



HAL
open science

Protection par voie électrochimique de hublots immergés en milieu marin vis-à-vis des biosalissures

Hubert Cachet, Dominique Festy, Guy Folcher, F. Mazeas, Bernard Tribollet

► To cite this version:

Hubert Cachet, Dominique Festy, Guy Folcher, F. Mazeas, Bernard Tribollet. Protection par voie électrochimique de hublots immergés en milieu marin vis-à-vis des biosalissures. *Matériaux & Techniques*, 2002, 90 (7-8), pp.37 - 42. 10.1051/mattech/200290070037 . hal-01783149

HAL Id: hal-01783149

<https://hal.sorbonne-universite.fr/hal-01783149>

Submitted on 2 May 2018

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

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

PROTECTION PAR VOIE ÉLECTROCHIMIQUE DE HUBLOTS IMMERGÉS EN MILIEU MARIN VIS-À-VIS DES BIOSALISSURES

H. Cachet¹, D. Festy², G. Folcher¹, F. Mazeas² et B. Tribollet¹

1. CNRS-UPR 15, Physique des Liquides et Electrochimie, Université P. et M. Curie, Paris

2. IFREMER, Centre de Brest, Service Matériaux et structures, Plouzané

ELECTROCHEMICAL PROTECTION OF WINDOWS IMMersed IN SEAWATER AGAINST BIOFOULING

ABSTRACT: Biofouling reduction is a major problem for underwater instrumentation, involving optical measurements or viewing. This paper presents an effective window protection technique based on seawater electrolysis for producing active chlorine species. This is achieved by depositing a transparent conductive tin dioxide coating by spray pyrolysis. A number of laboratory and in situ experiments were performed in order to assess the effectiveness of this window protection technique. It was found that Sb doping was more efficient with respect to electrical energy management and long term SnO₂ coating stability than the fluorine doping. In the present state of the art, biofouling prevention was proved to be effective over 5 months at least.

RÉSUMÉ: La prévention du biofilm est un problème majeur dans la mise en œuvre d'équipements sous-marins impliquant des mesures optiques ou simplement l'obtention d'images. Le présent article a pour but de décrire brièvement les travaux qui ont permis de valider une technique de protection par voie électrochimique. Le principe repose sur une électrolyse contrôlée de l'eau de mer pour produire des espèces chlorées à la surface même de la fenêtre à protéger. Ceci est réalisé en déposant par la technique de pyrolyse de spray un film de dioxyde d'étain, transparent et conducteur. Sur la base de nombreuses études en laboratoire et sur des sites naturels, la validité du procédé a été démontrée. En particulier, il a été établi que le dopage à l'antimoine offrait la meilleure stabilité et permettait de minimiser la consommation en énergie électrique. Dans l'état de l'art actuel, on a pu maintenir la transparence de fenêtres immergées en milieu marin pendant 5 mois au moins.

Position du problème

La formation d'un biofilm réduit la durée de vie opérationnelle des éléments optiques immergés en milieu marin. La figure 1 montre l'état d'un hublot en verre laissé à l'abandon par 10 mètres de fond en rade de Brest pendant 1 mois. La surface est complètement recouverte d'un biofilm totalement opaque. Qu'il s'agisse de caméras de surveillance ou de capteurs optiques, il est donc de première importance de pouvoir empêcher la présence de biosalissures et de conserver toute la transparence de la fenêtre pendant plusieurs mois.

Face à la technique du nettoyage mécanique nécessitant une intervention humaine, ou à la dispersion en volume d'un produit biocide au voisinage du hublot à protéger et perturbant l'environnement, on a cherché à développer un procédé ne présentant pas ces deux inconvénients majeurs. Il repose sur l'idée simple qui consiste à oxyder électrochimiquement les ions chlorure présents dans l'eau de mer pour produire du chlore

Conférence présentée au Forum "Biodétérioration des matériaux" organisé les 23 et 24 mai 2002 à Dourdan par la Commission Biodétérioration des Matériaux du Centre français de l'Anticorrosion (CEFRACOR) avec le parrainage de la Société Française de Microbiologie.

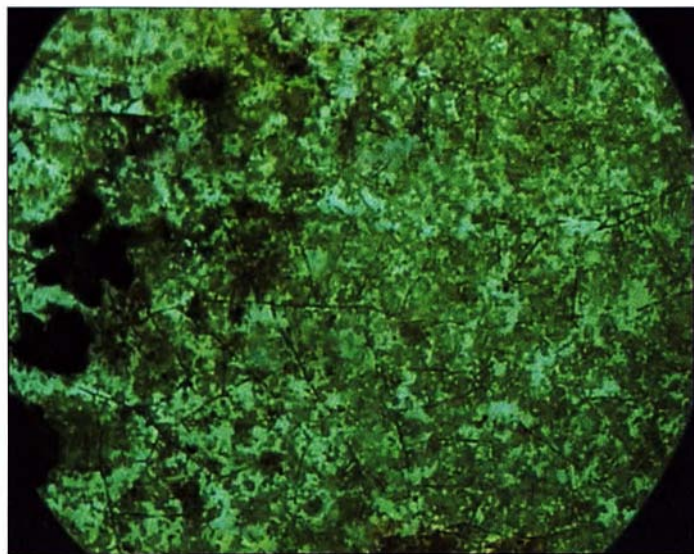
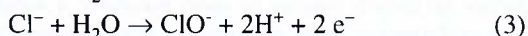
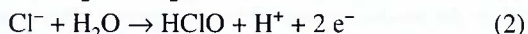
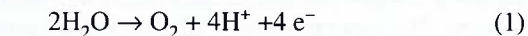


Fig. 1 - Recouvrement par le biofilm d'un hublot de verre initialement transparent après une immersion d'un mois par dix mètres de fond en rade de Brest.

Fig. 1 - Fouled surface of a glass window after 1 month seawater exposure at 10 meter depth in the Brest bay.

actif, sous forme d'acide hypochloreux, à la surface même de la fenêtre à protéger.

L'électrolyse de l'eau de mer produit de l'oxygène (O₂), de l'acide hypochloreux (HClO), des ions hypochloreux (ClO⁻) et des protons (H⁺) suivant les réactions :



D'un point de vue thermodynamique, la réaction (3) est prédominante aux potentiels supérieurs à 1 V/ECS pour un pH voisin de 8 [1]. Du fait de la production d'ions H⁺, le pH peut localement décroître et favoriser la réaction (2), le pKa de l'acide hypochloreux étant 7,4.

Par ailleurs, l'acide hypochloreux HClO peut réagir avec les ions bromure présents dans l'eau de mer pour former de l'acide hypobromeux, qui est aussi un produit biocide.

La mise en œuvre du procédé électrochimique nécessite de rendre conductrice la surface du hublot en verre au contact de l'eau, tout en maintenant la transparence du dispositif dans le visible [2, 3]. La solution proposée consiste à déposer une couche mince d'un matériau à large bande interdite, que l'on puisse doper pour le rendre suffisamment conducteur et l'utiliser comme anode. La conductivité doit être suffisante pour que la couche servant d'électrode soit effectivement équipotentielle, c'est-à-dire que les effets de chute ohmique dans la couche soient négligeables compte tenu des dimensions géométriques et des densités de courant requises. Les oxydes conducteurs à grands gaps sont *a priori* de bons candidats pour l'application envisagée. Toutefois, parmi tous les oxydes couramment utilisés comme électrode transparente dans des dispositifs opto-électroniques ou photovoltaïques (oxydes de zinc, d'indium, d'étain), seul le dioxyde d'étain SnO₂ s'est avéré correspondre au cahier des charges posé par le procédé de chloruration électrochimique. Le présent article décrit l'ensemble des travaux effectués dans le cadre d'une collaboration IFREMER-CNRS, qui ont conduit à la mise en œuvre opérationnelle de hublots en verre protégés électrochimiquement.

Le film de dioxyde d'étain : élaboration et dopage

Les films de dioxyde d'étain sont élaborés par la méthode de pyrolyse d'un aérosol contenant le précurseur étain (SnCl₄) sur un substrat porté à une température comprise entre 400 et 600 °C.

L'aérosol est formé à partir d'une solution de tétrachlorure d'étain dans le méthanol par pulvérisation à l'aide d'un dispositif pneumatique utilisant l'azote comme gaz vecteur. La surface utile pour l'obtention de couches uniformes est d'environ 7 × 7 cm². La vitesse de croissance des couches est de l'ordre de 1 nm.s⁻¹.

Le dopage intentionnel est réalisé soit par ajout de NH₄F (dopage par le fluor en substitution de l'oxygène dans le réseau SnO₂), soit par ajout de SbCl₃ (dopage par l'antimoine, en substitution de l'étain). Le dopage fluor (SnO₂:F) permet d'atteindre les plus faibles valeurs de résistivité (4 à 6.10⁻⁴ Ω.cm) dans les conditions suivantes : rapport atomique F/Sn = 0,7 en solution pour un taux d'incorporation effectif 1 < F/Sn < 2%, une température de substrat de 480 °C. L'antimoine peut être incorporé en grande quantité (rapport atomique 0 < Sb/Sn < 30%) dans la matrice de l'oxyde d'étain, au prix cependant d'une densité croissante de défauts structuraux limitant fortement la mobilité des porteurs. Avec le dopage Sb (SnO₂:Sb), l'optimum de

Tableau I - Propriétés électriques des films SnO₂ déposés par spray et dopés au fluor ou à l'antimoine [2].

Table I - Electrical properties of SnO₂ films spray-deposited and fluorine- or antimony-doped [2].

	SnO ₂ :F	SnO ₂ :Sb				
		1	2	3	4	5
Taux de dopage en %	70					
$N \times 10^{-20} \text{ cm}^{-3}$	4,0	2,7	7,5	13,5	19	21
Mobilité cm ² V ⁻¹ s ⁻¹	30	19	8	4	3	2,5
Conductivité Ω ⁻¹ cm ⁻¹	1920	800	950	865	850	840

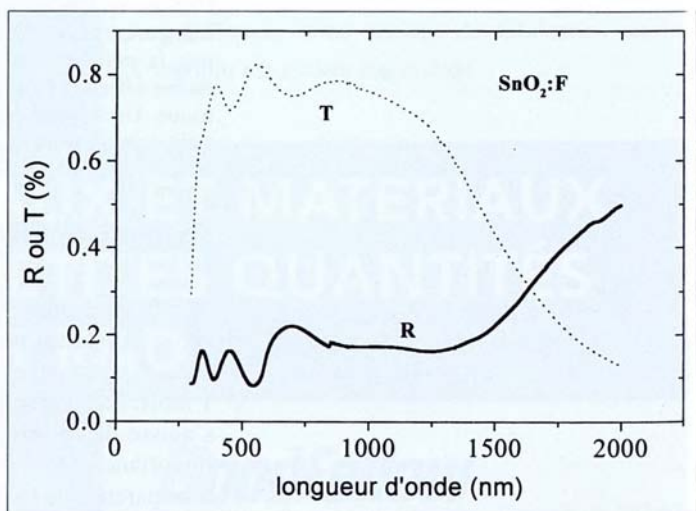


Fig. 2 - Courbes de transmission et de réflexion d'une couche SnO₂ d'épaisseur 300 nm, déposée sur verre et dopée par le fluor. La longueur d'onde plasma correspond à l'intersection des deux courbes.

Fig. 2 - Transmission and reflection curves of a 300 nm thick, fluorine doped SnO₂ layer deposited on a 2 mm thick glass slide. Plasma wavelength is given by the intersection of the two curves.

résistivité ($8 \text{ à } 10 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$), tout en gardant une bonne transparence, correspond à un rapport Sb/Sn de 1 à 2%, pour une température de substrat dans la gamme $500\text{-}570^\circ\text{C}$ [4, 5]. Le tableau I regroupe des valeurs typiques de la concentration en électrons de conduction N , de leur mobilité et de la conductivité des films SnO_2 en fonction du type et de la concentration de dopant. La figure 2 donne les variations de la transmission et de la réflexion d'un film SnO_2 dopé au fluor, d'épaisseur 300 nm . La chute de la transmission aux longueurs d'onde supérieures à $1 \mu\text{m}$ est due à l'absorption par les électrons de conduction; elle est caractéristique des couches fortement dopées, comme celles considérées dans le présent travail. L'intersection des courbes de transmission et de réflexion définit la fréquence plasma, qui caractérise la limite au-delà de laquelle les électrons ne sont plus capables d'écranter le champ électrique associé à la radiation électromagnétique incidente. Elle est fonction de la densité de porteurs et de leur masse effective. Si cette dernière est connue, le simple tracé des courbes de réflexion-transmission permet d'obtenir la fréquence plasma et donc de connaître la concentration en électrons de conduction.

Comportement anodique des films SnO_2 et stabilité

La figure 3 montre la réponse électrochimique de films SnO_2 dopés au fluor et à l'antimoine (à Sb/Sn = 1%) sous polarisation anodique, au contact d'eau de mer naturelle filtrée. Pour mémoire, le potentiel d'oxydation des ions chlorure s'établit à $+1,10 \text{ V/ECS}$ [6]. Les films dopés Sb sont beaucoup plus actifs électrochimiquement que ceux dopés au fluor. Dans le cas du dopage Sb, la vague d'oxydation des chlorures se situe vers $+1,4 \text{ V/ECS}$, en se superposant au dégagement d'oxygène. Dans le cas du fluor par contre, cette même vague n'apparaît qu'à des potentiels d'au moins $2,5 \text{ V/ECS}$. La différence de réactivité peut s'expliquer par la présence d'une forte densité d'états électroniques présents dans la bande interdite de SnO_2

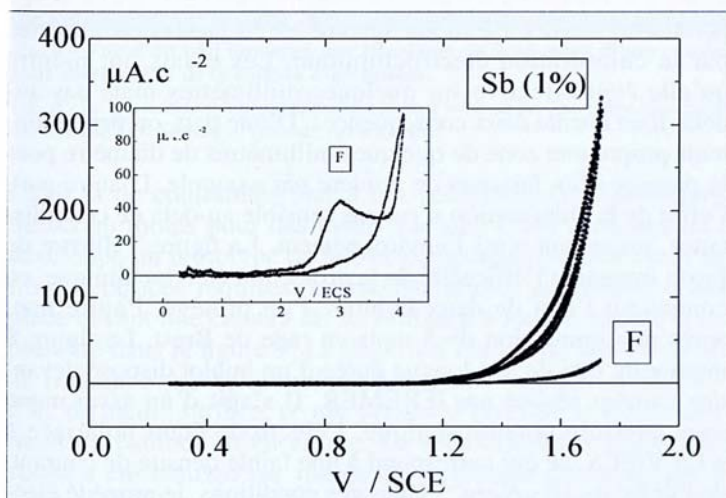


Fig. 3 - Réponse électrochimique de couches SnO_2 respectivement dopées au fluor (F) et à l'antimoine (Sb/Sn = 1%) au contact d'eau de mer naturelle filtrée. Vitesse de balayage du potentiel: $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. L'encadré montre la vague d'oxydation des ions chlorure au-delà de $2,5 \text{ V/ECS}$ dans le cas de l'électrode SnO_2 dopée fluor.

Fig. 3 - Electrochemical behaviour of fluorine-doped and antimony-doped (Sb/Sn = 1%) SnO_2 films in natural filtered seawater. Potential scan rate: $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. The insert shows the chloride oxidation wave to be located at potentials more positive than $2,5 \text{ V/SCE}$ for fluorine-doped SnO_2 .

créés par les atomes d'antimoine incorporés. L'usage du dopage Sb apporte d'emblée un gain d'au moins 1 Volt par rapport au dopage fluor vis-à-vis de la réaction d'oxydation des ions chlorure.

Un autre aspect très important concerne la stabilité des couches SnO_2 lorsqu'elles sont soumises à des polarisations anodiques. Pour cela, une étude *in situ* de la corrosion de SnO_2 en milieu chloruré a été entreprise à l'aide d'une microbalance à quartz. Des électrodes SnO_2 ont été directement déposées sur des quartz piézoélectriques, avec ou sans sous-couche métallique d'or ou de titane [7, 8]. La variation de masse de l'électrode de travail a été enregistrée en fonction du temps, en cyclant le potentiel par balayage linéaire à des vitesses de $1 \text{ à } 20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. Dans ces conditions, le potentiel étant une fonction linéaire du temps, la vitesse de corrosion s'obtient par différentiation numérique des courbes masse-potential. La méthode de dérivation introduit certes du bruit mais permet de faire ressortir un comportement général illustré dans la figure 4. Cette figure, obtenue en milieu $[\text{Cl}^-] = 0,1 \text{ M}$, montre le profil très particulier de la vitesse de corrosion qui présente un pic principal centré vers $+1,2 \text{ V/ECS}$. Un second pic, d'amplitude beaucoup plus faible, apparaît vers $+1,4 \text{ V/ECS}$. Remarquablement, la vitesse de corrosion est quasiment nulle en dehors de ces deux pics. Du point de vue application, on choisira un mode de fonctionnement potentiostatique en polarisant à un potentiel en dehors de la région où la corrosion est la plus active. L'influence de la concentration en ions chlorure est illustrée par la figure 5. On constate avec intérêt que la vitesse maximale de corrosion, prise au sommet du pic le plus élevé, décroît notablement lorsque la concentration en chlorure est supérieure à $\approx 0,3 \text{ M}$. On note également que la stabilité est améliorée si l'on augmente la teneur en antimoine, sachant qu'au-delà d'une teneur Sb/Sn = 4%, les films perdent à la fois en conductivité et en transparence. D'après la figure 5, on constate que la vitesse maximale de corrosion en milieu marin, mesurée à $+1,2 \text{ V/ECS}$, s'établirait à environ $1 \mu\text{m}/\text{an}$, ce qui est de l'ordre de grandeur de l'épaisseur des couches déposées. En polarisant à un potentiel de $1,5 \text{ V/ECS}$, la vitesse de corrosion est au moins 10 fois inférieure à cette valeur, garantissant ainsi une durée de vie opérationnelle d'au moins une année pour des films d'environ

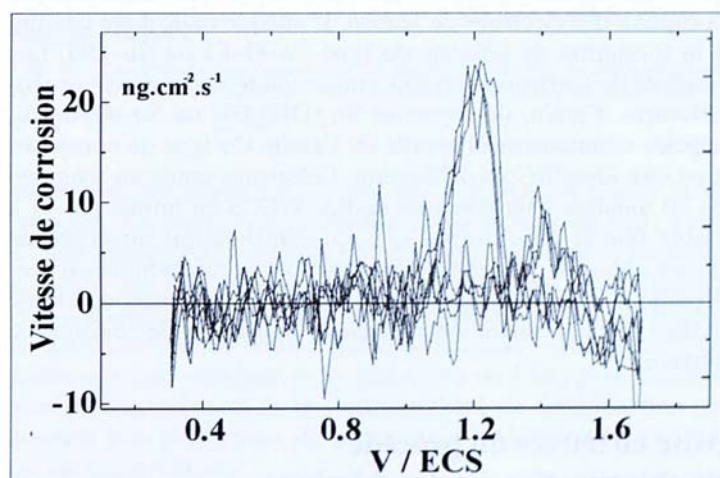


Fig. 4 - Profil de la vitesse de corrosion avec le potentiel déterminé par électrogravimétrie pour un film $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ (1%) au contact d'une solution $0,1 \text{ M LiCl} + 0,9 \text{ M LiClO}_4$ à pH 8.

Fig. 4 - Potential dependence of the corrosion rate of a $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ (1%) film in contact with a $0,1 \text{ M LiCl} + 0,9 \text{ M LiClO}_4$ pH = 8 solution, as determined by an *in situ* electrochemical quartz crystal microbalance.

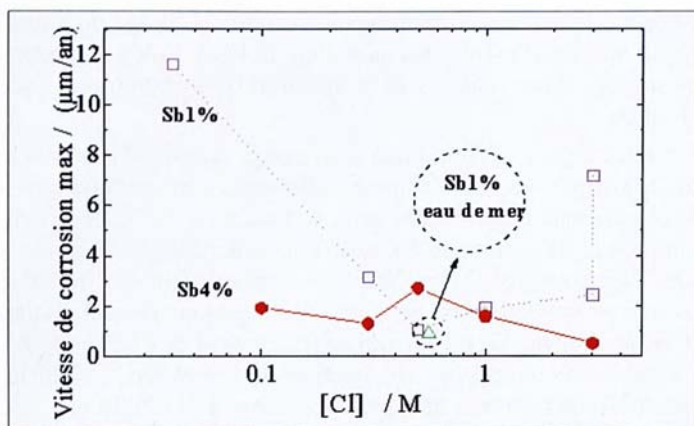


Fig. 5 - Variations de la vitesse maximale de corrosion, mesurée au sommet du pic illustré dans la figure 4, en fonction de la concentration en ions chlorure.

Fig. 5 - Variations of the peak corrosion rate (as depicted in fig.4) with the chloride concentration.

400 nm d'épaisseur. Ces estimations ont été confirmées par les essais sur site menés par IFREMER.

Le mécanisme de corrosion du dioxyde d'étain en milieu aqueux chloruré à un pH de 8 et soumis à des potentiels plus positifs que 0,9 V/ECS a fait l'objet d'une étude approfondie pour comprendre l'origine de l'effet stabilisateur observé aux fortes concentrations en chlorure [8]. Le mécanisme qui a été proposé repose sur l'existence de deux chemins réactionnels symétriques se déroulant en parallèle. L'un concerne la transformation hydroxyde/oxygène et l'autre la transformation chlorure/chlore. Pour chacun de ces deux chemins, on a considéré quatre étapes successives. La première étape rend compte de la formation d'un radical A° par oxydation électrochimique d'un anion A^- ($A^- = OH^-$ ou Cl^-). La seconde étape traduit l'adsorption chimique de ce radical sur un site de surface X en formant un groupement $X-A^\circ$. La troisième étape réside dans la séparation des charges dans la liaison $X-A^\circ$ en créant un site de surface X^\oplus chargé positivement et en libérant un anion A^- . La dernière étape porte sur la régénération du site de surface X accompagnée d'un dégagement gazeux (O_2 ou Cl_2). La corrosion de SnO_2 est attribuée à l'action combinée de radicaux OH° et Cl° sur les liaisons de surface Sn-O de l'oxyde, affaiblies par la capture des électrons de liaison. L'attaque radicalaire conduit à la formation de liaisons du type Sn-O-Cl ou Sn-OH. Les produits de corrosion seraient vraisemblablement des hydroxochlorures d'étain, de formules $Sn_4(OH)_6Cl_2$ ou $Sn_3(OH)_2Cl_2$, appelés communément rouille de l'étain. Ce type de composés a pu être identifié par diffraction d'électrons après un maintien de 20 minutes à un potentiel de 0,8 V/ECS en milieu pH 11 à faible teneur en chlorure [7]. La stabilisation observée en milieu chlorure concentré s'explique par la recombinaison préférentielle entre radicaux conduisant à la production de chlore et d'oxygène, limitant ainsi l'attaque radicalaire des liaisons de surface.

Mise en œuvre du procédé de chloruration électrochimique

Afin d'optimiser à la fois la conduction et la stabilité à long terme de la couche SnO_2 déposée en face avant d'un hublot en verre, on a mis au point une procédure de dépôt par spray en deux étapes. La première étape consiste en un dépôt d'une

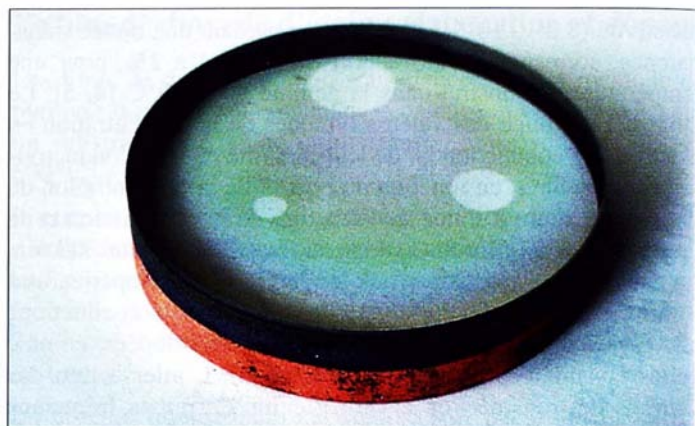


Fig. 6 - Vue d'un hublot recouvert d'un film bi-couche $SnO_2:F$ et $SnO_2:Sb$ conducteur et transparent, sauf dans les zones circulaires destinées à tester l'extension spatiale de la protection électrochimique. La piste latérale en cuivre électrodéposé est également visible.

Fig. 6 - View of a lab-made window coated with a bi-layer F and Sb-doped SnO_2 film with uncovered circular spots to check the spatial extension of the electrochemical protection. The copper electrodeposited circular contact can be seen close to the back face.

couche très conductrice $SnO_2:F$ à 570°C pendant 4 minutes à partir d'une solution 0,2 M $SnCl_4$ + 0,14 M NH_4F dans le méthanol. Cette première couche, de faible résistivité, a une épaisseur d'environ 300 nm. On dépose ensuite une couche $SnO_2:Sb$ dopée à l'antimoine (Sb/Sn = 2%) à la même température de 570°C pendant 1 minute, d'une épaisseur de 100 nm à partir d'une solution 0,2 M $SnCl_4$ + 0,004 M $SbCl_3$ dans le méthanol. La résistance carrée du système bi-couche est de l'ordre de 10 ohms. Par la technique de spray, le dépôt a lieu non seulement en face avant mais aussi sur la paroi latérale du hublot. Ceci permet d'établir un contact électrique latéral en cuivre, électrodéposé, soudable.

La figure 6 montre un exemple de réalisation d'un tel hublot muni de sa piste en cuivre circulaire près de la face arrière. Sur la face avant, on peut noter la présence de zones circulaires de différents diamètres (3, 6 et 9 mm) dans lesquelles la couche d'oxyde a été enlevée par attaque chimique. Cette disposition a permis de vérifier l'étendue spatiale de la protection apportée par la chloruration électrochimique. Les essais ont montré qu'elle était effective sur quelques millimètres mais pas au-delà. Il en résulte deux conséquences. D'une part, on peut maintenir propre une zone de quelques millimètres de diamètre pour le passage d'un faisceau de lumière par exemple. D'autre part, l'effet de la chloruration n'est pas sensible au-delà de cette distance, respectant ainsi l'environnement. La figure 7 illustre de façon frappante l'efficacité de la protection électrochimique, en comparant l'état de deux hublots, l'un protégé, l'autre non après une immersion de 5 mois en rade de Brest. La figure 8 montre un bâti de test longue durée d'un hublot disposé devant une caméra réalisé par IFREMER. Il s'agit d'un essai mené sous contrôle potentiostatique, l'électrode étant polarisée à +1,5 V/ECS, ce qui correspond à une faible densité de courant de l'ordre de 10 $\mu A.cm^{-2}$. Dans ces conditions, le procédé électrochimique est économe en énergie. Il peut l'être encore plus, dans la mesure où des essais, en cours d'expérimentation actuellement, tendent à indiquer qu'il ne serait pas nécessaire de maintenir en permanence la polarisation.

La polarisation en mode potentiostatique nécessite l'emploi d'électrodes auxiliaires, une contre-électrode, par exemple une grille en acier inoxydable, et une électrode de référence. Il

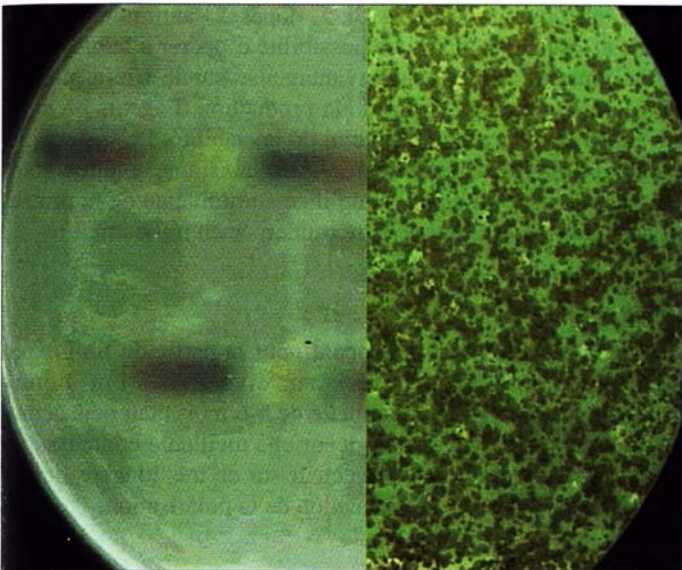


Fig. 7 - Effet d'une immersion de 5 mois par 10 mètres de fond en rade de Brest sur un hublot non protégé (à droite) et protégé (à gauche).

Fig. 7 - Macro views of reference (right) and SnO₂ coated (left) windows after 5 months exposure.

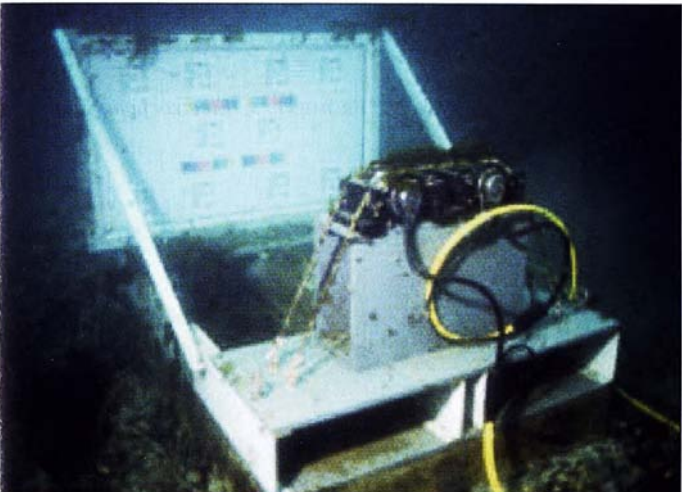


Fig. 8 - Vue d'un bâti immergé par 10 mètres de fond muni d'une caméra pour suivre l'état de la surface d'un hublot.

Fig. 8 - In situ window test experiment equipped with an on line video camera at the Marine Test Station of Ifremer Brest Centre.

s'agit là de contraintes tout à fait acceptables en laboratoire, beaucoup moins pour des essais sur site. C'est pourquoi on a développé un prototype de hublot comportant en face avant les trois électrodes requises. Le modèle réalisé est destiné à être placé devant une caméra de surveillance à longue focale. Il est présenté dans la figure 9. Le dispositif comprend une électrode de référence Ag/AgCl et deux électrodes SnO₂:Sb à Sb/Sn = 2%, de même surface, ce qui permet d'inverser le fonctionnement en cathode et en anode. La séparation des différentes zones a été réalisée par masquage et attaque chimique par le système HCl/poudre de zinc. Ce hublot a fait l'objet d'un premier test électrochimique en laboratoire. Polarisé à +1,4 V/ECS par rapport à l'électrode de référence Ag/AgCl, le courant circulant entre les deux électrodes SnO₂ s'est avéré stable sur une période d'une vingtaine d'heures. Le fonctionnement de ce hublot intégrant les trois électrodes pose le problème de la stabilité du dioxyde d'étain en régime cathodique. L'oxyde peut en effet se détruire par réduction électrochimique suivie d'une

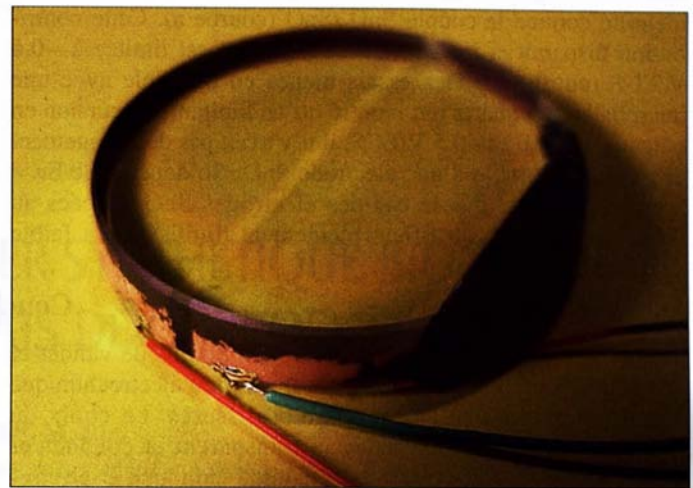


Fig. 9 - Prototype de hublot comportant les trois électrodes requises pour un fonctionnement en mode potentiostatique. Il comporte deux électrodes SnO₂ de même surface et une électrode de référence de type Ag/AgCl. La piste latérale en cuivre est segmentée pour alimenter les différentes électrodes.

Fig. 9 - View of a three-electrode window with the copper contact on the side, with two symmetrical SnO₂ electrodes and a Ag/AgCl reference electrode.

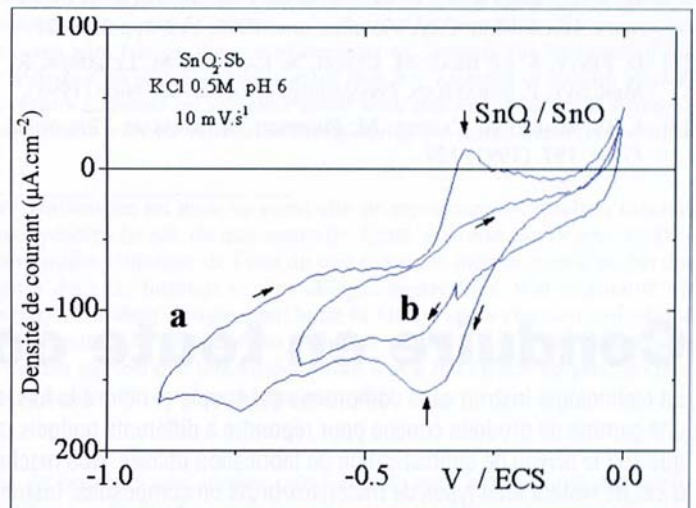


Fig. 10 - Voltampérogramme d'une électrode SnO₂ dopée à l'antimoine (Sb/Sn = 2%) polarisée entre 0 et -0,9 V/ECS (courbe a) et entre 0 et -0,6 V/ECS (courbe b) dans une solution 0,5M KCl à pH 6. Vitesse de balayage: 10 mV.s⁻¹.

Fig. 10 - Current-voltage curves of a Sb-doped (Sb/Sn = 2%) SnO₂ electrode recorded at 10 mV.s⁻¹ potential scan rate when the negative potential limit is: (a) -0.9 and (b) -0.6 V/SCE.

oxydation lorsque l'on inverse les fonctions d'anode et de cathode. La réduction conduit à la formation de SnO et/ou d'étain métallique, espèces qui donnent lieu à des composés solubles par réoxydation. Cette difficulté peut heureusement être contournée en pratique, car la protection électrochimique ne nécessite qu'une faible densité de courant, ≈ 10 µA.cm⁻². Ce faible courant provient de la réduction de l'oxygène dissous, plus particulièrement de la première étape de cette réaction qui conduit à la production du peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) qui est un agent biocide.

Le comportement électrochimique de SnO₂ dans le domaine cathodique en solution 0,5M KCl est illustré par la figure 10. La réponse voltampérométrique dépend de la valeur de la borne négative du potentiel appliqué. Pour des potentiels allant jusqu'à -0,9 V/ECS, on observe la réponse d'un couple redox

identifié comme le couple SnO_2/SnO (courbe a). Cette contribution disparaît si l'excursion de potentiel est limitée à $-0,6$ V/ECS (courbe b). Des essais menés en parallèle avec une microbalance à quartz ont montré qu'en limitant l'excursion en potentiel entre 0 et $-0,5$ V/ECS, il n'y avait pas de changement de masse mesurable d'une électrode $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ dopée à $\text{Sb}/\text{Sn} = 2\%$, ce qui n'est pas le cas des électrodes SnO_2 dopées au fluor. Ces résultats justifient pleinement l'utilisation à faible

densité de courant des films SnO_2 dopés à l'antimoine comme anode et comme cathode. La possibilité d'opérer à faible densité de courant s'avère donc avantageuse sur le triple plan de l'économie d'énergie, celui de la production d'agents biocides à l'anode et à la cathode, et celui de la stabilité. Le système de hublot à trois électrodes intégrées offre ainsi une solution autonome et de mise en œuvre simplifiée au problème de la protection antisalissures d'une fenêtre immergée en milieu marin.

Conclusions

Les travaux présentés dans cet article ont permis de valider et de mettre en pratique le concept de protection électrochimique d'un hublot en verre contre les bio-salissures. Le choix du dioxyde d'étain comme matériau transparent et conducteur s'est imposé pour des raisons de stabilité chimique et électrochimique. Les études en laboratoire ont fait ressortir l'intérêt de

retenir l'antimoine comme dopant pour la partie du film exposée à l'eau de mer. Les essais sur divers sites ont montré qu'une durée de vie opérationnelle de 5-6 mois était déjà acquise; Les efforts à venir porteront sur une meilleure connaissance du comportement du film protecteur sur de très longues durées et suivant le protocole d'application de la polarisation. □

RÉFÉRENCES

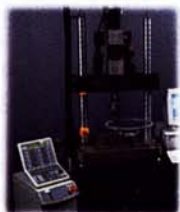
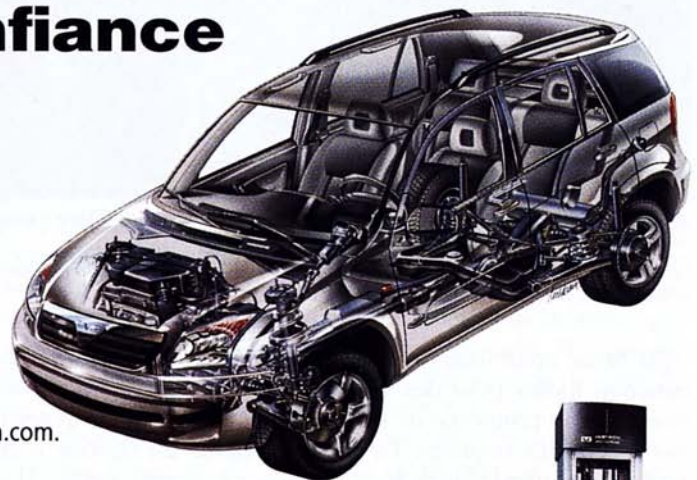
- [1] M. POURBAIX, *Atlas d'équilibres électrochimiques*, Ed. Gauthier-Villars, Paris.
- [2] T. EL MOUSTAFID, H. CACHET, B. TRIBOLLET, D. FESTY, N. LACOTTE, *Proceedings of the 11th Asian-Pacific Corrosion Control Conference*, HoChiMinh City, Vietnam, nov. 1999, Vol. 1, p.223-227.
- [3] D. FESTY, S. LE BRAS, M. CLEGG, N. LACOTTE, M. LEHAITRE, R. MENLOVE, P. SEBASTIAO, *Proceedings of Ocean'98*, Nice (1998).
- [4] J. BRUNEAUX, H. CACHET, M. FROMENT, A. MESSAD, *Thin Solid Films*, **197**, (1991) 129.
- [5] A. MESSAD, H. CACHET, M. FROMENT, J. BRUNEAUX, *J. Mater Sci.*, **29**, (1994) 5095.
- [6] *Standard Potentials in Aqueous Solutions*, IUPAC, éditeurs A.J. Bard, R. Parsons et J. Jordan, Marcel Dekker Inc., New York (1985).
- [7] H. CACHET, M. FROMENT, F. ZENIA, *J. Electrochem. Soc.*, **14**, (1996) 442.
- [8] H. CACHET, F. ZENIA, M. FROMENT, *J. Electrochem. Soc.*, **146** (1999) 977.

Conduire en toute confiance

La technologie Instron sans compromis est souple et riche à la fois, avec une gamme de produits conçue pour répondre à différents budgets quel que soit le niveau de sophistication de fabrication utilisée. Nos machines d'essais testent tous types de matériaux bruts ou composites. Instron propose des machines d'essais de traction, torsion, compression, des machines d'essais de fatigue et de chocs ainsi que des systèmes d'essais de structures. Nos logiciels sont développés pour des applications simples ou encore de conception avancée. Prenez la bonne décision et standardisez sur la qualité, la fiabilité et le service après-vente Instron. Nous incarnons le meilleur choix pour des applications cruciales dans toutes les industries.

La différence Instron est dès à présent à votre portée. Visitez www.instron.com.

The difference is measurable



▲ Machines d'essais Servohydrauliques 8800



▲ Machine d'essais de ressorts SF 1288



▲ Machines d'essais Universelles électromécaniques



▲ Banc d'essais de véhicule complet



▲ Machine à tester manuelle



▲ Machines Dynatup Series 9200

Instron SA - 11 Parc Club Ariane - 78284 Guyancourt Cedex - France - Tél: +01 39 30 66 30 - Fax: +01 30 64 67 11 - Email: info_query@instron.com