

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



UNIVERSITÉ FERHAT ABBAS - SETIF1

FACULTÉ DE TECHNOLOGIE

THÈSE

Présentée au Département de Génie des procédés

Pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT

Domaine : Sciences et Technologie

Filière: Génie des procédés

**Option: Électrochimie des
Matériaux**

Par

KHERFI Amine

THÈME

Élaboration électrochimique de matériaux composites à base de films de polypyrrole et de nanoparticules d'oxyde de zinc (PPy/ZnO): Application à la protection des aciers contre la corrosion.

Soutenue le 28/06/2022 devant le Jury:

ZOUAOUI Ahmed	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Président
MADANI Ahmed	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Directeur de thèse
ISSAADI Saifi	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Examinateur
BAHLOUL Ahmed	Professeur	Univ. B. I. B. B. A	Examinateur
CHIKOUCHE Imene	M.C.A	Univ. B. I. B. B. A	Examinatrice

Remerciements

J'aimerai tout d'abord remercier Allah tout puissant pour la santé, la volonté, le courage et la patience qu'il m'a donnée durant ces années d'études. Ce travail a été effectué au Laboratoire d'Electrochimie et Matériaux (LEM) de l'Université de Ferhat Abbas de Sétif 1 sous la direction de madame Naima MAOUCHE.

Je tiens à remercier Ahmed MADANI, professeur à l'Université de Sétif 1 qui a dirigé et suivi mes travaux de recherche, pour tout son savoir et son aide efficace pour la réalisation de cette thèse. Qu'il trouve ici le témoignage de ma profonde gratitude.

Je suis honoré que Monsieur Ahmed ZOUAOUI, Professeur à l'Université de Sétif 1 préside le jury de cette thèse, je le remercie vivement d'avoir fourni les moyens et l'équipement au niveau de son laboratoire (CCNS).

Je tiens à remercier Monsieur ISSAADI Saïfi Professeur à l'Université de Sétif 1, d'avoir bien voulu accepter de juger ce travail.

Je remercie également Monsieur BAHLOUL Ahmed, professeur à l'université de Mohamed El Bachir El Ibrahimi de Bordj Bou Arreridj d'avoir bien voulu accepter d'être membre de jury de cette thèse

Je remercie également Mme CHICOUCHE Imene (MCA) à l'Université de Mohamed El Bachir El Ibrahimi de Bordj Bou Arreridj d'avoir bien voulu accepter d'examiner cette thèse.

Que tous les enseignants chercheurs du laboratoire LEM (Boumaza Nouredine, SAYAH Abdelfetteh, GHALMI Yasser...) recevoir mes sincères remerciements. J'adresse également mes salutations à tous les doctorants..

Enfin, je remercie surtout ma famille et ma femme SMANI Dounia , et tout particulièrement mes parents, mes frères, qui m'ont toujours soutenu durant mes études. A la fin, je remercie également mes amis et collègues.

Liste des Abréviations et Symboles

PC : Polymères conducteurs

SHMP : Hexamétaphosphate de sodium

HMP : Hexamétaphosphate

VC : Voltampérométrie cyclique

CA : Chronoampérométrie

CP : Chronopotentiométrie

SIE : Spectroscopie d'impédance électrochimique

DRX : Diffraction de rayons X

MEB : Microscopie électronique à balayage

EDX : Dispersion d'énergie de rayons X

FTIR : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

Nb₂O₅ : Pentoxyde de niobium

PVD : Dépôt physique en phase vapeur

CVD : Dépôt chimique en phase vapeur

E_{lib} : Potentiel libre

PPy : Polypyrrole

Py : Pyrrole

FTO : Oxyde d'étain dopé au fluor

ET : Electrode de travail

CE : Contre-électrode

ER : Electrode de référence

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

E_{1/2} : Potentiel de demi-vague

i_{pa}, i_{pc}: Courants de pic anodique et cathodique

Liste des Abréviations et Symboles

ΔE_p : Différence de potentiel du pic anodique et cathodique

F : la constante de Faraday

n : le nombre d'électrons échangés

R : la constante des gaz parfaits

K : Kelvin

S : la surface active de l'électrode

D : le coefficient de diffusion de l'espèce qui arrive à l'électrode

C : la concentration de l'espèce considérée

v : la vitesse de balayage

I_p : la valeur du courant au niveau du pic

i : Densité du courant appliquée

t : Temps

R_{tc} : résistance de transfert de charge

C_{dc} : capacité de la double couche

Z_w : impédance de diffusion de Warburg

R_Ω : Résistance ohmique du système

η : Surtension

η_a : Surtension anodique

η_c : Surtension cathodique

ΔE : Energie absorbée au cours de la transition électronique.

h: Constante de Planck

v: Fréquence

λ : Longueur d'onde

C: Vitesse de la lumière = 3.10^8 m.s⁻¹ dans le vide

I_0 : Intensité de l'énergie d'irradiation incidente

I : Intensité de radiation émise par l'échantillon

ε : Coefficient d'extinction molaire

c : Concentration de la substance à analyser

l : Epaisseur de la cellule

A : Absorbance

n : l'ordre de réflexion

d_{hkl} : Distance entre deux plans réticulaires

h, k, l : Les indices de Miller.

λ : longueur d'onde

θ : angle d'incidence

Zn : Zinc

O : Oxygène

Mn : Manganèse

S : Soufre

Si : Silicium

Fe : Fer

N : Azote

C : Carbone

P : Phosphore

i_{corr} : Densité de courant de corrosion

R_p : Résistance de polarisation

β_a :Pente anodique

β_c : Pente cathodique

V_{corr} : Vitesse de corrosion

R_s : Résistance de solution

CPE_{dl} : Capacité électrique de la double couche

R_{pore} : Résistance de revêtement

C_c : Capacité de revêtement

EPC : Elément de phase constante

E_{corr} : Potentiels de corrosion

Liste des Abréviations et Symboles

R_p : Résistance de polarisation

CEE : Circuit électrique équivalent.

NPs : nanoparticule

SOMMAIRE

SOMMAIRE

LISTE DES ABREVIATIONS ET SYMBOLES.....	I
LISTE DES FIGURES.....	V
LIST DES TABLEAUX	VIII
INTRODUCTION.....	1
Références	4

CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIE

I Polymères conducteurs (PC).....	5
I.1 Polypyrole.....	5
I.1.1 Méthodes de synthèse de PPy	6
I.1.2 Techniques d'électropolymérisation du pyrrole (Py) par voie électrochimique...	6
I.1.3 Type d'électrolyte utilisé pour la polymérisation du Py	6
I.1.4 Application du PPy.....	7
I.2 Hexamétaphosphate de sodium (SHMP).....	7
I.2.1 Propriétés chimiques et physiques	7
I.2.2 Réactivité.....	8
I.3 Oxyde de zinc (ZnO)	8
I.3.1 Propriétés structurales du ZnO	9
I.3.2 Propriétés électrique du ZnO.....	10
I.3.3 Propriétés optiques du ZnO	10
I.3.4 Propriétés catalytiques du ZnO	11
I.3.5 Méthodes d'élaboration du ZnO.....	11
I.3.6 Domaines d'application du ZnO	12
I.4 Matériaux composites.....	13
I.5 Corrosion	14

I.5.1	Corrosion métallique	15
I.5.2	Aspect thermodynamique de la corrosion	15
I.5.3	Types de corrosion	16
I.5.4	Méthodes de protection contre la corrosion	21
I.5.5	Revêtements inorganiques.....	23
I.5.6	Revêtements polymériques.....	25
I.6	Mécanisme de protection contre la corrosion	25
	Références	27

CHAPITRE II : METHODES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES UTILISEES

II.1	Produits chimiques.....	34
II.1.1	Solvants et électrolyte support	34
II.1.2	Réactifs	34
II.1.3	Appareillages.....	34
II.1.4	Cellule électrochimique.....	35
II.1.4.1	L'électrode de travail :.....	35
II.1.4.2	Electrode de référence :	35
II.1.4.3	Contre électrode :.....	35
II.2	Techniques expérimentales utilisées.....	36
II.2.1	Techniques électrochimiques	36
II.2.1.1	Voltampérométrie cyclique	36
II.2.1.2	Chronoampèrométrie	38
II.2.1.3	Spectroscopie d'impédance électrochimique	39
II.2.1.4	Suivi le potentiel en fonction de temps.....	42
II.2.1.5	Méthode des droites de Tafel.....	43
II.2.2	Technique d'analyse de surface	45
II.2.2.1	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	45
II.2.2.2	Spectroscopie UV-visible	45
II.2.2.3	Diffraction de rayon X (DRX).....	48
II.2.2.4	Microscope électronique à balayage (MEB)	49
	Références	51

CHAPITRE III : ELECTROPOLYMERISATION ET CARACTERISATION DES FILMS

III.1	Synthèse de l'oxyde de zinc (ZnO)	53
III.1.1	Caractérisation de ZnO.....	53
III.2	Dépôt des films polymères et caractérisation	55
III.2.1	Comportement anodique de l'acier doux seul en milieu acide oxalique.....	55
III.2.2	Caractérisations par MEB pour d'acier doux	56
III.3	Préparation des dépôts de polymère (PPy, PPy-ZnO).....	57
III.3.1	Dépôt des films par voltampérométrie cyclique.....	58
III.4	Caractérisation électrochimique et morphologique des films de : PPy, PPy-ZnO et PPy-ZnO-HMP	62
III.4.1	Etude cinétique	62
III.4.2	Caractérisation par MEB	64
III.4.3	Caractérisation structurale par DRX	66
III.4.4	Analyse par EDX.....	66
III.4.5	Caractérisations par FTIR	68
III.4.6	Caractérisations par UV-Visible	69
	Références	72

CHAPITRE IV : APPLICATION : PROTECTION DES ACIERS DOUX CONTRE LA CORROSION

IV.1.1	Evolution du potentiel libre en fonction de temps (Elib).....	74
IV.1.2	Mesures des courbes de polarisation	75
IV.1.3	Spectroscopie d'impédance électrochimique	77
IV.2	Comportement vis-à-vis de la corrosion des films par immersions	81
IV.2.1	Mesures d'impédance électrochimique.....	81
IV.2.2	Mesures des courbes de polarisation	88
	Références.....	91
	CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVE	93

LIST DES FIGURES

Figure I.1: Structure moléculaire du SHMP de formule chimique $((\text{NaPO}_3)_6)$.	8
Figure I.2: Les trois géométries de ZnO : Wurtzite (B4), blende zinc (B3), Rocksalt (B1), d'après la référence.	9
Figure I.3: Structure cristalline hexagonale Würtzite de ZnO.	10
Figure I.4: Spectres UV-Vis de ZnO : (a) Absorption (b) Transmission	11
Figure I.5: Diagramme potentiel-pH du zinc.	12
Figure I.6: Diagramme E-pH du fer dans l'eau à 25°C.	16
Figure I.7: Corrosion généralisée : exemple d'une porte et d'un véhicule corrodés.	17
Figure I.8: Corrosion galvanique résultante d'un assemblage de deux métaux différents : robinet en cuivre et conduite en acier galvanisé.	17
Figure I.9: Corrosion par piqûre de l'aluminium.	18
Figure I.10: Schéma de la Corrosion galvanique.	18
Figure I.11: Vue en coupe transversale d'un filament de corrosion sur l'acier	19
Figure I.12: Corrosion caverneuse dans un milieu chloruré.	19
Figure I.13: Corrosion sous contrainte.	20
Figure I.14: Micrographie optique de la surface du coupon corrodé en conditions Biotiques.	21
Figure II. 1: Structure moléculaire de Pyrrole.	34
Figure II. 2: Cellule électrochimique à trois électrodes.	35
Figure II. 3: Evolution du potentiel en fonction du temps en voltampérométrie cyclique.	36
Figure II. 4: Voltampérogramme pour un système réversible.	37
Figure II. 5: Schéma théorique de la courbe courant-temps pour la germination tridimensionnelle.	39
Figure II. 6: Circuit électrique équivalent de Randles.	40
Figure II. 7: Diagramme de Nyquist pour une cellule de Randles.	41
Figure II. 8: Représentation de la relation Butler-Volmer (droites de Tafel).	44
Figure II. 9: Image Spectromètre Infrarouge FTIR SHIMADZU QUATR-S.	45
Figure II. 10: Domaine spectral de la lumière Visible.	46
Figure II. 11: Spectrophotomètre double faisceau Shimadzu UV-1800.	48

Figure II. 12: Schéma de diffraction des rayons X par une famille des plans réticulaires	49
Figure II. 13: Image de Micrographies au microscope électronique à balayage à émission de champ (FESEM, JEOL, JSM-6701F).	50
Figure III 1 : Diffractogrammes de rayons X de la poudre de ZnO.	54
Figure III 2: Image de microscopie électronique à balayage MEB de poudre de ZnO.	55
Figure III 3: Voltammogramme cyclique de l'acier doux dans solution d'acide oxalique 0.15 M, vitesse de balayage : 5 mV/s.	56
Figure III 4: Images MEB de la surface de l'acier en milieu acide oxalique 0.15 M, avant et après le traitement.	57
Figure III 5: Illustre le premier cycle du voltammogramme enregistré pour les films : (a) PPy, (b) PPy-ZnO, (c) PPy-ZnO-HMP. Le balayage a été effectué entre -0,6 et 1 V/ Ag/AgCl avec une vitesse égale à 5 mV/s.	58
Figure III 6: Electropolymérisation des films : (a) PPy, (b) PPy-ZnO, (c) PPy-ZnO-HMP par voltampérométrie cyclique dans l'acide oxalique 0.15 M sur acier doux.	61
Figure III 7: Electroactivité des films : (a) PPy, (b) PPy-ZnO et (c) PPy-ZnO-HMP dans un blanc H ₂ O/ C ₂ H ₂ O ₄ .2H ₂ O (0,15 M), synthétisés par voltampérométrie cyclique pour différentes vitesses de balayage.	63
Figure III 8: Courbes de variation du courant du pic anodique en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage.	64
Figure III 9: Images MEB pour des films : (a) PPy, (b) PPy-ZnO et (c) PPy-ZnO-HMP sur acier doux.	65
Figure III 10: Diffractogrammes de rayons X des films : PPy, PPy-ZnO.	66
Figure III 11: Spectres EDX des films PPy-ZnO et PPy-ZnO-HMP.	67
Figure III 12: Images MEB et cartographies des éléments de composition de PPy-ZnO-HMP.	68
Figure III 13: Spectre FTIR de ZnO (a), PPy pur (b), PPy-ZnO (c) et PPy-ZnO-HMP.	69
Figure III 14: Spectres UV-visible de ZnO, PPy, PPy-ZnO et PPy-ZnO-HMP.	70
Figure III 15: Détermination de l'énergie de bande interdite de ZnO, PPy, PPy-ZnO.	71

Figure IV 1: Potentiel libre pour acier doux, PPy, PPy-ZnO et PPy-ZnO-HMP dans une solution de NaCl à 3.5% après 3 h d’immersion. 75

Figure IV 2: Diagramme de Tafel d’acier doux non revêtu, et revêtu avec PPy, PPy-ZnO et PPy-ZnO-HMP. 76

Figure IV 3: Plot Nyquist d’acier doux non revêtu, et revêtu avec PPy, PPy-ZnO et PPy-ZnO-HMP. 79

Figure IV 4: Modèles de circuits équivalents (a) pour l’électrode acier doux, (b) pour les électrodes PPy, PPy-ZnO et PPy-ZnO-HMP. 81

Figure IV 5: Diagrammes d’impédance dans les plans Nyquist et Bode, du système PPy, enregistrés au cours du temps d’immersion dans une solution NaCl 3,5 %. 83

Figure IV 6: Diagrammes d’impédance dans les plans Nyquist et Bode, du système PPy-ZnO, enregistrés au cours du temps d’immersion dans une solution NaCl 3,5 %. 85

Figure IV 7: Diagrammes d’impédance dans les plans Nyquist et Bode, du système PPy-ZnO-HMP, enregistrés au cours du temps d’immersion dans une solution NaCl 3,5 %. 86

Figure IV 8: Les diagramme de Tafel des films : PPy, PPy-ZnO et PPy-ZnO-HMP enregistrés au cours du différents temps d’immersion dans une solution NaCl 3.5%. 89

LIST DES TABLEAUX

Tableau III 1: Compositions élémentaires obtenues pour les films PPy-ZnO et PPy-ZnO-HMP à partir de l'analyse EDX..... 67

Tableau IV 1: Paramètres de polarisation électrochimique de l'acier doux et des films de PPy, PPy-ZnO et PPy-ZnO-HMP..... 77

Tableau IV 2: Paramètres EIS ajustés par les circuits équivalents. 88

Tableau IV 3: Paramètres de polarisation électrochimique des films : PPy, PPy-ZnO et PPy-ZnO-HMP..... 87

Tableau IV 4: Paramètres de polarisation électrochimique des films : PPy, PPy-ZnO et PPy-ZnO-HMP.....90

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

La corrosion peut être définie comme la destruction ou la détérioration d'un matériau en raison d'une réaction avec son environnement [1]. L'inhibition de la corrosion des métaux est un sujet de recherche théorique mais présente un intérêt pratique pour de multiples industries. La technique de prévention de la corrosion la plus courante est l'application de peinture ou les revêtements inorganique et organique sur un substrat métallique.

Idéalement, les revêtements organiques fourniraient une protection durable contre la corrosion. Cependant, cette propriété dépend de la capacité du revêtement à protéger une surface métallique jusqu'au moment où des défauts apparaissent au cours de leur durée de vie. Ces dernières années, la conception et le développement de revêtements organiques alternatifs avec des capacités d'auto-guérison en utilisant les polymères intrinsèquement conducteurs (PC) qui sont considérés comme des matériaux efficaces dans la protection des métaux contre corrosion [2-7].

Ces PC subissent des processus redox et permettent ainsi la libération des contre-ions (dopants) par des réactions électrochimiques locales. Ces contre ions sont souvent des inhibiteurs empêchant le processus de corrosion. Cette stratégie fait du PC un constituant clé d'un revêtement résistant à la corrosion. Au cours des 30 dernières années, l'utilisation des PC pour la protection contre la corrosion des métaux a suscité un grand intérêt. DeBerry [8] a indiqué la stabilisation induite par la polyaniline (PAn) de l'état passif pour les aciers inoxydables dans des solutions d'acide sulfurique. La principale caractéristique de ce processus est que les PC sont capables de maintenir le potentiel de surface du substrat dans l'état passif où un film d'oxyde protecteur est formé sur les substrats métalliques. Cela est dû au fait que les revêtements à base de PC sont tolérants aux pores et aux défauts d'une manière similaire à celle des revêtements à base de chrome hexavalent dangereux pour l'environnement.

L'un des polymères PC conducteurs appropriés est le polypyrrole (PPy) en raison de sa bonne stabilité environnementale, sa conductivité élevée, sa bonne adhérence et sa facilité de préparation par procédé chimique ou électrochimique [9-11]. En dépit des travaux prolongés consacrés aux propriétés anticorrosives des PC, il reste encore de nombreux problèmes à résoudre pour que ces revêtements répondent aux exigences physico-électrochimiques et mécaniques des revêtements anticorrosifs à haute performance dans des conditions pratiques

très variables. Les limites des PC en tant que revêtements anticorrosifs résident dans leur structure poreuse, mauvais effet barrière et mauvaise adhésion au substrat métallique.

Pour résoudre ce problème et réduire ces limites, l'utilisation des systèmes composites ou différentes charges inorganiques telles que des oxydes métalliques encapsulées dans la matrice polymérique s'avère très utile. Ces matériaux composites combinent les propriétés redox d'auto-guérison du PC avec les qualités des matériaux inorganiques, ainsi les propriétés mécaniques et physico-chimiques combinées améliorent l'effet barrière, l'adhérence et peut-être l'hydrophobicité :

Concernant les composites contenant une distribution de particules micro-ou nanométriques d'oxydes, l'incorporation se fait généralement à partir de solutions colloïdales contenant le monomère et des quantités appropriées de cet oxyde. Durant l'électrodépôt, les particules d'oxyde s'insèrent au sein du film sous l'effet de forces électrostatiques (ou magnétiques dans certains cas). La quantité d'oxyde incorporée varie d'un oxyde à l'autre et selon les conditions de synthèse et augmente vraisemblablement lorsque la solution colloïdale est agitée à des vitesses d'agitation croissantes.

Ce présent travail de thèse s'articule sur les objectifs suivant :

- D'une part: l'électrodéposition des revêtements à base de polypyrrole et des revêtements composites PPy-ZnO sur un substrat en acier doux. Ensuite l'amélioration des revêtements composites PPy-ZnO par un agent dispersant SHMP en vue de l'obtention des films compact et homogène sur la surface métallique.
- De l'autre part : la caractérisation physico-chimique de tous les revêtements élaborés puis l'évaluation de leurs propriétés anticorrosives en milieu chloruré (3,5% NaCl).

Ce manuscrit est divisé en quatre chapitres :

- Le premier chapitre est dédié à une revue bibliographique sur polymères conducteurs, polypyrrole, polymère conducteurs composites, les tensioactifs et une partie pour l'oxyde de zinc et la corrosion et leur type, méthodes de protections,.

- Le deuxième chapitre décrit les techniques de mesure utilisées. Les propriétés structurales et morphologiques ont été caractérisées respectivement par diffraction des rayons X (XRD), spectroscopie (FTIR) et microscopie électronique à balayage (SEM). Les propriétés optiques ont été déterminées par la spectroscopie UV-visible. Les propriétés anticorrosion ont été étudiées dans une solution de NaCl à 3,5 % et évaluées à l'aide de la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) et des mesures de polarisation de Tafel.

- Le troisième chapitre relate le processus de l'électropolymérisation des différents revêtements de PPy, PPy-ZnO et PPy-ZnO-HMP sur l'acier doux par la voltampérométrie cyclique ainsi que leurs caractérisations morphologique, structurale, optique et électrochimiques suivi par l'étude du comportement électrochimique en milieu chloruré (3,5%) des films de polymère PPy pur et de composites (PPy-ZnO et PPy-ZnO-HMP).

- Le quatrième chapitre est consacré à l'étude de la capacité de protection des revêtements PPy, PPy-ZnO et PPy-ZnO-HMP et l'effet de temps d'immersion dans une solution corrosive chlorurée de NaCl à 3,5 % sur la résistance des revêtements à la corrosion.

Le manuscrit est achevé par une conclusion générale, des perspectives et des références bibliographiques après chaque chapitre.

Références

- [1] MG, Fontana, Corrosion Engineering. Tata McGraw-Hill Education Private Limited, New Delhi (2005).
- [2] D.Tallman, G. Spinks, A. Dominis, G. Wallace, J. Solid State Electrochem., 6 (2002) 73-84. J. Solid State Electrochem., 6 (2002) 85-100.
- [4] P. Zarras, JD. Stenger-Smith, Y. Wei, Electroactive Polymers for Corrosion Control. American Chemical Society, Wash- ington, DC (2003).
- [5] M. Rohwerder, Int. J. Mater. Res., 100 (2009) 1331-1342.
- [6] T. Ohtsuka, Int. J. Corros., 7 (2012) 12.
- [7] M. Khan, AU. Chaudhry, S. Hashim, MK. Zahoor, MZ. Iqbal, Chem. Eng. Res. Bull., 14 (2010) 73-86.
- [8] DW. DeBerry, J. Electrochem. Soc., 132 (1985)1022-1026.
- [9] K. Qi, Z. Chen, G. Zhang, X. Guo, Open Corros. J. 4 (2011) 18-26.
- [10] K. Anuar, S. Murali, A. Fariz, H. Ekramul, Mater. Sci. 10 (2004) 255–258.
- [11] D.P. Dubal, S.H. Lee, J.G. Kim, W.B. Kim, C.D. Lokhande, J. Mater. Chem. 22 (2012) 3044–3052.

CHAPITRE I
REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

I. Polymères conducteurs (PC)

Les polymères conducteurs, tels que la polyaniline (PAn), le polythiophène (PTh) et le polypyrrole (PPy), ont été le centre d'intérêt de nombreux chercheurs en tant que matériaux anticorrosifs [1–5]. Ils peuvent être synthétisés par des méthodes d'oxydation chimique ou électrochimique [6] et, depuis les années 1980, sont largement utilisés comme couches de protection contre la corrosion [7]. De plus, selon le substrat sur lequel ils sont appliqués, leurs performances et leur mécanisme de corrosion varient. Par conséquent, un certain type de PC avec une quantité spécifique et des propriétés appropriées doit être utilisé [8].

I.1 Polypyrrole

Parmi les polymères conducteurs que l'on connaît, le polypyrrole (PPy) électrochimiquement synthétisé a été très employé pour la protection contre la corrosion des substrats métalliques dont le fer. Son efficacité est liée directement à ses propriétés physicochimiques principalement sa compacité, son adhérence et sa porosité.

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

Plusieurs recherches ont montré que le PPy peut protéger différents types des métaux de la corrosion, tout en gardant leur conductivité. En effet, le polypyrrole est largement utilisé pour protéger le cuivre [9,10], l'aluminium [11,12], le zinc [12, 13], l'acier au carbone [14–20], l'acier inoxydable [21–24] et d'autres métaux, contre la corrosion.

Un des grands désavantages de l'utilisation des polymères conducteurs contre la corrosion est leur modeste stabilité en environnement oxydant sur des longues périodes. Il s'ensuit la perte de leurs propriétés redox. De même, leur porosité permet la diffusion et la réaction des espèces à l'interface film/électrode, menant inévitablement au détachement du

film par exfoliation. D'où la nécessité d'améliorer la propriété anticorrosive des polymères par le dopage.

Le dopage du PPy par l'incorporation de particules peut améliorer les propriétés et les fonctionnalités du polymère et particulièrement sa propriété anticorrosion. L'incorporation des particules d'oxyde comme ZnO, TiO₂, SiO₂, Al₂O₃, etc dans la matrice du polymère, diminuent la porosité du polymère en colmatant ses pores. Leur action est due principalement à leur faible taille et à leur charge de surface.

I.1.1 Méthodes de synthèse de PPy

Trois méthodes ont été généralement proposées pour synthétiser le polypyrrole :

- (i) La polymérisation chimique [25].
- (ii) La polymérisation électrochimique [26].
- (iii) Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [27].

I.1.2 Techniques d'électropolymérisation du pyrrole (Py) par voie électrochimique

Différentes techniques électrochimiques peuvent être appliquées pour le dépôt de PPy sur les surfaces des électrodes. Les plus étudiées sont potentiodynamiques (voltampérométrie cyclique (VC) [28–30], ou potentiel pulsé [31]), potentiostatiques (potentiel constant et variation de courant dépendant du temps, également appelées chronoampérométrie (CA)) et galvanostatiques (courant constant ou courant densité sur une période fixe, également appelée chronopotentiométrie (CP) [32]).

I.1.3 Type d'électrolyte utilisé pour la polymérisation du Py

Il a été démontré que le type d'électrolyte utilisé pour la polymérisation du Py affecte plusieurs propriétés des revêtements polymères synthétisés [33]. Il a également été affirmé que le type d'électrolyte n'a aucun effet potentiel sur l'électropolymérisation du pyrrole [34]. Cependant, il a été rapporté que l'adhérence des revêtements et leur aspect physique dépendent du type d'électrolyte. L'acide oxalique avec une concentration d'environ 0,1 à 0,3 M a été largement utilisé comme électrolyte pour la polymérisation du pyrrole [24,35].

De plus, d'autres électrolytes, dont le dodécylsulfate de sodium [36,37], l'acide sulfurique [38,39], le polyphosphate de sodium [40], l'acide phosphorique [41], le salicylate de sodium [28], etc., ainsi que leurs combinaisons ont été utilisés [33].

I.1.4 Application du PPy

Les bonnes propriétés chimiques et la biocompatibilité du PPy en font un candidat approprié pour un large éventail d'applications [42], y compris les capteurs, le tissu antistatique, l'industrie aéronautique, les domaines médicaux et électrochromiques [43–46].

Le PPy peut également être appliqué comme revêtement anti-corrosif sur des substrats métalliques, ce qui est discuté en détail dans cette étude.

I.2 Hexamétaphosphate de sodium (SHMP)

L'hexamétaphosphate de sodium (SHMP) est un sel inorganique à structure polymère qui produit des branches massives d'anions hexamétaphosphate (HMP) dans un environnement acide. L'objectif principal du travail présenté est d'étudier l'influence du HMP en tant qu'agent dispersant électrolytique sur les performances des nanoparticules.

Lewis a dit que l'hexamétaphosphate de sodium est "probablement" un polymère où le nombre de polymérisation est compris entre 10 et 20 [47].

Dans notre cas, nous avons utilisé l'hexamétaphosphate de sodium (SHMP), de formule chimique $(\text{NaPO}_3)_6$, est une substance polymère non toxique, il est considéré comme l'un des dispersants les plus efficaces et largement utilisé dans l'ingénierie du traitement des minéraux ou l'industrie des argiles pour renforcer l'hydrophile de surface de la gangue minérale (par exemple, apatite, ilménite) [48,49] ou pour disperser des revêtements gluants (par exemple, serpentine, kaolin) [50]. Ainsi, HMP est une substance respectueuse de l'environnement et n'a pas d'effet dangereux sur l'environnement.

C'est une première fois et plus particulièrement dans le présent travail, l'hexamétaphosphate de sodium (SHMP) figure I.1 est proposé comme, additif électrolytique pour la dispersion des particules d'oxyde de zinc (ZnO).

I.2.1 Propriétés chimiques et physiques

L'hexamétaphosphate de sodium de qualité technique est un verre, SHMP amorphe d'aspect blanc ou des granulés clairs, libres et inodores. Le pH d'une solution à 1% est de 6,8 à 7,2. Le poids moléculaire de l'hexamétaphosphate de sodium de 611,76 M [47].

L'hexamétaphosphate de sodium est miscible dans l'eau et insoluble dans les solvants organiques [51].

I.2.2 Réactivité

L'hexamétaphosphate de sodium a des propriétés, dispersantes, et propriétés défloculantes, et précipite les protéines. L'hexamétaphosphate de sodium n'empêche pas la formation de noyaux de carbonate de calcium et d'autres composés, mais inhibe plutôt la croissance de ces noyaux, donc arrêter les précipitations au seuil (traitement au seuil) de leur occurrence [52].

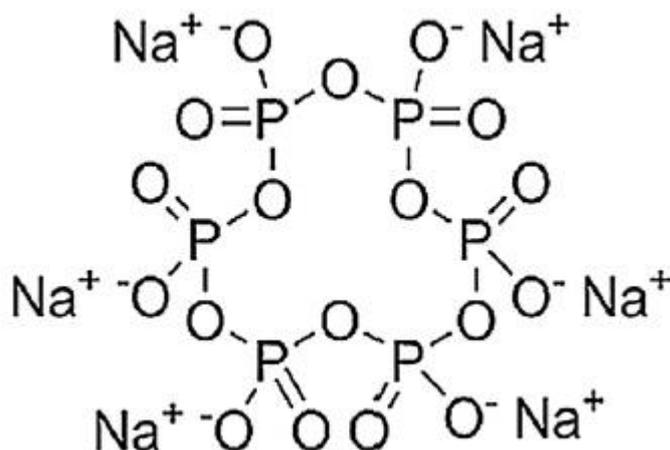


Figure I.1: Structure moléculaire du SHMP de formule chimique $((\text{NaPO}_3)_6)$.

I.3 Oxyde de zinc (ZnO)

A l'état solide l'oxyde de zinc se présente sous l'aspect d'une poudre de couleur blanc cassé à jaune pâle inodore. Etant un semi-conducteur, le ZnO possède une large bande interdite directe de l'ordre 60 meV dont la variation de la couleur dépend des impuretés qu'il contient. En tant qu'oxyde de zinc ne présente aucun danger en cas d'incendie et il est relativement inerte en contact avec le corps humain, ce qui lui procure certains avantages pour des applications industrielles telles que l'industrie du pneu (36%), les céramiques (26%), l'alimentation animale (12%) et dans la peinture (3%). Les 3% restant sont employés dans le domaine de l'électronique, pharmaceutique et énergétique.

I.3.1 Propriétés structurales du ZnO

Dans la nature l'oxyde de zinc (ZnO) est plus connu sous le nom de zincite. Il peut se présenter sous trois différentes formes cristallines : la structure Wurtzite hexagonale (B4), cubique de zinc blende (B3) ou la structure cubique de sel Gemme (B1) qui se forme à haute pression (10-15 GPa).

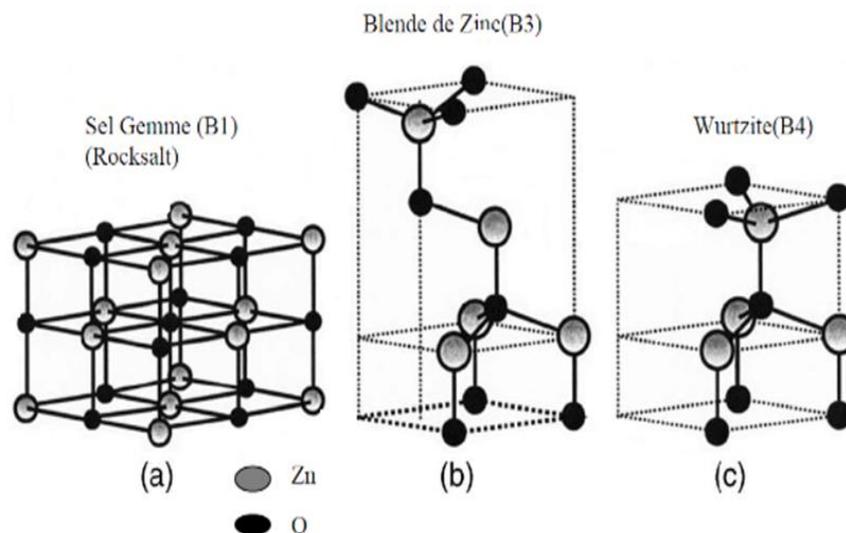


Figure I.2: Les trois géométries de ZnO : Wurtzite (B4), blende zinc (B3), Rocksalt (B1), d'après la référence [53].

Dans tout ce travail, nous nous intéresserons uniquement au ZnO de structure Wurtzite. Le ZnO se cristallise suivant une structure Wurtzite avec une maille hexagonale suivant le groupe d'espace $P6_3mc$, à la température ambiante. Cette structure est un empilement de doubles couches (Zn et O) compactes, selon la direction $[0002]$ appelé également l'axe c . Les paramètres de la maille élémentaire sont $a = 0.32496$ nm, $c = 0.52042$ nm et $\beta = 120^\circ$ [54]. Avec un rapport de $c/a = 1.601$ qui est proche de celui d'une structure hexagonale compacte idéale ($c/a = 1.633$) (Figure I.3) chaque atome de zinc est entouré de quatre atomes d'oxygène et inversement. La coordinence 4 est typique des liaisons covalentes de types sp^3 .

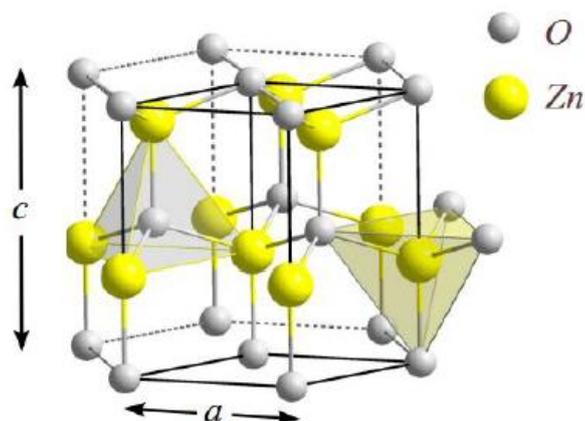


Figure I.3: Structure cristalline hexagonale Würtzite de ZnO [54].

I.3.2 Propriétés électrique du ZnO

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur du groupe (AII) (BVI) qui présente un grand exciton énergie 60 meV à température ambiante. Avec une bande interdite d'environ 3,3 eV, ce qui permet de le classer parmi les semi-conducteurs à large bande interdite. Cette valeur de bande interdite peut varier suivant le mode de préparation et le taux de dopage, entre 3,30 eV et 3,39 eV [55, 56]. Il est possible de modifier largement les propriétés d'oxyde de zinc par dopage.

I.3.3 Propriétés optiques du ZnO

Les propriétés optiques de l'oxyde de zinc peuvent être mesurées par différentes techniques comme l'absorption optique, la transmission, la réflexion, et la photoluminescence. Le spectre UV-Vis du ZnO présente un maximum d'absorption dans le domaine ultra-violet ($\lambda = 386$ nm) qui correspond à une énergie de bande interdite (E_g) de 3,34 eV (Figure I.4 (a)). La transmittance optique diminue fortement à environ 380–385 nm et atteint un maximum de 99 % dans le domaine du visible jusqu'à l'Infrarouge (Figure I.4 (b)) qui fait du ZnO un matériau transparent conducteur.

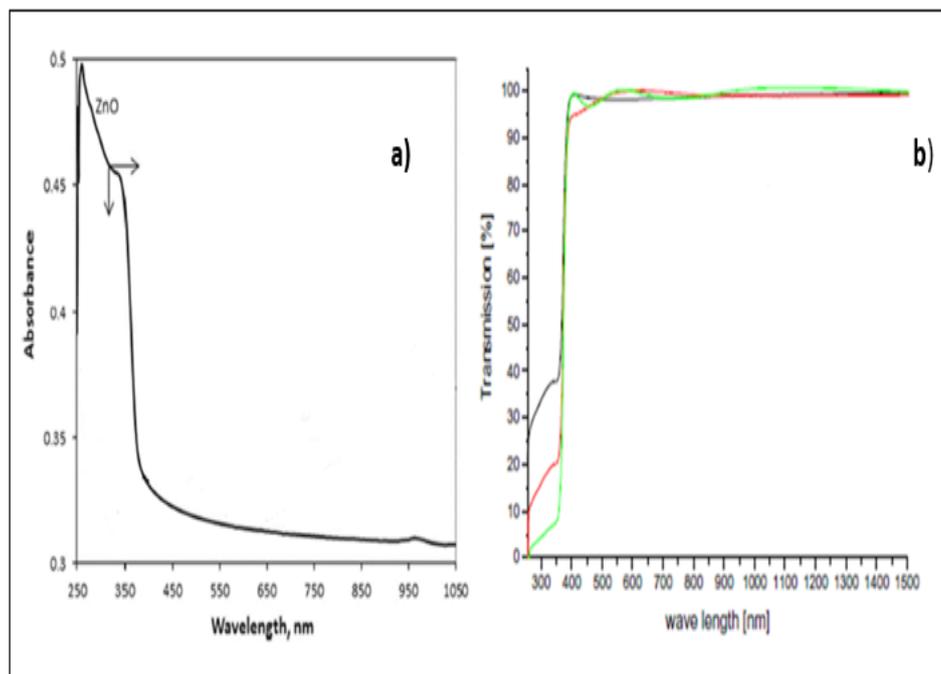


Figure I.4: Spectres UV-Vis de ZnO : (a) Absorption (b) Transmission [57,58].

I.3.4 Propriétés catalytiques du ZnO

L'oxyde de zinc possède aussi des propriétés catalytiques, notamment avec des réactions d'oxydation et de déshydrogénation. En particulier, ses poudres en suspension dans l'eau sont un catalyseur pour les réactions : de l'oxydation de l'oxygène en ozone, de l'oxydation de l'ammoniaque en nitrate, de la réduction du bleu de méthylène, la synthèse du peroxyde d'hydrogène [59], et aussi de l'oxydation des phénols [60].

I.3.5 Méthodes d'élaboration du ZnO

L'élaboration du ZnO a été effectuée par plusieurs procédés comme : le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [61-63], le dépôt physique en phase vapeur (PVD) [64,65], l'ablation laser [66] et la pulvérisation cathodique [67]. Ces méthodes permettent des dépôts de bonne qualité mais elles sont coûteuses. Cependant d'autres méthodes d'élaboration moins coûteuses et faciles à mettre en œuvre se sont développées récemment à savoir : la méthode sol-gel [68], la méthode électrochimique [69], et enfin le procédé de spray pyrolyses [70].

I.3.5.1 Diagramme de Pourbaix du zinc

Les phénomènes de sursaturation sont directement dépendant du pH du milieu. Ainsi la figure I.5 présente le diagramme de Pourbaix du zinc, ce diagramme est utilisé pour déterminer la stabilité des espèces en fonction du pH du milieu. Dans l'esu, au-delà d'un certain pH, les ions Zn^{2+} vont former des solides précipitant par formation de pont hydroxy, de type Zn-OH-Zn, tels que $Zn(OH)_2$ ou des poly anions tels que $Zn(OH)_4^{2-}$.

Il est possible alors de former l'oxyde de zinc par condensation [71]. Ainsi l'oxyde de zinc déshydraté $Zn(OH)_2$ est stable dans son domaine d'existence c'est à dire entre les point A et B (pH=6-13,5).

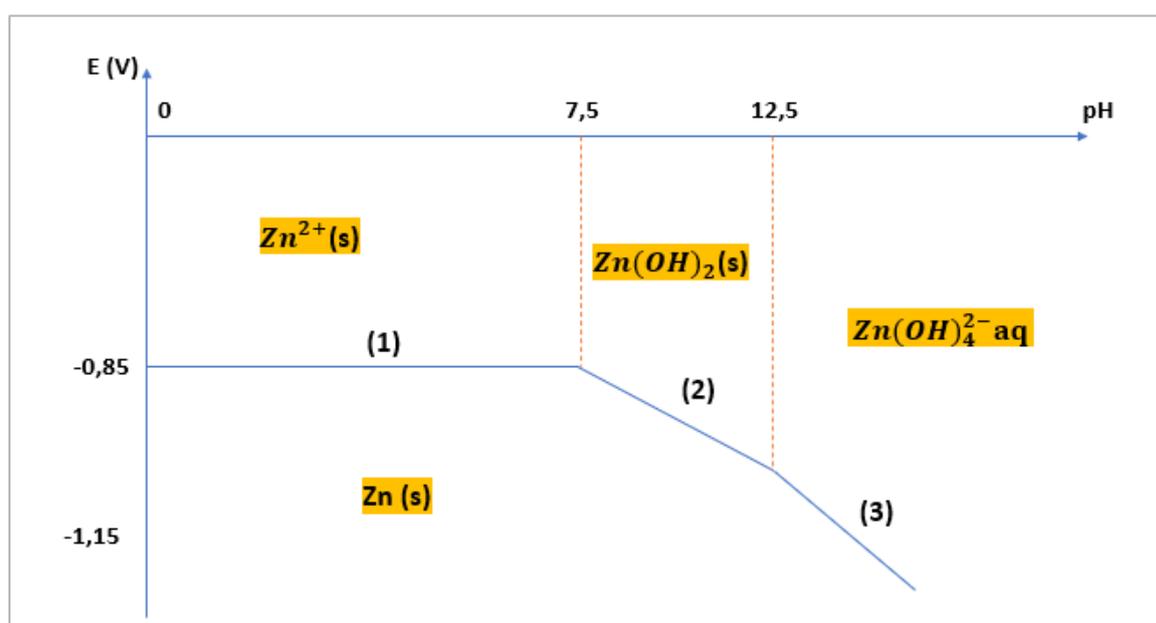


Figure I.5: Diagramme potentiel-pH du zinc.

I.3.6 Domaines d'application du ZnO

De nombreuses applications technologiques font appel aux nanoparticules de ZnO en raison de leurs multiples et intéressantes propriétés. Les nanoparticules de ZnO sont utilisées dans les cellules solaires photovoltaïques [72] les diodes photoluminescence [73], capteurs chimiques [74], détecteurs mécaniques [75] et les générateurs électriques. Également le ZnO peut être appliqué comme couche de protection anti rayons UV, dans les vitrages intelligents et dans la protection contre la corrosion [76].

I.4 Matériaux composites

Une grande attention a été portée sur la synthèse des films composite par l'incorporation des particules dans la matrice des polymères organiques en vue d'améliorer leurs propriétés et fonctionnalités.

Les particules de Al_2O_3 [77], TiO_2 [78], ZnO [79], les nanotubes de titanate [80], SiO_2 [81] ont été incorporer dans la matrice polymérique du polypyrrole pour améliorer sa protection contre la corrosion, de divers métaux comme l'aluminium, l'acier doux, l'acier inoxydable. Ces particules ont une tendance à occuper les pores du polymère PPy tout en offrant une surface compacte et faire augmenter son pouvoir protecteur.

Lenz et coll. ont travaillé sur l'amélioration de la propriété anticorrosive du PPy pour protéger une surface d'acier (AISI 1010) par l'incorporation des particules de dioxyde de titane [18] et de phosphate de zinc [82].

Durant les dernières années, Kumar et coll. ont essayé d'incorporer les particules ZrO_2 [83], Nb_2O_5 [24] dans le polymère PPy, électrosynthétisé sur l'acier inoxydable 316L afin d'améliorer la biocompatibilité et la résistance anticorrosive du substrat métallique. Ils ont montré que le revêtement composite obtenu est plus lisse, compact, hydrophile et moins poreux comparativement au revêtement du PPy seul.

Grâce à cette amélioration au niveau de sa morphologie, le film composite a présenté une performance de protection contre la corrosion supérieure.

En 2011, Hosseini et al [84] ont étudié le comportement anticorrosif du PPy et de ses nanocomposites (PPy-ZnO) électrodéposé sur de l'acier doux. Le film PPy pur protège parfaitement l'acier doux, mais le revêtement nanocomposite (PPy-ZnO) a considérablement augmenté la résistance à la corrosion de l'acier doux.

Dans la même année, Mahmoudian et al [78] ont électrodéposé avec succès un revêtement de poly (N-méthyl pyrrole) (PMPy) sur de l'acier dans des électrolytes mixtes d'acide dodécyl benzène sulfonique avec de l'acide oxalique en l'absence et en présence de nanoparticules de TiO_2 .

La capacité accrue des nanocomposites PMPy / TiO_2 à interagir avec les ions libérés lors de la réaction de corrosion de l'acier dans une solution de NaCl est due à l'augmentation de la surface du PMPy synthétisé en présence des nanoparticules. L'interaction des

nanoparticules de TiO_2 avec le PMPy diminue l'absorption de l'eau par ce revêtement nanocomposite et augmente donc l'effet barrière.

Chen et al. a également déposé un revêtement nanocomposite PPy/ZnO (0 à 30 % en poids) sur une feuille de nickel par une méthode électrochimique et observé une meilleure propriété de protection contre la corrosion pour le microcomposite PPy/ZnO avec 30 % en poids de ZnO que le revêtement PPy [85].

En outre Saptal et al [86] ont étudié en 2019, la propriété anticorrosive du nanocomposite PPy / ZnO contenant de très faibles concentrations de ZnO (1, 2 et 5% en poids) sur de l'acier doux. Les performances de protection contre la corrosion ont été évaluées par une étude de polarisation potentiodynamique dans une solution de NaCl à 3,5 %. Ils ont observé que le revêtement composite PPy/1% en poids de ZnO, présentait la meilleure propriété de protection contre la corrosion par rapport au PPy.

Les particules d'oxyde peuvent s'incorporer à faibles quantités dans la matrice d'un polymère et améliorent considérablement le comportement anticorrosif du nanocomposite. Néanmoins, L'agglomération des particules diminue considérablement leur efficacité. La dispersion de ces particules s'avère obligatoire pour l'obtention de films compacts et homogène sur toute la surface des substrats métalliques à protéger. La dispersion dépend de plusieurs facteurs notamment l'utilisation des ultrasons ou bien des surfactants efficaces avec des masses appropriées.

Dans le présent travail, on a choisi le surfactant HMP comme agent dispersant pour faciliter l'incorporation de particules de ZnO dans la matrice du polymère PPy afin d'améliorer les propriétés anticorrosive des revêtements composite polypyrrole/ZnO (PPy-ZnO) électrodéposé sur l'acier doux. Les films de PPy et de composites PPy-ZnO, PPy-ZnO-HMP présentés dans le chapitre III sont élaborés et analysés par plusieurs techniques. Leur pouvoir protecteur de ces matériaux vis-à-vis de la corrosion sera évalué en milieu chloruré 3,5% NaCl moyennant les techniques électrochimiques classiques et transitoires.

I.5 Corrosion

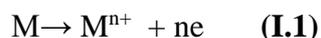
La corrosion est un phénomène indésirable qui détruit l'éclat et la beauté des objets métalliques et raccourcit leur durée de vie. Elle est définie aussi comme l'interaction physicochimique entre un métal et son environnement qui entraîne des modifications des propriétés du métal et qui peut souvent conduire à une altération de la fonction du métal, de l'environnement ou du système technique dont ils font partie.

Cependant, la corrosion implique non seulement la dégradation du fer ou d'un matériau métallique, mais fait également référence à la dégradation de matériaux non métalliques tels que les polymères, les céramiques, les semi-conducteurs, etc. et englobe probablement tous les types de matériaux naturels et artificiels, y compris les biomatériaux et les nanomatériaux.

I.5.1 Corrosion métallique

La corrosion métallique est le phénomène par lequel les matériaux métalliques sont détruits par réaction chimique ou électrochimique dans un environnement agressif. L'environnement est souvent caractérisé par (air, eau, humidité..). La corrosion se produit selon deux réactions d'oxydation et de réduction [87,88]. Les électrons produits lors de l'oxydation du métal sont consommés dans la réaction de réduction par l'agent oxydant:

L'oxydation ou dissolution anodique du métal est donnée par la réaction (I.1):

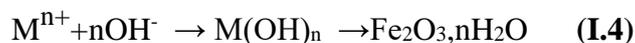


La réduction de l'agent oxydant qui peut être l'oxygène, l'eau ou l'ion hydronium, qui correspond à :



Les cations M^{n+} formés s'oxydent et se précipitent sous forme d'hydroxydes et d'oxydes très peu solubles formant une couche barrière qui couvre la surface du métal.

Dans le cas du fer et au contact de l'eau, il se forme des oxydes ferriques (rouille) sous diverses structures, notamment la goethite (α -FeOOH), la lépidocrocite (γ -FeOOH) et l'hématite (α -Fe₂O₃) selon la réaction ci-dessous.



I.5.2 Aspect thermodynamique de la corrosion

Les métaux ont tendance à revenir à leurs formes à plus faible énergie (oxydes métalliques). Cette tendance thermodynamique est responsable de la corrosion des métaux. La mesure dans laquelle un métal se corrode dépend non seulement de son potentiel d'électrode mais également du pH de la solution aqueuse. L'effet combiné du potentiel et du pH du milieu aqueux sur les produits de corrosion a été bien résumé dans les diagrammes de Pourbaix [89]. La figure I.6 montre un diagramme de Pourbaix schématisé pour le fer.

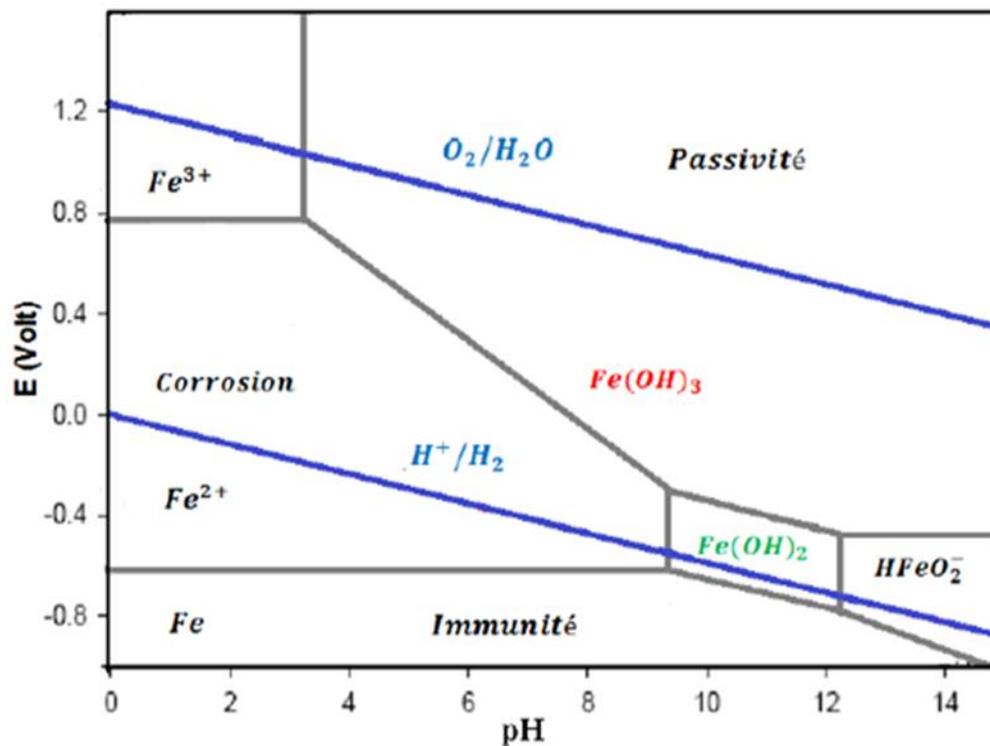


Figure I.6: Diagramme E-pH du fer dans l'eau à 25°C.

I.5.3 Types de corrosion

Les mécanismes mis en jeu dans le processus de corrosion sont très divers; ce qui conduit aux différents types et formes de corrosion. En général, ces formes se répartissent en deux grandes familles: la corrosion généralisée et la corrosion localisée.

I.5.3.1 Corrosion généralisée

La corrosion généralisée ou uniforme se manifeste avec la même vitesse en tous les points du métal entraînant une diminution régulière de l'épaisseur de celui-ci ou simplement un changement de coloration (ternissement). Ce n'est pas la forme la plus dangereuse, car la durée de vie du matériau et son remplacement peuvent être programmés.



Figure I.7: Corrosion généralisée : exemple d'une porte et d'un véhicule corrodés [90].

I.5.3.2 Corrosion localisée

Elle se manifeste lorsque le site anodique se limite à une petite surface, voire un point.

Plusieurs sortes peuvent être dénombrées :

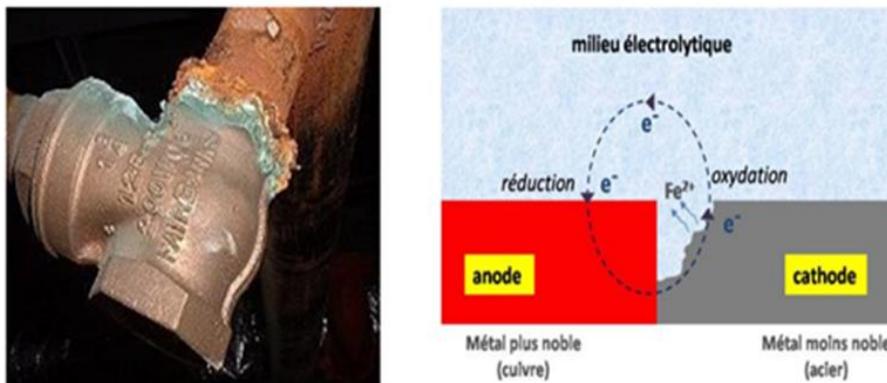


Figure I.8: Corrosion galvanique résultante d'un assemblage de deux métaux différents : robinet en cuivre et conduite en acier galvanisé [91].

- **Corrosion par piqûres**

Elle est caractérisée par une attaque très localisée en certains endroits de la surface et provoque des piqûres. Cette forme de corrosion a pour origine l'attaque de certains anions, notamment les halogénures, sur des métaux protégés par un film d'oxyde mince (fer, aciers, aluminium et ses alliages...). Cette forme de corrosion est insidieuse. En effet, aux endroits de la rupture, la cavité peut atteindre quelques dizaines de micromètres de diamètre et de

profondeur, ce qui peut entraîner à terme la perforation de la pièce et sa fragilisation sans que l'on enregistre une perte de poids appréciable.

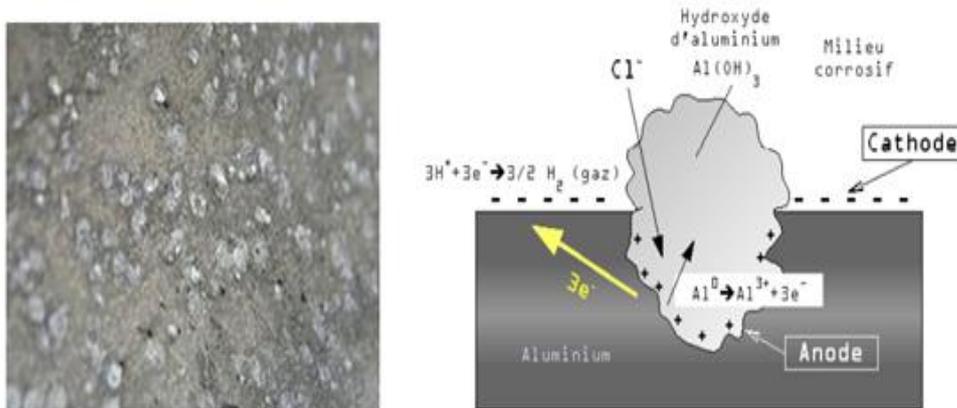


Figure I.9: Corrosion par piqûre de l'aluminium [92].

- **Corrosion galvanique**

Elle résulte du couplage électrique de deux métaux différents, immergés dans la même solution. Le métal ayant le potentiel le plus bas se comporte comme anode et l'autre constituera la cathode.

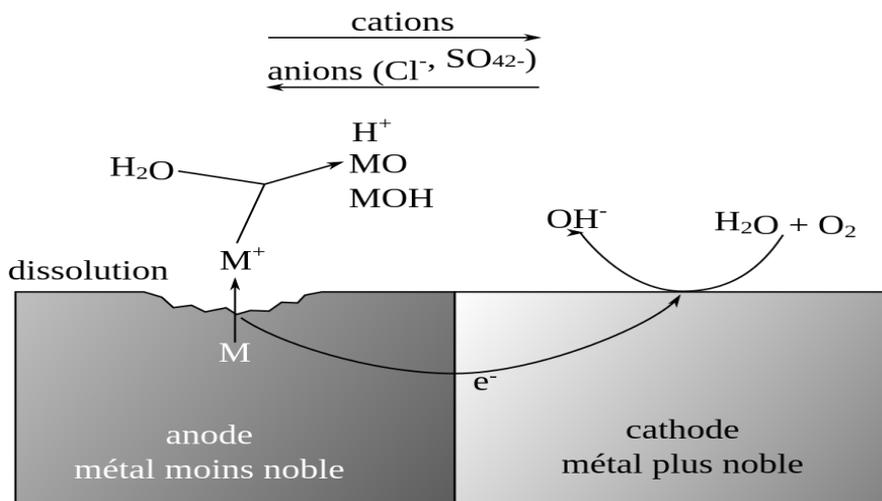


Figure I.10: Schéma de la Corrosion galvanique [93].

- **Corrosion filiforme**

Ce type est souvent associé à la présence d'un revêtement protecteur semi perméable à l'eau et à l'oxygène (peinture, vernis...). L'attaque se manifeste par des filaments émis dans tous les sens à partir d'un défaut. L'eau et l'oxygène sont les principales causes à l'origine de cette dégradation.

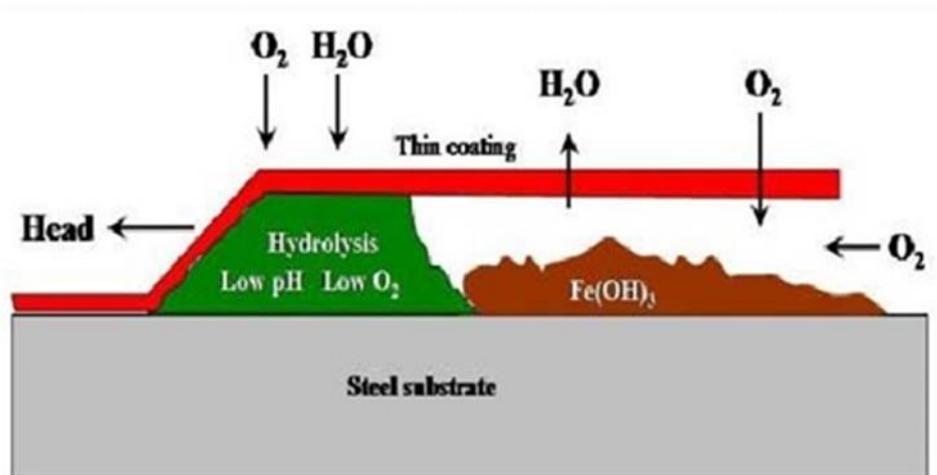


Figure I.11: Vue en coupe transversale d'un filament de corrosion sur l'acier [94].

- **Corrosion caverneuse**

Elle est due à une différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux parties d'une structure, ce qui crée une pile électrochimique. Elle est souvent associée à la présence de petits volumes de solution corrosive stagnante dans des cavités, les milieux confinés ou dépôts discontinus.

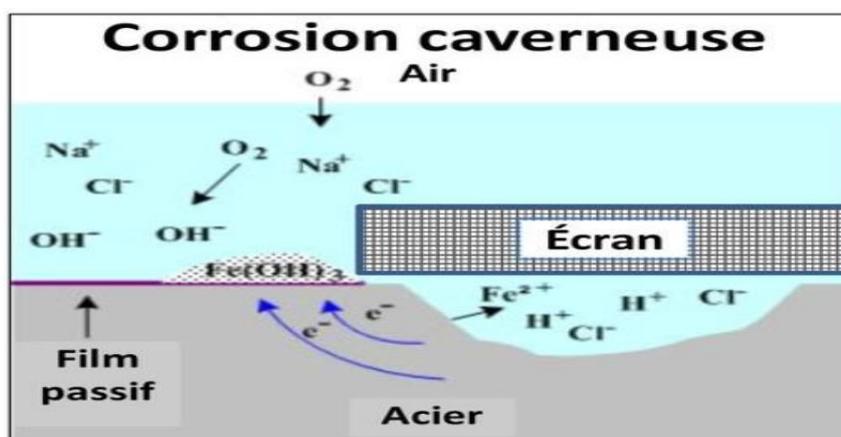


Figure I.12: Corrosion caverneuse dans un milieu chloruré [95].

- **Corrosion sous contraintes**

Elle se produit lorsque le métal est soumis à une contrainte mécanique dans un milieu corrosif, ce qui provoque la rupture du matériau et crée des fissures.

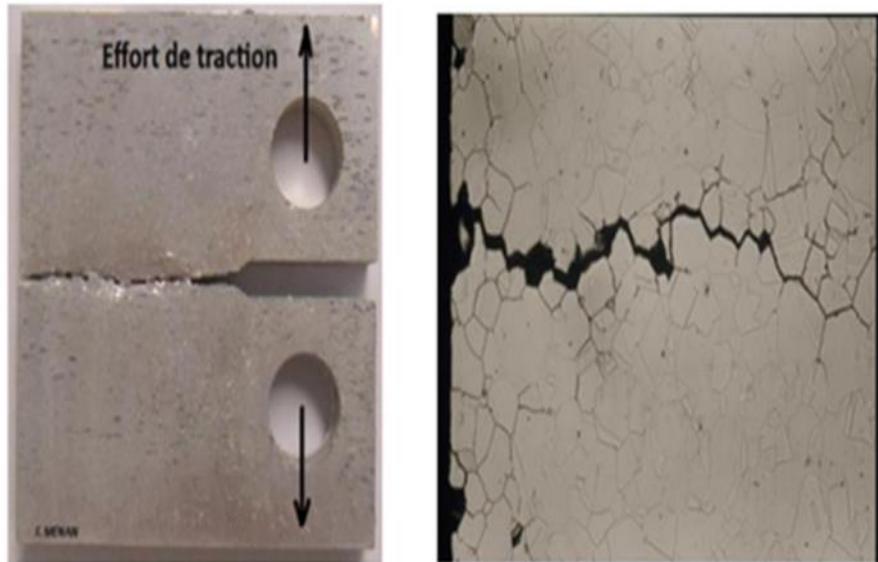


Figure I.13: Corrosion sous contrainte [96].

- **Corrosion biologique**

Elle correspond à l'attaque directe ou indirecte du métal par des microorganismes (bactéries, champignons...). Ces organismes peuvent produire du dioxyde de carbone, de l'anhydride sulfureux ou des acides organiques qui attaquent le métal. Certaines bactéries sulfato-réductrices produisent du soufre qui, à son tour, oxyde le fer.

Il existe toutefois d'autres formes de corrosion telles que la corrosion intergranulaire due aux imperfections et impuretés et points de soudures, corrosion par érosion qui concerne les installations soumises à des fluides en mouvement (gaz, liquides, boues).

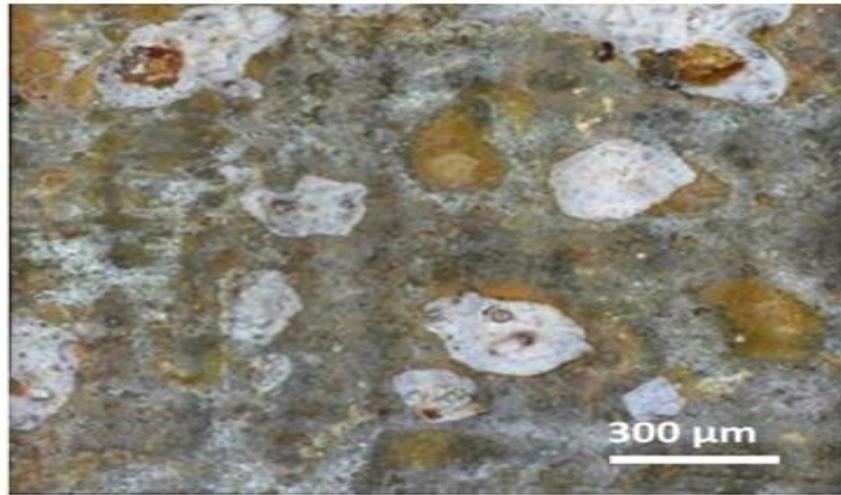


Figure I.14: Micrographie optique de la surface du coupon corrodé en conditions Biotiques [97].

I.5.4 Méthodes de protection contre la corrosion

Les moyens de lutte contre la corrosion les plus connus sont : l'introduction d'inhibiteurs de corrosion, la protection cathodique ou anodique et la protection par revêtements.

I.5.4.1 Protection par application des inhibiteurs

L'application d'inhibiteurs de corrosion est une autre méthode couramment utilisée pour le contrôle de la corrosion dans les systèmes fermés. La méthode est assez efficace, pratique et économique. Un inhibiteur est une substance chimique qui, lorsqu'elle est ajoutée en faible concentration à un système, diminue efficacement la vitesse de corrosion [98].

Les inhibiteurs protègent le métal soit en modifiant les caractéristiques de l'environnement, entraînant une agressivité réduite [99], soit par adsorption d'un film mince sur la surface d'un matériau corrodant ou en induisant la formation d'un produit de corrosion épais. Ils peuvent être de type anodique ou cathodique ou mixte selon leur capacité à interférer avec une réaction cathodique, anodique ou à la fois cathodique et anodique. Ils peuvent être classés selon leur composition ou leur mécanisme d'action. Les inhibiteurs sont souvent faciles à appliquer et offrent l'avantage d'une application in situ sans causer de perturbation significative du processus.

I.5.4.2 Protection cathodique

La méthode de protection cathodique est une technique électrochimique utilisée pour protéger une grande variété d'installations et d'infrastructures immergées et enterrées, ainsi que des structures en béton armé. Cependant, la méthode est en pratique bien avant que la science de l'électrochimie ne soit développée et Sir Humphrey Davy a suggéré pour la première fois la protection cathodique en 1824 [100]. Un métal protégé cathodiquement peut être maintenu dans un environnement corrosif sans détérioration pendant un temps indéfini. Il existe deux méthodes pour protéger le métal de la corrosion cathodiquement, soit par couplage galvanique, soit par alimentation externe. Il existe deux méthodes pour protéger le métal de la corrosion cathodiquement, soit par couplage galvanique, soit par alimentation externe.

Dans le couplage galvanique, plus de métal anodique est couplé au métal à protéger. Le métal anodique se sacrifie pour protéger le métal auquel il est lié ; par conséquent, il est également connu sous le nom de méthode d'anode sacrificielle. La protection cathodique avec anode sacrificielle est utilisée pour protéger les canalisations souterraines. La méthode du courant imposé ou la protection par alimentation électrique externe est une technique largement utilisée pour protéger les navires de mer et les canalisations enterrées. Dans cette méthode, une alimentation en courant continu externe est connectée au métal à protéger. La borne négative de l'alimentation est connectée au métal et la borne positive à une anode auxiliaire inerte. Le circuit reliant le métal à l'anode et l'anode elle-même doivent être isolés pour éviter les fuites.

I.5.4.3 Protection anodique

La méthode de protection anodique est relativement nouvelle par rapport à la méthode cathodique et a été suggérée pour la première fois en 1954 par Edeleanu [101]. La protection anodique est une méthode électrochimique de contrôle de la corrosion mais repose sur le phénomène de passivité. La passivité est une condition dans laquelle un morceau de métal, en raison d'un revêtement imperméable d'oxyde ou d'un autre composé, a un potentiel beaucoup plus positif que celui du métal à l'état actif.

Dans ce processus, une couche de film protecteur est formée sur le substrat métallique en utilisant un courant anodique externe. Bien que le courant anodique ait tendance à augmenter le taux de dissolution des métaux et à diminuer le dégagement d'hydrogène, mais si un courant anodique soigneusement contrôlé est appliqué, ils sont passivés et le taux de dissolution du métal diminue. Cependant, la méthode est applicable aux métaux ayant des transitions passives actives comme le nickel, le titane, le fer, le chrome et leurs alliages.

Les principaux avantages de la protection anodique sont son applicabilité dans des environnements extrêmement corrosifs et ses faibles exigences de courant. Cela offre un léger avantage par rapport à la protection cathodique. Dans cette méthode, un potentiostat est nécessaire, qui maintient le métal à un potentiel constant par rapport à l'électrode de référence.

I.5.4.4 Protection par revêtements

Pour réduire le taux de corrosion et protéger le matériau sous-jacent, le revêtement de surface métallique est l'une des techniques les plus largement utilisées de nos jours. Les revêtements protecteurs offrent une protection à long terme dans une large gamme de conditions corrosives, allant de l'exposition atmosphérique à l'immersion totale dans une solution fortement corrosive. Lorsqu'ils sont appliqués sur une surface métallique, les revêtements agissent comme une barrière physique et coupent le contact entre l'environnement corrosif et le métal de base. Les revêtements sont souvent appliqués en conjonction avec des systèmes de protection cathodique pour prendre soin de tout dommage causé au matériau de revêtement.

La galvanisation est l'un des exemples les plus connus de revêtement protecteur. Les méthodes d'application des revêtements comprennent : l'électrodéposition, la pulvérisation à la flamme, le placage, le dépôt à chaud, le dépôt en phase vapeur, la diffusion et la conversion chimique.

Un revêtement protecteur fournit peu ou pas de résistance à la surface métallique, cependant, il maintient l'intégrité et la résistance du métal sous-jacent en protégeant contre la corrosion. On distingue les revêtements inorganiques (métalliques ou non-métalliques) et les revêtements organiques.

I.5.5 Revêtements inorganiques

I.5.5.1 Revêtements métalliques

Ce type de revêtement. Outre l'effet anticorrosion, ces revêtements remplissent une fonction décorative. Selon leur comportement à la corrosion par rapport au substrat, nous distinguons deux types de revêtements métalliques anodiques ou cathodiques.

- **Revêtements anodiques** : Ceux plus nobles que le substrat : Le chrome [102], le nickel ou le cuivre forment des revêtements plus nobles qu'un substrat en acier. Ce dernier joue le rôle d'anode et subit l'oxydation. La vitesse de corrosion sera d'autant plus

rapide que la surface anodique (le fer découvert) est faible devant la surface cathodique (le revêtement). Le fer qui devrait être protégé par le revêtement se dégrade rapidement.

- **Revêtements cathodiques** : Ceux moins nobles que le substrat : le zinc [103], le cadmium ou l'aluminium forment des revêtements moins nobles pour le fer. Le revêtement constitue l'anode de la pile et se dégradera rapidement. Le fer, quant à lui, en qualité de cathode sera le siège de la réduction de l'oxygène et ne pourra pas s'oxyder : le fer reste protégé. Mais cette protection s'anéantit lorsqu'une grande partie du revêtement disparaît.

I.5.5.2 Revêtements non métalliques inorganiques

Les revêtements inorganiques non métalliques sont de deux types :

- **Les couches de conversion** : Ces couches sont obtenues par une réaction du métal avec un milieu choisi ; elles contiennent donc toujours des ions provenant du substrat. Nous différencions les couches de conversion selon leur procédé de fabrication, à savoir la phosphatation, la sulfuration et la chromatisation.
- **Les couches étrangères au substrat** Parmi les revêtements inorganiques non métalliques étrangers au substrat, nous pouvons citer : les émaux, les ciments et les céramiques réfractaires.

I.5.5.3 Revêtements non métalliques organiques

Les revêtements organiques forment une barrière plus ou moins imperméable entre le substrat métallique et le milieu, et nous pouvons les classer en trois familles [104]:

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

Les revêtements de peinture sont essentiels d'une manière ou d'une autre pour protéger les produits en acier de la corrosion. Néanmoins il est nécessaire de remplacer les contenus de peinture conventionnels par des formulations non toxiques respectueuses de l'environnement.

Récemment, l'utilisation de polymères conducteurs a suscité un intérêt très important [105-108] pour leur nature respectueuse de l'environnement ainsi que leur stabilité et leurs propriétés redox qui en font des matériaux de revêtement prometteur pour la protection contre la corrosion des alliages métalliques.

I.5.6 Revêtements polymériques

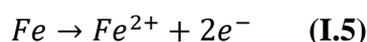
Depuis les années 1980, les Polymères conducteurs (PC) ont trouvé leurs applications dans le domaine de la protection contre la corrosion des métaux et alliages métalliques. Leur facilité de synthèse à la fois par des méthodes chimiques et électrochimiques couplées à la conductivité électrique les rend encore plus attractifs en tant que matériaux anticorrosifs [109, 110] Néanmoins, et afin de réussir un bon revêtement, un nettoyage de surface du substrat est très important, car une mauvaise préparation de surface compromet la consistance de la couche déposée, entraînant des défauts de surface et en conséquence une mauvaise protection contre la corrosion. H₂O

I.6 Mécanisme de protection contre la corrosion

Le mécanisme de protection contre la corrosion par les revêtements PPy a été largement étudié, et une variété de mécanismes ont été proposés tels qu'une barrière, un inhibiteur et un mécanisme de protection anodique ont également [111–113]. En particulier, le PPy est capable d'interagir avec plusieurs composés différents, ce qui pourrait évidemment améliorer les performances de corrosion sur les surfaces métalliques.

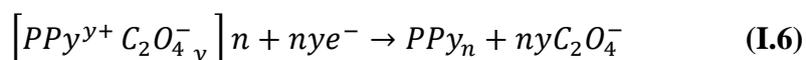
Certains chercheurs avaient signalé que [114-116], lors de l'électropolymérisation du PPy sur l'acier doux, le processus de corrosion s'établit selon les réactions suivantes:

A l'anode : Réaction de la dissolution du fer :

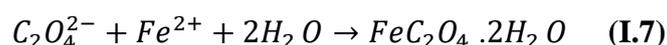


A la cathode :

La réduction du PPy qui cause la libération des contre-ion (les anions $C_2O_4^{2-}$ selon la réaction :



Au fur et à mesure que le revêtement PPy se réduit, le $C_2O_4^{2-}$ libéré réagit avec les Fe^{2+} et pour former le film de complexe insoluble (FeC_2O_4) sur l'acier selon la réaction :



Le film complexe formé est déposé sur la surface de l'acier et a favorisé le maintien continu de la couche passive de $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$

Ainsi, la valeur de la résistance à la corrosion augmentait avec le temps d'immersion, ce qui était lié aux effets synergiques de la réduction du PPy et à la capacité d'auto-guérison des couches passives par les anions $C_2O_4^{2-}$ libérés en continu.

Références

- [1] X. Hong, Y. Liu, Y. Li, X. Wang, J. Fu, and X. Wang, *Polymers (Basel)*, 12 (2020) 331.
- [2] W. Matysiak, T. Tański, W. Smok, K. Gołombek, et E. Schab-Balcerzak, *Appl. Surf. Sci.*, 509 (2020) 145068.
- [3] A. Husain, S. Ahmad, et F. Mohammad, *Mater. Chem. Phys.*, 239 (2020) 122324.
- [4] M. Hassan, W. Qiu, X. Song, Q. Mao, S. Ren, et C. Hao, *J. Alloys Compd.*, 818 (2020) 152890.
- [5] A. Husain, M. U. Shariq, et F. Mohammad, *Materialia*, 9 (2020) 100599.
- [6] Inzelt, G.. *Conducting polymers: a new era in electrochemistry*. Springer Science & Business Media (2012).
- [7] S. Biallozor et A. Kupniewska, *Synth. Met.*, 155 (2005) 443-449.
- [8] P. P. Deshpande, N. G. Jadhav, V. J. Gelling, et D. Sazou, *J. Coatings Technol. Res.*, 11 (2014) 473-494.
- [9] L. M. M. Dos Santos, J. C. Lacroix, K. I. Chane-Ching, A. Adenier, L. M. Abrantes, et P. C. Lacaze, *J. Electroanal. Chem.*, 587 (2006) 67-78.
- [10] A. C. Cascalheira, A. S. Viana, et L. M. Abrantes, *Electrochim. Acta*, 53 (2008) 5783-5788.
- [11] B. D. Mert et B. Yazıcı, *Mater. chem. and phy.*, 125 (2011) 370-376.
- [12] M. Mrad, L. Dhouibi, M. F. Montemor, et E. Triki, *Prog. Org. Coatings*, 72 (2011) 511-516.
- [13] A. Pruna et L. Pilan, *Compos. Part B Eng.*, 43 (2012) 3251-3257.
- [14] J. Petitjean et al., *J. Electroanal. Chem.*, 581 (2005) 111-121.
- [15] N. V Krstajić, B. N. Grgur, S. M. Jovanović, et M. V Vojnović, *Electrochim. Acta*, 42 (1997) 1685-1691.
- [16] J. I. Martins, M. Bazzaoui, T. C. Reis, E. A. Bazzaoui, et L. Martins, *Synth. Met.*, 129 (2002) 221-228.

- [17] M. G. Hosseini, M. Sabouri, et T. Shahrabi, *Prog. Org. Coatings*, 60 (2007) 178-185.
- [18] D. M. Lenz, M. Delamar, et C. A. Ferreira, *J. Electroanal. Chem.*, 540 (2003) 35-44.
- [19] T. Tüken, G. Arslan, B. Yazıcı, et M. Erbil, *Corros. Sci.*, 46 (2004) 2743-2754.
- [20] B. Zeybek, N. Ö. Pekmez, et E. Kılıç, *Electrochim. Acta.*, 56 (2011) 9277-9286.
- [21] T. Zhang et C. L. Zeng, *Electrochim. Acta.*, 50 (2005) 4721-4727.
- [22] M. B. González, , and B. S. Silvana, *Electro. communic.*, 13 (2011) 513-516.
- [23] M. B, González, S. B. Saidman,. *Progress in Organic Coatings*, 78 (2015) 21-27.
- [24] A. M. Kumar et al., *Mater. Sci. Eng. C*, 43 (2014) 76-85.
- [25] J.-H. Jin, E. C. Alocijja, et D. L. Grooms, *J. Porous Mater.*, 17 (2010) 169-176.
- [26] P. G. Pickup et R. A. Osteryoung, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 2294-2299.
- [27] Y.-C. Liu, B.-J. Hwang, et W.-C. Hsu, *Sensors Actuators B Chem.*, 87 (2002) 304-308.
- [28] M. Ascencio, M. Pegguleryuz, et S. Omanovic, *Corros. Sci.*, 133 (2018) 261-275.
- [29] M. Mobin et N. Tanveer, *Port. Electrochim. Acta*, 29 (2011) 139-154.
- [30] A. L. Correa-Borroel, S. Gutierrez, E. A. Estrada, R. Cabrera-Sierra, et P. Herrasti, *Electrochim. Acta*, 28 (2010) 113-123.
- [31] F. Fekri, M. Shahidi, M. M. Foroughi, et M. Kazemipour, *J. Electrochem. Sci. Technol.*, 10 (2019) 148-158.
- [32] M. Ates,, *J. Adhes. Sci. Technol.*, 30 (2016) 1510-1536.
- [33] H. Ashassi-Sorkhabi et A. Kazempour, *J. Mol. Liq.*, 309 (2020) 113085.
- [34] D. A. Kaplin et S. Qutubuddin, *Polymer (Guildf.)*, 36 (1995) 1275-1286.
- [35] Z. Chen et al., *J. Alloys Compd.*, 771 (2019) 857-868.
- [36] S. Liu, T. J. Pan, R. F. Wang, Y. Yue, et J. Shen, *Prog. Org. Coatings*, 136 (2019) 105237.
- [37] Y. J. Ren et C. L. Zeng, *J. Power Sources*, 182 (2008) 524-530.
- [38] A. A. Ganash, *J. Compos. Mater.*, 48 (2014) 2215-2225.

- [39] L. Yang, H. Yu, L. Jiang, L. Zhu, X. Jian, et Z. Wang, *Int. J. Miner. Metall. Mater.*, 18, (2011) 53-58.
- [40] A. Mollahosseini et E. Noroozian, *Synth. Met.*, 159 (2009) 1247-1254.
- [41] O. Grari, A. E. Taouil, L. Dhouibi, C. C. Buron, et F. Lallemand, *Prog. Org. Coatings*, 88 (2015) 48-53.
- [42] P. M. George et al., *Biomaterials*, 26 (2005) 3511-3519.
- [43] R. Wadhwa, C. F. Lagenaur, et X. T. Cui, *J. Control. release*, 110 (2006) 531-541.
- [44] X. Cui, J. Wiler, M. Dzaman, R. A. Altschuler, et D. C. Martin, *Biomaterials*, 24 (2003) 777-787.
- [45] P. Camurlu, *RSc Adv.*, 4 (2014) 55832-55845.
- [46] T. Shimidzu, A. Ohtani, M. Aiba, et K. Honda, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases*, 84 (1988) 3941-3949.
- [47] Lewis, R. J., Sr. 1993. *Hazardous chemicals desk reference*, 3rd ed., 1027, 1160. New York: Van Nostrand Reinhold.
- [48] H. Ding, H. Lin, Y. Deng, *J. Univ. Sci. Technol. Beijing Miner. Metall. Mater.*, 14 (2007) 200-203.
- [49] C.E. Gibson, R. Hansuld, S. Kelebek, M. Aghamirian, *Miner. Eng.*, 109 (2017) 98-108.
- [50] Y. Lu, M. Zhang, Q. Feng, T. Long, L. Ou, G. Zhang, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 21 (2011) 208-213.
- [51] Budavari, S., ed. 1989. *The Merck index: An encyclopedia of chemicals, drugs, and biologicals*, 11th ed., 1364, 1367, 1370. Rahway, NJ: Merck & Co.
- [52] Grant, J., ed. 1972. *Hackh's chemical dictionary* 4th ed., 125, 619, 679. New York: McGraw-Hill.
- [53] L. Bassirou, *Thèse de l'Université Cheikh Anta Diop de Dakar* (2010).

- [54] F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z.H. Gu. T.Z. Fahidy, J. Phys. D: Appl. Phy, 31 (1998) 71.
- [55] J. Jousot-Dubien, Nouveau Traité de Chimie Minérale, vol. V, Masson & Cie. Paris 1962
- [56] M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, Ch-H. Fischer, App. Phys. Lett., 80 (2002) 3518.
- [57] V. M. Ovando-Medina, R. G. López, B. E. Castillo-Reyes, P. A. Alonso-Dávila. Colloid and Polymer Science, 293 (2015) 3459-3469.
- [58] M. Berber, V. Bulto, R. Kließ, H. Hah. Scripta Materialia, 53 (2005) 547–551.
- [59] T.R. Rubin, J.G. Calvert, G.T. Tankin, W. Mac-Nevvin, Journal of the American Chemical Society, 75 (1953) 2850.
- [60] M.C. Markham, M.C. Hanan, S.W. Evans., Journal of the American Chemical Society, 76 (1954) 820.
- [61] Ü. Özgür, X. Gu, S. Chevtchenko, J. Spradlin, S.-J. Cho, H. Morkoç, et al, J. Electron. Mater. 35 (2006) 550–555
- [62] J. Kumar Behera, Synthesis and Characterization of ZnO nano-particles, National institute of technology India, (2010).
- [63] M. Purcia, E. Budianu, E. Rusu, M. Danila, R. Gavrilă, Thin Solid Films, 403 (2002) 485.
- [64] J.D. Ye, S.L. Gu, F. Qin, S.M. Zhu, S.M. Liu, X. Zhou, W. Liu, L.Q. Hu, R. Zhang, Y. Shi, Y.D. Zheng, Y.D. Ye, Applied Physics A, 81 (2005) 809.
- [65] B.P. Zhang, K. Wakatsuki, N.T. Binh, N. Usami, Y. Segawa, Thin Solid Films, 12 (2004) 449.
- [66] E.M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, Thin Solid Films, 348 (1999) 165.
- [67] Y. Zhou, P.J. Kelly, A. Postill, O. Abu-Zeid, A.A. Alnajjar, Thin Solid Films, 447 (2004) 33.
- [68] B.J. Jin, S. Im, S.Y. Lee, Thin solid films, 366 (2000) 107.

- [69] Q.P. Wang, D.H. Zhang, Z.Y. Xue, X.J. Zhang, *Optical Materials*, 26 (2004) 23.
- [70] Y. Natsume, H. Sakata, *Materials Chemistry & Physics*, 78 (2002) 170.
- [71] I. Trenque « Synthèse et caractérisation d'oxydes métalliques ZnO au bénéfice de nouvelles stratégies d'élaboration d'absorbeurs IR » Thèse . Université de Bordeaux 1.
- [72] D.R. Bekci, A. Karsli, A.C. Cakir, H. Sarica , S. Gunes, *Applied Energy* 96 (2012) 417–421
- [73] C. Klingshirn, *A European Journal of Chemical Physical And Physical Chemistry*, 8 (2007) 782.
- [74] Y. Zhang, K. Yu, D. Jiang, Z. Zhu, H. Geng, *Applied Surface Science*, 242 (2005) 212.
- [75] T.J. Bukowski, K. Mccarthy, F. Mccarthy, *Intergrated Ferroelectrics*, 17 (1997) 339.
- [76] F. Ding, Z. Fu, and Q. Qin, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2 (1999) 418.
- [77] D. E. Tallman, K. L. Levine, C. Siripirom, V. G. Gelling, G. P. Bierwagen, S. G. Croll, *Applied Surface Science*, 254 (2008) 5452-5459.
- [78] M. R. Mahmoudian, W. J. Basirun, Y. Alias, *Applied Surface Science*, 257 (2011) 3702-3708.
- [79] M. R. Mahmoudian, W. J. Basirun, Y. Alias, A. Khorsand Zak, *Thin Solid Films*, 520 (2011) 258-265.
- [80] P. Herrasti, A. N. Kulak, D. V. Bavykin, C. P. de Léon, J. Zekonyte, F. C. Walsh, *Electrochimica Acta*, 56 (2011) 1323-1328.
- [81] G. Ruhi, O. P. Modi, S. K. Dhawan, *Synthetic Metals*, 200 (2015) 24-39.
- [82] D. M. Lenz, M. Delamar, C. A. Ferreira, *Progress in Organic Coatings*, 58 (2007) 64-69.
- [83] A. Madhan Kumar, N. Rajendran, *Surface and Coatings Technology*, 213 (2012) 155-166.
- [84] M. G. Hosseini, R. Bagheri and R. Najjar, *J. Appl. Polym. Sci.*, 121 (2011) 3159.
- [85] Y. Chen, Z. Zhao, C. Zhang, *Synth. Met.* 163 (2013) 51.
- [86] S. Satpal, A. Bhopale, P. Deshpande, A. Athawale, *J. Appl. Polym. Sci.* 137 (2020)

48319.

- [87] MG. Fontana, Corrosion Engineering. Tata McGraw-Hill, Education Private Limited, New Delhi (2005).
- [88] AA. Tracton, , Coatings Materials and Surface Coatings, Taylor & Francis, London (2006)
- [89] M. Pourbaix, « Atlas Electrochimique », Ed. Gauthier Villars, Paris, 139 (1963).
- [90] L. Dieter, Corrosion et chimie de surfaces des matériaux, Presse polytechniques et universitaires Romandes, première édition (1993).
- [91] C. François, Alain STORCK, Elément de Génie Electrochimique, Technique & Documentation-LAVOISIER, (1993).
- [92] C. Vargel, Corrosion de l'Aluminium, Edition Dunod.
- [93] R. François, Corrosion et Dégradation des Matériaux Métalliques, Yves CHAUVIN, Edition Technip, (2009).
- [94] A. Raharinaivo, La Corrosion et la Protection des Aciers dans le Béton, Presse de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées.
- [95] P. Arnaud, Chimie Physique, Cours et Applications, 5^o Edition, Dunod, Paris, (2001).
- [96] F. Miomandre, Electrochimie, Des Concepts aux Applications, Edition Dunod, Paris, (2005).
- [97] J. Christopher Scully, Corrosion Protection, Principes Fondamentaux, Masson, Paris, Milan, Barcelone, (1995).
- [98] N. Glossary of Corrosion Terms, Corrosion, 20 (1964) 267.
- [99] N. Hackerman, Corrosion 93, Plenary and Keynote Lectures, R.D. Gundry (ed.), NACE International, Houston, Texas, (1993).
- [100] H. Hartley, Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences, 114 (1824) 151 and 115 (1825) 328.

- [101] C. Edeleanu, *Metallurgia*, 50 (1954) 113.
- [102] S. B. Lee, K. H. Cho, W. G. Lee, H. Jang, *Journal of Power Sources*, 187 (2009) 318-323.
- [103] Y. Zhao, C. Q. Cheng, Z. Y. Cao, J. Zhao, *Materials Characterization*, 77 (2013) 1-9.
- [104] D. Landolt, *Corrosion et chimie de surfaces des métaux*, Presses Polytechniques et Universitaires de Romandes, Lausanne (1993).
- [105] N, Ahmad, AG, MacDiarmid, *Synth. Met.*, 78 (1996) 103-110.
- [106] SP, Sitaram, JO, Stoffer, TJ. O'Keefe, *J. Coat. Technol. Res.*, 69 (1997) 65-69.
- [107] Tallman, D, Spinks, G, Dominis, A, Wallace, G, "Electro-active Conducting Polymers for Corrosion Control." *J. Solid State Electrochem.*, 6 (2002) 73-84.
- [108] T. Ohtsuka, *Int. J. Corros.*, 2012 (2012) 7..
- [109] G. Spinks, A. Dominis, G. Wallace, D. Tallman, *J. Solid State Electrochem.*, 6 (2002) 85-100.
- [110] P. Zarras, JD. Stenger-Smith, Y. Wei, *Electroactive Polymers for Corrosion Control*. American Chemical Society, Washington, DC (2003).
- [111] K. Naoi, M. Takeda, H. Kanno, M. Sakakura, A. Shimada, *Electrochim. Acta* 45 (2000) 3413-3421.
- [112] A.S. Liu, M.C. Bezerra, L.Y. Cho, *Mater. Res.* 12 (2009) 50-507.
- [113] B.D. Mert, R. Solmaz, G. Kardas, B. Yazıcı, *Prog. Org. Coat.* 72 (2011) 748-754.
- [114] J. Xu, Y. Zhang, D. Zhang, Y. Tang, H. Cang, *Prog. Org. Coat.* 88 (2015) 84-91.
- [115] B.N. Grgur, P. Živković, M.M. Gvozdrenović, *Prog. Org. Coat.* 56 (2006) 240-247.
- [116] G.P. Porebska, M. Stratmann, M. Rohwerder, K.P. Kamloth, Y. Lu, A.Z. Pich, H.J. Adler, *Corros. Sci.* 47 (2005) 3216-3233.

CHAPITRE I
REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

I. Polymères conducteurs (PC)

Les polymères conducteurs, tels que la polyaniline (PAn), le polythiophène (PTh) et le polypyrrole (PPy), ont été le centre d'intérêt de nombreux chercheurs en tant que matériaux anticorrosifs [1–5]. Ils peuvent être synthétisés par des méthodes d'oxydation chimique ou électrochimique [6] et, depuis les années 1980, sont largement utilisés comme couches de protection contre la corrosion [7]. De plus, selon le substrat sur lequel ils sont appliqués, leurs performances et leur mécanisme de corrosion varient. Par conséquent, un certain type de PC avec une quantité spécifique et des propriétés appropriées doit être utilisé [8].

I.1 Polypyrrole

Parmi les polymères conducteurs que l'on connaît, le polypyrrole (PPy) électrochimiquement synthétisé a été très employé pour la protection contre la corrosion des substrats métalliques dont le fer. Son efficacité est liée directement à ses propriétés physicochimiques principalement sa compacité, son adhérence et sa porosité.

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

Plusieurs recherches ont montré que le PPy peut protéger différents types des métaux de la corrosion, tout en gardant leur conductivité. En effet, le polypyrrole est largement utilisé pour protéger le cuivre [9,10], l'aluminium [11,12], le zinc [12, 13], l'acier au carbone [14–20], l'acier inoxydable [21–24] et d'autres métaux, contre la corrosion.

Un des grands désavantages de l'utilisation des polymères conducteurs contre la corrosion est leur modeste stabilité en environnement oxydant sur des longues périodes. Il s'ensuit la perte de leurs propriétés redox. De même, leur porosité permet la diffusion et la réaction des espèces à l'interface film/électrode, menant inévitablement au détachement du

film par exfoliation. D'où la nécessité d'améliorer la propriété anticorrosive des polymères par le dopage.

Le dopage du PPy par l'incorporation de particules peut améliorer les propriétés et les fonctionnalités du polymère et particulièrement sa propriété anticorrosion. L'incorporation des particules d'oxyde comme ZnO, TiO₂, SiO₂, Al₂O₃, etc dans la matrice du polymère, diminuent la porosité du polymère en colmatant ses pores. Leur action est due principalement à leur faible taille et à leur charge de surface.

I.1.1 Méthodes de synthèse de PPy

Trois méthodes ont été généralement proposées pour synthétiser le polypyrrole :

- (i) La polymérisation chimique [25].
- (ii) La polymérisation électrochimique [26].
- (iii) Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [27].

I.1.2 Techniques d'électropolymérisation du pyrrole (Py) par voie électrochimique

Différentes techniques électrochimiques peuvent être appliquées pour le dépôt de PPy sur les surfaces des électrodes. Les plus étudiées sont potentiodynamiques (voltampérométrie cyclique (VC) [28–30], ou potentiel pulsé [31]), potentiostatiques (potentiel constant et variation de courant dépendant du temps, également appelées chronoampérométrie (CA)) et galvanostatiques (courant constant ou courant densité sur une période fixe, également appelée chronopotentiométrie (CP) [32]).

I.1.3 Type d'électrolyte utilisé pour la polymérisation du Py

Il a été démontré que le type d'électrolyte utilisé pour la polymérisation du Py affecte plusieurs propriétés des revêtements polymères synthétisés [33]. Il a également été affirmé que le type d'électrolyte n'a aucun effet potentiel sur l'électropolymérisation du pyrrole [34]. Cependant, il a été rapporté que l'adhérence des revêtements et leur aspect physique dépendent du type d'électrolyte. L'acide oxalique avec une concentration d'environ 0,1 à 0,3 M a été largement utilisé comme électrolyte pour la polymérisation du pyrrole [24,35].

De plus, d'autres électrolytes, dont le dodécylsulfate de sodium [36,37], l'acide sulfurique [38,39], le polyphosphate de sodium [40], l'acide phosphorique [41], le salicylate de sodium [28], etc., ainsi que leurs combinaisons ont été utilisés [33].

I.1.4 Application du PPy

Les bonnes propriétés chimiques et la biocompatibilité du PPy en font un candidat approprié pour un large éventail d'applications [42], y compris les capteurs, le tissu antistatique, l'industrie aéronautique, les domaines médicaux et électrochromiques [43–46].

Le PPy peut également être appliqué comme revêtement anti-corrosif sur des substrats métalliques, ce qui est discuté en détail dans cette étude.

I.2 Hexamétaphosphate de sodium (SHMP)

L'hexamétaphosphate de sodium (SHMP) est un sel inorganique à structure polymère qui produit des branches massives d'anions hexamétaphosphate (HMP) dans un environnement acide. L'objectif principal du travail présenté est d'étudier l'influence du HMP en tant qu'agent dispersant électrolytique sur les performances des nanoparticules.

Lewis a dit que l'hexamétaphosphate de sodium est "probablement" un polymère où le nombre de polymérisation est compris entre 10 et 20 [47].

Dans notre cas, nous avons utilisé l'hexamétaphosphate de sodium (SHMP), de formule chimique $(\text{NaPO}_3)_6$, est une substance polymère non toxique, il est considéré comme l'un des dispersants les plus efficaces et largement utilisé dans l'ingénierie du traitement des minéraux ou l'industrie des argiles pour renforcer l'hydrophile de surface de la gangue minérale (par exemple, apatite, ilménite) [48,49] ou pour disperser des revêtements gluants (par exemple, serpentine, kaolin) [50]. Ainsi, HMP est une substance respectueuse de l'environnement et n'a pas d'effet dangereux sur l'environnement.

C'est une première fois et plus particulièrement dans le présent travail, l'hexamétaphosphate de sodium (SHMP) figure I.1 est proposé comme, additif électrolytique pour la dispersion des particules d'oxyde de zinc (ZnO).

I.2.1 Propriétés chimiques et physiques

L'hexamétaphosphate de sodium de qualité technique est un verre, SHMP amorphe d'aspect blanc ou des granulés clairs, libres et inodores. Le pH d'une solution à 1% est de 6,8 à 7,2. Le poids moléculaire de l'hexamétaphosphate de sodium de 611,76 M [47].

L'hexamétaphosphate de sodium est miscible dans l'eau et insoluble dans les solvants organiques [51].

I.2.2 Réactivité

L'hexamétaphosphate de sodium a des propriétés, dispersantes, et propriétés défloculantes, et précipite les protéines. L'hexamétaphosphate de sodium n'empêche pas la formation de noyaux de carbonate de calcium et d'autres composés, mais inhibe plutôt la croissance de ces noyaux, donc arrêter les précipitations au seuil (traitement au seuil) de leur occurrence [52].

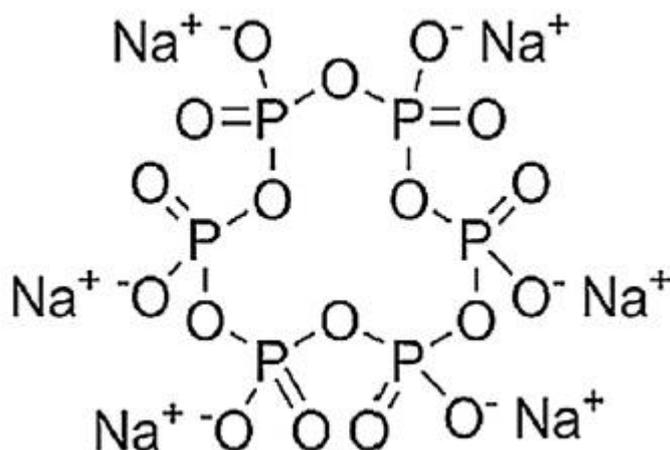


Figure I.1: Structure moléculaire du SHMP de formule chimique $((\text{NaPO}_3)_6)$.

Figure I.2: Structure moléculaire du SHMP de formule chimique $((\text{NaPO}_3)_6)$.

I.3 Oxyde de zinc (ZnO)

A l'état solide l'oxyde de zinc se présente sous l'aspect d'une poudre de couleur blanc cassé à jaune pâle inodore. Etant un semi-conducteur, le ZnO possède une large bande interdite directe de l'ordre 60 meV dont la variation de la couleur dépend des impuretés qu'il contient. En tant qu'oxyde de zinc ne présente aucun danger en cas d'incendie et il est relativement inerte en contact avec le corps humain, ce qui lui procure certains avantages pour des applications industrielles telles que l'industrie du pneu (36%), les céramiques (26%), l'alimentation animale (12%) et dans la peinture (3%). Les 3% restant sont employés dans le domaine de l'électronique, pharmaceutique et énergétique.

I.3.1 Propriétés structurales du ZnO

Dans la nature l'oxyde de zinc (ZnO) est plus connu sous le nom de zincite. Il peut se présenter sous trois différentes formes cristallines : la structure Wurtzite hexagonale (B4), cubique de zinc blende (B3) ou la structure cubique de sel Gemme (B1) qui se forme à haute pression (10-15 GPa).

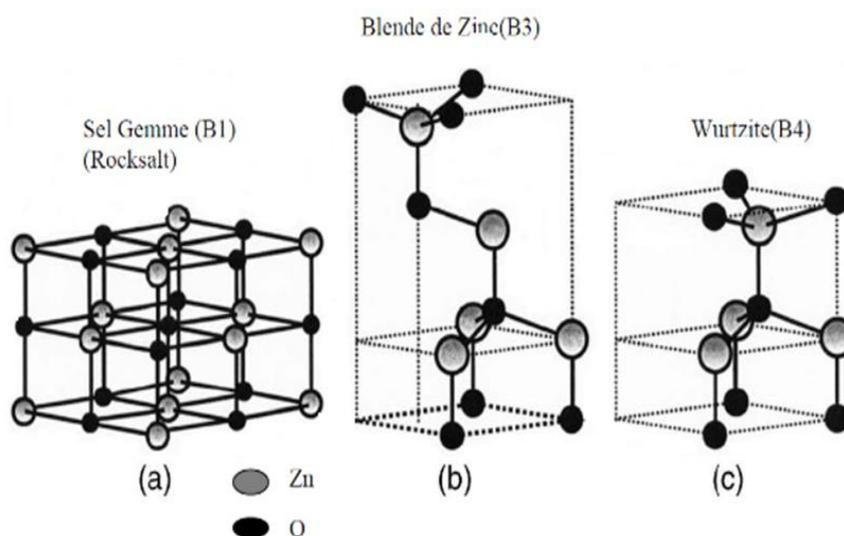


Figure I.2: Les trois géométries de ZnO : Wurtzite (B4), blende zinc (B3), Rocksalt (B1), d'après la référence [53].

Dans tout ce travail, nous nous intéresserons uniquement au ZnO de structure Wurtzite. Le ZnO se cristallise suivant une structure Wurtzite avec une maille hexagonale suivant le groupe d'espace $P6_3mc$, à la température ambiante. Cette structure est un empilement de doubles couches (Zn et O) compactes, selon la direction $[0002]$ appelé également l'axe c . Les paramètres de la maille élémentaire sont $a = 0.32496$ nm, $c = 0.52042$ nm et $\beta = 120^\circ$ [54]. Avec un rapport de $c/a = 1.601$ qui est proche de celui d'une structure hexagonale compacte idéale ($c/a = 1.633$) (Figure I.3) chaque atome de zinc est entouré de quatre atomes d'oxygène et inversement. La coordinence 4 est typique des liaisons covalentes de types sp^3 .

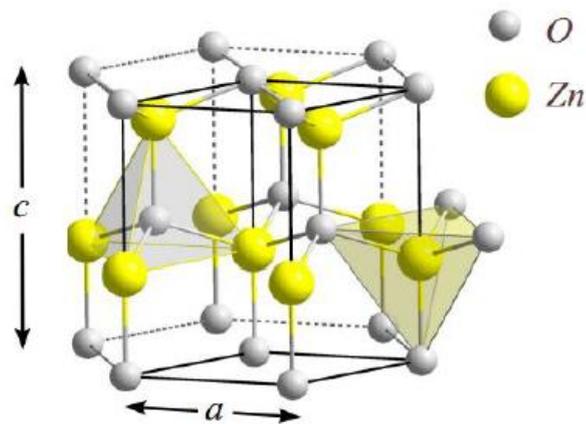


Figure I.3: Structure cristalline hexagonale Würtzite de ZnO [54].

I.3.2 Propriétés électrique du ZnO

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur du groupe (AII) (BVI) qui présente un grand exciton énergie 60 meV à température ambiante. Avec une bande interdite d'environ 3,3 eV, ce qui permet de le classer parmi les semi-conducteurs à large bande interdite. Cette valeur de bande interdite peut varier suivant le mode de préparation et le taux de dopage, entre 3,30 eV et 3,39 eV [55, 56]. Il est possible de modifier largement les propriétés d'oxyde de zinc par dopage.

I.3.3 Propriétés optiques du ZnO

Les propriétés optiques de l'oxyde de zinc peuvent être mesurées par différentes techniques comme l'absorption optique, la transmission, la réflexion, et la photoluminescence. Le spectre UV-Vis du ZnO présente un maximum d'absorption dans le domaine ultra-violet ($\lambda = 386$ nm) qui correspond à une énergie de bande interdite (E_g) de 3,34 eV (Figure I.4 (a)). La transmittance optique diminue fortement à environ 380–385 nm et atteint un maximum de 99 % dans le domaine du visible jusqu'à l'Infrarouge (Figure I.4 (b)) qui fait du ZnO un matériau transparent conducteur.

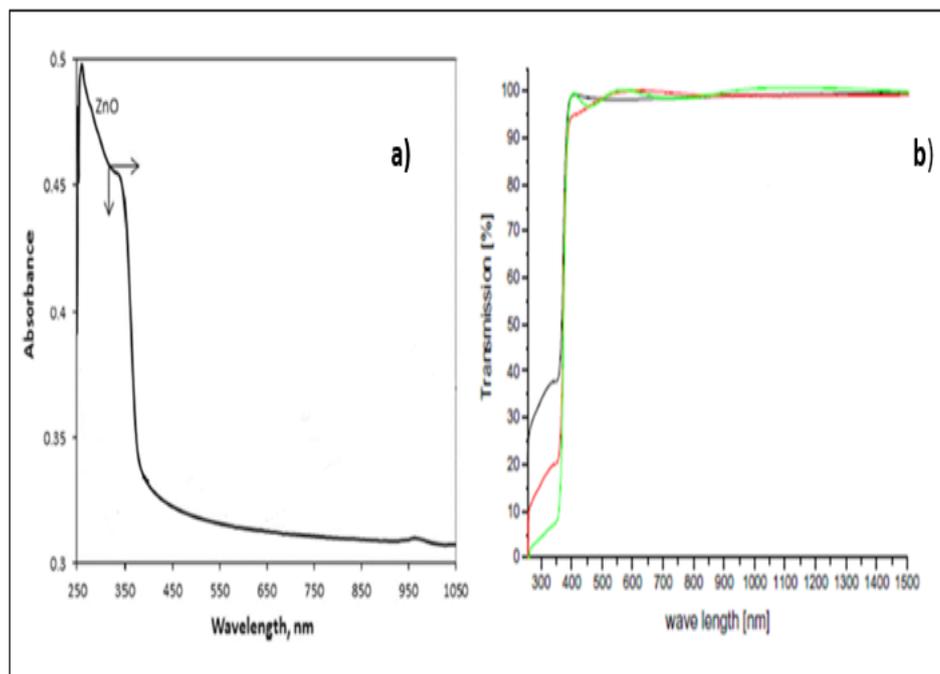


Figure I.4: Spectres UV-Vis de ZnO : (a) Absorption (b) Transmission [57,58].

I.3.4 Propriétés catalytiques du ZnO

L'oxyde de zinc possède aussi des propriétés catalytiques, notamment avec des réactions d'oxydation et de déshydrogénation. En particulier, ses poudres en suspension dans l'eau sont un catalyseur pour les réactions : de l'oxydation de l'oxygène en ozone, de l'oxydation de l'ammoniaque en nitrate, de la réduction du bleu de méthylène, la synthèse du peroxyde d'hydrogène [59], et aussi de l'oxydation des phénols [60].

I.3.5 Méthodes d'élaboration du ZnO

L'élaboration du ZnO a été effectuée par plusieurs procédés comme : le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [61-63], le dépôt physique en phase vapeur (PVD) [64,65], l'ablation laser [66] et la pulvérisation cathodique [67]. Ces méthodes permettent des dépôts de bonne qualité mais elles sont coûteuses. Cependant d'autres méthodes d'élaboration moins coûteuses et faciles à mettre en œuvre se sont développées récemment à savoir : la méthode sol-gel [68], la méthode électrochimique [69], et enfin le procédé de spray pyrolyses [70].

I.3.5.1 Diagramme de Pourbaix du zinc

Les phénomènes de sursaturation sont directement dépendant du pH du milieu. Ainsi la figure I.5 présente le diagramme de Pourbaix du zinc, ce diagramme est utilisé pour déterminer la stabilité des espèces en fonction du pH du milieu. Dans l'esu, au-delà d'un certain pH, les ions Zn^{2+} vont former des solides précipitant par formation de pont hydroxy, de type Zn-OH-Zn, tels que $Zn(OH)_2$ ou des poly anions tels que $Zn(OH)_4^{2-}$.

Il est possible alors de former l'oxyde de zinc par condensation [71]. Ainsi l'oxyde de zinc déshydraté $Zn(OH)_2$ est stable dans son domaine d'existence c'est à dire entre les point A et B (pH=6-13,5).

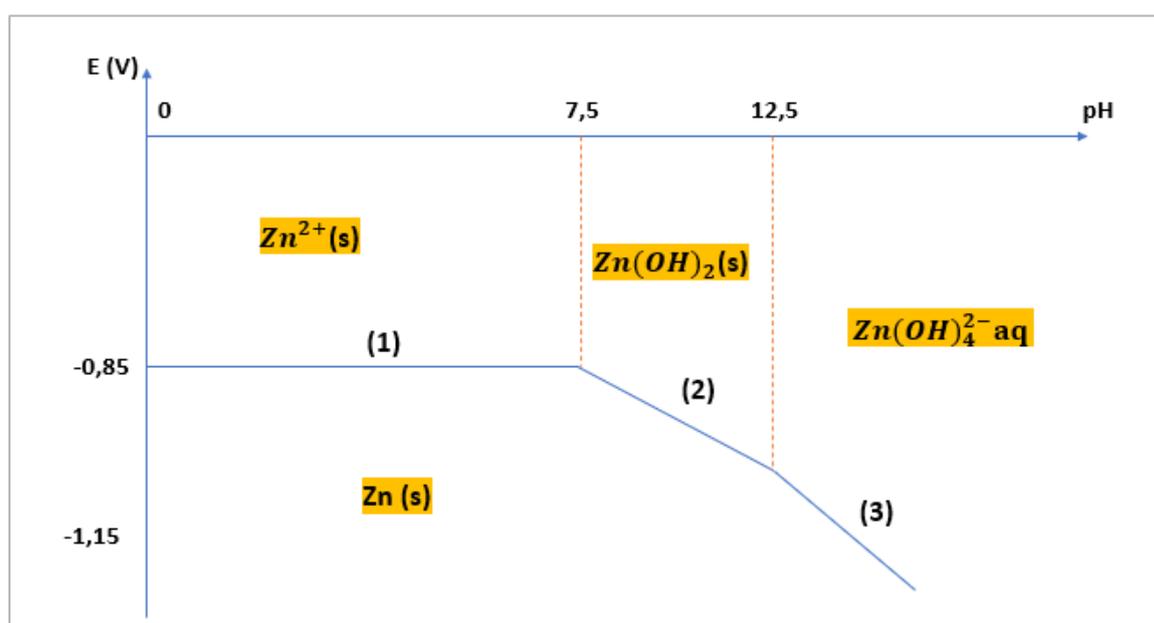


Figure I.5: Diagramme potentiel-pH du zinc.

I.3.6 Domaines d'application du ZnO

De nombreuses applications technologiques font appel aux nanoparticules de ZnO en raison de leurs multiples et intéressantes propriétés. Les nanoparticules de ZnO sont utilisées dans les cellules solaires photovoltaïques [72] les diodes photoluminescence [73], capteurs chimiques [74], détecteurs mécaniques [75] et les générateurs électriques. Également le ZnO peut être appliqué comme couche de protection anti rayons UV, dans les vitrages intelligents et dans la protection contre la corrosion [76].

I.4 Matériaux composites

Une grande attention a été portée sur la synthèse des films composite par l'incorporation des particules dans la matrice des polymères organiques en vue d'améliorer leurs propriétés et fonctionnalités.

Les particules de Al_2O_3 [77], TiO_2 [78], ZnO [79], les nanotubes de titanate [80], SiO_2 [81] ont été incorporer dans la matrice polymérique du polypyrrole pour améliorer sa protection contre la corrosion, de divers métaux comme l'aluminium, l'acier doux, l'acier inoxydable. Ces particules ont une tendance à occuper les pores du polymère PPy tout en offrant une surface compacte et faire augmenter son pouvoir protecteur.

Lenz et coll. ont travaillé sur l'amélioration de la propriété anticorrosive du PPy pour protéger une surface d'acier (AISI 1010) par l'incorporation des particules de dioxyde de titane [18] et de phosphate de zinc [82].

Durant les dernières années, Kumar et coll. ont essayé d'incorporer les particules ZrO_2 [83], Nb_2O_5 [24] dans le polymère PPy, électrosynthétisé sur l'acier inoxydable 316L afin d'améliorer la biocompatibilité et la résistance anticorrosive du substrat métallique. Ils ont montré que le revêtement composite obtenu est plus lisse, compact, hydrophile et moins poreux comparativement au revêtement du PPy seul.

Grâce à cette amélioration au niveau de sa morphologie, le film composite a présenté une performance de protection contre la corrosion supérieure.

En 2011, Hosseini et al [84] ont étudié le comportement anticorrosif du PPy et de ses nanocomposites (PPy-ZnO) électrodéposé sur de l'acier doux. Le film PPy pur protège parfaitement l'acier doux, mais le revêtement nanocomposite (PPy-ZnO) a considérablement augmenté la résistance à la corrosion de l'acier doux.

Dans la même année, Mahmoudian et al [78] ont électrodéposé avec succès un revêtement de poly (N-méthyl pyrrole) (PMPy) sur de l'acier dans des électrolytes mixtes d'acide dodécyl benzène sulfonique avec de l'acide oxalique en l'absence et en présence de nanoparticules de TiO_2 .

La capacité accrue des nanocomposites PMPy / TiO_2 à interagir avec les ions libérés lors de la réaction de corrosion de l'acier dans une solution de NaCl est due à l'augmentation de la surface du PMPy synthétisé en présence des nanoparticules. L'interaction des

nanoparticules de TiO_2 avec le PMPy diminue l'absorption de l'eau par ce revêtement nanocomposite et augmente donc l'effet barrière.

Chen et al. a également déposé un revêtement nanocomposite PPy/ZnO (0 à 30 % en poids) sur une feuille de nickel par une méthode électrochimique et observé une meilleure propriété de protection contre la corrosion pour le microcomposite PPy/ZnO avec 30 % en poids de ZnO que le revêtement PPy [85].

En outre Saptal et al [86] ont étudié en 2019, la propriété anticorrosive du nanocomposite PPy / ZnO contenant de très faibles concentrations de ZnO (1, 2 et 5% en poids) sur de l'acier doux. Les performances de protection contre la corrosion ont été évaluées par une étude de polarisation potentiodynamique dans une solution de NaCl à 3,5 %. Ils ont observé que le revêtement composite PPy/1% en poids de ZnO, présentait la meilleure propriété de protection contre la corrosion par rapport au PPy.

Les particules d'oxyde peuvent s'incorporer à faibles quantités dans la matrice d'un polymère et améliorent considérablement le comportement anticorrosif du nanocomposite. Néanmoins, L'agglomération des particules diminue considérablement leur efficacité. La dispersion de ces particules s'avère obligatoire pour l'obtention de films compacts et homogène sur toute la surface des substrats métalliques à protéger. La dispersion dépend de plusieurs facteurs notamment l'utilisation des ultrasons ou bien des surfactants efficaces avec des masses appropriées.

Dans le présent travail, on a choisi le surfactant HMP comme agent dispersant pour faciliter l'incorporation de particules de ZnO dans la matrice du polymère PPy afin d'améliorer les propriétés anticorrosive des revêtements composite polypyrrole/ZnO (PPy-ZnO) électrodéposé sur l'acier doux. Les films de PPy et de composites PPy-ZnO, PPy-ZnO-HMP présentés dans le chapitre III sont élaborés et analysés par plusieurs techniques. Leur pouvoir protecteur de ces matériaux vis-à-vis de la corrosion sera évalué en milieu chloruré 3,5% NaCl moyennant les techniques électrochimiques classiques et transitoires.

I.5 Corrosion

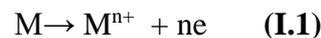
La corrosion est un phénomène indésirable qui détruit l'éclat et la beauté des objets métalliques et raccourcit leur durée de vie. Elle est définie aussi comme l'interaction physicochimique entre un métal et son environnement qui entraîne des modifications des propriétés du métal et qui peut souvent conduire à une altération de la fonction du métal, de l'environnement ou du système technique dont ils font partie.

Cependant, la corrosion implique non seulement la dégradation du fer ou d'un matériau métallique, mais fait également référence à la dégradation de matériaux non métalliques tels que les polymères, les céramiques, les semi-conducteurs, etc. et englobe probablement tous les types de matériaux naturels et artificiels, y compris les biomatériaux et les nanomatériaux.

I.5.1 Corrosion métallique

La corrosion métallique est le phénomène par lequel les matériaux métalliques sont détruits par réaction chimique ou électrochimique dans un environnement agressif. L'environnement est souvent caractérisé par (air, eau, humidité..). La corrosion se produit selon deux réactions d'oxydation et de réduction [87,88]. Les électrons produits lors de l'oxydation du métal sont consommés dans la réaction de réduction par l'agent oxydant:

L'oxydation ou dissolution anodique du métal est donnée par la réaction (I.1):

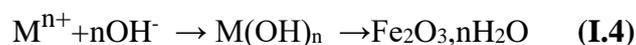


La réduction de l'agent oxydant qui peut être l'oxygène, l'eau ou l'ion hydronium, qui correspond à :



Les cations M^{n+} formés s'oxydent et se précipitent sous forme d'hydroxydes et d'oxydes très peu solubles formant une couche barrière qui couvre la surface du métal.

Dans le cas du fer et au contact de l'eau, il se forme des oxydes ferriques (rouille) sous diverses structures, notamment la goethite (α -FeOOH), la lépidocrocite (γ -FeOOH) et l'hématite (α -Fe₂O₃) selon la réaction ci-dessous.



I.5.2 Aspect thermodynamique de la corrosion

Les métaux ont tendance à revenir à leurs formes à plus faible énergie (oxydes métalliques). Cette tendance thermodynamique est responsable de la corrosion des métaux. La mesure dans laquelle un métal se corrode dépend non seulement de son potentiel d'électrode mais également du pH de la solution aqueuse. L'effet combiné du potentiel et du pH du milieu aqueux sur les produits de corrosion a été bien résumé dans les diagrammes de Pourbaix [89]. La figure I.6 montre un diagramme de Pourbaix schématisé pour le fer.

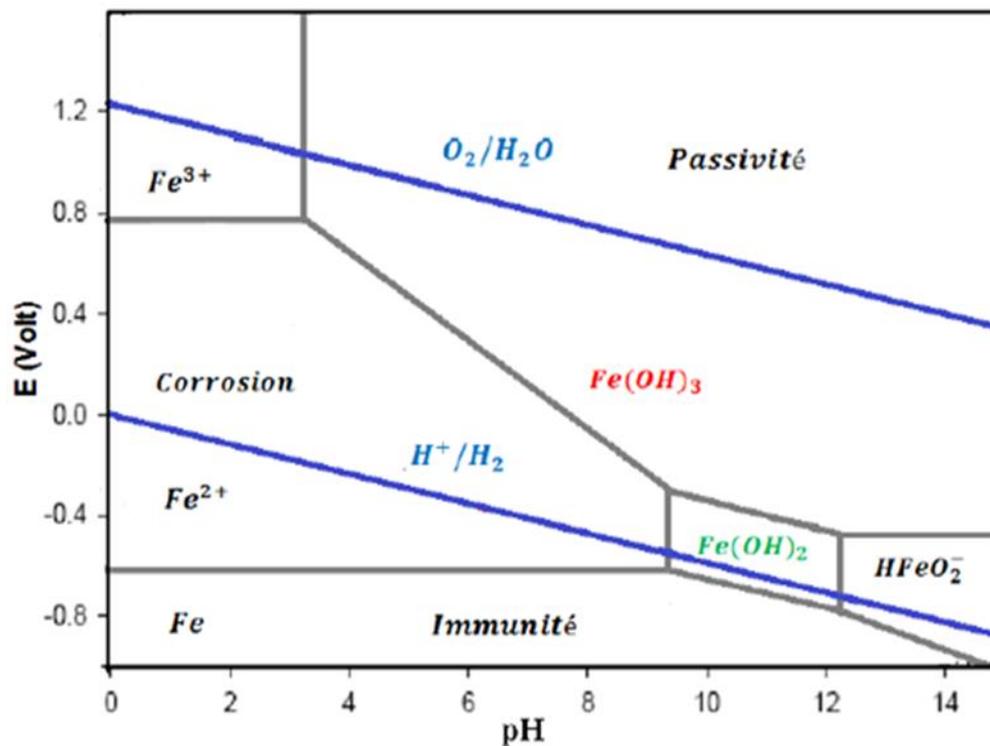


Figure I.6: Diagramme E-pH du fer dans l'eau à 25°C.

I.5.3 Types de corrosion

Les mécanismes mis en jeu dans le processus de corrosion sont très divers; ce qui conduit aux différents types et formes de corrosion. En général, ces formes se répartissent en deux grandes familles: la corrosion généralisée et la corrosion localisée.

I.5.3.1 Corrosion généralisée

La corrosion généralisée ou uniforme se manifeste avec la même vitesse en tous les points du métal entraînant une diminution régulière de l'épaisseur de celui-ci ou simplement un changement de coloration (ternissement). Ce n'est pas la forme la plus dangereuse, car la durée de vie du matériau et son remplacement peuvent être programmés.



Figure I.7: Corrosion généralisée : exemple d'une porte et d'un véhicule corrodés [90].

I.5.3.2 Corrosion localisée

Elle se manifeste lorsque le site anodique se limite à une petite surface, voire un point.

Plusieurs sortes peuvent être dénombrées :

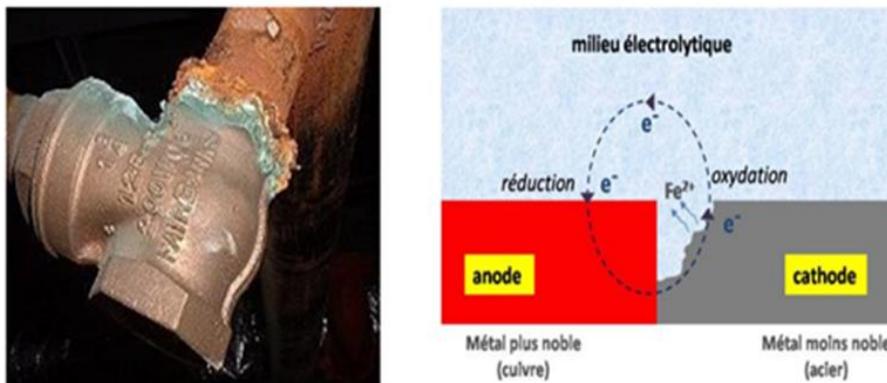


Figure I.8: Corrosion galvanique résultante d'un assemblage de deux métaux différents : robinet en cuivre et conduite en acier galvanisé [91].

- **Corrosion par piqûres**

Elle est caractérisée par une attaque très localisée en certains endroits de la surface et provoque des piqûres. Cette forme de corrosion a pour origine l'attaque de certains anions, notamment les halogénures, sur des métaux protégés par un film d'oxyde mince (fer, aciers, aluminium et ses alliages...). Cette forme de corrosion est insidieuse. En effet, aux endroits de la rupture, la cavité peut atteindre quelques dizaines de micromètres de diamètre et de

profondeur, ce qui peut entraîner à terme la perforation de la pièce et sa fragilisation sans que l'on enregistre une perte de poids appréciable.

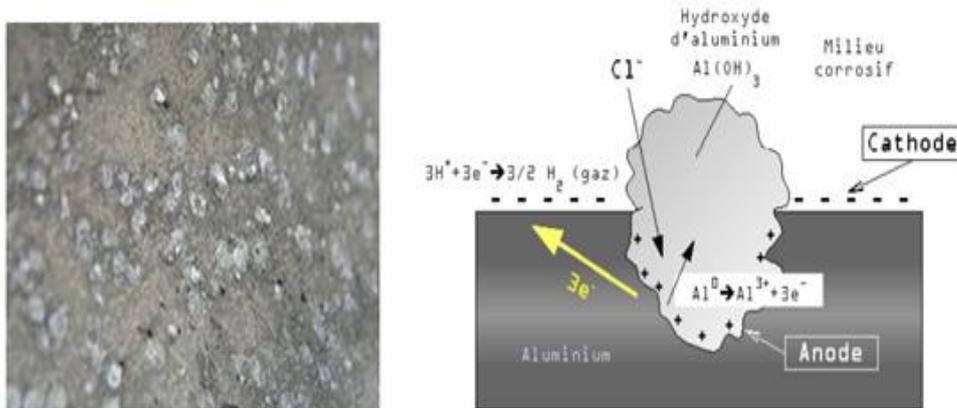


Figure I.9: Corrosion par piqûre de l'aluminium [92].

- **Corrosion galvanique**

Elle résulte du couplage électrique de deux métaux différents, immergés dans la même solution. Le métal ayant le potentiel le plus bas se comporte comme anode et l'autre constituera la cathode.

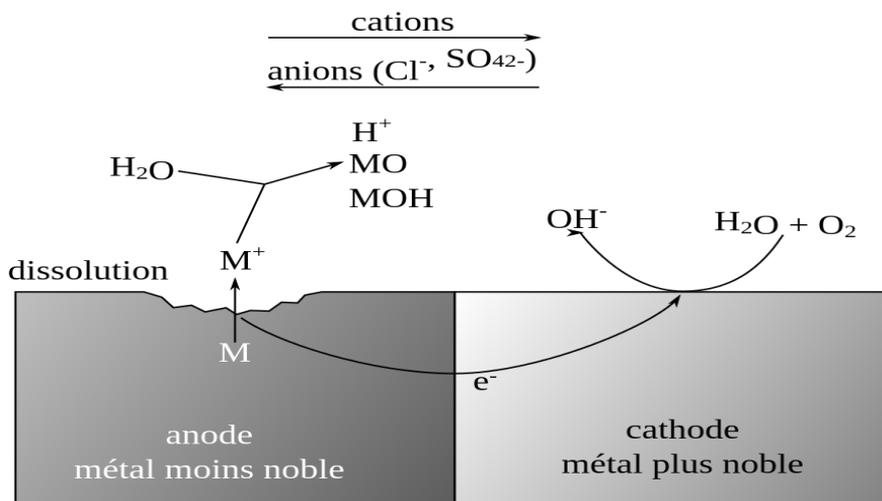


Figure I.10: Schéma de la Corrosion galvanique [93].

- **Corrosion filiforme**

Ce type est souvent associé à la présence d'un revêtement protecteur semi perméable à l'eau et à l'oxygène (peinture, vernis...). L'attaque se manifeste par des filaments émis dans tous les sens à partir d'un défaut. L'eau et l'oxygène sont les principales causes à l'origine de cette dégradation.

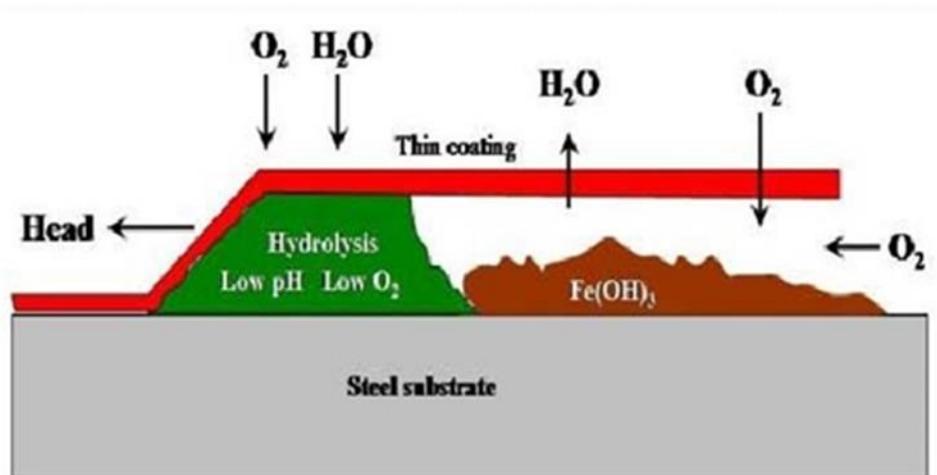


Figure I.11: Vue en coupe transversale d'un filament de corrosion sur l'acier [94].

- **Corrosion caverneuse**

Elle est due à une différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux parties d'une structure, ce qui crée une pile électrochimique. Elle est souvent associée à la présence de petits volumes de solution corrosive stagnante dans des cavités, les milieux confinés ou dépôts discontinus.

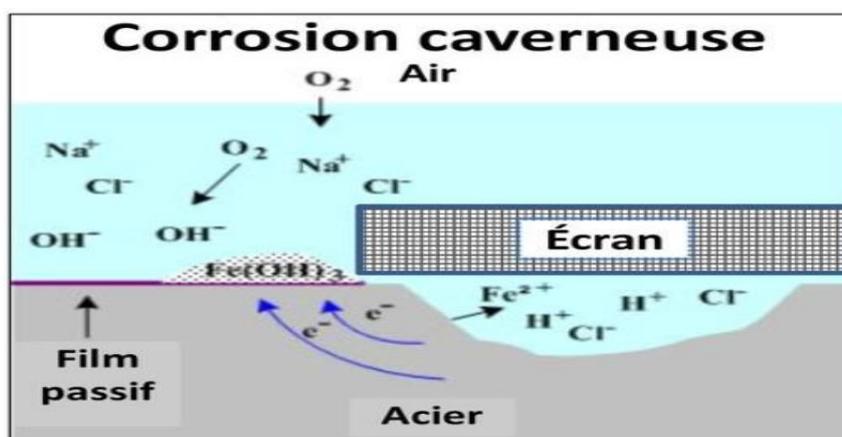


Figure I.12: Corrosion caverneuse dans un milieu chloruré [95].

- **Corrosion sous contraintes**

Elle se produit lorsque le métal est soumis à une contrainte mécanique dans un milieu corrosif, ce qui provoque la rupture du matériau et crée des fissures.

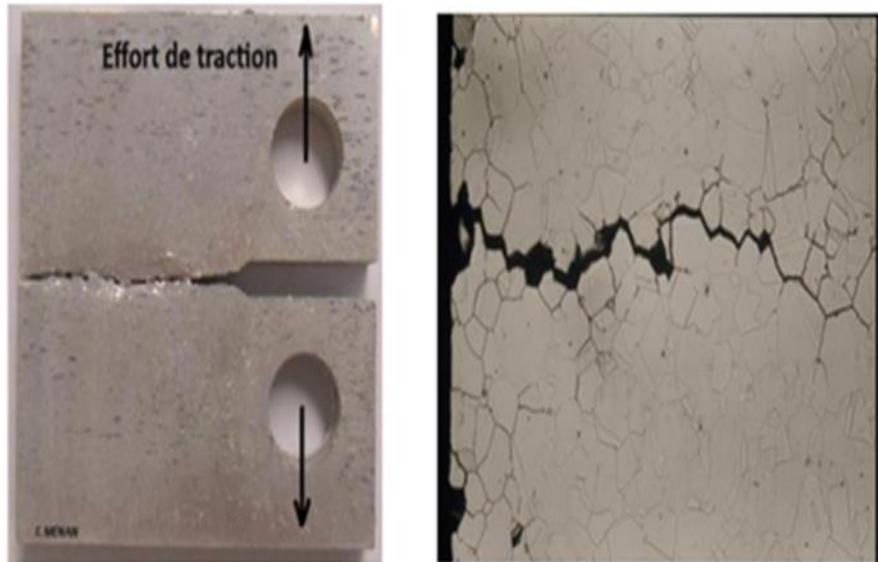


Figure I.13: Corrosion sous contrainte [96].

- **Corrosion biologique**

Elle correspond à l'attaque directe ou indirecte du métal par des microorganismes (bactéries, champignons...). Ces organismes peuvent produire du dioxyde de carbone, de l'anhydride sulfureux ou des acides organiques qui attaquent le métal. Certaines bactéries sulfato-réductrices produisent du soufre qui, à son tour, oxyde le fer.

Il existe toutefois d'autres formes de corrosion telles que la corrosion intergranulaire due aux imperfections et impuretés et points de soudures, corrosion par érosion qui concerne les installations soumises à des fluides en mouvement (gaz, liquides, boues).

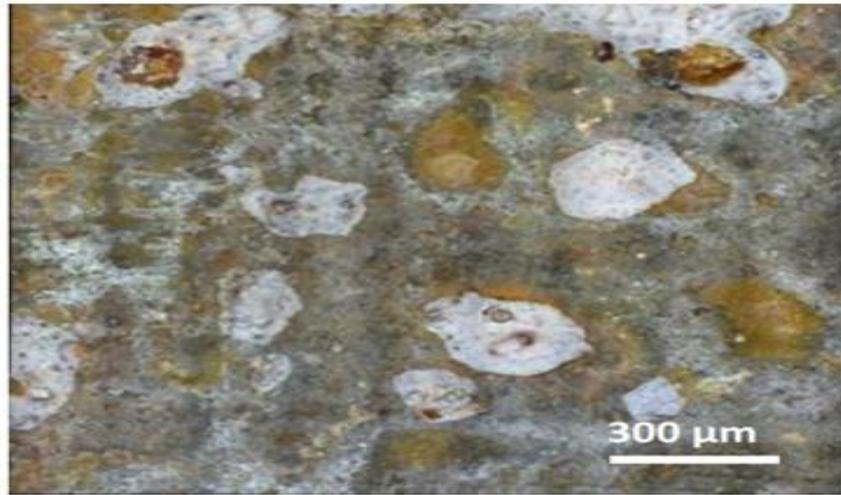


Figure I.3: Micrographie optique de la surface du coupon corrodé en conditions Biotiques [97].

I.5.4 Méthodes de protection contre la corrosion

Les moyens de lutte contre la corrosion les plus connus sont : l'introduction d'inhibiteurs de corrosion, la protection cathodique ou anodique et la protection par revêtements.

I.5.4.1 Protection par application des inhibiteurs

L'application d'inhibiteurs de corrosion est une autre méthode couramment utilisée pour le contrôle de la corrosion dans les systèmes fermés. La méthode est assez efficace, pratique et économique. Un inhibiteur est une substance chimique qui, lorsqu'elle est ajoutée en faible concentration à un système, diminue efficacement la vitesse de corrosion [98].

Les inhibiteurs protègent le métal soit en modifiant les caractéristiques de l'environnement, entraînant une agressivité réduite [99], soit par adsorption d'un film mince sur la surface d'un matériau corrodant ou en induisant la formation d'un produit de corrosion épais. Ils peuvent être de type anodique ou cathodique ou mixte selon leur capacité à interférer avec une réaction cathodique, anodique ou à la fois cathodique et anodique. Ils peuvent être classés selon leur composition ou leur mécanisme d'action. Les inhibiteurs sont souvent faciles à appliquer et offrent l'avantage d'une application in situ sans causer de perturbation significative du processus.

I.5.4.2 Protection cathodique

La méthode de protection cathodique est une technique électrochimique utilisée pour protéger une grande variété d'installations et d'infrastructures immergées et enterrées, ainsi que des structures en béton armé. Cependant, la méthode est en pratique bien avant que la science de l'électrochimie ne soit développée et Sir Humphrey Davy a suggéré pour la première fois la protection cathodique en 1824 [100]. Un métal protégé cathodiquement peut être maintenu dans un environnement corrosif sans détérioration pendant un temps indéfini. Il existe deux méthodes pour protéger le métal de la corrosion cathodiquement, soit par couplage galvanique, soit par alimentation externe. Il existe deux méthodes pour protéger le métal de la corrosion cathodiquement, soit par couplage galvanique, soit par alimentation externe.

Dans le couplage galvanique, plus de métal anodique est couplé au métal à protéger. Le métal anodique se sacrifie pour protéger le métal auquel il est lié ; par conséquent, il est également connu sous le nom de méthode d'anode sacrificielle. La protection cathodique avec anode sacrificielle est utilisée pour protéger les canalisations souterraines. La méthode du courant imposé ou la protection par alimentation électrique externe est une technique largement utilisée pour protéger les navires de mer et les canalisations enterrées. Dans cette méthode, une alimentation en courant continu externe est connectée au métal à protéger. La borne négative de l'alimentation est connectée au métal et la borne positive à une anode auxiliaire inerte. Le circuit reliant le métal à l'anode et l'anode elle-même doivent être isolés pour éviter les fuites.

I.5.4.3 Protection anodique

La méthode de protection anodique est relativement nouvelle par rapport à la méthode cathodique et a été suggérée pour la première fois en 1954 par Edeleanu [101]. La protection anodique est une méthode électrochimique de contrôle de la corrosion mais repose sur le phénomène de passivité. La passivité est une condition dans laquelle un morceau de métal, en raison d'un revêtement imperméable d'oxyde ou d'un autre composé, a un potentiel beaucoup plus positif que celui du métal à l'état actif.

Dans ce processus, une couche de film protecteur est formée sur le substrat métallique en utilisant un courant anodique externe. Bien que le courant anodique ait tendance à augmenter le taux de dissolution des métaux et à diminuer le dégagement d'hydrogène, mais si un courant anodique soigneusement contrôlé est appliqué, ils sont passivés et le taux de dissolution du métal diminue. Cependant, la méthode est applicable aux métaux ayant des transitions passives actives comme le nickel, le titane, le fer, le chrome et leurs alliages.

Les principaux avantages de la protection anodique sont son applicabilité dans des environnements extrêmement corrosifs et ses faibles exigences de courant. Cela offre un léger avantage par rapport à la protection cathodique. Dans cette méthode, un potentiostat est nécessaire, qui maintient le métal à un potentiel constant par rapport à l'électrode de référence.

I.5.4.4 Protection par revêtements

Pour réduire le taux de corrosion et protéger le matériau sous-jacent, le revêtement de surface métallique est l'une des techniques les plus largement utilisées de nos jours. Les revêtements protecteurs offrent une protection à long terme dans une large gamme de conditions corrosives, allant de l'exposition atmosphérique à l'immersion totale dans une solution fortement corrosive. Lorsqu'ils sont appliqués sur une surface métallique, les revêtements agissent comme une barrière physique et coupent le contact entre l'environnement corrosif et le métal de base. Les revêtements sont souvent appliqués en conjonction avec des systèmes de protection cathodique pour prendre soin de tout dommage causé au matériau de revêtement.

La galvanisation est l'un des exemples les plus connus de revêtement protecteur. Les méthodes d'application des revêtements comprennent : l'électrodéposition, la pulvérisation à la flamme, le placage, le dépôt à chaud, le dépôt en phase vapeur, la diffusion et la conversion chimique.

Un revêtement protecteur fournit peu ou pas de résistance à la surface métallique, cependant, il maintient l'intégrité et la résistance du métal sous-jacent en protégeant contre la corrosion. On distingue les revêtements inorganiques (métalliques ou non-métalliques) et les revêtements organiques.

I.5.5 Revêtements inorganiques

I.5.5.1 Revêtements métalliques

Ce type de revêtement. Outre l'effet anticorrosion, ces revêtements remplissent une fonction décorative. Selon leur comportement à la corrosion par rapport au substrat, nous distinguons deux types de revêtements métalliques anodiques ou cathodiques.

- **Revêtements anodiques** : Ceux plus nobles que le substrat : Le chrome [102], le nickel ou le cuivre forment des revêtements plus nobles qu'un substrat en acier. Ce dernier joue le rôle d'anode et subit l'oxydation. La vitesse de corrosion sera d'autant plus

rapide que la surface anodique (le fer découvert) est faible devant la surface cathodique (le revêtement). Le fer qui devrait être protégé par le revêtement se dégrade rapidement.

- **Revêtements cathodiques** : Ceux moins nobles que le substrat : le zinc [103], le cadmium ou l'aluminium forment des revêtements moins nobles pour le fer. Le revêtement constitue l'anode de la pile et se dégradera rapidement. Le fer, quant à lui, en qualité de cathode sera le siège de la réduction de l'oxygène et ne pourra pas s'oxyder : le fer reste protégé. Mais cette protection s'anéantit lorsqu'une grande partie du revêtement disparaît.

I.5.5.2 Revêtements non métalliques inorganiques

Les revêtements inorganiques non métalliques sont de deux types :

- **Les couches de conversion** : Ces couches sont obtenues par une réaction du métal avec un milieu choisi ; elles contiennent donc toujours des ions provenant du substrat. Nous différencions les couches de conversion selon leur procédé de fabrication, à savoir la phosphatation, la sulfuration et la chromatisation.
- **Les couches étrangères au substrat** Parmi les revêtements inorganiques non métalliques étrangers au substrat, nous pouvons citer : les émaux, les ciments et les céramiques réfractaires.

I.5.5.3 Revêtements non métalliques organiques

Les revêtements organiques forment une barrière plus ou moins imperméable entre le substrat métallique et le milieu, et nous pouvons les classer en trois familles [104]:

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

Les revêtements de peinture sont essentiels d'une manière ou d'une autre pour protéger les produits en acier de la corrosion. Néanmoins il est nécessaire de remplacer les contenus de peinture conventionnels par des formulations non toxiques respectueuses de l'environnement.

Récemment, l'utilisation de polymères conducteurs a suscité un intérêt très important [105-108] pour leur nature respectueuse de l'environnement ainsi que leur stabilité et leurs propriétés redox qui en font des matériaux de revêtement prometteur pour la protection contre la corrosion des alliages métalliques.

I.5.6 Revêtements polymériques

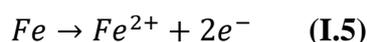
Depuis les années 1980, les Polymères conducteurs (PC) ont trouvé leurs applications dans le domaine de la protection contre la corrosion des métaux et alliages métalliques. Leur facilité de synthèse à la fois par des méthodes chimiques et électrochimiques couplées à la conductivité électrique les rend encore plus attractifs en tant que matériaux anticorrosifs [109, 110] Néanmoins, et afin de réussir un bon revêtement, un nettoyage de surface du substrat est très important, car une mauvaise préparation de surface compromet la consistance de la couche déposée, entraînant des défauts de surface et en conséquence une mauvaise protection contre la corrosion. H₂O

I.6 Mécanisme de protection contre la corrosion

Le mécanisme de protection contre la corrosion par les revêtements PPy a été largement étudié, et une variété de mécanismes ont été proposés tels qu'une barrière, un inhibiteur et un mécanisme de protection anodique ont également [111–113]. En particulier, le PPy est capable d'interagir avec plusieurs composés différents, ce qui pourrait évidemment améliorer les performances de corrosion sur les surfaces métalliques.

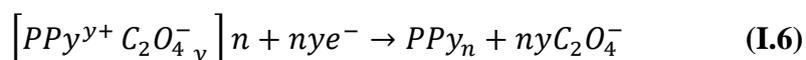
Certains chercheurs avaient signalé que [114-116], lors de l'électropolymérisation du PPy sur l'acier doux, le processus de corrosion s'établit selon les réactions suivantes:

A l'anode : Réaction de la dissolution du fer :

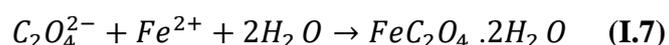


A la cathode :

La réduction du PPy qui cause la libération des contre-ion (les anions $C_2O_4^{2-}$ selon la réaction :



Au fur et à mesure que le revêtement PPy se réduit, le $C_2O_4^{2-}$ libéré réagit avec les Fe^{2+} et pour former le film de complexe insoluble (FeC_2O_4) sur l'acier selon la réaction :



Le film complexe formé est déposé sur la surface de l'acier et a favorisé le maintien continu de la couche passive de $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$

Ainsi, la valeur de la résistance à la corrosion augmentait avec le temps d'immersion, ce qui était lié aux effets synergiques de la réduction du PPy et à la capacité d'auto-guérison des couches passives par les anions $C_2O_4^{2-}$ libérés en continu.

Références

- [1] X. Hong, Y. Liu, Y. Li, X. Wang, J. Fu, and X. Wang, *Polymers (Basel)*, 12 (2020) 331.
- [2] W. Matysiak, T. Tański, W. Smok, K. Gołombek, et E. Schab-Balcerzak, *Appl. Surf. Sci.*, 509 (2020) 145068.
- [3] A. Husain, S. Ahmad, et F. Mohammad, *Mater. Chem. Phys.*, 239 (2020) 122324.
- [4] M. Hassan, W. Qiu, X. Song, Q. Mao, S. Ren, et C. Hao, *J. Alloys Compd.*, 818 (2020) 152890.
- [5] A. Husain, M. U. Shariq, et F. Mohammad, *Materialia*, 9 (2020) 100599.
- [6] Inzelt, G.. *Conducting polymers: a new era in electrochemistry*. Springer Science & Business Media (2012).
- [7] S. Biallozor et A. Kupniewska, *Synth. Met.*, 155 (2005) 443-449.
- [8] P. P. Deshpande, N. G. Jadhav, V. J. Gelling, et D. Sazou, *J. Coatings Technol. Res.*, 11 (2014) 473-494.
- [9] L. M. M. Dos Santos, J. C. Lacroix, K. I. Chane-Ching, A. Adenier, L. M. Abrantes, et P. C. Lacaze, *J. Electroanal. Chem.*, 587 (2006) 67-78.
- [10] A. C. Cascalheira, A. S. Viana, et L. M. Abrantes, *Electrochim. Acta*, 53 (2008) 5783-5788.
- [11] B. D. Mert et B. Yazıcı, *Mater. chem. and phy.*, 125 (2011) 370-376.
- [12] M. Mrad, L. Dhouibi, M. F. Montemor, et E. Triki, *Prog. Org. Coatings*, 72 (2011) 511-516.
- [13] A. Pruna et L. Pilan, *Compos. Part B Eng.*, 43 (2012) 3251-3257.
- [14] J. Petitjean et al., *J. Electroanal. Chem.*, 581 (2005) 111-121.
- [15] N. V Krstajić, B. N. Grgur, S. M. Jovanović, et M. V Vojnović, *Electrochim. Acta*, 42 (1997) 1685-1691.
- [16] J. I. Martins, M. Bazzaoui, T. C. Reis, E. A. Bazzaoui, et L. Martins, *Synth. Met.*, 129 (2002) 221-228.

- [17] M. G. Hosseini, M. Sabouri, et T. Shahrabi, *Prog. Org. Coatings*, 60 (2007) 178-185.
- [18] D. M. Lenz, M. Delamar, et C. A. Ferreira, *J. Electroanal. Chem.*, 540 (2003) 35-44.
- [19] T. Tüken, G. Arslan, B. Yazıcı, et M. Erbil, *Corros. Sci.*, 46 (2004) 2743-2754.
- [20] B. Zeybek, N. Ö. Pekmez, et E. Kılıç, *Electrochim. Acta.*, 56 (2011) 9277-9286.
- [21] T. Zhang et C. L. Zeng, *Electrochim. Acta.*, 50 (2005) 4721-4727.
- [22] M. B. González, , and B. S. Silvana, *Electro. communic.*, 13 (2011) 513-516.
- [23] M. B, González, S. B. Saidman,. *Progress in Organic Coatings*, 78 (2015) 21-27.
- [24] A. M. Kumar et al., *Mater. Sci. Eng. C*, 43 (2014) 76-85.
- [25] J.-H. Jin, E. C. Alocijja, et D. L. Grooms, *J. Porous Mater.*, 17 (2010) 169-176.
- [26] P. G. Pickup et R. A. Osteryoung, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 2294-2299.
- [27] Y.-C. Liu, B.-J. Hwang, et W.-C. Hsu, *Sensors Actuators B Chem.*, 87 (2002) 304-308.
- [28] M. Ascencio, M. Pekguleryuz, et S. Omanovic, *Corros. Sci.*, 133 (2018) 261-275.
- [29] M. Mobin et N. Tanveer, *Port. Electrochim. Acta*, 29 (2011) 139-154.
- [30] A. L. Correa-Borroel, S. Gutierrez, E. A. Estrada, R. Cabrera-Sierra, et P. Herrasti, *Electrochim. Acta*, 28 (2010) 113-123.
- [31] F. Fekri, M. Shahidi, M. M. Foroughi, et M. Kazemipour, *J. Electrochem. Sci. Technol.*, 10 (2019) 148-158.
- [32] M. Ates,, *J. Adhes. Sci. Technol.*, 30 (2016) 1510-1536.
- [33] H. Ashassi-Sorkhabi et A. Kazempour, *J. Mol. Liq.*, 309 (2020) 113085.
- [34] D. A. Kaplin et S. Qutubuddin, *Polymer (Guildf.)*, 36 (1995) 1275-1286.
- [35] Z. Chen et al., *J. Alloys Compd.*, 771 (2019) 857-868.
- [36] S. Liu, T. J. Pan, R. F. Wang, Y. Yue, et J. Shen, *Prog. Org. Coatings*, 136 (2019) 105237.
- [37] Y. J. Ren et C. L. Zeng, *J. Power Sources*, 182 (2008) 524-530.
- [38] A. A. Ganash, *J. Compos. Mater.*, 48 (2014) 2215-2225.

- [39] L. Yang, H. Yu, L. Jiang, L. Zhu, X. Jian, et Z. Wang, *Int. J. Miner. Metall. Mater.*, 18, (2011) 53-58.
- [40] A. Mollahosseini et E. Noroozian, *Synth. Met.*, 159 (2009) 1247-1254.
- [41] O. Grari, A. E. Taouil, L. Dhouibi, C. C. Buron, et F. Lallemand, *Prog. Org. Coatings*, 88 (2015) 48-53.
- [42] P. M. George et al., *Biomaterials*, 26 (2005) 3511-3519.
- [43] R. Wadhwa, C. F. Lagenaur, et X. T. Cui, *J. Control. release*, 110 (2006) 531-541.
- [44] X. Cui, J. Wiler, M. Dzaman, R. A. Altschuler, et D. C. Martin, *Biomaterials*, 24 (2003) 777-787.
- [45] P. Camurlu, *RSc Adv.*, 4 (2014) 55832-55845.
- [46] T. Shimidzu, A. Ohtani, M. Aiba, et K. Honda, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases*, 84 (1988) 3941-3949.
- [47] Lewis, R. J., Sr. 1993. *Hazardous chemicals desk reference*, 3rd ed., 1027, 1160. New York: Van Nostrand Reinhold.
- [48] H. Ding, H. Lin, Y. Deng, *J. Univ. Sci. Technol. Beijing Miner. Metall. Mater.*, 14 (2007) 200-203.
- [49] C.E. Gibson, R. Hansuld, S. Kelebek, M. Aghamirian, *Miner. Eng.*, 109 (2017) 98-108.
- [50] Y. Lu, M. Zhang, Q. Feng, T. Long, L. Ou, G. Zhang, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 21 (2011) 208-213.
- [51] Budavari, S., ed. 1989. *The Merck index: An encyclopedia of chemicals, drugs, and biologicals*, 11th ed., 1364, 1367, 1370. Rahway, NJ: Merck & Co.
- [52] Grant, J., ed. 1972. *Hackh's chemical dictionary* 4th ed., 125, 619, 679. New York: McGraw-Hill.
- [53] L. Bassirou, *Thèse de l'Université Cheikh Anta Diop de Dakar* (2010).

- [54] F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z.H. Gu. T.Z. Fahidy, J. Phys. D: Appl. Phy, 31 (1998) 71.
- [55] J. Jousot-Dubien, Nouveau Traité de Chimie Minérale, vol. V, Masson & Cie. Paris 1962
- [56] M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, Ch-H. Fischer, App. Phys. Lett., 80 (2002) 3518.
- [57] V. M. Ovando-Medina, R. G. López, B. E. Castillo-Reyes, P. A. Alonso-Dávila. Colloid and Polymer Science, 293 (2015) 3459-3469.
- [58] M. Berber, V. Bulto, R. Kließ, H. Hah. Scripta Materialia, 53 (2005) 547–551.
- [59] T.R. Rubin, J.G. Calvert, G.T. Tankin, W. Mac-Nevvin, Journal of the American Chemical Society, 75 (1953) 2850.
- [60] M.C. Markham, M.C. Hanan, S.W. Evans., Journal of the American Chemical Society, 76 (1954) 820.
- [61] Ü. Özgür, X. Gu, S. Chevtchenko, J. Spradlin, S.-J. Cho, H. Morkoç, et al, J. Electron. Mater. 35 (2006) 550–555
- [62] J. Kumar Behera, Synthesis and Characterization of ZnO nano-particles, National institute of technology India, (2010).
- [63] M. Purcia, E. Budianu, E. Rusu, M. Danila, R. Gavrilă, Thin Solid Films, 403 (2002) 485.
- [64] J.D. Ye, S.L. Gu, F. Qin, S.M. Zhu, S.M. Liu, X. Zhou, W. Liu, L.Q. Hu, R. Zhang, Y. Shi, Y.D. Zheng, Y.D. Ye, Applied Physics A, 81 (2005) 809.
- [65] B.P. Zhang, K. Wakatsuki, N.T. Binh, N. Usami, Y. Segawa, Thin Solid Films, 12 (2004) 449.
- [66] E.M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, Thin Solid Films, 348 (1999) 165.
- [67] Y. Zhou, P.J. Kelly, A. Postill, O. Abu-Zeid, A.A. Alnajjar, Thin Solid Films, 447 (2004) 33.
- [68] B.J. Jin, S. Im, S.Y. Lee, Thin solid films, 366 (2000) 107.

- [69] Q.P. Wang, D.H. Zhang, Z.Y. Xue, X.J. Zhang, *Optical Materials*, 26 (2004) 23.
- [70] Y. Natsume, H. Sakata, *Materials Chemistry & Physics*, 78 (2002) 170.
- [71] I. Trenque « Synthèse et caractérisation d'oxydes métalliques ZnO au bénéfice de nouvelles stratégies d'élaboration d'absorbeurs IR » Thèse . Université de Bordeaux 1.
- [72] D.R. Bekci, A. Karsli, A.C. Cakir, H. Sarica , S. Gunes, *Applied Energy* 96 (2012) 417–421
- [73] C. Klingshirn, *A European Journal of Chemical Physical And Physical Chemistry*, 8 (2007) 782.
- [74] Y. Zhang, K. Yu, D. Jiang, Z. Zhu, H. Geng, *Applied Surface Science*, 242 (2005) 212.
- [75] T.J. Bukowski, K. Mccarthy, F. Mccarthy, *Intergrated Ferroelectrics*, 17 (1997) 339.
- [76] F. Ding, Z. Fu, and Q. Qin, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2 (1999) 418.
- [77] D. E. Tallman, K. L. Levine, C. Siripirom, V. G. Gelling, G. P. Bierwagen, S. G. Croll, *Applied Surface Science*, 254 (2008) 5452-5459.
- [78] M. R. Mahmoudian, W. J. Basirun, Y. Alias, *Applied Surface Science*, 257 (2011) 3702-3708.
- [79] M. R. Mahmoudian, W. J. Basirun, Y. Alias, A. Khorsand Zak, *Thin Solid Films*, 520 (2011) 258-265.
- [80] P. Herrasti, A. N. Kulak, D. V. Bavykin, C. P. de Léon, J. Zekonyte, F. C. Walsh, *Electrochimica Acta*, 56 (2011) 1323-1328.
- [81] G. Ruhi, O. P. Modi, S. K. Dhawan, *Synthetic Metals*, 200 (2015) 24-39.
- [82] D. M. Lenz, M. Delamar, C. A. Ferreira, *Progress in Organic Coatings*, 58 (2007) 64-69.
- [83] A. Madhan Kumar, N. Rajendran, *Surface and Coatings Technology*, 213 (2012) 155-166.
- [84] M. G. Hosseini, R. Bagheri and R. Najjar, *J. Appl. Polym. Sci.*, 121 (2011) 3159.
- [85] Y. Chen, Z. Zhao, C. Zhang, *Synth. Met.* 163 (2013) 51.
- [86] S. Satpal, A. Bhopale, P. Deshpande, A. Athawale, *J. Appl. Polym. Sci.* 137 (2020)

48319.

- [87] MG. Fontana, Corrosion Engineering. Tata McGraw-Hill, Education Private Limited, New Delhi (2005).
- [88] AA. Tracton, , Coatings Materials and Surface Coatings, Taylor & Francis, London (2006)
- [89] M. Pourbaix, « Atlas Electrochimique », Ed. Gauthier Villars, Paris, 139 (1963).
- [90] L. Dieter, Corrosion et chimie de surfaces des matériaux, Presse polytechniques et universitaires Romandes, première édition (1993).
- [91] C. François, Alain STORCK, Elément de Génie Electrochimique, Technique & Documentation-LAVOISIER, (1993).
- [92] C. Vargel, Corrosion de l'Aluminium, Edition Dunod.
- [93] R. François, Corrosion et Dégradation des Matériaux Métalliques, Yves CHAUVIN, Edition Technip, (2009).
- [94] A. Raharinaivo, La Corrosion et la Protection des Aciers dans le Béton, Presse de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées.
- [95] P. Arnaud, Chimie Physique, Cours et Applications, 5^o Edition, Dunod, Paris, (2001).
- [96] F. Miomandre, Electrochimie, Des Concepts aux Applications, Edition Dunod, Paris, (2005).
- [97] J. Christopher Scully, Corrosion Protection, Principes Fondamentaux, Masson, Paris, Milan, Barcelone, (1995).
- [98] N. Glossary of Corrosion Terms, Corrosion, 20 (1964) 267.
- [99] N. Hackerman, Corrosion 93, Plenary and Keynote Lectures, R.D. Gundry (ed.), NACE International, Houston, Texas, (1993).
- [100] H. Hartley, Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences, 114 (1824) 151 and 115 (1825) 328.

- [101] C. Edeleanu, *Metallurgia*, 50 (1954) 113.
- [102] S. B. Lee, K. H. Cho, W. G. Lee, H. Jang, *Journal of Power Sources*, 187 (2009) 318-323.
- [103] Y. Zhao, C. Q. Cheng, Z. Y. Cao, J. Zhao, *Materials Characterization*, 77 (2013) 1-9.
- [104] D. Landolt, *Corrosion et chimie de surfaces des métaux*, Presses Polytechniques et Universitaires de Romandes, Lausanne (1993).
- [105] N, Ahmad, AG, MacDiarmid, *Synth. Met.*, 78 (1996) 103-110.
- [106] SP, Sitaram, JO, Stoffer, TJ. O'Keefe, *J. Coat. Technol. Res.*, 69 (1997) 65-69.
- [107] Tallman, D, Spinks, G, Dominis, A, Wallace, G, "Electro-active Conducting Polymers for Corrosion Control." *J. Solid State Electrochem.*, 6 (2002) 73-84.
- [108] T. Ohtsuka, *Int. J. Corros.*, 2012 (2012) 7..
- [109] G. Spinks, A. Dominis, G. Wallace, D. Tallman, *J. Solid State Electrochem.*, 6 (2002) 85-100.
- [110] P. Zarras, JD. Stenger-Smith, Y. Wei, *Electroactive Polymers for Corrosion Control*. American Chemical Society, Washington, DC (2003).
- [111] K. Naoi, M. Takeda, H. Kanno, M. Sakakura, A. Shimada, *Electrochim. Acta* 45 (2000) 3413-3421.
- [112] A.S. Liu, M.C. Bezerra, L.Y. Cho, *Mater. Res.* 12 (2009) 50-507.
- [113] B.D. Mert, R. Solmaz, G. Kardas, B. Yazıcı, *Prog. Org. Coat.* 72 (2011) 748-754.
- [114] J. Xu, Y. Zhang, D. Zhang, Y. Tang, H. Cang, *Prog. Org. Coat.* 88 (2015) 84-91.
- [115] B.N. Grgur, P. Živković, M.M. Gvozdenović, *Prog. Org. Coat.* 56 (2006) 240-247.
- [116] G.P. Porebska, M. Stratmann, M. Rohwerder, K.P. Kamloth, Y. Lu, A.Z. Pich, H.J. Adler, *Corros. Sci.* 47 (2005) 3216-3233.

CHAPITRE II
TECHNIQUES
EXPERIMENTALES ET MODES
OPERATOIRES

Ce chapitre est divisé en deux parties. La première est consacrée à la présentation de la nature des produits chimiques, les électrodes et la cellule utilisés au cours de ce travail, dans la deuxième partie nous présentons les méthodes et les techniques électrochimiques telles que la voltampérométrie cyclique (VC), la chronoampérométrie (CA), la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE), courbes de polarisation (Tafel) suivi des techniques d'analyses comme la microscopie électronique à balayage (MEB-EDX) et la diffraction des rayons X (DRX), Transformée de Fourier Infra-rouge (FTIR) et UV-Vis.

II.1 Produits chimiques

II.1.1 Solvants et électrolyte support

Le solvant utilisé en milieu aqueux l'eau distillée. L'électrolyte support est l'acide oxalique ($C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$). Ces solvants et électrolytes sont des produits (Aldrich) purs pour analyse.

II.1.2 Réactifs

Nitrate de Zinc ($Zn(NO_3)_2$), Chlorure de sodium (NaCl), (Hexamétaphosphate de sodium) ($Na_6P_6O_{18}$).

Le monomère utilisé est le pyrrole (C_4H_5N), produits Aldrich de structure moléculaire présentée dans la figure II.1.

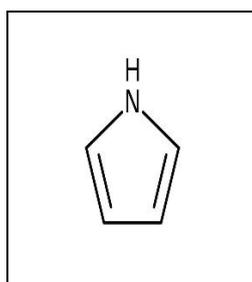


Figure II. 1: Structure moléculaire de Pyrrole.

II.1.3 Appareillages

Toutes nos études et investigations électrochimiques (CA, VC, SIE et Tafel) ont été effectuées sur un types de potentiostat/Galvanostat : Voltalab de type PGZ 301 (Radiomètre Analytique) assisté par ordinateur. Le choix de la méthode, le traitement des données et les courbes sont effectuées à l'aide d'un logiciel le voltaMaster 4.

II.1.4 Cellule électrochimique

Le montage utilisé pour les mesures électrochimiques est un montage classique : une cellule à trois électrodes comprenant une électrode de travail (ET), une électrode auxiliaire ou contre-électrode (CE) et une électrode de référence (ER).

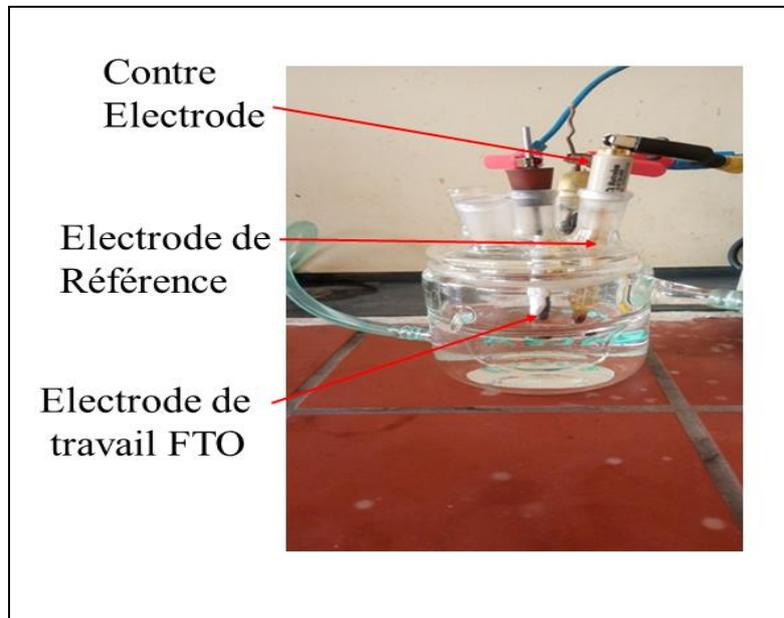


Figure II. 2: Cellule électrochimique à trois électrodes.

II.1.4.1 L'électrode de travail :

Deux types d'électrodes de travail ont été utilisés au cours de ce travail l'électrode en acier doux type SAE 1010 avec une surface de $0,3 \text{ cm}^2$ de composition chimique suivante : 0,13 % C, 0,81 % Mn, 0,015 % S, 0,043 % P, 0,23 % Si et le pourcentage restant étant du fer (Fe) et l'électrode de l'oxyde d'étain dopé au fluor (FTO).

II.1.4.2 Electrode de référence :

Une électrode au chlorure d'argent (Ag/AgCl) est une électrode de référence, couramment utilisée en électrochimie.

II.1.4.3 Contre électrode :

La contre-électrode utilisée est matérialisée par un cylindre de graphite de 2 cm^2 de surface et 3 cm de longueur.

II.2 Techniques expérimentales utilisées

Les techniques expérimentales utilisées au cours de ce travail sont :

II.2.1 Techniques électrochimiques

II.2.1.1 Voltampérométrie cyclique

La voltampérométrie cyclique (VC) est une méthode électrochimique basée sur la mesure du courant en fonction du potentiel appliqué à une électrode. Elle est considérée comme la plus universelle des méthodes électrochimiques, pouvant servir à la fois comme méthode d'élucidation de mécanismes de réaction ou comme technique analytique. Le principe de la technique consiste à faire varier linéairement le potentiel de l'électrode de travail entre deux limites : le potentiel initial E_i et le potentiel final E_f , par un balayage aller-retour schématisé sur la Figure II.3 :

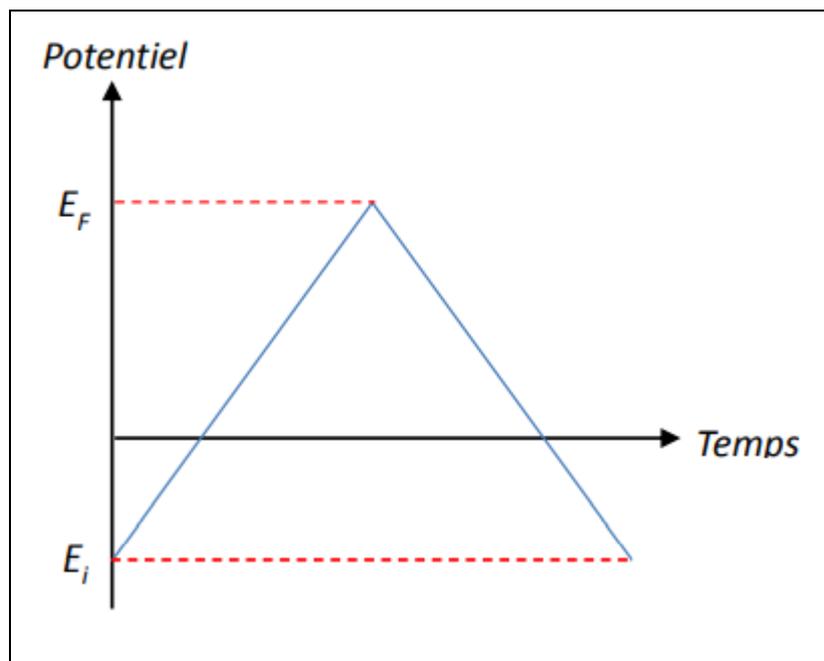


Figure II. 3: Evolution du potentiel en fonction du temps en voltampérométrie cyclique.

Le Voltampérogramme obtenu (courbe intensité-potentiel) est caractérisé par plusieurs paramètres. Il donne un certain nombre d'informations sur le système étudié, par exemple le potentiel de demi vague $E_{1/2}$ nous renseigne sur la nature de l'espèce électroactive, et le courant de diffusion sur la concentration et le nombre d'électrons échangés. Dans le cas d'un système

réversible, un exemple de Voltampérogramme typique obtenu en VC avec les principales grandeurs caractéristiques est représenté sur la Figure II.4 [1].

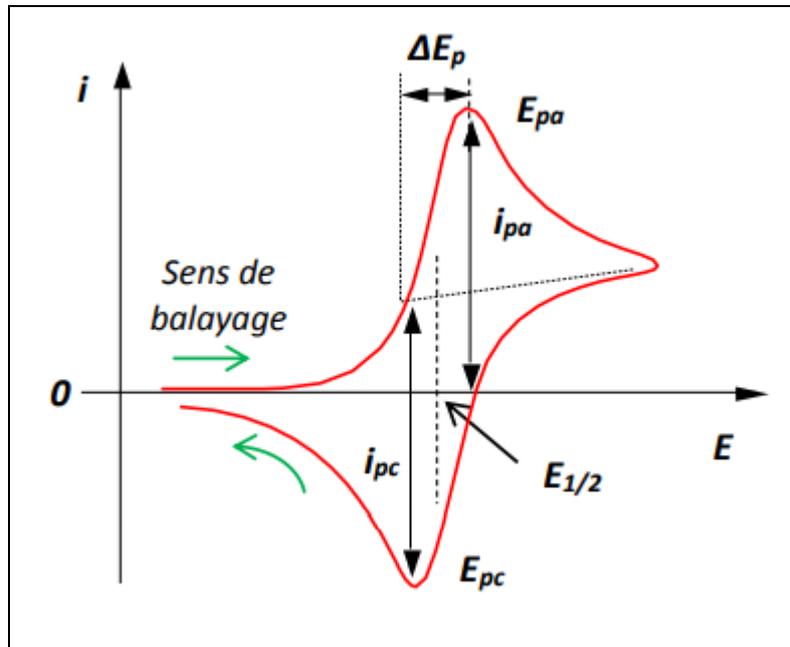


Figure II. 4: Voltampérogramme pour un système réversible.

Avec

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

$E_{1/2}$: Potentiel de mi-vague

i_{pa} , i_{pc} : Courants de pic anodique et cathodique

ΔE_p : Différence de potentiel du pic anodique et cathodique

Dans le cas d'un système réversible, les courants de pic i_{pa} et i_{pc} sont identiques, proportionnels à la concentration en espèce électroactive. Ils augmentent avec la racine carrée de la vitesse de balayage selon l'équation suivante (connue sous le nom d'équation de Randlès-Sevich) :

$$I_p = 0,4463 \frac{(nF)^{3/2}}{RT^{1/2}} SD^{1/2}V^{1/2}C^{sol} \quad (II.1)$$

Soit, à 25 °C :

$$I_p = 2,69 \cdot n^{3/2} SD^{1/2}V^{1/2}C^{sol} \quad (II.2)$$

Avec

F : la constante de Faraday (96500 C mol⁻¹)

n : le nombre d'électrons échangés

R : la constante des gaz parfaits (8,31 J K⁻¹ mol⁻¹)

K : la température en Kelvin (K)

S : la surface active de l'électrode (cm²)

D : le coefficient de diffusion de l'espèce qui arrive à l'électrode (cm² s⁻¹)

C : la concentration de l'espèce considérée (mol cm⁻³)

v : la vitesse de balayage (V s⁻¹)

I_p : la valeur du courant au niveau du pic (A).

II.2.1.2 Chronoampérométrie

La chronoampérométrie est une méthode électrochimique qui consiste à imposer un potentiel et faire varier le courant en fonction du temps. Cette méthode offre un intérêt particulier dans le cas des processus avec formation d'une phase nouvelle, et notamment dans le cas des dépôts métalliques. Elle permet aussi, à l'aide des modèles théorique, de mettre quantitativement en évidence les phénomènes de nucléation puis de croissance cristalline [2]. Dans le cas d'un système rapide contrôlé par diffusion, l'expression du courant en fonction du temps est donnée par l'équation de Cottrell (absence de complication cinétique) [3].

$$i = nFC (D/\pi t)^{1/2} \quad (\text{II. 3})$$

avec :

i : Densité du courant appliquée (A/cm²).

n : Nombre d'électrons d'échange.

F : Constante de Faraday (96500 C/mol).

D : Coefficient de diffusion (cm² /s).

C : Concentration (mol/l).

t : Temps (s).

La courbe courant-temps relative à la germination tridimensionnelle (Figure II.5) comprend trois zones distinctes [4, 5] :

Zone 1 : Correspond à la charge de la double couche électrique et au temps nécessaire pour la formation des premiers germes de nucléation

Zone 2 : Correspond à la croissance des germes ainsi formés

Zone 3 : fait état de la diffusion des ions dans la solution atteint l'étape limite de la réaction

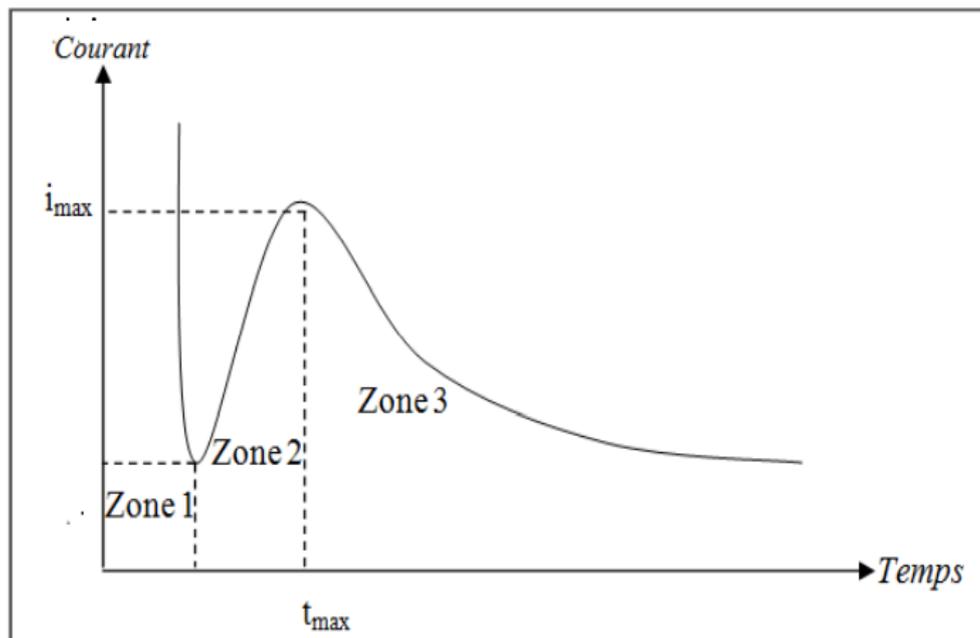


Figure II. 5: Schéma théorique de la courbe courant-temps pour la germination tridimensionnelle.

II.2.1.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique

La Spectroscopie d'impédance électrochimique permet d'étudier un système électrochimique et d'obtenir des informations ayant trait à la cinétique des phénomènes électrochimiques. Les propriétés physiques et chimiques du système électrochimique peuvent être mises en corrélation avec un ou plusieurs éléments (résistances, capacités et inductances) d'un circuit électrique équivalent afin de vérifier un mécanisme électrochimique. D'un point de vue plus spécifique, l'impédance électrochimique décrit la réponse d'un système électrochimique à une tension ou à un courant alternatif en fonction de sa fréquence. Etant

donné que selon la loi d'Ohm, l'impédance (Z) s'exprime en Ohm (Ω), la résistance et l'impédance traduisent une résistance du système au passage du flux d'électrons (courant).

En courant alternatif, cette résistance s'appelle impédance et peut être décomposée en plusieurs facteurs. Compte-tenu du cas de la cellule électrochimique, l'on pourrait alors en déduire que la cinétique de transfert de charge aux électrodes, la vitesse des réactions chimiques à ces mêmes électrodes ainsi que la diffusion des espèces de la solution vers l'électrode constituent de minimes phénomènes résistifs dont dépend l'impédance totale du système. Le modèle de Randles [6,7] permet de décrire l'impédance électrochimique d'une interface s'appliquant particulièrement aux phénomènes physico-chimiques tels l'adsorption et la formation de film à la surface d'une électrode.

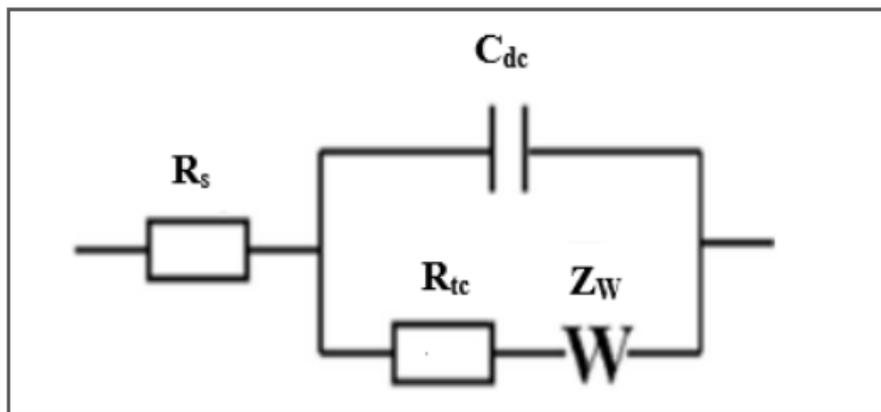


Figure II. 6: Circuit électrique équivalent de Randles.

Le circuit comprend : R_{Ω} : résistance électrolytique. R_{tc} : résistance de transfert de charge. C_{dc} : capacité de la double couche. Z_w : impédance de diffusion de Warburg, la technique a pour objet la détermination de la résistance de transfert de charge de l'interface solution/électrode. En général, la valeur du potentiel est fixée à celle correspondant au potentiel d'équilibre du système redox et la fréquence en est variée.

La courbe de Nyquist représentée à la figure (II.7) montre la partie imaginaire en fonction de la partie réelle de cette impédance est le plus utilisée afin d'extraire la résistance de transfert de charge.

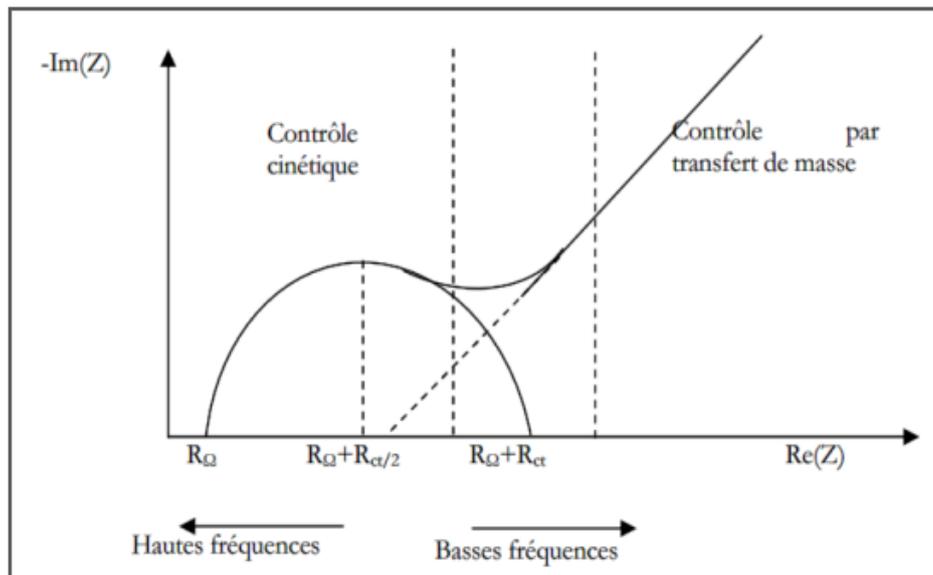


Figure II. 7: Diagramme de Nyquist pour une cellule de Randles.

Le cas intermédiaire relatif à un modèle purement capacitif ou résistif conduit à l'obtention d'un demi-cercle à partir duquel il est possible de déduire plusieurs paramètres intéressants. Aux hautes fréquences, l'intersection du demi-cercle avec l'axe des abscisses permettra d'avoir accès à la résistance ohmique du système (R_{Ω}). Or, aux basses fréquences, l'intersection dudit demi-cercle avec l'axe des abscisses fournit une bonne approximation de la résistance pure du système étudié ($R_{\Omega} + R_t$). Pour un système de type de Randles, cette résistance correspond à la somme de la résistance non compensée du système (résistance de l'électrolyte R_{Ω}) à laquelle s'ajoute la résistance due à la polarisation (résistance de transfert de charge R_{tc}) [8].

De ce à fait, la résistance de transfert de charge augmente lorsqu'il y a absorption de molécules sur la surface conductrice. Plus la surface est bloquée, et de manière générale lorsque la concentration de surface des molécules est grande, plus cette résistance augmente.

Les mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) ont été effectuées au potentiel d'abandon ($E_i = 0$) à une amplitude de 10 mV et dans un domaine de fréquence compris entre 100 kHz et 10 mHz pour l'analyse des films (PPy, PPy-ZnO et PPy-ZnO-HMP).

II.2.1.4 Suivi le potentiel en fonction de temps

Un métal plongé dans un milieu électrolytique quelconque tend à se dissoudre et à se charger électriquement avec création d'une double couche électrochimique assimilable à un condensateur électrique. Au bout d'un temps suffisamment long pour qu'un régime stationnaire soit établi, l'électrode métallique prend par rapport à la solution un potentiel, appelé potentiel de corrosion.

Ce potentiel ne peut être connu en valeur absolue. Il est repéré par rapport à une électrode de référence [9]. Cette technique simple apporte des informations préliminaires sur la nature des processus en cours, à l'interface métal/électrolyte : corrosion, passivation, et renseigne sur l'évolution de la noblesse des échantillons. Cette mesure permet également de connaître la durée d'immersion nécessaire à l'établissement d'un régime stationnaire indispensable aux mesures potentiodynamiques ou d'impédance électrochimique [10,11].

Dans le cas des métaux peints, la surface du métal exposée à l'électrolyte est fonction de la perméabilité du film de peinture à l'eau, aux ions et à l'intégrité du film de peinture. Les travaux sur le potentiel de corrosion des métaux peints remontent à 1970 [12-16].

Ces travaux ont montré l'importance du potentiel de corrosion et comment il varie en fonction du temps. Le potentiel positif indique l'absence de corrosion et le potentiel négatif indique sa présence.

Ces mesures empiriques ont été suivies par des études très complètes par Wormwell et Brasher [17]. Ils ont noté que la forme de la courbe potentiel- temps pendant les premières heures ou les premiers jours d'immersion, communique des informations très importantes sur les propriétés barrières des revêtements.

Une courbe typique du potentiel-temps est superposée à la courbe de perte de poids de Wormwell et Brasher. Ils ont observé que le potentiel de corrosion se déplace vers la direction active pendant un ou deux jours d'immersion; puis il se déplace vers la direction noble, et finalement le potentiel se déplace dans la direction active jusqu'à la fin de l'essai d'une durée de 150 jours.

II.2.1.5 Méthode des droites de Tafel

Cette méthode est utilisée lorsque le système électrochimique est fortement polarisé, c'est-à-dire les portions pour lesquelles les surtensions $\eta \gg 100\text{mV}$ (domaine anodique) et $\eta \ll 100\text{mV}$ (domaine cathodique).

La loi de Tafel exprime une linéarité entre la surtension (η), qui peut se définir comme étant une variation de la différence de potentiel métal-solution due à l'effet d'un courant électrique, et le logarithme de la densité de courant (i) par la relation suivante ci-dessous :

Pour une surtension anodique η_a , on a :

$$i = i_a = i_0 \exp \left(\alpha \frac{nF}{RT} \eta_a \right) \quad \text{II. 4}$$

Pour une surtension cathodique η_c , on a :

$$i = i_c = i_0 \exp \left(-(1 - \alpha) \frac{nF}{RT} \eta_c \right) \quad \text{II. 5}$$

Dans ces relations, on peut définir les coefficients de Tafel anodique et cathodique par :

$$\beta_a = \frac{RT}{\alpha nF} \quad \text{(II. 6)}$$

$$\beta_c = \frac{RT}{(1 - \alpha)nF} \quad \text{(II. 7)}$$

Pour la branche anodique on a dans ce cas:

$$\log_{10} (i_{ca}) = \frac{\alpha}{(2,3\beta_a)} + \log_{10} (i_0) \quad \text{(II. 8)}$$

Et pour la branche cathodique on a :

$$\log_{10} (i_c) = \frac{-\eta_c}{(2,3\beta_c)} + \log_{10} (i_0) \quad \text{(II. 9)}$$

Les relations (II.9) et (II.8) sont les droites de Tafel anodique et cathodique qui décrivent les limites anodique et cathodique de l'équation générale de Butler-Volmer. La représentation $\log_{10} (i)$ en fonction de E est couramment utilisée pour la détermination des paramètres cinétiques i^0 , β_a et β_c .

L'intersection des droites de Tafel (II.8) et (II.9) qui correspond à $|i_a| = |i_c| = |i_o|$ et à des surtensions η_a et η_c nulles ($E = E_{corr}$) permet en effet, sur une représentation de ce type, une détermination graphique de la valeur de la densité de courant d'échange à l'équilibre. Le type de diagramme ainsi obtenu est schématisé à la figure II.8. Les domaines de potentiels pour lesquels la courbe rejoint les droites de Tafel sont les domaines de Tafel anodique et cathodique.

En 1957, Stern et Geary ont démontré que la résistance de polarisation est reliée au courant de corrosion par la relation suivante:

$$R_p = \frac{\beta_a \beta_c}{2,303(\beta_a + \beta_c) i_{corr}} \quad (II. 10)$$

La résistance de polarisation est déterminée en évaluant la tangente de la courbe de polarisation à $i = 0$ au voisinage du potentiel de corrosion. L'évaluation du courant de corrosion avec cette équation nécessite toutefois la détermination des pentes de Tafel au préalable [18].

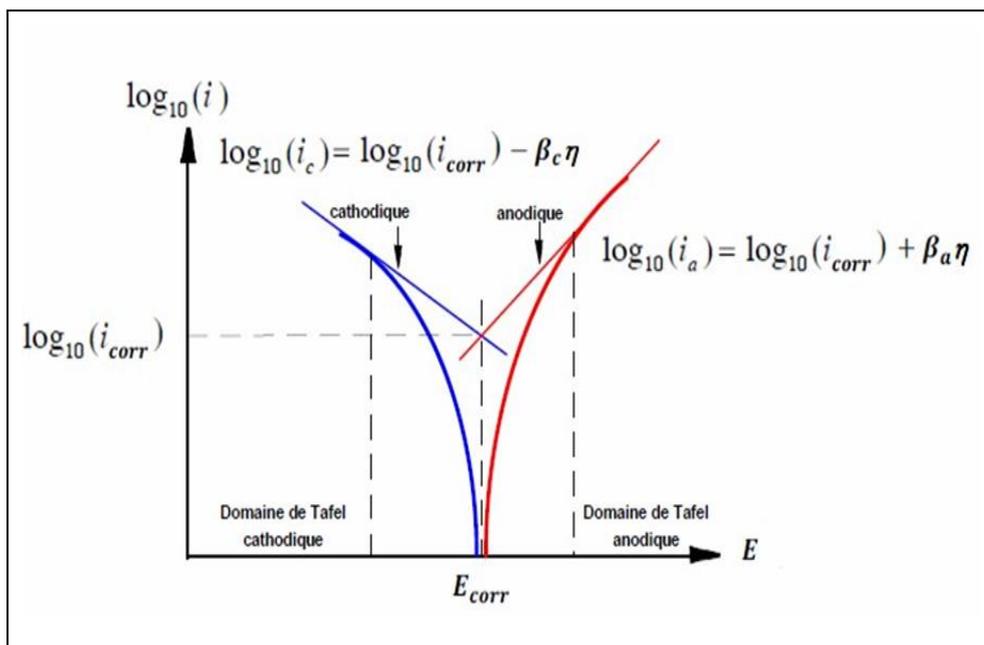


Figure II. 8: Représentation de la relation Butler-Volmer (droites de Tafel).

II.2.2 Technique d'analyse de surface

II.2.2.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge est une méthode d'analyse structurale non destructive basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge moyen entre 400 et 4000 cm^{-1} par la matière, qui affecte les niveaux énergétiques des liaisons interatomiques. Adaptée à l'analyse des matériaux amorphes et cristallins, elle permet d'identifier les modes de vibrations au sein d'une molécule. En effet, lorsque la fréquence de radiation est identique à la fréquence propre de la molécule, cette dernière change d'état et produit sur le spectre une bande d'absorption. Les absorptions permettent donc de déduire la nature des groupements fonctionnels des composés examinés [19]. L'analyse des films composites préparés a été effectuée en utilisant un spectrophotomètre Infrarouge FTIR (QUATR-S 'SHIMADZU') (Figure II.9). Au niveau de Laboratoire Croissance et Caractérisation de Nouveaux Semiconducteurs (CCNS)



Figure II. 9: Image Spectromètre Infrarouge FTIR SHIMADZU QUATR-S.

II.2.2.2 Spectroscopie UV-visible

La spectroscopie d'absorption Ultra-violet Visible est à la fois une méthode d'analyse quantitative et qualitative. Elle repose sur le phénomène d'absorption de l'énergie électromagnétique par une substance. Lorsqu'une molécule absorbe une partie d'énergie de la radiation électromagnétique, cette absorption d'énergie est automatiquement accompagnée d'une transition électronique d'un niveau fondamental à un niveau d'énergie supérieur. La

longueur d'onde dans la région de l'ultraviolet est généralement exprimée en nanomètre (10^{-9} m) ou en angströms (10^{-10} m).

L'absorption est portée en nombres d'ondes λ qui est mesuré en cm^{-1} . La région de l'ultraviolet proche est celle allant de 200 à 380 nm. L'atmosphère est transparente dans cette région et on peut utiliser du matériel optique en quartz pour balayer entre 200 et 380 nm. L'absorption de l'oxygène atmosphérique commence vers 200 nm et s'étend vers la région des longueurs d'ondes plus courtes accessibles à la spectrométrie ultraviolette sous courant d'azote ou sous vide (révélant la région allant de 200 à 185 nm).

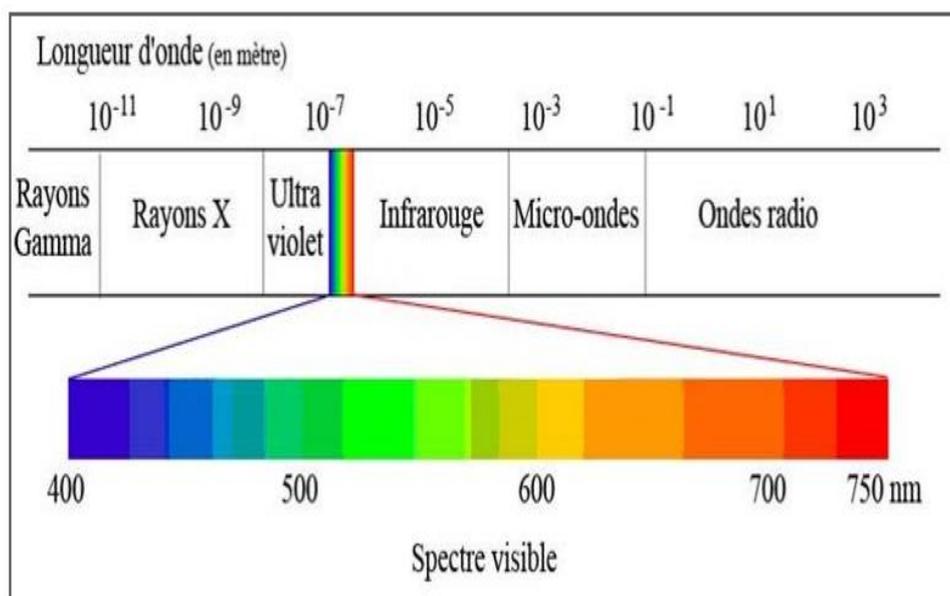


Figure II. 10: Domaine spectral de la lumière Visible.

Lorsque le rayonnement apporte une énergie $E = h\nu$, un électron de valence passe à un niveau excité et le rayonnement incident en est absorbé. Toute spectroscopie d'absorption correspond à une transition d'un état d'énergie faible vers un état d'énergie plus élevé [20]. Les spectres des molécules organiques enregistrés dans le visible et l'ultraviolet sont des spectres d'absorption. On les obtient à l'aide d'un spectrophotomètre qui compare, pour chaque longueur d'onde, l'énergie transmise à l'énergie incidente.

La plupart des états excités ont une courte durée de vie. La majorité de l'énergie ultraviolette, absorbée et remise par fluorescence ou, phosphorescence ou peut être transformée en énergie thermique. Au cours du processus d'excitation, une molécule, absorbe un quantum

d'énergie dont la valeur est donnée en fonction de la fréquence du rayonnement provoquant la transition, par la relation :

$$\Delta E = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad (II. 11)$$

Où :

ΔE : Energie absorbée au cours de la transition électronique.

h : Constante de Planck = $6,626 \cdot 10^{-34}$ J.s.

ν : Fréquence (Hertz).

λ : Longueur d'onde (nm).

C : Vitesse de la lumière = $3 \cdot 10^8$ m.s⁻¹ dans le vide.

La quantité d'énergie mise en jeu au cours de l'excitation est inversement proportionnelle à la longueur d'onde nécessaire pour provoquer la transition. Ainsi, une lumière de courte longueur d'onde est plus énergétique qu'une lumière de longueur d'onde supérieure. Les longueurs d'ondes caractéristiques de l'ultraviolet et du visible qui s'étendent de 50 à 900 nm environ elles fournissent généralement des énergies d'excitation électronique variant de 1000 à 35 kcal/mol.

La longueur d'onde de la radiation qui correspond au maximum d'absorption est désignée par λ_{\max} et l'intensité d'une bande est exprimée en générale en fonction du coefficient d'extinction molaire ε à partir de la loi de Beer-Lambert [21]:

$$\log \left(\frac{I_0}{I} \right) = \varepsilon \cdot c \cdot l = A \quad (II. 12)$$

Où :

I_0 : Intensité de l'énergie d'irradiation incidente.

I : Intensité de radiation émise par l'échantillon.

ε : Coefficient d'extinction molaire.

c : Concentration de la substance à analyser.

l : Epaisseur de la cellule à échantillon.

A : Absorbance.

L'analyse des films composites préparés a été effectuée en utilisant un spectrophotomètre UV-visible à double faisceau UV-1800 (Shimadzu) (Figure II.11).



Figure II. 11: Spectrophotomètre double faisceau Shimadzu UV-1800.

II.2.2.3 Diffraction de rayon X (DRX)

La diffraction de rayon X (DRX) est une méthode non destructive permettant d'identifier la structure cristalline des matériaux. Elle fournit également des informations sur l'orientation des cristaux et la taille des cristallites. La diffraction du rayonnement X monochromatique ($K\alpha$), sur les différentes familles de plans réticulaires séparées par une distance d_{hkl} , obéit à la relation de Bragg (II.13) :

$$2d_{hkl} \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (\text{II.13})$$

Avec : n l'ordre de réflexion, d_{hkl} distance entre deux plans réticulaires, λ longueur d'onde et θ angle d'incidence.

Plusieurs méthodes sont exploitées pour déterminer la taille des cristallites. Parmi ces méthodes, nous citons la plus répandue, celle de Scherrer [24] permettant le calcul de la taille à partir de la largeur à mi-hauteur.

Où :

D : taille moyenne des cristallites

k : facteur de forme (≈ 0.9 lorsque la largeur est prise à la mi-hauteur)

λ : longueur d'onde du rayonnement,

$\lambda=1.54 \text{ \AA}$ (dans notre cas).

β : largeur à mi-hauteur corrigée du facteur de contribution de l'appareil.

Θ : angle de Bragg.

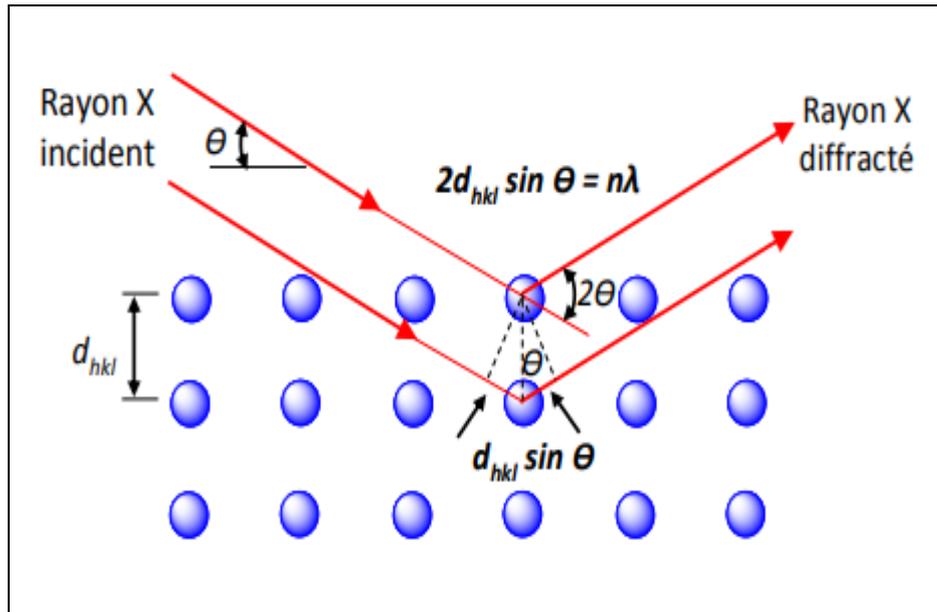


Figure II. 12: Schéma de diffraction des rayons X par une famille des plans réticulaires [22].

Les analyses de DRX dans le cadre de ce travail ont été réalisées avec le diffractomètre X'Pert Pro MPD PANalytical équipé d'une anode en cuivre ($\lambda_{Cu-k\alpha 1} = 0,15406 \text{ nm}$) et d'un détecteur Pixel.

II.2.2.4 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une technique puissante qui permet l'observation de la topographie des surfaces. Elle est fondée sur la détection des rayonnements émergents d'un échantillon sous l'impact d'un faisceau d'électrons balayant sa surface.

Le principe de fonctionnement du microscope électronique à balayage MEB est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon. Les électrons qui irradient la surface de l'échantillon pénètrent profondément au sein du matériau et affectent un volume appelé poire d'interaction. Le volume de cette poire dépend du numéro atomique moyen de l'échantillon et de l'énergie des électrons incidents [23].

Dans cet espace d'interaction, les électrons des faisceaux ont cédé leur énergie à la suite des collisions multiples avec les atomes du matériau donnant naissance ainsi à de nombreux phénomènes secondaires tels la réflexion d'électrons et de photons, l'absorption d'électrons, les courants induits, les potentiels électriques, l'élévation de température locale ou encore la

vibration du réseau. L'équipement dont nous avons disposés de modèle à une tension d'accélération de 20 kV en utilisant FESEM, JEOL, JSM-6701F de Sétif.



Figure II. 13: Image de Micrographies au microscope électronique à balayage à émission de champ (FESEM, JEOL, JSM-6701F).

Références

- [1] F. Bedioui, « Voltampérométrie. Théorie et mise en œuvre expérimentale », Tech. Ing. Anal. Caractér., 3 (1999) 2126.
- [2] B. Trémillon, "Electrochimie Analytique et Réaction en Solution", Tome 2, édition Masson, Paris (1993).
- [3] C. M. A. Brett, A. M. O. Brett, "Electrochemistry: Principles Methods and Applications". Oxford University Press Inc, New York (1994).
- [4] Y. Castrillejo, M. R. Bermejo, A. I. Barrado, R. Pardo, E. Barrado, A. M. Martinez, Electrochim. Acta.50 (2005) 2047.
- [5] Y. Castrillejo, M. R. Bermejo, E. Barrado, A.M. Martinez, Electrochem. Acta.51 (2005) 1941.
- [6] Princeton Applied Research. Basic of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) 4 Note AC-1, 1-13.
- [7] M. Sluyters-Rehbach, J.H. Sluytersdans: A.J. Bard (Ed.). Electroanalytical Chemistry. Marcel Dekker, New York, 15 (1989).
- [8] E. Sabatini, I. Rubinstein, Journal of Physical Chemistry. 91(1987) 6663.
- [9] B. ASSOULI, Thèse de doctorat, université IBN TOAFIL (KENITRA-MAROC) et INSA (Lyon-France). N° d'ordre : 02ISAL0103, (2002) 45-54.
- [10] R.E. Talbot, B.L. Downward, et P.R. Fowler, A New, Germany, 1999.
- [11] C. Mendibide, Thèse de doctorat, INSA de Lyon, 2003, N° d'ordre: 03ISAL 0039. P. 34-43.
- [12] J. Wolstenholm, *Corrosion science*, 13 (1973) 521-530.
- [13] R. M. Burns. and H. E. Haring, Trans. Electrochem. Soc. 69 (1936)169.
- [14] R. B. Gibney, et H.E. Haring, Trans. Electrochem. Soc, 76 (1939) 287-302.
- [15] L. Whitby, Potentiometric studies of metal priming paints. Technical paper N°. 125. 6 (1939) 1-24.

- [16] H. Zahn, Laboratory evaluation of corrosion resistance, pigments, and vehicles.
Corrosion-national association of corrosion engineers 3 (1947) 233-240.
- [17] F. Wormwell, D.M. Brasher, Journal of the iron and steel institute, 164 (1950) 141-148.
- [18] G. Stephane, Thèse de doctorat, INSA de Lyon, 2002, N° d'ordre : 02ISAL009.
- [19] S. Lautrette, Thèse de l'université de Limoges (2004).
- [20] R. M. Silverstein, G. C. Basler, T. C. Morill. Ed. De Boeck, Bruxelles, 5ème édition (1998).
- [21] M. Zitouni, Thèse de Doctorat, Université de Batna, Algérie (2011).
- [22] M. Larbi Oularbi. Université Hassan II de Casablanca, (2018).
- [23] GHALMI. Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas – Sétif -1 (2018).
- [24] B. D. Cullity, Elements of X-ray Diffraction, Second ed. Wiley, New York, 1978.

CHAPITRE III
ELECTROPOLYMERISATION
ET CARACTERISATION DES
FILMS

La synthèse électrochimique est une excellente approche pour élaborer des matériaux ayant de meilleures propriétés physicochimique et morphologique. Les matériaux sont directement formés en une couche mince sur la surface de l'électrode et leurs structures peuvent être contrôlées avec précision par la modulation des paramètres électrochimiques. Dans ce chapitre, nous rapportons la synthèse électrochimique ainsi que la caractérisation des différents matériaux utilisés dans cette étude à savoir l'oxyde de zinc (ZnO), le matériau (PPy-ZnO) en présence et en absence de hexamétaphosphate de sodium (SHMP).

III.1 Synthèse de l'oxyde de zinc (ZnO)

Les nanoparticules de ZnO ont été préparées par électrodéposition potentiostatique [1,2] sur un substrat de verre en oxyde d'étain dopé au fluor (FTO) avec une solution aqueuse contenant les nitrates de zinc ($Zn(NO_3)_2$) de concentration 0,1 M et l'électrolyte support KCl à 0,1 M dans une cellule conventionnelle à trois électrodes. L'électrode de travail étant un substrat de verre d'FTO, la contre électrode est un fil de platine et l'électrode de référence utilisée au chlorure d'argent (Ag/AgCl). La solution électrolytique était sous barbotage continue d'oxygène et sous agitation constante durant la durée du dépôt.

Le processus d'électrodéposition est réalisé à -1,1V pendant deux heures dans un bain thermostaté et réglé à 70°C. Les nanoparticules de ZnO ainsi obtenues sont ensuite calcinées à 400°C à l'air libre pour éliminer toutes traces d'impuretés et l'obtention de nanoparticules de ZnO pures [3]. Ensuite l'oxyde de zinc est gratté du substrat FTO afin de le caractériser et l'utiliser dans la synthèse des composites PPy-ZnO.

III.1.1 Caractérisation de ZnO

a. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

Le diagramme de diffraction des rayons X de la poudre de ZnO sur la figure III.1 présente des pics très intenses indiquant une bonne cristallinité de ZnO. Tous les pics étant bien indexés à la structure Würtzite hexagonale de ZnO selon la fiche (JCPDS n° 96-900-4181) caractéristique de l'oxyde de zinc pur. En outre aucun autre pic n'a été observé, indiquant la haute pureté du ZnO synthétisé [4,5].

La taille des cristallites de ZnO est estimée à 44 nm environ en utilisant la formule de Scherrer [32]. En effet, les pics indexés aux angles de Bragg (28,52°, 33,15°, 47,54°, 56,34°,

59,23°, 69,35°) correspondent bien aux plan (100) (002) (101) (102) (110) (103) (200) (112) (004) (202) respectivement.

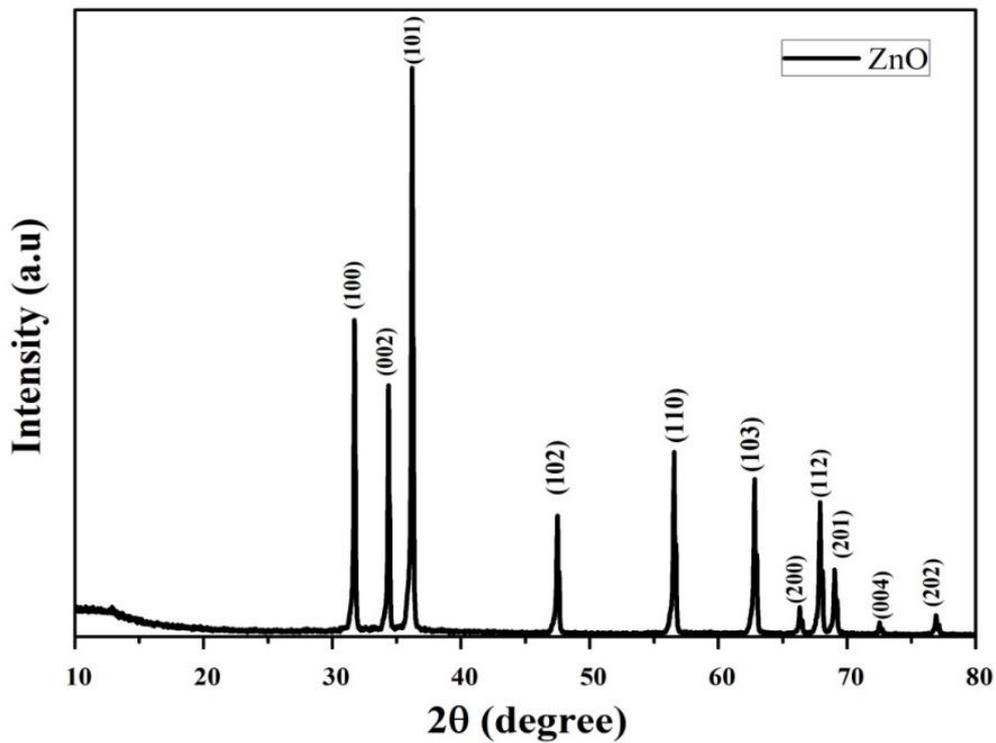


Figure III 1 : Diffractogrammes de rayons X de la poudre de ZnO.

b. Analyse par le MEB

La figure III.2 présente les analyses par microscopie électronique à balayage MEB du poudre de ZnO. Les micrographes MEB montrent bien que la poudre de ZnO pur est constituée de grains de formes sphériques formant un matériau homogène. Les grains sont estimés de tailles nanométriques. La taille des grains de ZnO est de l'ordre de 44 nm.

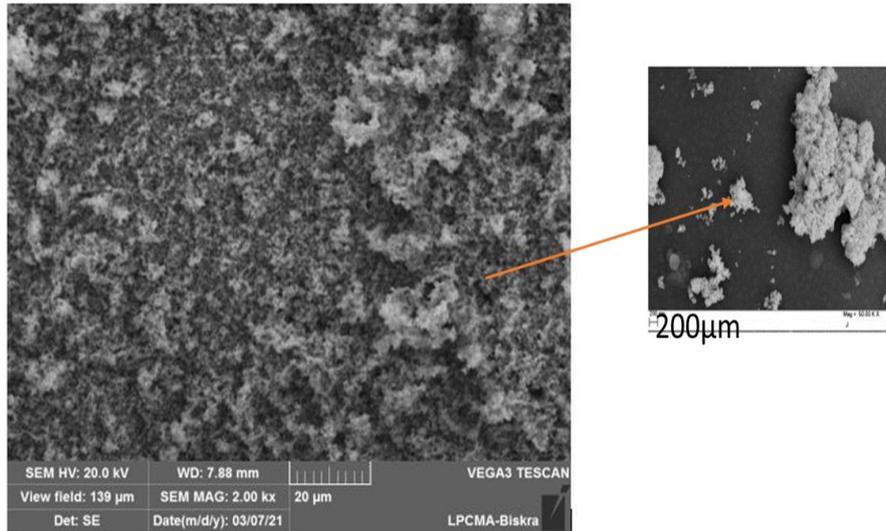


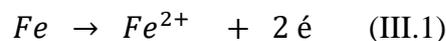
Figure III 2: Image de microscopie électronique à balayage MEB de poudre de ZnO.

III.2 Dépôt des films polymères et caractérisation

III.2.1 Comportement anodique de l'acier doux seul en milieu acide oxalique

La courbe de polarisation obtenue, pour une vitesse de balayage de 5 mV/s dans un domaine de potentiel varie entre -0.6 V et 1 V. vs (Ag/AgCl), présentée dans la figure III.3. montre la passivation d'une électrode en acier doux dans une solution d'acide oxalique 0,15 M (pH=3) selon la littérature [6].

Sur la courbe de polarisation (figure III.3), trois domaines distincts sont discernables: domaine d'activation, domaine de passivation et en fin domaine de transpassivation [7]. En effet, lors du balayage anodique, à partir du potentiel d'abandon de l'acier (- 0.45V. vs (Ag/AgCl)), a lieu la dissolution active du métal suivant la réaction:



La vitesse de dissolution croit en fonction de la polarisation anodique appliquée avant d'atteindre sa valeur maximale aux environ de -0.3V. vs (Ag/AgCl). Au de-là de ce seuil, le courant chute brusquement et le fer passe d'un état actif à un état passif en raison de la formation, à la surface, d'une couche d'oxalate ferreux FeC_2O_4 fortement adhérente et très faiblement soluble [4,5], via la réaction de précipitation suivante:



Sur le palier de passivation, avec l'augmentation de la polarisation anodique au balayage aller, on remarque au voisinage du potentiel $E = 0.4V.$ vs (Ag/AgCl) [9], une légère augmentation du courant due à l'oxydation des ions Fe^{2+} en Fe^{3+} . Ce ci conduit à la formation du film passif proprement dit d'oxyde de fer qui, selon les travaux de littérature, serait la variété Fe_3O_4 [10]. A plus fortes polarisations, la réaction de décomposition de l'eau prend place et le courant anodique augmente à nouveau.

Au balayage retour, un pic intense apparaît autour du potentiel $E = 0.2V.$ vs (Ag/AgCl), ce pic est attribué à la réduction de l'oxyde de fer formé à l'aller avec libération des ions Fe^{2+} , qui précipiteront immédiatement à nouveau sous forme d'oxalate [8-13].

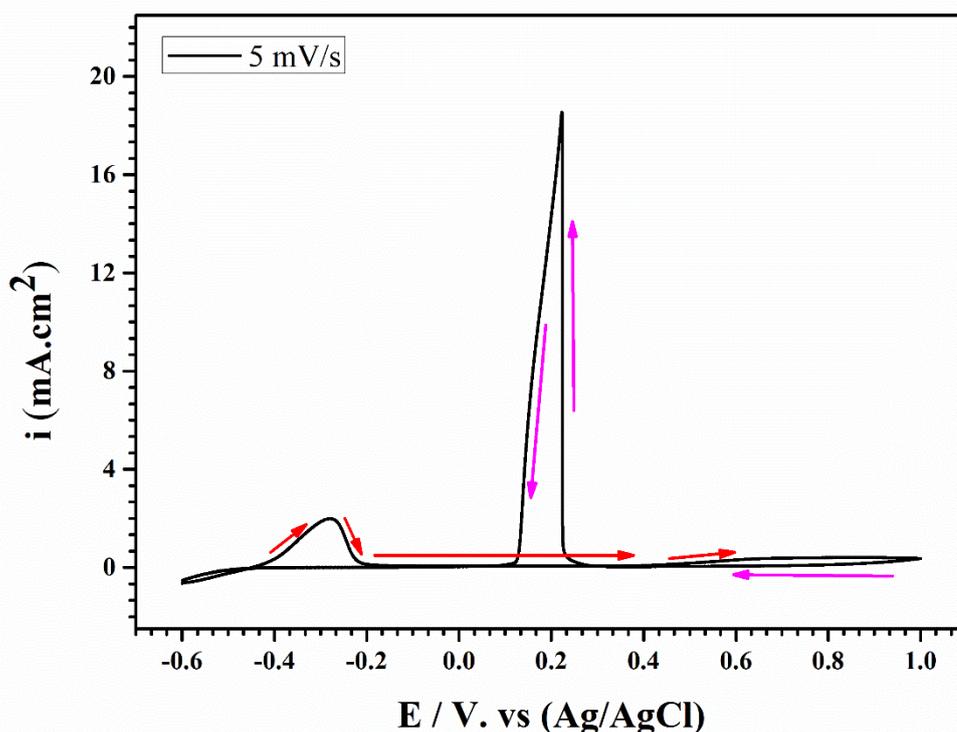


Figure III 3: Voltammogramme cyclique de l'acier doux dans solution d'acide oxalique 0.15 M, vitesse de balayage : 5 mV/s.

III.2.2 Caractérisations par MEB pour d'acier doux

Des images MEB ont été prises afin de visualiser l'état de surface de l'électrode avant et après traitement, notamment après un long palier de passivation, correspondant à la condition

de dépôt des polymères conducteurs sélectionnées dans ce travail. La figure III.4 montre la morphologie de l'électrode d'acier avant traitement (a) et après traitement par passivation (b), avec une vitesse de 5 mV/s dans une solution d'acide oxalique 0.15 M [14]. Cette dernière montre nettement la formation d'une couche ayant une morphologie de forme cristalline sur la surface de l'électrode répartie d'une manière homogène et recouvrante [15].

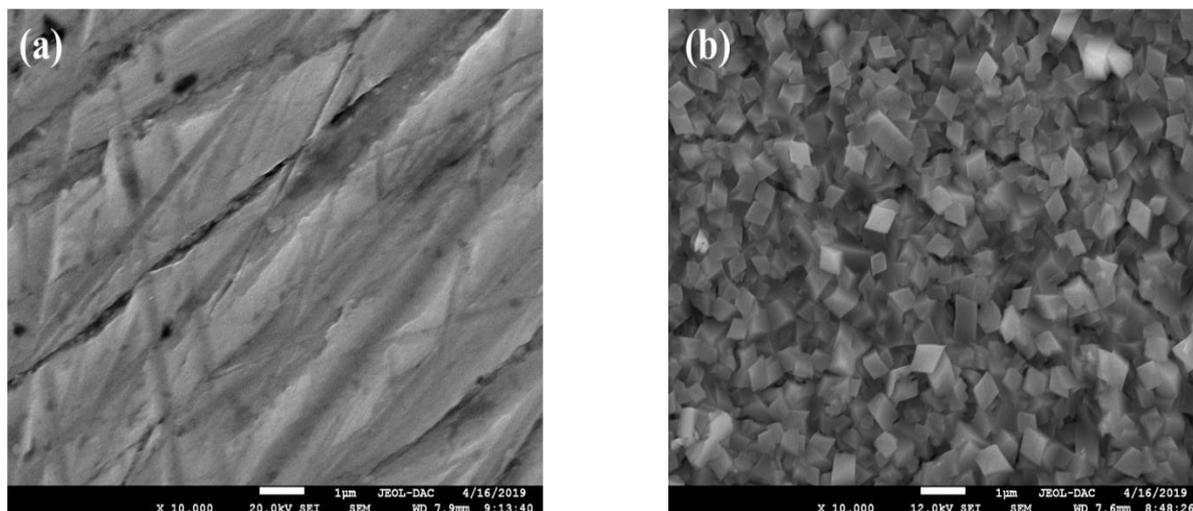


Figure III 4: Images MEB de la surface de l'acier en milieu acide oxalique 0.15 M, avant et après le traitement.

III.3 Préparation des dépôts de polymère (PPy, PPy-ZnO)

La synthèse du polymère PPy et le composite PPy-ZnO par voie électrochimique a été effectuée sur un substrat d'acier doux dans une solution aqueuse d'acide oxalique (0,15 M) contenant (0,05 M) du pyrrole en ajoutant des différentes quantités de ZnO afin d'élaborer du revêtement de composite PPy-ZnO sous agitation constante par voltampérométrie cyclique dans un domaine de potentiel allant de -0,6 à 1 V . vs (Ag/AgCl).

Il a été suggéré qu'avec un potentiel anodique élevé en solution aqueuse, les oligomères PPy peuvent subir une ouverture irréversible d'un cycle en raison d'une attaque nucléophile tels que les molécules H₂O [16]. Sur cette base, une procédure en deux étapes a été appliquée pour l'électrodéposition de PPy et PPy-ZnO dans cette étude.

Un seul cycle d'abord a été effectué dans une plage de potentiel allant de -0,6 jusqu'à 1V avec une vitesse de balayage de 5 mV s⁻¹ pour former une couche passive et inerte sur la surface de l'électrode de travail puis recommencer la polymérisation sur l'acier en effectuant 30 cycles successifs à vitesse de 50 mV s⁻¹ pour produire un revêtement compact, homogène

et fortement adhérent. La couche passive sous le revêtement polymère protège le métal des espèces corrosives [17,18].

En outre, le revêtement de PPy sur l'acier a également été produit dans les mêmes conditions mais sans ajout de nanoparticules de ZnO dans l'électrolyte de polymérisation.

III.3.1 Dépôt des films par voltampérométrie cyclique

Les films de polypyrrole, polypyrrole et nanoparticules d'oxyde de zinc et polypyrrole-oxyde de zinc à la présence un agent dispersant (SHMP) a été formé dans une solution de l'acide oxalique 0,15 M contenant le pyrrole 0,05 M en mode potentiodynamique. l'électropolymérisation des films a été effectuée par voltampérométrie cyclique en balayant le potentiel entre -0.6 et +1 V. vs (Ag/AgCl).

La (figure III.5a, 5b et 5c) montré le voltampérogramme cyclique enregistré pendant l'électropolymérisation de PPy. Pendant le premier balayage, montre un pic intense correspond à l'oxydation de fer puis la transition activation-passivation de l'acier doux est observé à -0,4 V où un film peu soluble est formé sur la surface de l'électrode et la dissolution du fer est inhibée.

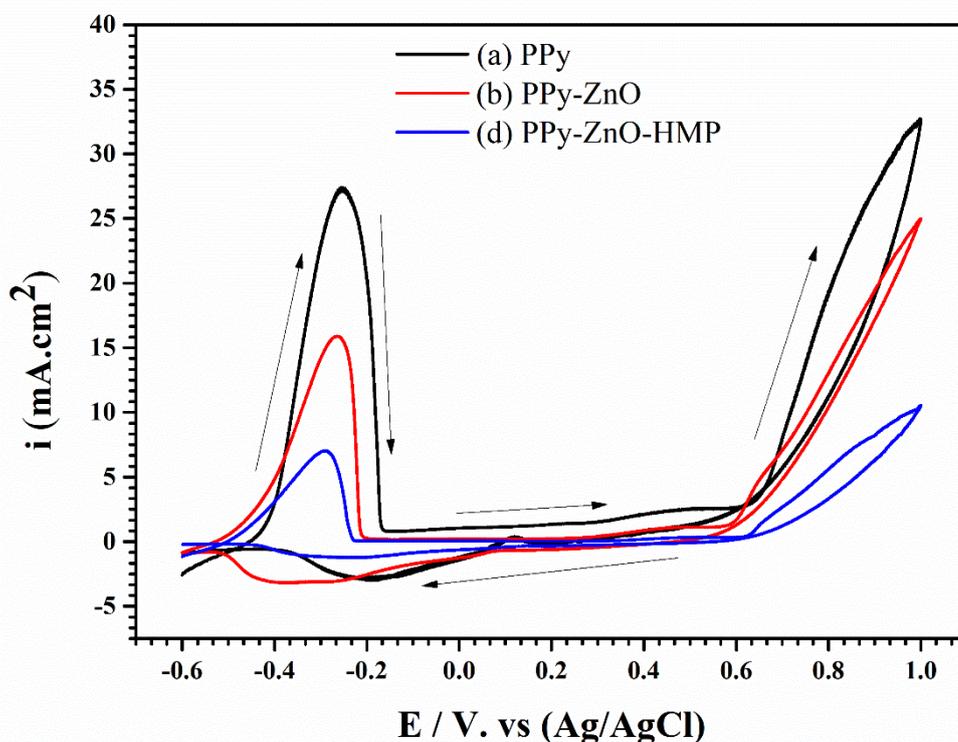


Figure III 5: Illustre le premier cycle du voltammogramme enregistré pour les films : (a) PPy, (b) PPy-ZnO, (c) PPy-ZnO-HMP. Le balayage a été effectué entre -0,6 et 1 V/ Ag/AgCl avec une vitesse égale à 5 mV/s.

Au cours des balayages successifs (Figure III.6a) un large pic anodique centré à 0.65 V apparaît, causé par l'oxydation du monomère de pyrrole puis le courant d'oxydation a fortement augmenté jusqu'à environ 0.9 V (vs Ag/AgCl). Un film noir uniforme de polypyrrole est déposé et recouvert toute la surface passive du métal. Au cours le balayage retour, un large pic de courant cathodique apparaît à environ -0,2 V attribué à la réduction du polymère PPy [19].

Les films composites PPy-ZnO ont été préparés par voltampérométrie cyclique, en utilisant les mêmes conditions définies lors de l'électrodéposition du film de polypyrrole PPy, en ajoutant des nanoparticules de ZnO à l'électrolyte. Avant chaque expérience, la solution électrolytique (acide oxalique, H₂O et ZnO) a été soumise aux ultrasons pendant 1 heure. Les voltampérogrammes de la (figure III.6b) relatifs à l'électropolymérisation de PPy-ZnO montrent que l'oxydation du monomère Py se produit au même potentiel indiquant que les nanoparticules de ZnO n'affectent pas l'oxydation du monomère Py.

Par ailleurs, en présence de ZnO, l'intensité du courant d'oxydation de fer a diminué en raison du renforcement de la surface du métal par l'incorporation de ZnO et par conséquent la dissolution du métal est fortement réduite. Des résultats similaires ont été rapportés par Chen et al [20]. Ce comportement électrochimique est probablement dû à la faible conductivité ionique et électrique de l'électrolyte en présence de ZnO et à la résistance croissante du revêtement PPy pendant le processus de polymérisation [21]. De plus le ZnO constitue une barrière efficace pour limiter les interactions entre le monomère et la surface de l'acier [22] qui fait diminuer l'intensité de courant d'oxydation. Après les 30 cycles effectués, un film noir de PPy avec des grains blanc en ZnO qui couvre la surface métallique.

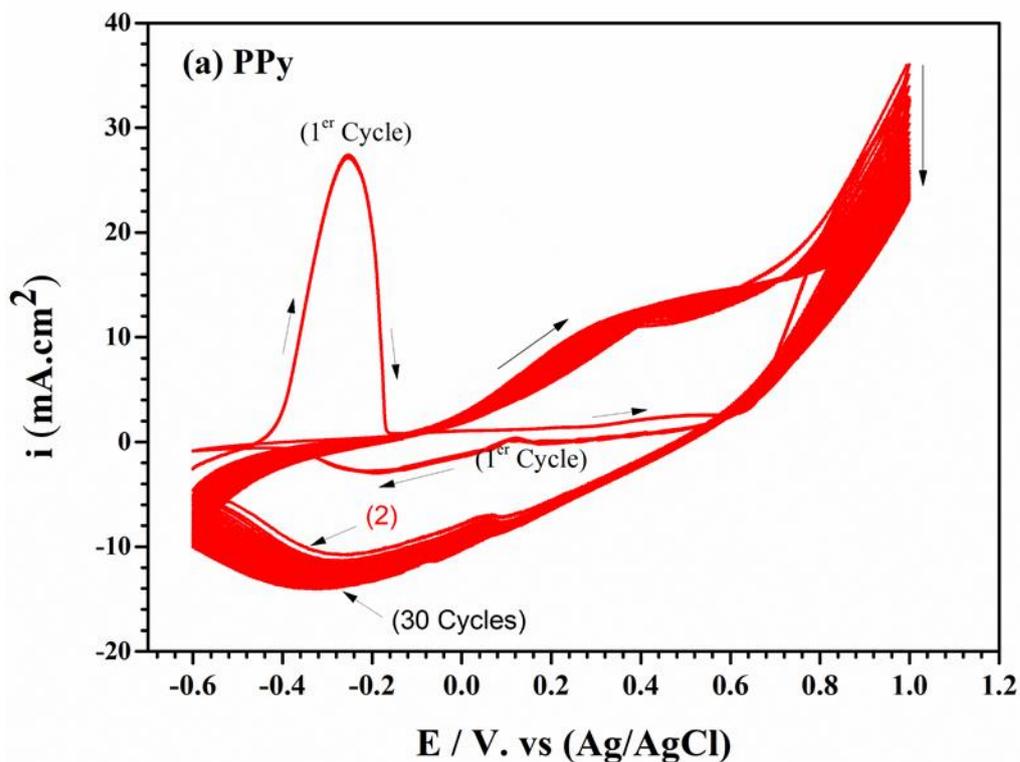
Lors de la synthèse du composite PPy-ZnO, l'incorporation des nanoparticules de ZnO était faible due à la difficulté d'incorporer ces nanoparticules dans la matrice du polymère en raison du faible taux de ZnO qui arrive et diffuse à la surface de l'électrode en dépit de l'agitation appliquée durant la durée du dépôt. Pour pallier ce problème, nous avons ajouté une masse appropriée de 1mg du surfactant (SHMP) à la solution électrolytique afin d'améliorer la dispersion des nanoparticules de ZnO dans l'électrolyte et par conséquent faciliter leurs incorporation dans le système PPy en croissance [23].

Le processus d'électropolymérisation du composite PPy-ZnO-HMP sur l'acier doux a été réalisé dans les mêmes conditions de dépôt du composite PPy-ZnO. En fin de procédure, le substrat métallique était recouvert d'un film très dense et homogène indiquant la bonne

dispersion du ZnO au sein de la matrice polymérique du PPy.

Pour étudier l'effet du surfactant SHMP sur l'amélioration de la morphologie du revêtement PPy-ZnO. Nous avons ajouté ce dernier dans la solution électrolytique de polymérisation.

La (figure III.6c) illustre le voltampérogramme relatif au composite PPy-ZnO-HMP obtenue lors du cyclage dans les mêmes conditions de potentiels appliqués. La densité de courant de l'oxydation du monomère est bien inférieure à celle obtenue en absence du surfactant SHMP ce ci suggère la formation d'un film moins conducteur [24] avec de meilleures propriétés de protection en comparaison avec les films du composite PPy-ZnO et PPy pur.



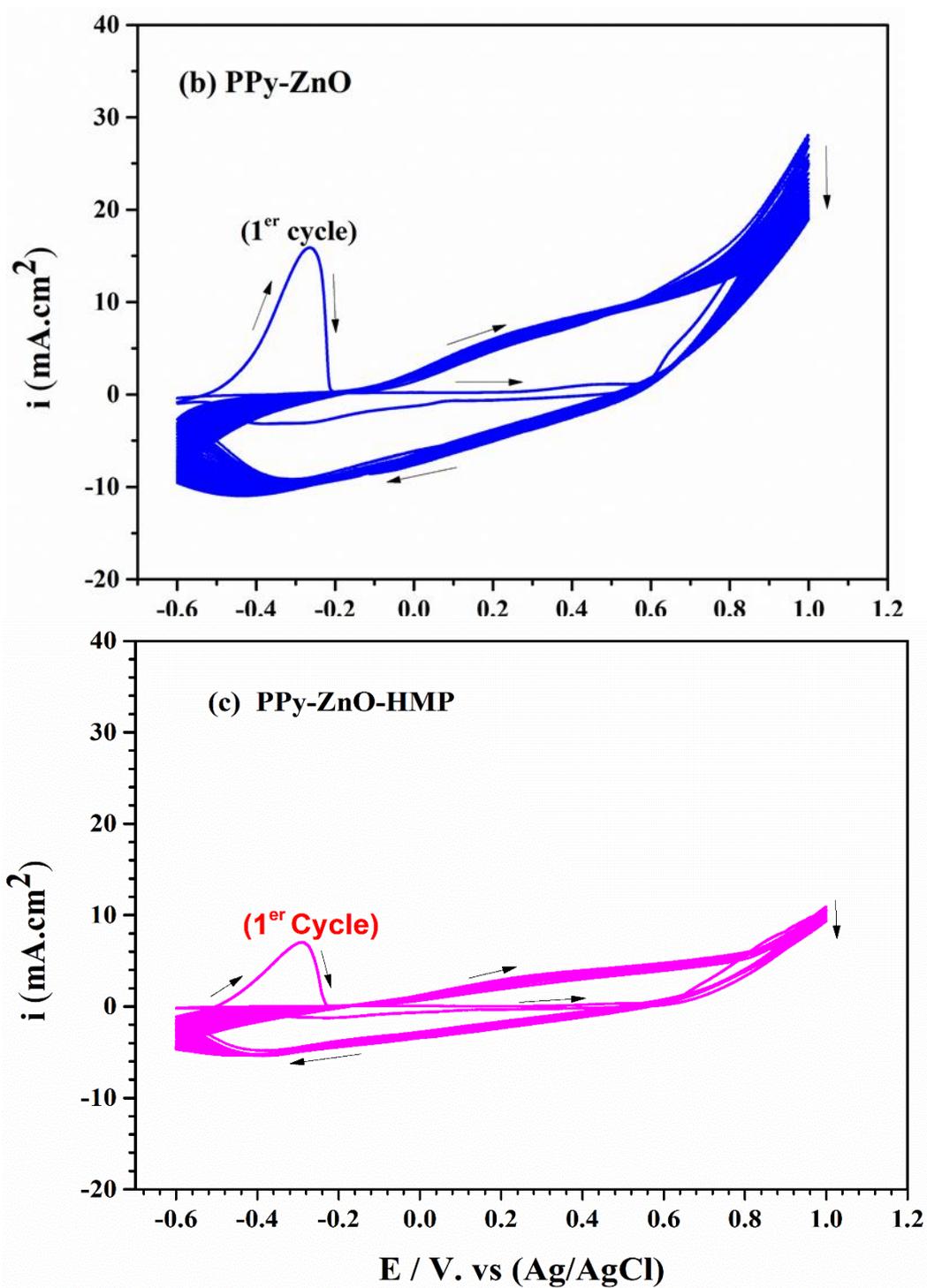


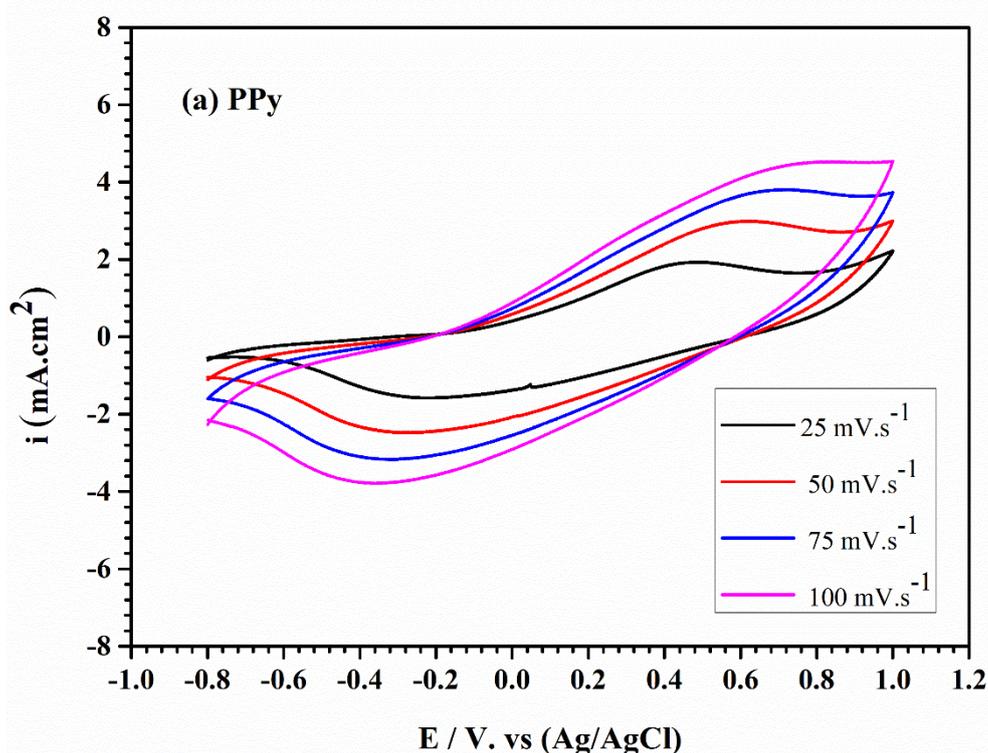
Figure III 6: Electropolymérisation des films : (a) PPy, (b) PPy-ZnO, (c) PPy-ZnO-HMP par voltampérométrie cyclique dans l'acide oxalique 0.15 M sur acier doux.

III.4 Caractérisation électrochimique et morphologique des films de : PPy, PPy-ZnO et PPy-ZnO-HMP

III.4.1 Etude cinétique

Dans la Figure III.7 sont représentés les voltampérogrammes cycliques de la réponse électrochimique (électroactivité) , enregistrés sur une gamme de potentiel comprise entre -0,8 et +1V vs. Ag/AgCl, pour différentes vitesses de balayage (25, 50, 75 et 100) mV/s. Il est clair que la vitesse de balayage a une influence importante sur les deux courants anodique et cathodique.

La (Figure III.7a, 7b et 7c) correspondant aux films de PPy, PPy-ZnO et PPy-ZnO-HMP, permet d'observer l'apparition d'un seul pic large d'oxydation et un pic de réduction ont été relevé pour tous ces films et pour les différentes vitesses de balayage utilisées. On observe que l'intensité des pics d'oxydation et de réduction varient proportionnellement avec la vitesse de balayage.



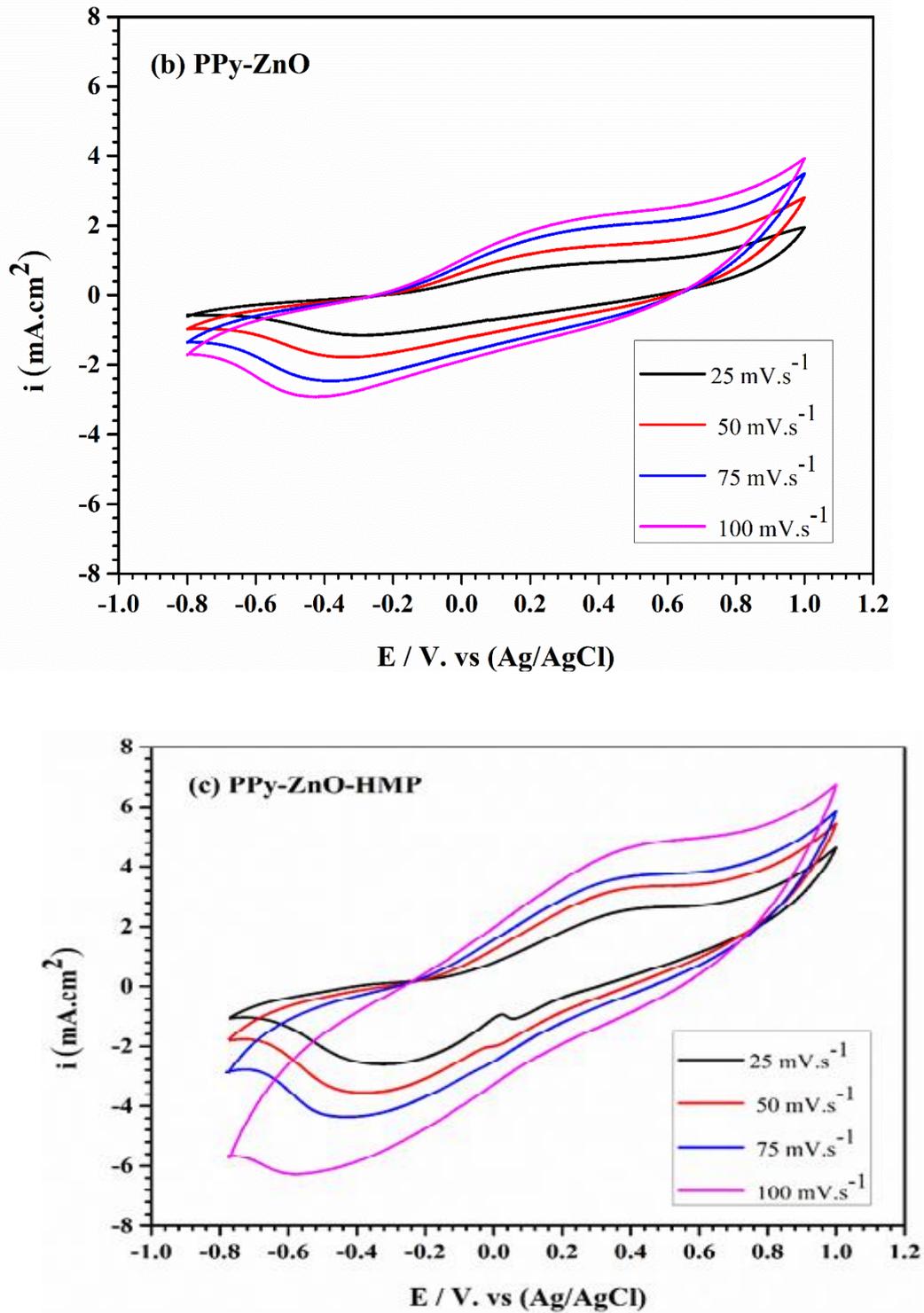


Figure III 7: Electroactivité des films : (a) PPy, (b) PPy-ZnO et (c) PPy-ZnO-HMP dans un blanc $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,15 M), synthétisés par voltampérométrie cyclique pour différentes vitesses de balayage.

Sur la figure suivante, nous avons porté la variation du courant du pic anodique I_{pa} en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage ($I_{pa} = f(v^{1/2})$).

La variation du courant anodique avec la racine carrée de la vitesse de balayage (Figure III.8) présente des droites qui passent par l'origine, montrant que le système est contrôlé par la diffusion pure des espèces électroactives.

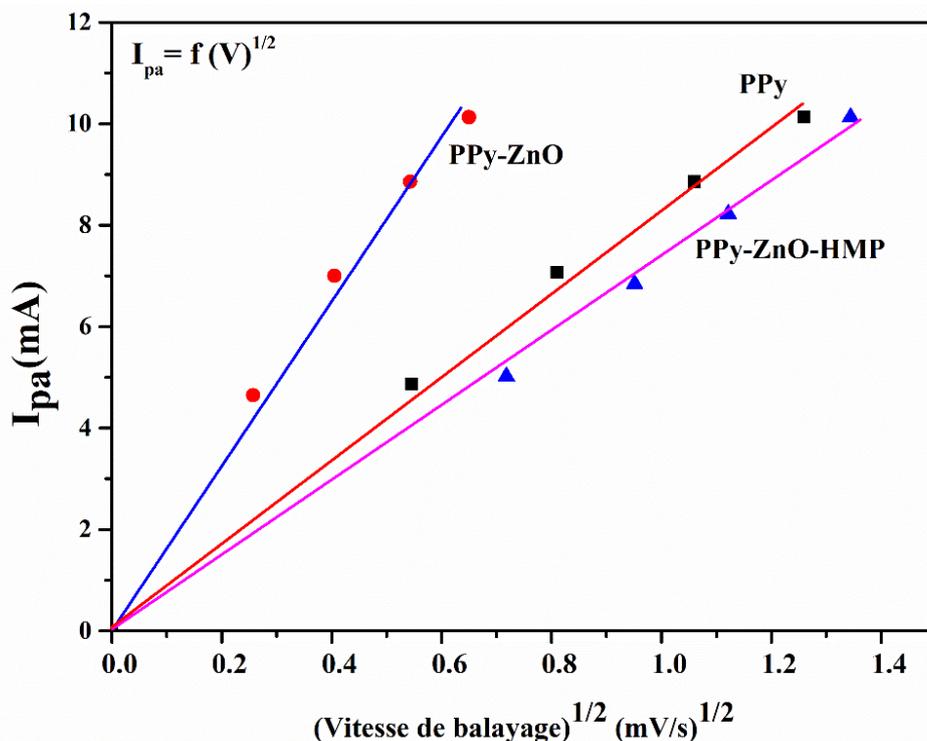


Figure III 8: Courbes de variation du courant du pic anodique en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage.

III.4.2 Caractérisation par MEB

La figure III.9 montre les micrographes MEB des films PPy, PPy-ZnO et PPy-ZnO-HMP. D'après ces images le PPy pur, comme illustré sur la figure III.9a, présente une structure typique de chou-fleur formée de grains microsphériques. Benzaoui et al. ont trouvé le même point de vue pour le PPy films synthétisé électrochimiquement [25]. La morphologie de surface du revêtement PPy déposé présente des agrégats de grains sphériques ne forment pas de film compact et cohérent, ce qui suggère la faible résistance à la corrosion du PPy.

La morphologie du revêtement PPy-ZnO est différente de celle du PPy pur (figure III.9b), en l'occurrence, la surface est plus compacte due à la continuité des structures des films.

De même, la taille des particules est changée en raison de l'incorporation des nanoparticules de ZnO dans la matrice du polymère PPy. En outre, les nanoparticules de ZnO constituées de granules blancs distribuées dans les pores du PPy, créant une structure continue et homogène couvrant parfaitement le substrat métallique.

Le film PPy-ZnO-HMP de la figure III.9c montre une morphologie plus lisse et plus compacte en raison de la bonne dispersion de ZnO dans la matrice PPy. Ce résultat implique que le revêtement PPy-ZnO-HMP peut protéger efficacement le substrat métallique de toutes les formes de corrosion [26].

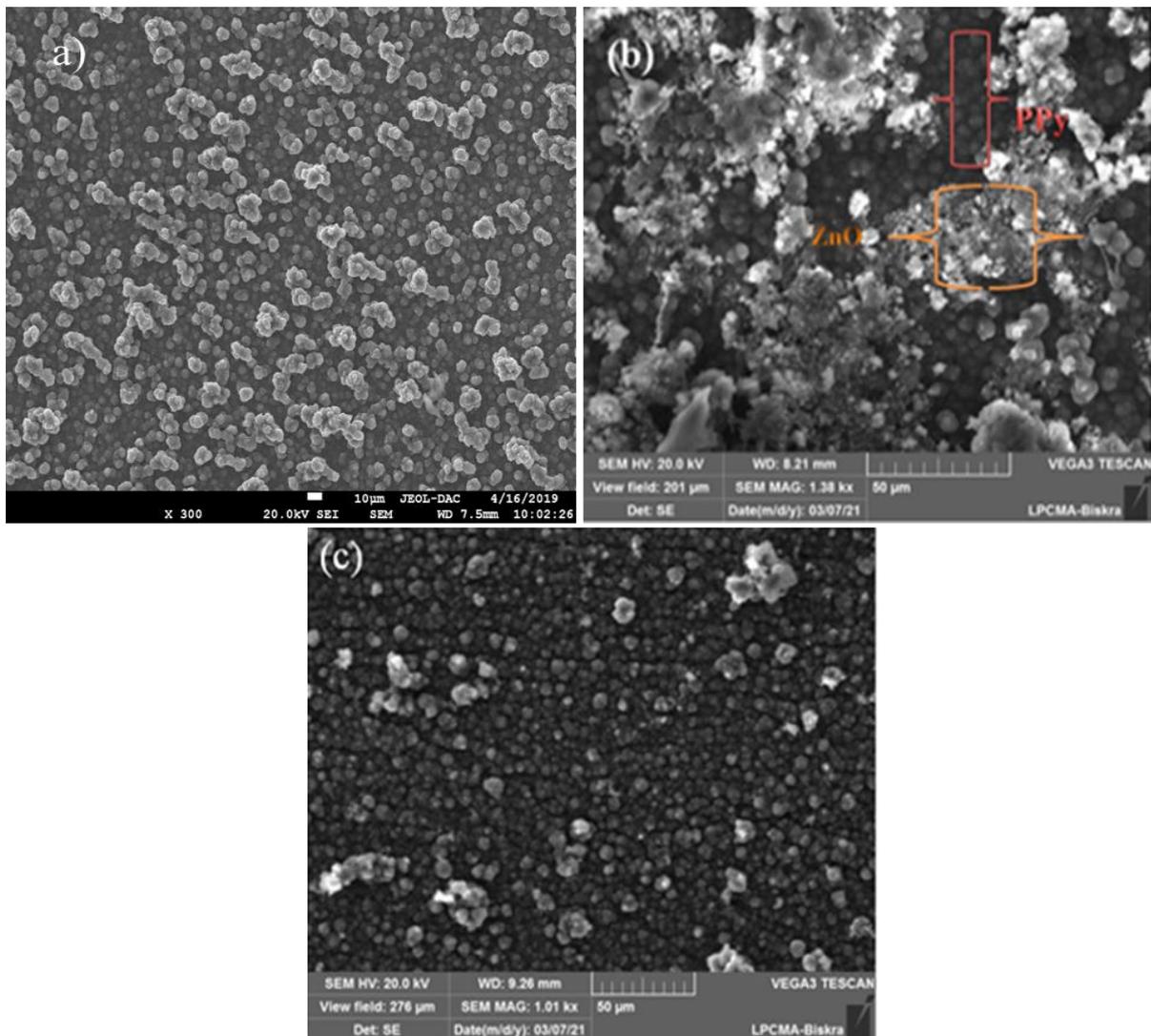


Figure III 9: Images MEB pour des films : (a) PPy, (b) PPy-ZnO et (c) PPy-ZnO-HMP sur acier doux.

III.4.3 Caractérisation structurale par DRX

La figure III.10 montre les diffractogrammes de rayons X (XRD) des matériaux PPy pur, PPy-ZnO et PPy-ZnO-HMP. La courbe correspond au film de PPy pur présente un large pic autour de $2\theta = 12.4^\circ$ indiquant sa nature amorphe. Toutefois les pics marqués par-dessus en noir et situés à 19° , 45° et 65° sont attribués au fer (Fe) du substrat en acier doux.

En outre, les spectres relatifs aux composites PPy-ZnO et PPy-ZnO-HMP sont similaires au PPy pur ce qui suggère que l'incorporation d'une faible teneur de ZnO n'a pas fait paraître aucune diffraction.

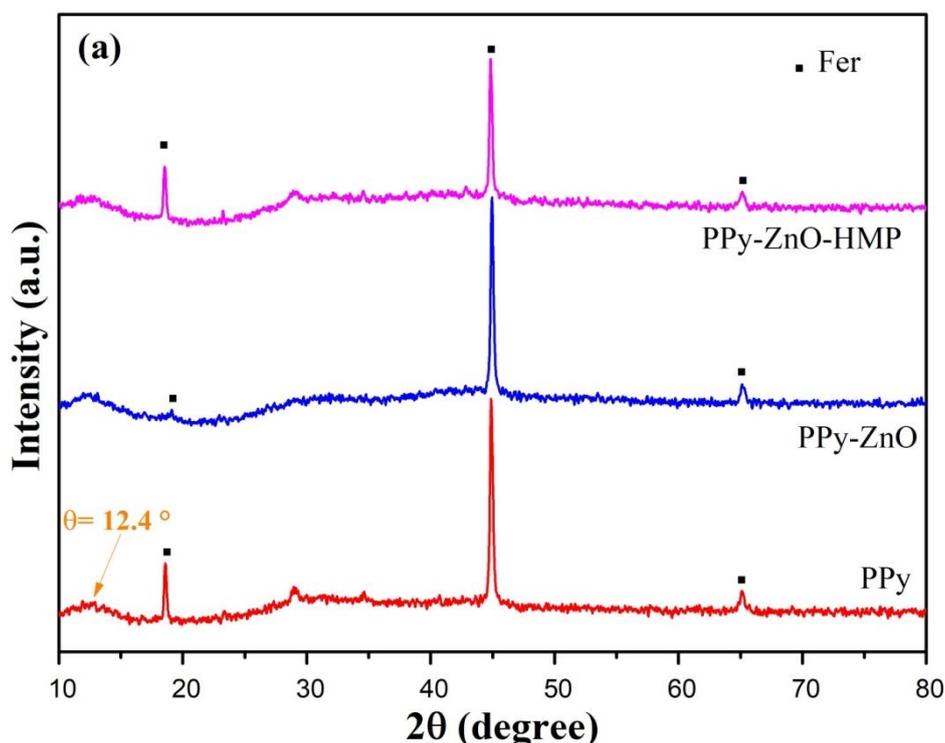


Figure III 10: Diffractogrammes de rayons X des films : PPy, PPy-ZnO et PPy-ZnO-HMP (a).

III.4.4 Analyse par EDX

L'analyse élémentaire par spectroscopie à dispersion d'énergie (EDX) a été effectuée pour confirmer l'incorporation de ZnO au sein du revêtement PPy par électropolymérisation (Figure III.11). L'analyse EDX des films PPy-ZnO indique la présence des signaux de carbone, l'azote, l'oxygène et le zinc. Les spectres EDX du composites PPy-ZnO-HMP montrent en plus

la présence du phosphore, dont l'intensité du pic est importante qui provient du surfactant SHMP. La composition élémentaire des deux composites sont données dans le tableau III.1.

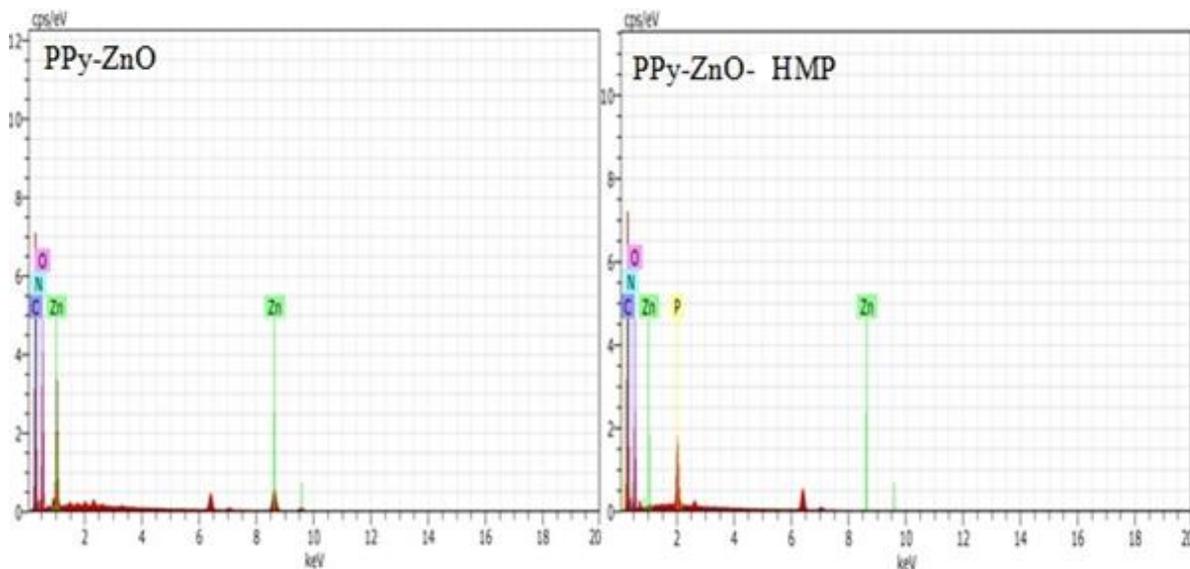


Figure III 11: Spectres EDX des films PPy-ZnO et PPy-ZnO-HMP.

Tableau III 1: Compositions élémentaires obtenues pour les films PPy-ZnO et PPy-ZnO-HMP à partir de l'analyse EDX.

Atome (m. %)					
Composite	C	O	N	Zn	P
PPy-ZnO	45.77	34.48	8.69	11.06	—
PPy-ZnO-HMP	50.74	31.62	14.35	0.13	3.16

La cartographie EDX a révélé une distribution homogène des nanoparticules de ZnO dans la matrice PPy (Figure III.12). La présence de pics bien définis de zinc (Zn), d'oxygène (O), de l'azote (N), de carbone(C) et de phosphore (P) confirmant la présence de SHMP. Les images cartographies montrent le rôle de SHMP qui est la distribution homogène des éléments présents dans le revêtement.

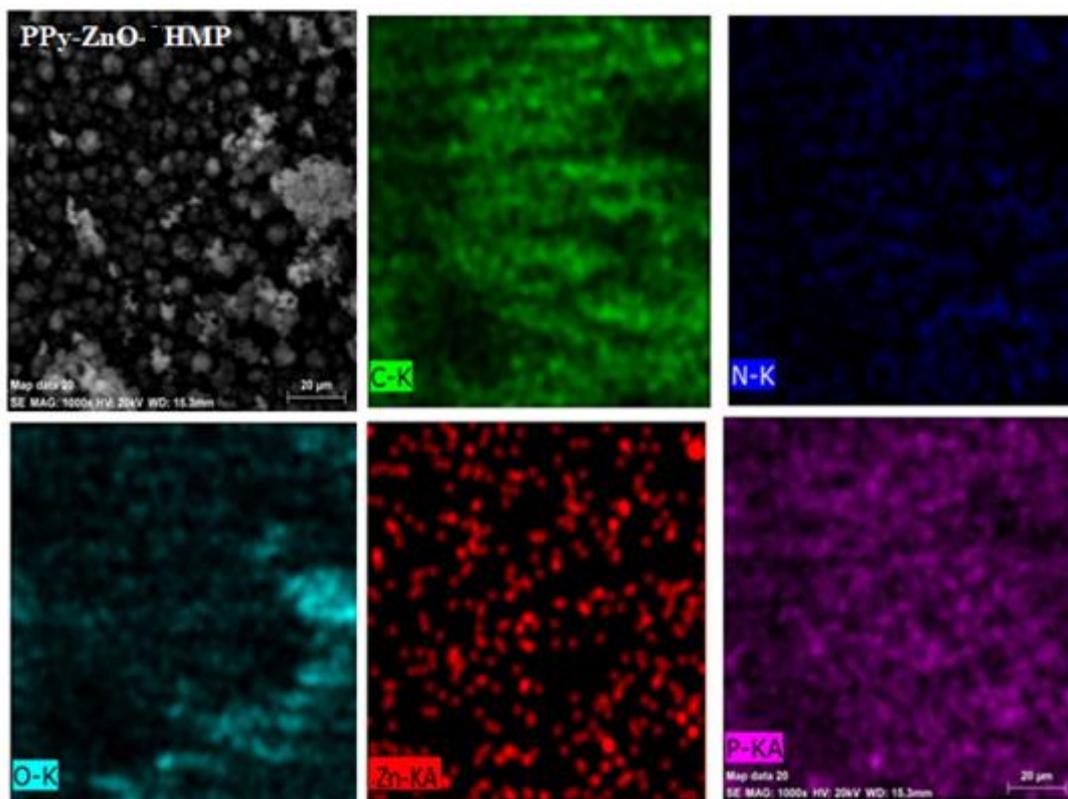


Figure III 12: Images MEB et cartographies des éléments de composition de PPy-ZnO-HMP.

III.4.5 Caractérisations par FTIR

La figure III.13 regroupe les spectres FTIR de ZnO, PPy, PPy-ZnO et PPy-ZnO-HMP. Le spectre FTIR de ZnO montre deux pics d'absorption à 503 cm^{-1} et 876 cm^{-1} qui sont attribués aux vibrations Zn-O [27]. En plus une bande large observée à 3363 cm^{-1} qui est probablement due à l'humidité adsorbée à la surface de l'oxyde [28]. D'autres pics observés dans la région des vagues supérieures ($2800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$) ainsi que dans la région intermédiaire ($1050\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$) qui sont attribuée aux vibrations des ions d'impuretés.

Sur le spectre FTIR de PPy, une bande est observée à $3495,4\text{ cm}^{-1}$ correspond au vibration d'étirement de la liaison N-H confirmant la formation de PPy. Les bandes situées à $1717,3\text{ cm}^{-1}$ et 1650 cm^{-1} sont habituellement attribués à la vibration d'étirement de C=C et

C-C dans le cycle pyrrole [29]. De plus, les bandes situées à $515,17\text{ cm}^{-1}$, $869,4\text{ cm}^{-1}$ et 1015 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations de flexion C-H dans le plan et d'élongation aromatiques respectivement. La bande à 1468 cm^{-1} est associée aux vibrations C-N d'élongation aromatique du pyrrole.

Les spectres relatifs aux composites PPy-ZnO et PPy-ZnO-HMP montrent un changement au niveau du nombre de bandes ainsi qu'à l'intensité des pics en comparaison avec celles du PPy. Cependant les pics correspondant au ZnO sont quasiment absents dans les composites.

l'évolution de l'intensité et la position des pics suggèrent une forte interaction chimique entre le PPy et le ZnO conduisant au changement de conformation du polymère. Également, un élargissement plus important des pics de PPy-ZnO-HMP est observé ce qui indique que les nanoparticules ZnO sont incorporés avec succès dans la matrice polymérique PPy.

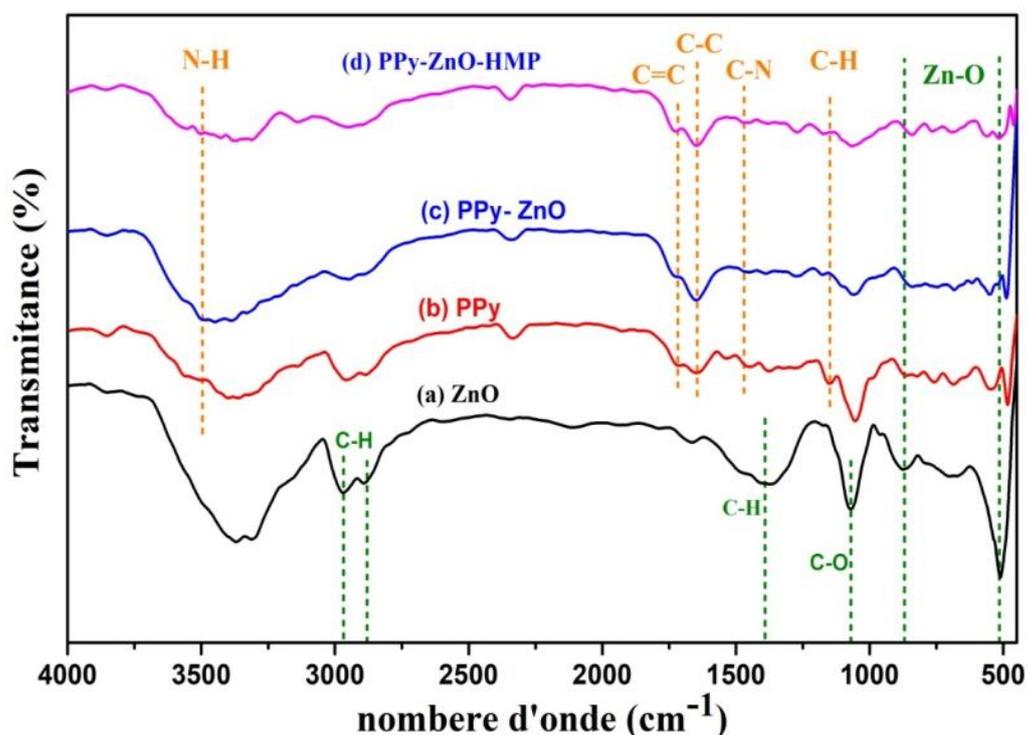


Figure III 13: Spectre FTIR de ZnO (a), PPy pur (b), PPy-ZnO (c) et PPy-ZnO-HMP.

III.4.6 Caractérisations par UV-Visible

Les films de ZnO, de PPy et des composites PPy-ZnO, PPy-ZnO-HMP ont été également caractérisés par spectrométrie UV-visible (Figure III.14). Le spectre de PPy montre un pic d'absorption à 450 nm attribué à la transition électronique $\pi - \pi^*$ [30]. Pour l'oxyde de zinc, l'absorption est située à 377 nm lié à la structure de bande du semi-conducteur métallique [31].

Dans le cas des nanocomposites PPy-ZnO et PPy-ZnO-HMP, les deux pics d'absorption caractéristiques de ZnO et PPy sont présent sur leurs spectres et sont situés à 341 nm et à 450 nm respectivement. La position de ces pics est décalée de (377 nm à 341 nm) et de (489 nm

à 450 nm) dû à l'interaction entre la bande électronique des nanoparticules de ZnO et le nuage π de la chaîne PPy [32].

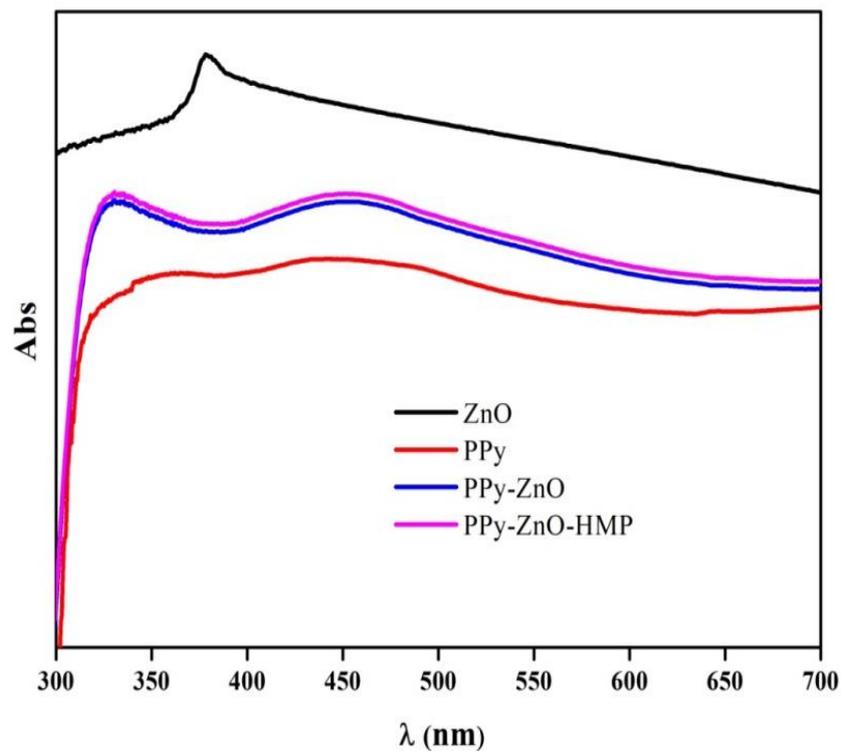


Figure III 14: Spectres UV-visible de ZnO, PPy, PPy-ZnO et PPy-ZnO-HMP.

L'énergie du gap ou de bande interdite du ZnO, du PPy, des composites PPy-ZnO et PPy-ZnO-HMP peut être déduite des courbes de Tauc (Figure III.15) en utilisant la relation:

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (1)$$

Où :

A : est une constante

α : est le coefficient d'absorption optique

$h\nu$: est l'énergie du photon

E_g : est d'énergie de la bande interdite.

Les valeurs d'énergie de la bande interdite obtenues sont de 2,56; 1,70 ; 2,43 et 2,30 eV pour ZnO, PPy, PPy-ZnO et PPy-ZnO-HMP respectivement. La diminution de la valeur de la bande interdite du composite PPy-ZnO-HMP par rapport au PPy-ZnO suggère que le SHMP

joue un rôle crucial dans l'amélioration de ses propriétés optiques.

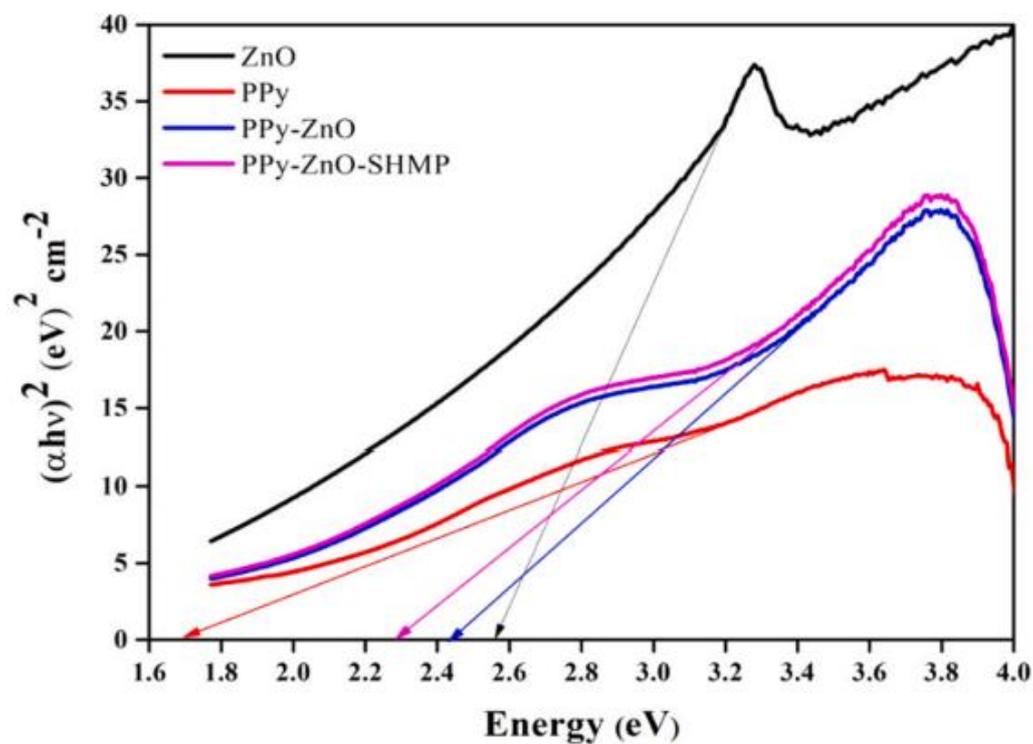


Figure III 15: Détermination de l'énergie de bande interdite de ZnO, PPy, PPy-ZnO et PPy-ZnO-HMP.

Références

- [1] T. Frade, D. Siopa, A.F. Martins, J.F.C. Carreira, J. Rodrigues, N. Ben Sedrine, M.R. Correia, T. Monteiro, R. Tena-Zaera, A. Gomes, J. Electrochem. Soc. 165 (2018) D595.
- [2] A. Burgos, R. Schrebler, G. Cáceres, E. Dalchiele, H. Gómez, Int. J. Electrochem. Sci. 13 (2018) 6577–6583.
- [3] W.-C. Yu, N. Sabastian, W.-C. Chang, C.-Y. Tsia, C.-M. Lin, J. Nanosci. Nanotechnol. 18 (2018) 56–61.
- [4] R. Wahab, Y.-S. Kim, K. Lee, H.-S. Shin, J. Mater. Sci. 45 (2010) 2967–2973.
- [5] Q.X. Zhao, P. Klason, M. Willander, Appl. Phys. A. 88 (2007) 27–30.
- [6] B. Duran, G. Bereket, M. C. Turhan, S. Virtanen. Thin Solid Films 519 (2011) 5868.
- [7] J. L. Camalet, J. C. Lacroix, S. Aeiyaich, K. Chane-Ching, P. C. Lacaze. Synthetic Metals 93 (1998) 133.
- [8] T. Siva, K. Kamaraj, S. Sathiyarayanan. Progress in Organic Coatings 77 (2014) 1804.
- [9] A. Yagan, N. Q. Pekmez, A. Yildiz, Electrochim. Acta 51 (2006) 2949.
- [10] N. T. L. Hien; Thèse de doctorat. Université Pierre Et Marie Curie, Paris 6 (2002).
- [11] B. Narayanasamy, S. Rajendran. Progress in Organic Coatings 67 (2010) 246.
- [12] K. Kamaraj, V. Karpakam, S. Sathiyarayanan, G. Venkatachari, Mater. Mater. Chem. Phys. 122 (2010) 123.
- [13] T.D. Nguyen; Thèse de doctorat, Université Paris 7, (2001).
- [14] N. M. Martyak, et al. Progress in Organic Coatings 45 (2002) 23.
- [15] H. Ngyen T. Lia, C. Deslouis, Q. Le Xuan Electrochimica Acta 46 (2011) 4259.
- [16] J. Xu, Y. Zhang, Y. Tang, H. Cang, W. Jing, Ind. Eng. Chem. Res. 53 (2014) 18473–18480.
- [17] M. Sabouri, T. Shahrabi, H.R. Faridi, M.G. Hosseini, Prog. Org. Coatings. 64 (2009) 429–434.
- [18] A.A. Ganash, F.M. Al-Nowaiser, S.A. Al-Thabaiti, A.A. Hermas, Prog. Org. Coatings. 72 (2011) 480–485.
- [19] J. Xu, Y. Zhang, Y. Tang, H. Cang, W. Jing, Ind. Eng. Chem. Res. 53 (2014) 18473–

- 18480.
- [20] Z. Chen, W. Yang, B. Xu, Y. Guo, Y. Chen, X. Yin, Y. Liu, *Prog. Org. Coat.* 122 (2018) 159–169.
- [21] D. Ghosh, P.S. Sardar, M. Biswas, A. Mondal, N. Mukherjee, *Mater. Chem. Phys.* 123 (2010) 9–12.
- [22] A. Ganash, *J. Nanomater.* 2014 (2014) 1–8.
- [23] X. Li, I. Zhitomirsky, *J. Power Sour.* 221 (2013) 49–56.
- [24] B. Zeybek, E. Aksun, A. Üge, *Mater. Chem. Phys.* 163 (2015) 11–23.
- [25] M. Bazzaoui, L. Martins, E.A. Bazzaoui, J.I. Martins, *Electrochim. Acta* 47 (2002) 2953–2962.
- [26] Y. Chen, Z. Zhao, C. Zhang, *Synth. Met.* 163 (2013) 51–56.
- [27] A. Batool, F. Kanwal, M. Imran, T. Jamil, S.A. Siddiqi, *Synth. Met.* 161 (2012) 2753–2758.
- [28] K. Raja, P.S. Ramesh, D. Geetha, T. Kokila, R. Sathiyapriya, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 136 (2015) 155–161.
- [29] S. Satpal, A. Bhopale, P. Deshpande, A. Athawale, *J. Appl. Polym. Sci.* 137 (2020) 48319.
- [30] G. Street. *Handbook of Conducting Polymers*, Dekker, New York, 1986.
- [31] S. Dutta, B.N. Ganguly, *J. Nanobiotechnol.* 10 (2012) 1–10.
- [32] R. Singh, R.B. Choudhary, R. Kandulna, *J. Mol. Struct.* 1156 (2018) 633–644.

CHAPITRE IV
APPLICATION : PROTECTION
DES ACIER DOUX CONTRE LA
CORROSION

Le pouvoir protecteur des films de PPy, PPy-ZnO et PPy-ZnO-HMP élaborées sur l'acier doux, ont été évalué par plusieurs techniques d'analyses telles que le potentiel libre en fonction de temps $E_{lib} = f(t)$, courbes de polarisation (Tafel) et diagrammes d'impédance électrochimique.

IV. Etude de la protection contre la corrosion de l'acier doux par des films de : PPy, PPy-ZnO et PPy-ZnO-HMP

IV.1.1 Evolution du potentiel libre en fonction de temps (E_{lib})

Le potentiel de corrosion est une indication importante de l'activité des dépôts dans l'environnement corrosif. L'évolution du potentiel en circuit ouvert des dépôts en fonction du temps en milieu chloruré résulte des réactions qui se déroulent à l'interface polymère/solution. La mesure de le E_{lib} est une technique efficace pour étudier le comportement de corrosion des dépôts, car il est bien connu que le E_{lib} mesuré dans l'électrolyte est le potentiel d'équilibre des réactions cathodiques et anodiques et peut être identifié comme le potentiel de corrosion libre de l'échantillon.

Après l'électrodéposition des films de PPy, PPy-ZnO et PPy-ZnO-HMP sur l'électrode en acier, les échantillons ont été immergés dans une solution de NaCl à 3.5 % en poids et le potentiel de circuit ouvert E_{lib} a été enregistré dans (Figure IV.1).

Les courbes correspondantes à l'acier et à différentes revêtements montrent, au début, les valeurs de potentiels diminuent vers le sens cathodique après 10 min d'immersion, puis on a obtenu des potentiels stables pendant trois heures d'immersion. Dans les mêmes conditions, le potentiel de corrosion de tous les échantillons est plus positif que celui du substrat en acier. Cependant, le potentiel de circuit ouvert de PPy-ZnO et PPy-ZnO-HMP ont pu maintenir des valeurs de potentiels plus nobles par rapport au PPy et acier en raison de l'effet barrière du ZnO [1].

Lorsque le revêtement contient du ZnO, le Zn s'oxyde en Zn^{2+} agissant comme cation. Ces cations empêchent la corrosion du substrat en acier [2]. Surtout pour le revêtement de PPy-ZnO-HMP, la valeur E_{CPO} a été atteint des valeurs plus nobles, ce qui traduit par de meilleures propriétés protectrice.

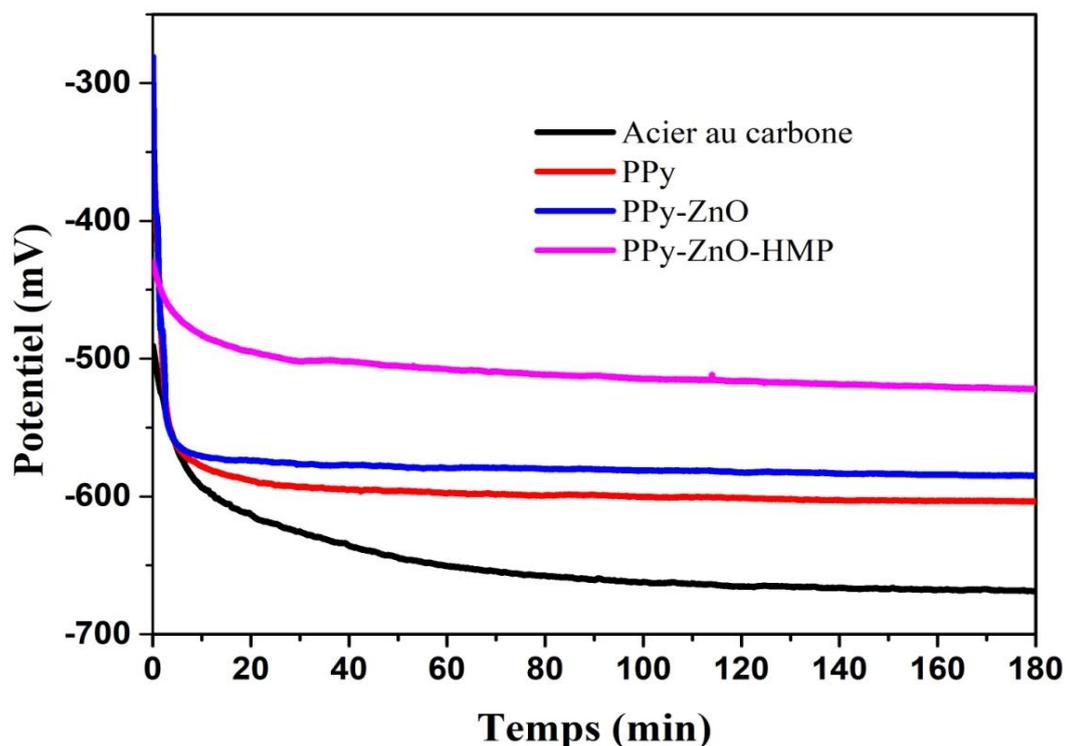


Figure IV 1: Potentiel libre pour acier doux, PPy, PPy-ZnO et PPy-ZnO-HMP dans une solution de NaCl à 3.5% après 3 h d'immersion.

IV.1.2 Mesures des courbes de polarisation

Le tracé des courbes de polarisation obtenues à partir des techniques les plus couramment utilisées en électrochimie pour déterminer les paramètres de polarisation tels que la densité de courant (i_{corr}), potentiel de corrosion (E_{corr}), la résistance de polarisation (R_p), les pentes anodique (β_a) et cathodique (β_c) et la vitesse de corrosion (V_{corr}) sont rassemblées dans le tableau IV.1.

Cette technique peut être utilisée pour comparer les performances de protection contre la corrosion de différents types de films de revêtement [3]. Les courbes de la (Figure IV. 2) montrent que les potentiels de corrosion (E_{corr}) des films de PPy et PPy-ZnO tend vers des valeurs de potentiels positifs et les densités de courant de corrosion (i_{corr}) se trouvent inférieures à celle de l'acier doux, qui révèle une amélioration de la résistance à la corrosion et une réduction significative de la vitesse de corrosion.

Le film de PPy-ZnO-HMP présente une résistance de polarisation plus élevée et une densité de courant de corrosion plus faible par rapport au film de PPy et au substrat, indiquant que SHMP offert au composite une meilleure propriété protectrice [4].

On peut en conclure que la protection anodique et l'effets barrière sont les deux facteurs les plus importants pour l'amélioration des propriétés de protection des revêtements composites contre la corrosion. Autrement dit la protection électrochimique justifiée l'augmentation du potentiel de corrosion et la formation d'une couche passive à la surface du métal. De plus, le revêtement PPy-ZnO-HMP a fourni des meilleures caractéristiques morphologiques pour protéger l'acier doux contre la corrosion en raison de l'effet bénéfique de SHMP dans la dispersion de ZnO afin de former un revêtement de surface lisse et dense.

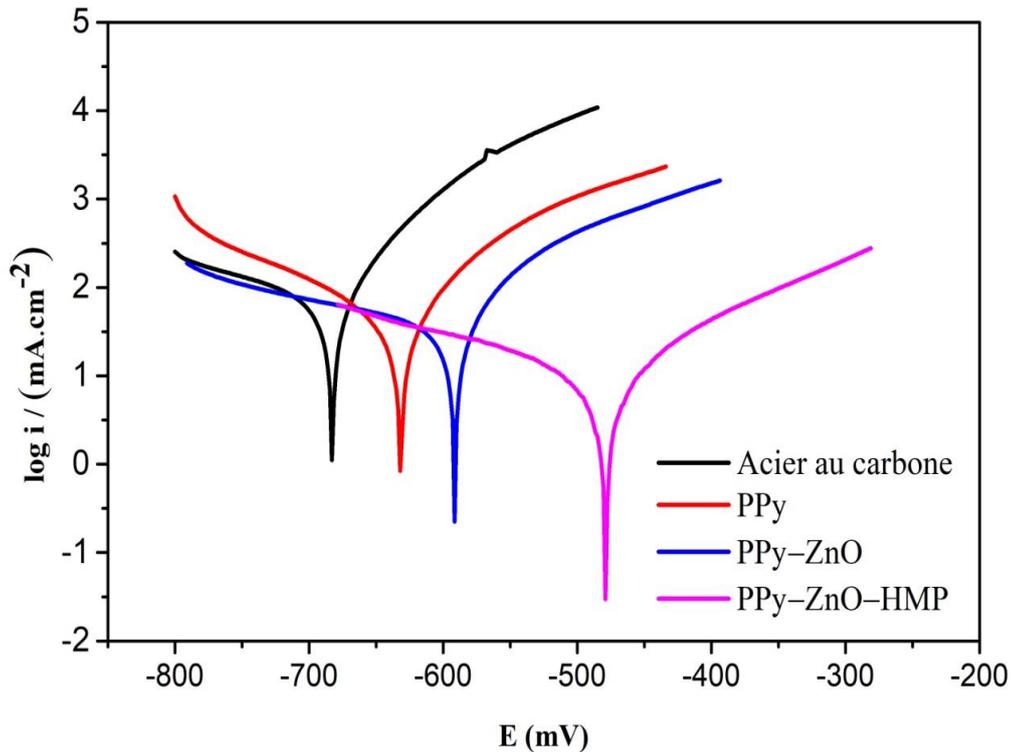


Figure IV 2: Diagramme de Tafel d'acier doux non revêtu, et revêtu avec PPy, PPy-ZnO et PPy-ZnO-HMP.

Le Tableau IV.1 rassemble les valeurs associées aux paramètres électrochimiques déterminées à partir de ces courbes.

Tableau IV 1: Paramètres de polarisation électrochimique de l'acier doux et des films de PPy, PPy-ZnO et PPy-ZnO-HMP.

Electrodes	E_{corr} (mV)	i_{corr} ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	R_p ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)	β_a ($\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1}$)	β_c ($\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1}$)	V_{corr} ($\mu\text{m}/\text{an}$)	EI %
Acier doux	-682.7	67.8	267.09	61.6	-231	792.8	-
PPy	-631.7	48.8	472.98	83	-165.8	571.1	0,28
PPy-ZnO	-591.4	34.9	591.4	72.3	-339.4	407.7	0,49
PPy-ZnO-HMP	-480.6	10.36	2860	127.2	-247.4	121.1	0,85

IV.1.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une technique importante pour expliquer les propriétés d'interface film/solution, et aussi est un outil puissant pour étudier la protection contre la corrosion des revêtements [5].

La (Figure IV.3) représente les diagrammes de Nyquist relatifs à une électrode d'acier doux sur laquelle est déposée les différents films, immergé dans une solution NaCl 3,5 % pendant trois heures d'immersion. Les courbes de Nyquist ont été enregistrées sur une gamme de fréquences comprise entre 100 kHz et 10 mHz, au potentiel d'abandon avec une perturbation de 10 mV.

L'acier non revêtu, montre un seul demi-cercle qui est lié à l'interface électrode/solution. Dans le cas des électrodes en acier doux revêtues, deux demi-cercles apparaissent à des fréquences élevées et moyennes correspondant à l'interface revêtement/solution et à l'interface métal/polymère respectivement [6].

Les tracés expérimentaux d'impédance de Nyquist ont été ajustés aux modèles de circuit équivalent donnés dans la (Figure IV.4) en utilisant le logiciel ZSimpWin 3.21. Les modèles de circuit équivalent (Figure IV.4a et 4b) sont les plus utilisés pour décrire le mécanisme de corrosion des électrodes en solution et métal/polymère respectivement [7-10].

Ces modèles de circuit équivalent sont composés d'une résistance de solution (R_s), d'une résistance de transfert de charge (R_{ct}), d'une capacité électrique à double couche (CPE_{dl}) formée à l'interface métal/solution, d'une résistance de revêtement (R_{pore}) et d'une capacité de revêtement (C_c) [11]. Un élément à phase constante (EPC) est utilisé au lieu d'une capacité pure en raison de la réponse capacitive non idéale du système de corrosion.

En général, une (R_{pore}) plus élevée et un (C_c) plus faible impliquent qu'une petite quantité d'électrolyte a pénétré à travers les pores du revêtement organique [12]. (CPE_{dl}) est utilisée pour donner des informations qui permet de décrire le revêtement de la surface du substrat métallique. L'augmentation des valeurs de (CPE_{dl}) est liée à la diffusion significative de l'électrolyte jusqu'à l'interface surface métallique/revêtement [13].

À partir des tracés de Nyquist de tous les aciers doux revêtus, deux boucles bien définies (demi-cercles) sont observées dans les régions de basse et haute fréquence, correspondant respectivement à la propriété de barrière du revêtement et au processus de corrosion de l'interface métal/solution [14]. Le diamètre du demi-cercle est associé à la résistance de polarisation (R_p) et donc à la vitesse de corrosion, plus le diamètre du demi-cercle est grand, plus la vitesse de corrosion est faible [15].

Comme on peut le voir sur la figure IV.4, le diamètre de la boucle capacitive pour le substrat non revêtu (Acier doux) était plus petit que celui du PPy et du PPy-ZnO, ce qui indique sa faible résistance à la corrosion et, finalement, le processus de corrosion dans lequel le fer commence à se dissoudre sous l'effet des ions chlorure. D'autre part, le revêtement PPy-ZnO-HMP a montré une grande adhérence du film sur la surface du substrat, la résistance à la polarisation (R_p) la plus élevée et la vitesse de corrosion la plus faible, ce qui démontre son efficacité de protection contre la corrosion [16].

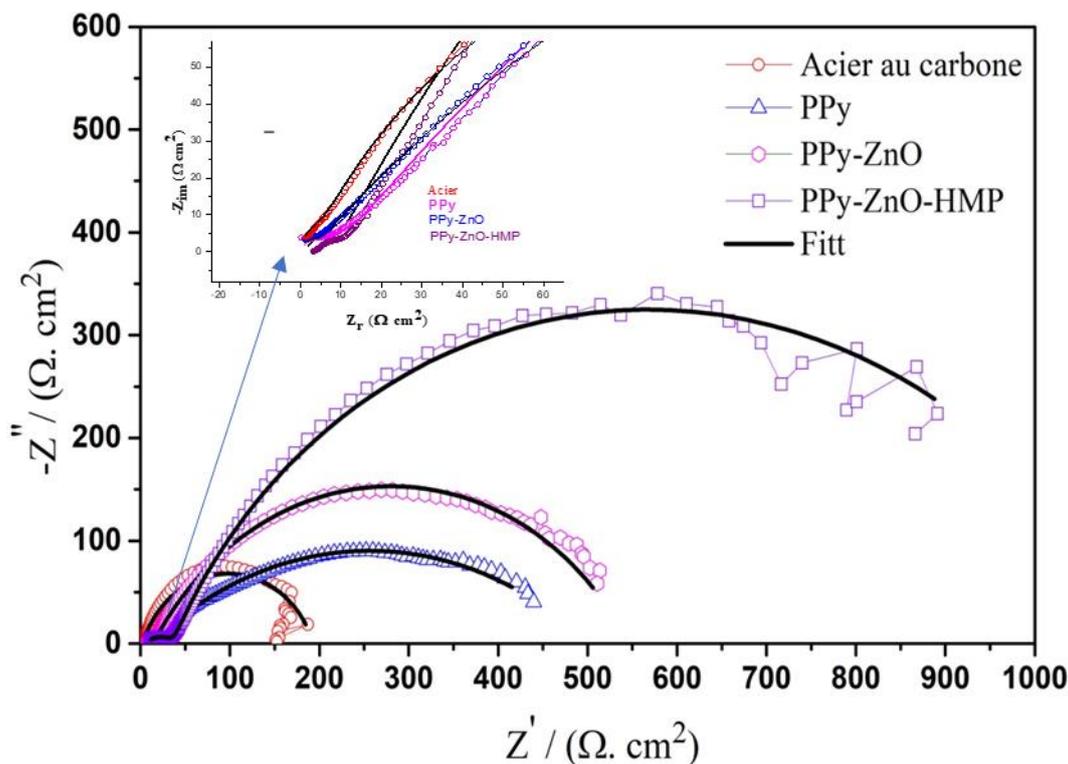


Figure IV 3: Plot Nyquist d'acier doux non revêtu, et revêtu avec PPy, PPy-ZnO et PPy-ZnO-HMP.

D'après les résultats présentés dans le tableau VI.2, il a pu être observé que la valeur de (R_{ct}) de l'acier doux a augmenté de $191,1 \Omega \text{ cm}^2$ jusqu'à $1101 \Omega \text{ cm}^2$ pour l'acier doux revêtu de PPy-ZnO-HMP.

Les valeurs (R_{ct}) plus élevées indiquent la formation d'une couche passive stable dans l'interface polymère/électrode et les capacités plus faibles caractérisent la diffusion limitée des ions corrosifs à travers les trous et les défauts du polymère [17].

En outre, il a pu être observé dans le tableau IV.2, que (R_{pore}) des revêtements PPy a augmenté dans une certaine mesure et a affiché une valeur beaucoup plus élevée par rapport à celle du substrat non revêtu (acier doux).

En revanche, les revêtements PPy-ZnO et PPy-ZnO-HMP ont présenté des valeurs beaucoup plus élevées de (R_{pore}) révélant les revêtements les moins poreux dans lesquels la pénétration des espèces corrosives dans le substrat en acier doux est limitée [18], ainsi que les valeurs plus faibles de (C_c), la faible affinité vers l'absorption de l'électrolyte, conduisant à un revêtement stable à l'interface métallique [19].

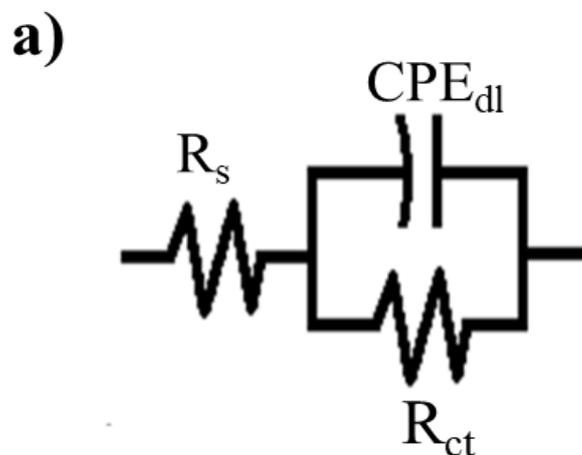
Plus précisément, le revêtement composite PPy-ZnO-HMP offre une meilleure performance de protection contre la corrosion grâce à la contribution du tensioactif SHMP dans l'amélioration des propriétés d'adhésion [20].

De plus, le tensioactif SHMP a assuré une bonne dispersion des nanoparticules de ZnO qui, à leur tour, bouchent les trous du revêtement PPy et bloquent les canaux de perméabilité du milieu corrosif.

Tableau IV 2: Paramètres EIS ajustés par les circuits équivalents.

Simple	R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	C_c ($\Omega^{-1} \cdot \text{S}^n \cdot \text{cm}^{-2}$)	n_1	R_{pore} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE_{dl} ($\Omega^{-1} \cdot \text{S}^n \cdot \text{cm}^{-2}$)	n_2	R_{ct} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
Acier doux	2,03	$4,7 \cdot 10^{-4}$	0,8	0,01	—	—	191,1
PPy	10,08	$8,5 \cdot 10^{-4}$	0,9	2,80	$8,98 \cdot 10^{-3}$	0,4	486,1
PPy-ZnO	8,94	$6,71 \cdot 10^{-4}$	0,5	8,64	$2,83 \cdot 10^{-3}$	0,7	547,7
PPy -ZnO-HMP	5,29	$3,13 \cdot 10^{-4}$	0,8	34,6	$1,18 \cdot 10^{-3}$	0,8	1101

Dans ce cas, le circuit électrique équivalent (CEE) employé pour ce système est présenté sur la figure (IV.4).



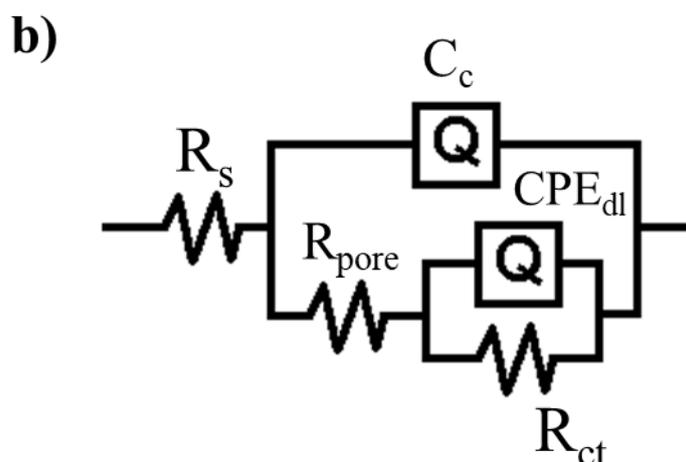


Figure IV 4: Modèles de circuits équivalents (a) pour l'électrode acier doux, (b) pour les électrodes PPy, PPy-ZnO et PPy-ZnO-HMP.

IV.2 Comportement vis-à-vis de la corrosion des films par immersions

IV.2.1 Mesures d'impédance électrochimique

Nous avons évalué la stabilité des revêtements obtenus PPy, PPy-ZnO et PPy-ZnO-HMP, ont été enregistrés à différents temps d'immersion (6h, 12 h, 24h et 48 h) dans le milieu corrosif (NaCl 3,5%), par des mesures d'impédance électrochimique. Les figures IV.5, IV.6 et IV.7, illustrent les spectres (Nyquist et Bode) obtenus. Le circuit électrique équivalent pour tous les figures qui est similaire à celui de la figure IV.4b.

Les diagrammes de Nyquist sont constitués de deux boucles capacitatives non idéales pour tous les films émergés à différents temps d'immersion. Le tableau IV.3 répertorie les paramètres d'impédance, pour l'électrode revêtu avec PPy émergée dans une solution corrosive, le processus redox se produit entre le revêtement polymère et la solution (Figures IV.5), ont montré les valeurs R_{pore} des films PPy a commencé à diminuer après 12h d'immersion jusqu'à 48h, ce qui a été causée par la pénétration des ions corrosifs dans les revêtements et le film passif déjà formé (FeC_2O_4) puis se décompose en Fe^{2+} et $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$.

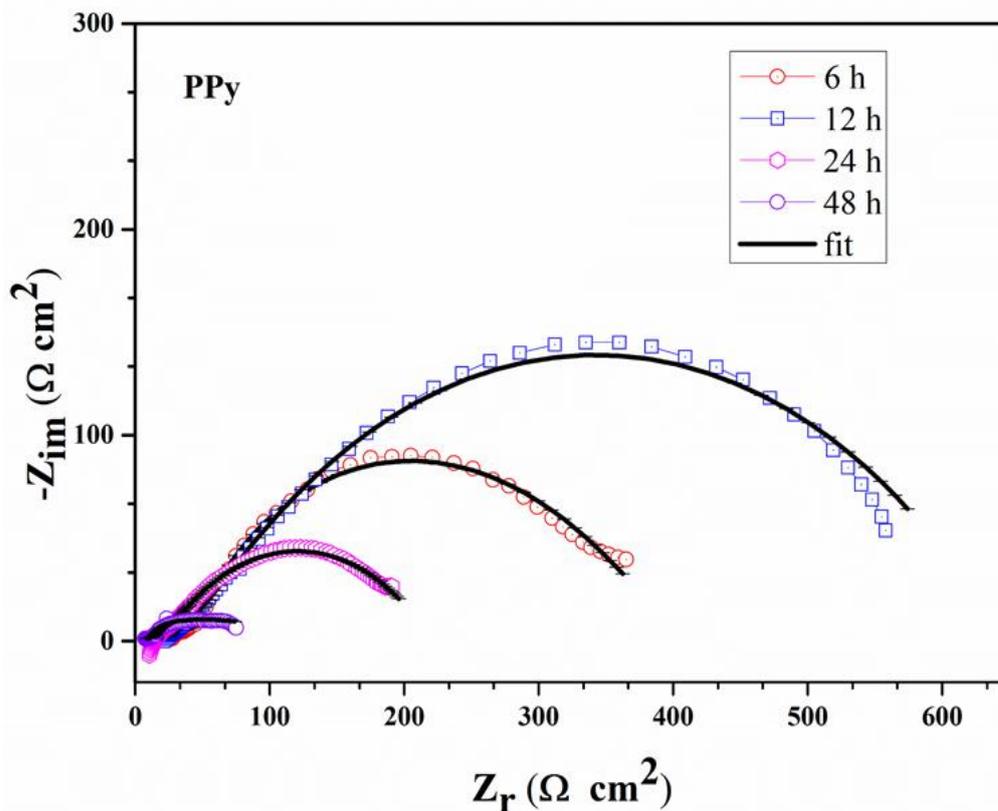
En présence des nanoparticules de l'oxyde de zinc qui joue un rôle d'une résistance à la corrosion afin d'empêcher la pénétration d'électrolyte corrosif dans le revêtement (Figure IV.6). La valeur de la résistance de revêtement (R_{pore}) du film PPy-ZnO augmente avec le temps

d'immersion prolongé et atteint sa valeur maximale à 12h d'immersion ; au-delà de cette valeur optimale, les valeurs de R_{pore} diminuent au long temps d'immersion (24h et 48h).

L'augmentation de la valeur R_{pore} indique que les pores ont été bouchés par les produits de corrosion, ce qui a rendu la pénétration de milieu corrosif difficile [21].

Dans le cas de présence d'un agent dispersant l'hexamétaphosphate de sodium (SHMP), en revanche, la valeur R_{pore} du film PPy-ZnO-HMP a augmenté avec le temps l'immersion jusqu'à 12 h par rapport aux films de PPy et PPy-ZnO indiquant que le film PPy-ZnO-HMP pourrait maintenir une capacité de protection plus élevée. Plus la valeur C_c des revêtements est élevée, plus l'affinité avec l'absorption d'électrolyte est grande [22].

D'après le tableau IV.3, la valeur R_{ct} du film PPy-ZnO-HMP était toujours supérieure à celle des PPy-ZnO, indiquant le degré du taux de transfert d'électrons entre le métal et le revêtement était plus faible. Ce phénomène a montré que les films PPy-ZnO-HMP avaient une meilleure performance anti-corrosion en empêchant le processus de transfert de charge [23].



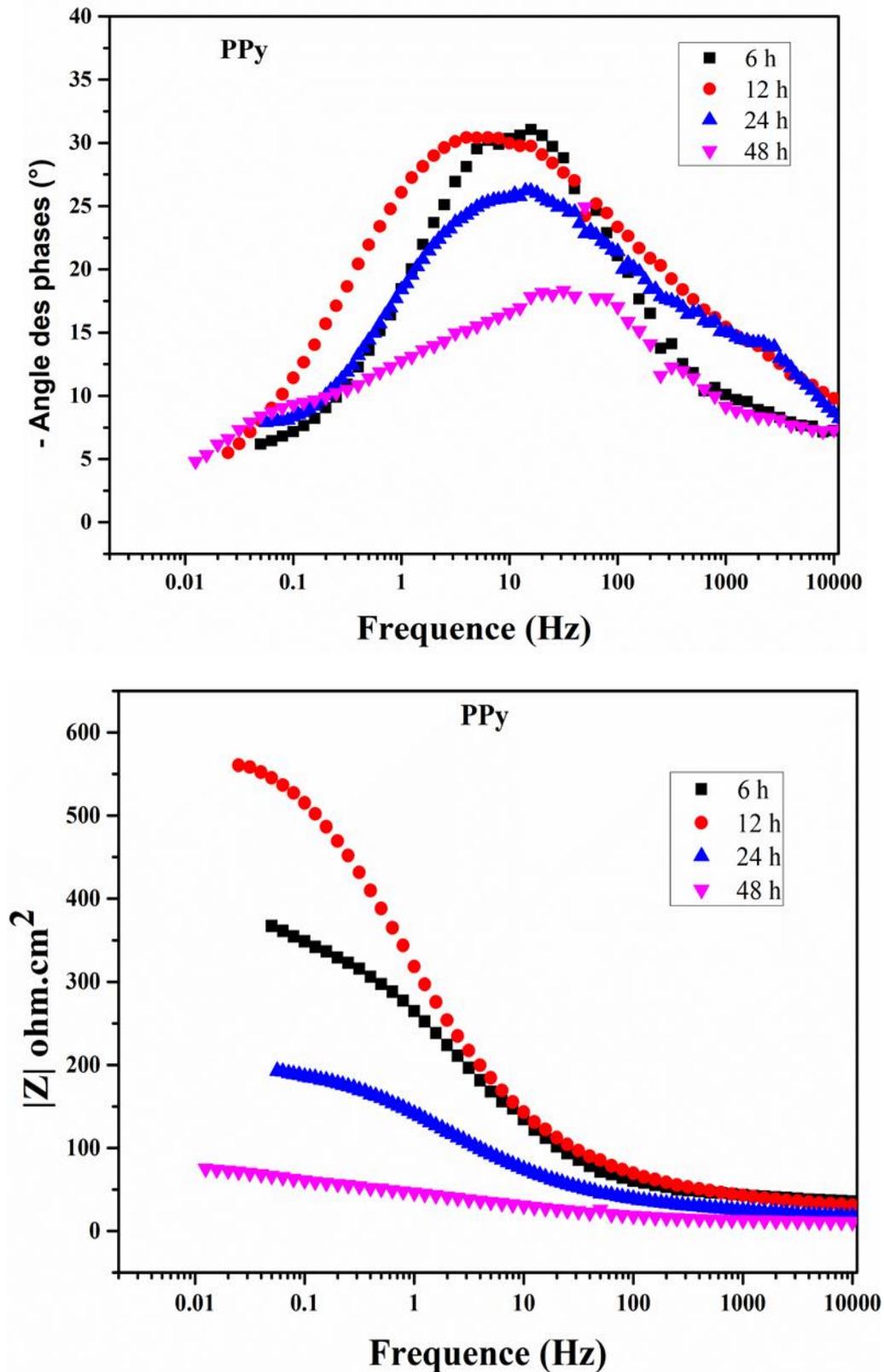
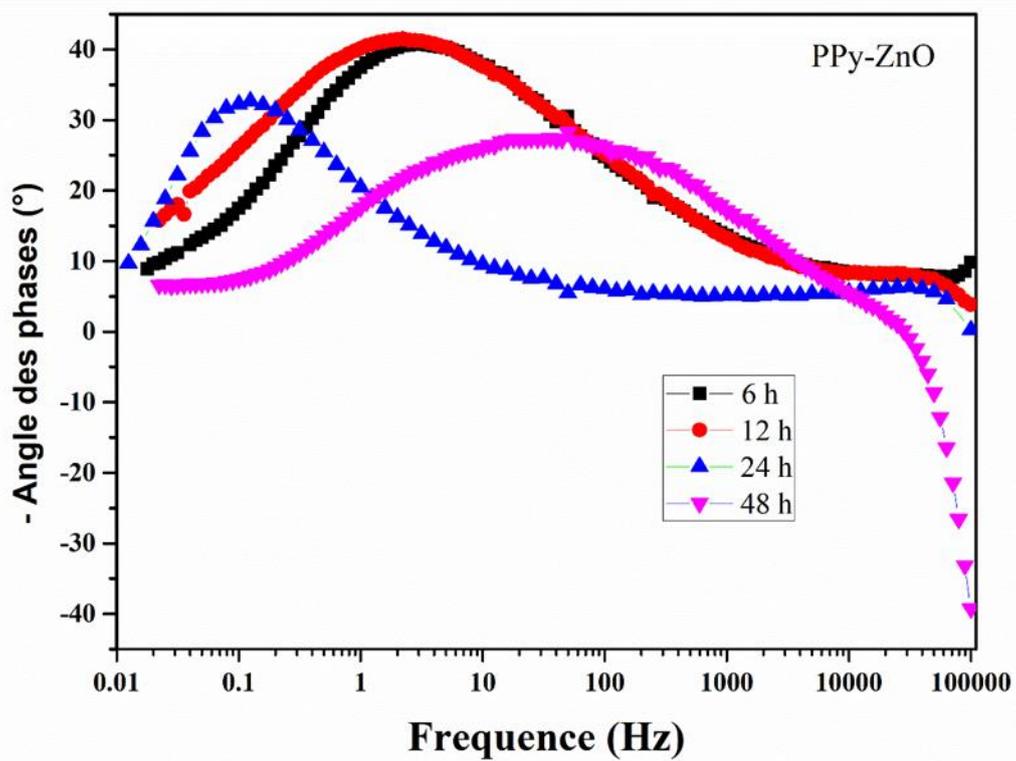
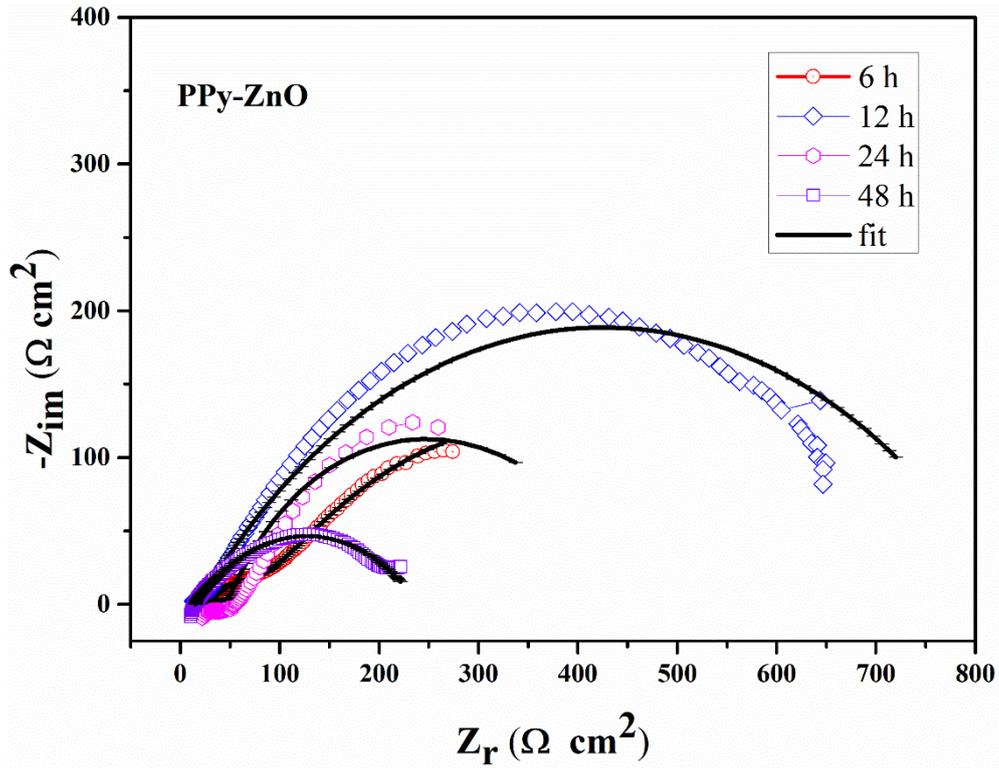


Figure IV 5: Diagrammes d'impédance dans les plans Nyquist et Bode, du système PPy, enregistrés au cours du temps d'immersion dans une solution NaCl 3,5 %.



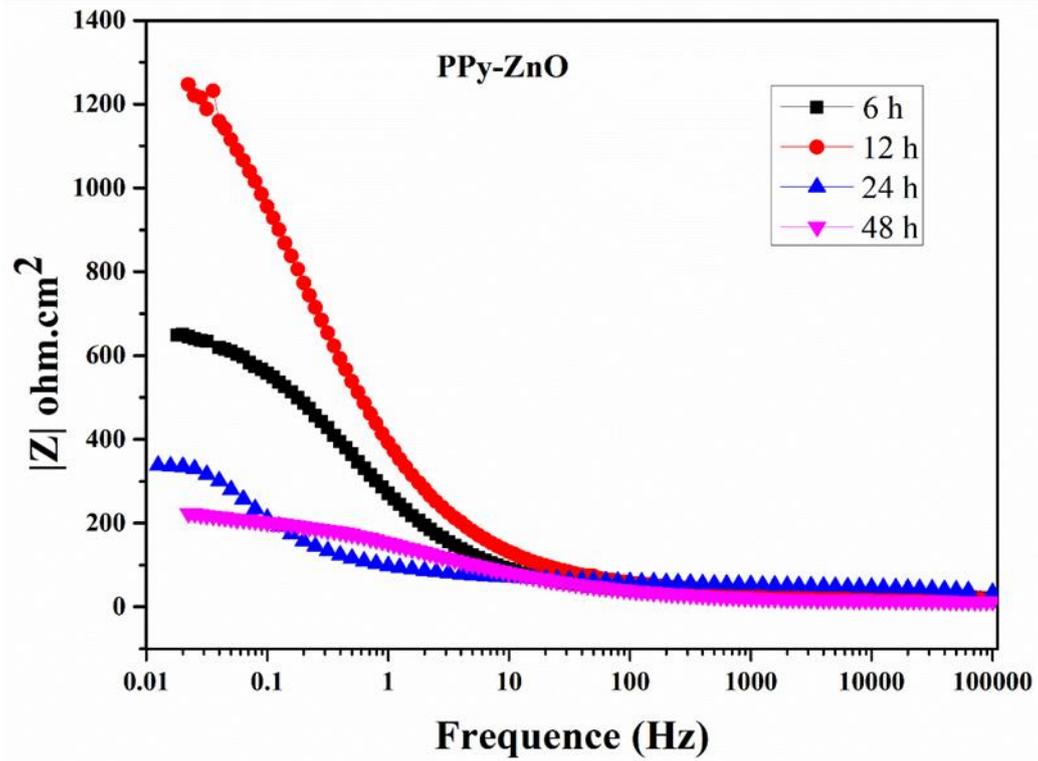
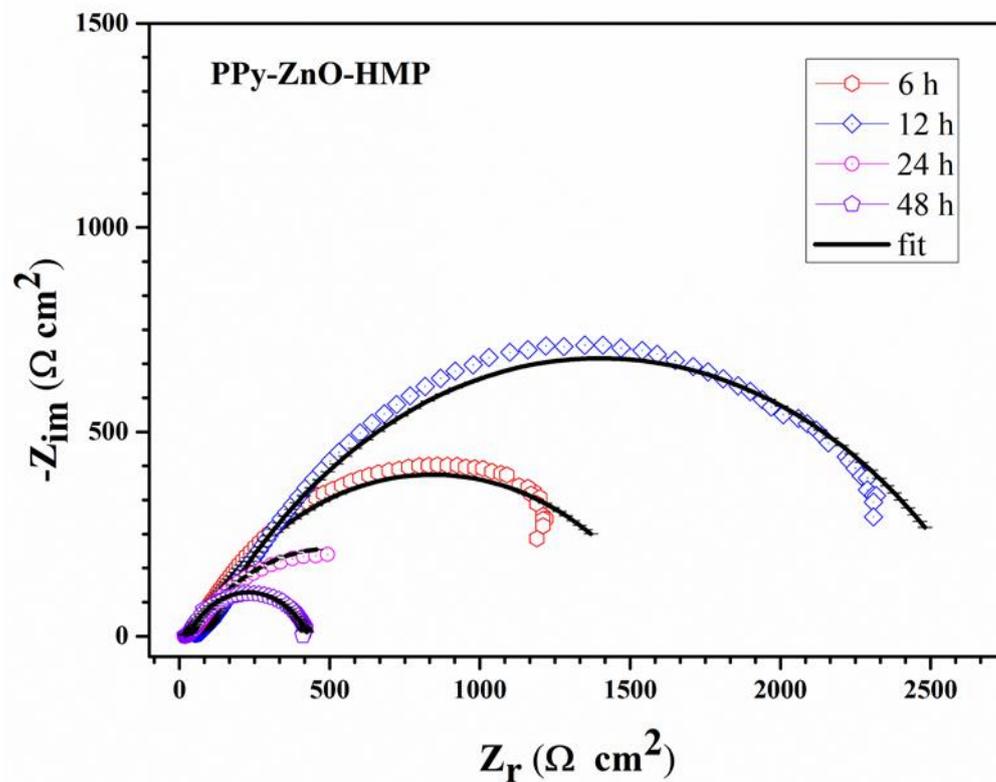


Figure IV 6: Diagrammes d'impédance dans les plans Nyquist et Bode, du système PPy-ZnO, enregistrés au cours du temps d'immersion dans une solution NaCl 3,5 %.



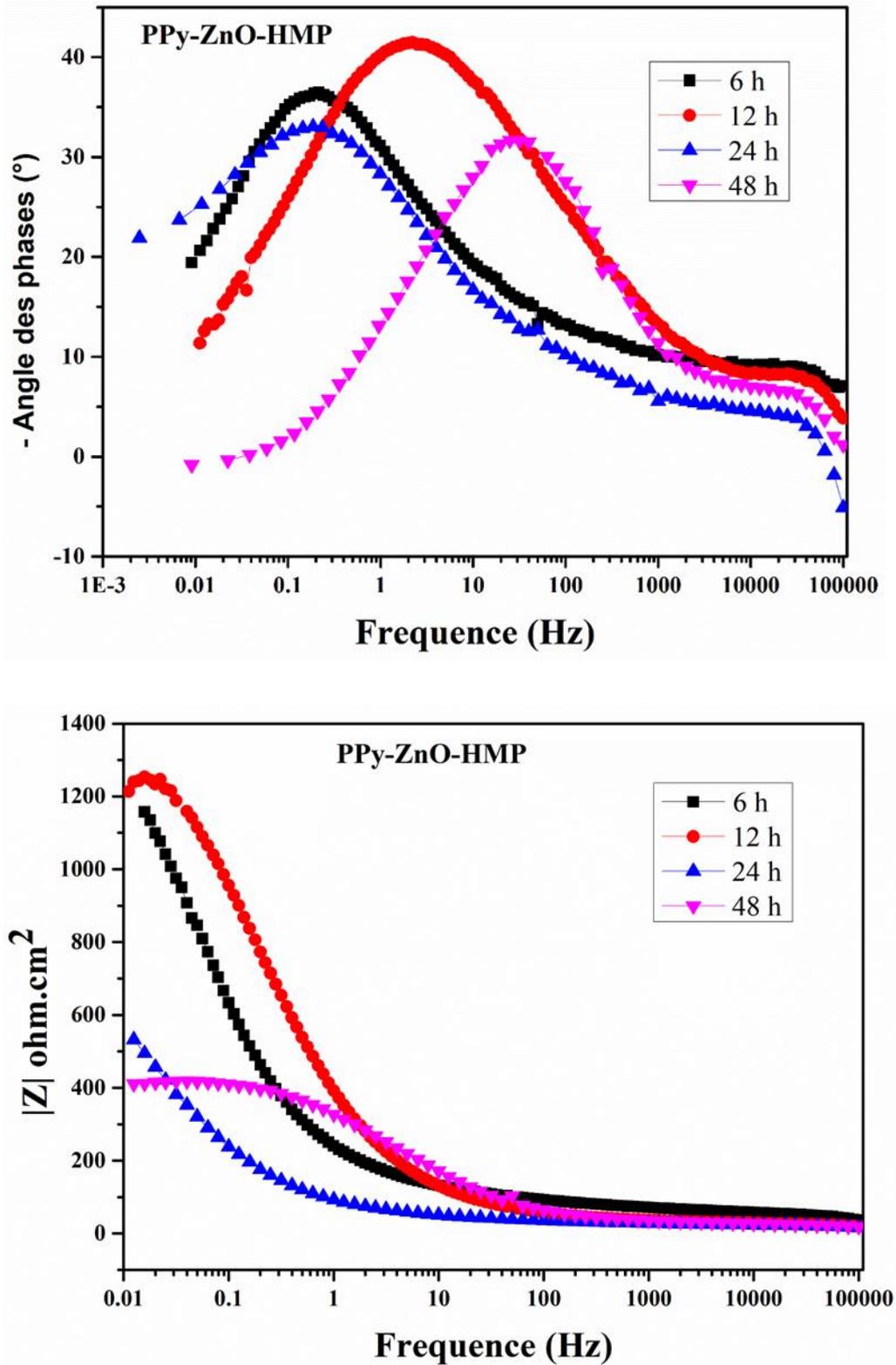


Figure IV 7: Diagrammes d'impédance dans les plans Nyquist et Bode, du système PPy-ZnO-HMP, enregistrés au cours du temps d'immersion dans une solution NaCl 3,5 %.

Les diagrammes de Bode, montrent que le module en fonction de la fréquence augmente au cours du temps d’immersion (6 h et 12 h) des revêtements PPy, PPy-ZnO et PPy-ZnO-HMP respectivement, traduisant l’accroissement de l’efficacité du dépôt. Les angles des phases augmentent aussi indiquant que le revêtement ne subit pas une dégradation et garde son efficacité au cours du temps d’immersion.

Les valeurs de ces angles restent toujours inférieures à 50°. Un tel comportement indique que les capacités ne sont pas idéales. Les explications les plus communément admises sont : l’hétérogénéité de la surface, la porosité et le transport de la masse.

Le tableau IV.3 rassemblent les paramètres du CEE obtenus à partir de la modification des spectres d’impédance expérimentaux relatifs pour les différents films.

Tableau IV.3 : Paramètres EIS ajustés par les circuits équivalents pour films de PPy, PPy-ZnO et PPy-ZnO-HMP.

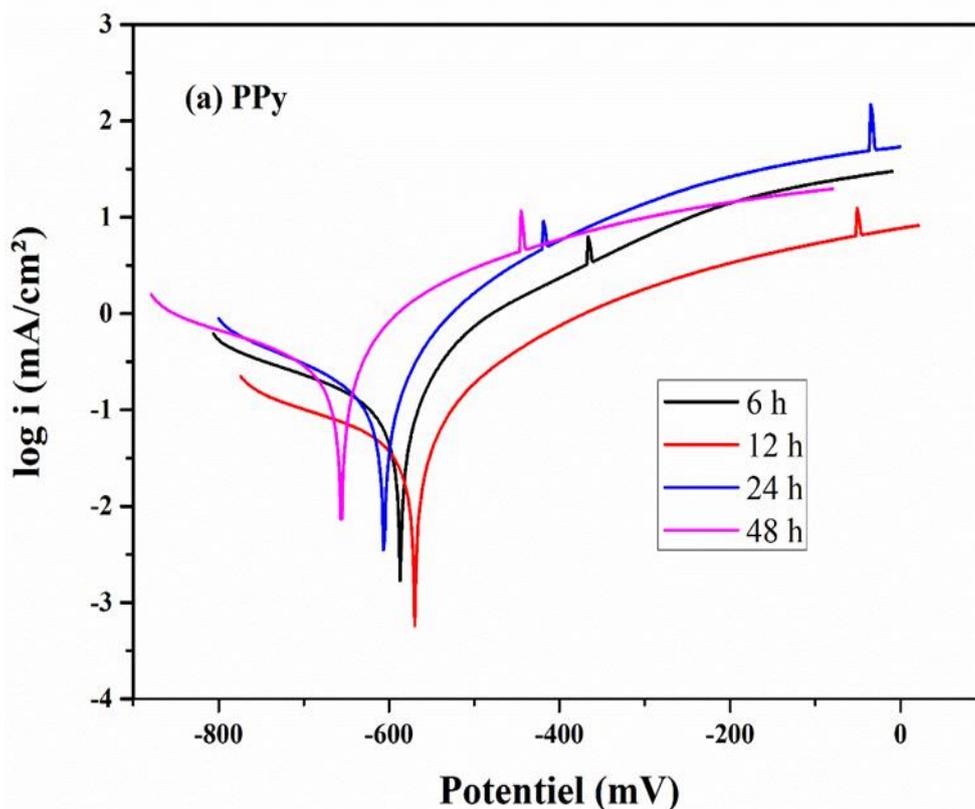
Electrode	Temps (h)	R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	C_c ($\Omega^{-1} \cdot \text{S}^n \cdot \text{cm}^{-2}$)	R_{pore} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE_{dl} ($\Omega^{-1} \cdot \text{S}^n \cdot \text{cm}^{-2}$)	R_{ct} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
PPy	6	22,05	$3,7 \cdot 10^{-4}$	20,7	$1,47 \cdot 10^{-3}$	350,00
	12	33,69	$6,1 \cdot 10^{-4}$	34,4	$6,15 \cdot 10^{-4}$	587,0
	24	15,29	$2,54 \cdot 10^{-4}$	17,7	$1,59 \cdot 10^{-3}$	196,7
	48	14,7	$5,8 \cdot 10^{-4}$	12,4	$3,30 \cdot 10^{-2}$	90,51
PPy-ZnO	6	24,35	$1,50 \cdot 10^{-4}$	7,9	$1,01 \cdot 10^{-2}$	557,4
	12	18,27	$1,13 \cdot 10^{-4}$	12,01	$1,40 \cdot 10^{-4}$	815,0
	24	32,22	$1,11 \cdot 10^{-4}$	4,1	$5,20 \cdot 10^{-3}$	435,7
	48	15,03	$9,07 \cdot 10^{-4}$	2,4	$1,40 \cdot 10^{-3}$	219,1
PPy-ZnO-HMP	6	20,00	$1,10 \cdot 10^{-4}$	27,5	$6,90 \cdot 10^{-6}$	1616
	12	52,31	$3,30 \cdot 10^{-4}$	103,9	$1,01 \cdot 10^{-3}$	2561
	24	18,70	$1,29 \cdot 10^{-4}$	22,60	$3,70 \cdot 10^{-2}$	949,0
	48	19,46	$2,45 \cdot 10^{-4}$	10,64	$3,80 \cdot 10^{-4}$	400,8

IV.2.2 Mesures des courbes de polarisation

Les figures IV.8(a-c) illustrent les courbes de polarisation enregistrées après une différents temps d'immersion dans le milieu NaCl 3,5 %, des systèmes : PPy, PPy-ZnO et PPy-ZnO-HMP. Le balayage commence à partir de -800 à 0 mV/ Ag/AgCl avec une vitesse de balayage en potentiel égale à 2 mV/s.

En comparant les densités de courant et les potentiels de corrosion des films de PPy, PPy-ZnO et PPy- ZnO-HMP, on trouve que le film de PPy- ZnO-HMP donne des potentiels de corrosion plus nobles et des densités de courant inférieures à celles des films de PPy et PPy-ZnO.

Aux premiers temps d'immersion (6h à 12h), les densités de courant diminuent et les potentiels de corrosion déplacent vers des valeurs plus nobles pour tous les films élaborés. Et inversement aux temps d'immersion plus longs (24h et 48 h), les valeurs i_{corr} augmentent et les valeurs de E_{corr} déplacent vers des valeurs moins nobles.



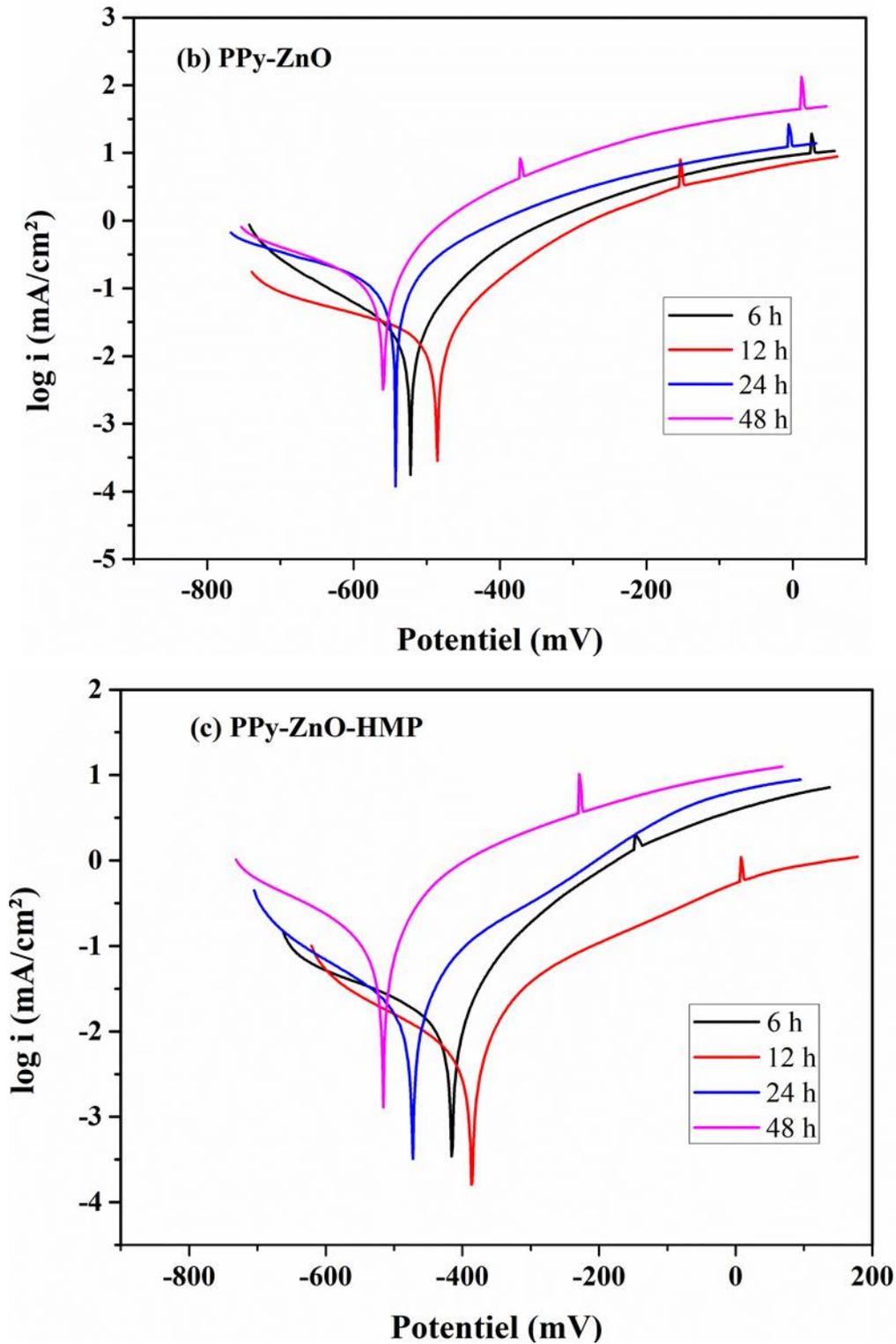


Figure IV 8: Les diagramme de Tafel des films : PPy, PPy-ZnO et PPy-ZnO-HMP enregistrés au cours du différents temps d'immersion dans une solution NaCl 3.5%.

Le tableau IV.4 rassemble les paramètres électrochimiques déterminés à partir des courbes de la figure IV.8(a-c).

Tableau IV 4: Paramètres de polarisation électrochimique des films : PPy, PPy-ZnO et PPy-ZnO-HMP.

Electrodes	Temps (h)	E_{corr} (mV)	i_{corr} (mA.cm⁻²)	R_p (Ω.cm²)	β_a (mV.dec⁻¹)	β_c (mV.dec⁻¹)	V_{corr} (μm/an)
PPy	6	-585,2	0,290	590,64	125,2	-359,9	124,3
	12	-569,2	0,044	615,65	112,0	-345,2	90,2
	24	-605,6	0,106	270,32	102,2	-335,8	339,6
	48	-656,2	0,136	189,7	95,9	-270,2	515,2
PPy-ZnO	6	-521,3	0,059	487,87	136,2	-315,4	210,0
	12	-485,4	0,022	1170	104,1	-352,2	154,0
	24	-542,7	0,014	1480	88,9	-165,8	250,5
	48	-560,7	0,19	200,79	99,1	-280,2	300,2
PPy-ZnO-HMP	6	-415,3	0,037	769,08	100,0	-345,7	150,9
	12	-386,3	0,0062	4060	95,0	-239,8	71,96
	24	-473,1	0,023	2060	182	-248	180,3
	48	-516,3	0,161	194,95	118,7	-264,5	210,1

Références

- [1] R.C. Patil, S. Radhakrishnan, *Prog. Org. Coat.* 57 (2006) 332–336.
- [2] S. Sathiyarayanan, C. Jeyaprabha, G. Venkatachari, *Mater. Chem. Phys.* 107 (2008) 350–355.
- [3] A. Yagan, N.O. Pekmez, A. Yıldız, *Electrochim. Acta* 53 (2008) 5242–5251.
- [4] A.M. Kumar, N. Rajendran, *Ceram. Int.* 39 (2013) 5639–5650.
- [5] C. Liu, Q. Bi, A. Matthews, *Corros. Sci.* 43 (2001) 1953–1961.
- [6] R. Arefinia, A. Shojaei, H. Shariatpanahi, J. Neshati, *Prog. Org. Coat.* 75 (2012) 502–508.
- [7] M.G. Hosseini, M. Sabouri, T. Shahrabi, *Prog. Org. Coat.* 60 (2007) 178–185.
- [8] M. Sabouri, T. Shahrabi, H.R. Faridi, M.G. Hosseini, *Prog. Org. Coat.* 64 (2009) 429–434.
- [9] M. Sharifirad, A. Omrani, A.A. Rostami, M. Khoshroo, *J. Electroanal. Chem.* 645 (2010) 149–158.
- [10] P. Pawar, A.B. Gaikwad, P.P. Patil, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 5958–5967.
- [11] R. Babaei-Sati, J.B. Parsa, M. Vakili-Azghandi, *Synth. Met.* 247 (2019) 183–190.
- [12] Y. Zhang, Y. Shao, T. Zhang, G. Meng, F. Wang, *High, Prog. Org. Coat.* 76 (2013) 804–811.
- [13] F. Fekri, M.S. Zandi, M.M. Foroughi, *Iran. Polym. J.* 28 (2019) 577–585.
- [14] J. Xu, Y. Zhang, Y. Tang, H. Cang, W. Jing, *Ind. Eng. Chem. Res.* 53 (2014) 18473–18480.
- [15] G. Williams, H.N. McMurray, *Electrochim. Acta* 69 (2012) 287–294.
- [16] A.M. Kumar, R.S. Babu, S. Ramakrishna, A.L.F. de Barros, *Synth. Met.* 234 (2017) 18–28.
- [17] A. Mostafaei, F. Nasirpouri, *Prog. Org. Coat.* 77 (2014) 146–159.
- [18] Y. Ding, J. Zhong, P. Xie, J. Rong, H. Zhu, W. Zheng, J. Wang, F. Gao, L. Shen, H. He,

Polymers 11 (2019) 1998.

[19] Y. Jafari, S.M. Ghoreishi, M. Shabani-Nooshabadi, Synth. Met. 217 (2016) 220–230.

[20] B. Zeybek, N.O. Pekmez, E. Kılıç, Electrochim. Acta 56 (2011) 9277–9286.

[21] X. Liu, J. Xiong, Y. Lv, Y. Zuo, Prog. Org. Coat. 64 (2009) 497–503.

[22] P. Sambyal, G. Ruhi, S.K. Dhawan, B.M.S. Bisht, S.P. Gairola, Prog. Org. Coat. 119 (2018) 203-213.

[23] A. Olad, R. Nosrati, Prog. Org. Coat. 76 (2013) 113–118.

*CONCLUSION GENERALE ET
PERSPECTIVE*

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVE

Ce travail de thèse propose une nouvelle approche de prévention de la corrosion de l'acier doux à l'aide des revêtements de polypyrrole / nanoparticules des ZnO synthétisés par électropolymérisation. Cette approche est d'ajouter le surfactant SHMP dans la solution d'électropolymérisation lors de la synthèse de films nanocomposites.

Le polymère conducteur et ses composites comprennent : le polypyrrole (PPy), PPy-ZnO et PPy-ZnO-HMP ont été synthétisés en milieu d'acide oxalique dans des conditions expérimentales identiques.

Le polymère conducteur PPy et ses nanocomposites PPy-ZnO sont caractérisés par FT-IR, XRD, MEB/EDX et étudiés leur comportement anticorrosion dans une solution de NaCl à 3,5 % à une température ambiante en utilisant le potentiel de circuit ouvert (OCP), la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS), polarisation Tafel et microscopie électronique à balayage (MEB).

Dans un premier temps, nous avons synthétisé les nanoparticules de ZnO en mode potentiostatique. Le choix judicieux de ces paramètres nous a permis d'obtenir la structure hexagonale Würtzite de ZnO.

Dans un second temps, nous avons étudié la faisabilité de l'élaboration par voltampérométrie cyclique de films composites PPy-ZnO. L'incorporation des nanoparticules de ZnO a été réalisée par agitation continue d'une solution aqueuse d'acide oxalique contenant ces particules. Au cours de ces synthèses, une quantité optimale de SHMP est ajoutée pour améliorer la dispersion des particules d'oxyde de ZnO.

Les résultats obtenus par les différentes caractérisations nous ont permis de dégager les points suivants:

- Le spectre FT-IR des nanocomposites PPy-ZnO et PPy-ZnO-HMP a suggéré une interaction entre les chaînes de polymères et les nanoparticules de l'oxyde de zinc est améliorée en présence du tensioactif HMP traduisant une bonne incorporation des particules de zinc au sein de la matrice du polymère.

- Le spectre de diffraction des rayons X (XRD), confirme la formation de la structure Würtzite de ZnO et présence de minimes modifications des composites due à la faible quantité de l'oxyde métallique incorporée.
- La micrographie MEB révèle une structure continue, homogène compact de PPy-ZnO en présence de HMP qui diffère de celle du PPy. En plus la cartographie EDX montre clairement la présence des nanoparticules de ZnO dispersées de manière homogène dans la matrice polymère.

La présence du surfactant SHMP dans le milieu de synthèse a permis d'atténuer le problème d'agrégation des nanoparticules d'oxyde de zinc et a amélioré leur insertion au sein du film composite. De plus, le comportement électrochimique des films dopés par des anions HMP^- indique que ces films semblent être majoritairement échangeurs de cation, ce qui constitue un élément-clé et une propriété importante dans le domaine d'application escompté, à savoir la protection contre la corrosion dans l'eau de mer artificielle, un milieu aqueux contenant des anions Cl^- agressifs.

Dans la dernière partie, nous avons développé l'application des films composites PPy-ZnO à la protection de l'acier doux contre la corrosion dans un milieu aqueux chloruré de NaCl 3,5%. Les résultats des tests de corrosion réalisés sont remarquables. En effet, les revêtements nanocomposites, et plus particulièrement les films PPy-ZnO-HMP ont démontré un pouvoir important pour protéger l'acier doux dans le milieu très corrosif utilisé.

Les performances des revêtements de nanocomposites étaient meilleures que celles du polymère seul en raison de l'effet barrière supérieur des nanoparticules de ZnO et du comportement de passivation amélioré du polymère. Un changement noble (positif) remarquable dans les valeurs de E_{lib} pour les échantillons d'acier revêtus de nanocomposites. Ce décalage positif de E_{lib} est plus prononcé pour les revêtements PPy-ZnO-HMP attribué à ces performances, particulièrement son uniformité et sa compacité.

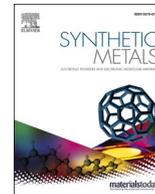
Les mesures de polarisation potentiodynamique, présentent un changement positif remarquable dans les valeurs de E_{corr} et une baisse significative de i_{corr} pour les revêtements en nanocomposites, Le déplacement de ces paramètres électrochimiques est plus prononcé pour les nanocomposites PPy-ZnO-HMP en comparaison avec les autres revêtements

En plus les résultats de l'EIS ont indiqué une augmentation de la valeur R_{ct} et une diminution de la valeur CPE_{dl} des revêtements nanocomposites par rapport aux polymères PPy et l'acier nu. L'augmentation des valeurs R_{ct} est attribuée au comportement de barrière et à la formation d'une couche d'oxyde passive protectrice sur le substrat en acier doux, tandis que la diminution de la valeur CPE_{dl} est due à la réduction de la constante diélectrique locale et/ou à l'augmentation de l'épaisseur de la double couche. En plus, les valeurs élevées de (R_{pore}) du PPy-ZnO et PPy-ZnO-HMP révèlent des revêtements les moins poreux ou la pénétration des espèces corrosives dans le substrat en acier doux est limitée, et les valeurs inférieures (C_c) indiquent leur faible affinité vis-à-vis de l'absorption de l'électrolyte, démontrant une interface revêtement/métal très stable.

En perspective et afin d'exploiter commercialement ces revêtements, une amélioration supplémentaire de leur capacité de traitement, de leur biocompatibilité, de leur adhérence aux métaux de base et de leurs performances de protection contre la corrosion à long terme dans des conditions de service extrêmes est nécessaire.

Évaluer les propriétés anticorrosives des revêtements résultants dans des environnements corrosifs majeurs en les soumettant à divers tests comprenant : test d'immersion, mesures OCP, mesures de polarisation potentiodynamique et d'impédance électrochimique, test de brouillard salin et test d'adhérence.

Annexe



Improvement of the protective properties of the nanocomposite polypyrrole-Zinc oxide coating on mild steel by adding the dispersant sodium hexametaphosphate

Amine Kherfi^{*}, Ahmed Madani, Djazia Chalal, Sofiane Benidir

Laboratoire d'Electrochimie et Matériaux (LEM), Département de Génie des Procédés, Faculté de Technologie, Université Ferhat Abbas, 19000 Sétif 1, Algeria

ARTICLE INFO

Keywords:

Polypyrrole
ZnO nanoparticle
Cyclic voltammetry
Dispersant
Corrosion protection

ABSTRACT

This work reports on the use of the sodium hexametaphosphate (SHMP) surfactant for the dispersion of ZnO nanoparticles in the PPy polymer matrix for the production of the composite PPy-ZnO as an anticorrosive coating on mild steel. The coatings of PPy, PPy-ZnO and PPy-ZnO-SHMP were electrodeposited by cyclic voltammetry (CV) method. The anticorrosion behavior of all the coatings was studied in a 3.5% NaCl solution medium at room temperature. The performance of all the coatings was evaluated using polarization measurements, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and chronopotentiometry at open circuit potential (OCP). It was found that the presence of SHMP during synthesis resulted in a more homogeneous and compact coating in which the ZnO nanoparticles were more evenly distributed among the PPy particles. Furthermore the coating PPy-ZnO-SHMP exhibited higher corrosion resistance and provided better barrier properties compared to pure PPy and PPy-ZnO coatings.

1. Introduction

Metal or metal alloy corrosion occurs in aggressive environment which results in the deterioration of their useful properties. This phenomenon constitutes a serious threat to industrial structures and therefore harms national economies [1]. In particular, mild steel has received great interest for its various and numerous applications due to its high mechanical strength. However, mild steel has poor corrosion resistance in acidic environment [2]. For this reason, several strategies have been developed to reduce corrosive attacks on its surfaces. The use of organic coatings has shown promise in reducing or inhibiting the corrosion rate of steels due to application flexibility, cost efficiency and protective ability in different environments [3]. Polymeric coatings acted as a barrier layer between corrosive species and the metal surface [4].

Conducting polymers are the most promising coatings for corrosion protection of industrial metals because of their nontoxic properties, environmentally friendly, high stability and ease of synthesis. One of the suitable conductive polymers is polypyrrole (PPy) owing to its good environmental stability, high conductivity, good adhesion and ease of preparation by either chemical process or electrochemical process [5–7]. Previous studies have shown that pure (PPy) as an anti-corrosion coating

is insufficient to reduce corrosion degradation because of its porous structure which gives rise to a non-homogeneous coating surface facilitating the uptake of electrolyte and leading to initiate corrosion at the metallic coating interfaces. To solve this problem, the use of metal oxide mixed in a PPy matrix has been adopted as a very interesting approach. Several reports have been mentioned that polymer coatings containing metal oxide nanoparticles such as ZnO [8–10], TiO₂ [11,12] and Fe₂O₃ [13] have better corrosion protection abilities and possibility of formation of uniform passive layers on the metal surface. Among the well-known metal oxides, ZnO has become one of the most important inorganic materials to be used in combination with organic materials to develop potential applications in many fields due to its high oxidation activity, chemical stability, high non-toxicity, catalytic efficiency and strong adsorption ability [14].

Hosseini et al. found that pure PPy electrochemically synthesized on mild steel could not protect it perfectly, but the incorporation of ZnO nanoparticles into the PPy system has considerably reduced the porosity of the PPy by filling any voids inside the coating which becomes more homogeneous and dense, leading to an increase in corrosion resistance of PPy coating [15].

Chen et al. also deposited PPy-ZnO (0–30 wt%) nano-composite coating on nickel sheet by an electrochemical method and showed

^{*} Corresponding author.

E-mail address: kherfiamine6@univ-setif.dz (A. Kherfi).

that PPy-ZnO micro-composite with 30 wt% of ZnO had better corrosion protection property than pure PPy coating [16]. In recent study Satpal and al. investigated the corrosion resistance property of PPy-ZnO micro-composites synthesized by chemical oxidation polymerization method containing very low concentrations of ZnO (1, 2, and 5 wt%) in which they found that PPy/1 wt% ZnO composite provides both enhanced barrier performance and improved corrosion protection efficiency [17]. Electrochemical polymerization has been proven to be the preferred synthesis route for conducting polymers [18]. It has also been reported that potential cycling applied to the working electrode produces more uniformly deposited conducting polymers film compared to that formed at constant potential and at the same time promotes better adhesion to the electrode surface [19].

Hosseini et al. demonstrated an adherent and homogeneous phosphate-doped PPy films on mild steel deposited in oxalic acid medium using cyclic voltammetry (CV) technique [20].

Generally speaking, during the electrochemical synthesis of the composite (PPy-ZnO), the loading of ZnO into the PPy system is difficult due to the hard dissolution of ZnO in the electrolyte used. To overcome this problem, the use of a surfactant is necessary to ensure good dispersion of ZnO nanoparticles. Sodium hexametaphosphate (SHMP) surfactant is widely employed for dispersion of several metal oxides such as TiO₂, also its addition impacts the wetting behavior and interfacial adhesion [21].

In this study we synthesized by electropolymerization the PPy, PPy-ZnO and PPy-ZnO-SHMP coatings on mild steel from aqueous oxalic acid by cyclic voltammetry method. Then we investigated the influence of the SHMP surfactant on the coating protective performance. Structural and morphological properties were characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) respectively. More especially anti-corrosion properties were investigated in 3.5% NaCl solution and evaluated using electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and Tafel polarization measurements.

2. Experimental

2.1. Chemical and materials

Pyrrrole (C₄H₅N) monomer and oxalic acid (C₂H₂O₄•2H₂O) were purchased from Aldrich Chemical Company. ZnO nanoparticles were prepared by potentiostatic method. The pyrrole monomer was distilled twice before use while the other analytical grade chemicals were used as received. All solutions in this study were prepared with deionized water. Before the synthesis of the PPy-ZnO nanocomposite, zinc oxide was ultra-sonicated for 1 h in 20 ml of aqueous solution. To ensure dispersion of ZnO, 1 mg of the SHMP surfactant was added to prevent its aggregating in the electrolyte used.

Electropolymerization experiments were carried out in a conventional three-electrode system with Ag/AgCl as the reference electrode, of which all potentials were referenced, a graphite rod as the counter electrode and a mild steel (MS) plaque substrate (with 0.3 cm² surface area) as the working electrode. Mild steel used in this study has the following chemical composition: 0.13% C, 0.81% Mn, 0.015% S, 0.043% P, 0.23% Si and the rest percentage being iron (Fe). Before the coating process, MS surface was polished using emery paper of successively finer roughness (150, 400, 600, 1200 grit), then ultrasonically cleaned in acetone bath for 10 min, dried in air and then used immediately.

2.2. Synthesis of ZnO nanoparticles

The ZnO nanoparticles were prepared by potentiostatic electrodeposition [22,23] on fluorine-doped tin oxide (FTO) glass substrate in an aqueous electrolyte containing 0.1 M Zn(NO₃)₂ and 0.1 M KCl. The electrolyte was under oxygen bubbling and under constant stirring. The FTO substrate was used as the working electrode with pure platinum

wire (99.99%) as the counter electrode and Ag/AgCl electrode as the reference electrode. Electrodeposition was carried out at -1.1 V for 2 h at 70 °C. The as-grown ZnO nanoparticles were calcinated at 400 °C in air for 1 h to convert them into pure ZnO via pyrolytic transformation [24]. Subsequently, the deposited ZnO is peeled off the FTO substrate to recover the ZnO powder, which will be used for the synthesis of the PPy-ZnO composites.

2.3. Preparation of PPy and PPy-ZnO nanocomposite coatings

PPy-ZnO composite materials coatings were synthesized by electropolymerization on MS substrate from an aqueous oxalic acid solution (0.15 M) containing pyrrole (0.05 M) and an amount (0.5 mg) of ZnO under constant stirring by using cyclic voltammetry method. The potential was cycled from -0.6–1 V versus Ag/AgCl electrode. During the electrodeposition of the PPy and PPy-ZnO coatings, the potential cycling was carried out in two stages, of which the first cycle is very slow based on the method adopted by Xu et al. [25] in order to avoid pyrrole from being attacked at high anodic potentials. The first cycle was carried out in a potential range from -0.6 to 1.0 V with a slow scan rate of 5 mV s⁻¹ to form a passive layer on the working area of MS, then the 30 next cycles were faster and performed at 50 mV s⁻¹ to produce compact, homogeneous and strongly adherent coatings. It was reported that the passive layer under the polymer coating protects the metal from corrosive species [26,27]. For comparison pure PPy was also electropolymerized in the same condition as mentioned above, but no ZnO nanoparticles added to the polymerization electrolyte. Fabrication of compact and homogenous PPy-ZnO coating requires efficient dispersion of ZnO in the PPy matrix. To achieve this goal, an appropriate mass (1 mg) of the surfactant (SHMP) was added to the electrolyte solution then ultra-sonicated for 1 h in order to well charge and incorporate ZnO particles into the growing PPy system [28].

At the end of the electropolymerization process, the MS coated was removed from the polymerization medium then rinsed with deionized water and used directly for electrochemical measurements.

2.4. Corrosion study

The protective properties of pure PPy, PPy-ZnO and PPy-ZnO-SHMP composites coated mild steel electrodes were investigated in an aerated 3.5% NaCl solution and at room temperature by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and polarization techniques. All polarization and impedance curves were recorded at open circuit potential in the corrosive test solution after 3 h of immersion. The time required to reach a stable open circuit potential was limited to 3 h because the surface conditions can be changed over a longer period [29].

2.5. Characterization of PPy and PPy-ZnO composite coatings

ZnO powder, pure PPy, PPy-ZnO and PPy-ZnO-SHMP composites were characterized after their synthesis. Structural properties were investigated via X-ray diffraction (XRD) using PANalytical X'Pert PRO with Cu-K α radiation source ($\lambda = 1.54\text{\AA}$) in the 2θ range 20–80°. The FTIR transmittance spectra of films were obtained using Fourier transform infrared spectrometer (IRAFFINITY-1S Shimadzu). The surface morphology of the ZnO, PPy and PPy-ZnO and PPy-ZnO-SHMP composites was determined by emission scanning electron microscope (SEM) at an accelerating voltage of 20 kV using VEGA3 TESCAN. The elemental analysis of the synthesized microcomposites and mapping of images were done by using energy dispersive X-ray (EDX) analysis. The optical properties were determined from UV-Visible absorption spectra recorded on UV-Visible (SHIMADZU UV-1800) spectrophotometer.

All electrochemical measurements (electro-polymerization and corrosion test) were performed with a PGZ-301 potentiostat/galvanostat from Tacussel controlled by a PC computer via Voltmaster 4 software interface, in a conventional three-electrode electrochemical cell.

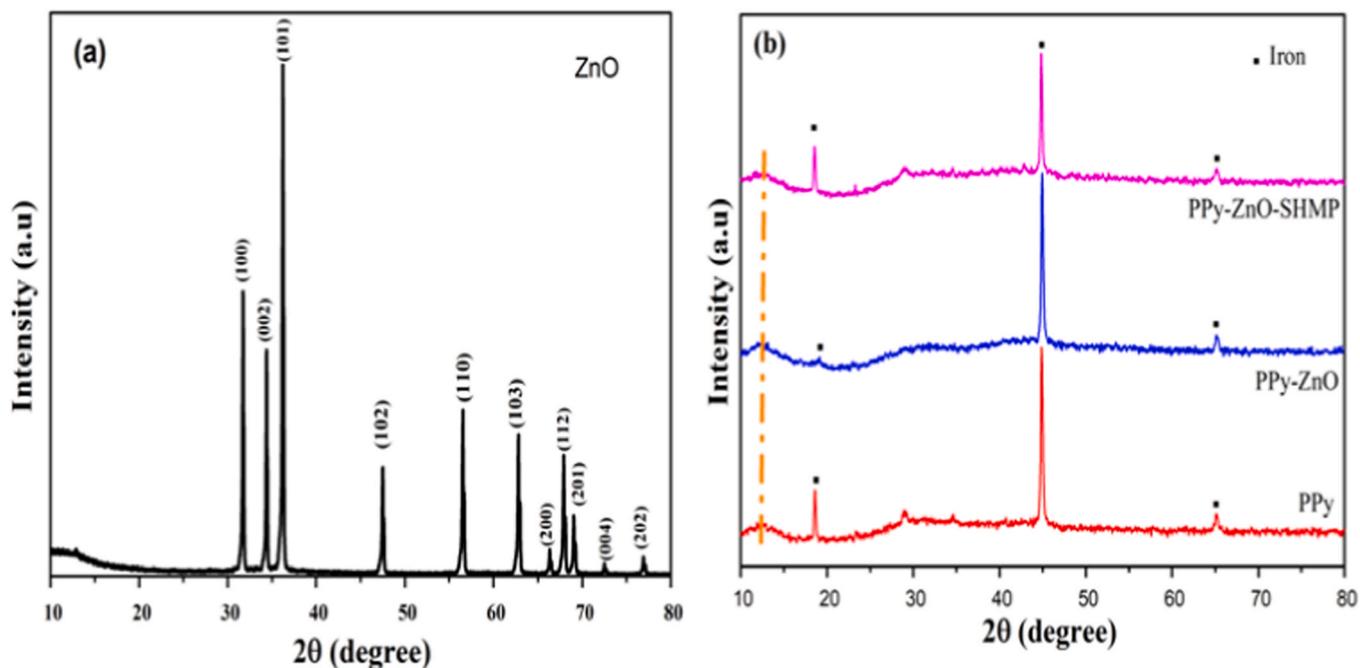


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of ZnO (a), (PPy, PPy-ZnO and PPy-ZnO-SHMP) (b) composites.

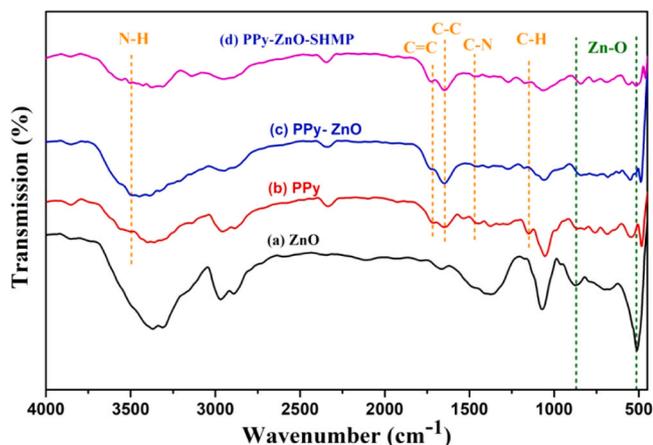


Fig. 2. FTIR spectra of (a), ZnO, (b) PPy, (c) PPY-ZnO and (d) PPY-ZnO-SHMP composites.

Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) measurements were carried out at open circuit potential with a perturbation voltage of 10 mV in a frequency range of 100 kHz to 10 mHz and the parameters of the equivalent electrical circuits were estimated by using the ZSimpWin 3.21 Software.

3. Results and discussion

3.1. X-ray diffraction analysis

Fig. 1 shows the XRD diffractograms of ZnO powder, pure PPy, PPY-ZnO and PPY-ZnO-SHMP composites. In the curve (b) for pure PPy, a broad peak is observed around $2\theta = 12.4^\circ$ which indicates its amorphous nature with no clear indication of crystalline morphology. For ZnO in curve (a), all the peaks match well with the standard database (JCPDS card. no 96-900-4181) which indexed the hexagonal wurtzite structure of ZnO and no further peaks were observed indicating the high purity of ZnO powder [30,31]. The crystallite size of ZnO calculated by

using Scherrer's formula [32] was found to be 44 nm. In addition all dot black marked peaks situated at 19° , 45° and 65° are assigned to iron (Fe) of mild steel substrate. Furthermore, it can be seen that the XRD patterns of PPY-ZnO and PPY-ZnO-SHMP composites are similar to pure PPy since the presence of low content of ZnO has caused no diffraction.

3.2. FTIR analysis

Fig. 2 shows the FTIR spectra of ZnO, pure PPy, PPY-ZnO and PPY-ZnO-SHMP composites. For ZnO (Fig. 2a) characteristic bands localized at 503 cm^{-1} and 876 cm^{-1} [33] attributed to the stretching vibration modes of the Zn-O bond. The broad band at 3363 cm^{-1} is probably due to the moisture adsorbed on the surface of the oxide [34]. The other peaks observed in the higher wave region at ($2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$) as well as in the intermediate region at (1050 cm^{-1} , 1400 cm^{-1}) can be attributed to vibrations of impurities ions. For pure PPy in (Fig. 2b), the band at 3495.4 cm^{-1} assigned to the N-H stretching

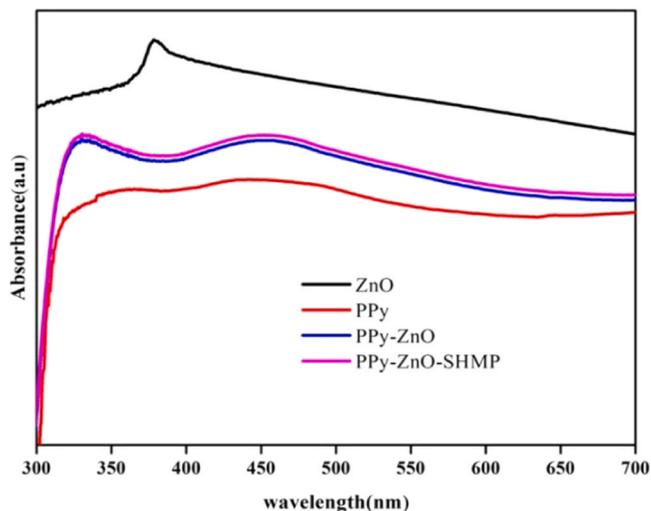


Fig. 3. UV-Visible absorption spectra of ZnO, PPy, PPY-ZnO and PPY-ZnO-SHMP composites.

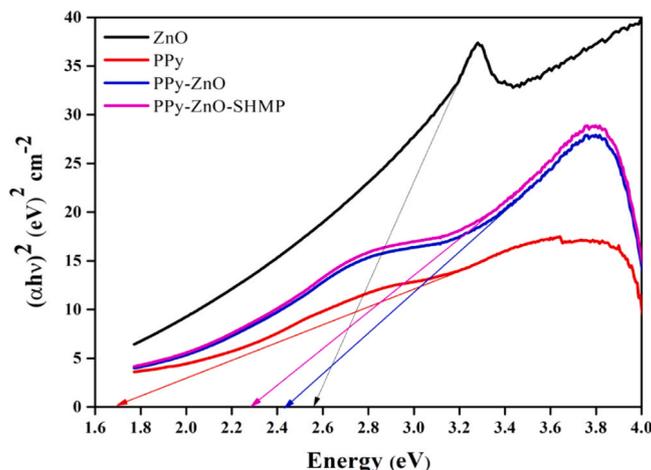


Fig. 4. Optical band gap for ZnO, PPy, PPy-ZnO and PPy-ZnO-SHMP composites.

vibrations confirming the formation of PPy while those situated at 1717.3 cm^{-1} and 1650 cm^{-1} can be ascribed to stretching vibration of C = C and C–C in the pyrrole ring [17]. In addition, the bands at 515.17 cm^{-1} , 869.4 cm^{-1} and 1015 cm^{-1} are assigned to the out-of-plane and in-plane C–H bending vibration of the aromatic rings respectively. The characteristic C–N stretching vibration of pyrrole is observed at 1468 cm^{-1} in the infrared spectrum. The spectra for the PPy–ZnO and PPy–ZnO–SHMP composites (Fig. 2c and d) show some shift in the wavenumber, as well as change in the intensity of the peaks, as compared to those of PPy.

The peaks corresponding to ZnO are almost absent in the composites Fig. 2c and d. Furthermore, the C–N bending vibration became broader in the composites. The broadening and changes in peak positions suggest that there is a strong chemical interaction between PPy and ZnO to change the polymer morphology. Moreover the prominent broadening in PPy–ZnO–SHMP peaks confirmed the good dispersion of ZnO in PPy matrix during the synthesis step.

3.3. UV–vis analysis

Fig. 3 shows the UV–vis spectra for ZnO, pure PPy, PPy–ZnO and PPy–ZnO–SHMP composites films that were electrodeposited on FTO substrates followed by drying at room temperature. The spectrum of PPy displays an absorption peak at 489 nm attributed to the $\pi-\pi^*$ electronic transition [35] and that of ZnO exhibits an absorption peak at 377 nm related to the semiconductor band structure [36]. In the case of PPy–ZnO and PPy–ZnO–SHMP nanocomposites, both peaks due to the ZnO and PPy are detected and their position peaks are shifted from ($377\text{--}341\text{ nm}$) and ($489\text{--}450\text{ nm}$) respectively. This may be due to the combined effect of the interaction between the electronic band of the ZnO nanoparticles and π cloud of the PPy chain [37]. The band gap energy of ZnO, pure PPy, PPy–ZnO and PPy–ZnO–SHMP composites has been calculated according to Tauc's plots (Fig. 4) using the relation:

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (1)$$

Where A is a constant, α is optical absorption coefficient, $h\nu$ is the photon energy and E_g is the optical bandgap. The band gap energy values obtained were 2.56, 1.70, 2.43 and 2.30 eV for ZnO, PPy, PPy–ZnO and PPy–ZnO–SHMP respectively. As can be seen, the decrease in band gap value for PPy–ZnO–SHMP suggests that SHMP plays a crucial role in improving the interfacial properties of the PPy–ZnO composites.

3.4. Scanning electron microscopy SEM analysis

The SEM images of pure PPy and its composites coatings on MS substrates are displayed in Fig. 5. Pure PPy as shown in Fig. 5a exhibits a typical cauliflower structure formed by micro-spherical grains. Benzaoui and al detected the similar view for electrochemically synthesized PPy films [38]. In addition, the PPy film exhibits a porous morphology allowing easy penetration of aggressive electrolytic species through the coating to the underlying substrate. As can be seen from Fig. 5b, the ZnO nanoparticles consisting of white granules were randomly distributed into the PPy pores, creating a continuous structure in the PPy–ZnO nanocomposite film. However, the PPy–ZnO–SHMP film in Fig. 5c shows smoother and more compact morphology due to the good dispersion of ZnO in the PPy matrix. This result implies that PPy–ZnO–SHMP coating can protect effectively the metal substrate from all forms of corrosion [16].

3.5. EDX analyses

Fig. 6 shows the EDX spectra for PPy–ZnO and PPy–ZnO–SHMP composites. The signals of C, N, O, and Zn are detected for the two composites. The detected P element arose from the SHMP surfactant. The elemental compositions of the two composites are given in Table 1. The EDX mapping revealed homogeneous distribution of ZnO nanoparticles into PPy matrix (Fig. 7).

3.6. Electrochemical measurements

Fig. 8 depicts the cyclic voltammograms of pure PPy, PPy–ZnO and PPy–ZnO–SHMP composites coatings during their formation on passive MS plaque substrates. The coating films were obtained in 0.15 M oxalic acid containing 0.05 M pyrrole in the absence and presence of nanoparticles of ZnO by cycling the potential from -0.6 to 1 V with a scan rate of 50 mV s^{-1} . In all the voltammograms of Fig. 8, the passivation process for MS electrode was performed between -157.3 mV and 284.3 mV in which a strong passivating ferrous oxalate layer was formed on the steel surface.

From voltammograms in Fig. 8a, during the forwards can a broad anodic peak centered on 630 mV caused by oxidation of pyrrole monomer was appeared then oxidation current sharply increased to about 0.9 V (vs. Ag/AgCl). As the sweeps segments increased, a decrease in oxidation process was observed and at the same time, a black and uniform polypyrrole film is deposited and covered the passive MS

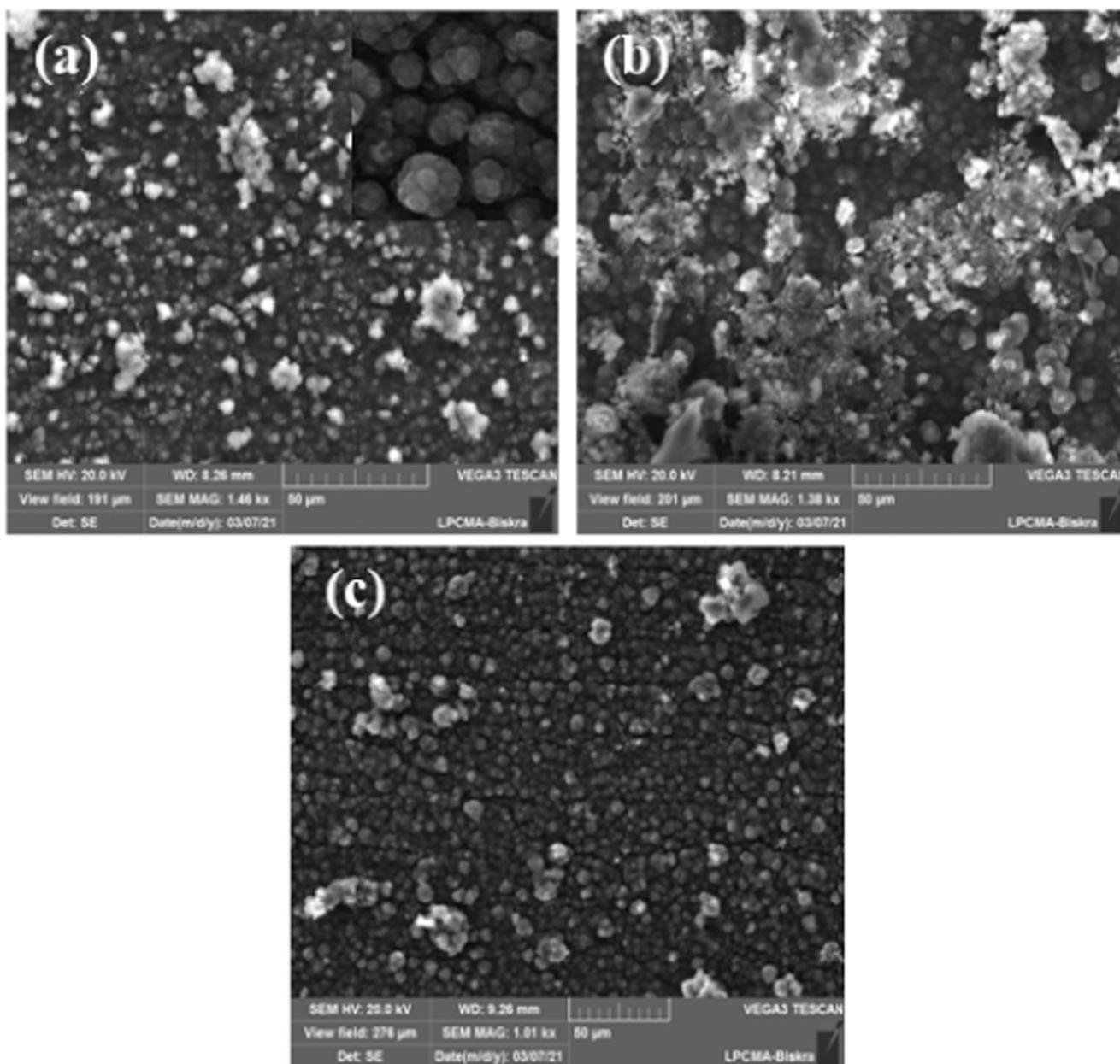


Fig. 5. SEM images of (a) PPY, (b) PPY-ZnO and (c) PPY-ZnO-SHMP composites coated MS.

surface after 30 whole cycles.

Fig. 8b. Show the cyclic voltammograms of synthesized PPY in the presence of ZnO. Before each experiment, the electrolyte solution was sonicated in an ultrasonic bath for 1 h. The curves were obtained by applying the same potential range and scan rate in the absence of ZnO. As can be seen, oxidation of monomer occurred at the same potential demonstrating that ZnO nanoparticles did not affect the monomer-oxidation. In addition, in the presence of ZnO, the intensity of the passivation current decreases because of the strengthening of the metal surface by incorporation of ZnO and therefore the dissolution of the metal is greatly reduced. Similar results were reported by Chen et al. [39].

Furthermore, the current density of the monomer oxidation in the presence of ZnO (Fig. 8b) decreased much more than that in the absence of ZnO. This behavior is probably due to the low ionic and electrical conductivity of the electrolyte when ZnO is present and the increasing resistance of the PPY coating during the polymerization process [40]. According to Ganash, ZnO is an effective barrier to prohibit interactions

between the monomers and the steel surface [41]. After 30 scanning cycles, a uniform and denser black-white film covering the metal surface was observed compared to the PPY coating.

Fig. 8c shows the role of SHMP in the polymerization of PPY-ZnO composite. It can be observed that the passivation current and the oxidation monomer current density are lower compared to those obtained without SHMP surfactant, indicating the production of a less conductive composite coating [42] with better protection features.

3.7. Open circuit potential studies

The anticorrosion behavior of the MS, pure PPY, PPY-ZnO and PPY-ZnO-SHMP coatings was studied in 3.5% NaCl solution at a temperature of 25 °C by open circuit potential (OCP). Fig. 9 shows the variations of OCPs over time for mild steel, pure PPY, PPY-ZnO and PPY-ZnO-SHMP coatings. First of all, mild steel, PPY, PPY-ZnO and PPY-ZnO-SHMP were immersed in 3.5% NaCl solution to measure their initial potential values which were - 492.3 mV, - 335 mV, - 280 mV, - 430 mV respectively.

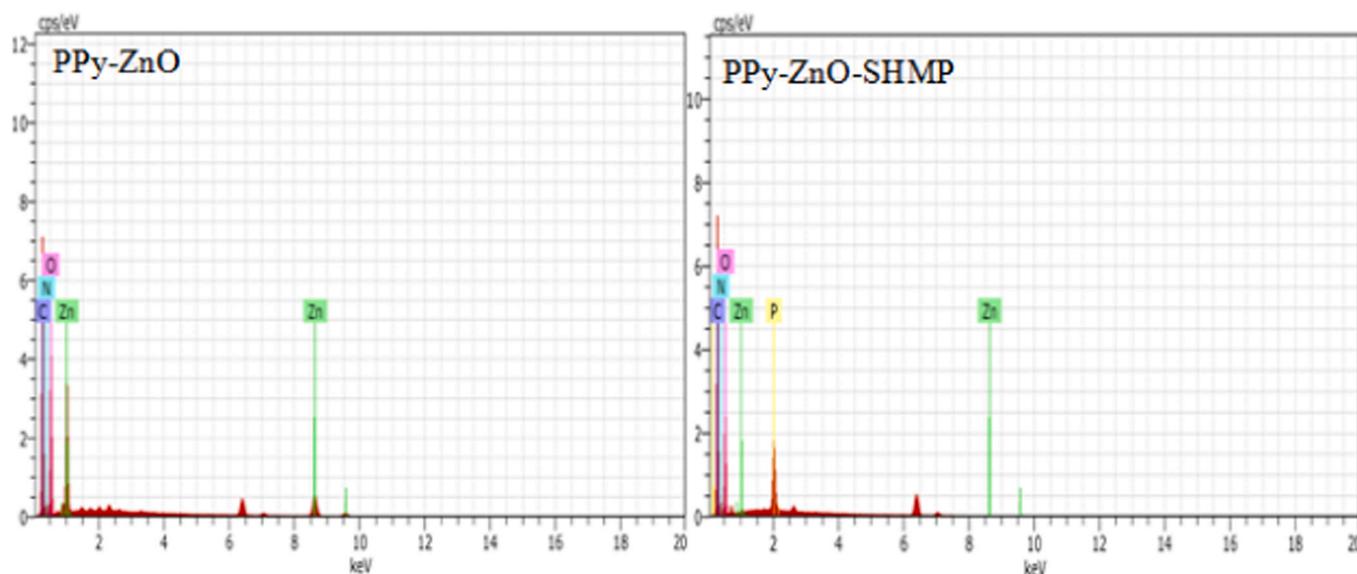


Fig. 6. EDX spectra of PPy-ZnO and PPy-ZnO-SHMP composites.

Table 1

Elemental compositions obtained for PPy-ZnO and PPy-ZnO-SHMP composites from EDX analysis.

Composite	Atom (wt%)				
	C	O	N	Zn	P
PPy-ZnO	45.77	34.48	8.69	11.06	—
PPy-ZnO-SHMP	50.74	31.62	14.35	0.13	3.16

In the beginning, the potential values for coated and uncoated mild steel were shifted toward cathodic direction after 10 min of immersion and a subsequent exposure to the saline environment led to changes in the behavior of OCP values. In the case of mild steel the E_{OCP} decreased slightly to a more negative potential value due to the formation of corrosion products, including oxides on its surface.

However, the E_{OCP} for the PPy-ZnO and PPy-ZnO-SHMP coating were able to maintain more noble potential values in comparison to PPy and mild steel due to the barrier effect of ZnO [8]. Furthermore, when coating containing ZnO, Zn converts to Zn^{2+} acting as a cation ion. These cations impede the corrosion of the steel substrate [43].

Especially for PPy-ZnO-SHMP, the E_{OCP} value was observed to shift towards nobler value, which gives evidence of better protective properties. Additionally, SEM examination (Fig. 5c) shows that PPy-ZnO-SHMP film is more compact and denser than PPy and PPy-ZnO films, which is in part responsible for developing barrier properties.

3.8. Potentiodynamic polarization study

The protective properties of different coatings were investigated in 3.5% NaCl solution by linear potentiodynamic polarization (Tafel measurements). Tafel curves for uncoated mild steel MS, pure PPy, PPy-ZnO and PPy-ZnO-SHMP composite coated electrodes are shown in Fig. 10 and all the relevant polarization parameters such as current density (I_{corr}), corrosion potential (E_{corr}), anodic and cathodic Tafel slopes (b_a , b_c) and corrosion rate (CR) are given in Table 2. This technique may be employed to compare the corrosion protection performances of different coating film types [44]. As can be seen from Fig. 10, the polarization curve of coated MS substrate was different from that of the uncoated MS substrate indicating different corrosion behavior. Corrosion potential (E_{corr}) for the all coated MS shifted to noble positive

potential and corrosion current (I_{corr}) were lower than that of the MS electrode which reveal enhancement in corrosion resistance and significant reduction in corrosion rate. It is well established that a positive change of E_{corr} and decay in I_{corr} involves protection of the metal surface by the polymer coating. This protection is related to the passivation effect as well as to the barrier behavior in the case of composite coatings [42]. In fact, the incorporation of ZnO in the PPy has significantly reduced the corrosion current which has gone from $48.8 \mu A cm^{-2}$ for PPy to $34.9 \mu A cm^{-2}$ for PPy-ZnO and therefore this doping increased the corrosion resistance [45].

Similar result was obtained by Mahmoudian et al., in which they found that the insertion of ZnO nanoparticles improved the corrosion properties of poly (N-methyl pyrrole) PMPy [46]. In the case of PPy-ZnO-SHMP, lower corrosion current and highest polarization resistance have been obtained, indicating better protective properties [47]. It can be concluded that both electrochemical protection and barrier effects are the two most factors to improve protection properties of composite coatings against corrosion. In other words the electrochemical protection justifies the increase in corrosion potential and the formation of a passive layer on the metal surface. In addition, the PPy-ZnO-SHMP coating has provided merit morphological characteristics to protect mild steel against corrosive environments due to beneficial effect of the SHMP in the dispersion of ZnO to form a smooth and dense coating surface.

3.9. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS)

Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) is an important technique for explaining the interface properties of modified electrodes and a powerful tool for investigating the corrosion protection of the coatings [48]. EIS measurements were performed in 3.5% NaCl solution after 3 h of immersion and the results were expressed via Nyquist plots.

Fig. 11 shows the Nyquist plots of uncoated and coated MS electrodes. For uncoated MS one single semicircle is observed which is related to the corrosion reaction at the electrode/solution interface. In the case of the coated mild steel electrodes, two semicircles appearing at high and middle frequencies corresponding to the reactions at the coating/solution interface and metal/polymer interface respectively [49].

The experimental Nyquist impedance plots were fitted to the equivalent circuit models given in Fig. 12 by using the ZSimpWin 3.21 Software. Equivalent circuit models in (Fig. 12a and b) are the most used

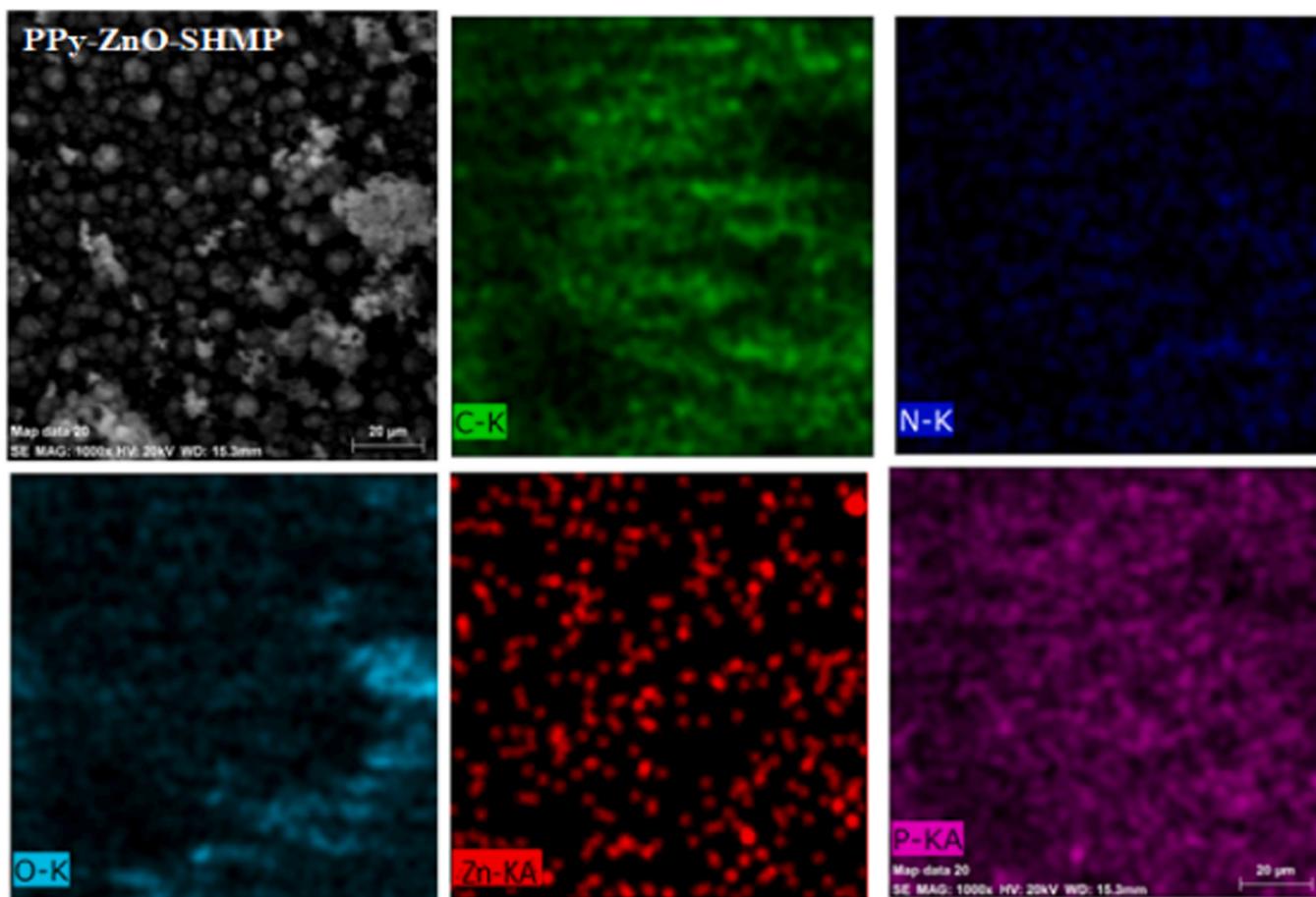


Fig. 7. Mapping images the elemental of PPy-ZnO-SHMP composite.

to describe corrosion mechanism of solution and metal/polymer electrodes respectively [20,26,50,51]. These equivalent circuit models are composed of a solution resistance (R_s), charge transfer resistance (R_{ct}), electrical double layer capacitance (CPE_{dl}) formed at metal/solution interface, a coat resistance (R_{coat}) and a coating capacitance (CPE_{coat}) [52]. A constant phase element (CPE) is used instead of a pure capacitance because of the non-ideal capacitive response of the corrosion system.

In general, higher R_{coat} and lower (CPE_{coat}), implied a small amount of the electrolyte penetrated through the organic coating pores [53]. (CPE_{dl}) used to give information about the delamination of the coating from metal substrate surface. The increase in (CPE_{dl}), values is related to the significant diffusion of the electrolyte up to the metal surface/coating interface [54].

From Nyquist plots of all coated mild steel, two well-defined time constants (semicircles) are observed at low and high frequency regions, corresponding to barrier property of coating and corrosion process of metal/solution interface, respectively [25]. The diameter of the semicircle is associated with the polarization resistance (R_p) and hence the corrosion rate, the larger the semicircle diameter, the lower the corrosion rate is [55]. As can be seen in Fig. 11, the diameter of the capacitive loop for uncoated (MS) substrate was smaller than that of pure PPy and PPy-ZnO indicating its poor resistance corrosion and eventually, the corrosion process occurred in which iron begins to dissolve due to the effect of chloride ions. On the other hand, the PPy-ZnO-SHMP coating, showed the highest polarization resistance (R_p) and the lower corrosion rate, demonstrating its higher corrosion protective effectiveness [56].

From the results tabulated in Table 3, it could be observed that the (R_{ct}) of uncoated (MS) substrate gradually increased from 191.1 $\Omega \text{ cm}^2$ for MS to 486.1, 547.7, 1101 $\Omega \text{ cm}^2$ for the pure PPy, PPy-ZnO, PPy-

ZnO-SHMP coated substrates respectively. On the other hand, the (CPE_{dl}) values were vice versa. Higher (R_{ct}) values indicated the production of a stable, passive layer in the polymer/electrode interface and the lower capacities characterize the limited diffusion of corrosive ions across pinholes and polymer defects [10]. In addition, it could be observed from the Table 3, that (R_{coat}) of PPy coatings decreased to some extent and displayed a much lower value when compared to those of uncoated (MS) substrate. The relatively decrease in (R_{coat}) value of PPy is an indication of the increase of water uptake (electrolyte) [57]. In contrast, PPy-ZnO and PPy-ZnO-SHMP coating exhibited much higher values of (R_{coat}) revealing the least porous coatings in which the penetration of the corrosive species to the mild steel substrate is restricted, also the lower (CPE_{coat}) values, the low affinity towards electrolyte absorption, leading to a stable coating / metal interface [58].

More precisely, the PPy-ZnO-SHMP composite coating provides better corrosion protection performance due to the contribution of the SHMP surfactant in improving the adhesion properties [59]. Also, the SHMP surfactant has ensured a good dispersion of ZnO nanoparticles which in turn plug the holes in PPy coating and block the permeation channels of the corrosive medium.

4. Corrosion resistance mechanism

It has been widely reported [60–62] that during the immersion of the PPy-coated mild steel, the corrosion process could be described as follow:

- a. anodic reaction: oxidation of the iron:



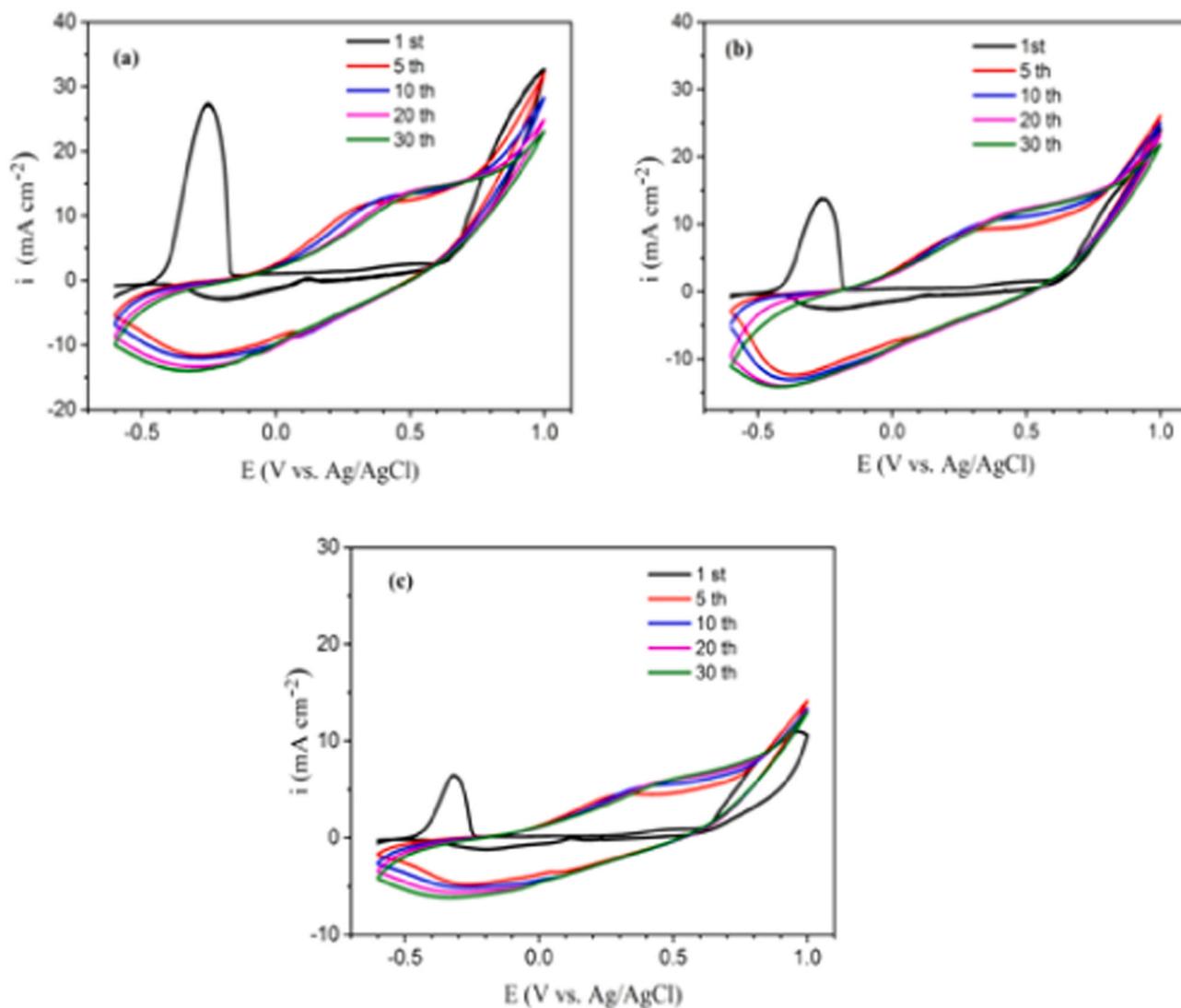


Fig. 8. Cyclic voltammograms of (a) PPy, (b) PPy-ZnO, (c) PPy-ZnO-SHMP coatings.

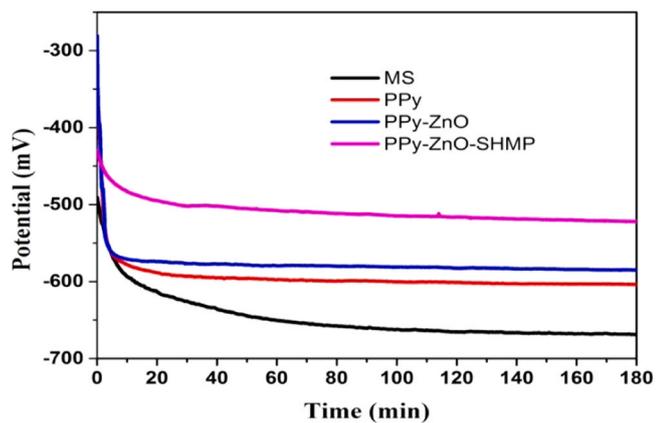


Fig. 9. OCP monitoring for MS, PPy, PPy-ZnO and PPy-ZnO-SHMP composites in a 3.5% NaCl solution after 3 h of immersion.

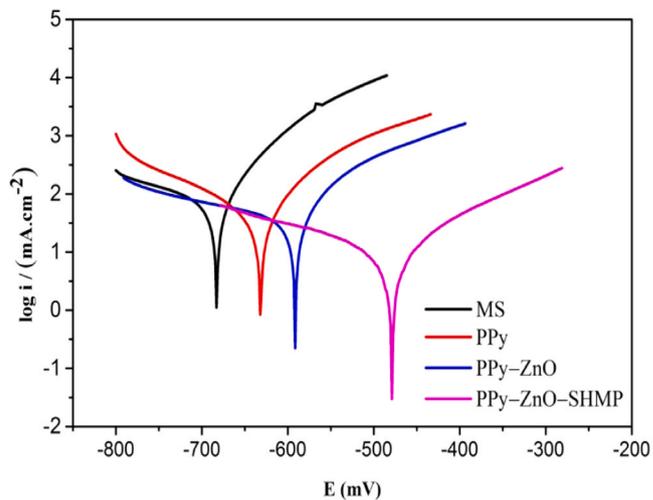


Fig. 10. Tafel plot of uncoated MS, PPy, PPy-ZnO and PPy-ZnO-SHMP composites.

Table 2
Polarization parameters for uncoated MS, PPy, PPy-ZnO and PPy-ZnO-SHMP composites.

Electrodes	E_{corr} (mV)	I_{corr} ($\mu A\ cm^{-2}$)	R_p ($\Omega\ cm^2$)	β_a (mV dec^{-1})	β_c (mV dec^{-1})	CR ($\mu m/y$)
MS	-682.7	67.8	267.09	61.6	-231	792.8
PPy	-631.7	48.8	472.98	83	-165.8	571.1
PPy-ZnO	-591.4	34.9	591.4	72.3	-339.4	407.7
PPy-SHMP-ZnO	-480.6	10.36	2860	127.2	-247.4	121.1

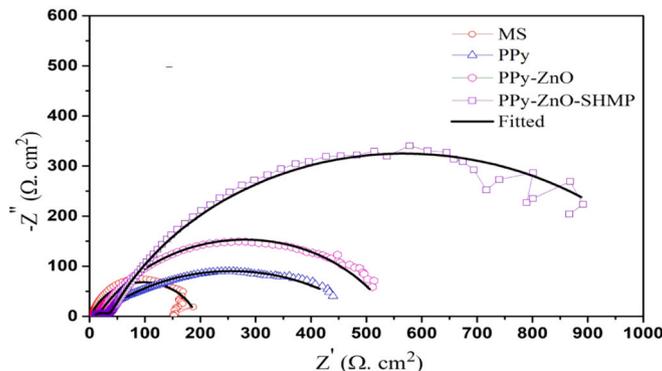


Fig. 11. Nyquist plots of uncoated MS, PPy, PPy-ZnO and PPy-ZnO-SHMP composites after 3 h immersion in 3.5% NaCl solution.

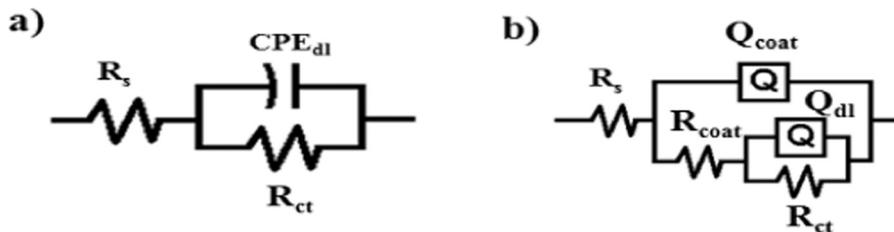
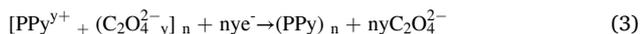


Fig. 12. Equivalent circuit models (a) for bare MS electrode, (b) for MS-PPy, MS-PPy-ZnO and MS-PPy-ZnO-SHMP electrodes.

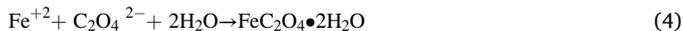
Table 3
EIS parameters fitted by the equivalent circuits proposed in Fig. 12.

Simple	R_s ($\Omega\ cm^2$)	CPE_{coat} ($\Omega^{-1}\ S^n\ cm^{-2}$)	n_1	R_{coat} ($\Omega\ cm^2$)	CPE_{dl} ($\Omega^{-1}\ S^n\ cm^{-2}$)	n_2	R_{ct} ($\Omega\ cm^2$)
MS	2.03	4.77×10^{-3}	0.8	0.01	—	—	191.1
PPy	10.08	8.5×10^{-4}	0.9	2.80	8.98×10^{-3}	0.4	486.1
PPy-ZnO	8.940	6.71×10^{-4}	0.5	8.64	2.83×10^{-3}	0.7	547.7
PPy-SHMP-ZnO	5.29	3.13×10^{-4}	0.8	34.6	1.18×10^{-3}	0.8	1101

b. Cathodic reaction: reduction of PPy coating that release of counter anions (i.e. $C_2O_4^{2-}$)



As the PPy is reduced, the $C_2O_4^{2-}$ ions continue to be released then react obviously with Fe^{2+} according to reaction (4) to form insoluble complex FeC_2O_4 films on mild steel surface. Moreover, the released $C_2O_4^{2-}$ anions favor maintenance of passive $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$ layer formed on mild steel before electrodeposition.



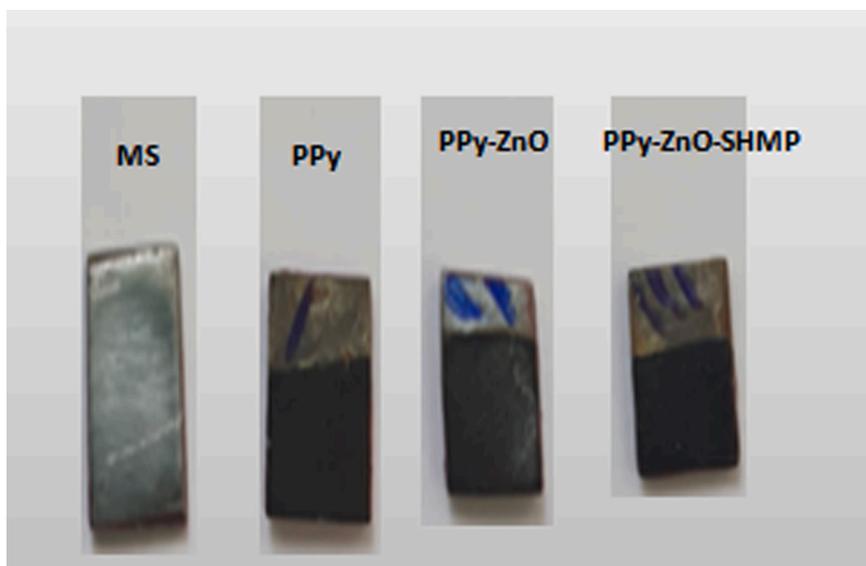
Thus increase in R_{ct} and R_{coat} values with immersion time is related

with the increase amount of reduced form of PPy and healing of passive layers by the released $C_2O_4^{2-}$ ions.

Another protection mechanism was the physical barrier performance. From SEM images, the PPy-ZnO composite coating was more uniform and compact than pure PPy coating which contributed to increase the barrier effect [63].

In addition the good dispersion of ZnO ensured by SHMP has helped to seal off the holes in PPy and block the passing routes used by electrolyte and corrosive ions then the corrosion process will be inhibited [64].

Also, the use of SHMP allowed better adsorption of the PPy-ZnO-SHMP coating on the steel surface and hereby reduces the corrosion rate effectively.



5. Conclusion

In this study, electrochemical synthesis of the PPy, PPy-ZnO and PPy-ZnO-SHMP coatings on the MS electrode surface was performed using the cyclic voltammetry (CV) method. The corrosion behavior of coated and uncoated MS in 3.5% NaCl solution was examined through potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopic (EIS) measurements. It was found that all the coatings could protect the mild steel against corrosion because of the formation of a stable passive layer between polymer and MS electrode during electrosynthesis in oxalic acid.

In addition protection performances were different from one coating to another. PPy-ZnO coating show better protection properties with respect to pure PPy because of the presence of ZnO nanoparticles which act as effective physical barrier toward corrosive environment. On the other hand, the PPy-ZnO-SHMP show higher performances with respect to PPy-ZnO in which the potential shift to nobler value. In addition EIS studies confirmed the enhanced corrosion protection behavior of this coating with higher R_{ct} , R_{coat} and lower CPE_{dl} values and reduction in corrosion rate compared to those of pure PPy and PPy-ZnO coatings. This result is attributed to the contribution of SHMP used during the electropolymerization process, which have highly developed the morphology and the corrosion protection ability of the composite coating. The uniform and compact morphology obtained with SHMP act then as building block to prevent penetration of corrosive anions from the solution to the metal surface. We can conclude that the PPy-ZnO-SHMP composite coating might be a potential application for corrosion protection of the steels.

CRediT authorship contribution statement

Amine Kherfi: Writing - original draft preparation- Writing - review & editing. **Ahmed Madani:** Supervision- Reviewing. **Djazia Chahal:** Writing - review & editing. **Soufiane Benidir** has fully contributed to the discussion of the corrosion test results and more precisely to the analysis of the electrochemical impedance (EIS) results obtained.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgements

The authors would like to thank the MESRS and DGRSDT (Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique et la Direction Générale de la Recherche Scientifique et du Développement Technologique- Algérie) for Financial support.

References

- [1] K. Cai, S. Zuo, S. Luo, C. Yao, W. Liu, J. Ma, H. Mao, Z. Li, Preparation of polyaniline/graphene composites with excellent anti-corrosion properties and their application in waterborne polyurethane anticorrosive coatings, *RSC Adv.* 6 (2016) 95965–95972.
- [2] I.B. Obot, A. Madhankumar, S.A. Umoren, Z.M. Gasem, Surface protection of mild steel using benzimidazole derivatives: experimental and theoretical approach, *J. Adhes. Sci. Technol.* 29 (2015) 2130–2152.
- [3] E. Husain, A.A. Nazeer, J. Alsarraf, K. Al-Awadi, M. Murad, A. Al-Naqi, A. Shekeban, Corrosion behavior of AISI 316 stainless steel coated with modified fluoropolymer in marine condition, *J. Coat. Technol. Res.* 15 (2018) 945–955.
- [4] F. Gebhardt, S. Seuss, M.C. Turhan, H. Hornberger, S. Virtanen, A.R. Boccaccini, Characterization of electrophoretic chitosan coatings on stainless steel, *Mater. Lett.* 66 (2012) 302–304.
- [5] K. Qi, Z. Chen, G. Zhang, X. Guo, The protection performance of polypyrrole coating doped with different counter anions for the corrosion of NiTi alloy, *Open Corros. J.* 4 (2011) 18–26.
- [6] K. Anuar, S. Murali, A. Fariz, H. Ekramul, Conducting polymer/clay composites: preparation and characterization, *Mater. Sci.* 10 (2004) 255–258.
- [7] D.P. Dubal, S.H. Lee, J.G. Kim, W.B. Kim, C.D. Lokhande, Porous polypyrrole clusters prepared by electropolymerization for a high performance supercapacitor, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 3044–3052.
- [8] R.C. Patil, S. Radhakrishnan, Conducting polymer based hybrid nano-composites for enhanced corrosion protective coatings, *Prog. Org. Coat.* 57 (2006) 332–336.
- [9] A. Olad, R. Nosrati, Preparation and corrosion resistance of nanostructured PVC/ZnO-polyaniline hybrid coating, *Prog. Org. Coat.* 68 (2012), 319–122.
- [10] A. Mostafaei, F. Nasirpour, Epoxy/polyaniline-ZnO nanorods hybrid nanocomposite coatings: synthesis, characterization and corrosion protection performance of conducting paints, *Prog. Org. Coat.* 77 (2014) 146–159.
- [11] S. Sathiyarayanan, S.S. Azim, G. Venkatachari, Corrosion protection of magnesium ZM 21 alloy with polyaniline-TiO₂ composite containing coatings, *Prog. Org. Coat.* 59 (2007) 291–296.
- [12] S. Radhakrishnan, C.R. Siju, D. Mahanta, S. Patil, G. Madras, Conducting polyaniline-nano-TiO₂ composites for smart corrosion resistant coatings, *Electrochim. Acta* 54 (2009) 1249–1254.
- [13] B. Garcia, A. Lamzoudi, F. Pillier, H. Nguyen, T. Le, C. Deslouis, Oxide/polypyrrole composite films for corrosion protection of iron, *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002) B560.
- [14] S. Ebrahimiasl, A. Zakaria, Electrochemical synthesis, characterization and gas sensing properties of hybrid Ppy/CS coated ZnO nanospheres, *Int. J. Electrochem. Sci.* 11 (2016) 9902–9916.
- [15] M.G. Hosseini, R. Bagheri, R. Najjar, Electropolymerization of polypyrrole and polypyrrole-ZnO nanocomposites on mild steel and its corrosion protection performance, *J. Appl. Polym. Sci.* 121 (2011) 3159–3166.

- [16] Y. Chen, Z. Zhao, C. Zhang, Structural and electrochemical study of polypyrrole/ZnO nanocomposites coating on nickel sheet synthesized by electrochemical method, *Synth. Met.* 163 (2013) 51–56.
- [17] S. Satpal, A. Bhopale, P. Deshpande, A. Athawale, Fabrication of ZnO-functionalized polypyrrole microcomposite as a protective coating to enhance anticorrosion performance of low carbon mild steel, *J. Appl. Polym. Sci.* 137 (2020) 48319.
- [18] M.N. Akieh, R.-M. Latonen, S. Lindholm, S.F. Ralph, J. Bobacka, A. Ivaska, Electrochemically controlled ion transport across polypyrrole/multi-walled carbon nanotube composite membranes, *Synth. Met.* 161 (2011) 1906–1914.
- [19] S. Mu, Y. Yang, Spectral characteristics of polyaniline nanostructures synthesized by using cyclic voltammetry at different scan rates, *J. Phys. Chem. B* 112 (2008) 11558–11563.
- [20] M.G. Hosseini, M. Sabouri, T. Shahrabi, Corrosion protection of mild steel by polypyrrole phosphate composite coating, *Prog. Org. Coat.* 60 (2007) 178–185.
- [21] Z. Wang, Z.-Q. Yang, High-resolution paramagnetically enhanced solid-state NMR spectroscopy of membrane proteins at fast magic angle spinning, *J. Biomol. NMR* 58 (2014) 37–47.
- [22] T. Frade, D. Siopa, A.F. Martins, J.F.C. Carreira, J. Rodrigues, N. Ben Sedrine, M. R. Correia, T. Monteiro, R. Tena-Zaera, A. Gomes, Optoelectronic characterization of ZnO nanorod arrays obtained by pulse electrodeposition, *J. Electrochem. Soc.* 165 (2018) D595–D603.
- [23] A. Burgos, R. Schrebler, G. Cáceres, E. Dalchiale, H. Gómez, Electrodeposition of ZnO nanorods as electron transport layer in a mixed halide perovskite solar cell, *Int. J. Electrochem. Sci.* 13 (2018) 6577–6583.
- [24] W.-C. Yu, N. Sabastian, W.-C. Chang, C.-Y. Tsia, C.-M. Lin, Electrochemical deposition of ZnO porous nanoplate network for Dye-Sensitized solar cells, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 18 (2018) 56–61.
- [25] J. Xu, Y. Zhang, Y. Tang, H. Cang, W. Jing, Comparative study on the electrodeposition and corrosion resistance of polypyrrole doped by phosphotungstate and benzalkonium chloride, *Ind. Eng. Chem. Res.* 53 (2014) 18473–18480.
- [26] M. Sabouri, T. Shahrabi, H.R. Faridi, M.G. Hosseini, Polypyrrole and polypyrrole-tungstate electropolymerization coatings on carbon steel and evaluating their corrosion protection performance via electrochemical impedance spectroscopy, *Prog. Org. Coat.* 64 (2009) 429–434.
- [27] A.A. Ganash, F.M. Al-Nowaiser, S.A. Al-Thabaiti, A.A. Hermas, Comparison study for passivation of stainless steel by coating with polyaniline from two different acids, *Prog. Org. Coat.* 72 (2011) 480–485.
- [28] X. Li, I. Zhitomirsky, Electrodeposition of polypyrrole-carbon nanotube composites for electrochemical supercapacitors, *J. Power Sour.* 221 (2013) 49–56.
- [29] Y. Jafari, S.M. Ghoreishi, M. Shabani-Nooshabadi, Electrochemical deposition and characterization of polyaniline-graphene nanocomposite films and its corrosion protection properties, *J. Polym. Res.* 23 (2016) 91.
- [30] R. Wahab, Y.-S. Kim, K. Lee, H.-S. Shin, Fabrication and growth mechanism of hexagonal zinc oxide nanorods via solution process, *J. Mater. Sci.* 45 (2010) 2967–2973.
- [31] Q.X. Zhao, P. Klason, M. Willander, Growth of ZnO nanostructures by vapor-liquid-solid method, *Appl. Phys. A* 88 (2007) 27–30.
- [32] T.T. Trinh, N.H. Tu, H.H. Le, K.Y. Ryu, K.B. Le, K. Pillai, J. Yi, Improving the ethanol sensing of ZnO nano-particle thin films—the correlation between the grain size and the sensing mechanism, *Sens. Actuators B Chem.* 152 (2011) 73–81.
- [33] A. Batool, F. Kanwal, M. Imran, T. Jamil, S.A. Siddiqi, Synthesis of polypyrrole/zinc oxide composites and study of their structural, thermal and electrical properties, *Synth. Met.* 161 (2012) 2753–2758.
- [34] K. Raja, P.S. Ramesh, D. Geetha, T. Kokila, R. Sathiyapriya, Synthesis of structural and optical characterization of surfactant capped ZnO nanocrystalline, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 136 (2015) 155–161.
- [35] G. Street, *Handbook of Conducting Polymers*, Dekker, New York, 1986.
- [36] S. Dutta, B.N. Ganguly, Characterization of ZnO nanoparticles grown in presence of Folic acid template, *J. Nanobiotechnol.* 10 (2012) 1–10.
- [37] R. Singh, R.B. Choudhary, R. Kandulna, Delocalization of π electrons and trapping action of ZnO nanoparticles in PPy matrix for hybrid solar cell application, *J. Mol. Struct.* 1156 (2018) 633–644.
- [38] M. Bazzouai, L. Martins, E.A. Bazzouai, J.I. Martins, New single-step electrosynthesis process of homogeneous and strongly adherent polypyrrole films on iron electrodes in aqueous medium, *Electrochim. Acta* 47 (2002) 2953–2962.
- [39] Z. Chen, W. Yang, B. Xu, Y. Guo, Y. Chen, X. Yin, Y. Liu, Corrosion behaviors and physical properties of polypyrrole-molybdate coating electropolymerized on carbon steel, *Prog. Org. Coat.* 122 (2018) 159–169.
- [40] D. Ghosh, P.S. Sardar, M. Biswas, A. Mondal, N. Mukherjee, Dielectric characteristics of poly (N-vinylcarbazole) and its nanocomposites with ZnO and acetylene black, *Mater. Chem. Phys.* 123 (2010) 9–12.
- [41] A. Ganash, Anticorrosive properties of poly (o-phenylenediamine)/ZnO nanocomposites coated stainless steel, *J. Nanomater.* 2014 (2014) 1–8.
- [42] B. Zeybek, E. Aksun, A. Üge, Investigation of corrosion protection performance of poly (N-methylpyrrole)-dodecylsulfate/multi-walled carbon nanotubes composite coatings on the stainless steel, *Mater. Chem. Phys.* 163 (2015) 11–23.
- [43] S. Sathiyarayanan, C. Jeyaprabha, G. Venkatachari, Influence of metal cations on the inhibitive effect of polyaniline for iron in 0.5 M H₂SO₄, *Mater. Chem. Phys.* 107 (2008) 350–355.
- [44] A. Yağın, N.Ö. Pekmez, A. Yıldız, Electrochemical synthesis of poly (N-methylaniline) on an iron electrode and its corrosion performance, *Electrochim. Acta* 53 (2008) 5242–5251.
- [45] S. Qiu, C. Chen, M. Cui, W. Li, H. Zhao, L. Wang, Corrosion protection performance of waterborne epoxy coatings containing self-doped polyaniline nanofiber, *Appl. Surf. Sci.* 407 (2017) 213–222.
- [46] M.R. Mahmoudian, W.J. Basirun, Y. Alias, A.K. Zak, Electrochemical characteristics of coated steel with poly (N-methyl pyrrole) synthesized in presence of ZnO nanoparticles, *Thin Solid Films* 520 (2011) 258–265.
- [47] A.M. Kumar, N. Rajendran, Electrochemical aspects and in vitro biocompatibility of polypyrrole/TiO₂ ceramic nanocomposite coatings on 316L SS for orthopedic implants, *Ceram. Int.* 39 (2013) 5639–5650.
- [48] C. Liu, Q. Bi, A. Matthews, EIS comparison on corrosion performance of PVD TiN and CrN coated mild steel in 0.5 N NaCl aqueous solution, *Corros. Sci.* 43 (2001) 1953–1961.
- [49] R. Arefinia, A. Shojaei, H. Shariatpanahi, J. Neshati, Anticorrosion properties of smart coating based on polyaniline nanoparticles/epoxy-ester system, *Prog. Org. Coat.* 75 (2012) 502–508.
- [50] M. Sharifirad, A. Omrani, A.A. Rostami, M. Khoshroo, Electrodeposition and characterization of polypyrrole films on copper, *J. Electroanal. Chem.* 645 (2010) 149–158.
- [51] P. Pawar, A.B. Gaikwad, P.P. Patil, Corrosion protection aspects of electrochemically synthesized poly (o-anisidine-co-o-toluidine) coatings on copper, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 5958–5967.
- [52] R. Babaei-Sati, J.B. Parsa, M. Vakili-Azghandi, Electrodeposition of polypyrrole/metal oxide nanocomposites for corrosion protection of mild steel—a comparative study, *Synth. Met.* 247 (2019) 183–190.
- [53] Y. Zhang, Y. Shao, T. Zhang, G. Meng, F. Wang, High corrosion protection of a polyaniline/organophilic montmorillonite coating for magnesium alloys, *Prog. Org. Coat.* 76 (2013) 804–811.
- [54] F. Fekri, M.S. Zandi, M.M. Foroughi, Polypyrrole coatings for corrosion protection of Al alloy 2024: influence of electrodeposition methods, solvents, and ZnO nanoparticle concentrations, *Iran. Polym. J.* 28 (2019) 577–585.
- [55] G. Williams, H.N. McMurray, Inhibition of filiform corrosion on organic-coated AA2024-T3 by smart-release cation and anion-exchange pigments, *Electrochim. Acta* 69 (2012) 287–294.
- [56] A.M. Kumar, R.S. Babu, S. Ramakrishna, A.L.F. de Barros, Electrochemical synthesis and surface protection of polypyrrole-CeO₂ nanocomposite coatings on AA2024 alloy, *Synth. Met.* 234 (2017) 18–28.
- [57] Y. Ding, J. Zhong, P. Xie, J. Rong, H. Zhu, W. Zheng, J. Wang, F. Gao, L. Shen, H. He, Protection of mild steel by waterborne epoxy coatings incorporation of polypyrrole nanowires/graphene nanocomposites, *Polymers* 11 (2019) 1998.
- [58] Y. Jafari, S.M. Ghoreishi, M. Shabani-Nooshabadi, Polyaniline/graphene nanocomposite coatings on copper: electropolymerization, characterization, and evaluation of corrosion protection performance, *Synth. Met.* 217 (2016) 220–230.
- [59] B. Zeybek, N.Ö. Pekmez, E. Kılıç, Electrochemical synthesis of bilayer coatings of poly (N-methylaniline) and polypyrrole on mild steel and their corrosion protection performances, *Electrochim. Acta* 56 (2011) 9277–9286.
- [60] J.O. Iroh, Wencheng Su, Effects of electrochemical process parameters on the synthesis and properties of polypyrrole coatings on steel, *Synth. Met.* 97 (1998) 73–80.
- [61] B.N. Grgur, P. Živković, M.M. Gvozdenović, Kinetics of the mild steel corrosion protection by polypyrrole-oxalate coating in sulfuric acid solution, *Prog. Org. Coat.* 56 (2006) 240–247.
- [62] G.P. Porebska, M. Stratmann, M. Rohwerder, K.P. Kamloth, Y. Lu, A.Z. Pich, H. J. Adler, On the development of polypyrrole coatings with self-healing properties for iron corrosion protection, *Corros. Sci.* 47 (2005) 3216–3233.
- [63] Z. Chen, Y. Jin, W. Yang, B. Xu, Y. Chen, X. Yin, Y. Liu, Fabrication and characterization of polypyrrole coatings by embedding antimony modified SnO₂ nanoparticles, *J. Ind. Eng. Chem.* 75 (2019) 178–186.
- [64] Z. Chen, W. Yang, B. Xu, Y. Chen, M. Qian, X. Su, Z. Li, X. Yin, Y. Liu, Corrosion protection of carbon steels by electrochemically synthesized V-TiO₂/polypyrrole composite coatings in 0.1 M HCl solution, *J. Alloy. Compd.* 771 (2019) 857–868.

Résumé

L'objectif de présent travail est la synthèse électrochimique de matériaux composites (PPy-ZnO). Ce composite a été testé comme revêtement protecteur contre la corrosion du fer dans un milieu NaCl 3.5%. Dans la première étape, nous avons synthétisé les nanoparticules (NPs) de ZnO par voie de précipitation, qui s'avère une méthode très adéquate et facile à mettre en œuvre. Les NPs obtenues ont été caractérisées par MEB, DRX, FTIR et UV-Visible.

Dans une seconde étape, nous avons réalisé des dépôts, par voie électrochimique, de composites (PPy-ZnO) sur des supports différents. Les différents moyens d'analyse ont montré que l'incorporation des NPs de ZnO dans la matrice polymérique n'a pas altéré le processus de synthèse ni l'état de dopage des films. L'utilisation d'un tensioactif hexamétaphosphate de sodium (SHMP) afin d'améliorer la dispersion de nanoparticules de ZnO dans la matrice polymère PPy pour l'élaboration du composite PPy-ZnO comme revêtement anticorrosion sur l'acier doux a montré une meilleure protection des aciers contre la corrosion.

Abstract

The objective of the present work is the electrochemical synthesis of composite materials (PPy-ZnO). This composite was tested as a protective coating against iron corrosion in a 3.5% NaCl medium. In a first step, we synthesized the ZnO nanoparticles (NPs) by precipitation route, which is a very suitable and easy to implement method. The obtained NPs were characterized by SEM, XRD, FTIR and UV-Visible.

In a second step, we carried out electrochemical deposition of composites (PPy-ZnO) on different supports. The different means of analysis showed that the incorporation of oxide NPs in the polymeric matrix did not alter the synthesis process for the doping state of the films. The utilization of sodium hexametaphosphate (SHMP) surfactant to improve the dispersion of ZnO nanoparticles in PPy polymer matrix to elaborate PPy-ZnO composite as anticorrosion coating on mild steel showed better protection of steels against corrosion.

ملخص

الهدف من هذا العمل هو الصناعة الكهروكيميائية للمركب (PPy-ZnO). لقد تم اختبار هذا المركب كطبقة واقية ضد تآكل الحديد في وسط 3.5% كلور الصوديوم. في الخطوة الأولى، قمنا بتصنيع أكسيد الزنك (ZnO) عن طريق الترسيب، وهي طريقة مناسبة جداً وسهلة التنفيذ. تم تحليل المركب باستعمال الطرق التحليلية التالية: SEM, DRX, IR و UV-Visible. وفي الخطوة الثانية، قمنا بإجراء ترسبات، بالطريقة الكهروكيميائية، للمركب (PPy-ZnO) على دعائم مختلفة. أظهرت طرق التحليل المختلفة أن دمج أكسيد الزنك في مصفوفة البوليمر لم يغير عملية التغليف أو حالة النشاطات للطلاء. أظهر إضافة مادة سداسي ميثانوفوسفات الصوديوم (SHMP) لتحسين تشتت حبات ZnO النانوية في مصفوفة بوليمر PPy لإنتاج مركب PPy-ZnO كطلاء مضاد للتآكل على الفولاذ الطري حيث أظهر حماية أفضل للفولاذ ضد التآكل.