ZrP à $10,4 \text{ \AA}$ pour le composé intercalé. Aux quantités importantes ou avec des amines à chaîne hydrocarbonée très longue, les entités intercalées s'agrègent et les chaînes hydrocarbonées commencent à s'incliner progressivement par rapport aux feuillets de α -ZrP jusqu'à atteindre une densité optimale de compactage.

Tableau I.3. Exemples de différentes espèces chimiques intercalées dans le ZrP

Structure	Intercalates	Focus
ZrP _{microcrystals}	Methylene blue	Behavior
ZrP _{crystalline}	Pyridine, <i>n</i> -butylamine	Behavior
Zirconium hydrogen phosphate monohydrate	Alkanols, glycols	Behavior
Zirconium hydrogen phosphate	Cobaltocene	Behavior
$\alpha + \gamma$ -ZrP	Pyridine	Thermal decomposition
α -ZrP	L-Histidine, L-lysine	Behavior
α -ZrP	L-Asparagine, L-alanine	Behavior
α -ZrP	2,2'-bipyridyl and Co(II), Ni(II), and Cu(II), 2,2'-bipyridyl complexes	Behavior
α -ZrP	Monoalkylamines	Behavior
α -ZrP	<i>n</i> -Alkylamines	Behavior
α -ZrP	Imidazole, benzimidazole, histamine, and histadine	Formation
ZrP	Copper(II) dithiooxamide	Formation
α -ZrP	2,9-Dimethyl-1, 10-phenanthroline	Behavior
α -ZrP	α, ω -Alkyldiamines	Formation
ZrP	Diamines	Behavior
Zr(IV) phosphate-phosphate	<i>n</i> -Alkylamines	Behavior
α -ZrP	2,2'-bipyridyl; 1,10-phenanthroline; 2,9-dimethyl-1, 10-phenanthroline	Behavior
α -ZrP	Palladium(II), 2,2'-bipyridyl	Behavior
α -ZrP	Pyridine and quinoline	Formation
α -ZrP	<i>n</i> -Alkylamine	Thermal decomposition

Figure I.9. Intercalation de BA au sein de l'espace basale de α -ZrP en bicouche

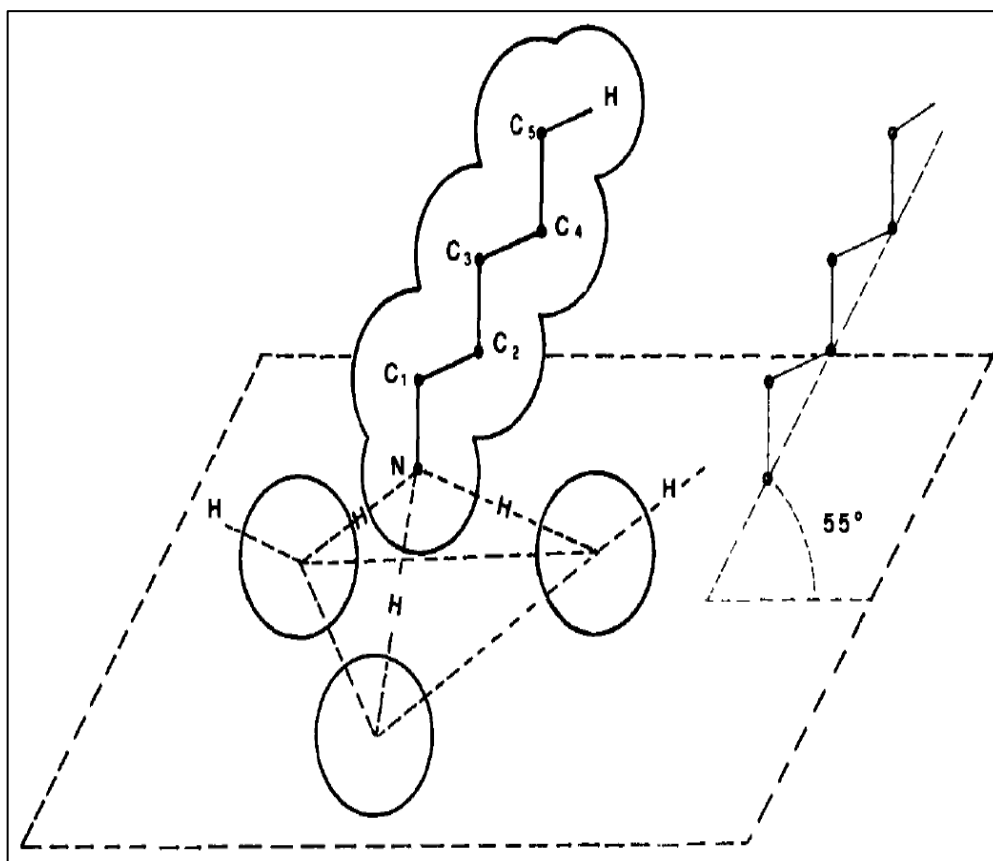


Figure I.10. Conformation trans-trans de BA avec angle d'inclinaison de $\sim 55^\circ$

La figure I.9 [20] montre par exemple la disposition des entités de n-butylammonium (BA) en bicouche, inclinées de $55\text{-}60^\circ$ par rapport aux feuillets de ZrP avec les têtes d'ammonium liées aux ions O^- du feuillet et les chaînes hydrocarbonées en conformation trans-trans empilées parallèlement entre elles (Figure I.10) [41]. Un tel arrangement fait augmenter les distances basales de $7,6 \text{ \AA}$ pour $\alpha\text{-ZrP}$ à environ $18,6 \text{ \AA}$ dans le composé dérivé BAZrP [27].

Dans le cas de l'intercalation des alkylamines en général, la distance interfeuillets de $\alpha\text{-ZrP}$ augmente linéairement avec la longueur de leurs chaînes hydrocarbonées comme le montre la figure I.11 [41]. Chaque atome ajouté fait augmenter la distance basale de $\alpha\text{-ZrP}$ de $2,21 \text{ \AA}$ déterminée à partir de la pente de la courbe $\Delta d/\Delta n_c$ qui corrobore le fait que les alkylamines s'intercalent sous forme de plutôt bicouches que monocouche (dans ce dernier cas, l'augmentation de la distance interfeuillets de $\alpha\text{-ZrP}$ devrait être de $1,27 \text{ \AA}$).

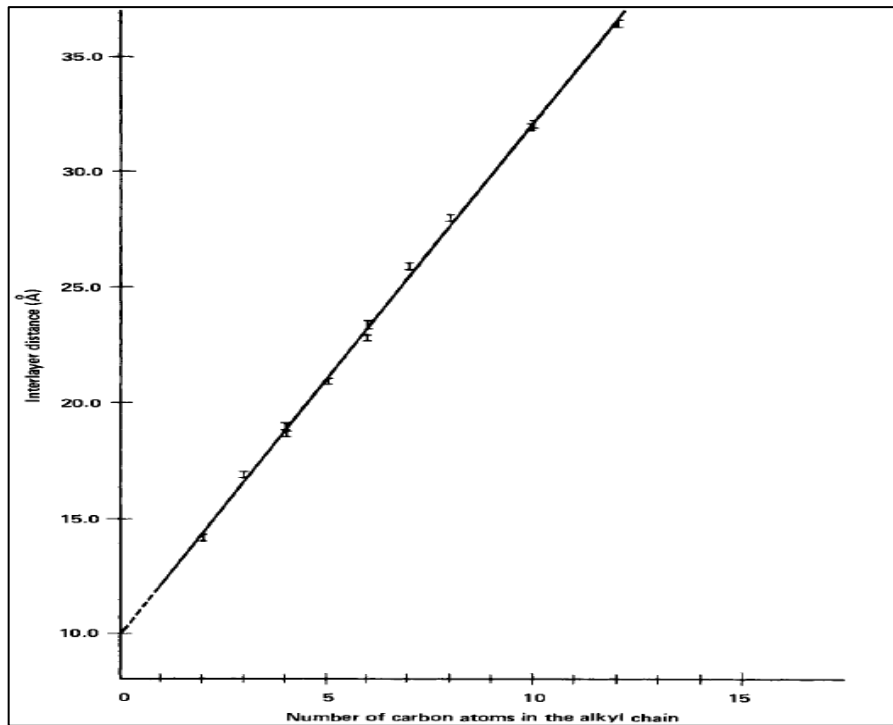


Figure I.11. Distance basale en fonction du nombre d'atomes de carbone présents dans la chaîne d'alkyl intercalée dans l'espace interfoliaire de α -ZrP

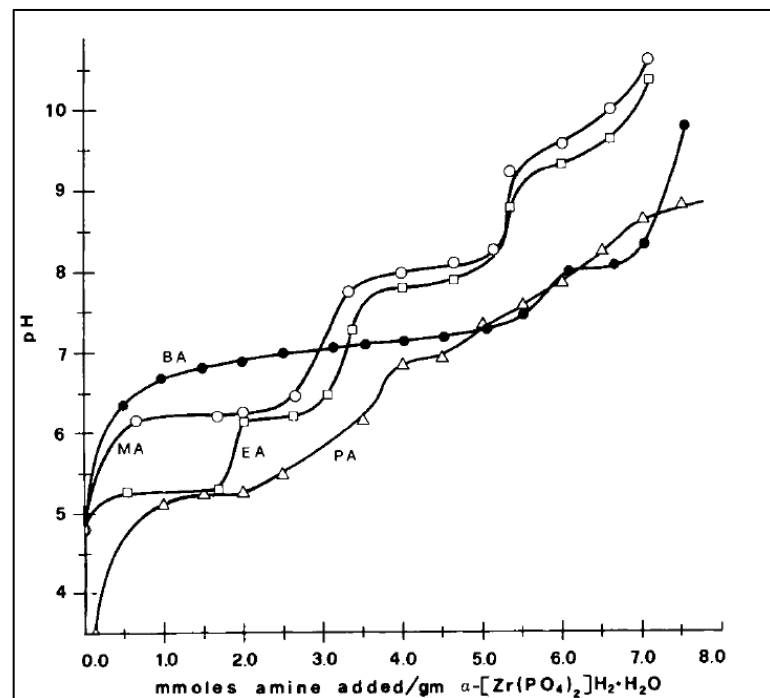


Figure I.12. Courbes de titration de α -ZrP par les solutions de méthylamine, éthylamine, propylamine [41] et butylamine [42] de concentrations 0,1 M

L'analyse des courbes de titration de α -ZrP par des alkylamines permet d'élucider le mécanisme de leur intercalation. A cet effet, la figure I.12 révèle que, à l'instar des courbes de titration de α -ZrP par des bases métalliques en présence des sels métalliques correspondants (Figure I.12), chacune des courbes de titration de α -ZrP par des solutions de méthylamine (MA), éthylamine (EA), propylamine (PA) [41] et butylamine (BA) [41] présente une série de plateaux indiquant que l'intercalation des alkylamines passe par des phases intermédiaires avant d'atteindre le composé intercalé stœchiométrique final $[\text{Zr}(\text{PO}_4)_2]\text{H}_2\text{A}_2$ (où A=alkylamine). Comme dans le cas de l'insertion des cations décrite auparavant. Cette intercalation est reportée se produire selon un mécanisme mettant en jeu la mobilité d'interphases (boundary mobility model).

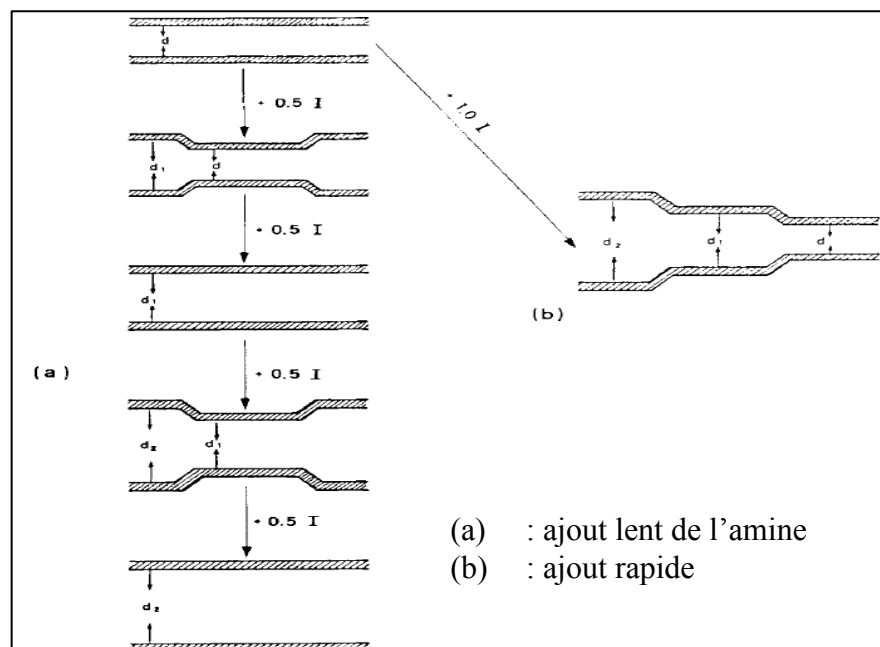
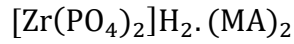
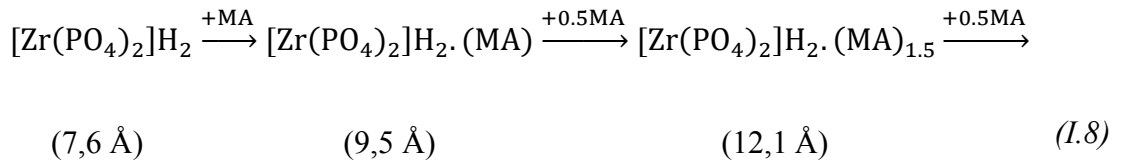


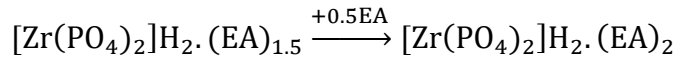
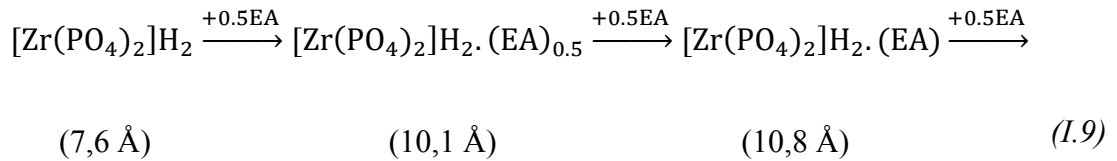
Figure I.13. Mécanisme d'intercalation d'une amine monofonctionnelle (I)

En effet, la diffusion des entités alkylamine commence sur les bords des particules de α -ZrP et se dirige vers le centre des espaces interfeuillet des cristallites, de sorte qu'au cours du processus d'intercalation, la forme hydrogénée initiale et la nouvelle phase intercalée coexistent dans le même cristal, comme représenté schématiquement sur la figure I.13 [43]. L'intercalation complète de l'alkylamine aboutit généralement à une saturation progressive des sites actifs (les groupes PO_3OH) avec des changements discontinus dans la distance basale comme illustré par les équations (I.8), (I.9), (I.10) et (I.11) dans le cas des trois types d'alkylamine (MA, EA, PA et BA), schématisés par la figure I.13, puisque des phases de

compositions différentes (saturation d'un quart, de la moitié, des trois quarts des sites actifs) sont formées avant l'obtention de la phase stœchiométrique complètement intercalée [43].

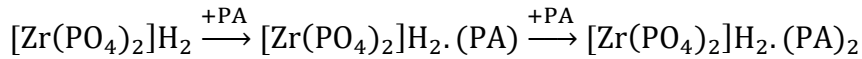


(13,3 \AA)



(14,7 \AA)

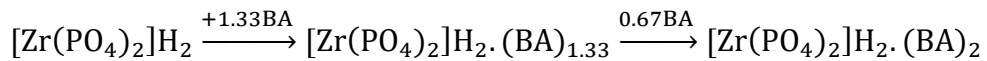
(16,8 \AA)



(7,6 \AA)

(16,8 \AA)

(I.10)



(7,6 \AA)

(18,2 \AA)

(18,8 \AA)

(I.11)

Les nombres entre parenthèses représentent les distances basales des différents composés intermédiaires obtenus au cours du processus d'intercalation des alkylamines MA, EA, PA et BA.

L'échange au sein de α -ZrP par les cations organiques de type alkylammonium R-NH_3^+ (où R est une chaîne hydrocarbonée) était l'objet de plusieurs études. Amphlett et McDonal [44] ont étudié l'échange par les cations d'ammonium. Il a été observé que la capacité de saturation a diminué avec l'augmentation de la taille des cations. Ce qui a été attribué à la présence de cavités de différentes tailles dans le composé amorphe. Par ailleurs, l'échange de

certaines cations d'ammonium dans l'orthophosphate de zirconium cristallisé a été étudié par Gupta et Nowell [45]. Ces auteurs ont montré que l'intercalation des éthylammoniums, diéthylammoniums et triéthylammoniums peut s'achever en titrant une dispersion de α -ZrP dans des solutions de sels d'alkylammonium avec des solutions de bases alkylamines respectives (éthylamine, diéthylamine et triéthylamine). Les courbes de titration correspondantes montrent une allure générale de même type que celles de la titration de α -ZrP avec l'éthylamine, la diéthylamine et la triéthylamine (Figure I.12), mais avec des valeurs plus faibles du pH à l'équilibre. Dans le cas de la titration par l'éthylamine par exemple, le pH du premier plateau est observé à environ 3 au lieu de 5,25 (Figure I.12). Ce résultat indique que l'échange $\text{Et-NH}_3^+ / \text{H}^+$ se produit en conduisant à l'acidification du milieu [45]. Comme α -ZrP a été totalement intercalé par les entités titrantes d'éthylamine, on peut conclure que l'intercalation des alkylammoniums dans les espaces interfoliaires de α -ZrP s'achève par une réaction de déprotonation suivie d'échange cationique comme le suggère G. Lagaly [46]. Dans tous les cas, les composés dérivés de la titration de α -ZrP avec des alkylamines en présence des sels d'alkylammoniums correspondants, exhibent des distances basales presque de même ordre de grandeur que celles de α -ZrP intercalé par les alkylamines. Pour Clearfield et col [47], l'échange $\text{NH}_4^+ / \text{H}^+$ dépend du taux de cristallinité du matériau hôte, dans le cas de α -ZrP amorphe, l'échange $\text{NH}_4^+ / \text{H}^+$ est total donnant lieu à la formation de la phase $\text{Zr}(\text{NH}_4\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Tandis que pour α -ZrP le plus cristallisé, le dit échange provoque la formation de la phase à demi-échange $\text{Zr}(\text{NH}_4)\text{H}(\text{PO}_4)_2 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$. Ces résultats diffèrent significativement des autres données publiées. Toutefois, pour Alberti et col [48], il importe de noter que paradoxalement, l'échange de α -ZrP par les cations de type NH_4^+ est presque impossible à cause des encombrements stériques, alors que ça pourrait être imputable à son caractère acide. A cet égard, comme susmentionné, l'intercalation de NH_4^+ n'est possible que sur la forme potassique de α -ZrP ($\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \text{K}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$). En somme, les formes de sels de α -ZrP avec des espaces interfeuilletts préalablement élargis sont capables d'échanger les cations avec des alkylammoniums substitués. En raison de leurs importantes tailles, les tétralkylammoniums ne peuvent pas s'intercaler dans les espaces interlamellaires de α - $[\text{Zr}(\text{PO}_4)_2]\text{H}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ alors qu'ils peuvent s'insérer à pH élevé en utilisant des hydroxydes de tétralkylammoniums correspondants. Dans le même sens, l'intercalation de tétralkylammoniums peut s'accomplir dans α -ZrP présentant une distance interfeuilletts importante telle que la forme polyhydratée α - $[\text{Zr}(\text{PO}_4)_2]\text{H}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($d=14 \text{ \AA}$) ou le complexe α -ZrP-éthanol. Dans ces cas, l'énergie d'activation d'échange diminue vraisemblablement et on a pu constater que α -ZrP peut être

chargé avec les tétraméthylammoniums et tétraéthylammonium à hauteur de 25 % de sa capacité d'échange cationique [38].

I.1.5 Applications de α -ZrP

Des applications intéressantes de ce matériau lamellaire ont pu être relevées dans la littérature [20]. Elles comprennent, l'échange ionique [49], la catalyse [3, 50], la préparation de semi-conducteurs de dimension quantique [51, 52], l'assemblage de multicouches moléculaires d'épaisseur contrôlée [53], la biocatalyse, des applications biomédicales [54] et la préparation de polymères conducteurs de faible dimension [2, 45]. La haute stabilité thermique, la conductivité ionique à l'état solide, la stabilité chimique élevée et la polyvalence pour incorporer différentes entités fonctionnelles organiques dans l'espace interfeuillet, rendent ces matériaux très attrayants pour des applications pratiques dont on décrit ci-dessous quelques-unes.

I.1.5.1 Dans le domaine biomédical

Grâce à sa non toxicité et sa non nocivité, ZrP peut trouver son application dans le domaine biomédical. En effet, Diaz et col [56] ont montré la possibilité d'intercaler l'insuline dans α -ZrP, ce qui permet de produire un nouveau matériau pur (insuline-ZrP), sans aucun agent contaminant. Cette application permet ainsi d'obtenir des capsules d'insuline qui peuvent être prises par voie orale.

I.1.5.2 Dans le domaine des piles à combustibles

Les propriétés de la labilité du proton dans les orthophosphates de zirconium et sa stabilité thermique [57] ont été par ailleurs mises à profit en les impliquant en tant que conducteurs protoniques dans des électrolytes à base de téflon pour les piles à combustibles fonctionnant à des températures de l'ordre de 200 °C [58]. L'utilisation de α -ZrP vise la substitution du Nafion qui présente l'inconvénient de voir une réduction significative de sa conductivité protonique lorsqu'il est soumis à des températures supérieures à 80 °C [1, 50]. Cette application de ZrP permet d'avoir des membranes plus stables à haute température et avec une conductivité protonique acceptable.

Tableau I.4. Exemples d'applications catalytiques de ZrP et de ses dérivés

Substrate	Reagents	Reaction	Catalyst
Co NADH		Oxidation	Riboflavin/ZrP
Alkylaromatics	Oxygen	Oxydehydrogenation	Ce-ZrP
CO		Oxidation	Cu-ZrP
Ethylene	H ₂ O	Hydration	ZrP
Acetone	Hydrogen	Reductive aldol condensation	Pd/ZrP
Cu(II)	O ₂ /H ₂	Oxidative dehydrogenation	CuZr(PO ₄) ₂
Ethylbenzene		Oxidative dehydrogenation	α-ZrP
Chlorobenzene	H ₂ O	Hydrolysis	ZrP-Cu(II)
Cyclohexanol		Dehydration	α-ZrP poisoned by Cs ⁺ /quinoline
1,3-Cyclohexadiene		Disproportionation	ZrH(.eta.5-C ₆ H ₇)(dmpe) ₂
Propene	O ₂	Oxidation	α-Zr(HPO ₄) ₂ with Mn, Co, Ni, Cu, and Zn
Cu(II)	H	Reduction	ZrCu(PO ₄) ₂
MeOH		Oxydehydrogenation	ZrP/CuX zeolite
Ethylbenzene	coke	Oxydehydrogenation	ZrP/Zr-TiP
Alcohol		Decomposition	ZrP/TiP
Cyclohexene, Cu(II)		Oxydehydrogenation or reduction	ZrCu(PO ₄) ₄
Cyclohexanol		Dehydration	Ti-ZrP and ZrP
Ethylene		Oxidation	Ag/ZrP with K ⁺ , Na ⁺ , Cs ⁺
Cyclopropane, butenes		Isomerization	Zr(HPO ₄) ₂
H ₂ O		Photocatalysis	Ru(bpy) ₃ ²⁺ -Zr(HPO ₄) ₂
Isopropanol		Dehydration	Zr(HPO ₄) ₂ pillared by Ph, Me ₂ Ph, and Ph ₂
Alcohol, butenes		Dehydration isomerization	(-Zr(HPO ₄) ₂) ₂
Phenylacetylene	CO/O ₂	Carbonylation	Palladium(II)bpy/ZrP
Acetic acid		Esterification	Zirconium phosphonates
Phenol, phenolic ethers	H ₂ O ₂	Hydroxylation	Microcrystalline ZrP
Alkylbenzene		Photo-oxidation	Zirconium phosphate
Aniline	HCl/PANI	Polymerization	CuZr(PO ₄) ₂ and phosphonates
Anisole	alcohol	Freidal-Crafts alkylation	Amorphous ZrP
Alpha- and beta-pinene		Rearrangements	Zr(IV) phosphate polymer
Isopropyl alcohol		Decomposition	Alumina/chromia(-ZrP)
Isopropyl alcohol		Dehydration	Fluorinated alumina (-ZrP)
Naphthalene	Air/CH ₃ CN	Photocatalytic oxidation	ZrP and GeP
Isopropanol		Decomposition	Ti-ZrP
Cyclohexene		Dehydrogenation	Pd/(-ZrP)
Isopropanol		Decomposition	Ga(II)-ZrP
Benzene		hydrogenation	Ni/Al ₂ O ₃ on ZrP
Methylene chloride, but-1-ene		Oxidation, isomerization	GaCr/(-ZrP)
Terpene		Rearrangement	ZrP/Zr-organo-substituted phosphonates
OH	Fe ³⁺	Photoxidation	[Ag _{1-x} H _x Zr ₂ (PO ₄) ₃]
Hydroquinone		photoxidation	[Ag _{1-x} H _x Zr ₂ (PO ₄) ₃]
Isopropyl alcohol		Dehydration/ decomposition	Chromia pillared α-ZrP

I.1.5.3 Dans le domaine de la catalyse

α -ZrP a été utilisé comme catalyseur d'un certain nombre de réactions chimiques, y compris l'oxydation, la déshydrogénation, la déshydratation, la déchloration, la désulfuration, la désamination, l'hydrogénation, l'hydratation, l'hydroxylation, l'hydroformylation, l'alkylation, la carbonylation et autres comme l'illustrent les données consignées dans le tableau I.4 [20]. Ces réactions peuvent être également catalysées par des matériaux dérivés de α -ZrP issus de l'intercalation au sein de sa structure d'ions, d'oxydes métalliques et d'autres types de substances chimiques.

I.2 Protection contre la corrosion

La corrosion traduit la réactivité de la plupart des matériaux industriels vis-à-vis des environnements au contact desquels ils sont placés au cours de leur emploi.

On distingue deux principaux processus de corrosion [60]:

- La corrosion électrochimique (ou corrosion humide) ;
- La corrosion sèche. (ou corrosion par les gaz à haute température)

L'étude fondamentale des phénomènes de corrosion en milieu humide relève essentiellement de l'électrochimie, alors que leur étude appliquée constitue un domaine de la science des matériaux qui comporte à la fois des notions de chimie et de physique. En effet, les phénomènes de corrosion prennent place à la surface des matériaux métalliques exposés à un environnement chimiquement agressif. Non seulement l'amorçage de la corrosion, mais également sa propagation sont essentiellement des processus de surface à la fois chimique et électrochimique. Aussi, pour étudier ces mécanismes, les techniques électrochimiques sont primordiales.

I.2.1 Généralités

Tout ce qui nous entoure est susceptible de se détériorer : lorsque la détérioration irréversible d'un métal a lieu par réaction chimique ou électrochimique avec son environnement, il s'agit de corrosion, pouvant être de différentes formes : uniforme, localisée, etc... les propriétés des matériaux sont alors altérées.

En matière de protection contre la corrosion, il est possible d'agir sur le matériau lui-même (choix judicieux, formes adaptées, contraintes en fonction des applications, ...) [60], sur la surface du matériau (revêtement, peinture, tout type de traitement de surface, ...) ou sur l'environnement avec lequel le matériau est en contact (inhibiteurs de corrosion).

Cependant, la prévention contre la corrosion doit être envisagée dès la phase de la conception d'une installation. En effet, des mesures préventives prises au bon moment permettent d'éviter de nombreux problèmes lorsqu'il s'agit de garantir une certaine durée de vie à un objet, notamment pour des industries telles que le nucléaire, l'industrie chimique ou l'aéronautique, où les risques d'accident peuvent avoir des conséquences particulièrement graves pour les personnes et l'environnement.

I.2.2 Moyens de protection contre la corrosion

La résistance à la corrosion n'est pas une propriété intrinsèque d'un métal donné, mais plutôt une propriété de l'interface métal / milieu. D'où la nécessité de caractériser la composition chimique et la microstructure de celle-ci, ainsi que son comportement électrochimique. De plus, le comportement en corrosion dépend des sollicitations diverses auxquelles le matériau est soumis qu'elles soient physicochimiques, thermiques ou mécaniques. On en déduit que tout moyen d'action de prévention et / ou lutte contre la corrosion concernera l'un des trois éléments du système étudié voire son ensemble (Tableau I.5) [60].

Tableau I.5. Actions spécifiques sur les éléments du système matériaux-surface-milieu

Élément	Action
Matériau	Choix approprié ; Traitements thermomécaniques ou thermochimiques ; Elaboration ...
Surface	Traitement de surface, préparation, nettoyage ; Revêtement
Milieu	Inhibiteurs ; Contrôle des paramètres physicochimiques (température, pH, aération, teneur en gaz dessous en impuretés...)
Ensemble du système	Protection cathodique Passivation anodique

Parmi ces différentes actions, nous allons nous intéresser, dans ce travail, à l'action sur la surface et / ou le milieu soit par l'utilisation directe des inhibiteurs de corrosion, soit par revêtement des surfaces à étudier.

I.2.3 Inhibiteurs de la corrosion

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen de lutte original contre la corrosion des métaux et des alliages. L'originalité provient de ce que le traitement anticorrosion ne se fait pas sur le métal lui-même (choix du matériau intrinsèquement résistant à la corrosion), mais par l'intermédiaire du milieu corrosif. Il ne s'agit pas, cependant, de modifier la nature de ce milieu, mais d'ajouter la formulation inhibitrice (molécule isolée, mélange de molécules) en faible quantité au milieu corrosif.

- Un inhibiteur (ou un mélange d'inhibiteurs) peut être utilisé comme unique moyen de protection, soit comme protection permanente pour que l'inhibiteur permette l'utilisation de matériaux métalliques (ferreux non alliés, par exemple) dans des conditions satisfaisantes de résistance à la corrosion ; pour cela, une surveillance de l'installation s'impose [61]. Soit comme protection temporaire pendant une période où la pièce ou l'installation est particulièrement sensible à la corrosion (stockage, décapage, nettoyage), dans ce cas, la prévision du comportement de l'inhibiteur dans le temps étant plus facile à faire, le contrôle du système sera, a priori, plus simple.

- Un inhibiteur (ou un mélange d'inhibiteurs) peut être combiné à un autre moyen de protection : protection supplémentaire d'un alliage à haute résistance à la corrosion, comme son addition à un revêtement de surface de peinture, graisse, ou huile, etc.

I.2.3.1 Définitions

La définition d'un inhibiteur selon la norme I 8044 : « Substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration choisie pour son efficacité, et qui entraîne une diminution de la vitesse de corrosion sans modifier de manière significative la concentration en agent corrosif contenu dans le milieu agressif ».

D'une manière générale un inhibiteur doit :

- abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans en affecter les caractéristiques physico-chimiques, en particulier la résistance mécanique (par exemple, risque de fragilisation par l'hydrogène en milieu acide) ;

- être stable en présence des autres constituants du milieu, en particulier vis-à-vis des oxydants ;

- être stable aux températures d'utilisation ;

- être efficace à faible concentration ;

- être compatible avec les normes de non-toxicité ;

- être peu onéreux.

I.2.3.2 Classification des inhibiteurs de corrosion

Les inhibiteurs de corrosion peuvent être classés selon différentes possibilités, celles-ci se distinguant les unes des autres de diverses manières, sont regroupées dans le diagramme de la figure I.14. Elles seront détaillées dans les sous- paragraphes suivants [62].

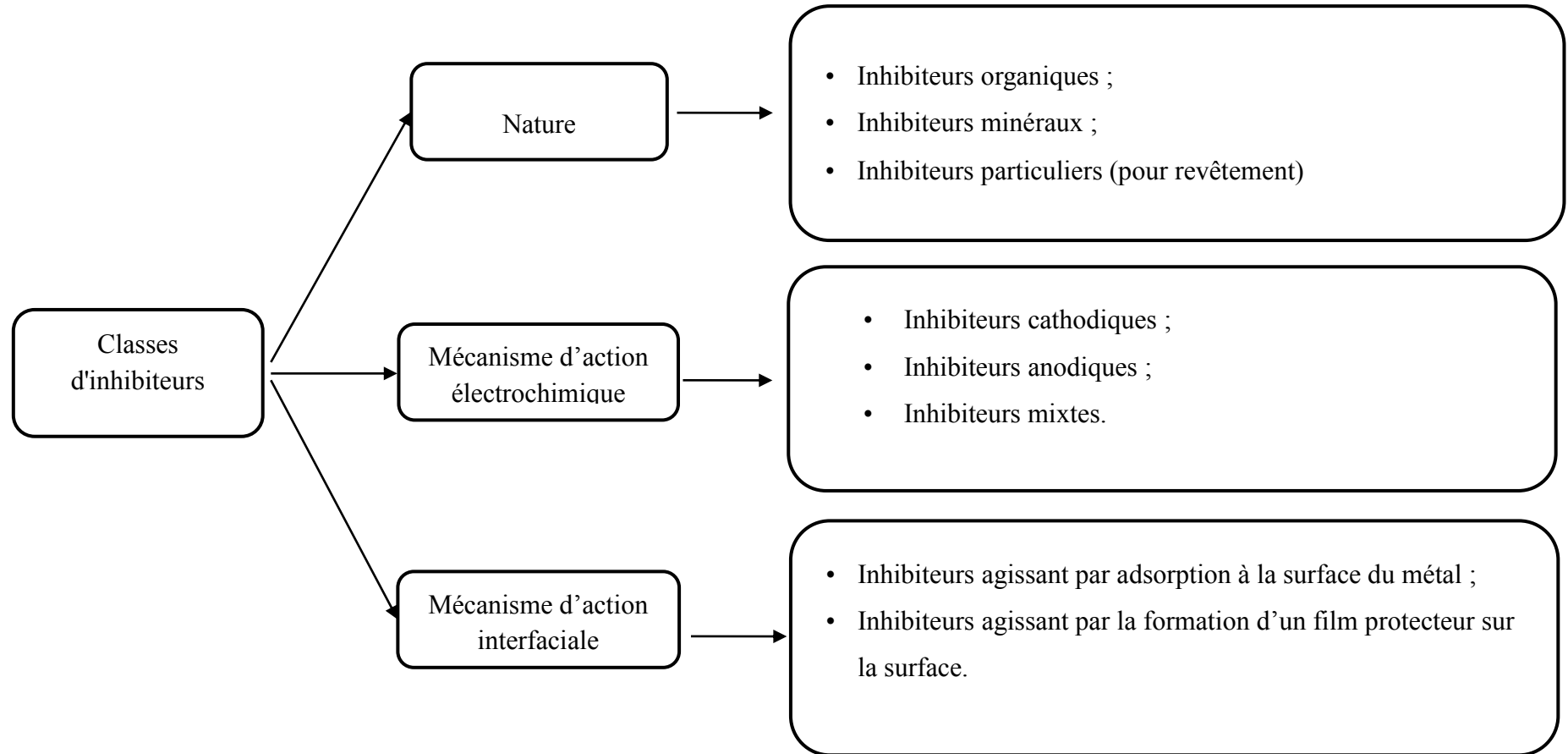


Figure I.14. Classification des inhibiteurs de corrosion

a. Selon la nature

a. 1 Inhibiteurs organiques

Les molécules organiques sont promises à un développement plus que certain en termes d'inhibiteurs de corrosion : leur utilisation est actuellement préférée à celle des inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement. Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière [63]. À partir d'une molécule « mère » possédant une certaine efficacité, il est toujours possible de synthétiser des composés de plus en plus complexes dans le but d'améliorer l'efficacité inhibitrice ou encore certaines propriétés physiques [64] (solubilité en milieu aqueux ou non aqueux, pouvoir mouillant, température d'ébullition...). Ils possèdent au moins un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal, tels que l'azote, l'oxygène, le phosphore ou le soufre. Les groupes fonctionnels usuels, permettant leur fixation sur le métal, sont :

- La fonction amine (-NH₂) : les composés azotés peuvent avoir des effets spécifiques tels que, l'effet de neutralisation ou d'alcalinisation du milieu corrosif, l'action filmante à la surface du métal et/ ou l'hydrophobisation de la surface du métal.

- La fonction thiol (-SH) : ces composés sont d'une utilisation moins courante que les précédents, quoiqu'ils puissent être largement aussi efficaces, notamment à température élevée qui entraîne une augmentation du taux de recouvrement de la surface métallique par cet inhibiteur [65]. L'inconvénient majeur résultant de l'emploi des composés soufrés en milieu acide, est le risque de décomposition avec formation de sulfure d'hydrogène favorisant la pénétration d'hydrogène et la fragilisation des aciers en particulier comme déjà cité par Smanio-Renaud dans ses travaux de thèse [66].

- La fonction alcool (-OH) et la fonction carboxyle (-COOH) : ces composés organiques où l'oxygène est le centre actif responsable des propriétés inhibitrices sont peu nombreux au regard des composés azotés ou soufrés cités précédemment. Pour les fonctions (-OH), comme les alcools acétyléniques sont très utilisés en tant qu'inhibiteurs en milieu acide. Par ailleurs, les acides carboxyliques et carboxylates sont de bons inhibiteurs pour les aciers ordinaires, et, dans une moindre mesure, pour l'aluminium et le cuivre. Ils ont l'avantage de ne pas être dangereux s'ils sont utilisés à faible concentration et ne présentent pas de toxicité apparente.

a. 2 Les inhibiteurs inorganiques

Les molécules minérales sont utilisées le plus souvent en milieu proche de la neutralité, voire en milieu alcalin, et plus rarement en milieu acide.

Ces composés sont ioniques et ce sont leurs produits de dissociation dans l'eau qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions ou cations). Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type MeO_4^{x-} , tels les chromates, molybdates, tungstates, vanadates...

Les cations sont essentiellement Ca^{2+} et Zn^{2+} et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle OH^- [67]. Le nombre de composés en usage à l'heure actuelle va en se restreignant, car la plupart des produits efficaces sont bannis pour des raisons environnementales.

a. Selon le mécanisme d'action électrochimique

On peut distinguer les inhibiteurs anodique, cathodique ou mixte : l'inhibiteur de corrosion forme une couche barrière sur la surface métallique, qui modifie les réactions électrochimiques en bloquant soit les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal) soit les sites cathodiques (siège de la réduction de l'oxygène en milieu neutre aéré ou siège de la réduction du proton H^+ en milieu acide), voire les deux à la fois (Figure I.15) [68].

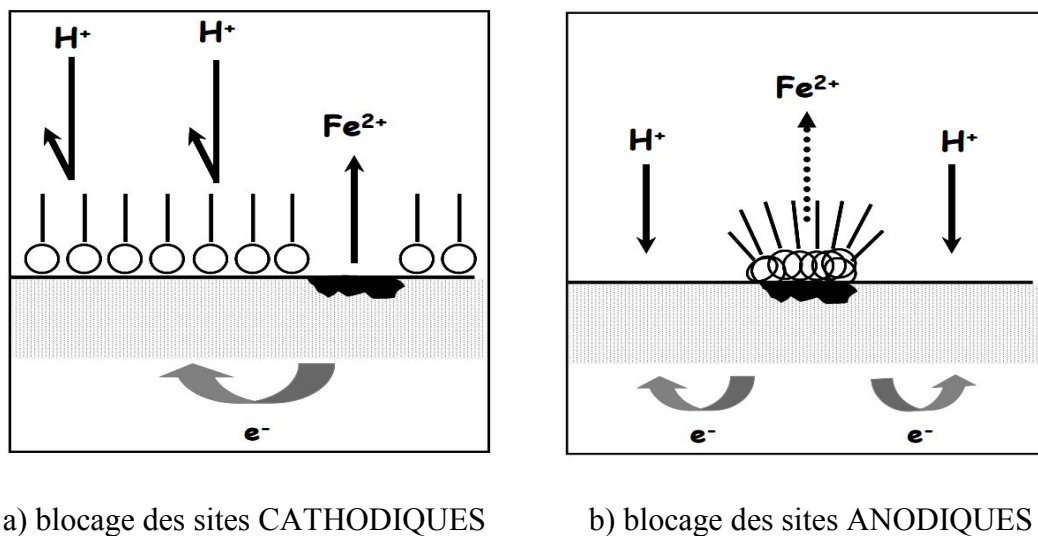


Figure I.15. Formation des couches barrières (a) cathodiques et (b) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide

Selon ce mécanisme d'action électrochimique on trouve les inhibiteurs fonctionnant par couplage galvanique avec le métal à protéger. Ce sont des inhibiteurs particuliers présents quasi exclusivement dans les peintures comme la poudre de de zinc, d'aluminium, ou de magnésium qui agissent comme une anode [69]. Dans le cas d'une protection par inhibiteurs anodiques, ces derniers forment un film sur les surfaces anodiques en bloquant la réaction électrochimique de dissolution du métal. Ils doivent être utilisés avec précaution, car si le film n'est pas couvrant pour la surface totale du substrat, cela peut entraîner, localement, une augmentation de la densité de courant (dans la zone non couverte) et ainsi conduire à un processus localement plus intense qu'en l'absence d'inhibiteurs de corrosion. Aussi, si le film protecteur est altéré par une rayure ou par une dissolution, ou si la quantité d'inhibiteur est insuffisante pour restaurer le film, la partie exposée se corrode en piqûre profonde.

b. Selon le mécanisme d'action interfaciale

Ce mode de classification, consiste à séparer les inhibiteurs par type de mécanisme d'action interfaciale, c'est-à-dire le mode de leur fixation sur la surface métallique, soit par adsorption, soit par formation d'un film intégrant souvent les produits de corrosion du substrat.

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des atomes, des ions ou des molécules se fixent sur une surface solide depuis une phase gazeuse, liquide ou une solution solide [70]. Cette surface a une tendance à capter les atomes et les molécules se trouvant à proximité.

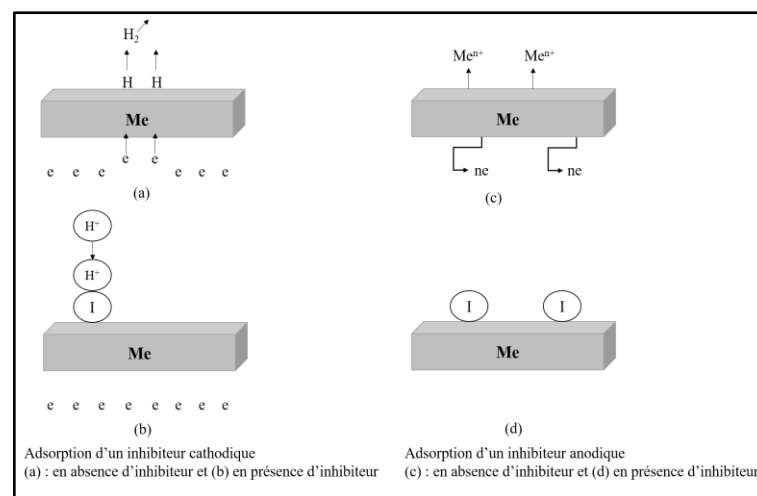


Figure I.16. Mécanismes d'adsorption d'inhibiteurs cathodique et anodique

Dans ce cas l'inhibiteur forme une couche mono-ou multimoléculaire sur le métal. D'une manière générale, un inhibiteur cathodique s'adsorbe sur les sites cathodiques de réduction des protons H^+ ou de l'oxygène O_2 . Par ailleurs, un inhibiteur anodique s'adsorbe sur les sites anodiques pour empêcher le passage des atomes métalliques en solution (Figure I.16) [62]. Différents types de forces peuvent être mis en jeu lors de l'adsorption d'un inhibiteur sur la surface métallique, impliquant la distinction entre la physisorption et la chimisorption. La première, encore appelée adsorption physique conserve l'identité aux molécules adsorbées, et met en jeu des forces de Van der Waals ou des forces électrostatiques. Cependant, la chimisorption est un mécanisme plus fréquent que le mécanisme de physisorption. Elle consiste à mettre en commun les électrons entre la partie polaire de la molécule et la surface métallique, ce qui engendre la formation de liaisons chimiques bien plus stables basées sur des énergies de liaison plus importantes. Les électrons disponibles sur la molécule inhibitrice proviennent, en grande majorité des doublets libres des fonctions des molécules inhibitrices tels que l'oxygène, l'azote, le soufre, le phosphore..., ou d'une double ou triple liaison.

Le deuxième type de mécanisme d'action s'appuie sur la formation d'un film intégrant les produits de dissolution du substrat. Cette forme d'inhibition traduit la formation d'un film tridimensionnel entre les cations métalliques et les molécules d'inhibiteur [71, 72]. Ces inhibiteurs peuvent être à la fois adsorbés à l'interface oxyde/électrolyte, et également incorporés dans des couches barrières par formation de complexes avec les cations métalliques par exemple. Ainsi, ces molécules inhibitrices conduisent à des réseaux homogènes et denses présentant, de ce fait, une faible porosité et une bonne stabilité [71–74].

Actuellement, la recherche s'intensifie autour des composés "écologiques" tels que les carboxylates, les tanins [75, 76], et les acides aminés qui ont fait l'objet de travaux récents [77].

Dans le présent travail nous nous sommes intéressés à l'étude et à la compréhension du mécanisme de l'inhibition de la corrosion par cette famille d'inhibiteurs qui présentent l'avantage d'être non toxiques et respectueux de l'environnement. Notre choix s'est porté sur des amines comme molécules organiques, des carboxylates issus d'huiles naturelles telles que l'huile de ricin ou de tournesol et des cations métalliques tels que Ca^{2+} .

I.2.3.3 Protection par les amines

Les amines primaires, secondaires ou tertiaires sont très souvent utilisées pour la protection de pièces en milieu aqueux naturel. Toutefois, il faut distinguer deux rôles bien distincts de protection : une action filmante et une action régulatrice de pH.

a. Les amines filmantes

Les amines filmantes ont un effet barrière dû à la formation d'une couche mono moléculaire d'un produit à chaîne plus ou moins longue. L'ancrage de la partie hydrophobe sur la surface métallique à protéger, s'effectue préférentiellement par le biais du principal site actif de l'amine. L'extrémité hydrophile non adsorbée peut adsorber à son tour des molécules d'hydrocarbures provoquant un accroissement de la barrière hydrophobe.

D'autres chercheurs [78] montrent que les alkylamines (*N,N*-diméthylalkylamine) sont fortement chimisorbés à la surface du fer, avec partage des électrons entre l'azote et les atomes du métal. Il en résulte alors une très bonne inhibition de la corrosion du fer en milieu acide. Il est à noter, cependant, que les alkylamines, classées comme bases assez fortes, s'adsorbent, préférentiellement, à la surface des oxydes et hydroxydes ferreux et ferriques (considérés comme acides forts), ce qui peut expliquer la mauvaise protection du métal sous-jacent.

D'autres composés plus complexes tel que le 2-aminobenzimidazole agissent comme inhibiteurs mixtes pour la protection du laiton (alliage Cu/Zn) où ils inhibent la corrosion en bloquant les sites anodiques et cathodiques par la formation, à la surface du laiton, d'un film protecteur se composant de complexes de Cu (II) et de Zn (II). Le 2-aminobenzimidazole agit en tant que ligand bidenté coordonné au métal par l'intermédiaire de l'azote du groupe imino ($>C=NH$) et de l'azote du groupe cyclique azole ($=C-NH$) [79].

b. Les amines régulatrices de pH

Les amines régulatrices du pH ou de l'alcalinisation du milieu sont destinées à réagir chimiquement avec les espèces acides pour les neutraliser. Ces propriétés tendent à être exploitées pour abaisser l'activité des protons de la solution corrosive : en milieu neutre, à température ordinaire, l'accroissement du pH amène le métal dans une zone où la corrosion est

ralentie. Contrairement aux amines filmantes, les amines neutralisantes ne protègent pas contre la corrosion liée à la présence de l'oxygène dissous dans l'électrolyte [80].

Les amines sont considérées comme un groupement fonctionnel très efficace face à la corrosion des métaux ferreux grâce à la combinaison des propriétés de bases faibles à des propriétés d'adsorption. Dans certains cas, leurs rendements d'inhibition peuvent être améliorés d'avantage lorsqu'elles sont combinées à d'autres types de molécules, tels que les acides carboxyliques [81].

I.2.3.4 Protection par les acides carboxyliques

L'acide carboxylique en tant qu'inhibiteur écologique, joue un rôle complexant, démontré par Suzuki [82]. Il réagit avec les ions fer III pour former une couche précipitante fine et dense d'un complexe partiellement soluble à la surface métallique. Le groupement carboxylique intervient dans le processus anodique, bloquant quasiment la dissolution métallique lors de la corrosion de l'acier. Ainsi, les travaux de Aît Aghzzaf [83] montrent que les carboxylates agissent sur la surface d'acier en formant une couche de carboxylate ferrique ($\text{Fe}(\text{C}_7)_3$) lui assurant la longévité de sa protection dans un milieu NaCl neutre.

En outre, Rocca et col [84] ont montré que le traitement de la surface du zinc par la "carboxylation" est réalisé en quatre étapes : l'étape d'activation, l'oxydation du substrat zinc à un pH acide, la germination et la croissance des cristaux de carboxylate de zinc. Cette étude a montré également que plus la chaîne carbonée est longue, plus le revêtement est résistant à la corrosion grâce à sa structure en couches, ce qui facilite l'échange des anions et la précipitation d'un carboxylate de zinc de type $\text{Zn}(\text{C}_n)_2$ qui retarde la formation de rouille blanche (où C_n^- désigne l'anion carboxylate).

I.2.3.5 Inhibiteurs de corrosion dans les revêtements organiques

Les revêtements trouvent une place importante dans la chimie et la parachimie grâce à leurs caractéristiques comme :

- leur grande résistance à la corrosion ;
- leur coût économique.

On s'intéresse dans notre étude aux revêtements organiques obtenus à l'aide de peintures liquides. Ce genre de revêtement se compose de différents constituants, tels que le liant organique ou matrice, qui est l'élément essentiel d'une peinture ; le solvant, qui a le rôle de faciliter l'application de la peinture ; et les matières solides, comme les pigments pour apporter certaines propriétés fonctionnelles au film sec (couleur, anticorrosion, anti-UV ...), les charges minérales et d'autres adjuvants pouvant servir à modifier la rhéologie ou la conservation de la peinture liquide.

Une partie de ce travail est consacrée au chargement de revêtement de type peinture (résine alkyde) par différents pigments anticorrosion. D'après Bethencourt [85], les pigments anticorrosion agissent différemment selon les mécanismes de leur mode d'action :

• **Effet barrière** : son principe consiste en la formation, par la peinture, d'une barrière physique entre le métal et le milieu corrosif (Figure I.17) [86].

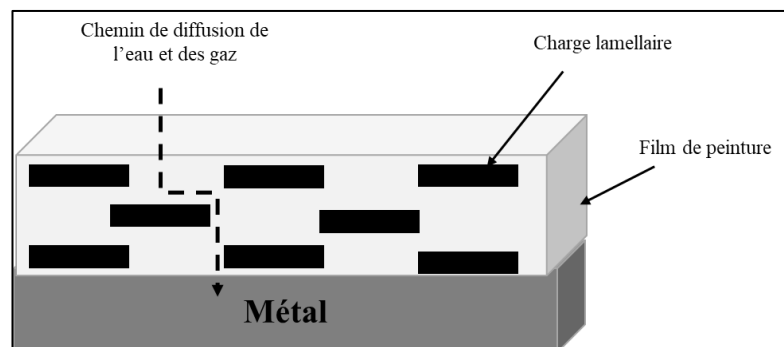


Figure I.17. Principe de l'effet barrière dans les composites polymères / charges lamellaires

L'effet barrière de la peinture dépend de ses caractéristiques intrinsèques comme :

- l'épaisseur : plus le feuillet de peinture est épais, plus il s'opposera à la pénétration des agents corrosifs tels que O_2 , ions agressifs tels que les chlorures, H_2O , ...
- la polarité du polymère : plus la polarité du polymère sera importante, plus les molécules d'eau auront la possibilité de pénétrer aisément au sein du feuillet de peinture ;
- le degré de réticulation : plus le degré de réticulation du polymère est élevé, plus il sera difficile aux ions chlorure par exemple d'atteindre le métal,
- le choix des charges : les plus couramment utilisées sont les écailles de verre, le mica, ou tout autre produit lamellaire susceptible d'augmenter le trajet de diffusion des espèces agressives donc de retarder leur présence à la surface du métal [86].

• **Inhibition des réactions de corrosion** : cette inhibition est obtenue par la dissolution progressive au cours de la vie de la peinture des pigments solides dispersés dans le feuillet de peinture.

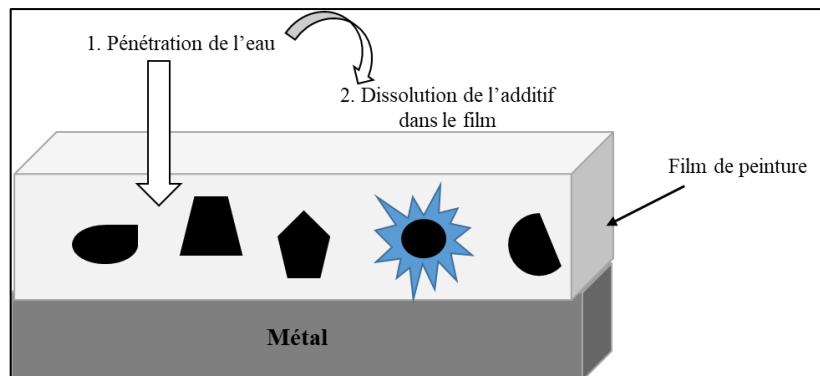


Figure I.18. Principe d'action des inhibiteurs passivants dans les films de peintures

Les produits de dissolution, anions (chromates, phosphates, silicates molybdates...) et/ou cations (zinc, aluminium...), ont pour fonction d'inhiber la réaction anodique et /ou cathodique par la création d'une couche protectrice liée chimiquement au métal (Figure I.18). Des pigments anticorrosion tels que le méta borate de baryum, la ferrite de calcium, le molybdate de zinc, sont utilisés pour leur rôle passivant dans les résines alkydes pour la protection d'acier [87, 88].

• **Effet sacrificiel** : la protection cathodique est obtenue par utilisation d'un métal moins noble que celui que l'on cherche à protéger. Lors de l'application d'une peinture riche en zinc sur l'acier par exemple, le zinc joue le rôle d'anode et l'acier de cathode. Les particules de zinc sont consommées au cours de la réaction d'oxydoréduction.

Le souci des pigments anticorrosion chargés dans les revêtements est leur solubilité : ils laissent des trous dans le film de peinture après dissolution [89]. Il ne faut pas qu'ils soient trop solubles ou trop insolubles.

I.2.3.6 Les nouveaux pigments anticorrosion à base de composés lamellaires

Cette génération de pigments a pour but de stocker une quantité d'inhibiteurs de corrosion dans des structures hôtes, évitant ainsi, leur consommation rapide, et offrant une longévité au pouvoir protecteur anticorrosion du revêtement. Parmi les différents pigments de ce type, on trouve des pigments à base de matériaux lamellaires tels que les argiles cationiques (montmorillonite, beidellite ...) ou les argiles anioniques comme les hydroxydes doubles

lamellaires anioniques (HDL) ... Ces différents minéraux jouant le rôle de « microréservoirs » permettent de réserver les entités d'inhibiteur de corrosion dans leurs espaces interlamellaires. Ces composés lamellaires ont la propriété de libérer progressivement les espèces inhibitrices de corrosion qu'ils emmagasinent grâce à leurs propriétés d'échange ionique. Le travail présenté par Shkirsky [90] s'appuie sur la compréhension des mécanismes d'action d'inhibiteur de corrosion (MoO_4^{2-}) présent dans un revêtement d'époxy sous forme de pigments intercalés dans des HDL pour la protection de l'acier galvanisé. Récemment, Serdechnova et col [91] ont étudié la protection d'alliage d'aluminium 2024 en utilisant des HDL comme nano-réservoirs aux vanadates de Zn et d'Al. Les résultats montrent l'amélioration de l'effet barrière ainsi qu'une efficacité de 100 % par rapport au traitement par les chromates.

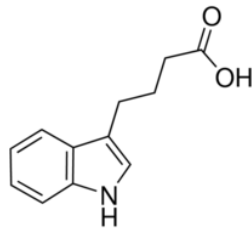
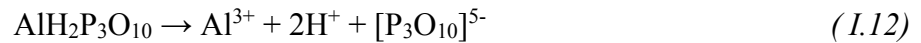


Figure I.19. Formule chimique développée de l'acide indole-3 butyrique

To et col [92] ont étudié les mécanismes de protection contre la corrosion de l'acier au carbone par une résine époxy contenant de l'argile de type montmorillonite modifiée par l'acide indole-3 butyrique ($\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{NO}_2$) (figure I.19) qui est un inhibiteur anodique pour l'acier. La performance d'auto-guérison offerte par l'argile modifiée a été clairement démontrée par les mesures d'impédance électrochimique sur des échantillons rayés. La libération d'inhibiteur par l'argile modifiée était importante pour des pH plus élevés, ce qui constitue un point intéressant pour inhiber le processus de corrosion dans des milieux neutres.

Des travaux antérieurs dans les deux entités de recherches (LMCN et IJL) [93, 94] ont mis l'accent sur l'emploi, en tant que microréservoirs, de deux types d'argiles cationiques : la beidellite (type smectite) et la palygorskite (type fibreuse), moyennant leur fonctionnalisation par des inhibiteurs de corrosion variés tels que l'ion calcium et le chitosane protoné par échange cationique, ou par greffage par le biais de l'aminopropyltriéthoxysilane (APTES). L'étude de l'action inhibitrice de ces composés préparés était évaluée à l'aide de techniques électrochimiques stationnaires et dynamiques. Quant aux performances, des revêtements organiques contenant ces argiles fonctionnalisées comme charges, sur acier ou sur zinc, l'étude

a montré qu'elles sont améliorées en comparaison avec des inhibiteurs commerciaux, tel que l'ATP. Ce dernier qui est un acide ($pK_a \sim 1,5$ à $1,6$), se dissocie en ions aluminium et triphosphate selon l'équation (I.12) :



L'hydrolyse du dihydrogénotriphosphate d'aluminium (ATP), produit des protons H^+ [95], ce qui pourrait neutraliser les ions hydroxyle issus de la réduction de l'oxygène dissous sur le substrat métallique, prolongeant ainsi la durée de vie des revêtements organiques [96]. La performance de protection en utilisant l'ATP comme pigment a été étudiée par Dongdong Song [97], dans des conditions d'immersion totale, d'une peinture acrylique à base d'eau, appliquée à l'acier. Les données obtenues ont permis de proposer le mécanisme de protection suivant : Les pigments spécifiques utilisés dans la formulation de la peinture étudiée libèrent des phosphates qui forment une couche protectrice sur le substrat métallique, ce qui gênera par la suite, l'accès des espèces agressives à la surface du substrat et empêchera la réaction de corrosion protégeant ainsi le substrat.

D'ailleurs, ce n'est que récemment que la première application réussie de nanocomposites orthophosphate de zirconium / polyuréthane (α -ZrP / PU) pour la protection contre la corrosion a été publiée [98]. Les films de nanocomposite α -ZrP / PU sont à basé de PU avec différentes teneurs en ZrP de 0,5 à 5% en poids. Les résultats révèlent que α -ZrP s'est très bien dispersé dans les films PU avec une amélioration des propriétés barrière contre l'humidité des films α -ZrP / PU et qu'aucune agglomération substantielle ne s'est produite, en comparant une série de mesures électrochimiques du potentiel de corrosion (E_{corr}), de la résistance de polarisation (R_p), du courant de corrosion (i_{corr}) et de la spectroscopie d'impédance électrochimique, effectuée sur des revêtements ZrP / PU et PU purs, appliqués sur des électrodes en acier laminé à froid.

I.2.4 Stabilité et corrosion du zinc et de l'acier

I.2.4.1 Zinc : corrosion et protection

Le zinc est un oligo-élément employé depuis très longtemps sous forme d'alliages avec le cuivre et l'étain, sous le nom l'airain. Il a été cité pour la première fois sous sa dénomination actuelle par Paracelsus dans son traité « De-remetallurgica » au début du XVI^e siècle [99]. Son exploitation a commencé en Angleterre en 1740, mais il ne fut considéré comme un élément à part entière qu'en 1746. Le zinc est l'un des métaux les plus utilisés dans l'industrie ; son

application s'étend de la construction à l'agriculture, en passant par l'électroménager, l'automobile, et les équipements industriels ... Il est employé soit sous forme massive, soit allié à d'autres métaux. On l'utilise principalement dans la construction sous forme de tôles laminées qui servent surtout à la réalisation des toitures [100]. On le trouve dans les plaques des piles électriques sèches mais, aussi sous forme d'anodes sacrificielles dans les systèmes de protection cathodiques pour protéger les coques de navire ou les conduites enterrées contre la corrosion [101]. Il est également utilisé comme revêtement protecteur anticorrosion des aciers (galvanisation).

a. Stabilité du zinc en milieu aqueux

Thermodynamiquement instable en présence d'eau et de solutions aqueuses, le zinc tend à se dissoudre dans les solutions acides, neutres, ou fortement alcalines [102].

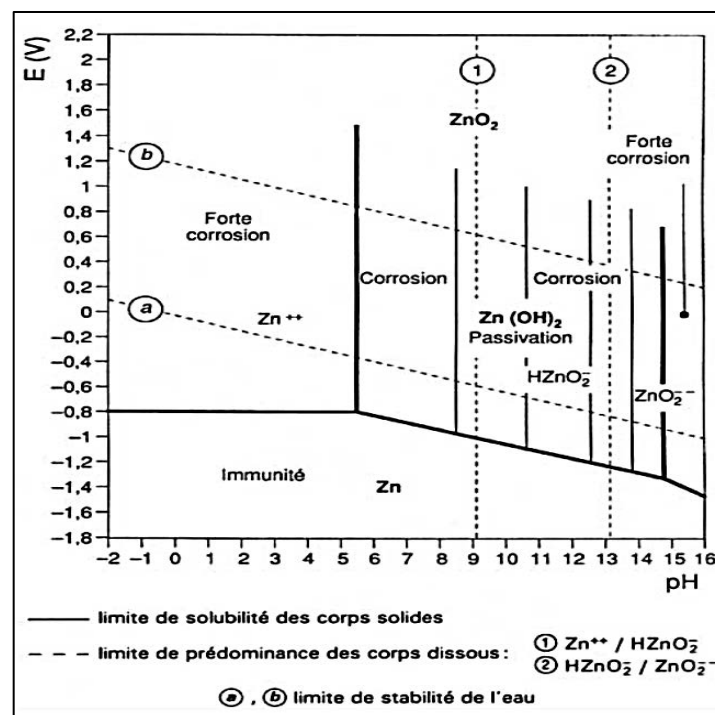


Figure I.20. Diagramme d'équilibre E-pH du système zinc-eau ($T=25\text{ }^\circ\text{C}$) (d'après M. Pourbaix)

Le facteur essentiel agissant sur le comportement de corrosion du zinc dans des environnements aqueux, est le pH de la solution. D'autres facteurs tels que l'agitation, l'aération, la température, la polarisation, et la présence des inhibiteurs peuvent également avoir un effet sur le taux de

corrosion. Dans la gamme de pH de passivation du zinc, un film protecteur se forme à la surface du métal et le protège en ralentissant la corrosion [103].

La nature du film protecteur dépend de la composition chimique de l'environnement. Feiknecht [102] a observé que différentes variétés d'hydroxydes peuvent se former lors de la corrosion du zinc par des solutions aqueuses. En présence de solutions modérément alcalines, de pH compris entre 8,5 et 10,5, le zinc peut, conformément à la figure I.20, se recouvrir d'un film d'hydroxyde lors d'une passivation. Tandis que, dans un milieu riche en CO_2 , il se forme un carbonate ZnCO_3 , ou bien $(\text{ZnCO}_3)_2 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2$ qui, étant insolubles, modifient le diagramme par l'élargissement de la zone de passivation de pH = 6 à pH = 11 [104].

b. Inhibiteurs spécifiques à la corrosion du zinc

L'inhibition de la corrosion du zinc en milieu NaCl a fait l'objet de nombreuses études dans lesquelles différents composés chimiques ont été utilisés. Nous citons ici ceux dont les résultats étaient plus marquants.

En effet, l'utilisation du silicate de sodium $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ et du phosphate Na_3PO_4 contre la corrosion du zinc, ont été remarquablement pertinentes en présentant des efficacités inhibitrices élevées autour de 90%. Lors du processus relatif à l'inhibition par $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$, une couche épaisse de $\text{Zn}(\text{OH})_2$, agissant comme barrière à la diffusion d'oxygène, est formée à la surface de l'électrode de zinc, ainsi qu'une petite quantité de composé contenant $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$, probablement ZnSi_2O_5 soluble, bloquant ainsi les sites anodiques. Aussi, dans le cas d'une inhibition par PO_4^{3-} une couche mince, constituée de ZnO , $\text{Zn}(\text{OH})_2$ et $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$, a été formée sur la surface de zinc. Ce dernier précipité s'est accumulé sur la surface corrodée, ce qui a engendré l'inhibition du processus anodique [105].

L'emploi d'autres inhibiteurs de type cationiques tels que Ce^{3+} et La^{3+} a pu être mis au point [106] et donner satisfaction avec des efficacités de l'ordre de 91,2 % et 93,9 % respectivement. Le mode de protection dans ce cas, est assuré par la formation, sur les sites cathodiques, des couches épaisses de $\text{Ce}(\text{OH})_3$, Ce_2O_3 ou $\text{La}(\text{OH})_3$ et La_2O_3 , qui assurent la protection cathodique du zinc, en plus de la formation de faibles quantités de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ et ZnO qui ont un effet barrière contre la diffusion de l'oxygène comme signalé auparavant.

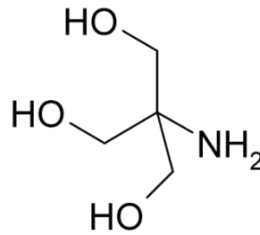


Figure I.21. Formule chimique développée de tri(hydroxyméthyl)méthylglycine

Récemment, l'inhibition par des molécules organiques comme la tricine [N-(Tri(hydroxyméthyl)méthyl)glycine] (figure I.21) a été étudiée. Il en sort que cette dernière, peut être considérée comme un inhibiteur anodique, de corrosion du zinc dans des solutions de chlorure neutres. Une efficacité inhibitrice d'environ 90,4 % a été enregistrée en présence de 10 mM de Tricine dans une solution NaCl 0,5 M. Cette inhibition était la conséquence de l'adsorption des molécules inhibitrices par l'intermédiaire de l'atome d'oxygène et / ou de l'atome d'azote sur les centres actifs de la surface de l'électrode, formant une barrière qui bloque le processus anodique de corrosion [107].

I.2.4.2 Acier : corrosion et protection

L'acier est un alliage métallique composé principalement de fer, et en faible proportion de carbone principalement issu du charbon, résultant d'une transformation de matières premières naturelles, extraites du sol ou recyclées. Les conditions matérielles de cette transformation entraînent la présence, dans sa composition, d'une faible proportion d'autres éléments (phosphore, soufre) considérés comme des impuretés.

Il existe trois grandes familles d'aciers :

- Les aciers non-alliés pour un usage général : la première famille des aciers regroupe les aciers utilisés dans le bâtiment et travaux publics et les aciers non-alliés spéciaux utilisés plutôt dans les outils, les moules ou les pièces mécaniques soudables, malléables ou forgeables ;
- Les aciers faiblement alliés, de haute résistance : Ils se caractérisent par leur haute résistance et le fait qu'aucun élément additionnel ne dépasse 5 % en masse ;
- Les aciers fortement alliés à très haute résistance mécanique : La troisième famille des aciers fortement alliés se compose d'aciers dont au moins un élément dépasse 5 % en masse et sont réservés à des utilisations très spécifiques nécessitant des caractéristiques particulières comme une très haute résistance mécanique, une très grande résistance à l'usure et à la

corrosion, une très faible dilatation et fluage. C'est dans cette famille que l'on retrouve, par exemple, les aciers inoxydables.

Les valeurs limites des alliages constituant ces différentes classes d'aciers sont définies par la norme AFNOR NF EN 10020.

a. Stabilité de l'acier en milieu aqueux

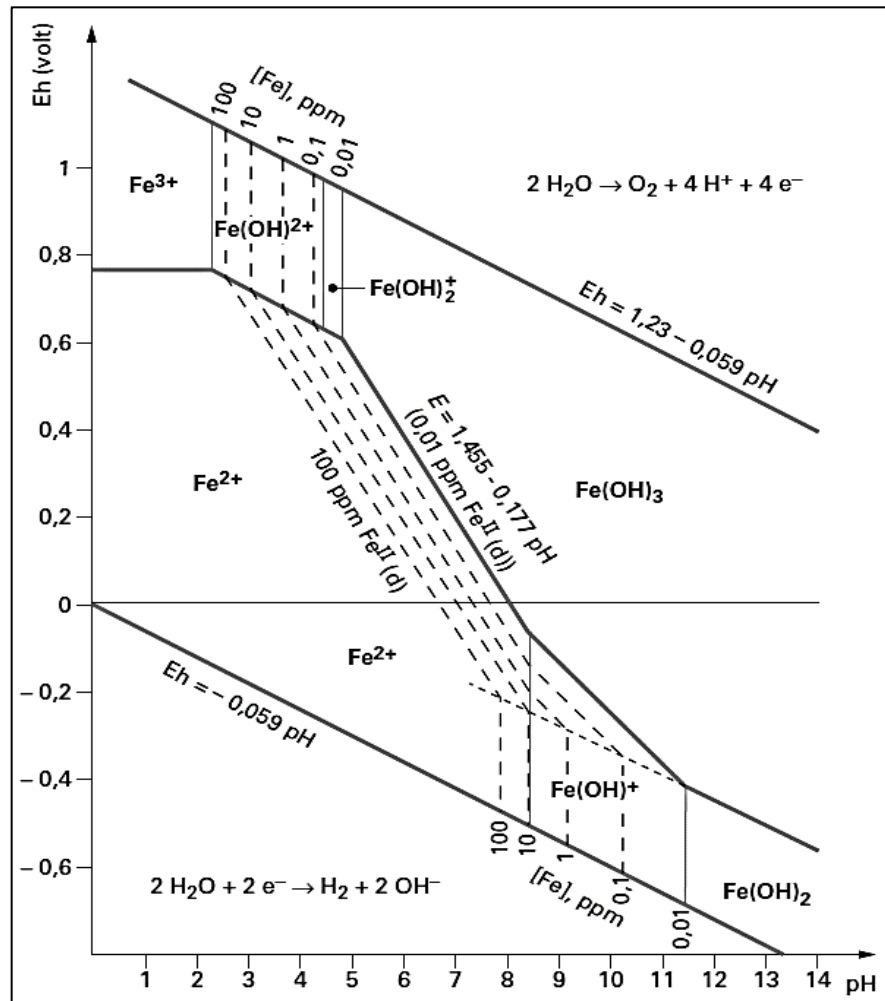
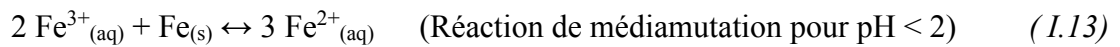


Figure I.22. Diagramme d'équilibre de E-pH du système fer-eau ($T=25^\circ\text{C}$) (d'après M. Pourbaix)

Vu que l'acier est un alliage métallique composé principalement de fer, il faut étudier sa stabilité qui est relative aux différents degrés d'oxydation du fer. D'après le diagramme E-pH du fer de la figure I.22, on constate que le fer (II), réducteur du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ et oxydant du couple Fe^{2+}/Fe a un domaine parfaitement défini : il ne se dismute pas. Le fer métal Fe et l'ion

ferrique Fe^{3+} ont des domaines de stabilité disjoints : ils ne peuvent coexister. Une solution ferrique orangée est décolorée par la limaille de fer selon la réaction (I.13).

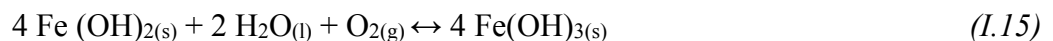


Dans un milieu désoxygéné, les domaines de prédominance du fer (II) et du fer (III) sont inclus dans le domaine de stabilité de l'eau : ces espèces sont parfaitement stables dans l'eau. Il n'en est pas de même pour le métal fer dont le domaine de prédominance est disjoint avec celui de l'eau, surtout en milieu acide. On aura donc, en milieu acide, la réaction (I.14) de réduction de l'eau par le fer :



En milieu basique, la réaction ne se produit pratiquement pas car les potentiels des couples FeII/Fe et $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ sont trop voisins : on est dans un domaine de métastabilité.

Cependant, dans un milieu aéré, on a le dioxygène de l'air qui se dissout dans l'eau. Etant donné que le dioxygène présente un domaine de prédominance disjoint avec ceux du fer (0) et du fer (II) : dans ces conditions, seul le fer (III) est stable. C'est ainsi que toute solution de fer (II) s'oxyde progressivement en fer (III) au contact de l'air :



b. Inhibiteurs spécifiques à la corrosion de l'acier

D'une manière générale, pour chaque matériau il existe une famille d'inhibiteurs propices à une protection satisfaisante face à la corrosion. Pour les études des métaux ferreux, en milieux neutres, alcalins, ou acides, les inhibiteurs de corrosion sont divers et variés. Le comportement électrochimique de l'acier au carbone en présence des alkyimidazoles dans la solution NaCl a été élucidé [108]. Il en sort que pour tous les composés organiques testés, l'efficacité d'inhibition de la corrosion augmente avec la concentration mais également avec le nombre de carbone de la chaîne alkyle. L'efficacité maximale d'inhibition de la corrosion a été obtenue avec 11 atomes de carbone. Pour les faibles concentrations, les composés organiques utilisés s'adsorbent à la surface métallique, on a alors une adsorption de molécules «plates» sur l'électrode agissant de ce fait sur le processus cathodique. Pour les concentrations élevées, une deuxième couche est

formée, ce qui permet à l'inhibiteur de couvrir aussi les sites anodiques. Dans les deux cas, les mécanismes des processus anodiques et/ou cathodiques sont modifiés.

En milieux acides HCl (1 M) et H₂SO₄ (0,5 M), l'étude du comportement de l'acier doux en présence de dérivé de triazole (3,5-bis (4-méthylthiophényl)-4H-1,2,4-triazole) [109] a montré que l'efficacité inhibitrice peut atteindre des valeurs de l'ordre de 99 % et 80 % respectivement. Le processus d'inhibition principal s'est produit par adsorption des molécules de dérivés de triazole à la surface de l'acier. Cette dernière s'est avérée suivant l'isotherme de Langmuir et s'effectuant selon deux modes :

- adsorption du dérivé de triazole grâce aux doublets libres des atomes de soufre et/ou de l'azote ou bien des électrons π du noyau aromatique qui agissent avec les orbitales d vacantes du fer.
- adsorption des anions du milieu à la surface du fer (Cl⁻ SO₄²⁻..) qui attireront les formes protonées du dérivé de triazole.

Une autre approche [110] basée sur l'insertion, dans des nano-réservoirs polymériques, des amines aliphatiques (Figure I.23) (C₂H₇NO, C₅H₁₃NO, C₄H₁₁NO₂, C₆H₁₅NO₃, C₃H₉N, C₆H₁₅N) en tant qu'inhibiteurs de corrosion pour la protection de l'acier a été effectuée.

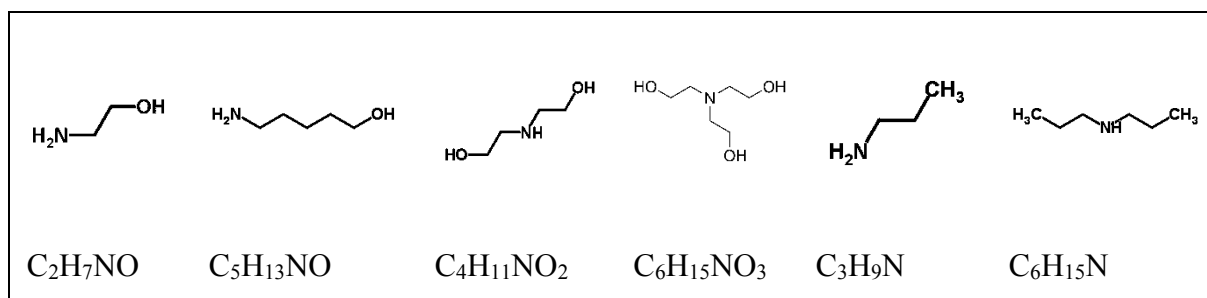


Figure I.23. Formules développées de C₂H₇NO, C₅H₁₃NO, C₄H₁₁NO₂, C₆H₁₅NO₃, C₃H₉N, C₆H₁₅N

Les nano-réservoirs contenant les amines ont été ajoutés aux revêtements pour couvrir des tôles d'acier. Les efficacités d'inhibition de la corrosion des inhibiteurs de corrosion aminés insérés dans les nanocapsules ont été évaluées par la spectroscopie d'impédance électrochimique. Il en sort que parmi les six amines utilisées dans cette étude, le 5-amino-1-pentanol, la diéthanolamine et la triéthanolamine présentaient les inhibiteurs les plus efficaces contre la corrosion de l'acier avec un pouvoir auto-cicatrisant grâce à la libération continue des

amines par les nanoreservoirs. A contrario, l'éthanolamine, la propylamine et la dipropylamine ont montré une chute rapide de la résistance du revêtement. En sus, aucun pouvoir auto-cicatrisant n'a pu être observé. Le relargage de ces différentes amines encapsulées, en milieu neutre (pH=6,53) ou basique (pH= 12), dépend de la force de l'amine, son pK_a , d'une part et de sa solubilité dans l'eau d'autre part comme en témoigne l'expression du coefficient du distribution ($\log D$) et de partage corrigé ($\log P$) (polymère/électrolyte) déterminée par ladite étude :

$$\log D = \log P - \log (1 + 10^{\text{pH}-\text{pK}_a}) \quad (I.16)$$

Récemment, Aïtaghzzaf [111], quant à lui, a étudié le comportement d'un nouveau pigment à base d'argile fibreuse (palygorskite) greffée au préalable par l'aminopropyltriéthoxysilane (APTES) dans le but d'ancrer l'heptanoate inhibiteur (C_7^-). En présence de C_7 -APTES-Pal, l'étude électrochimique de l'acier immergé dans NaCl (0,1 M) a montré une bonne efficacité d'inhibition (73 %). Les caractérisations des produits de corrosion révèlent la présence d'une couche protectrice d'heptanoate de fer III sur la surface métallique alors que les mesures d'impédance indiquent la grande amélioration de la protection contre la corrosion de l'acier dans le NaCl (0,1 M). Cette efficacité a été attribuée à la libération progressive d'heptanoate de l'argile d'une part, et à sa morphologie fibreuse améliorant les propriétés « barrière » du revêtement polymère d'autre part. En général, les molécules inhibitrices les plus communément utilisées et les moins toxiques sont les amines ou encore les sels d'acides carboxyliques, qui se trouvent également être présents dans l'inhibiteur étudié pour la suite de ce travail.

I.3 Conclusion

Les orthophosphates de zirconium, de part de leurs propriétés physicochimiques sont largement étudiées. Les principales propriétés de ces minéraux sont leur aptitude à échanger leurs cations interfoliaires par des réactions d'échanges cationiques grâce à leur capacité d'échange cationique élevée (6 fois plus importante que celle des argiles) ; et leur propriété d'intercalation des entités organiques de tailles différentes. Ces qualités leur confèrent le nom de réservoir de cations ou de composés organiques.

A l'instar des travaux de Mr. Aït Aghzzaf sur les minéraux argileux, notre étude vise à exploiter la propriété d'échange ionique de α -ZrP, en le fonctionnalisant par des intercalations

au sein des couches interfeuilletés par des cations, et des composés organiques ayant des efficacités inhibitrices intéressantes pour lutter contre la corrosion du zinc et de l'acier, d'où leur appellation « réservoirs d'inhibiteur de corrosion ». Ces matériaux hybrides vont être testés comme des inhibiteurs de corrosion sous leur forme libre dans un milieu NaCl, mais aussi comme des pigments anticorrosion respectueux de l'environnement, dans des revêtements polymériques (peintures). Dans ce sens, des études mécanistiques des conditions d'échange et d'intercalation de α -ZrP seront explorées, et les produits élaborés feront l'objet d'études électrochimiques complètes afin de déterminer leur pouvoir inhibiteur de corrosion.

Références

- [1] A. Al-Othman et al., "A modified silicic acid (Si) and sulphuric acid (S)-ZrP/PTFE/glycerol composite membrane for high temperature direct hydrocarbon fuel cells," *Journal of Power Sources*, vol. 224, pp. 158–167, 2013.
- [2] A. Clearfield and J. A. Stynes, "The preparation of crystalline zirconium phosphate and some observations on its ion exchange behaviour," *J. Inorg. Nucl. Chem.*, vol. 26, no. 1, pp. 117–129, 1964.
- [3] R. Vivani, G. Alberti, F. Costantino, and M. Nocchetti, "New advances in zirconium phosphate and phosphonate chemistry: Structural archetypes," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 107, no. 1–2, pp. 58–70, 2008.
- [4] J. H. de Boer, "Die Herstellung von reinen Zirkoniumsalzen aus Zirkoniumerzen mit Hilfe der Phosphate," *Zeitschrift Anorg. und Allg. Chemie*, vol. 144, no. 1, pp. 190–196, Apr. 1925.
- [5] G. Hevesy and K. Kimura, "The solubilities of the phosphates of zirconium and hafnium," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 47, no. 10, pp. 2540–2544, Oct. 1925.
- [6] A. Clearfield and G. D. Smith, "Crystallography and structure of α -zirconium bis(monohydrogen orthophosphate) monohydrate," *Inorg. Chem.*, vol. 8, no. 3, pp. 431–436, 1969.
- [7] J. M. Troup and A. Clearfield, "On the mechanism of ion exchange in zirconium phosphates. 20. Refinement of the crystal structure of α -zirconium phosphate," *Inorg. Chem.*, vol. 16, no. 12, pp. 3311–3314, 1977.
- [8] A. Clearfield, R. H. Blessing, and J. A. Stynes, "New crystalline phases of zirconium phosphate possessing ion-exchange properties," *J. Inorg. Nucl. Chem.*, vol. 30, no. 8, pp. 2249–2258, 1968.
- [9] A. N. Christensen et al., "X-Ray Powder Diffraction Study of Layer Compounds. The Crystal Structure of α -Ti(HPO₄)₂·H₂O and a Proposed Structure for γ -Ti(H₂PO₄)(PO₄)₂·2H₂O," *Acta Chem. Scand.*, vol. 44, no. 9, pp. 865–872, 1990.
- [10] L. Sun, W. J. Boo, H. Sue, and A. Clearfield, "Preparation of α -zirconium phosphate nanoplatelets with wide variations in aspect ratios," *New J. Chem.*, vol. 31, p. 39, 2007.
- [11] W. Blumenthal, *The chemical behavior of zirconium*. Princeton N.J.: Van Nostrand, 1958.

- [12] M. Shuai et al., "Hydrothermal synthesis of layered α -zirconium phosphate disks: control of aspect ratio and polydispersity for nano-architecture," *CrystEngComm*, vol. 15, no. 10, p. 1970, 2013.
- [13] a. Clearfield and G. D. Smith, "The ion exchange behaviour of crystalline zirconium phosphate towards alkaline earth cations," *J. Inorg. Nucl. Chem.*, vol. 30, no. 1, pp. 327–329, 1968.
- [14] L. Szirtes, L. Riess, J. Megyeri, and E. Kuzmann, "Comparative study of layered tetravalent metal phosphates containing various first-row divalent metals. Synthesis, crystalline structure," *Open Chem.*, vol. 5, no. 2, pp. 516–535, Jan. 2007.
- [15] D. M. Poojary et al., "X-Ray powder structure and Rietveld refinement of γ -zirconium phosphate, $Zr(PO_4)(H_2PO_4) \cdot 2H_2O$," *J. Chem. Soc., Dalt. Trans.*, vol. 26, no. 1, pp. 111–113, 1995.
- [16] N. J. Clayden, "Solid-state nuclear magnetic resonance spectroscopic study of γ -zirconium phosphate," *J. Chem. Soc., Dalt. Trans.*, no. 8, pp. 1877–1881, 1987.
- [17] G. Alberti, "Syntheses, Crystalline Structure, and Ion-Exchange Properties of Insoluble Acid Salts of Tetravalent Metals and Their Salt Forms," *Acc. Chem. Res.*, vol. 11, no. 15, pp. 163–170, 1978.
- [18] G. Lagaly, M. Ogawa, and I. Dékány, "Chapter 10.3 – Clay Mineral–Organic Interactions," in *Developments in Clay Science*, vol. 5, 2013, pp. 435–505.
- [19] L. Sun et al., "Effect of Crystallinity on the Intercalation of Monoamine in γ -Zirconium Phosphate Layer Structure University, College Station, Texas 77843-3123 tions since it was first discovered in 1964 by Clearfield and Stynes. 11 The intercalation chemistry of," no. 12, pp. 5606–5609, 2005.
- [20] S. M. Auerbach, K. a. Carrado, and P. K. Dutta, *Handbook of Layered Materials*. 2004.
- [21] G. Alberti, U. Costantino, and J. P. Gupta, "Crystalline insoluble acid salts of tetravalent metals—XIX: Na^+ -catalyzed H^+ , Mg^{2+} , and H^+ , Cs^+ ion exchanges on α -zirconium phosphate," vol. 36, 1974.
- [22] M. J. Slater, *Ion Exchange and Solvent Extraction: A Series of Advances Volume 15*, vol. 64, no. 1. 2002.
- [23] A. Clearfield, "Modified zirconium phosphates," vol. 1971, no. 4059679. Google Patents, p. 11 pp, 1971.

- [24] S. Yamanaka and M. Tanaka, "Formation region and structural model of γ -zirconium phosphate," *J. Inorg. Nucl. Chem.*, vol. 41, no. 1, pp. 45–48, Jan. 1979.
- [25] M. G. Bernasconi, M. Casciola, and U. Costantino, "Crystalline insoluble acid salts of tetravalent metals—XXXI: Effect of the particle-size on the H⁺/K⁺ ion-exchange in α -zirconium phosphate," vol. 41, pp. 1047–1052, 1979.
- [26] V. Y. Kotov, I. a. Stenina, and A. B. Yaroslavtsev, "Influence of anions on the kinetics of hydrogen/sodium ion exchange in a crystalline acid zirconium phosphate," *Mendeleev Commun.*, vol. 9, no. 2, pp. 50–52, 1999.
- [27] A. Clearfield and H. Hagiwara, "On the mechanism of ion exchange in zirconium phosphates—XIX exchange of alkaline earth cations using acetate salts," *J. Inorg. Nucl. Chem.*, vol. 40, no. 5, pp. 907–914, Jan. 1978.
- [28] N. Mikami, M. Sasaki, T. Yasunaga, and K. F. Hayes, "Kinetic studies on the intercalation-deintercalation of alkali metal ions in α -zirconium phosphate using the pressure-jump technique," *J. Phys. Chem.*, vol. 88, no. 15, pp. 3229–3233, Jul. 1984.
- [29] G. Alberti, "Syntheses, Crystalline Structure, and Ion-Exchange Properties of Insoluble Acid Salts of Tetravalent Metals and Their Salt Forms," *Acc. Chem. Res.*, vol. 11, no. 4, pp. 163–170, Apr. 1978.
- [30] G. Alberti and U. Costantino, "Intercalation Chemistry of Acid Salts of Tetravalent Metals with Layered Structure and Related Materials," in *Intercalation Chemistry*, Elsevier, 1982, pp. 147–180.
- [31] S. J. Harvie and G. H. Nancollas, "The kinetics of ion exchange on crystalline zirconium phosphate," *J. Inorg. Nucl. Chem.*, vol. 30, no. 1, pp. 273–276, Jan. 1968.
- [32] A. Dyer and A. M. Yusof, "The mechanism of ion-exchange in some crystalline sodium and caesium zirconium phosphates," *J. Inorg. Nucl. Chem.*, vol. 41, no. 10, pp. 1479–1481, Jan. 1979.
- [33] G. Alberti, M. G. Bernasconi, U. Costantino, and J. S. Gill, "Crystalline insoluble acid salts of tetravalent metals. XXVII. Ion exchange of trivalent cations on ionic forms of crystalline zirconium phosphate with large interlayer distances," *J. Chromatogr. A*, vol. 132, no. 3, pp. 477–484, 1977.
- [34] Y. Hasegawa, "Studies on the ammonium form of crystalline zirconium phosphate—I," *J. Inorg. Nucl. Chem.*, vol. 38, no. 2, pp. 319–322, Jan. 1976.

- [35] G. Alberti, R. Bertrami, U. Costantino, and J. P. Gupta, "Crystalline insoluble acid salts of tetravalent metals-XXVI. Ammonium and ammonia uptake on different ionic forms of crystalline zirconium phosphate," *J. Inorg. Nucl. Chem.*, vol. 39, no. 6, pp. 1057–1060, Jan. 1977.
- [36] J. P. Gupta, N. J. Manning, and D. V. Nowell, "Synthesis and ammonium ion exchange of α -zirconium phosphate prepared from zirconia," *J. Inorg. Nucl. Chem.*, vol. 40, no. 1, pp. 87–90, Jan. 1978.
- [37] G. Alberti and P. Galli, "Thermal regeneration of ion exchangers. I. Thermal decomposition of zirconium phosphate in the ammonium form," *J. Inorg. Nucl. Chem.*, vol. 28, no. 2, pp. 658–661, Feb. 1966.
- [38] A. J. Jacobson, L. F. Nazar, A. J. Jacobson, and L. F. Nazar, *Intercalation Chemistry*. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2006.
- [39] E. Michel and A. Weiss, "Notizen: Kristallines Zirkonphosphat, ein Kationenaustauscher mit Schichtstruktur und innerkristallinem Quellungsvermögen," *Zeitschrift für Naturforsch. B*, vol. 20, no. 12, pp. 1307–1308, 1965.
- [40] S. Yamanaka, "Structural Consideration of Zirconium Phosphate and its Organic Complexes," *Clays Clay Miner.*, vol. 23, no. 6, pp. 477–478, 1975.
- [41] A. Clearfield and R. M. Tindwa, "On the mechanism of ion exchange in zirconium phosphates-XXI Intercalation of amines by α -zirconium phosphate," *J. Inorg. Nucl. Chem.*, vol. 41, no. 6, pp. 871–878, Jan. 1979.
- [42] S. Yamanaka, Y. Horibe, and M. Tanaka, "Uptake of pyridine and n-butylamine by crystalline zirconium phosphate," *J. Inorg. Nucl. Chem.*, vol. 38, no. 2, pp. 323–326, Jan. 1976.
- [43] G. Alberti and U. Costantino, "Recent progress in the intercalation chemistry of layered α -zirconium phosphate and its derivatives, and future perspectives for their use in catalysis," *J. Mol. Catal.*, vol. 27, no. 1–2, pp. 235–250, Nov. 1984.
- [44] C. Amphlett and L. A. McDonal, "Ion-sieve properties of zirconium phosphate," *Proc. Chem. Soc.*, vol. 0, no. August, p. 275, 1962.
- [45] J. P. Gupta and D. V. Nowell, "Mechanism of some alkylammonium-ion exchanges by α -zirconium bis-(monohydrogenorthophosphate) monohydrate," *J. Chem. Soc., Dalt. Trans.*, vol. 0, no. 7, pp. 1178–1182, Jan. 1979.

- [46] G. Lagaly, "Interaction of alkylamines with different types of layered compounds," *Solid State Ionics*, vol. 22, no. 1, pp. 43–51, 1986.
- [47] A. Clearfield and R. A. Hunter, "On the mechanism of ion exchange in zirconium phosphates—XIV The effect of crystallinity on NH_4^+/H^+ exchange of α -zirconium phosphate," *J. Inorg. Nucl. Chem.*, vol. 38, no. 5, pp. 1085–1089, Jan. 1976.
- [48] G. Albert and U. Costantino, "Crystalline insoluble acid salts of tetravalent metals," *J. Chromatogr. A*, vol. 50, no. Iv, pp. 482–486, Jan. 1970.
- [49] A. Clearfield, W. L. Duax, A. S. Medina, G. D. Smith, and J. R. Thomas, "Sodium Ion Exchange of alpha-Zirconium Phosphate," *J. Phys. Chem.*, vol. 73, no. 10, pp. 3424–3430, 1969.
- [50] Y. Zhou et al., "Solid Acid Catalyst Based on Single-Layer α -Zirconium Phosphate Nanosheets for Biodiesel Production via Esterification," *Catalysts*, vol. 8, no. 1, p. 17, Jan. 2018.
- [51] D. P. Das, K. Parida, and B. R. De, "Photocatalytic reduction of hexavalent chromium in aqueous solution over titania pillared zirconium phosphate and titanium phosphate under solar radiation," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 245, no. 1, pp. 217–224, 2006.
- [52] P. Atienzar, M. de Victoria-Rodriguez, O. Juanes, J. C. Rodríguez-Ubis, E. Brunet, and H. García, "Layered γ -zirconium phosphate as novel semiconductor for dye sensitized solar cells: Improvement of photovoltaic efficiency by intercalation of a ruthenium complex-viologen dyad," *Energy Environ. Sci.*, vol. 4, no. 11, p. 4718, 2011.
- [53] David M. Kaschak and Thomas E. Mallouk, "Inter- and Intralayer Energy Transfer in Zirconium Phosphate-Poly(allylamine hydrochloride) Multilayers: An Efficient Photon Antenna and a Spectroscopic Ruler for Self-Assembled Thin Films," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 7863, no. 12, pp. 4222–4223, 1996.
- [54] C. V. Kumar, V. K. Mudhivarthi, and A. Bhambhani, "Enzyme/DNA/??-ZrP nanomaterials: DNA assisted enhancement of enzymatic activity," *Chim. Oggi*, vol. 26, no. 1, pp. 47–49, 2008.
- [55] B. Pan et al., "Selective heavy metals removal from waters by amorphous zirconium phosphate: Behavior and mechanism," *Water Res.*, vol. 41, no. 14, pp. 3103–3111, 2007.
- [56] A. Díaz et al., "Nanoencapsulation of Insulin into Zirconium Phosphate for Oral Delivery Applications," *Biomacromolecules*, vol. 11, no. 9, pp. 2465–2470, Sep. 2010.

- [57] L. Xu, C. Lei, R. Xu, X. Zhang, and F. Zhang, "Functionalization of α -zirconium phosphate by polyphosphazene and its effect on the flame retardance of an intumescent flame retardant polypropylene system," *RSC Adv.*, vol. 6, no. 81, pp. 77545–77552, Aug. 2016.
- [58] A. Al-othman, "Composite Zirconium Phosphate / PTFE Polymer Membranes for Application in Direct Hydrocarbon Fuel Cells," 2012.
- [59] A. Al-Othman, A. Y. Tremblay, W. Pell, Y. Liu, B. A. Peppley, and M. Ternan, "The effect of glycerol on the conductivity of Nafion-free ZrP/PTFE composite membrane electrolytes for direct hydrocarbon fuel cells," *J. Power Sources*, vol. 199, pp. 14–21, 2012.
- [60] G. Béranger and H. Mazille, *Corrosion et anticorrosion : pratique industrielle*. Hermès Science Publications, 2002.
- [61] C. Fiaud, "Inhibiteurs de corrosion," *Tech. l'ingénieur Méthodes prévention lutte contre la Corros.*, vol. 33, no. 0, pp. 0–14, 2012.
- [62] G. Béranger and H. Mazille, *Corrosion des métaux et alliages : mécanismes et phénomènes*. Hermès Science Publications, 2002.
- [63] Y. I. Kuznetsov, A. D. Mercer, and J. G. N. Thomas, *Organic Inhibitors of Corrosion of Metals*. Boston, MA: Springer US, 1996.
- [64] C. G. and A. F., "Corrosion Inhibitors – Principles, Mechanisms and Applications," in *Developments in Corrosion Protection*, InTech, 2014.
- [65] A. Popova, E. Sokolova, S. Raicheva, and M. Christov, "AC and DC study of the temperature effect on mild steel corrosion in acid media in the presence of benzimidazole derivatives," *Corros. Sci.*, vol. 45, no. 1, pp. 33–58, Jan. 2003.
- [66] V. Smanio-Renaud, "Etude des mécanismes de Fragilisation Par l' Hydrogène des aciers non alliés en milieu H₂S humide : contribution de l' émission acoustique," Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2008.
- [67] P. R. Roberge, *Handbook of corrosion engineering*. New York, 2012.
- [68] G. A. Marsh and E. Schaschl, "Laboratory Method for Corrosion Inhibitor Evaluation," *CORROSION*, vol. 12, no. 11, pp. 18–22, Nov. 1956.
- [69] G. Kreysa and M. Schütze, *Corrosion Handbook*, no. May. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008.

- [70] A. D. McNaught and A. Wilkinson, "adsorption," in IUPAC Compendium of Chemical Terminology, vol. 62, Research Triangle Park, NC: IUPAC, 1990, p. 2171.
- [71] P. Lorbeer and W. J. Lorenz, "The kinetics of iron dissolution and passivation in solutions containing oxygen," *Electrochim. Acta*, vol. 25, no. 4, pp. 375–381, Apr. 1980.
- [72] F. Mansfeld, "Corrosion Inhibition in Neutral, Aerated Media," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 132, no. 2, p. 290, 1985.
- [73] F. H. Kármán, I. Felhősi, E. Kálman, I. Cserny, and L. Kövér, "The role of oxide layer formation during corrosion inhibition of mild steel in neutral aqueous media," *Electrochim. Acta*, vol. 43, no. 1–2, pp. 69–75, Jan. 1998.
- [74] P. Bommersbach, D. Francis, P. I. Lyon, and I. A. Saint-etienne, "Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques: caractérisation par techniques électrochimiques par," *Doc'INSA, Villeurbanne*, 2005.
- [75] E. Kusmierik and E. Chrzescijanska, "Tannic acid as corrosion inhibitor for metals and alloys," *Mater. Corros.*, vol. 66, no. 2, pp. 169–174, Feb. 2015.
- [76] M. Dargahi, A. L. J. Olsson, N. Tufenkji, and R. Gaudreault, "Green Technology: Tannin-Based Corrosion Inhibitor for Protection of Mild Steel," *CORROSION*, vol. 71, no. 11, pp. 1321–1329, Nov. 2015.
- [77] J. Buchweishaija, "Corrosion inhibition of carbon steel by an amine- fatty acid in acidic solution," *Tanzania J. Sci.*, vol. 29, no. 1, pp. 99–108, Oct. 2004.
- [78] N. Tsuji, K. Nozawa, and K. Aramaki, "Ultrathin protective films prepared by modification of an N, N-dimethylalkylamine monolayer with chlorosilanes for preventing corrosion of iron," *Corros. Sci.*, vol. 42, no. 9, pp. 1523–1538, Sep. 2000.
- [79] S. K. Bag, S. B. Chakraborty, A. Roy, and S. R. Chaudhuri, "2-aminobenzimidazole as corrosion inhibitor for 70-30 brass in ammonia," *Br. Corros. J.*, vol. 31, no. 3, pp. 207–212, Jan. 1996.
- [80] B. Normand, *Prévention et lutte contre la corrosion: une approche scientifique et technique*. Presses polytechniques et universitaires romandes, 2004.
- [81] S.-H. Yoo, Y.-W. Kim, K. Chung, N.-K. Kim, and J.-S. Kim, "Corrosion Inhibition Properties of Triazine Derivatives Containing Carboxylic Acid and Amine Groups in 1.0 M HCl Solution," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 52, no. 32, pp. 10880–10889, 2013.

- [82] T. Suzuki, H. Nishihara, and K. Aramaki, "The synergistic inhibition effect of octylmercaptopropionate and 8-quinolinol on the corrosion of iron in an aerated 0.5 M Na₂SO₄ solution," *Corros. Sci.*, vol. 38, no. 8, pp. 1223–1234, Aug. 1996.
- [83] A. A. Aghzzaf, B. Rhouta, E. Rocca, A. Khalil, C. Caillet, and R. Hakkou, "Heptanoic acid adsorption on grafted palygorskite and its application as controlled-release corrosion inhibitor of steel," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 148, no. 1–2, pp. 335–342, Nov. 2014.
- [84] J. Peultier, E. Rocca, and J. Steinmetz, "Zinc carboxylating: a new conversion treatment of zinc," *Corros. Sci.*, vol. 45, no. 8, pp. 1703–1716, Aug. 2003.
- [85] M. Bethencourt, F. J. Botana, M. Marcos, R. M. Osuna, and J. M. Sánchez-Amaya, "Inhibitor properties of 'green' pigments for paints," *Prog. Org. Coatings*, vol. 46, no. 4, pp. 280–287, 2003.
- [86] M. E.-A. Slama, A. Beroual, A. Girodet, and P. Vinson, "Barrier effect on surface breakdown of epoxy solid dielectric in SF₆ with various pressures," in 2016 IEEE Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (CEIDP), 2016, pp. 967–970.
- [87] N. Fredj, S. Touzain, and Université de La Rochelle, "Vieillissements de peintures marines anticorrosion sous contraintes physico-chimiques couplées et/ou cycliques," 2008.
- [88] J.-C. Laout, "Protection et décoration par peinture Exemples d'utilisation des systèmes anticorrosion," *Tech. l'ingénieur Trait. des métaux revêtements non métalliques*, vol. base docum, no. ref. article : m1508, 2010.
- [89] D. De la Fuente, B. Chico, and M. Morcillo, "The Effects of Soluble Salts at the Metal/Paint Interface: Advances in Knowledge," *Port. Electrochim. Acta*, vol. 24, no. 2, pp. 191–206, 2006.
- [90] V. Shkirskiy, "Corrosion inhibition of galvanized steel by LDH - inhibitor hybrids : Mechanisms of Inhibitor Release and Corrosion Reactions," Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2015.
- [91] M. Serdechnova et al., "PEO Coatings with Active Protection Based on In-Situ Formed LDH-Nanocontainers," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 164, no. 2, pp. C36–C45, Dec. 2017.
- [92] T. T. X. Hang, T. A. Truc, M.-G. Olivier, C. Vandermiers, N. Guérit, and N. Pébère,

- “Corrosion protection mechanisms of carbon steel by an epoxy resin containing indole-3 butyric acid modified clay,” *Prog. Org. Coatings*, vol. 69, no. 4, pp. 410–416, Dec. 2010.
- [93] A. A. Aghzzaf et al., “Corrosion inhibitors based on chitosan-heptanoate modified beidellite,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 65–66, pp. 173–178, Sep. 2012.
- [94] A. A. Aghzzaf, B. Rhouta, E. Rocca, A. Khalil, and J. Steinmetz, “Corrosion inhibition of zinc by calcium exchanged beidellite clay mineral: A new smart corrosion inhibitor,” *Corros. Sci.*, vol. 80, pp. 46–52, Mar. 2014.
- [95] Q. Lu and Y. Hu, “Synthesis of aluminum tri-polyphosphate anticorrosion pigment from bauxite tailings,” *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, vol. 22, no. 2, pp. 483–488, Feb. 2012.
- [96] X. Lu, Y. Zuo, X. Zhao, and Y. Tang, “The influence of aluminum tri-polyphosphate on the protective behavior of Mg-rich epoxy coating on AZ91D magnesium alloy,” *Electrochim. Acta*, vol. 93, pp. 53–64, Mar. 2013.
- [97] D. Song, J. Gao, L. Shen, H. Wan, and X. Li, “The Influence of Aluminum Tripolyphosphate on the Protective Behavior of an Acrylic Water-Based Paint Applied to Rusty Steels,” *J. Chem.*, vol. 2015, pp. 1–10, 2015.
- [98] S. Li, “Advanced Anticorrosion Coatings Prepared from Polybenzoxazine/ α -zirconium Phosphate Nanocomposites,” *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 13, pp. 2661–2675, 2018.
- [99] N. Dreulle, P. Dreulle, B. Wojciekowski, and J.-L. Vignes, “Zinc - *Encyclopædia Universalis*.” .
- [100] C. (Claude) Moreau, B. Praud, and L. Praud, *Initiation à la chimie moderne : seconde*. E. Belin, 1981.
- [101] J. TALBOT and G. BERANGER, “Corrosion - *Encyclopædia Universalis*.” .
- [102] M. Pourbaix, *Atlas d'équilibres électrochimiques*. Paris: Gauthier-Villars, 1963.
- [103] “Hot-Dip Galvanizing for Corrosion Protection of Steel Products,” *Am. Galvaniz. Assoc.*, 2000.
- [104] P. Denis, “Matériaux maintenus à l'état d'anode ou de cathode pendant tout l'emploi. Protection anodique. Protection cathodique [M 156],” vol. base docum, no. ref. article : cor1005, 1979.
- [105] K. Aramaki, “The inhibition effects of chromate-free, anion inhibitor on corrosion of

- zinc in aerated 0.5 M NaCl,” *Corros. Sci.*, vol. 43, no. 3, pp. 591–604, 2001.
- [106] K. Aramaki, “The inhibition effects of cation inhibitors on corrosion of zinc in aerated 0.5 M NaCl,” *Corros. Sci.*, vol. 43, no. 8, pp. 1573–1588, 2001.
- [107] H. Nady, “Tricine [N-(Tri(hydroxymethyl)methyl)glycine] – A novel green inhibitor for the corrosion inhibition of zinc in neutral aerated sodium chloride solution,” *Egypt. J. Pet.*, 2016.
- [108] A. Srhiri, M. Etman, and F. Dabosi, “Electro and physicochemical study of corrosion inhibition of carbon steel in 3% nacl by alkylimidazoles,” *Electrochim. Acta*, vol. 41, no. 3, pp. 429–437, Feb. 1996.
- [109] M. Lagrenée, B. Mernari, M. Bouanis, M. Traisnel, and F. Bentiss, “Study of the mechanism and inhibiting efficiency of 3,5-bis(4-methylthiophenyl)-4H-1,2,4-triazole on mild steel corrosion in acidic media,” *Corros. Sci.*, vol. 44, no. 3, pp. 573–588, Mar. 2002.
- [110] H. Choi, K. Y. Kim, and J. M. Park, “Encapsulation of aliphatic amines into nanoparticles for self-healing corrosion protection of steel sheets,” *Prog. Org. Coatings*, vol. 76, no. 10, pp. 1316–1324, Oct. 2013.
- [111] A. AïtAghzzaf, B. Rhouta, E. Rocca, and A. Khalil, “Grafted palygorskite as containers of heptanoate for corrosion protection of steel in NaCl medium,” *Corros. Sci.*, vol. 114, pp. 88–95, Jan. 2017.

Chapitre II

Matériaux et techniques expérimentales

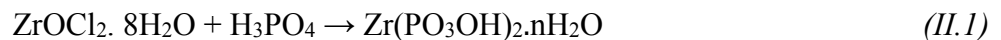
II.1 Matériaux	63
II.1.1 Elaboration de ZrP	63
II.1.2 Détermination de la CEC	63
II.1.3 Elaboration des inhibiteurs de corrosion à base de α -ZrP	64
II.1.3.1 Intercalation par des composés cationiques.....	64
II.1.4 Préparation des électrodes métalliques (Zinc et acier)	69
II.2 Caractérisations physico-chimiques, structurales et microstructurales ...	71
II.2.1 Diffraction des rayons X (DRX)	71
II.2.2 Spectroscopie Infrarouge par Transformée de Fourier (IRTF).....	72
II.2.3 Analyse thermique (ATD-ATG)	72
II.2.4 Thermogravimétrie couplée à la spectrométrie de masse (TG.SM).....	73
II.2.5 Microscopie électronique à balayage (MEB)	73
II.2.6 Analyse chimique élémentaire (CHN).....	74
II.2.7 Spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS)	74
II.2.8 Titrage acido-basique	75
II.2.9 Mesure du pH local	76
II.3 Techniques de caractérisations électrochimiques.....	78
II.3.1 Description des cellules électrochimiques	79
II.3.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)	80
II.3.4 Courbe de polarisation	84
II.4 Conclusion	85
Références.....	86

Ce chapitre se compose de deux parties, la première a pour but de présenter les différentes méthodes de synthèses du matériau précurseur d'orthophosphate de zirconium (α) utilisées dans la présente étude, ainsi que les matériaux qui en sont dérivés et élaborés soit par échange cationique de ses protons par des ions, tels que Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , soit en faisant réagir ses protons avec des composés aminés aboutissant à leur intercalation au sein de ses espaces interfoliaires . Dans une seconde partie, nous avons décrit en détail la panoplie de techniques physico-chimiques, structurales et microstructurales dont nous nous sommes servis pour caractériser, analyser et étudier les différents matériaux élaborés. Enfin, sont présentées les méthodes d'étude de leur comportement électrochimique vis-à-vis de l'inhibition de la corrosion aqueuse en milieu salin (NaCl 0,1M) les déposant par gravimétrie sur des surfaces d'acier ou/et de zinc, ou en les incorporant dans des films de peinture revêtant les deux types de substrats métalliques.

II.1 Matériaux

II.1.1 Elaboration de ZrP

Deux approches différentes, reportées par Sun et col [1] et décrites en détails ci-après, ont été utilisées pour préparer des orthophosphates de zirconium dans leur forme α (notés α -ZrP) à partir d'oxychlorure de zirconium octahydraté ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, 98 %) et d'acide phosphorique (H_3PO_4 , 85 %). Cette synthèse est représentée par la réaction générale II.1. Ces précurseurs, servant de sources de zirconium (Zr) et de phosphore (P), (Aldrich-Sigma) ont été utilisés sans traitement supplémentaire.



II.1.1.1 Méthode de reflux

Dans ce mode de préparation, 10 g d'oxychlorure de zirconium octahydraté ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, 98 %) sont dispersés dans 100 ml d'acide phosphorique (H_3PO_4 , 6 M), portés à reflux sous agitation pendant 24 h à une température de 100 °C. Le mélange obtenu est ensuite centrifugé à 4000 tours/min pendant 15 min et lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée pour éliminer les ions chlorure. Le culot ainsi obtenu est transformé en poudre après séchage et broyage à l'aide d'un mortier en agate. Le produit issu de cette méthode de synthèse est référencé suivant le type de la méthode α -ZrP-R.

II.1.1.2 Méthode hydrothermale

Une prise de masse de 4 g d'oxychlorure de zirconium octahydraté ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, 98 %) est dispersée dans 40 ml d'acide phosphorique (H_3PO_4 , 12 M), placée dans un autoclave hydrothermal (3MPa) puis introduite dans une étuve portée à 200 °C où elle y est maintenue pendant 24 h. Le mélange obtenu est centrifugé à 4000 tours/min pendant 15 min et lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée pour éliminer les ions chlorure. La pâte obtenue est ensuite séchée et broyée à l'aide d'un mortier spécifique en agate. L'échantillon élaboré par cette méthode est désigné par α -ZrP-H.

II.1.2 Détermination de la CEC

Cette détermination repose sur l'échange cationique du proton labile H^+ de α -ZrP par l'ion Na^+ . 0,2 g de α -ZrP (R et H) est dispersé dans 20 ml de NaCl (0,2 M) et dosé par une solution de NaOH (0,1 M) à température ambiante. Le pH est suivi durant 72 h avec un pH-mètre de

type Titrand®. Ce dosage nous a permis de déterminer la capacité d'échange cationique (CEC) de α -ZrP.

Ensuite le mélange obtenu est centrifugé à 4000 tours/min pendant 15 min, puis lavé et séché comme décrit précédemment. Les échantillons désignés par NaHZrP et Na₂ZrP correspondent aux échantillons obtenus lors du demi-échange et de l'échange total respectivement.

II.1.3 Elaboration des inhibiteurs de corrosion à base de α -ZrP

Comme susmentionné dans le chapitre I, la présence de proton pendant labile H⁺ dans les espaces interfoliaires de α -ZrP confère à celui-ci d'une part la propriété d'échange ionique avec plusieurs cations dont la détermination de la capacité est décrite dans la partie II.1.2 et d'autre part la propriété des réactions acido-basiques. Ces deux propriétés ont été mises à profit dans le cadre de la présente étude pour intercaler au sein des espaces interlamellaires de α -ZrP des entités reportées être dotées de propriété d'inhibition de la corrosion du zinc ou/et de l'acier telles que des cations métalliques (Ca²⁺, Zn²⁺, et Mg²⁺) ou biopolymériques (chitosane) et des bases organiques, à savoir le 2-aminobenzimidazole, la dodécylamine.

II.1.3.1 Intercalation par des composés cationiques

Les différents types d'inhibiteurs de corrosion à base de α -ZrP (désignés par Mⁿ⁺-ZrP (R ou H) où Mⁿ⁺ correspond à Ca²⁺, Zn²⁺, ou Mg²⁺ et R ou H font référence aux méthodes de reflux et hydrothermale respectivement utilisées pour l'élaboration de α -ZrP) ont été élaborés par échange cationique selon 4 différentes voies détaillées ci-dessous :

a. Echange naturel

Cette opération vise, après une certaine durée de contact entre une dispersion de la poudre de α -ZrP avec une solution de nitrates de cations métalliques, l'obtention à pH naturel (non modifié) et à température ambiante, l'échange entre les protons et les cations métalliques. En pratique, on disperse 5 g/L de α -ZrP-R ou α -ZrP-H dans des solutions de nitrates des cations métalliques ([Zn²⁺]=[Mg²⁺]=0,2 M et [Ca²⁺]=0,2 M; 0,4 M ; et 0,8 M). Pendant 55 h d'immersion à température ambiante, le pH des différentes dispersions a été suivi et assuré par le pH-mètre Titrand®. Au terme de cette mise en contact, les mélanges obtenus sont centrifugés à 4000 tours/min pendant 15 min en vue de récupérer les culots qui ont été lavés plusieurs fois avec de l'eau avant d'être séchés à 60 °C et broyés.

b. Echange forcé par le chauffage

Contrairement au cas d'échange précédent mené à température ambiante, des mélanges de 5 g/L de α -ZrP-R ou α -ZrP-H dans des solutions de nitrates de cations métalliques (Ca^{2+} , Zn^{2+} , et Mg^{2+}) de concentration 0,2 M sont mis sous agitation et portés à reflux (100 °C) durant 55 h à pH naturel. Les différentes poudres de α -ZrP ainsi échangées ont été récupérées, lavées, séchées et broyées dans les mêmes conditions décrites auparavant.

c. Echange forcé par le passage par la forme sodique

A la différence des cas précédents, l'échange de α -ZrP par différents cations métalliques a été réalisé en passant par une étape intermédiaire d'homo-ionisation partielle ou totale des espaces interfoliaires de α -ZrP par des ions Na^+ . Pour cela, 5 g/L des formes NaHZrP ou Na_2ZrP préalablement élaborées comme décrit précédemment dans la partie II.1.2, ont été dispersés dans des solutions de nitrates des cations métalliques (Ca^{2+} , Zn^{2+} , et Mg^{2+}) de concentration 0,2 M et maintenus à température ambiante et sous agitation pendant une durée de 55 h (à pH naturel) au cours de laquelle s'opère l'échange entre les ions Na^+ et les cations métalliques. Durant cette opération, les pH initial et final ont été mesurés. Les différentes poudres de α -ZrP ainsi échangées sont récupérées par centrifugation, lavées, séchées et broyées suivant les conditions sus-décrites.

d. Echange forcé par une base

Le principe de cette opération est d'accomplir l'échange de α -ZrP avec un cation métallique après avoir déprotoné les fonctions acides de α -ZrP à l'aide d'une base correspondante. Cet échange concerne particulièrement l'échange par Ca^{2+} , dans lequel 5 g/L de α -ZrP-R ou α -ZrP-H ont été dispersés dans une solution de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,2 M) et titrés par $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (0,01 M). Le pH de la dispersion est suivi par un pH-mètre de type Titrand® avec un ajout de 17 $\mu\text{L}/\text{min}$ de solution de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Au terme de la titration, et comme décrit ci-dessus, le culot a été récupéré par centrifugation, lavé, séché et broyé. Le tableau II.1 récapitule les différentes conditions d'échange de α -ZrP par des cations métalliques réalisé selon les divers protocoles décrits ci-dessus.

Tableau II.1. Tableau récapitulatif des différents échanges de α -ZrP par des cations métalliques et désignations des échantillons dérivés

	Cation	Ca²⁺	Zn²⁺	Mg²⁺
	Source de C⁺	Ca(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	Mg(NO ₃) ₂ .6H ₂ O
Echange naturel	Protocole	5 g/L de α -ZrP-R ou α -ZrP-H les nitrates de C ⁺ (0,2M) (0,2; 0,4 ; et 0,8 M le Ca ²⁺), 25 °C –55 h		
	Désignation des échantillons	Ca ²⁺ -ZrP-R-0.2M Ca ²⁺ -ZrP-R-0.4M Ca ²⁺ -ZrP-R-0.8M Ca ²⁺ -ZrP-R-1M Ca ²⁺ -ZrP-H-0.2M Ca ²⁺ -ZrP-H-0.4M Ca ²⁺ -ZrP-H-0.8M Ca ²⁺ -ZrP-H-1M	Zn ²⁺ -ZrP-R Zn ²⁺ -ZrP-H	Mg ²⁺ -ZrP-R Mg ²⁺ -ZrP-H
Echange forcé par T°	Protocole	5 g/L de α -ZrP-R ou α -ZrP-H dans les nitrates de C ⁺ (0,2M) 100 °C –55 h		
	Désignation des échantillons	Ca ²⁺ -ZrP-R-100°C Ca ²⁺ -ZrP-H-100°C	Zn ²⁺ -ZrP-R-100°C Zn ²⁺ -ZrP-H-100°C	Mg ²⁺ -ZrP-R-100°C Mg ²⁺ -ZrP-H-100°C
Echange en passant par la forme sodique	Protocole	5g / L de NaH-ZrP-R ou Na ₂ -ZrP-R dans C ⁺ (0,2 M)		
	Désignation des échantillons	NaH-ZrP-R/Ca ²⁺ Na ₂ -ZrP-R/Ca ²⁺	NaH-ZrP-R/ Zn ²⁺ Na ₂ -ZrP-R/Zn ²⁺	NaH-ZrP-R/ Mg ²⁺ Na ₂ -ZrP-R/ Mg ²⁺
Echange forcé par une base	Protocole	Titration de 5 g/L of α -ZrP-R ou α -ZrP-H (dispersés dans Ca (NO ₃) ₂ .4H ₂ O (0,2 M)) par Ca(OH) ₂ (0,01M), 25 °C – 55 h		
	Désignation des échantillons	Ca ²⁺ -ZrP-R Ca ²⁺ -ZrP-H	-----	-----

II.1.3.2 intercalation par des composés organiques

Dans ce cas, les différents composés organiques, connues pour leurs propriétés d'inhibition de la corrosion aqueuse métallique, ont été intercalés dans α -ZrP en faisant réagir leur fonction amine (-NH₂) avec les protons pendants au sein des espaces interlamellaires via des réactions acido-basiques.

a. Intercalation du 2-aminobenzimidazole (BIM)

Le 2-aminobenzimidazole ($pK_a = 6,4-7,5$ [2, 3]) noté BIM, est un composé organique très connu pour ses propriétés inhibitrices [4] présentant une formule chimique de type $C_7H_7N_3$, un poids moléculaire de 133,15 g/mol, un point de fusion de 449 °C [5], et une structure donnée par l'Institut National des Standards et Technologies (NIST) dans la figure II.1:

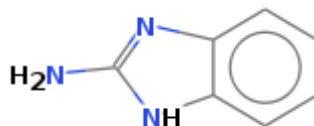


Figure II.1. Structure chimique du 2-aminobenzimidazole

Une solution aqueuse de BIM (0,01 M) a été préalablement préparée (Aldrich-Sigma, $s = 14,9$ g/L) dans l'eau distillée et laissée sous agitation à 60 °C pendant 24 h. Une masse de 0,1 g de α -ZrP-R ou α -ZrP-H a été dispersée dans 20 mL de H_2O puis titrée par 120 mL d'une solution de BIM (0,01 M) à température ambiante. La titration a été suivie par un titrateur automatique équipé d'un logiciel Tiamo avec un ajout de 17 μ L/min. Le même protocole a été suivi à 60 °C pour étudier l'effet de la température sur l'intercalation de 2-aminobenzimidazole au sein des espaces interfoliaires de α -ZrP-R ou α -ZrP-H. Les matériaux intercalés ont été lavés plusieurs fois par l'eau distillée afin d'enlever l'excès du BIM, centrifugés durant 30 min (4000 rpm), séchés à 60 °C pendant 24 h, broyés dans un mortier en agate. Selon la méthode d'élaboration de ZrP et la température choisie pour l'opération d'intercalation, les différents échantillons élaborés sont désignés par BIM-ZrP-R, BIM-ZrP-H, BIM-ZrP-R-60°C et BIM-ZrP-H-60°C.

b. Intercalation de dodécylamine (DA)

La dodécylamine ($C_{12}H_{27}N$, $pK_a = 10,63$) est un composé chimique appartenant au groupe des amines aliphatiques ; sa masse moléculaire est de 185,34 g/mol. Le point de fusion de dodécylamine est proche de la température ambiante (25-28 °C) [6]. Ce composé agit comme un agent intercalant. La dodécylamine est utilisée pour la synthèse des tensioactifs [7]. Elle est utilisée, également, comme inhibiteur de corrosion des surfaces métalliques [8, 9]. D'après l'Institut National des Standards et Technologies (NIST), la structure de dodécylamine est reportée sur la figure II.2.



Figure II.2. Structure chimique de la dodécylamine

L'intercalation de dodécylamine (abrévié DA) est assurée en solubilisant, sous ultrasons pendant 1 h et à la température ambiante, 2 g de DA dans 50 mL d'acétone vu que la DA est insoluble dans l'eau ($s = 78 \text{ mg/L}$). Ce mélange est par la suite ajouté goutte à goutte à une dispersion de 0,1 g de α -ZrP-R dans 50 mL d'acétone, la suspension est laissée sous agitation durant 4 jours à la température ambiante.

La poudre est récupérée après plusieurs lavages par l'acétone, afin d'enlever l'excès de DA, séchée et broyée. Le matériau ainsi obtenu, désigné par ZrP-R-DA, est stocké dans les conditions du laboratoire pour subir les différentes caractérisations ultérieures.

c. Echange par le biopolymère cationique de chitosane (Cs-NH_3^+)

Le chitosane est un biopolymère obtenu après désacétylation à l'aide d'un traitement alcalin de la chitine. Les deux biopolymères ne diffèrent que par les groupements en position carbone 2 (C2) : acétamide pour la chitine et amine pour le chitosane comme l'illustre la figure II.3. Le chitosane comporte plus d'un centre réactif, grâce à ses fonctions alcool et amine [10]. De ce fait, le chitosane est une polybase, dont la constante d'acidité pKa ($\text{Chit-NH}_3^+/\text{Chit-NH}_2$) est égale à 6,2 [11]. Ainsi, en solution dans un acide dilué tels que les acides carboxyliques (HC_n), en l'occurrence l'acide heptanoïque dont le pKa (HC_7/C_7^-) équivaut à 4,89 [12], les groupements $-\text{NH}_2$ du chitosane subissent la protonation selon l'équation (II.2) [13] conduisant à des polycations qui forment un gel chargé positivement de forte densité de charge.



En plus de la protonation, l'action de l'acide carboxylique HC_n , en l'occurrence l'acide heptanoïque HC_7 , permet la solubilisation du chitosane. A l'instar de l'inhibiteur de corrosion basé sur le matériau argileux modifié : beidellite-chitosane-heptanoate qu'Aït Aghzzaf et col [14] sont parvenus à élaborer, l'utilisation du chitosane a pour objectif d'insérer dans les espaces interfoliaires de α -ZrP des entités cationiques du biopolymère en excès, dans une configuration de sorte qu'une quantité de sites $-\text{NH}_3^+$ s'échange à hauteur de la CEC avec les protons. Les sites $-\text{NH}_3^+$ excédentaires, quant à eux, seraient compensés par des ions heptanoates connus pour leur propriété d'inhibition de la corrosion aqueuse métallique [12, 14, 15].

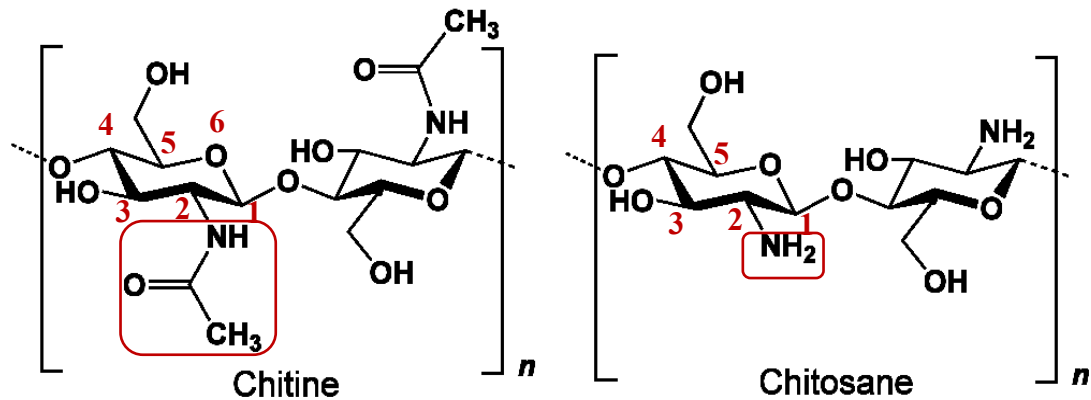


Figure II.3. Structures chimiques de la chitine et du chitosane

Le chitosane utilisé dans notre étude est un produit d'Aldrich, de viscosité 200.000 cps de masse molaire de 157453 g/mol, calculée par la formule de Mark-Houwink [16], et dont le degré de désacétylation est de 75 %.

A une solution d'acide heptanoïque 2 % (Aldrich, 99 %), préparée dans un mélange eau /éthanol (v/v = 1), on a ajouté une masse 0,5 g de chitosane, correspondant à 2 fois la CEC du α -ZrP. Le mélange est agité jusqu'à solubilisation du chitosane atteinte au bout de 24 heures. Ensuite, la solution de chitosane protoné ainsi obtenue est ajoutée progressivement à 0,1 g de α -ZrP préalablement dispersé, sous agitation, dans 250 mL d'eau distillée. Le mélange est maintenu à 70 °C sous agitation pendant 4 jours. Le α -ZrP ainsi modifié par le chitosane et HC₇ subit trois cycles de lavage pour éliminer l'excès d'acide heptanoïque. Finalement, le bionanocomposite obtenu est séché à l'étuve à 60 °C pendant 24 heures puis broyé, tamisé à 20 μ m et conservé dans les conditions du laboratoire.

II.1.4 Préparation des électrodes métalliques (Zinc et acier)

Deux types d'électrodes sont utilisées pour les essais électrochimiques, le zinc (99,7 %) fourni par Goodfolw, France, et l'acier doux électrozingué provenant de Sollac (ARCELOR, France), désigné selon la norme AFNOR par XC38 (composition C: 0,32–0,39 wt. %, Mn:0,5–0,8 wt. %, S: <0,35 wt. %, P: <0,035 wt. %, Si: max 0,4 wt. %). Ces électrodes ont subi des pré-préparations décrites en détail dans les paragraphes suivants.

II.1.4.1 Électrodes sans revêtement de peinture

Les plaques de zinc et d'acier de type XC38 sont découpées en carrés de dimensions 2,5×2,5 cm² et polies mécaniquement à l'aide de papiers abrasifs au carbure de silicium de grade allant de 80 à 1000. Le polissage de finition de ces plaques est effectué sur un drap avec une

suspension de diamant (1 μm). Les plaques sont ensuite, rincées à l'eau distillée, nettoyées et dégraissées dans l'alcool sous ultrasons et finalement séchées à l'air chaud pulsé. Cette préparation a permis d'obtenir une surface des échantillons métalliques polie, plane, d'un aspect miroir et exempte de rayures.

II.1.4.2 Électrodes revêtues de peinture

Les revêtements polymériques sont à base de résine alkyde (RA). Ils ont été appliqués sur deux types d'électrodes : des plaques de zinc et des plaques d'acier de dimensions $5 \times 5 \text{ cm}^2$. Les deux types d'électrodes sont polies en utilisant des papiers abrasifs au carbure de silicium de grades 120 et 800, rincées d'abord abondamment à l'eau distillée et ensuite à l'éthanol puis séchées, avant d'être revêtues par la résine alkyde pure ou chargée d'inhibiteurs de corrosion élaborés décrits dans les paragraphes II.1.3.



Figure II.4. Enduseur tire film « bar coater »

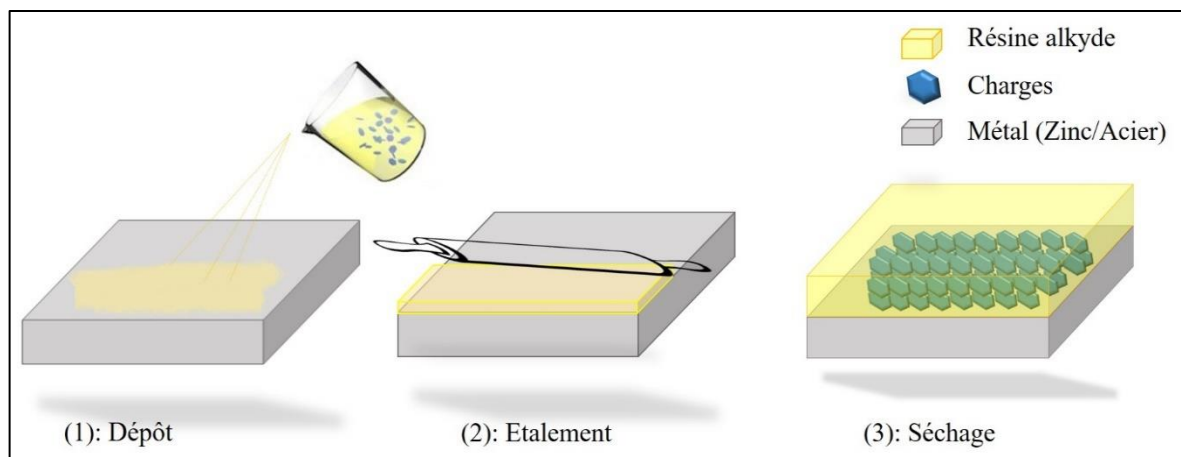


Figure II.5. Dépôt de la résine alkyde sur l'électrode métallique (zinc ou acier)

Pour ce faire, une quantité (5 %) des différents composés dérivés d'orthophosphate de zirconium élaborés dans le cadre de cette étude ou du composé aluminium triphosphate connu commercialement sous le nom d'ATP a été dispersée mécaniquement en tant que charge dans la résine alkyde à l'aide d'un agitateur mécanique à hélice à 800 tours / min pendant 30 min. Les revêtements organiques ainsi obtenus ont été déposés sur l'électrode métallique puis appliqués à l'aide d'un tire film (Figure II.4) qui permet leur étalement manuel uniforme avec une épaisseur de film humide d'environ 100 μm . Les plaques revêtues sont séchées à l'air pendant 2 jours (Figure II.5) après ajout de 2 mL d'une huile siccatrice qui permet d'accélérer le séchage.

II.2 Caractérisations physico-chimiques, structurales et microstructurales

Les orthophosphates de zirconium initialement élaborés ainsi que leurs différents dérivés fonctionnalisés soit par échange cationique, soit par réaction acido-basique sus-décrits, ont été caractérisés à plusieurs échelles par le biais des techniques décrites ci-après.

II.2.1 Diffraction des rayons X (DRX)

La nature des phases cristallines présentes dans nos matériaux, la vérification de l'état d'achèvement des modifications du matériau de base α -ZrP et l'identification des changements structuraux qui en résultent ont été suivies par diffraction des rayons X. Le principe de cette technique consiste à envoyer un faisceau incident de rayons X monochromatique et parallèle sur un échantillon. Ce dernier subit la diffraction dans une direction donnée par chacune des familles de ses plans réticulaires favorablement orientés en remplissant la condition ou la loi de Bragg exprimée ci-dessous:

$$\lambda = 2d \sin \theta$$

λ : longueur d'onde du faisceau incident de rayons X,
 d : distance de deux plans réticulaires,
 θ : angle d'incidence des rayons X.

L'acquisition des spectres sur les différents échantillons étudiés a été réalisée à la température ambiante à l'aide d'un diffractomètre de type Philips X'PERT muni de deux détecteurs RX, permettant la réalisation de plusieurs types d'analyses. L'appareil est équipé d'une source de rayons X interchangeable à anticathode de cuivre $\text{CuK}\alpha$ (1,5418 Å).

La source d'émission des R.X ainsi que le détecteur des R.X diffractés sont en mouvement dans une configuration θ - θ de Bragg-Brentano, balayant ainsi un domaine

angulaire par pas de $0,01671^\circ$. Le diffractomètre, muni d'une anticathode en cuivre, permet d'obtenir une radiation filtrée par le nickel ($\lambda_{K\alpha 1} = 1,5418 \text{ \AA}$) ou monochromatisée par un miroir hybride ($\lambda_{K\alpha 2} = 1,54056 \text{ \AA}$). Le diffractomètre est piloté par le logiciel X'Pert Data Collector.

II.2.2 Spectroscopie Infrarouge par Transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie infrarouge est une technique d'analyse employée pour l'identification de composés ou pour déterminer la composition d'un échantillon, ainsi que les différents groupements fonctionnels.

Les spectres FTIR des échantillons ont été enregistrés avec un appareil VERTEX 70, dans la gamme de longueur d'onde allant de 380 à 4000 cm^{-1} , en utilisant le mode de réflexion totale atténuée (ATR). La poudre a été pastillée à 1 % environ en masse dans du bromure de potassium (KBr) conservé au préalable dans une étuve à 100°C , sous une pression d'environ 1000 psi (La livre-force par pouce carré (pound-force per square inch)).

II.2.3 Analyse thermique (ATD-ATG)

Le principe de l'analyse thermique différentielle (ATD) -analyse thermique gravimétrique (ATG) couplées repose sur l'enregistrement, lors d'une montée en température, de la perte de masse subie par un échantillon ainsi que les variations de température au niveau de l'échantillon par rapport à une référence stable chimiquement (généralement l'alumine). Une quantité d'environ 20 mg d'échantillon est placée dans une nacelle en alumine montée sur une canne ATD-ATG reliée à une microbalance. Lors de la montée en température, les pertes de masses dues à la déshydratation, la déshydroxylation et la décomposition des produits organiques sont mesurées et exploitées de manière quantitative. Les pics endothermiques de ces réactions sont enregistrés par rapport à la référence et permettent de déterminer avec précision les températures des réactions et de calculer ainsi les pertes de masse dues à chacune d'elles. L'appareil utilisé, de type SETARAM 'TG/ATD 92-16.18, fonctionne dans une gamme de température allant de l'ambiante jusqu'à 1500°C . Nos échantillons sont chauffés de l'ambiante jusqu'à 1000°C avec une vitesse de $1^\circ\text{C}/\text{min}$ sous flux d'air. Les produits obtenus au terme de l'analyse thermique sont caractérisés par DRX.

II.2.4 Thermogravimétrie couplée à la spectrométrie de masse (TG.SM)

L'analyse de thermogravimétrie couplée à la spectroscopie de masse consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température tout en identifiant la nature des espèces volatiles correspondantes à ces pertes. Les gaz émis sont analysés par un spectromètre de masse (Omnistar GSD 301C). Dans la présente étude, différentes intensités des entités ionisées sélectionnées ont été suivies et corrélées aux différentes pertes de masse observées dans les thermogrammes. Les analyses ont été réalisées sous hélium à l'aide d'un appareil (SetsysEv 1750 TGA - SETARAM / Omnistar GSD 301C - Pfeiffer Vacuum) avec une rampe de 20 °C à 1100 °C à une vitesse de 5 °C/min, sur une dizaine de milligrammes d'échantillon placés dans un creuset en alumine.

II.2.5 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La Microscopie Electronique à Balayage permet l'imagerie morphologique des surfaces, l'observation des reliefs (topographies) des échantillons massifs, et éventuellement leur analyse chimique lorsque le microscope est couplé à un spectromètre à rayons X à dispersion d'énergie (noté EDS).

Le microscope utilisé pour la caractérisation de nos matériaux est un microscope électronique à balayage numérique de type Hitachi S-4800 à effet de champ présent au service commun de microscopie électronique et de microanalyse X de l'université de Lorraine (SCMEM). Il est optimisé pour la haute résolution (du micromètre au nanomètre). Le canon à électrons dit à effet de champs permet :

- une émission froide (brillance du canon très importante),
- une résolution garantie de 1 nm à 15 kV,
- une analyse d'échantillons jusqu'à 40 mm de diamètre,
- une gamme de tensions d'accélération de 0,1 kV à 30 kV.

Ce dernier est couplé à un spectromètre EDS permettant une analyse qualitative et semi-quantitative des éléments chimiques présents dans l'échantillon.

Avant leur caractérisation au MEB, les échantillons de poudres sont dispersés dans l'éthanol sous ultrason puis séchés sur une plaque de carbone vitreux polie miroir.

Quant aux échantillons métalliques, ils sont découpés par la micro-tronçonneuse, enrobés par une résine à froid de type Araldite DBF si nécessaire et métallisés au carbone.

Dans le cas d'échantillons revêtus par la peinture, les échantillons sont préalablement métallisés à l'or dans le but de distinguer entre la résine alkyde et la résine Araldite dans les micrographies.

II.2.6 Analyse chimique élémentaire (CHN)

La microanalyse élémentaire organique permet la détermination d'une ou plusieurs teneurs élémentaires à partir de prélèvements analytiques de l'ordre du milligramme (analyse C, H, N et O) ou quelques mg (analyse S). Cette spécificité implique une parfaite homogénéité des échantillons. Dans notre étude, on a utilisé un microanalyseur de type Perkin Elmer- séries II 2400 dont la limite de détection est de 0,001 mg et la sensibilité pouvant aller de 0,001 à 6 mg selon les éléments à analyser. Pour la détermination de carbone, d'hydrogène, et d'azote, son principe consiste en une combustion totale du prélèvement analytique à 1050 °C sous un courant d'hélium/oxygène et sous pression. Le carbone, l'hydrogène et l'azote des échantillons sont transformés respectivement en dioxyde de carbone, en eau et en oxydes d'azote. Ces derniers sont réduits en azote moléculaire, séparés sur une colonne chromatographique du CO₂ et de l'eau issus de la combustion, avant d'être quantifiés par un détecteur à conductivité thermique.

II.2.7 Spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS)

La méthode d'analyse par spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (dite ICP) consiste à ioniser l'échantillon en l'injectant dans un plasma d'argon, c'est-à-dire que les atomes de la matière à analyser sont transformés en ions par un plasma permettant d'atteindre des températures de 8000 K. L'échantillon doit être introduit dans le plasma sous une forme finement divisée, car les puissances utilisées (généralement inférieures à 2000 W de puissance incidente) ne permettent pas de traiter des particules de taille supérieure au micromètre durant leur temps de résidence au sein du plasma. Ainsi, si l'on veut analyser un solide, il faut donc d'abord le transformer en une suspension de fines particules portées par un courant de gaz plasmagène.

Dans le cadre de notre étude, on a utilisé un appareil de type ULTIMA Séquentiel, c'est à dire une analyse élément par élément pour une détermination quantitative de zirconium et du phosphore.

II.2.8 Titrage acido-basique

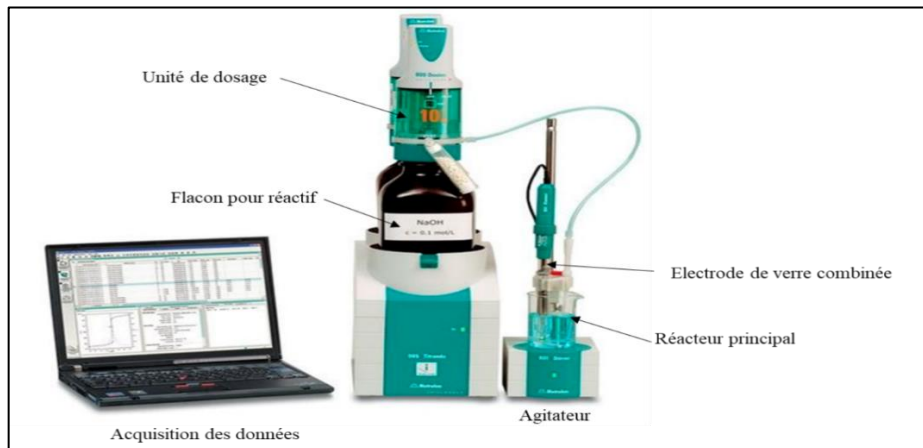


Figure II.6. Station de titrage TITRANDO 809 de marque METROHM

Le titrage acido-basique a été utilisé pour la détermination de la capacité d'échange cationique ainsi pour les échanges cationiques. Comme l'illustre la figure II.6, le dispositif Metrohm, ayant servi à ce titrage, est composé des éléments suivants :

- Une station de titrage (TITRANDO 809), équipée de deux burettes servant au dosage. Elles sont munies d'un cylindre de distribution de 10 mL. Chacune des burettes est couplée à un système d'injection (Dosino 800). Le titreur comporte des modes de titrage dynamique, monotone, à point final ou pH stationnaire ;
- Une électrode de pH combinée en verre (METROHM 800 Dosinobiotrode à Aiguille, (LIEC)) de diamètre égal à 3 mm pour le réacteur petit volume remplie de KCl 3M ;
- Une sonde de température (LAUDA ecoline RE107, (LIEC)) graduée sur la gamme (-50, +180°C) ;
- Un logiciel TIAMO contrôle, via une liaison USB avec un ordinateur, le système Titrande, Il permet l'acquisition des données et la définition des paramètres du titrage (critère de stabilité, volumes minimal et maximal d'ajout, vitesse,etc).

II.2.9 Mesure du pH local

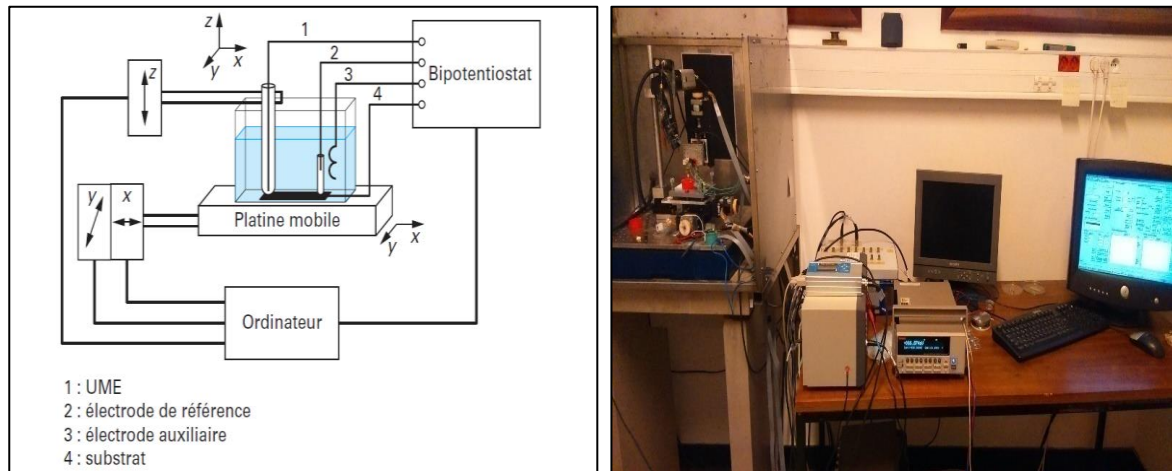


Figure II.7. Schéma des différents composants et photo de l'instrument de la SECM

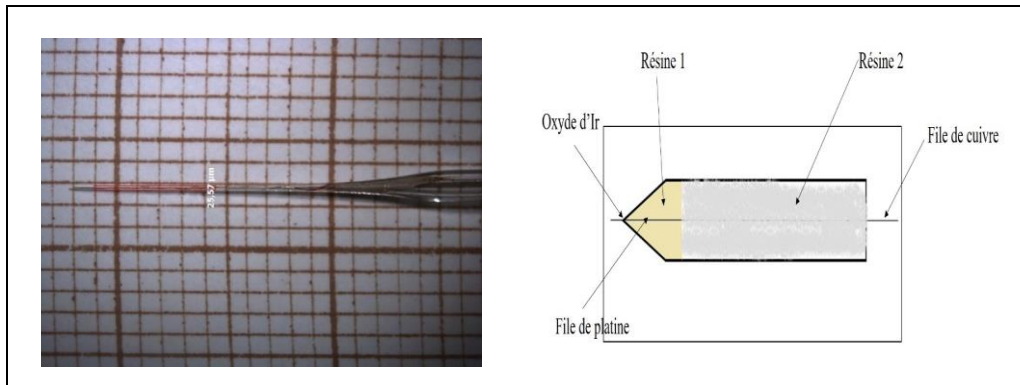
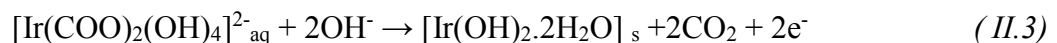


Figure II.8. Schéma représentatif d'une microélectrode à l'oxyde d'iridium

Les mesures du pH local ont été réalisées au Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour l'environnement (LCPM) à Nancy, à l'aide du dispositif de microscopie électrochimique à balayage (SECM) mise au point par Bard et son groupe à la fin des années 80 [17]. Elle consiste à approcher une électrode de taille micrométrique de la surface qu'on cherche à étudier.

Le dispositif permet le balayage du substrat étudié par la sonde (microélectrode) à l'aide d'un système de positionnement en 3 dimensions et d'un scanner piézoélectrique (résolution de quelques nanomètres). Les autres éléments de l'appareillage sont : un bipotentiostat, un système d'acquisition et de traitement des données, des filtres électroniques ainsi que d'autres accessoires pour les applications particulières (microscope, tables anti-vibration, système de force de cisaillement pour l'imagerie SECM à distance constante. La figure II.7 présente une photo et un schéma illustrant les différents composants d'un appareil SECM.

Les sondes de pH à base d'oxyde d'iridium sont utilisées pour leur bonne résolution, leur temps de réponse rapide, et leur stabilité à long terme sur une plage de pH et de température. Elles sont fabriquées au LCPME par un procédé en trois étapes. Dans la première étape, un capillaire de borosilicate (OD: 1,5 mm, ID 0,86 mm Sutterinstrument) est étiré avec une étireuse de pipette. Un fil de platine de diamètre 0,025 mm (99,99 %, Goodfellow) est inséré à l'extrémité inférieure du micro-capillaire. Ensuite, une résine préparée avec un mélange de 5 mL d'Araldite DBF (Moller Chemie) et de 1 mL d'Aradure (Leco) est pompée à l'intérieur du micro-capillaire à travers son extrémité inférieure de façon à fixer le fil de platine. Le micro-capillaire est ensuite laissé 12 h à température ambiante. Dans un deuxième temps, une connexion électrique est établie par l'insertion d'un fil de cuivre étamé et recouvert par une résine conductrice, préparée avec un mélange de mêmes masses des parties A et B d'Epotek H2OS (Technifr industries), à travers l'extrémité supérieure du micro-capillaire pour faire un contact arrière avec le fil de platine (figure II.8). Le micro-capillaire est ensuite laissé à 80 °C pendant au moins 90 minutes. Dans la dernière étape, l'électrodéposition d'un film d'oxyde d'iridium sur le disque de platine inséré est réalisée amperométriquement, en utilisant une solution d'électrodéposition décrite par Yamanka [18] en mélangeant 0,15 g de tétrachlorure d'iridium ($\geq 99,9$ %, Aldrich), 1 mL de H₂O₂ 30 % w/w (Acros Organics) et 0,5 g d'acide oxalique dihydraté (99,9%, Rectapur). Le mélange est ajouté graduellement à 100 mL de H₂O ultra pure sur un intervalle de [30-60 min] sous agitation. Du carbonate de potassium solide (Merck) est ajouté progressivement jusqu'à ce que le pH atteigne 10,5 ; en formant une solution jaune pâle. La solution est laissée à température ambiante sous agitation pendant 48h durant lesquelles la couleur change en bleu pâle. Un potentiel de 0,68 V par rapport à une électrode de référence Ag/AgCl est appliqué pendant 120 s à l'électrode en Pt pour produire un film d'oxyde d'iridium hydraté [18] selon la demi équation (III.3) :



La microélectrode est montée perpendiculairement à la surface de métal en utilisant une petite cellule (Figure II.9), avec un positionneur piézoélectrique d'axe unique (z), pour contrôler la hauteur de la sonde. Ce positionneur est attaché, à son tour, à un moteur à 3 axes (Figure II.9).

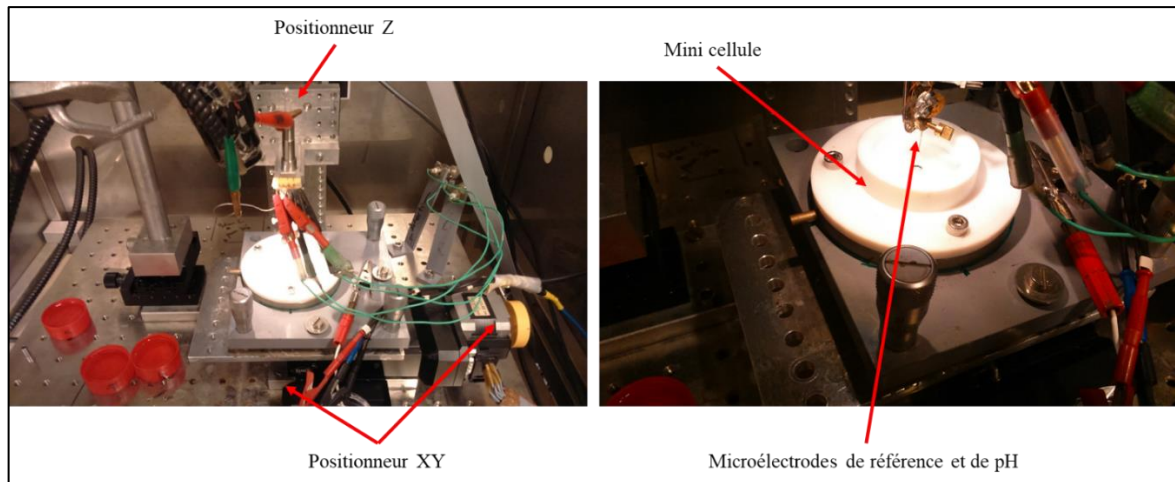


Figure II.9. Image de positionneur piézoélectrique

Un amplificateur (Lokin) est utilisé pour positionner la microélectrode par détection des forces de cisaillement. La cellule de colmatage est montée sur le positionneur piézoélectrique XY pour le positionnement latéral par rapport à la sonde.

Le système est équipé d'un microscope optique (Optem) équipé d'une caméra en ligne, ce qui facilite la visualisation de la position exacte de la sonde. Une cage de Faraday est montée sur la platine du microscope pour protéger la cellule électrochimique. Le microscope est, à son tour, monté sur une table d'isolation contre les vibrations. Un potentiomètre est utilisé pour mesurer la différence de potentiel entre la microélectrode du pH et une microélectrode de référence Ag/AgCl à 10 μm de la surface de métal. Les positionneurs piézoélectriques sont contrôlés avec une carte qui est contrôlée, elle aussi, à partir d'un ordinateur. La mesure de potentiel se fait de la manière suivante :

- Préparation des solutions tampons de différentes valeurs de pH ;
- Calibrage de la microélectrode de pH dans les solutions préparées, à pH 3 ; 7 et 10 ;
- Positionnement de la cellule et des microélectrodes ;
- Initiation de la mesure de potentiel dans l'air ;
- Calibration de la microélectrode dans les mêmes solutions tampon, après chaque mesure du potentiel.

II.3 Techniques de caractérisations électrochimiques

Afin d'étudier le comportement électrochimique des électrodes de zinc et d'acier en absence et en présence des inhibiteurs à base des orthophosphates de zirconium, sans et avec revêtements de peinture, les techniques électrochimiques suivantes ont été utilisées :

- le suivi du potentiel de corrosion en fonction du temps $E_{\text{corr}} = f(t)$;
- la mesure par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) ;
- la mesure de la courbe potentiodynamique ou de polarisation $i = f(E)$.

II.3.1 Description des cellules électrochimiques

La cellule utilisée pour les essais électrochimiques est cylindrique, en Téflon®, de 125 mL de capacité et est représentée sur la Figure II.10. Elle est surmontée de couvercle qui permet d'adapter :

- Une électrode de référence au calomel saturée (ECS), dont le potentiel normal est de +241 mV par rapport à l'électrode normale à hydrogène (ENH) ;
- Une contre électrode sous forme d'une grille de platine qui est disposée parallèlement à l'électrode de travail afin d'assurer une bonne répartition des lignes de champ ;
- Une électrode de travail qui est l'échantillon à analyser, disposée horizontalement au fond de la cellule.

Les essais sont réalisés à l'aide d'un potentiostat de type Gamry REFERENCE 600 équipé de fréquencemètre intégré permettant des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique, et relié à un ordinateur permettant le pilotage du potentiostat, l'acquisition et le traitement des données grâce au logiciel GAMRY FRAMEWORK. Les mesures sont répétées plusieurs fois de façon à évaluer la reproductibilité des résultats. Les essais électrochimiques ont été exécutés selon les séquences suivantes :

- Mesure du potentiel de corrosion pendant 21 heures ;
- Analyse par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) réalisée toutes les 90 minutes de 10^5 Hz à 10^{-1} Hz avec une amplitude de perturbation de ± 10 mV par rapport à E_{corr} ;
- Mesure potentiodynamique ou polarisation $I = f(E)$.

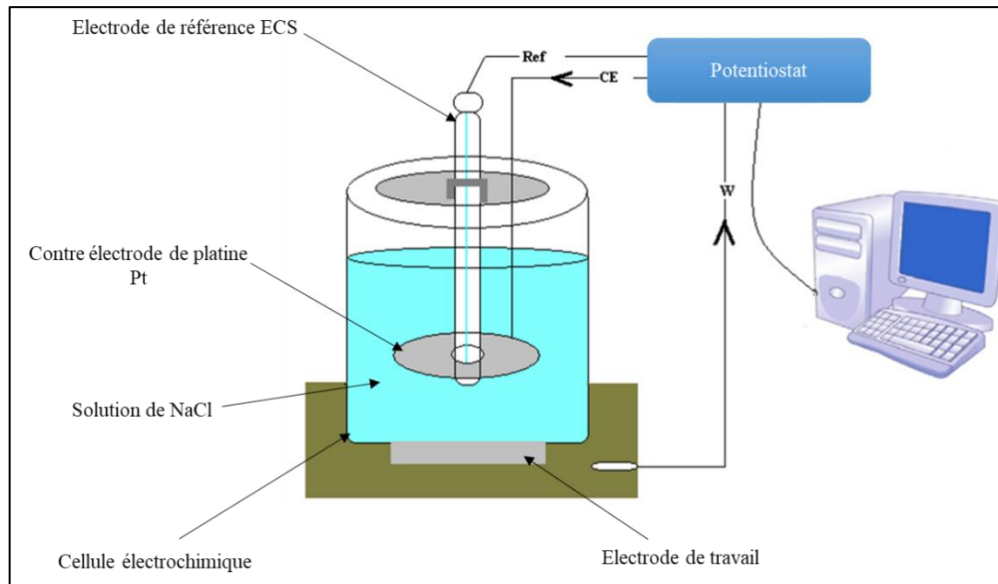


Figure II.10. Schéma du montage électrochimique à trois électrodes

Tableau II.2. Conditions dans lesquelles les tests électrochimiques ont été effectués.

	Surface d'électrode de travail	Concentration de la solution NaCl	Concentration d'inhibiteur	Durée
Sans revêtement	2,5 cm ²	0,1 mol/L	0,3 g/L	21 h*
Avec revêtement	11,32 cm ²	0,5 mol/L	5 %	768 h*

* : Variable selon l'inhibiteur de corrosion utilisé

II.3.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

II.3.3.1 Principe

La spectroscopie d'impédance est une technique de mesure de la fonction de transfert de systèmes électrochimiques, qui sont, en général, non linéaires et non stationnaires, suite à une perturbation sinusoïdale en tension ou courant. Afin de considérer que la mesure est effectuée sur un système linéaire invariant dans le temps, il suffit d'appliquer une perturbation de très faible amplitude autour d'un point de fonctionnement supposé alors quasi stationnaire (système à l'équilibre).

Dans la pratique, il s'agit d'appliquer une perturbation sinusoïdale en potentiel (Potentiostatic Electrochemical Impedance Spectroscopy (PEIS)) de quelques millivolts d'amplitude autour du potentiel d'équilibre du système exprimé par la relation II.4.

$$\text{Signal d'entrée :} \quad E_{we} = E + V_a \sin(\omega t) \quad (II.4)$$

La réponse sinusoïdale de sortie sera obtenue en courant, et accompagnée d'un déphasage dépendant des éléments électriques présents dans le système comme l'illustre la relation II.5.

$$\text{Signal de sortie :} \quad I_{we} = I + I_a \sin(\omega t + \varphi) \quad (II.5)$$

Où I_a et V_a : valeurs de crête du courant et de la tension respectivement

ω : pulsation, $\omega = 2\pi\nu = 2\pi/T$, avec ν la fréquence et T la période

φ : phase du courant par rapport à la tension

II.3.3.2 Impédance des différents phénomènes se produisant à l'interface électrode / électrolyte

Lors de la mise en contact d'une électrode et d'un électrolyte, différents phénomènes physiques et physico-chimiques s'amorcent, chacun suivant sa propre cinétique, et conduisent le système vers un équilibre thermodynamique. Ces phénomènes vont dépendre, en partie, du potentiel de surface de l'électrode et de celui présent au sein de la solution.

L'impédance électrochimique $Z(\omega)$ du système est calculée à partir de la fonction de transfert du système selon les relations II.6, II.7 et II.8.

$$Z(\omega) = Z_{re} - j Z_{im} \quad (II.6)$$

$$|Z(\omega)|^2 = Z_{re}^2 + Z_{im}^2 \quad (II.7)$$

$$\tan(\varphi) = Z_{im} / Z_{re} \quad (II.8)$$

Avec: Z_{re} : impédance réelle;

Z_{im} : impédance imaginaire.

L'impédance peut être représentée par deux représentations [19] (Figure II.11), en coordonnées cartésiennes par sa partie réelle et sa partie imaginaire dite représentation de Nyquist, ou en coordonnées polaires par son module $|Z|$ dite représentation de Bode ; toutes les deux permettent de traduire la variation de Z en fonction de la fréquence f .

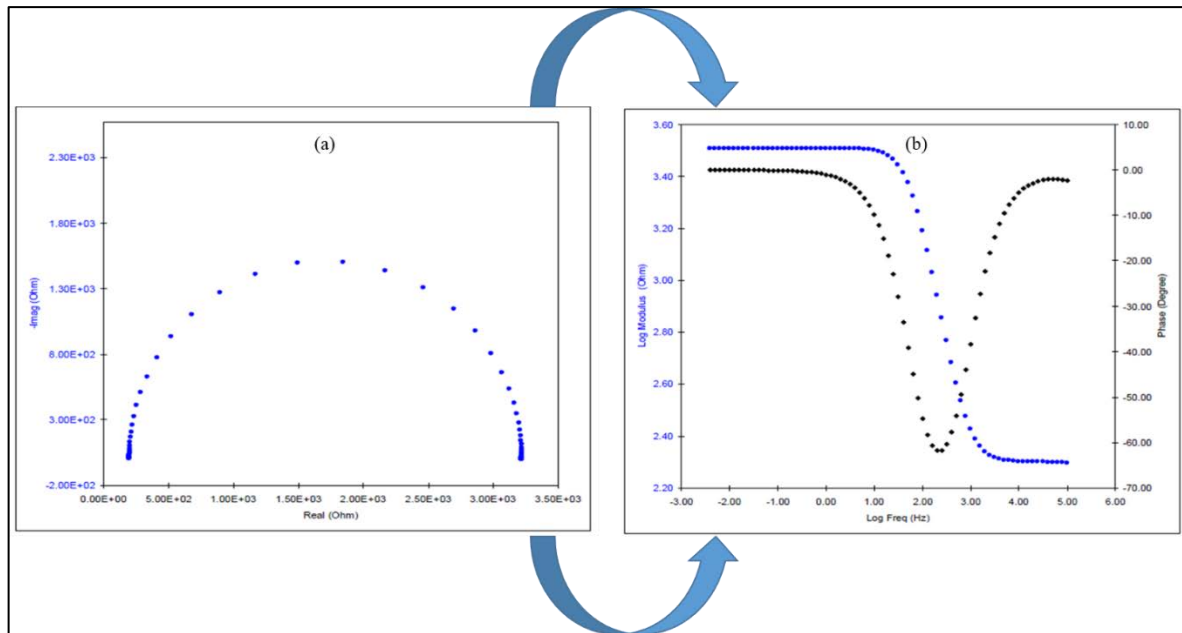


Figure II.11. Représentation d'impédance électrochimique [20], (a) : Nyquist, et (b) : Bode

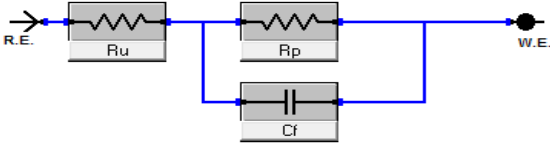
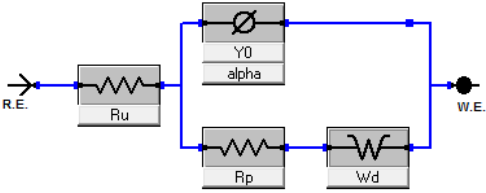
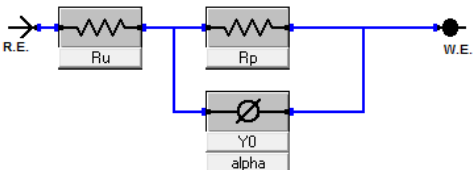
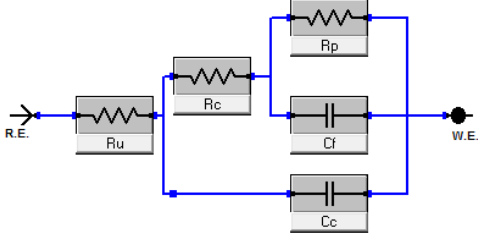
II.3.3.3 Modélisation

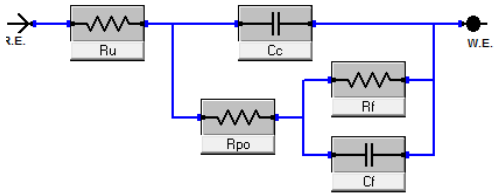
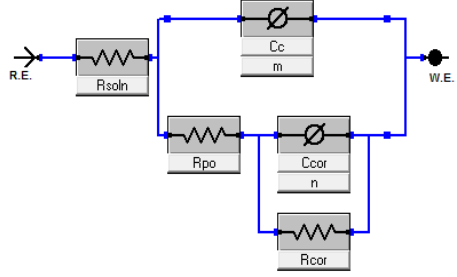
A la lumière des paragraphes précédents, il semble assez naturel de faire l'analogie entre impédance électrochimique et impédance électrique. Les différents processus se déroulant à l'interface électrode/électrolyte peuvent être modélisés par la construction d'un circuit électrique équivalent. Chacun des composants utilisés, branchés en série ou en parallèle [21], représente un phénomène physique particulier. Ces modèles sont ensuite utilisés pour ajuster les diagrammes expérimentaux afin d'extraire les paramètres nécessaires à la compréhension du système étudié. Bien entendu, cette façon de faire est une simplification et suppose que les différents phénomènes sont indépendants les uns des autres, ce qui n'est pas le cas dans la réalité. Toutefois, l'erreur introduite par l'utilisation de cette forme de modèle est suffisamment faible pour que cette simplification puisse être considérée comme acceptable dans la majorité des cas.

Dans la construction de ces circuits électriques équivalents (tableau II.3) [20], certains composants utilisés sont identiques à de véritables composants électriques, comme la résistance R , la capacité C ou même l'inductance L . D'autres composants sont spécifiques aux processus électrochimiques comme l'impédance de Warburg ou le CPE (Constant Phase Element). Il existe bien d'autres types de circuits équivalents, chacun d'entre eux décrivant un système particulier. La manière dont est branché chaque composant ainsi que l'ordre de leur apparition sont importants, à la fois pour le calcul de l'impédance et pour la lisibilité du modèle.

Dans notre étude, la modélisation des impédances électrochimiques est faite à l'aide du logiciel ZSimpWin V3.22. Elle consiste à analyser des données d'un modèle déjà supposé pour fournir le modèle de circuit simple ou polyvalent équivalent approprié. Pour cela, il faut suivre la logique physique du système : les processus successifs sont branchés en série alors que les processus simultanés sont branchés en parallèle.

Tableau II.3. Modèles standards des circuits équivalents

Modèle	Schéma équivalent	Description
Randles		<ul style="list-style-type: none"> - Cellule Simple de Randles - Le modèle le plus courant utilisé pour le métal nu en solution
Modèle de diffusion		<ul style="list-style-type: none"> - Une constante de temps de Warburg ; - Un élément de Warburg modélise le processus de diffusion.
CPE		<ul style="list-style-type: none"> - Elément de phase constant ; - Similaire à la cellule de Randles, mais avec un élément de phase constant remplaçant la capacité de double couche. Utilisé lorsque le centre du demi-cercle se trouve en-dessous de l'axe réel sur un tracé de Nyquist.
Fer à béton revêtu		<ul style="list-style-type: none"> - Revêtement pour renforcer le fer à béton.

<p>Métal peint</p>		<p>- Métal peint ; - Les défauts sont inclus dans le modèle par exemple les pores.</p>
<p>Métal peint (Modifié)</p>		<p>- Métal peint ; - Semblable au modèle de métal peint mais avec des constantes éléments de phase remplaçant la capacité de revêtement et la capacité de double couche.</p>

II.3.4 Courbe de polarisation

La mesure de la courbe de polarisation consiste à faire varier de façon continue le potentiel appliqué à l'électrode de travail depuis le domaine cathodique (valeurs négatives du potentiel) jusqu'au domaine anodique et en enregistrant pour chaque valeur de potentiel, la valeur de la densité de courant correspondante (figure II.12).

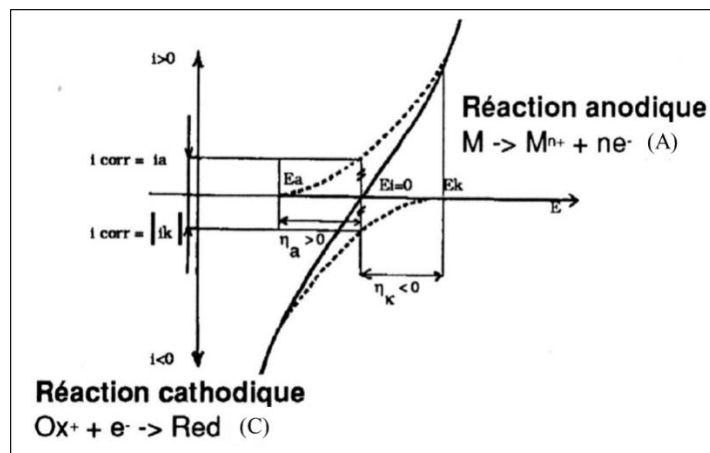


Figure II.12. Courbe de polarisation : principe de construction

La vitesse de balayage en potentiel doit, impérativement, être suffisamment lente pour assurer la réversibilité des réactions. L'allure des courbes renseigne sur les différentes réactions électrochimiques mises en jeu pour des potentiels donnés.

Les courbes de polarisation ont été réalisées en procédant au tracé séparé des deux branches cathodique et anodique, après 24 (ou 48) heures de mesure du potentiel de corrosion dans la solution NaCl 0,1 mol/L. La branche cathodique (0 V/ E_{corr} à - 0,7 V/ E_{corr}) et la branche anodique (de 0 V/ E_{corr} à +1,0 V/ E_{corr}) ont été obtenues avec la même vitesse de balayage en potentiel 1 mV/s.

II.4 Conclusion

La fonctionnalisation de α -ZrP est faite par différentes espèces de cations métalliques et de composés organiques connus pour leurs propriétés d'inhibition de corrosion métallique. Ces composés de α -ZrP modifiés sont destinés à être incorporés en tant que charges dans des revêtements de peintures de sorte à ce que les entités inhibitrices de la corrosion puissent être progressivement larguées en assurant une protection allongée du substrat métallique. Pour chaque procédure de fonctionnalisation, il y a un certain nombre de paramètres qu'il importe d'optimiser tels que le pH, la température, la solubilité des réactifs... dans le but d'achever, avec succès, l'intercalation par échange cationique, ou par réaction acido-basique des espèces inhibitrices de la corrosion au sein des espaces interlamellaires du matériau hôte α -ZrP. Plusieurs techniques de caractérisations physico-chimiques décrites dans ce chapitre ont été utilisées pour vérifier le succès de cette fonctionnalisation. De plus, sur le plan pratique, les caractérisations électrochimiques, utilisées pour évaluer les performances inhibitrices des différents matériaux élaborés, sont divisées, en général, en deux types : les études à courte durée pour les électrodes nues, et celles de longue durée pour les électrodes revêtues de films de peintures.

Il est à noter que les manipulations sont refaites plusieurs fois afin de vérifier leur reproductibilité.

Les chapitres suivants seront consacrés aux résultats et discussions de différentes caractérisations physico-chimiques, ainsi que les diverses applications qui concernent les études des performances électrochimiques des composés inhibiteurs dérivés de α -ZrP.

Références

- [1] L. Sun, W. J. Boo, H. Sue, and A. Clearfield, "Preparation of α -zirconium phosphate nanoplatelets with wide variations in aspect ratios," *New J. Chem.*, vol. 31, p. 39, 2007.
- [2] J. J. Perkins, A. E. Zartman, and R. S. Meissner, "Synthesis of 2-(alkylamino)benzimidazoles," *Tetrahedron Lett.*, vol. 40, no. 6, pp. 1103–1106, Feb. 1999.
- [3] P. J. Hajduk et al., "Identification of novel inhibitors of urokinase via NMR-based screening," *J. Med. Chem.*, vol. 43, no. 21, pp. 3862–6, Oct. 2000.
- [4] S. K. Bag, S. B. Chakraborty, A. Roy, and S. R. Chaudhuri, "2-aminobenzimidazole as corrosion inhibitor for 70-30 brass in ammonia," *Br. Corros. J.*, vol. 31, no. 3, pp. 207–212, Jan. 1996.
- [5] C. Plato, "Differential Scanning Calorimetry as a General Method for Determining Purity and Heat of Fusion of High-Purity Organic Chemicals," *Anal. Chem.*, vol. 44, no. 8, pp. 1531–1534, 1972.
- [6] D. R. Stull, "Vapor Pressure of Pure Substances. Organic and Inorganic Compounds," *Ind. Eng. Chem.*, vol. 39, no. 4, pp. 517–540, Apr. 1947.
- [7] N. Monfreux, P. Perrin, F. Lafuma, and C. Sawdon, "Emulsions inversables stabilisées par des polymères amphiphiles. application à des fluides de forage," EP1133526 A1, 2000.
- [8] J. M. Falcón, F. F. Batista, and I. V. Aoki, "Encapsulation of dodecylamine corrosion inhibitor on silica nanoparticles," *Electrochim. Acta*, vol. 124, pp. 109–118, Apr. 2014.
- [9] J. M. Falcón, T. Sawczen, and I. V. Aoki, "Dodecylamine-Loaded Halloysite Nanocontainers for Active Anticorrosion Coatings," *Front. Mater.*, vol. 2, p. 69, Nov. 2015.
- [10] F. Shahidi and R. Abuzaytoun, "Chitin, Chitosan, and Co-Products: Chemistry, Production, Applications, and Health Effects," *Adv. Food Nutr. Res.*, vol. 49, pp. 93–135, 2005.
- [11] M. Darder, M. Colilla, and E. Ruiz-Hitzky, "Biopolymer–Clay Nanocomposites Based on Chitosan Intercalated in Montmorillonite," *Chem. Mater.*, vol. 15, no. 20, pp. 3774–

- 3780, Oct. 2003.
- [12] C. R. Sds, "Heptanoic acid," PubChem Compd. Database, pp. 1–10, 2016.
- [13] R.-S. Juang and R.-C. Shiau, "Metal removal from aqueous solutions using chitosan-enhanced membrane filtration," *J. Memb. Sci.*, vol. 165, no. 2, pp. 159–167, Feb. 2000.
- [14] A. AïtAghzzaf, B. Rhouta, E. Rocca, and A. Khalil, "Grafted palygorskite as containers of heptanoate for corrosion protection of steel in NaCl medium," *Corros. Sci.*, vol. 114, pp. 88–95, Jan. 2017.
- [15] A. A. Aghzzaf et al., "Corrosion inhibitors based on chitosan-heptanoate modified beidellite," *Appl. Clay Sci.*, vol. 65–66, pp. 173–178, 2012.
- [16] W. Wang, S. Q. Bo, S. Q. Li, and W. Qin, "Determination of the Mark-Houwink equation for chitosans with different degrees of deacetylation," *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 13, no. 5, pp. 281–5, Oct. 1991.
- [17] M. Etienne, B. Layoussifi, T. Giornelli, and D. Jacquet, "SECM-based automate equipped with a shearforce detection for the characterization of large and complex samples," *Electrochem. commun.*, vol. 15, no. 1, pp. 70–73, Feb. 2012.
- [18] B. P. Nadappuram, K. Mckelvey, R. Al Botros, A. W. Colburn, and P. R. Unwin, "Fabrication and characterization of dual function nanoscale pH-scanning ion conductance microscopy (SICM) probes for high resolution pH mapping," *Anal. Chem.*, vol. 85, no. 17, pp. 8070–8074, Sep. 2013.
- [19] D. Landolt, "Corrosion et chimie de surfaces des métaux," *Traité des matériaux*, vol. 12. Presses polytechniques et universitaires romandes, p. 552, 1997.
- [20] B. A. Boukamp, "A Linear Kronig-Kramers Transform Test for Immittance Data Validation," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 142, no. 6, p. 1885, Jun. 1995.
- [21] P. Agarwal, "Measurement Models for Electrochemical Impedance Spectroscopy," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 139, no. 7, p. 1917, 1992.

Chapitre III

Inhibiteurs de corrosion à base de α -ZrP échangé par des ions

III.1 Caractérisations des matériaux.....	89
III.1.1 Orthophosphate de Zr (ZrP).....	89
III.1.2 Inhibiteurs à base de ZrP échangé par des ions métalliques	98
III.1.3 Discussion.....	126
III.2 Etude électrochimique	129
III.2.1 Comportement en corrosion du zinc nu en présence de ZrP modifié par Ca^{2+}	129
III.2.2 Comportement en corrosion du zinc revêtu en présence de ZrP modifié par le Ca^{2+}	139
Références.....	149

Ce chapitre est consacré d'abord à la présentation et à la discussion des résultats issus des différentes caractérisations structurales, texturales et microstructurales, obtenues sur les orthophosphates de zirconium élaborés par les deux voies de synthèse : reflux et hydrothermale. Ensuite, nous exposons les résultats des différents échanges ioniques de α -ZrP par différents cations de types métalliques ou organiques dans le but d'étudier les conditions d'échange de chaque cation déjà cité dans le chapitre II. Par la suite, les performances d'inhibition de α -ZrP avant et après échange cationique à l'état libre ou incorporé dans des peintures pour la protection contre la corrosion des substrats de zinc en milieu NaCl seront étudiées et évaluées.

III.1 Caractérisations des matériaux

Les différents matériaux élaborés ont été caractérisés par une variété de techniques telles que la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage, l'analyse thermique et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

III.1.1 Orthophosphate de Zr (ZrP)

Pour des fins de comparaison, l'orthophosphate de Zr (ZrP), a été élaboré par deux différentes voies décrites dans le chapitre II : d'une part la méthode de reflux, consistant en un chauffage à 100 °C d'un mélange d'oxychlorure de zirconium (ZrOCl_2) et d'acide phosphorique, et d'autre part la méthode hydrothermale mettant en jeu un chauffage à 200 °C du dit mélange, et sous pression dans une autoclave.

III.1.1.1 Analyse structurale

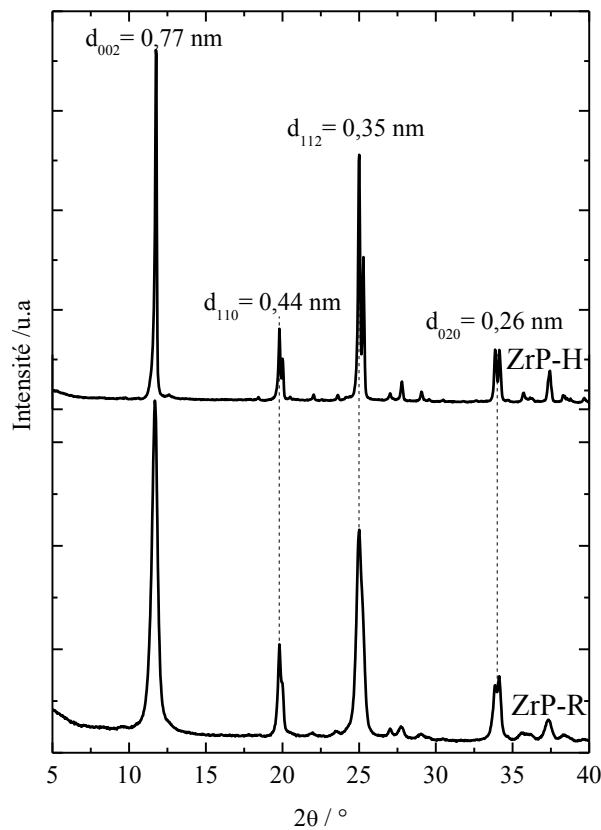


Figure III.1. Diffractogrammes de RX des orthophosphates de zirconium élaborés par la méthode de reflux ZrP-R et par la méthode hydrothermale ZrP-H

Les diffractogrammes, enregistrés dans l'intervalle angulaire en 2θ [3° - 60°] des échantillons ZrP-R et ZrP-H synthétisés par les deux méthodes de reflux et hydrothermale respectivement, sont superposés dans la figure III.1. Ces diffractogrammes montrent que les raies sont plus fines dans les échantillons synthétisés par la voie hydrothermale par rapport à ceux obtenus sous reflux. Ce résultat démontre que les échantillons élaborés par la méthode hydrothermale sont mieux cristallisés que ceux élaborés par reflux. Les principales réflexions observées dans les deux cas correspondent à des distances réticulaires $d_{(002)} = 0,77$ nm ($2\theta = 11,67^\circ$), $d_{(110)} = 0,44$ nm ($2\theta = 19,78^\circ$), $d_{(112)} = 0,35$ nm ($2\theta = 24,99^\circ$), et $d_{(020)} = 0,26$ nm ($2\theta = 33,89^\circ$) qui sont caractéristiques de la phase α -ZrP [1]. La distance à $d_{002} = 0,77$ nm constitue la distance basale en parfait accord avec les données de la littérature [ICSD N° : 01-070-0561]. Ces résultats confirment la formation de la phase α -ZrP aussi bien par la méthode au reflux que par la méthode hydrothermale.

La taille des cristallites, composant les deux types d'échantillons de α -ZrP, a été déterminée à partir de la réflexion (002) selon la relation de Scherrer (III.1). Il est à remarquer que, la taille des cristallites dans les échantillons élaborés par la voie hydrothermale sont plus élevées que dans ceux obtenus sous reflux. En effet, la taille des cristallites dans le cas des échantillons préparés sous reflux est de l'ordre de 30 nm alors qu'elle atteint environ 80 nm dans le cas de ceux obtenus par la voie hydrothermale.

$$L_{hkl} = \frac{0,9 \times \lambda}{H \times \cos \theta} \quad (III.1)$$

L : La taille des cristallites

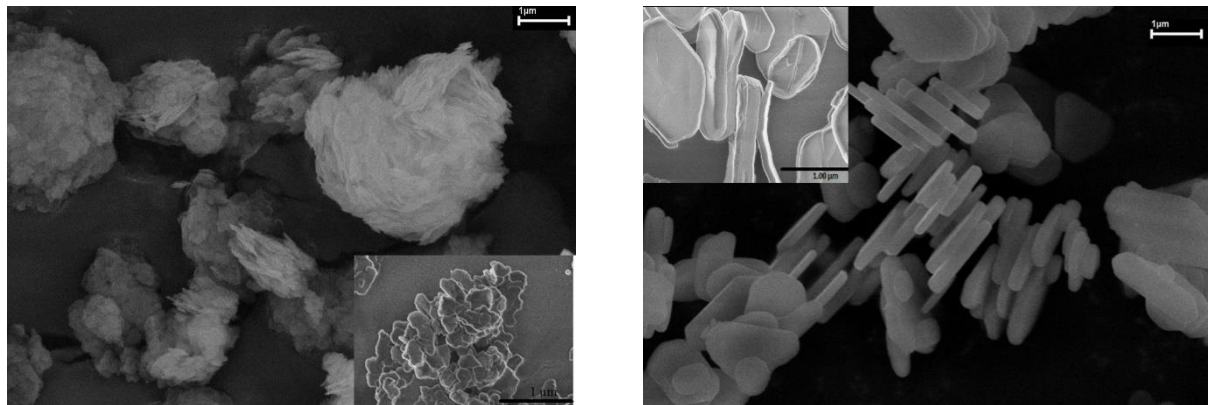
H : La largeur à mi-hauteur du pic

θ : angle de diffraction de Bragg

III.1.1.2 Analyse microstructurale

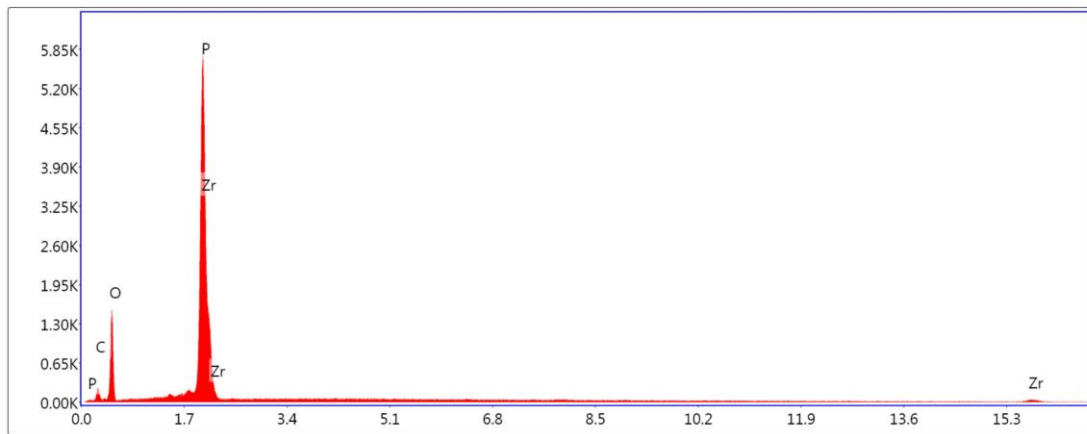
Les figures III.2a et III.2b représentent les micrographies MEB des échantillons élaborés selon les méthodes de reflux et hydrothermale respectivement. Les observations effectuées sur l'échantillon obtenu sous-reflux révèlent une microstructure d'agrégats de grains de contours diffus mal définis. En revanche, pour les échantillons élaborés par voie hydrothermale, les particules apparaissent bien individualisées et facettées sous formes variables (triangles, disques, hexagones) et de tailles également variables dont la moyenne est d'environ 1,57 μm .

De plus, cette dernière micrographie montre nettement que ces particules s'empilent en formant une structure lamellaire.



(a)

(b)



(c)

Figure III.2. Micrographies MEB des échantillons (a) ZrP-R, et (b) ZrP-H

(c) Spectre EDAX typique de α -ZrP

L'ensemble de ces observations concorde pour démontrer, en parfait accord avec les résultats de la DRX décrits précédemment, que la cristallinité des échantillons de α -ZrP est d'autant plus améliorée qu'ils sont élaborés par voie hydrothermale par comparaison à la méthode sous reflux.

L'analyse EDAX (Figure III.2c) effectuée sur les échantillons étudiés confirme que ces derniers se composent essentiellement de Zr, P et O, avec un rapport molaire de $Zr/P=2$ en parfait accord avec la bibliographie [2].

III.1.1.3 Analyse spectroscopique

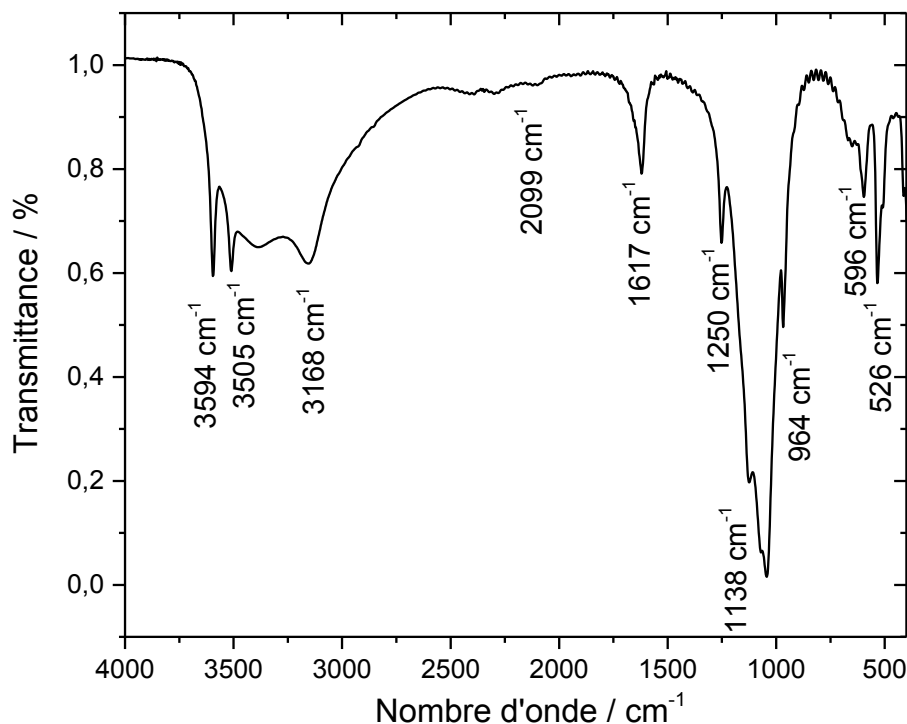


Figure III.3. Spectre typique d'absorption IR de α -ZrP

Le spectre d'absorption infrarouge des échantillons de α -ZrP préparés par les deux voies et enregistré pour des nombres d'onde (λ^{-1}) compris entre 400 et 4000 cm^{-1} , est reporté dans la figure III.3. Ce spectre est similaire à celui reporté dans la littérature pour le composé α -ZrP [3]. Les bandes d'absorption observées aux nombres d'onde de 3595 et 3168 cm^{-1} correspondent aux vibrations de valence du groupe OH. Les pics d'absorption à 3505 et 1617 cm^{-1} sont attribués respectivement aux vibrations d'élongation et de déformation du groupement HOH. Les vibrations de valence observées aux fréquences 2099, 1250, et 596 cm^{-1} sont attribuées au groupement POH. Les bandes correspondant aux vibrations de valence de PO_4 sont contenues dans la bande large s'étendant entre 1138 et 964 cm^{-1} , tandis que les vibrations des groupements ZrO sont représentées par la bande observée à 526 cm^{-1} .

Ces attributions sont consignées dans le Tableau III.1. Ces résultats confirment que tous les échantillons synthétisés correspondent à α -ZrP et ont une formule chimique de type $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Tableau III.1. Attributions des différentes bandes de transmission observées dans les spectres FTIR des différents échantillons de α -ZrP synthétisés

Nombre d'onde (cm^{-1})	Vibration
3594	$\nu_{\text{as}}(\text{OH})$
3505	$\nu_{\text{as}}(\text{HOH})$
3168	$\nu_{\text{s}}(\text{OH})$
2099	$\nu(\text{POH})$
1617	$\delta_{\text{as}}(\text{HOH})$
1250	$\nu_{\text{in}}(\text{POH})$
1138-964	$\nu_{\text{as}}(\text{PO}_4)$
596	$\nu_{\text{as}}(\text{POH})$
526	$\nu(\text{ZrO})$

III.1.1.4 Analyse thermique

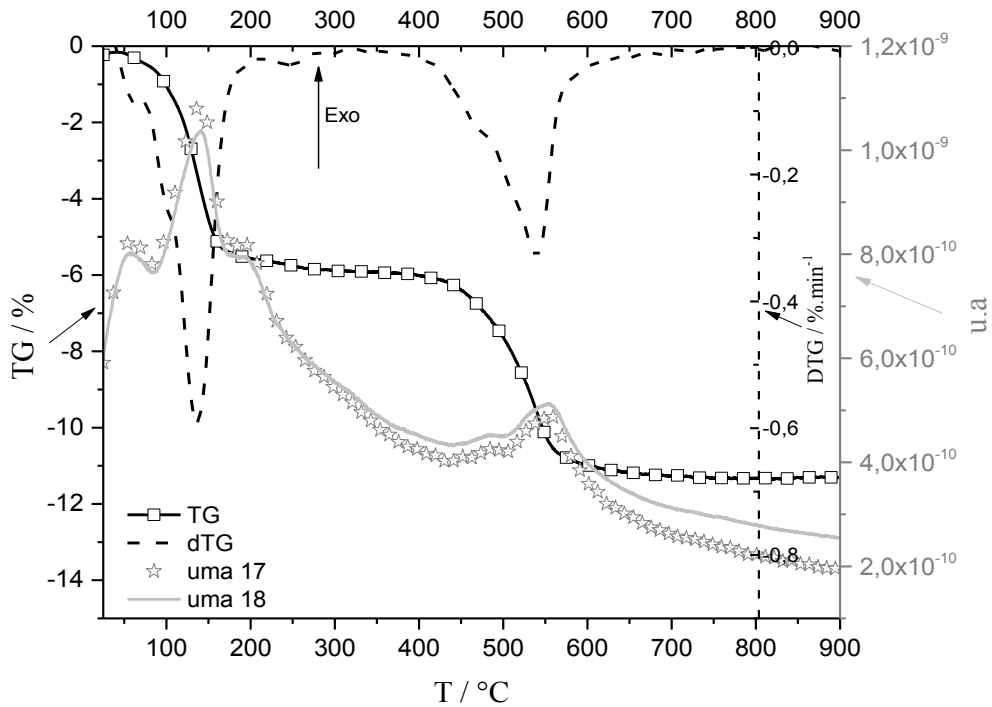


Figure III.4. Thermogramme, sa dérivée et spectres de masse (canaux uma= 17 et 18) typiques issus de l'analyse thermogravimétrique couplée à la spectrométrie de masse (ATG-SM) enregistrés sur les deux types d'échantillons de α -ZrP élaborés par les méthodes de reflux et hydrothermale

Les thermogrammes couplés aux signaux (uma 17 et 18) de spectroscopie de masse sur les deux types d'échantillons sont identiques. Un exemple typique est représenté sur la figure III.4. Le thermogramme révèle, pour des températures inférieures à 300 °C, une perte de masse d'environ 6 %. La courbe dérivée révèle qu'elle se décompose en trois sous pertes de masse successives à environ 65 °C, 104 °C et 140 °C. Toutes ces pertes peuvent être attribuées à l'élimination de l'eau comme le confirment les pics de m/z égal à 17 (uma 17) et à 18 (uma 18) sur les spectres de masse. La perte d'eau à 65 ° est très faible et peut correspondre à l'élimination de l'eau physisorbée, alors que les deux suivantes sont attribuables à la déshydratation interfoliaire.

Sur l'intervalle de température [400-640 °C], une deuxième perte de masse d'ordre d'environ 5,4 % aux alentours de 540 °C. Cette perte de masse correspond vraisemblablement à la déshydroxylation des groupements hydrogénophosphates conduisant à l'élimination de l'eau comme le prouvent la détection in-situ par spectrométrie de masse des deux pics à $m/z = 17$ et 18, suivant la réaction III.2 :

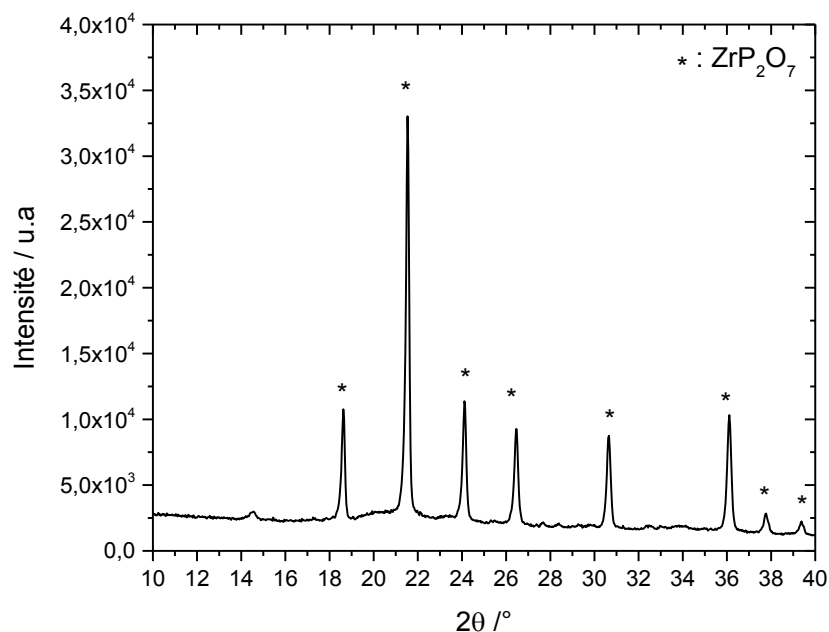


Figure III.5. DRX de produit obtenu après analyse thermique

En effet, le produit obtenu après analyse thermique à 800 °C correspond au composé anhydre ZrP₂O₇ [ICSD N° : 01-085-0896], comme le montre la figure III.5.

La perte d'eau à 140 °C a permis de déterminer le nombre de molécule d'eau x de la formule $Zr(HPO_4)_2 \cdot xH_2O$ correspondant aux molécules d'eau intercalées dans l'espace interfeuilletés à l'aide de la relation suivante :

$$x = \frac{\Delta m(\%) * M[Zr(PO_4 H)_2]}{18 - 18 * \Delta m(\%)} \quad (III.3)$$

x est égal à 1 en considérant la perte de l'eau interfoliaire (5,4 %) en parfait accord avec les données de la littérature [1]. Ainsi, la composition chimique de nos composés (ZrP-R et ZrP-H) peut être formulée comme étant $Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ qui concorde avec la formule chimique reportée pour α -ZrP [4].

En somme, les deux méthodes d'élaborations de reflux et d'hydrothermale employées ont conduit à la formation du même composé α -ZrP, exhibant une cristallinité lorsqu'il est obtenu par la voie hydrothermale meilleure qu'avec la méthode de reflux. Le composé α -ZrP présente une structure feuilletée décrite en détail dans le chapitre I (§ I.1.3.1) et que nous avons cherché à représenter en utilisant le logiciel Diamond (Version3.1) sur la figure III.6.

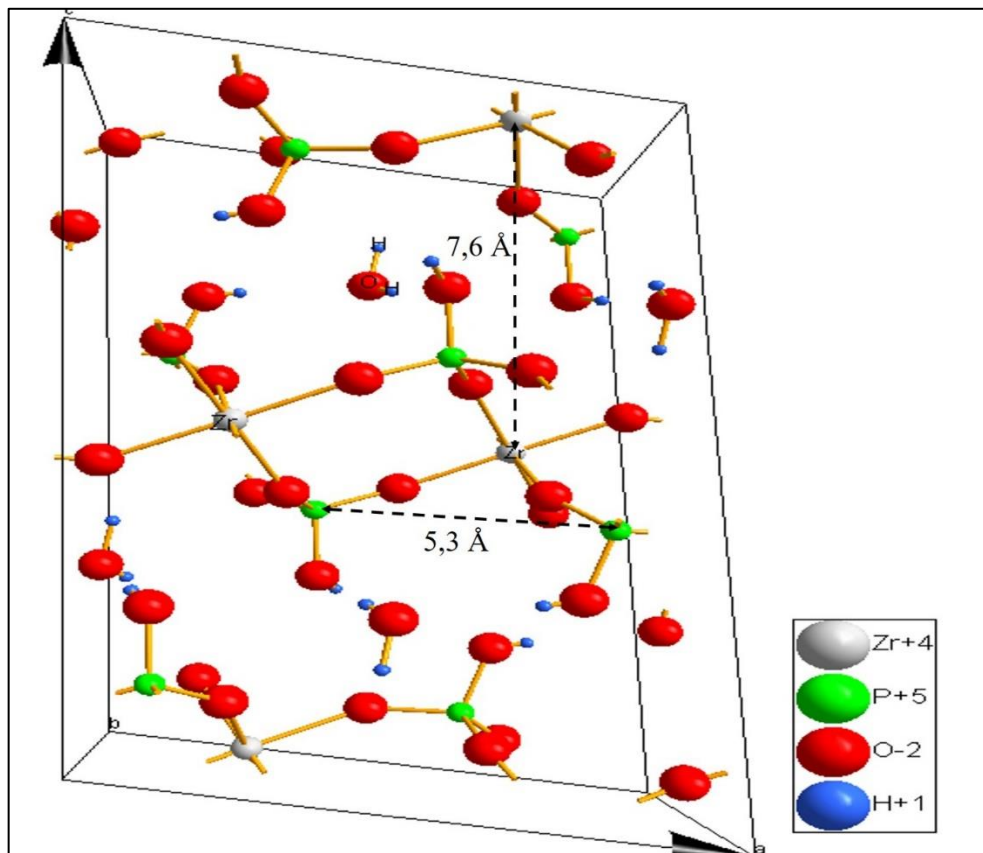


Figure III.6. Structure de α -ZrP faite par le logiciel Diamond (Version3.1)

III.1.1.5 Détermination de la CEC

Comme évoqué dans la revue bibliographique du chapitre I, les phosphates de zirconium sont caractérisés par une capacité d'échange cationique (CEC). Elle correspond au nombre de cations monovalents qu'il est possible de substituer aux protons présents dans les groupes hydroxyles -POH pendants vers les espaces interfoliaires, pour équilibrer la charge électrique de 1 g de ZrP. Elle est exprimée en meq/g. Parmi les nombreuses méthodes proposées pour la mesure de la CEC, nous avons retenu la méthode de dosage par NaOH de la dispersion de α -ZrP dans une solution NaCl (0,2 M) comme décrit dans le chapitre II [1]. A cet égard, il importe de préciser que le recours à la déprotonation préalable par NaOH du groupe -P-OH de α -ZrP est dictée par le fait que l'échange direct des protons internes de α -ZrP par des ions Na^+ en le dispersant dans l'électrolyte NaCl est irréalizable [5, 6]. Cette méthode est basée sur la détermination du volume équivalent de NaOH (0,1 M) correspondant au nombre de moles de H^+ remplaçables par les cations Na^+ selon la réaction d'échange III.4 :

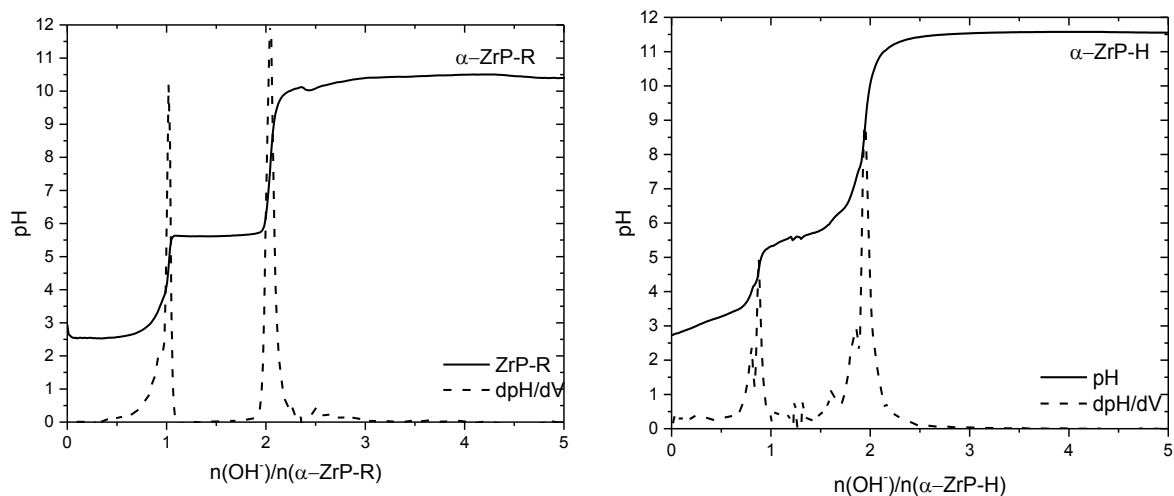
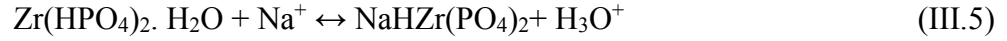


Figure III.7. Courbes de dosage et leurs dérivées de α -ZrP-R et α -ZrP-H par NaOH (0,1M)

La figure III.7 représente la courbe du dosage de la dispersion des deux types d'échantillons α -ZrP-R et α -ZrP-H par NaOH. On remarque pour les deux types d'échantillons de α -ZrP l'existence de deux sauts de pH, nettement visibles sur les courbes dérivées, correspondant à deux points d'équivalence : le premier survient vers $n(\text{OH}^-)/n(\alpha\text{-ZrP}) = 1$ et le deuxième est observé vers $n(\text{OH}^-)/n(\alpha\text{-ZrP}) = 2$. Ce résultat dénote que le processus d'échange

des ions H^+ par ceux de Na^+ s'opère selon deux mécanismes successifs [7]. En effet, le premier point d'équivalence correspond à l'échange d'une première moitié des H^+ présents au cours duquel le composé de α -ZrP devient mono-sodiumhydrogénophosphate de zirconium anhydre conformément à la réaction III.5 :



Quant au deuxième point d'équivalence, il correspond à la substitution par Na^+ de l'autre moitié restante des protons de la forme mono-sodiumhydrogénophosphate de Zr accompagnée par la fixation d'une molécule d'eau suivant la réaction III.6 :



Le nombre total des H^+ échangés au cours des deux étapes vaut $n(OH^-)/n(\alpha\text{-ZrP-H}) = 2$. La capacité d'échange cationique ainsi déterminée dans les cas deux types d'échantillons α -ZrP est d'environ 6,64 meq/g qui est de même ordre de grandeur que celle reportée dans la littérature [1].

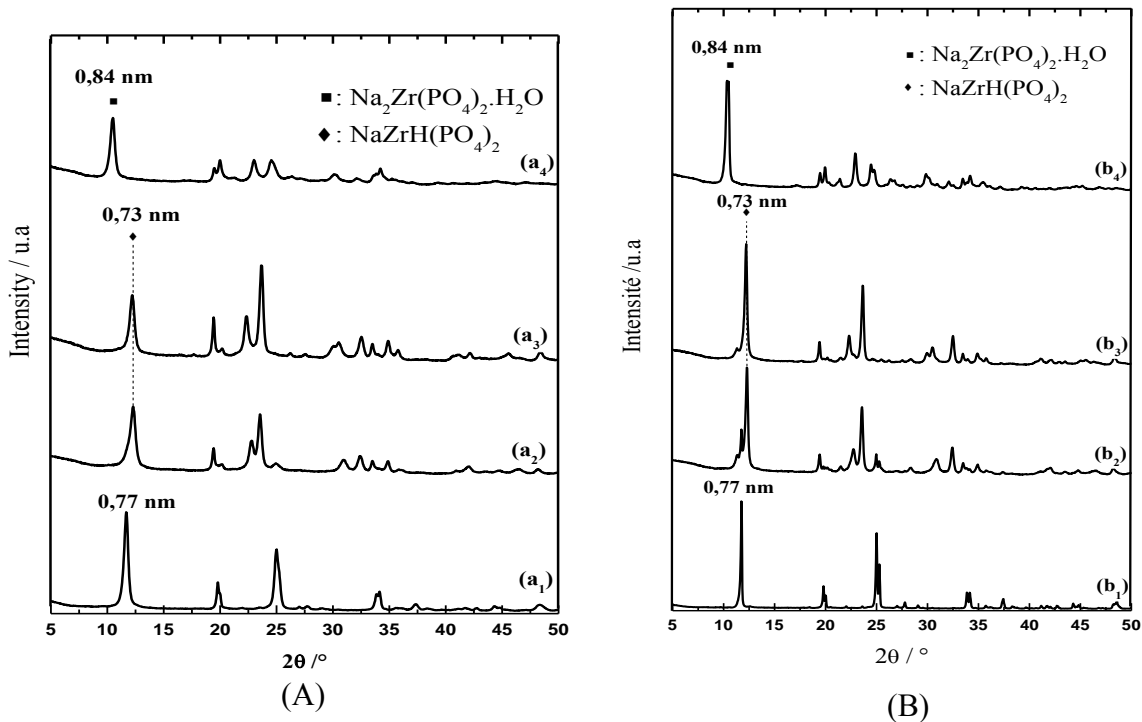


Figure III.8. Diffractogrammes des échantillons (A) α -ZrP-R et ses dérivés et (B) α -ZrP-H et ses dérivés : (a₁): α -ZrP-R et de α -ZrP-R échangé aux ions Na^+ à différentes valeurs de pH (a₂): pH=3 (a₃): pH=5,6 et (a₄): pH=11,5 ; ainsi que de (b₁): α -ZrP-H et de α -ZrP-H échangé aux ions Na^+ à différentes valeurs de pH (b₂): pH=3 (b₃): pH=5,6 ; et (b₄): pH=11,5

Ces résultats sont confirmés par la diffraction des rayons X effectuée sur les deux types d'échantillons α -ZrP-R et α -ZrP-H échangés et extraits au pH égal à 3 ; 5,6 et 11,5. La figure III.8, compilant la superposition des différents diffractogrammes enregistrés dans l'intervalle angulaire en 2θ [5, 50°], montre que les échantillons, obtenus aux pH 3 et 5,6 à partir des échantillons α -ZrP-R et α -ZrP-H, exhibent une réflexion basale (002) à la position angulaire en 2θ d'environ 12,1° correspondant à une distance basale d_{002} de l'ordre de 0,73 nm, légèrement inférieure à celle de α -ZrP initial (0,77 nm). Cette diminution de la distance basale d_{002} est due à la formation de la phase anhydre de mono-sodiumhydrogénophosphate de zirconium [ICSD N° : 0-024-1173] dont la formule chimique est $\text{NaZrH}(\text{PO}_4)_2$, désignée par la suite par NaHZrP . D'après des études antérieures de Clearfield et col [6], l'échange de la première moitié des H^+ interfoliaires de α -Zr par Na^+ entraîne la formation de la phase penta-hydratée avec 5 molécules d'eau $\text{NaZr}(\text{PO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ comme déjà cité dans le chapitre I (§I.1.4.1). Cette phase est très instable et perd ses molécules d'eau dès sa séparation de la solution d'échange [6]. Pour éviter la déshydratation, il est indispensable de stocker le matériau échangé dans des conditions saturées en eau à 4 °C. Cependant, dans notre étude, le stockage du matériau élaboré est assuré dans les conditions du laboratoire à température ambiante ce qui mène à la perte des 5 molécules d'eau et la formation de la phase anhydre ($\text{NaZrH}(\text{PO}_4)_2$).

Après le second saut de pH ($\text{pH} > 8$), les diagrammes de RX présentés sur la figure III.8 (A)_{a4} et (B)_{b4} correspondant aux échantillons échangés isolés à pH 11,5 à partir des précurseurs α -ZrP-R et α -ZrP-H respectivement, révèlent la présence la réflexion basale (002) aux alentours de $2\theta = 10,4^\circ$ correspondant à une distance réticulaire d'environ 0,84 nm. Ces diffractogrammes correspondent au composé $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, dans lequel deux protons sont échangés avec deux ions sodium (ICSD N° : 00-024-1181). Toutefois, Il importe de noter que, comme expliqué ci-dessus pour le composé à moitié échangé, le mono-sodiumhydrogénophosphate de zirconium ($\text{NaHZr}(\text{PO}_4)_2$), les conditions de stockage des échantillons affectent leurs taux d'hydratation. En effet, Clearfield et col [6] ont montré que le composé totalement échangé est normalement dans un état trihydraté $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ dans le cas où il serait conservé sous une atmosphère d'humidité bien spécifiée.

III.1.2 Inhibiteurs à base de ZrP échangé par des ions métalliques

Les deux types d'échantillons α -ZrP-R et α -ZrP-H préalablement caractérisés, ont fait l'objet d'échange ionique par divers cations métalliques, présentant un intérêt dans le domaine de l'inhibition de la corrosion métallique, à savoir Ca^{2+} , Mg^{2+} , et Zn^{2+} .

III.1.2.1 Echange par Ca^{2+}

a. Suivi du pH et étude structurale

a. 1 Echange naturel

Les échantillons α -ZrP-R et α -ZrP-H ont fait l'objet d'échange à température ambiante par le Ca^{2+} selon le procédé qualifié de naturel, autrement dit par la mise en dispersion de α -ZrP à pH libre dans des solutions de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ de concentrations croissantes 0,2 ; 0,4 et 0,8 M pendant 55 h.

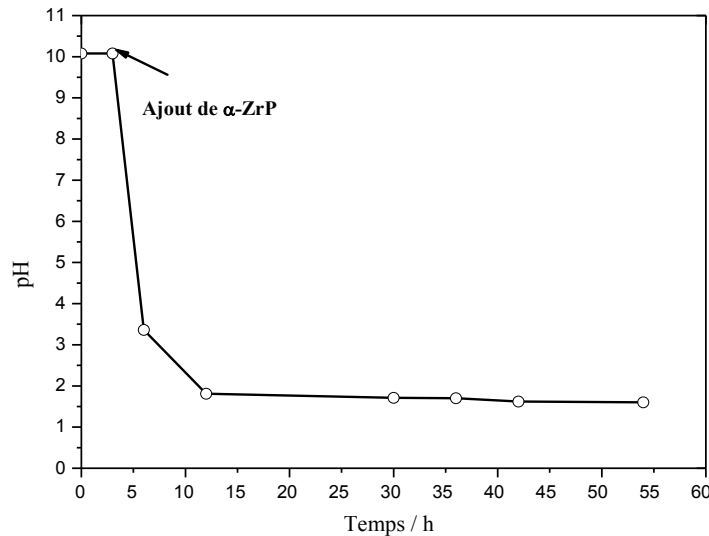


Figure III.9. Variation du pH en fonction du temps de contact de α -ZrP en dispersion dans l'électrolyte $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (0,2 M)

La figure III.9 obtenue révèle que le pH des solutions de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, qui est initialement stable à la valeur 10, chute drastiquement à la valeur de 3,2 dès l'ajout de α -ZrP-R. Cette acidification rapide de l'électrolyte est due à la réaction rapide des protons de surface des plaquettes de α -ZrP avec l'électrolyte basique. Ensuite, après 10 h de contact, le pH diminue davantage pour atteindre une valeur très acide autour de 1,75, puis demeure constant. Cette observation indique une augmentation de la concentration de protons dans l'électrolyte qui ne peuvent être libérés, vraisemblablement, que depuis les espaces interfeuilletés de α -ZrP. Ce constat semble confirmer, a priori, la mise en jeu de l'échange des protons de α -ZrP par des ions de Ca^{2+} .

Ces résultats issus du suivi du pH sont davantage corroborés par la diffraction des rayons X.

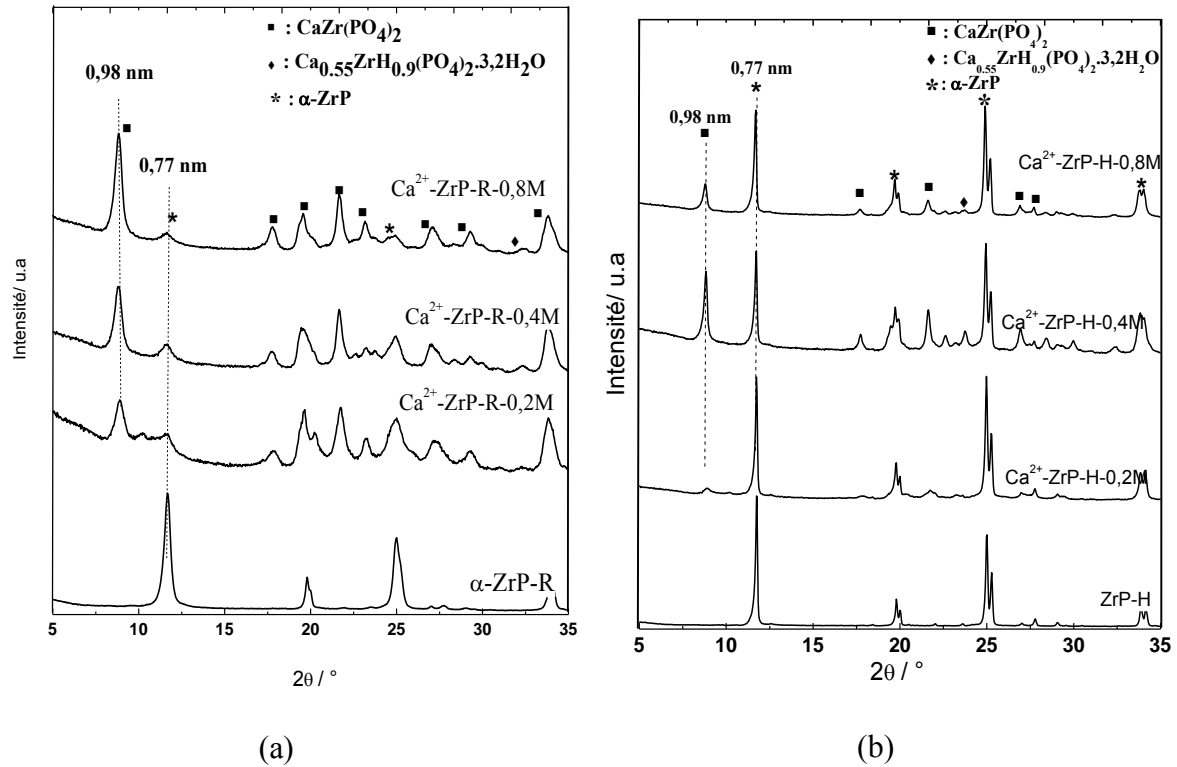


Figure III.10. Diffractogrammes RX des échantillons obtenus à température ambiante pour l'échange naturel de α -ZrP avec Ca^{2+} , (a) : à partir de ZrP-R, (b) : à partir de ZrP-H

Dans le cas des différents composés dérivés de α -ZrP-R, les diffractogrammes correspondants (Figure III.10a) révèlent la présence d'une série de pics aux positions angulaires en 2θ d'environ $9,02^\circ$ ($d=0,98$ nm), $17,8^\circ$ ($d=0,49$ nm), $19,57^\circ$ ($d=0,45$ nm), $21,7^\circ$ ($d=0,40$ nm), $23,1^\circ$ ($d=0,38$ nm) et $26,1^\circ$ ($d=0,32$ nm). L'intensité de ces pics, notamment celui vers $2\theta=9,02^\circ$ ($d_{002}=0,98$ nm) augmente au fur et à mesure avec la concentration des nitrates de calcium alors qu'on a disparition progressive du pic à $0,77$ nm qui est caractéristique de α -ZrP. Ces pics peuvent être indexés sur la base du composé $\text{CaZr}(\text{PO}_4)_2$ [8] indiquant a priori l'échange de deux protons par un ion de Ca^{2+} . Ce résultat est davantage confirmé en observant le déplacement de la réflexion basale (002) initialement à $0,77$ nm dans α -ZrP vers $0,98$ nm dans les échantillons échangés dérivés. Cette augmentation de l'espace interfeuillet d'environ $0,21$ nm est en accord avec l'intercalation d'une mole de Ca^{2+} en échange de 2 moles de protons [8]. De plus, un petit pic observé à environ $2\theta = 32,6^\circ$ ($d=0,27$ nm) peut être attribué au composé $\text{Ca}_{0,55}\text{ZrH}_{0,9}(\text{PO}_4)_2 \cdot 3,2\text{H}_2\text{O}$ [ICSD N° : 00-030-0291]. Cela dénote la présence vraisemblable d'une faible proportion de feuillet de α -ZrP qui a été partiellement échangés à hauteur de 1,1 proton contre $0,5$ Ca^{2+} . De même, on note la subsistance de la réflexion basale (002) du composé précurseur α -ZrP très faiblement intense dénotant qu'une infime fraction de

feuillet de α -ZrP demeure non échangé. Les proportions de ces phases $\text{CaZr}(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ca}_{0,55}\text{ZrH}_{0,9}(\text{PO}_4)_2 \cdot 3,2\text{H}_2\text{O}$ et α -ZrP, qui coexistent dans les différents produits dérivés en utilisant différentes concentrations de l'électrolyte $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, peuvent être estimées à partir des intensités des réflexions basales (002) correspondantes. Ainsi, les résultats obtenus sont consignés dans le tableau II.2 (p 125).

D'après les diffractogrammes sur la figure III.10b, les pourcentages des différentes phases composant les produits dérivés à partir de α -ZrP-H (Tableau III.2) montrent, comme dans le cas de l'échange de α -ZrP-R, que le taux d'échange $\text{H}^+/\text{Ca}^{2+}$ croît avec la concentration de l'électrolyte jusqu'à 0,4 M et décroît, contrairement à l'échange de α -ZrP-R, lors de l'utilisation de l'électrolyte à 0,8 M. De même, comme dans le cas de α -ZrP-R, on décèle la présence vraisemblable de certains feuillets où l'échange $2\text{H}^+/\text{Ca}^{2+}$ a pu être accompli partiellement. En somme, le précurseur de α -ZrP-R semble se prêter plus facilement à l'échange des protons par Ca^{2+} que celui de α -ZrP-H. Cette différence de comportement vis-à-vis de l'échange cationique est vraisemblablement due à la différence de leur cristallinité. A cet effet, il convient de rappeler que, comme expliqué au chapitre I, le processus d'intercalation en général au sein de α -ZrP s'opère d'abord par l'entrée des espèces par les bords des feuillets des cristallites, suivie de leur diffusion au centre des cristallites. De ce fait, α -ZrP-R, qui est moins cristallin que α -ZrP-H, présente quelques distorsions ou éventuellement quelques défauts sur sa structure lamellaire qui font que leurs bords s'ouvrent plus facilement que dans le cas de α -ZrP-H en permettant l'entrée et la diffusion aisées des ions Ca^{2+} vers le centre des espaces interfeuillets.

a. 2 Effet de la température

L'étude s'est attelée par la suite à l'examen de l'effet de la température sur la faculté d'insertion de l'ion Ca^{2+} au sein des espaces interlamellaires des deux types d'échantillons α -ZrP-R et α -ZrP-H en les mettant en contact avec des électrolytes $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ de concentration 0,2 M. Les figures III.11 (a) et (b) reportent les résultats de DRX effectuées sur α -ZrP-R et α -ZrP-H respectivement et leurs dérivés échangés à 100 °C sous reflux. Ces diffractogrammes révèlent que si le chauffage sous reflux à 100 °C améliore considérablement l'échange par Ca^{2+} de l'échantillon précurseur α -ZrP-H, il n'en demeure pas moins qu'il ne l'est pas pour celui α -ZrP-R dont le comportement ressemble à celui reporté par Valsaraj et Janardanan [9] dans les cas d'orthophosphates de zirconium (ZrP) ou d'étain (SnP). Ainsi, pour α -ZrP-R contrairement à l'essai d'échange à l'ambiante à 0,2 M qui engendre un produit constitué quasiment de 44 %

de composé échangé $\text{CaZr}(\text{PO}_4)_2$, le produit dérivé, issu de l'opération d'échange sous reflux à $100\text{ }^\circ\text{C}$ à $0,2\text{ M}$, est constitué d'environ 57% de $\text{CaZr}(\text{PO}_4)_2$; 37% de $\alpha\text{-ZrP}$ et à peine 6% de $\text{Ca}_{0,55}\text{ZrH}_{0,9}(\text{PO}_4)_{2,3,2}\text{H}_2\text{O}$ (Tableau III.2). De même, le diffractogramme du produit issu de l'échange sous reflux à $100\text{ }^\circ\text{C}$ de $\alpha\text{-ZrP-H}$ révèle la présence des pics correspondant aux trois phases décrites au préalable.

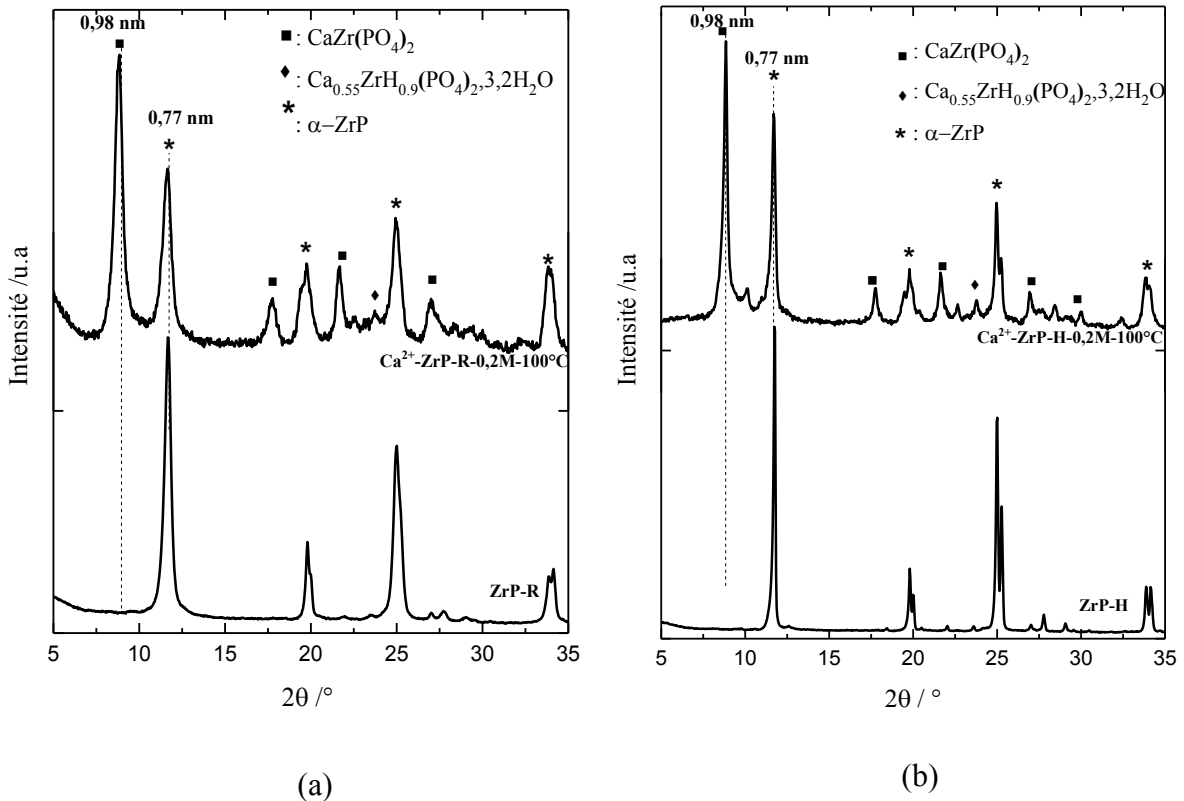


Figure III.11. Diffractogrammes RX des échantillons obtenus par échange à $100\text{ }^\circ\text{C}$ de $\alpha\text{-ZrP}$ avec Ca^{2+} , (a) : à partir de ZrP-R, (b) : à partir de ZrP-H

Toutefois, il importe de noter que, contrairement à l'essai d'échange mené à l'ambiante qui n'a pas conduit au moindre échange des feuillets, le chauffage sous reflux à $100\text{ }^\circ\text{C}$ a permis l'achèvement d'échange des feuillets de $\alpha\text{-ZrP-H}$ à hauteur d'environ 60% conduisant à la formation de $\text{CaZr}(\text{PO}_4)_2$ et $\text{Ca}_{0,55}\text{ZrH}_{0,9}(\text{PO}_4)_{2,3,2}\text{H}_2\text{O}$. Ces résultats indiquent que la température constitue un facteur favorisant plus l'échange du précurseur fortement cristallisé que celui qui l'est faiblement. Cette différence pourrait être due, a priori, à la différence de cristallinité des deux précurseurs. Cependant, l'augmentation de température ne permet pas d'atteindre l'échange total dans le cas d'un électrolyte à $0,2\text{ M}$ en nitrates de calcium.

a. 3 Echange par passage par les formes sodiques de α -ZrP

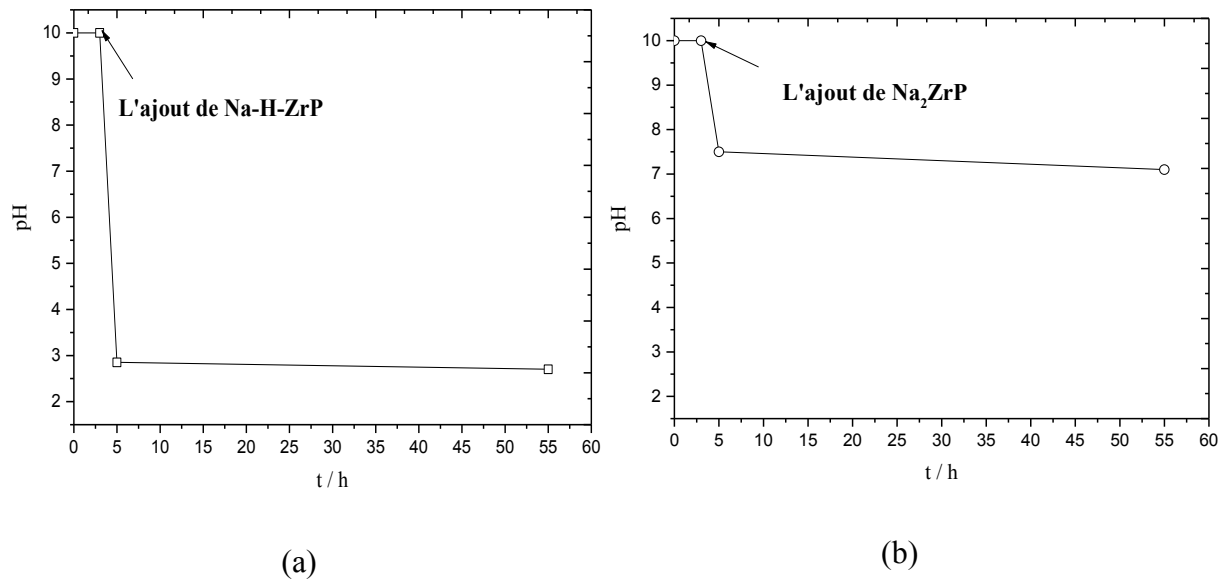


Figure III.12. Suivi du pH d'échange cationique de α -ZrP-R par le calcium en partant de (a) la forme mono-sodique, et (b) la forme bi-sodique

La troisième voie d'échange de α -ZrP par Ca^{2+} a été explorée seulement pour l'échantillon obtenu par la méthode de reflux (α -ZrP-R) en passant par les formes mono-sodium hydrogénophosphate de Zr ($\text{NaZrH}(\text{PO}_4)_2$) et bi-sodique $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Dans ce cas, des quantités identiques de poudres de $\text{NaZrH}(\text{PO}_4)_2$ et de $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ont été dispersées pendant 55 h dans l'électrolyte $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (0,2 M). Ensuite, le pH a été suivi tout au long de la durée de dispersion. Les valeurs du pH, mesurées avant et après 55 h de mise en contact, sont consignées dans la figure III.12. On constate qu'une fois $\text{NaZrH}(\text{PO}_4)_2$ est ajouté, le pH de l'électrolyte $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ diminue fortement depuis la valeur initiale de 10 à environ 2,85 à l'instar de l'addition du composé précurseur α -ZrP décrite ci-dessus. Cette forte baisse du pH est due, comme expliqué auparavant, à l'équilibre rapide des protons sur les surfaces des plaquettes de α -ZrP avec de l'eau et/ou à une libération de protons non échangés et encore présents dans les espaces interfeuilletés de $\text{NaZrH}(\text{PO}_4)_2$. Après 55 h de contact, on observe une légère diminution du pH à environ 2,70 qui peut être attribuée à cette même libération. Ces baisses continues du pH en fonction de la durée du contact entre $\text{NaZrH}(\text{PO}_4)_2$ et l'électrolyte prouvent vraisemblablement la mise en jeu du phénomène d'échange des protons restants avec les ions Ca^{2+} . En revanche, lors de la mise en dispersion du composé $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ dans l'électrolyte $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, on remarque que le pH demeure pratiquement constant aux alentours de 7 et ce, quelle que soit la durée du contact du solide avec l'électrolyte. Ce constat semble

indiquer l'absence de libération des protons dans l'électrolyte faute justement de leur absence dans la composition de $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

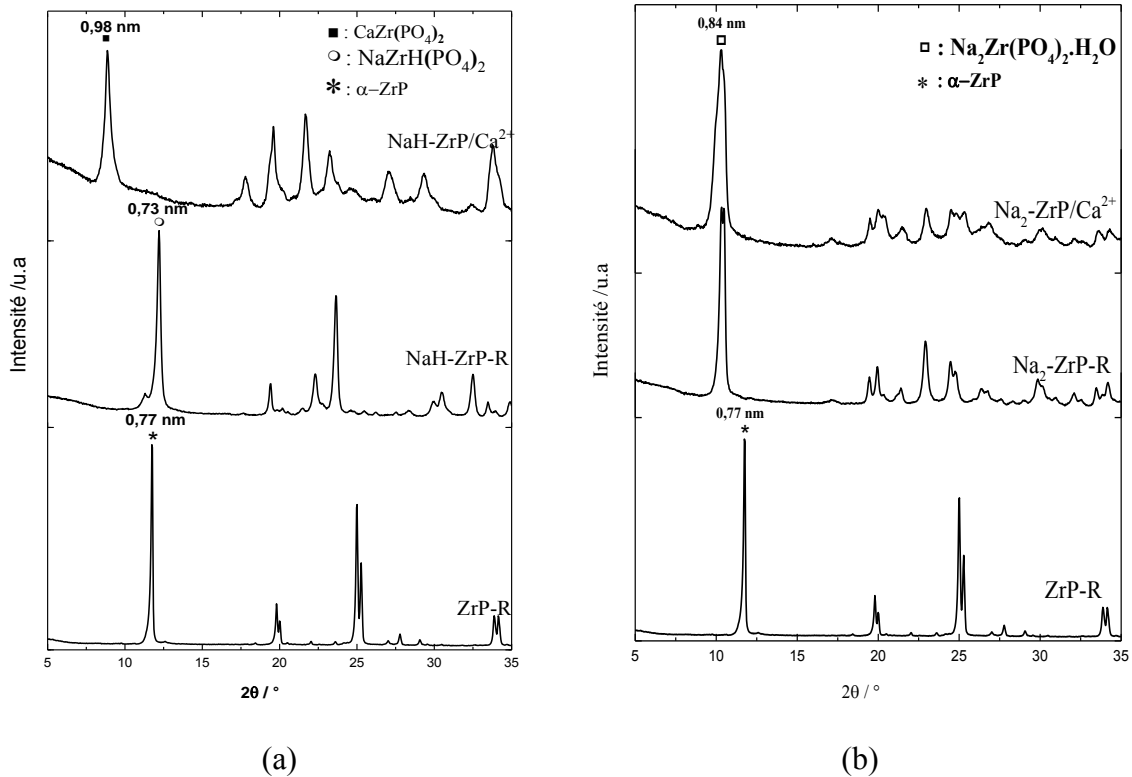


Figure III.13. Diffractogrammes RX des échantillons obtenus par échange de $\alpha\text{-ZrP-R}$ en partant de : (a) la forme monosodique, et (b) : la forme bi-sodique

Ces résultats du suivi du pH sont davantage consolidés par la diffraction des rayons X dont les spectres enregistrés sont reportés sur les figures III.13(a) et (b). Dans le cas où l'échange est fait à partir du matériau $\text{NaZrH}(\text{PO}_4)_2$, l'échange $\text{Na}^+\text{-H}^+/\text{Ca}^{2+}$ est total et conduit au composé de formule $\text{CaZr}(\text{PO}_4)_2$. En revanche, lorsque l'échange se fait à partir du matériau $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, la réflexion basale (002) observée dans le diffractogramme relatif au composé échangé ne subit aucun déplacement par rapport à celle du composé précurseur d'où il dérive et apparaît à $2\theta=10,84^\circ$ ($d=0,84$ nm). Cette observation indique que l'échange $2\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$ en passant de la forme bi-sodique de ZrP n'est pas faisable. A priori, le processus d'échange sodium-calcium dans ce sens ne se produit qu'en présence d'une petite quantité de Na^+ c'est-à-dire qu'à partir de phase ZrP échangé partiellement par Na^+ , ce cation qui joue le rôle de catalyseur et favorise l'échange par le calcium en parfait accord avec la bibliographie [10]. La différence d'échange par le calcium entre la forme monosodique $\text{NaZrH}(\text{PO}_4)_2$ et bisodique $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ de $\alpha\text{-ZrP}$ peut être due, comme susmentionné, à la différence de leur état d'hydratation (5 et 3 moles de H_2O respectivement) une fois dispersés dans l'eau. Ceci

provoque une différence dans le degré d'écartement des feuillets (distances basales d_{002} de 1,18 et 0,98 nm respectivement) ce qui facilite l'opération d'échange pour la phase monosodique par rapport à la phase bi-sodique.

a. 4 Echange par titration par $\text{Ca}(\text{OH})_2$

La dernière voie explorée dans le cadre de ce travail pour effectuer l'échange des protons de $\alpha\text{-ZrP}$ par les ions Ca^{2+} consiste en la titration d'une dispersion de $\alpha\text{-ZrP-R}$ ou $\alpha\text{-ZrP-H}$ dans une solution de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (0,2 M) par une solution de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

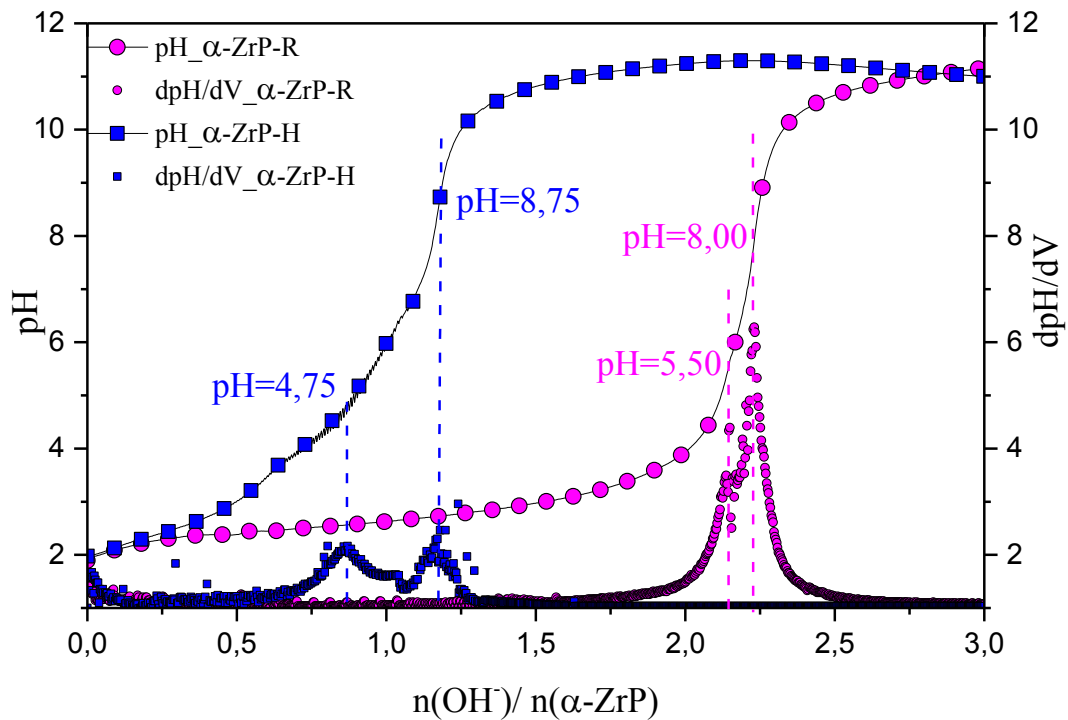


Figure III.14. Superposition des courbes de titration et leurs courbes dérivées des dispersions de $\alpha\text{-ZrP-(R/H)}$ dans les nitrates de calcium par $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (0,01 M) durant 3 jours

La figure III.14 représente la variation du pH de la dispersion de quantités de poudres $\alpha\text{-ZrP}$ (R ou H) dans l'électrolyte $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ en fonction de la quantité ajoutée du titrant $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Les courbes de dosage des deux types d'échantillons $\alpha\text{-ZrP-R}$ et $\alpha\text{-ZrP-H}$ exhibent quasiment la même allure générale. En effet, en présence de $\alpha\text{-ZrP-R}$, le pH varie doucement entre les valeurs 2 et 5,5 au fur et à mesure que la quantité de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ajoutée croît, et ce jusqu'à un rapport de 2,1 ($= n_{\text{OH}^-}/n_{\alpha\text{-ZrP}}$) comme le confirme la constance de sa courbe dérivée. La faible variation du pH au cours de cette étape peut être expliquée par le fait que la quantité de $\text{Ca}(\text{OH})_2$

versée est aussitôt consommée en déprotonant les groupements pendants de α -ZrP et par la suite la mise en jeu de l'échange de 2H^+ par Ca^{2+} provenant de l'électrolyte $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ qui prend effet depuis $\text{pH}=2$ et peut se poursuivre jusqu'à $\text{pH}=5,5$ [11]. Il n'est pas possible de distinguer l'échange de chaque proton ; les deux protons internes dans la structure α -ZrP semblent avoir le même comportement acide dans l'électrolyte contenant du Ca^{2+} comme reporté ailleurs [11]. Entre $\text{pH}=5,5$ et $\text{pH}=8$, on assiste à un second saut de pH (à $n_{\text{OH}^-}/n_{\alpha\text{-ZrP}} = 2,2$) ce qui est probablement dû à la précipitation de phosphate de calcium $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Au fur et mesure que la quantité de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ est ajoutée, le pH du milieu augmente de la valeur 8 pour atteindre une valeur constante d'environ 11,2 correspondant au pH de la solution basique du titrant $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en excès. De même, les trois étapes sont également observées lors de la titration de α -ZrP-H mais à des intervalles de pH et de quantités du titrant différents de ceux de α -ZrP-R. En effet, la première phase marquée par une faible variation du pH, au cours de laquelle s'opère l'échange total $2\text{H}^+/\text{Ca}^{2+}$ au sein de α -ZrP-H, s'étend pour des valeurs de pH comprises entre 2 et 4,75 pour des quantités du titrant $\text{Ca}(\text{OH})_2$ correspondant à $n_{\text{OH}^-}/n_{\alpha\text{-ZrP}} = 0,85$. Entre $\text{pH}=4,75$ et $\text{pH}=8,75$, on enregistre également un second saut important du pH. Au-delà de $\text{pH}=8,75$, le pH augmente au fur et à mesure que le titrant $\text{Ca}(\text{OH})_2$ est ajoutée pour se stabiliser finalement à environ 11,30.

Il importe de noter, d'après ces résultats, que l'échange $2\text{H}^+/\text{Ca}^{2+}$ au sein de α -ZrP-R élaboré par reflux s'opère sur un intervalle de pH [2-5,5] relativement plus large que celui [2-4,75] sur lequel s'effectue l'échange total $2\text{H}^+/\text{Ca}^{2+}$ dans le cas de α -ZrP-H. De même, la quantité du titrant correspondant au $n(\text{OH}^-)/n(\alpha\text{-ZrP-R})=2$ ayant servi à l'accomplissement de cet échange au sein de α -ZrP-R est relativement plus élevée que celle ayant permis cet échange dans α -ZrP-H. Ce constat permet de supposer a priori que, en tenant compte du fait que les concentrations en α -ZrP-R et α -ZrP-H des dispersions dosées sont égales, le taux d'échange au sein de α -ZrP-R serait plus important que dans α -ZrP-H.

Les diffractogrammes enregistrés sur les composés produits par cette méthode d'échange à partir de ces deux types d'échantillons précurseurs sont représentés sur la figure III.15. Ils montrent, dans le cas du produit dérivé de α -ZrP-R à $\text{pH}=5$, la présence de la phase $\text{CaZr}(\text{PO}_4)_2$, et l'absence des réflexions correspondant à la phase α -Zr. Ceci confirme le succès de l'échange total $2\text{H}^+/\text{Ca}^{2+}$. En revanche, pour le composé issu de α -ZrP-H, on observe également la présence de $\text{CaZr}(\text{PO}_4)_2$ mais avec la phase de départ α -ZrP. Cela dénote qu'une certaine proportion de feuillettes de α -ZrP a pu échanger deux protons contre un ion Ca^{2+} (22 % de $\text{CaZr}(\text{PO}_4)_2$) alors que la majeure partie des feuillettes demeure inchangée (78 % de α -ZrP) pour

α -ZrP-H (Tableau III.2), en parfait accord avec les résultats de titration (Figure III.14). Ces résultats démontrent une fois de plus, que le précurseur faiblement cristallisé élaboré par reflux se prête mieux à l'échange cationique que son homologue mieux cristallisé synthétisé par la voie hydrothermale. Par ailleurs, on remarque la présence, dans les deux cas, de réflexions additionnelles relativement moins intenses aux positions angulaires en 2θ d'environ $28,5^\circ$ ($d=0,33$ nm), et $34,18^\circ$ ($d=0,26$ nm), qui peuvent être indexées sur la base du composé $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (ICSD N° : 00-009-0348), ce qui concorde avec les résultats de G. Alberti et col [11].

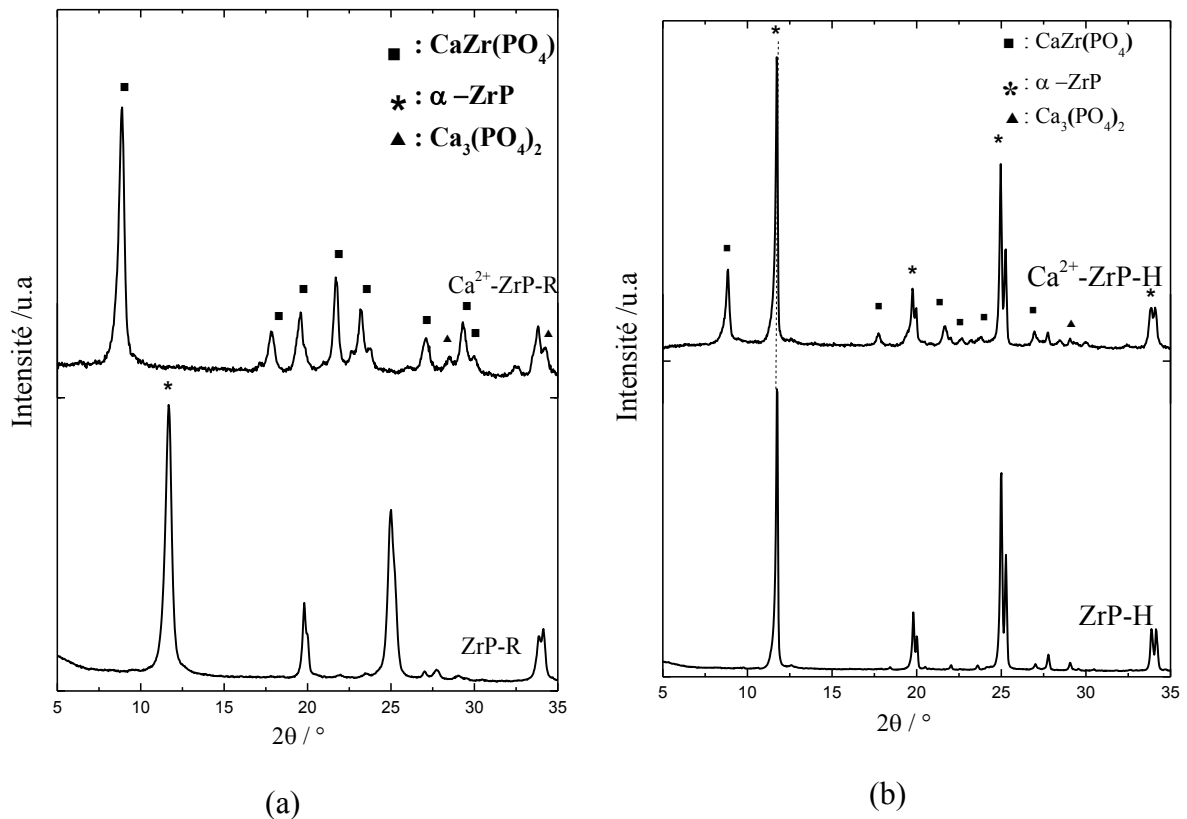


Figure III.15. Spectres RX de α -ZrP après titration par $\text{Ca}(\text{OH})_2$: (a) à partir de α -ZrP-R, et (b) à partir de α -ZrP-H

b. Analyse thermique

Le produit Ca^{2+} -ZrP obtenu à l'issue de l'échange du précurseur α -ZrP-R selon la méthode naturelle, a été étudié par thermogravimétrie en le chauffant de l'ambiante jusqu'à 800°C à la vitesse de rampe de $1^\circ\text{C}/\text{min}$ (Figure III.16(a)).

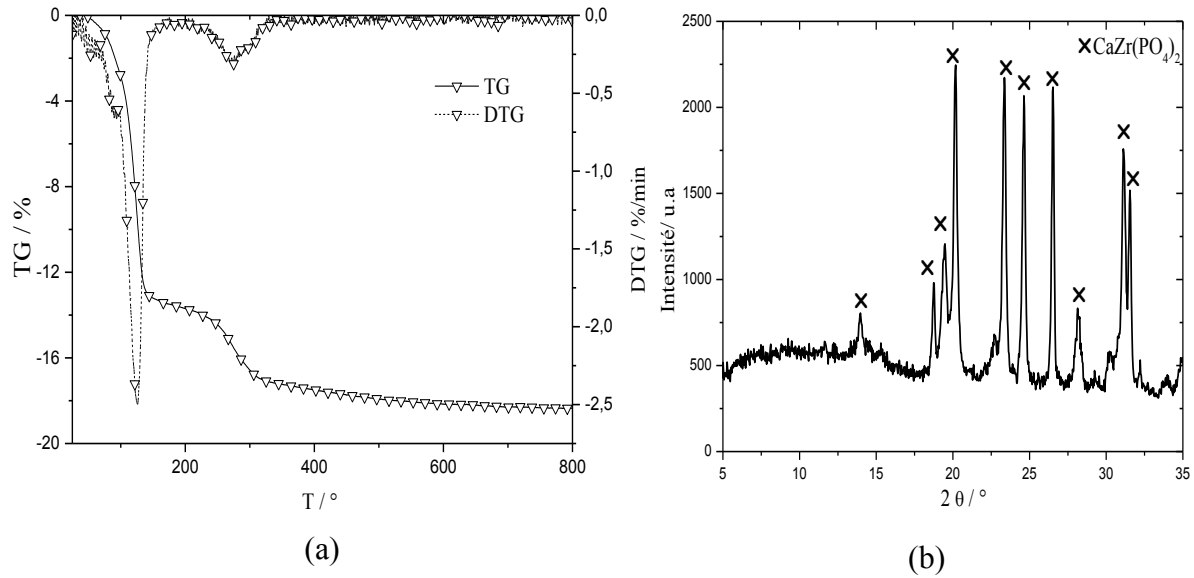


Figure III.16. (a) : Thermogramme d'ATG avec sa courbe dérivée DTG enregistrés sur le composé Ca^{2+} -ZrP et (b) : Diffractogramme de RX enregistré sur l'échantillon Ca^{2+} -ZrP à la fin de l'analyse thermogravimétrique.

On constate que la perte de masse totale enregistrée entre l'ambiante et 800 °C est d'environ 18 %, qui correspond à la perte de 4 moles d'eau par mole de zirconium, est en parfait accord avec la littérature [12]. Cette perte de masse totale se compose de deux pertes de masse successives bien mises en évidence par les pics observés sur la courbe dérivée. La première perte de masse d'environ 13,6 % se compose à son tour de deux sous pertes de masses d'environ 2 % et 11,6 % observées aux maximums des pics sur la courbe dérivée aux environs de 91 °C et 125 °C. Cette première perte est vraisemblablement attribuée à l'élimination de 3 moles d'eau physisorbée calculée par l'équation III.2. Une deuxième perte de masse d'environ 2 % est observée au maximum de la courbe dérivée d'environ 272 °C. Comme expliqué ci-dessus pour le comportement thermique de α -ZrP, cette perte de masse correspond vraisemblablement à la déshydratation des ions Ca^{2+} interfoliaires. Le nombre de moles entourant ces ions Ca^{2+} , déterminé d'après la relation III.2, est de 1 mole en parfait accord avec la littérature [12]. Toutefois, il importe de noter que contrairement à α -ZrP, on n'observe pas dans le cas de Ca-ZrP de perte de masse relative à la déshydroxylation des ions hydrogenophosphates qui se produit généralement au-delà de 400 °C. Cela corrobore les résultats de la DRX (Figure III.16b) indiquant la présence du composé anhydre $\text{CaZr}(\text{PO}_4)_2$ [fichier JCPDS N° : 00-035-0159].

c. Analyse spectroscopique

En quête de comprendre davantage les différences entre les différents échantillons partiellement et totalement échangés, on a choisi de caractériser par la spectrométrie FTIR deux échantillons avec des taux d'échange de $2\text{H}^+/\text{Ca}^{2+}$ différents

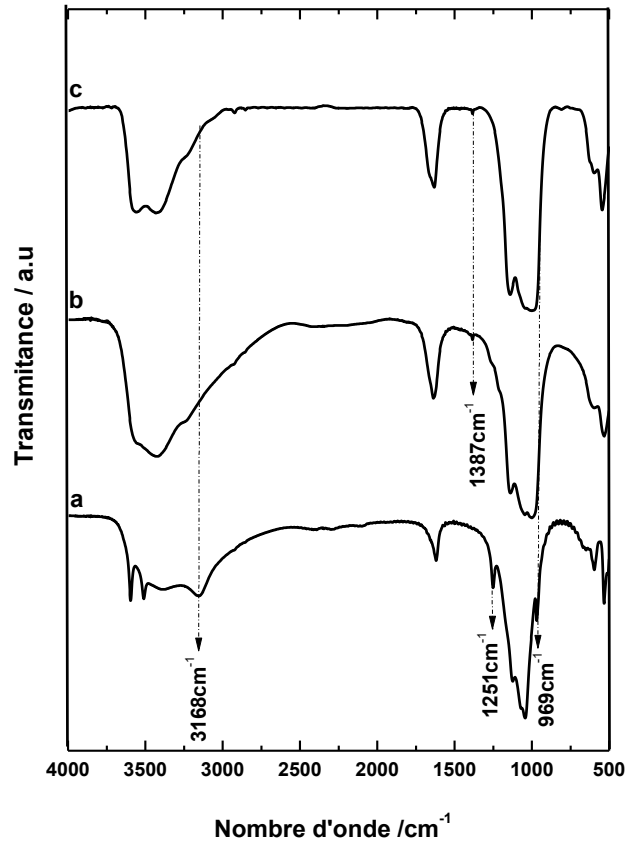


Figure III.17. Superposition des spectres IR de (a) α -ZrP, (b) Ca^{2+} -ZrP-H (échange partiel) et (c) Ca^{2+} -ZrP-R (échange total)

La superposition des spectres IR enregistrés sur l'échantillon α -ZrP (R ou H), et les composés échangés par titration (Ca^{2+} -ZrP-H, Ca^{2+} -ZrP-R) est reportée sur la figure III.17. A l'instar du composé précurseur de α -ZrP, on note la présence de toutes les bandes de transmission décrites au §III.1.1.3 et correspondant aux groupements PO_4 et ZrO. Néanmoins, le spectre de l'échantillon Ca^{2+} -ZrP-H partiellement échangée révèle une forte diminution de la bande de vibration PO-H à 3168 cm^{-1} (figure III.18 (b)) et une quasi-disparition de cette bande pour le composé complètement échangé Ca^{2+} -ZrP-R (figure III.18 (c)). De plus, l'épaule à 1251 cm^{-1} , affecté à la vibration POH pour α -ZrP, a disparu dans les deux types d'échantillons

Ca^{2+} -ZrP, alors qu'une ébauche de bande de vibration à 1387 cm^{-1} , correspondant vraisemblablement aux interactions de l'échantillon avec KBr [13], est observable après la transformation. L'ensemble de ces changements confirment que les deux protons ont été échangés par les cations Ca^{2+} . Par conséquent, en tenant compte de toutes ces caractérisations structurales, thermique et spectroscopique, on peut conclure que la formule chimique du dérivé de α -ZrP formé à partir de l'échange total de Ca^{2+} , est de type $\text{CaZr}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

d. Caractérisations microstructurales

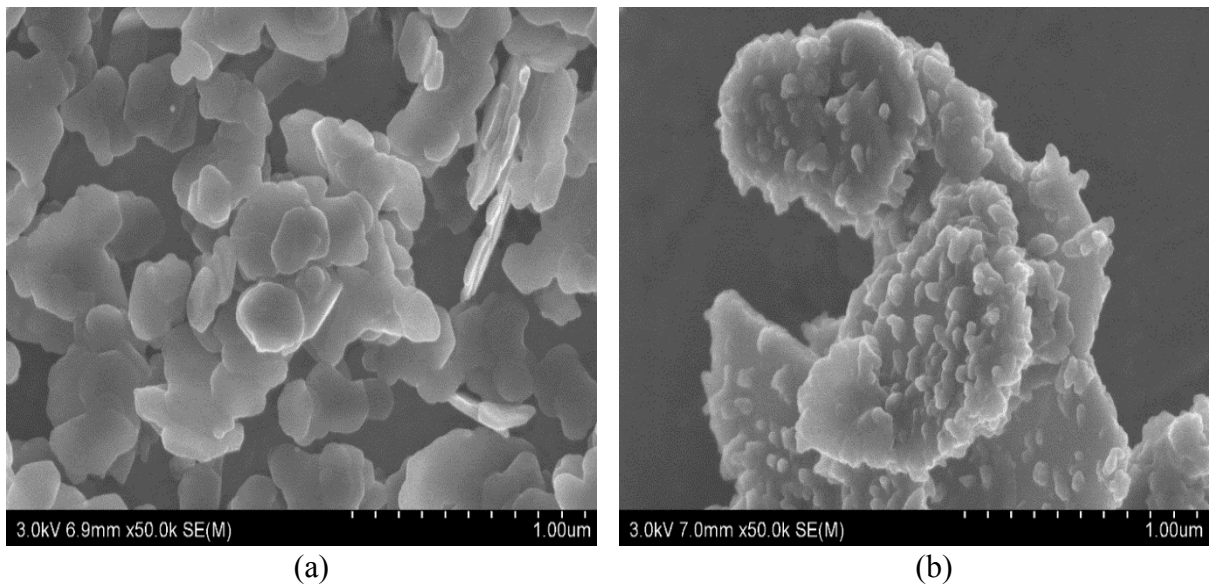


Figure III.18. Micrographies MEB des échantillons préparés par titration avec $\text{Ca}(\text{OH})_2$,
(a) : Ca^{2+} -ZrP-R totalement échangé, et (b) : Ca^{2+} -ZrP-H partiellement échangé

D'un point de vue microstructural, les observations MEB de la figure III.18 indiquent que le processus d'échange n'affecte pas énormément la morphologie en plaquettes caractéristique du composé de départ α -ZrP. Néanmoins, les observations approfondies au MEB des lamelles de $(\text{Ca}^{2+}$ -ZrP-H) partiellement échangées et préparées par titration avec $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Figure III.18b) montrent un aspect relativement rugueux caractérisé par l'apparition sur leurs surfaces de précipités fins susceptibles de correspondre au phosphate de calcium $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, mis en évidence par DRX (Figure III.15).

III.1.2.2 Echange par Zn^{2+}

a. Suivi du pH et étude structurale

a. 1 Echange naturel

L'étude d'échange des deux types d'échantillons α -ZrP-R et α -ZrP-H par des ions Zn^{2+} a été également réalisée selon les différentes méthodes précédemment dans le cas d'échange par des ions Ca^{2+} , dans le but de déterminer la procédure conduisant à un échange optimal.

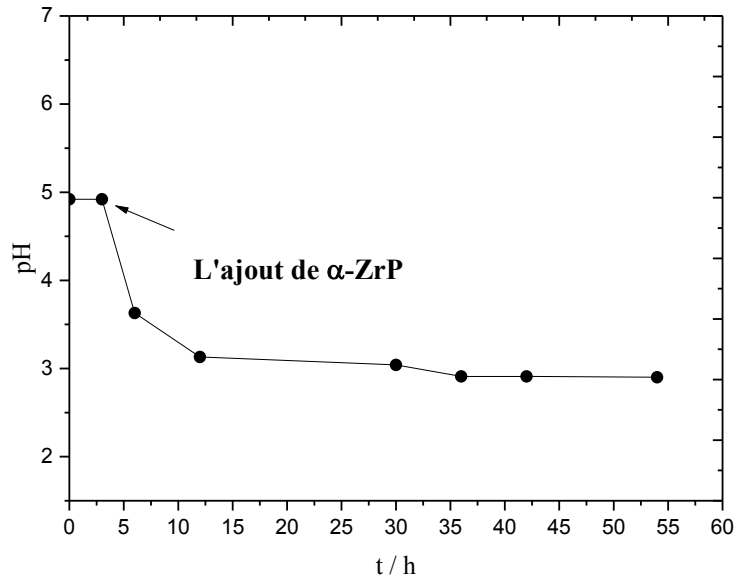


Figure III.19. Suivi du pH d'échange naturel de α -ZrP par les ions Zn^{2+}

Lors de l'échange dit naturel, la variation du pH depuis le moment d'ajout de α -ZrP et durant toute la durée (55 h) d'essai a été suivie, et est représentée sur la figure III.19. On remarque que le pH de l'électrolyte $Zn(NO_3)_2$ est initialement d'environ 5, ce qui indique le caractère acide de cet électrolyte. Après avoir ajouté α -ZrP, on observe une chute brutale du pH pour atteindre une valeur de 3,6. Cette acidification rapide de l'électrolyte est expliquée par l'échange des protons de surface avec les cations Zn^{2+} . Ensuite, le pH se stabilise à la valeur d'environ 3 au-delà d'environ 10 h et jusqu'à 55 h de maintien de contact entre les deux phases. Ce comportement radicalement différent de celui exhibé par α -ZrP-R lors de son échange par des ions Ca^{2+} (Figure III.9) permet de déduire que la proportion de protons libérés depuis les espaces interfoliaires des deux types d'échantillons α -ZrP est très faible. Par conséquent, il semble que la procédure d'échange naturel ne permet pas d'accomplir l'échange $Zn^{2+}/2H^+$ dans les espaces interfoliaires de α -ZrP.

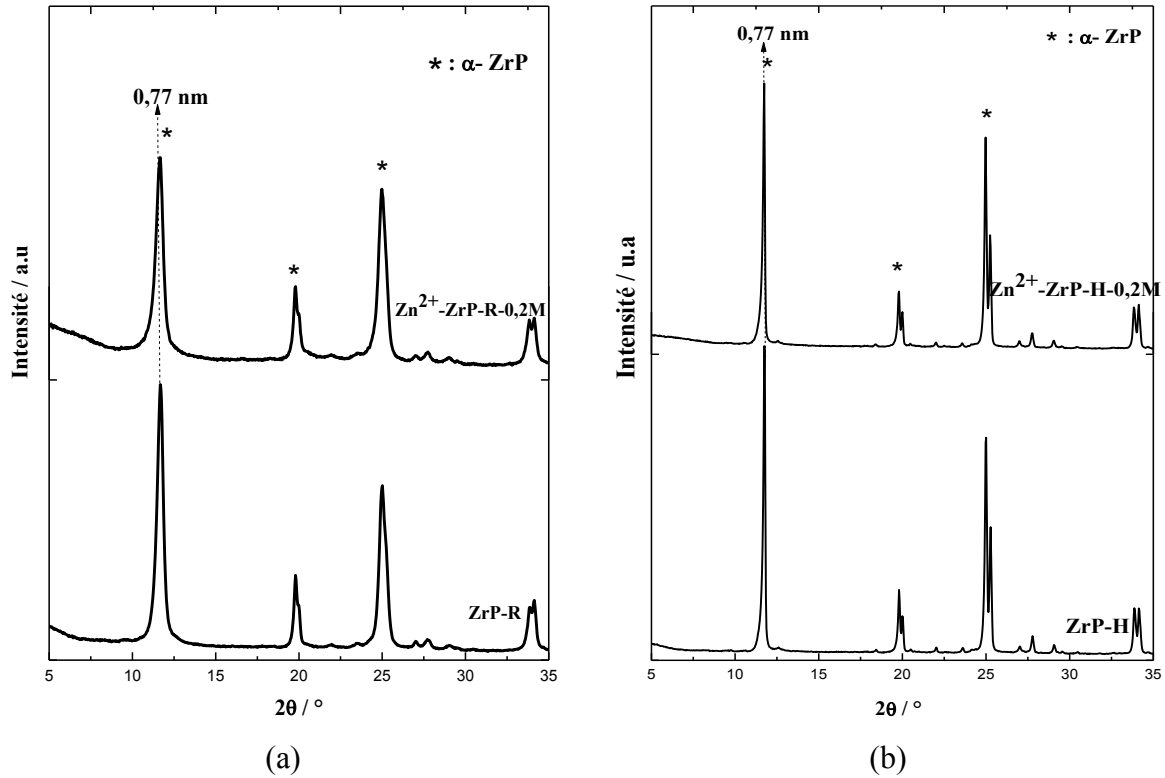


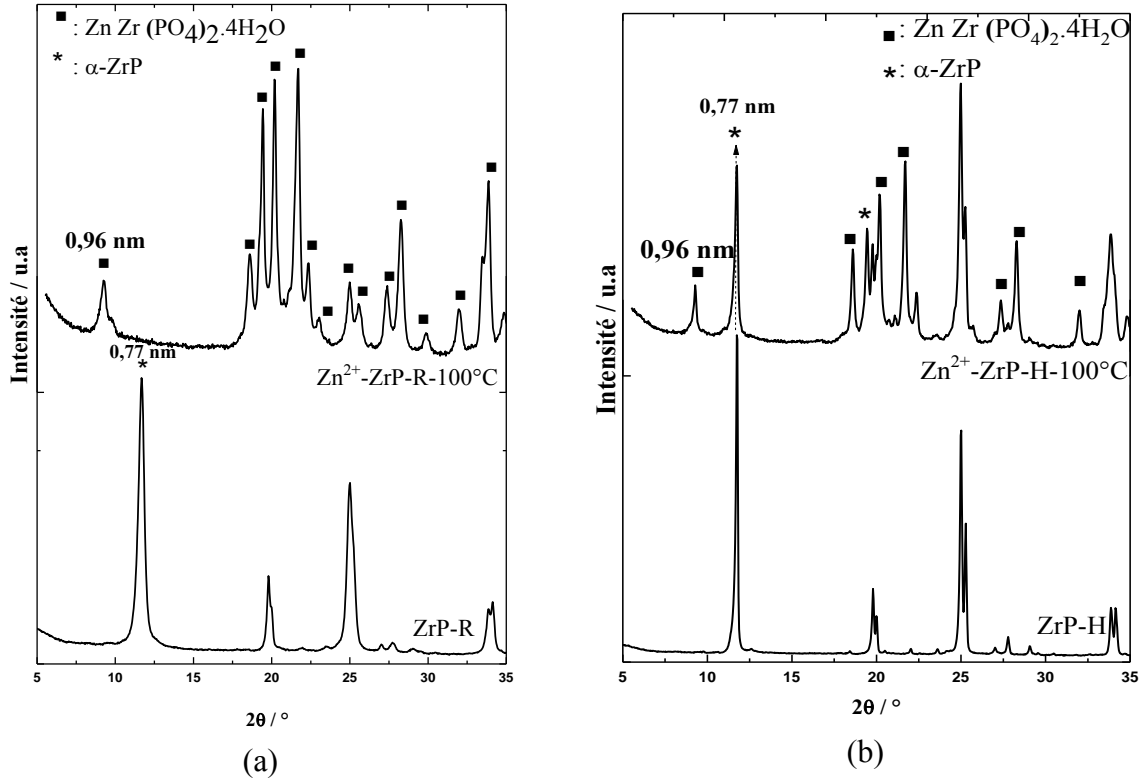
Figure III.20. Diffractogrammes RX des échantillons obtenus par échange naturel de $\alpha\text{-ZrP}$ avec Zn^{2+} , (a) : à partir de ZrP-R , (b) : à partir de ZrP-H

Les résultats issus du suivi du pH sont davantage corroborés par la diffraction des rayons X effectuée sur les produits obtenus après 55 h de maintien des deux types d'échantillons précurseurs $\alpha\text{-ZrP-R}$ et $\alpha\text{-ZrP-H}$ en contact avec l'électrolyte $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (Figure III.20). En effet, les différents pics caractéristiques de la phase $\alpha\text{-ZrP}$, demeurent aux mêmes positions angulaires et avec presque les mêmes intensités dans les produits dérivés au terme de la procédure de leur échange naturel. Ce résultat montre que l'échange $2\text{H}^+/\text{Zn}^{2+}$ au sein des espaces interfeuillet de $\alpha\text{-ZrP}$ ne s'opère pratiquement pas par simple dispersion puis maintien en contact entre l'orthophosphate de zirconium et l'électrolyte de zinc à température ambiante.

a. 2 Effet de la température

Comme le prouve la diffraction des rayons X (Figure III.21), on remarque que, la réalisation de l'essai naturel à 100°C a permis de promouvoir l'échange $2\text{H}^+/\text{Zn}^{2+}$ au sein des espaces interfeuillet d'une manière totale dans le cas de $\alpha\text{-ZrP-R}$ comme le prouve la détection exclusive des raies correspondant au composé $\text{ZnZr}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [JCPDS file N° : 00-031-1478] avec le déplacement de la réflexion basale (002) vers les petits angles accompagné de l'augmentation de la distance basale de $0,77 \text{ nm}$ à $0,96 \text{ nm}$, et d'une manière partielle dans le cas de $\alpha\text{-ZrP-H}$ (30 % de $\text{ZnZr}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et 70 % de $\alpha\text{-ZrP-H}$) (Tableau III.2) comme le

montre la coexistence de pics relatifs à α -ZrP avec ceux de la phase issue de cet échange $\text{ZnZr}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dont la distance basale a augmenté également de la valeur initiale d'environ 0,19 nm à peu près. Ce résultat est en parfait accord avec les constats précédents, qui dénotent que l'augmentation de la température favorise l'échange des protons labiles de α -ZrP.



a. 3 Echange par passage par les formes sodiques de α -ZrP

De même, l'échange par simple dispersion et maintien en contact, à la température ambiante, entre l'orthophosphate de zirconium et l'électrolyte de zinc n'a pas pu être achevé avec succès, en raison de la nécessité de procéder au préalable à l'écartement des feuillets par un ion convenable (spacer) comme expliqué dans le chapitre I.

A cet effet, on a essayé d'effectuer l'échange $2\text{H}^+/\text{Zn}^{2+}$ entre les feuillets de α -ZrP en passant par les formes sodiques à moitié échangée NaHZrP ou complètement échangée Na_2ZrP préalablement formées. Le suivi du pH en fonction du temps de maintien de contact entre l'électrolyte du zinc et chacun des deux composés phosphatés échangés avec le sodium montre que le pH sensiblement acide de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ d'environ 4,9 chute à environ 2,5 ou augmente à

presque 6,3 après ajout et maintien en contact, sous agitation pendant 1 h, de l'électrolyte de Zn^{2+} avec les poudres de NaHZrP et Na_2ZrP respectivement (Figure III.22).

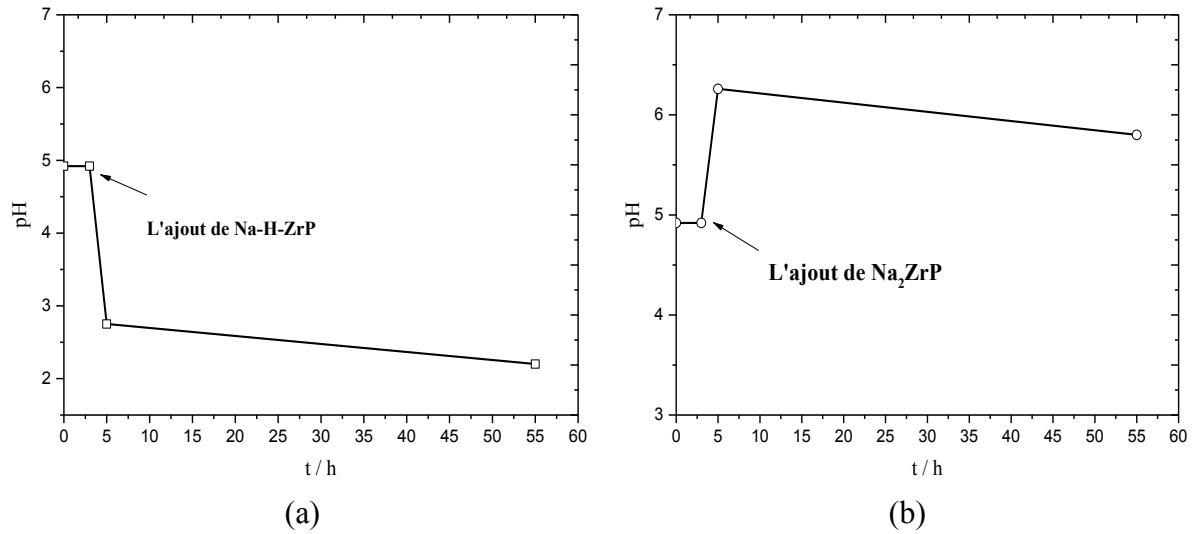


Figure III.22. Suivi du pH d'échange cationique par Zn^{2+} en partant de (a) la forme monosodique, et (b) la forme bi-sodique

Ces résultats peuvent être expliqués par le fait que dans le cas de l'addition du composé NaHZrP qui présente une certaine acidité grâce à la conservation de la moitié de ses groupes -POH, l'échange des protons de surfaces externes des feuillettes se produit avec des ions Zn^{2+} . En revanche, lors de l'ajout du composé Na_2ZrP dépourvu de protons interfoliaires et donc vraisemblablement neutre, le pH de la dispersion augmente. Après 55 h de maintien en contact, on observe que le pH des dispersions de NaHZrP et de Na_2ZrP dans $Zn(NO_3)_2$ diminue légèrement à environ 2,2 et 5,8 respectivement. Si cette diminution peut être attribuée à la libération dans le milieu de protons interfoliaires suite à leur échange avec des ions de Zn^{2+} dans le cas de NaHZrP, il n'en demeure pas moins qu'elle reste inexplicable dans le cas de Na_2ZrP compte-tenu du fait normalement de l'inexistence de tels protons dans ce composé comme susmentionné. Toutefois, une raison plausible est qu'elle est vraisemblablement due à l'établissement avec le temps de l'équilibre entre Na_2ZrP et l'électrolyte acide $Zn(NO_3)_2$. Dans ce cas, on pourra supposer que ces résultats du suivi du pH semblent montrer que l'échange avec Zn^{2+} s'opère à partir de NaHZrP et non pas de Na_2ZrP .

Les diffractogrammes enregistrés sur les produits issus de ces échanges sont superposés avec ceux des composés précurseurs dont ils dérivent (Figure III.23).

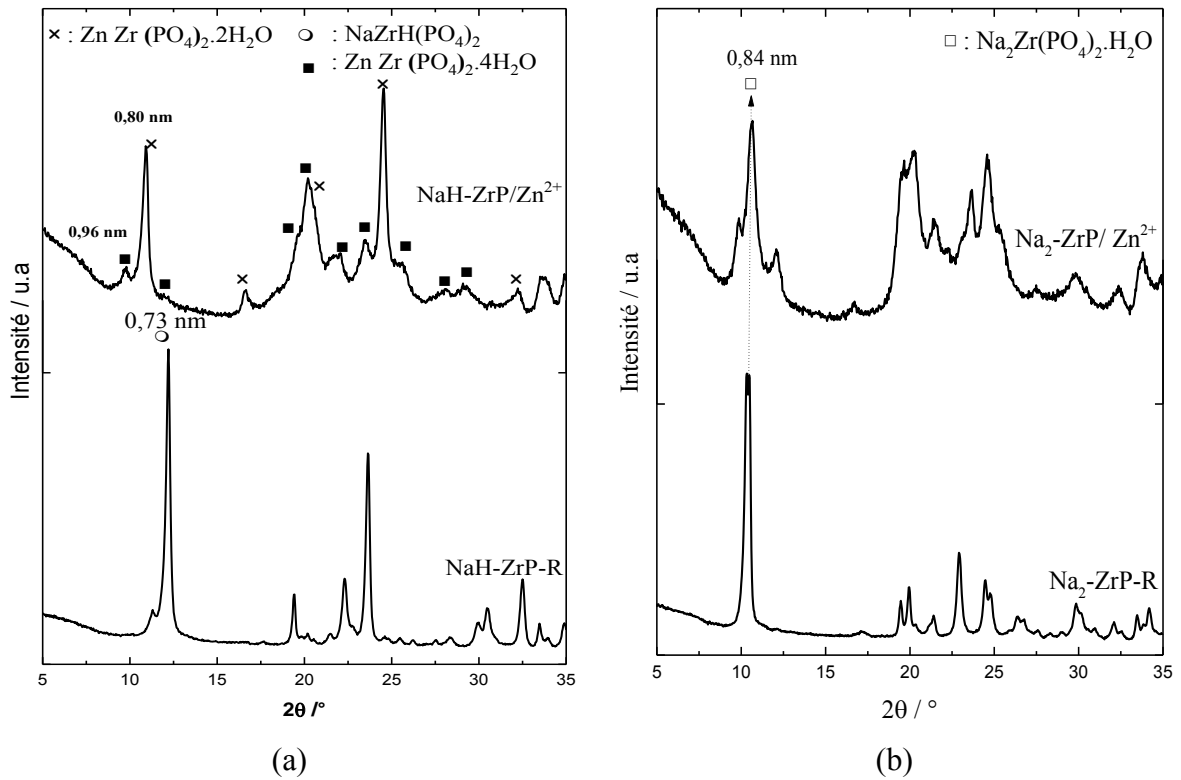


Figure III.23. Superpositions des différents spectres RX d'échange de α -ZrP par le Zn^{2+} en partant de la forme (a) : mono-sodique (b) : bi-sodique

Le diffractogramme du produit issu de l'échange de NaHZrP (Figure III.23a) révèle la disparition en particulier de la réflexion basale (002) à $2\theta = 12,25^\circ$ ($d_{002} = 0,73$ nm) observée dans l'échantillon précurseur NaHZrP et son déplacement aux petits angles à environ $2\theta = 9,2^\circ$ traduisant son augmentation à environ 0,96 nm signifiant la formation de 32 % de $ZnZr(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$. De même, les autres pics observés aux positions angulaires en 2θ d'environ $18,5^\circ$ ($d = 0,47$ nm), $19,4^\circ$ ($d = 0,45$ nm); $20,1^\circ$ ($d = 0,43$ nm); $22,3^\circ$ ($d = 0,39$ nm); $23,6^\circ$ ($d = 0,37$ nm); $24,9^\circ$ ($d = 0,35$ nm), et $25,5^\circ$ ($d = 0,34$ nm) sont caractéristiques du composé $ZnZr(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ [JCPDS file N° : 00-031-1478]. L'apparition d'un nouveau pic intense à environ 11° en 2θ ($d = 0,80$ nm) est dûe à la formation d'une nouvelle phase intermédiaire échangée dont la formule est $ZnZr(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ [JCPDS file N° 00-037-0090] qui constitue 68 % du composé, corroborée par les pics observés aux positions angulaires en 2θ d'environ $16,6^\circ$ ($d = 0,53$ nm), $18,9^\circ$ ($d = 0,46$ nm); $20,3^\circ$ ($d = 0,43$ nm); $22,2^\circ$ ($d = 0,40$ nm); $23,5^\circ$ ($d = 0,37$ nm); $24,7^\circ$ ($d = 0,35$ nm); $25,8^\circ$ ($d = 0,34$ nm), et $29,4^\circ$ ($d = 0,30$ nm). Ces résultats démontrent que les ions Na^+ et H^+ dans la forme à moitié échangée avec Na^+ (NaHZrP) ont vraisemblablement pu être échangés avec des ions Zn^{2+} . Néanmoins, le produit résultant de l'échange à partir du précurseur Na_2ZrP présente un diffractogramme (Figure III. 23b) dans

lequel la majorité des pics observés dans le composé de départ, y compris la réflexion basale à 2θ d'environ $10,4^\circ$ ($d=0,84$ nm), demeurent observables dans le composé dérivé avec une intensité importante. Toutefois, un épaulement à la réflexion basale à 2θ d'environ $9,85^\circ$ ($d=0,89$ nm) ainsi qu'un petit pic à presque 2θ égale à $12,10^\circ$ ($d=0,73$ nm) correspondent probablement à certaines parties des espaces interfeuilletés de α -ZrP échangés comme expliqué dans le chapitre I. Ces résultats prouvent que l'échange des ions Na^+ dans la forme Na_2ZrP n'a pas pu se produire avec succès. Cette différence du comportement des deux formes de α -ZrP (NaHZrP et Na_2ZrP) vis-à-vis de l'échange avec Zn^{2+} peut être due aux mêmes raisons expliquées précédemment pour l'échange avec Ca^{2+} .

b. Analyse thermique

La figure III.24 présente le type de thermogramme ATG avec sa courbe dérivée DTG enregistrés sur l'échantillon totalement échangé avec Zn^{2+} selon la méthode d'échange naturel traité à 100°C de la dispersion de α -ZrP-R dans l'électrolyte $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$.

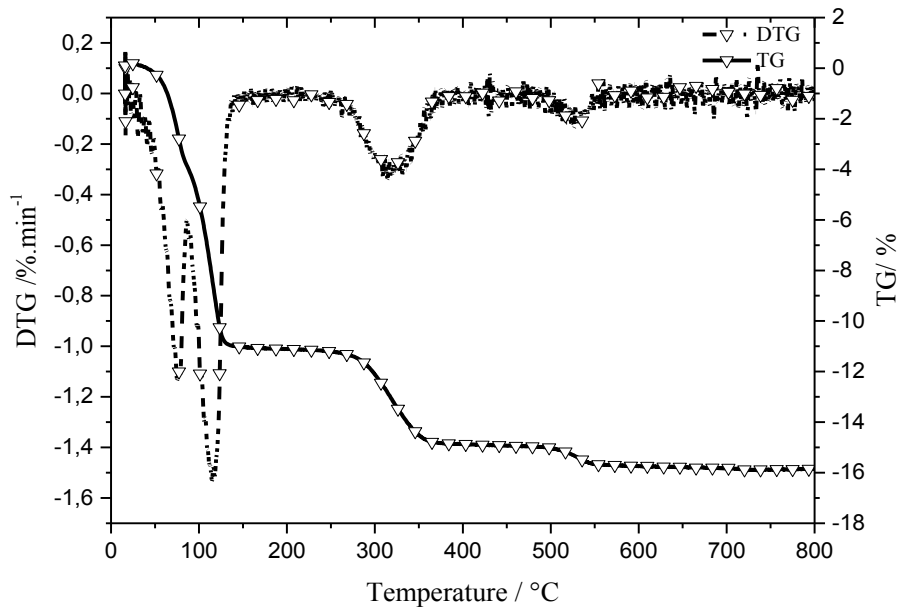


Figure III.24. Thermogramme ATG avec sa courbe dérivée enregistrés sur Zn^{2+} -ZrP

On remarque pour des températures inférieures à 150°C une perte de masse d'environ $11,1\%$ qui se subdivise en deux sous pertes de masses successives d'environ $2,5\%$ et $5,6\%$ se produisant aux maximums de température de l'ordre de 75°C et 115°C respectivement comme le révèle nettement la courbe dérivée DTG. Cette perte de masse est attribuée à l'élimination de l'eau physisorbée. Par ailleurs, une seconde perte de masse d'environ $4,8\%$ observée au

maximum de température aux alentours de 320 °C correspond vraisemblablement à l'élimination de l'eau interfoliaire. La dernière très faible perte de masse de presque 2,7 % observée au maximum de température d'à peu près 530 °C peut être imputée à la déshydroxylation. Ce qui indique qu'une faible proportion de groupement -POH demeure vraisemblablement inchangée.

Le taux d'hydratation de l'échantillon, estimé selon la relation (III.2) à partir de la perte de masse totale de l'ordre de 15,78 % est aux alentours de 3 molécules d'eau, ce qui concorde parfaitement avec les résultats des RX qui ont permis conclure que la composition du composé échangé peut être de type $\text{ZnZr}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

c. Analyse spectroscopique

L'analyse spectroscopique a été effectuée sur l'échantillon dérivé Zn^{2+} -ZrP-R-100°C obtenu à l'issue du traitement d'échange à 100 °C de α -ZrP-R dans l'électrolyte $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$.

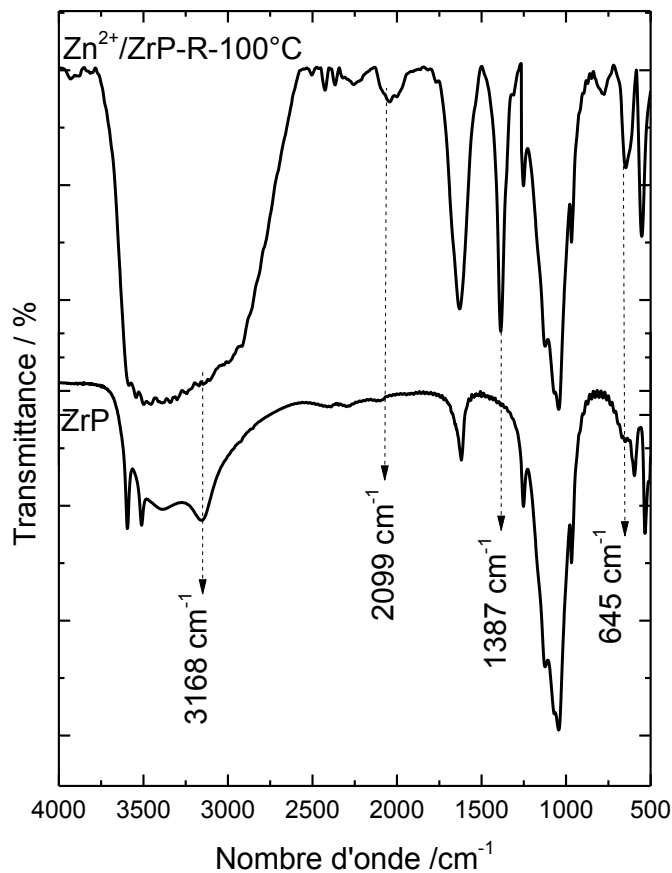


Figure III.25. Superposition des spectres IR de (a) : α -ZrP, et (b) : Zn^{2+} -ZrP élaboré par traitement à 100 °C de la dispersion de α -ZrP dans la solution de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$

La figure III.25, représentant la superposition des spectres IR des échantillons de départ (α -ZrP-R) et son dérivé Zn^{2+} -ZrP-R-100°C montre, par rapport à α -ZrP-R, d'une part la disparition dans Zn^{2+} -ZrP-R-100°C de la bande de vibration PO-H vers 3168 cm^{-1} et d'autre part la présence de bandes de transmission additionnelles à 1387 et 645 cm^{-1} susceptibles de correspondre aux interactions de l'échantillon avec KBr [13] et à Zn-O [14] respectivement. Ce constat permet de confirmer l'achèvement avec succès par l'essai naturel sous un traitement à 100 °C de l'échange des protons de α -ZrP-R par les ions Zn^{2+} en parfait accord avec les résultats de la DRX sus-décrits.

d. Caractérisations microstructurales

Les micrographies MEB typiques (Figure III.26) enregistrées sur les produits dérivés Zn^{2+} -ZrP-R-100°C et Zn^{2+} -ZrP-H-100°C obtenus à partir des composés de départ α -ZrP-R et α -ZrP-H élaborés par reflux et par la méthode hydrothermale respectivement selon la méthode d'échange naturel à 100 °C décrite ci-dessus ne révèlent pas de changements considérables entre les deux types d'échantillons.

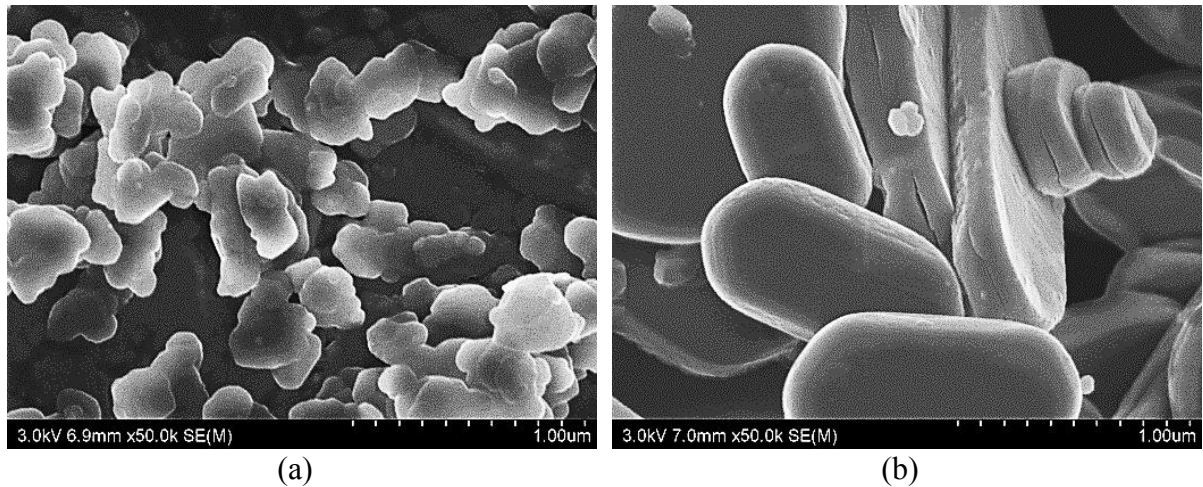


Figure III.26. Micrographies MEB des échantillons (a) : Zn^{2+} -ZrP-R, et (b) : Zn^{2+} -ZrP-H obtenus à partir des composés de départ α -ZrP-R et α -ZrP-H élaborés par traitement à 100 °C

Toutefois, par rapport aux microstructures exhibées par les particules des composés précurseurs respectifs de départ (Figure III.2), les particules au sein des composés dérivés correspondants, Zn^{2+} -ZrP-R et Zn^{2+} -ZrP-H (figures III.26 (a et b)), paraissent relativement plus individualisées sous l'effet vraisemblable de l'opération d'échange.

III.1.2.3 Echange par Mg^{2+}

a. Suivi du pH et étude structurale

a. 1 Echange naturel

La même démarche d'investigations entreprise lors des essais d'échange de α -ZrP par des ions de Zn^{2+} a été également tentée pour l'étude d'échange avec des ions Mg^{2+} . Le suivi du pH de la dispersion de α -ZrP-R dans l'électrolyte $Mg(NO_3)_2$ (0,2 M) pendant 55 h à la température ambiante et sous agitation est représenté sur la figure III.27.

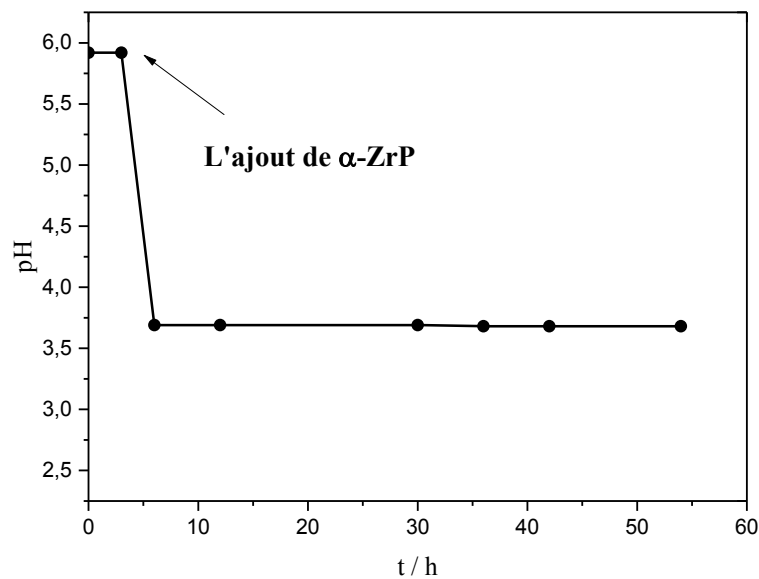


Figure III.27. Suivi du pH en fonction du temps de maintien en contact sous agitation de α -ZrP-R dans l'électrolyte $Mg(NO_3)_2$ 0,2M

Il révèle, comme dans les cas d'échange par Ca^{2+} ou Zn^{2+} traités antérieurement, une chute drastique du pH dès l'ajout de α -ZrP de 5,9 correspondant au pH de l'électrolyte de Mg à un pH = 3,7. Comme expliqué précédemment, cette chute est due à l'échange des surfaces externes de α -ZrP par des ions Mg^{2+} conduisant à l'acidification du milieu. Par la suite, le pH stagne à 3,7 ; ce qui traduit la non libération de protons depuis les espaces interfeuilletés et l'absence du phénomène de leur échange avec des ions Mg^{2+} . Ce résultat indique l'impossibilité d'accomplir cet échange par simple dispersion de α -ZrP dans la solution de $Mg(NO_3)_2$, et ce, en raison de la taille importante des ions Mg^{2+} hydratés comme reporté dans la littérature [15].

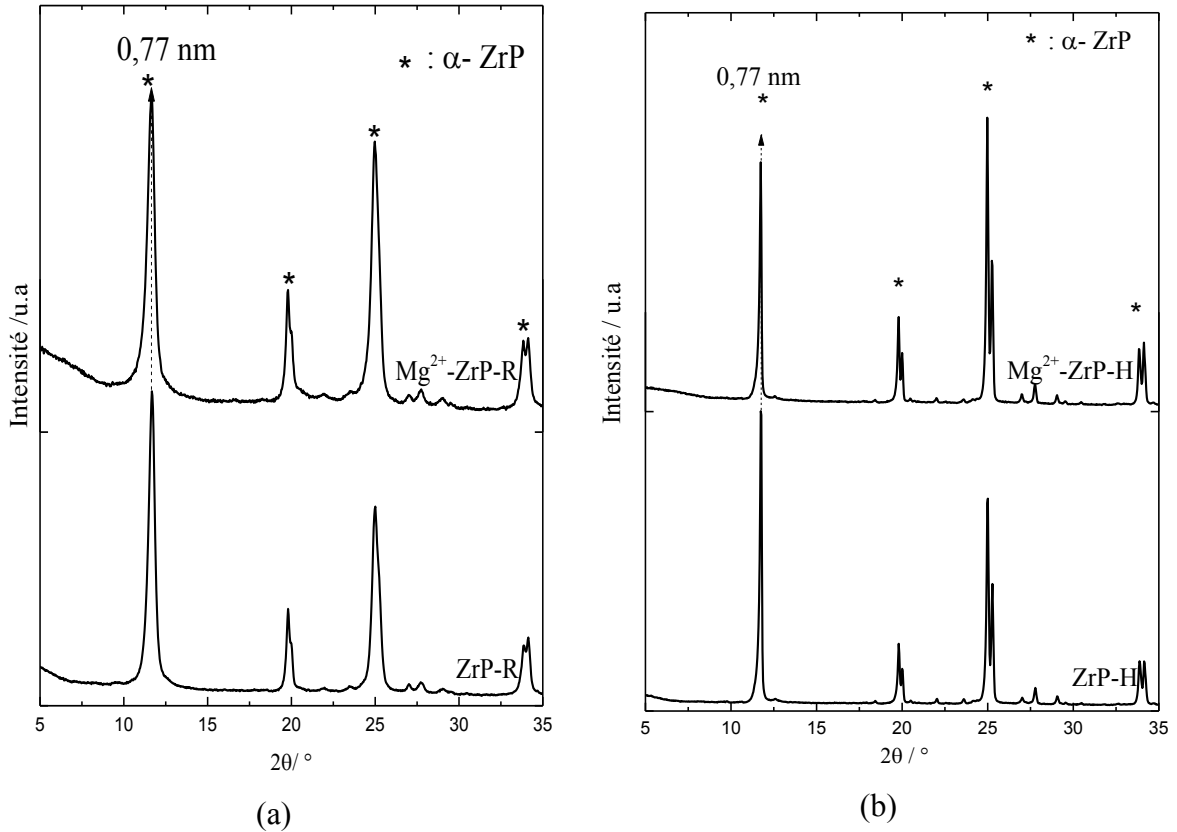


Figure III.28. Diffractogrammes RX des échantillons obtenus par échange naturel de α -ZrP avec Mg^{2+} , (a) : à partir de ZrP-R, (b) : à partir de ZrP-H

Ce résultat est en outre confirmé la diffraction des rayons X (Figure III.28) qui montre que les diffractogrammes des échantillons dérivés sont véritablement identiques à ceux des composés précurseurs. En particulier, aucun déplacement de la réflexion basale (002) sise à $2\theta = 11,7^\circ$ ($d = 0,77$ nm) n'a pu être observé.

a. 2 Effet de la température

Le traitement à 100°C améliore sensiblement l'échange au sein de α -ZrP-R élaboré par la méthode de reflux puisqu'on remarque, essentiellement, la coexistence dans le diffractogramme du composé dérivé (Figure III.29a), en plus de la réflexion basale (002) à $2\theta = 11,7^\circ$ ($d = 0,77$ nm) caractéristique de α -ZrP-R, une autre réflexion déplacée à 2θ relativement petit d'environ $9,26^\circ$ correspondant à une distance basale d 'à peu près $0,96$ nm correspondant vraisemblablement au composé échangé Mg^{2+} -ZrP. Ainsi, il semble que seule une proportion de protons des feuillets de α -ZrP-R a pu être échangée avec Mg^{2+} , alors qu'une fraction importante de ces feuillets demeure intacte (Tableau III.2).

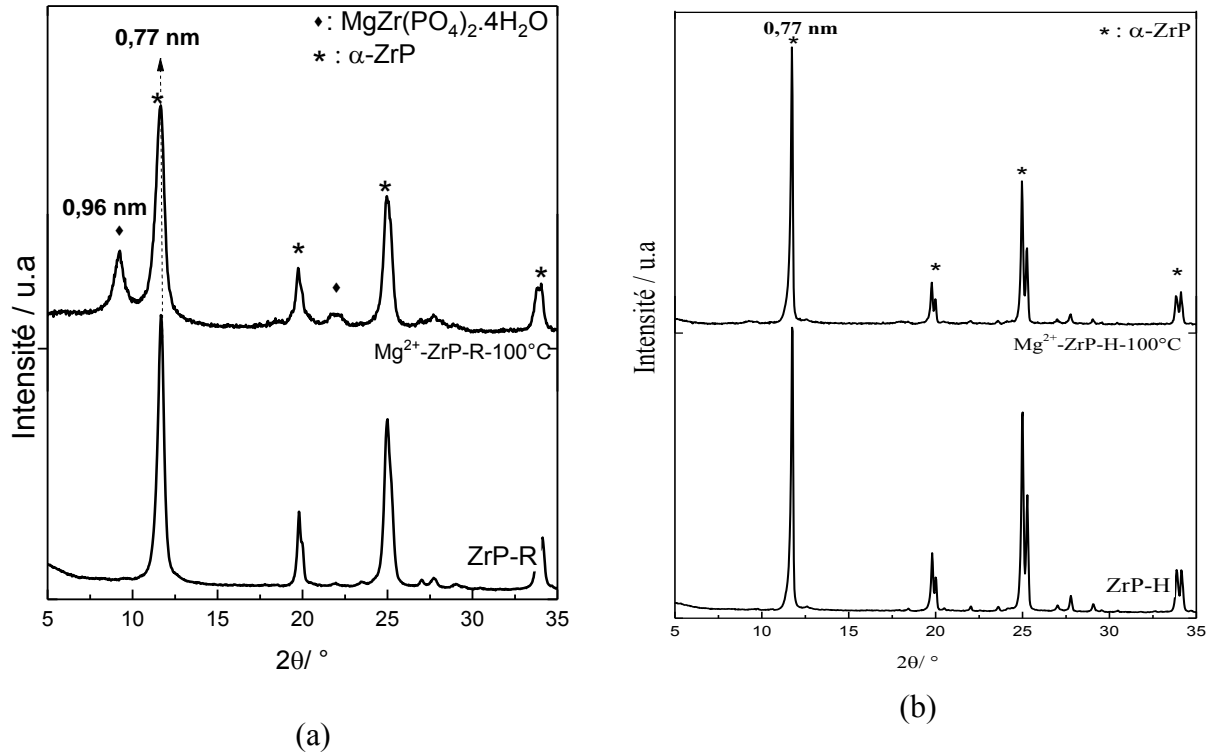


Figure III.29. Diffractogrammes RX des échantillons obtenus par échange à 100 °C de α -ZrP avec Mg^{2+} , (a) : à partir de α -ZrP-R, (b) : à partir de α -ZrP-H

En revanche, le traitement à 100 °C n'induit aucun changement dans le diffractogramme (Figure III.29b) du composé dérivé de l'échantillon synthétisé par la voie hydrothermale α -ZrP-H ce qui laisse suggérer l'absence de l'échange au sein de ce composé précurseur.

a. 3 Echange par passage par les formes sodiques de α -ZrP

Par ailleurs, l'échange de α -ZrP-R par Mg^{2+} a été également tenté à partir de ses deux formes mono et bi-sodique. A l'instar des échanges avec Ca^{2+} et Zn^{2+} décrits précédemment, on remarque que le composé à moitié échangé par Na^+ ($NaHZrP$) se prête facilement à l'échange avec Mg^{2+} alors que celui complètement échangé avec Na^+ (Na_2ZrP) reste intact. En effet, les résultats du suivi du pH (Figure III.30) montrent, après son maintien en contact pendant 55 h avec $NaHZrP$, une diminution du pH de l'électrolyte $Mg(NO_3)_2$ allant d'un pH initial de 5,9, à 3,7, indiquant ainsi, la libération progressive et l'échange avec Mg^{2+} des protons localisés dans les espaces interfoliaires. Par contre le pH de la dispersion de Na_2ZrP dans la solution de $Mg(NO_3)_2$ reste presque constant indiquant l'absence de tout échange.

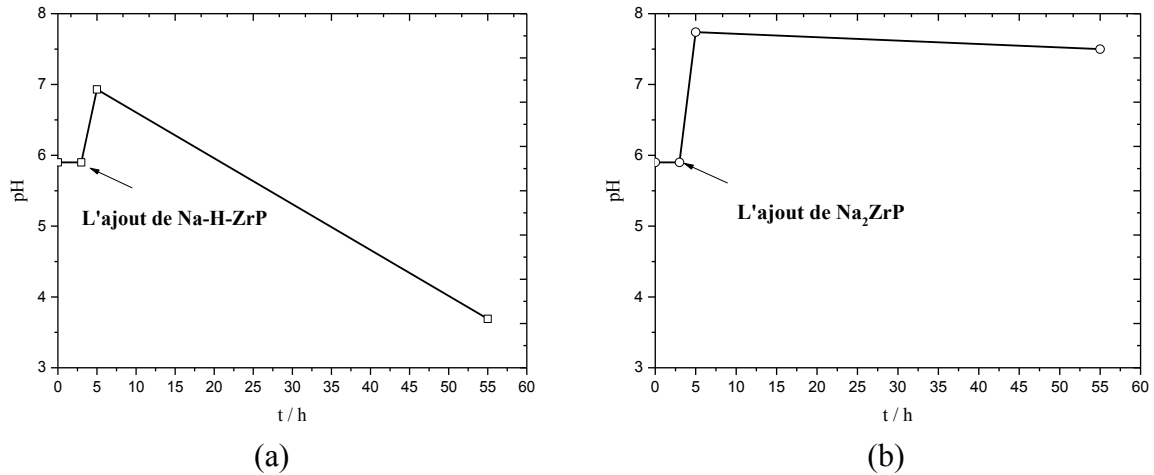


Figure III.30. Suivi de pH d'échange cationique par Mg^{2+} en passant de (a) la forme mono-sodique, et (b) la forme bi-sodique

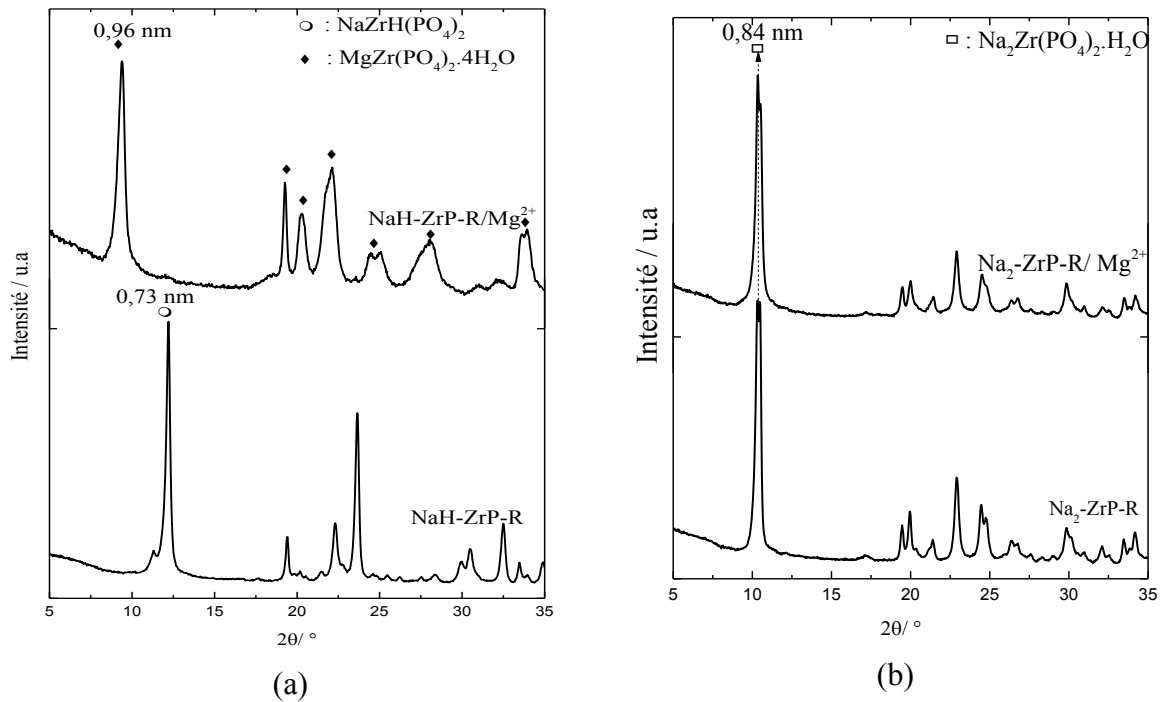


Figure III.31. Les superpositions des différents spectres RX de différentes voies d'échange de α -ZrP par le Mg^{2+} en partant de la forme (a) : mono-sodique (b) : bi-sodique

Dans le même sens, des résultats de suivi du pH d'échange, on remarque que le diffractogramme du composé dérivé de Na_2 ZrP sur la figure III.31b reste inchangé et identique au composé précurseur. On note dans le composé dérivé la disparition des pics caractéristiques du composé de départ NaHZrP (Figure III.31a), notamment la réflexion basale émergente à 2θ d'environ $12,25^\circ$ ($d=0,73$ nm), et leur substitution par des raies aux positions angulaires en 2θ d'environ $9,26^\circ$ ($d=0,96$ nm), $18,5^\circ$ ($d=0,47$ nm), $19,38^\circ$ ($d=0,45$ nm), $20,20^\circ$ ($d=0,43$ nm), $21,6^\circ$ ($d=0,41$ nm), $22,2^\circ$ ($d=0,39$ nm). Ces pics, et plus particulièrement l'augmentation de

sa distance basale d_{002} à environ 0,96 nm, sont caractéristiques de la phase $\text{MgZr}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [ICSD file N° : 182911] en parfaite concordance avec la bibliographie [8, 12].

b. Analyse thermique

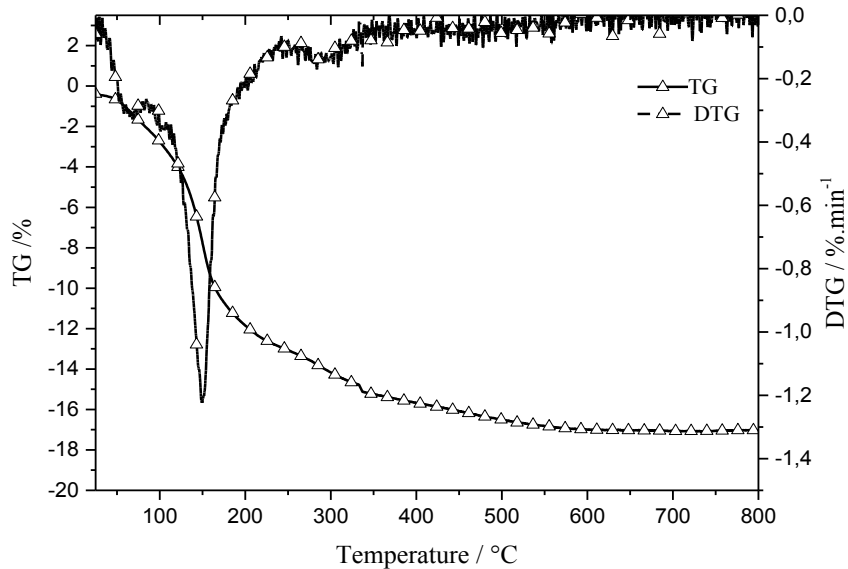


Figure III.32. Thermogramme d'ATD-ATG enregistré sur Mg^{2+} -ZrP

Le thermogramme ATG et sa courbe dérivée DTG, enregistrés sur le composé dérivé obtenu à l'issue de l'échange de α -ZrP-R élaboré par la méthode de reflux en partant de la forme mono-sodique, sont représentés dans la figure III.32. Ils montrent une grande similitude avec ceux obtenus sur le composé échangé avec Zn^{2+} avec la même série de pertes de masse décrites précédemment. A partir de la perte de masse totale estimée à environ 17 %, le taux d'hydratation correspondant, déterminé selon la relation III.2, est presque égal à 4 molécules d'eau ce qui concorde parfaitement avec les résultats de DRX et permet de conclure que la composition du produit dérivé échangé par Mg^{2+} peut être formulée sur la base de $\text{MgZr}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Il importe de noter que ce composé existe à l'état naturel sous le nom de zigrasite [17].

c. Analyse spectroscopique

La superposition des spectres enregistrés sur l'échantillon de départ α -ZrP et son dérivé obtenu après échange complet par Mg^{2+} selon la méthode d'échange en partant de la forme mono-sodique est reportée sur la figure III.33.

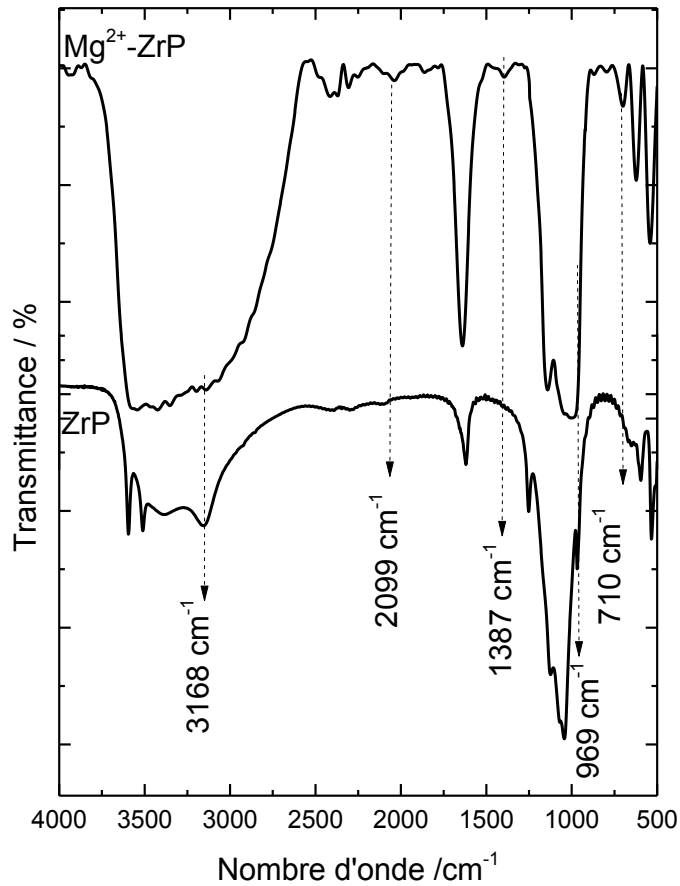


Figure III.33. Superposition des spectres IR de (a) : α -ZrP-R (ou H) et composé dérivé Mg^{2+} -ZrP (b)

Par rapport au matériau de départ, on note la disparition des bandes de vibration PO-H à 3168 et 1251 cm^{-1} ainsi que l'épaule de PO_4 à 964 cm^{-1} . De plus, on note l'apparition des bandes de transmission additionnelles dans le spectre de l'échantillon échangé par Mg^{2+} à 1387 et 710 cm^{-1} qui peuvent être attribuées aux interactions de l'échantillon avec KBr [13] et à Mg-O [18] respectivement. En parfait accord avec la DRX, ces résultats confirment l'achèvement de l'échange par Mg^{2+} au sein de la structure de l'échantillon de α -ZrP-R.

Tableau III.2. Tableau récapitulatif des proportions des différentes phases formées à l'issu des différents échanges de α -ZrP (R ou H) par les cations Ca^{2+} , Zn^{2+} , et Mg^{2+}

Type d'échange Cation d'échange		Naturel						Effet de la T°		En partant de la forme mono-sodique	Titration par une base	
		α -ZrP-R			α -ZrP-H			α -ZrP-R	α -ZrP-H	α -ZrP-R	α -ZrP-R	α -ZrP-H
		0,2M	0,4M	0,8M	0,2M	0,4M	0,8M					
Ca^{2+}	Phase complètement échangée	44 %	70 %	79 %	13 %	45 %	26 %	57 %	56 %	100 %	100 %	22%
	Phase intermédiaire	28 %	0%	0%	0 %	0 %	0 %	6 %	4 %	0 %	0 %	0 %
	Phase inchangée	28 %	30 %	21 %	87 %	55 %	74 %	37 %	40 %	0 %	0 %	78 %
Zn^{2+}	Phase complètement échangée	0 %			0 %			100 %	30 %	100 %	-	-
	Phase intermédiaire	0 %			0 %			0 %	0 %	0 %	-	-
	Phase inchangée	100 %			100 %			0 %	70 %	0 %	-	-
Mg^{2+}	Phase complètement échangée	0 %			0 %			29 %	0 %	100 %	-	-
	Phase intermédiaire	0 %			0 %			0 %	0 %	0%	-	-
	Phase inchangée	100 %			100 %			71 %	100 %	0 %	-	-

III.1.3 Discussion

En guise de récapitulatif, l'élaboration par les méthodes de reflux et hydrothermale ont pu conduire aux composés faiblement et fortement cristallisés respectivement d'orthophosphate de zirconium α -ZrP, présentant dans les deux cas une structure lamellaire caractérisée par une distance basale d'environ 0,77 nm. L'étude du comportement de ces deux composés de α -ZrP vis-à-vis de l'échange ionique des protons au sein de leurs espaces interfeuilletés par des cations métalliques Ca^{2+} , Zn^{2+} , et Mg^{2+} , connus pour leurs propriétés d'inhibition de la corrosion métallique en milieu aqueux, (Tableau III.3) montre que le composé relativement moins cristallisé élaboré par reflux α -ZrP-R se prête mieux à ces échanges que celui fortement cristallisé synthétisé par la voie hydrothermale α -ZrP-H. Comme l'intercalation des entités chimiques au sein des espaces interfoliaires des composés lamellaires procède, généralement, à partir des bords des feuilletés en provoquant leur ouverture, avant de diffuser vers leurs centres [19]. Il semble que, en raison de sa faible cristallinité, le composé α -ZrP-R présente aux bords de ses feuilletés des distorsions et des défauts qui facilitent l'ouverture de ses feuilletés. Par conséquent l'accès des cations métalliques aux sites internes de -POH où ils s'échangent avec les protons pendants dans les espaces interlamellaires [19]. Dans ce cas, l'énergie d'activation requise pour la seconde étape de diffusion devient faible [19]. Cette intercalation des cations métalliques provoque une expansion des espaces interfeuilletés détectable par DRX en observant l'augmentation de la distance basale (= épaisseur de l'espace interlamellaire + épaisseur du feuillet) de la valeur initiale 0,77 nm à environ 0,98; 0,96 et 0,96 nm pour Ca^{2+} , Zn^{2+} , et Mg^{2+} respectivement. Toutefois, l'intercalation des cations métalliques au sein du composé α -ZrP-R est facile dans l'ordre suivant : $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} \approx \text{Zn}^{2+}$. En effet, Ca^{2+} est le seul cation capable de s'échanger aux protons interfoliaires par simple dispersion de α -ZrP-R sous agitation à la température ambiante dans l'électrolyte $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, alors que les cations Mg^{2+} et Zn^{2+} ne peuvent s'échanger que si leurs dispersions respectives sont chauffées à 100 °C ou si on procède à l'échange à moitié de α -ZrP-R au préalable par des ions de Na^+ qui jouent le rôle d'écarteur des feuilletés et de catalyseur de la réaction d'échange [10]. Cette différence peut être expliquée par l'état d'hydratation des trois types de cations qui dépend de leurs pouvoirs de polarisation définis par le quotient entre leurs valences et leurs rayons ioniques. Plus le pouvoir de polarisation du cation est important, plus il attire de l'eau et plus le rayon de l'ion hydraté augmente. Le tableau III.3 reporte les valeurs du pouvoir de polarisation des cations considérés dans cette étude. Il en appert que Ca^{2+} a le pouvoir de polarisation le plus faible par rapport à Zn^{2+} et Mg^{2+} et donc il est relativement moins hydraté et par conséquent le rayon de Ca^{2+}

hydraté est relativement plus faible. Cela explique la possibilité d'échange des H^+ labiles de α -ZrP par Ca^{2+} via presque toutes les méthodes mises en œuvre dans cette étude et plus particulièrement par une simple dispersion de α -ZrP dans la solution de $Ca(NO_3)_2$.

Tableau III.3. Tableau récapitulatif des échanges de α -ZrP-R par cations métalliques

Cation d'échange	Rayon ionique/nm	Rayon hydraté /nm	Polarisation /nm ²	À T° amb	À haute T°	Dosage par une base	Par passage de la forme mono-sodique
Na⁺	0,1	0,17 [20]	100	×	-	+++	-
Ca²⁺	0,099	0,25 [20]	204	++	++	+++	+++
Zn²⁺	0,074	0,28 [20]	365	×	+++	-	++
Mg²⁺	0,072	0,30 [20]	385	×	+	-	+++

- × : Pas d'échange
 + : Echange faible
 ++ : Echange moyen
 +++ : Echange complet
 - : Pas élaboré

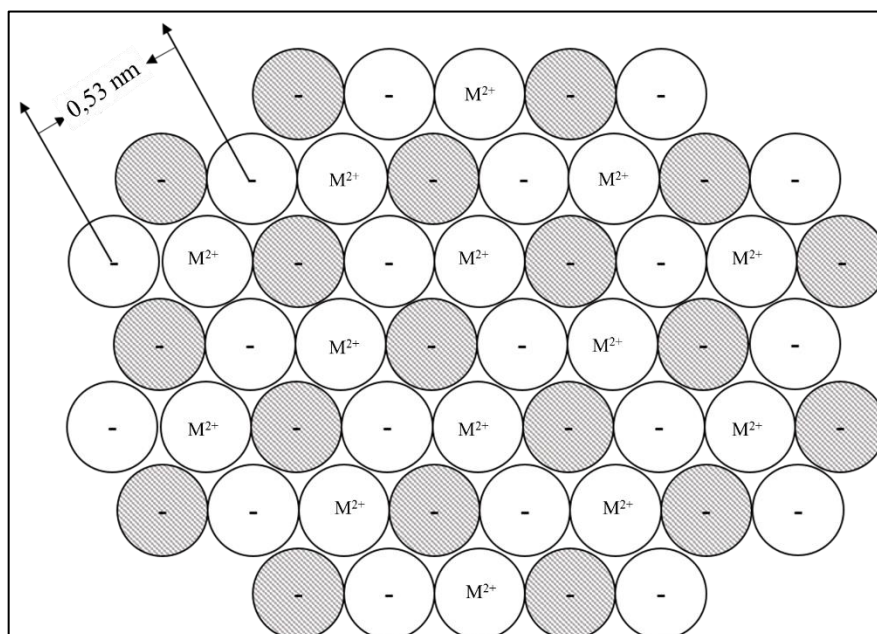


Figure III.34. Projection de $MZr(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ sur le plan (111), avec $M^{2+} = Ca^{2+}, Zn^{2+}$, ou Mg^{2+} (les cercles rayés se réfèrent à O^- situés au-dessus et les cercles ouverts se réfèrent à ceux situés au-dessous du plan intermédiaire)

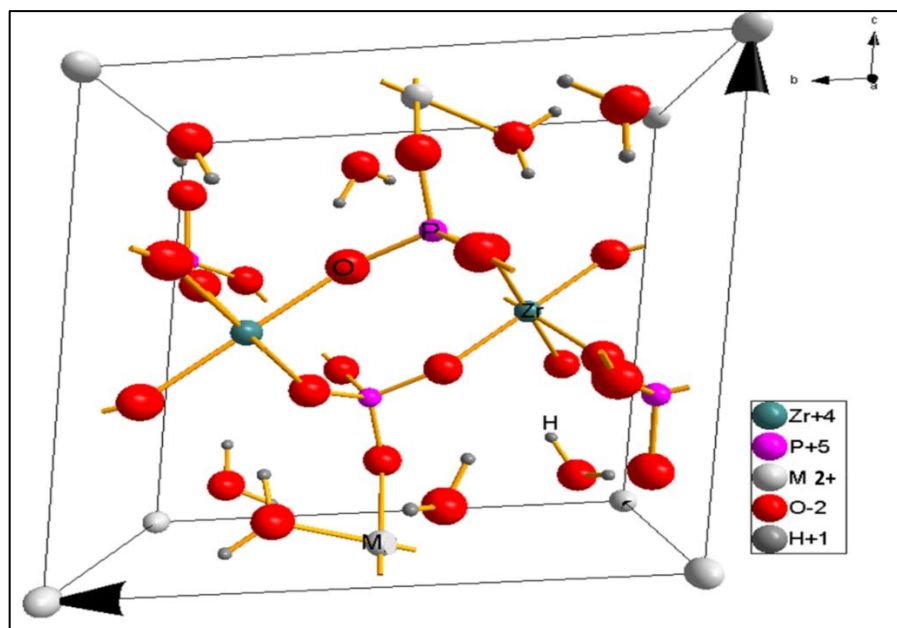


Figure III.35. Structure proposée de M^{2+} -ZrP faite par le logiciel Diamond (Version 3.1)

De point de vue structural, les feuillets de α -ZrP échangés avec les cations métalliques divalents (Ca^{2+} , Mg^{2+} et Zn^{2+}) sont similaires dans la mesure où leurs compositions chimiques respectives peuvent être formulées comme $MZr(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ (avec $M = Ca, Zn$ ou Mg). De même, à l'instar de la structure en projection sur le plan (111) de α -ZrP échangé au cation de baryum (Ba^{2+}) [21], les cations M^{2+} des métaux étudiés se logent dans un plan compris entre deux plans d'oxygène comme le montre la figure III.34. En se basant sur les données cristallographiques obtenues par Hawthorne et col [17] du composé zigrasite ($MgZr(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$), on a pu reconstituer à l'aide du logiciel Diamond (version 3.1) la structure du feuillet de α -ZrP dans le cas où il serait échangé par le cation métallique M^{2+} (où $M^{2+} = Ca^{2+}$, Mg^{2+} et Zn^{2+}) comme l'illustre la figure III.35. Cette structure peut être décrite par :

- un site de Zr coordonné à six atomes d'oxygène,
- deux sites de P dont chacun est coordonné à quatre atomes de O,
- deux sites de M dont chacun est lié à deux atomes de O,
- et quatre groupes (H_2O).

L'espace entre deux oxygènes adjacents dans le même plan est de l'ordre de 0,53 nm comme le montre la figure III.34. L'octaèdre (ZrO_6) partage des coins avec six (tétraèdres PO_4), formant un feuillet $[Zr(PO_4)_2]$ parallèle au plan (001). Ces feuillets sont empilés dans le sens c et sont liés par les octaèdres $[MO_2(H_2O)_4]$ qui partagent des atomes O avec les groupes (PO_4).

III.2 Etude électrochimique

Une première partie est dédiée au comportement électrochimique du matériau de base : α -ZrP, et de son dérivé Ca^{2+} -ZrP, vis-à-vis de la corrosion du zinc nu dans un milieu NaCl (0,1 M) sous leur forme libre. Tandis qu'une deuxième partie est consacrée à l'étude de l'effet inhibiteur de ces composés une fois qu'ils sont incorporés dans un revêtement polymérique pour la protection du zinc dans un milieu NaCl (0,5 M).

III.2.1 Comportement en corrosion du zinc nu en présence de ZrP modifié par Ca^{2+}

En guise de comparaison, le comportement électrochimique d'une électrode de zinc nu est étudié dans un milieu NaCl en présence et /ou en absence de $0,3 \text{ g.L}^{-1}$ de α -ZrP, et de son dérivé fonctionnalisé par le calcium issu de l'échange par titration par la base $\text{Ca}(\text{OH})_2$ désigné par (Ca^{2+} -ZrP).

III.2.1.1 Comportements chimique et électrochimique au potentiel de corrosion

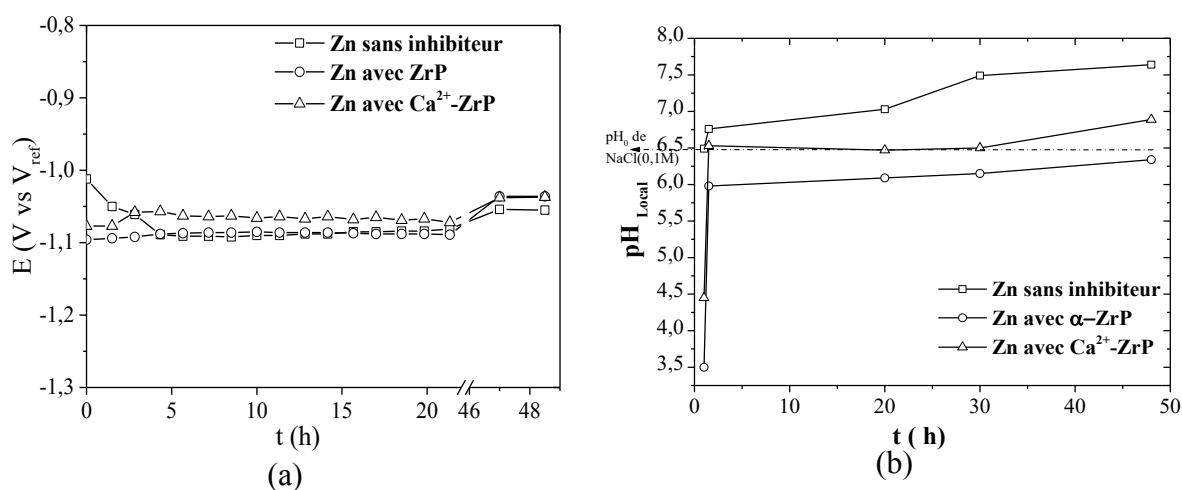


Figure III.36. Suivi en fonction de temps d'immersion du zinc dans NaCl (0,1 M) en absence et en présence d'inhibiteurs (a) : du potentiel de corrosion (b) : du pH local

D'un point de vue électrochimique, les potentiels de corrosion du zinc avec ou sans inhibiteur (Figure III.36a), évoluent rapidement pendant les deux premières heures d'immersion puis se stabilisent dans une gamme réduite de valeurs entre -1,10 V et -1,02 V par rapport à ECS, avec un léger anoblissement enregistré pour des temps d'immersion plus longs (supérieurs à 46 h).

Tout au long de cette immersion, l'évolution du pH local à $10 \mu\text{m}$ de la surface de zinc a été relevée. Il en sort que ce dernier est affecté par l'ajout de α -ZrP ou Ca^{2+} -ZrP. En effet, en absence de α -ZrP ou son dérivé, une augmentation du pH local est mesurée à l'interface zinc /

électrolyte, passant de 6,5 au départ à 7,6 au bout de 48 h d'immersion. Cette alcalinisation est associée à la réaction de réduction l'oxygène dissous [22]. L'ajout de α -ZrP ou de Ca^{2+} -ZrP, induit une acidification du milieu corrosif aux premiers instants (pH=3,5 ou 4,5 respectivement), suivie d'une élévation du pH plus modérée qu'en absence de pigment, et qui atteint après 48 heures d'immersion, les valeurs de 6,4 pour α -ZrP et 6,8 pour Ca^{2+} -ZrP (Figure III.36b), proche du pH de l'électrolyte NaCl.

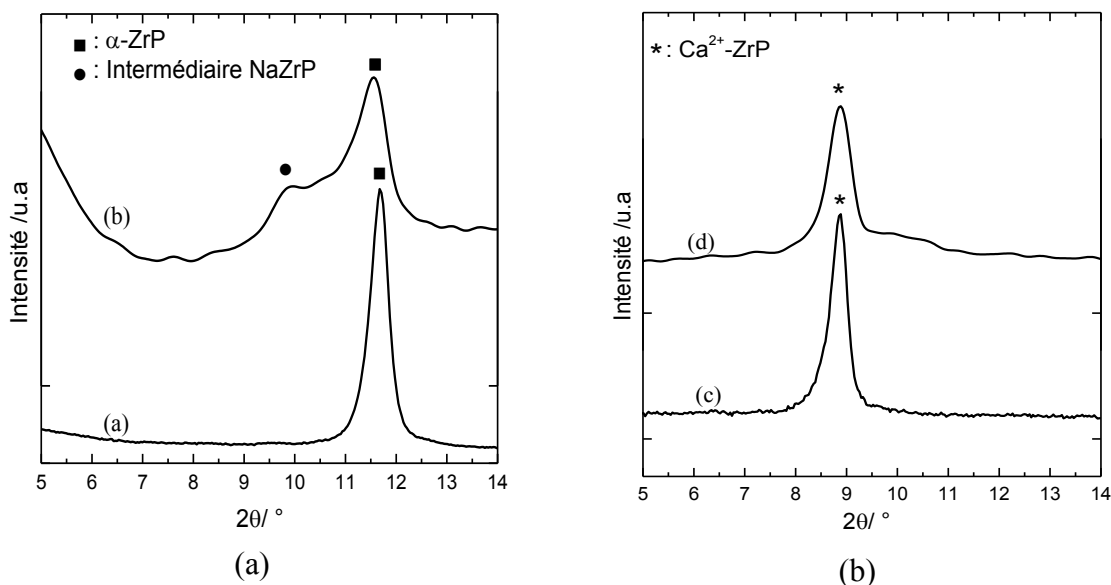


Figure III.37. Diffraction des RX de α -ZrP : (a) avant et (b) après 48 heures d'immersion, et de Ca^{2+} -ZrP : (c) avant et (d) après 48 heures d'immersion dans NaCl (0,1 M) en contact avec l'électrode du zinc

Cette régulation de pH est due à l'échange partiel des protons H^+ basaux de la structure α -ZrP par Na^+ du milieu corrosif survenu suite à la réaction de corrosion comme signalé précédemment. Ceci a été confirmé par la diffraction des rayons X réalisée sur le pigment α -ZrP, après son immersion (48h) avec Zn dans l'électrolyte NaCl (Figure III.37a-b). En effet, ces spectres révèlent l'apparition de la raie à 0,99 nm relative à la phase intermédiaire $\text{NaHZr}(\text{PO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Cette dernière se forme systématiquement à pH compris entre 3 et 6 comme rapporté par des études précédentes (§ III.1.1.5). En présence de Ca^{2+} -ZrP, l'effet tampon est moins marqué qu'en présence de α -ZrP. Dans ce contexte, l'échange de Ca^{2+} par Na^+ de l'électrolyte a été probablement partiel, suite à un relargage, éventuel, des ions Ca^{2+} de surface et non de ceux interfeuilletés comme en témoigne les spectres DRX représentés sur la figure III.37.

III.2.1.2 Courbes potentiodynamiques

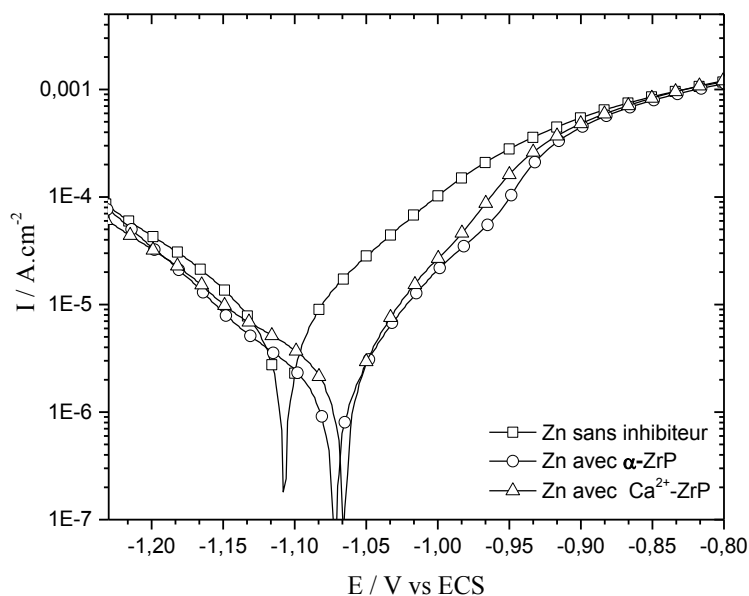


Figure III.38. Courbes de polarisation du zinc dans une solution NaCl (0,1 M) après 48 h d'immersion en absence et en présence d'inhibiteurs

Les courbes de polarisation du zinc après 48 h d'immersion dans la solution corrosive en présence de α -ZrP ou Ca^{2+} -ZrP illustrées sur la figure III.38, montrent une diminution de la densité de courant en présence de α -ZrP ($1,4 \times 10^{-6} \text{ A.cm}^{-2}$) et de Ca^{2+} -ZrP ($1,8 \times 10^{-6} \text{ A.cm}^{-2}$) par rapport à la densité du courant de corrosion en leur absence ($5,4 \times 10^{-6} \text{ A.cm}^{-2}$). En présence des deux inhibiteurs, on a principalement une diminution de la cinétique de la réaction anodique, avec un léger anoblissement du potentiel de l'électrode du zinc sans obtention de véritable plateau de passivation.

III.2.1.3 Analyse par Spectroscopie d'impédance électrochimique et modélisation des résultats

L'enregistrement des spectres d'impédance électrochimique du zinc en fonction du temps d'immersion nous permet de caractériser, plus précisément, le comportement électrochimique de la surface du métal. Les résultats des mesures SIE sont donnés dans la représentation de Bode (figure III.39) après 6 heures, 15 heures et 33 heures d'immersion, sans inhibiteur (Figure III.39a), en présence de α -ZrP (Figure III.39b) ou Ca^{2+} -ZrP (Figure III.39c).

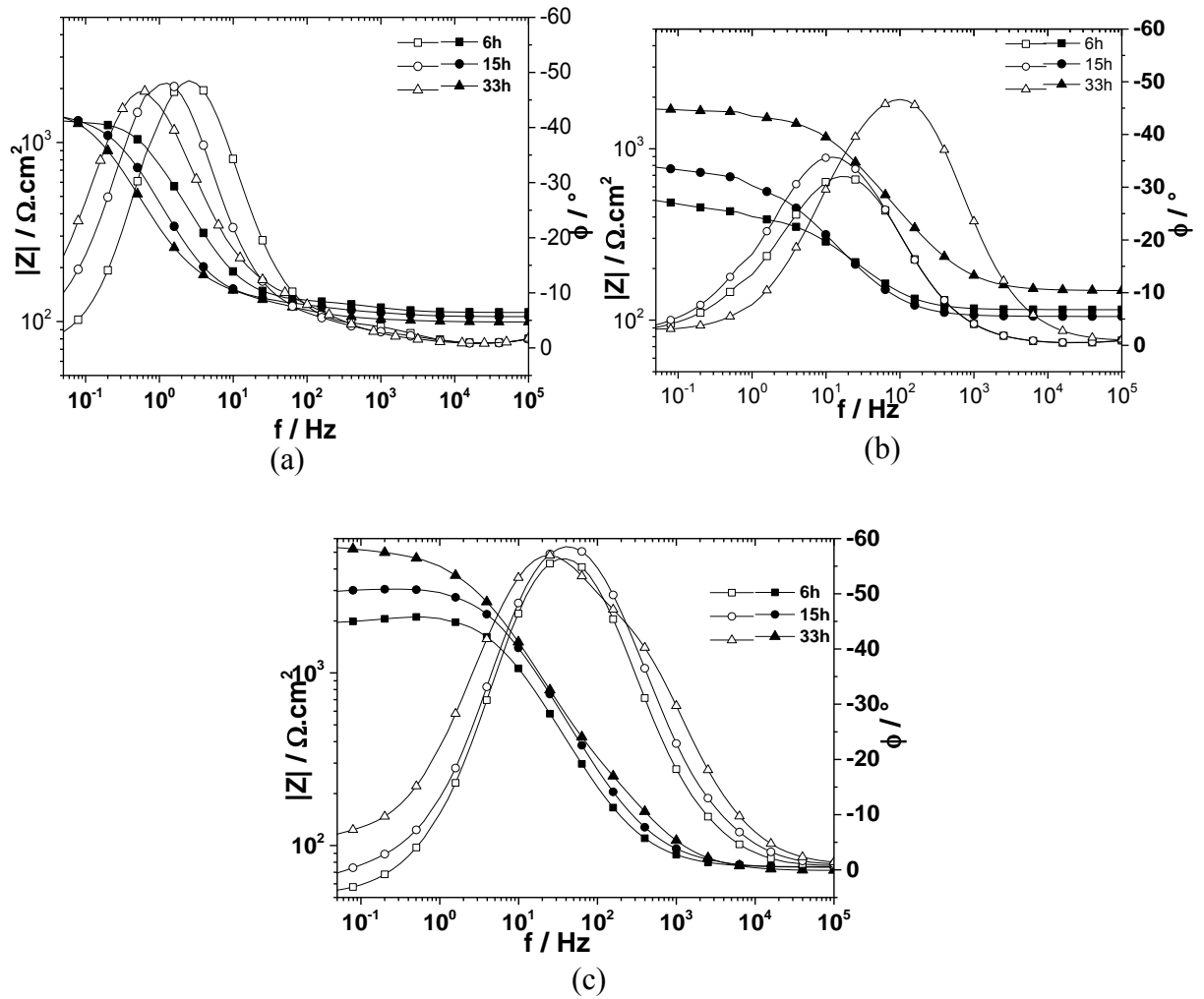


Figure III.39. Diagrammes d'impédances d'immersion de Zn dans une solution NaCl (0,1 M) durant 6, 15 et 33 h(a) sans inhibiteur, (b) en présence de α -ZrP, et(c) en présence de Ca^{2+} -ZrP

Les spectres obtenus peuvent être bien décrits en considérant un phénomène de relaxation, caractérisé par une seule constante de temps (R, CPE), représenté par un simple circuit équivalent (figure III.40).

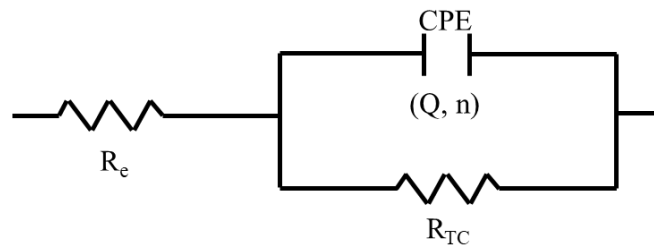


Figure III.40. Circuit équivalent en absence ou en présence de α -ZrP ou Ca^{2+} -ZrP

En fait, la corrosion du zinc dans le NaCl à pH neutre, est principalement contrôlée par la réaction de transfert de charge, comme mentionné par d'autres auteurs [23]. Les paramètres électriques déduits de la modélisation des données expérimentales enregistrées après 33 heures d'immersion sont rassemblés dans le tableau III.4.

Il est à rappeler que la résistance R_e correspond à la résistance de l'électrolyte, la résistance R_{tc} est attribuée à la résistance de transfert de charge à l'interface métal / électrolyte tandis que la constante d'élément de phase CPE est décrite par l'impédance :

$$Z_{CPE} = [Q (j\omega)^n]^{-1} \quad (III.7)$$

Où : Q est le paramètre de la constante d'élément de phase, ω est la fréquence angulaire (en s^{-1}), et j est la partie imaginaire

Cependant, les valeurs Q ne sont pas adéquates pour décrire le comportement capacitif de l'interface, puisque les processus de corrosion survenant sur le zinc entraînent une surface hétérogène qui induit une distribution bidimensionnelle du courant et du potentiel à la surface. Dans ce cas, une capacité effective C_{eff} peut être calculée par la relation (III.8) [24].

$$C_{eff} = \left[Q_1 \left(\frac{1}{R_e} + \frac{1}{R_{tc}} \right)^{n-1} \right]^{1/n} \quad (III.8)$$

Dans notre cas le paramètre « n » est compris entre 0,6 et 0,7 comme en témoigne le Tableau III.4 regroupant les différents paramètres des circuits équivalents proposés.

Pour les trois échantillons, la valeur de R_e est de l'ordre de $100 \Omega \cdot cm^2$, correspondant à la résistance de l'électrolyte NaCl (0,1 M). Au début de l'immersion (6 heures), après l'ajout de α -ZrP, la résistance de transfert de charge R_{tc} , donnée par le module d'impédance $|Z|$ à basse fréquence (Figure III.39b) devient plus faible qu'en absence d'inhibiteur. Il est à signaler que la forte teneur en H^+ libérés par le matériau α -ZrP provoque une forte diminution du pH près de la surface du zinc et par conséquent, une augmentation de la vitesse de corrosion aux premiers instants de l'immersion. Cependant, avec le temps (33 heures d'immersion), la valeur R_{tc} augmente pour dépasser légèrement celle mesurée sans inhibiteur (Tableau III.4).

En présence de Ca^{2+} -ZrP, R_{tc} est importante dès le début de l'immersion (Figure III.39c) et croît pour atteindre la valeur de $4600 \Omega \cdot cm^2$ après 33 heures d'immersion. On constate qu'en présence de Ca^{2+} -ZrP, ou de α -ZrP et pour des temps d'immersion longs, la résistance du zinc

à la corrosion est accrue. L'ajout de α -ZrP ou Ca^{2+} -ZrP s'avère offrir une efficacité d'inhibition de la corrosion de 25 % et 77 % respectivement. Ces résultats sont confirmés par la valeur de la capacité effective calculée. Ainsi, en présence des inhibiteurs à base de α -ZrP, les valeurs de la capacité ont un ordre de grandeur d'environ $1 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ ce qui indique la présence d'une couche d'oxyde passive comme ZnO [25], alors qu'elle est d'environ $59 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ en absence d'inhibiteurs. Ce comportement est dû probablement à l'effet tampon de pH, près de la surface du zinc, assuré par ces composés comme signalé auparavant sur les figures III.36b. En effet, le pouvoir tampon de pH des pigments Ca^{2+} -ZrP, et α -ZrP, évite toute élévation spectaculaire du pH engendrée par la corrosion du zinc (réduction de O_2). Cette régulation du pH peut favoriser les conditions physicochimiques optimales pour la stabilisation de la couche protectrice d'oxyde. En plus, la libération de Ca^{2+} de surface, agissant comme inhibiteur de corrosion, permet d'améliorer le comportement protecteur des produits de corrosion comme déjà évoqué dans l'étude de Ait Aghzzaf [26].

Tableau III.4. Valeurs des composantes des circuits électriques équivalents

Echantillon	$R_e /$ $\Omega\cdot\text{cm}^2$	$R_{ct} /$ $\Omega\cdot\text{cm}^2$	n	Q / $S s^n \text{cm}^{-2}$	$C_{eff} /$ Fcm^{-2}
Sans inhibiteur	106	1082	0,70	$2,8 \times 10^{-4}$	$5,9 \times 10^{-5}$
Avec α -ZrP	151	1437	0,65	$3,2 \times 10^{-5}$	$1,7 \times 10^{-6}$
Avec Ca^{2+} -ZrP	73	4621	0,69	$2,5 \times 10^{-5}$	$1,5 \times 10^{-6}$

III.2.1.4 Caractérisation des produits de corrosion

Afin de comprendre le mode de protection du zinc assuré par α -ZrP et Ca^{2+} -ZrP, les produits de corrosion ont été analysés par DRX (Figure III.41) et MEB (Figure III.42) après immersion de Zn dans la solution corrosive pendant 5 jours.

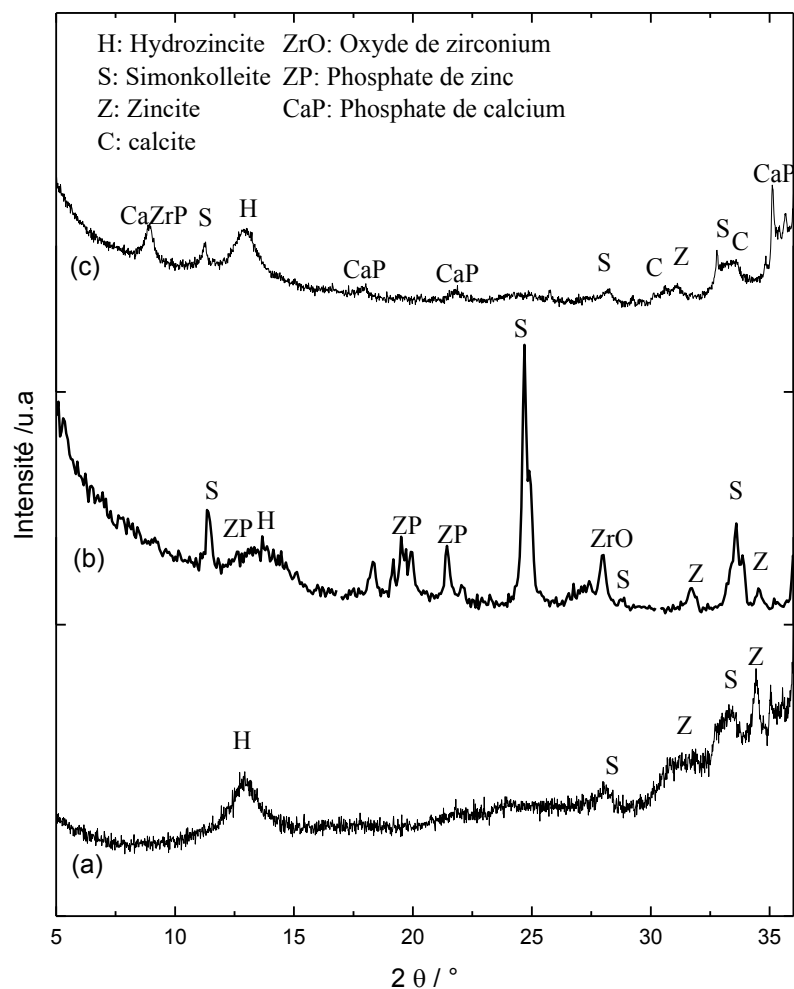


Figure III.41. Spectres DRX de zinc après immersion dans une solution NaCl (0,1 M) en absence d'inhibiteurs (a), en présence de α -ZrP(b), et Ca^{2+} -ZrP (c)

En absence d'inhibiteurs, la surface du zinc est rapidement recouverte d'un film continu poreux, sous forme de billes sphériques (forme de chrysanthème), de diamètre allant de 3 à 6 μm (Figure III.42a). Cette forme est caractéristique de l'hydrozincite $[\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2]$ (fichier JCPDS: 00-014 -0256), d'après les réflexions à $13,3^\circ$; $19,93^\circ$; $24,36^\circ$ et $44,6^\circ$ en 2θ (6,66 ; 4,44 ; 3,64 et 2,25 nm respectivement) ; et la simonkolleite $[\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{Cl})_2, \text{H}_2\text{O}]$ (fichier JCPDS N° : 00-007-0155) confirmée par l'apparition des raies à $11,23^\circ$; $24,85^\circ$; $28,12^\circ$; $33,5^\circ$; $36,07^\circ$; $50,86^\circ$ en 2θ correspondant à 7,86 ; 3,57 ; 3,17 ; 2,78 ; 2,67 ; et 1,79 nm respectivement (Figure III.41a). Les réflexions à $31,6^\circ$, $34,33^\circ$ et $36,09^\circ$ correspondant à 2,82, 2,60 et 2,48 nm respectivement mentionnent également la présence de la zincite ZnO (fichier JCPDS N° : 01-079-0208) à la surface de cet échantillon. Globalement, les produits de corrosion, en absence d'inhibiteur, constituent une couche très poreuse, ce qui corrobore les mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique.

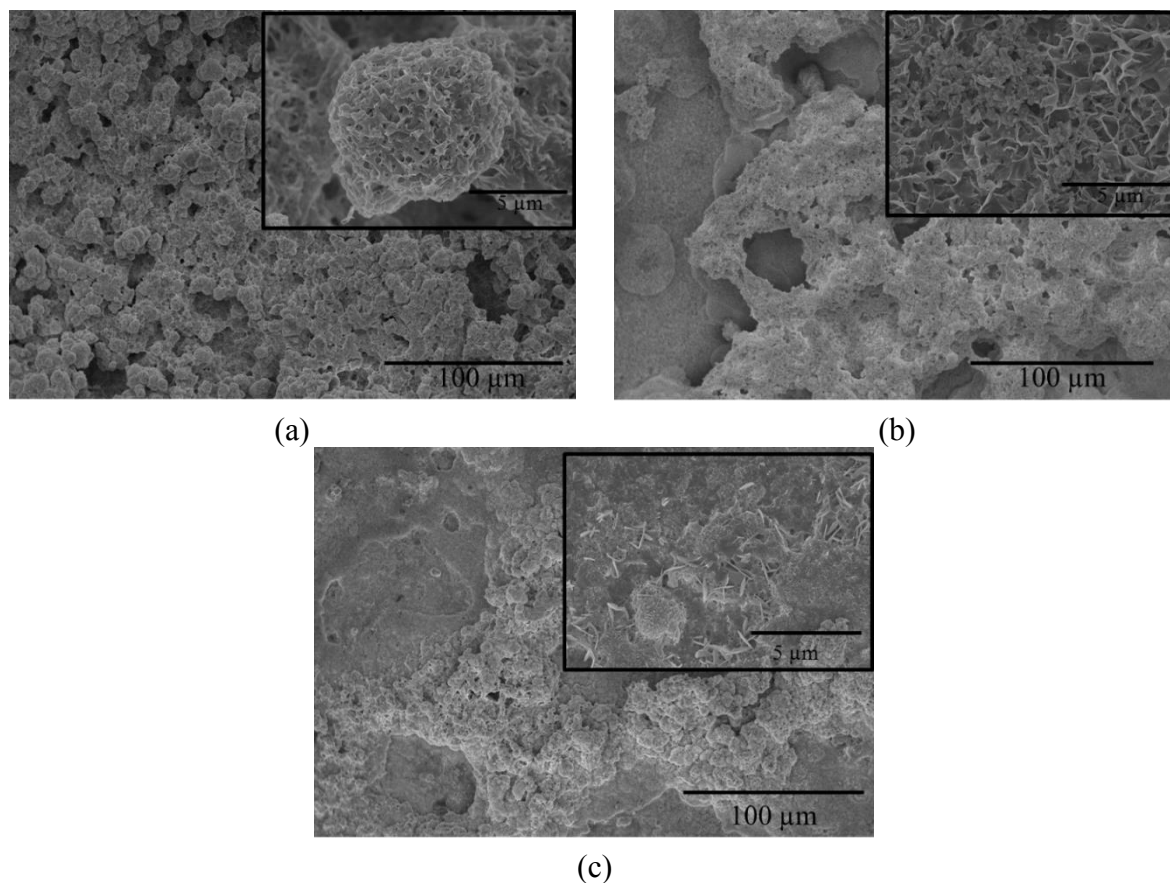
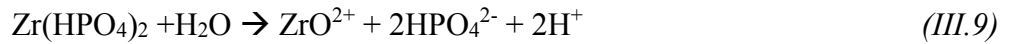


Figure III.42. Micrographies MEB de la surface du zinc après immersion dans une solution NaCl (0,1 M) en absence d'inhibiteurs (a), en présence de α -ZrP (b), ou Ca^{2+} -ZrP (c)

La figure III.41b illustre les DRX de la surface du zinc en présence de α -ZrP après 48 h d'immersion. Elle montre des réflexions correspondant à l'hydrozincite ($\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$), ainsi qu'à la simonkolleite ($\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (fichier JCPDS: 00-007-0155), et d'autres réflexions qui peuvent être attribuées à la zincite ZnO (fichier JCPDS: 01-079-0208). De même, il convient de noter la précipitation de l'oxyde de zirconium (ZrO_2), comme en témoigne la présence du pic correspondant à $27,94^\circ$ ($d = 3,19 \text{ nm}$) (JCPDS Fichier: 00-001-0750).

Dans le but d'élucider le mécanisme donnant lieu aux différents produits de corrosion mis en évidence par DRX, un suivi de la solubilité de α -ZrP, dans la solution NaCl, grâce à l'analyse par ICP-MS d'une part et la mesure du pH d'autre part, a été élaboré sur le surnageant à différents temps d'immersion. Les résultats de ces analyses, consignés dans le tableau III.5, montrent que les concentrations de P et Zr sont pratiquement constantes pendant le temps d'immersion, 11×10^{-2} et $33 \times 10^{-3} \text{ mmol/L}$ pour P et Zr respectivement avec une chute de la teneur en zirconium pour les temps d'immersion les plus longs. Par ailleurs, la dissolution de

α -ZrP dans la solution NaCl, qui est normalement assurée par la réaction (III.9), donne des concentrations pour Zr et P avec un facteur 3 en faveur de ce dernier.



Cette différence peut être due à l'épuisement du surnageant en ion zirconium qui précipite sous forme ZrO_2 selon la réaction III.10 même aux pH acides (~ 3,8) d'après le diagramme de Pourbaix (Figure III.43) [27]. ZrO_2 constituera donc avec ZrP, le solide qui sera séparé du surnageant lors de la filtration précédant chaque analyse ICP-MS. Cet oxyde métallique précipite sur les sites micro-cathodiques des surfaces métalliques, ce qui explique la présence de ZrO_2 parmi les produits de corrosion. Ainsi, l'ion HPO_4^{2-} issu de la dissolution (réaction III.9), tend fortement à se dissocier en ions H^+ et PO_4^{3-} selon la réaction (III.11) [28].

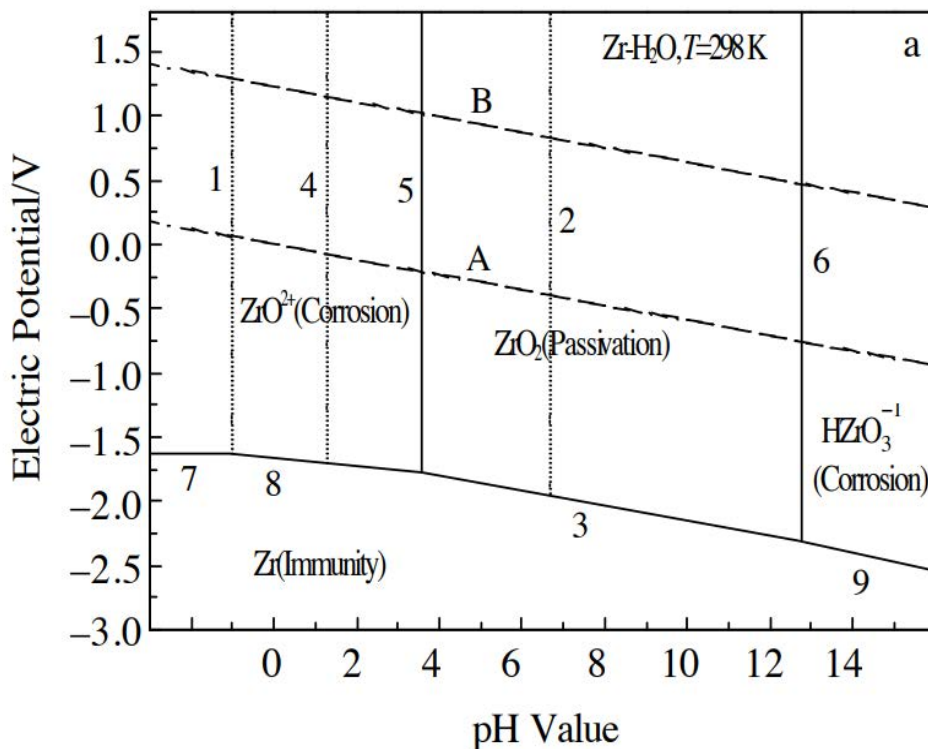


Figure III.43. Diagramme de Pourbaix de Zr

Tableau III.5. Concentrations en mmol/L de P et Zr déterminées par ICP avec le suivi du pH pendant 168 h d'immersion

	1 h	24 h	48 h	168 h
pH	3,86	3,67	3,58	3,15
P (mmol/L)	11×10^{-2}	10×10^{-2}	11×10^{-2}	10×10^{-2}
Zr (mmol/L)	33×10^{-3}	33×10^{-3}	33×10^{-3}	33×10^{-3}
Ratio P/Zr	3	3	3	3

La présence de la réflexion supplémentaire observée à $2\theta = 11,28^\circ$; $19,49^\circ$; $27,85^\circ$ et $42,82^\circ$ (7,83 ; 4,55 ; 3,2 et 2,11 nm respectivement) sur la figure III.42b désignent la formation de $Zn_3(PO_4)_2$ (fichier JCPDS: 00-010-0333). Ce produit précipite, à priori, suite à la réaction entre Zn^{2+} issu de l'oxydation du zinc et PO_4^{3-} libéré par α -ZrP, pour assurer la protection anodique de l'électrode de zinc dans la solution NaCl selon la réaction III.12 suivante :



L'ensemble de ces réactions contribuent à la diminution du pH, ce qui explique les faibles valeurs du pH observées (Tableau III.5), et par la suite le caractère « acide » de α -ZrP.

En présence de Ca^{2+} -ZrP, l'analyse DRX (Figure III.41c) montre la coexistence des réflexions correspondant à :

- la zincite (fichier JCPDS: 01-079-0208),
- l'hydrozincite (fichier JCPDS: 00-014 -0256),
- la simonkolleite, (fichier JCPDS: 00-007-0155),
- le calcium phosphate de zirconium Ca^{2+} -ZrP identifiés au paragraphe précédent,
- le phosphate de calcium $Ca_3(PO_4)_2$ (JCPDS file:01-086-1585),
- et la calcite $CaCO_3$ (JCPDS fichier: 01-089-1304) qui est le produit de la réaction décrite par l'équation (III.13) entre les ions calcium libérés par Ca^{2+} -ZrP et les carbonates présents dans la solution après dissolution du dioxyde de carbone dans l'électrolyte.



Cette libération ou relargage des ions Ca^{2+} , en milieu proche du neutre, ne concerne que les Ca^{2+} de surface mais pas ceux interfeuilletés comme signalé précédemment. Aussi, l'étude portant sur la désintercalation des Ca^{2+} [29] a montré que celle-ci n'est possible qu'à un pH

inférieur ou égal à la valeur de $pK_a=2,5$ du couple acido-basique de $Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O / CaZr(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ [29]. Cela est clairement confirmé par l'analyse DRX de Ca^{2+} -ZrP après immersion dans la solution NaCl à différentes valeurs de pH (figure III.44). Ainsi, à $pH=1,6$ la désintercalation des cations Ca^{2+} est complète selon l'analyse DRX. En revanche, pour des pH compris entre 4 et 9,4 (supérieurs à pK_a), l'existence du pic caractéristique de Ca^{2+} -ZrP à $2\theta = 8,79^\circ$ avec une distance réticulaire d'environ 0,98 nm témoigne que le relargage des Ca^{2+} n'a pas eu lieu.

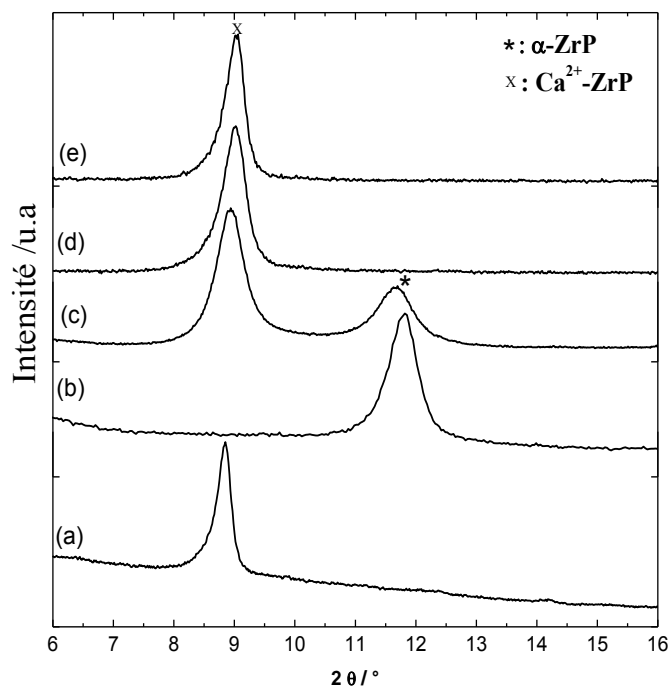


Figure III.44. DRX de Ca^{2+} -ZrP immergé dans NaCl 0,1 M pendant 3 jours à $pH = 1,6$ (b), $pH = 2,3$ (c), $pH = 4$ (d), $pH = 9,4$ (e). (a) DRX de Ca^{2+} -ZrP comme référence

La micrographie MEB (Figure III.42c) présente une couche supérieure hétérogène confirmant la coexistence des différentes phases précitées, en plus de nanoparticules uniformes et plus compactes de calcite, sous forme de grains de riz, de taille moyenne de 500 nm. Celles-ci jouent le rôle de barrière vis-à-vis des espèces chimiques « moteurs » de corrosion [26]. Une sous couche de zincite, sous forme de nanotubes, a pu être, également, mise en évidence. Ce résultat est en parfait accord avec l'analyse de DRX (Figure III.41) vue précédemment.

III.2.2 Comportement en corrosion du zinc revêtu en présence de ZrP modifié par le Ca^{2+}

Les résultats prometteurs de l'étude électrochimique de l'inhibition de la corrosion du zinc nu par α -ZrP et Ca^{2+} -ZrP ont conduit à l'étude du comportement du zinc revêtu de résine alkyde chargée ou non par 5 % de ZrP (noté RA-ZrP), et de son dérivé totalement échangé par

le calcium (noté RA-Ca²⁺-ZrP). Dans ce sens, une électrode de zinc (11,32 cm²) peinte de ladite résine a été testée dans un milieu NaCl (0,5 M).

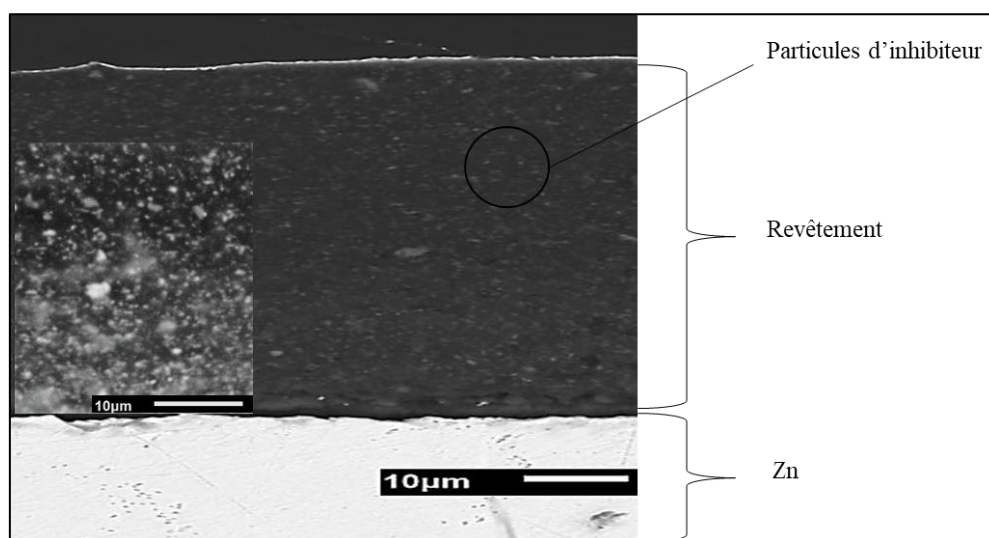


Figure III.45. Micrographie de la coupe transversale de Zn revêtu par la résine alkyde chargée d'inhibiteur (α -ZrP ou Ca²⁺-ZrP)

L'observation en MEB des coupes transversales du matériau montre que les échantillons ont les mêmes micrographies, avec une finesse des particules de α -ZrP ou de Ca²⁺-ZrP et leur bonne dispersion dans le film polymérique (figure III.45). Le comportement électrochimique de ces plaques a été étudié par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) selon le dispositif expérimental décrit au chapitre II.

III.2.2.1 Description des diagrammes d'impédance

Les diagrammes d'impédance obtenus pour les différents temps d'immersion (192, 384, 576, et 768 heures) dans une solution NaCl agressive (0,5 M) enregistrés sur des substrats Zn revêtus d'une résine alkyde exempte d'inhibiteur (RA pure), ou bien chargée avec α -ZrP (RA-ZrP) ou Ca²⁺-ZrP (RA-Ca²⁺-ZrP), sont illustrés dans la figure III.46. Il est à noter que les résultats des premiers temps d'immersion ne sont pas indiqués vu que les résistances mises en jeu dépassent les limites des mesures du potentiostat utilisé. Comme indiqué par d'autres auteurs [30], l'efficacité de la protection contre la corrosion d'un revêtement polymérique peut être évaluée dans un premier temps en suivant la variation du module d'impédance mesurée à basse fréquence durant différents temps d'immersion.

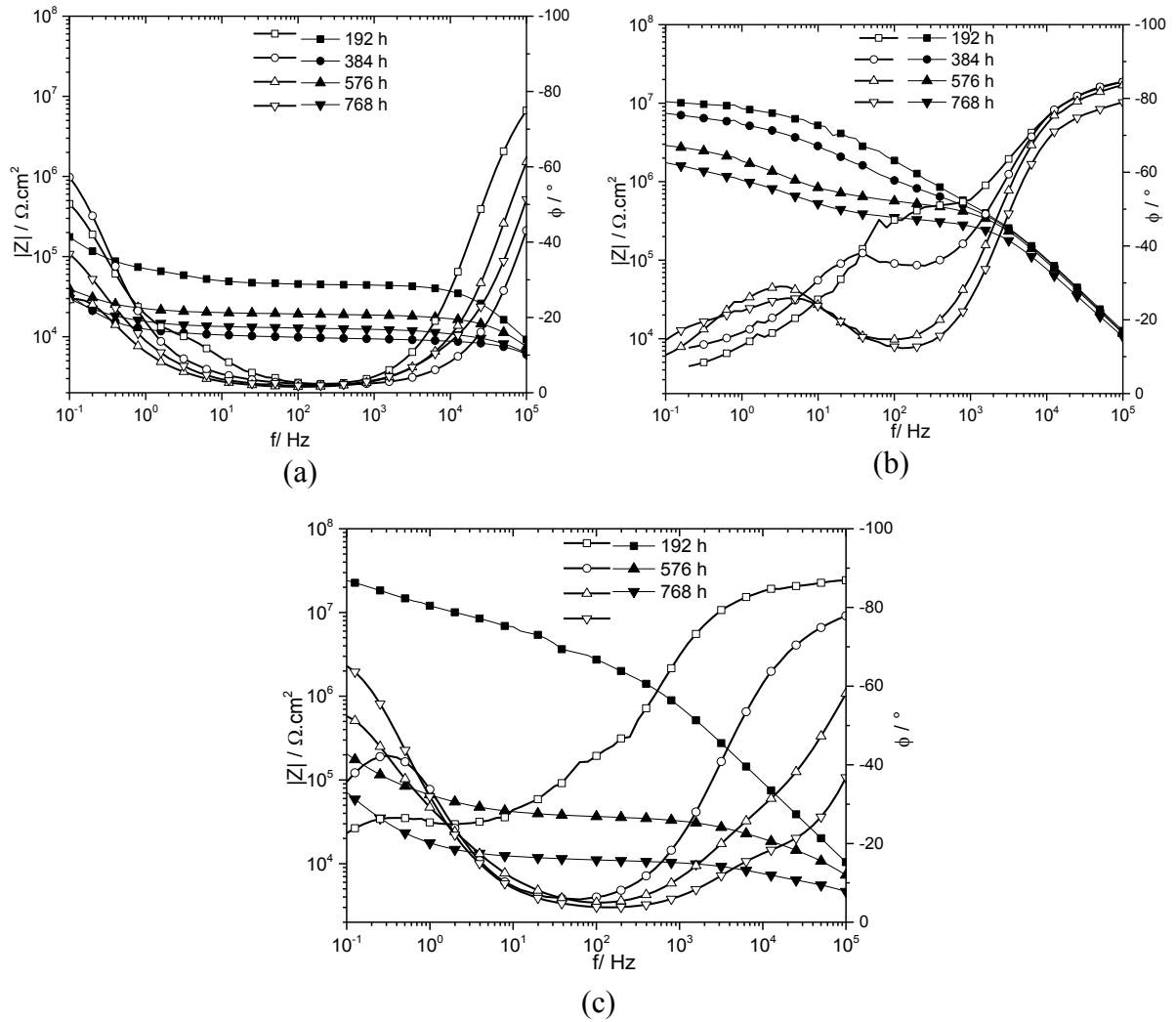


Figure III.46. Diagrammes d'impédance électrochimique du zinc revêtu par la RA pure (a), RA-ZrP (b) et RA-Ca²⁺-ZrP (c) dans une solution NaCl (0,5 M)

La figure III.47a représente la variation des modules d'impédance à 10 mHz ($|Z|_{10\text{mHz}}$) déduits des données de la figure III.46. Ces résultats révèlent qu'après 192 h d'immersion, le module d'impédance est d'environ $1,7 \times 10^5$, $1,04 \times 10^7$, et $2,41 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ pour la RA pure, celle chargée en α -ZrP (RA-ZrP), et en Ca²⁺-ZrP (RA-Ca²⁺-ZrP) respectivement, ce qui représente un facteur 61 pour RA-ZrP et 141 pour RA-Ca²⁺-ZrP par rapport au revêtement vierge (RA pure). Ce résultat dénote l'efficacité d'inhibition de la résine alkyde résultant de l'incorporation de α -ZrP ou Ca²⁺-ZrP pendant la première semaine d'immersion. Au-delà, le module d'impédance, diminue pour les revêtements RA-Ca²⁺-ZrP (de $2,41 \times 10^7$ à $7 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$), pour RA passant de $1,7 \times 10^5$ à $3 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$, et dans une moindre mesure pour RA-ZrP (de $1,04 \times 10^7$ à $1,74 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$). D'une manière générale, le module d'impédance des revêtements chargés est supérieur à celui du revêtement vierge.

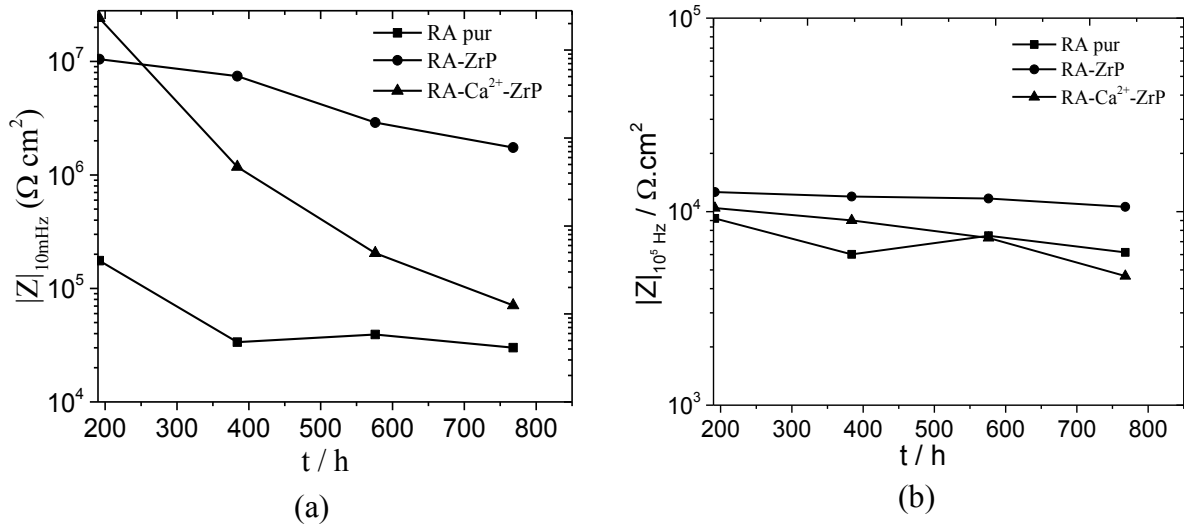


Figure III.47. Evolution des modules d'impédance obtenus dans la solution NaCl (0,5 M) pour le zinc revêtu par RA pure, RA-ZrP, et RA-Ca²⁺-ZrP : (a) à basse fréquence (10mHz), et (b) à haute fréquence (10⁵Hz)

Ces résultats indiquent que l'incorporation des charges de type α -ZrP dans la résine assure une amélioration de l'inhibition de la corrosion du zinc à long terme, ce qui est en parfaite corrélation avec les essais de corrosion effectués sur le métal nu.

En effet, on a constaté le caractère tampon de α -ZrP, et Ca²⁺-ZrP suite au relargage continu des H⁺ et Ca²⁺ respectivement, ce qui procure au revêtement, dans le cas où il est chargé en ces espèces, son efficacité, son auto-cicatrisation, et sa longévité.

Dès lors, l'efficacité de protection de chaque revêtement peut être calculée par l'équation (III.14). Il est à noter que Rp correspond aux modules d'impédance aux basses fréquences.

$$\eta = \left[\frac{R_p \text{ (RA chargée)} - R_p \text{ (RA pure)}}{R_p \text{ (RA chargée)}} \right] \times 100 \quad (\text{III.14})$$

Rp (RA pure) : Résistance de polarisation du revêtement pur ;

Rp (RA chargée) : Résistance de polarisation du revêtement chargé par α -ZrP, et Ca²⁺-ZrP.

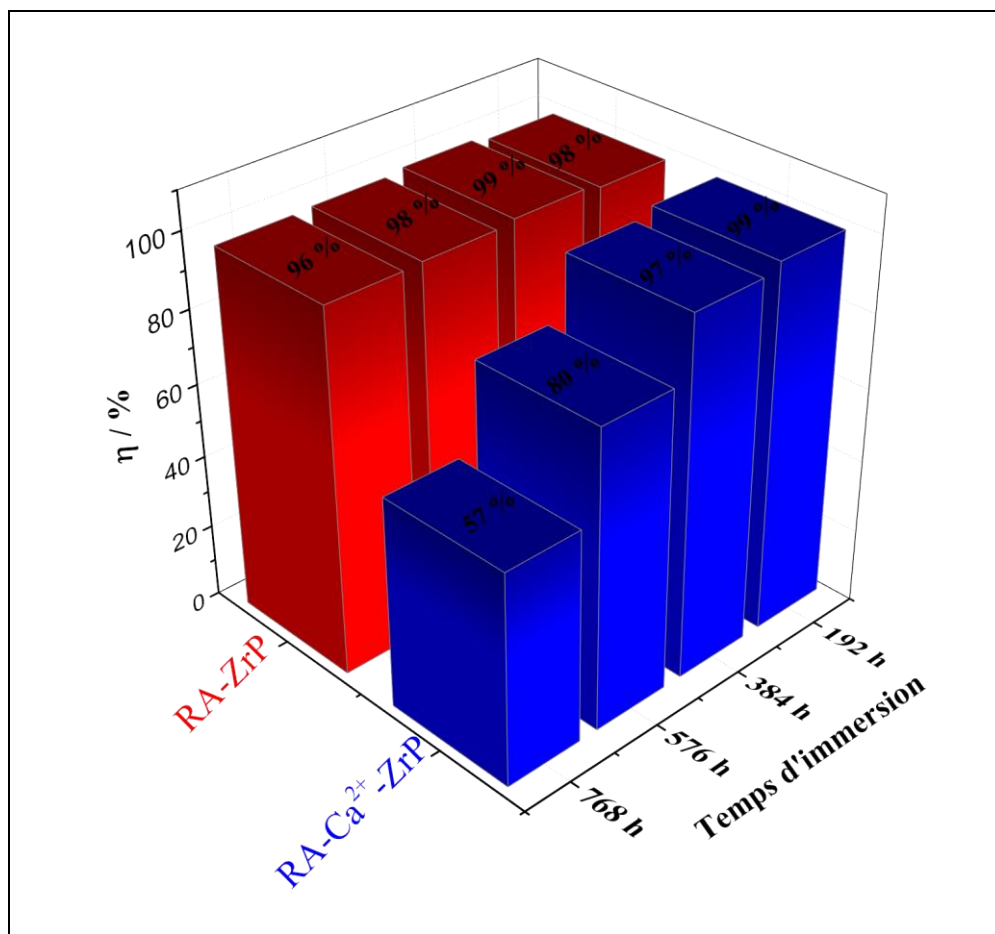


Figure III.48. Efficacité de protection contre la corrosion du zinc revêtu par RA-ZrP ou RA-Ca²⁺-ZrP pour différents temps d'immersion dans NaCl (0,5 M)

La figure III.48 montre que l'efficacité de protection contre la corrosion du zinc revêtu par RA-ZrP reste stable aux alentours de 99 % durant les différents temps d'immersion. Néanmoins, pour le zinc revêtu par RA-Ca²⁺-ZrP, on remarque une diminution de l'efficacité qui chute de 99 % à 57 % en fin d'immersion. Cette dernière est due, vraisemblablement à la détérioration des propriétés « barrière » du revêtement, confirmée par l'exploitation des résultats du module d'impédance à hautes fréquences ou résistance du revêtement) illustrée par la figure III.47b. En effet, dans la gamme haute fréquence du diagramme (Bode module et phase), les propriétés « barrière » associées au revêtement contenant les inhibiteurs sont liées à deux paramètres : la résistance du film polymérique R_c , nommée aussi par certains auteurs résistance des pores R_{pore} [31] et la capacité du film polymérique Q_c , à son tour, liée à l'épaisseur, à la surface et à la permittivité du revêtement polymérique par l'équation (III.15).

$$C = \epsilon_r \epsilon_0 \frac{A}{e} \quad (\text{III.15})$$

Avec :

ϵ_r : permittivité relative du revêtement organique

ϵ_0 : permittivité du vide ($8,854 \times 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$)

A : surface du revêtement organique en contact avec l'électrolyte

e : épaisseur du revêtement organique ($100 \mu\text{m}$)

La permittivité diélectrique de l'eau est ($80,4$ à 20°C) alors que pour les matériaux polymériques elle va de 4 à 8 [31]. De ce fait, les propriétés diélectriques du revêtement organique augmentent lorsque ce dernier absorbe de l'eau ; la valeur de Q_c est proportionnelle à la quantité d'eau absorbée par le revêtement polymérique. Il est connu que l'incorporation de pigments inhibiteurs de corrosion peut perturber les propriétés de la matrice [32, 33]. Pour notre cas, les valeurs du module d'impédance déduites des diagrammes SIE à haute fréquences (10^5 Hz) pour RA-ZrP et RA- Ca^{2+} -ZrP respectivement (Figure III.47b) montrent que l'incorporation de α -ZrP génère une amélioration des propriétés barrière initiales de la RA, alors qu'en présence du pigment Ca^{2+} -ZrP, il ne garde pas ses propriétés pour le long terme.

III.2.2.2 Modélisation des résultats par un circuit électrique équivalent

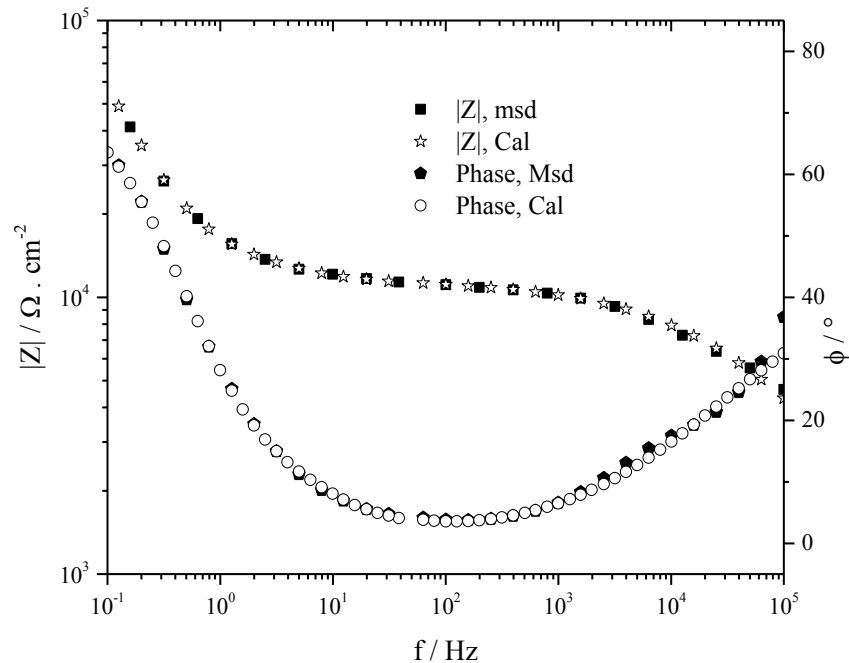


Figure III.49. Diagrammes de Bode modélisés du système RA- Ca^{2+} -ZrP, après 576 h d'immersion dans une solution NaCl ($0,5 \text{ M}$)

Les données des spectres d'impédance ont été simulées avec le logiciel ZSimpWin V3.22 de 10^5 à 10^{-1} Hz. La figure III.49 montre le bon accord entre les courbes expérimentales et les courbes obtenues par le modèle de la simulation.

Conformément aux études antérieures menées par Aït Aghzzaf et col [34], les spectres SIE enregistrés pendant les premières heures d'immersion du zinc revêtu dans la solution NaCl, montrent généralement, une constante de temps en raison des propriétés diélectriques du revêtement polymérique, qui peuvent être représentées par un circuit équivalent, constitué de la résistance de l'électrolyte (R_e) en série avec la résistance (R_c), et la capacité (C_c) de revêtement.

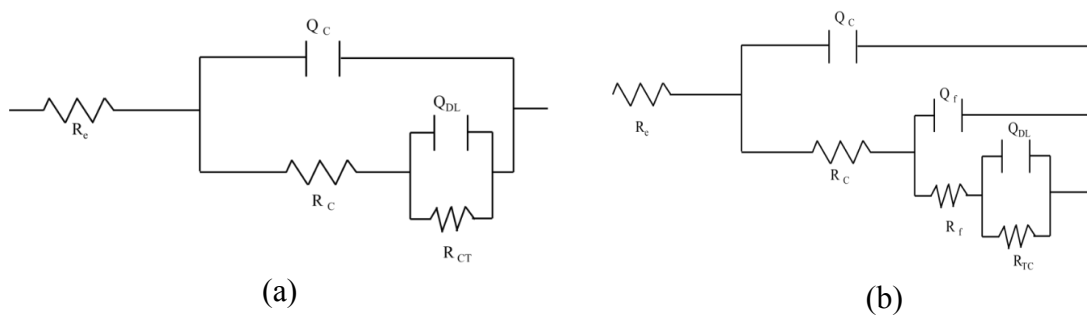


Figure III.50. Circuits électriques équivalents des électrodes de zinc revêtues,

(a) avant 576 h, et (b) après 576 h d'immersion dans NaCl (0,5 M)

Avec le temps d'immersion, un deuxième temps de relaxation, en plus du premier, apparaît dans les spectres d'impédance de tous les échantillons. Cette deuxième constante de temps peut être due au phénomène de transfert de charges lié aux réactions de corrosion se produisant à l'interface électrolyte / métal. Ceci peut être modélisé en ajoutant la résistance de transfert de charge (R_{tc}) et la capacité de double couche (Q_{dl}) dans le circuit électrique équivalent. Après une longue période d'immersion du zinc, le revêtement a subi des endommagements importants qui se manifestent par une troisième constante de temps observable aux basses fréquences entre 10 et 0,1 Hz, comme signalé par d'autres chercheurs [30]. Les données SIE de phase (figure III.46) semblent avoir une forme de cloche dissymétrique indiquant l'occurrence de deux ou trois constantes de temps. Pour les trois types de revêtements, les données SIE s'ajustent en considérant deux circuits électriques équivalents différents représentant les comportements électrochimiques, avant et après 576 h d'immersion, des interfaces métal / revêtement / électrolyte représentés par les figures III.50a et b. respectivement.

III.2.2.3 Étude des variations des différents paramètres en fonction du temps d'immersion

La résistance du revêtement R_c et sa capacité C_c ont été déduites de la simulation des diagrammes d'impédance correspondants issus de circuits électriques équivalents en fonction du temps d'immersion (figure III.51). R_c renseigne sur la faculté du revêtement à entraver la pénétration des espèces corrosives et à rendre tortueux leur accès à la surface métallique. Elle est considérée comme un paramètre clé pour l'évaluation des performances de protection du revêtement contre la corrosion du métal sous-jacent. A contrario, la capacité de revêtement (C_c) traduit la facilité de diffusion de l'eau et des espèces corrosives vers la surface métallique [35]. Par conséquent, la pénétration de ces dernières dans le revêtement polymérique conduit à l'augmentation de sa capacité.

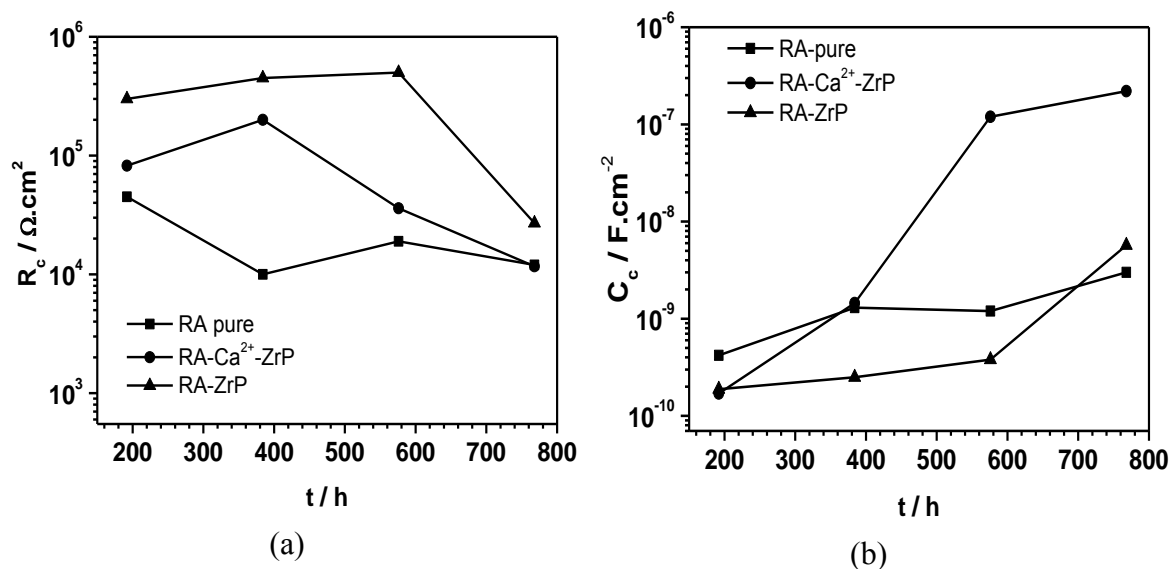


Figure III.51. Variation de la résistance (a), et de la capacité du revêtement (b) en fonction du temps d'immersion

La figure III.51a montre que R_c de RA-ZrP demeure, pendant toute la durée d'immersion, plus importante que celles des revêtements RA et RA- Ca^{2+} -ZrP. Aussi, la figure III.51b présentant la variation de C_c en fonction du temps d'immersion, montre la faiblesse de C_c de RA-ZrP par rapport à celles obtenues avec les revêtements RA pure et RA- Ca^{2+} -ZrP. Ces observations dénotent l'effet « barrière » assez prononcé dans le cas du revêtement chargé avec α -ZrP en comparaison avec ceux pur ou chargé avec Ca^{2+} -ZrP. En outre, tout au long de temps d'immersion, une diminution continue de R_c et une augmentation de C_c ont pu être observées. Comme expliqué auparavant, cela est dû à l'absorption de l'eau qui croît avec le temps

d'immersion et ce, pour les trois types de revêtements. Ces variations de R_c et C_c indiquent que les performances de RA pure et RA- Ca^{2+} -ZrP contre la diffusion d'entités corrosives et d'eau sont très limitées dans le temps. On note également que l'incorporation de α -ZrP augmente considérablement la résistance du revêtement vis-à-vis de la diffusion de l'eau, améliorant ainsi la protection contre la corrosion. L'usage de Ca^{2+} -ZrP comme charge dans la résine alkyde n'était pas très judicieux à cause, à priori, de la formation des pores et des défauts dans le film de peinture comme illustré par les photos prises après 768 h d'immersion des électrodes munies des trois revêtements précités (figure III.52)

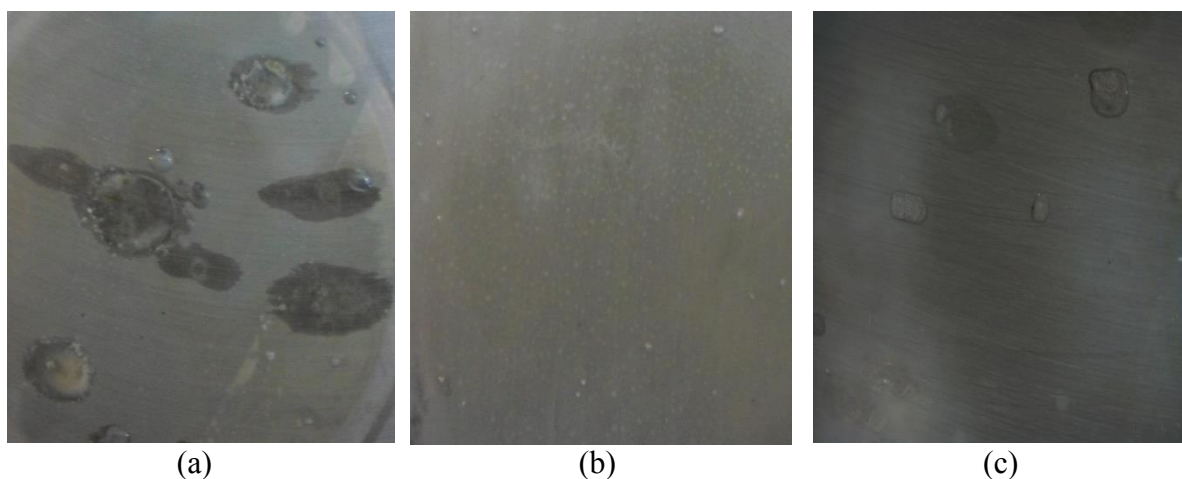


Figure III.52. Photos des électrodes de zinc revêtues par RA pure (a), RA-ZrP (b), et RA- Ca^{2+} -ZrP (c) après 768h d'immersion dans une solution NaCl (0,5 M)

III.2.2.4 Bilan

Le comportement électrochimique des électrodes de zinc revêtues par la résine alkyde chargée à 5 % en masse par ZrP ou Ca^{2+} -ZrP a été étudié par SIE dans une solution NaCl (0,5 M). Aux premières heures d'immersion, les résultats d'impédance montrent l'effet bénéfique de l'ajout de ces charges dans la résine alkyde pour l'inhibition de la corrosion du zinc. Les échantillons RA- Ca^{2+} -ZrP et RA-ZrP présentent des performances protectrices meilleures avec une efficacité inhibitrice de 99 % et 98 % respectivement. Toutefois, après 198 h d'immersion, alors que l'efficacité de protection reste quasi-stable pour RA-ZrP, elle chute jusqu'à 57 % en fin d'immersion pour RA- Ca^{2+} -ZrP. Ceci est dû aux mécanismes d'action de α -ZrP et Ca^{2+} -ZrP indiqués et traités dans la partie III.2.1, ainsi qu'à la conservation de l'effet « barrière » de α -ZrP contrairement à Ca^{2+} -ZrP, en raison de sa structure lamellaire sur la base du concept de « voie tortueuse » [36]. Ainsi, les plaquettes de α -ZrP forment une structure de paroi de brique

qui empêche la diffusion d'espèces chargées ou non après leur absorption dans la matrice polymérique. α -ZrP forme donc un excellent matériau de barrière pour les gaz et l'humidité.

Références

- [1] A. Clearfield, R. H. Blessing, and J. A. Stynes, "New crystalline phases of zirconium phosphate possessing ion-exchange properties," *J. Inorg. Nucl. Chem.*, vol. 30, no. 8, pp. 2249–2258, 1968.
- [2] J. H. de Boer, "Die Herstellung von reinen Zirkoniumsalzen aus Zirkoniuemerzen mit Hilfe der Phosphate," *Zeitschrift Anorg. und Allg. Chemie*, vol. 144, no. 1, pp. 190–196, Apr. 1925.
- [3] S. E. Horsley, D. V. Nowell, and D. T. Stewart, "The infrared and Raman spectra of α -zirconium phosphate," *Spectrochim. Acta Part A Mol. Spectrosc.*, vol. 30, no. 2, pp. 535–541, Feb. 1974.
- [4] A. Clearfield and J. A. Stynes, "The preparation of crystalline zirconium phosphate and some observations on its ion exchange behaviour," *J. Inorg. Nucl. Chem.*, vol. 26, no. 1, pp. 117–129, 1964.
- [5] S. J. Harvie and G. H. Nancollas, "The kinetics of ion exchange on crystalline zirconium phosphate," *J. Inorg. Nucl. Chem.*, vol. 30, no. 1, pp. 273–276, Jan. 1968.
- [6] A. Clearfield, W. L. Duax, A. S. Medina, G. D. Smith, and J. R. Thomas, "Sodium Ion Exchange of alpha-Zirconium Phosphate," *J. Phys. Chem.*, vol. 73, no. 10, pp. 3424–3430, 1969.
- [7] V. Y. Kotov, I. a. Stenina, and A. B. Yaroslavtsev, "Influence of anions on the kinetics of hydrogen/sodium ion exchange in a crystalline acid zirconium phosphate," *Mendeleev Commun.*, vol. 9, no. 2, pp. 50–52, 1999.
- [8] A. Dyer and F. T. Ocon, "Studies on crystalline zirconium phosphate-II. Self-diffusion of cations," *J. Inorg. Nucl. Chem.*, vol. 33, no. 9, pp. 3153–3163, Sep. 1971.
- [9] P. Vinisha Valsaraj and C. Janardanan, "Comparative studies on Proton conducting nature of Copper selective tin zirconium phosphate Cation exchanger with its single Salts counter parts," *Res. J. Chem. Sci. Res. J. Chem. Sci.*, vol. 4, no. 1, pp. 2231–606, 2014.
- [10] G. Alberti, "Syntheses, Crystalline Structure, and Ion-Exchange Properties of Insoluble Acid Salts of Tetravalent Metals and Their Salt Forms," *Acc. Chem. Res.*, vol. 11, no.

- 15, pp. 163–170, 1978.
- [11] G. Alberti, “Syntheses, Crystalline Structure, and Ion-Exchange Properties of Insoluble Acid Salts of Tetravalent Metals and Their Salt Forms,” *Acc. Chem. Res.*, vol. 11, no. 4, pp. 163–170, Apr. 1978.
- [12] A. Dyer and F. T. Ocon, “Studies on crystalline zirconium phosphate-I: Ion-exchanged forms of α -zirconium phosphate,” vol. 33, no. 1964, 1971.
- [13] L. Xu et al., “3D flowerlike α -nickel hydroxide with enhanced electrochemical activity synthesized by microwave-assisted hydrothermal method,” *Chem. Mater.*, vol. 20, no. 1, pp. 308–316, Jan. 2008.
- [14] J. W. Kauffman, R. H. Hauge, and J. L. Margrave, “Studies of reactions of atomic and diatomic chromium, manganese, iron, cobalt, nickel, copper, and zinc with molecular water at 15 K,” *J. Phys. Chem.*, vol. 89, no. 16, pp. 3541–3547, Aug. 1985.
- [15] G. Alberti, M. G. Bernasconi, M. Casciola, and U. Costantino, “Ion exchange of some divalent and trivalent cations on the surface of zirconium acid phosphate micro-crystals,” *J. Chromatogr. A*, vol. 160, no. 1, pp. 109–115, 1978.
- [16] G. Alberti, U. Costantino, and J. P. Gupta, “Crystalline insoluble acid salts of tetravalent metals—XIX: Na^+ -catalyzed H^+ , Mg^{2+} , and H^+ , Cs^+ ion exchanges on α -zirconium phosphate,” vol. 36, 1974.
- [17] F. C. Hawthorne and W. B. Simmons, “The crystal structure of zigrasite, $\text{MgZr}(\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$, a heteropolyhedral framework structure,” *Mineral. Mag.*, vol. 74, no. 3, pp. 567–575, Jun. 2010.
- [18] P. R. Bunker et al., “New rovibrational data for MgOH and MgOD and the internuclear potential function of the ground electronic state,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 239, no. 4–6, pp. 217–222, Jun. 1995.
- [19] L. Sun et al., “Effect of Crystallinity on the Intercalation of Monoamine in α -Zirconium Phosphate Layer Structure,” *University of Texas at Dallas*, College Station, Texas 77843-3123, 2005. It was first discovered in 1964 by Clearfield and Stynes. 11 The intercalation chemistry of,” no. 12, pp. 5606–5609, 2005.

- [20] M. Y. Kiriukhin and K. D. Collins, "Dynamic hydration numbers for biologically important ions," *Biophys. Chem.*, vol. 99, no. 2, pp. 155–168, Oct. 2002.
- [21] A. J. Jacobson, L. F. Nazar, A. J. Jacobson, and L. F. Nazar, *Intercalation Chemistry*. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2006.
- [22] X. G. Zhang, *Corrosion and Electrochemistry of Zinc*. Boston, MA: Springer US, 1996.
- [23] L. Fedrizzi, L. Ciaghi, P. L. Bonora, R. Fratesi, and G. Roventi, "Corrosion behaviour of electrogalvanized steel in sodium chloride and ammonium sulphate solutions; a study by E.I.S.," *J. Appl. Electrochem.*, vol. 22, no. 3, pp. 247–254, Mar. 1992.
- [24] G. J. Brug, A. L. G. van den Eeden, M. Sluyters-Rehbach, and J. H. Sluyters, "The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 176, no. 1–2, pp. 275–295, 1984.
- [25] X. G. Zhang, *Corrosion and Electrochemistry of Zinc*. Boston, MA: Springer US, 1996.
- [26] A. A. Aghzzaf, B. Rhouta, E. Rocca, A. Khalil, and J. Steinmetz, "Corrosion inhibition of zinc by calcium exchanged beidellite clay mineral: A new smart corrosion inhibitor," *Corros. Sci.*, vol. 80, pp. 46–52, Mar. 2014.
- [27] X. Chen et al., "Potential-pH diagrams of Zr-H₂O system at the increased temperatures," *Rare Met. Mater. Eng.*, vol. 33, no. 7, pp. 710–713, 2004.
- [28] J. Prospert, "Rapport CEA -R 2855," 1963.
- [29] I. Bouali, E. Rocca, D. Veys-Renaux, B. Rhouta, A. Khalil, and A. Aït Aghzzaf, "Ca²⁺-exchange in layered zirconium orthophosphate, α -ZrP: Chemical study and potential application for zinc corrosion inhibition," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 422, pp. 778–786, Nov. 2017.
- [30] Y. Liu et al., "An organic coating pigmented with strontium aluminium polyphosphate for corrosion protection of zinc alloy coated steel," *Prog. Org. Coatings*, 2016.
- [31] M. Del Grosso Destreri, J. Vogelsang, L. Fedrizzi, and F. Deflorian, "Water up-take evaluation of new waterborne and high solid epoxy coatings. Part II: electrochemical impedance spectroscopy," *Prog. Org. Coatings*, vol. 37, no. 1–2, pp. 69–81, Nov. 1999.

- [32] G. P. Bierwagen and T. K. Hay, "The reduced pigment volume concentration as an important parameter in interpreting and predicting the properties of organic coatings," *Prog. Org. Coatings*, vol. 3, no. 4, pp. 281–303, Dec. 1975.
- [33] R. E. Lobnig et al., "Development of a new experimental method to determine critical pigment-volume-concentrations using impedance spectroscopy," *Prog. Org. Coatings*, vol. 60, no. 1, pp. 1–10, Aug. 2007.
- [34] A. Aït Aghzzaf, B. Rhouta, E. Rocca, and A. Khalil, "Grafted palygorskite as containers of heptanoate for corrosion protection of steel in NaCl medium," *Corros. Sci.*, vol. 114, pp. 88–95, Jan. 2017.
- [35] S. Brockman, "Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy," *Appl. Note AC*, no. 1, pp. 1–13, 2003.
- [36] E. L. Cussler, S. E. Hughes, W. J. Ward, and R. Aris, "Barrier membranes," *J. Memb. Sci.*, vol. 38, no. 2, pp. 161–174, Aug. 1988.

Chapitre IV

Inhibiteurs de corrosion à base de α -ZrP intercalé par des composés organiques

IV.1 Caractérisations des matériaux	154
IV.1.1 Intercalation de 2-aminobenzimidazole (BIM)	154
IV.1.2 Intercalation de dodécylamine (DA)	164
IV.1.3 Intercalation du biopolymère cationique de chitosane (Cs-NH ₃ ⁺)	169
IV.2 Etude électrochimique	176
IV.2.1 Comportement en corrosion du zinc en présence de α -ZrP fonctionnalisé	176
IV.2.2 Comportement en corrosion d'acier en présence de α -ZrP intercalé	193
Références	206

Le présent chapitre aborde, dans sa première partie, l'étude des propriétés d'intercalation de α -ZrP par des composés organiques tels que le 2-aminobenzimidazole, la dodécylamine et le chitosane protoné. Sa deuxième partie, sera dédiée à l'étude de l'effet inhibiteur de la corrosion du zinc et de l'acier d'une part à l'état nu au contact d'une solution NaCl (0,1 M) en présence des matériaux de α -ZrP fonctionnalisés. D'autre part en étant revêtus par une peinture à base de résine alkyde chargée par les particules de α -ZrP intercalés. Afin de comparer les performances inhibitrices de nos matériaux, un inhibiteur de corrosion commercial, à savoir le triphosphate d'aluminium (ATP) sera utilisé comme additif anticorrosion de référence.

IV.1 Caractérisations des matériaux

Cette première partie sera consacrée aux caractérisations physico-chimiques des différents matériaux à base de α -ZrP fonctionnalisé via l'intercalation des composés organiques en sein de son espace basal.

IV.1.1 Intercalation de 2-aminobenzimidazole (BIM)

a. Titration

L'étude de l'intercalation de 2-aminobenzimidazole (désigné par BIM) a été suivie à température ambiante par titration de la dispersion de α -ZrP (0,5 % en masse) à l'aide de la solution du BIM (0,01M).

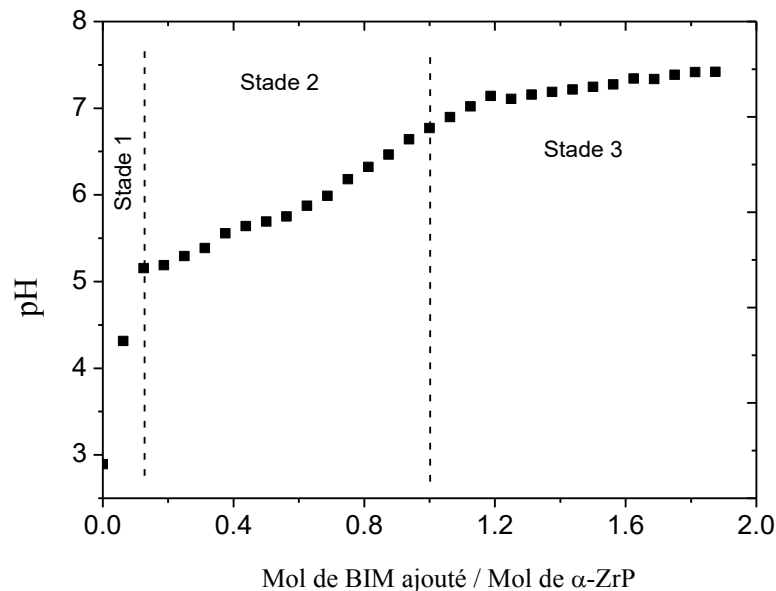


Figure IV.1. Titration de la dispersion aqueuse de α -ZrP-R (0,5 % masse) par une solution de 2-aminobenzimidazole (0,01 M) à température ambiante

L'allure de la courbe du suivi du pH de la dispersion en fonction du rapport entre les nombres de moles du BIM ajouté et de α -ZrP présent (Figure IV.1) révèle la présence de trois principales étapes distinctes. La première étape, caractérisée par un saut important du pH de 2,9 à 5,2 observé pour le quotient molaire BIM/ α -ZrP compris entre 0 et 0,14 qui est probablement dû à la neutralisation des protons H^+ de la surface externe des particules de α -ZrP par les entités d'amine. Ensuite, on assiste à une diminution dans la rampe de variation du pH qui augmente

à peine de 1,5 en passant de 5,2 à 6,7 lors de l'ajout d'environ 1 mole du BIM par mole de α -ZrP. Cette lente variation du pH peut être attribuée à l'intercalation des entités du BIM gouvernée par le phénomène de diffusion avant d'atteindre les protons H^+ labiles au sein des espaces interfeuillet de α -ZrP-R avec lesquels elles réagissent. Comme le BIM est une monoamine, il en appert que cette réaction acido-basique ne concerne qu'une mole des ions H^+ par mole de α -ZrP-R, ce qui est équivalent à la moitié de la CEC (6,6 meq/g) de α -ZrP. Au-delà du rapport molaire BIM/ α -ZrP égal à l'unité, on remarque que le pH varie très lentement en passant de 6,7 à 7,4 au fur et à mesure que la quantité du BIM ajouté augmente. Cette très faible variation du pH peut être due aux encombrements stériques créés par la première fraction équivalente à la moitié de CEC de α -ZrP des entités du BIM intercalée. Ainsi, la vitesse de diffusion de la deuxième fraction des entités de BIM, neutralisant progressivement le reste des protons au sein des galeries de α -ZrP, se voit réduite. Le pH final, atteint au bout de 3 jours de titration, est obtenu pour un rapport molaire BIM/ α -ZrP d'environ 1,84 proche de la valeur 2 correspondant à la CEC de α -ZrP. Ce résultat concorde parfaitement avec celui reporté par Costantino et col [1]. Ce qui signifie que les protons H^+ de ZrP-R ont totalement réagi avec les entités d'amine à hauteur de 2 moles de H^+ contre 2 moles du BIM. Dans ce cas, le pH reste quasiment constant aux alentours de 7,4 proche de celui de la solution des entités de BIM en excès.

b. Analyse structurale

La figure IV.2 reporte la superposition des diffractogrammes enregistrés sur les produits modifiés par le BIM obtenus à température ambiante et à 60 °C à partir des deux types de précurseurs α -ZrP-R et α -ZrP-H. Ces résultats montrent d'une part la disparition des pics relatifs à la phase α -ZrP de départ dans les composés dérivés à partir de α -ZrP-R obtenus à l'ambiante et lors du traitement à 60 °C ; et d'autre part le déplacement dans les deux cas de la réflexion basale de la position angulaire en 2θ d'environ $11,67^\circ$ (0,77 nm) à $4,37^\circ$ (2,02 nm). En revanche, les diffractogrammes enregistrés sur les produits dérivés en utilisant le précurseur α -ZrP-H révèlent que les pics de α -ZrP demeurent observables avec des intensités importantes lorsque la modification par le BIM est opérée à l'ambiante, et diminuent notablement lorsque celle-ci est menée à 60 °C en plus de la présence de la raie basale (002). L'augmentation de la distance basale d'environ 1,25 nm, observée dans tous les cas, traduit l'expansion des espaces interfeuillet de α -ZrP par intercalation des molécules de BIM.

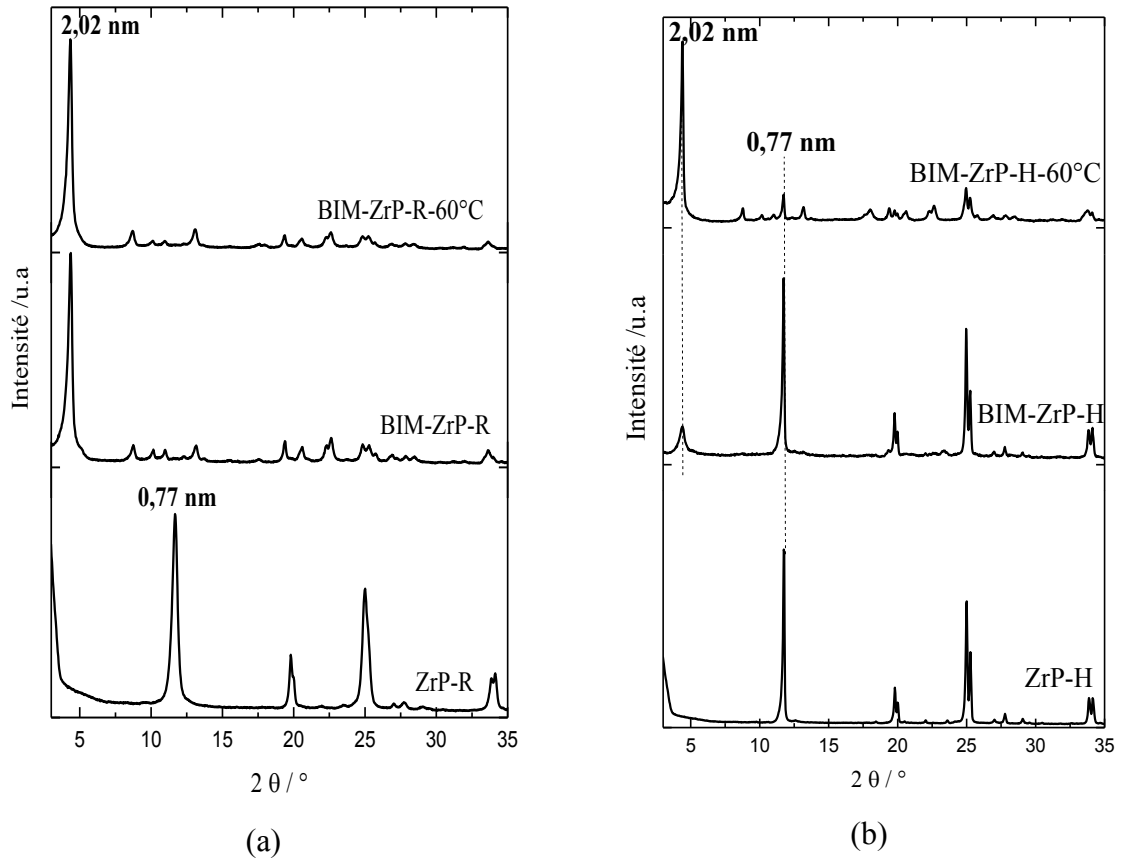


Figure IV.2. Diagrammes des RX de (a) ZrP-R et de ses dérivés BIM-ZrP-R et BIM-ZrP-R-60°C et (b) ZrP-H et de ses dérivés BIM-ZrP-H et BIM-ZrP-H-60°C

De plus, l'intercalation des molécules de BIM paraît s'accomplir, à l'instar des résultats obtenus dans le cas d'échange avec des cations métalliques, plus facilement dans α -ZrP moins cristallisé synthétisé sous reflux que dans celui le plus cristallisé élaboré par la méthode hydrothermale. Aussi, l'augmentation de la température lors du traitement de la dispersion de α -ZrP-H avec la solution du BIM semble améliorer la vitesse d'insertion.

A priori, et comme expliqué dans le chapitre I, les molécules de BIM peuvent s'y arranger soit parallèlement aux feuillets sous forme de bicouches dont l'une est liée au feuillet supérieur et l'autre au feuillet inférieur, soit sous forme de bicouches paraffiniques faisant un angle avec la surface basale du feuillet (Figure IV.3).

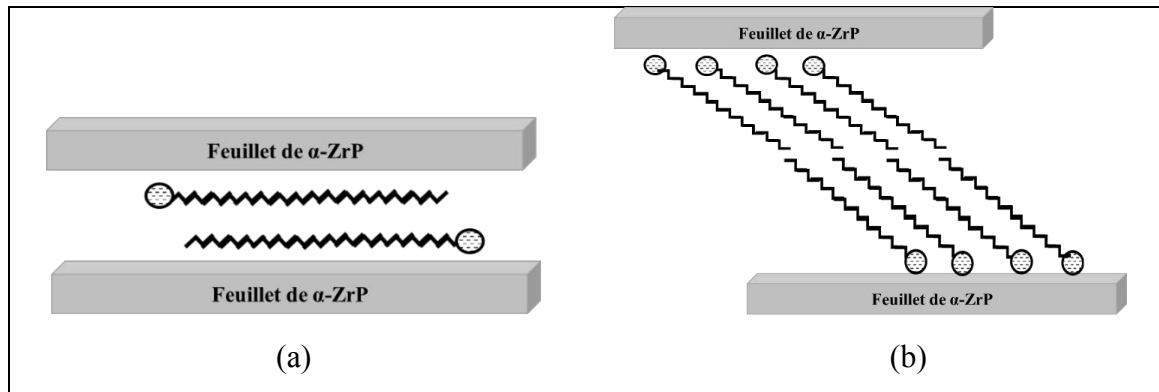


Figure IV.3. Arrangements possibles de molécules du BIM au sein de l'espace interfoliaire de α -ZrP, (a) : bicouches parallèles aux feuillets, et (b) : bicouches paraffiniques

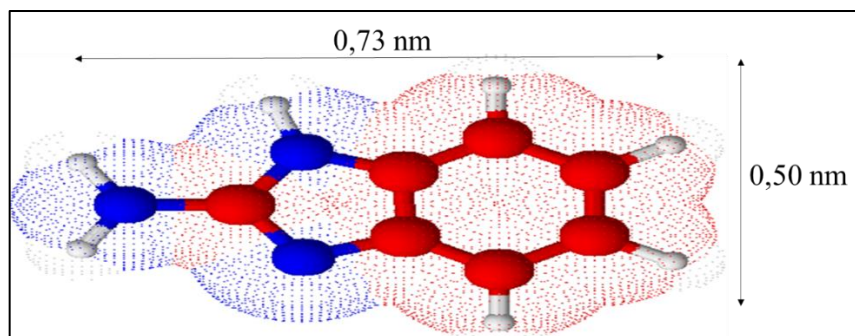


Figure IV.4. Projection 3D de la molécule de 2-aminobenzimidazole dans l'espace

Pour pouvoir trancher entre les deux conformations, il importe de connaître les dimensions de la molécule du BIM et les caractéristiques dimensionnelles des espaces interfeuillets. A cet égard, le calcul effectué par le logiciel ChemSketch montre que la molécule du BIM présente une longueur d'environ 0,73 nm et une largeur d'à peu près 0,50 nm (Figure IV.4); ce qui correspond à une surface d'environ 0,36 nm². Ainsi, le diamètre de section transversale du 2-aminobenzimidazole de 0,50 nm est supérieur à la taille de la cavité zéolitique dans les espaces interfeuillets de 0,26 nm de α -ZrP [2] ; ce qui permet à priori de prévoir des difficultés d'ordre stérique vis-à-vis de la diffusion des entités du BIM au sein des espaces interfeuillets de α -ZrP.

Si on suppose que les molécules du BIM se disposaient au sein des espaces interfoliaires de α -ZrP parallèlement aux feuillets, elles auraient causé, en tenant compte de l'épaisseur $e = 0,63$ nm du feuillet de α -ZrP-R [3], un écartement des feuillets d'environ 1,13 nm ($= 0,63 + 0,50$ nm (Largeur ou hauteur de BIM selon sa disposition)) ce qui est très différent de l'expansion d'environ 1,39 nm (Δd) déterminée par DRX.

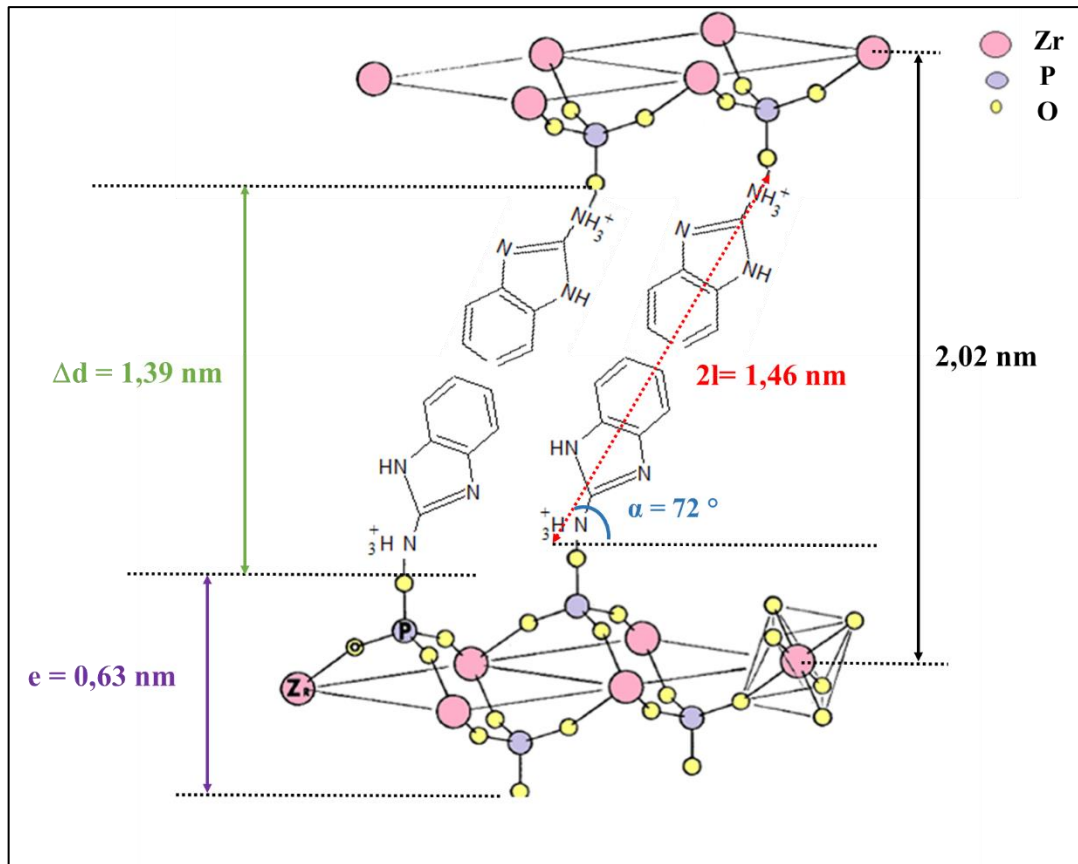


Figure IV.5. Arrangement en configuration de bicouches paraffiniques des entités du BIM au sein des espaces interfoliaires de α -ZrP-R

De plus, l'aire libre de sites actifs (protons), qui est aux alentours de $0,24 \text{ nm}^2$ [4] sur la surface des macroanions, est inférieure à la surface ($0,36 \text{ nm}^2$) de la section transversale de la molécule du BIM. De même, la distance entre deux oxygènes adjacents du même plan du feuillet de α -ZrP d'environ $0,53 \text{ nm}$ [4], entre lesquels se localisent les protons, est inférieure à la longueur ($\approx 0,73 \text{ nm}$) de la molécule BIM. Il appert de ces données que les entités du BIM ne peuvent pas s'organiser au sein des espaces interfoliaires parallèlement aux surfaces basales des feuillets sous forme de bicouches. Ainsi, les entités du BIM ne peuvent se disposer, apparemment dans les espaces interfoliaires de α -ZrP, que sous forme de bicouches paraffiniques, comme l'illustre schématiquement la Figure IV.5, en intercalant 2 moles de BIM par mole de α -ZrP dont l'angle d'inclinaison (α) est de l'ordre de 72° (calculé à l'aide de la relation IV.1). Cet arrangement semble être favorisé par le fait que les groupes -P-OH sis face à face sur les surfaces des feuillets supérieur et inférieur se trouvent décalés les uns des autres comme expliqué dans la revue bibliographique (chapitre I) ; ce qui offre des espaces suffisants aux molécules pour s'y arranger

en quinconce. De même, dans un tel arrangement, les interactions hydrophobes entre les groupes phényles se trouvent vraisemblablement minimisées.

$$\alpha = \text{Arcsin} \left(\frac{\Delta d}{2l} \right) \quad (\text{IV.1})$$

c. Analyse spectroscopique

Les spectres FTIR, correspondant aux composés de BIM pur et de ZrP fonctionnalisé par le BIM (BIM-ZrP), sont représentés sur la figure IV.6.

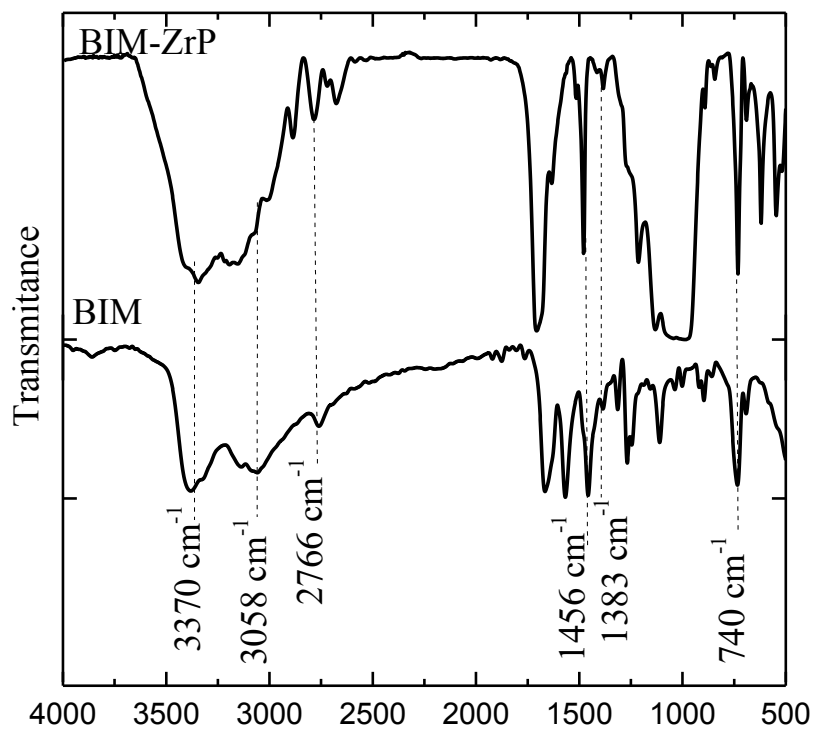


Figure IV.6. Spectres IR de BIM pur et de BIM-ZrP

La région 3000-4000 cm^{-1} , caractéristique des vibrations d'élongation des groupements hydroxyles du feuillet et de l'eau, apparaît plus complexe en raison vraisemblablement de la perturbation des groupements hydroxyles du feuillet due à leur réaction avec les entités du BIM au sein des espaces interfoliaires. A cet effet, on note la disparition des bandes de vibration d'élongation dans le composé dérivé BIM-ZrP, observables dans le composé précurseur α -ZrP déjà étudié dans le chapitre III (§ III.1.1.3) aux nombres d'onde 3595 et 3505 cm^{-1} correspondant aux pics des groupements OH et HOH respectivement. Comme reporté dans la

littérature [5], cette disparition est due à la modification de α -ZrP avec des espèces organiques. Par ailleurs, de nouvelles bandes pour BIM-ZrP vers 3370 et 3058 cm^{-1} sont clairement attribuées aux élongations de N-H et =C-H du fait de leur observation également dans le spectre du BIM pur.

La bande de déformation de =C-H apparaît vers 740 cm^{-1} . Dans la région 1000 - 1800 cm^{-1} , l'apparition dans le spectre du composé BIM-ZrP des bandes de vibration vers 1383 et 1456 cm^{-1} correspondent aux élongations des liaisons C-N et C=C respectivement, identifiées dans le composé BIM pur. Ce constat prouve que les molécules BIM sont bien intercalées au sein des espaces interfoliaires de α -ZrP. De même, dans la région $< 1000 \text{ cm}^{-1}$, la présence des bandes à 597 et 543 cm^{-1} attribuées aux modes de déformation de PO_4 confirme la préservation de la structure de α -ZrP. Toutefois, les positions de ces bandes apparaissent légèrement décalées par rapport à celles du précurseur α -ZrP, probablement en raison de la présence des molécules 2-aminobenzimidazole.

d. Analyse thermique

La Figure IV.7 montre les courbes d'analyse thermogravimétrique et leurs dérivées pour les deux échantillons BIM seul et α -ZrP-R intercalé par le BIM (BIM-ZrP).

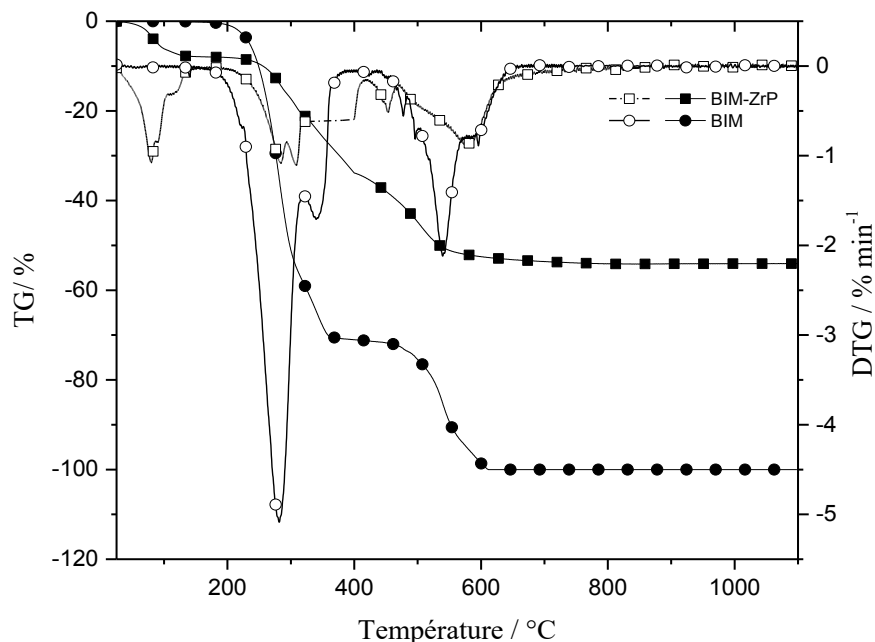


Figure IV.7. Thermogrammes ATG/DTG des échantillons de BIM-ZrP et BIM seul

Pour le BIM pur, le thermogramme correspondant (Figure IV.7) montre une première perte de masse importante (75 %) à un maximum de température d'environ 300 °C, et une deuxième de l'ordre de 25 % à un maximum de température de presque 550 °C comme le prouvent les pics intenses correspondants observés sur la courbe dérivée. Cette perte de masse est imputable à la pyrolyse totale du composé organique comme le prouve la détection in-situ par spectrométrie de masse des signaux à m/z égal à 12 (uma 12) correspondant au carbone et 43 (uma 43) et 44 (uma 44) associés à CO_2 (Figure IV.8b).

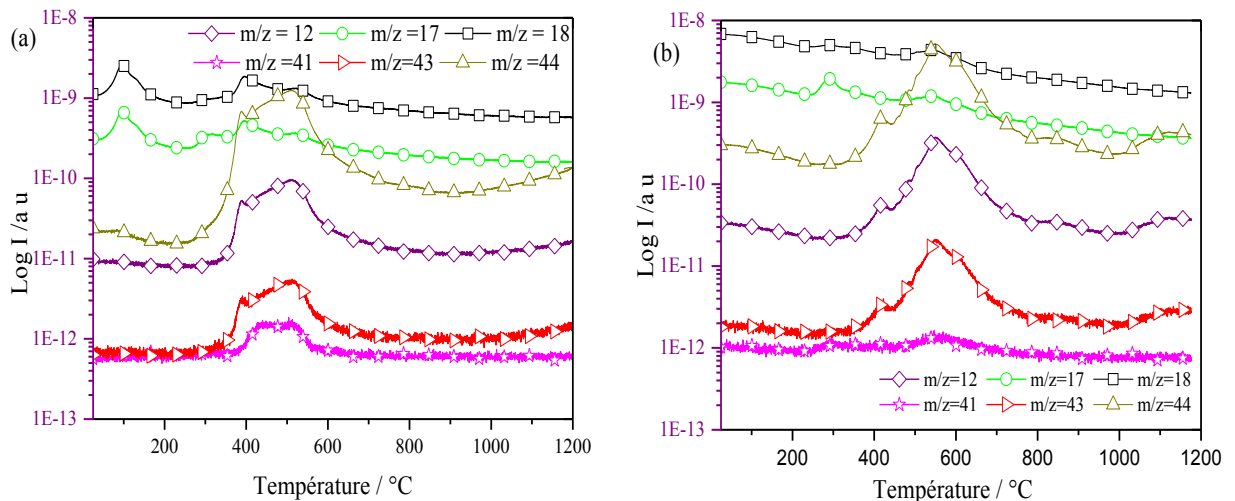


Figure IV.8. Spectres de masse de (a) BIM-ZrP et (b) BIM

Par ailleurs, le thermogramme enregistré sur l'orthophosphate de zirconium organomodifié par le BIM révèle une première perte de masse d'environ 8 % se produisant à environ 100 °C comme l'indique la présence d'un pic sur la courbe dérivée correspondante. Cette perte de masse correspond à la déshydratation comme le confirment les pics de m/z égal à 17 (uma 17) et à 18 (uma 18) sur les spectres de masse (Figure IV.8a). Cet ordre de perte de masse correspond, d'après la relation III. 2 (chapitre III), à la perte de 1,2 mole d'eau. Ensuite, on observe une succession de deux pertes de masse d'environ 18,8 % puis 24 % sur le même intervalle de température [300-550 °C] que celui sur lequel se produit la pyrolyse du BIM pur. Ce constat est davantage soutenu par la détection in-situ, sur le spectre de masse, des pics à $m/z = 12$ attribué au carbone et $m/z = 41$, $m/z = 41$, $m/z = 43$ et $m/z = 44$ correspondant à CO_2 . La perte de masse totale d'environ 47% enregistrée dans cet intervalle de température correspond à l'élimination de 2 moles de BIM par mol de α -ZrP d'après la relation IV.2 en tenant en compte de la perte de masse correspondant à la déshydroxylation de α -ZrP.

$$y = \frac{\Delta m(\%) * M[\text{Zr}(\text{PO}_4\text{H})_2]}{M(\text{Amine}) - M(\text{Amine}) * \Delta m(\%)} \quad (\text{IV.2})$$

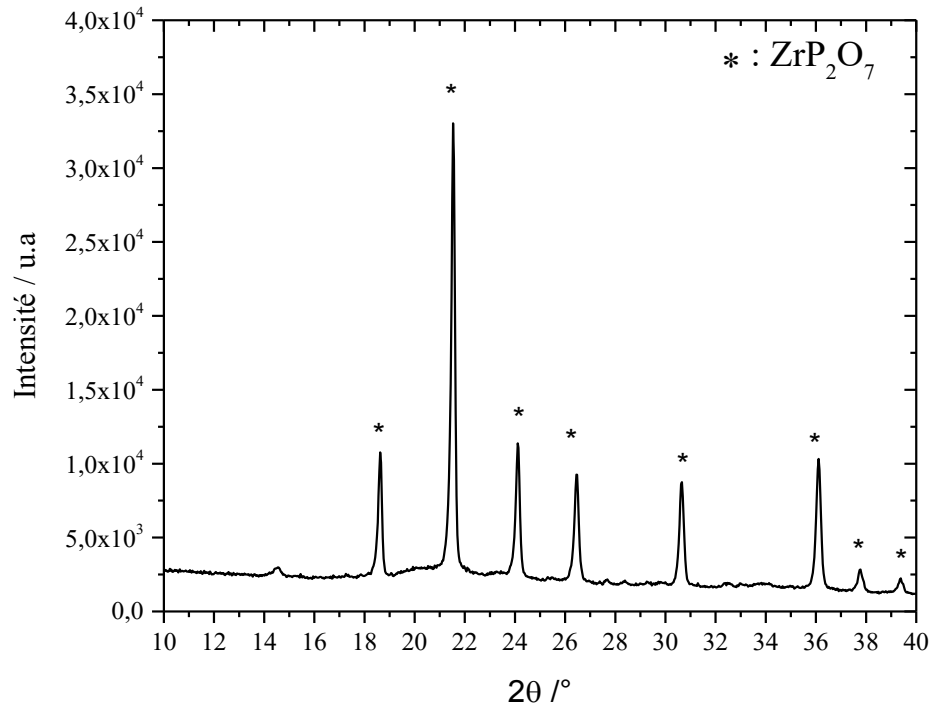


Figure IV.9. DRX de produit obtenu après analyse thermique de BIM-ZrP

Le diffractogramme (Figure IV.9), enregistré sur la poudre de BIM-ZrP récupérée à la fin de l'analyse thermique, révèle la présence de réflexions aux positions angulaires en 2θ d'environ $18,61^\circ$ ($d_{111}=0,47$ nm), $21,52^\circ$ ($d_{200}=0,41$ nm), $24,1^\circ$ ($d_{210}=0,36$ nm), $26,44^\circ$ ($d_{211}=0,33$ nm), $30,62^\circ$ ($d_{220}=0,29$ nm), $36,07^\circ$ ($d_{311}=0,24$ nm), $37,74^\circ$ ($d_{222}=0,23$ nm), $39,34^\circ$ et ($d_{023}=0,22$ nm). Ces raies peuvent être indexées sur la base du composé anhydre ZrP_2O_7 [fiche ICDS N° : 01-085-0896]. Il est à noter que l'élimination complète des traces de carbone est obtenue à des températures supérieures à 1100°C . A la lumière de l'ensemble des résultats obtenus à ce stade, la composition chimique du produit d'orthophosphate de zirconium intercalé par le BIM peut être formulée par $\text{ZrP} \cdot 2\text{BIM} \cdot 1,2 \text{H}_2\text{O}$.

e. Analyse chimique

L'analyse chimique CHN a été effectuée pour déterminer la quantité du BIM retenue dans l'échantillon hybride BIM-ZrP. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau IV.1. Sachant qu'on a fait réagir 0,15 g du BIM avec 0,1 g de α -ZrP (l'équivalent de 3CEC de α -ZrP) soit une masse totale du système de 0,25 g et en tenant compte de la formule brute du BIM ($\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_3$), on en déduit que les masses des éléments C, H et N présents au total dans le système

étudié à l'état initial sont 9×10^{-2} , 10^{-2} , et 5×10^{-2} g respectivement, correspondant à des pourcentages massiques théoriques d'environ 36 %, 4 % et 20 % respectivement. A partir des résultats d'analyse CHN (Tableau IV.1), les masses de C et N présentes dans le composite BIM-ZrP peuvent être estimées d'environ 6×10^{-2} et 3×10^{-2} g respectivement, ce qui correspond à presque 2/3 de chacune des masses de ces éléments contenues dans la masse initiale (0,15g) du BIM (équivalente à 3CEC de α -ZrP) mise en jeu dans la modification. On en déduit donc que le nombre de moles de BIM retenu dans α -ZrP est vraisemblablement de l'ordre de 2 moles. Cette valeur concorde parfaitement avec la détermination faite précédemment à partir de l'analyse thermique.

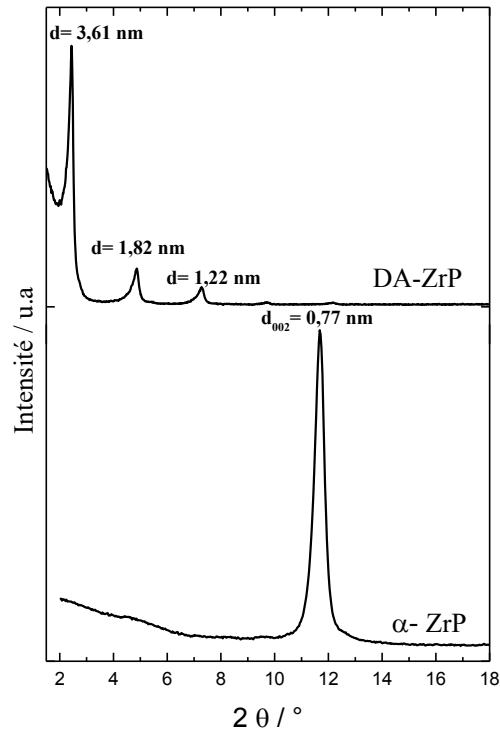
Tableau IV.1. Compositions en carbone, hydrogène et azote obtenues par l'analyse chimique CHN du produit dérivé BIM-ZrP

Elément	Pourcentage massique expérimental %	Pourcentage massique théorique %
C	22,5	36
H	3	4
N	11	20

En somme, les comportements différents, manifestés par α -ZrP synthétisé par les méthodes de reflux (α -ZrP-R) et hydrothermale (α -ZrP-H) vis-à-vis de l'intercalation des cations métalliques décrits dans le chapitre III ou des molécules de BIM, mis en jeu dans ce chapitre, révèlent que α -ZrP-R se prête mieux à l'intercalation de ces différentes entités que le composé précurseur α -ZrP-H. Cette différence de comportement est, comme expliqué dans le chapitre précédent, causée par leurs états de cristallisation et par conséquent par la différence de la présence des défauts et des distorsions sur les bords de leurs particules respectives. Ainsi, il importe de noter qu'on ne présentera par la suite que les résultats issus des caractérisations physicochimiques et électrochimiques des différents produits intercalés développés à partir de α -ZrP-R.

IV.1.2 Intercalation de dodécylamine (DA)

a. Analyse structurale

Figure IV.10. Diagrammes des RX de α -ZrP-R et DA-ZrP

La diffraction des rayons X (DRX) effectuée sur l'échantillon organomodifié par la dodécylamine (Figure IV.10) montre que la réflexion basale (002) de α -ZrP-R rencontrée à environ $11,6^\circ$ en 2θ ($d = 0,77$ nm) se déplace vers les petits angles à environ $2,5^\circ$ en 2θ à l'issue de son échange avec la DA pour atteindre une distance basale de d 'ordre de $3,61$ nm. Un deuxième pic observé à environ $4,84^\circ$ en 2θ , dont la distance égale à $1,82$ nm, soit la moitié de la distance basale de DA-ZrP, correspond au premier harmonique (004). De même, une troisième raie relativement moins intense rencontrée à $2\theta = 7,26^\circ$, soit au tiers de la distance basale de DA-ZrP ($d = 1,22$ nm) peut être également attribuée au troisième harmonique (006). L'observation de ces harmoniques certifie le parfait ordre à grande distance de l'empilement des feuillets de α -ZrP sous l'effet des entités de DA. Cet accroissement de la distance basale de α -ZrP témoigne de l'expansion de ses espaces interfeuillets suite à leur accessibilité par les molécules de DA.

En retranchant l'épaisseur du feuillet de α -ZrP, qui est de l'ordre de 0,63 nm [3], de la distance basale d_{002} (3,61 nm) déterminée par DRX, on en déduit que l'expansion de l'espace interfeuillet de α -ZrP est de l'ordre de 2,98 nm.

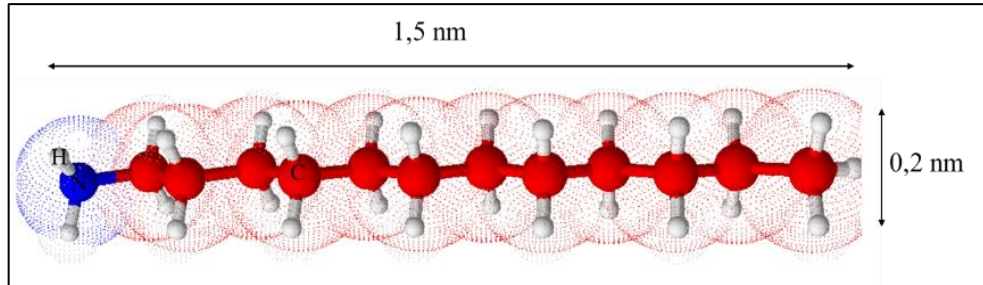


Figure IV.11. Projection 3D de la molécule de dodécylamine

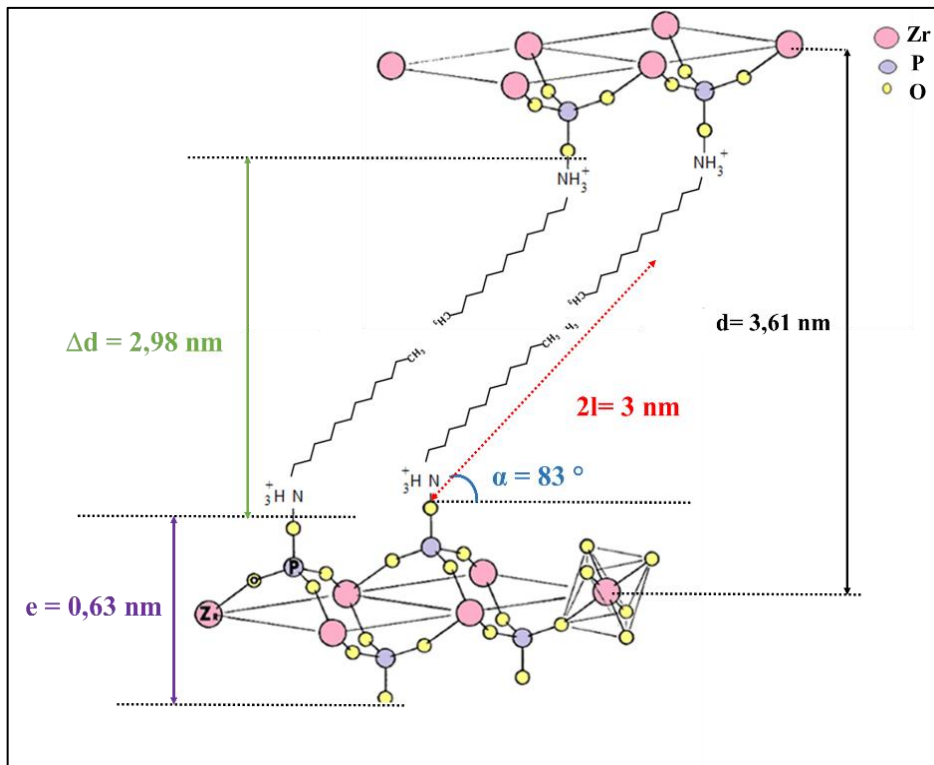


Figure IV.12. Arrangement en structure bicouches paraffiniques des entités de DA au sein des espaces interfoliaires de α -ZrP-R

En tenant compte des caractéristiques dimensionnelles des espaces interlamellaires de α -ZrP, et sachant que la longueur et la largeur de la section de la molécule de DA déterminées par le logiciel ChemSketch, sont d'environ 1,5 et 0,2 nm (Figure IV.11), on en déduit que les entités de DA ne peuvent pas s'arranger parallèlement aux surfaces des feuillets mais plutôt sous forme de deux couches paraffiniques inclinées d'un angle déterminé d'après le relation IV.1 être de

83° environ par rapport aux surfaces basales des feuillets de α -ZrP comme l'illustre la figure IV.12.

b. Analyse spectroscopique

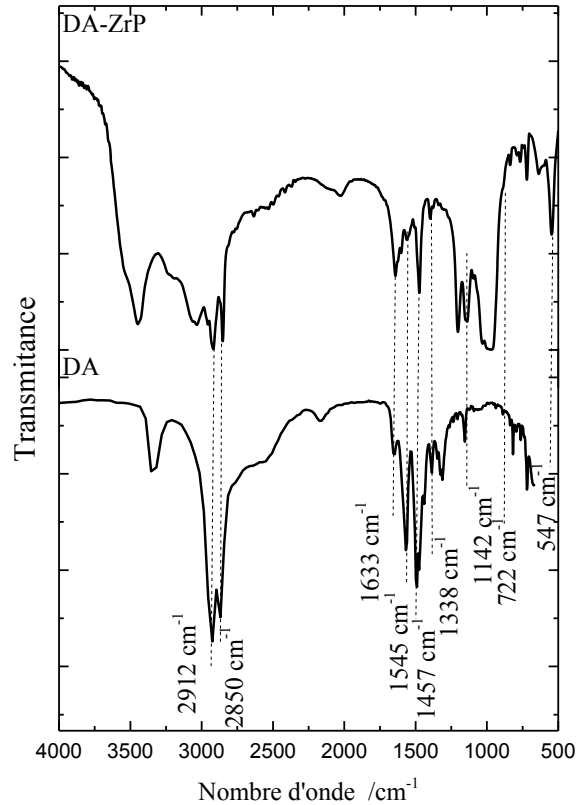


Figure IV.13. Spectres d'IR des échantillons DA pur et DA-ZrP

La superposition des spectres IR de α -ZrP-R organo-modifié par la DA et de DA seul représentée sur la Figure IV.13 montre la coexistence des mêmes bandes de transmission dans les spectres des deux échantillons, vers 2912 et 2850 cm^{-1} , correspondant aux vibrations d'élongation asymétriques et symétriques des groupements CH. Les bandes de déformation correspondantes sont nettement visibles aux fréquences 1545 et 1457 cm^{-1} . De même, on note la présence, dans les deux spectres, des vibrations d'élongation N-H à 1633 cm^{-1} et de C-N vers 1338 et 1142 cm^{-1} . En outre, on observe des bandes dans la région $< 1000 \text{ cm}^{-1}$ plus précisément vers 547 cm^{-1} attribués aux modes de déformation de PO_4 certifiant la préservation de la structure de α -ZrP. L'ensemble de ces résultats corrobore bien les résultats de DRX en confirmant que l'intercalation des entités de DA au sein des espaces interfeuillets de α -ZrP-R a été achevée avec succès.

c. Analyse thermique

Les résultats de DRX et d'IR sont confirmés par l'analyse thermique. En effet, le thermogramme ATG (Figure IV.14), enregistré sur l'échantillon de α -ZrP-R organo-modifié par la dodécylamine, révèle une perte de masse d'environ 1,97 % nettement visible qui se produit, d'après la courbe dérivée DTG correspondante, à un maximum de température aux alentours de 100 °C. Cette perte de masse est associée à l'élimination de l'eau physisorbée comme le prouve la détection in-situ des pics à $m/z = 17$ et $m/z=18$ centrés sur 100 °C dans le spectre de masse associé (Figure IV.15).

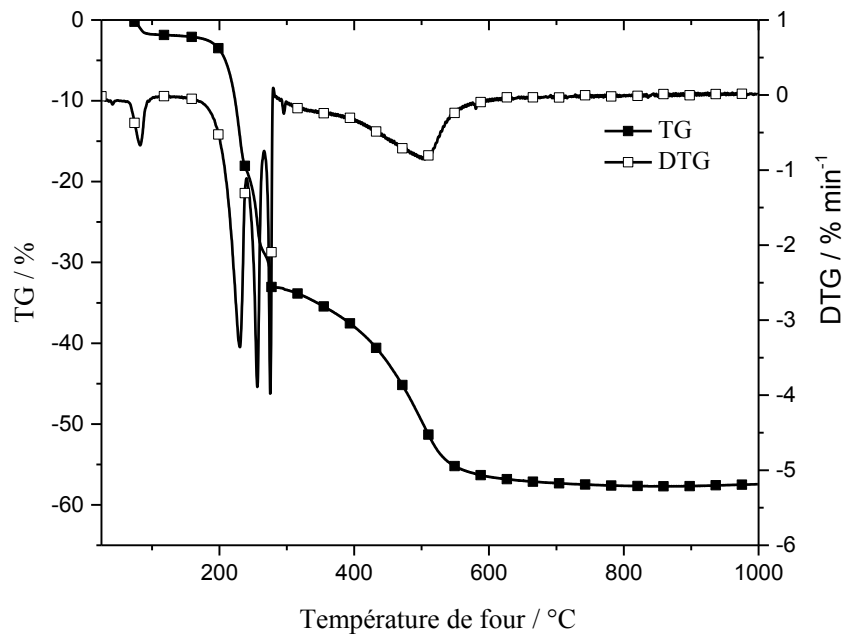


Figure IV.14. Thermogramme ATG/DTG de DA-ZrP

Cet ordre de perte de masse correspond, d'après la relation III.3 (chapitre III) à 0,3 moles de H₂O par mole de α -ZrP-R. Ensuite, on observe une perte de masse totale d'environ 55,47 % sur l'intervalle de température [200, 600 °C] qui se décompose en deux sous pertes de masse successives d'environ 22,7 et 32,3 % qui ont lieu aux maximums de températures aux alentours de 254 et 511 °C d'après les pics observés dans la courbe dérivée correspondante. Ces pertes de masse sont imputables à la pyrolyse des entités de DA intercalées au sein des espaces interfeuilletés de α -ZrP comme le prouve la détection in-situ par spectrométrie de masse de fragments organiques à $m/z= 12$, $m/z= 41$, $m/z= 43$, et $m/z= 44$ (Figure IV.15), ainsi qu'à la déshydroxylation de α -ZrP, ($m/z= 17$, $m/z= 18$) conformément à l'Institut National des Standards et Technologies (NIST).

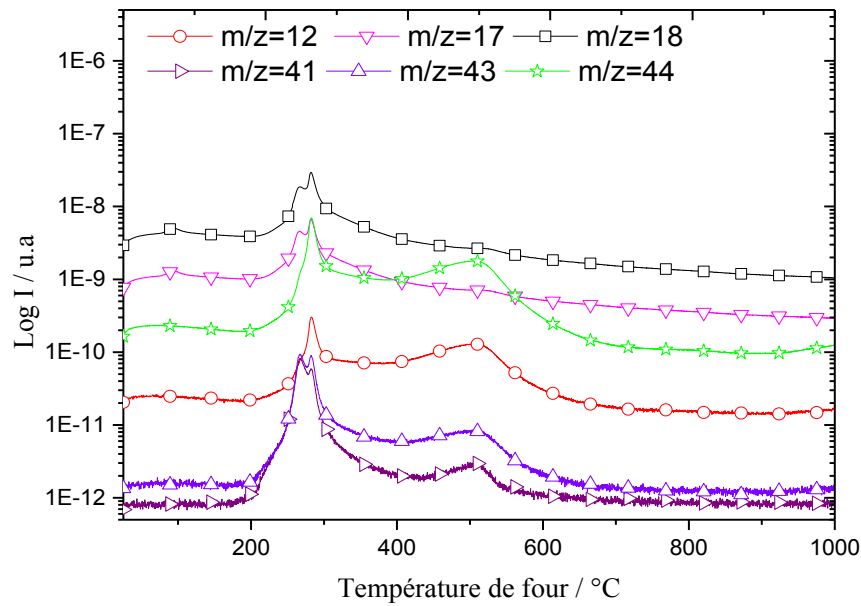


Figure IV.15. Spectres de masse de DA-ZrP

La quantité de la matière organique perdue calculée par la relation IV.2 correspond à la perte de 2 moles de DA par une mole de α -ZrP-R ce qui est en parfait accord avec les résultats de RX.

d. Analyse chimique

Les résultats de l'analyse C-H-N de l'orthophosphate de Zr intercalé par la dodécylamine (Tableau IV.1) montrent qu'il se compose de 40,5% pds en carbone, 8,35% pds en hydrogène et 3,86 % pds en azote. A l'instar des calculs susmentionnés pour le 2-aminobenzimidazole (§ IV.1.1.e) les masses des éléments C, H et N présents au total dans le système étudié à l'état initial peuvent être calculées être de l'ordre de 1,63 ; 0,3 ; et 0,15g respectivement qui peuvent correspondre à des pourcentages massiques théoriques d'environ 78 %, 14,3 % et 7,5 % respectivement.

On en déduit donc que le nombre de moles de DA retenues dans α -ZrP est vraisemblablement de l'ordre de $2/3 \times 3\text{CEC}$, soit 2 moles. Cette valeur est en parfait accord avec la détermination faite à partir de l'analyse thermique

Tableau IV.2. Compositions du composite DA-ZrP en carbone (C), hydrogène (H) et azote (N) déterminées par l'analyse chimique CHN

Elément	Pourcentage massique expérimental %	Pourcentage massique théorique %
C	40,5	78
H	8,35	14,3
N	3,86	7,5

En guise de récapitulatif, on constate qu'en raison du caractère acide de l'orthophosphate de zirconium, l'intercalation des amines BIM et DA se produit facilement par réaction avec les protons des groupes -POH pendants dans les espaces interfeuillet. Comme expliqué dans le chapitre I, elle commence par l'arrivée des entités de ces amines aux bords de α -ZrP qui parviennent à les entrouvrir avant de pouvoir diffuser à l'intérieur de ses galeries à la rencontre des sites des protons avec lesquels elles réagissent pour former les macroammoniums correspondants. En raison, des caractéristiques dimensionnelles du BIM et du DA d'une part et de celles des espaces interfeuillet de α -ZrP d'autre part, au fur et à mesure que la densité de compactage des entités de ces amines au sein des espaces interfeuillet de α -ZrP croît, les entités de ces dernières, s'organisent sous forme de bicouches paraffiniques inclinées de 66 et 83° pour le BIM et la DA respectivement, à hauteur de deux moles par mole de α -ZrP. Ces résultats démontrent ainsi le succès de formation des composites ZrP-2DA et ZrP-2BIM dont les performances d'inhibition de corrosion aqueuse du zinc et d'un acier doux seront étudiées ci-après.

IV.1.3 Intercalation du biopolymère cationique de chitosane (Cs-NH_3^+)

a. Analyse structurale

Le nanocomposite, chitosane – ZrP (désigné par Cs-ZrP) est préparé par dispersion du minéral α -ZrP-R dans une solution de chitosane et d'acide heptanoïque à différentes valeurs de pH (4 et 6) ajustées à l'aide de la base NaOH, selon le protocole décrit en détail dans le chapitre II. La protonation des groupements basiques d'amines du chitosane avec l'acide heptanoïque HC₇, connu pour ses propriétés d'inhibition de la corrosion aqueuse des métaux [6], conduit à la formation d'une solution de biopolymère cationique. Dans le cadre de nos travaux, on a essayé d'explorer les possibilités de faire interagir cette solution avec la dispersion de α -ZrP élaboré sous reflux (α -ZrP-R) en vue d'accomplir l'intercalation par échange ionique des protons de α -ZrP avec les entités cationiques du chitosane. La figure IV.16 présente la

superposition des diffractogrammes dans la région angulaire en 2θ [2,5 ; 15] des échantillons de départ α -ZrP-R et les composés dérivés Cs-ZrP obtenus par protonation du chitosane à l'aide de l'acide heptanoïque à deux valeurs distinctes du pH égales à 4 et 6 (désignés Cs-ZrP-4 et Cs-ZrP-6 respectivement).

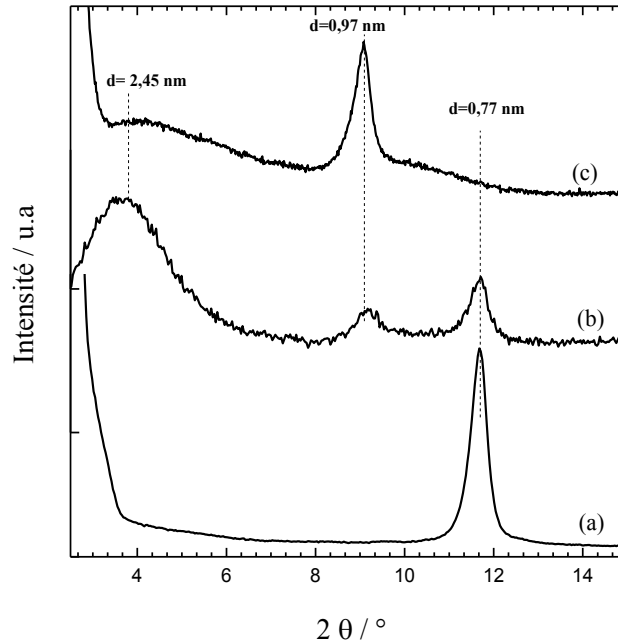


Figure IV.16. Spectres DRX de (a) α -ZrP-R, (b) Cs-ZrP-4, et (c) Cs-ZrP-6

L'examen de ces diffractogrammes révèle que la réflexion basale caractéristique de α -ZrP observée à $2\theta = 11,6^\circ$ ($d = 0,77$ nm) dans le diagramme des RX de l'échantillon α -ZrP-R demeure encore observable après intercalation à pH=4 (Cs-ZrP-4) tandis qu'elle disparaît dans celui du composé intercalé à pH=6 (Cs-ZrP-6). Après intercalation, deux types de matériaux composites ou intercalés apparaissent avec l'émergence de pics de diffraction à $2\theta = 9,07^\circ$ ($d = 0,97$ nm) et à $2\theta = 3,70^\circ$ ($d = 2,45$ nm). Concernant le composé à $d = 0,97$ nm, ce pic correspond à la réflexion basale (002) des feuillets de α -ZrP-R suite à leur expansion causée par l'intercalation des entités cationiques du chitosane

Sachant que l'épaisseur du feuillet de α -ZrP-R est de l'ordre de 0,63 nm [3], l'ordre de grandeur de cette expansion est évalué à environ 0,34 nm, ce qui correspond à l'insertion d'une monocouche de chitosane en se liant aux sites $-P-O^-$ dans α -ZrP-R dans la limite de son CEC comme illustré sur la figure IV.17a (l'épaisseur du chitosane est d'environ 0,38 nm [7]). Toutefois, compte-tenu de l'allure de ce pic pour les deux composites, il semble que

l'arrangement des cations du chitosane est mieux ordonné dans les espaces interfeuilletés de l'échantillon Cs-ZrP-6 (à pH=6) que dans ceux de l'échantillon Cs-ZrP-4 (pH=4).

Concernant le second composé intercalé caractérisé par un pic à $2\theta = 3,70^\circ$ ($d = 2,45$ nm), les régions interfeuilletés de α -ZrP, ayant fait l'objet de cette intercalation, se sont considérablement expansées d'environ 1,82 nm, ce qui pourrait correspondre à presque 4 fois l'épaisseur du chitosane (0,38 nm). Par conséquent on suppose, a priori, que les entités cationiques du chitosane s'y disposent sous forme de quatre couches. Seulement, les sites cationiques $-\text{NH}_3^+$ des faces supérieures et inférieures des couches de chitosane au contact des feuilletés supérieur et inférieur respectivement compensent les sites $-\text{P-O}^-$ des feuilletés de α -ZrP, alors que les groupes positifs excédentaires des faces inférieures et supérieures des couches de chitosane liées aux feuilletés de α -ZrP ainsi que ceux des couches intermédiaires seraient compensés par les entités anioniques heptanoate (HC_7^-) comme l'illustre schématiquement la figure IV.17b. D'ailleurs, l'écart entre le degré d'expansion de 1,82 nm et l'épaisseur totale de chitosane intercalé ($4 \times 0,38 = 1,52$ nm) peut correspondre à la taille de ions heptanoate. Le composite obtenu peut être ainsi désigné par Cs-ZrP. Ce comportement de α -ZrP vis-à-vis de l'intercalation des entités de chitosane est différent de celui reporté par Aït Aghzzaf et col [8] dans le cas de l'argile beidellitique où les entités du chitosane forment en prédominance une bicouche. Par ailleurs, il semble que dans une telle configuration, les entités du chitosane ne sont pas parfaitement bien ordonnées au sein des espaces interfoliaires de α -ZrP en créant un état tendant vers l'exfoliation comme semble le confirmer l'allure diffuse et large du pic observé à cet effet.

En prenant en compte l'intensité du pic à $d=2,45$ nm dans les diagrammes des RX des deux composites dérivés, il semble que les espaces interfeuilletés faisant l'objet d'une telle configuration des espèces de chitosane intercalées sont plus nombreux dans l'échantillon Cs-ZrP-4 que dans celui Cs-ZrP-6. Ces différences de comportement vis-à-vis de l'intercalation du chitosane au sein des espaces interlamellaires de α -ZrP pourraient être dues à la différence des taux de protonation du chitosane aux valeurs de pH 4 et 6. En effet, sachant que le pKa du couple $\text{Cs-NH}_3^+/\text{Cs-NH}_2$ est égal à 6,2 [9], la protonation du chitosane est favorisée à pH = 4 conduisant à la formation d'une importante proportion des Cs-NH_3^+ dont l'intercalation s'opère vraisemblablement par échange cationique avec les protons de α -ZrP. En revanche, lorsque la réaction du chitosane se fait avec une solution d'acide heptanoïque dont le pH est ajusté à la valeur de 6 proche de la valeur du pKa du couple $\text{Cs-NH}_3^+/\text{Cs-NH}_2$, la protonation est moins

prononcée et la proportion des groupes Cs-NH₂ du chitosane est prédominante par rapport à celle de Cs-NH₃⁺. Dans ce cas, l'intercalation s'opère vraisemblablement plutôt par la réaction acido-basique entre les groupes Cs-NH₂ du chitosane avec les protons de α -ZrP.

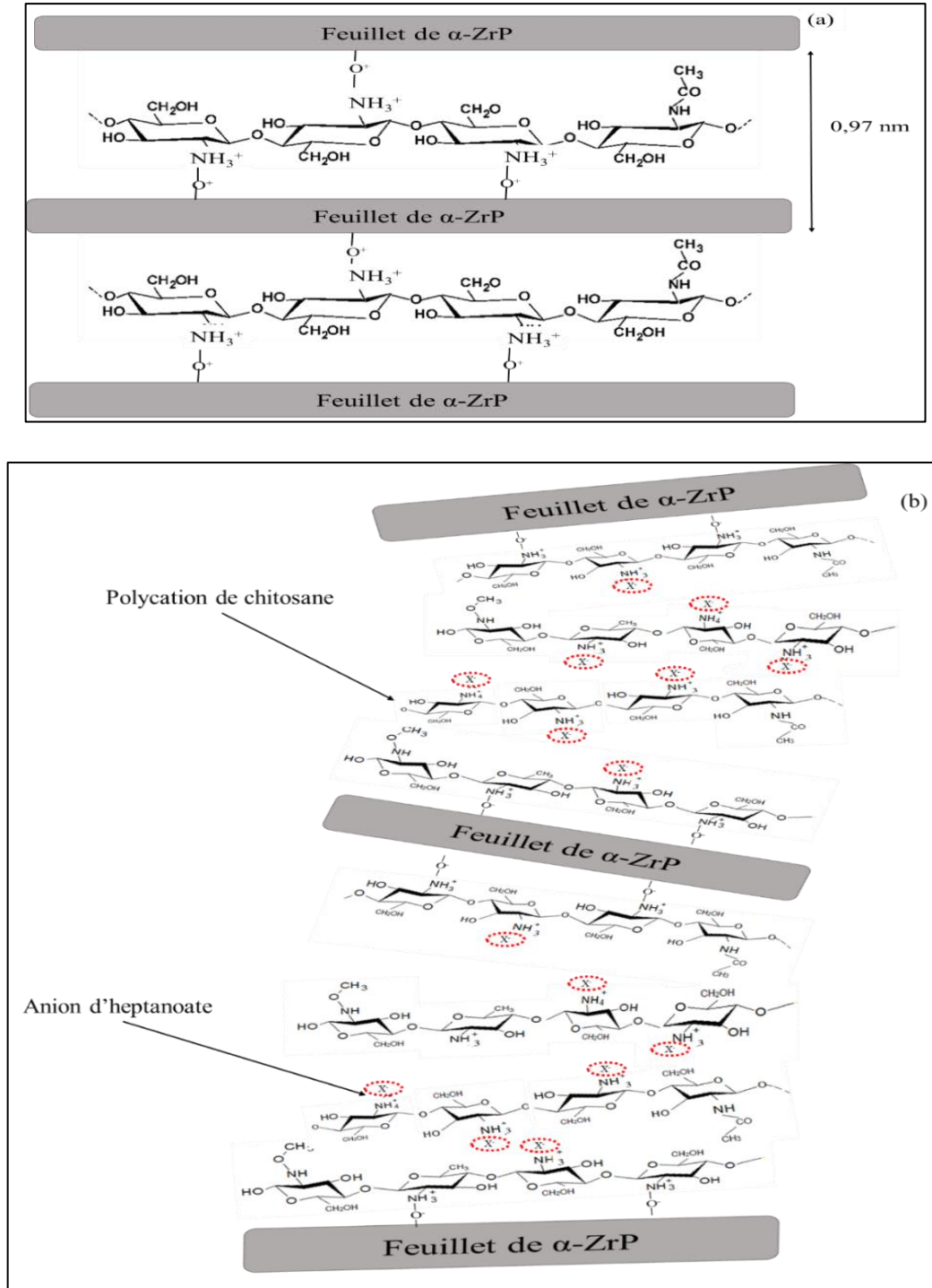


Figure IV.17. Schéma illustrant les deux conformations en monocouche (a), et en 4 couches (b) au sein des espaces interfoliaires de α -ZrP-R dans le bionanocomposite Cs-ZrP

b. Analyse spectroscopique

La figure IV.18 reporte, en quête de comparaison, les spectres IR enregistrés sur l'échantillon du bionanocomposite Cs-ZrP-4 ainsi que sur les composés qui ont servi à sa synthèse pris à part, à savoir α -ZrP-R, le chitosane (Cs) et l'acide heptanoïque (HC₇).

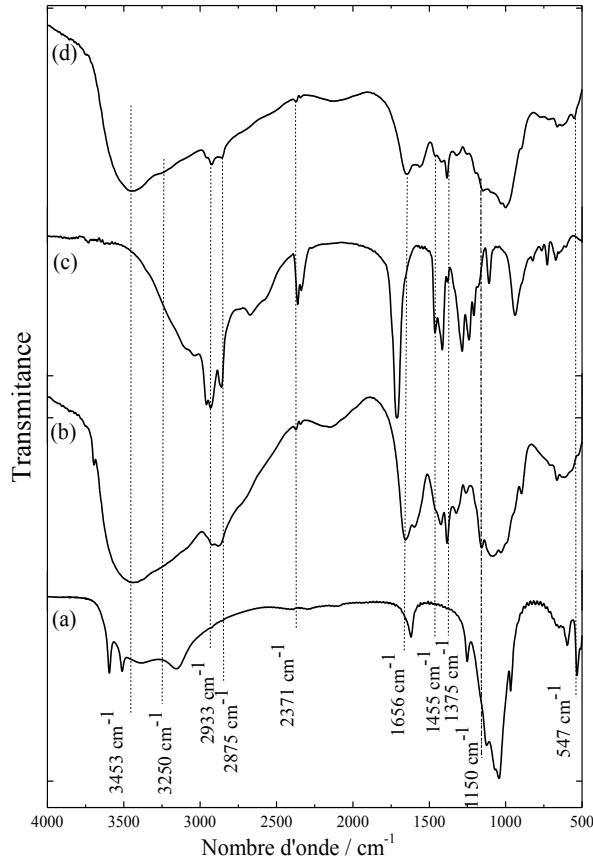


Figure IV.18. Spectres IR (a) α -ZrP-R, (b) chitosane Cs, (c) acide heptanoïque HC₇ et (d) bionanocomposite Cs-ZrP-4

Le spectre IR du chitosane présente une large bande à 3453 cm^{-1} caractéristique des vibrations d'élongation des liaisons O-H et N-H, des bandes d'absorption à 2875 et 2933 cm^{-1} liées à la vibration d'élongation de la liaison C-H aliphatique, une bande à 1455 cm^{-1} correspondant à la vibration de déformation de la liaison N-H du groupement -NH₂ et des bandes à 1150 et 1094 cm^{-1} attribuées aux vibrations d'élongation de la liaison C-O [10]. Quant à l'acide heptanoïque, il présente des bandes à 2960, 2930 et 2875 cm^{-1} liées aux vibrations d'élongation de la liaison aliphatique C-H des groupements CH₂ et CH₃ ainsi qu'une bande à 1712 cm^{-1} correspondant à la vibration de la liaison C=O de la fonction d'acide carboxylique. Le spectre IR du bionanocomposite Cs-ZrP constitue une combinaison de la majorité des bandes d'absorption correspondant à α -ZrP-R, à l'acide heptanoïque et au chitosane, prouvant

ainsi l'intercalation du chitosane et de l'heptanoate au sein des espaces interlamellaires de α -ZrP-R en concordance avec la DRX.

Toutefois, la bande d'absorption correspondant aux vibrations de déformation de la liaison N-H, qui a été initialement observée à 1590 cm^{-1} dans le chitosane seul, est déplacée vers 1548 cm^{-1} dans le bionanocomposite Cs-ZrP-4. Ce déplacement est probablement dû à l'échange du proton labile de α -ZrP-R par Cs-NH_3^+ qui est de ce fait lié à $-\text{P-O}^-$. De même, la bande à 547 cm^{-1} attribuée au mode de déformation de l'entité PO_4 demeure visible après intercalation confirmant la préservation de la structure de α -ZrP.

c. Analyse thermique

Le thermogramme correspondant au chitosane seul (Figure IV.19), présente deux pertes de masses attribuées respectivement à l'élimination de l'eau et à la décomposition de la matière organique.

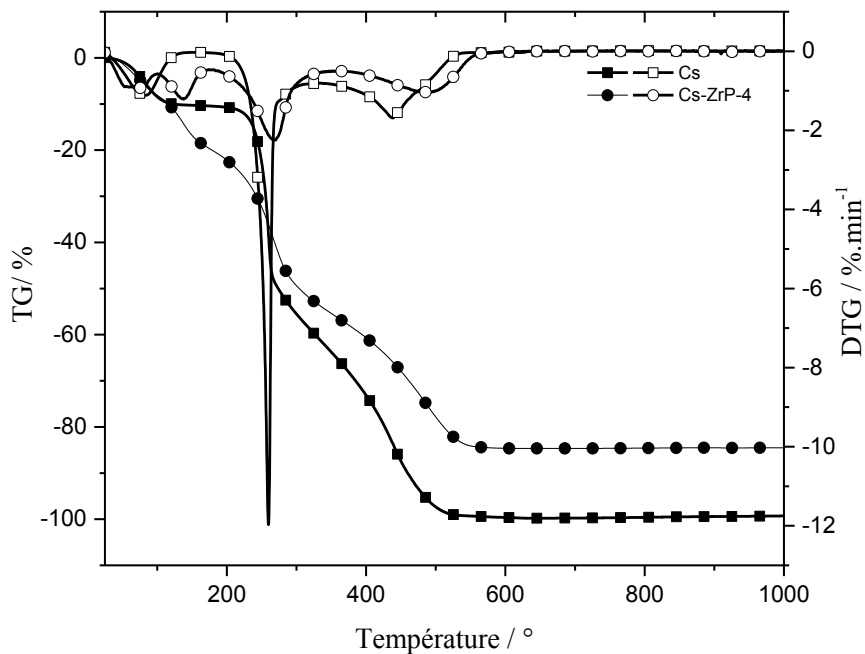


Figure IV.19. ATD/DTG de chitosane pur et du nanocomposite Cs-ZrP-4

La première perte, d'environ 10,7 % à 200 °C est due à l'élimination de l'eau physisorbée sur le chitosane comme le montre le signal de masse $m/z = 18$ sur la figure IV.20a. D'autres pertes, d'environ 89 % mass, et s'étendant sur l'intervalle de températures [200 – 600°C], sont attribuées à la décomposition du chitosane. Cette attribution est consolidée par la spectroscopie

de masse (figure IV.20a) qui révèle la détection, in situ, des fragments de $m/z=12$, 41, 42, et 44, correspondant à la décomposition de la matière organique de formule C_xH_y .

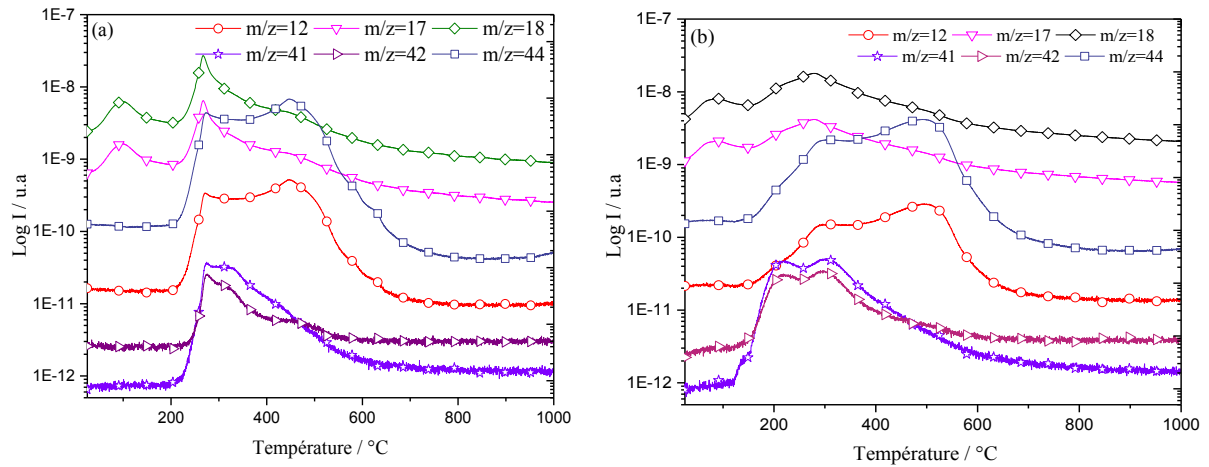


Figure IV.20. Spectre de masse du (a) chitosane pur et (b) bionanocomposite Cs-ZrP-4

Le thermogramme correspondant à l'échantillon Cs-ZrP-4 donné sur la figure IV.19 révèle la combinaison des pertes de masses liées à α -ZrP-R et celles liées au chitosane. En effet, l'analyse thermique couplée à la spectrométrie de masse effectuée sur le nanocomposite Cs-ZrP-4 (Figure IV.20b) une première perte de masse, d'environ 22 % et s'étendant sur un domaine de températures [60 – 200 °C], qui est due à l'élimination de l'eau physisorbée, et à la décomposition de la matière organique constituée par l'ion heptanoate et les macromolécules du chitosane. Cette attribution est appuyée par la détection des pics de $m/z = 18$, $m/z = 42$, et $m/z = 44$ dans les spectres de masses dans cet intervalle de température. Une seconde perte de masse d'environ 33 % est observée dans le domaine de températures 200 – 350 °C avec un maximum à 270 °C. Cette perte correspond également à la décomposition du chitosane en eau ($m/z = 18$), carbone (C) $m/z = 12$, dioxyde de carbone (CO_2) $m/z = 44$, ainsi qu'en matière organique de formule C_xH_y . La troisième perte de masse d'environ 29,5 % est centrée à $T = 500$ °C. Cette dernière perte de masse est due d'une part à l'achèvement de la décomposition de la matière organique confirmée par l'observation des pics correspondants dans le spectre de masse et d'autre part à la déshydroxylation de α -ZrP-R justifiée par la détection du pic dans le spectre de masse à $m/z = 18$. Le produit obtenu après une perte totale en masse d'environ 84,5 % pour le nanocomposé Cs-ZrP-4 correspond parfaitement à ZrP_2O_7 confirmé par la DRX effectuée sur le produit récolté après analyse thermique. La grande perte de masse dénote le succès de l'intercalation / exfoliation du chitosane protoné par l'acide heptanoïque au sein des

espace interfeuillet de α -ZrP-R, ce qui concorde bien avec les analyses DRX, et spectroscopie IR du matériau hybride Cs-ZrP-4.

En guise de récapitulatif, ces résultats montrent l'achèvement avec succès de l'incorporation des deux types d'amine, qui diffèrent par leurs chaînes hydrocarbonées : cyclique pour le 2-aminobenzimidazole (BIM) et linéaire pour la dodécylamine (DA), ainsi que l'ion heptanoate HC_7^- par le biais du chitosane au sein des espaces interfeuillet de α -ZrP. Ces espèces intercalées, connues pour leurs propriétés d'inhibition de la corrosion aqueuse des métaux, pourraient être libérées progressivement depuis le matériau hôte pour assurer la longévité de la protection des substrats métalliques. Ce fait sera vérifié ci-après à l'aide d'étude électrochimique effectuée sur les systèmes : espèces intercalées-ZrP développés ci-dessus en vue de l'évaluation de leurs performances de l'inhibition de la corrosion aqueuse du zinc et d'un acier doux en milieu NaCl à l'état libre ou incorporés dans des revêtements de peinture.

IV.2 Etude électrochimique

Dans cette partie de notre travail, les orthophosphates de zirconium intercalés par le 2-aminobenzimidazole et le biopolymère de chitosane, ont été testés comme inhibiteurs de corrosion du zinc sous leur forme libre en milieu NaCl (0,1 M) ou incorporés dans la résine alkyde en milieu NaCl (0,5 M) ; alors que α -ZrP fonctionnalisé par la dodécylamine a servi pour l'étude de la protection de l'acier.

IV.2.1 Comportement en corrosion du zinc en présence de α -ZrP fonctionnalisé

IV.2.1.1 Comportement du zinc nu

Une étude comparative utilisant des inhibiteurs de corrosion commercialisés, tels que : le triphosphate d'aluminium (ATP), le 2-aminobenzimidazole pur (BIM) et l'acide heptanoïque (HC_7) comme référence a été effectuée sur des électrodes de zinc immergées dans la solution corrosive durant 24h. Les résultats de cette étude sont représentés sous forme de deux groupes différents : le premier traite l'effet d'inhibition des dérivés de α -ZrP fonctionnalisés directement par BIM, tandis que le deuxième regroupe les dérivés de α -ZrP organomodifiés par le biopolymère cationique de chitosane avant d'être fonctionnalisés par l'heptanoate.

a. Comportement électrochimique au potentiel de corrosion

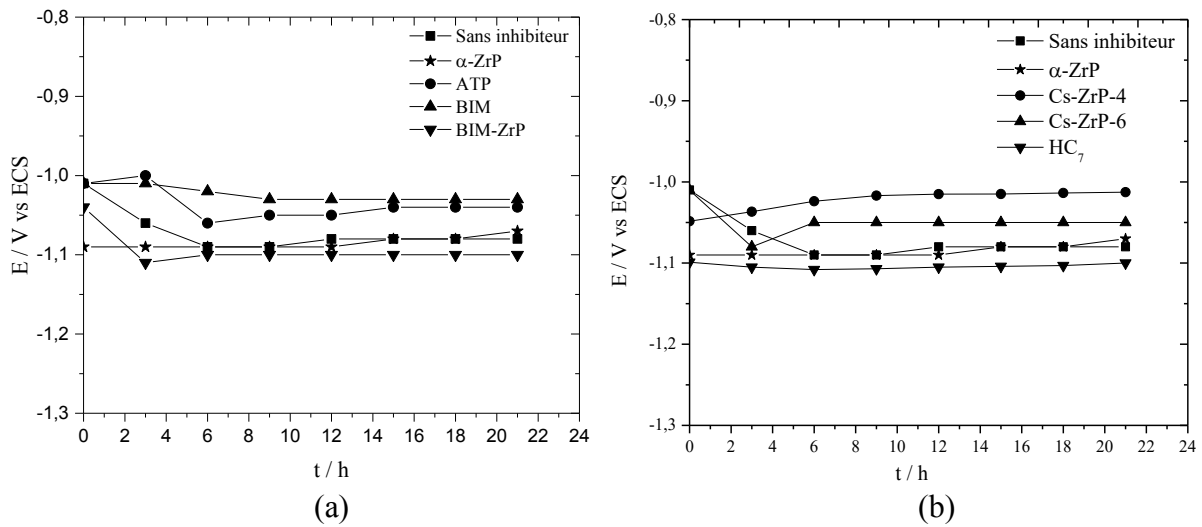


Figure IV.21. Suivi du potentiel de corrosion en fonction du temps d'immersion du zinc dans NaCl (0,1 M) en absence et en présence d'inhibiteurs

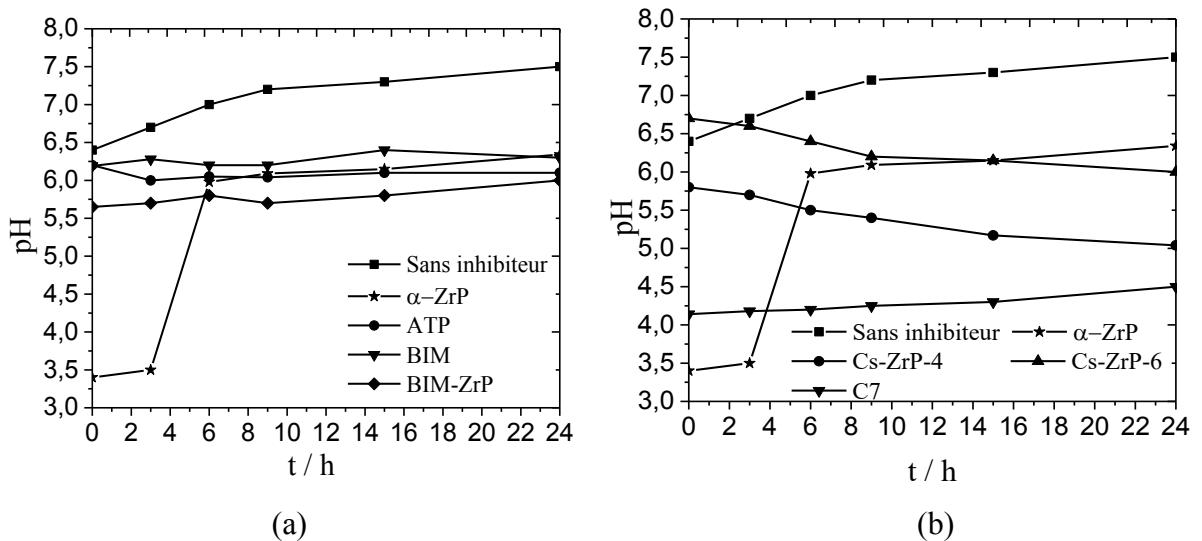


Figure IV.22. Suivi du pH en fonction du temps d'immersion du zinc dans NaCl (0,1 M) en absence et en présence d'inhibiteurs

L'évolution du potentiel de corrosion de zinc nu en fonction du temps d'immersion dans la solution corrosive sans et avec différents types d'inhibiteurs ATP, BIM, et BIM-ZrP (figure IV.21a), ou Cs-ZrP-4, Cs-ZrP-6 et HC₇, à une concentration 0,3 g/l (figure IV.21b) montre que E_{corr} atteint des plateaux entre -1 ; -1,1V / ECS. Aussi, aucune différence significative dans les courants de corrosion n'a été observée sans ou avec des inhibiteurs.

L'évolution du pH local à 10 μm de la surface du zinc illustrée par la figure IV.22 montre que, sans inhibiteurs, le pH augmente de 6,4 initialement jusqu'à 7,5 après 24 heures d'immersion signalé au chapitre III. En présence d'ATP, de BIM, et de BIM-ZrP (Figures IV.22a), la valeur du pH est stabilisée entre 6 et 6,3 après 24 heures montrant ainsi l'effet de tampon de pH assuré par ces composés. Les échantillons Cs-ZrP-4 et Cs-ZrP-6 (ZrP modifié à pH =4 et 6 respectivement) (Figures IV.22b), et HC7, présentent de légères diminutions entre 6,7 et 6 en présence de Cs-ZrP-6 ; 5,8 et 5,04 en présence de Cs-ZrP-4 ; et une augmentation de 4,1 à 4,5 pour HC7.

b. Courbes potentiodynamiques

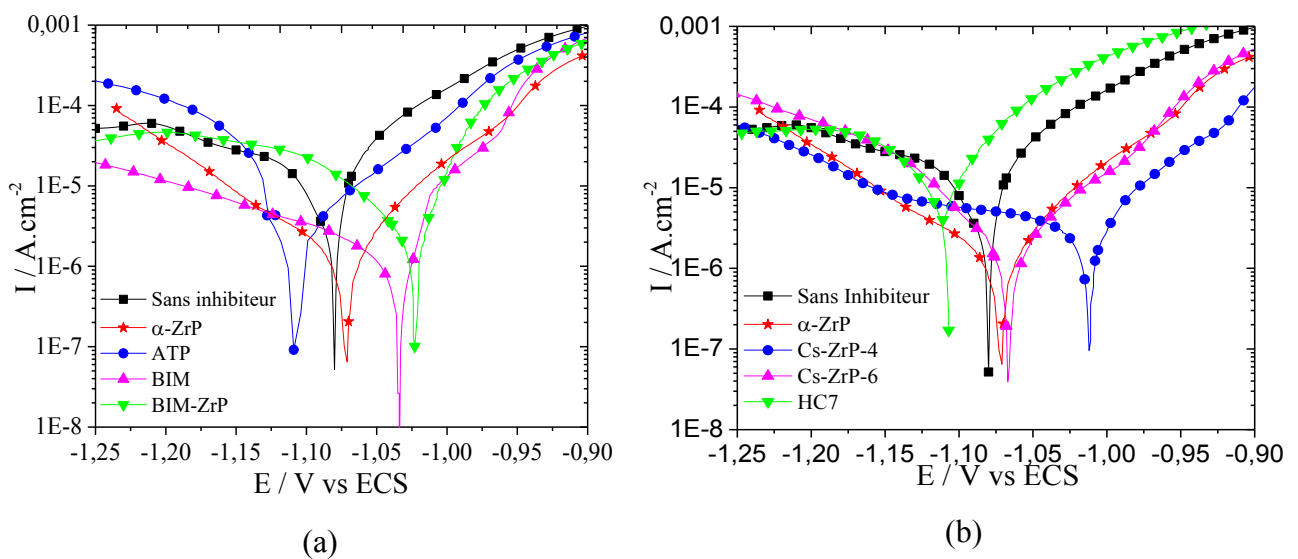


Figure IV.23. Courbes de polarisation du zinc dans une solution NaCl (0,1 M) après 24 h d'immersion

Les courbes de polarisation du zinc dans la solution NaCl sans et avec addition d'inhibiteurs sont regroupées dans la figure IV.23. Les allures de ces courbes diffèrent légèrement selon la nature de l'inhibiteur utilisé. Dans le domaine anodique, on note un léger anoblissement en présence d'inhibiteur qui est plus prononcé en présence de BIM-ZrP et de Cs-ZrP-4 par rapport à l'échantillon sans inhibiteur sans faire apparaître de véritable plateau de passivation. Dans le domaine cathodique, pour l'ensemble des échantillons, on note l'absence du palier de diffusion ce qui suggère la présence d'espèces oxydées insolubles à la surface du zinc [11]. Les densités de courant de corrosion consignées dans le tableau IV.3 montrent que i_{corr} en présence d'ATP, BIM-ZrP, ou Cs-ZrP-4 sont 3 fois plus faibles que celles sans inhibiteur alors que pour Cs-ZrP-6 et BIM elles le sont 10 fois plus, ceci survient suite à la formation d'un

film compact et isolant, comme montré par les observations MEB sur la figure IV.24 conjointement à la caractérisation par la diffraction des RX des produits de corrosion de la figure IV.25.

Tableau IV.3. Valeurs des E_{corr} et de i_{corr} à partir des courbes de polarisations

	Sans inhibiteur	BIM	BIM-ZrP	ATP	Cs-ZrP-4	Cs-ZrP-6	HC7
E_{corr} / V vs ECS	-1,08	-1,03	-1,02	-1,11	-1,01	-1,06	-1,1
i_{corr} / A.cm ⁻²	1×10^{-5}	$1,5 \times 10^{-6}$	$3,5 \times 10^{-6}$	3×10^{-6}	$2,5 \times 10^{-6}$	$1,2 \times 10^{-6}$	$1,2 \times 10^{-5}$

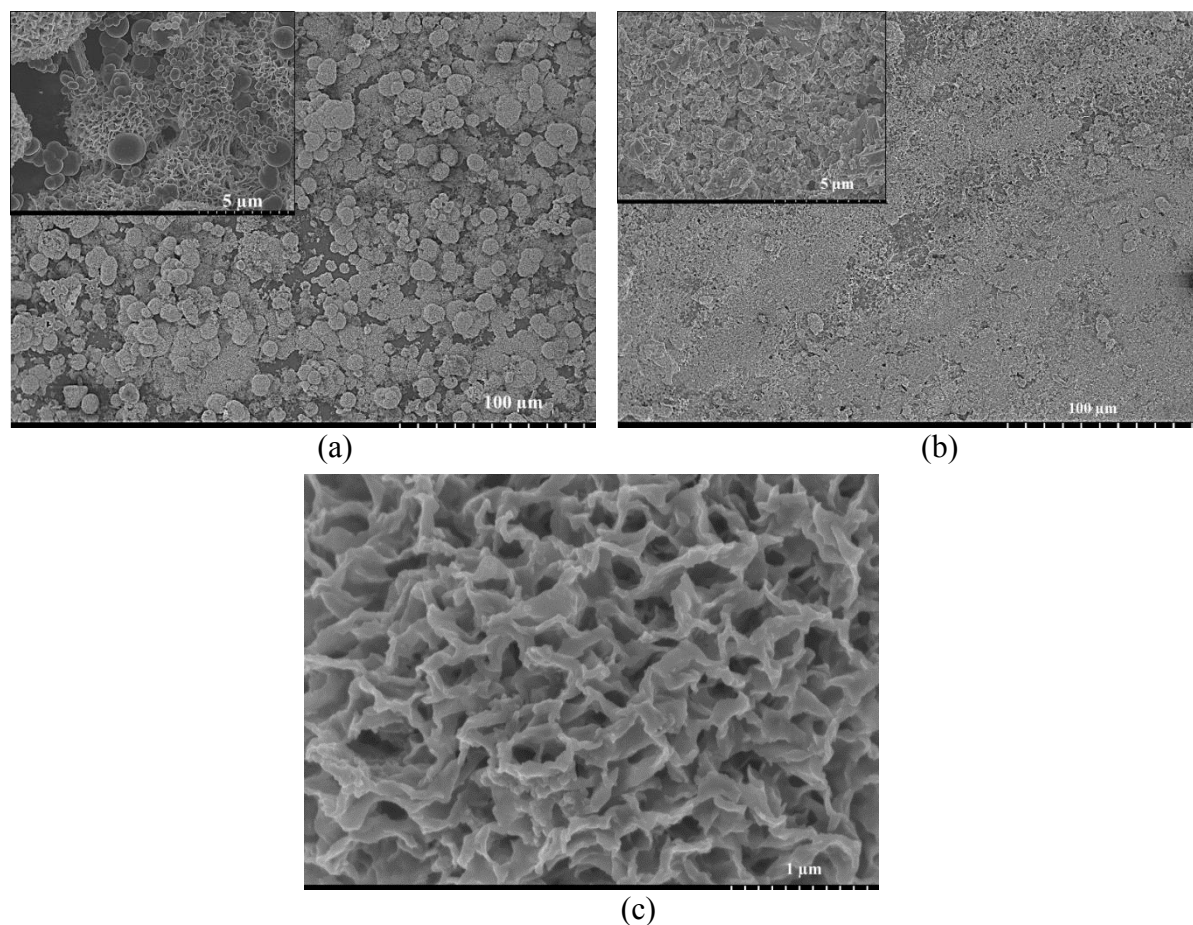


Figure IV.24. Micrographie MEB de la surface de zinc après immersion dans une solution NaCl (0,1 M), (a) en présence de BIM seul, (b) BIM-ZrP, et (c) Cs-ZrP-4

En effet, en présence de BIM seul, la micrographie MEB (Figure IV.24a) montre que la surface du zinc est recouverte d'un film hétérogène formé de différentes phases déterminées par la diffraction des RX (figure IV.25a), telles que l'hydrozincite $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$ [JCPDS N°

: 00-014-0256], la simonkolleite $Zn_5(OH)_8(Cl)_2 \cdot H_2O$ [JCPDS N° : 00-007-0155], et la zincite ZnO [JCPDS N° : 01-070-2551], confirmé par l'apparition des raies aux positions angulaires $23,2^\circ$ ($d=0,38$ nm) et $38,6^\circ$ ($d=0,23$ nm) pour l'hydrozincite, aux $11,23^\circ$ ($d= 0,78$ nm), $16,55^\circ$ ($d= 0,53$ nm), $22,54^\circ$ ($d= 0,39$ nm), $24,85^\circ$ ($d= 0,35$ nm), $36,07^\circ$ ($d= 0,24$ nm), et $37,86^\circ$ ($d= 0,23$ nm) pour la simonkolleite, ainsi qu' aux $31,77^\circ$ ($d= 0,28$ nm), et $34,4^\circ$ ($d= 0,26$ nm), pour la zincite. D'autres raies qui sont non identifiées vers $15,01^\circ$ ($d=0,59$ nm), et $21,2^\circ$ ($d=0,41$ nm) pourraient être caractéristiques du complexe formé $Zn(BIM)$ comme mentionné par Bag et col [12]. D'ailleurs, les mêmes raies sont observables sur le diffractogramme d'immersion du zinc en présence de BIM-ZrP (Figures IV.24b), ainsi que la présence de la simonkolleite ($Zn_5(OH)_8(Cl)_2 \cdot H_2O$), la zincite (ZnO), et l'hydrozincite ($Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$), en plus de la présence de pic à $8,98^\circ$ ($d=0,98$ nm) relatif à la phase $Na_2Zr(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$ [ICSD N°: 00-024-1182], ce qui corrobore le relargage de molécules de BIM. L'oxyde de zirconium ZrO_2 [ICSD N° : 00-001-0750] et les phosphates de zinc $Zn_3(PO_4)_2$ [ICSD N° : 00-010-0333] sont aussi formés à la surface du zinc ce qui est prouvé par la présence de raies à $18,80^\circ$ ($d=0,47$ nm) et $31,08^\circ$ ($d=0,28$ nm) pour $Zn_3(PO_4)_2$ et ZrO_2 respectivement.

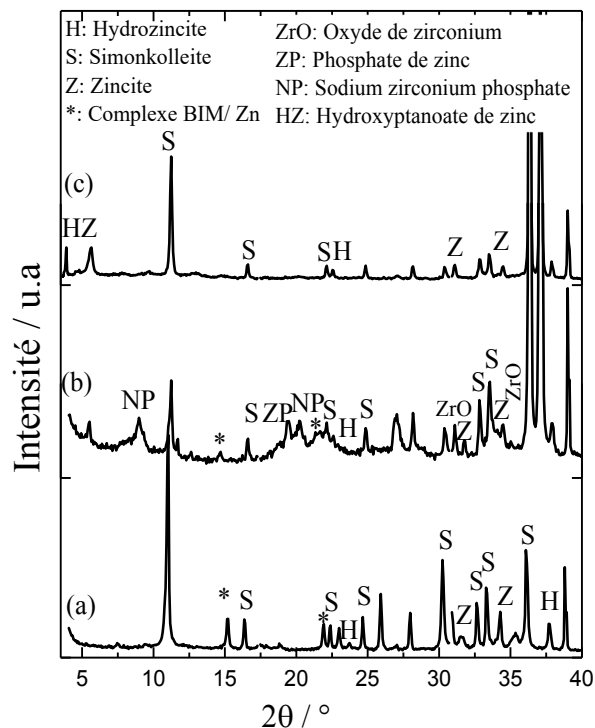


Figure IV.25. Spectres de DRX de zinc après immersion dans une solution NaCl (0,1M) en présence de BIM seul (a), BIM-ZrP (b), et Cs-ZrP-4 (c)

En présence de nanocomposite Cs-ZrP-4, le spectre de diffraction des rayons X (Figure IV.25c) montre une réflexion à $2\theta = 3,9^\circ$ qui correspond à une distance réticulaire $d = 0,23$ nm. Selon les auteurs Rocca et col [13], ce produit est l'hydroxyheptanoate de zinc qui est un composé hybride de formule $Zn_5(C_7)_2(OH)_8, 2H_2O$. Ce résultat est confirmé par la micrographie MEB (figure IV.24c) qui présente un film mince uniforme qui ressemble à la micrographie obtenue par Rocca et col à la surface de zinc après immersion dans une solution de NaC_7 (heptanoate de sodium) à pH neutre [13].

c. Analyse par spectroscopie d'impédance électrochimique et modélisation des résultats

La comparaison des spectres du module d'impédance (Bode module) à haute fréquence (Figure IV.26a₁) montre qu'il n'y a pas de différence notable, ce qui nous donne une résistance d'électrolyte R_e quasi- similaire pour les différents cas.

Le module de Bode mesuré à basse fréquence (10^{-1} Hz), révèle que la présence d'ATP, de BIM-ZrP, ou de BIM, améliore la résistance de polarisation de la surface du zinc qui atteint les valeurs de 3285, 4417, et 5520 $\Omega.cm^2$ respectivement. Dans l'ensemble, sans et avec inhibiteur les spectres d'impédance enregistrés sur la figure IV.26a₂ peuvent être bien décrits en utilisant une seule constante de temps (R_{TC} , CPE) conformément aux circuits équivalents représentés sur la figure IV.26c₁.

Pour le deuxième groupe d'échantillons qui englobe Cs-ZrP-4, Cs-ZrP-6 et HC_7 , le $|Z|_{10mHz}$ illustré sur la figure IV.26b₁ montre que la valeur de R_p en présence de Cs-ZrP-4 est de l'ordre de 30454 $\Omega.cm^2$ ce qui dénote que cet inhibiteur a un effet remarquable sur l'inhibition de la corrosion du zinc, suivi de Cs-ZrP-6 avec une R_p de l'ordre de 6385 $\Omega.cm^2$. Par contre l'effet inhibiteur de l'ion d'heptanoate pur (HC_7) est négligeable.

Les spectres d'impédance en présence de Cs-ZrP-4 et Cs-ZrP-6 peuvent être également simulés avec deux constantes de temps et sans phénomène de diffusion à très basse fréquence (Figure IV.26c₂).

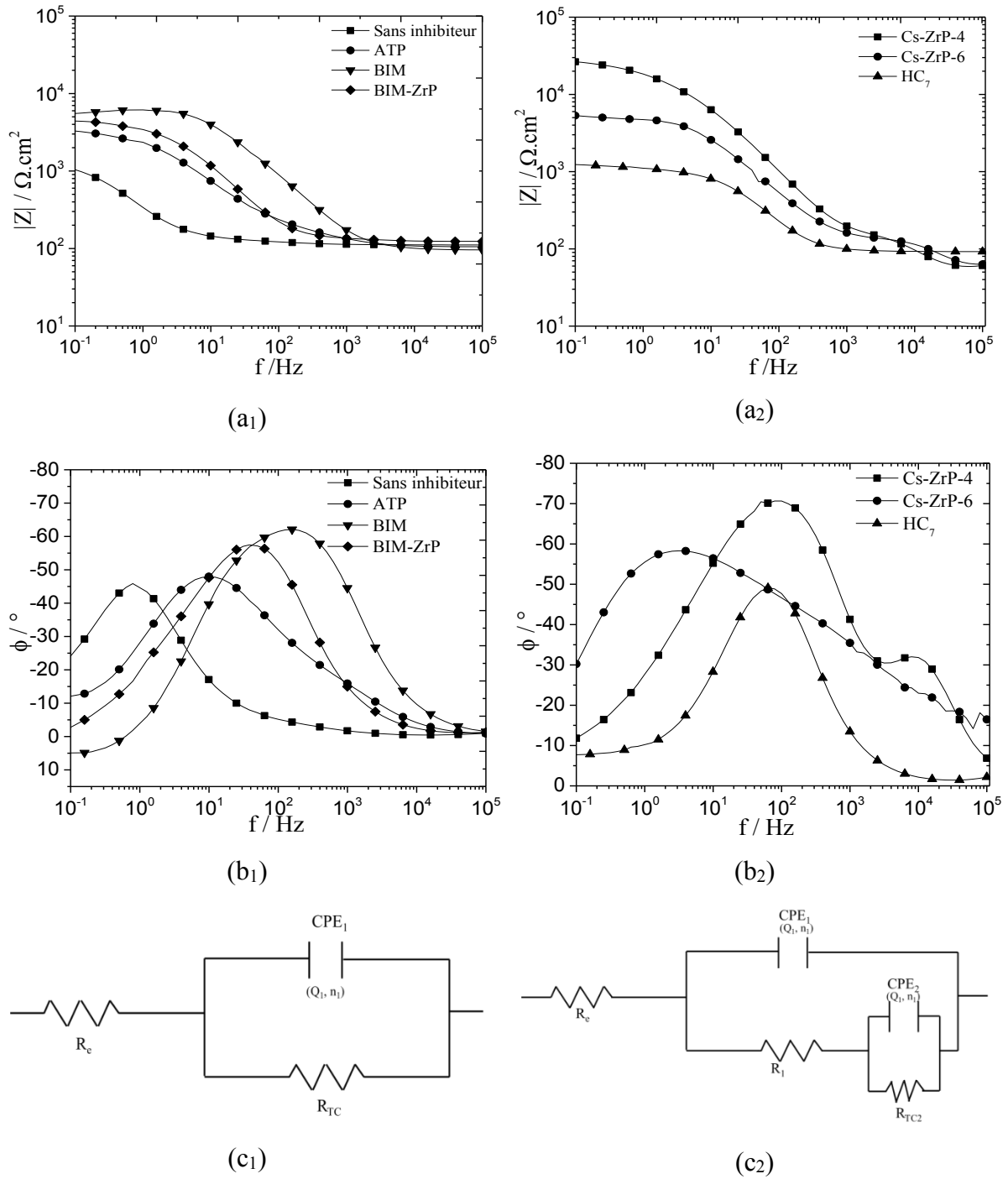


Figure IV.26. Diagrammes d'impédances après 24h d'immersion du zinc dans une solution NaCl (0,1 M) en absence et en présence d'inhibiteurs représentation de Bode module (a), Bode phase (b) et Circuits équivalents (c)

L'efficacité de l'inhibition (η_{SIE}), calculée selon l'équation (IV.3) est donnée dans le tableau IV.4.

$$\eta_{EIS} = \frac{R_{TC} - R_{TC0}}{R_{TC}} \times 100 \quad (IV.3)$$

R_{TC0} et R_{TC} sont les résistances de transfert de charge sans et avec inhibiteur respectivement.

Les données déduites de la modélisation sont également présentées dans le tableau IV.4. Ce dernier montre que les valeurs de la résistance de transfert de charges sont d'environ 1082 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ sans inhibiteur, alors qu'elles sont trois fois plus importantes en utilisant l'inhibiteur commercial ATP, ou BIM-ZrP (3400, et 3421 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ respectivement), cinq fois plus importantes pour le BIM (5350 $\Omega \cdot \text{cm}^2$) et 27 fois plus pour Cs-ZrP-4 (30000 $\Omega \cdot \text{cm}^2$). Cette valeur importante de la résistance à basses fréquences en présence de Cs-ZrP-4 est due à la formation d'hydroxyheptanoate de zinc qui bloque les réactions à la surface de l'électrode de zinc comme montré par la DRX (figure IV.24c).

Tableau IV.4. Valeurs des composantes des circuits électriques équivalents

	Sans inhibiteur	ATP	BIM	BIM-ZrP	Cs-ZrP-4	Cs-ZrP-6	HC ₇
CPE₁ / S sⁿ cm⁻²	$2,8 \times 10^{-4}$	$8,8 \times 10^{-5}$	$3,2 \times 10^{-6}$	$2,4 \times 10^{-5}$	7×10^{-6}	$1,2 \times 10^{-5}$	$2,3 \times 10^{-5}$
n₁	0,70	0,66	0,89	0,83	0,68	0,77	0,84
CPE₂ / S sⁿ cm⁻²	-	-	-	-	$6,7 \times 10^{-7}$	$5,4 \times 10^{-3}$	-
n₂	-	-	-	-	1	0,99	-
R_{TC} / $\Omega \cdot \text{cm}^2$	1082	3400	5350	3421	30000	5255	1090
η_{SIE} / %	-	68	79	68	96	79	0,73

Afin de comparer les performances inhibitrices des différents échantillons, l'évolution de la valeur de la résistance de polarisation R_p ($|Z|_{10\text{mHz}}$) a été suivie en fonction du temps d'immersion, sur une période de 24 heures (Figures IV.27). Il en sort que les modules d'impédance en présence de l'ATP, du BIM-ZrP, de Cs-ZrP-4 ou de Cs-ZrP-6 augmentent légèrement au cours du temps. Cette allure ascendante des courbes prouve la libération continue des inhibiteurs, par Cs-ZrP-4-ZrP et BIM-ZrP, des carboxylates ou des molécules BIM respectivement pour assurer la longévité de la protection. A contrario, en présence de BIM pur, l'allure descendante de la courbe dénote la consommation d'inhibiteur au cours du temps d'immersion.

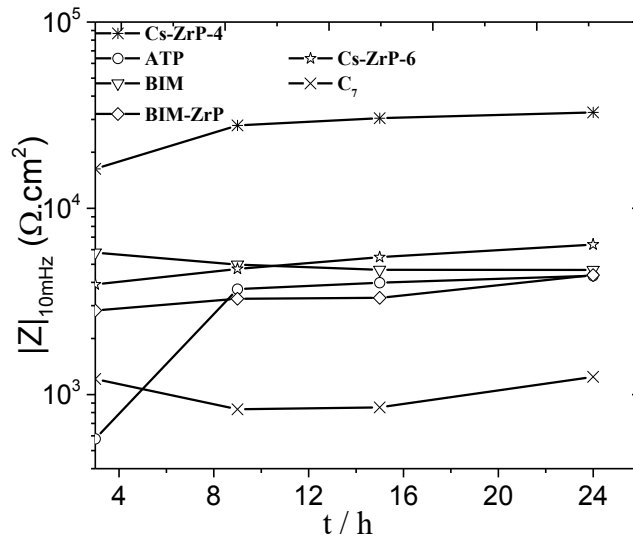


Figure IV.27. Evolution de la valeur de la résistance de polarisation R_p en fonction de la durée d'immersion du zinc dans NaCl (0,1 M) en absence et en présence d'inhibiteurs

En présence de Cs-ZrP-4, les R_p présentent les valeurs les plus élevées. En revanche, en présence d'ATP, BIM et BIM-ZrP, les valeurs des résistances de polarisation restent comparables.

d. Mécanisme d'actions de α -ZrP modifié : relargage et inhibition

L'efficacité d'inhibition de l'ATP déterminée par la relation IV.4 a donné la valeur de 68 %. Cet effet est attribuable au rôle de tampon de pH que joue cet inhibiteur, et à la formation de produits de corrosion tels que les phosphates et les oxydes du métal étudié qui améliorent l'effet « barrière » [14, 15]. Le BIM avec une efficacité d'environ 79 %, est un inhibiteur mixte, il forme tout d'abord des complexes avec l'atome du métal (zinc) via les azotes des groupes d'inhibiteurs de N-H et C=N [12] pour former un complexe métallique. Ainsi, les ions métalliques (Zn^{2+}) présents en majorité au voisinage immédiat du zinc, peuvent former un complexe $Zn^{2+}(BIM)_i$ insoluble à la surface de ce dernier comme mentionné par Bag et col [12] lors de la protection de l'alliage du Cu-Zn par le BIM. Il est à signaler que, pour BIM-ZrP, la valeur de R_{TC} est d'environ $3421 \Omega \cdot cm^2$ avec une efficacité d'inhibition d'environ 68 %, sachant que la quantité de BIM présente dans le BIM-ZrP est moins significative que le BIM pur (0,3 g/L d'inhibiteurs dans la solution corrosive). La protection du zinc par BIM-ZrP est assurée moyennant la libération progressive de molécules BIM de l'espace interfeuillet de α -ZrP à la surface de l'électrode de zinc.

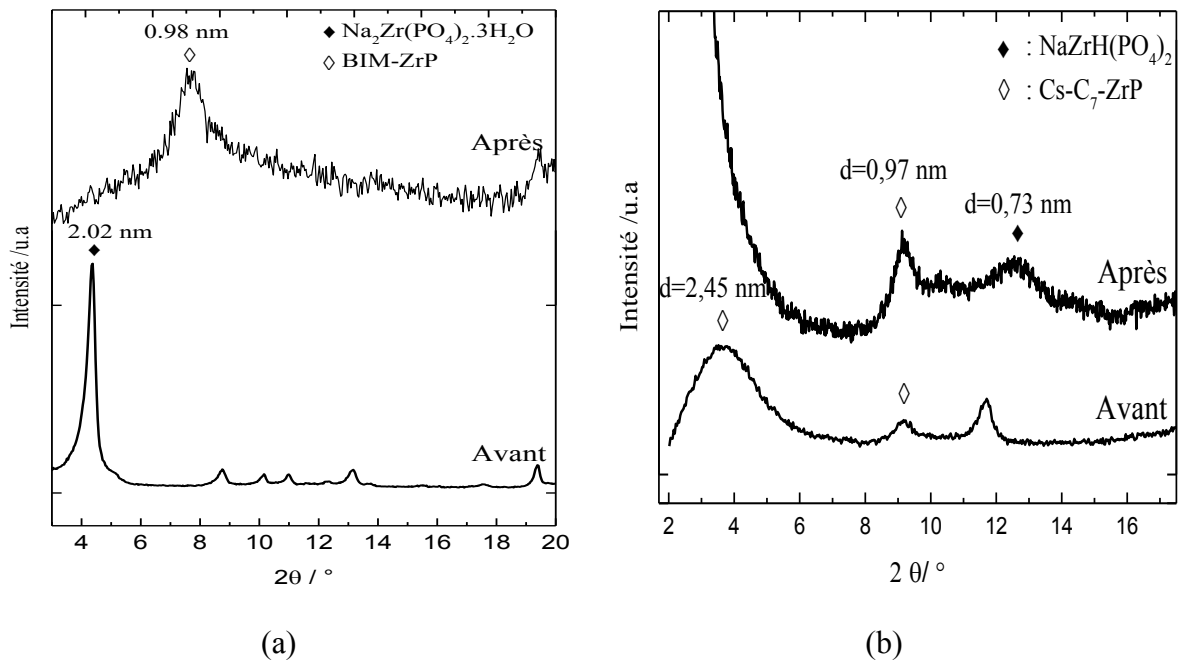


Figure IV.28. Diffraction des RX de (a) : BIM-ZrP, et (b) : Cs-ZrP-4 avant et après immersion dans NaCl (0,1 M) en contact avec l'électrode du zinc durant 24 heures

Ce résultat est corroboré par l'analyse DRX de la figure IV.28, représentant la superposition des diffractogrammes de BIM-ZrP avant et après (Figure IV.28a) les tests d'immersion. Elle montre le déplacement du pic caractéristique de BIM-ZrP ($d = 2,02$ nm) vers les grands angles $2\theta = 8,9^\circ$ correspondant à la distance $0,98$ nm qui représente la distance basale de la phase $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [ICSD N° : 00-024-1182]. Ce résultat indique que les molécules de BIM sont désintercalées de l'espace interfoliaire de α -ZrP et remplacées par les cations Na^+ présents également dans le milieu d'étude. Cette libération de molécules BIM permet d'assurer la protection du zinc grâce à l'effet de synergie suite à la mise en commun des mécanismes de protection déjà cités et expliqués pour le BIM pur et pour α -ZrP (Chapitre III).

En présence de Cs-ZrP-4, R_{ct} est très élevée ($30000 \Omega \cdot \text{cm}^2$) ; ce qui correspond à une efficacité de l'ordre de 96 %. Ceci reflète une grande résistance de la couche protectrice formée à la surface du zinc préalablement observée par MEB (Figure IV.24) et analysée par DRX (figure IV.25) et ce, grâce à la libération du polycation de chitosane de l'espace basal de α -ZrP prouvée par la diffraction des RX du matériau Cs-ZrP-4 avant et après test d'immersion représentée sur la figure IV.28b. Cette dernière montre la diminution de la distance basale, correspondant à la réflexion principale de Cs-ZrP-4, de $d = 2,45$ nm à une valeur $d = 0,73$ nm, correspondant à $\text{NaZrH}(\text{PO}_4)_2$ [ICSD N° : 00-024-1173]. Le polycation de chitosane libéré de l'espace interfoliaire de α -ZrP a donc été remplacé par les cations Na^+ présents dans la solution

NaCl. Il importe de noter que la différence des résultats entre les deux composés Cs-ZrP-4 et Cs-ZrP-6 est due au mode d'intercalation du polycation de chitosane au sein de l'espace interfoliaire de α -ZrP.

Dans le cas du composé Cs-ZrP-4, une grande quantité de Cs-NH_3^+ s'empileraient sous forme de plusieurs couches ce qui créerait un excès de charges positives. Il y aurait alors compensation des groupements positifs des couches intermédiaires par les entités anioniques heptanoate (HC_7^-), ce qui assurerait une meilleure protection du zinc et corroborerait les résultats des tests électrochimiques. A contrario, dans le composé Cs-ZrP-6, la majorité des polycations de chitosane s'arrangerait sous forme d'une seule couche ce qui ne permettrait pas l'intercalation des entités anioniques heptanoate (HC_7^-), et par conséquent une faible amélioration de la résistance à la corrosion a pu être observée comme en témoignent les mesures potentiodynamiques et impédancemétriques relevées en présence de ce nanocomposite.

IV.1.1.2 Comportement du zinc revêtu

Les mesures électrochimiques ont été effectuées sur des électrodes de zinc, revêtues par la résine alkyde chargée par des inhibiteurs à base de α -ZrP intercalé, immergées dans une solution NaCl (0,5 M) durant 786 h. Une étude comparative des inhibiteurs de corrosion industriels utilisés comme additifs anticorrosion de référence, tel que: le triphosphate d'aluminium (ATP), et le 2-aminobenzimidazole pur (BIM) à une concentration de 5 % en poids dans la résine avait lieu.

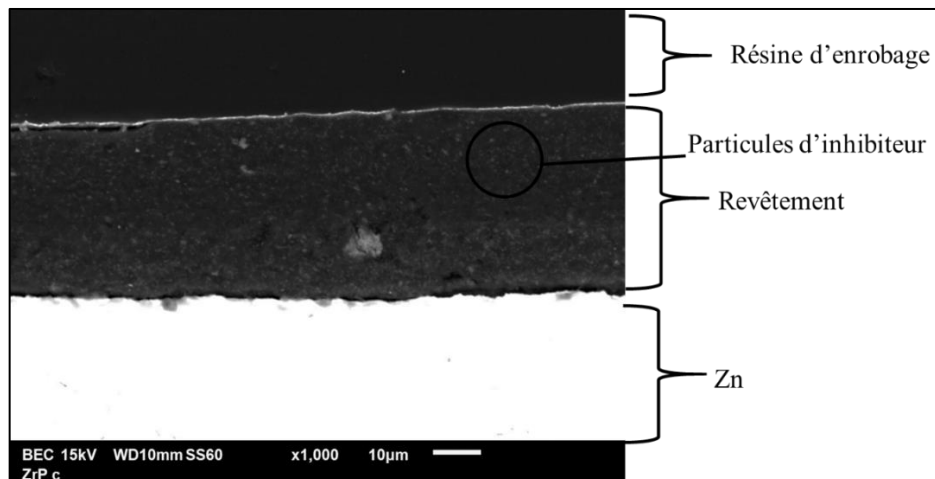


Figure IV.29. Micrographie de la coupe transversale de l'échantillon RA-BIM-ZrP

L'observation par MEB d'une section transversale de spécimen de l'électrode de zinc montre la finesse des particules d'inhibiteurs et leur bonne dispersion dans la résine alkyde comme le montre la figure IV.29.

a. Description des diagrammes d'impédance et modélisation des résultats

La résistance à la corrosion du revêtement du zinc a été évaluée par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) pendant des durées allant de 0 à 768 heures. Les diagrammes d'impédance après 768 h des différents échantillons sont présentés selon la représentation de Bode module (Figure IV.30a) et Bode phase (Figure IV.30b).

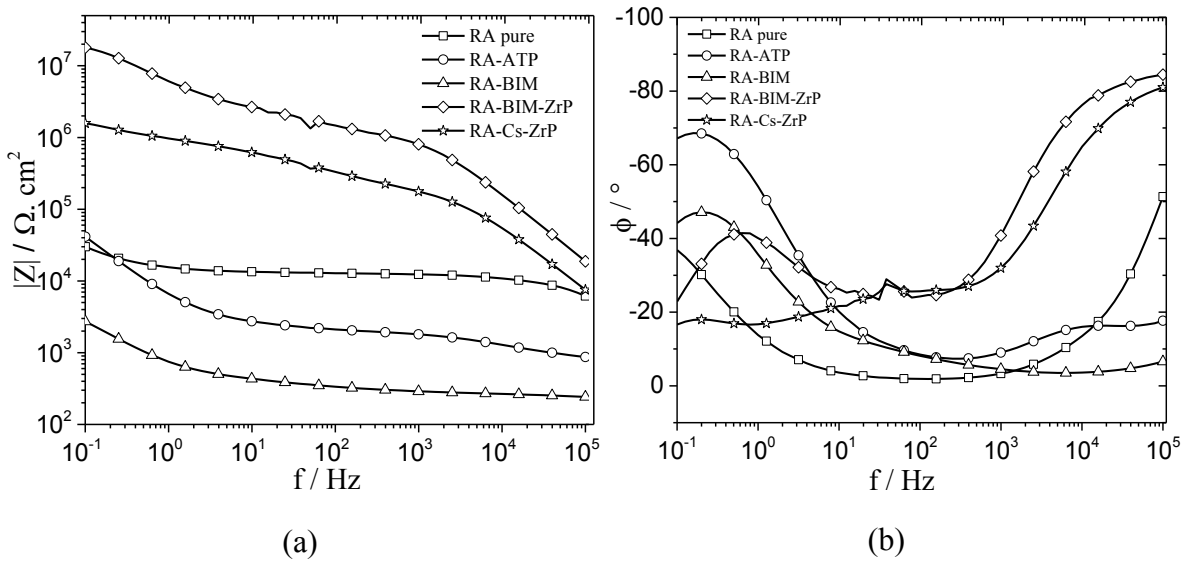


Figure IV.30. Diagrammes d'impédance (a) : Bode module, et (b) Bode phase, obtenus pour le zinc revêtu par la résine alkyde chargé ou non par ATP, BIM, BIM-ZrP et Cs-ZrP, après 768h d'immersion dans la solution NaCl (0,5 M)

Les représentations de Bode modules des différents échantillons n'ont pas les mêmes allures indiquant, ainsi, des modes de protection différents selon l'inhibiteur utilisé. Les diagrammes de Bode phases présentent, quant à eux, des formes dissymétriques signalant la présence de plusieurs constantes du temps.

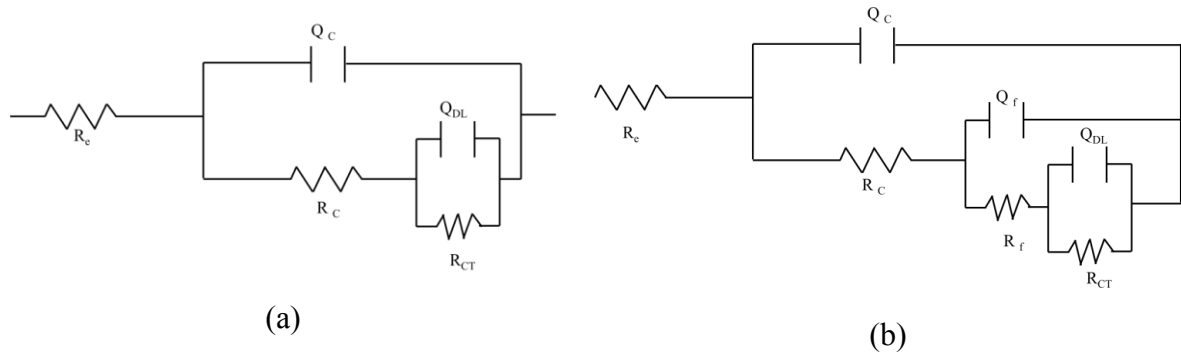


Figure IV.31. Circuits électriques équivalents modélisant le comportement électrochimique des électrodes de zinc revêtues après 768 h d'immersion en présence de (a) : BIM-ZrP et Cs-ZrP et (b) : sans inhibiteur, en présence de ATP et de BIM

L'interprétation des spectres d'impédance a été effectuée en ajustant les données à l'aide de circuits équivalents. Dans l'ensemble, les spectres SIE enregistrés pendant les premières heures d'immersion montrent une seule constante de temps en raison des propriétés diélectriques du revêtement polymère. Ce phénomène de relaxation peut être simulé par une boucle capacitive en circuit électrique équivalent, comme cela a déjà été signalé par plusieurs auteurs [16]. Après 768 heures d'immersion, les modules d'impédance à basse fréquence pour RA-BIM-ZrP et RA-Cs-ZrP présentent des valeurs très élevées, de l'ordre de $1,8 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ et $1,6 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$, respectivement. Le circuit équivalent proposé dans ce cas, est schématisé sur la figure IV.31a. Il comprend une seconde boucle constituée de la résistance de transfert de charge (R_{CT}) liée aux réactions de corrosion se produisant à l'interface métal/l'électrolyte et la capacité de double couche (Q_{DL}), avec R_c et R_f représentant les résistances de revêtement et de film d'oxyde formé respectivement.

Pour les revêtements chargés ou non par ATP, et BIM pur, le module d'impédance à basse fréquence est de l'ordre de $30043 \Omega \cdot \text{cm}^2$, $41385 \Omega \cdot \text{cm}^2$, et $2719 \Omega \cdot \text{cm}^2$ respectivement. Une troisième constante de temps est également observable à très faible fréquence comprise entre 10 et 0,1 Hz.

b. Étude des variations des différents paramètres en fonction du temps d'immersion

Comme suggéré par Liu et col [17], le module d'impédance mesuré à basses fréquences, durant le temps d'immersion (figure IV.32a), peut être considéré pour évaluer l'efficacité de protection contre la corrosion d'un revêtement polymère calculée par l'équation III.14 du

chapitre précédent. La représentée de cette efficacité en fonction du temps (figure IV.33) montre que le revêtement contenant BIM-ZrP présente la valeur la plus élevée de $|Z|_{10\text{mHz}}$ pendant 768 h d'immersion, d'environ $1,1 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}^2$ jusqu'à $1,8 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ est presque 600 fois plus élevée que celle du revêtement vierge, avec une efficacité qui demeure stable tout au long du temps d'immersion à environ 99 %.

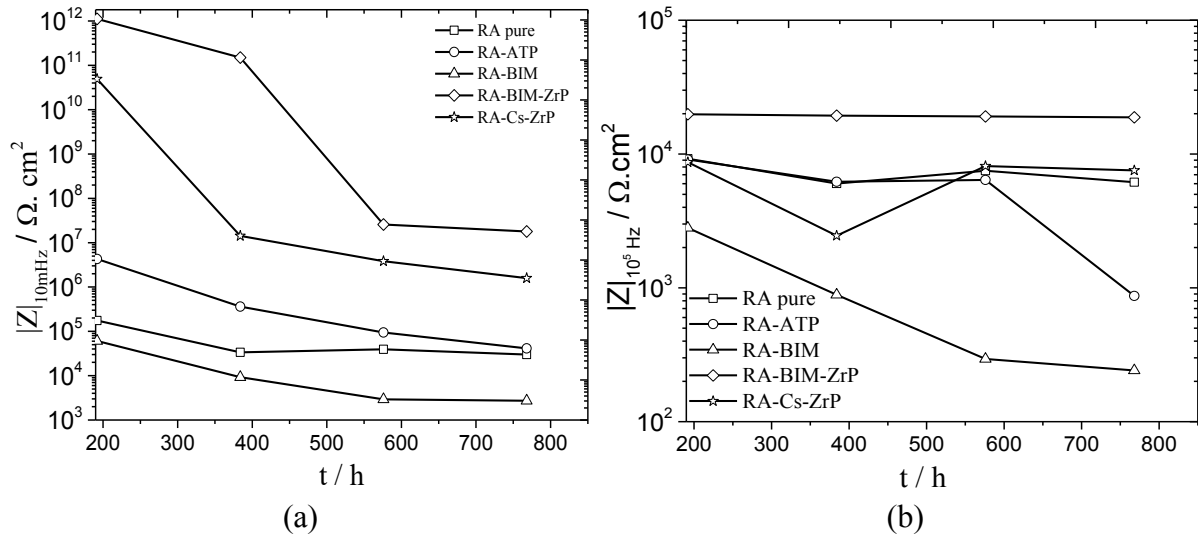


Figure IV.32. Evolution temporelle de module d'impédance (a) : à basses fréquences $|Z|_{10\text{mHz}}$, et (b) à hautes fréquences $|Z|_{10^5 \text{ Hz}}$ du zinc revêtu dans NaCl (0,5 M) en absence et en présence des inhibiteurs

Ces valeurs importantes du modules d'impédance à basse fréquence et de l'efficacité inhibitrice pour RA-BIM-ZrP sont suivies de celles de RA-Cs-ZrP allant de 5×10^{10} à $1,6 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ correspondant à des efficacités de l'ordre de 99 % et 98 %, ce qui montre que l'efficacité d'inhibition de revêtement polymérique est fortement renforcée en incorporant les dérivés de α -ZrP.

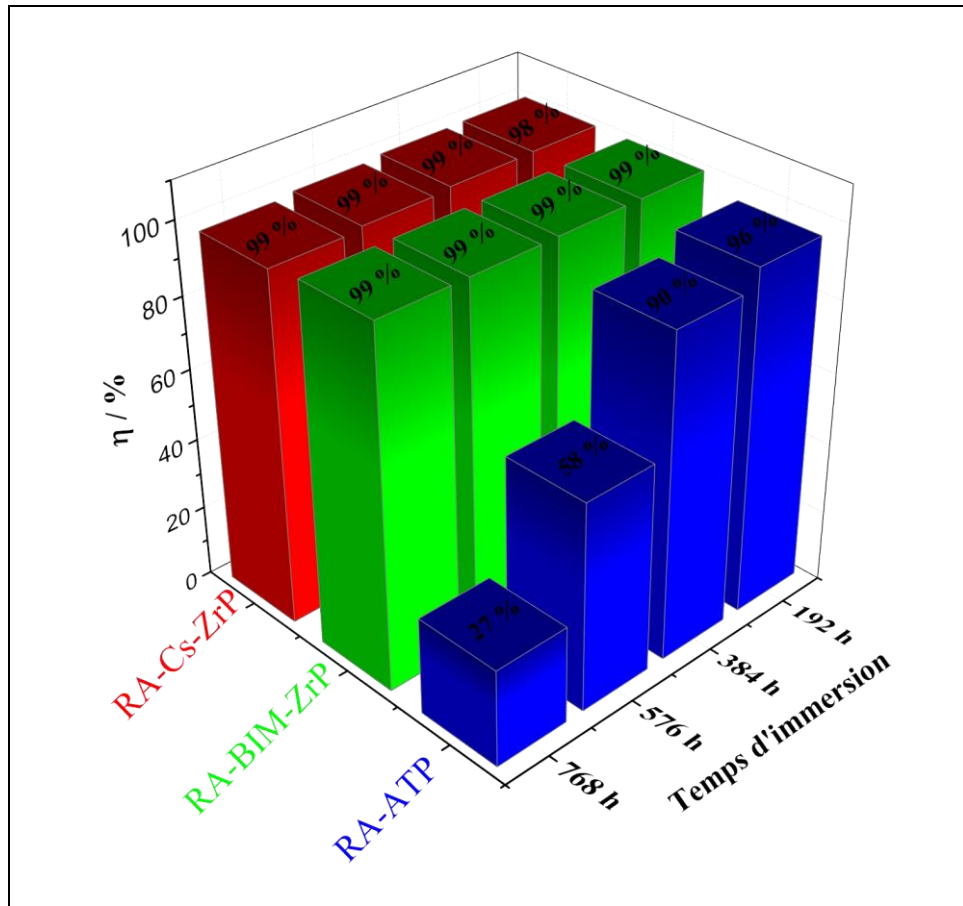


Figure IV.33. Efficacité de protection contre la corrosion de zinc revêtu par RA-ATP A corrigée sur l'axe des Y, RA-BIM-ZrP et RA-Cs-ZrP tout au long de la durée d'immersion dans NaCl (0,5 M)

Pour le revêtement sans inhibiteur et celui qui contient ATP, les modules d'impédance diminuent de $1,7 \times 10^5$ et $4,3 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ pour atteindre 3×10^4 et $4 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ après 768 heures d'immersion respectivement. L'efficacité de protection chute progressivement au cours du temps de 96 à 27 %. Le revêtement chargé par le BIM pur montre une efficacité de protection « négative » avec une valeur $|Z|_{10\text{mHz}}$ qui diminue de $6 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ jusqu'à $2,7 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ en fin d'immersion.

La variation de module d'impédance à hautes fréquences ($|Z|_{10^5\text{Hz}}$) au cours du temps d'immersion des différents échantillons est représentée sur la figure IV.32b. $|Z|_{10^5\text{Hz}}$ diminue légèrement pour RA pure ainsi que pour RA-ATP. D'ailleurs, la chute de module d'impédance à hautes fréquences pour RA-BIM indique que la protection par effet barrière a été considérablement altérée. En revanche, ce paramètre demeure quasi stable pour RA-BIM-ZrP

tout au long de la durée d'immersion dénotant la conservation des performances de l'effet barrière. Pour RA-Cs-ZrP, ce module diminue vers 384 h d'immersion puis se stabilise assurant ainsi une protection appréciable.

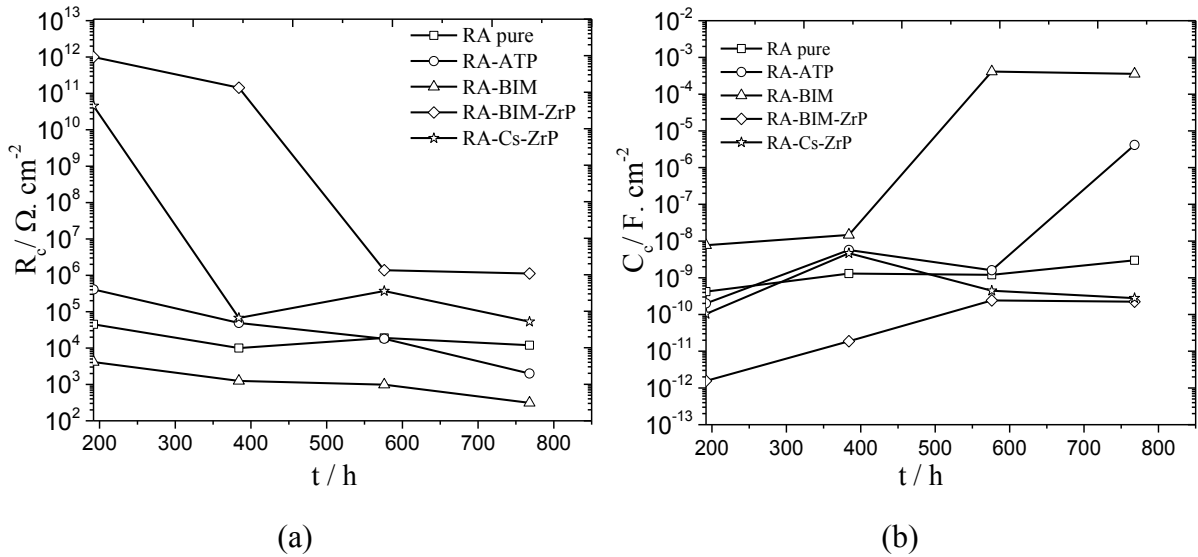


Figure IV.34. Variation de la résistance de revêtement (a), et de la capacité de revêtement (b) en fonction de temps d'immersion

L'examen de la résistance du revêtement des différents échantillons est illustré sur la figure IV.34a. Pour l'ensemble des échantillons, la résistance du revêtement (R_c) diminue en raison de l'absorption d'eau et d'espèces ioniques. Cependant, la valeur de R_c du RA-BIM-ZrP est la plus élevée suivie de celle de Cs-ZrP, ce qui confirme l'efficacité de ces revêtements chargés par BIM-ZrP et Cs-ZrP pour la protection des électrodes de zinc. Ce résultat peut être dû à la bonne compatibilité de α -ZrP modifié organiquement avec la résine alkyde, et aussi à la microstructure de la α -ZrP qui présente des tunnels pouvant accueillir des molécules d'eau et des ions, retardant ainsi, la prise en eau du polymère. La chute de résistance est souvent corrélée à l'apparition du phénomène de corrosion accompagné du phénomène de délamination caractérisé par la seconde constante de temps sur le spectre d'impédance [18].

En général, les revêtements organiques ont un bon effet barrière, si leur résistance du film est d'environ $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ [19].

Concernant le comportement capacitif du revêtement (C_c), il peut être déterminé tout au long de la période d'immersion de l'échantillon car, il est fonction de la détérioration du revêtement organique à l'échelle microscopique [20]. La figure IV.33b montre que la capacité du revêtement (C_c) augmente en fonction du temps d'immersion pour l'ensemble des

échantillons. Ce résultat montre la création de pores plus nombreux dans ces revêtements organiques en fonction de temps d'immersion. Par contre, l'échantillon RA-Cs-ZrP présente une légère augmentation de sa capacité (C_c) pendant les premières 384 heures d'immersion, puis une petite diminution vers la fin d'immersion.

c. Mécanisme d'action

Le comportement électrochimique des électrodes de zinc revêtues par la résine alkyde chargée à 5% en masse par des microréservoirs d'inhibiteurs de corrosion élaborés et d'inhibiteur commercial ATP et BIM a été étudié par SIE dans une solution NaCl (0,5 M). Les résultats d'impédance tout au long de la durée d'immersion, montrent l'effet bénéfique de l'ajout de ces charges dans la résine alkyde pour l'inhibition de la corrosion de zinc. L'échantillon RA-BIM-ZrP présente des performances inhibitrices meilleures et un effet barrière comparable aux autres échantillons, suivi de l'échantillon RA-Cs-ZrP sachant que les quantités de BIM et de biopolymère de chitosane dans BIM-ZrP et Cs-C₇-ZrP respectivement sont très faibles devant celles d'ATP et de BIM purs utilisées. Les molécules de BIM et du biopolymère de chitosane sont probablement libérées en présence de sodium dans l'espace basale de α -ZrP selon les réactions d'échange IV.4 et IV.5 respectivement.

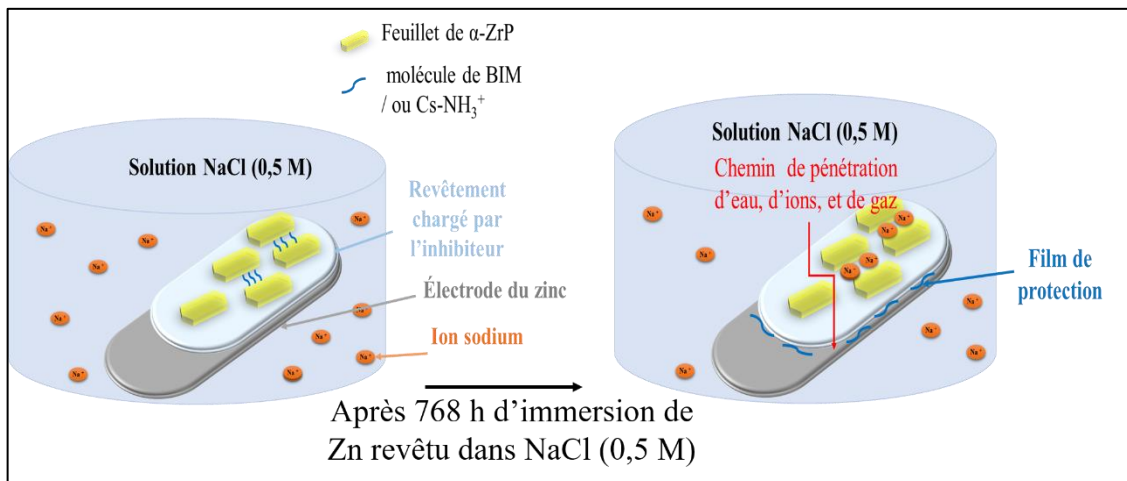
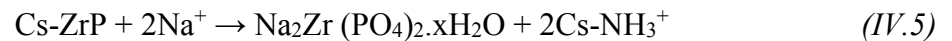
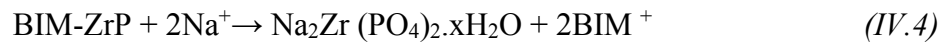


Figure IV.35. Schéma illustrant le mécanisme d'action de l'inhibiteur

Le mécanisme de protection contre la corrosion du métal par les microréservoirs de BIM-ZrP et de Cs-ZrP pourrait alors être schématisé par la figure IV.35, où l'on voit qu'à l'interface

zinc/électrolyte, le matériau α -ZrP piège les ions sodium et libère le BIM ou Cs-NH_3^+ dans l'électrolyte qui agit comme un inhibiteur et protège la surface de l'électrode. La libération progressive des inhibiteurs de l'espace basale de α -ZrP permettrait une longévité de protection. En outre, le processus anticorrosion pourrait être associé aux propriétés « barrière », prouvées vis-à-vis des espèces agressives, en raison de la structure lamellaire de α -ZrP modifié comme expliqué précédemment au chapitre III.

En revanche, la faible protection observée avec le revêtement alkyde chargé par BIM pur, est due probablement aux défauts ou à la dégradation (présence de pores) créés à cause de sa faible solubilité dans le revêtement, ainsi qu'à la consommation rapide d'inhibiteur durant le temps d'immersion. L'observation de deux constantes de temps dès le début d'immersion peut être expliquée par l'absorption rapide d'eau par la résine alkyde.

IV.2.2 Comportement en corrosion d'acier en présence de α -ZrP intercalé

IV.2.2.1 Comportement de l'acier nu

L'étude a été réalisée dans un milieu NaCl (0,1 M) en absence et en présence de α -ZrP et de son dérivé organomodifié par la dodécylamine (DA-ZrP). Dans le but de déterminer l'intérêt d'incorporer la dodécylamine au sein des espaces interfoliaires de α -ZrP, DA pure a été utilisé en tant qu'inhibiteur libre à une concentration de 2×10^{-3} M dans le milieu corrosif.

a. Comportement électrochimique au potentiel de corrosion

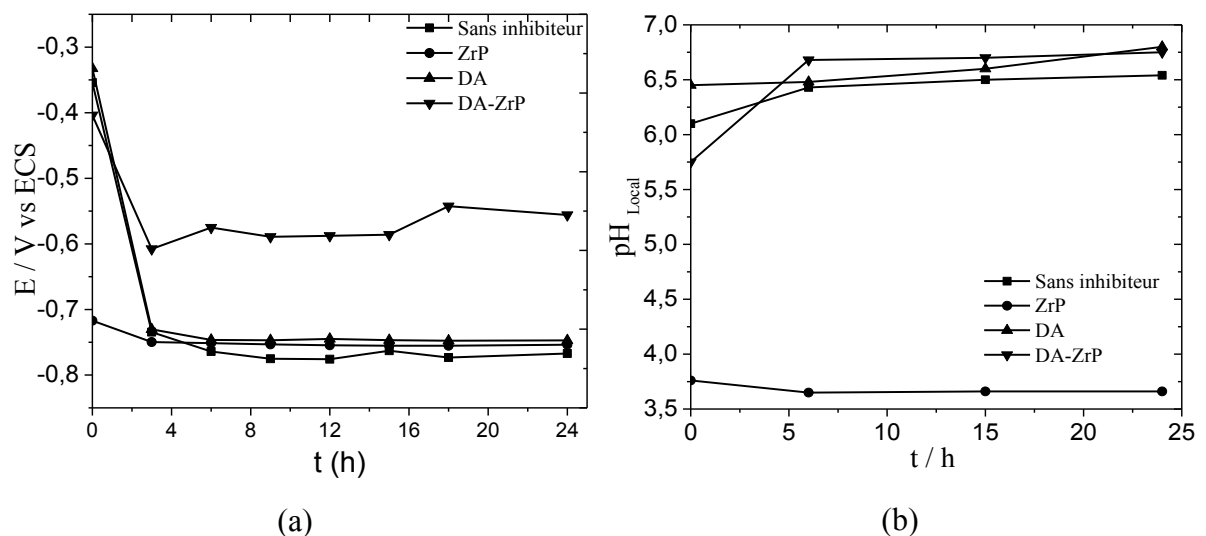


Figure IV.36. Suivi en fonction de temps d'immersion de l'acier dans NaCl (0,1 M) en absence et en présence d'inhibiteurs (a) : du potentiel de corrosion (b) : du pH local

Comme le montre la figure IV.36a, les potentiels en circuit ouvert de la surface d'acier mesurés dans la solution d'étude avec ou sans inhibiteurs, se stabilisent après 3 heures d'immersion. Les valeurs de potentiel mesurées vont de -0,76 V / ECS et -0,56 V / ECS avec de légères différences qui peuvent être notées. DA-ZrP induit un potentiel de corrosion plus anodique qu'aux autres potentiels en présence et en absence de DA et α -ZrP.

Le suivi du pH local en fonction du temps d'immersion sur la figure IV.36b, montre que le pH est stabilisé après environ 6 heures d'immersion pour atteindre une valeur acide (3,6) en présence de α -ZrP ce qui est évidemment dû au caractère acide de l'orthophosphate de zirconium. En outre, sans et avec DA, les valeurs de pH demeurent quasi stables confinées dans une gamme de 6,1 à 6,5 et de 6,4 à 6,8 respectivement. En présence de DA-ZrP, le pH augmente légèrement de 5,7 à 6,7 puis demeure constant tout au long de la durée d'immersion.

b. Courbes potentiodynamiques

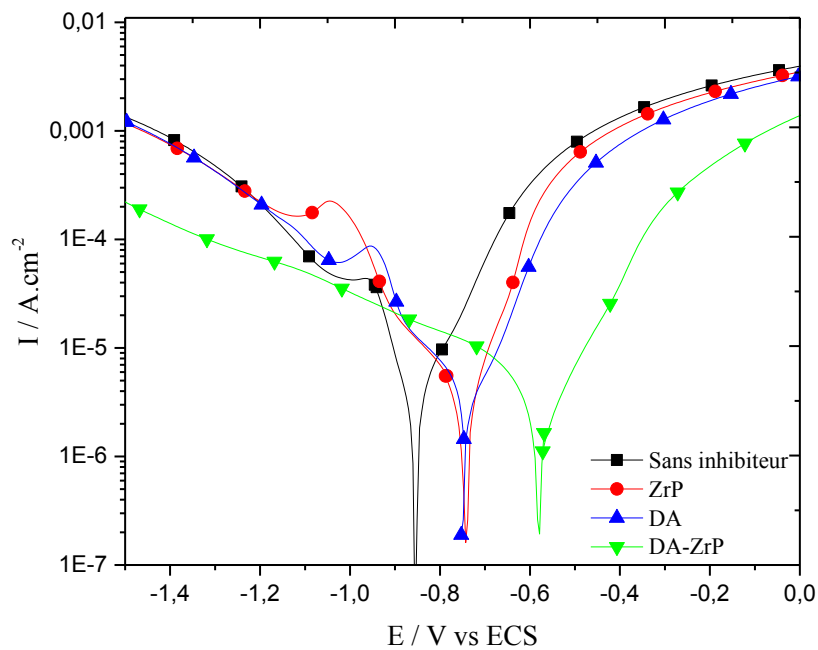


Figure IV.37. Courbes de polarisation d'acier dans une solution NaCl (0,1 M) après 24 h d'immersion en absence et en présence d'inhibiteurs

Les courbes de polarisation cathodique et anodique, enregistrées après 24 h d'immersion dans le milieu corrosif sont données sur la figure IV.37. La partie cathodique et la partie anodique ont été mesurées séparément. Ces mesures potentiodynamiques montrent presque le même profil en présence de DA et de α -ZrP ce qui souligne que ces deux inhibiteurs ont un effet similaire sur le comportement électrochimique global de l'acier. Il est à noter que la densité

du courant anodique est peu affectée par la présence de DA ou de α -ZrP. Seule la présence de DA-ZrP diminue la cinétique de la réaction anodique. La cinétique de la réaction cathodique, qui correspond à la réduction de H^+ , est considérablement modifiée par la présence de DA-ZrP qui conduit à une augmentation du potentiel de corrosion de -0,85 à -0,57 V/ ECS, ce qui correspond à une baisse de la densité de courant anodique d'un facteur 2. Un léger anoblissement de l'électrode est à remarquer en présence de DA et α -ZrP mais sans faire apparaître de véritable plateau de passivation. Un effet de synergie considérable est à noter en présence de DA-ZrP.

c. Analyse par spectroscopie d'impédance électrochimique et modélisation des résultats

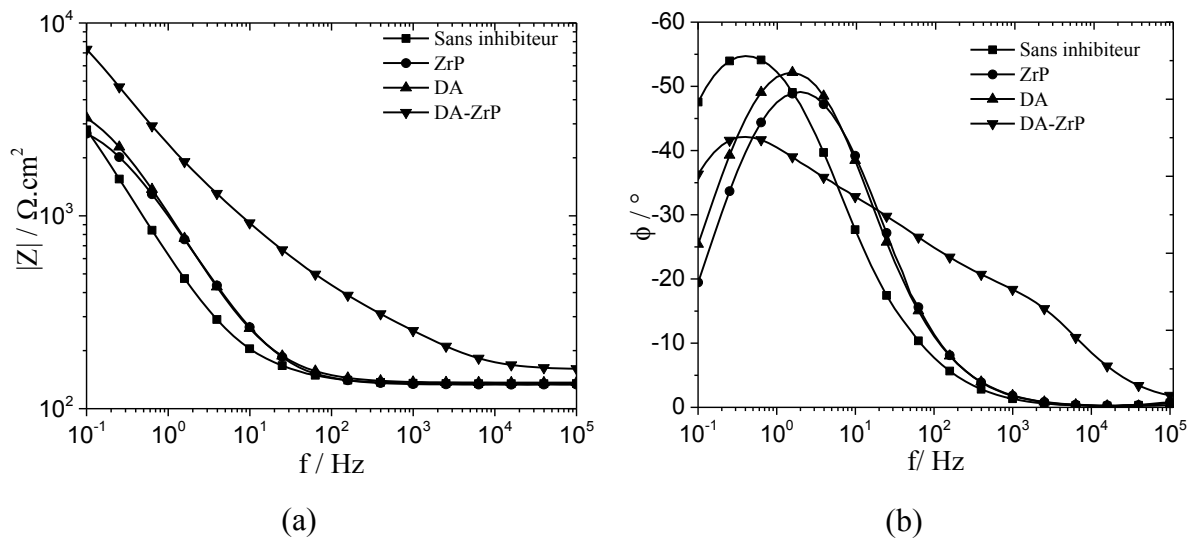


Figure IV.38. Diagrammes d'impédance de l'acier après 24 h d'immersion dans NaCl (0,1M), (a) Bode module et (b) Bode phase

Les résultats des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique sont affichés en comparant les représentations de Bode module (Figure IV.38a) et Bode phase (Figure IV.38b) après 24 h d'immersion dans l'électrolyte corrosif avec ou sans inhibiteurs. A hautes fréquences (10^5 Hz), tous les diagrammes d'impédance présentent le même comportement résistif dû à la résistance de l'électrolyte R_e . La résistance de polarisation R_p la plus importante, qui correspond au $|Z|_{10\text{mHz}}$, est enregistrée pour l'échantillon en présence de DA-ZrP et vaut $7300 \Omega \cdot \text{cm}^2$. L'évolution en fonction du temps d'immersion de ce paramètre est illustrée sur la figure IV.39. Elle montre une légère augmentation de module d'impédance à faibles fréquences pour DA-ZrP qui demeure le plus résistant tout au long du temps d'immersion par rapport aux autres

échantillons. Ce module augmente progressivement de 1048 à 2667 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ pour α -ZrP et décroît légèrement avec et sans DA de 3415 à 3217 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ et de 3748 jusqu'à 2794 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ respectivement.

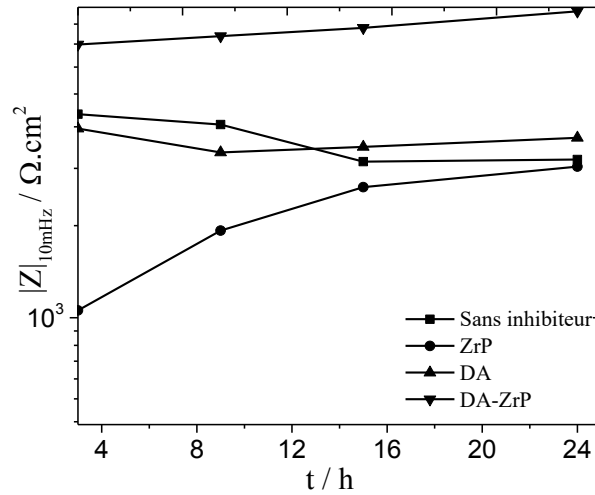


Figure IV.39. Evolution des modules d'impédance obtenus à basse fréquence (10mHz) dans la solution NaCl (0,1 M) pour l'acier nu sans et avec α -ZrP, DA, DA-ZrP

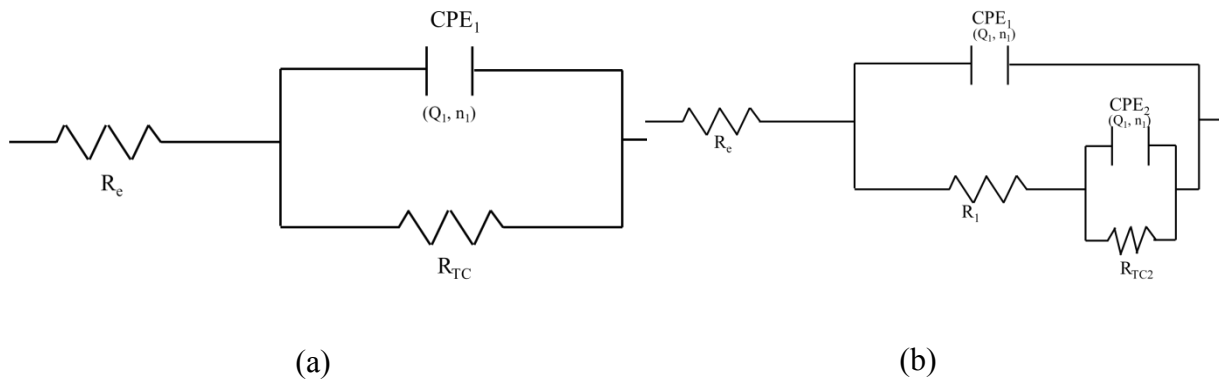


Figure IV.40. Circuits électriques équivalents modélisant le comportement électrique de l'électrode d'acier, (a) sans et avec α -ZrP ou DA, et (b) DA-ZrP

Sans inhibiteur et en présence de α -ZrP et DA, les diagrammes d'impédance peuvent être aisément simulés avec le circuit (Figure IV.40a) comprenant une résistance R_{TC} et une capacité de type CPE (Q_1, n_1). Cette constante de temps globale du système électrochimique regroupe, sans doute, à la fois les phénomènes de transferts de charge et les phénomènes de diffusion à la surface. Il n'est pas possible de séparer ces différents phénomènes à l'aide des spectres d'impédances [21]. Les résultats de la simulation sont regroupés dans le tableau IV.5. Il est toutefois possible de remarquer que la présence de α -ZrP permet d'augmenter légèrement la

résistance du transfert de charge à une valeur aux alentours de $3140 \Omega \cdot \text{cm}^2$ avec une efficacité de 33 %. Aussi, la présence de DA pure dans l'électrolyte permet d'augmenter la R_{TC} 2 fois ($4106 \Omega \cdot \text{cm}^2$) par rapport à son absence. Par contre, la simulation du diagramme relatif à l'échantillon DA-ZrP fait clairement apparaître la nécessité d'introduire une seconde constante de temps à haute fréquence (Figure IV.40b). Cette constante de temps supplémentaire est, sans doute, associée au comportement électrique d'une couche de protection à l'interface métal/électrolyte. La présence de cette couche de protection est aussi notée par une résistance de transfert de charge (R_{TC2}) importante de l'ordre de $6800 \Omega \cdot \text{cm}^2$ avec une efficacité (η_{SIE}) de l'ordre de 69 %. Le coefficient « n » peut caractériser différents phénomènes physiques comme les inhomogénéités résultant des rugosités de surface, des impuretés, de l'adsorption de l'inhibiteur, ou de la formation d'une couche poreuse. En présence de DA-ZrP, ce paramètre vaut 1 indiquant la formation d'une couche protectrice uniforme sur l'électrode d'acier.

Tableau IV.5. Résultats de simulation des diagrammes d'impédance des différents échantillons

Echantillon	$R_e / \Omega \cdot \text{cm}^2$	$R_1 / \Omega \cdot \text{cm}^2$	n_1	$Q_1 / \text{Ss}^n \cdot \text{cm}^{-2}$	n_2	$Q_2 / \text{Ss}^n \cdot \text{cm}^{-2}$	$R_{TC} / \Omega \cdot \text{cm}^2$	$\eta_{SIE} / \%$
Sans inhibiteur	139	--	0,86	$3,6 \times 10^{-4}$	--	--	2100	--
Avec α-ZrP	132	--	0,8	$2,2 \times 10^{-4}$	--	--	3140	33
Avec DA	136	--	0,8	$2,2 \times 10^{-4}$	--	--	4306	51
Avec DA-ZrP	160	2100	0,85	$8,5 \times 10^{-5}$	1	$4,61 \times 10^{-5}$	6800	69

d. Mécanisme d'action de l'inhibiteur

D'après les résultats d'impédance électrochimique, l'utilisation d'orthophosphate de zirconium intercalé par la dodécylamine (DA-ZrP) a montré une meilleure efficacité d'inhibition de la corrosion de l'acier dans un milieu NaCl (0,1 M). En quête de compréhension du mécanisme de protection, le matériau DA-ZrP a été caractérisé par la diffraction des RX avant et après 24 h d'immersion. La superposition des deux diffractogrammes (la figure IV.41) dénote la disparition des pics à $2,5^\circ$ et $4,84^\circ$ en 2θ correspondent aux 3,61 et 1,82 nm respectivement signifiant le relargage des molécules de la dodécylamine de l'espace basale de ZrP ; par contre, aucun pic correspondant aux autres phases n'a été constaté. Ceci est

probablement dû à la faible quantité de la dodécylamine échangée par l'ion sodium au sein de l'espace interfoliaire de α -ZrP contrairement aux cas de BIM-ZrP et Cs-ZrP.

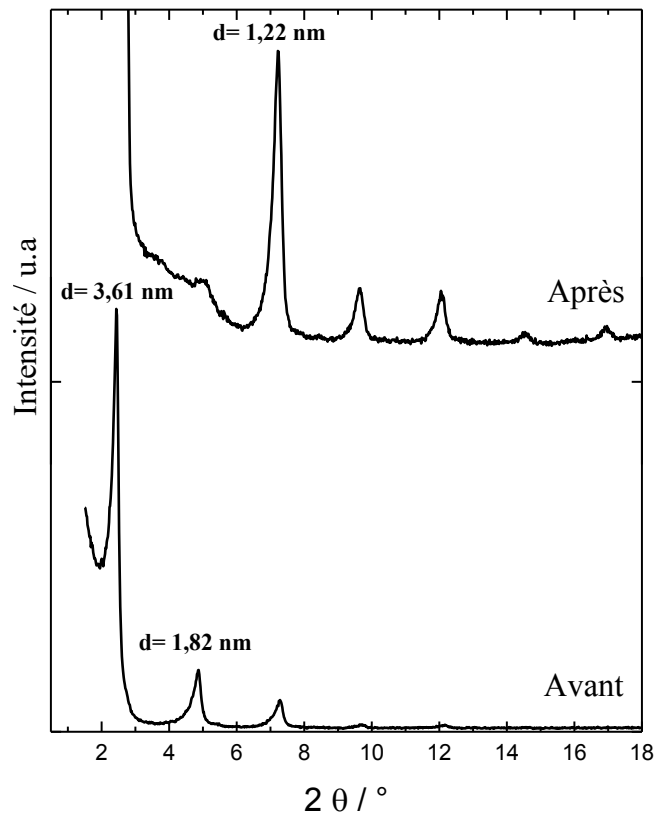


Figure IV.41. Diffractogrammes de RX de DA-ZrP avant et après mesures électrochimiques

Les molécules de DA libérées de α -ZrP assurent la protection de l'acier contre la corrosion. Ces molécules s'adsorbent spontanément sur l'acier via leur groupement polaire ($-NH_2$) [22] formant une monocouche sur la surface de l'électrode jouant le rôle d'une barrière qui bloque le contact entre les espèces corrosives et le métal et réduisant ainsi, leurs attaques. L'effet synergique de DA-ZrP assure la protection de l'acier en mettant en commun les propriétés inhibitrices de α -ZrP et de DA. Conjointement, il a été montré dans le chapitre 3 (§ III.2.1.4) que la dissolution de α -ZrP donne lieu à la libération des ions HPO_4^{2-} et ZrO^{2+} selon la réaction III.9. Les ions PO_4^{3-} libérés pourraient donner des phosphates insolubles avec les ions fer formant ainsi une couche protectrice sur les sites anodiques de la surface d'acier selon la réaction IV.6 [23].



e. Caractérisation des produits de corrosion

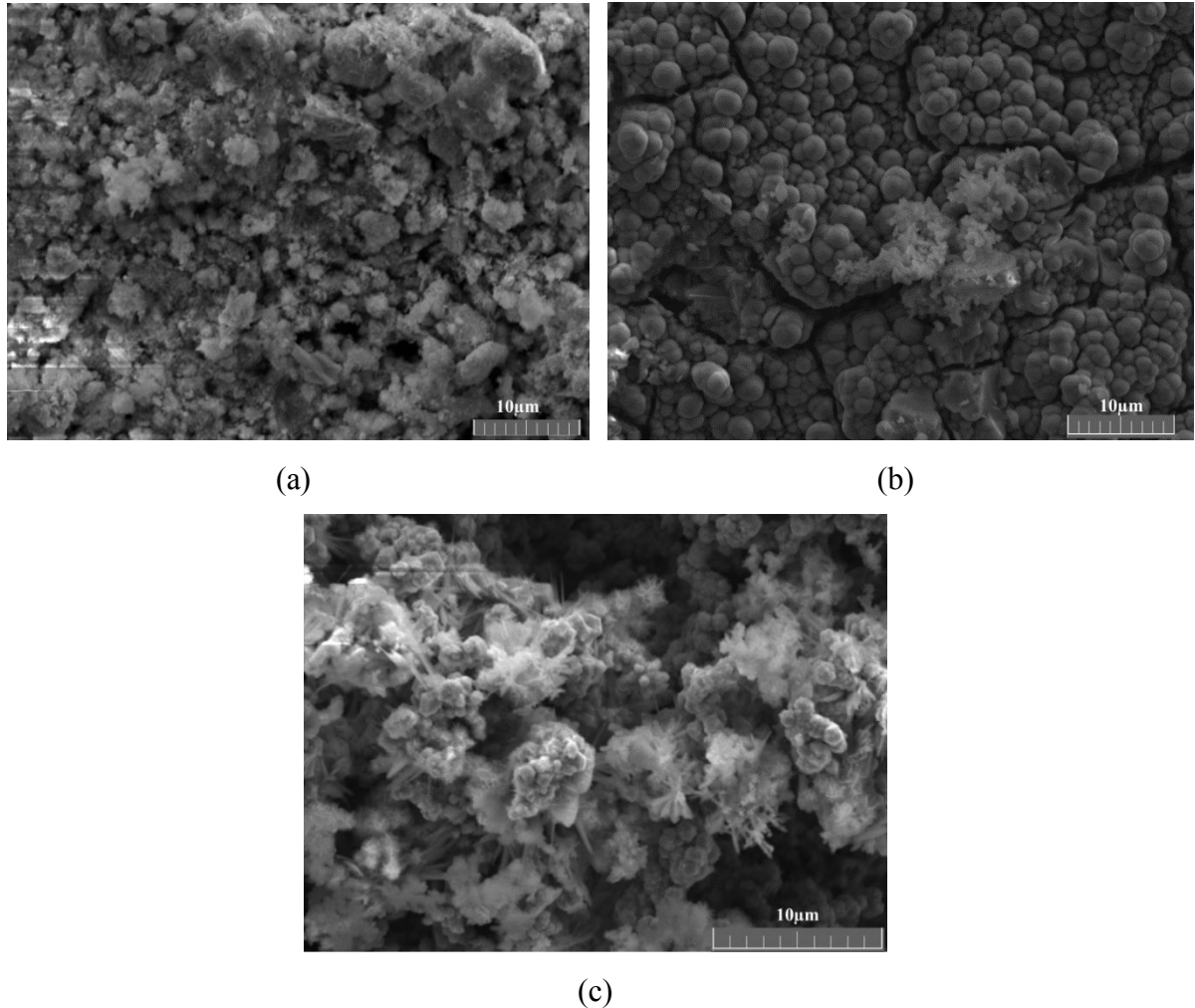


Figure IV.42. Micrographie MEB de la surface d'acier après immersion dans une solution NaCl (0,1 M), (a) en absence d'inhibiteur, (b) en présence de ZrP, (c) en présence de DA-ZrP

La figure IV.42 présente les micrographies des surfaces de l'acier après les tests d'immersion dans la solution d'étude sans inhibiteur et en présence de ZrP et son dérivé organomodifié par DA. La micrographie MEB (Figure IV.42a) révèle la formation d'amas de nanoparticules sous forme de plaquettes, qui est une des cristallisations typiques des hydroxydes, des oxydes et des oxyhydroxydes (FeOOH) de fer [24]. Par ailleurs, l'analyse DRX de l'échantillon, en absence d'inhibiteur, confirme la présence majoritaire d'oxyhydroxyde de fer (lepidocrocite) (réflexions à $2\theta = 35,50^\circ$ ($d=0,25\text{nm}$), et $2\theta = 38,06^\circ$ ($d=0,23\text{nm}$) (fichier JCPDS : 00-001-0662) (Figure IV.43a), et d'hydroxyde de fer $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (réflexions à $2\theta = 22,41^\circ$ ($d=0,39\text{nm}$) (fichier JCPDS : 00-003-0903).

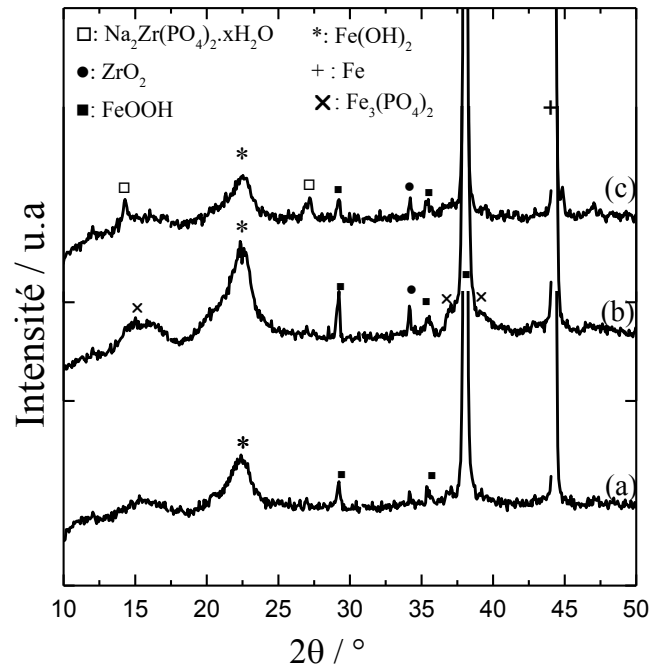


Figure IV.43. Diffractogrammes de RX de l'acier après immersion dans une solution NaCl (0,1 M) : (a) en absence d'inhibiteur, (b) en présence de ZrP, et (c) en présence de DA-ZrP

En présence de α -ZrP, l'observation MEB (Figure IV.42b) montre une couche de corrosion assez homogène dont la morphologie de surface est dense et assez compacte formée principalement de bulles correspondant à la cristallisation de ZrO_2 [25] et par endroits d'oxyhydroxyde de fer. L'analyse DRX (Figure IV.43b) de cette couche confirme la présence des composés $FeOOH$, de ZrO_2 (fichier JCPDS : 00-033-1483) identifié par le pic à $2\theta = 34,3^\circ$ ($d=0,26$ nm), ainsi que la phase $Fe_3(PO_4)_2$ (fichier JCPDS : 00-014-0337) grâce à l'existence des raies aux réflexions $2\theta = 15,07^\circ$ ($d=0,58$ nm), et $2\theta = 15,98^\circ$ ($d=0,55$ nm).

En présence de l'inhibiteur DA-ZrP (Figure IV.42c), les produits formés ont une morphologie hétérogène. En effet, des cristaux sous forme de feuillets, de bulles et de bâtonnets sont observables. Cette hétérogénéité est due à la formation de différentes phases telles que $FeOOH$, ZrO_2 , $Fe_3(PO_4)_2$ ainsi que la phase $Na_2Zr(PO_4)_2 \cdot xH_2O$ (réflexions $2\theta = 14,48^\circ$ ($d=0,61$ nm), et $2\theta = 27,08^\circ$ ($d=0,38$ nm)) (fichier JCPDS: 00-034-1418) comme montré par la diffraction des rayons X (Figure IV.43c), ce qui confirme le relargage de la DA de l'espace interfeuillets de α -ZrP pour s'adsorber à la surface d'acier et assurer sa protection contre la corrosion.

IV.2.2.2 Comportement de l'acier revêtu

Des électrodes d'acier ($11,32$ cm²) ont été revêtues par un film de résine alkyde en phase solvant organique (Xylène) de 100 μ m d'épaisseur. La résine alkyde est chargée de 5 % en

masse du α -ZrP ou de son dérivé intercalé par la dodécylamine (DA-ZrP). Les tests d'impédance ont été réalisés dans une solution NaCl (0,5 M) sur trois échantillons d'acier revêtus avec le revêtement organique, nommés respectivement RA pure, RA-ZrP et RA-DA-ZrP.

a. Description des diagrammes d'impédance

Nous avons étudié, à partir de la spectroscopie d'impédance électrochimique, les interactions revêtement/acier/milieu corrosif, pour différentes durées d'immersion allant de 24 à 384 heures. Les diagrammes d'impédance obtenus pour 384 heures d'immersion, sont regroupés sur la figure IV.44.

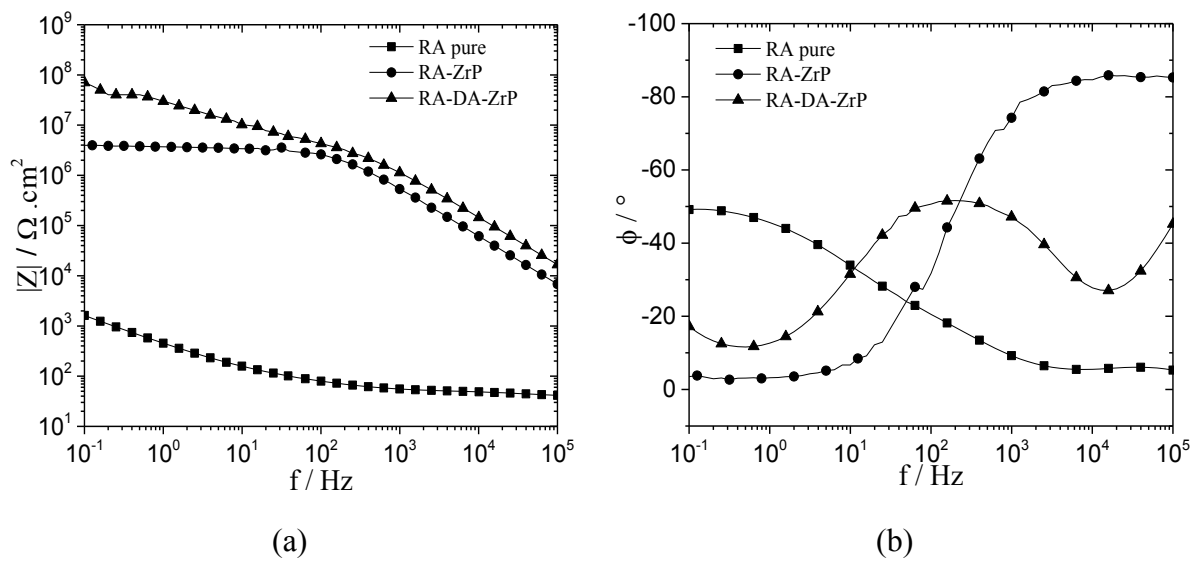


Figure IV.44. Représentation de l'impédance de l'interface acier revêtu après 384 heures d'immersion dans NaCl (0,5 M), (a) Bode module, et (b) Bode phase

Globalement, le module de l'impédance à basses fréquences ou la résistance de polarisation est utilisé pour évaluer la résistance à la corrosion du système [26]. Cette résistance des différents échantillons (RA pure, RA-ZrP et RA-DA-ZrP) est représentée en fonction du temps d'immersion (Figure IV.45a). Les résistances de polarisation des échantillons RA pur et RA-DA-ZrP sont décroissantes avec le temps d'immersion : elles vont de 2×10^5 à $453 \Omega.cm^2$ pour RA pure, et de $1,3 \times 10^{10}$ à $3 \times 10^7 \Omega.cm^2$ pour RA-DA-ZrP, par contre celle de l'échantillon RA-ZrP varie légèrement au cours de temps d'immersion et atteint, vers la fin de l'étude, une valeur de $3 \times 10^6 \Omega.cm^2$. Il est intéressant de noter que l'échantillon RA-DA-ZrP présente la plus grande résistance de polarisation dès les premiers temps d'immersion, qui reste très importante pendant 384 heures d'immersion.

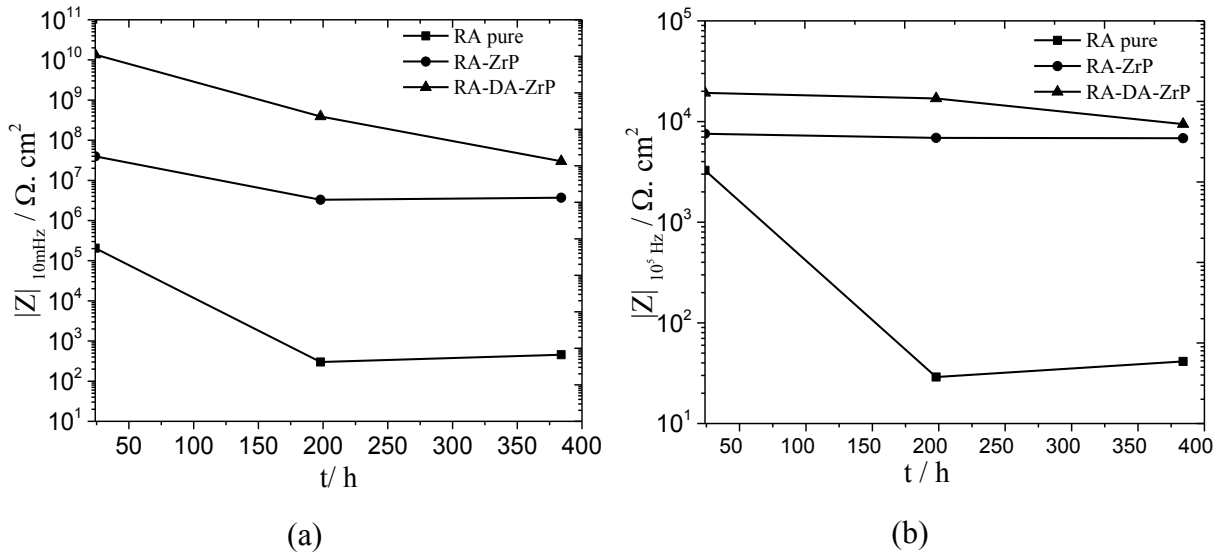


Figure IV.45. Evolution temporelle de module d'impédance (a) : à basses fréquences $|Z|_{10\text{mHz}}$, et (b) à hautes fréquences $|Z|_{10^5\text{Hz}}$ d'acier revêtu dans NaCl (0,5 M) en absence et en présence des inhibiteurs

Le suivi de module d'impédance à hautes fréquences renseigne sur les propriétés barrières de revêtement. La superposition des courbes est illustrée sur la figure 45.b. Elle montre une chute drastique de $|Z|_{10^5\text{Hz}}$ pour RA pure qui dénote l'endommagement du revêtement pur sans inhibiteur. Cependant, en présence de RA-ZrP et RA-DA-ZrP ce module diminue légèrement, ce qui signifie la conservation des propriétés barrières des revêtements chargés par ZrP ou par DA-ZrP.

L'efficacité inhibitrice calculée à partir de module d'impédance à basses fréquences [17], est donnée sur la figure IV.46. Tout au long de la durée d'immersion de l'acier revêtu, les deux revêtements montrent une grande efficacité inhibitrice qui demeure stable aux alentours de 99 %.

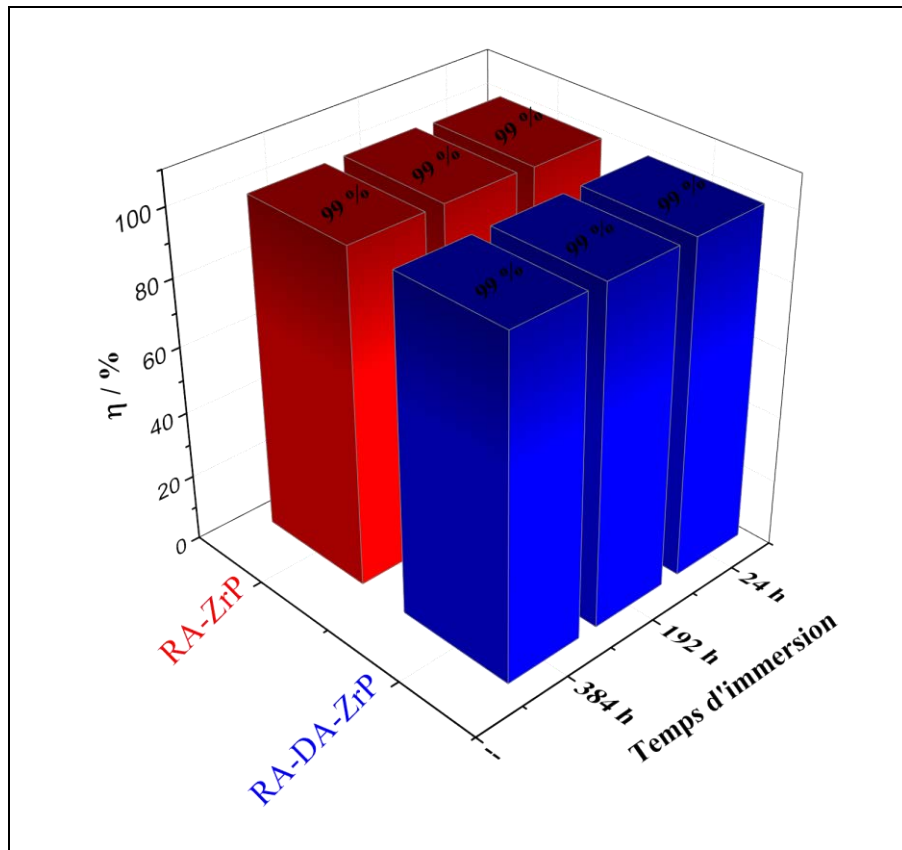


Figure IV.46. Efficacité de protection contre la corrosion d'acier revêtu par RA-ZrP, et RA-DA-ZrP tout au long de la durée d'immersion dans NaCl (0,5 M)

b. Étude des variations des différents paramètres en fonction du temps d'immersion

L'ajustement paramétrique des diagrammes d'impédance a été réalisé par le modèle du circuit équivalent représenté sur la figure IV.47.

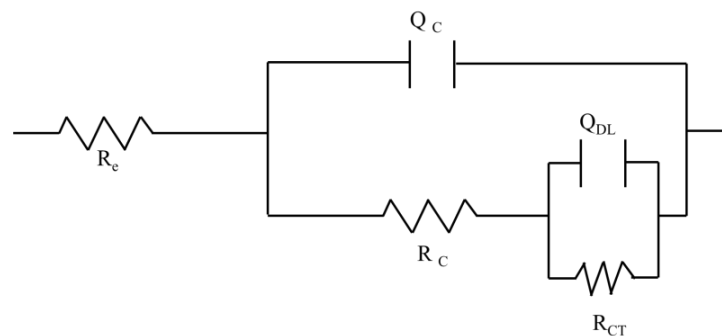


Figure IV.47. Circuit électrique équivalent modélisant le comportement électrochimique des électrodes d'acier revêtues après 384 h d'immersion en absence et en présence d'inhibiteurs

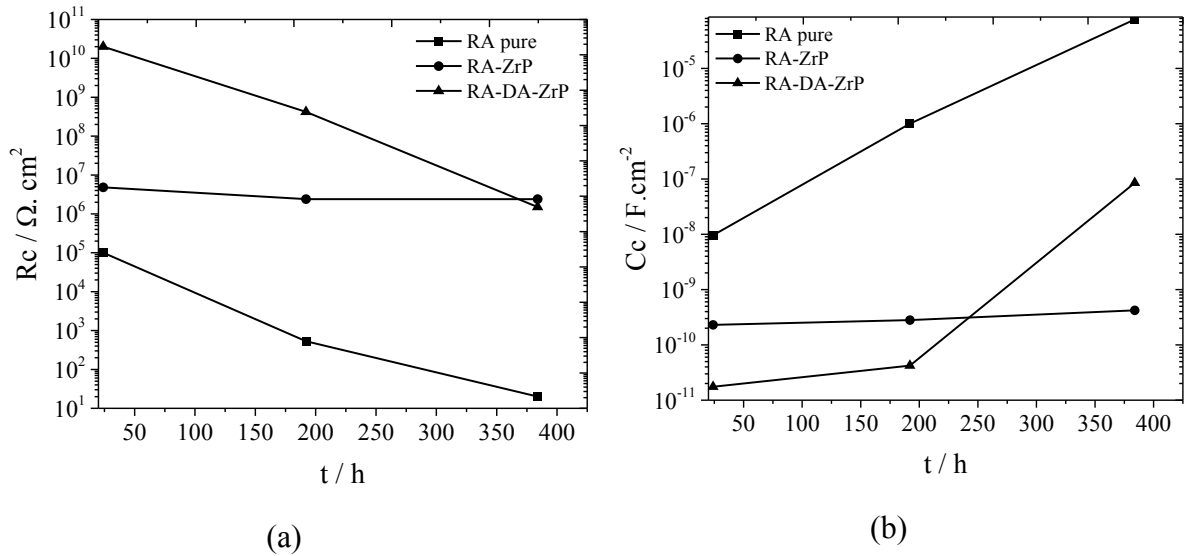


Figure IV.48. Variation en fonction de temps d'immersion de la résistance de revêtement (a), et de la capacité de revêtement (b)

Globalement, les paramètres de la modélisation en fonction de temps d'immersion sont regroupés et représentés sur la figure IV.48. La résistance de revêtement R_c (figure IV.48a) reste très élevée tout en long de la durée d'immersion en présence des échantillons RA-DA-ZrP et RA-ZrP. Elle est 2×10^5 fois et 40 fois plus grande que celle du revêtement vierge respectivement. Ce résultat peut être dû à la bonne compatibilité du α -ZrP modifié organiquement ou non avec la résine alkyde, et à la structure feuilletée du matériau qui présente des tunnels pouvant accueillir des molécules d'eau et des ions, retardant ainsi la prise en eau du polymère. Au bout de 200 heures d'immersion, on assiste à une chute fulgurante de R_c de RA-DA-ZrP, contrairement à R_c de RA-ZrP qui demeure stable. Conjointement, la capacité de revêtement C_c (figure IV.48b) augmente au cours du temps pour RA pure et RA-DA-ZrP dénotant la création de pores plus nombreux dans ces revêtements organiques (plus marquant pour RA pure) en fonction de temps d'immersion. Cependant, pour RA-ZrP C_c reste quasiment stable.

c. Mécanisme d'action

Les analyses qualitative et quantitative des mesures électrochimiques confirment, que l'addition α -ZrP ou DA-ZrP à la résine alkyde comme charge, améliore les propriétés de résistance de l'acier au phénomène de corrosion. D'après les observations des surfaces, la protection est due à la formation d'une couche protectrice constituée de différentes phases

comme le montre la DRX après tests d'immersion d'acier nu dans NaCl (0,1 M) sur la figure IV.43.

Au fur et à mesure que le pH de l'environnement augmente (figure IV.35b), suite à la réaction cathodique du phénomène de corrosion, la dissociation de l'amine, qui est conditionnée par le pH, devient plus facile [27]. Ainsi, grâce à sa structure linéaire, la dodécylamine libérée de l'espace interfoliaire de α -ZrP est remplacée par les cations Na^+ présents également dans le milieu d'étude suivant la réaction IV.7. Cette libération de molécules de la dodécylamine permet d'assurer la protection de l'acier en s'adsorbant sur la surface via son groupement polaire ($-\text{NH}_2$) [22].



Conjointement, comme déjà montré dans la protection du zinc, la structure lamellaire de α -ZrP assure la protection du métal via l'effet barrière en augmentant le trajet de diffusion des espèces agressives comme les chlorures ou le dioxygène dans le film de peinture en retardant leur accès à l'interface métal/film de peinture.

Références

- [1] U. Costantino, M. A. Massucci, A. La Ginestra, A. M. Tarola, and L. Zampa, "Intercalation of heterocyclic compounds in α -zirconium phosphate: Imidazole, benzimidazole, histamine and histidine," *J. Incl. Phenom.*, vol. 4, no. 2, pp. 147–162, Jun. 1986.
- [2] J. M. Troup and a Clearfield, "On the mechanism of ion exchange in zirconium phosphates. 20. Refinement of the crystal structure of α -zirconium phosphate," *Inorg. Chem.*, vol. 16, no. 12, pp. 3311–3314, 1977.
- [3] G. Alberti and U. Costantino, "Intercalation Chemistry of Acid Salts of Tetravalent Metals with Layered Structure and Related Materials," in *Intercalation Chemistry*, Elsevier, 1982, pp. 147–180.
- [4] A. J. Jacobson, L. F. Nazar, A. J. Jacobson, and L. F. Nazar, *Intercalation Chemistry*. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2006.
- [5] H. Sue, K. T. Gam, N. Bestaoui, N. Spurr, and a Clearfield, "Epoxy Nanocomposites Based on the Synthetic α -Zirconium Phosphate Layer Structure," no. 21, pp. 242–249, 2004.
- [6] A. Aït Aghzzaf, B. Rhouta, E. Rocca, and A. Khalil, "Grafted palygorskite as containers of heptanoate for corrosion protection of steel in NaCl medium," *Corros. Sci.*, vol. 114, pp. 88–95, Jan. 2017.
- [7] G. L. Clark and A. F. Smith, "X-ray Diffraction Studies of Chitin, Chitosan, and Derivatives," *J. Phys. Chem.*, vol. 40, no. 7, pp. 863–879, Jan. 1935.
- [8] A. A. Aghzzaf et al., "Corrosion inhibitors based on chitosan-heptanoate modified beidellite," *Appl. Clay Sci.*, vol. 65–66, pp. 173–178, Sep. 2012.
- [9] M. Darder, M. Colilla, and E. Ruiz-Hitzky, "Biopolymer–Clay Nanocomposites Based on Chitosan Intercalated in Montmorillonite," *Chem. Mater.*, vol. 15, no. 20, pp. 3774–3780, Oct. 2003.
- [10] P. Monvisade and P. Siriphannon, "Chitosan intercalated montmorillonite: Preparation, characterization and cationic dye adsorption," *Appl. Clay Sci.*, vol. 42, no. 3–4, pp. 427–431, Jan. 2009.

- [11] X. G. Zhang, *Corrosion and Electrochemistry of Zinc*. Boston, MA: Springer US, 1996.
- [12] S. K. Bag, S. B. Chakraborty, A. Roy, and S. R. Chaudhuri, "2-aminobenzimidazole as corrosion inhibitor for 70-30 brass in ammonia," *Br. Corros. J.*, vol. 31, no. 3, pp. 207–212, Jan. 1996.
- [13] E. Rocca, C. Caillet, A. Mesbah, M. Francois, and J. Steinmetz, "Intercalation in Zinc-Layered Hydroxide: Zinc Hydroxyheptanoate Used as Protective Material on Zinc," *Chem. Mater.*, vol. 18, no. 26, pp. 6186–6193, Dec. 2006.
- [14] Q. Lu and Y. Hu, "Synthesis of aluminum tri-polyphosphate anticorrosion pigment from bauxite tailings," *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, vol. 22, no. 2, pp. 483–488, Feb. 2012.
- [15] X. Lu, Y. Zuo, X. Zhao, and Y. Tang, "The influence of aluminum tri-polyphosphate on the protective behavior of Mg-rich epoxy coating on AZ91D magnesium alloy," *Electrochim. Acta*, vol. 93, pp. 53–64, Mar. 2013.
- [16] M. Behzadnasab, S. M. Mirabedini, K. Kabiri, and S. Jamali, "Corrosion performance of epoxy coatings containing silane treated ZrO_2 nanoparticles on mild steel in 3.5% NaCl solution," *Corros. Sci.*, vol. 53, no. 1, pp. 89–98, Jan. 2011.
- [17] Y. Liu et al., "An organic coating pigmented with strontium aluminium polyphosphate for corrosion protection of zinc alloy coated steel," *Prog. Org. Coatings*, 2016.
- [18] V. B. Mišković-stanković, D. M. Dražić, and M. J. Teodorović, "Electrolyte penetration through epoxy coatings electrodeposited on steel," *Corros. Sci.*, vol. 37, no. 2, pp. 241–252, Feb. 1995.
- [19] A. Amirudin and D. Thieny, "Application of electrochemical impedance spectroscopy to study the degradation of polymer-coated metals," *Prog. Org. Coatings*, vol. 26, no. 1, pp. 1–28, Aug. 1995.
- [20] Central Electrochemical Research Institute (India) and K. Central Electrochemical Research Institute, 10th International Congress on Metallic Corrosion : 7-11 November 1987, Madras, India. Aedermannsdorf [u.a.]: Trans Tech Publications, 1987.
- [21] G. J. Brug, A. L. G. van den Eeden, M. Sluyters-Rehbach, and J. H. Sluyters, "The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 176, no. 1–2, pp. 275–295, 1984.

- [22] Z. Chen, L. Huang, Y. Qiu, and X. Guo, "Inhibition effect of dodecylamine on carbon steel corrosion in hydrochloric acid solution," *Surf. Rev. Lett.*, vol. 19, no. 6, p. 1250060, Dec. 2012.
- [23] F. Askari, E. Ghasemi, B. Ramezanzadeh, and M. Mahdavian, "Mechanistic approach for evaluation of the corrosion inhibition of potassium zinc phosphate pigment on the steel surface: Application of surface analysis and electrochemical techniques," *Dye. Pigment.*, vol. 109, pp. 189–199, 2014.
- [24] A. AïtAghzzaf, B. Rhouta, E. Rocca, and A. Khalil, "Grafted palygorskite as containers of heptanoate for corrosion protection of steel in NaCl medium," *Corros. Sci.*, vol. 114, pp. 88–95, Jan. 2017.
- [25] Z. Chen, "Thèse de Doctorat : Relation microstructure et propriété mécanique des films ZrO₂ obtenus par MOCVD," Université Paris-Sud 11 - France, Université Paris Sud - Paris XI, p. 177, 28-Sep-2011.
- [26] I. A. Kartsonakis, A. C. Balaskas, E. P. Koumoulos, C. A. Charitidis, and G. C. Kordas, "Incorporation of ceramic nanocontainers into epoxy coatings for the corrosion protection of hot dip galvanized steel," *Corros. Sci.*, vol. 57, pp. 30–41, Apr. 2012.
- [27] H. Choi, K. Y. Kim, and J. M. Park, "Encapsulation of aliphatic amines into nanoparticles for self-healing corrosion protection of steel sheets," *Prog. Org. Coatings*, vol. 76, no. 10, pp. 1316–1324, 2013.

Conclusion générale et perspectives

Ce travail de thèse avait un double objectif. D'une part, il s'agit d'étudier en détail, les propriétés d'échange et d'intercalation de l'orthophosphate de zirconium en tant que matériau inorganique lamellaire servant de microréservoirs vis-à-vis des espèces connues pour leurs propriétés d'inhibition de la corrosion aqueuse des substrats métalliques. D'autre part, il consiste à examiner les performances électrochimiques en termes de l'amélioration de l'inhibition de la corrosion aqueuse du zinc et de l'acier doux, des systèmes ainsi élaborés, aussi bien à l'état libre que dispersés dans des peintures de type alkyde.

Dans un premier temps, l'orthophosphate de zirconium a été élaboré à partir des deux précurseurs de base : l'oxychlorure de zirconium octahydraté ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, 98%) et l'acide phosphorique (H_3PO_4 , 85%), et selon deux voies de synthèse : sous reflux et hydrothermale. Les différentes caractérisations effectuées sur les deux types d'échantillons synthétisés révèlent qu'ils correspondent parfaitement au composé α -ZrP dont la formule chimique est de type $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, la capacité d'échange cationique (CEC) déterminée est de l'ordre de 6,64 meq/g, mais exhibant une différence de cristallinité : l'échantillon élaboré par la méthode hydrothermale est plus cristallisé que celui synthétisé sous reflux comme le confirment la finesse des raies de diffraction et l'aspect très facetté de ses particules. L'étude des propriétés d'échange cationique a été achevée également avec plus ou moins de succès en procédant à l'échange des protons labiles de l'orthophosphate de Zr par les ions Ca^{2+} , Mg^{2+} et Zn^{2+} qui présentent un intérêt dans le domaine de l'inhibition de la corrosion aqueuse métallique. Les conditions d'échange ionique ont été explorées en faisant varier la température, en mettant en contact directement la dispersion de α -ZrP avec les solutions de sels métalliques correspondant ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ou en les neutralisant avec les bases correspondantes dans le cas d'échange par Ca^{2+} ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) ou en passant par la forme sodique de α -ZrP (Na^+ -ZrP). Les différentes caractérisations structurales, microstructurales, thermiques et spectroscopiques effectuées sur les composés dérivés $\text{CaZr}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Ca^{2+} -ZrP), $\text{MgZr}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Mg^{2+} -ZrP), et $\text{ZnZr}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Zn^{2+} -ZrP) concordent pour démontrer le succès de l'intercalation des différents cations au sein des espaces interfoliaires de α -ZrP en causant leur expansion de 0,98 nm pour Ca^{2+} -ZrP, et de 0,96 nm pour Mg^{2+} -ZrP, et Zn^{2+} -ZrP. Toutefois, il importe de noter que α -ZrP moins cristallisé élaboré sous reflux (α -ZrP-R) se prête mieux aux échanges cationiques que celui fortement cristallisé synthétisé par la voie hydrothermale α -ZrP-H. De plus, l'intercalation des cations métalliques au sein du composé α -ZrP-R est facile dans l'ordre suivant : $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} \approx \text{Zn}^{2+}$.

Suite à ce travail, l'étude de l'effet inhibiteur de la corrosion des électrodes de zinc et acier doux a été considérablement étudié par différentes techniques électrochimiques : mesure de E_{corr} , polarisation et spectroscopie d'impédance électrochimique pour α -ZrP et Ca^{2+} -ZrP en raison de la facilité d'intercalation des Ca^{2+} au sein de l'espace interfeuillet de α -ZrP. Aussi, grâce à leurs propriétés acido-basiques, les dispersions de matériaux à base de α -ZrP modifient le pH d'une solution corrosive comme NaCl (0,1 M) par échange de protons internes dans le cas de α -ZrP ou échange de protons de surface dans le cas de Ca^{2+} -ZrP. Ainsi, dans le cadre de l'inhibition du processus de corrosion, ils agissent comme inhibiteurs de corrosion en tamponnant le pH à la surface du zinc évitant ainsi, toute augmentation du pH liée au phénomène de corrosion. Dans ce sens, le meilleur rendement a été atteint avec Ca^{2+} -ZrP qui offre des conditions chimiques intéressantes à l'interface électrochimique de zinc. Les résultats de l'analyse des surfaces métalliques par DRX et MEB, après les tests électrochimiques, montrent la formation de couches protectrices contre la corrosion. En effet, en présence de Ca^{2+} -ZrP, une couche d'oxyde de zinc (ZnO), et de phosphate de calcium a été développée sur zinc nu, tandis que la présence de α -ZrP entraîne la formation d'oxyde de zirconium, et des phosphates de zinc.

Le deuxième axe de cette thèse est consacré à l'étude d'intercalation des composés organiques au sein de l'espace interfoliaire de α -ZrP via des réactions acido-basiques des protons labiles avec la fonction amine de deux types de composés, en l'occurrence 2-aminobenzimidazole (BIM) et dodécylamine (DA) connus pour leurs propriétés d'inhibition de la corrosion aqueuse des métaux. Le succès d'intercalation des entités de ces deux amines au sein de α -ZrP a été prouvé par l'expansion de ses espaces interfeuillet. En effet, cette insertion est mise en exergue par l'augmentation de la distance basale d_{002} de 0,77 nm initialement dans α -ZrP à environ 2,02 et 3,67 nm pour les matériaux dérivés organomodifiés avec le 2-aminobenzimidazole et le dodécylamine respectivement. Il appert de ces ordres d'expansion que les entités de BIM et DA s'arrangeraient sous forme paraffiniques avec les angles d'inclinaison de l'ordre de 72° et 83° respectivement. Dans un autre volet, on a cherché à intercaler au sein de α -ZrP, par le biais d'échange cationique des protons H^+ , les entités cationiques du biopolymère de chitosane après l'avoir préalablement dissous et protoné (formation de $Cs-NH_3^+$) dans des solutions d'acide heptanoïque (HC_7) à deux valeurs de pH 4 et 6. Les caractérisations structurales menées sur ces matériaux hybrides organo-inorganiques ont montré que la réflexion basale (002) initialement à environ 0,77 nm augmente à presque 0,97 nm tout en restant bien résolue et fine pour la solution de chitosane traité avec

HC₇ à pH = 6 et aux alentours de 2,45 nm tout en étant diffuse et large pour la solution de chitosane protoné à pH = 4. Ces résultats dénotent que le matériau dérivé obtenu à pH = 6 est bien cristallisé et les feuillets sont bien ordonnés au sein des espaces interlamellaires où les entités de Cs-NH₃⁺ semblent s'arranger sous forme de monocouche compensant de part et d'autre les sites négatifs (-P-O⁻) des feuillets. En revanche, le composé dérivé obtenu à pH = 4 paraît moins cristallisé du fait que ses feuillets expansés sont moins ordonnés et dont les espaces interfeuillets sont vraisemblablement occupés par quatre couches d'entités de Cs-NH₃⁺. Une telle configuration engendre, contrairement à celle créée à pH = 6, des sites positifs Cs-NH₃⁺ excédentaires compensés avec des entités anioniques d'heptanoate (HC₇⁻).

Ces matériaux dérivés de α -ZrP issus de l'ogano-modification, ont montré une efficacité inhibitrice importante pour la protection du zinc en présence de BIM-ZrP, Cs-ZrP-4, et Cs-ZrP-6 et pour l'acier en présence de DA-ZrP. Ces différents résultats montrent d'une part, le rôle de microréservoirs joué par l'orthophosphate de zirconium pour l'inhibiteur de corrosion et la libération de ce dernier au cours du temps d'autre part, ce qui a été aisément confirmé par l'obtention, après les tests électrochimiques, de la phase sodique de α -ZrP issue du remplacement des entités organiques par les cations de Na⁺, ainsi que par la formation de différentes couches protectrices comme dans le cas de Cs-ZrP, où une couche très fine de l'hydroxyheptanoate de zinc [Zn₅(OH)₈(C₇)₂] a précipité sur zinc nu. En outre, les produits formés en surface ont également pour effet de limiter la diffusion de l'oxygène et des ions corrosifs vers la surface métallique, diminuant ainsi les vitesses de corrosion.

Pour les deux parties, les orthophosphates de zirconium modifiés soit par voie d'échange cationique soit par réactions acido-basiques ont été utilisés comme charges dans la résine alkyde afin de tester leurs comportements électrochimiques sur le zinc et / ou l'acier. L'évaluation de l'action inhibitrice de ces charges (5% en masse) a été réalisée grâce à la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) dans une solution NaCl (0,5 M).

En ce qui concerne la corrosion du zinc, l'échantillon RA-ZrP montre une performance de protection importante qui demeure quasi stable entre 99 et 98 % durant les 768 h d'immersion de zinc. Les résultats obtenus pour l'échantillon RA-Ca²⁺-ZrP sont très intéressants pendant environ 384h d'immersion avec une efficacité d'inhibition se situant aux alentours de 98 %. Passé ce délai, le film polymérique devient moins performant du fait que son efficacité de protection chute à 57 % en fin d'immersion. Toutefois, les échantillons RA-BIM-ZrP et RA-Cs-ZrP présentent des efficacités inhibitrices meilleures que celle de RA-ATP,

l'efficacité de protection de ce dernier diminue drastiquement de 96 % à 27 % après 768 h d'immersion.

Dans le cas de la protection de l'acier, les deux charges α -ZrP et DA-ZrP présentent un effet considérable avec des efficacités très importantes d'environ 99 % tout au long de la durée d'immersion dans NaCl (0,5 M).

Il est à noter que les revêtements organiques contenant des charges à base de α -ZrP utilisés comme inhibiteurs de corrosion présentent une efficacité inhibitrice meilleure ou au moins comparable à celle de l'ATP. Ceci s'explique par leur microstructure feuilletée qui améliore les propriétés « barrière » du revêtement. Aussi, ces composés jouent le rôle de microréservoirs grâce à leur capacité de libérer l'inhibiteur de corrosion au cours du temps en plus de leur aptitude à fixer les espèces agressives conférant au revêtement des propriétés auto-cicatrisantes et assurant ainsi la longévité de la protection.

Les résultats de ce travail montrent le potentiel d'utilisation de l'orthophosphate de zirconium en tant que microréservoir d'inhibiteurs de corrosion (acides carboxyliques et cations métalliques, amines...) dans des peintures anticorrosion pour la protection des métaux.

En raison des propriétés d'échange cationique, d'intercalation et de fonctionnalisation dont le composé d'orthophosphate de zirconium est doté, comme démontré par ces travaux, cette étude ouvre plusieurs perspectives à court terme telles que :

- approfondissement de l'étude de simulation de l'arrangement des molécules organiques au sein de l'espace basale d'orthophosphate de zirconium ;
- exploration des voies d'élaboration de l'orthophosphate de Zr lamellaire à partir du phosphate naturel comme source du phosphore ce qui contribuerait à la valorisation de cette ressource naturelle dont le Maroc est très riche ;
- réalisation des tests normalisés (test de brouillard salin, test en enceinte climatique) ;
- optimisation de la composition du revêtement organique en déterminant la capacité pigmentaire volumique critique (CPVC) liée à ce type de matériaux composites ;
- étude de l'effet auto-cicatrisant des revêtements organiques chargés par les orthophosphates de Zr modifiés. A cet effet, des mesures électrochimiques locales par le biais de la spectroscopie d'impédance électrochimique locale (SIEL) devront être entreprises.

A long terme, il importe d'envisager, en raison de la labilité de ses protons et sa structure lamellaire, des études supplémentaires visant d'autres applications, à savoir :

- l'étude des propriétés de conductivité ionique de α -ZrP en vue d'examiner les possibilités de son utilisation dans les piles à combustibles ;

- l'exploration des voies de polymérisation in situ au sein des espaces interfoliaires préalablement convertis en environnement organophile et ce, dans le but de développer des matériaux nanocomposites organo-inorganiques susceptibles de conduire à des applications innovantes intéressantes telles que les barrières de fluides, matériaux à basse densité, matériaux antifeu, ...

Annexes

Annexes

1. Paramètres de simulation des diagrammes d'impédance des électrodes de zinc revêtues à différents temps d'immersion dans une solution NaCl (0,5 M) :

❖ 192 h

	R_c / Ω cm^2	$Q_c / S s^n$ cm^{-2}	n_1	R_f / Ω cm^2	$Q_f / S s^n$ cm^{-2}	n_2	R_{TC} / Ω cm^2	$Q_{DL} / S s^n$ cm^{-2}	n_3
Sans inhibiteur	$4,5 \times 10^4$	$4,2 \times 10^{-10}$	0,93	--	--	--	$4,5 \times 10^5$	$8,2 \times 10^{-10}$	0,7
ZrP	$3,2 \times 10^5$	$1,8 \times 10^{-10}$	0,97	--	--	--	1×10^7	$1,2 \times 10^{-8}$	0,6
Ca²⁺-ZrP	82300	$1,7 \times 10^{-10}$	0,99	--	--	--	3×10^8	$4,5 \times 10^{-8}$	0,6
ATP	$4,1 \times 10^5$	2×10^{-10}	0,96	--	--	--	$3,5 \times 10^5$	$1,2 \times 10^{-8}$	0,6
BIM	4120	$7,7 \times 10^{-9}$	0,75	--	--	--	$4,5 \times 10^5$	2×10^{-5}	0,6
BIM-ZrP	--	--	--	--	--	--	1×10^{12}	$1,5 \times 10^{-12}$	1
Cs-ZrP	$4,5 \times 10^{10}$	1×10^{-10}	1	--	--	--	$7,5 \times 10^{12}$	$1,5 \times 10^{-6}$	0,8

❖ 384 h

	R_c / Ω cm^2	$Q_c / S s^n$ cm^{-2}	n_1	R_f / Ω cm^2	$Q_f / S s^n$ cm^{-2}	n_2	R_{TC} / Ω cm^2	$Q_{DL} / S s^n$ cm^{-2}	n_3
Sans inhibiteur	1×10^4	$1,3 \times 10^{-9}$	0,76	--	--	--	1082	$8,6 \times 10^{-5}$	0,8
ZrP	4×10^4	$2,8 \times 10^{-9}$	0,95	--	--	--	9×10^5	$3,5 \times 10^{-7}$	0,6
Ca²⁺-ZrP	2×10^5	$1,4 \times 10^{-9}$	0,85	--	--	--	2×10^6	1×10^{-6}	0,8
ATP	5×10^5	$5,7 \times 10^{-9}$	0,76	--	--	--	1×10^6	4×10^{-6}	0,7
BIM	1246	$1,4 \times 10^{-8}$	0,8	4300	1×10^{-4}	0,5	3700	6×10^{-5}	0,7
BIM-ZrP	--	--	--	--	--	--	$1,5 \times 10^{11}$	$1,8 \times 10^{-11}$	1
Cs-ZrP	$6,7 \times 10^4$	$4,6 \times 10^{-9}$	0,86	--	--	--	$1,4 \times 10^7$	$4,7 \times 10^{-10}$	1

❖ 576 h

	$R_c / \Omega.$ cm^2	$Q_c / S s^n$ cm^{-2}	n_1	$R_f / \Omega.$ cm^2	$Q_f / S s^n$ cm^{-2}	n_2	$R_{TC} / \Omega.$ cm^2	$Q_{DL} / S s^n$ cm^{-2}	n_3
Sans inhibiteur	19560	$1,2 \times 10^{-9}$	0,86	--	--	--	19000	4×10^{-5}	0,98
ZrP	5×10^5	$3,8 \times 10^{-10}$	0,92	--	--	--	3×10^6	$1,5 \times 10^{-7}$	0,63
Ca²⁺-ZrP	36000	$1,9 \times 10^{-8}$	0,7	--	--	--	$1,6 \times 10^5$	$7,6 \times 10^{-6}$	0,65
ATP	$1,8 \times 10^4$	$1,6 \times 10^{-9}$	0,85	--	--	--	$6,6 \times 10^5$	$1,7 \times 10^{-5}$	0,7
BIM	988	4×10^{-4}	0,5	1000	9×10^{-5}	0,8	943	1×10^{-5}	0,7
BIM-ZrP	$1,4 \times 10^6$	$2,4 \times 10^{-10}$	0,9	--	--	--	4×10^7	$2,5 \times 10^{-8}$	0,6
Cs-ZrP-4	$3,7 \times 10^5$	$4,4 \times 10^{-10}$	0,93	--	--	--	4×10^6	$8,4 \times 10^{-8}$	0,8

❖ 768 h

	$R_c / \Omega.$ cm^2	$Q_c / S s^n$ cm^{-2}	n_1	$R_f / \Omega.$ cm^2	$Q_f / S s^n$ cm^{-2}	n_2	$R_{TC} / \Omega.$ cm^2	$Q_{DL} / S s^n$ cm^{-2}	n_3
Sans inhibiteur	12000	3×10^{-9}	0,8	8834	$2,5 \times 10^{-7}$	0,6	4131	$6,5 \times 10^{-5}$	0,7
ZrP	$2,7 \times 10^4$	$5,6 \times 10^{-9}$	0,9	--	--	--	$1,6 \times 10^5$	$3,5 \times 10^{-6}$	0,6
Ca²⁺-ZrP	11700	$2,2 \times 10^{-7}$	0,6	47700	$1,5 \times 10^{-5}$	0,8	11400	7×10^{-6}	0,8
ATP	2000	$4,1 \times 10^{-6}$	0,5	2145	$1,5 \times 10^{-5}$	0,9	$5,3 \times 10^5$	$1,8 \times 10^{-5}$	0,8
BIM	311	$3,5 \times 10^{-4}$	0,5	2100	2×10^{-5}	0,8	221	7×10^{-3}	0,8
BIM-ZrP	$1,2 \times 10^6$	$2,2 \times 10^{-10}$	0,9	--	--	--	4×10^7	5×10^{-8}	0,6
Cs-ZrP-4	$5,3 \times 10^4$	$2,7 \times 10^{-10}$	0,9	--	--	--	3×10^6	$4,2 \times 10^{-7}$	0,8

2. Paramètres de simulation des diagrammes d'impédance des électrodes d'acier doux revêtues à différents temps d'immersion dans une solution NaCl (0,5 M)

❖ 24 h

	$R_c / \Omega. \text{cm}^2$	$Q_c / S \text{s}^n \text{cm}^{-2}$	n_1	$R_{TC} / \Omega. \text{cm}^2$	$Q_{DL} / S \text{s}^n \text{cm}^{-2}$	n_2
Sans inhibiteur	10×10^4	$9,6 \times 10^{-9}$	0,78	4×10^5	$3,2 \times 10^{-6}$	0,5
ZrP	$4,8 \times 10^6$	$2,3 \times 10^{-10}$	0,93	$2,7 \times 10^7$	$8,7 \times 10^{-9}$	0,6
DA-ZrP	2×10^9	$1,7 \times 10^{-11}$	1	1×10^{10}	$6,5 \times 10^{-4}$	0,8

❖ 192 h

	$R_c / \Omega. \text{cm}^2$	$Q_c / S \text{s}^n \text{cm}^{-2}$	n_1	$R_{TC} / \Omega. \text{cm}^2$	$Q_{DL} / S \text{s}^n \text{cm}^{-2}$	n_2
Sans inhibiteur	530	1×10^{-6}	0,6	100	$1,4 \times 10^{-5}$	0,8
ZrP	$2,4 \times 10^6$	$2,8 \times 10^{-10}$	0,95	7×10^6	2×10^{-6}	0,8
DA-ZrP	$4,2 \times 10^8$	$4,2 \times 10^{-11}$	0,89	$5,66 \times 10^6$	7×10^{-7}	0,8

❖ 384 h

	$R_c / \Omega. \text{cm}^2$	$Q_c / S \text{s}^n \text{cm}^{-2}$	n_1	$R_{TC} / \Omega. \text{cm}^2$	$Q_{DL} / S \text{s}^n \text{cm}^{-2}$	n_2
Sans inhibiteur	20	$7,7 \times 10^{-5}$	0,6	250	7×10^{-4}	0,6
ZrP	$2,4 \times 10^6$	$4,2 \times 10^{-10}$	0,94	$1,1 \times 10^6$	$6,22 \times 10^{-5}$	0,9
DA-ZrP	$1,5 \times 10^6$	$8,5 \times 10^{-10}$	0,63	2×10^6	5×10^{-6}	1

Résumé

Le travail de cette thèse vise le développement de systèmes intelligents d'inhibiteurs de corrosion à base d'un composé lamellaire de type orthophosphate de zirconium α -ZrP. Le principe repose sur le fait que le α -ZrP joue le rôle de microréservoir de sorte à stocker des entités d'inhibiteurs de la corrosion métallique. Les espèces inhibitrices à base de cations Ca^{2+} , Mg^{2+} et Zn^{2+} ont pu être incorporées avec succès au sein des espaces interfeuillet de α -ZrP via des réactions d'échanges cationiques avec les protons labiles H^+ . De même, des entités de l'anion heptanoate ont pu être insérées via l'intercalation préalable du biopolymère cationique chitosane. Par ailleurs, l'intercalation des entités organiques telles que le 2-aminobenzimidazole et la dodécylamine a pu être achevée par des réactions acido-basiques avec les protons H^+ .

Les caractérisations des matériaux avant et après fonctionnalisation par différentes techniques analytiques ont montré que l'ensemble de ces modifications a donné lieu au développement de matériaux hybrides inorgano-inorganiques ou organo-inorganiques. L'évaluation de leurs performances inhibitrices de la corrosion a été accomplie en utilisant des techniques électrochimiques stationnaires et dynamiques. Elles ont révélé que ces pigments, une fois utilisés soit à l'état libre dans le milieu corrosif soit dispersés dans des peintures, améliorent les performances d'inhibition de la corrosion du zinc et de l'acier doux par rapport aux composés commerciaux en relargant les entités intercalées et retenant les entités corrosives. Ceci permet d'assurer la longévité de l'action inhibitrice de la corrosion des substrats métalliques en milieu aqueux.

Mot clés : Orthophosphate de zirconium, phosphate, lamellaire, intercalation, inhibiteurs de corrosion, revêtement

Abstract

This thesis generally aims at the development of corrosion inhibitors based on a lamellar compound, namely zirconium orthophosphate (α -ZrP). The principle consists in that α -ZrP acts as micro-tanks in such a way to store species of several compounds known for their metallic corrosion inhibition properties. On the other hand, inhibitive species based on Ca^{2+} , Mg^{2+} , and Zn^{2+} were able to be successfully incorporated within α -ZrP interlayer spaces via cationic exchange with labile H^+ protons. Similarly, entities of the heptanoate anion were inserted via the prior intercalation of the cationic biopolymer chitosan. Nevertheless, the intercalation of organic species such as 2-aminobenzimidazole, dodecylamine was accomplished via acid-basic reaction between $-\text{NH}_2$ groups and H^+ protons.

The characterizations of the materials before and after functionalization by different analytical techniques denote that all these modifications give rise to inorgano-inorganic or organo-inorganic hybrid materials. The evaluation of their performances, in term of metallic corrosion inhibition, was performed by using stationary or dynamic electrochemical techniques. It has been shown that the use of these pigments in corrosive medium, either alone or dispersed in paints, improves corrosion inhibition of zinc and mild steel thanks to the progressive release of intercalated species compensated by the retention of corrosive entities better than those induced by commercial products. This in final allows lengthening the inhibition action of metallic substrates against aqueous corrosion.

Keywords: zirconium orthophosphate, lamellar, intercalation, Corrosion inhibitors, coating

