

PROTECTION DU FER CONTRE LA CORROSION PAR DES FILMS COMPOSITES (POLYMERE CONDUCTEUR/NANOPARTICULES D'OXYDE)

C. BENMOUHOUB¹, A. KADRI², A. PAILLERET³, N. BENBRAHIM⁴

¹Laboratoire de Physique et Chimie des Matériaux (LPCM), Université Mouloud Mammeri, B.P. 17, Tizi-Ouzou, 15000, Algérie. E-mail: bmchabha@yahoo.fr

²Laboratoire de Physique et Chimie des Matériaux (LPCM), Université Mouloud Mammeri, B.P. 17, Tizi-Ouzou, 15000, Algérie. E-mail: aziz_kadri@yahoo.fr

³Laboratoire de Physique et Chimie des Matériaux (LPCM), Université Mouloud Mammeri, B.P. 17, Tizi-Ouzou, 15000, Algérie. E-mail : nassimabenbrahim@yahoo.fr

⁴Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques, (LISE, UMR8235-CNRS), UPMC Université Paris VI, case courrier 133), 4 Place Jussieu, F-75005, Paris, France. E-mail: alain.pailleret@upmc.fr

RÉSUMÉ

La protection contre la corrosion de métaux en général et de l'acier en particulier demeure encore un enjeu économique important. De nombreux travaux font état de différentes méthodes de protection tels que : traitements de conversion, ajout d'un film protecteur métallique ou organique à la surface. C'est dans ce contexte que nous avons tenté l'élaboration électrochimique de films composites à base d'une matrice de polypyrrole dans laquelle sont incorporées des nanoparticules (NPs) d'oxyde de cérium (PPy/NPs de CeO₂). L'électrode modifiée ainsi obtenue a été caractérisée par microanalyse X, spectroscopie Raman et méthodes électrochimiques.

L'étude du comportement électrochimique et l'évolution du pouvoir protecteur de ces composites ont été réalisés par un test d'immersion dans une solution de NaCl à 3% en poids en enregistrant la variation temporelle du potentiel en circuit ouvert (PCO).

Les résultats obtenus sont très prometteurs et montrent, à titre d'exemple qu'un film contenant une dispersion de 2g.L⁻¹ de NPs de CeO₂ présente une durée de protection quatre fois plus importante qu'un film de polypyrrole seul. De tels matériaux hybrides constituent, sans doute, une alternative intéressante «amie de l'environnement» dans le domaine de la protection contre la corrosion.

Mots Clés: Corrosion, composite, polypyrrole, nanoparticules, CeO₂

1. INTRODUCTION

Les matériaux composites à base de films de polymères conducteurs forment une classe fascinante des nouveaux matériaux qui suscitent un grand intérêt en raison de leur large domaine d'applications qui varie de la catalyse à la biomédecine, des batteries, à la microélectronique ou encore dans le domaine de protection contre la corrosion des matériaux oxydables utilisés à grande échelle industrielle. C'est justement dans ce dernier contexte que s'inscrit notre présente contribution.

En effet, nous avons synthétisé des films composites constitués d'une matrice de polypyrrole (PPy) dans laquelle nous avons incorporé une dispersion de nanoparticules d'oxyde de cérium (CeO_2). La synthèse a été effectuée par voie électrochimique, et les films obtenus sont caractérisés et testés dans la protections contre la corrosion du fer dans un milieu corrosif (NaCl 3%).

2. PARTIE EXPERIMENTALE

2.1. SYNTHÈSE DES NANOPARTICULES DE CeO_2

Les nanoparticules d'oxyde de cérium ont été synthétisées par la méthode de précipitation[1] des nitrates de cérium dans une solution de NH_4OH . La température a été maintenue constante à 30°C et à un pH égal à 9.5. Le précipité récupéré est rincé à l'éthanol, puis séché et calciné pendant 2 heures à 600°C .

La taille des particules a été estimée par Diffraction X (DRX), Microscopie Electronique à Transmission (MET) et par la méthode de calcul des surfaces spécifiques (BET). Les résultats sont présentés dans la fig.1.

2.2. SYNTHÈSE DES FILMS COMPOSITES PPy/NPs de CeO_2

Les films composites (PPy/ CeO_2) ont été élaborés par voie électrochimique, en mode potentiostatique (0.24/ESS). Le montage électrochimique comporte une cellule à trois électrodes branché à un potentiostat/galvanostat de marque AUTOLAB: une électrode de travail en substrat fer pur, une grille de platine comme contre électrode et une électrode de référence saturée en sulfate de mercure (ESS).

La solution électrolytique contient autre le monomère pyrrole à 0.1mol.L^{-1} , les contre ions (tétraoxalate de potassium 0.05 mol.L^{-1} ou dodécylsulfate de sodium 0.025 mol.L^{-1}) et une teneur de 2g.L^{-1} de CeO_2 dispersée sous-ultrasons. A titre de comparaison, un autre film a été élaboré dans les mêmes conditions mais en absence de NPs d'oxyde. La charge totale de dépôt est fixée à 2 C/cm^2 . (fig.2)

Les films obtenus sont rincés et séchés à l'air libre et caractérisés par Microscopie Electronique à balayage MEB et par spectroscopie Raman. Les résultats sont portés sur la fig.3.

2.3. APPLICATION A LA PROTECTION CONTRE LA CORROSION

Afin d'évaluer la propriété de protection contre la corrosion du fer par un revêtement composite (PPy/ CeO_2), nous avons réalisé des tests de corrosion dans un milieu contenant un anion agressif (NaCl 3%).

Pour ce faire, nous avons mesuré le potentiel en circuit ouvert (PCO) en fonction du temps d'immersion dans la solution corrosive. Nous avons aussi effectué des courbes de polarisation permettant d'estimer le courant et le potentiel de corrosion.

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 5.

3. RESULTATS

3.1. CARACTERISATION DES NPs DE CeO_2

La figure suivante montre les résultats obtenus, et le tableau.1 récapitule la taille des nanoparticules calculée à partir des trois techniques de caractérisation

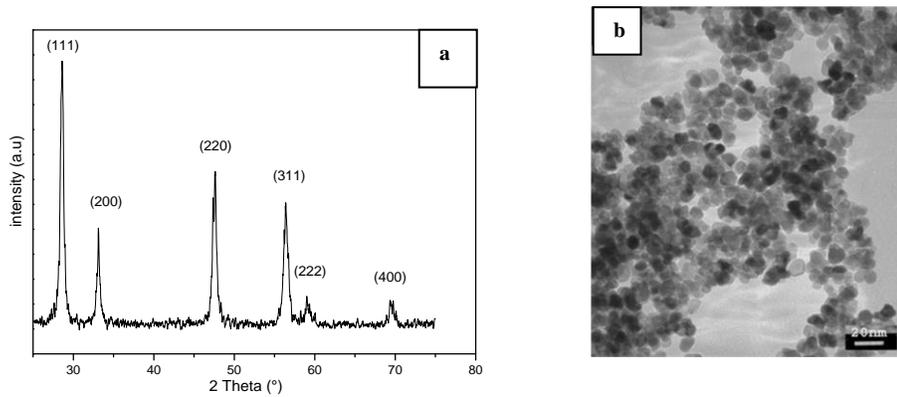


Figure 1 : Diffractogramme DRX (a) et image MET (b) des NPs de CeO₂ synthétisées

A (m ² /g)	d _{BET} (nm)	d _{XRD} (nm)	d _{TEM} (nm)
70.05	11.8	10.5	12

Tableau.1 : taille des NPs de CeO₂ calculée par BET, DRX et MET

La figure (1a) montre le diffractogramme DRX des nanoparticules élaborées par voie de précipitation : Les raies repérées à 28.58°, 33.12°, 47.53°, 56.4°, 59.25° et 69.41° correspondent aux plans de diffractions (111), (200), (220), (311), (222) et (400) respectivement. Ces raies sont conformes aux données du fichier JCPDS (34-0394)[2] de la Cérite pure (CeO₂) possédant une structure cubique (CFC) de type fluorine et appartenant au groupe d'espace Fm-3m. Par contre, l'image (b) révèle des particules de géométrie plutôt sphérique et de taille nanométrique.

Dans le tableau.1, nous avons récapitulé les résultats de calcul de taille de particules. A partir de ce tableau, nous constatons que les tailles déterminées par les trois techniques (DRX, BET et MET) pour la poudre synthétisée sont très proches, ce qui implique que ces particules sont monodisperses et primaires.

3.2. CARACTERISATION DES FILMS COMPOSITES PPy/CeO₂

La figure 2 montre les courbes courant-temps correspondantes à synthèse potentiostatique (à 0.24V/ESS) des films de polypyrrole en absence et en présence de 2g/l de CeO₂ :

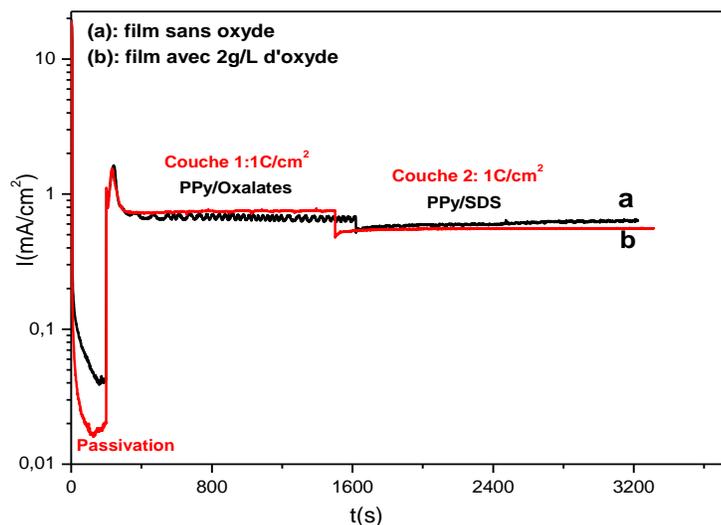


Figure 2 : Chronoampérogrammes de synthèse de films de polypyrrole en absence et en présence de NPs de CeO₂

Les deux courbes révèlent l'apparition de trois étapes différentes ; une première étape durant laquelle il se forme la couche de passivation sur le fer en milieu acide (oxalate). Au cours de cette étape, un courant très faible traverse le système. Au début de la deuxième étape, le courant atteint un maximum, ce qui correspond au début de la polymérisation (nucléation). Par la suite, le courant se stabilise autour de 1mA/cm, une couche noire de polypyrrole commence à se former sur la couche et croit en épaisseur. La troisième étape, effectuée dans un autre milieu (SDS) en absence ou en présence d'une dispersion de 2 g/l de NPs d'oxyde, correspond au greffage d'une deuxième couche, ce qui correspond à une augmentation d'épaisseur. Une faible diminution de courant due à la diminution de concentration a été enregistrée.

Par ailleurs, nous avons constaté que la présence des NPs n'a pas altéré le déroulement de l'électrosynthèse, les deux chronoampérogrammes sont pratiquement superposables.

Sur les images MEB (a) et (b) de la figure 3, nous constatons que le polypyrrole se présente sous une structure globulaire de type chou-fleur, morphologie très classique du PPy. L'image nous révèle, aussi, une morphologie particulière où nous observons la présence de flocons aciculaires de longueur approximative de 1µm, avec des orientations irrégulières qui se trouvent sur la surface des globules de PPy. Une telle morphologie a été rapportée par Kowalski et al [3] pour un film synthétisé dans milieu SDS seul. Par ailleurs, nous constatons la présence de nanoparticules de CeO₂ sur l'image (b). Le spectre EDS (c) réalisé sur un agrégat confirme bien la présence du cérium qui provient de l'oxyde.

Le spectre Raman (figure 4) obtenu pour le film synthétisé en mode potentiodynamique met en évidence les différentes bandes de vibrations situées à : 1582, 1375, 1330, 1245, 1083, 1050, 971 et 931 cm⁻¹. En comparant ces bandes aux différents modes de vibrations Raman[4-6] du PPy, il est clair que ce polymère est dans un état oxydé, où coexistent en pseudo-équilibre, une structure polaronique et une structure bipolaronique au même état (niveau) d'oxydation, comme a été rapporté par Santos et al[4] et Furukawa et al[5].

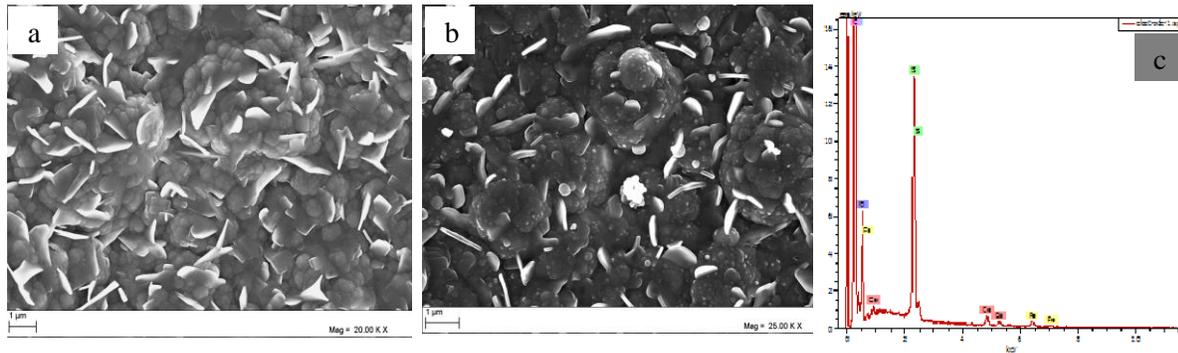


Figure 3 : Images MEB des films de polypyrrole synthétisés en absence (a) et en présence (b) de NPs de CeO₂, et spectre EDS du film contenant l'oxyde

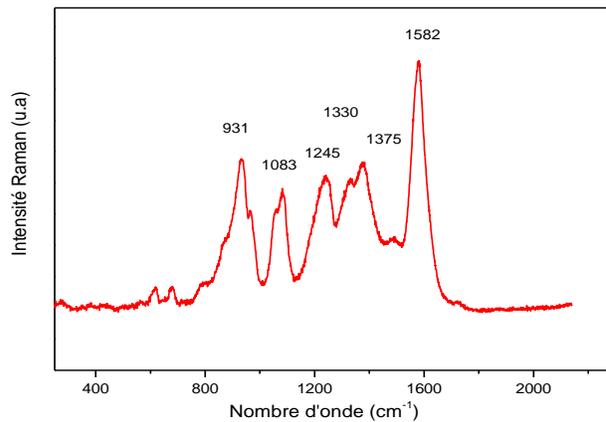


Figure 4 : Spectre Raman du film composite PPy/CeO₂

3.3. APPLICATION : TESTS DE CORROSION

L'allure générale de la figure (5.a) révèle l'apparition de deux pseudo-plateaux :

Le premier, est enregistré juste après l'immersion de l'électrode dans le milieu corrosif. Le potentiel enregistré dans ce plateau est autour de -0.3V, ce qui correspond au potentiel d'un film de PPy dans un état dopé. Cette valeur est bien supérieure à celle de la corrosion du fer (-0.93V), ce qui indique que celui-ci est tout à fait protégé anodiquement et se trouve ainsi, dans son domaine de passivité.

Par la suite le PCO diminue jusqu'à atteindre un deuxième pseudo-palier autour -0.5V, potentiel correspondant à la réduction du Fe³⁺ de la couche passive d'oxyde vers la valence Fe²⁺[6]. Ce palier se termine par la chute de potentiel vers une valeur de -1V/ESS qui correspond au potentiel de la corrosion du fer.

La durée de la protection mesurée par l'intervalle de temps entre l'immersion et la chute vers le potentiel de corrosion (fin du deuxième palier). Le film composite démontre un résultat très prometteur en termes de durée de protection. En effet, le temps de protection est multiplié par un facteur de 4.5, il passe de 20 à 90 jours.

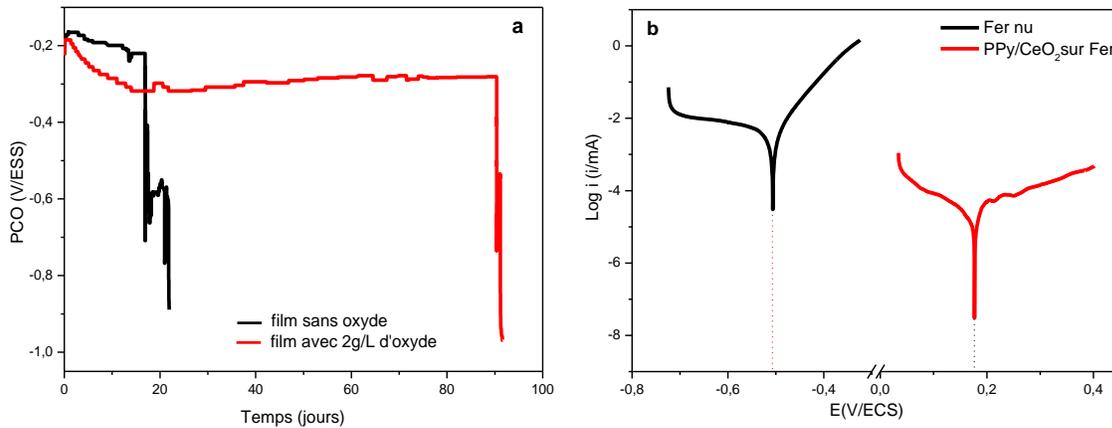


Figure 5 : Evolution du PCO en fonction du temps pour deux films de PPy en absence et en présence du CeO₂ (a) et courbe de polarisation du Fer nu et fer/PPy/CeO₂ dans un milieu NaCl 3% (b)

La figure 5.b (courbes de polarisation Tafel) montre aussi que le fer est anodiquement protégé (déplacement du PCO vers des valeurs plus électropositives), ce qui corrobore les résultats qualitatifs relevés par les mesures du PCO. Le courant enregistré est très faible ce qui implique une vitesse de corrosion très faible (relation de proportionnalité).

4. CONCLUSIONS

La synthèse des films composites PPy/CeO₂ a été réalisée avec succès par voie électrochimique sur un substrat de Fer. Les films synthétisés dans un milieu contenant les NPs de CeO₂ sont stables, homogènes et conducteurs. Les images MEB et l'analyse EDS confirment l'incorporation des NPs d'oxyde.

L'utilisation d'un tensioactif (SDS) joue un rôle important dans l'amélioration de la distribution des NPs d'oxyde au sein du film, ainsi que dans les propriétés d'échanges ioniques du film avec le milieu électrolytique.

Les tests de corrosion ($PCO=f(t)$) dans un milieu NaCl 3%, montrent qu'un film contenant des NPs de CeO₂ assure une protection 4 à 5 fois meilleure qu'un film n'en contenant pas. Ceci constitue une alternative avantageuse et surtout à caractère « ami d'environnement ». Un tel procédé de protection permettra sans doute l'élimination des déchets issus de la corrosion des matériaux et structures métalliques abandonnés abusivement dans la nature.

REFERENCES

- [1] H.I. Chen, H.Y Chang, *Ceram. Inter.* 31, 795–802, 2005
- [2] Dragoo and Domingues, *Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr.* 20, 38; JCPDS PDF34-0394, 1983
- [3] D. Kowalski, M. Ueda, T. Ohtsuka, *Corros. Sci.* 49, 3442, 2007
- [4] M.J.L.Santos, A.G.Brolo, E.M.Giroto, *Electrochim. Acta* 52, 329, 2007
- [5] Y.Furukawa, S.Tazawa, Y.Fujii, I.Harada, *Synth. Met* 24, 329, 1988
- [6] H. Nguyen Thi Le, B. Garcia, C. Deslouis, Q. Le Xuan, *J. Appl. Electrochem.* 32, 105, 2002