



## Open Archive Toulouse Archive Ouverte (OATAO)

OATAO is an open access repository that collects the work of Toulouse researchers and makes it freely available over the web where possible.

This is an author-deposited version published in: <http://oatao.univ-toulouse.fr/>  
Eprints ID: 8695

**To link to this article :** DOI:10.1051/mattech/2011012

URL : <http://dx.doi.org/10.1051/mattech/2011012>

**To cite this version:**

Bonino, Jean-Pierre and Xuereb, Elodie and Esteban, Julien and Ansart, Florence *Les revêtements sol-gel pour l'anticorrosion*. (2011) *Matériaux & Techniques*, vol. 99 (n° 1). pp. 41-50. ISSN 0032-6895

Any correspondence concerning this service should be sent to the repository administrator: [staff-oatao@listes.diff.inp-toulouse.fr](mailto:staff-oatao@listes.diff.inp-toulouse.fr)

# Les revêtements sol-gel pour l'anticorrosion

J.-P. Bonino, E. Xuereb, J. Esteban et F. Ansart

Institut Carnot - CIRIMAT, UMR CNRS-UPS-INPT, Université Toulouse, Toulouse, France  
e-mail : boninojp@chimie.ups-tlse.fr

## Mots-clés :

Revêtement ; voie sol-gel ; hybride ; sans chrome ; anticorrosion

**Résumé** – La voie sol-gel est une méthode de synthèse mais également un procédé de dépôt en phase liquide. Depuis plusieurs années, la communauté scientifique travaillant sur la technique de dépôt par voie sol-gel est impliquée dans des problématiques de durabilité des matériaux. Des travaux montrent les potentialités intéressantes de cette technique pour des applications anticorrosion et font émerger des solutions prometteuses pour le remplacement des couches de conversion chromatées. Ce procédé de « chimie douce » permet d'élaborer des revêtements hybrides ou céramiques sous forme de couches minces. Dans les procédés développés pour l'anticorrosion, les sols sont le plus souvent constitués de précurseurs de type alcoxydes de silicium, zirconium, ... fonctionnalisés ou non. Ce sol peut être déposé par dip-coating ou spray-coating sur différents substrats pour former un film mince qui, au cours du processus d'hydrolyse et de condensation, se transforme en gel. Ce gel, défini comme une structure tridimensionnelle, résulte d'une agrégation homogène de sorte que macroscopiquement ce milieu renfermant du solvant semble monophasé. Lorsque dans une étape ultérieure le solvant est éliminé par un étuvage à basse température, l'architecture du gel est détruite et le composé hybride obtenu sous forme de couche mince dense est appelé xérogel. Parmi les revêtements issus de la voie sol-gel destinés à la protection contre la corrosion, les plus avancés en terme de développement industriel sont des revêtements protecteurs de type barrière renfermant un promoteur d'adhérence pour peinture. Les travaux sur les couches anticorrosion dites actives renfermant des inhibiteurs de corrosion sont nombreux et s'orientent plus récemment sur la recherche d'architectures de couches tendant à optimiser leur efficacité dans le temps. Afin de montrer dans cette présentation le grand intérêt de ce nouveau procédé pour l'obtention de couches anticorrosion, nous faisons état de récents travaux issus de la littérature.

## Key words:

Coating; sol-gel route; hybrid; chrome free; anticorrosion

**Abstract – Sol-gel coatings for anticorrosion properties.** The sol-gel technique is a synthesis method, but also a process to deposit liquid phase. For several years, the scientific community working on the deposition technique by sol-gel route is involved in issues of sustainable materials. Research on this topic shows the potential interest of this technique for corrosion applications and promising solutions for the replacement of chromate conversion coatings begin to emerge. This process of "soft chemistry" allows to develop hybrid or ceramic coatings as thin layers. In the processes dedicated to corrosion protection, sols most often consist of precursors such as alkoxides of silicon, zirconium, functionalized or not... This sol can be deposited by dip-coating or spray-coating on different substrates to form a sol film and then, after both hydrolysis and condensation reactions, a gel. This gel is defined as a three-dimensional structure, resulting in an homogeneous aggregation so that macroscopically the medium containing solvent appears as a monophasic system. When, in a subsequent step, the solvent is removed by thermal treatment at low temperature, the architecture of the gel collapses and the hybrid compound obtained as a thin dense layer is called xerogel. Among the sol-gel coatings for protection against corrosion, the most advanced in terms of industrial development are barrier type coatings containing an adhesion promoter for painting. Works on active anti-corrosion layers containing corrosion inhibitors are numerous and are moving more recently on the research of architectures with the aim of increasing their durability. In order to show the general interest of this new method for obtaining anti-corrosion layers, we report here recent studies from the literature.

Depuis de nombreuses années, l'utilisation du chrome hexavalent, composé cancérigène, mutagène et reprotoxique (CMR), est sévèrement contrôlée en vue de protéger les salariés des industries de traitement de surface et plus récemment, de nouvelles directives (VHU et RoHS) visent à en limiter les effets sur l'environnement lors de la mise en décharge des substances chromatées en fin de vie. Ainsi, de nombreuses démarches sont en cours pour rechercher des solutions de substitution aux procédés de traitement de surface mettant en oeuvre des ions chromates tels que les procédés de nettoyage des surfaces, le dépôt électrolytique de

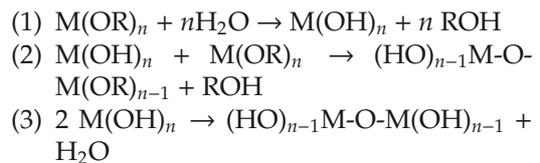
chrome métal et les revêtements pour la protection anti-corrosion. Pour ces derniers, les ions chromates jouent le rôle d'inhibiteur de corrosion permettant, en cas d'attaque localisée, d'assurer une protection active par un processus d'auto-cicatrisation. Notons que dans la plupart des cas, la protection anti-corrosion est assurée par plusieurs couches successives à base de chromate, telles que, dans l'ordre, des couches de conversion chimique (chromatation) ou électrochimique (anodisation chromique des alliages d'aluminium), des couches de colmatage mais également des primaires d'adhérence (Bond-Coat) et des peintures (Top-Coat). Actuellement, de nouveaux traitements d'anodisation OAST et OSD sont étudiés en vue du remplacement de l'anodisation chromique des alliages d'aluminium et des traitements de conversion chimique à base de Cr<sup>III</sup> sont proposés comme alternative au procédé de chromatation à base de Cr<sup>VI</sup> [1–3]. Bien que ces traitements représentent une alternative à considérer sur le moyen terme, la communauté scientifique travaillant sur les techniques de dépôt par voie sol-gel s'est impliquée dans cette problématique à plus long terme et des potentialités intéressantes émergent déjà pour certaines applications. Nous présentons ci-après un état de l'art des récentes avancées scientifiques dans ce domaine et de leur impact sur les procédés commerciaux.

## 1 La voie sol-gel : nouveau procédé de traitement de surface par voie humide

### 1.1 Principe

Le procédé sol-gel [4] s'apparente à ceux utilisés par les chimistes pour fabriquer des matériaux polymères organiques mais dans le cas de la voie sol-gel, il s'agit d'une polymérisation minérale qui fait appel à des précurseurs moléculaires en solution dans un solvant (alcool et/ou eau) que l'on transforme progressivement en un réseau d'oxyde. Cette synthèse est le plus souvent suivie d'un traitement thermique à une température modérée qui lui vaut le nom de procédé de « chimie douce ». Ce procédé permet la synthèse de verres, de céramiques. Il offre également la possibilité d'associer des composés organiques et minéraux pour former de nouvelles familles de composés hybrides organo-minéraux, possédant des propriétés inédites.

Les précurseurs constituant le sol de départ sont essentiellement des alcoxydes métalliques de formule M(OR)<sub>n</sub>. Le plus fréquemment utilisé est l'alcoxyde de silicium mais le métal M peut également être l'aluminium, le titane, le vanadium ou le zirconium et R est un groupement alkyle C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>. Les réactions de polymérisation à la base du procédé sol-gel résultent d'un mécanisme d'hydro-condensation des précurseurs. Elles se décomposent en deux étapes : l'hydrolyse et la condensation. La réaction d'initiation est l'hydrolyse (1) de l'alcoxyde au cours de laquelle il y a formation d'un hydroxyalcoxyde instable puis formation d'un groupement hydroxyde (-OH) et élimination d'une molécule d'alcool. L'étape suivante est une réaction de condensation mettant en jeu l'alcoxyde (2) ou seulement les espèces hydrolysées (3). À ce stade la solution obtenue est constituée de colloïdes (oligomères) dispersés dans une phase liquide. Il se forme ainsi progressivement un réseau constitué de liaisons M-O-M qui fait augmenter la viscosité du milieu et conduit à la gélification du système [5]. Le gel obtenu est souvent défini comme une structure tridimensionnelle renfermant le solvant et souvent présenté macroscopiquement comme un milieu monophasé, résultant de l'agrégation des entités formées sous l'effet de collisions engendrées par le mouvement brownien.



Dans les formulations de sol et c'est le cas des sols utilisés en anticorrosion, il peut être associé plusieurs cations métalliques (Si, Zr, Al, Ti, . . .) qui vont constituer par la suite un réseau d'oxyde mixte. Fréquemment, des alcoxydes métalliques « fonctionnalisés » par une composante organique entrent dans la composition des sols. Dans ce cas, ils permettent au cours du processus de polymérisation, de créer des liaisons entre les parties minérales (oxyde) et organiques du polymère, pour former un revêtement hybride. La cinétique de transition de l'état de sol vers celui de gel et les propriétés qui en découlent sont bien évidemment fonction de la nature de ces précurseurs mais également des conditions expérimentales qui contrôlent la gélification comme par exemple la nature du solvant, la température et le pH.

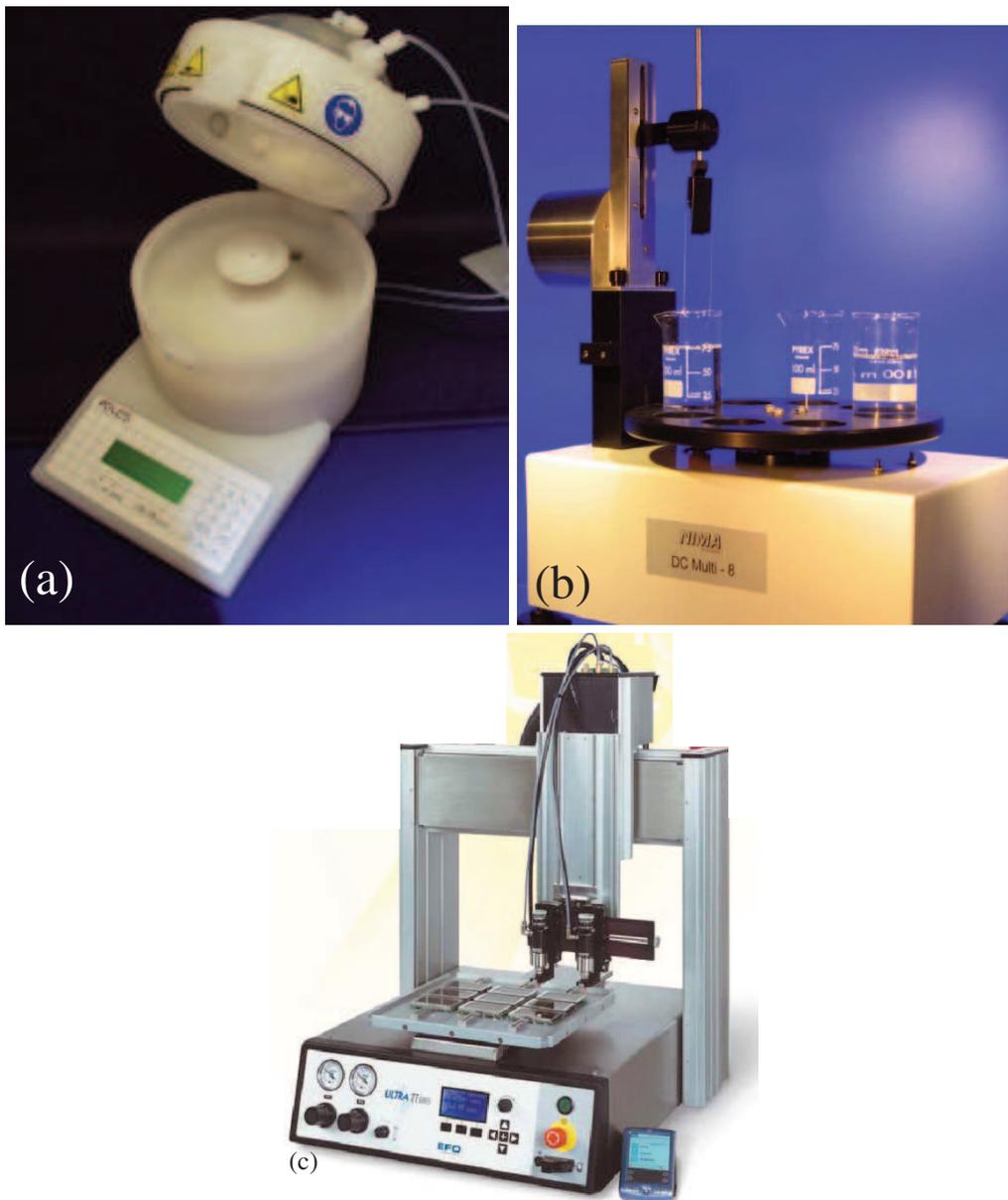


Fig. 1. Dispositifs de dépôt sol-gel, spin-coater (a), dip-coater (b), spray-coater automatisé (c).

Fig. 1. Sol-gel coating processes, spin-coater (a), dip-coater (b), spray-coater (c).

## 1.2 Les procédés de dépôt par voie sol-gel

À partir de la phase encore liquide, plusieurs procédés de dépôt peuvent être utilisés pour obtenir des dépôts de quelques nanomètres à quelques micromètres d'épaisseur. Les techniques de mise en œuvre les plus fréquemment utilisées (Fig. 1), sont la centrifugation (spin-coating), pulvérisation (spray-coating) ou le trempage-retrait (dip-coating).

Le dépôt par trempage-retrait, bien adapté au savoir faire des ateliers de traitement de surface, est la technique la plus fréquemment mise en œuvre pour les études amonts. Elle consiste à immerger le substrat à revêtir dans le sol puis à le retirer avec une

vitesse contrôlée (Fig. 2). Conformément à la loi de Landau et Levich [6], cette technique permet de contrôler l'épaisseur du film formé en fixant, en particulier, la viscosité du sol et la vitesse de retrait. Ainsi, pour un sol de viscosité ( $\eta$ ) donnée, la quantité de sol entraînée est d'autant plus élevée que la vitesse de retrait ( $U$ ) est grande. Pour de faibles vitesses de retrait, l'effort gravitationnel a pour effet d'entraîner un écoulement du sol et de limiter ainsi son épaisseur à la surface du substrat.

Au cours du retrait, les étapes d'hydrolyse et de condensation conduisent à la formation à cœur de liaisons siloxanes (Si-O-Si) qui constituent les unités de base du

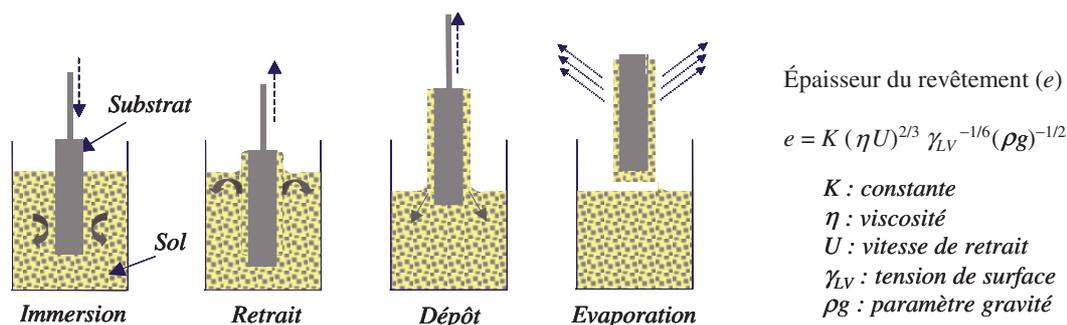


Fig. 2. Principe du trempage-retrait (dip-coating) et loi de Landau-Levich [6].  
 Fig. 2. Stages of dip-coating process and Landau-Levich law [6].

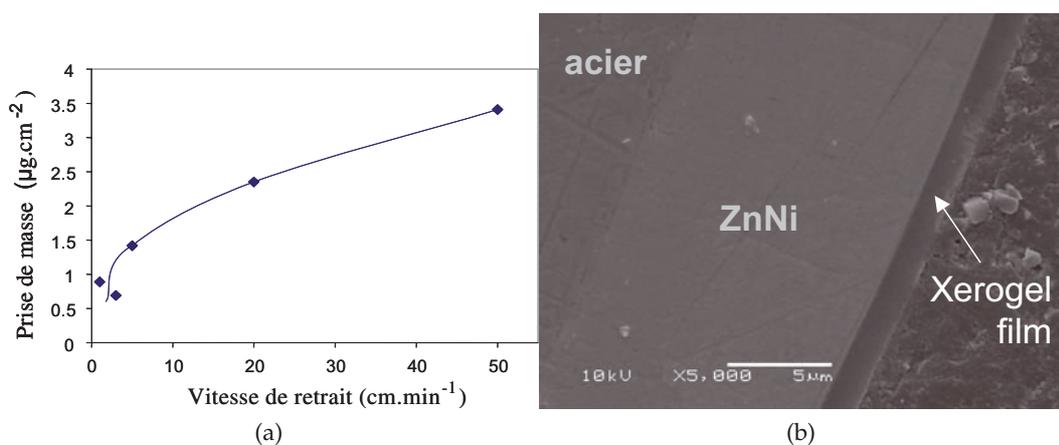


Fig. 3. (a) Évolution de la prise de masse par Dip-coating en fonction de la vitesse de retrait [7]. (b) Section d'un film de xérogel obtenu avec une vitesse de retrait de 50 cm.min<sup>-1</sup> [8].  
 Fig. 3. (a) Effect of withdrawal speed on the mass of xerogel film [7]. (b) Section of xerogel film obtained with 50 cm.min<sup>-1</sup> of withdrawal speed [8].

polymère inorganique alors qu'au contact du substrat métallique (Fig. 4), l'alkoxy-silane, hydrolysé ou pas, réagit avec les fonctions hydroxyles présentes à la surface du métal ce qui conduit à une liaison forte entre le substrat et le dépôt par liaison covalente métal-oxygène-silicium.

Les caractéristiques d'adhérence du dépôt sur son substrat seront donc étroitement dépendantes de l'établissement de ces liaisons mais encore des caractéristiques physiques (topographie) et physico-chimiques (mouillabilité) du substrat.

Dans les ateliers de traitement de surface, les deux techniques de dépôt : pulvérisation ou trempage-retrait, sont souvent présentes et complémentaires. La pulvérisation, bien adaptée au traitement de grandes pièces, a été utilisée pour les premiers développements des dépôts sol-gel anticorrosion dans le secteur aéronautique. La société Boeing en particulier, a développé des équipements spécifiques pour le traitement des fuselages d'avion après assemblage [10]. Cependant, cette technique utilise des sols

aqueux bi-composants dont la durée de vie n'excède pas une dizaine d'heures. Le traitement au trempé permet pour sa part de traiter des pièces de forme complexe (alésages, tôles pliées, etc.) avec des formulations de sol beaucoup plus stables dans le temps (3 mois). Cependant, en raison des contraintes imposées par la législation il est déterminant de réduire les teneurs en solvant organique, ce qui nécessitera une adaptation et/ou une recherche de formulations nouvelles.

### 1.3 Le traitement thermique

L'étape de traitement thermique à basse température qui suit l'opération de dépôt a pour but d'extraire le solvant et d'assurer la cohérence du revêtement. Elle occasionne l'effondrement du réseau polymérique et la couche de gel solvatée se transforme alors en un film de xérogel plus dense (Fig. 5). Cette étape doit être contrôlée afin de limiter les contraintes internes dans le film et d'obtenir un revêtement non fissuré et adhérent [12].

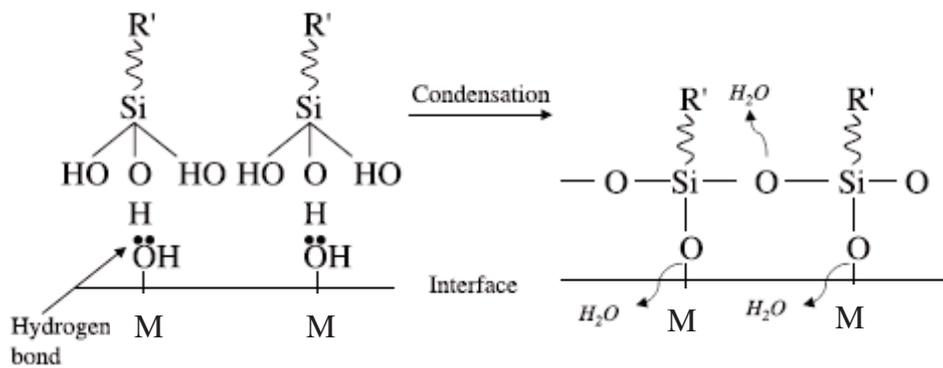


Fig. 4. Schéma simplifié du mécanisme de liaison entre le silane et la surface du métal [9].

Fig. 4. Simplified schematic of bonding mechanism between silane molecules and metal surface hydroxide [9].

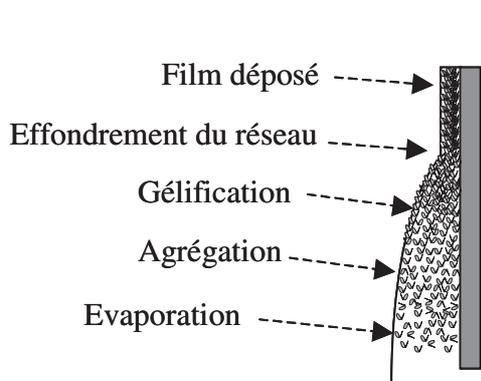


Fig. 5. Schéma de formation d'un film déposé par dip-coating [11].

Fig. 5. Stages of training of an hybrid thin film deposited from dip-coating process [11].

Ainsi le cycle de séchage doit être adapté à la nature du sol et à l'épaisseur souhaitée. Nous pouvons trouver dans la littérature des cycles de séchage optimisés s'effectuant dans un premier temps à la température ambiante suivi d'un maintien à des températures comprises allant de 60 à 110 °C [13, 14].

## 2 Les revêtements protecteurs contre la corrosion

L'analyse de la littérature récente témoigne d'une activité scientifique importante dans le domaine des développements sol-gel pour l'anticorrosion avec comme objectif commun la recherche de solutions alternatives à l'utilisation de chrome hexavalent. On y note parmi les travaux de recherche les plus anciens, qui depuis ont débouché sur des solutions commerciales, des revêtements hybrides pour constituer de véritables couches barrières adhérentes au substrat (bond-coat) dans lesquelles sont souvent présents des

promoteurs d'adhérence en vue du dépôt d'une peinture (top-coat) ou d'un collage [15]. Le revêtement issu de la voie sol-gel n'assurant dans ce cas qu'une protection passive, la protection anti-corrosion est assurée par la finition peinte souvent chromée. Depuis une dizaine d'années, la recherche de revêtements permettant d'assurer en même temps une protection active et un effet autocicatrisant par l'incorporation d'un inhibiteur de corrosion s'est intensifiée et est devenue le véritable challenge qui anime chercheurs et industriels.

### 2.1 Les revêtements sol-gel pour une protection passive

Dans le procédé sol-gel, il est possible d'obtenir un matériau hybride présentant les avantages de sa composante organique (bonne plasticité) et inorganique (dureté, stabilité thermique). En effet, certains auteurs ont montré l'intérêt d'ajouter des composés moléculaires organiques pour former des matériaux de meilleure élasticité et formabilité [16, 17]. Une des possibilités, pour obtenir ces matériaux hybrides, consiste à utiliser des précurseurs comportant à la fois des fonctions hydrolysables (par exemple :  $-\text{Si-OC}_2\text{H}_5$  ou  $-\text{Si-OCH}_3$ ) qui génèrent le réseau silicaté et des fonctions organiques (par exemple  $-\text{Si-CH}_3\text{R}'$ ) qui restent greffées au squelette minéral. Dans de nombreux travaux sur la protection du zinc [18, 19] et des alliages d'aluminium [16, 17, 20, 21], sont utilisés des précurseurs de silanes tels que le TEOS (tétraéthoxysilane), TMOS (tetraméthoxysilane), MTES (méthyltriéthoxysilane), GPTMS (3-glycidoxypropyltriméthoxysilane) ou le MAP (méthacryloxypropyltriméthoxysilane).

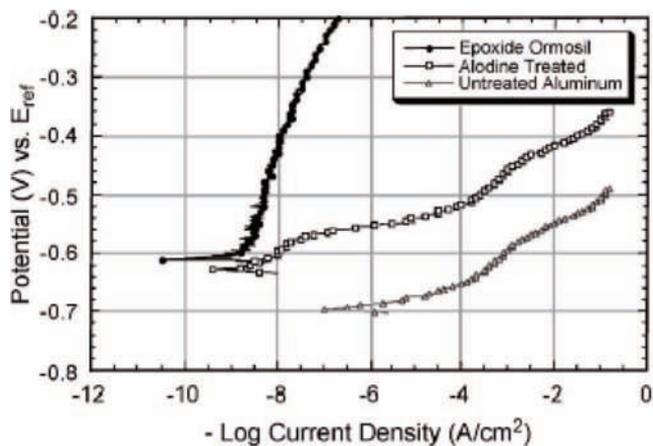


Fig. 6. Mise en évidence de l'effet barrière de corrosion d'un dépôt sol-gel (Epoxyde Ormosil) par comparaison des courbes de polarisation anodiques avec celles de l'alliage d'aluminium 2024-T3 non traité et revêtu d'une couche d'Alodine [24].

Fig. 6. Polarization curves comparing the corrosion barrier protection for an epoxyde ormosil system against untreated and Alodine treated aluminum 2024-T3 alloys [24].

Du [22] et Metroke [23], montrent que les liaisons fortes établies entre le substrat et le dépôt contribuent à former une couche barrière anti-corrosion efficace vis-à-vis d'un environnement agressif. Parkhill [24] montre, au travers d'études électrochimiques dans une solution de NaCl à 3,5 %<sub>mass</sub>, que dans le cas d'un dépôt uniforme, les courbes de polarisation anodiques présentent, contrairement à l'alliage nu, une faible densité de courant sur un large domaine de potentiel (Fig. 6). Cela indique que le film de xérogel chimiquement inerte vis-à-vis de son environnement constitue une couche barrière apte à accroître la durée de vie du métal revêtu. Dans la plupart des travaux, il est clairement montré que l'effet barrière de ce type de protection est dépendant des caractéristiques chimiques et physico-chimiques des constituants de départ. Mais l'identification des interactions entre eux et avec le substrat au cours du processus de gélicification et de séchage est complexe et souvent peu explicitée.

Si ces films hybrides fortement adhérents au substrat assurent une protection passive sans caractère auto-cicatrisant, leur formulation a souvent été orientée afin d'en faire d'excellents promoteurs d'adhérence pour des peintures [25]. Ils représentent donc actuellement de véritables solutions industrielles en tant que base d'accrochage non chromatée; la protection active permettant une auto-cicatrisation en cas d'attaque localisée, étant dans ce cas, assurée par l'in-

hibiteur souvent chromaté présent dans les peintures. Cependant, dans le domaine aéronautique, de nombreuses pièces constituant les équipements d'avion ne sont pas peintes, et la protection dans ce cas doit être assurée par la présence d'inhibiteurs de corrosion au sein même du film de xérogel. De même, assurer en une seule couche, la bi-fonctionnalité promoteur d'adhérence et protection contre la corrosion constitue un véritable challenge.

## 2.2 Les revêtements sol-gel pour une protection anti-corrosion active

Depuis une dizaine d'années, des travaux ont été dédiés à l'élaboration par voie sol-gel de films hybrides associant des composés inhibiteurs de corrosion. Parmi les composés organiques ou inorganiques [26, 27] en solution, étudiés dans le cadre de diverses études électrochimiques, les sels de cérium ont montré un fort pouvoir protecteur du zinc et des alliages d'aluminium. Plusieurs auteurs [18, 19, 28–31] identifient le cérium comme un inhibiteur cathodique du zinc et de l'aluminium. Ils associent cet effet à la formation d'oxy-hydroxydes de cérium à la surface du substrat. Hinton [32] propose un mécanisme dans lequel la réaction de réduction de l'oxygène sur les sites cathodiques est à l'origine de la formation de groupements  $\text{OH}^-$  qui génèrent un environnement alcalin et provoquent localement la précipitation d'oxydes ou d'hydroxydes de cérium (III), bloquant de ce fait les sites cathodiques.

L'effet inhibiteur du cérium a également été mis en évidence après incorporation de celui-ci dans un revêtement hybride. Qu'il s'agisse d'alliages d'aluminium [13, 17], de zinc [19] ou d'alliages de zinc-nickel [7, 8, 19], dans tous les cas, les travaux reportés dans la littérature font état d'une diminution de la réactivité du métal revêtu (Fig. 7).

Bien que les deux degrés d'oxydation  $\text{Ce}^{3+}$  ou  $\text{Ce}^{4+}$  soient présents dans le film déposé, Pepe [17] considère que l'effet inhibiteur est accentué par la présence de  $\text{Ce}^{3+}$ . Il relie l'abaissement du courant de corrosion constaté avec le temps d'immersion au phénomène d'auto-cicatrisation recherché. En cas d'attaques localisées, la protection contre la corrosion serait alors assurée par la réaction du cérium avec les groupements  $\text{OH}^-$  issus des réactions cathodiques, et la formation d'hydroxydes insolubles. Bien que ce mécanisme soit admis, il y a cependant quelques controverses concernant l'état d'oxydation du cérium impliqué.

Cependant, le choix d'un composé inhibiteur, aussi performant soit-il, peut être critique si son incorporation au sol modifie les caractéristiques physico-chimiques de celui-ci ou engendre des modifications de cinétique de gélification et des défauts localisés dans le film formé. Voevodin [27] par exemple, montre que l'introduction dans le sol de molybdate et le vanadate de sodium ( $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  et  $\text{NaVO}_3$ ) comme inhibiteur potentiel, a un effet sur les processus de gélification et entraîne le délaminage de la couche incompatible avec l'effet protecteur recherché. Si ce type d'inconvénient n'est jamais évoqué dans le cas de sel de cérium, la plupart des auteurs ne prennent en compte que l'effet électrochimique potentiel du cérium pour expliquer ces performances sans tenir compte des éventuelles modifications des caractéristiques physico-chimiques du sol et de ses effets sur les caractéristiques physiques de la couche ou de l'interface couche-substrat. Or, quel que soit le substrat, zinc ou aluminium allié, nous avons pu constater une forte augmentation de l'épaisseur du dépôt dès les faibles quantités de nitrate de cérium présentes dans le sol (Fig. 8a). La vitesse de retrait étant constante et la viscosité peu modifiée par la présence du sel de cérium (Fig. 8b), d'après la loi de Landau et Levich, le seul paramètre pouvant être modifié est la tension superficielle du sol. Nous voyons donc que l'addition d'un inhibiteur de corrosion potentiel peut modifier les caractéristiques physico-chimiques du milieu et avoir des effets secondaires sur les caractéristiques microstructurales, physiques et mécaniques du film qui peut suivant le cas aller à l'encontre de l'effet protecteur recherché.

Au-delà des potentialités d'un inhibiteur à induire un phénomène d'auto-cicatrisation, son efficacité dans le temps demeure un facteur important pour accroître les performances des revêtements sol-gel. Dans cet objectif, de récents travaux [32–40] sont menés sur l'élaboration de revêtements architecturés permettant de localiser l'inhibiteur proche de l'interface substrat-film mais surtout de contrôler sa libération au cours du processus de corrosion. Les auteurs ont pour but de créer au sein d'un xérogel des réservoirs « nano-structurés » capables de stocker l'inhibiteur dans la couche, et de permettre une libération progressive de celui-ci en cas d'attaque corrosive. Zheludkevich [36] montre la possibilité d'utiliser des nanoparticules de zircone (50–100 nm)

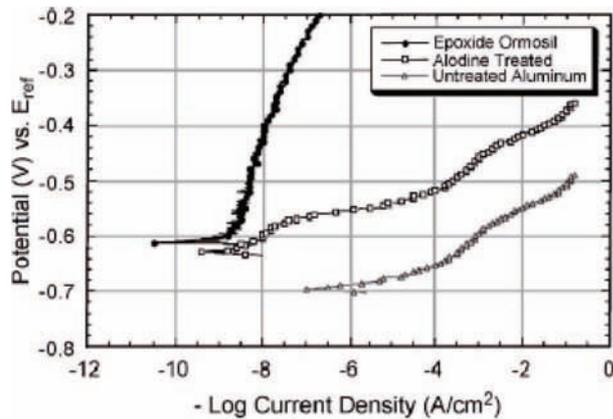


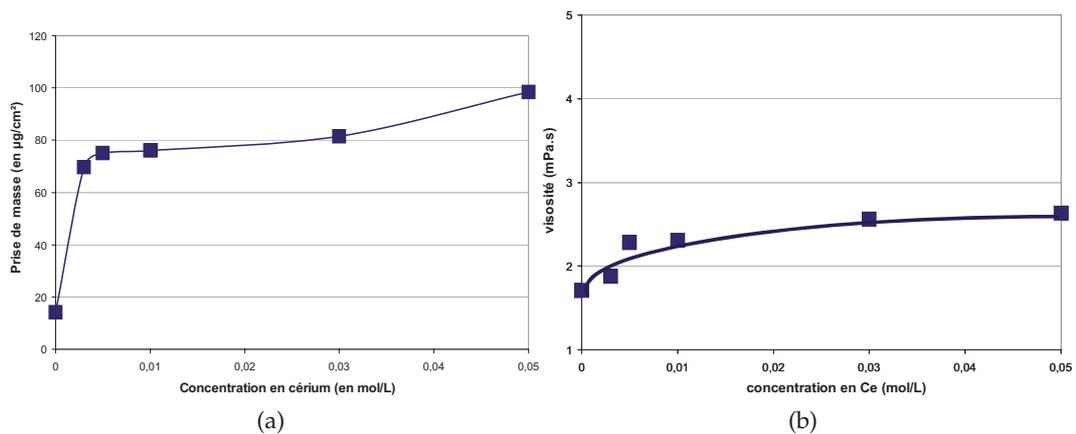
Fig. 7. Influence de la concentration en nitrate de cérium introduite dans le sol sur les courbes de polarisation [33].

Fig. 7. Polarization curves comparing the corrosion barrier protection effect of hybrid films obtained for various cerium nitrate added in sol against untreated aluminum 2024-T3 [33].

pour le stockage et la libération prolongée de nitrate de cérium. Il explique que les nanoparticules de zircone qui possèdent des liaisons fortes avec les ions cérium, permettent également un renforcement de la matrice sol-gel et une libération plus lente de l'inhibiteur. Khramov [35, 41] révèle également que les propriétés anti-corrosion des couches hybrides peuvent être améliorées par une encapsulation de l'inhibiteur de corrosion dans la matrice sol-gel. Ici l'inhibiteur de corrosion MBT (Fig. 9) est piégé dans la matrice par encapsulation moléculaire à l'aide de cyclodextrine ( $\beta$ -CD). En cas d'attaque du xérogel, l'inhibiteur est alors libéré permettant ainsi un phénomène d'auto-cicatrisation. Les études de Lamaka [37, 38] s'inscrivent aussi dans cette démarche puisqu'il utilise une couche poreuse de  $\text{TiO}_2$  comme nanoréservoir qu'il imprègne ensuite d'un inhibiteur organique, le benzotriazole.

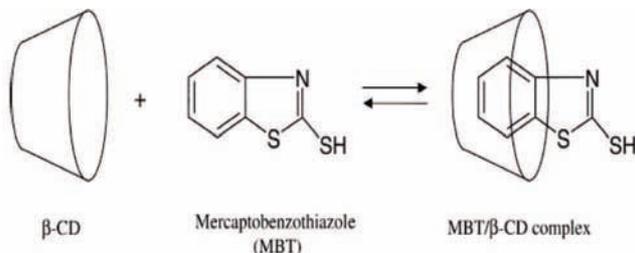
### 3 Les revêtements sol-gel anti-corrosion dans l'industrie

L'analyse de la littérature scientifique ne permet qu'une vision partielle de l'état de l'art puisqu'elle ne rend pas compte des solutions faisant l'objet de protection industrielle. Or un sondage sur l'état de l'art en matière de protection industrielle nous a fourni en 2007 [33] un panorama étendu de 37 brevets publiés pouvant avoir un rapport plus ou moins éloigné avec la problématique anti-corrosion. En contrepartie, il est surprenant de constater que peu de développements industriels ont vu encore le jour



**Fig. 8. Influence de la concentration en cérium (a) sur la viscosité du sol et (b) la masse de xérogel déposé [33].**

*Fig. 8. Effects of cerium nitrate added in sol on (a) the viscosity of sol and (b) the mass of xerogel deposited from dip-coating process [33].*



**Fig. 9. Formation d'un complexe d'inclusion à partir du mercapto-benzothiazole avec du  $\beta$ -cyclodextrine [35].**

*Fig. 9. Schematic reaction of the inclusion complexes formation from mercapto-benzothiazole with  $\beta$ -cyclodextrin [35].*

dans ce domaine. Cependant notre analyse n'est certainement pas exhaustive, car parmi les produits commerciaux proposés, les solutions relevant réellement de la voie sol-gel ne sont pas évidentes à déterminer. En effet, on relève des formulations où la désignation sol-gel est clairement exposée, d'autres où elle est discutable et d'autres encore, commercialisés comme « revêtement de conversion », qui s'avèrent être des procédés issus de la voie sol-gel. Parmi les solutions commerciales relevant de la technologie sol-gel, en cours de développement pour des applications anticorrosion dans l'industrie aéronautique, il ressort que celles-ci sont pour la plupart des produits fabriqués sous licence des mêmes brevets mais commercialisés par des sociétés différentes. Ce sont des sols majoritairement aqueux contenant des alcoxydes de silicium et de zirconium commercialisés pour le dépôt sur alliage d'aluminium, de titane, de magnésium et d'acier inoxydable. Ces produits proposés en remplacement des couches de chromatisation, ne remplissent cependant pas la fonc-

tion anticorrosion mais constituent des sous-couches d'adhérence pour des peintures à base d'époxy [42]. Ces procédés permettent donc de proposer des solutions de protection de type barrière pour lesquelles la fonction anti-corrosion active permettant l'auto-cicatrisation en cas de blessure, est apportée par un inhibiteur de corrosion souvent chromaté, présent dans la peinture. Notons que des programmes de recherche et de développement sont actuellement en cours dans le domaine aéronautique sur la recherche de formulations de revêtement sol-gel anticorrosion plus performantes et pouvant apporter une solution pour les pièces en alliage d'aluminium non peintes ou peintes [43–46]. Des solutions sont également développées dans le secteur aéronautique [47, 48] pour le remplacement du traitement de finition chromique ( $\text{Cr}^{\text{VI}}$ ) des alliages de zinc-nickel électrodéposés.

## 4 Conclusion

Dans le but d'assurer une protection anticorrosion, des procédés issus de la voie sol-gel permettent aujourd'hui d'élaborer sur des alliages d'aluminium des revêtements hybrides passifs vis-à-vis de la corrosion mais assurant l'adhérence avec des couches de peinture anti-corrosion. Nous avons vu que pour élaborer un revêtement anticorrosion actif, des inhibiteurs de corrosion doivent être additionnés au sol sous différentes formes, encapsulés ou non. Cette solution qui devrait contribuer à accroître les systèmes de protection avec peinture sera déterminante pour le développement

de la voie sol-gel dans le cas de pièces non peintes. De plus, pour répondre à certaines applications, ces revêtements devront présenter d'autres propriétés associées à l'anti-corrosion. La mise au point de revêtements sol-gel multifonctionnels est donc une problématique nouvelle qui motive également d'autres types de travaux actuels sur le comportement tribologique [49–52] et la protection thermique [53,54].

## Références

- [1] L. Grasso, A. Segre Fantoli, M.G. Ienco, A. Parodi, M.R. Pinasco, E. Angelini, F. Rosalbino, *Metallurgia Italiana* (2006) 31-39
- [2] T. Bellezze, G. Roventi, R. Fratesi, *Coat. Technol.* **155** (2002) 221-230
- [3] F. Deflorian, S. Rossi, L. Fedrizzi, P.L. Bonora, *Prog. Org. Coat.* **52** (2005) 271-279
- [4] J. Livage, *Revue Verre* **6** (2000)
- [5] C.J. Brinker, A.J. Hurd, *J. Phys. III France* **4** (1994) 1231-1242
- [6] L.D. Landau, B.G. Levich, *Acta Physiochim., URSS* **17** (1942) 42-54
- [7] C. Salacrch, Thèse, Université Paul Sabatier, Toulouse (2007)
- [8] C.B. Santos, J.-P. Bonino, F. Ansart, E. Xuereb, C. Salacrch, P. Bares, T.L. Menezes, C.F. Malfatti, *Eurocorr* 2008, 2008
- [9] D. Zhu, W.J. van Ooij, *Corros. Sci.* **45** (2003) 2177-2197
- [10] R. Jähren, D. Ung, D. Berry, K. Blohowiak, T. Alberts, SURFAIR 2004, Toulouse, 2004
- [11] C.J. Brinker, C.W. Scherer, *Sol-Gel Science*, Academic Press, New York, 1989
- [12] J.H. Osborne, *Prog. Org. Coat.* **41** (2001) 280-286
- [13] N.N. Voevodin, N.T. Grenbasch, W.S. Soto, L.S. Kasten, J.T. Grant, F.E. Arnold, M.S. Donley, *Prog. Org. Coat.* **41** (2001) 287-293
- [14] J. Liu, J.C. Berg, *J. Mater. Chem.* **17** (2007) 4430-4435
- [15] Y.J. Du, M. Damron, G. Tang, H. Zheng, C.-J. Chu, J.H. Osborne, *Prog. Org. Coat.* **41** (2001) 226-23
- [16] Y.H. Han, A. Taylor, *J. Non-Cryst. Solids* **353** (2007) 313-320
- [17] A. Pepe, M. Aparicio, S. Céré, A. Duran, *J. Non-Cryst. Solids* **348** (2004) 162-171
- [18] M. Garcia Heraz, A. Jimenez-Morales, B. Casal, J.C. Galvan, S. Radzki, M.A. Villegas, *J. Alloys Comp.* **380** (2004) 219-224
- [19] A. Cousture, P. Lenormand, S. Manov, F. Ansart, *Matériaux* 2006, Dijon, 2006
- [20] M.L. Zheludkevich, R. Serra, M.F. Montemor, K.Y. Yassakau, I.M. Miranda Salvado, M.G.S. Ferreira, *Electrochim. Acta* **51** (2005) 208-217
- [21] N.N. Voevodin, J.W. Kurdziel, R. Manz, *Surf. Coat. Technol.* **201** (2006) 1080-1084
- [22] Y.J. Du, M. Damron, G. Tang, H. Zheng, C.J. Chu, J.H. Osborne, *Surf. Coat. Technol.* **155** (2002) 221-230
- [23] T.L. Metroke, R.L. Parkhill, E.T. Knobbe, *Prog. Org. Coat.* **41** (2001) 233-238
- [24] R.L. Parkhill, E.T. Knobbe, M.S. Donley, *Prog. Org. Coat.* **41** (2001) 261-265
- [25] N.N. Voevodin, V.N. Balbyshev, M.S. Donley, *Prog. Org. Coat.* **52** (2005) 28-33
- [26] M. Quinet, B. Neveu, V. Moutarlier, P. Audebert, L. Ricq, *Prog. Org. Coat.* **58** (2007) 46-53
- [27] N.N. Voevodin, N.T. Grenbasch, W.S. Soto, F.E. Arnold, M.S. Donley, *Surf. Coat. Technol.* **140** (2001) 24-28
- [28] W.G. Fahrenhotz, M.J. O'Keefe, H. Zhou, J.T. Grant, *Surf. Coat. Technol.* **155** (2002) 208-213
- [29] S.V. Lamaka, M.L. Zheludkevich, K.Y. Yassakau, M.F. Montemor, M.G.S. Ferreira, *Electrochim. Acta* **52** (2007) 7231-7247
- [30] V. Moutarlier, B. Neveu, M.P. Gigandet, *Surf. Coat. Technol.* **202** (2008) 2052-2058
- [31] B.R.W. Hinton, L. Wilson, *Corros. Sci.* **29** (1989) 967-985
- [32] B.R.W. Hinton, *J. Alloys Comp.* **180** (1992) 15-25
- [33] Copyright CIRIMAT
- [34] M.L. Zheludkevich, K.A. Yasakau, S.K. Poznyak, M.G.S. Ferreira, *Corros. Sci.* **47** (2005) 3368-3383
- [35] A.N. Khramov, N.N. Voevodin, V.N. Balbyshev, M.S. Donley, *Thin Solid Films* **447** (2004) 549-557
- [36] M.L. Zheludkevich, R. Serra, M.F. Montemor, M.G.S. Ferreira, *Electrochem. Commun.* **7** (2005) 836-840
- [37] S.V. Lamaka, M.L. Zheludkevich, K.Y. Yassakau, M.F. Montemor, M.G.S. Ferreira, *Electrochem. Commun.* **8** (2006) 421-428
- [38] S.V. Lamaka, M.L. Zheludkevich, K.Y. Yassakau, R. Serra, S.K. Poznyak, M.G.S. Ferreira, *Prog. Org. Coat.* **58** (2007) 127-135
- [39] D.G. Shchukin, M.L. Zheludkevich, H. Möhwald, *J. Mater. Chem.* **16** (2006) 4561-4566
- [40] V. Palanivel, D. Zhu, W.J. van Ooij, *Prog. Org. Coat.* **47** (2003) 384-392
- [41] A.N. Khramov, N.N. Voevodin, V.N. Balbyshev, R.A. Mantz, *Thin Solid Films* **483** (2005) 191-196
- [42] E. Campazzi, M. Viallatte, *Galvano-Organico* **749** (2005) 25-28
- [43] Ph. Bringmann, Journées Sol-Gel – Tours, 2008
- [44] Programme Sol-Green, Développement de revêtements Sol-Gel pour la protection anti-corrosion active appliqués aux sous-ensembles aéronautiques DGE, 2007–2011
- [45] J. Esteban, F. Ansart, J.-P. Bonino, Surfair 2010, 2010, Biarritz, France
- [46] J. Esteban, F. Ansart, J.-P. Bonino, C.F. Malfatti, T. Menezes, C. Radtke, Matériaux 2010, 2010, Nantes, France

- [47] J.-P. Bonino, F. Ansart, E. Xuereb, CleanMéca 2008, Senlis, 2008.
- [48] C.B. Santos, J.-P. Bonino, F. Ansart, E. Xuereb, C. Salacruch, P. Bares, T.L. Menezes, Eurocorr 2008, 2008, Edinburgh, UK
- [49] M. Grundwürmer, O. Nuyken, M. Meyer, J. Wehr, N. Schupp, *Wear* **41** (2007) 318-329
- [50] D. Maury, V. Turq, J.P. Bonino, J. Françaises de Tribologie, 2010 Albi, France
- [51] D. Maury, V. Turq, J.P. Bonino, Materiaux 2010, 2010, NANTES, France
- [52] C. Viazzi, R. Wellman, D. Oquab, J. Nicholls, D. Monceau, J.-P. Bonino, F. Ansart, *Mater. Sci. Forum* **595-598** (2008) 3-10
- [53] C. Viazzi, J.-P. Bonino, F. Ansart, *Surf. Coat. Technol.* **201** (2006) 3889-3893
- [54] J. Fenech, C. Viazzi, F. Ansart, J.-P. Bonino, *Adv. Mater. Res.* **89-91** (2010) 184-189