

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



Département de Métallurgie

Projet de fin d'études :

En vue de l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en Métallurgie

Thème :

**Développement des polymères conducteurs dans la
protection contre la corrosion**

Réalisé par:

Mr. MANSOUR Mohamed Ali

Dirigé par :

Mr. A. DJEGHLEL

Promotion 2007

ملخص

يعتبر التآكل في مجال التعدين من اهم العواقب المدمرة، لهذا تم استعمال عدة طرق للحماية ، و اخرى تم تطويرها كالحماية بمركب كيميائي واصل (خصوصا بولي بيروول) عن طريق سبيلين للتطبيق : الاول كمشيط حيث سنرى ان النتائج ليست بالمجدية و لهذا السبب قمنا بتجريب الطريقة الثانية المتمثلة في التليبس و التي بدورها اعطت نتائج مرضية مقارنة بالتقنية الاولى ، لكنها تبقى ضعيفة اذا فارناها بنتائج الطرق التقليدية

الكلمات المفتاحية : التآكل ، المركب الكيميائي ، المركب الكيميائي الناقل، مثبت، حماية ، الناقلية ،اكسدة،ارجاع، تليبس ، بولي بيروول

Abstract

Corrosion in the sector of the metallurgy is one of the devastating plagues, different average form protection are used and of new methods are développées amongst other things that of the polymères conducteurs(en particulier the polyaniline) under two mechanisms of action. A mechanism like inhibitors(ie in a solution) and one will see that the results are not more conclusive and for this reason a second mechanism has been tested it is the mechanism of coating which for its part show rather satisfactory results in comparison with the first technique does not remain less weak about it in comparison with the usual techniques.

Keys words: corrosion, polymers, polymers conducting, inhibiting, protection, conductivity, oxidation, reduction, coatings, polyaniline (PANI).

Résumé

La corrosion dans le milieu métallurgiques est l'un des fléaux ravageurs, différents moyens de protection sont utilisés et de nouvelles méthodes sont développées entre autres celles des polymères conducteurs (en particulier la Polyaniline) sous deux mécanismes d'action. Un mécanisme comme inhibiteur (c.-à-d. dans une solution) et on verra que les résultats ne sont pas des plus concluants et c'est pour cette raison qu'un deuxième mécanisme a été testé, c'est le mécanisme de revêtement qui pour sa part a démontré des résultats assez satisfaisant en comparaison à la première technique mais n'en reste pas moins faible en comparaison aux techniques usuelles.

Mots clés : corrosion, polymères, polymères conducteurs, inhibiteurs, protection, conductivité, oxydation, réduction, revêtements, polyaniline(PANI).

Dédicaces

Ce travail est dédié principalement à mes parents qui m'ont tout donné, que ce travail fasse qu'ils soient fiers de moi.

A ma sœur Zakia mes petits frères Hamza et Youcef

A toute ma famille qui m'a soutenu et qui m'a épaulé dans les moments difficiles.

A tonton Nabil qui n'est pas là mais à qui je pense très fort

A tous mes amis, et tout mes camarades

A Didi, Chafik et Fadi avec qui j'ai passé cette année

A tous ceux qui m'ont encouragé, soutenu, et aidé de près ou de loin.

A tous ceux pour qui je compte et qui comptent pour moi.....

Et une dédicace spéciale pour les trois Z et Bilel24 et JACKY

Remerciements

Je remercie MR. DJEGHLEL A, mon promoteur, pour toute l'aide qu'il m'a apporté ; pour toute l'attention qu'il m'a porté .

Je remercie l'ensemble des enseignants du département de métallurgie

Je remercie mes parents qui m'ont toujours donné les moyens de réussir ce que j'entreprenais ; qui m'ont toujours soutenu et aidé et que je ne remercierai jamais assez.

Je remercie ma famille pour tout le bonheur et la joie qu'ils m'ont apporté

Je remercie mes amis du département les trois Z, Bilel, Saleh ,Hichem et les autres

Je remercie mes amis qui ont fait de mon séjour à polytech un véritable plaisir

Et que la fin de cette aventure soit le début d'une nouvelle vie

Table des matières

Introduction générale.....	01
Chapitre I- Théorie des polymères conducteurs.....	04
1-Rappels.....	05
2-Polymères conducteurs ioniques.....	06
2-1 Polymères porteurs de groupes ioniques.....	06
2-3 Polymères gonflés de solutions ioniques.....	07
2-4 Electrolytes polymères solides.....	08
3- Polymères conducteurs chargés.....	09
3-1 Percolation.....	09
3-2 Nature des charges conductrices.....	10
3-3 Propriétés.....	11
3-4 Applications.....	12
4- Polymères conducteurs intrinsèques.....	17
4-1 Synthèse et dopage.....	17
4-2 Mise en œuvre.....	24
4-3 Composites polymères conducteurs/polymères isolants.....	26
4-4 Applications.....	28
5- Conclusions	36
Chapitre II – Les modes de protection contre la corrosion.....	37
1- Les inhibiteurs de corrosion.....	38
1-1 Historique.....	38
1-2 Définitions.....	38
1-3 Propriétés.....	39
1-4 Les classes d'inhibiteurs.....	39
1-5 Pouvoir protecteur des films formés.....	42
1-6 Les inhibiteurs spécifiques aux métaux ferreux.....	42

2- Utilisation de revêtements.....	46
2-1 Les revêtements métalliques.....	46
2-2 Les couches de conversion.....	49
2-3 Les revêtements organiques.....	50
2-4 Revêtements étrangers au substrat	52
3- Protection électrochimique.....	53
3-1 La protection cathodique.....	53
3-2 La protection anodique.....	58
Chapitre III Les polymères conducteurs comme inhibiteurs de corrosion.....	59
1- Les candidats.....	60
2- Quel mécanisme ?.....	61
3- Etude de la polyaniline comme inhibiteur possible.....	61
3-1 Matériaux et méthodes.....	63
3-2 Résultats et discussion.....	63
4- La résistance a la corrosion des différents états de polyaniline comparée au chromate de strontium dans un enduit de poudre époxyde.....	71
4-1 Préparation de la peinture époxyde de poudre.....	71
4-2 Essai cathodique de disbondment.....	72
4-3 Essai accéléré.....	73
4-4 Résultats et discussion.....	73
5- Conclusions.....	76
Conclusion générale.....	78
Bibliographie.....	79

Nomenclatures

ρ : résistivité transversale.....	$\Omega.cm$
ρ_{∞} : résistivité limite à température infinie	$\Omega.cm$
σ :conductivité.....	$\Omega^{-1}.cm^{-1}$
R_b : résistance d'un bloc rectangulaire.....	
S : section.....	cm^2
e : épaisseur.....	cm
E_0 :énergie d'activation.....	
T : température.....	
ϵ : pèrmitivité.....	
x : fraction volumique.....	
I_{sc} :courant de surcharge.....	A
t_c :temps de commutation.....	s
m_c :masse active du composant.....	g
C_p :chaleur massique.....	$Jmol^{-1}K^{-1}$
R : constante des gaz parfaits.....	$Jmol^{-1}K^{-1}$

Introduction

générale

La majorité des métaux et alliages placés dans des environnements variés sont affectés par différentes formes de corrosion, à savoir la corrosion uniforme ou localisée. Ces attaques sont particulièrement dangereuses lorsqu'elles sont localisées. Les pertes directes et indirectes occasionnées par la dégradation annuelle des matériaux, ont provoqué la mise en œuvre de méthodes de protection.

En matière de lutte anticorrosion, on dispose à l'heure actuelle d'une panoplie très large de techniques bien ciblées, mais ils n'en reste pas moins que les dégâts occasionnés sont considérables et tout nouveau remède doit être accueilli avec intérêt.

Si l'on excepte l'utilisation des métaux nobles ou d'alliages très onéreux se comportant comme tels (aciers super alliés), une première classe de méthodes de protection revient à modifier le potentiel du métal pour lui conférer une immunité (protection cathodique revenant à imposer une surtension négative) ou une protection par passivation du métal (protection anodique valable seulement pour les métaux passivables). Une seconde classe de méthodes consiste soit à interposer une barrière protectrice à la surface du métal (revêtement organique ou inorganique, inhibiteur de corrosion adsorbé) qui peuvent agir soit séparément, soit de façon conjointe sur les processus anodique et cathodique.

Un revêtement comporte en général différents éléments qui, outre un rôle protecteur, sont susceptibles de remplir des fonctions adaptées.

Un primaire assurant l'adhésion avec le métal et le lien avec la couche immédiatement supérieure qui est chargée de la fonction protectrice principale, et la couche de finition qui remplit souvent un rôle esthétique.

Bien que de nombreuses solutions efficaces et éprouvées soient à l'heure actuelle disponibles, un plus grand souci de la préservation de l'environnement a amené à une remise en question de certaines méthodes voire à leur abandon. C'est notamment le cas de l'utilisation des chromates qui était l'une des solutions clés dans ce domaine. De même, l'emploi des couches de conversion chimique (phosphatation entre autres) met en jeu des étapes polluantes, ce qui conduit progressivement à abandonner ces méthodes.

Les recherches actuelles s'orientent de plus en plus vers l'élaboration de molécules organiques non toxiques, stables à hautes températures (200-300°C) et résistantes à l'oxydation. On assiste donc actuellement à un regain d'intérêt pour les composés organiques à base d'hétérocycles substitués par des groupements aromatiques riches en électrons (entre autres oxidazoles et triazoles) et les polymères conducteurs formés à partir de monomères contenant des cycles aromatiques susceptibles d'être oxydés pour former des liaisons à électrons Π fortement délocalisés, dont l'archétype est la polyaniline.

Chapitre I
Théorie des polymères
conducteurs

Les matières plastiques sont largement utilisées pour leurs propriétés isolantes. Dans les années 50, l'idée d'associer les propriétés mécaniques des polymères avec les propriétés conductrices des métaux a conduit à la préparation des **polymères chargés** ou **polymères conducteurs extrinsèques**, par inclusion de charges conductrices dans une matrice polymère.

Depuis une

quinzaine d'années, une nouvelle classe de **polymères conducteurs**, dits **intrinsèques**, est apparue. Dans ces matériaux, la conductivité résulte de l'introduction de **dopants** et de la délocalisation des électrons sur l'ensemble de la chaîne organique.

Il existe également des polymères conducteurs ioniques de différents types.

Tous ces polymères ont un intérêt considérable dans différentes applications de l'électrochimie ou des produits pour l'électronique.

Nous décrivons ici les trois types de polymères conducteurs :

- les polymères conducteurs ioniques ;
- les polymères conducteurs électroniques **chargés** ou polymères composites avec quelques exemples d'applications ;
- les polymères conducteurs intrinsèques.

1. Rappels

Rappelons ici quelques propriétés des polymères. On définit une résistivité transversale :

$$\rho = RS/e \text{ (en } \Omega \cdot \text{cm)}$$

Avec

R (Ω) résistance d'un bloc rectangulaire de polymère de section S (cm^2) et d'épaisseur e (cm).

On définit également la résistivité superficielle (en Ω/\square) qui est la résistance superficielle entre deux électrodes formant les côtés opposés d'un carré.

Parallèlement, la conductivité σ est l'inverse de la résistivité :

$$\sigma = 1/\rho \quad \text{[I.1]}$$

Et s'exprime donc en $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ou en S/cm. On définit également une conductivité superficielle.

Conductivité σ et résistivité ρ suivent la loi d'Arrhenius :

$$\rho = \rho_{\infty} \exp. \left(-\frac{E_0}{R T} \right) \quad [I.2]$$

Avec ρ_{∞} ($\Omega \cdot \text{cm}$) résistivité limite à température infinie,

E_0 ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$) énergie d'activation du phénomène,

T (K) température thermodynamique,

R ($= 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$) constante des gaz parfaits.

Le tracé de $\lg \rho$ en fonction de $1/T$ est linéaire et le calcul de la pente permet d'obtenir E_0 qui est par exemple égale à $125 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour le polyéthylène et $335 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour le PVC [poly (chlorure de vinyle)].

Il existe deux types de conductivité possibles :

- une conductivité électronique, due à un déplacement d'électrons dans une partie plus ou moins étendue de la substance ;
- une conductivité ionique, due à une migration d'ions.

Dans l'un et l'autre cas, le type de conduction dépend des porteurs majoritaires (électrons-trous, ions positifs ou négatifs). Dans les polymères classiques (qui sont isolants), la conductivité est très faible (de l'ordre de 10^{-10} à 10^{-20} S/cm). Les polymères conducteurs, au contraire, peuvent atteindre des conductivités de l'ordre de 10^3 à 10^5 S/cm , c'est-à-dire deux à trois ordres de grandeur au-dessous de celle des métaux.

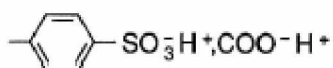
2. Polymères conducteurs ioniques

On peut distinguer trois types de polymères :

- les polymères porteurs de groupes ioniques (polyélectrolytes) ;
- les polymères gonflés de solutions ioniques ;
- les électrolytes polymères solides.

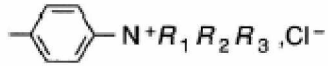
2.1 Polymères porteurs de groupes ioniques (polyélectrolytes)

Ces polymères portent des groupes acides (sulfoniques, carboxyliques):



Ce sont des échangeurs de cations.

Avec des groupes basiques :



Ce sont des échangeurs d'anions.

Les polystyrènes substitués sont les plus utilisés. Ils le sont comme résines échangeuses d'ions ou en tant que membranes échangeuses d'ions. Par exemple, des membranes type NAFION sont dérivées de polymères fluorés. Ces membranes sont poreuses et les pores sont remplis de solution aqueuse ionique conductrice.

Si le polymère possède des fonctions acides ionisables à la surface des pores (par exemple : pour les NAFION), seuls les ions positifs (par exemple : Na^+ , H_3O^+) présents dans la solution aqueuse pénètrent facilement dans les pores. La membrane est conductrice ionique sélective par cations, mais c'est bien dans la phase aqueuse contenue dans les pores que les ions se déplacent et non dans le polymère. De façon symétrique, si les pores sont tapissés de fonctions

ionisables basiques (par exemple : R_3N^+), seuls les ions négatifs pénètrent facilement dans les pores et conduisent le courant.

Dans ces polymères, la conductivité n'existe qu'en solution aqueuse.

La permselectivité des membranes est utilisée dans les procédés de séparations électrochimiques, par exemple l'électrodialyse ou encore pour la préparation de produits chimiques tels que la soude.

Signalons également leur utilisation dans les piles à combustibles.

2.2 Polymères gonflés de solutions ioniques

Ce sont des polymères amorphes qui sont capables d'incorporer des solvants polaires comme le PVC gonflé par le carbonate de propylène. Ce solvant accepte des quantités de sels dissous

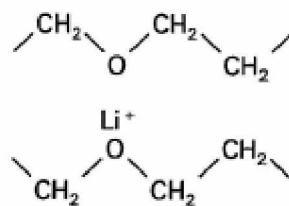
(par exemple : $LiClO_4$) conduisant à des conductivités de 10^{-3} S/cm.

Il existe également des gels d'électrolytes aqueux réalisés avec des polymères hydrophiles tels que l'alcool polyvinylique ou le polyacrylamide.

2.3 Électrolytes polymères solides

Des liquides organiques, comme le diméthoxy-1,2 éthane (DME), $\text{CH}_3\text{—O—CH}_2\text{—CH}_2\text{—O—CH}_3$, dissolvent des sels comme le perchlorate de lithium, en formant des solutions conductrices ioniques. L'analogie macromoléculaire du DME est le polyoxyéthylène (POE) : $(\text{—O—CH}_2\text{—CH}_2)_n$. Il fond vers $60\text{ }^\circ\text{C}$ et dissout à cette température de nombreux sels, le perchlorate de lithium étant un exemple typique, mais pas unique. Au refroidissement, le matériau se solidifie et forme une substance conductrice ionique.

Des études aux rayons X ont montré que le POE fournit des structures cristallines hélicoïdales, au sein desquelles se trouvaient les cations, coordonnés par les oxygènes donneurs d'électrons.



Le mélange POE sel (LiClO_4 par exemple) présente un diagramme de phase tout à fait normal, avec un point eutectique pour une composition de type LiClO_4 ($\text{O—CH}_2\text{—CH}_2$) $_n$ fondant vers $55\text{ }^\circ\text{C}$.

À une température supérieure à $55\text{ }^\circ\text{C}$, on trouve normalement des phases cristallines LiClO_4 ($\text{O—CH}_2\text{—CH}_2$) $_n$ dont le point de fusion se situe vers $180\text{ }^\circ\text{C}$, dispersées dans un liquide de composition moins riche en LiClO_4 . Le POE utilisé étant généralement de haute masse moléculaire, le liquide est fortement visqueux et les cristallites assurent une réticulation physique qui confère en pratique au matériau un comportement d'élastomère thermoplastique, conducteur ionique par la phase viscoélastique.

En ajoutant du perchlorate de lithium (LiClO_4) à ce polymère, on peut obtenir une composition $\text{LiClO}_4\text{—}(\text{CH}_2\text{—CH}_2\text{O})_8$ qui possède à $25\text{ }^\circ\text{C}$ une conductivité $\sigma = 10^{-7}\text{ S/cm}$. Il est possible d'améliorer cette conductivité pour utilisation dans les générateurs électrochimiques par incorporation d'agents de solvation ou de copolymères.

On peut ainsi obtenir des conductivités convenables de 10^{-5} S/cm utilisables dans les générateurs électrochimiques.

3. Polymères conducteurs chargés (ou polymères conducteurs extrinsèques)

Dans ces produits, la conduction électrique est assurée par des additifs conducteurs incorporés dans le polymère isolant. Les additifs sont des charges conductrices de différentes formes (Sphères, paillettes, fibres...) et de différentes natures (carbone, métaux, semi-conducteurs...). L'exemple type est le polyéthylène chargé carbone conducteur, ou encore un polyacrylate chargé nickel.

3.1 Percolation.

Calcul de la conductivité

Les calculs de conductivité σ les plus simples sont obtenus avec les particules conductrices sphériques dispersées dans le polymère isolant. Ils font intervenir le phénomène de percolation entre les grains de charges conductrices, c'est-à-dire l'apparition de chemins conducteurs dans la matrice.

On doit à Bruggeman l'évaluation de la permittivité ϵ du milieu composite ainsi défini en fonction des permittivités ϵ_1 et ϵ_2 de chacun des deux composants, et de leurs concentrations volumiques x_1 et x_2 ($x_1 + x_2 = 1$). Un modèle tout à fait analogue pour la conductivité électrique a été développé par Landauer et conduit à l'expression suivante pour la conductivité σ du matériau composite :

$$\sigma = 1/4 \{ (3x_2 - 1)\sigma_2 + (3x_1 - 1)\sigma_1 + [((3x_2 - 1)\sigma_2 + (3x_1 - 1)\sigma_1)^2 + 8\sigma_1\sigma_2]^{1/2} \}$$

dans laquelle σ_1 est la conductivité du milieu 1 dont la fraction volumique rapportée au volume total est x_1 et σ_2 est la conductivité du milieu 2 de fraction volumique x_2 (avec $x_1 + x_2 = 1$). Remarquons que dans ce modèle les deux milieux mélangés jouent un rôle identique (on voit que l'on peut permuter σ_1 et σ_2 ainsi que x_1 et x_2).

Dans le cas où l'un des composants est un isolant parfait (le polymère), soit $\sigma_1 = 0$, la relation précédente donnant la conductivité du composite s'écrit alors :

$$\sigma = 1/2 (3x_2 - 1)\sigma_2 \quad [1.3]$$

On observe dans ce cas particulier que l'on peut définir un seuil de conductivité du composite égal à $1/3$; pour $x_2 < 1/3$, $\sigma = 0$ puisque physiquement on ne peut pas avoir $\sigma < 0$.

Pour décrire la conductivité électrique d'un matériau composite formé d'un isolant et d'un conducteur, il existe un autre modèle qui utilise la théorie de la percolation.

Si l'on considère la conductivité d'un réseau cubique, dans lequel une certaine fraction p de liens reliant deux nœuds plus proches voisins a une conductivité donnée, les autres liens, soit une fraction $(1 - p)$, ayant une conductivité nulle, on peut alors introduire la notion de percolation. Son originalité par rapport aux modèles précédents est l'introduction d'une distribution aléatoire

d'une certaine propriété du milieu ; il s'agit ici de la conductivité d'un lien. Ce modèle a été proposé pour la première fois par Kirkpatrick.

Ces modèles montrent l'apparition d'un seuil de taux de charge au-delà duquel le polymère composite devient conducteur.

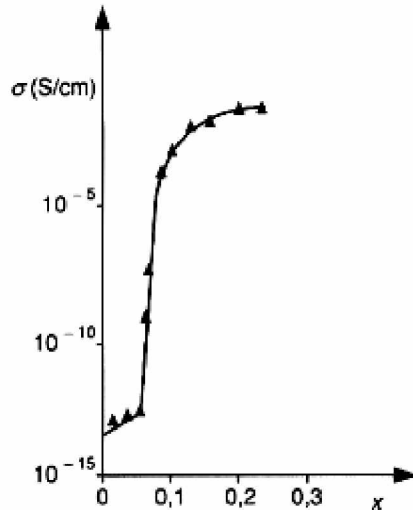
La figure 1 représente la conductivité d'un polyisoprène chargé de noir de carbone conducteur en fonction de la concentration volumique x de noir et illustre ce phénomène.

La conductivité varie en fonction de la nature de la charge. Le seuil de percolation (apparition de la conductivité) varie aussi en fonction de la forme de la charge. Pour un même matériau, le seuil de percolation obtenu est plus faible pour des fibres que pour des sphères.

3.2 Nature des charges conductrices

Les différentes formes de charges possibles sont représentées sur la figure 2. D'après ce que nous avons vu, les meilleures conductivités sont obtenues avec des fibres ou des paillettes. Dans le cas particulier important des noirs de carbone, il faut utiliser des noirs spécialement préparés qui donnent facilement des associations en chaînette tels que les noirs Corax « L »

Les produits sont commercialement disponibles sous différentes formes : films, feuilles, matériaux massifs ou peintures prêtes à l'emploi. Ils existent en bases de thermoplastiques [poly (styrène/butadiène/acrylonitrile) (ABS), polyester (PET), polypropylène (PP), polycarbonate (PC)...] ou thermodurcissables [résines époxydes, silicone, polyuréthane (PUR)...].



x concentration en volume de noir dans l'échantillon/volume total de l'échantillon

Figure 1 – Conductivité du polyisoprène chargé de noir de carbone conducteur, en fonction de la concentration volumique x de noir

3.3 Propriétés

Le tableau 1 donne, à titre d'exemples, les propriétés de quelques polymères chargés carbone ou métal. Les conductivités atteintes sont de l'ordre de 10 à 100 S/cm, c'est-à-dire 10 000 fois inférieures à la conductivité du cuivre.

Plusieurs **propriétés complémentaires** rendent ces polymères particulièrement intéressants dans différentes applications : la thermorésistance et la piézorésistance.

Piézorésistance : si l'on choisit un polymère dont la concentration en noir de carbone est juste inférieure au seuil de percolation et si l'on provoque la diminution de son volume (par exemple en le soumettant à une pression), la conductivité augmente brutalement (le volume diminue et la concentration de noir augmente). Le matériau considéré est piézorésistant et il peut avoir la fonction d'un interrupteur ou d'un capteur de pression.

Thermorésistance : on utilise dans ce cas un polymère chargé de noir au voisinage supérieur du seuil de conductivité. Si le volume augmente artificiellement (dilatation thermique du polymère), la concentration de noir passe au-dessous du seuil de percolation. On a alors un

matériau thermorésistant qui peut être utilisé aussi comme interrupteur (limiteur de courant par exemple) [matériaux à coefficient de température positif (CTP)].

3.4 Applications

3.4.1 Emballage

Les polymères conducteurs chargés sont utilisés largement dans la protection contre l'électricité statique. Dans de nombreux domaines, des emballages antistatiques sont nécessaires (transport de matières inflammables ou explosives), ou encore dans le domaine de l'électronique où certains composants sont sensibles aux décharges électrostatiques.

3.4.2 Protection électrique

La protection des composants électrotechniques tels que les moteurs, transformateurs, batteries, ainsi que celle des circuits électriques de distribution peut s'effectuer grâce à des matériaux à résistance électrique non linéaire du type oxyde de zinc (ZnO) (pour les surtensions) et des matériaux à coefficient de température positif (CTP) (pour les surintensités). L'effet CTP se traduit par une augmentation brutale de la résistance en fonction de la température provoquée par une transition réversible semi-conducteur isolant. Il est caractérisé essentiellement par la température critique T_c à laquelle a lieu la transition, le rapport des résistivités maximale ρ_m et minimale ρ_0 avant commutation (ρ_m/ρ_0) et le temps de commutation t_c à une température et/ou une intensité donnée.

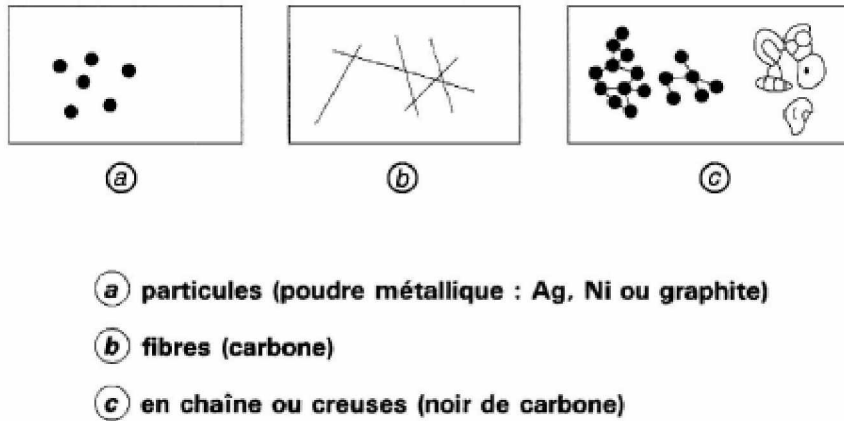


Figure 2 – Différentes formes de charges conductrices

La figure 3 donne un exemple d'utilisation.

L'utilisation concerne la protection des composants contre les décharges intempestives.

Les polymères conducteurs présentent un intérêt par rapport aux matériaux céramiques : leur résistivité est plus facilement ajustable, leur rapport ρ_m/ρ_0 est plus élevé, ils ont une meilleure processabilité et un coût plus bas. Les polymères conducteurs chargés présentent une relation fortement non linéaire caractérisée par le seuil de percolation. L'effet CTP est dû à la dilatation volumique du polymère lors de l'échauffement et il est préférable de choisir un polymère cristallin (variation de volume à la transition de phase). Le choix de la charge est plus délicat car

ρ_0 doit être le plus faible possible alors que l'effet CTP doit être le plus fort possible. Cela implique de contrôler certains paramètres clés comme la surface spécifique, la porosité, la structure et la taille des particules.

Le fonctionnement d'un composant CTP en système fermé est décrit approximativement par l'équation suivante :

$$R_0 I_{sc}^2 t_c = m_c C_p \Delta T \quad [1.4]$$

Avec R_0 résistance à la température initiale de fonctionnement,

I_{sc} courant de surcharge,

t_c temps de commutation,

m_c masse active du composant,

C_p chaleur massique,

ΔT différence de température $T_b - T_0$ où T_b est la température de basculement.

La courbe de référence (figure 4) représente la variation de résistance au cours d'un cycle thermique.

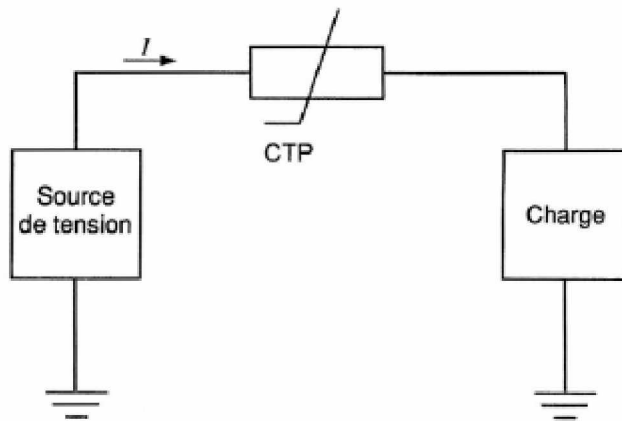


Figure 3 – Exemple de montage de limiteur de courant

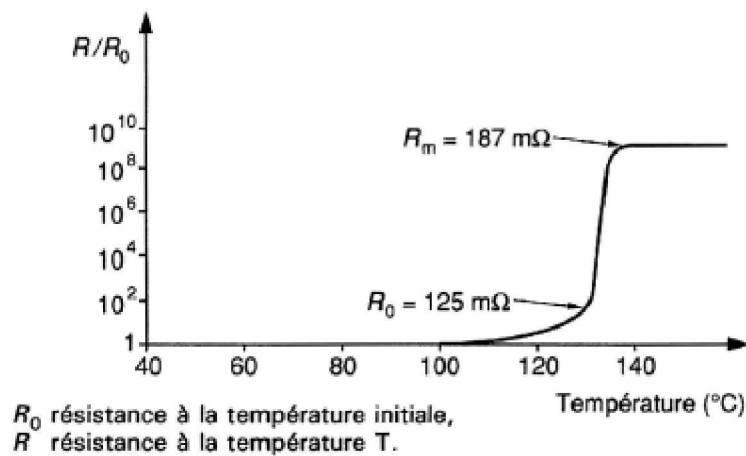


Figure 4 – Variation de résistance au cours d'un cycle thermique

Tableau 1 – Caractéristiques de quelques polymères

Caractéristiques	Aluminium (Paillettes)	Aluminium (Paillettes)	Bronze (Paillettes)	Carbone (Fibres)	Aluminium (Fibres)	Aluminium (Fibres)
Résine de base	ABS	PPE (modifié)	PPE	PBT	PP	ABS
Résistance à la traction (kg/cm ²)	205	220	550	1 100	306	210
Résistance à la flexion (kg/cm ²).....	400	460	700	1 600	451	520
Masse volumique (en 10 ³ kg/m ³)	1,53	1,42		1,45	1,18	1,51
Conductivité (S/cm)	100	100	10	10	10	10-100

PPE polyphénylène éther, PBT polybutyltéréphtalate.

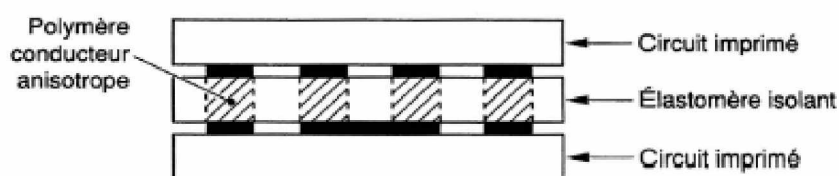


Figure 5 – Contact par élastomère conducteur

Les composants à effet CTP à base de polymères conducteurs sont commercialisés par les sociétés Raychem, Bourns ou Midwest Components sous l'appellation Polyswitch ou Polyfuse

3.4.3 Connectique

Le contact électrique est une fonction essentielle en électrotechnique (contacteurs, disjoncteurs...) ; les matériaux de contact sont généralement à base de métaux nobles ou de leurs alliages, et en carbone pour certaines applications de puissance. Cependant, on voit apparaître en électronique de nouveaux besoins pour la connectique basse tension (encartable, douilles/fiches, clavier...).

Dans le créneau de la connectique basse tension, les polymères conducteurs sont, de plus, employés pour les faibles puissances en raison de leur souplesse, de leur prix, de leur facilité de fabrication et de leur résistance à la corrosion. Citons le développement des contacts polymères dans le domaine des écrans cristaux liquides par exemple (figure5).

3.4.4 Commutateur

On a vu que, dans un polymère chargé juste au-dessous du seuil de percolation, une pression faisait varier brutalement la conductivité. Cela est utilisé pour réaliser des commutateurs de pression « tout-ou-rien » (figure6). Ces polymères sont commercialisés (silicones chargés Hutchinson par exemple). La figure7 donne la variation de la résistivité d'un élastomère chargé en fonction de la pression. Des capteurs analogiques ont également été mis au point.

3.4.5 Blindage contre les interférences électromagnétiques (IEM)

Il est important de protéger les composants électroniques contre les parasites générés par différentes décharges (moteurs, rupteurs...). Cela est réalisé en utilisant des polymères conducteurs chargés (blindages) plutôt que des métaux. Il est en effet commode de mouler ou de revêtir des boîtiers de protection des composants.

Citons, par exemple, les joints d'étanchéité de différents appareils tels que les fours micro-ondes.

Quelques exemples d'atténuation (en dB) pour un revêtement conducteur pour des fréquences de quelques centaines de mégahertz sont donnés sur la figure 8.

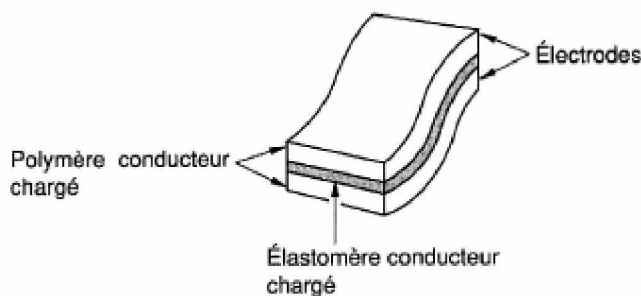


Figure 6 – Commutateur en polymère chargé

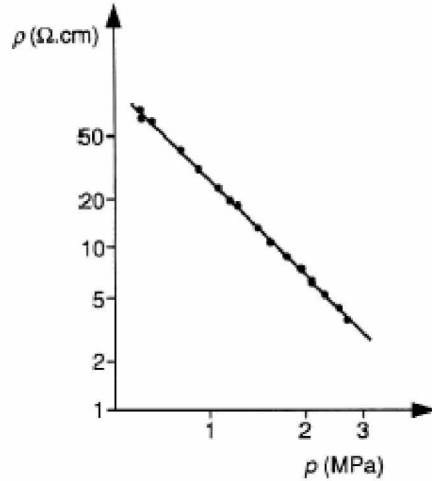


Figure 7 – Variation de la résistivité d’un élastomère chargé en fonction de la pression

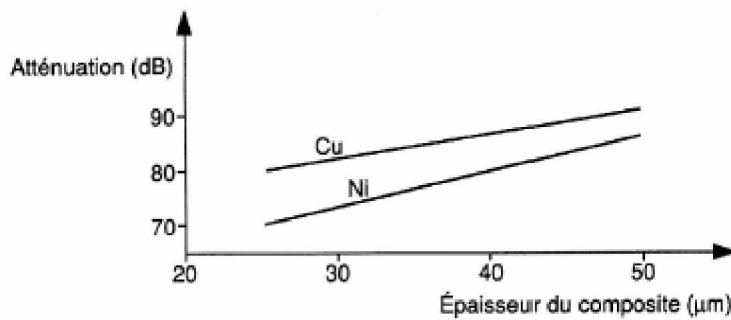


Figure 8 – Atténuation des ondes électromagnétiques (de fréquence quelques centaines de mégahertz) pour des polymères chargés cuivre ou nickel en fonction de l’épaisseur du composite

4. Polymères conducteurs intrinsèques

4.1 Synthèse et dopage

Les polymères conducteurs intrinsèques présentent tous une alternance de liaisons double et simple. Cette structure électronique particulière est responsable de leurs propriétés conductrices. Le polymère conducteur type est le polyacétylène $(\text{CH})_x$ préparé sous forme de films par Shirakawa en 1977, quoique connu depuis plus longtemps (figure9).

On peut classer les polymères conducteurs en deux groupes, selon leur mode de préparation.

— Dans le premier groupe, le dopage est réalisé dans une étape distincte de la synthèse de la macromolécule. C'est le cas du $(CH)_x$, du poly(p-phénylène), etc.

— Pour le second groupe, synthèse et dopage sont réalisés simultanément. Ce groupe comprend le polypyrrole (PPy), le polythiophène, etc.

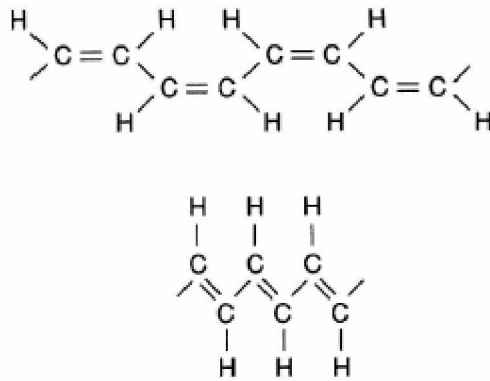


Figure 9 – Les deux isomères de $(CH)_x$

Le dopage des matériaux du premier groupe peut être effectué par des accepteurs (halogènes, acides de Lewis, acides) ou des donneurs d'électrons (alcalins...). Des procédés chimiques ou électro-chimiques permettent d'incorporer le dopant dans le matériau. Le polymère neutre est alors oxydé ou réduit selon le type de dopant. Du fait de la structure électronique conjuguée, les espèces chargées ainsi créées peuvent se déplacer le long des chaînes carbonées et donner naissance à la conductivité du matériau (figure 10).

Des conductivités σ de l'ordre de 10 à 10^3 S/cm sont ainsi typiquement atteintes [pour $(CH)_x$ neutre $\sigma = 10^{-9}$ à 10^{-8} S/cm] (figure 11). Notons que le fait d'effectuer le dopage après synthèse

empêche une bonne diffusion du dopant dans le matériau et entraîne un dédopage spontané assez rapide (quelques heures à quelques jours).

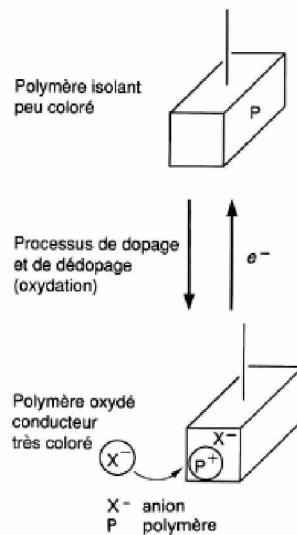


Figure 10 – Oxydation réversible (dopage-dédopage) d'un polymère conducteur intrinsèque

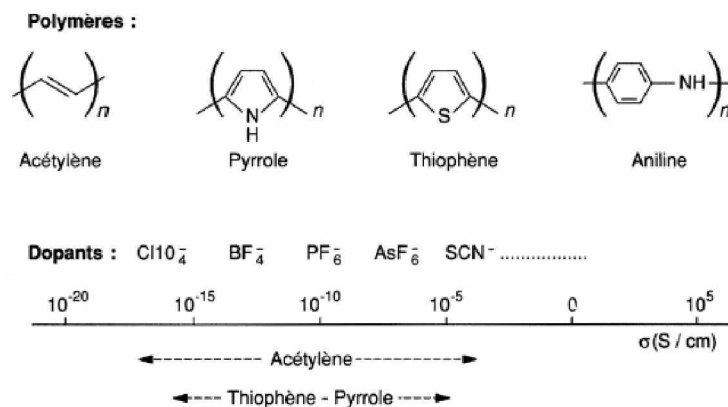


Figure 11 – Exemples de polymères conducteurs intrinsèques. Échelle des conductivités

Les matériaux du second groupe peuvent être synthétisés par une voie chimique ou par une voie électrochimique. Dans les deux cas, l'oxydation du monomère amorce la polymérisation (figure12).

Le ou les anions présents dans le milieu sont alors incorporés dans le matériau en formation pour assurer la neutralité électrique. Ce sont ces anions qui sont, abusivement, nommés dopants. En effet, ceux-ci sont incorporés en quantité importante, pouvant atteindre des valeurs d'une molécule de dopant pour trois motifs monomères. C'est le cas du polypyrrole dopé par des ions chlorure qui présente la formule suivante $[(-\text{Py}-) \text{Cl}_{0,33}]_n$.

Des conductivités de $.10^2 \text{ S/cm}$ sont typiquement obtenues avec ces matériaux (Py = pyrrole).

L'électropolymérisation fournit des films de quelques micromètres d'épaisseur, fragiles et friables. La polymérisation chimique produit des poudres dont le diamètre des grains est de quelques centaines de nanomètres. Sous ces deux formes, ces produits sont peu utilisables. Certains sont cependant commercialisés, tels que le (polypyrrole/paratoluènesulfonate, chlorure) vendu par BASF sous le nom de Basotronic ou la polyaniline (Versicon) vendue par Allied Chemical.

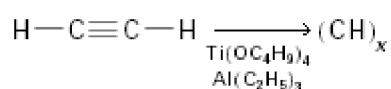
Des exemples des différents polymères conducteurs et de leurs dopants les plus courants sont donnés à la figure 11.

4.1.1 Synthèse du polyacétylène (CH)_x

Le polyacétylène a été préparé dès 1929 par Champetier. Cependant il était préparé sous forme de poudre insoluble et donc difficile à caractériser. L'étude du (CH)_x a réellement démarré en 1977,

lorsque Shirakawa a réussi à le synthétiser sous forme de film. La technique aujourd'hui classique fait appel à des catalyseurs solubles Ziegler-Natta tels que Ti(OC₄H₉)₄- Al(C₂H₅)₃.

La concentration des catalyseurs ainsi que le rapport Al/Ti sont les paramètres critiques de la synthèse. Ainsi, au-dessous d'une concentration critique de Ti(OC₄H₉)₄, une poudre est obtenue ; le meilleur rapport Al/Ti est de 4 :



Le film de polyacétylène croît à la surface de la solution. Son épaisseur est contrôlée (de 5 nm à quelques millimètres) en modifiant la pression d'acétylène et la durée de polymérisation.

Les films de (CH)_x obtenus sont constitués de fibrilles de quelques nanomètres de diamètre. Celles-ci peuvent être orientées soit en conduisant la polymérisation en présence de cristaux liquides nématiques sous champ, soit en étirant le film préparé.

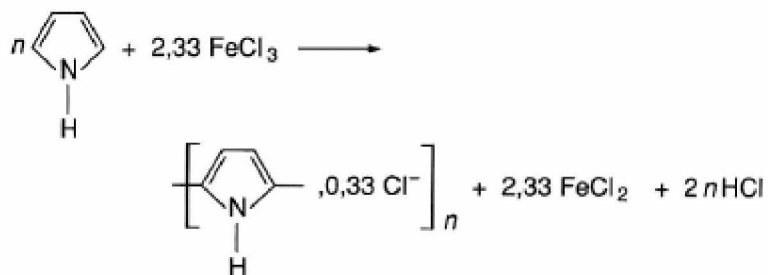
Les films de polyacétylène peuvent être dopés en phase vapeur (I₂, Br₂, AsF₅...), ou par voie électrochimique avec des dopants tels que ...

4.1.2 Synthèse des poly(hétérocycles)

Le noir de pyrrole sous forme de poudre est connu depuis 1916, mais ce n'est que récemment que des films de polypyrrole ont été préparés par une technique électrochimique. Par ailleurs, de nombreuses synthèses de polypyrrole ou de polythiophène sous forme de poudre ont été mises au point par voie chimique. Les principales synthèses sont décrites ci-après.

Polymérisation chimique en solution

La réaction de polymérisation peut être effectuée dans un milieu organique (nitriles, alcools, esters...) ou même dans l'eau dans le cas du pyrrole. Une atmosphère inerte est nécessaire pour le thiophène. Un agent oxydant, généralement un sel de métal de transition, déclenche la réaction. L'anion correspondant (dopant) est inclus dans le matériau pour assurer la neutralité électrique :



Les meilleures conductivités sont obtenues pour des temps de réaction courts, dans le méthanol à

basse température (0°C) avec un rapport $[\text{FeCl}_3]/[\text{pyrrole}]$ de 2,33. Le diamètre des particules est

de 200 à 500 nm pour le polypyrrole.

Polymérisation électrochimique

Le monomère est dissous dans un solvant adéquat avec le sel de tétraalkylammonium de l'anion dopant désiré (PF_6^- , AsF_6^- , CF_3SO_3^- , ClO_4^- , $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{SO}_3^-$, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3^-$...).

Dans des conditions de courant ou de tension constante, un film de quelques micromètres de polymère conducteur est formé à l'anode. Celle-ci peut être en verre/ITO, platine, graphite, silicium...

(ITO : oxyde d'étain et d'indium).

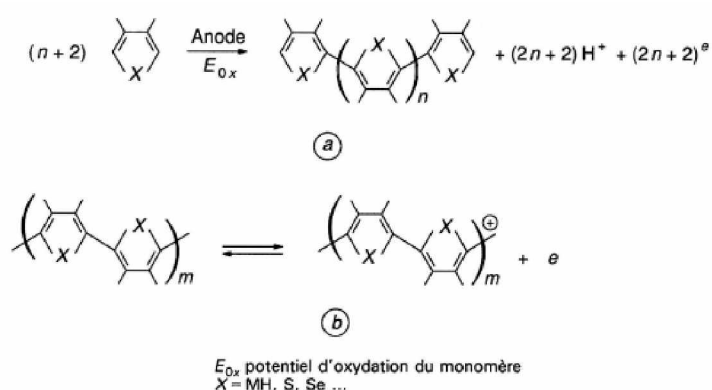


Figure 12 – Oxydation chimique ou électrochimique d'un monomère (a) et oxydation réversible du polymère formé (b)

De façon générale, les meilleurs matériaux sont obtenus lorsque la synthèse est effectuée dans un solvant aprotique en présence d'anions non nucléophiles.

Les avantages de cette technique sont les suivants :

- contrôle de l'épaisseur du film selon le potentiel ou le courant appliqué ;
- production directe de films homogènes.

Les films sont amorphes et constitués de fibrilles aléatoirement orientées, dont le diamètre est de quelques dizaines de nanomètres (25 à 80 nm).

La stabilité thermique des poudres de polymère conducteur est faible. Ainsi, le polypyrrole dopé avec ion chlorure se dégrade dès 60 °C en perdant ses dopants et en subissant une dégradation

du squelette carboné. Ce comportement dépend de l'anion et peut être sensiblement amélioré.

La stabilité des films de polymères conducteurs dépend également de la nature de l'anion. Les meilleurs résultats tant en conductivité qu'en stabilité thermique sont obtenus avec des anions

paratoluènesulfonate ou perfluoroalkylsulfonate, sans que l'origine de ces effets soit bien comprise.

4.1.3 Synthèse de la polyaniline

La chimie de la polyaniline est beaucoup plus compliquée que celle de la plupart des autres polymères conducteurs. Ce matériau peut en effet être préparé à divers états d'oxydation. La possibilité de contrôler réversiblement sa structure électronique et ses propriétés électriques en fait un composé unique dans cette famille.

Synthèse chimique

Divers agents oxydants en solution aqueuse sont utilisables : bichromate de potassium, persulfate ou peroxydisulfate d'ammonium, peroxyde d'hydrogène... Le rapport monomère/oxydant optimal n'est pas connu : cependant une trop forte quantité d'oxydant entraîne une dégradation du polymère. La réaction est généralement effectuée en milieu acide ($0 < \text{pH} < 2$).

Synthèse électrochimique

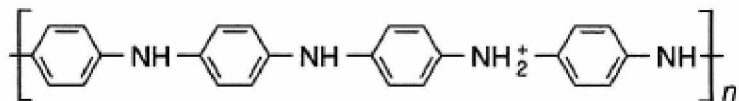
L'oxydation anodique de l'aniline peut être réalisée sur différents matériaux : platine, fer, cuivre, zinc, plomb, verre/ITO... à courant constant, à température ambiante.

Conductivité. Relation avec la structure

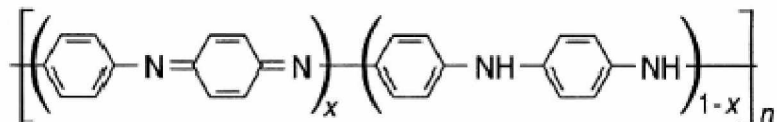
La **polyaniline** synthétisée à $\text{pH} = 1$ possède une conductivité de $\approx 100 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ alors que celle préparée à pH neutre ou basique a une conductivité de 10^{-14} à $10^{-15} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Ce matériau présente ainsi une transition métal-isolant en fonction du pH , phénomène relié à ses propriétés redox complexes. La synthèse standard conduit au **sel d'émeraldine**. Ce sel est déprotoné par un traitement basique et converti en émeraldine base isolante. L'émeraldine peut également être réduite en sel de leucoémeraldine, isolante qui, après déprotonation, fournit la leucoémeraldine neutre. Quand l'émeraldine sel est totalement oxydée, on obtient un matériau isolant.

La leucoémeraldine est composée d'unités $(-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-)$.

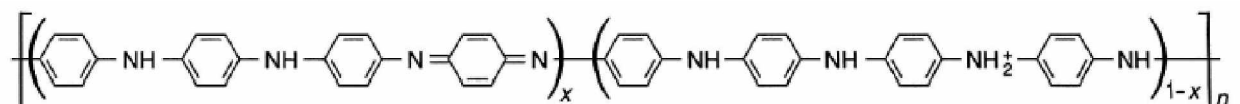
_ Le sel de leucoémeraldine a la structure suivante :



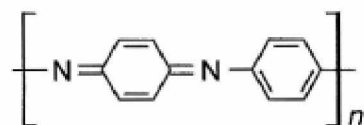
_ La **leucoéméraldine base** possède des unités quinoïdes et benzoïdes :



_ La structure supposée du **sel d'éméraldine** est :



Enfin, la structure la plus communément acceptée pour l'éméraldine oxydée (pernigraniline) consiste en une succession d'unités polyparaphénylène imine :



La **stabilité** de la polyaniline dépend de son état d'oxydation, du dopant, de l'état physique de l'échantillon et de son environnement (atmosphère inerte ou oxydante).

L'éméraldine base neutre est très stable (420 °C). Les polyanilines dopées sont beaucoup moins stables et se décomposent en deux étapes : perte de l'anion puis réaménagement/dégradation du squelette. La conductivité de la polyaniline est stable jusqu'à des pH de 8 à 10 alors que celle du polypyrrole se dégrade dans les milieux neutre ou basique.

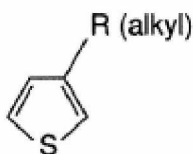
4.2 Mise en œuvre

Différentes possibilités existent pour améliorer la mise en œuvre des polymères conducteurs, ce sont :

- la réalisation de polymères thermoplastiques ;
- la réalisation de précurseurs solubles ;
- l'utilisation de dispersions ou d'émulsions aqueuses.

4.2.1 Polymères thermoplastiques

Divers β -alkyl-polythiophène ont été préparés :



Le polyoctylthiophène, par exemple, est thermoplastique et possède une conductivité après dopage de $\sigma \approx 10^{-1}$ S/cm. L'instabilité du produit dopé empêche toutefois son utilisation pratique.

4.2.2 Polymères préparés à partir de précurseurs solubles

Différents auteurs ont mis au point le polyphénylène-vinylidène (PPV). Celui-ci est obtenu à partir d'un précurseur soluble (un sel de sulfonium) qui, après pyrolyse, fournit le PPV. Celui-ci devient conducteur après dopage (figure 13).

4.2.3 Autres polymères conducteurs

Différents substituants ont été greffés sur les noyaux pyrrole ou thiophène pour les rendre solubles dans l'eau ou les solvants organiques. Ces substituants peuvent être soit des chaînes alkyl, ramifiées ou non, soit des groupements alcoxysulfonates ou alkylcarboxylates.

Dans ce dernier cas, du fait de la présence d'un groupement anionique, les polymères ainsi obtenus sont appelés **polymères conducteurs autodopés**. Leurs propriétés sont généralement inférieures à celles des polymères conducteurs standards ($\sigma_{\max} \cdot 10^{-3}$ à 10^{-2} S/cm).

4.3 Composites polymères conducteurs/polymères isolants

Les polypyrroles, polythiophènes, polyanilines peuvent être employés pour préparer des matériaux composites polymère/polymère de propriétés intéressantes. Là encore, des méthodes chimiques ou électrochimiques ont été employées. Le principe de préparation consiste à inclure le matériau conducteur dans une matrice qui fournit les propriétés mécaniques. À titre d'exemple, citons la polymérisation du pyrrole dans une solution où a été préalablement dissous du PVC. Un film composite de faible épaisseur (quelques dizaines de micromètres) est alors obtenu par évaporation du solvant (figure 14).

Une poudre ou un latex de polymère conducteur peut également être mélangé à un latex de polymère isolant. Après séchage, un film d'épaisseur supérieure à 100 µm est obtenu.

La polymérisation du polymère conducteur sur le matériau isolant solide est également possible. La polyaniline peut ainsi être directement préparée à la surface des grains de polychlorure de

vinyle (PVC) en poudre, ou le polypyrrole sur des sphères de poly (méthacrylate de méthyle) (PMMA) ou de polyéthylène (PE) de quelques micromètres à quelques dizaines de micromètres de diamètre. Dans le cas du PMMA, un composite est obtenu par pressage à chaud. La conductivité peut être contrôlée par le rapport sphères enrobées/sphères nues et la percolation est obtenue pour des taux de polypyrrole de 0,1 % environ. Récemment, un composite utilisant comme matrice un film microporeux de PE de forte masse moléculaire a été réalisé (Sté DSM, Pays-Bas). Dans ce cas, la matrice est imprégnée de chlorure ferrique et d'acide pyrrole-2 carboxylique.

La polymérisation est déclenchée par chauffage à 100 °C. Le composite non polymérisé peut ainsi être indéfiniment stocké et la formation du matériau conducteur déclenchée au moment souhaité.

De nombreuses matrices sont utilisables pour la préparation de composites à polymères conducteurs. Citons le polyamide 6-6, les polycarbonates, etc.

La préparation des composites par voie électrochimique se fait en deux étapes. Dans un premier temps, un film isolant est déposé sur un matériau conducteur. Celui-ci est alors utilisé comme anode pour électropolymériser le monomère pyrrole, aniline ou thiophène.

En 1993, quelques matériaux composites à polymères conducteurs sont disponibles sur le marché. Signalons le matériau Incoblend. des sociétés Americhem, Allied Chemical et Zipperling

Kessler. Il s'agit d'un composite PVC/polyaniline.

Dans un domaine différent, des tissus recouverts de polymère conducteur ont été préparés (Société Milliken) et certains commercialisés sous le nom de Contex. La résistivité de surface de

ces films peut être ajustée de 10 à quelques milliers d'./., en modifiant le dopant ou les conditions de synthèse, avec des stabilités de 30 h à 100 °C.

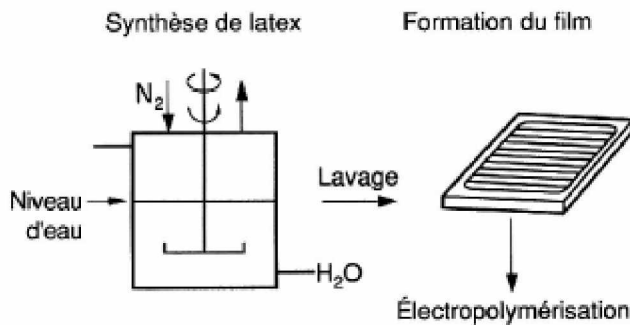


Figure 14 – Principe de formation d'un film composite polymère conducteur

4.4 Applications

Les applications des polymères conducteurs peuvent être réparties en deux groupes :

- l'utilisation en tant que conducteur ou semi-conducteur ;
- l'utilisation de propriétés spécifiques.

4.4.1 Utilisation en tant que conducteur (ou semi-conducteur)

Quatre domaines sont concernés : les condensateurs électrolytiques, la protection antistatique (10^{-6} à 10^{-9} S/cm), le blindage électromagnétique (σ élevées) et la furtivité radar (σ à adapter en fonction des objectifs). Une couche de $0,05 \mu\text{m}$ à base de polyaniline est utilisée comme antistatique sur la disquette 4 MB de Maxell, en remplacement du noir de carbone.

Divers matériaux sont utilisables pour le blindage électromagnétique.

Citons les textiles imprégnés (Milliken) qui permettent d'obtenir une atténuation de -10 à -20 dB de 1 à 18 GHz.

L'utilisation de matériaux absorbants microondes, jointe à l'optimisation des formes, permet de réduire considérablement la signature radar d'un avion (ou autre). **Condensateurs électrolytiques** : la capacité d'un condensateur est donnée par :

$$C = \epsilon S/e$$

avec S surface d'électrode,
 e épaisseur de diélectrique,
 ϵ permittivité du diélectrique.

Pour obtenir un condensateur de forte capacité et de faible volume, la voie la plus simple consiste à augmenter la surface d'électrode. Pour cela, des traitements de gravure chimique ou électrochimique ou de frittage de poudre sont utilisables, et permettent d'atteindre des rapports surface réelle/surface apparente de plusieurs puissances de 10. La difficulté consiste à réaliser une bonne reprise de contact sur cette surface très rugueuse. Une voie utilisant des dérivés du manganèse est très employée mais les propriétés obtenues ne sont pas optimales. Une possibilité consiste à faire croître un polymère conducteur sur l'anode recouverte de diélectrique. En raison de sa croissance irrégulière, le polymère va bien recouvrir l'ensemble de l'électrode et assurer ainsi une reprise de contact maximale. De tels condensateurs à base de PPy sont commercialisés depuis quelques années par Matsushita (figure 15).

Signalons qu'il est possible d'utiliser un polymère conducteur comme couche de préparation pour la croissance d'un conducteur sur une surface isolante (métallisation de polymère par exemple).

Ces méthodes sont en cours d'évaluation dans les laboratoires.

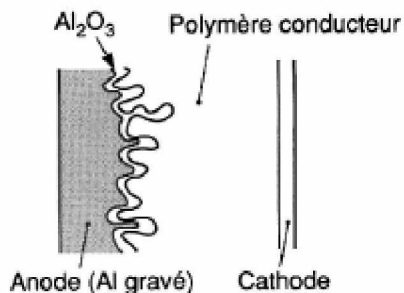
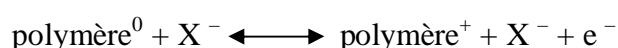


Figure 15 – Schéma d'un condensateur électrolytique

4.4.2 Applications spécifiques

Électrochromes

Ce sont des substances caméléon ; on a vu que l'une des propriétés spécifiques des polymères conducteurs concernait leur propriété redox, c'est-à-dire la faculté de s'oxyder et de réduire réversiblement, par exemple par voie électrochimique, la réaction étant :



Les réactions redox dans les polyhétérocycles et plus spécialement dans le polythiophène et le polybithiophène ont été étudiées dans les années 80. La forme oxydée possède généralement une couleur différente et plus foncée que la forme réduite.

Par exemple, le polybithiophène passe du rouge (forme réduite) au bleu (forme oxydée) (figure 16) alors que le PPy passe du jaune au noir (forme oxydée). La figure 17 montre les différents temps de réponse. Le nombre de cycles possibles est de l'ordre de 105.

Des cellules de visualisation (figure 18) ont été réalisées dans certains laboratoires tels que Thomson avec des polythiophènes ; cependant le nombre de cycles est limité et la compétition avec d'autres systèmes de visualisation n'est pas en faveur de ces produits. L'étude des propriétés redox est cependant une caractéristique fondamentale importante de ces polymères.

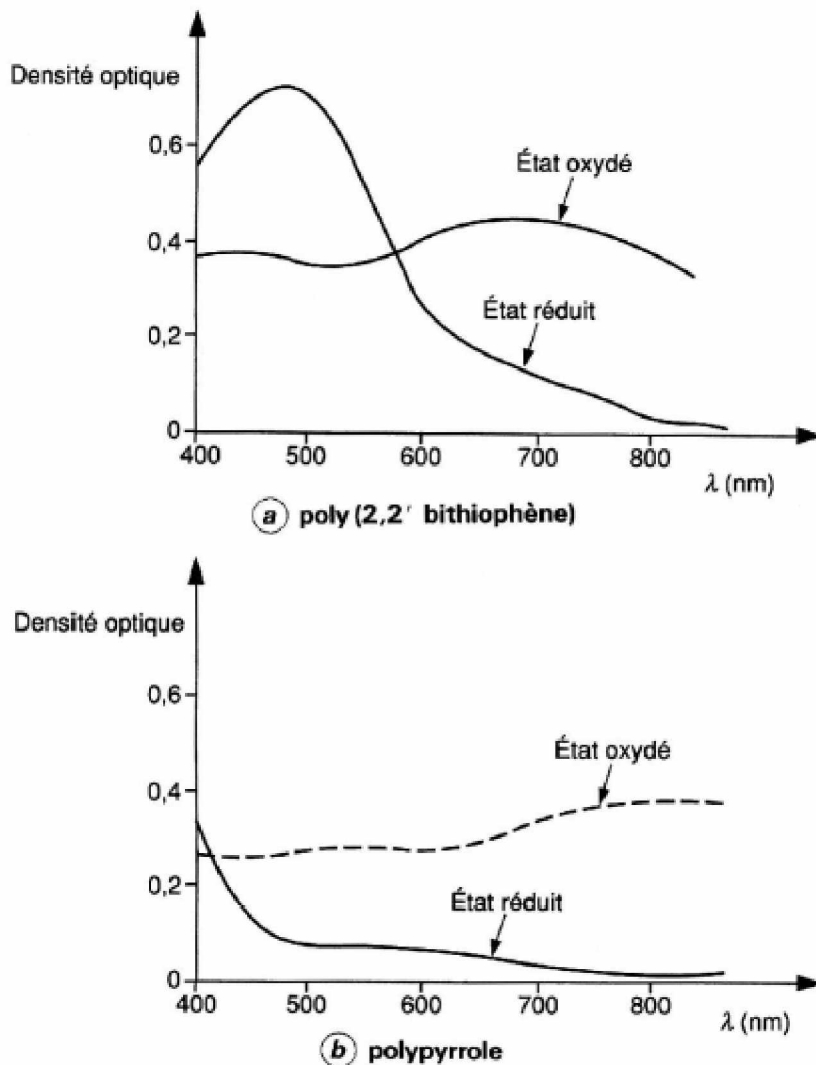


Figure 16 – Électrochromisme : spectres d'absorption de films d'épaisseur 0,1 μ m (sel Et_4NBF_4)

Piles et accumulateurs

C'est peut-être dans ce domaine que les propriétés redox de ces polymères sont les plus prometteuses. En effet, on cherche de plus en plus, spécialement pour la traction des véhicules, à stocker de grande densité d'énergie. On connaît bien les inconvénients de prix et de poids des batteries au plomb ou des batteries cadmium-nickel. Un exemple de batterie, décrit ici, concerne l'utilisation des polyanilines (figure 19). La polyaniline (PANi) est utilisée comme l'une des électrodes, l'autre électrode étant constituée de lithium/aluminium. Le solvant est le carbonate de propylène avec un électrolyte en solution : le perchlorate de lithium. Durant la charge, la PANi joue le rôle d'anode et elle est oxydée par tandis que le lithium se dépose sur Li/Al. À la décharge, c'est la réaction inverse qui se produit avec

production de courant suivant le couple électrochimique PANi/PC, LiClO₄/Li-Al. La figure 20 donne les courbes de charge/décharge se produisant avec cette batterie (développée par Bridgestone). La capacité d'une telle batterie est de l'ordre de 150 mAh/g. Cela est tout à fait honorable si l'on compare dans le tableau 2 les différentes valeurs (la référence est la batterie Ni/Cd).

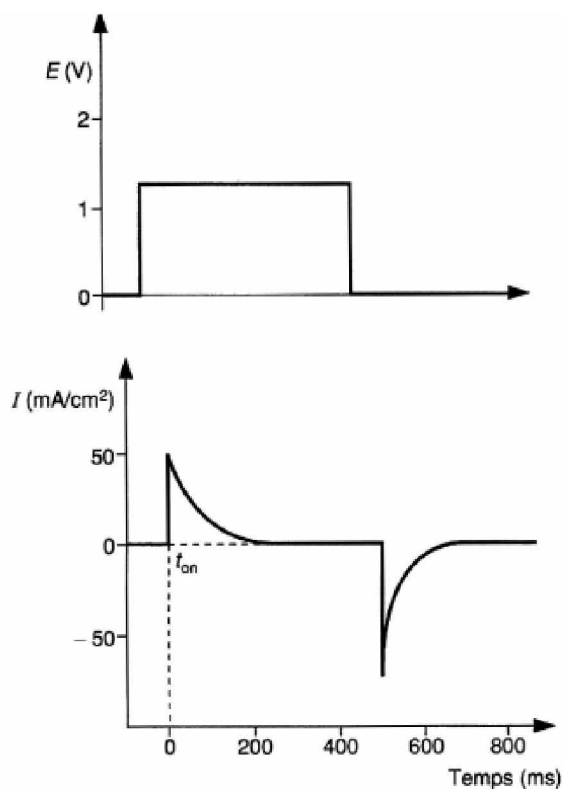


Figure 17 – Électrochromisme : courbe chronoampérométrique pour les films poly (2,2'bithiophène) d'épaisseur 0,1 μ m (sel : Et₄NBF₄)

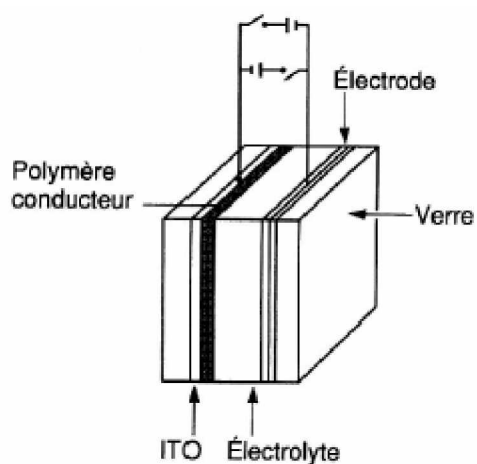


Figure 18 – Cellule de visualisation électrochrome

Des batteries du même type sont en cours de développement avec des électrolytes solides (NAFION, polyoxyéthylène). Les batteries de ce type utilisant le lithium dans les composés d'insertion ou des polymères conducteurs ont des performances théoriques qui les rendent tout à fait intéressantes dans le futur (tableau 3). Les condensateurs double couche ou supercondensateurs sont également susceptibles d'utiliser ces polymères conducteurs et les conducteurs organiques.

Tableau 2 – Caractéristiques de batteries polymères			
Accumulateur (batterie)	Tension (V)	Capacité réelle (mAh/g)	Capacité potentielle (mAh/g)
Ni/Cd.....	1,2	39	45
Li Mo S ₂ /Li.....	1,8	60 à 80	80
PPy/Li (éthyl) ₄ N ⁺ BF ₄	2,8	15	30
Na (CH) _x /Na _x Pb/PPP	2,5	65	70 à 100

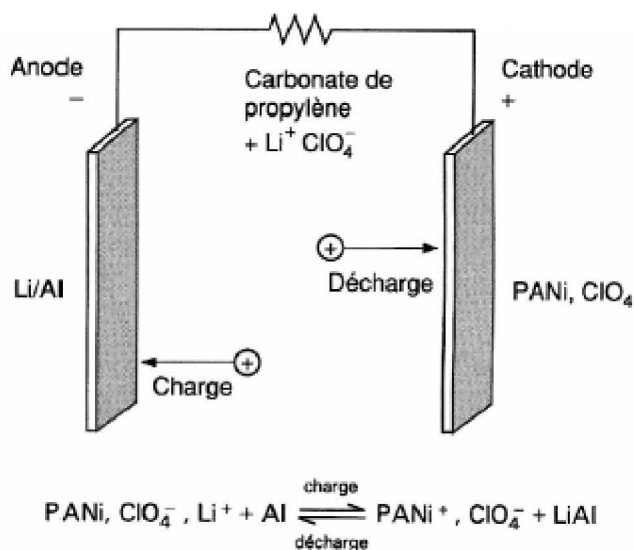


Figure 19 – Batterie polyaniline

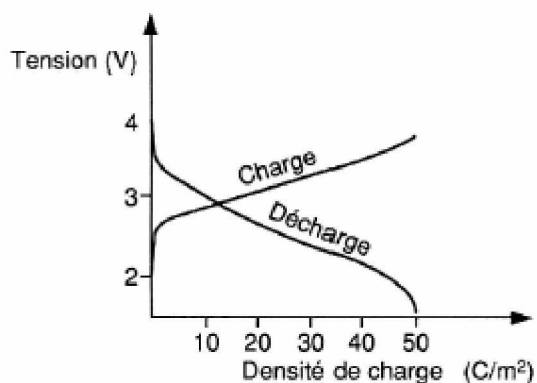


Figure 20 – Batterie PANi/PC, LiClO₄/Li-Al : courbes de charge/décharge

Transistor à effet de champ et visualisation

Un transistor à effet de champ (FET Field Effect Transistor) est représenté sur la figure **21**. Des études effectuées par G. Horowitz et d'autres auteurs auraient montré la possibilité d'obtenir des mobilités électroniques de l'ordre de $10^{-1} \text{ cm}^2/\text{V}$ dans des oligomères de thiophène (figure **22**). Ces mobilités ne seraient alors pas très loin de celles du silicium amorphe. Sur la figure **23** sont représentées des caractéristiques courant-tension d'un FET utilisant ces produits.

Si ces valeurs étaient confirmées, une application importante pourrait concerner l'électronique de commande grande surface pour la visualisation à cristaux liquides.

D'autres applications sont en cours d'évaluation. Ainsi, la possibilité de réaliser des diodes électroluminescentes (LED) à base de poly(paraphénylènevinylène) (PPV) ou de ses dérivés, par exemple le méthoxy-hexyloxy MEH-PPV (figure **24**), est étudiée par différents laboratoires. Des LED rouges, vertes et bleues ont été préparées, mais leur durée de vie est encore limitée.

Tableau 3 – Performances théoriques comparées de différents couples électrochimiques		
Couples électrochimiques	Énergie (Wh/kg)	Tension (V)
Pb/PbO ₂	185	2,2
Li/TiS ₂	485	2,2
Li/V ₂ O ₅	850	3,0
Li/Li _x Mn ₂ O ₄	515	2,9
Li/CuF ₂	1 200	3,5
LiAl/V ₂ O ₅	590	2,7
Na/V ₂ O ₅	480	2,6

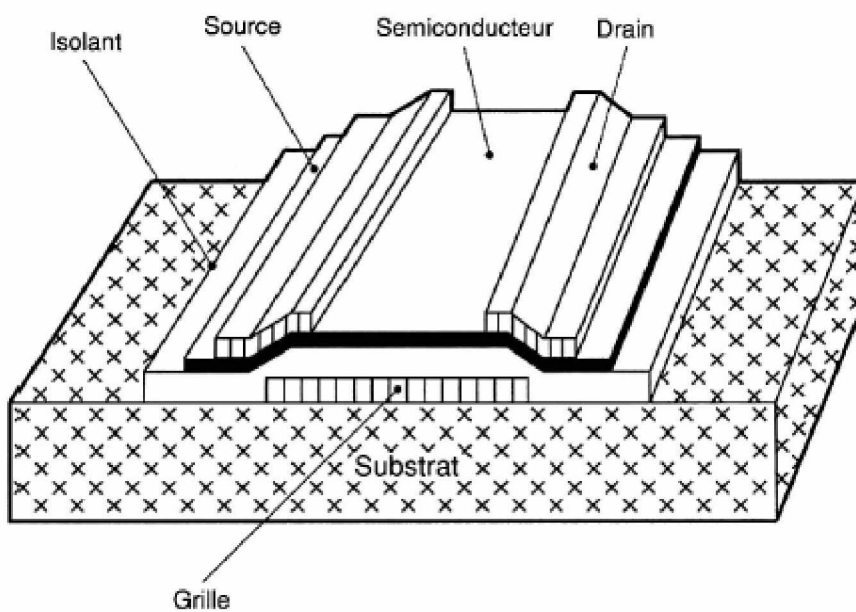


Figure 21 – Transistor à effet de champ (FET) en couche mince

5. Conclusion

Transistor, visualisation, blindage électromagnétique, batteries... les applications des polymères conducteurs apparaissent potentiellement très intéressantes et importantes. Nul doute que ne soient un jour concrétisées ces applications en raison des progrès constants des matériaux.

Chapitre II

Les modes de protection contre la corrosion

1. Les inhibiteurs de corrosion

1.1 Historique

Tout comme pour bien d'autres domaines, il est difficile de déterminer l'origine exacte de l'inhibition considérée comme une technologie à part. Néanmoins, il y a quelques décennies, il a été observé que le dépôt calcaire formé à l'intérieur des conduites transportant certaines eaux naturelles protégeait cette conduite ; plutôt que d'améliorer sans cesse la résistance à la corrosion des conduites en agissant directement sur ces dernières, il s'avère plus pratique d'ajuster les concentrations minérales des solutions transportées, qui sont à l'origine des dépôts calcaires «protecteurs». En 1945, on comptait moins de 30 papiers traitant de l'inhibition. Dans un article de 1948, Waldrip se référait à un rapport de 1943 au sujet de sa discussion concernant la protection contre la corrosion des puits de pétrole. De nombreux articles concernant l'inhibition ont été rédigés durant la période couvrant 1945 à 1954 : ceux-ci traitaient entre autres de l'inhibition dans les domaines de l'aviation, des circuits de refroidissement, des moteurs diesel, des sels de déneigement, des raffineries de pétrole, des pétroliers....

Les articles publiés durant cette période témoignent d'un grand développement technologique en matière d'inhibition. Durant les quarante dernières années un nombre croissant de résumés, d'articles et d'autres ouvrages évoquant ce sujet a été recensé : au total, en 1970, 647 articles traitant de l'inhibition sont dénombrés.

1.2 Définitions

La définition d'un inhibiteur de corrosion n'est pas unique, néanmoins celle retenue par la National Association of Corrosion Engineers (NACE) est la suivante : un inhibiteur est « une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration ».

1.3 Propriétés

Un inhibiteur de corrosion doit abaisser la vitesse de corrosion du métal tout en conservant les caractéristiques physico-chimiques de ce dernier. Il doit être non seulement stable en présence des autres constituants du milieu, mais également ne pas influencer sur la stabilité des espèces contenues dans ce milieu. Un inhibiteur est définitivement reconnu comme tel s'il est stable à la température d'utilisation et efficace à faible concentration. Il peut être utilisé en vue d'une protection permanente (surveillance primordiale du dispositif) ou plus couramment en vue d'une protection temporaire : durant une période où la pièce est particulièrement sensible à la corrosion (stockage, décapage, nettoyage,...) ou encore lorsque la pièce est soumise à des usinages très sévères comme le perçage, taraudage, forage, filetage,...

1.4 Les classes d'inhibiteurs

Il existe plusieurs possibilités de classer les inhibiteurs, celles-ci se distinguant les unes des autres de diverses manières :

La formulation des produits (inhibiteurs organiques ou minéraux),

Les mécanismes d'action électrochimique (inhibiteurs cathodiques, anodiques ou mixtes),

Les mécanismes d'interface et principes d'action (adsorption et/ou formation d'un film).

1.4.1 Natures des molécules de l'inhibiteur

1.4.1.1 Les inhibiteurs organiques

Les molécules organiques sont promises à un développement plus que certain en tant qu'inhibiteur de corrosion: leur utilisation est actuellement préférée à celle d'inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement. Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière. Ils possèdent au moins un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal, tel l'azote, l'oxygène, le phosphore ou le soufre. Les groupes fonctionnels usuels, permettant leur fixation sur le métal, sont :

- Ø Le radicale amine (-NH₂),
- Ø Le radical mercapto (-SH),
- Ø Le radical hydroxyle (-OH),
- Ø Le radical carboxyle (-COOH).

1.4.1.2 Les inhibiteurs minéraux

Les molécules minérales sont utilisées le plus souvent en milieu proche de la neutralité, voire en milieu alcalin, et plus rarement en milieu acide. Les produits se dissocient en solution et ce sont les produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions ou cations). Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de types XO₄ⁿ⁻ tels les chromates, molybdates, phosphates, silicates,... Les cations sont essentiellement Ca²⁺ et Zn²⁺ et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle OH⁻. Le nombre de molécules en usage à l'heure actuelle va en se restreignant, car la plupart des produits efficaces présentent un côté néfaste pour l'environnement.

1.4.2 Mécanismes d'action électrochimique

Dans la classification relative au mécanisme d'action électrochimique, on peut distinguer les inhibiteurs anodique, cathodique ou mixte (regroupant alors les deux premières propriétés).

L'inhibiteur de corrosion forme une couche barrière sur la surface métallique, qui modifie les réactions électrochimiques en bloquant soit les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal) soit les sites cathodiques (siège de la réduction de l'oxygène en milieu neutre aéré ou siège de la réduction du proton H⁺ en milieu acide), voire les deux .

Les inhibiteurs anodiques doivent être utilisés avec précaution. En effet, si le film protecteur est altéré par une rayure ou par une dissolution, ou si la quantité d'inhibiteur est insuffisante pour restaurer le film, la partie exposée se corrode en piqûre profonde. En matière de corrosion localisée, la corrosion par piqûre est une forme particulièrement insidieuse : l'attaque se limite à des trous, très localisés et pouvant progresser très rapidement en profondeur tout en conservant le reste de la surface indemne.

1.4.3 Mécanismes d'action interfaciale

1.4.3.1 Adsorption des molécules inhibitrices a la surface métallique

L'adsorption est un phénomène de surface universel car toute surface est constituée d'atomes n'ayant pas toutes leurs liaisons chimiques satisfaites. Cette surface a donc tendance a combler ce manque en captant atomes et molécules se trouvant a proximités.

Deux types d'adsorption peuvent être distingués : la physisorption (formation de liaisons faibles) et la chimisorption.

La première, encore appelé adsorption physique conserve l'identité aux molécules adsorbées : trois types de forces sont a distinguer :

- Ø Les forces de dispersion (Van der Waals, London) toujours présentes,
- Ø Les forces polaires, résultant de la présence de champ électrique,
- Ø Les liaisons hydrogène dues aux groupement hydroxyle ou amine.

La chimisorption, au contraire, consiste en la mise en commun d'électrons entre la partie polaire de la molécule et la surface métallique, ce qui engendre la formation de liaisons chimiques bien plus stables car basées sur des énergies de liaison plus importantes.

Les électrons proviennent en grande majorité des doublés non appariés des molécules inhibitrices tels que O, N, S, P,... (Tous ces atomes se distinguant des autres de par leur grande electronegativité). L'adsorption chimique s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées. La chimisorption est souvent un mécanisme irréversible.

1.4.3.2 Formation d'un film intégrant les produits de dissolution du substrat

Cette forme d'inhibition, appelé également inhibition « d'interphase » traduit la formation d'un film tridimensionnel entre le substrat corrodé et les molécules d'inhibiteur. Les inhibiteurs d'interphase ne se contentent ainsi pas d'être adsorbés aux interfaces métal/oxyde et oxyde/électrolyte, mais sont également incorporés dans les couches barrières (en formant

des complexes par exemple) : ainsi ces molécules inhibitrices d'interphase conduisent à des réseaux homogènes et denses présentant de fait une faible porosité et une bonne stabilité.

1.5 Pouvoir protecteur des films formés

Quel que soit le type de mécanisme par lequel agit l'inhibiteur, le pouvoir protecteur de ce dernier caractérise le ralentissement de la corrosion, c'est-à-dire la diminution du courant de corrosion (ou de la vitesse de corrosion). Le pouvoir protecteur d'un inhibiteur s'exprime par l'équation (1.1) :

$$\text{Pouvoir protecteur (\%)} = \frac{I_{\text{corr}} - I_{\text{corr}}^{\text{inh}}}{I_{\text{corr}}} \cdot 100 \quad (1.1)$$

1.6 Les inhibiteurs spécifiques aux métaux ferreux

D'une manière générale, pour chaque matériau existe une famille d'inhibiteurs propice à une protection satisfaisante face à la corrosion. Par exemple, pour le cuivre, les dérivés azolés sont très souvent utilisés comme inhibiteurs de corrosion et présentent une remarquable efficacité dans certaines conditions. Pour les études des métaux ferreux, en milieux neutres ou alcalins, les inhibiteurs de corrosion sont divers et variés ; ces derniers sont répertoriés dans le tableau 1.1 :

Molécules inhibitrices	Matériaux
amine grasse, polyamine	Acier (XC35)
phosphonates et acides phosphoniques	Acier(XC35)
alkylamine	Fer(99.99%)
acides phosphoniques/amine grasse ou acides polyacryliques/amine grasse	Acier(4340)
alkylimidazole	Acier(XC38)
amines grassses / sels d'acide	
phosphonocarboxylique	Acier(XC35)
carboxylates	Acier
benzoates	Fer
phosphonates	Acier(XC38)
benzimidazole	Acier(XC28)
acides phosphoniques	Acier

Tableau 1.1 : inhibiteur les plus utilisés pour la protection des métaux ferreux

Toutes ces molécules inhibitrices permettent d'obtenir de bons rendements en terme d'inhibition de métaux ferreux en milieu neutre et alcalin, qu'elles soient utilisées indépendamment les unes des autres ou de manière synergique. Tous ces composés

organiques contiennent les atomes N, O, S ou P ; chacun de ces éléments est susceptible d'échanger des électrons avec le métal à protéger. Les molécules inhibitrices les plus communément utilisées sont les amines ou encore les sels d'acides carboxyliques, qui se trouvent également être présents dans l'inhibiteur étudié ; donc nous allons nous intéresser plus en détail à leur mode d'action respectif.

1.6.1 Le rôle des amines

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

1.6.1.1 Les amines filmantes

Les amines filmantes ont pour fonction de former une barrière constituée d'une couche mono moléculaire d'un produit à chaîne plus ou moins longue. L'ancrage de la partie hydrophobe s'effectue préférentiellement sur la surface métallique à protéger par le biais du principal site actif de l'amine : l'azote N, également présent dans les amides, les ammoniums quaternaires ou les imidazolines. L'extrémité non adsorbée (la partie hydrophile) peut à son tour adsorber à son tour des molécules d'hydrocarbures provoquant un accroissement de la barrière hydrophobe. Suzuki et al attribuent à l'amine un rôle d'agent chélatant (agent comportant plusieurs atomes donneurs arrangés) formant une couche épaisse et non adhérente à la surface du matériau, capable de bloquer le processus de réduction de l'oxygène dissous. Pour Tsuji et al, dans les solutions acides, les alkylamines comme les alkanethiols sont fortement chimisorbés à la surface métallique en partageant leurs électrons entre l'azote et les atomes de fer. Il en résulte alors une très bonne inhibition à la surface du métal en milieu acide. Or, il n'en est pas de même dans les milieux neutres aérés. L'inhibition à la surface même du matériau est quasi inexistante, par contre, l'alkylamine (classé comme base forte) s'adsorbera préférentiellement aux oxydes et hydroxydes ferreux et ferriques (acides forts), résultant justement de la mauvaise protection du métal. Tsuji et al. supposent que la couche ainsi adsorbée est bien plus protectrice contre la corrosion du fer dans une solution aqueuse contenant des molécules d'oxygène.

1.6.1.2 Les amines neutralisantes

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

Contrairement aux amines filmantes, les amines neutralisantes ne protègent pas contre la corrosion liée à la présence d'oxygène dissous dans l'électrolyte.

D'un point de vue appliqué, les ethanolamines sont souvent utilisées soit pour neutraliser les composants acides dans les lubrifiants, soit pour fournir l'alcalinité requise pour protéger contre l'oxydation des métaux (des métaux ferreux ne doivent pas s'oxyder dans des conditions alcalines).

Les amines neutralisantes sont ainsi caractérisées par :

- Ø Leur basicité,
- Ø Leur capacité de neutralisation du milieu,
- Ø Leur coefficient de partage,
- Ø Leur stabilité thermique : ces produits de nature organique sont généralement fragiles et peuvent être dégradés par une température excessive ; cette stabilité thermique permet de déterminer la température maximale d'utilisation des amines.

De par leur multifonctionnalité combinant des propriétés de bases faibles à des propriétés d'adsorption, les amines sont considérées comme un groupement fonctionnel très efficace face à la corrosion des métaux ferreux. Dans certains cas, leurs rendements d'inhibition peuvent être améliorés lorsqu'elles sont combinées à d'autres types de molécules, et dans de nombreux cas aux acides carboxyliques.

1.6.2 Le rôle des acides carboxyliques : un effet complexant

Les travaux de Suzuki ont précisé le rôle essentiel joué par l'acide carboxylique constituant l'inhibiteur. L'acide carboxylique réagit avec les ions fer III pour former une couche précipitante fine et dense d'un complexe partiellement soluble à la surface métallique. Le

groupement carboxylique intervient sur le processus anodique, bloquant quasiment la dissolution métallique lors de la corrosion de l'acier.

Alexander et al ont également focalisé leur étude sur le rôle de l'acide carboxylique et de ses dérivés dans l'inhibiteur. Il ont observé une concentration plus importante de l'acide aux endroits les moins recouverts par le film inhibiteur sur la surface métallique ; l'acide se placerait préférentiellement dans les défauts du film.

2. Utilisation de revêtements

2.1 Les revêtements métalliques

On les emploie couramment pour protéger l'acier, notamment contre la corrosion atmosphérique. On peut aussi les appliquer sur d'autres substrats comme le cuivre ou le laiton, comme c'est le cas par exemple pour les revêtements de chrome sur les robinets. D'une manière générale, on distinguera deux types de revêtements métalliques :

· Les revêtements anodiques : le métal protecteur est moins noble que le métal à protéger. C'est le cas du procédé de galvanisation (revêtement de zinc) que nous avons déjà évoqué. En cas de défaut du revêtement, il y a formation d'une pile locale et ce dernier se corrode en protégeant cathodiquement le métal de base. La protection reste donc assurée tant qu'une quantité suffisante de revêtement est présente. Plus que l'absence de défaut, c'est donc l'épaisseur qui est un élément important de ce type de revêtement. En général, elle est comprise entre 100 et 200 μm .

· Les revêtements cathodiques : le métal protecteur est plus noble que le métal à protéger. C'est le cas par exemple d'un revêtement de nickel ou de cuivre sur de l'acier. En cas de défaut du revêtement, la pile de corrosion qui se forme peut conduire à une perforation rapide du métal de base, aggravée par le rapport "petite surface anodique" sur "grande surface cathodique". Dans ce cas, la continuité du revêtement est donc le facteur primordial.

2.1.1 Techniques de revêtement métallique

Suivant le type de matériau à protéger et le matériau de revêtement envisagé, différentes techniques de mise en place peuvent être utilisées. Dans ce paragraphe nous décrirons brièvement les méthodes les plus couramment employées.

· Les dépôts électrolytiques

Ce sont des dépôts métalliques réalisés à partir d'une solution contenant les ions du métal à déposer ainsi que des agents complexants, des agents tampons ou des additifs organiques visant à améliorer les qualités (brillance, dureté, adhérence...) du revêtement réalisé. La vitesse de dépôt est directement liée à la densité de courant circulant dans la cellule d'électrolyse dont la pièce à revêtir constitue la cathode, l'anode pouvant être un barreau du métal à déposer (anode soluble), ou un matériau inerte. Dans ce dernier cas, il est nécessaire de régénérer périodiquement la solution.

C'est une méthode couramment utilisée car un grand nombre de matériaux se prêtent bien à l'électrodéposition (Cu, Ni, Cr, Zn, Cd, Sn, Au, Ag, Pd, Pt,...). De plus, cette méthode convient aussi bien au revêtement de petites pièces en vrac qu'au dépôt en continu et à grande vitesse sur des tôles. Par exemple, lors de la galvanisation de l'acier, on atteint des vitesses de dépôt de l'ordre de $1 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ sur des tôles se déplaçant dans l'électrolyte à une vitesse supérieure à $1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Les inconvénients majeurs de cette méthode sont l'importance de l'état de surface des pièces à revêtir et la nécessité d'avoir parfois recours à des souscouches.

· Les dépôts chimiques (ou autocatalytiques)

La réalisation d'un dépôt chimique consiste à réduire les ions en solution du métal à déposer soit par réaction avec la surface du matériau à recouvrir, soit par réaction avec un autre corps présent dans la solution. dans le premier cas par exemple on déposera du cuivre sur un substrat d'acier selon la réaction $\text{Cu}^{2+} + \text{Fe} \longrightarrow \text{Cu} + \text{Fe}^{2+}$.

Le deuxième procédé sert surtout à effectuer un revêtement de nickel (nickel Kanigen) à l'aide d'une solution contenant un sel de nickel et de l'hypophosphite de sodium comme agent réducteur selon la réaction $\text{Ni}^{2+} + \text{H}_2\text{PO}_2^- + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Ni} + \text{H}_2\text{PO}_3^- + 2 \text{H}^+$. Dans le cas d'une argenture, on utilise comme agent réducteur le glucose ou le formol. L'avantage de cette

méthode de dépôt est que, contrairement à la méthode électrolytique, elle peut s'appliquer à des matériaux non conducteurs comme les polymères.

· Les dépôts en phase vapeur

Le dépôt en phase gazeuse d'un métal ou d'un composé réfractaire du type carbure, nitrure, ou borure, peut se faire soit par voie physique (dépôt PVD pour Physical Vapour Deposit), soit par voie chimique (dépôt CVD pour Chemical Vapour Deposit). Parmi les dépôts

PVD, la pulvérisation cathodique est le plus important : les atomes du matériau à déposer sont expulsés d'une cible par un bombardement de particules (par exemple des ions argon). La vitesse de dépôt est lente (3 à 30 nm.min⁻¹) mais on obtient une bonne adhérence et un bon recouvrement. Le principe de ce mode de dépôt est représenté à la Figure V - 7. Dans une enceinte à vide, contenant une faible pression d'un gaz (argon), on applique une tension de l'ordre de 2000 V entre la cible (cathode) et le substrat à revêtir (anode). Il en résulte un plasma et le champ électrique accélère les ions Ar⁺ du plasma vers la cible qu'ils vont heurter. Ces collisions éjectent des atomes de la cible qui vont se déposer sur le substrat.

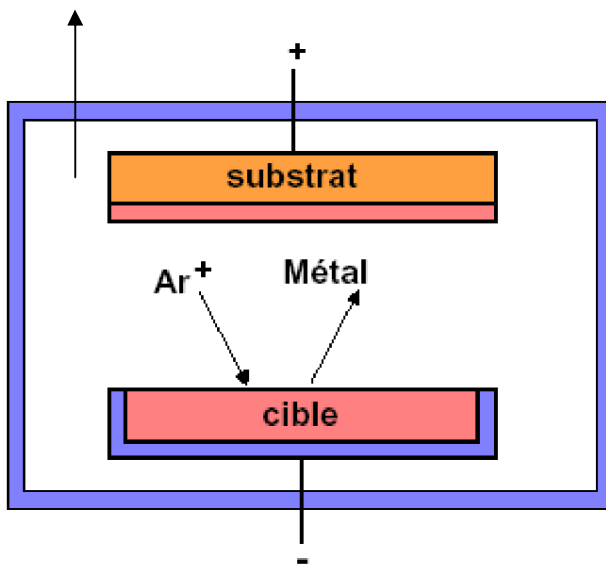


Figure V - 7 : Schéma de principe d'une enceinte pour dépôts par pulvérisation cathodique

Dans les procédés CVD, on utilise un mélange de gaz contenant un composé volatil du matériau à déposer et un réducteur comme par exemple l'hydrogène ou le méthane. Quant on introduit ce mélange dans l'enceinte de réaction, le composé volatil se réduit à la surface du substrat pour former le dépôt. Ce type de réaction s'effectue en général à température élevée qui favorise la diffusion du dépôt. Par exemple, on réalise un dépôt de carbure de titane à des

températures comprises entre 800 et 1100° C selon la réaction $\text{TiCl}_4 + \text{CH}_4 \longrightarrow \text{TiC} + 4 \text{HCl}$.

• Les dépôts par immersion

C'est une des méthodes de protection la plus ancienne qui consiste à plonger le métal à recouvrir dans un bain fondu du métal de revêtement. C'est un procédé classique permettant de recouvrir l'acier de zinc (galvanisation). D'autres métaux à bas point de fusion peuvent aussi être déposés par ce procédé tels que l'étain, le plomb, ou l'aluminium. L'épaisseur du dépôt obtenu est en général fonction de la durée d'immersion et la température favorise la création d'une zone d'interdiffusion à l'interface revêtement-substrat assurant ainsi une bonne adhérence.

• Les dépôts par projection à chaud (shoopage)

La matière, sous forme de poudre, fil, ou cordon, est fondue au chalumeau ou à l'arc et projetée sur le substrat au moyen d'un pistolet. Les épaisseurs déposées vont de quelques dizaines de micromètres à quelque millimètres avec une porosité résiduelle de 1 à 10%. On peut enfin citer d'autres techniques de revêtement comme le placage par explosion ou le colaminage, et le beurrage (dépôt par soudage).

2.2 Les couches de conversion

On différencie les couches de conversion selon leur procédé de fabrication, à savoir :

· L'anodisation

Surtout pratiqué sur l'aluminium, ce procédé consiste à renforcer la couche naturelle protectrice par une oxydation anodique. Cette dernière est réalisée en immergeant la pièce en aluminium dans un bain approprié (par exemple de l'acide sulfurique) et en appliquant une tension de 15 à 25 V pendant 30 à 60 min. Il se forme alors une couche d'alumine Al_2O_3 anhydre d'une épaisseur de plusieurs micromètres. Cette couche étant poreuse, on termine le traitement par une colmatation en immergeant la pièce pendant quelques minutes dans de l'eau bouillante afin de former un oxyde hydraté compact, la boehmite ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})$). Outre les propriétés de résistance à la corrosion, l'anodisation peut servir à des fins décoratives grâce aux colorations obtenues, notamment dans le cas du titane.

· La phosphatation

Ce procédé est surtout appliqué aux aciers ordinaires (parkérisation). Par immersion ou brossage avec une solution acide de phosphate de zinc ou de manganèse comportant des accélérateurs tels que Cu^{2+} , ClO^{3-} , ou NO^{3-} , on obtient un réseau poreux de phosphates métalliques en couche mince (1 à 2 μm) servant de base d'accrochage aux peintures. En couches plus épaisses, ce traitement seul permet d'obtenir une bonne protection contre la corrosion par l'incorporation d'inhibiteurs.

· La chromatisation

Elle s'applique principalement au zinc, à l'aluminium et au cadmium. On l'obtient en immergeant la pièce pendant quelques secondes dans une solution acidifiée de bichromate de sodium à température ambiante. Sur le zinc, la couche de chromates ainsi obtenue, d'une légère couleur jaune, protège le matériau contre les attaques superficielles dues à des condensations.

2.3 Les revêtements organiques

Les revêtements organiques forment une barrière plus ou moins imperméable entre le matériau et le milieu. Ils se divisent en trois familles :

- Les peintures et vernis;
- les bitumes;
- Les revêtements polymériques.

2.3.1 Les peintures et vernis

Une peinture est un mélange composé de particules insolubles (les pigments) en suspension dans un milieu aqueux ou organique constitué par un liant et un solvant. Les pigments assurent l'inhibition de la corrosion et peuvent également avoir une fonction décorative. Le liant assure la cohésion du film et son adhérence au substrat, tandis que le solvant permet d'appliquer la peinture à l'état liquide. En général, l'application d'une peinture consiste en un traitement multicouches d'une épaisseur totale de 100 à 200 μm comprenant :

- Une couche **primaire** adhérente au métal qui contient les pigments destinés à retarder l'oxydation du matériau (épaisseur 10 à 40 μm). On distingue les peintures primaires

réactives PPR (wash primer) et les peintures primaires d'atelier (shopsprimer). Les premières sont des solutions phosphatantes ou chromatantes qui, ainsi que nous l'avons déjà mentionné, favorisent l'accrochage des couches ultérieures. Les secondes, plus épaisses, ont un rôle protecteur plus marqué. D'autres peintures primaires ont un rôle protecteur contre la corrosion par alcalinisation (minium) ou par effet galvanique (peinture au zinc).

- Des couches **intermédiaires** qui renforcent la protection, augmentent l'étanchéité et diminuent les irrégularités.
- Une couche de **finition** pour l'étanchéité et l'esthétique.

2.3.2 Les bitumes

On les utilise principalement pour protéger des structures enterrées en acier ou en fonte. Ils se présentent en général sous la forme d'un revêtement épais (de l'ordre de 5 mm), dont la plasticité réduit considérablement les risques de dégradation mécanique.

2.3.3 Les revêtements polymériques

Il existe une grande variété de ce type de revêtement comme les **thermoplastes** (polyéthylène, polypropylène, PVC, PTFE,...), les **caoutchoucs** (naturel ou synthétique), et les

thermodurcissables (polyuréthane, époxydes, polyesters,...).

Leur épaisseur est normalement de 100 à 500 μm . On les applique par divers procédés : par poudre, au pistolet, par laminage, par immersion.

L'application par poudre est particulièrement répandue pour les thermoplastes, soit par immersion dans un lit de poudre agité, soit par projection au pistolet. L'objet ainsi recouvert subit ensuite un recuit entraînant la transformation de la poudre en un revêtement polymérique compact.

Les produits thermodurcissables sont quant à eux souvent employés à l'état liquide, la solution contenant un mélange de résine et de durcisseur. Ils se distinguent des peintures et vernis par le fait qu'ils produisent en général des couches plus épaisses.

Il faut souligner que, comme pour les peintures, l'absence de défauts joue un rôle primordial pour ces types de revêtements. Leur résistance mécanique peut donc jouer un rôle important dans le cas de pièces travaillant dans des conditions sévères. Par exemple, des tuyaux

métalliques flexibles recouverts de Rilsan sont utilisés dans l'industrie pétrolière offshore pour l'acheminement du brut. Dans de telles conditions, un déchirement local du revêtement peut entraîner une corrosion rapide du métal sous jacent par infiltration d'eau de mer.

2.4 Revêtements étrangers au substrat

On regroupe dans cette catégorie les revêtements à base de ciment utilisés en génie civil et que l'on applique aussi bien à l'intérieur qu'à l'extérieur de canalisations enterrées en acier ou en fonte. D'autres matériaux sont aussi utilisés comme l'émail que l'on applique sous forme de pâte (barbotine) et qui offre une bonne protection contre les gaz à haute température (tuyères d'échappement). Les céramiques déposées par procédé PVD ou CVD que nous avons déjà mentionné font aussi partie de cette catégorie.

3. Protection électrochimique

Parmi les moyens employés pour lutter contre la corrosion, la protection électrochimique doit son originalité au fait qu'elle consiste à agir de manière contrôlée sur les réactions d'oxydation et de réduction qui se produisent lors du phénomène de corrosion. En effet, cette méthode consiste à imposer au métal à protéger une valeur de potentiel pour laquelle la vitesse d'attaque devient très faible, voire nulle. On distingue la protection **cathodique** qui consiste à abaisser le potentiel d'électrode du métal, et dont le principe est connu depuis longtemps puisque les premières observations de ce phénomène sont dues à Sir H. Davy qui remarqua en 1824 que lorsque deux métaux différents (Cu et Zn) plongés dans un milieu corrosif sont reliés électriquement, la vitesse de corrosion de l'un augmente alors que celle de l'autre diminue. Peu après, H. Becquerel préconisa l'utilisation de lames de zinc pour la protection des conduites en fonte. La protection **anodique**, d'origine plus récente, repose sur l'aptitude à la passivation du matériau dans le milieu considéré, ainsi que nous l'avons vu au paragraphe consacré aux inhibiteurs.

3.1 La protection cathodique

Ainsi que nous venons de le voir, elle consiste à abaisser le potentiel du métal à protéger à une valeur inférieure à E_p , potentiel de protection en dessous duquel la réaction d'oxydation du métal devient négligeable. Cet abaissement du potentiel est obtenu par passage d'un courant entre la surface à protéger (cathode) et une électrode auxiliaire (anode).

La mesure du potentiel en chaque point permettra de vérifier si la condition $E < E_p$ est bien vérifiée, c'est à dire que le courant anodique passant de la structure à protéger vers le milieu corrosif est négligeable. En théorie, on peut définir E_p à partir de la loi de Nernst par :

E_p correspond donc dans ce cas à la valeur du potentiel pour laquelle l'équilibre électrochimique s'établit à $10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$ de métal en solution (valeur utilisée dans les diagrammes de Pourbaix pour définir la frontière du domaine d'immunité).

Dans la pratique toutefois, on utilise souvent des valeurs déterminées empiriquement. Pour l'acier dans l'eau de mer par exemple, on admet une valeur de E_p de $-0,85 \text{ V}$ par rapport à l'électrode au sulfate de cuivre. Dans certains cas la valeur peut être moins négative suite à une précipitation de carbonates qui, ainsi que nous l'avons vu, peut créer une couche freinant la diffusion du fer. Lorsque l'acier est enterré, on admet que pour le protéger dans des conditions aérobies son potentiel naturel doit être abaissé de 300 mV . En milieu anaérobie par contre, cette diminution doit être de 400 mV .

La densité de courant cathodique J_p nécessaire pour obtenir le potentiel de protection peut être déduite des courbes de polarisation anodique et cathodique telles que représentées à la

Au potentiel de protection, la densité de courant partiel anodique J_a due à l'oxydation du métal étant négligeable (but recherché), la densité de courant de protection J_p nécessaire équivaut donc pratiquement à compenser la valeur de la densité de courant cathodique J_c due à la réduction de l'oxydant à ce potentiel ($J_p = J_c - J_a \gg J_c$).

Dans le cas d'une réaction contrôlée par la diffusion de l'oxygène (palier de diffusion), la valeur du courant de protection sera égale à la valeur correspondant au palier de diffusion.

3.1.1 Réalisation pratique de la protection cathodique

Ø Emplacement des anodes

L'emplacement des anodes est souvent imposé par des considérations géométriques ou techniques. Toutefois, lorsque le choix est possible et dans le cas d'une corrosion uniforme,

les anodes seront plus efficaces en étant réparties de façon régulière. Par contre, dans le cas

d'une corrosion localisée, les anodes seront plus efficaces si elles sont positionnées près d'une zone cathodique. De même, lorsqu'il y a circulation de liquide, on placera les anodes dans les régions les plus aérées.

Ø Mode d'imposition du courant

La protection cathodique consistant à abaisser le potentiel par imposition d'un courant extérieur à partir d'une anode auxiliaire, on peut utiliser un courant d'origine galvanique par

couplage avec un métal moins noble en créant ainsi une pile de corrosion à grande échelle dans laquelle le métal à protéger constitue la cathode, l'anode seule étant le siège d'une réaction de corrosion : c'est la protection par **anode sacrificielle** que nous avons déjà évoquée lors de l'étude de la corrosion galvanique.

Il est aussi possible d'utiliser un générateur de courant continu relié à la structure à protéger

et à une anode qui sera dans ce cas non attaquable : c'est la protection par **courant imposé**.

Dans la protection par anode sacrificielle, le métal à protéger est à un potentiel supérieur ou

égal à celui de l'anode, la différence possible étant due à la chute de potentiel introduite par la

résistance de la liaison entre anode et cathode.

Dans le cas d'un courant imposé au contraire, il s'agit d'une véritable cellule d'électrolyse et

le potentiel du métal à protéger sera inférieur à celui de l'anode. Ce paradoxe apparent résulte

du fait que dans le premier cas le système se comporte comme une pile (générateur de courant), alors que dans le second cas il est au contraire relié à un générateur de courant extérieur.

Ø Choix des anodes sacrificielles

Les anodes sacrificielles doivent satisfaire aux conditions suivantes :

Ø Avoir un potentiel d'électrode suffisamment négatif pour pouvoir polariser rapidement le matériau à une valeur suffisante;

Ø Elles ne doivent pas se polariser lors du passage du courant. En particulier, les produits de corrosion ne doivent pas former de film adhérent susceptible de modifier la valeur du potentiel;

Ø Elles doivent se corroder de manière uniforme dans le milieu considéré, et ne pas être fortement attaquées en l'absence de courant;

Ø Elles doivent avoir une bonne conductibilité, une bonne résistance mécanique, et pouvoir être obtenues facilement dans des formes et des dimensions variées;

Ø Elles doivent enfin avoir un coût économiquement supportable.

Dans la pratique, seuls trois matériaux satisfont ces critères : ce sont le zinc, l'aluminium, et le magnésium.

Ø Choix des anodes à courant imposé

Les critères de choix pour ces anodes sont les suivants :

Ø Ne pas être attaquées par le milieu corrosif;

∅ Avoir une bonne conductibilité, ainsi qu'une bonne résistance mécanique;

∅ Ne pas être trop onéreuses.

On utilise dans la pratique des alliages fer-silicium avec faible addition de chrome, dont l'inconvénient majeur est la fragilité mécanique. Les graphites, eux aussi fragiles, sont utilisés

pour la protection des structures enterrées. On emploie aussi parfois des alliages de plomb contenant de l'argent, de l'antimoine ou de l'étain que l'on polarise au préalable afin de favoriser la formation d'une couche protectrice de PbO_2 . Enfin, l'utilisation des métaux précieux comme le platine, ou les alliages platine-iridium et platine-palladium est aussi pratiquée. Le platine-palladium est notamment de plus en plus utilisé car il permet des densités de courant élevées de l'ordre de $30 A.dm^{-2}$

Anodes sacrificielles	
avantages	Inconvénients
La f.e.m est fournie par l'électrode Peu de surveillance Installation facile Pas d'isolement	Sources de courant onereuse Debit dependant du bon contact avec le metal a proteger Systeme lourd et encombrant
Anodes a courant imposé	
avantages	Inconvénients
Le courant est ajusté a la valeur absolue Systeme leger, peu d'anodes Energie électrique peu couteuse	Difficulte d'installation Cout d'installaion élevé Systeme fragile et vulnerable

Tableau : comparaison entre anodes sacrificielles et anodes a courant imposé

3.1.2 Principaux domaines d'application

La protection cathodique est généralement utilisée en association avec un autre mode de protection conventionnel par revêtement ou par peinture, ceci afin de limiter la densité de courant fournie par les anodes ou le générateur. Parmi les principaux domaines d'application on peut citer :

- Les structures enterrées : il s'agit des canalisations, des réservoirs de stockage, etc. La disposition des anodes est fonction de la taille des installations.
- Les structures immergées : carènes ou installations fixes (jetées, appontements, platesformes de forage offshore) en eau de mer ou en eau douce.
- Les structures contenant l'agent corrosif : réservoirs, citernes, cales de navires, conduites, condenseurs...

La protection cathodique peut aussi contribuer à limiter certains phénomènes particuliers de corrosion localisée comme la corrosion sous contrainte ou la fatigue corrosion pour les aciers inoxydables, les alliages d'aluminium, ou le bronze. Ainsi que nous l'avons déjà signalé, elle est toutefois déconseillée lorsqu'il y a risque de production d'hydrogène cathodique pouvant fragiliser le métal.

3.2 La protection anodique

Elle repose sur la propriété qu'ont certains matériaux à se passiver dans des milieux corrosifs lorsque leur potentiel est maintenu à une valeur correcte. Nous rappellerons rapidement les conditions devant être remplies pour qu'un métal puisse être passif :

- La courbe courant-potential présente un palier de passivité;
- Le film passif est conducteur électronique et son épaisseur est de l'ordre de 10 nm;
- Sa formation ne doit pas nécessiter une quantité d'électricité supérieure à 10^{-2} C.cm⁻²;
- Il doit être relativement insoluble dans les acides.

La technique de protection anodique peut être envisagée dans des milieux tels que les acides oxygénés (nitrique, sulfurique, ou phosphorique), les nitrates alcalins, pour des métaux tels que l'acier ordinaire ou inoxydable, le titane, le zirconium, le hafnium, ou le niobium. Les alliages à base de cuivre ne sont pas passivés.

Parmi les exemples industriels d'utilisation, on peut citer la protection d'une cuve de camion citerne en acier inoxydable destinée au transport d'acide sulfurique.

Avant d'employer cette méthode, il est nécessaire d'avoir recours à des essais préliminaires

permettant de déterminer la densité de courant correspondant à l'établissement de la passivité ainsi que le domaine de potentiel pour lequel le matériau reste passif, c'est à dire l'étendue du palier de passivité.

Le tracé des courbes courant-potentiel permet de déterminer ces valeurs en fonction de divers paramètres (concentration du milieu, température,...). Il faut d'autre part, dans une installation complexe, s'assurer qu'en tout point le potentiel est bien situé sur le palier de passivité.

Chapitre III

**Les polymères conducteurs
comme inhibiteurs de
corrosion**

Il est d'usage lorsqu'on pense à un polymère organique d'y associer spontanément l'image d'un isolant. C'est précisément ce concept de barrière qui est à l'origine de l'une des applications les plus importantes de ces matériaux pour les revêtements anti-corrosion (peintures, laques, vernis, ...).

Or, depuis le début des années 80, on sait notamment grâce aux travaux de Mac Diarmid et collaborateurs, que des polymères peuvent aussi conduire le courant, ce qui a ouvert la voie aux « Métaux synthétiques » et à leurs applications multiples : électrochromisme, capteurs chimiques et biologiques, générateurs, super capacités, peintures antiradar, électroluminescence etc.

Toutes ces applications tirent profit des propriétés singulières que possèdent les Polymères Conducteurs Intrinsèques (PCI), comme l'existence de divers états redox, l'aptitude à bien conduire à la fois les ions et les électrons (conduction mixte).

Peu de temps après la mise au point des premières synthèses, on a laissé entrevoir que les PCI pouvaient aussi être utiles dans la lutte anti-corrosion. Le mode d'action envisagé était toutefois fondamentalement différent de celui attribué aux revêtements isolants traditionnels.

Ils bénéficient par ailleurs d'une grande souplesse de préparation car on peut les synthétiser soit par voie chimique soit par voie électrochimique ce qui est un moyen de contrôler leur épaisseur.

Il existait déjà des méthodes de préparation faisant appel au dépôt électrochimique de monomères organiques pour former des polymères neutres. Ces films, notamment à base de dérivés phénoliques, sont très protecteurs mais très fins (typiquement 103 Å) car l'électropolymérisation s'arrête d'elle-même dès que le film atteint une épaisseur rendant la conduction électronique négligeable.

1- Les candidats

Parmi les familles génériques possibles, on trouve surtout les polymères formés à partir de monomères contenant des cycles aromatiques susceptibles d'être oxydés pour former des liaisons à électrons π fortement délocalisés, dont l'archétype est la polyaniline (PANI), ou encore les hétérocycles comme le polypyrrole (Ppy) . Les formes oxydées responsables de la conduction électronique sont les polarons ou les bipolarons.

2- Quel mécanisme ?

Dans le cas des matériaux ferreux (aciers, etc...), on recherche un mécanisme de protection anodique galvanique qui prévaut pour les revêtements oxydants (chromates).

Le mode d'action alors envisagé pourrait se schématiser de la façon suivante :

Le métal étant supposé recouvert d'un mince film d'oxyde protecteur correspondant au domaine de passivité, le film de polymère conducteur se comporte comme un film oxydant susceptible de maintenir le métal dans un état protégé.

En cas de rayure du revêtement , le film de PCI au voisinage de la rayure doit rapidement absorber les électrons provenant de la dissolution du métal. Le film doit donc transférer rapidement les électrons, rôle qu'assure parfaitement le polymère conducteur. Le film de polymère conducteur doit également se ré oxyder au contact de l'oxygène naturellement dissous dans le milieu aqueux.

Il est intéressant de constater que, contrairement au revêtement organique isolant traditionnel où les processus anodique (dissolution / passivation du métal) et cathodique (réduction de l'oxygène, des protons, etc.) se déroulent au même endroit, c'est-à-dire sur le métal à travers la couche, ils peuvent se produire dans le cas du PCI à deux endroits différents (métal et partie extrême du film de polymère conducteur).

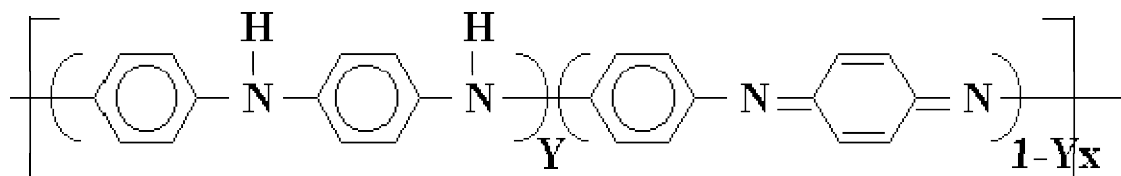
A ces propriétés s'ajoute une grande richesse de fonctionnalisation, ce qui offre, au moyen du greffage de substituant, la possibilité d'accrocher ces films sur le matériau métallique à protéger ainsi que de jouer sur les échanges ioniques en volume.

3- Etude de la polyaniline comme inhibiteur possible pour la corrosion de l'acier doux

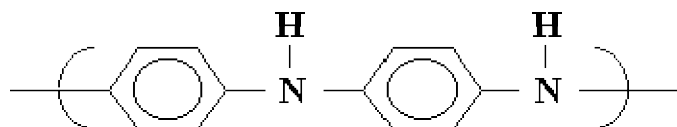
La polyaniline s'est avéré avoir beaucoup de propriétés électrochimiques intéressantes, avec la conductivité électronique. Son utilisation potentielle comme protecteur des métaux contre la corrosion a été exploré.

La polyaniline existe dans plusieurs différents états d'oxydation, dont seulement la forme de sel d'emeraldine est conductrice. Chacune des formes peut être réversiblement interconvertie par le

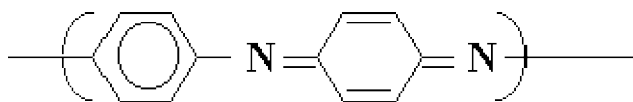
transfert d'électron, permettant de ce fait le changement sélectif de couleur et la commutation de conducteur aux formes non-conductrices. La forme conductrice de la polyaniline est le sel d'emeraldine, une poudre noire verte. La forme de base du polymère dans l'état d'oxydation de l'emeraldine ($Y = 0.5$) est :



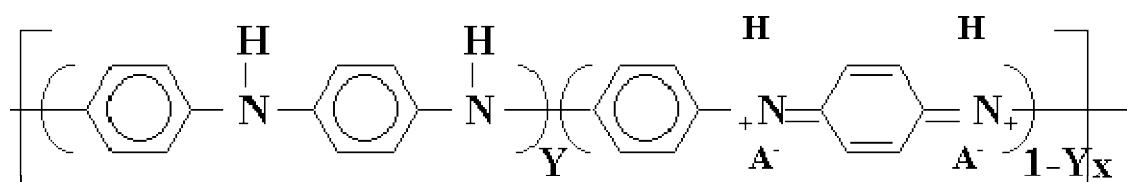
qui contient des nombres égaux alternés réduits,



et oxydés



les unités qui peuvent être protoné par les acides aqueux dilués tels que HCl pour produire le sel correspondant (A^- = anion) :



Le but de l'étude rapportée ici est d'explorer les propriétés anti-corrosion des extraits aqueux saturés de PANI en neutre et électrolytes légèrement acides sur l'acier doux. De telles méthodes ont été traditionnellement employées comme le point de départ pour la recherche sur le mécanisme des colorants prohibitifs pour des peintures . Un chromate commercial contenant le colorant, chromate de strontium a été employé pour des buts comparatifs.

3-1 Matériaux et méthodes

Des échantillons d'acier doux (1 x 1 centimètre). ont été préparés en dégraissant avec l'éthanol. PANI a été préparé à la protonation de 0, de 42 et de 50% en utilisant la synthèse chimique ; l'oxydation était par le persulfate d'ammonium en acide chlorhydrique selon .

Les méthodes électrochimiques exploitées dans ces études étaient la mesure du potentiel de circuit ouvert (OCP) et de la résistance linéaire de polarisation (LPR) pour l'acier doux nu après immersion dans les solutions saturées et des blancs. L'équipement utilisé est « AutoLPR » des instruments d'ACM.

Les solutions saturées étaient 0%, 42%, 50% de polyaniline protoné et le chromate de strontium en 0.01 NaCl molaire.

Ajouter différents états de polyaniline à 0.01 solution molaire de NaCl peut causer des changements de pH. Une solution saturée de 0% de polyaniline protoné produit pH = 6.0, alors que le pH des changements d'électrolyte pour 42% et 50% de polyaniline protoné à 4. Par conséquent des solutions blanches ont été faites selon différents environnements acides afin de rivaliser avec les solutions saturées par PANI.

3-2 Résultats et discussion

Le potentiel de circuit ouvert (OCP), la résistance linéaire de polarisation (LPR) et également des observations visuelles pour l'acier doux immergé dans différents milieux sont montrés sur les schémas 1 et 2 et les plaques d'accompagnement de couleur. L'observation visuelle faite sur les échantillons après huit heures d'expositions sont récapitulées dans le tableau 1 et doivent être vues dans les images d'accompagnement. Des échantillons exposés au chromate de strontium de NaCl seulement ont donné la protection complète contre la corrosion. Le procédé de corrosion avec 0% de polyaniline protoné a semblé être localisé.

0.01M NaCl, pH6,	surface en acier de bâche jaune-orange de film
0.01M NaCl, pH4	surface en acier de bâche jaune-foncé de film
0.01M NaCl + 0% protonated PANI	acier lumineux avec des puits
0.01M NaCl + 42% protonated PANI	surface en acier de bâche brune de film
0.01M NaCl + 50% protonated PANI	surface en acier de bâche brun-foncé de film
0.01M NaCl + strontium chromate	brillant pas de corrosion à la surface en acier

Tableau 1 : observations visuelles après 8h d'essai de la corrosion

En plus de l'observation visuelle deux des approches de la mesure de corrosion ont été faites pendant la période d'exposition. Les mesures du potentiel de corrosion suggèrent que la présence de la polyaniline près ou au dessus de la surface de l'acier doux semble d'une façon ou une autre affecter le procédé de corrosion. Figure1 montre les potentiels de corrosion à diverses heures pour les échantillons exposés aux six environnements d'essai.

Dans tous les cas, après 8 heures d'exposition les échantillons immergés dans le chromate de strontium, 0%, 42% et 50% de PANI, les potentiels de corrosion sont plus nobles que les échantillons témoins correspondants. On a observé les plus grandes variations dans le potentiel de corrosion des environnements de polyaniline avec le temps d'exposition pour l'échantillon immergé dans 0% de polyaniline, et était de presque 100mv . Les échantillons immergés dans 42 et 50% PANI les décalages montrés par casserole à des potentiels légèrement plus nobles avec du temps d'exposition.

Des mesures de LPR pour les six échantillons après 8 heures d'exposition sont montrées sur le schéma 2. Comme prévu ces mesures ont clairement montré une augmentation substantielle de la résistance de polarisation (certains ont donné une augmentation de vingt fois) pour l'échantillons immergé dans le chromate de strontium.

On peut voir qu'après 8 heures d'exposition pour l'échantillon exposé à 0% protoné, la résistance à la corrosion exhibée par PANI est plus haute que celle du blanc. Toutefois pour le 42% et le 50% PANI, LPR est inférieur à l'échantillon témoin correspondant.

Ainsi l'évidence jusqu'ici ne suggère pas qu'un PANI soit un inhibiteur réussi de corrosion avec une augmentation de RP approximativement de double. Néanmoins, des changements substantiels en forme du procédé de corrosion peuvent être vus, « de l'uniforme à la piquûre » de corrosion. Avec les autres systèmes PANI étudiés (42% et 50%), il y avait une réduction du RP impliquant un effet stimulant de corrosion. Il y avait également un changement de couleur du produit uniforme de corrosion. Ceci peut être dû au PANI en suspension changeant la morphologie du dépôt de rouille.

Bien que ce travail ne justifie pas les réclamations précédentes de PANI étant un inhibiteur de corrosion, il pourrait être qu'une fois dispersé dans une reliure de peinture ayant différentes caractéristiques de solubilité, un comportement différent pourrait être vu.

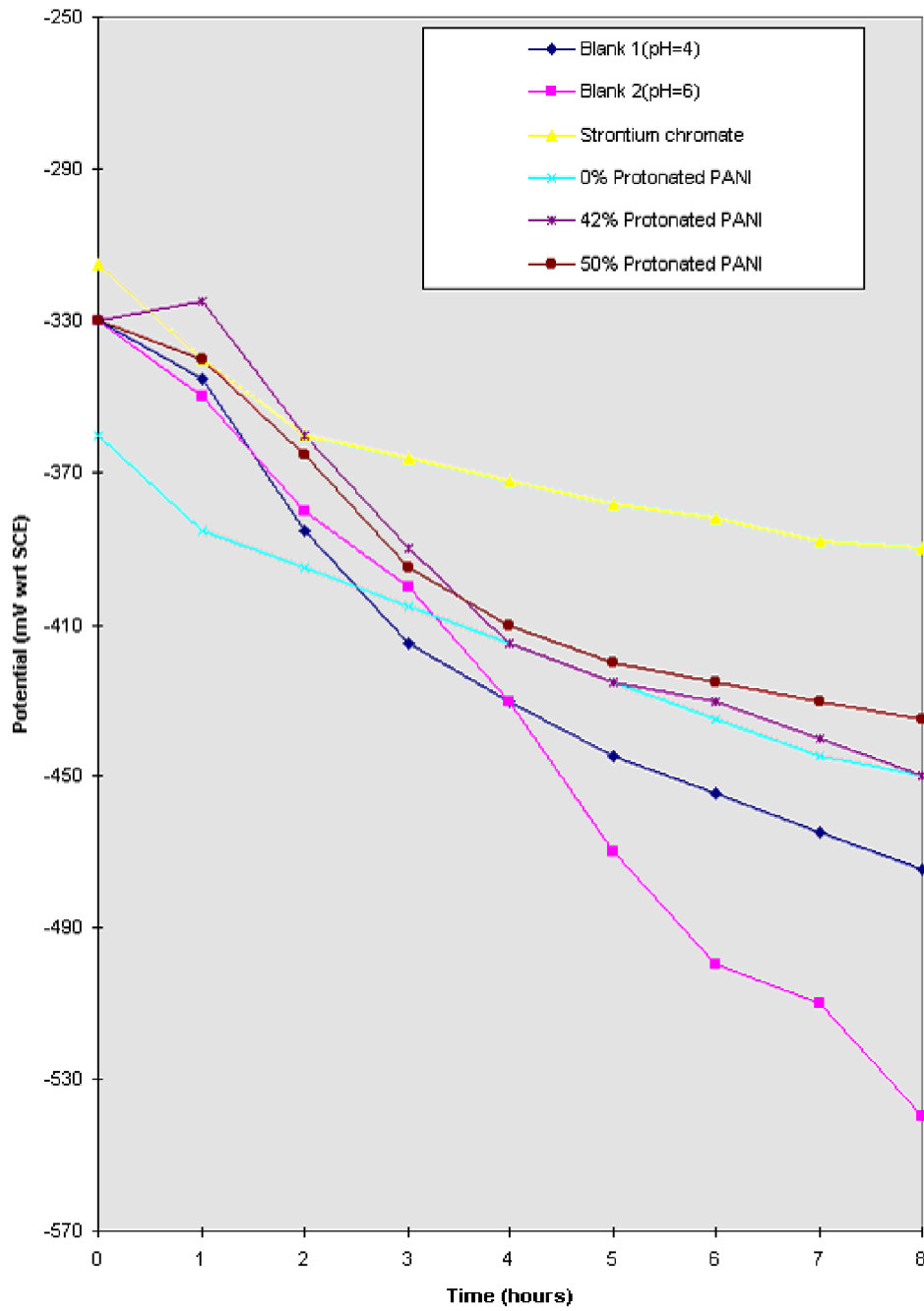


figure1 potentiel de circuit ouvert pour l'acier doux immergé dans différents environnement

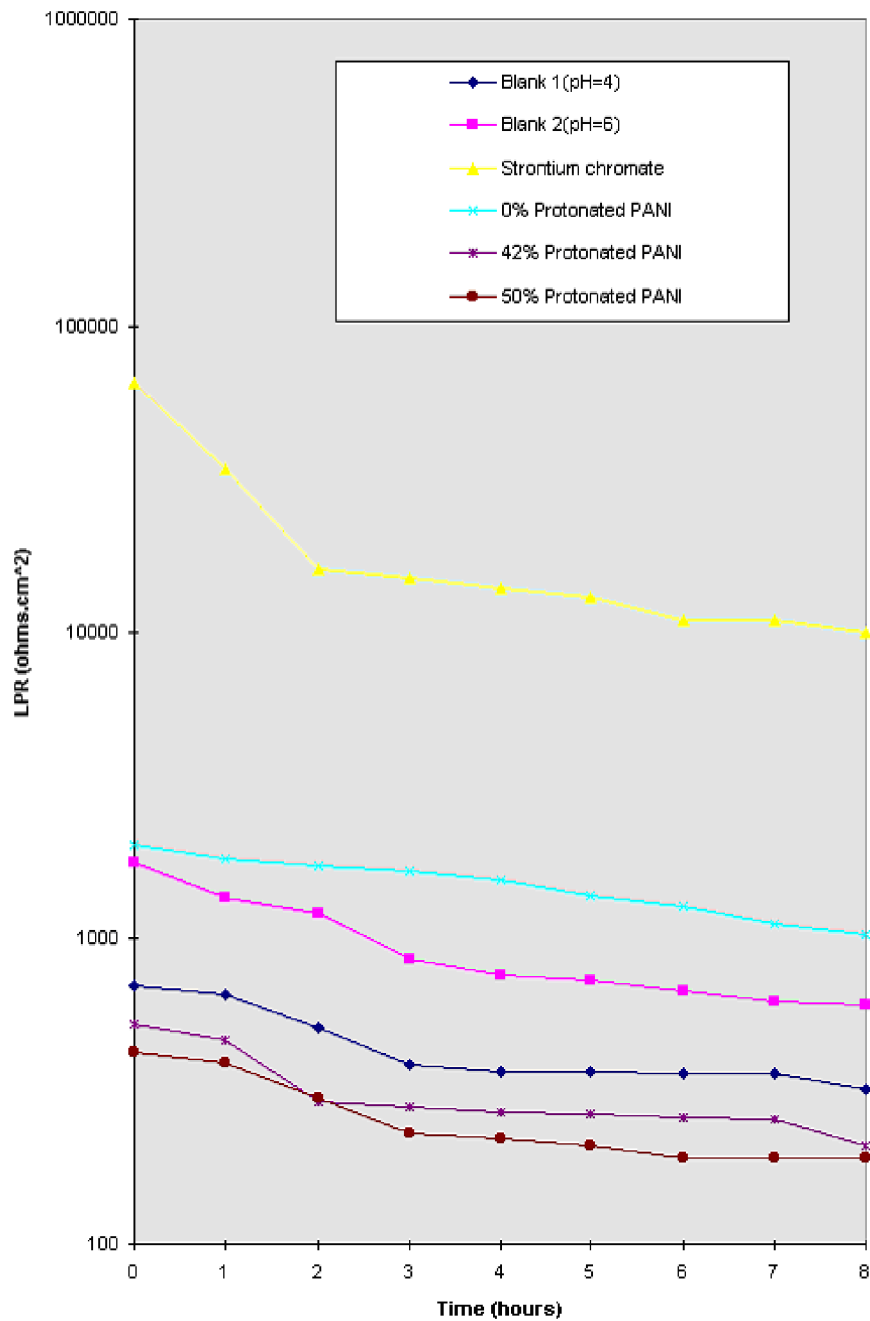


figure2 : résistance linéaire de polarisation pour l'acier doux immergé dans différents environnements



Image 1, après immersion pour 8h dans le chromate de strontium

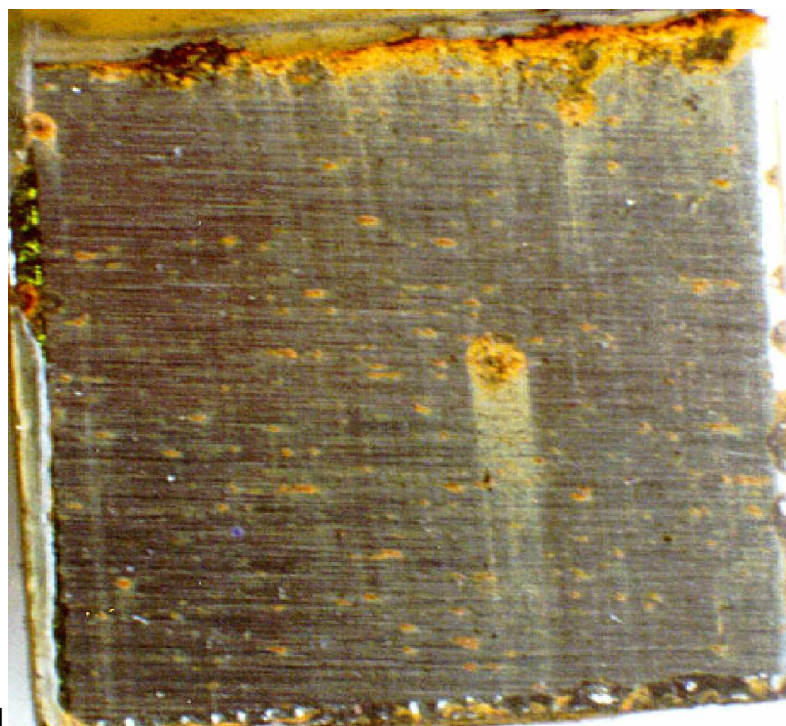


image 2 :après immersion pour 8h dans 0% PANI

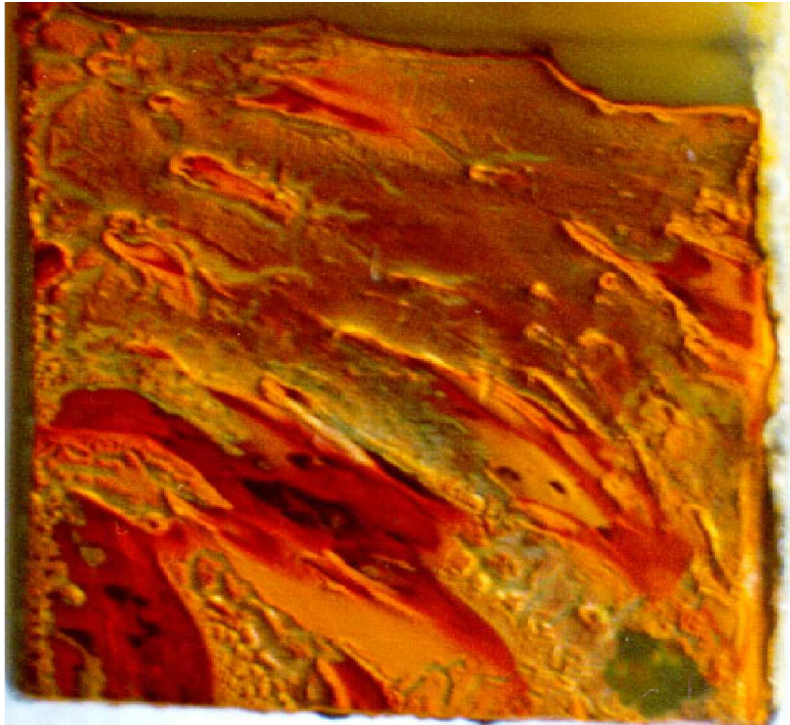


Image 3, après immersion pour 8h dans une solution blanche pH 6



Image 4, après immersion pour 8h dans une solution blanche pH 4



image 5 :après immersion pour 8h dans 42% PANI

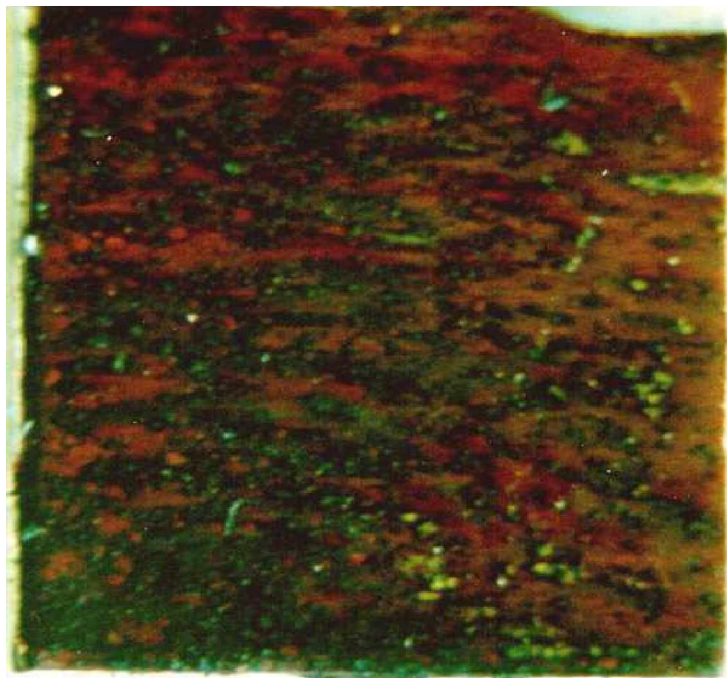


Image 6, après immersion pour 8h dans 50% PANI

Comme prévu, le colorant de chromate de strontium a donné l'excellente exécution dans cette recherche. Les 42 et le 50% PANI sont loin de fournir l'inhibition, et ils semblent réellement augmenter le taux de corrosion d'acier doux. Le 0% protonated PANI a montré peu d'effet prohibitif en termes de résistance de polarisation, toutefois son effet principal était dans l'aspect des procédés de corrosion, changeant de l'uniforme à un régime de piqûre de corrosion. Il se peut que ce composé soit dissout dans un soluté pour fournir l'inhibition complète et quelques moyens peuvent être nécessaires pour placer une concentration plus élevée de ce matériel en contact avec la surface en acier. L'utilisation d'un milieu de dispersion polymère organique est une possibilité évidente.

Et donc dans la partie qui suit il sera question d'injecter la polyaniline PANI dans un enduit époxyde de poudre.

4- La résistance à la corrosion des différents états de Polyaniline comparé au chromate de strontium dans un enduit de poudre époxyde sur l'acier doux

Le travail précédent a traité de la dispersion de la polyaniline protonée, PANI, (42% et 50% protonated) dans un système époxyde soutenu par dissolvant.

Le but de cette recherche est d'examiner la résistance à la corrosion des différents états de PANI en comparaison du chromate de strontium dans un enduit époxyde de poudre, dans trois conditions d'exposition; à savoir complète immersion dans la solution de 3%w/w NaCl à -1000 mV(SCE), le jet de sel chaud examinant (ASTM B117-95) et un essai cyclique humide-sec utilisant l'eau de pluie artificielle .

4-1 Préparation de la peinture époxyde de poudre

Les différents états de PANI (0%, de 42% et de 50% protoné) ont été synthétisés sur la base de la réaction d'oxydation en utilisant l'ammonium persulfate. La poudre époxyde a été produite selon le processus suivant:

Tous les matériaux comprenant la résine époxyde, le durcisseur, l'agent de couler et le colorant (différents états de polyaniline, de chromate de strontium) étaient prémélangés dans une concentration de 2%w/w , 5 minutes 1800 t/mn , afin de se préparer à la prochaine étape de l'extrusion qui est un mélange homogène des ingrédients.

Les matériaux mélangés ont été expulsé de sorte que le colorant se mélange et se disperse plus efficacement.

La peinture époxyde finale de poudre a été tamisé et on obtient de petites particules de tailles inférieures à 75 microns.

Les enduits de poudre ont été appliqués à une épaisseur de 22 ± 2 microns à l'aide d'un pistolet de pulvérisation électrostatique. Tout le programme traitant utilisé pour saupoudrer les panneaux enduits était de 15 minutes à 180°C .

Les types et la formulation de la peinture époxyde de poudre sont comme suit:

Nombre d'échantillon	1	2	3	4	5
Epikote 3003	855 g	835.9g	835.9g	835.9g	835.9g
Epikote 3003-FC-A-10	100g	100g	100g	100g	100g
Epikure 107FF	45g	44.1g	44.1g	44.1g	44.1g
0% PANI protoné		20g			
42% PANI protoné			20g		
50% PANI protoné				20g	
Strontium chromate					20g

Epikote 3003 = résine époxyde

Epikote 3003 - FC-a-10 = la résine époxyde + le 10% coulant agent de commande

Epikote 107FF = adjuvant de salaison accéléré de dicyandiamide

4-2 Essai cathodique de disbondment

Les échantillons ont été préparés avec 2 % de concentrations en poids des colorants. Une épaisseur de 250 microns a été faite dans l'enduit de chaque panneau en utilisant un laser (Quanta Ray-Laser, GCR-150-20 modèle NBI YAG). Chaque échantillon a été enduit d'un mélange de 3:1 de cire d'abeille et la résine colophony arrondit les bords laissant une zone centrale de 36 centimètres². L'échantillon, une électrode saturée de référence de calomel avec un pont de gel d'agar de luggin et une contre électrode de platine ont été plongés dans la solution de 1 litre 3%w/w NaCl. L'électrode fonctionnante, la contre-électrode et l'électrode de référence ont été reliées aux bornes d'un potentiostat, Thomson Ministat modèle 253 et maintenues à -1000 mV

4-3 Essai accéléré

Deux essais atmosphériques de corrosion accélérée ont été exécutés. Premièrement un essai continu de jet de sel de 1000h 5% NaCl selon ASTM: B117-95. Les Tracés des échantillons ont été examinés. De divers dispositifs de dégradation ont été choisis et ont assigné un nombre entre 1 et 6 basés sur l'observation visuelle où plus le nombre indiqué est important plus la corrosion est importante. Les dispositifs spécifiques incluent; produit de corrosion au bord, produits de corrosion à la pointe à tracer, taille et ampleur de formation de soufflures, taches noires pas à la pointe à tracer et bord. Cinq échantillons ont été examinés pour chaque situation et les nombres ont été ajoutés. Ainsi le meilleur nombre est 6 et le plus mauvais est 30. Deuxièmement, un essai cyclique sec humide de 2000h a été réalisé en utilisant l'eau de pluie artificielle. En raison de la nature bénigne de l'environnement seulement les échantillons tracés ont été examinés. Les conditions du laboratoire étaient 2h à 25⁰ C avec le jet suivi de 2h à 35⁰ C sans jet. L'évaluation visuelle a été effectuée comme précédemment décrit à moins qu'aucune formation de soufflures n'ait eu lieu et n'ait pas été donc considérée.

4-4 Résultats et discussion

Les schémas 1, 2 et 3 montrent les taux de disbonding plus de 15 jours pour les cinq systèmes. Clairement le plus grand disbonding se produit avec le 0% PANI, disbonding moins avec du chromate de strontium. De plus, le système de chromate de strontium est le seul système pour exhiber retarde le temps avant de disbonding. Le reste des échantillons ne sont pas trop différent. Le manque de résistance d'alcali du 0% PANI, est l'explication probable de l'exécution faible de ce système. La résistance du système de chromate peut être expliquée par une variété des mécanismes comprenant l'adhésion, la résistance à la réduction cathodique, enchaînement amélioré en travers de l'enduit.

Le tableau 1 est l'exécution de corrosion des échantillons rayés après un essai chaud continu de jet de sel 1000h

Echantillon	Corrosion au bord	Corrosion à la pointe à tracer	Taille/ampleur de la formation des soufflures	Taches noires d'isolement
Blank	22	26	20	14
Chromate de strontium	25	25	15	10
0% PANI	20	17	17	10
42% PANI	19	17	30	20
50% PANI	22	22	30	28

Le tableau 1 est l'exécution de corrosion des échantillons rayés après un essai chaud continu de jet de sel 1000h

Echantillon	Corrosion au bord	taille/ampleur de la formation des soufflures	Corrosion generale
Blank	13	9	17
Chromate de strontium	25	12	12
0% PANI	10	8	13
42% PANI	30	30	22
50% PANI	22	30	30

Le tableau 2 est pour les mêmes conditions d'exposition que le tableau 1 sauf que les panneaux étaient unscribed et une évaluation de la corrosion générale est faite.

Sample	Corrosion au bord	Corrosion au centre	Taches noires d'isolement
Blank	20	23	22
Strontium chromate	15	27	13
0% PANI	13	18	12
42% PANI	18	18	29
50% PANI	20	22	25

Le tableau 3 est l'évaluation visuelle des divers systèmes après l'essai 2000h cyclique humide-sec

L'examen des données de jet de sel produit les observations intéressantes suivantes.

Pour réaliser un degré semblable de dégradation, la période d'essai pour l'essai cyclique a dû être deux fois plus longue que l'essai chaud de jet de sel. Néanmoins, le degré de discrimination est légèrement moins dans l'essai cyclique. Les deux échantillons de PANI se comportent sensiblement plus mauvais que le reste des échantillons comprenant le blanc dans les essais cycliques et continus. Le comportement de l'acier exposé à côté de l'enduit est un dispositif important d'un système d'anticorrosion, c.-à-d. à un bord ou à une pointe à tracer. Les systèmes étant examinés, le 0% PANI fournit une amélioration significative comparée au blanc et les deux des formes et dans certaines situations est comparable ou même meilleur que le colorant conventionnel de chromate de strontium. Cependant, les expériences disbonding cathodiques fournissent des données complètement contraires. Le 0% PANI est maintenant le système avec le taux le plus élevé de disbonding cathodique; c.-à-d. le plus bas système d'exécution. Il est nécessaire d'expliquer pourquoi sous la corrosion libre ce système est bon et à un potentiel relativement négatif ce système est le plus mauvais. Il est probable que l'exécution faible soit associée à la réaction de réduction de l'oxygène qui est accélérée aux potentiels négatifs. Une suggestion est que le 0% PANI est en contact avec la surface en acier électroactive et il catalyse les intermédiaires peroxy qui sont un dispositif de la réaction de réduction de l'oxygène. Une deuxième suggestion est que ce PANI particulier est instable à l'alcali pH produit par la réaction cathodique de réduction. Une troisième suggestion est que ce PANI accélère la réaction de réduction de l'oxygène en général. À ce stade il n'est pas possible d'être plus définitif au sujet de quel mécanisme est le plus susceptible d'être le bon.

5-Conclusions

À la différence des reliures époxydes dissolvant soutenues, 0%, 42% et 50% PANI protoné peuvent être incorporés aux systèmes époxydes de poudre, si le PANI est ajouté pendant l'étape d'extrusion de la fabrication de l'enduit de poudre.

Le 0% PANI a montré⁷³ que les bonnes propriétés protectrices contre un environnement corrosif comprenant un essai chaud conventionnel de jet de sel et une exécution cyclique sèche humide peu usuelle d'essai ont été évaluées visuellement et semblent aussi bonnes comme colorant anti-corrosif plus traditionnel contenant le chromate de strontium.

Dans un essai disbonding cathodique, le 0% PANI s'est avéré être le plus mauvais. Des suggestions sont faites pour expliquer pourquoi ceci pourrait être ainsi.

Conclusion

Générale

Cette étude montre à partir des résultats obtenus que l'application des polymères conducteurs dans la protection contre la corrosion n'est pas encore tout à fait au point mais laisse entrevoir un brillant avenir pour ces matériaux dans le futur.

Ceci fait que pour le moment nous sommes amenés à encore travailler avec les procédés conventionnels en y apportant quelques changements et ce dans le but de satisfaire à certains critères et certaines règles économiques, industrielles, technologiques et de nos jours les plus importants environnementaux.

Et afin de satisfaire à ces règles, nous nous devons de continuer dans la voie des polymères conducteurs dans la lutte contre la corrosion afin de préserver notre environnement

References bibliographiques

1. DeBerry David W., « Modification of the Electrochemical and Corrosion behaviour of Stainless Steels with an Electroactive Coating », *J. Electrochem. Soc.*, 132 (1985) 1022.
2. Lu Wei-Kang, Elsenbaumer R.L. and Wessling B., « Corrosion Protection of Mild Steel by Coatings containing Polyaniline », *Synthetic Metals*, 71 (1995) 2163-2166.
3. Kinlen P.J., Silverman D.C., and Jeffreys C.R., « Corrosion Protection using polyaniline coating Formulations », *Synthetic Metals*, 85 (1997) 1327-1332.
4. Camalet J.L., Lacroix J.C., Aeiyaich S., Chane-Ching K. and Lacaze P.C., « Electrodeposition of Protective polyaniline Films on Mild Steel », *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 416 (1996) 179-182.
5. Meneguzzi A., Ferreira C.A., Pham M.C., Delamar M. and Lacaze P.C., « Electrochemical synthesis and characterization of poly(5-amino-1-naphtol) on mild steel electrodes for corrosion protection », sous presse «WEEPF97».
6. Bernard M.C., Deslouis C., El Moustafid T., Hugot-Le-Goff A., Joiret S. and Tribollet B., « Combined Impedance and Raman Analysis in the study of Corrosion Protection of Iron by Polyaniline ». *Synthetic Metals* (sous presse).
7. Vorotyntsev M.A., Deslouis C., Musiani M.M., Tribollet B. and Aoki K., « Transport across an electroactive-polymer film in contact with media allowing both ionic and electronic interfacial exchange », *Electrochimica Acta*, 44 (1999) 2105-2115.
8. Stern M. and Geary A.L., « Electrochemical polarization. I A theoretical analysis of the shape of polarization curves », *J. Electrochem. Soc.*, 104 (1957) 56-63.
9. Bayet E., Huet F., Keddami M., Ogle K., and Takenouti H., « A novel way of measuring local electrochemical impedance using a single vibrating probe » *J. Electrochem.*
10. Techniques de l'ingénieur