



# THÈSE

En vue de l'obtention du

## DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par l'Université Toulouse III - Paul Sabatier

Discipline ou spécialité : Sciences et Génie des Matériaux

---

Présentée et soutenue par *Karine JONCOUX-CHABROL*  
Le 6 décembre 2010

**Titre :** SYNTHÈSE ET FONCTIONNALISATION DE PHYLLOSILICATES DE TYPE TALC :  
APPLICATIONS À DES REVÊTEMENTS SOL-GEL POUR LA PROTECTION CONTRE LA  
CORROSION

---

### JURY

*X. R. NÓVOA (Rapporteur) - Professeur à l'ETSEI / ENCOMAT, Vigo (Espagne)*

*S. PETIT (Rapporteur) - Directrice de Recherche CNRS / HydrASA, Poitiers*

*P. BACCHIN (Président du jury) - Professeur à l'Université Paul Sabatier / LGC, Toulouse*

*M.-G. OLIVIER (Examineur) - Professeur à l'Université de Mons/ FPMs, Mons (Belgique)*

*P. TAILHADES (Invité) - Directeur de recherche CNRS / CIRIMAT, Toulouse*

*M. GREENHILL-HOOPER (Invité) - Senior Development Manager, Business Development / Rio Tinto Minerals*

*M. GRESSIER (Directrice de thèse) - Maître de conférence à l'Université Paul Sabatier / CIRIMAT, Toulouse*

*N. PÉBÈRE (Directrice de thèse) - Directrice de Recherche CNRS / CIRIMAT, Toulouse*

---

**Ecole doctorale :** Sciences de la Matière  
**Unité de recherche :** CIRIMAT UMR 5085  
**Directrices de Thèse :** Nadine PÉBÈRE et Marie GRESSIER

*A mon mari David,*  
*A ma fille,*  
*A mes parents,*  
*A mes frères et soeur,*  
*A mes amis.*



# *Remerciements*

Ces travaux de recherche ont été menés au sein du Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des MATériaux à Toulouse avec la collaboration de deux équipes de recherche « Revêtement et Traitement de Surface » et « SURFaces : réactivité-protection ». Le financement de ces trois années a été assuré par l'Institut Carnot.

Je tiens à remercier chaleureusement mes directrices de thèse Nadine Pébère et Marie Gressier pour avoir mis à mon profit leurs connaissances scientifiques mais aussi leurs qualités humaines qui m'ont permis de mener à bien mon travail tout au long de ces trois années. Je leur exprime toute ma reconnaissance et ma gratitude.

Je remercie M. Patrice Bacchin, professeur à l'Université Paul Sabatier, pour avoir accepté de présider le jury de ma soutenance mais aussi Philippe Tailhades, directeur de recherche au CIRIMAT, Marjorie Olivier, professeur à l'Université de Mons (Belgique) et Mike Greenhill-Hooper, de la société Rio Tinto Minerals à Toulouse pour avoir jugé mon travail en tant qu'examineur. Enfin, je remercie M. X. Ramón Nóvoa, professeur à l'ETSEI à Vigo (Espagne), et Mme Sabine Petit, directrice de recherche du laboratoire HydrASA à Poitiers, pour leur implication en tant que rapporteurs de ce mémoire.

Je remercie vivement Marie-Joëlle Menu, Jean-Pierre Bonino et François Martin pour leur forte implication dans ce projet. Leurs compétences respectives ainsi que leur disponibilité et leur gentillesse m'ont permis d'acquérir les connaissances nécessaires à la pluridisciplinarité de ce travail.

Je souhaite aussi remercier toutes les personnes qui se sont impliquées d'un point de vue technique dans ce travail : Jocelyne Brendlé-Miehé et Claire Marichal du laboratoire LMPC à Mulhouse pour les analyses RMN, Pierre Micoud du laboratoire GET à Toulouse pour la synthèse des matériaux et les analyses DRX, Barbara Daffos et Pascal Lenormand pour les clichés MEB-FEG, Marie-Claire Barthélémy et Pierre Alphonse pour les études BET, Lucien Datas pour les clichés MET.

J'adresse un remerciement particulier au laboratoire ENCOMAT à Vigo en Espagne dans lequel j'ai pu travailler et vivre au contact de personnes qui ont su me faire partager leur culture, leur langue et me faire passer 2 mois dépaysant et très enrichissant. Je remercie sincèrement Miguel, Chon, Alba, Virginia, Pepe, David, Larisa, Mayren, Beatriz, Carmen et Ramón.

Plus généralement, je voudrais remercier la société Rio Tinto Minerals ainsi que les laboratoires GET et LGC à Toulouse pour m'avoir accueillie dans leurs locaux. Je remercie aussi le CIRIMAT ainsi que l'ensemble du personnel permanent et non permanent de ce laboratoire pour son accueil et sa sympathie.

Je remercie toutes les personnes qui m'ont soutenue d'un point de vue personnel durant ces trois années d'aller-retour Sugères-Toulouse (tout juste 100 000 km pour être précise). Tout d'abord mon mari David, mes parents Anna et Serge, mes frères et sœur Kévin, Vincent, Solène et David ainsi que tout le reste de ma famille pour la partie Sugérienne. Pour la partie toulousaine, je remercie Pierre-Jean, Céline, mes colocs Adriana, Elodie et Elisa et pour finir Sabrina qui m'a été d'un grand soutien pour cette dernière année riche en rebondissement.

Pour terminer, je remercie celle qui a vécu ces derniers mois au plus près de moi, qui a ressenti toutes mes émotions et qui a su ne pas trop m'embêter pendant ma période de rédaction et je lui souhaite en avance la bienvenue dans ce monde...





# Sommaire

<b>Introduction générale</b> .....	5
<b>Chapitre I : Etude bibliographique</b> .....	11
<b>1. Les inhibiteurs de la corrosion de l'acier</b> .....	13
1.1. Généralités sur les inhibiteurs de corrosion .....	13
1.2. Inhibiteurs d'adsorption .....	14
1.2.1. Adsorption des molécules inhibitrices sur le métal .....	15
1.2.2. Mécanisme de protection .....	16
1.2.3. Exemple de molécules organiques inhibitrices .....	16
1.3. Inhibiteurs de corrosion formant des films tridimensionnels .....	18
1.3.1. Rôle de la couche d'oxyde sur la corrosion de l'acier en milieu neutre .....	18
1.3.2. Inhibiteurs inorganiques .....	19
1.3.2.1. Les oxyanions passivants .....	19
1.3.2.2. Les oxyanions non-passivants .....	20
1.3.2.3. Les sels de terre rares .....	21
1.3.3. Inhibiteurs organiques .....	21
<b>2. Les revêtements sol-gel en tant que protection contre la corrosion</b> .....	23
2.1. Principe du procédé sol-gel .....	24
2.2. Dépôt sol-gel par la méthode de trempage-retrait .....	25
2.3. Revêtements sol-gel inorganiques .....	27
2.4. Revêtements sol-gel hybrides .....	28
2.5. Ajout d'inhibiteurs de corrosion dans les revêtements sol-gel hybrides .....	30
2.5.1. Incorporation des inhibiteurs directement dans le sol .....	31
2.5.2. Incorporation des inhibiteurs par l'intermédiaire de nano-réservoirs dispersés dans le sol .....	32

<b>3. Talc et phyllosilicates de type-talc fonctionnalisés</b> -----	34
3.1. Le talc -----	35
3.1.1. <i>Structure et propriétés du talc</i> -----	35
3.1.2. <i>Utilisation du talc en tant que charge</i> -----	37
3.2. Synthèse de phyllosilicates de type talc -----	39
3.3. Fonctionnalisation -----	41
3.3.1. <i>Synthèse de phyllosilicates de type talc fonctionnalisés</i> -----	41
3.3.2. <i>Greffage covalent sur le talc naturel</i> -----	44
 <b>Chapitre II : Partie expérimentale</b> -----	 49
<b>1. Méthodes expérimentales</b> -----	51
1.1. Phyllosilicates de type talc greffés -----	51
1.1.1. <i>Synthèse hydrothermale</i> -----	51
1.1.2. <i>Inhibiteurs de corrosion choisis</i> -----	52
1.1.3. <i>Greffage covalent des phyllosilicates</i> -----	53
1.2. Mise en œuvre des revêtements sol-gel -----	53
1.2.1. <i>Préparation de surface de l'acier</i> -----	54
1.2.2. <i>Dépôts des revêtements par la méthode de trempage-retrait</i>	55
1.3. Techniques de caractérisation -----	55
1.3.1. <i>Diffraction des rayons X</i> -----	55
1.3.2. <i>Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier</i> -----	55
1.3.3. <i>Résonance magnétique nucléaire <sup>29</sup>Si et <sup>13</sup>C</i> -----	55
1.3.4. <i>Analyse thermogravimétrique</i> -----	56
1.3.5. <i>Analyse élémentaire</i> -----	56
1.3.6. <i>Surface spécifique</i> -----	56
1.3.7. <i>Microscopie électronique à balayage</i> -----	57
1.3.8. <i>Microscopie électronique en transmission</i> -----	57
1.3.9. <i>Méthodes électrochimiques</i> -----	57
1.3.9.1. <i>Courbes de polarisation</i> -----	57
1.3.9.2. <i>Spectroscopie d'impédance électrochimique</i> -----	58
1.3.9.3. <i>Montages expérimentaux</i> -----	59

<b>2. Données expérimentales</b> -----	61
2.1. Phyllosilicates de type talc -----	61
2.2. Phyllosilicates de type talc traités thermiquement -----	63
2.3. Phyllosilicates de type talc greffés avec IM2H -----	64
2.4. Phyllosilicates de type talc greffés avec HTDK -----	66
 <b>Chapitre III : Caractérisation des phyllosilicates de type talc</b> -----	 69
<b>1. Phyllosilicates de type talc obtenus par synthèse hydrothermale</b> -----	71
1.1. Structure des matériaux -----	72
1.2. Morphologie des particules -----	78
1.3. Surface spécifique des matériaux -----	79
1.4. Stabilité thermique des phyllosilicates de type talc -----	81
 <b>2. Traitement thermique des phyllosilicates de type talc</b> -----	 84
2.1. Influence du traitement thermique sur la structure et la morphologie des matériaux -----	84
2.2. Influence du traitement thermique sur la stabilité thermique des matériaux -----	90
 <b>3. Conclusions</b> -----	 91
 <b>Chapitre IV : Fonctionnalisation des phyllosilicates de type talc</b> -----	 93
<b>1. Etude des inhibiteurs de corrosion en solution</b> -----	95
1.1. Détermination du type d'inhibiteur par le tracé des courbes de polarisation -----	95
1.2. Efficacité des inhibiteurs de corrosion -----	96
1.3. Influence de la concentration en inhibiteur -----	98
 <b>2. Fonctionnalisation des phyllosilicates de type talc</b> -----	 99
2.1. Mise en évidence du greffage covalent de IM2H et HTDK sur les phyllosilicates de type talc -----	100
2.2. Intégrité des molécules organiques après le greffage -----	104
2.3. Taux de greffage -----	107

## Sommaire

2.4. Influence du greffage sur la structure des matériaux -----	111
<b>3. Conclusions -----</b>	<b>114</b>
<b><i>Chapitre V : Revêtements sol-gel et protection contre la corrosion -----</i></b>	<b>115</b>
<b>1. Caractérisation du revêtement sol-gel non chargé -----</b>	<b>117</b>
<b>2. Incorporation de charges dans le revêtement -----</b>	<b>122</b>
2.1. Revêtement chargé avec le talc naturel -----	122
2.2. Revêtements chargés avec les différents phyllosilicates de type talc	124
2.2.1. <i>Influence de la concentration en phyllosilicates -----</i>	124
2.2.2. <i>Influence de la structure et des propriétés des phyllosilicates</i>	129
2.3. Revêtements chargés en phyllosilicates de type talc greffés	133
2.3.1. <i>Comparaison des revêtements contenant des phyllosilicates greffés et non greffés-----</i>	134
2.3.2. <i>Influence de la concentration en phyllosilicates greffés -----</i>	135
2.3.3. <i>Comportement au cours du temps des revêtements chargés en phyllosilicates greffés -----</i>	137
<b>4. Conclusions -----</b>	<b>138</b>
<b><i>Conclusions et perspectives -----</i></b>	<b>141</b>
<b><i>Références bibliographiques -----</i></b>	<b>147</b>
<b><i>Annexe : Etude de la stabilité des sols chargés -----</i></b>	<b>157</b>

# *Introduction générale*



## Introduction générale

L'utilisation de revêtements sol-gel pour la protection contre la corrosion des métaux est une alternative aux traitements aux chromates largement étudiée aujourd'hui. Le procédé sol-gel consiste à déposer sur le métal une couche de « polymère inorganique » qui joue le rôle de barrière physique vis-à-vis de l'environnement. Les espèces corrosives atteignent ainsi la surface du métal moins rapidement et en quantité moins importante. Cependant, il est difficile de réaliser des revêtements purement inorganiques suffisamment épais sans provoquer de fissures. De plus, pour obtenir des revêtements denses, les températures des traitements thermiques après les dépôts sol-gel sont élevées (supérieures à 400°C) et demande donc un apport énergétique important. Afin de résoudre ces problèmes, les revêtements sol-gel hybrides ont été développés. Dans ce cas, le précurseur de la réaction sol-gel est généralement de type  $R'M(OR)_3$  où R' un groupement organique, M un métal ou l'atome de silicium et R est un groupement méthyl ou éthyl. La présence du groupement organique apporte, d'une part, de la flexibilité et de la densité au revêtement permettant de l'épaissir sans provoquer de fissure et, d'autre part, permet de diminuer les températures de traitement post-dépôt.

Les revêtements sol-gel hybrides ont des propriétés barrière intéressantes pour protéger les métaux de la corrosion. Cependant, ils ne peuvent plus jouer leur rôle de barrière physique lorsqu'ils subissent des dommages tels que des rayures. Dans ce cas, l'ajout d'inhibiteurs de corrosion pouvant être libérés au niveau de la blessure est nécessaire. Les inhibiteurs de corrosion peuvent être incorporés au revêtement sol-gel directement ou alors par encapsulation dans un « nano-réservoir ». La seconde solution permet une libération contrôlée des inhibiteurs, qu'ils soient inorganiques ou organiques.

Dans le cas de l'acier au carbone, pour lequel la corrosion est relativement importante, les revêtements sol-gel ne présentent pas une protection efficace. Les revêtements organiques, par exemple de type époxy, sont plus souvent utilisés et, comme dans le cas des revêtements sol-gel, l'encapsulation d'inhibiteurs de corrosion permet de renforcer la protection à long terme du revêtement. Hang *et coll.* ont étudié l'encapsulation d'inhibiteurs organiques de la corrosion dans la montmorillonite [Han07] [Tru08] [Han10]. La montmorillonite est un phyllosilicate appartenant à la famille des smectites. Elle est composée de feuillets empilés les uns sur les autres ce qui lui confère une structure lamellaire. De ce fait, son incorporation dans les revêtements organiques renforce leurs propriétés barrière. De plus, la charge des feuillets permet l'intercalation, par échange d'ion, d'inhibiteurs de corrosion. Le talc est un autre minéral de la famille des phyllosilicates de formule chimique  $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ . Sa

## Introduction générale

structure lamellaire lui confère également d'excellentes propriétés barrière ce qui nous a conduit à l'utiliser comme nano-réservoir d'inhibiteurs de corrosion dispersés dans un revêtement sol-gel.

Dans les travaux de la littérature, il existe deux manières d'obtenir du talc ou des phyllosilicates de type talc fonctionnalisés. La première est une synthèse en une étape, via le procédé sol-gel, à partir d'un précurseur de magnésium et de l'organoalcoxysilane portant la fonctionnalité recherchée. La seconde consiste à greffer chimiquement l'organoalcoxysilane sur le talc naturel. Au cours de ce travail de thèse, nous avons mis au point une troisième méthode d'obtention de ce type de matériaux : les phyllosilicates de type talc sont synthétisés par voie hydrothermale puis ils sont greffés chimiquement avec des organoalcoxysilanes qui comportent un groupement organique avec des propriétés inhibitrices de la corrosion.

Ainsi, ce mémoire s'articule autour de cinq chapitres :

Le premier chapitre constitue une synthèse bibliographique sur les différents aspects abordés au cours de ce travail de thèse. Les connaissances actuelles sur les inhibiteurs de corrosion de l'acier, les revêtements sol-gel utilisés pour protéger les métaux de la corrosion ainsi que le talc et les phyllosilicates de type talc fonctionnalisés sont présentées dans ce chapitre.

Le deuxième chapitre décrit les différentes méthodes expérimentales mises en œuvre au cours de ce travail de thèse pour la synthèse des phyllosilicates de type talc, leur fonctionnalisation par les inhibiteurs de corrosion et la préparation des revêtements sol-gel. Les techniques de caractérisation physicochimiques et électrochimiques sont également présentées. Enfin, les données expérimentales concernant les phyllosilicates de type talc synthétisés par voie hydrothermale non traités, traités thermiquement ou greffés avec les inhibiteurs de corrosion sont répertoriées à la fin de ce chapitre.

Le troisième chapitre s'intéresse à la caractérisation des phyllosilicates de type talc. Ces matériaux ont été synthétisés à partir d'un protocole proposé par Martin *et coll.* [Mar06/73]. Nous focaliserons notre discussion sur l'influence de la température de synthèse hydrothermale et d'un traitement thermique après la synthèse sur la structure et les propriétés des matériaux obtenus.

## *Introduction générale*

Le quatrième chapitre présente la fonctionnalisation par greffage chimique des phyllosilicates de type talc. Les organoalcoxysilanes choisis pour le greffage comportent un groupement organique avec des propriétés inhibitrices de la corrosion. Dans un premier temps, la nature et l'efficacité de ces inhibiteurs seront étudiées en solution par des mesures électrochimiques. Le greffage sera ensuite mis en évidence par des techniques physicochimiques et les taux de greffage seront calculés. Enfin, l'influence du greffage sur la structure des matériaux sera discutée.

Le cinquième chapitre concerne la caractérisation des revêtements sol-gel mis au point dans cette étude en termes de protection contre la corrosion de l'acier au carbone. La spectroscopie d'impédance électrochimique a été utilisée pour déterminer les propriétés barrière des revêtements non chargés ou chargés avec le talc naturel ou les phyllosilicates de type talc. Cette technique permettra aussi de déterminer l'influence des inhibiteurs de corrosion greffés sur la corrosion de l'acier à court et à long termes.

Les conclusions générales permettront de faire une synthèse de tous les résultats importants obtenus au cours de ce travail.



# *Chapitre I*

## *Etude bibliographique*



Dans ce premier chapitre, nous ferons un bref état de l'art sur divers aspects de ce travail de thèse. En premier lieu, nous présenterons un bilan sur les inhibiteurs de la corrosion de l'acier, puis nous aborderons l'utilisation des revêtements sol-gel en tant que protection contre la corrosion. Le but de la thèse étant d'une part, de renforcer les propriétés barrière des revêtements sol-gel par incorporation de talc et d'autre part, d'ajouter des inhibiteurs de corrosion en utilisant le talc comme réservoir, nous examinerons pour finir la structure, les propriétés et les possibilités de fonctionnalisation de ce matériau.

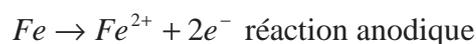
## 1. Les inhibiteurs de la corrosion de l'acier

Les sels de chrome, en particulier les chromates de zinc ou de strontium, ont été largement utilisés comme inhibiteurs de corrosion de nombreux métaux car ils sont très efficaces. Cependant, du fait de leur forte toxicité (ils ont été reconnus cancérigènes pour l'homme et toxiques pour l'environnement), leur utilisation a été restreinte dans plusieurs pays. Ainsi, de nombreuses études ont été réalisées depuis une vingtaine d'années afin de substituer les sels de chrome par des inhibiteurs de corrosion « verts ». Plusieurs alternatives ont alors été proposées : les chromates peuvent être remplacés par des ions inorganiques non toxiques, par des composés organiques ou encore par la combinaison des deux. Cette première partie décrit les différents types d'inhibiteur ainsi que leur mode d'action.

### 1.1. Généralités sur les inhibiteurs de corrosion

Selon la «National Association of Corrosion Engineers (NACE)», un inhibiteur de corrosion est un composé chimique qui, ajouté en faible concentration au milieu corrosif, ralentit ou stoppe le processus de corrosion d'un métal en contact avec le milieu corrosif.

La corrosion de l'acier (donc du fer) se traduit par une réaction électrochimique se produisant à la surface du métal et qui peut être décomposée en deux réactions élémentaires : la dissolution du fer à l'anode et la réduction d'un oxydant présent dans le milieu à la cathode :



Les inhibiteurs de corrosion agissent de façon à éviter que cette réaction électrochimique se produise. Il n'existe pas de mode d'action unique mais on peut déterminer deux types de comportement :

- la formation d'une barrière physique entre le métal et le milieu corrosif par adsorption des inhibiteurs : ce type d'action est caractéristique du comportement en milieu acide, où il n'existe pas de couche d'oxydes formée sur le métal.
- Le renforcement de la couche d'oxydes ou d'hydroxydes formée naturellement en milieu neutre ou basique. L'inhibiteur permet alors d'étendre la couche d'oxydes existante ou de combler les déficits en oxyde par précipitation de sels issus de l'action de l'inhibiteur de corrosion.

Selon l'inhibiteur utilisé, l'inhibition contre la corrosion se traduit par :

- la diminution de la dissolution du métal, donc des courants anodiques ; on parle alors d'inhibiteur anodique.
- La diminution de la réduction des espèces oxydantes donc du courant cathodique, c'est le cas des inhibiteurs cathodiques.
- La diminution à la fois des courants anodique et cathodique ; les inhibiteurs sont alors appelés mixtes.

Les inhibiteurs de corrosion peuvent ainsi se classer soit à partir de la formulation des produits (inhibiteurs organiques ou minéraux) soit par leur mécanisme d'action électrochimique (inhibiteurs anodiques, cathodiques ou mixtes) ou enfin par leur mécanisme d'action interfaciale (adsorption à la surface du métal ou formation d'un film protecteur). On s'intéressera ici au classement des inhibiteurs selon leur mode d'action, il existe alors deux types d'inhibiteurs : les inhibiteurs d'adsorption qui sont caractéristiques du milieu acide et les inhibiteurs qui forment des films tridimensionnels de produits de réaction en milieu neutre ou basique.

## **1.2. Inhibiteurs d'adsorption**

Ce type d'inhibiteur est caractéristique des milieux acides car, dans ce cas, il n'y a pas de couche d'oxydes à la surface de l'acier, l'inhibiteur s'adsorbe donc directement sur celle-ci par physisorption ou chimisorption, mettant en jeu dans le premier cas des liaisons électrostatiques et dans le second cas des liaisons covalentes. L'inhibiteur forme ainsi une

couche mono ou multimoléculaire à la surface de l'acier qui a un effet isolant vis-à-vis des espèces agressives.

### ***1.2.1. Adsorption des molécules inhibitrices sur le métal***

La liaison électrostatique se produit entre le métal chargé positivement ou négativement et des ions présents en solution qui proviennent de la dissociation des inhibiteurs organiques ou de leur protonation. La charge de surface du métal  $\phi$  est due au champ électrique qui existe à l'interface métal/solution et elle est définie par la position du potentiel de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ) par rapport au potentiel de charge nulle du métal ( $E_{\text{zc}}$ ). Si  $\phi = E_{\text{corr}} - E_{\text{zc}}$  est positif, le métal est chargé positivement et les anions s'adsorbent et si  $\phi$  est négatif, le métal est chargé négativement et ce sont alors les cations qui s'adsorbent. La spectroscopie d'impédance électrochimique est parfois utilisée pour mesurer le potentiel de charge nulle. La couche d'ions adsorbés à la surface du métal est assimilée à un condensateur et on peut alors déterminer la capacité de la double couche en fonction du potentiel [Abd08]. Le minimum de cette courbe donne la valeur du potentiel de charge nulle. L'adsorption des molécules inhibitrices par liaison électrostatique peut aussi avoir lieu par l'intermédiaire de l'adsorption d'ions apportés par l'espèce corrosive.

Lorsque le métal se trouve à son potentiel de charge nulle, la liaison électrostatique ne peut pas avoir lieu, les inhibiteurs s'adsorbent alors à la surface en formant des liaisons covalentes avec le métal. Afin de former de telles liaisons, les molécules inhibitrices doivent contenir un centre actif comme l'azote, l'oxygène, le soufre ou encore le phosphore. Ces atomes possèdent des doublets électroniques libres et ils se comportent comme donneurs d'électrons au cours du processus d'adsorption sur l'acier. Le métal en surface, lui, joue le rôle d'accepteur d'électrons grâce à ses orbitales « d » vacantes.

La structure chimique de la molécule (nombre de sites actifs, substituants...) joue un rôle important pour la formation de liaisons chimiques. Par exemple, les travaux réalisés sur des composés de type bipyrazolique ont montré que la substitution d'un groupement attracteur ( $-\text{COOCH}_3$ ) par un groupe faiblement donneur ( $-\text{CH}_3$ ) augmente nettement l'efficacité de l'inhibiteur [Ara87]. En effet, un groupe donneur renforce la densité électronique sur le centre actif et améliore ainsi sa capacité d'adsorption.

### 1.2.2 Mécanisme de protection

Un inhibiteur d'adsorption réduit les taux de corrosion en bloquant la corrosion du fer (inhibiteurs anodiques), en empêchant les protons ou l'oxygène de se réduire à la surface de l'acier (inhibiteurs cathodiques) ou en combinant les deux phénomènes (inhibiteurs mixtes). L'adsorption des inhibiteurs se produit donc sur les sites anodiques, cathodiques ou sur les deux indifféremment.

L'efficacité de l'inhibiteur est directement dépendante du taux de recouvrement de la surface métallique. Ce taux de recouvrement est obtenu, par exemple, à partir de la mesure de la résistance de transfert de charge et/ou de la capacité de la double couche par spectroscopie d'impédance électrochimique [Lag02] [Ben99].

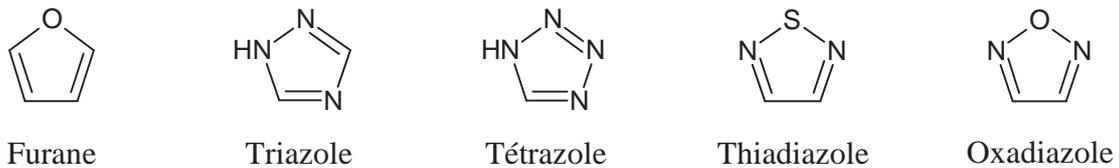
Le taux de recouvrement, et donc l'efficacité contre la corrosion dépend de plusieurs paramètres :

- (i) la structure de l'inhibiteur : l'adsorption est favorisée selon l'environnement électronique de l'atome mis en jeu dans la liaison avec le métal,
- (ii) la concentration en inhibiteur : avec l'augmentation de la concentration, le taux de recouvrement augmente jusqu'à un certain palier pour lequel la surface est totalement recouverte,
- (iii) le temps d'immersion du métal dans la solution contenant l'inhibiteur organique : plus le contact est long, plus le film formé sur l'acier est protecteur vis-à-vis de la corrosion [Ela05].

### 1.2.3 Exemple de molécules organiques inhibitrices

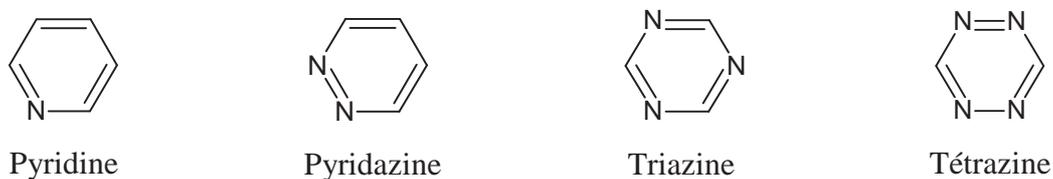
Les inhibiteurs d'adsorption sont généralement des molécules organiques. Nous avons mentionné précédemment que ces molécules doivent contenir un centre actif de type N, O, S ou P pour s'adsorber sur le métal et l'efficacité contre la corrosion est améliorée lorsque ces centres actifs sont associés à des liaisons  $\pi$ . Les composés correspondant à cette description sont très nombreux mais les études réalisées s'intéressent généralement à une molécule « mère », qui présente de bonnes propriétés, et les auteurs améliorent son efficacité en synthétisant des molécules du même type de plus en plus complexes. Les composés organiques étudiés depuis une quarantaine d'années peuvent se classer en deux catégories : les hétérocycles insaturés à 5 atomes et les hétérocycles insaturés à 6 atomes.

Dans le cas des hétérocycles insaturés à cinq atomes (figure I.1), on retiendra le cas des dérivés du furane étudié par Vaidyanathan *et coll.* en 1971 puis par Machnikova *et coll.* en 2008 [Vai71] [Mac08]. La famille des triazoles montre de bonnes propriétés inhibitrices qui dépendent des substituants, de la concentration en inhibiteur et de la nature de l'espèce corrosive [Lag02] [Ben99] [Ela05] [Mer98] [Vai71] [Mac08]. Enfin, d'autres cycles à cinq atomes proches des triazoles montrent aussi des efficacités supérieures à 95 %, notons par exemple les dérivés du tétrazole, du thiadiazole ou encore de l'oxadiazole [Dha04] [Ben 04] [Ben00].



**Figure I.1 :** Hétérocycles insaturés à 5 atomes utilisés en tant qu'inhibiteurs de corrosion de l'acier

Comme dans le cas des hétérocycles insaturés à 5 atomes, de nombreuses études ont porté sur les hétérocycles insaturés à 6 atomes. Elles concernent l'influence des substituants, de la concentration en inhibiteur et de la nature de l'espèce corrosive sur l'efficacité inhibitrice de molécules « mères » telles que la pyridine, la pyridazine, la triazine ou encore la tétrazine [Bou06] [Ben06] [Bek99] [Elk00] (figure I.2). Comme dans le cas précédent, il a été montré que l'augmentation de la concentration en inhibiteur améliore l'efficacité.



**Figure I.2 :** Hétérocycles insaturés à 6 atomes utilisés en tant qu'inhibiteurs de corrosion de l'acier

### 1.3. Inhibiteurs de corrosion formant des films tridimensionnels

Les inhibiteurs formant des films tridimensionnels sont caractéristiques des milieux neutre et basique. Le comportement de l'acier et des inhibiteurs dans ces milieux est plus complexe qu'en milieu acide du fait de la présence de la couche d'oxydes sur le métal. Afin de comprendre le rôle des inhibiteurs de corrosion couramment utilisés en milieu neutre, il est d'abord important de connaître le rôle de la couche d'oxydes présente sur l'acier dans le processus de corrosion du métal.

#### 1.3.1 Rôle de la couche d'oxydes sur la corrosion de l'acier en milieu neutre

Des études réalisées sur la corrosion de l'acier ou du fer pur en milieu neutre montrent des comportements différents selon le temps d'immersion du métal dans la solution agressive [Bon83] [You93]. Au début de l'immersion, toute la surface du métal est active. Le tracé de la courbe de polarisation cathodique de ce système met en évidence la présence d'un plateau correspondant à la diffusion de l'oxygène dissout et la densité du courant de diffusion ( $J_d$ ) suit la loi de Levich (relation I.1) ce qui signifie que toute la surface du métal est disponible pour la réduction de l'oxygène.

$$J_d = 0,620nFD_{O_2}^{2/3} \nu^{-1/6} C_{O_2} \Omega^{1/2} \quad \text{I.1}$$

où  $n$  est le nombre d'électrons transférés,  $F$  la constante de Faraday (A.s),  $D_{O_2}$  le coefficient de diffusion de l'oxygène ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ ),  $\nu$  la viscosité cinétique ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ ),  $C_{O_2}$  la concentration en oxygène ( $\text{mol}.\text{m}^{-3}$ ) et  $\Omega$  la vitesse de rotation de l'électrode ( $\text{rad}.\text{s}^{-1}$ ).

En revanche, après quelques heures d'immersion, le courant de diffusion ne suit plus cette loi ; ainsi, une partie de la surface est bloquée par les produits de corrosion insolubles. La présence d'une couche d'oxydes poreuse limite la diffusion de l'oxygène et donc le phénomène de corrosion. La présence de cette couche poreuse à la surface du métal intervient dans la protection contre la corrosion mais ne suffit pas à protéger durablement l'acier du fait de son hétérogénéité. L'ajout d'inhibiteur, qu'il soit inorganique ou organique, permet de renforcer cette couche de différentes manières.

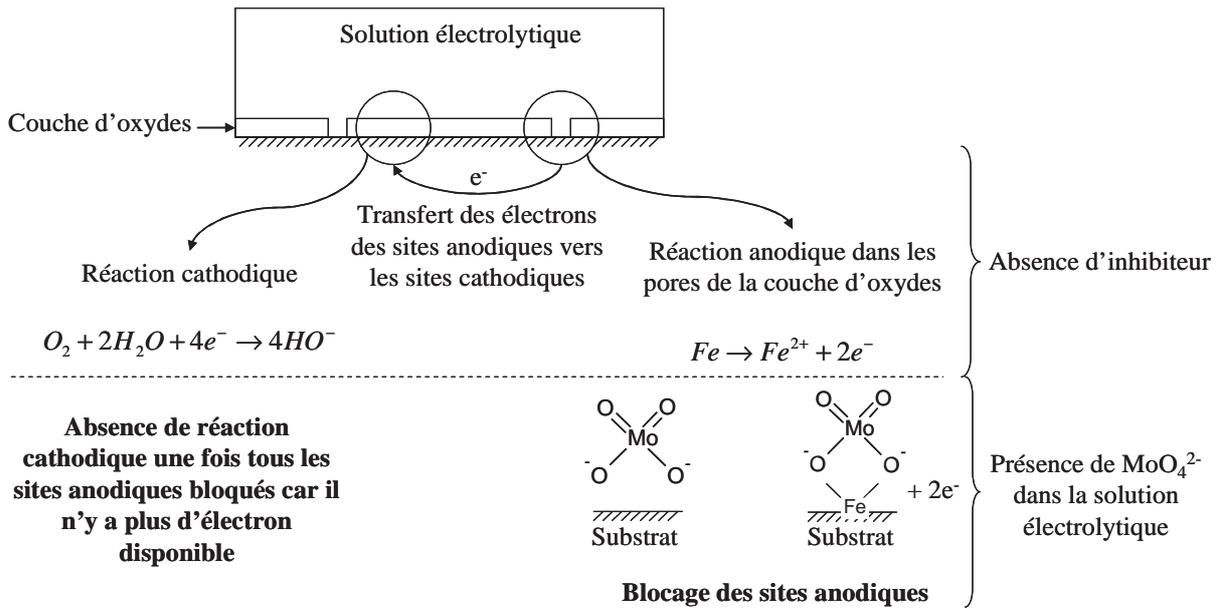
### 1.3.2 Inhibiteurs inorganiques

Afin de remplacer les chromates, les premières études réalisées concernaient l'utilisation d'oxyanions inorganiques des éléments chimiques du groupe VI comme le molybdate ou le tungstate (Mo, W) [Uhl59]. Cependant, d'autres oxyanions ont été étudiés : les phosphates, les silicates ou les nitrites [Din96] [Vir01]. Ces oxyanions peuvent se classer en deux catégories : les inhibiteurs passivants qui aident à la formation d'une couche d'oxydes homogène et oxydante (cas des chromates, molybdates, tungstates et nitrites) et les non-passivants qui permettent la formation d'une couche par précipitation en surface d'un composé protecteur (cas des phosphates). Plus récemment, des études réalisées sur les sels de terres rares montrent aussi les bonnes propriétés inhibitrices de la corrosion de ces composés par un mécanisme non-passivant [Che91] [Fia90] [Ref00].

#### 1.3.2.1. Les oxyanions passivants

En 1959, Uhlig *et coll.* proposaient un mécanisme de passivation du fer par les chromates, les molybdates, les tungstates et les nitrites : les oxyanions sont adsorbés à la surface du fer ou sur la couche d'oxydes naturelle [Uhl59]. Les sites anodiques, qui correspondent à la surface du métal non recouverte par la couche d'oxydes, sont alors bloqués. La réaction anodique ne se produisant pas, les électrons ne sont pas transférés jusqu'aux sites cathodiques, ainsi la réaction cathodique n'a pas lieu non plus (figure I.3). Ce processus est suivi d'une lente formation d'oxydes de fer qui répare les pores de la couche d'oxydes.

Dans ce mécanisme, il y a compétition entre l'adsorption des espèces agressives ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  ou  $\text{NO}_3^-$ ) et des inhibiteurs à la surface du métal. La concentration en agent corrosif et en inhibiteur est alors un aspect important du processus d'inhibition de la corrosion. El Din *et coll.* ont montré qu'il existe un palier de concentration en dessous duquel l'inhibiteur n'est pas efficace [Din96]. Ce palier dépend de la nature de l'espèce agressive et de sa concentration. Pour une concentration en inhibiteur trop faible, il a d'ailleurs été montré que les inhibiteurs passivants du type molybdate provoquent de la corrosion par piqûres de façon importante [Vir01] [Che91]. Il faut aussi noter que le molybdate n'a pas de pouvoir oxydant, il est inefficace en milieu dépourvu d'oxygène à l'inverse du chromate [Din96].



**Figure I.3 :** Schéma du mécanisme de passivation du fer en milieu agressif avec un inhibiteur inorganique, le molybdate  $\text{MoO}_4^{2-}$  (Uhlig et coll. [Uhl59])

La deuxième étape de ce mécanisme consiste à la formation d'oxydes de fer qui comblent les pores de la couche passive. Des études ont été réalisées afin de déterminer la nature de ces oxydes : Chen *et coll* ont montré par spectroscopie Auger, qu'après 1 heure d'immersion d'un acier au carbone dans une solution de  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ , la surface était composée de fer et de deux oxydes  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{FeO}$  [Che91]. Ces deux oxydes insolubles permettent ainsi la passivation du fer.

### 1.3.2.2. Les oxyanions non-passivants

Les oxyanions non-passivants protègent de la corrosion en formant à la surface du métal une couche protectrice par précipitation de composés insolubles. Ce sont des inhibiteurs principalement cathodiques. Les phosphates et polyphosphates sont des oxyanions non-passivants mais les seuls composés qui présentent de bonnes propriétés inhibitrices de la corrosion sont le phosphate de sodium ( $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ) et le monohydrogénophosphate de sodium ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ) [Fia90]. Refaey *et coll.* ont déterminé par la méthode de diffraction des électrons la composition de la couche protectrice obtenue après immersion d'un acier dans une solution de chlorure de sodium 0,1M qui contient du phosphate de sodium  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  [Ref00]. Les résultats montrent que cette couche protectrice est composée d'un mélange de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  et de

FePO<sub>3</sub>, 2H<sub>2</sub>O. Ainsi, l'accumulation à la surface du métal du phosphite de fer III, qui est un composé très peu soluble, est favorable à la protection de celui-ci.

### 1.3.2.3. Les sels de terre rares

Plus récemment, des travaux ont porté sur les sels de terres rares comme inhibiteurs de corrosion non-passivants. En 1989, Hinton *et coll.* ont montré que l'addition de sels de cérium dans le milieu corrosif réduisait la corrosion de l'acier en diminuant la cinétique de la réaction cathodique de réduction de l'oxygène [Hin89]. Le résultat a été confirmé avec d'autres éléments de terres rares, le lanthane et l'yttrium [Are03] [Zha03] [Mon02]. Lorsque le métal est plongé dans une solution corrosive qui contient des sels de cérium, de lanthane ou d'yttrium, les réactions anodique de dissolution du métal et cathodique de réduction de l'oxygène ne sont pas directement modifiées. En revanche, les ions hydroxyde formés lors de la réaction cathodique réagissent avec les ions de terres rares pour former les hydroxydes de lanthanides correspondants :  $Ln^{3+} + 3 OH^{-} \rightarrow Ln(OH)_3 (s)$ .

Les trois composés Y(OH)<sub>3</sub>, La(OH)<sub>3</sub> et Ce(OH)<sub>3</sub> étant peu solubles, il se forme une barrière physique sur le métal. Une partie de ces hydroxydes se transforme progressivement en oxydes :

- $2Y(OH)_3 \rightarrow Y_2O_3 + 3H_2O$
- $2La(OH)_3 \rightarrow La_2O_3 + 3H_2O$
- $Ce(OH)_3 \rightarrow CeO_2 + H_2O + \frac{1}{2}H_2$

La couche protectrice formée sur le métal est finalement composée d'hydroxyde et d'oxyde de terres rares.

### 1.3.3 Inhibiteurs organiques

En milieu neutre ou basique, la couche formée par les inhibiteurs organiques est composée de produits de corrosion faiblement solubles et d'inhibiteurs. L'efficacité de l'inhibiteur dépend directement des propriétés structurale et chimique de la couche tridimensionnelle. En effet, la densité et la distribution des pores contrôlent le transport des espèces corrosives jusqu'à la surface du métal. La présence de la couche d'oxydes sur le métal implique que l'inhibiteur s'adsorbe aux interfaces métal/oxyde ou oxyde/électrolyte mais il peut aussi être incorporé dans la couche d'oxydes, ce qui la rend plus homogène, plus dense et donc moins poreuse [Man85]. La spectroscopie d'impédance électrochimique donne

des informations sur la diffusion de l'oxygène à travers la couche poreuse donc sur les propriétés de cette couche. Ainsi, par cette technique, on peut déterminer la porosité et l'épaisseur qui sont directement liées à l'efficacité contre la corrosion.

Mansfeld *et coll.* ont étudié l'inhibition de la corrosion de l'acier pour différents systèmes environnement/inhibiteur et ont montré par exemple une bonne efficacité avec un mélange constitué d'acide phosphonique et d'une amine à longue chaîne carbonnée, la N-oleyl-1,3-propane diamine, dans le milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 M [Man85]. Ils ont alors étudié l'influence du temps d'immersion dans la solution agressive et ont mis en évidence une augmentation de la résistance du film avec le temps qui traduit une diminution de la porosité au cours de l'immersion.

Les carboxylates ont aussi montré de bonnes propriétés de protection contre la corrosion sur l'acier. En 1997, Hefter *et coll.* ont examiné les propriétés inhibitrices en milieu neutre de monocarboxylates ( $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COO}^-$  jusqu'à  $n=17$ ) et de dicarboxylates correspondants ( $^-\text{OOC}(\text{CH}_2)_n\text{COO}^-$  jusqu'à  $n=14$ ) [Hef97]. Ils ont montré que l'efficacité dépend de la longueur de la chaîne carbonnée. Ainsi, pour un monocarboxylate avec « n » compris entre 6 et 10, l'efficacité contre la corrosion est supérieure à 99 %. Lorsque « n » est supérieur à 10, l'efficacité chute brutalement à cause d'une faible solubilité de la molécule organique dans le milieu ou de la formation de micelles en grande quantité. Les mêmes phénomènes sont observés dans le cas des dicarboxylates avec une efficacité maximum pour « n » compris entre 4 et 12.

Outre les phosphonates et les carboxylates, souvent utilisés en milieu neutre, d'autres molécules organiques montrent de bonnes propriétés inhibitrices. Notons l'exemple du 1-décylimidazole (figure I.4) étudié dans un milieu  $\text{NaCl}$  0,5 M par Deslouis *et coll.* [Des93]. Il a été montré qu'après 6 heures d'immersion dans la solution agressive, la diffusion de l'oxygène dans la couche protectrice est 280 fois moins importante que dans l'électrolyte, le film est donc très compact.

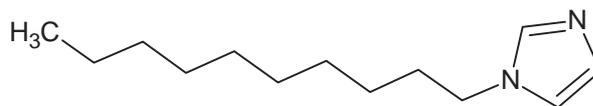


Figure I.4: Structure du 1-décylimidazole

Ces travaux sur les inhibiteurs de corrosion montrent la complexité des mécanismes d'inhibition de la corrosion due au nombre important de paramètres mis en jeu. La variabilité des systèmes métal/électrolyte/inhibiteur ne permet pas de définir un mode d'action unique des inhibiteurs. Cependant, il a été mis en évidence que le blocage de la surface active par recouvrement avec une couche formée par ou grâce aux inhibiteurs permet d'obtenir une bonne protection contre la corrosion. Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous allons voir un autre moyen de protéger la surface en utilisant les revêtements sol-gel, puis nous verrons comment associer les propriétés barrière de ces revêtements à des inhibiteurs de corrosion afin d'obtenir une efficacité plus importante.

## **2. Les revêtements sol-gel en tant que protection contre la corrosion**

Les procédés sol-gel permettent d'obtenir, par des procédés moléculaires, un gel, réseau solide emprisonnant un solvant, à partir d'un sol qui peut être soit une suspension colloïdale soit un polymère dans un solvant. La calcination de ce gel conduit alors à la formation d'oxydes (verres ou céramiques). Il existe trois catégories de procédés sol-gel : la voie « métallorganique », la voie « alcoxyde » et la voie « polymère ». La nature du sol varie selon le procédé utilisé et les paramètres de synthèse. Nous nous intéresserons ici essentiellement au procédé sol-gel par voie alcoxyde.

La première polymérisation à l'aide du procédé sol-gel par voie alcoxyde a été réalisée par Ebelmen en 1845 qui a mis en évidence « la conversion en verre solide de l'acide silicique exposé à l'air humide » [Ebe47]. Cependant, ce n'est qu'en 1939, que le premier brevet fut déposé par Geffcken et Berger sur un procédé de dépôt sol-gel par la méthode de trempage-retrait sur des verres industriels [Gef39]. Aujourd'hui, le procédé sol-gel permet de synthétiser, à basses températures, des matériaux de formes différentes (massifs, fibres, revêtements, particules...) d'une très grande pureté pour des domaines d'application multiples, tels que l'optique, l'électronique, le thermique, la chimie ou encore le biomédical.

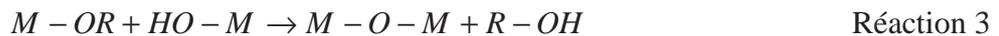
Dans cette partie, nous nous intéresserons à l'élaboration de revêtements protecteurs contre la corrosion par le procédé sol-gel par voie alcoxyde. Nous verrons dans un premier temps le principe de ce procédé ainsi que du dépôt de revêtement par la méthode de trempage-

retrait. Ensuite, nous ferons un état de l'art sur les revêtements sol-gel inorganiques puis sur les revêtements sol-gel hybrides. Enfin, la bibliographie sur l'incorporation et l'encapsulation d'inhibiteurs de corrosion dans les revêtements hybrides sera explorée.

## 2.1. Principe du procédé sol-gel

Le procédé de synthèse par voie sol-gel, souvent dit de « chimie douce » du fait des basses températures mises en œuvre, permet de former un réseau d'oxydes par succession de réactions d'hydrolyse-condensation d'alcoxydes inorganiques  $M(OR)_n$ . L'élément inorganique le plus souvent utilisé est le silicium mais il peut être remplacé par le zirconium, l'aluminium ou le titane. La polymérisation sol-gel peut se dérouler en milieu aqueux ou dans un solvant non aqueux. Nous nous intéressons ici seulement au procédé en milieu aqueux qui est le plus répandu. Les alcoxydes de silicium ne sont pas miscibles dans l'eau, il est donc nécessaire d'ajouter un co-solvant au système pour que la réaction d'hydrolyse se produise. Ce co-solvant est en général le méthanol ou l'éthanol.

Le procédé sol-gel fait intervenir une réaction d'hydrolyse (réaction 1) et plusieurs réactions de condensation qui se classent en trois catégories : la condensation par alcoxylation (avec déshydratation) (réaction 2), par oxolation (avec désalcoylation) (réaction 3) et par ololation (avec formation de ponts hydroxo) (réaction 4).



Les réactions d'hydrolyse et de condensation sont simultanées voire compétitives, elles mettent en jeu des mécanismes d'addition et de substitutions nucléophiles qui impliquent des étapes réactionnelles intermédiaires. Au début de la réaction sol-gel, le système se trouve à l'état liquide et se compose d'un mélange de monomères partiellement hydrolysés, d'oligomères et de macromolécules de petite taille. A ce stade, la solution est appelée « sol ». Après un certain temps, appelé temps de gélification, la succession des réactions d'hydrolyse et de condensation permet au sol de se transformer en gel. Le gel est alors un solide formé par le réseau solide d'oxydes dans lequel sont piégées les molécules de solvant (figure I.5).

Le temps de gélification dépend de la vitesse des réactions d'hydrolyse et de condensation. Dans le cas des alcoxydes de silicium, l'hydrolyse est lente et il est indispensable d'ajouter un catalyseur dans le système. En 1997, Asomoza *et coll.* ont mis en évidence, par la méthode de calorimétrie, l'influence du pH du sol sur les vitesses des réactions d'hydrolyse et de condensation et sur le temps de gélification [Aso97]. Ils ont montré que pour un pH neutre ( $\text{pH} = 7$ ), la réaction d'hydrolyse se produit de façon périodique toutes les 6,5 heures alors que la réaction de condensation se produit dès que l'hydrolyse a débuté. A  $\text{pH} = 3$ , la réaction d'hydrolyse est favorisée. En revanche, en milieu basique ( $\text{pH} = 9$ ), c'est la polycondensation qui est favorisée.

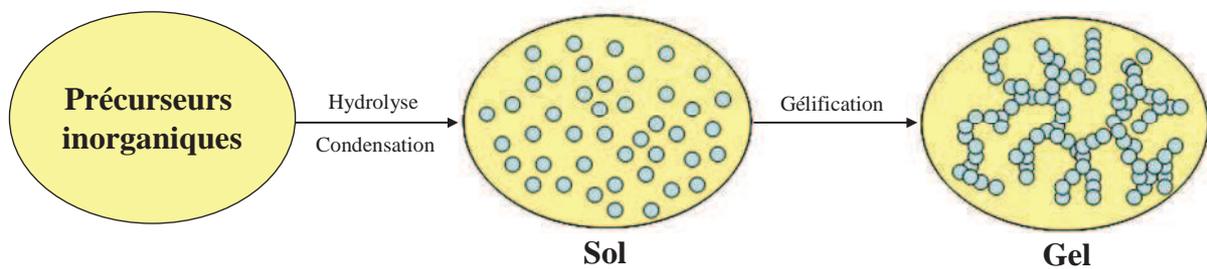


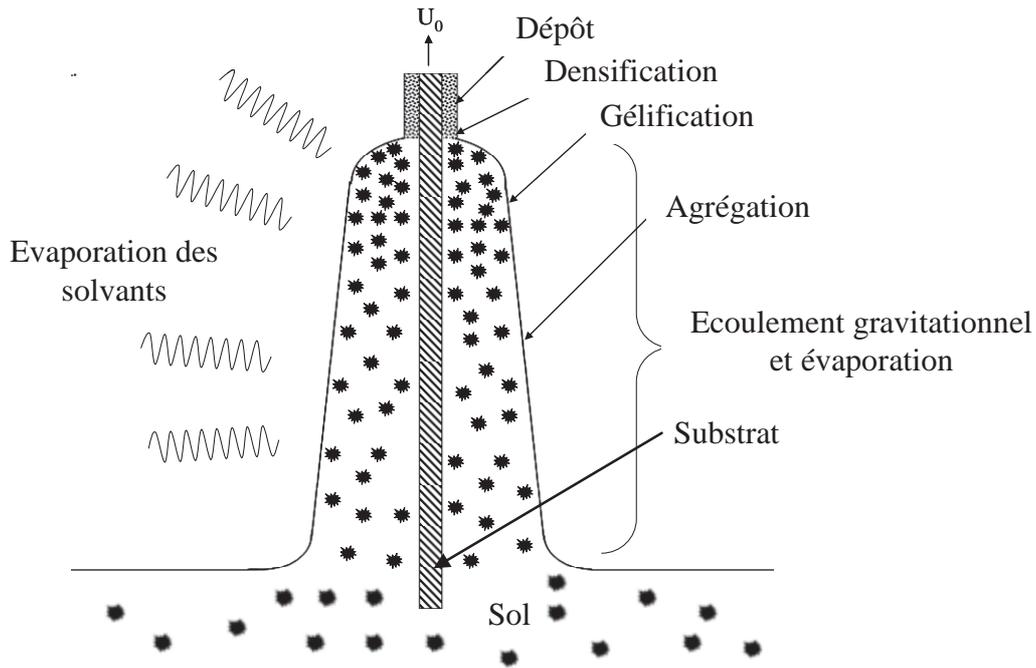
Figure I.5 : Représentation schématique du procédé sol-gel

Le gel sec est obtenu par élimination du solvant grâce à une étape de séchage au cours de laquelle la pression capillaire du liquide entraîne un effondrement de la structure qui s'accompagne d'une forte densification du matériau.

Le procédé sol-gel permet d'obtenir des matériaux de formes différents selon le procédé de mise en forme mais ici, nous nous intéresserons seulement aux revêtements obtenus par la méthode de trempage-retrait (ou dip-coating).

## 2.2. Dépôt sol-gel par la méthode de trempage-retrait

La méthode de trempage-retrait consiste à plonger le matériau à recouvrir dans le sol et à le retirer de façon verticale avec une vitesse constante. Au cours du retrait les macromolécules du sol se concentrent, suite à l'évaporation du solvant et à l'écoulement gravitationnel, s'agrègent puis se gélifient (figure I.6). Les caractéristiques du revêtement (porosité et épaisseur) dépendent alors de la composition du sol, de ses caractéristiques physicochimiques (notamment de sa composition chimique et de sa viscosité), des paramètres du trempage-retrait et du séchage.



**Figure I.6** : Schéma du dépôt des revêtements par la méthode de trempage-retrait [Bri94]

Ainsi, à partir d'un même sol, on peut faire varier l'épaisseur des revêtements en modifiant les paramètres du retrait. Ce paramètre est pris en compte dans la loi de Landau et Levich (relation I.2) qui relie l'épaisseur du revêtement ( $h_0$  en m) à la vitesse de retrait ( $U_0$  en  $\text{m.s}^{-1}$ ) pour des caractéristiques du sol données :

$$h_0 = \frac{0,94 (U_0)^{2/3}}{\frac{\eta}{LV} (g)^{1/2}} \quad \text{I.2}$$

où  $\eta$  est la viscosité du sol (Pa.s),  $LV$  la tension de surface liquide-vapeur,  $\rho$  la densité du sol et  $g$  la constante de gravité. Cette relation montre que lorsque la vitesse de retrait et/ou la viscosité augmente, les films obtenus sont plus épais.

Au cours du dépôt sol-gel sur un métal, il se crée des liaisons de Van der Waals fortes entre le réseau sol-gel et le métal. Le séchage réalisé après le dépôt permet d'obtenir des liaisons covalentes stables (Métal-O-Si) ce qui permet l'adhésion du revêtement sur le métal [Zhe05a]. Le revêtement peut alors être assimilé à une barrière physique qui protège le métal de toute agression (oxydation, corrosion...).

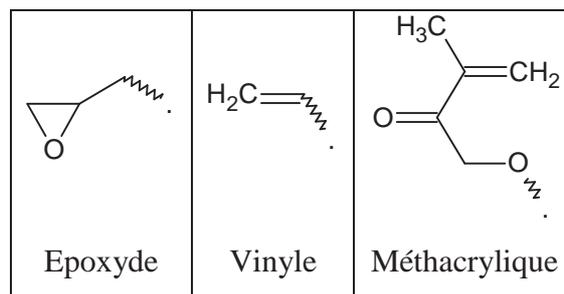
### 2.3. Revêtements sol-gel inorganiques

Selon plusieurs auteurs, les revêtements sol-gel inorganiques présentent un intérêt en termes de protection contre la corrosion des métaux [Gal98] [Vas00]. Les revêtements à base de silice sont très utilisés du fait de leur grande résistance thermique et chimique. Par exemple, Galliano *et coll.* ont obtenu en 1998 un revêtement de silice ( $\text{SiO}_2$ ) d'environ 500 nm sur un acier inoxydable par condensation du tétraéthoxysilane (TEOS) et traitement thermique à 500 °C pendant une heure après plusieurs dépôts par la méthode de trempage-retrait [Gal98]. Le revêtement obtenu est dense, dépourvu de fissures et montre d'intéressantes propriétés anticorrosion. En 2000, Vasconcelos *et coll.* ont étudié un revêtement du même type, déposé sur un acier inoxydable, et ils ont analysé l'influence du traitement thermique après le dépôt [Vas00]. Pour cela, les revêtements ont été séchés à 80 °C puis traités ou non thermiquement à 400 °C ou 600 °C. Dans le cas des revêtements traités thermiquement, les auteurs ont montré la formation d'une couche intermédiaire entre le métal et le film de silice qui conduit à une augmentation de l'épaisseur. En effet, le revêtement non traité thermiquement montre une épaisseur de 50 nm alors que les revêtements traités thermiquement à 400 °C et 600 °C ont une épaisseur de 70 et 120 nm respectivement. L'efficacité, en termes de protection contre la corrosion des revêtements obtenus, a été évaluée par le tracé des courbes de polarisation et a montré une diminution des courants de corrosion d'autant plus importante que la température du traitement thermique est élevée. Les revêtements inorganiques peuvent apporter une bonne résistance à la corrosion des métaux ; cependant, il existe deux inconvénients majeurs à leur mise en œuvre : d'une part, les températures de traitement thermique nécessaires à l'obtention de films avec de bonnes propriétés sont élevées (400 °C à 800 °C). D'autre part, l'épaisseur ne peut pas dépasser le micromètre sans que le traitement thermique ne provoque la formation de fissures. Ono *et coll.* ont mis en évidence de nombreuses fissures après le traitement thermique à 200 °C d'un revêtement de silice, d'une épaisseur d'un micromètre, obtenu après dix trempages-retraits. Ils expliquent cela par le phénomène d'expansion thermique de la silice au cours du traitement thermique [Ono04]. Comme alternative à ce problème, les auteurs ont préparé des revêtements hybrides en incorporant des polymères, par exemple du poly(vinylbutyral) (PVB) dans le film de silice. En ajoutant 0,5 % en masse de PVB dans le sol, un revêtement avec une épaisseur d'un micromètre a pu être obtenu sans fissure avec seulement six dépôts et une température de traitement thermique en dessous de 200 °C. La présence du composé organique dans le sol améliore sa flexibilité qui diminue l'aptitude à la fissure du revêtement.

De plus, les pores du revêtement sont comblés par les groupements organiques et l'étape de traitement thermique pour densifier le film n'est plus nécessaire. La mise en œuvre de revêtements hybrides est donc une alternative intéressante pour obtenir des revêtements suffisamment épais, élaborés à des températures inférieures à 200 °C et sans fissure.

## 2.4. Revêtements sol-gel hybrides

En 2010, Zheng *et coll.* ont montré, par un examen des différents travaux réalisés au cours de ces dernières années, l'influence des précurseurs organiques sur les propriétés des revêtements [Zhe10]. En effet, si les propriétés d'adhésion sur le métal, caractéristiques des revêtements céramiques, sont combinées aux propriétés de flexibilité et de densité des polymères organiques, il est possible d'obtenir des revêtements qui présentent une moins grande aptitude à la fissuration. Comme nous l'avons mentionné précédemment avec l'étude d'Ono, la première façon de combiner ces propriétés consiste à incorporer dans le sol un polymère organique sans qu'il n'y ait de liaisons covalentes entre les phases organique et inorganique, ces dernières sont alors liées par des interactions de Van der Waals [Zhe05a]. La seconde façon consiste à associer un précurseur purement inorganique  $\text{Si}(\text{OR})_4$  avec un précurseur de type organoalcoxysilane  $\text{R}'\text{Si}(\text{OR})_3$  dans lequel R' est un groupement organique. Il se forme des liaisons covalentes entre les deux types de précurseur grâce aux réactions de condensation détaillées p.24. Le précurseur purement inorganique utilisé généralement est le tétraéthoxysilane  $\text{Si}(\text{OEt})_4$  (TEOS). Les organoalcoxysilanes utilisés contiennent le plus souvent les groupements époxyde, vinyle ou méthacrylique (figure I.7).



**Figure I.7 :** Groupements organiques classiques présents dans les organoalcoxysilanes utilisés pour la mise en œuvre de revêtements sol-gel hybrides

Liu *et coll.* ont étudié les propriétés anticorrosion de revêtements hybrides, formulés à partir de ces trois organoalcoxysilanes et du tétraéthoxysilane, déposés sur un alliage d'aluminium et séché à 80 °C pendant six heures [Liu05]. Le tracé des courbes de polarisation dans une solution de chlorure de sodium 3,5 % en masse montre que les courants de corrosion sont entre trente et trois cents fois plus petits avec l'utilisation des revêtements hybrides par rapport au métal nu. Le revêtement formulé à partir d'un précurseur de type vinyle possède la meilleure efficacité. Les tests au brouillard salin confirment les résultats obtenus.

Chou *et coll.* ont mis au point un revêtement hybride à partir du tétraéthoxysilane et d'un composé de type méthacrylique, le (3-(méthacryloxy)propyl)triméthoxysilane (MAP), sur un acier inoxydable avec un rapport TEOS:MPS de 90:10 [Cho03]. Un traitement thermique pendant 30 minutes à 300 °C est réalisé après le dépôt. Les clichés MEB des revêtements obtenus montrent une bonne homogénéité et l'absence de fissures. L'épaisseur, mesurée par ellipsométrie, est d'environ 200 nm. La flexibilité du revêtement est évaluée en traçant les courbes de polarisation sur l'acier revêtu déformé par flexion. La comparaison avec la courbe de polarisation obtenue pour l'acier revêtu non déformé ne montre aucune différence. Ceci indique qu'aucune fissure n'est apparue lors de la déformation du matériau. Le tracé des courbes de polarisation réalisé après immersion dans une solution de NaCl montre la protection du métal par le revêtement sol-gel hybride. Le revêtement forme donc une barrière physique qui limite la diffusion des espèces actives jusqu'à la surface du métal.

Ces deux exemples montrent que l'incorporation d'un organoalcoxysilane dans les revêtements sol-gel par création de liaisons covalentes améliore les propriétés anticorrosion de ces revêtements aussi bien sur un alliage d'aluminium que sur un acier inoxydable. En effet, la diffusion des espèces agressives dans le revêtement est réduite du fait de l'augmentation de l'épaisseur du revêtement et de la diminution des fissures. La corrosion du substrat est ainsi ralentie grâce à la formation de cette barrière physique entre le métal et le milieu agressif.

Le cas de l'acier au carbone, métal utilisé dans cette étude, est relativement différent de ce qui a été présenté jusqu'ici ; ce métal se corrode facilement en solution aqueuse et sa protection par les revêtements sol-gel est de ce fait plus difficile. Pepe *et coll.* ont étudié la protection d'un acier au carbone par un revêtement sol-gel formulé à partir du tétraéthoxysilane et du méthyltriéthoxysilane [Pep05]. Ces auteurs ont combiné les propriétés barrière des revêtements sol-gel à une protection active par l'incorporation de particules de

zinc dans le revêtement. Le zinc est connu pour agir comme anode sacrificielle. Les résultats obtenus par spectroscopie d'impédance électrochimique montre une détérioration de la protection contre la corrosion avec l'incorporation des particules dans le revêtement. Ces auteurs ont expliqué cela par la création de défauts dans le revêtement au cours du dépôt dus à la présence des particules de zinc, l'effet barrière du revêtement s'est donc trouvé altéré.

Malgré les résultats peu probants obtenus sur l'acier au carbone, l'idée de combiner les propriétés barrière du revêtement à une protection active est intéressante à développer. Elle est par ailleurs largement mise en œuvre sur d'autres métaux pour leur protection à long terme. En effet, nous avons vu que les revêtements sol-gel représentent une alternative intéressante pour protéger de la corrosion certains métaux comme l'acier inoxydable ou les alliages d'aluminium. Cependant, les études décrites ne s'intéressent pas aux phénomènes qui se produisent à très long terme lorsque des défauts, tels que des fissures, se développent dans le revêtement et que le métal n'est plus protégé. Zheludkevich *et coll.* ont étudié, à l'aide de la spectroscopie d'impédance électrochimique, la dégradation d'un revêtement sol-gel de type époxy qui contient des nanoparticules de zircone déposé sur un alliage d'aluminium 2024 [Zhe05b]. Ces auteurs ont montré qu'au début de l'immersion, deux phénomènes différents sont mis en évidence sur les diagrammes d'impédance. Le premier, pour des fréquences supérieures à  $10^5$  Hz, est attribué à la résistance de l'électrolyte alors que le second correspond à la résistance des pores dans le revêtement. Après 50 heures d'immersion, une constante de temps apparaît sur le diagramme d'impédance à basse fréquence et est attribuée à la résistance de la couche d'oxydes, naturellement présente sur l'alliage d'aluminium. L'apparition de cette résistance met en évidence la formation de fissures dans le revêtement sol-gel qui permettent à l'électrolyte d'atteindre cette couche plus rapidement. Enfin, après 196 heures d'immersion, une dernière constante de temps attribuée à la corrosion du métal est mise en évidence à 0,1 Hz. Les solutions pour améliorer les propriétés anticorrosion des revêtements sol-gel consistent à incorporer des inhibiteurs de corrosion qui pourront être libérés en cas d'endommagement du revêtement.

## **2.5. Ajout d'inhibiteurs de corrosion dans les revêtements sol-gel hybrides**

Lorsqu'une rayure ou un autre défaut se produit sur un revêtement sol-gel, le métal n'est plus protégé de la corrosion. Afin de palier ce problème, il est d'usage d'incorporer des inhibiteurs de corrosion dans le revêtement afin que ceux-ci puissent interagir avec le substrat

métallique et le protéger au niveau de la blessure. Pour cela, il est nécessaire que l'inhibiteur soit introduit dans le sol sans perturber le processus de formation du revêtement, qu'il reste dans sa forme active et qu'il soit libéré facilement en cas d'altération du revêtement. Il existe deux façons d'ajouter les inhibiteurs au système sol-gel : par incorporation directement dans le sol ou par l'intermédiaire de nano-réservoirs dispersés dans le sol.

### **2.5.1. Incorporation des inhibiteurs directement dans le sol**

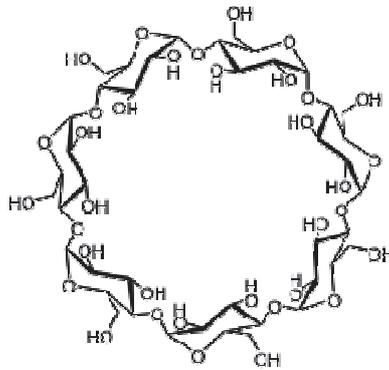
Les premières études réalisées sur l'ajout d'inhibiteurs de corrosion dans les revêtements sol-gel concernaient l'incorporation de composés inorganiques et notamment des sels de cérium qui présentent de bonnes propriétés en solution. En 2004, Garcia-Heras *et coll.* ont incorporé du nitrate de cérium hexahydraté dans un revêtement sol-gel hybride à base d'alcoxysilanes et d'organoalcoxysilanes avec un groupement organique méthacrylique [Gar04]. Les revêtements sol-gel ont été déposés sur du zinc et séchés à 40 °C pendant six heures. Les propriétés anticorrosion de ces revêtements ont été étudiées par spectroscopie d'impédance électrochimique. Les résultats obtenus montrent que l'ajout de cérium permet de protéger la surface du métal par précipitation de sel de cérium insoluble dans la zone altérée du revêtement.

Sheffer *et coll.* ont montré que l'incorporation de l'acide phénylphosphonique dans un revêtement sol-gel déposé sur l'aluminium améliore la protection contre la corrosion d'un revêtement sol-gel formulé à partir du phényltriméthoxysilane [She04]. L'ion phosphonate et ses dérivés organiques sont connus pour protéger l'aluminium de la corrosion. Le revêtement sol-gel formulé à partir du phényltriméthoxysilane, du fait de son fort caractère hydrophobe, possède des propriétés barrière intéressantes et plus importantes que celle des revêtements formulé à partir du tétraéthoxysilane (TEOS) et du méthyltriméthoxysilane. Le phénylphosphonate est piégé dans la matrice sol-gel obtenue à partir du phényltriméthoxysilane par création d'interactions  $\pi$  et il se produit alors un effet synergique entre la protection de l'inhibiteur et du revêtement qui renforce la protection contre la corrosion. En revanche, l'incorporation de cet inhibiteur dans un revêtement sol-gel formulé à partir du TEOS n'est possible que lorsque le film contient un groupement ammonium (la réaction sol-gel est alors réalisée avec le TEOS et du chlorure de N-triméthoxysilylpropyl-N,N,N-triméthyl ammonium) et n'améliore pas la protection contre la corrosion. Les résultats obtenus par Sheffer *et coll.* montrent que lors de l'incorporation directe des inhibiteurs dans le

sol, des interactions entre la matrice sol-gel et l'inhibiteur sont nécessaires pour obtenir un effet synergique et améliorer la protection contre la corrosion.

### 2.5.2. Incorporation des inhibiteurs par l'intermédiaire de nano-réservoirs dispersés dans le sol

Les nano-réservoirs sont utilisés afin de piéger les molécules inhibitrices et de contrôler leur libération en cas d'endommagement du revêtement. Nous allons voir dans cette partie deux exemples de nanoréservoirs : la  $\beta$ -cyclodextrine (figure I.8) et les nanoparticules de zircon [Khr04] [Khr05] [Zhe05b] [Zhe05c].



$\beta$ -cyclodextrine

**Figure I.8 :** Nanoréservoir utilisé pour l'encapsulation d'inhibiteurs de corrosion dans les revêtements sol-gel [Khr04] [Khr05]

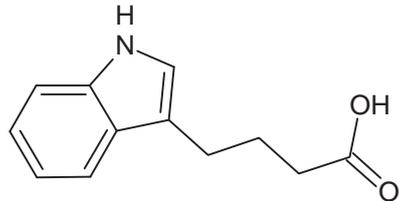
La  $\beta$ -cyclodextrine peut former des complexes avec des inhibiteurs de corrosion. Khramov *et coll.* ont, de cette façon, encapsulé du mercaptobenzothiazole ou du mercaptobenzoimidazole dans une  $\beta$ -cyclodextrine puis l'ont incorporée dans un sol hybride de type époxyde qu'ils ont déposé sur un alliage d'aluminium [Khr04]. Les revêtements ainsi obtenus ont une épaisseur de 1 à 1,5  $\mu\text{m}$ . La capacité de stockage et de libération des inhibiteurs encapsulés est déterminée par la technique de l'électrode vibrante. Après avoir réalisé un défaut artificiel dans le revêtement, les mesures électrochimiques montrent que l'ajout du mercaptobenzoimidazole encapsulé limite très fortement l'activité corrosive même après 8 jours d'immersion dans la solution agressive. Lorsque le mercaptobenzothiazole encapsulé est ajouté dans le revêtement, la corrosion se développe et atteint son maximum

d'activité entre 1 et 3 heures d'immersion. Elle diminue ensuite et atteint son plus bas niveau après 24 heures. Ce phénomène révèle les propriétés d'auto-cicatrisation apportées par cet inhibiteur.

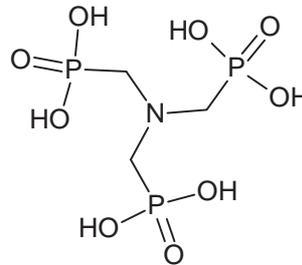
La spectroscopie d'impédance électrochimique est une technique largement utilisée pour déterminer les propriétés de protection à long terme d'un revêtement sol-gel dans lequel sont incorporés des nanoréservoirs d'inhibiteurs de corrosion. Cette mesure est considérée comme non-destructive car elle utilise des petits signaux ce qui permet de suivre l'évolution du système au cours du temps. Zheludkevich *et coll.* ont caractérisé par spectroscopie d'impédance électrochimique l'évolution dans le temps d'un revêtement sol-gel hybride, comportant des groupements époxydes, et chargé en nanoparticules de zircone déposé sur un alliage d'aluminium [Zhe05b]. L'incorporation des nanoparticules de zircone non dopées, d'une taille d'environ 50 nm et réparties de façon homogène, améliore les propriétés barrière du revêtement sol-gel formulé à partir du TEOS et d'un organoalcoxysilane contenant un groupement époxyde. Ils ont aussi étudié l'influence du dopage des nanoparticules de zircone par du cérium. L'incorporation des nanoparticules de zircone dopées avec 0,5 % en masse de cérium, améliore la protection contre la corrosion à court et à long termes. Avec une concentration trop importante en ions cérium (1 % en masse), les propriétés barrière du revêtement sont dégradées mais la protection contre la corrosion à long terme est conservée. La composition de ce revêtement sol-gel qui contient les nanoparticules de zircone dopées avec 1 % en masse d'ions cérium a été évaluée avant et après immersion par analyse XPS. Après l'immersion, les pics associés à la présence de cérium III et IV dans le revêtement initial ne sont plus mis en évidence. Les auteurs interprètent ce résultat par la libération des ions cérium du revêtement au cours de l'immersion, les nanoparticules de zircone jouant alors le rôle de nano-réservoirs.

Ces études soulignent que les revêtements sol-gel sont une alternative très prometteuse aux traitements à base de chromates sur de nombreux métaux. Cependant, la protection de l'acier au carbone par les revêtements sol-gel reste peu étudiée à cause de sa forte corrodabilité qui le rend plus difficile à protéger. En revanche, les revêtements organiques (par exemple de type époxyde) constituent une protection efficace contre la corrosion de l'acier au carbone. Dans des études récentes, Hang *et coll.* se sont intéressés d'une part, au renforcement des propriétés barrière des revêtements de type époxyde en incorporant une argile, la montmorillonite et d'autre part, à la protection de l'acier par l'ajout d'inhibiteurs de corrosion dans le système. La montmorillonite joue alors le rôle de réservoir pour les molécules inhibitrices [Han07] [Tru08] [Han10]. La montmorillonite est une argile avec une

structure en feuillets chargés négativement. La charge des feuillets est compensée par la présence de cations ( $\text{Na}^+$  et/ou  $\text{Ca}^{2+}$ ) dans l'espace entre les feuillets. Sa capacité d'échange d'ions permet d'intercaler entre les feuillets des inhibiteurs de corrosion. De cette façon, Hang *et coll.* ont intercalé, entre les feuillets de la montmorillonite, un acide carboxylique (l'acide indole-3 butyrique) (IBA) et un acide phosphonique (l'acide aminotriméthylphosphonique) (ATMP) (figure I.9), composés connus pour leurs propriétés inhibitrices de la corrosion. L'intercalation a lieu par échange d'ions entre les cations interfoliaires et les cations ammonium des deux acides. Ils ont montré que l'incorporation de 2 % de montmorillonite modifiée améliorerait les propriétés barrière et que ces propriétés étaient conservées même après des temps d'immersion long (jusqu'à 140 jours avec l'acide indole-3 butyrique dans une solution de  $\text{NaCl}$   $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ ).



Acide indole-3 butyrique (IBA)



Acide aminotriméthylphosphonique (ATMP)

**Figure I.9 :** Inhibiteurs de corrosion utilisés par Hang *et coll.* [Han07] [Tru08]

[Han10]

En s'appuyant sur ces derniers travaux, le but de cette thèse a été d'incorporer dans les revêtements sol-gel un matériau qui pourrait d'une part, améliorer les propriétés barrière de ces revêtements et d'autre part, être fonctionnalisé par des inhibiteurs de corrosion. Nous avons choisi d'utiliser le talc. Dans la dernière partie de ce chapitre, un état de l'art sur ce minéral ainsi que ses possibilités de fonctionnalisation est présenté.

### 3. Talc et phyllosilicates de type talc fonctionnalisés

Cette dernière partie bibliographique concerne l'étude du talc et sa fonctionnalisation par des molécules organiques. Dans un premier temps, la structure, les propriétés et l'utilisation du talc en tant que charge seront décrites. Ensuite, un état de l'art sur la synthèse

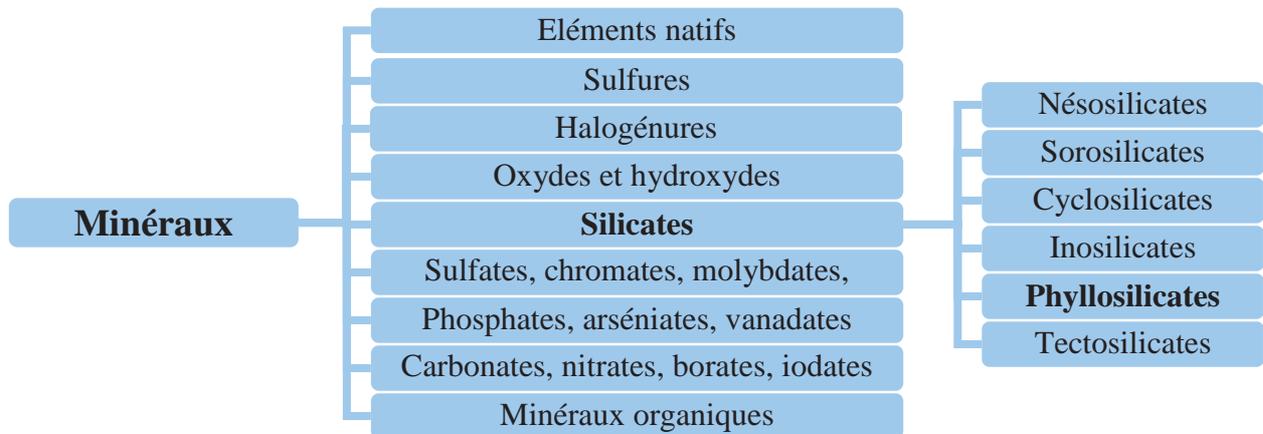
de phyllosilicates de type talc sera présenté et enfin les différentes possibilités d'obtention de phyllosilicates de type talc fonctionnalisés seront analysées.

### 3.1. Le talc

Le talc est un matériau lamellaire largement utilisé dans l'industrie. Par l'étude de sa structure, nous allons voir en quoi ce matériau est intéressant pour son utilisation en tant que charge dans les revêtements sol-gel.

#### 3.1.1. Structure et propriétés du talc

Le talc est un minéral qui appartient à la famille des silicates et plus particulièrement à celle des phyllosilicates. Les silicates sont une des neuf familles de minéraux naturels, ils constituent 97 % de la croûte terrestre (figure I.10). Ce sont des composés dérivant de la silice  $\text{SiO}_2$ . On compte six catégories de silicates dont les phyllosilicates qui sont des silicates lamellaires construits par empilement de couches tétraédriques et octaédriques.

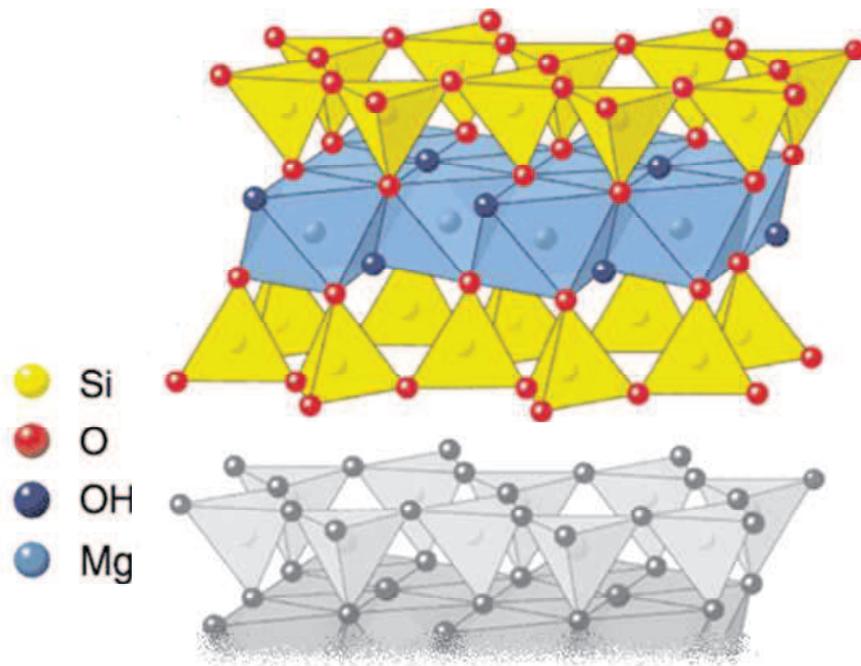


*Figure I.10 : Représentation schématique du classement des minéraux naturels et des silicates*

Les tétraèdres des phyllosilicates sont composés d'un atome de silicium, au centre du tétraèdre, relié à quatre atomes d'oxygène aux sommets, trois partagés avec d'autres tétraèdres et un partagé avec un octaèdre. Les octaèdres comportent un cation central tel que l'aluminium, le magnésium, le fer, le titane ou le lithium et un atome d'oxygène à chaque sommet. L'empilement de ces couches forme des feuillets de différents types :

- TO ou 1:1 : le feuillet est formé d'une couche d'octaèdres et d'une couche de tétraèdres (la kaolinite et la serpentine par exemple).
- TOT ou 2:1 : deux couches de tétraèdres encadrent une couche d'octaèdre (le talc, le mica, la montmorillonite, etc).
- TOT:O ou 2:1:1 : trois couches formant un feuillet TOT et une couche d'octaèdres isolé (la chlorite par exemple).

Le talc est un phyllosilicate de formule chimique  $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$  dont la structure est de type 2:1 [Ray73] [Gie79] [Per81] [Ble90]. Le feuillet élémentaire est composé d'une couche centrale d'octaèdres  $MgO_4(OH)_2$  prise en sandwich entre deux couches de tétraèdres  $SiO_4$  (figure I.11). L'empilement des feuillets élémentaires constitue les particules de talc de forme plaquettaire. La taille d'une plaquette de talc (constituée par quelques milliers de feuillets élémentaires) varie d'environ 1  $\mu m$  à plus de 100  $\mu m$  en fonction du gisement.



**Figure I.11** : Structure du talc

A l'intérieur des feuillets élémentaires, les atomes sont liés par des liaisons covalentes alors que ces feuillets sont liés entre eux par des interactions de Van der Waals. L'énergie de surface basale des feuillets est faible, ce qui leur permet de pouvoir glisser facilement les uns sur les autres. Du fait de cette particularité, le talc possède des propriétés lubrifiantes intéressantes. En revanche, l'énergie de surface latérale est très importante et ceux-ci ne

peuvent pas s'exfolier [Alc86]. Compte-tenu de sa structure, le talc est un matériau inerte et hydrophobe. En effet, les surfaces basales des feuillets, qui représentent 90 % de la surface totale [Bre05], sont composées uniquement de liaisons siloxane (Si-O-Si) qui sont des liaisons particulièrement stables et inertes. Ces liaisons ne possèdent pas de propriétés de donneur d'électrons nécessaires pour la formation de liaison hydrogène avec l'eau [Sch90].

La formule chimique du talc ( $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ) correspond à une composition idéale. En réalité, la fracture des feuillets laissent place à des groupements silanol (-Si-OH) sur les surfaces latérales. Grâce à la présence de ces groupements, les surfaces latérales du talc constituent les seuls sites réactifs du matériau. De plus, le talc naturel comporte le plus souvent des substitutions de cations dans les sites tétraédriques (le fer (III) ou l'aluminium (III) peuvent remplacer le silicium) ou octaédriques (les cations de magnésium peuvent être substitués par le fer (II), le cobalt (II) ou le nickel (II) par exemple) mais aussi des groupements hydroxyde par du fluor [Hem77] [Mar99] [Pet04] [Mar06]. Outre les substitutions, le talc à l'état naturel est souvent associé à un autre minéral, la chlorite. La chlorite est un phyllosilicate de type TOT:O, sa structure est très proche de celle du talc : chaque feuillet élémentaire est composé d'un feuillet de type talc et d'une couche de type brucite ( $\text{Mg}_3(\text{OH})_6$ ). La présence de chlorite, matériau plus réactif et moins hydrophobe que le talc, a une influence sur les propriétés d'un échantillon de talc naturel [Yvo02].

Le talc est utilisé dans des domaines industriels variés tels que la papeterie, les polymères, les peintures, l'alimentation, les céramiques, les engrais ou encore la cosmétique. La structure lamellaire du talc explique qu'il soit doux au toucher et souvent utilisé comme lubrifiant ; elle lui confère aussi d'intéressantes propriétés barrière et lui permet d'être efficace en tant que renfort thermique ou mécanique. L'objectif de ce travail de thèse est d'utiliser ce matériau pour ses propriétés barrière, nous nous intéresserons donc plus particulièrement à cette propriété.

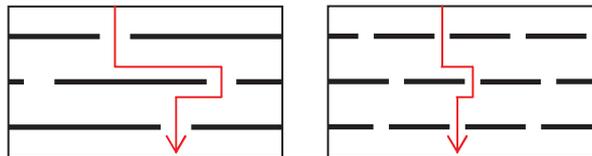
### ***3.1.2. Utilisation du talc en tant que charge***

Du fait de ses propriétés barrière intéressantes, le talc peut constituer un obstacle physique qui limite la diffusion des gaz et des fluides lorsqu'il est incorporé comme charge dans une matrice. Cette propriété a largement été utilisée dans le domaine des polymères. En effet, les propriétés barrière des polymères organiques n'atteignent pas celle du verre ou des

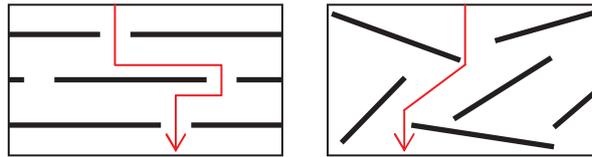
métaux pour une même épaisseur, l'incorporation de charges lamellaires inorganiques tels que les argiles ou le talc a alors été étudiée et envisagée.

En 1998, Sekelik *et coll.* ont étudié l'influence de la dispersion de talc (19 % en volume) dans un polymère dédié à l'emballage, le polyéthylène téréphtalate, sur un flux d'oxygène qui le traverse [Sek98]. Ils ont montré que la barrière à l'oxygène augmentait d'un facteur 3 avec l'utilisation du talc. Plus tard, Médéric *et coll.* se sont intéressés à la dispersion de talc dans le polyéthylène et le polyamide [Med03]. Le polyéthylène connaît de nombreuses applications industrielles du fait de son faible coût. Cependant, il est très perméable aux hydrocarbures ce qui restreint ses applications dans le domaine pétrolier. Médéric *et coll.* se sont intéressés à l'incorporation dans ce polymère de talcs de différentes provenances avec des fractions volumiques allant de 0 à 22 %. Dans tous les cas, ils ont montré que l'utilisation des plaquettes de talc entraîne une diminution de la perméabilité. Un autre exemple concerne l'utilisation de talc dans un copolymère utilisé pour la fabrication de câbles électriques, l'éthylène-vinyl acétate [Cle05]. Dans ce cas-là, l'intérêt du talc est d'ignifuger le copolymère. En effet, pour se propager, le feu a besoin d'oxygène et les plaquettes de talc vont limiter sa diffusion, ce qui rend le matériau ininflammable.

Les propriétés barrière du talc dépendent de différents paramètres et notamment du facteur de forme des particules de talc (longueur des plaquettes par rapport à leur épaisseur), de leur concentration et du mode de dispersion dans la matrice polymère. L'effet barrière est dû à la formation de chemins tortueux qui augmentent le temps de diffusion des espèces à travers la matrice [Cro07]. Plus le chemin est tortueux, plus l'effet barrière est important. Nous voyons par exemple sur la figure I.12 que l'augmentation du facteur de forme augmente la tortuosité et donc l'effet barrière. De même, la figure I.13 montre que l'orientation des plaquettes influence le chemin de diffusion, la meilleure tortuosité est obtenue lorsque les plaquettes sont orientées parallèlement au plan du film.



**Figure I.12** : Représentation schématique de l'influence du facteur de forme des particules sur la tortuosité [Cro07]



**Figure I.13** : Représentation schématisée de l'influence de l'orientation des particules sur la tortuosité [Cro07]

Ainsi, le talc confère de bonnes propriétés barrière lorsqu'il est incorporé dans les polymères organiques. Il est donc possible d'imaginer qu'il en sera de même dans les revêtements sol-gel. Cependant, afin d'obtenir une répartition homogène des plaquettes de talc dans les revêtements sol-gel, il sera nécessaire d'avoir tout d'abord la meilleure dispersion possible dans le sol précurseur. La taille moyenne des particules de talc est très variée selon sa provenance géographique mais elle est la plupart du temps supérieure au micromètre [Com04]. En outre, la mesure de l'angle de contact de l'eau sur le talc donne des valeurs qui avoisinent les 80 degrés ce qui est caractéristique d'un matériau hydrophobe [Sch90]. Cette taille importante, associée au fort caractère hydrophobe sont des freins à la mise en suspension. En effet, lorsque le talc est dispersé dans une solution aqueuse, la majeure partie des particules flotte et il se forme un système air/talc/liquide à la surface [Zbi02]. Parmi les moyens utilisés pour palier ce problème, on notera l'utilisation d'agents dispersants, tels que les carboxyméthylcelluloses (CMC) [Bac06]. La dispersion peut aussi être améliorée en modifiant la morphologie des particules et notamment leur facteur de forme. Le broyage des particules de talc permet d'augmenter la contribution des surfaces latérales, sur lesquelles sont présentes les liaisons silanol, et donc le caractère hydrophile du matériau [Zbi05].

Le fort caractère hydrophobe et la grande taille des particules de talc naturel sont des inconvénients majeurs à leur dispersion dans les matrices sol-gel. Il existe une alternative qui consiste à réaliser la synthèse de matériaux, que nous appellerons phyllosilicates de type talc, très proches structuralement du talc mais qui ne possèdent pas les inconvénients précédemment cités.

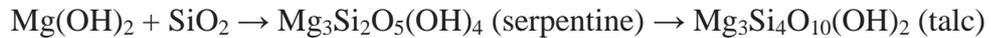
### 3.2. Synthèse de phyllosilicates de type talc

Dans les années 30, des premiers essais de synthèse du talc par voie hydrothermale à partir d'un mélange de deux oxydes MgO et SiO<sub>2</sub> ont été réalisés. En 1938 et 1939, Jander *et*

*coll.* ont constaté qu'une synthèse hydrothermale de ces deux oxydes pour des températures allant de 300 °C à 600 °C menait à la formation du talc ( $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ) et de la serpentine ( $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ) [Jan38] [Jan39]. Ils ont alors effectué des synthèses en faisant varier le pourcentage molaire des oxydes et ont obtenu différentes solutions solides :

- Pour  $\text{MgO} (\%) > 60$ , ils ont obtenu de la serpentine et de l'hydroxyde de magnésium ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ )
- Pour  $42 < \text{MgO} (\%) < 60$ , de la serpentine et du talc
- Pour  $\text{MgO} (\%) < 42$ , du talc et de l'oxyde de silicium en excès ( $\text{SiO}_2$ ).

Dans les années 80, Muraishi *et coll.* ont proposé un mécanisme de cette synthèse. Pour eux la serpentine est un intermédiaire réactionnel dans la formation du talc [Mur81] [Mur88].



L'obtention de la serpentine à partir des réactifs ainsi que celle du talc à partir de la serpentine se produirait de la même façon : dans un premier temps, la silice solubilisée serait adsorbée par chimisorption (formation de liaisons Si-O-Mg) à la surface de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  (ou de la serpentine) puis il se formerait des nanocristaux de serpentine (ou de talc) qui croîtraient au fur et à mesure de la réaction.

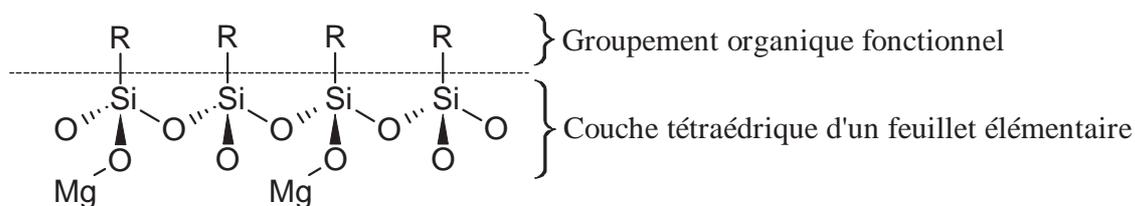
Plus récemment, Martin *et coll.* [Mar06/73] [Mar06/74] [Mar06/76] se sont inspirés des travaux de Decarreau sur la stévensite, la kérolite et le talc pour optimiser la synthèse de phyllosilicates de type talc [Dec89]. Ces travaux ont fait l'objet du dépôt de trois brevets. Les synthèses réalisées dans le cadre de cette thèse s'appuient plus particulièrement sur le protocole développé dans un de ces trois brevets. Ces travaux montrent qu'il est possible de synthétiser des phyllosilicates de magnésium de type talc tout en contrôlant leurs propriétés. En faisant varier les paramètres de synthèse et notamment la température, il est possible d'obtenir des matériaux de taille nanométrique, changeant le rapport surface latérale sur surface basale (surface hydrophile/surface hydrophobe). Le contrôle de ce rapport devrait permettre de disperser plus facilement les particules dans les sols précurseurs de la réaction sol-gel.

### 3.3. Fonctionnalisation

Les matériaux hybrides organique/inorganique à matrice de type talc sont étudiés depuis une trentaine d'années. Selon la fonctionnalité organique apportée, ces matériaux sont utilisés comme barrières environnementales (ils peuvent absorber certains polluants), comme charges dans les polymères, comme supports catalytiques ou encore comme capteurs chimiques [Ukr97]. L'objectif de ce travail de thèse est d'utiliser ces matériaux dans le domaine de la protection contre la corrosion en fonctionnalisant le talc par des inhibiteurs de corrosion organique. Les différentes possibilités de fonctionnalisation de ce matériau à l'aide de groupements organiques sont abordées dans cette partie. A ce jour, il existe dans la bibliographie deux alternatives, la première consiste à synthétiser en une seule étape des phyllosilicates de type talc fonctionnalisés et la seconde à effectuer le greffage covalent de molécule organique sur le talc.

#### 3.3.1. Synthèse de phyllosilicates de type talc fonctionnalisés

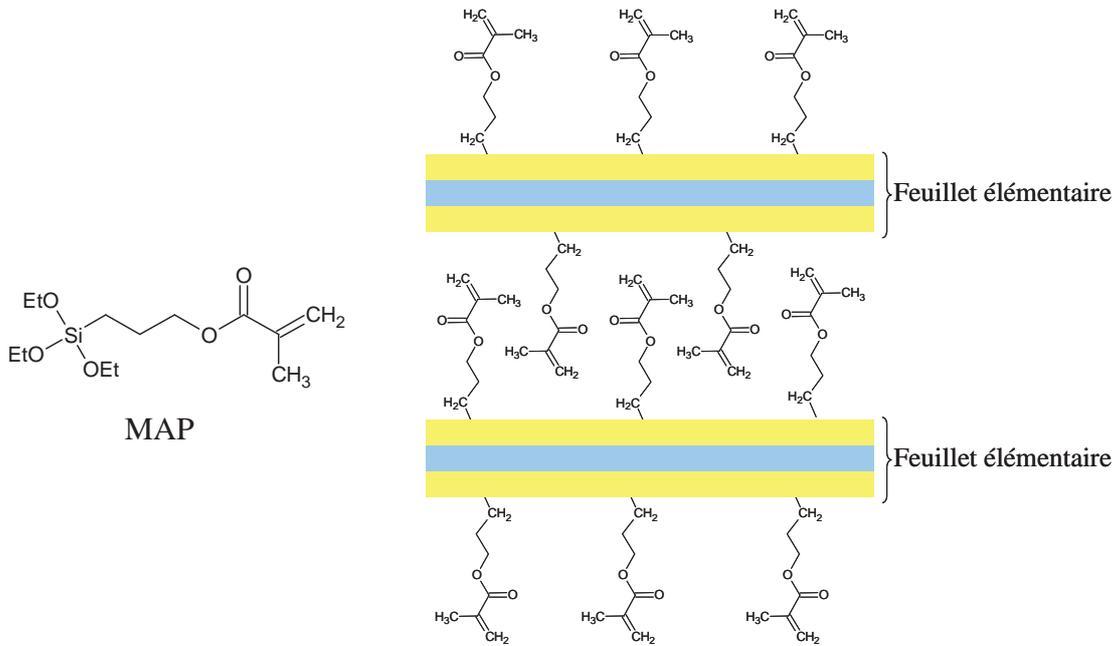
La synthèse de phyllosilicates de type talc fonctionnalisés consiste à formuler en une seule étape un matériau lamellaire dont le feuillet élémentaire est identique à celui du talc à la différence près que des groupements organiques fonctionnels sont fixés sur les atomes de silicium des couches tétraédriques (figure I.14)



**Figure I.14 :** Représentation schématique de la couche tétraédrique des phyllosilicates de type talc fonctionnalisés

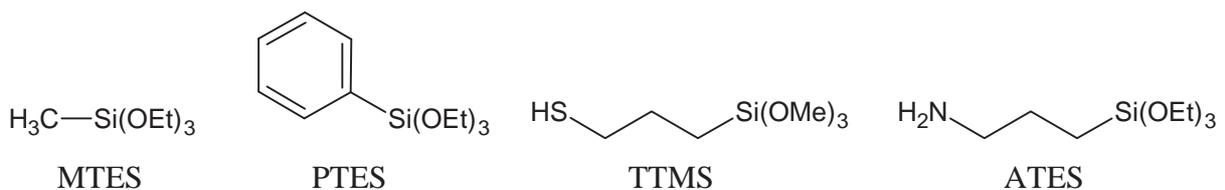
La synthèse se produit par hydrolyse et condensation selon le procédé sol-gel d'un organosilane en présence d'un précurseur de magnésium (du chlorure de magnésium par exemple). Un organosilane est un composé de formule générale  $R'_nSi(R)_{(4-n)}$  ( $n = 1, 2$  ou  $3$ ) où  $R$  est un groupement hydrolysable et  $R'$  est un groupement organique non hydrolysable. Nous nous intéressons ici seulement aux organoalcoxy-silanes dont le groupement hydrolysable est un alcoxyde  $-OR$  (le plus souvent  $-OEt$  ou  $-OMe$ ).

En 1995, Fukushima *et coll.* ont réalisé une synthèse de ce type à partir de chlorure de magnésium et d'un organoalcoxysilane, le (3-(méthacryloxy)propyl)triéthoxysilane (MAP) dissous dans le méthanol [Fuk95]. Ils ont obtenu à température ambiante un matériau avec une structure de type talc qui contient les groupements fonctionnels  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{CCH}_3=\text{CH}_2$  (figure I.15).



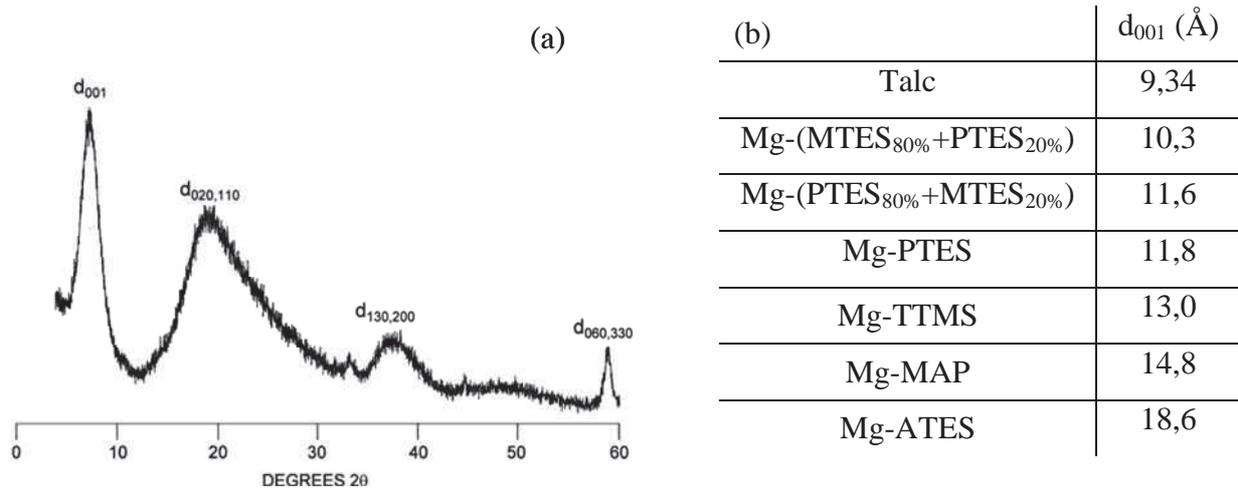
**Figure I.15 :** Formule développée du MAP et Structure du phyllosilicate de type talc synthétisé par Fukushima *et coll.* [Fuk95] en une étape

De la même façon, Burkett *et coll.* ont obtenu en 1997 des phyllosilicates de magnésium avec des fonctionnalités différentes. Les organoalcoxysilanes utilisés pour la synthèse sont le méthyltriéthoxysilane (MTES), le phényltriéthoxysilane (PTES), le (3-mercaptopropyl)triméthoxysilane (TTMS), le (3-aminopropyl)-triéthoxysilane (ATES) (figure I.16) et le (3-(méthacryloxy)propyl)triméthoxysilane [Bur97].



**Figure I.16 :** Organoalcoxysilanes utilisés par Burkett *et coll.* [Bur97]

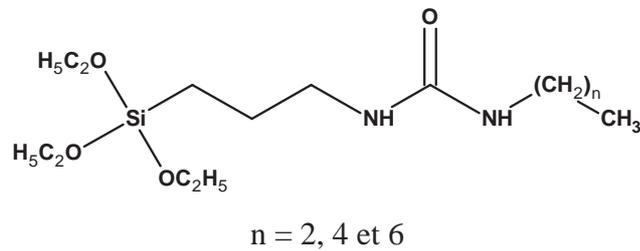
Les diagrammes de diffraction des rayons X des matériaux hybrides obtenus montrent la présence de la structure du talc mais les pics sont larges et peu intenses ce qui indique un certain désordre dû à la présence des fragments organiques, la cristallinité du matériau est faible. L'importante augmentation de la distance interlamellaire (entre 18,6 et 10,3 Å) par rapport à celle du talc naturel (9,34 Å) indique la présence de groupements organiques entre les feuillets (figure I.17).



**Figure I.17 :** (a) Diagramme de diffraction des rayons X du phyllosilicate de type talc fonctionnalisé obtenu à partir de PTES et (b) distances interlamellaires des différents matériaux obtenus par Burkett et coll. [Bur97]

Outre la diffraction des rayons X qui donne des informations sur la cristallinité des matériaux, la RMN à l'état solide du silicium est une technique largement utilisée pour déterminer le taux de condensation et donc le rendement qualitatif de la synthèse. En 1998, Whilton *et coll.* ont utilisé cette technique pour caractériser des phyllosilicates de magnésium fonctionnalisés par différents organoalcoxysilanes [Whi98]. Les spectres RMN CP-MAS  $^{29}\text{Si}$  obtenus pour les différents matériaux montrent la présence de trois pics qui correspondent à trois environnements différents pour les atomes de silicium  $\text{Si}^*$  contenus dans la structure  $(\text{RSi}^*(\text{OMg})(\text{OSi})_n(\text{OH})_{2-n})$  avec  $n = 0, 1$  ou  $2$ . Le silicium est donc lié à 2, 1 ou aucun hydroxyde. Lorsque la condensation est totale, aucun hydroxyde n'est présent dans la structure, tous les atomes de silicium ont le même environnement  $\text{RSi}^*(\text{OMg})(\text{OSi})_2$ . La présence des trois pics montre que la condensation n'est pas totale et donc que la matrice hôte des composés obtenus ne correspond pas à la structure idéale du talc.

Fonseca *et coll.* ont pu améliorer les taux de condensation et la cristallinité des phyllosilicates de type talc fonctionnalisés en réalisant la synthèse à 100 °C et non à température ambiante [Fon99]. Plus tard, Silva *et coll.* ont mis en relation le taux de condensation et la longueur de la chaîne carbonée de l'organoalcoxysilane [Sil02]. Pour cela, ils ont réalisé la synthèse avec des organoalcoxysilanes de type urée qui comportent des chaînes carbonées de longueurs différentes (figure I.18). Ils ont montré que les organoalcoxysilanes se comportent comme des surfactants anioniques, les groupements hydrophiles s'agrègent pour former des micelles qui vont faciliter la formation de liaisons covalentes Si-O-Mg tout en permettant la croissance ordonnée de la structure lamellaire.



**Figure I.18** : Organoalcoxysilanes utilisés par Silva [Sil02]

La synthèse en une seule étape est la première voie qui permet d'obtenir des matériaux hybrides organique/inorganique à matrice de type talc et avec de nombreux groupements organiques fonctionnels intercalés entre les feuillets de la matrice. Cependant, la structure de ces matériaux ne peut pas être assimilée à celle du talc naturel. De ce fait, les phyllosilicates de type talc fonctionnalisés synthétisés en une seule étape ne devraient pas posséder les mêmes propriétés barrière que celle du talc. Une deuxième voie consiste à réaliser le greffage covalent de molécules organiques sur le talc naturel afin de conserver ses propriétés barrière tout en lui apportant une fonctionnalité.

### 3.3.2. Greffage covalent sur le talc naturel

La deuxième voie possible pour obtenir un talc fonctionnalisé consiste à réaliser un greffage chimique avec formation de liaisons covalentes entre un organoalcoxysilane et le talc naturel. Rappelons que le talc est un matériau inerte du fait de la présence de liaisons siloxanes sur les surfaces basales, qui représente 90 % de la surface totale, et que l'exfoliation des feuillets est difficile, la fonctionnalisation du talc par greffage chimique s'envisage donc sur les surfaces latérales par condensation entre l'organoalcoxysilane hydrolysé et les

quelques liaisons silanols (figure I.19). Le greffage covalent d'une fonction organique sur le talc naturel est donc limité du fait de la faible quantité de liaisons silanol présentes.

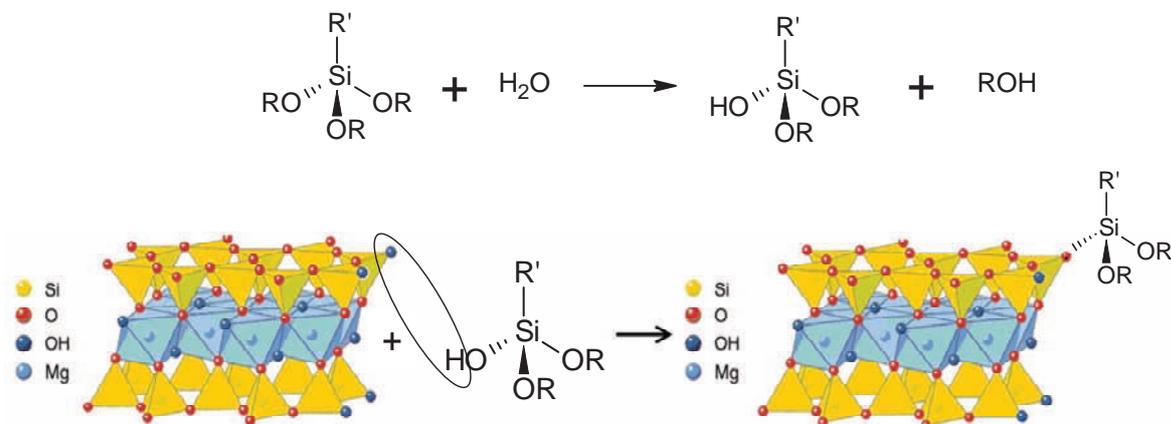


Figure I.19 : Hydrolyse des organoalkoxysilanes et condensation avec le talc

Très peu d'études relatent le greffage d'organoalkoxysilanes sur le talc naturel. Parmi elles, on retiendra celle de Da Fonseca *et coll.* qui a consisté à modifier du talc naturel, activé thermiquement à 473 K sous vide pendant 24 h, avec trois différents organoalkoxysilanes aminés [Fon01a] [Fon01b]. Malgré l'inertie chimique, ils ont obtenu des taux de greffage qui varient de 2,03 à 4,38 mmol par gramme de talc selon l'organoalkoxysilane greffé.

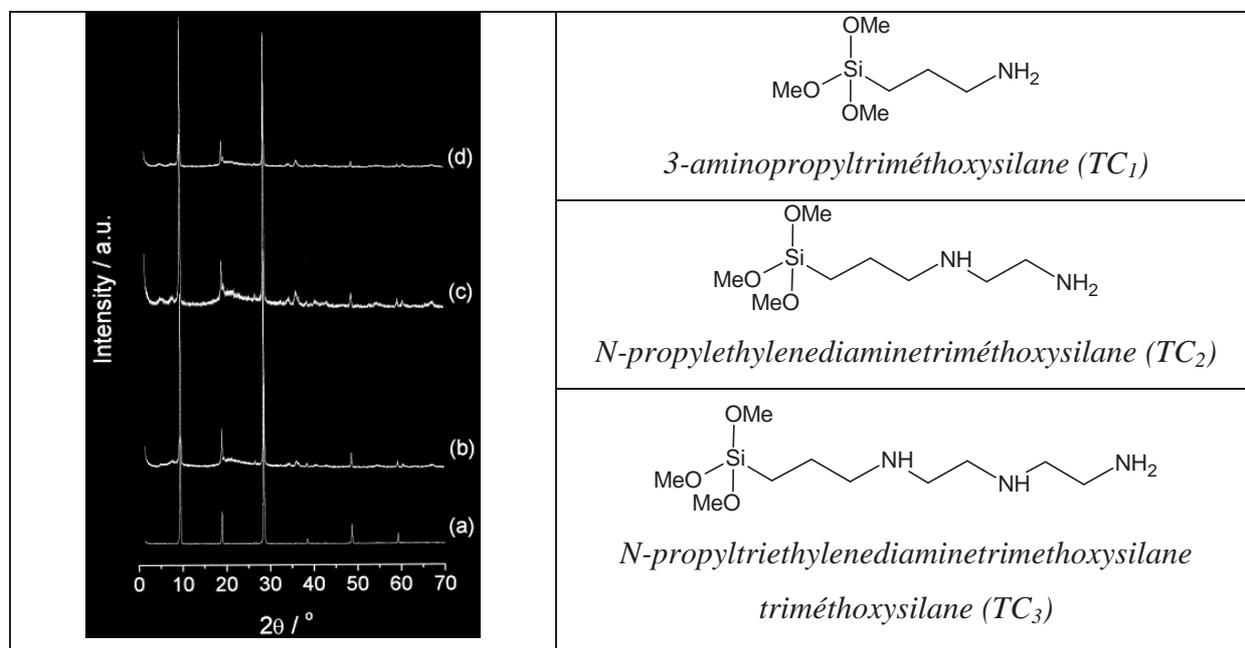
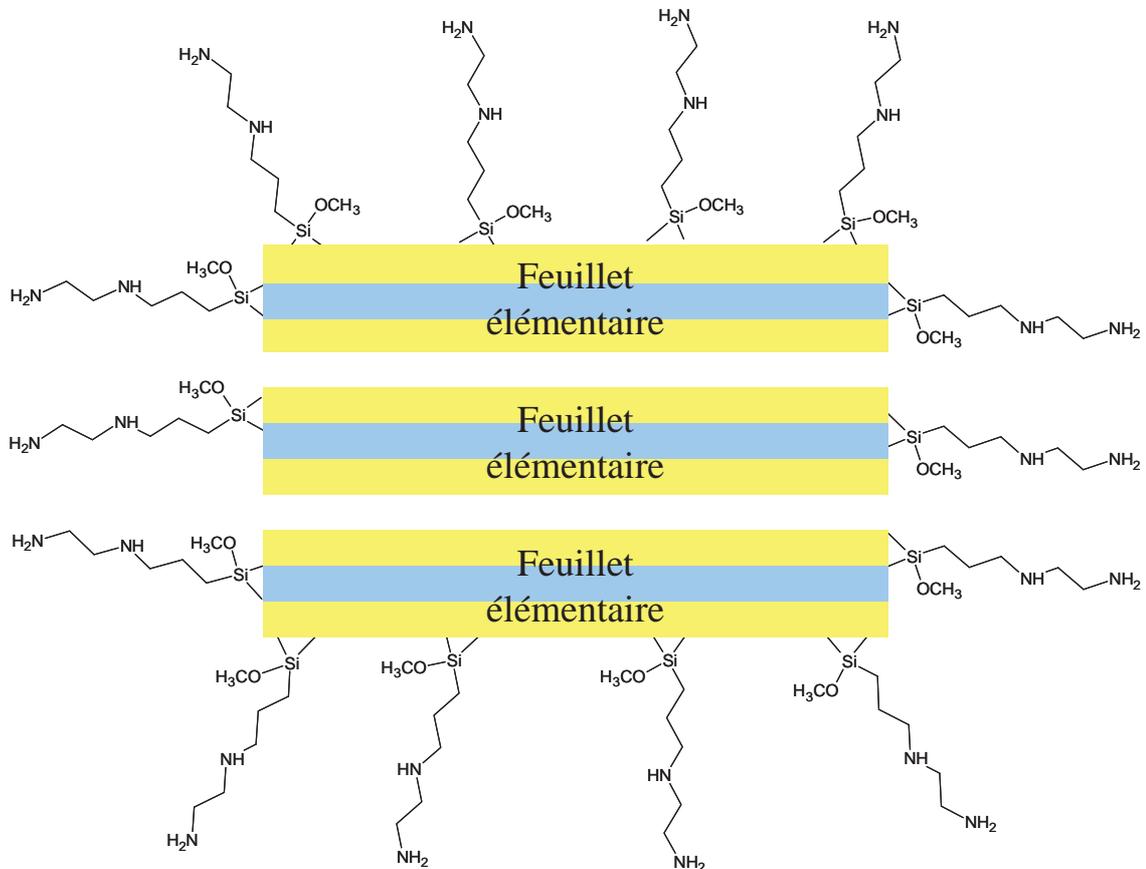


Figure I.20 : Diagrammes de diffraction des rayons X du talc (a) et des talcs fonctionnalisés avec TC<sub>1</sub> (a), TC<sub>2</sub> (b) et TC<sub>3</sub> (c) synthétisés par Da Fonseca *et coll.* [Fon01a]

Les diagrammes de diffraction des rayons X des matériaux hybrides (figure I.20) présentent des pics fins et intenses comparables à ceux du diagramme du talc naturel ce qui traduit une bonne cristallinité du matériau hybride. La distance interlamellaire du composé fonctionnalisé est identique à celle du talc, aucun groupement organique n'est donc intercalé entre les feuillets. Pour Da Fonseca et *coll.* le greffage des organoalcoxysilanes se produit sur les liaisons Si-OH et Mg-OH présentes sur les surfaces latérales et basales cependant cette interprétation n'est pas en accord avec l'inertie chimique des surfaces basales du talc naturel et mérite d'être modérée (figure I.21).



**Figure I.21 :** Représentation d'un hybride de talc obtenu par Da Fonseca et *coll.*

[Fon01a]

L'état de l'art sur les phyllosilicates de type talc fonctionnalisés a montré que la synthèse en une étape permet la formation de matériaux avec des taux de fonctionnalité importants mais des structures éloignées et bien moins cristallines que celle du talc naturel. En revanche, le greffage covalent de molécules organiques sur le talc naturel est possible tout en

## *Chapitre I : Etude bibliographique*

conservant la structure en feuillet. Nous avons vu qu'il était possible de synthétiser des phyllosilicates de type talc. Compte-tenu du fait que les propriétés de ces matériaux peuvent être contrôlées par les paramètres de synthèse, l'idée est alors de réaliser une synthèse en deux étapes qui consisterait dans un premier temps à synthétiser des phyllosilicates de magnésium dont on pourra contrôler les propriétés et de greffer ensuite ces matériaux synthétiques par des organoalcoxysilanes qui portent la fonctionnalité recherchée, à savoir des propriétés inhibitrices de la corrosion.



## *Chapitre II*

### *Partie expérimentale*



Ce deuxième chapitre répertorie d'une part, les méthodes expérimentales utilisées et d'autre part, les résultats de caractérisation des différents matériaux synthétisés. Concernant les méthodes expérimentales, la synthèse des phyllosilicates de type talc et leur fonctionnalisation par des inhibiteurs de corrosion seront dans un premier temps développées. Ensuite, les modes opératoires pour la préparation des revêtements sol-gel seront décrits et enfin, toutes les techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation des matériaux ainsi que des revêtements seront exposées. Dans la partie résultats expérimentaux, les caractérisations des phyllosilicates de type talc, des phyllosilicates de type talc traités thermiquement et des greffés seront détaillées.

## **1. Méthodes expérimentales**

### **1.1. Phyllosilicates de type talc greffés**

La synthèse des phyllosilicates de type talc greffés s'est déroulée en deux étapes : la première a consisté à mettre au point des matériaux de type talc par synthèse hydrothermale à partir d'un précurseur amorphe préparé par l'entreprise Marion Technologies et la seconde à les fonctionnaliser par greffage covalent avec des molécules organiques choisies pour leur propriété inhibitrice de corrosion.

#### ***1.1.1. Synthèse hydrothermale***

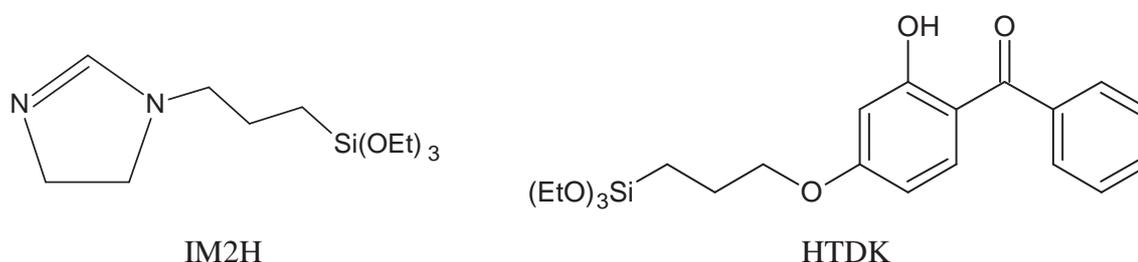
Le précurseur amorphe utilisé pour la synthèse hydrothermale a été fourni par Marion Technologies. Il a été obtenu par le mélange d'une solution aqueuse de chlorure de magnésium hexahydraté ( $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) (0,075 mole dans 50 mL d'eau) et de 50 mL d'acide chlorhydrique ( $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) avec une solution aqueuse de métasilicate de sodium pentahydraté ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) (0,1 mol dans 250 mL d'eau), amenant ainsi à un rapport Si/Mg de 4/3 qui correspond au rapport existant entre ces deux éléments dans le talc naturel. Le produit formé a été récolté par centrifugation ( $7000 \text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$  pendant 15 min) et lavé trois fois à l'eau afin d'éliminer les ions sodium et chlorure résiduels. Après chaque lavage, une centrifugation à  $7000 \text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$  pendant 15 min a été réalisée. Le précurseur a ensuite subi un traitement hydrothermal. Pour cela, 100 g de produit ont été placés dans un autoclave pendant 48 h, la pression à l'intérieur de l'autoclave est autogénérée par la quantité d'eau contenue dans le précurseur. La synthèse hydrothermale a alors été réalisée à 7 températures différentes : 160, 200, 220, 240, 260, 300 et 350 °C. Le solide a ensuite été collecté après refroidissement de

l'autoclave à température ambiante, séché à l'étuve à 120 °C pendant 24 h puis broyé à l'aide d'un broyeur mécanique. 20 g de phyllosilicate de type talc ont été obtenus après la synthèse hydrothermale. Afin d'étudier l'influence d'un traitement thermique sur les phyllosilicates de type talc synthétiques, une partie des produits obtenus a été placée dans un four à 550 °C pendant 4 h.

Les phyllosilicates de type talc obtenus par synthèse hydrothermale traités thermiquement ou pas sont nommés T<sub>X</sub>R et T<sub>X</sub> respectivement, X correspondant à la température de synthèse hydrothermale.

### 1.1.2. Inhibiteurs de corrosion choisis

Nous avons vu dans l'étude bibliographique que les molécules organiques possédant des propriétés inhibitrices de la corrosion contiennent les atomes N, O, S ou P et des liaisons  $\pi$ . Pour permettre le greffage sur les phyllosilicates de type talc, nous avons choisi des organoalcoxysilanes car ils possèdent des fonctions  $-\text{Si}(\text{OR})_3$  permettant le greffage covalent sur les phyllosilicates. Tenant compte de ces deux critères, nous avons choisi le N-(3-triéthoxysilylpropyl)-4,5-dihydroimidazole, désigné IM2H, (CAS 58068-97-6 ; ABCR) et le 2-hydroxy-4-(3-triéthoxysilylpropoxy)diphénylcétone, désigné HTDK, (CAS 79876-59-8 ; ABCR) (figure II.1). Afin de caractériser l'efficacité inhibitrice de ces deux molécules, deux méthodes électrochimiques, qui seront détaillées dans la dernière partie de ce chapitre, ont été utilisées : le tracé des courbes intensité-potentiel et la spectroscopie d'impédance électrochimique.



**Figure II.1** : Molécules inhibitrices de corrosion greffées sur les phyllosilicates de type talc

### 1.1.3. Greffage covalent des phyllosilicates

Les molécules choisies pour leurs propriétés inhibitrices de la corrosion ont été greffées sur les phyllosilicates de type talc synthétisés à différentes températures et également sur un échantillon de talc naturel, que l'on appellera dans cette étude  $T_N$ , provenant de la carrière de Trimmouns en Ariège. La composition de ce talc ( $[Mg_{2.978}Fe^{2+}_{0.019}Mn^{2+}_{0.001}Fe^{3+}_{0.005}Al_{0.007}]_{\Sigma 3}[Si_{3.984}Fe^{3+}_{0.004}Al_{0.007}]_{\Sigma 4}O_{10}(OH)_{1.952}F_{0.048}$ ) déterminée par Martin *et coll.* [Mar99] ne montre quasiment aucune substitution ou impureté.

Le greffage des organoalcoxysilanes sur les phyllosilicates de type talc a été réalisé de la façon suivante : 1,5 g de phyllosilicate obtenu par synthèse hydrothermale ou du talc naturel et 14 mmol d'organoalcoxysilane ont été portés à reflux dans 50 mL de toluène (CAS 108-88-3 ; Acros) fraîchement distillé en présence de sodium pendant 48 h sous atmosphère d'azote. Le produit a ensuite été centrifugé à 3000 tr/min pendant 12 min, lavé trois fois à l'acétone puis séché sous vide pendant 2 h.

La notation des matériaux greffés sera la suivante :  $T_XA$  et  $T_XB$  pour les matériaux fonctionnalisés avec respectivement IM2H et HTDK, X représentant la température de synthèse hydrothermale des phyllosilicates de type talc. Lorsque le greffage est effectué sur le talc naturel, on utilisera les notations  $T_NA$  et  $T_NB$ .

## 1.2. Mise en œuvre des revêtements sol-gel

Après leur synthèse, les phyllosilicates de type talc greffés ou non ont été dispersés dans des revêtements sol-gel. Afin de déterminer l'influence de la dispersion des particules, un échantillon témoin ne contenant pas de particule a été préparé.

Le sol hybride a été préparé à partir du mélange de tétraéthoxysilane (TEOS) (CAS : 78-10-4, Acros Organics) et de (3-(métacryloxy)propyl)triéthoxysilane méthacrylate (MAP) (CAS : 2530-85-0, Acros Organics). L'éthanol a été utilisé comme solvant et de l'eau a été ajoutée afin de permettre l'hydrolyse du TEOS et du MAP. Pour obtenir des épaisseurs suffisantes, un plastifiant, le PEG 35000 (CAS : 25322-68-3, Aldrich), a été dissous par agitation magnétique pendant 1 h dans l'eau ajoutée au sol. Le rapport molaire entre les deux précurseurs ( $r = [TEOS]/[MAP]$ ) a été fixé à 8. L'éthanol et l'eau ont été ajoutés avec un

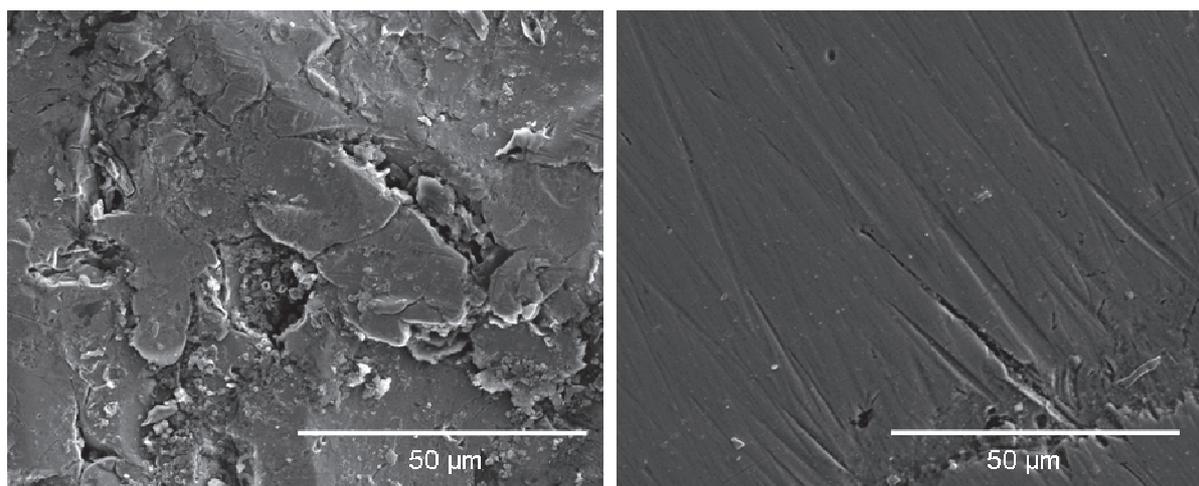
rapport molaire (TEOS+MAP)/Ethanol/Eau de 1/9/7. Enfin, la concentration en PEG dans le sol final est de  $40 \text{ g.L}^{-1}$ .

En résumé, les différents constituants ont été ajoutés dans l'ordre et avec les pourcentages volumiques suivants : 22,61 % de TEOS, 3,05 % de MAP, 60,17 % d'éthanol et 14,18 % de solution aqueuse de PEG. Dans le cadre de cette thèse, la réaction sol-gel a été réalisée par catalyse acide et le pH a été ajusté à 4 par ajout d'acide nitrique 62 % (CAS : 7697-37-2, Acros Organics).

Les sols chargés en particules de phyllosilicates de type talc greffés ou non ont été préparés de la même manière que précédemment. Les particules ont été dispersées par agitation magnétique avant l'ajustement du pH avec des concentrations de 1, 5, 10 et 20 g/L.

### ***1.2.1. Préparation de surface de l'acier***

L'acier XC35 utilisé dans le cadre de cette thèse est un acier au carbone contenant 0,35 % de carbone en masse, 0,65 % de manganèse, 0,25 % de silicium, 0,035 % de phosphore, 0,035 % de soufre et du fer. Les échantillons en forme de disque ont un diamètre de 5 cm, ils ont été fournis par l'entreprise Précision Midi-Pyrénées. L'observation par microscopie électronique à balayage de cet acier (figure II.2) montre une structure très hétérogène qui nécessite un traitement préalable au dépôt sol-gel. Pour cela, l'acier a été poli avec des papiers en carbure de silicium de grade 120 à 1200. Avant le dépôt des revêtements sol-gel, l'acier poli a été lavé à l'éthanol puis séché à l'air.



***Figure II.2 : Morphologie de l'acier XC35 avant polissage (à gauche) et après polissage (à droite)***

### **1.2.2. Dépôts des revêtements par la méthode de trempage-retrait**

Le dépôt des revêtements sol-gel a été réalisé par la méthode de trempage-retrait. L'acier a été plongé dans le sol, préalablement laissé à maturation pendant 48 h puis agité, et a été retiré à une vitesse constante de 24 cm.min<sup>-1</sup>. Trois dépôts successifs ont été nécessaires pour obtenir des épaisseurs de quelques micromètres. Entre chaque dépôt, un séchage à 60°C pendant 30 min est réalisé et le revêtement final subit ce même traitement pendant 20 h.

## **1.3. Techniques de caractérisation**

### **1.3.1. Diffraction des rayons X**

L'analyse par diffraction des rayons X des poudres a été réalisée au Laboratoire des Mécanismes et Transferts en Géologie de Toulouse (LMTG) à l'aide d'un appareil INEL CPS 120. La source utilisée est la raie K<sub>α</sub> du cobalt ( $\lambda = 1,78897 \text{ \AA}$ ), obtenue sous une tension de 40 kV et une intensité de 25 mA, avec un filtre de nickel. Les angles de diffraction varient de 0,293 (2 $\theta$ ) à 107,245 (2 $\theta$ ) avec un palier de 0,029 (2 $\theta$ ) entre chaque mesure.

### **1.3.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier**

Les spectres infrarouge à transformée de Fourier ont été enregistrés pour les phyllosilicates de type talc greffés et non greffés (poudres) et pour les organoalcoxysilanes (liquide). Dans le premier cas, l'appareil utilisé est un Nicolet Nexus et l'analyse en transmission a été réalisée après préparation d'une pastille de KBr contenant 200 mg de bromure de potassium et 1 mg de l'échantillon à analyser. Dans le cas des organoalcoxysilanes, l'analyse a été réalisée sur un appareil Bruker Vector 22 couplé au logiciel OPUS après dépôt du liquide entre 2 lamelles circulaires de chlorure de sodium.

### **1.3.3. Résonance magnétique nucléaire <sup>29</sup>Si et <sup>13</sup>C**

#### **➤ RMN en solution**

Les spectres RMN <sup>13</sup>C et <sup>29</sup>Si des organoalcoxysilanes ont été enregistrés sur un appareil Bruker Avance 300 ( $\nu = 75,5 \text{ MHz}$  pour <sup>13</sup>C et 59,63 MHz pour <sup>29</sup>Si) du service commun de RMN de l'Université Paul Sabatier de Toulouse. Les produits à analyser sont mélangés au solvant deutéré CDCl<sub>3</sub>.

➤ **RMN du solide**

Les spectres RMN  $^{29}\text{Si}$  MAS (Magic Angle Spin) découplé proton ont été enregistrés sur un appareil Bruker Avance II 400 ( $B_0 = 9,4\text{T}$ ) au laboratoire de Chimie de Coordination de Toulouse ou de l'Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (Université de Haute Alsace). Les échantillons ont été placés dans un rotor cylindrique en Zircône de diamètre 7 mm et mis en rotation avec une fréquence de 4 kHz. Les spectres RMN CP-MAS  $^{13}\text{C}$  et  $^{29}\text{Si}$  ont été obtenus sur le même appareil avec des fréquences de 79,393 et 100,484 MHz pour le carbone et le silicium respectivement.

**1.3.4. Analyse thermogravimétrique**

L'analyse thermogravimétrique a été réalisée sur 20 mg de produit à analyser avec un appareil Tag Setaram TG/DTA 92 possédant une thermobalance. L'échantillon a été placé dans l'appareil et a subi une montée en température de 5 °C par minute jusqu'à 1200 °C sous un flux d'air de 1,5 L.h<sup>-1</sup>.

**1.3.5. Analyse élémentaire**

L'analyse élémentaire a été utilisée comme technique complémentaire à l'analyse thermogravimétrique pour déterminer la quantité de matière organique que contiennent les phyllosilicates de type talc greffés en dosant le carbone, l'azote et l'hydrogène. Les analyses élémentaires ont été réalisées au laboratoire de Chimie de Coordination (LCC) de Toulouse sur un appareil Carlo Ebra Thermoquest (EA 1110).

**1.3.6. Surface spécifique**

La surface spécifique des phyllosilicates de type talc et du talc naturel a été calculée par la méthode volumétrique après le tracé des isothermes d'adsorption-désorption d'azote à 77 K. Les isothermes ont été enregistrées pour des pressions relatives allant de 0,008 à 0,994 après 10 h de dégazage de l'échantillon à 90 °C sous vide avec un appareil Micrometrics Tristar II 3020.

### 1.3.7. Microscopie électronique à balayage

#### ➤ *Observation des phyllosilicates*

L'observation de la morphologie du talc et des phyllosilicates de type talc greffés et non greffés par MEB-FEG a été réalisée au service commun de microscopie électronique de l'université Paul Sabatier (TEMSCAN) avec un appareil JEOL JSM 6700F opérant à 3 kV. Les poudres ont été déposées sur un plot recouvert de laque d'argent encore liquide. Le séchage a été réalisé à l'air et à température ambiante. L'échantillon a ensuite été métallisé 20 s avant l'observation.

#### ➤ *Observation des revêtements sol-gel*

Deux microscopes électroniques ont été utilisés pour observer la morphologie des revêtements sol-gel. Le premier est un MEB JEOL JSM 6400, cet appareil permet d'obtenir des vues d'ensemble de la surface du revêtement. Dans ce cas-là, le substrat revêtu est collé avec du scotch au carbone sur un plot, puis métallisé 90 secondes avant l'observation. Le second appareil est un MEB-FEG 6700F, il permet d'obtenir des observations à plus fort grossissement. Il sera utilisé ici pour visualiser les tranches des revêtements. Dans ce cas, le substrat revêtu a été enrobé à froid verticalement, de façon à pouvoir observer la tranche, puis, après séchage, il a été poli avec des papiers en carbure de silicium de grade 320 à 1200.

### 1.3.8. Microscopie électronique en transmission

Les observations en microscopie électronique en transmission (MET) ont été réalisées au service commun de microscopie électronique de l'université Paul Sabatier (TEMSCAN) avec un appareil JEOL 2010 opérant à 200 kV. Avant l'observation, les phyllosilicates de type talc greffés et non greffés ont été dispersés dans l'éthanol. Une goutte a ensuite été déposée sur une grille de cuivre recouverte de carbone puis séchée à l'air et à température ambiante.

### 1.3.9. Méthodes électrochimiques

#### 1.3.9.1. Courbes de polarisation

Le tracé potentiocinétique des courbes de polarisation a été utilisé pour caractériser l'efficacité des inhibiteurs en solution. Cette méthode consiste à effectuer un balayage du potentiel dans le sens anodique ou cathodique à partir du potentiel de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ).

Les courbes de polarisation anodique et cathodique en l'absence et en présence des inhibiteurs ont été tracées après 2 h d'immersion de l'acier dans la solution corrosive. Pour la partie anodique, le potentiel varie de  $E_{\text{corr}}$  jusqu'à  $E_{\text{corr}} + 0,6 \text{ V/ECS}$  et pour la partie cathodique de  $E_{\text{corr}}$  jusqu'à  $E_{\text{corr}} - 1 \text{ V/ECS}$ .

### 1.3.9.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique

Contrairement au tracé des courbes de polarisation, qui perturbe fortement le système et corrode l'échantillon (domaine anodique), la spectroscopie d'impédance électrochimique est une méthode non destructive. Lorsque le métal est plongé dans la solution corrosive contenant l'inhibiteur de corrosion et qu'un état stationnaire est atteint, une faible variation sinusoïdale du potentiel autour du potentiel de corrosion est imposée au système, le potentiel s'écrit alors  $E = E_0 + \Delta E \sin(\Omega t)$ , un courant sinusoïdal résultant  $I = I_0 + \Delta I \sin(\Omega t + \varphi)$  est alors mesuré (figure II.3).  $\Delta E$  et  $\Delta I$  représentent les amplitudes des signaux,  $E_0$  et  $I_0$  les composantes stationnaires,  $\omega$  la pulsation du signal et enfin  $\varphi$  l'angle de déphasage. L'impédance  $Z(\omega)$  correspond alors au rapport  $E/I$  :

$$Z(\Omega) = \frac{E_t}{I_t} = |Z| \exp(j \varphi)$$

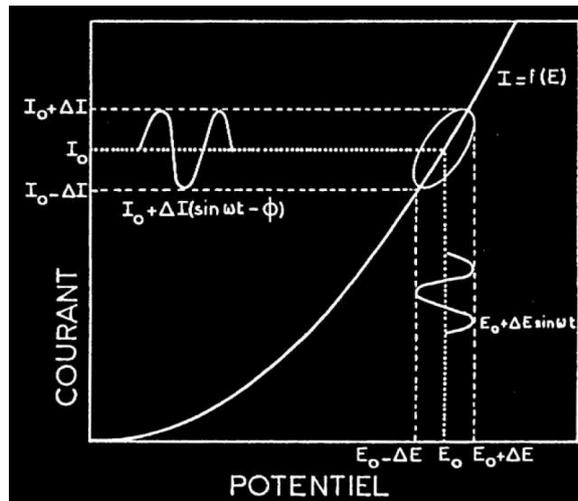


Figure II.3 : Représentation des conditions de mesure d'impédance électrochimique sur une courbe courant-potentiel

L'impédance est un nombre complexe (relation II.1), avec une partie réelle  $Z_r$  et une partie imaginaire  $Z_j$ , caractérisé par son module (relation II.2) et sa phase (relation II.3) :

$$Z(\Omega) = Z_r(\Omega) + jZ_j(\Omega) \quad \text{II.1}$$

$$|Z| = (Z_r^2 + Z_j^2)^{1/2} \quad \text{II.2}$$

$$= \tan^{-1} \frac{Z_j}{Z_r} \quad \text{II.3}$$

Dans cette étude, toutes les mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique ont été réalisées en imposant une perturbation sinusoïdale du potentiel autour du potentiel de corrosion  $E_{\text{corr}}$  d'une amplitude de 10 mV. Les fréquences balayées sont comprises entre 65 kHz et 10 mHz avec 6 points par décade.

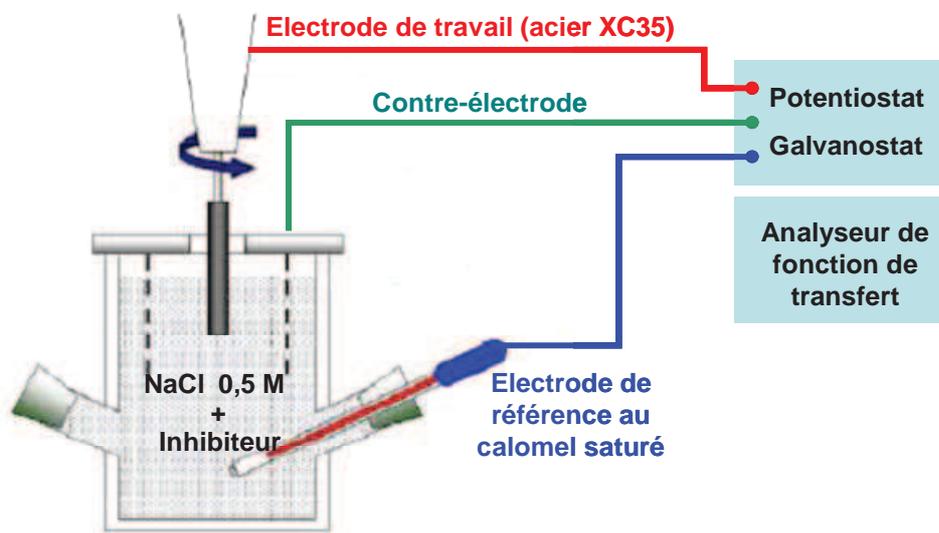
Il existe deux représentations des données d'impédance électrochimique : la représentation de Nyquist et la représentation de Bode. La première est obtenue en traçant la partie imaginaire de l'impédance en fonction de sa partie réelle et la seconde en traçant le module de l'impédance et la phase en fonction de la fréquence. Ces diagrammes permettent de déterminer les constantes de temps des différents phénomènes tels que le transfert de charge, la diffusion ou l'adsorption se produisant à l'interface métal/solution.

### 1.3.9.3. Montages expérimentaux

#### ➤ *Inhibiteurs en solution*

La détermination de l'efficacité inhibitrice des deux composés choisis sur la corrosion de l'acier au carbone XC35 a été réalisée dans une cellule électrochimique classique à trois électrodes (figure II.4). L'électrode de référence est une électrode au calomel saturé en KCl (ECS) et la contre électrode est une grille cylindrique en platine. L'électrode de travail est un barreau cylindrique en acier XC35 de diamètre 11,2 mm préalablement enrobé dans une gaine thermorétractable étanche puis polie avec des papiers en carbure de silicium (grades allant de 80 à 4000). Afin de maîtriser les phénomènes de diffusion-convection dans l'électrolyte, l'électrode de travail est mise en rotation par un moteur avec une vitesse de 500 tr/min. Les trois électrodes sont reliées à un potentiostat/galvanostat et à un analyseur de fonction de

transfert de marque Solartron. Les mesures ont été effectuées en milieu aéré et à température ambiante.



**Figure II.4** : Schéma de la cellule électrochimique utilisée pour caractériser l'efficacité des inhibiteurs en solution

Dans le cas de l'IM2H, la solution corrosive (NaCl 0,5 M) a été préparée par dissolution de chlorure de sodium (NaCl, Sigma-Aldrich) dans l'eau, avec différentes concentrations en inhibiteur (10, 17, 20 et 100 mmol/L). L'HTDK étant faiblement soluble dans l'eau, la solution agressive contenant cet inhibiteur a été préparée de la même façon que précédemment mais dans un mélange éthanol/eau (80/20). Les concentrations en inhibiteur utilisées ici sont de 10, 17 et 20 mmol/L.

#### ➤ *Revêtements sol-gel*

Les propriétés anticorrosion des revêtements sol-gel sur l'acier ont été déterminées par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). Comme dans le cas des inhibiteurs en solution, les mesures ont été réalisées avec une cellule électrochimique classique à trois électrodes, la plaque d'acier revêtue constituant l'électrode de travail (figure II.5). La solution agressive a été versée à l'intérieur d'un tube en plexiglass de diamètre 3 cm collé sur la plaque d'acier avec un mastic silicone assurant l'étanchéité du système. L'électrode de référence et la contre-électrode ont alors été plongées dans la solution agressive à l'intérieur du tube. La solution agressive utilisée dans ce cas-là étant une solution de sulfate de sodium 0,01 M, l'électrode de référence est une électrode au sulfate de potassium saturé. Les trois électrodes

ont été reliées à un potentiostat/galvanostat et à un analyseur de fonction de transfert de marque Solartron. Les mesures ont été effectuées en milieu aéré, à température ambiante et après deux heures d'immersion de l'acier dans la solution agressive. Comme dans le cas des inhibiteurs en solution, les mesures de SIE ont été réalisées en imposant une perturbation sinusoïdale du potentiel autour du potentiel de corrosion  $E_{\text{corr}}$  d'une amplitude de 10 mV. Les fréquences balayées sont comprises entre 65 kHz et 10 mHz avec 6 points par décade.

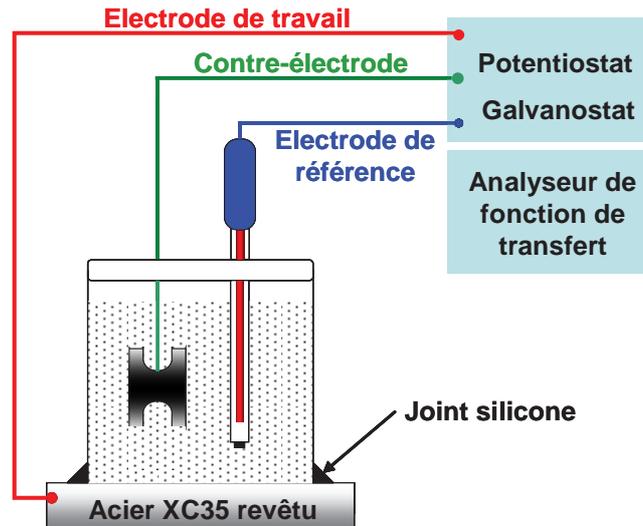


Figure II.5 : Schéma de la cellule électrochimique utilisée pour caractériser l'efficacité des revêtements sol-gel sur l'acier XC35

## 2. Données expérimentales

### 2.1. Phyllosilicates de type talc

Les phyllosilicates de type talc ont été caractérisés par diffraction des rayons X, spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, RMN CP-MAS  $^{29}\text{Si}$ , analyse thermogravimétrique et par mesure d'absorption d'azote. Les résultats obtenus sont présentés ci-dessous.

➤  $T_{160}$

DRX ( $d$  en nm) : 1,387 (001) ; 0,455 (020) ; 0,315 (003) ; 0,151 (060).

IRTF ( $\text{KBr}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ) : 3687  $\nu(\text{O-H}) \text{Mg}_2\text{OH}$  où  $\square$  représente une lacune ; 3676  $\nu(\text{O-H}) \text{Mg}_3\text{OH}$  ; 3467  $(\text{O-H})_{\text{H}_2\text{O}}$  ; 1648  $\delta(\text{O-H})_{\text{H}_2\text{O}}$  ; 1027  $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O}) + \nu(\text{Si-O-Si})$  ; 673  $\nu_{\text{s}}(\text{Si-O}) + \delta(\text{O-H})$  ; 538  $\nu(\text{Mg-OH})_{\perp}$  ; 472  $\delta(\text{Si-O-Si})$  et  $\text{trans}(\text{OH})//$ .

## Chapitre II : Partie expérimentale

RMN CP-MAS  $^{29}\text{Si}$  ( $\delta$  en ppm) : -85,2, -87,5 et -91,8 ( $\text{Q}^2$ ) ; -95,1 et -97,3 ( $\text{Q}^3$ ).

ATG ( $\Delta m$  en %) : 13,4 ( $\Delta m_1$ ) ; 4,9 ( $\Delta m_2$ ) ; 2,4 ( $\Delta m_3 + \Delta m_4$ ).

Surface spécifique ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) : 544

### ➤ $T_{200}$

DRX ( $d$  en nm) : 1,134 (001) ; 0,454 (020) ; 0,315 (003) ; 0,152 (060).

IRTF (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ) : 3687  $\nu(\text{O-H})$   $\text{Mg}_2\text{□OH}$  ; 3676  $\nu(\text{O-H})$   $\text{Mg}_3\text{OH}$  ; 3467  $(\text{O-H})_{\text{H}_2\text{O}}$  ; 1648  $\delta(\text{O-H})_{\text{H}_2\text{O}}$  ; 1024  $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O}) + \nu(\text{Si-O-Si})$  ; 669  $\nu_{\text{s}}(\text{Si-O}) + \delta(\text{O-H})$  ; 538  $\nu(\text{Mg-OH})_{\perp}$  ; 467  $\delta(\text{Si-O-Si})$  ; 449 trans(OH)//.

RMN CP-MAS  $^{29}\text{Si}$  ( $\delta$  en ppm) : -85,2, -87,5 et -91,8 ( $\text{Q}^2$ ) ; -95,1 et -97,3 ( $\text{Q}^3$ ).

ATG ( $\Delta m$  en %) : 5,4 ( $\Delta m_1$ ) ; 3,6 ( $\Delta m_2$ ) ; 3,1 ( $\Delta m_3 + \Delta m_4$ ).

Surface spécifique ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) : 349

### ➤ $T_{220}$

DRX ( $d$  en nm) : 1,066 (001) ; 0,454 (020) ; 0,315 (003) ; 0,152 (060).

IRTF (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ) : 3687  $\nu(\text{O-H})$   $\text{Mg}_2\text{□OH}$  ; 3676  $\nu(\text{O-H})$   $\text{Mg}_3\text{OH}$  ; 3467  $(\text{O-H})_{\text{H}_2\text{O}}$  ; 1648  $\delta(\text{O-H})_{\text{H}_2\text{O}}$  ; 1024  $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O}) + \nu(\text{Si-O-Si})$  ; 669  $\nu_{\text{s}}(\text{Si-O}) + \delta(\text{O-H})$  ; 538  $\nu(\text{Mg-OH})_{\perp}$  ; 467  $\delta(\text{Si-O-Si})$  ; 449 trans(OH)//.

RMN CP-MAS  $^{29}\text{Si}$  ( $\delta$  en ppm) : -85,2, -87,5 et -91,8 ( $\text{Q}^2$ ) ; -95,1 et -97,3 ( $\text{Q}^3$ ).

ATG ( $\Delta m$  en %) : 7,8 ( $\Delta m_1$ ) ; 2,2 ( $\Delta m_2$ ) ; 3,8 ( $\Delta m_3 + \Delta m_4$ ).

Surface spécifique ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) : 267

### ➤ $T_{240}$

DRX ( $d$  en nm) : 1,017 (001) ; 0,455 (020) ; 0,314 (003) ; 0,152 (060).

IRTF (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ) : 3687  $\nu(\text{O-H})$   $\text{Mg}_2\text{□OH}$  ; 3676  $\nu(\text{O-H})$   $\text{Mg}_3\text{OH}$  ; 3467  $(\text{O-H})_{\text{H}_2\text{O}}$  ; 1648  $\delta(\text{O-H})_{\text{H}_2\text{O}}$  ; 1024  $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O}) + \nu(\text{Si-O-Si})$  ; 669  $\nu_{\text{s}}(\text{Si-O}) + \delta(\text{O-H})$  ; 538  $\nu(\text{Mg-OH})_{\perp}$  ; 467  $\delta(\text{Si-O-Si})$  ; 449 trans(OH)//.

RMN CP-MAS  $^{29}\text{Si}$  ( $\delta$  en ppm) : -85,2, -87,5 et -91,8 ( $\text{Q}^2$ ) ; -95,1 et -97,3 ( $\text{Q}^3$ ).

ATG ( $\Delta m$  en %) : 4,9 ( $\Delta m_1$ ) ; 2,9 ( $\Delta m_2$ ) ; 3,4 ( $\Delta m_3 + \Delta m_4$ ).

Surface spécifique ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) : 270

### ➤ $T_{260}$

DRX ( $d$  en nm) : 1,002 (001) ; 0,454 (020) ; 0,314 (003) ; 0,152 (060).

*IRTF (KBr,  $cm^{-1}$ )* : 3687  $\nu(O-H)$   $Mg_2\square OH$  ; 3676  $\nu(O-H)$   $Mg_3OH$  ; 3467  $(O-H)_{H_2O}$  ; 1648  $\delta(O-H)_{H_2O}$  ; 1024  $\nu_{as}(Si-O) + \nu(Si-O-Si)$  ; 669  $\nu_s(Si-O) + \delta(O-H)$  ; 538  $\nu(Mg-OH)_\perp$  ; 467  $\delta(Si-O-Si)$  ; 449  $trans(OH)_{//}$ .

*RMN CP-MAS  $^{29}Si$  ( $\delta$  en ppm)* : -85,2, -87,5 et -91,8 ( $Q^2$ ) ; -95,1 et -97,3 ( $Q^3$ ).

*ATG ( $\Delta m$  en %)* : 7,4 ( $\Delta m_1$ ) ; 2,1 ( $\Delta m_2$ ) ; 3,7 ( $\Delta m_3 + \Delta m_4$ ).

*Surface spécifique ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )* : 275

➤  **$T_{300}$**

*DRX ( $d$  en nm)* : 1,005 (001) ; 0,456 (020) ; 0,314 (003) ; 0,152 (060).

*IRTF (KBr,  $cm^{-1}$ )* : 3687  $\nu(O-H)$   $Mg_2\square OH$  ; 3676  $\nu(O-H)$   $Mg_3OH$  ; 3467  $(O-H)_{H_2O}$  ; 1648  $\delta(O-H)_{H_2O}$  ; 1024  $\nu_{as}(Si-O) + \nu(Si-O-Si)$  ; 669  $\nu_s(Si-O) + \delta(O-H)$  ; 538  $\nu(Mg-OH)_\perp$  ; 467  $\delta(Si-O-Si)$  ; 449  $trans(OH)_{//}$ .

*RMN CP-MAS  $^{29}Si$  ( $\delta$  en ppm)* : -85,2, -87,5 et -91,8 ( $Q^2$ ) ; -95,1 et -97,3 ( $Q^3$ ).

*ATG ( $\Delta m$  en %)* : 4,8 ( $\Delta m_1$ ) ; 1,8 ( $\Delta m_2$ ) ; 4,1 ( $\Delta m_3 + \Delta m_4$ ).

*Surface spécifique ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )* : 184

➤  **$T_{350}$**

*DRX ( $d$  en nm)* : 0,972 (001) ; 0,471 (002) ; 0,454 (020) ; 0,314 (003) ; 0,152 (060).

*IRTF (KBr,  $cm^{-1}$ )* : 3687  $\nu(O-H)$   $Mg_2\square OH$  ; 3676  $\nu(O-H)$   $Mg_3OH$  ; 3467  $(O-H)_{H_2O}$  ; 1648  $\delta(O-H)_{H_2O}$  ; 1024  $\nu_{as}(Si-O) + \nu(Si-O-Si)$  ; 669  $\nu_s(Si-O) + \delta(O-H)$  ; 538  $\nu(Mg-OH)_\perp$  ; 467  $\delta(Si-O-Si)$  ; 449  $trans(OH)_{//}$ .

*RMN CP-MAS  $^{29}Si$  ( $\delta$  en ppm)* : -95,1 et -97,3 ( $Q^3$ ).

*ATG ( $\Delta m$  en %)* : 2,1 ( $\Delta m_1$ ) ; 0,8 ( $\Delta m_2$ ) ; 4,5 ( $\Delta m_3 + \Delta m_4$ ).

*Surface spécifique ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )* : 126

## 2.2. Phyllosilicates de type talc traités thermiquement

Seuls les phyllosilicates synthétisés à 160, 260 et 350°C ont subi un traitement thermique à 550°C. Ces matériaux sont caractérisés de la même façon que précédemment.

➤  **$T_{160R}$**

*DRX ( $d$  en nm)* : 1,370 (001) ; 0,455 (020) ; 0,323 (003) ; 0,153 (060).

*IRTF (KBr,  $cm^{-1}$ )* : 3687  $\nu(O-H)$   $Mg_2□OH$  ; 3676  $\nu(O-H)$   $Mg_3OH$  ; 3467  $(O-H)_{H_2O}$  ; 1648  $\delta(O-H)_{H_2O}$  ; 1024  $\nu_{as}(Si-O)$  +  $\nu(Si-O-Si)$  ; 669  $\nu_s(Si-O)$  +  $\delta(O-H)$  ; 538  $\nu(Mg-OH)_{\perp}$  ; 467  $\delta(Si-O-Si)$  ; 449  $trans(OH)_{//}$ .

*RMN CP-MAS  $^{29}Si$  ( $\delta$  en ppm)* : -85,2 et -87,5 ( $Q^2$ ) ; -95,1 et -97,3 ( $Q^3$ ).

*ATG ( $\Delta m$  en %)* : 6,9 ( $\Delta m_1$ ) ; 1,4 ( $\Delta m_2$ ) ; 3,02 ( $\Delta m_3 + \Delta m_4$ ).

*Surface spécifique ( $m^2.g^{-1}$ )* : 296

➤ ***T<sub>260R</sub>***

*DRX ( $d$  en nm)* : 1,021 (001) ; 0,456 (020) ; 0,318 (003) ; 0,153 (060).

*IRTF (KBr,  $cm^{-1}$ )* : 3687  $\nu(O-H)$   $Mg_2□OH$  ; 3676  $\nu(O-H)$   $Mg_3OH$  ; 3467  $(O-H)_{H_2O}$  ; 1648  $\delta(O-H)_{H_2O}$  ; 1024  $\nu_{as}(Si-O)$  +  $\nu(Si-O-Si)$  ; 669  $\nu_s(Si-O)$  +  $\delta(O-H)$  ; 538  $\nu(Mg-OH)_{\perp}$  ; 467  $\delta(Si-O-Si)$  ; 449  $trans(OH)_{//}$ .

*RMN CP-MAS  $^{29}Si$  ( $\delta$  en ppm)* : -85,2 et -87,5 ( $Q^2$ ) ; -95,1 et -97,3 ( $Q^3$ ).

*ATG ( $\Delta m$  en %)* : 3,4 ( $\Delta m_1$ ) ; 0,8 ( $\Delta m_2$ ) ; 4,2 ( $\Delta m_3 + \Delta m_4$ ).

*Surface spécifique ( $m^2.g^{-1}$ )* : 175

➤ ***T<sub>350R</sub>***

*DRX ( $d$  en nm)* : 0,941 (001) ; 0,475 (002) ; 0,458 (020) ; 0,314 (003) ; 0,153 (060).

*IRTF (KBr,  $cm^{-1}$ )* : 3687  $\nu(O-H)$   $Mg_2□OH$  ; 3676  $\nu(O-H)$   $Mg_3OH$  ; 3467  $(O-H)_{H_2O}$  ; 1648  $\delta(O-H)_{H_2O}$  ; 1024  $\nu_{as}(Si-O)$  +  $\nu(Si-O-Si)$  ; 669  $\nu_s(Si-O)$  +  $\delta(O-H)$  ; 538  $\nu(Mg-OH)_{\perp}$  ; 467  $\delta(Si-O-Si)$  ; 449  $trans(OH)_{//}$ .

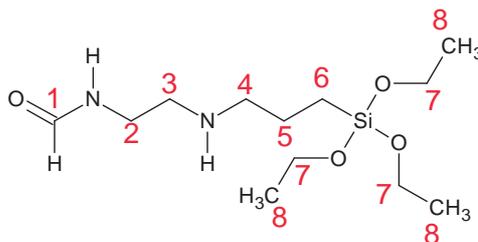
*RMN CP-MAS  $^{29}Si$  ( $\delta$  en ppm)* : -95,1 et -97,3 ( $Q^3$ ).

*ATG ( $\Delta m$  en %)* : 0,6 ( $\Delta m_1$ ) ; 0,6 ( $\Delta m_2$ ) ; 4,5 ( $\Delta m_3 + \Delta m_4$ ).

*Surface spécifique ( $m^2.g^{-1}$ )* : 77

### 2.3. Phyllosilicates de type talc greffés avec IM2H

Seuls les phyllosilicates synthétisés à 160, 260 et 350°C sont greffés avec IM2H. Ces matériaux greffés sont caractérisés par diffraction des rayons X, infrarouge à transformée de Fourier, RMN CP-MAS  $^{29}Si$  et  $^{13}C$ , mesure d'adsorption d'azote, analyse thermogravimétrique et analyse élémentaire afin de déterminer le taux de greffage.



➤ **T<sub>160A</sub>**

DRX (*d* en nm) : 1,461 (001) ; 0,453 (020) ; 0,315 (003) ; 0,153 (060).

RMN CP-MAS <sup>13</sup>C ( $\delta$  en ppm) : 9,1 (C6) ; 18,3 (C8) ; 21,4 (C5) ; 40,0 (C2), 48,8 (C3) et (C4) ; 57,6 (C7) ; 165,1 (C1).

IRTF (KBr, cm<sup>-1</sup>) : 3687  $\nu$ (O-H) Mg<sub>2</sub>□OH ; 3676  $\nu$ (O-H) Mg<sub>3</sub>OH ; 3467 (O-H)<sub>H<sub>2</sub>O</sub> ; 2951  $\nu_{as}$ (CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>) ; 2897  $\nu_s$ (CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>) ; 1648  $\delta$ (O-H)<sub>H<sub>2</sub>O</sub> ; 1606  $\nu$ (C=N)<sub>IM<sub>2</sub>H</sub> ; 1218 et 1129  $\nu$ (Si-C) ; 1024  $\nu_{as}$ (Si-O) +  $\nu$ (Si-O-Si) ; 669  $\nu_s$ (Si-O) +  $\delta$ (O-H) ; 538  $\nu$ (Mg-OH)<sub>⊥</sub> ; 467  $\delta$ (Si-O-Si) ; 449 trans(OH)//.

RMN CP-MAS <sup>29</sup>Si ( $\delta$  en ppm) : -58,6 (T<sup>2</sup>) ; -67,1 (T<sup>3</sup>) ; -85,2 et -87,5 (Q<sup>2</sup>) ; -95,7 (Q<sup>3</sup>).

Taux de greffage ( $\tau$  en mmol.g<sup>-1</sup>) : 2,05 (ATG) ; 1,78 (AE)

Surface spécifique (m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) : 6

➤ **T<sub>260A</sub>**

DRX (*d* en nm) : 0,949 (001) ; 0,457 (020) ; 0,314 (003) ; 0,153 (060).

RMN CP-MAS <sup>13</sup>C ( $\delta$  en ppm) : 8,7 (C6) ; 18,3 (C8) ; 22,8 (C5) ; 39,9 (C2), 48,8 (C3) et (C4) ; 57,6 (C7) ; 165,4 (C1).

IRTF (KBr, cm<sup>-1</sup>) : 3687  $\nu$ (O-H) Mg<sub>2</sub>□OH ; 3676  $\nu$ (O-H) Mg<sub>3</sub>OH ; 3467 (O-H)<sub>H<sub>2</sub>O</sub> ; 2951  $\nu_{as}$ (CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>) ; 2897  $\nu_s$ (CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>) ; 1648  $\delta$ (O-H)<sub>H<sub>2</sub>O</sub> ; 1606  $\nu$ (C=N)<sub>IM<sub>2</sub>H</sub> ; 1205 et 1137  $\nu$ (Si-C) ; 1020  $\nu_{as}$ (Si-O) +  $\nu$ (Si-O-Si) ; 669  $\nu_s$ (Si-O) +  $\delta$ (O-H) ; 538  $\nu$ (Mg-OH)<sub>⊥</sub> ; 467  $\delta$ (Si-O-Si) ; 449 trans(OH)//.

RMN CP-MAS <sup>29</sup>Si ( $\delta$  en ppm) : -58,6 (T<sup>2</sup>) ; -67,1 (T<sup>3</sup>) ; -85,2 et -87,5 (Q<sup>2</sup>) ; -95,7 et -97,3 (Q<sup>3</sup>).

Taux de greffage ( $\tau$  en mmol.g<sup>-1</sup>) : 1,70 (ATG) ; 1,69 (AE)

Surface spécifique (m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) : 8

➤ **T<sub>350A</sub>**

DRX (*d* en nm) : 0,944 (001) ; 0,457 (020) ; 0,314 (003) ; 0,153 (060).

RMN CP-MAS  $^{13}\text{C}$  ( $\delta$  en ppm) : 9,3 (C6) ; 18,3 (C8) ; 22,7 (C5) ; 40,2 (C2), 48,8 (C3) et (C4) ; 57,6 (C7) ; 165,3 (C1).

IRTF (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ) : 3687  $\nu(\text{O-H})_{\text{Mg}_2\text{OH}}$  ; 3676  $\nu(\text{O-H})_{\text{Mg}_3\text{OH}}$  ; 3467  $(\text{O-H})_{\text{H}_2\text{O}}$  ; 2951  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3, \text{CH}_2)$  ; 2897  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3, \text{CH}_2)$  ; 1648  $\delta(\text{O-H})_{\text{H}_2\text{O}}$  ; 1606  $\nu(\text{C=N})_{\text{IM}_2\text{H}}$  ; 1194 et 1122  $\nu(\text{Si-C})$  ; 1010  $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O}) + \nu(\text{Si-O-Si})$  ; 669  $\nu_{\text{s}}(\text{Si-O}) + \delta(\text{O-H})$  ; 538  $\nu(\text{Mg-OH})_{\perp}$  ; 467  $\delta(\text{Si-O-Si})$  ; 449  $\text{trans}(\text{OH})//$ .

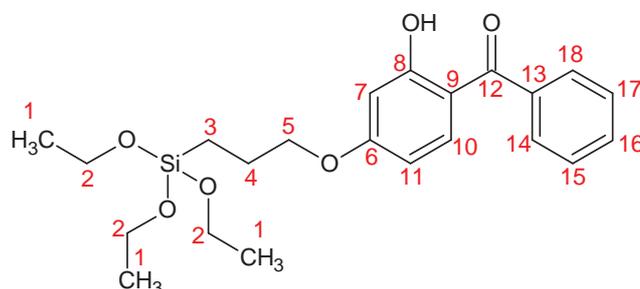
RMN CP-MAS  $^{29}\text{Si}$  ( $\delta$  en ppm) : -58,6 ( $\text{T}^2$ ) ; -67,1 ( $\text{T}^3$ ) ; -95,7 et -97,3 ( $\text{Q}^3$ ).

Taux de greffage ( $\tau$  en  $\text{mmol.g}^{-1}$ ) : 0,94 (ATG) ; 0,97 (AE)

Surface spécifique ( $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ ) : 16

## 2.4. Phyllosilicates de type talc greffés avec HTDK

De la même façon que précédemment, seuls les phyllosilicates de type talc synthétisés à 160, 260 et 350°C sont greffés avec HTDK. Ces matériaux greffés sont caractérisés par diffraction des rayons X, RMN CP-MAS  $^{29}\text{Si}$ , mesure d'adsorption d'azote, analyse thermogravimétrique et analyse élémentaire afin de déterminer le taux de greffage.



### ➤ $T_{160}\text{B}$

DRX ( $d$  en nm) : 1,504 (001) ; 0,451 (020) ; 0,325 (003) ; 0,152 (060).

RMN CP-MAS  $^{13}\text{C}$  ( $\delta$  en ppm) : 7,8 (C3) ; 17,8 (C1) ; 22,2 (C4) ; 30,7 (acétone) ; 58,9 (C2) ; 70,2 (C5) ; 103,7 (C7) ; 107,5 (C11) ; 112,8 (C9) ; 128,6 (C14, C15, C16, C17 et C18) ; 137,0 (C10 et C13) ; 165,9 (C6 et C8) ; 200,4 (C12).

IRTF (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ) : 3687  $\nu(\text{O-H})_{\text{Mg}_2\text{OH}}$  ; 3676  $\nu(\text{O-H})_{\text{Mg}_3\text{OH}}$  ; 3467  $(\text{O-H})_{\text{H}_2\text{O}}$  ; 2932  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3, \text{CH}_2)_{\text{HTDK}}$  ; 2878  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3, \text{CH}_2)_{\text{HTDK}}$  ; 1648  $\delta(\text{O-H})_{\text{H}_2\text{O}}$  ; 1622  $\nu(\text{C=O})_{\text{HTDK}}$  ; 1502  $\nu(\text{C=C})_{\text{HTDK}}$  ; 1344  $\delta(\text{CH}_2)_{\text{HTDK}}$  ; 1188 et 1094  $\nu(\text{Si-C})$  ; 1018  $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O}) + \nu(\text{Si-O-Si})$  ; 786  $\delta(\text{Si-O})$  ; 664  $\nu_{\text{s}}(\text{Si-O}) + \delta(\text{O-H})$  ; 538  $\nu(\text{Mg-OH})_{\perp}$  ; 467  $\delta(\text{Si-O-Si})$  ; 449  $\text{trans}(\text{OH})//$ .

RMN CP-MAS  $^{29}\text{Si}$  ( $\delta$  en ppm) : -85,2 et -87,5 ( $\text{Q}^2$ ) ; -96,1 ( $\text{Q}^3$ ).

Taux de greffage ( $\tau$  en  $\text{mmol.g}^{-1}$ ) : 0,63 (ATG) ; 0,49 (AE)

Surface spécifique ( $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ ) : 15

➤ **T<sub>260</sub>B**

DRX ( $d$  en nm) : 1,053 (001) ; 0,457 (020) ; 0,321 (003) ; 0,152 (060).

RMN CP-MAS  $^{13}\text{C}$  ( $\delta$  en ppm) : 7,8 (C3) ; 17,9 (C1) ; 22,2 (C4) ; 30,5 (acétone) ; 58,9 (C2) ; 69,8 (C5) ; 104,2 (C7) ; 107,7 (C11) ; 112,4 (C9) ; 128,4 (C14, C15, C16, C17 et C18) ; 136,6 (C10 et C13) ; 165,9 (C6 et C8) ; 200,1 (C12).

IRTF (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ) : 3687  $\nu(\text{O-H}) \text{Mg}_2\text{OH}$  ; 3676  $\nu(\text{O-H}) \text{Mg}_3\text{OH}$  ; 3467  $(\text{O-H})_{\text{H}_2\text{O}}$  ; 2929  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3, \text{CH}_2)_{\text{HTDK}}$  ; 2883  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3, \text{CH}_2)_{\text{HTDK}}$  ; 1648  $\delta(\text{O-H})_{\text{H}_2\text{O}}$  ; 1624  $\nu(\text{C=O})_{\text{HTDK}}$  ; 1504  $\nu(\text{C=C})_{\text{HTDK}}$  ; 1342  $\delta(\text{CH}_2)_{\text{HTDK}}$  ; 1185 et 1092  $\nu(\text{Si-C})$  ; 1006  $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O}) + \nu(\text{Si-O-Si})$  ; 787  $\delta(\text{Si-O})$  ; 663  $\nu_{\text{s}}(\text{Si-O}) + \delta(\text{O-H})$  ; 538  $\nu(\text{Mg-OH})_{\perp}$  ; 467  $\delta(\text{Si-O-Si})$  ; 449  $\text{trans}(\text{OH})//$ .

RMN CP-MAS  $^{29}\text{Si}$  ( $\delta$  en ppm) : -85,2 et -87,5 ( $\text{Q}^2$ ) ; -96,1 et -97,3 ( $\text{Q}^3$ ).

Taux de greffage ( $\tau$  en  $\text{mmol.g}^{-1}$ ) : 0,45 (ATG) ; 0,48 (AE)

Surface spécifique ( $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ ) : 16

➤ **T<sub>350</sub>B**

DRX ( $d$  en nm) : 1,585 et 0,946 (001) ; 0,457 (020) ; 0,316 (003) ; 0,153 (060).

RMN CP-MAS  $^{13}\text{C}$  ( $\delta$  en ppm) : 7,8 (C3) ; 17,8 (C1) ; 22,2 (C4) ; 30,7 (acétone) ; 58,9 (C2) ; 69,8 (C5) ; 104,2 (C7) ; 107,7 (C11) ; 112,4 (C9) ; 128,4 (C14, C15, C16, C17 et C18) ; 136,8 (C10 et C13) ; 165,7 (C6 et C8) ; 200,2 (C12).

IRTF (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ) : 3687  $\nu(\text{O-H}) \text{Mg}_2\text{OH}$  ; 3676  $\nu(\text{O-H}) \text{Mg}_3\text{OH}$  ; 3467  $(\text{O-H})_{\text{H}_2\text{O}}$  ; 2926  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3, \text{CH}_2)_{\text{HTDK}}$  ; 2867  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3, \text{CH}_2)_{\text{HTDK}}$  ; 1648  $\delta(\text{O-H})_{\text{H}_2\text{O}}$  ; 1617  $\nu(\text{C=O})_{\text{HTDK}}$  ; 1489  $\nu(\text{C=C})_{\text{HTDK}}$  ; 1340  $\delta(\text{CH}_2)_{\text{HTDK}}$  ; 1192 et 1097  $\nu(\text{Si-C})$  ; 1014  $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O}) + \nu(\text{Si-O-Si})$  ; 784  $\delta(\text{Si-O})$  ; 667  $\nu_{\text{s}}(\text{Si-O}) + \delta(\text{O-H})$  ; 538  $\nu(\text{Mg-OH})_{\perp}$  ; 467  $\delta(\text{Si-O-Si})$  ; 449  $\text{trans}(\text{OH})//$ .

RMN CP-MAS  $^{29}\text{Si}$  ( $\delta$  en ppm) : -95,1, -96,1 et -97,3 ( $\text{Q}^3$ ).

Taux de greffage ( $\tau$  en  $\text{mmol.g}^{-1}$ ) : 0,27 (ATG) ; 0,26 (AE)

Surface spécifique ( $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ ) : 27



## *Chapitre III*

### *Caractérisation des phyllosilicates de type talc*



Le but de ce travail de thèse est de déposer sur un acier au carbone des revêtements sol-gel chargés en particules de type talc fonctionnalisées afin de renforcer la protection de ce métal vis-à-vis de la corrosion. Pour la préparation des matériaux fonctionnels, notre approche a consisté à synthétiser par voie hydrothermale des phyllosilicates de type talc puis à greffer des organoalcoxysilanes. La connaissance et la maîtrise de la structure et de la morphologie des phyllosilicates de type talc devraient donc permettre de contrôler le greffage et l'incorporation de ces matériaux dans les revêtements.

Martin *et coll.* ont synthétisé des matériaux de type talc par voie hydrothermale [Mar06/73] [Mar06/74] [Mar06/76]. Ils ont mis en évidence que la température et la durée de synthèse sont des facteurs importants qui influencent la structure des matériaux obtenus. Plus la température et la durée sont élevées, plus le matériau possède une structure proche de celle du talc naturel. Au cours de ce travail de thèse, nous nous sommes inspirés de ces travaux afin d'étudier de manière plus approfondie l'influence de la température de synthèse hydrothermale et d'un traitement thermique sur la structure et la morphologie des phyllosilicates de type talc.

Dans ce chapitre, nous présenterons dans une première partie la synthèse et la caractérisation d'une série de phyllosilicates de type talc obtenus à différentes températures de synthèse. Dans une seconde partie, nous évaluerons l'influence d'un traitement thermique sur les caractéristiques de ces matériaux.

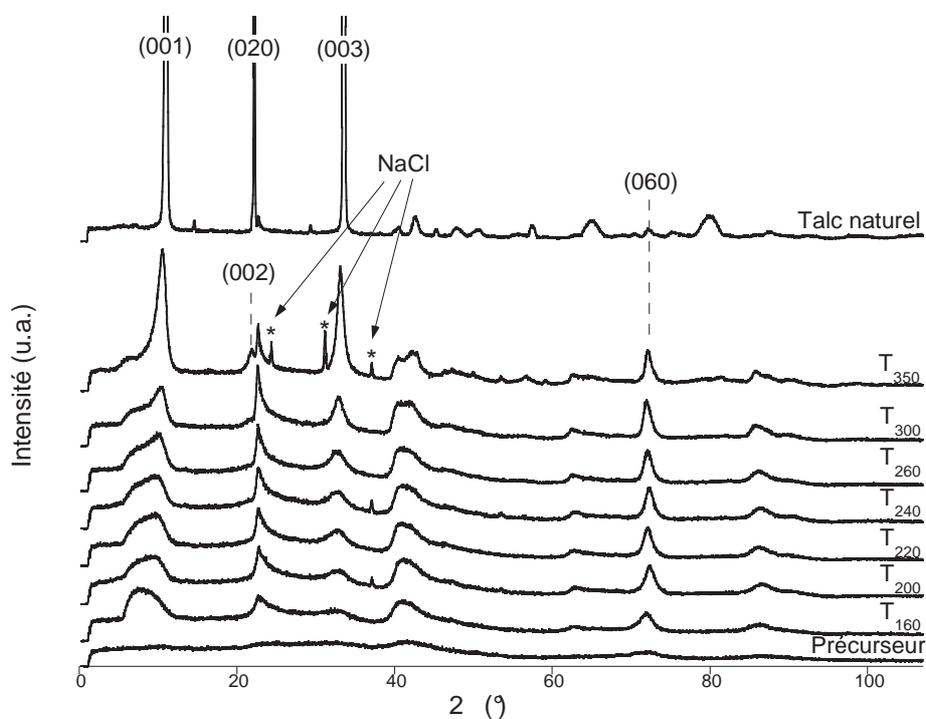
## **1. Phyllosilicates de type talc obtenus par synthèse hydrothermale**

Une série de phyllosilicates de type talc a été préparée par synthèse hydrothermale d'un précurseur, fourni par l'entreprise Marion Technologie, obtenu après mélange d'une solution de chlorure de magnésium hexahydraté ( $\text{MgCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$ ) et de métasilicate de sodium pentahydraté ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3, 5\text{H}_2\text{O}$ ) avec un rapport  $\text{Si/Mg} = 4/3$ . La synthèse de ce précurseur est décrite plus en détail dans la partie expérimentale. Les traitements hydrothermaux ont été réalisés à 7 températures différentes (160, 200, 220, 240, 260, 300 et 350°C) pendant 48 h et sans ajouter d'eau dans l'autoclave. Les phyllosilicates de type talc obtenus ainsi sont nommés  $T_X$ , X représente la température de synthèse hydrothermale.

Dans la première partie de ce chapitre, nous étudierons la structure, la morphologie, la surface spécifique et la stabilité thermique de ces phyllosilicates de type talc en fonction de leur température de synthèse.

### 1.1. Structure des matériaux

Différentes techniques de caractérisation ont été employées afin de déterminer la structure et la composition des matériaux obtenus par synthèse hydrothermale. La figure III.1 représente le diagramme de diffraction des rayons X du précurseur, des différents phyllosilicates de type talc obtenus et du talc naturel choisi pour sa pureté provenant de la carrière de Trimmouns à Luzenac (Ariège, France).



**Figure III.1 :** Diagrammes de diffraction des rayons X du précurseur, des phyllosilicates de type talc  $T_x$  et du talc naturel

Le diffractogramme du précurseur montre le caractère amorphe de ce matériau puisque aucun pic de diffraction n'est détecté. Lorsque le précurseur subit le traitement hydrothermal, les diffractogrammes des différents matériaux obtenus montrent les raies de diffraction (001), (020), (003) et (060) caractéristiques de la structure du talc naturel [Mar99] [Ste60] [Fer06] ; cependant, la largeur des pics indique une faible cristallinité comparée à celle du talc. Avec l'augmentation de la température de synthèse hydrothermale, des pics plus fins et plus

intenses sont observés mais la cristallinité reste tout de même inférieure à celle du talc naturel. La valeur de la distance interréticulaire  $d$  pour la raie de diffraction (060) est comprise entre 0,151 et 0,152 nm suivant la température de synthèse des phyllosilicates de type talc. Cette valeur est en accord avec la structure trioctaédrique des phyllosilicates de type 2:1 pour laquelle, dans chaque feuillet octaédrique, chaque atome d'oxygène ou groupement hydroxyle est entouré par trois cations divalents [Bur97] [Jab05].

La distance interréticulaire peut être calculée à l'aide de la loi de Bragg (relation III.1).

$$n \lambda = 2d \sin \theta \quad \text{III.1}$$

Où  $d$  (en nm) est la distance interréticulaire (distance entre deux plans cristallographiques),  $\theta$  (en degré) le demi-angle de déviation,  $\lambda$  (en nm) la longueur d'onde des rayons X et  $n$  l'ordre de réflexion.

La distance interréticulaire  $d_{001}$  calculée à partir de la raie (001) vaut 0,934 nm pour le talc naturel et correspond à sa distance interlamellaire [JCP58] (figure III.2).



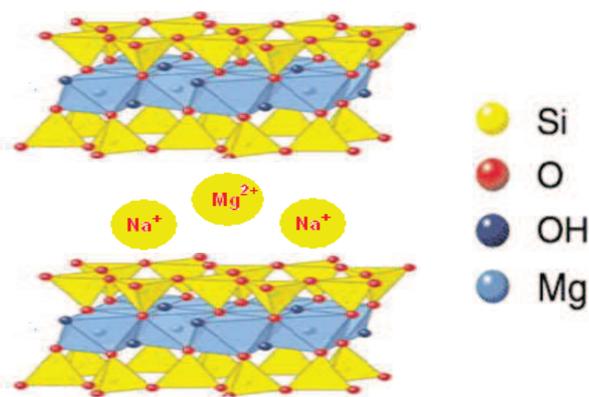
**Figure III.2 :** Représentation schématique de la distance interlamellaire du talc naturel

Dans le cas des phyllosilicates de type talc synthétisés, les distances interréticulaires  $d_{001}$  sont comprises entre 1,387 nm et 0,972 nm, valeurs obtenues pour  $T_{160}$  et  $T_{350}$  respectivement. Plus la température de synthèse est élevée, plus la distance interréticulaire  $d_{001}$  se rapproche de la distance interlamellaire du talc naturel. Il a été montré que la valeur de la distance interréticulaire obtenue avec la raie (001) est différente de la valeur de la distance interlamellaire dans le cas des argiles qui ont une faible cristallinité [Dec89]. La distance interlamellaire peut alors être obtenue par le calcul de la distance interréticulaire à partir de la raie (003). Les valeurs pour les différents phyllosilicates (tableau III.1) sont alors comprises entre 0,945 nm et 0,941 nm, valeurs obtenues pour  $T_{160}$  et  $T_{350}$  respectivement. Ces valeurs sont proches de 0,934 nm, distance entre les feuillets de talc naturel, et elles montrent ainsi la présence de la structure talc dans chaque matériau indépendamment de la température de synthèse.

**Tableau III.1** : Distances interlamellaires calculées à partir de la raie (003) pour les différents phyllosilicates de type talc

	T <sub>160</sub>	T <sub>200</sub>	T <sub>220</sub>	T <sub>240</sub>	T <sub>260</sub>	T <sub>300</sub>	T <sub>350</sub>
<b>d (nm)</b>	0,945	0,944	0,944	0,943	0,943	0,942	0,941

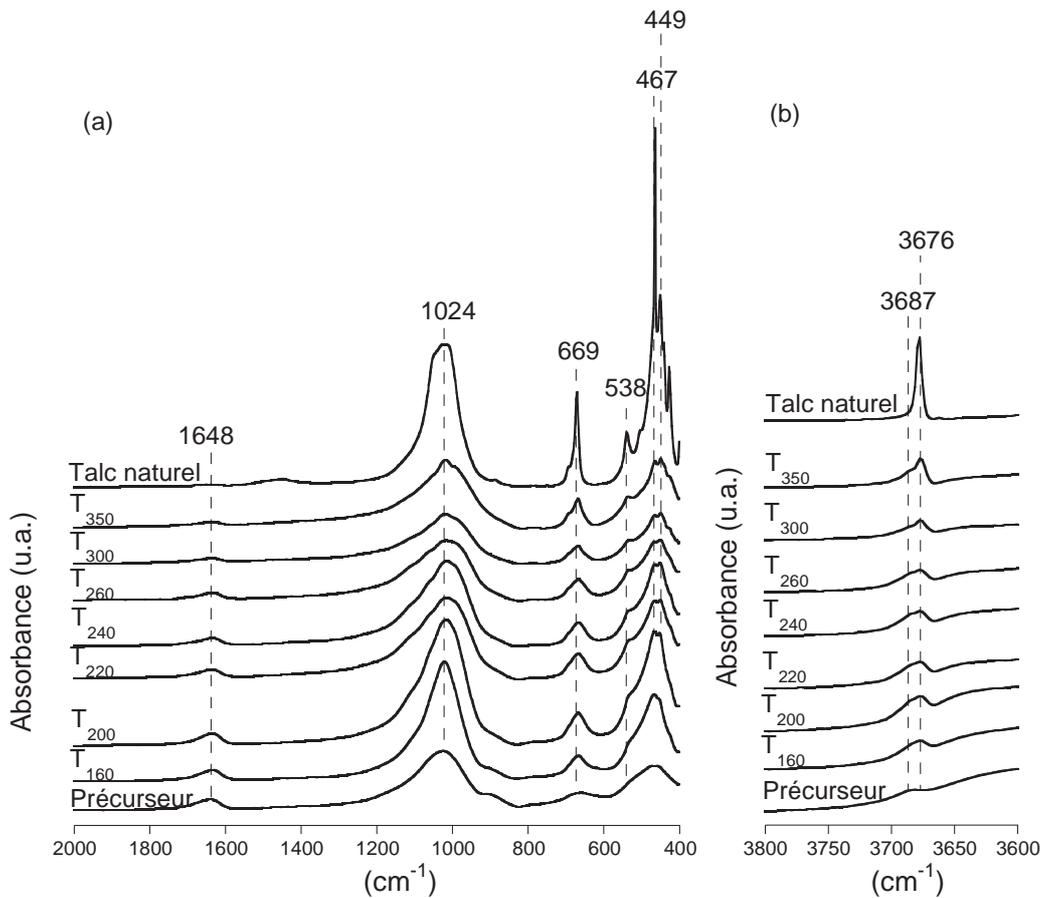
L'écart notable entre les valeurs calculées à partir de  $d_{003}$  et de  $d_{001}$  est en rapport avec la forme du pic correspondant à la diffraction du plan (001). Ce pic est très large pour T<sub>160</sub> et son allure change lorsque la température de synthèse augmente puisque pour T<sub>200</sub> à T<sub>350</sub>, il est constitué d'un pic et d'un épaulement aux plus petits angles. L'intensité de cet épaulement diminue lorsque la température de synthèse hydrothermale augmente. Il est alors possible de faire l'hypothèse que le matériau synthétique est un interstratifié composé d'un phyllosilicate de type talc et d'un autre phyllosilicate pour lequel la distance interlamellaire est plus importante. La stévensite est un composé connu pour avoir une structure similaire à celle du talc naturel mais avec des lacunes de magnésium dans les sites octaédriques compensées par la présence de cations entre les feuillettes (figure III.3). L'allure du pic (001) ainsi que les grandes valeurs de  $d_{001}$  peuvent s'expliquer par l'intercalation d'ions entre les feuillettes pour compenser un défaut de charge dans les feuillettes. La synthèse hydrothermale aboutirait donc à un interstratifié talc/stévensite, la quantité de stévensite diminuant avec l'augmentation de la température de synthèse. Des analyses par spectroscopies infrarouge à transformée de Fourier et RMN CP-MAS <sup>29</sup>Si ont été nécessaires pour confirmer cette hypothèse.



**Figure III.3** : Structure de la stévensite

Les spectres infrarouge ont été enregistrés entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  et  $400\text{ cm}^{-1}$  mais seules les parties les plus significatives pour notre étude (entre  $2000\text{ cm}^{-1}$  et  $400\text{ cm}^{-1}$  et  $3800\text{ cm}^{-1}$  et  $3600\text{ cm}^{-1}$ ) sont montrées sur la figure III.4. Les spectres des phyllosilicates de type talc

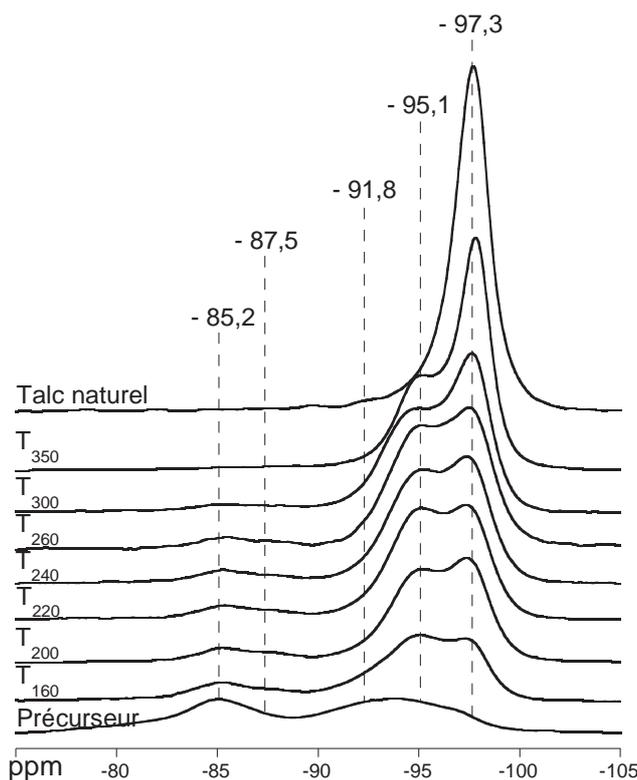
montrent, comme dans le cas du précurseur, deux bandes d'absorption à  $1648\text{ cm}^{-1}$  et à  $3467\text{ cm}^{-1}$  respectivement attribuées aux vibrations de déformation  $\delta(\text{O-H})$  et d'élongation  $\nu(\text{O-H})$  (non montrée), respectivement, dues à la présence d'eau physisorbée sur le matériau. L'intensité de ces bandes diminue lorsque la température de synthèse hydrothermale augmente pour quasiment disparaître dans le cas de  $T_{350}$ . Ces bandes ne sont pas observées dans le cas du talc naturel compte tenu du fort caractère hydrophobe de ce matériau. Les matériaux synthétisés sont donc plus ou moins hydratés ; les taux d'hydratation seront quantifiés plus loin par une analyse thermogravimétrique.



**Figure III.4 :** Spectres IRTF du précurseur, des phyllosilicates de type talc  $T_x$  et du talc naturel entre  $2000\text{ cm}^{-1}$  et  $400\text{ cm}^{-1}$  (a) et entre  $3800\text{ cm}^{-1}$  et  $3600\text{ cm}^{-1}$  (b)

Les spectres infrarouge des phyllosilicates de type talc présentent les même bandes d'absorption quelle que soit la température de synthèse hydrothermale. Cependant, plus la température est élevée, meilleure est la résolution des spectres, nous donnerons donc ici les valeurs de nombre d'onde obtenues pour  $T_{350}$ . Le spectre infrarouge de  $T_{350}$  présente les cinq

bandes caractéristiques du talc naturel : la vibration  $\nu(\text{O-H})$  dans  $\text{Mg}_3\text{OH}$  à  $3676\text{ cm}^{-1}$ , le chevauchement de  $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O})$  et  $\nu(\text{Si-O-Si})$  à  $1024\text{ cm}^{-1}$ , le chevauchement de  $\nu_{\text{s}}(\text{Si-O})$  et de  $\delta(\text{O-H})$  à  $669\text{ cm}^{-1}$ ,  $\delta(\text{Si-O-Si})$  à  $467\text{ cm}^{-1}$  et enfin la vibration de translation des groupements hydroxyles à  $449\text{ cm}^{-1}$ . La bande d'absorption à  $538\text{ cm}^{-1}$ , présente sur le spectre du talc naturel et attribuée à la vibration des liaisons  $\text{Mg-OH}$  et  $\text{Mg-O}$  dans les octaèdres, est également observée sur les spectres des phyllosilicates de type talc sous forme d'un épaulement de la bande à  $467\text{ cm}^{-1}$ . La bande à  $3676\text{ cm}^{-1}$  attribuée à la vibration de la liaison  $\text{O-H}$  dans  $\text{Mg}_3\text{OH}$  (figure III.4b) présente un épaulement à  $3687\text{ cm}^{-1}$  dont l'intensité diminue quand la température de synthèse augmente. En accord avec ce qui a été remarqué à l'aide de la diffraction des rayons X, cet épaulement est attribué à la  $\nu(\text{O-H})$  dans  $\text{Mg}_2\Box\text{OH}$  où  $\Box$  représente une lacune dans les sites octaédriques. L'intensité de cet épaulement confirme que la quantité de stévensite diminue par rapport à celle du talc avec l'augmentation de la température de synthèse hydrothermale.



**Figure III.5 :** Spectres RMN CP-MAS  $^{29}\text{Si}$  du précurseur, des phyllosilicates de type talc  $T_x$  et du talc naturel

Les spectres RMN CP-MAS  $^{29}\text{Si}$  du précurseur, des phyllosilicates de type talc et du talc naturel sont représentés sur la figure III.5. Les atomes de silicium sont notés selon la notation

conventionnelle  $Q^n$  où Q signifie que le silicium est lié à quatre atomes d'oxygène et n correspond au nombre de liaisons siloxane (Si-O-Si). Il a été démontré que les déplacements chimiques observés sur les spectres RMN CP-MAS  $^{29}\text{Si}$  des silicates sont fortement influencés par l'environnement chimique des atomes de silicium et peuvent être corrélés au degré de polymérisation des tétraèdres  $\text{SiO}_4$  [Lip80]. Dans le cas du talc naturel, les atomes de silicium présents dans les couches tétraédriques sont dans un environnement  $Q^3$ , le spectre RMN CP-MAS  $^{29}\text{Si}$  obtenu ne comporte donc qu'un seul pic à -97,3 ppm. Les spectres des phyllosilicates de type talc montrent entre deux et cinq signaux à -97,3 ppm, -95,1 ppm, -91,8 ppm, -87,5 ppm et -85,2 ppm qui correspondent à des environnements  $Q^3$  pour les deux premiers et  $Q^2$  pour les trois autres [Bri90].

La présence du pic à -97,3 ppm quelle que soit la température de synthèse des matériaux confirme la présence d'atomes de silicium qui sont dans le même environnement que dans le talc ( $\text{Si}^*(\text{OSi})_3(\text{OMg})$ ). Sur la base des travaux de Rhouta *et coll.*, le pic à -95,1 ppm peut être attribué à la présence de stévensite dans le matériau [Rho08]. L'atome de silicium se trouve alors dans un environnement de type  $Q^3$  mais avec une lacune de magnésium dans le site octaédrique ( $\text{Si}^*(\text{OSi})_3(\text{O}\square)$ ). Lorsque la température de synthèse hydrothermale augmente, le rapport entre les intensités des pics  $Q^3$  à -97,3 ppm et à -95,1 ppm augmente, donc le rapport talc/stévensite, augmente. L'analyse RMN CP-MAS  $^{29}\text{Si}$  permet de confirmer les résultats obtenus en diffraction des rayons X et en spectroscopie infrarouge quant à l'influence de la température de synthèse hydrothermale.

Le pic à -91,8 ppm correspond à des unités  $Q^2$  ( $\text{Si}^*(\text{OSi})_2(\text{OH})_2$ ), qui contiennent deux groupements hydroxyles, et il peut être associé à la présence de précurseur dans le matériau [Eng87]. Ce pic est essentiellement présent sur le spectre de  $T_{160}$ , son intensité diminue avec l'augmentation de la température jusqu'à disparaître sur le spectre de  $T_{350}$ , ceci montre la conversion totale du précurseur.

Enfin, les pics à -87,5 et -85,2 ppm sont attribués à des atomes de silicium liés à un groupement hydroxyle qui se trouvent donc dans environnement  $Q^2$ . Ces atomes de silicium sont présents sur le bord des plaquettes ( $\text{Si}^*(\text{OSi})_2(\text{OMg})(\text{OH})$ ) ou entre les plaquettes, la lacune de magnésium ( $\text{Si}^*(\text{OSi})_2(\text{O}\square)(\text{OH})$ ) peut influencer comme précédemment le déplacement chimique [Bor07]. Ces deux pics n'apparaissent pas sur le spectre du talc naturel car le facteur de forme important des particules rend les effets de bord négligeables par rapport à la contribution des grandes surfaces basales. Pour les phyllosilicates de type talc, la contribution des bords des plaquettes est mise en évidence et les intensités des pics  $Q^2$  diminuent lorsque la température de synthèse augmente jusqu'à la disparition de ces pics pour

T<sub>350</sub>. Ceci suggère que malgré une structure très proche, la morphologie des particules de phyllosilicates synthétiques est différente de celle du talc naturel. Une observation par microscopie électronique a été réalisée afin d'établir la différence entre la morphologie du talc naturel et celle des phyllosilicates de type talc.

## 1.2. Morphologie des particules

Les clichés MEB-FEG des phyllosilicates de type talc, présentés sur la figure III.6, montrent que la forme des particules de phyllosilicates de type talc est différente de celle du talc naturel et qu'elle évolue avec la température de synthèse hydrothermale des T<sub>X</sub>. Les particules de talc naturel (T<sub>N</sub>) ont des formes angulaires, leur empilement se fait selon un seul axe et conduit à l'obtention de plaquettes avec des surfaces bien planes. Malgré leurs bords de forme arrondie, les particules de T<sub>350</sub> s'empilent de la même manière que les particules de talc naturel. Quant aux particules de T<sub>160</sub>, elles possèdent, comme celles de T<sub>350</sub>, des bords de forme arrondie mais leur empilement se fait dans toutes les directions et conduit à la formation d'amas dont la forme est différente des plaquettes précédemment observées.

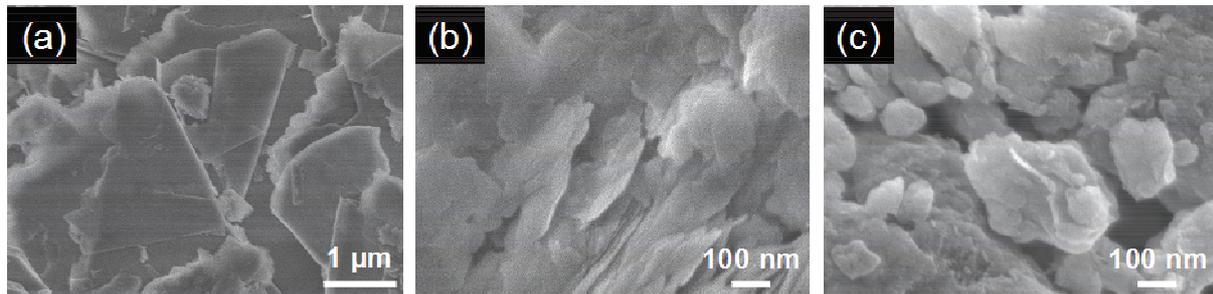


Figure III.6 : Clichés MEB-FEG de T<sub>N</sub> (a), T<sub>350</sub> (b) et T<sub>160</sub> (c)

Bien que la technique ne soit pas appropriée pour des mesures précises de taille de particules, les clichés MEB-FEG peuvent tout de même donner des informations qualitatives sur les différences observées entre les phyllosilicates de type talc et le talc naturel. Conformément à la bibliographie, les plaquettes de talc naturel observées ici ont des tailles supérieures au micron alors que la taille des particules de T<sub>X</sub> est bien moins importante puisqu'elle est de l'ordre de quelques centaines de nanomètres.

L'observation des phyllosilicates de type talc par microscopie électronique à transmission (MET) (figure III.7) permet de confirmer les observations précédentes. Les clichés montrent des amas de taille importante, formés par l'empilement des particules de T<sub>160</sub>

alors que le cliché de  $T_{350}$  présente des plaquettes isolées, fines et empilées les unes sur les autres dans une seule direction de l'espace.

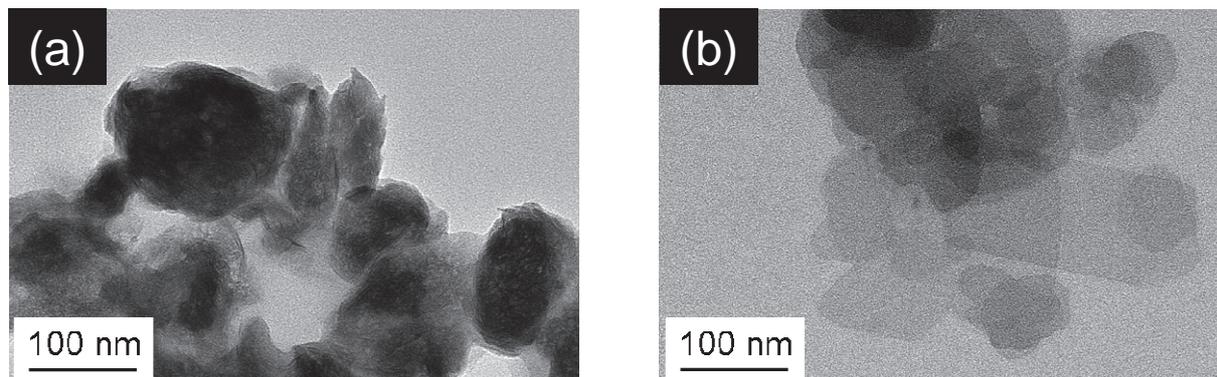


Figure III.7 : Clichés MET de  $T_{160}$  (a) et  $T_{350}$  (b)

La synthèse des phyllosilicates de type talc permet d'obtenir des matériaux avec des morphologies différentes selon la température utilisée. En revanche, la faible taille des particules, par rapport à celle du talc naturel, est un atout, commun à tous les phyllosilicates de type talc. En effet, ces matériaux sont destinés à être dispersés dans des sols aqueux, la taille des particules est donc un paramètre important car si elle est trop grande, la sédimentation est favorisée par rapport à la dispersion. Cependant le critère de taille ne suffit pas à une bonne dispersion, des interactions doivent se produire entre les particules et le milieu dispersant. Dans ce travail, le milieu dispersant est un sol aqueux, les particules doivent donc nécessairement avoir un caractère hydrophile. La morphologie des particules décrites ici est favorable à leur caractère hydrophile. En effet, la diminution de la longueur des particules entraîne une diminution du facteur de forme et donc une contribution plus importante des effets de bord. Rappelons que le bord des plaquettes est composé essentiellement de liaisons silanol hydrophiles et réactives par rapport aux liaisons siloxane présentes sur les surfaces basales. Ainsi, la forte contribution des liaisons silanol dans ces matériaux synthétiques associée à la petite taille des particules sont des atouts pour la dispersion dans les sols précurseurs de la réaction sol-gel ainsi que pour le greffage.

### 1.3. Surface spécifique des matériaux

Les phyllosilicates de type talc ont été caractérisés par mesure d'adsorption/désorption d'azote. Les isothermes d'adsorption de  $T_{160}$ ,  $T_{260}$  et  $T_{350}$  sont représentés sur la figure III.8. Pour les trois matériaux, les isothermes sont de type IV selon la classification IUPAC [Sin85]. L'isotherme de  $T_{160}$  met en évidence une contribution significative de la microporosité et

présente une boucle d'hystérésis de type H2 caractéristique d'une structure mésoporeuse. La contribution des macropores est négligeable. Les isothermes de  $T_{260}$  et  $T_{350}$  présentent une boucle d'hystérésis de type H3. Ce type d'hystérésis a déjà été observé dans le cas des argiles et a été attribué à des pores en fente formés par l'agrégation de particules sous forme de plaquettes [Car01].

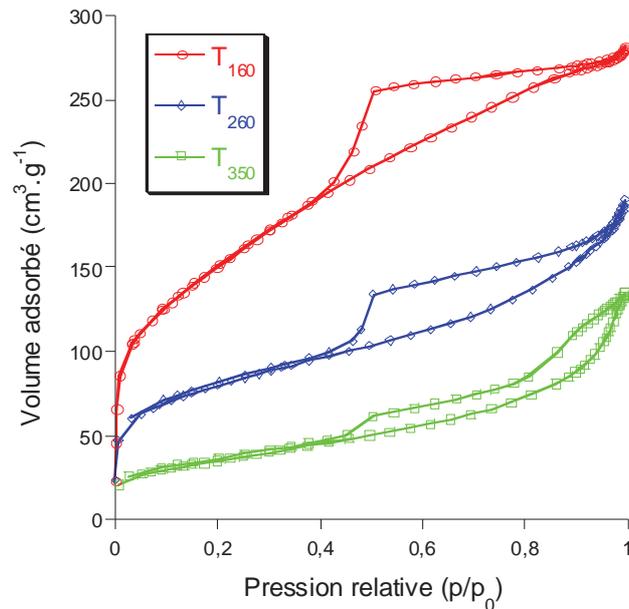


Figure III.8 : Isothermes d'adsorption/désorption d'azote pour  $T_{160}$ ,  $T_{260}$  et  $T_{350}$

Les surfaces spécifiques ont été calculées à partir des isothermes d'adsorption en utilisant le modèle BET [Bru38]. La mesure consiste à estimer la quantité d'azote pouvant s'adsorber à la surface des matériaux. Les valeurs des surfaces spécifiques des  $T_X$  sont reportées dans le tableau III.2. La surface spécifique des  $T_X$ , comprise entre  $126$  et  $544 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ , est largement supérieure à celle du talc naturel ( $1 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ). Les liaisons siloxane présentes majoritairement sur la surface du talc naturel sont inertes et ne permettent pas l'adsorption d'azote, la valeur de surface spécifique est donc très faible. Dans le cas des phyllosilicates de type talc, deux facteurs influencent la valeur de surface spécifique : la taille des particules et la quantité de liaisons silanol. Plus les particules sont petites, plus la surface disponible pour l'adsorption du gaz est importante. Cependant, il est aussi nécessaire que la surface disponible ait des affinités avec la molécule d'azote. La valeur de surface spécifique des phyllosilicates de type talc va donc aussi être liée à la contribution des surfaces latérales. En effet, les affinités entre l'azote et les liaisons silanol présentes sur les surfaces latérales contribuent à

l'adsorption du gaz sur le matériau. Les résultats confirment l'importante contribution des liaisons silanol dans le cas des phyllosilicates de type talc par rapport au talc naturel.

**Tableau III.2** : Surfaces spécifiques des phyllosilicates de type talc  $T_X$  et du talc naturel  $T_N$

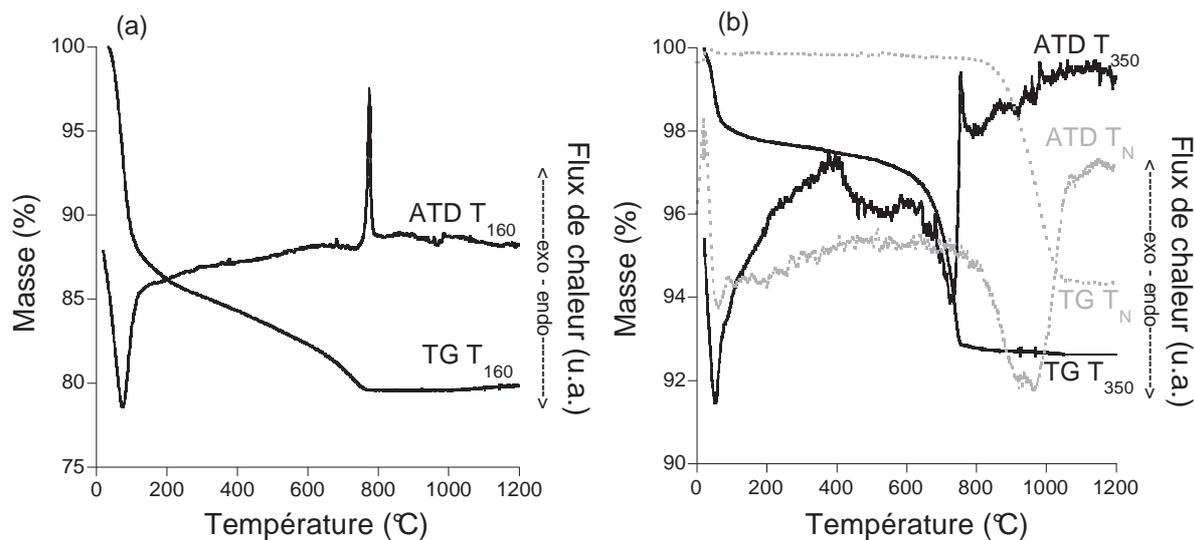
	$T_{160}$	$T_{200}$	$T_{220}$	$T_{240}$	$T_{260}$	$T_{300}$	$T_{350}$	$T_N$
<b>Surface spécifique (m<sup>2</sup>/g)</b>	544	349	267	270	275	184	126	1

Les valeurs de surface spécifique diffèrent aussi selon la température de synthèse hydrothermale : plus elle augmente, plus la surface spécifique des  $T_X$  est petite. Ce résultat montre que l'augmentation de la température de synthèse hydrothermale contribue à une augmentation de la taille des particules et donc à une diminution de la contribution des surfaces latérales.

En plus d'augmenter la surface spécifique des matériaux, la présence de liaisons silanol en quantité importante est aussi responsable de l'hydratation des matériaux mise en évidence par spectroscopie infrarouge. Afin de quantifier les taux d'hydratation, la stabilité thermique des phyllosilicates de type talc a été évaluée.

#### 1.4. Stabilité thermique des phyllosilicates de type talc

Des mesures par thermogravimétrie (TG) et par analyse thermique différentielle (ATD) ont été réalisées de 20 °C à 1200 °C sur les phyllosilicates de type talc. La figure III.9 présente les courbes obtenues pour  $T_{160}$  ainsi que pour  $T_{350}$  et  $T_N$ . Tous les thermogrammes présentent quatre pertes de masse sauf celui de  $T_{160}$  qui ne présente pas la troisième perte de masse. La première, entre 20 °C et 140 °C, ainsi que la troisième, entre 560 °C et 760 °C, sont associées à des phénomènes endothermiques. En revanche, la deuxième perte de masse, entre 140 °C et 560 °C, et la quatrième, entre 760 °C et 810 °C, sont représentées par des pics exothermiques sur la courbe d'analyse différentielle.



**Figure III.9 :** Courbes ATD et ATG de  $T_{160}$  (a) et de  $T_{350}$  comparées à celle du talc naturel  $T_N$  (b)

La première perte de masse qui se traduit sur la courbe ATD par un pic endothermique à 75 °C correspond à la perte d'eau physisorbée sur le matériau, tandis que la deuxième perte de masse est associée à la perte de l'eau qui se trouve entre les feuillets et à la déshydroxylation du précurseur restant. La troisième perte de masse, caractérisée par un pic endothermique à 750 °C, est attribuée à la déshydroxylation des feuillets phyllosilicates qui est suivie par la formation de silice amorphe et la cristallisation d'enstatite ( $MgSiO_3$ ) d'où la présence du pic exothermique à 770 °C. Le thermogramme du talc naturel est différent des thermogrammes des phyllosilicates de type talc car il ne présente qu'une seule perte de masse entre 800 °C et 1500 °C caractérisée par un large pic endothermique à 942 °C. Cette perte de masse correspond à la déshydroxylation des feuillets du talc et à la formation d'enstatite et de silice qui se produisent de façon simultanée contrairement à ce qui se passe avec les phyllosilicates synthétiques. La plus forte température de déshydroxylation observée pour le talc (942°C au lieu de 770°C pour les phyllosilicates synthétiques) traduit une meilleure stabilité thermique du minéral naturel. La diminution de la température de déshydroxylation a aussi été mise en évidence par Sanchez-Soto *et coll.* avec du talc broyé [San97]. Ils ont attribué ce phénomène à la diminution de la taille des particules après le broyage qui augmente la quantité de liaison silanol pouvant plus facilement réagir entre elles au cours du chauffage. La différence de température de déshydroxylation observée avec les phyllosilicates de type talc peut donc être attribuée à la plus petite taille des particules et la présence en quantité importante de liaisons silanol.

Le thermogramme du talc naturel ne présente pas de perte de masse en dessous de 800 °C, il n'y a donc pas de perte d'eau physisorbée. Ce résultat est connu et expliqué par le fort caractère hydrophobe de ce matériau. Les valeurs des pertes d'eau physisorbée montrent que les phyllosilicates de type talc ont un certain caractère hydrophile qui dépend de leur température de synthèse.

Le tableau III.3 regroupe les différentes pertes de masse mesurées par l'analyse des thermogrammes des phyllosilicates  $T_X$ . Lorsque la température de synthèse augmente, la quantité d'eau physisorbée ( $\Delta m_1$ ) diminue, le caractère hydrophile du matériau est donc de plus en plus faible. La seconde perte de masse ( $\Delta m_2$ ) diminue aussi avec l'augmentation de la température de synthèse hydrothermale alors que la somme de la troisième et de la quatrième ( $\Delta m_3 + \Delta m_4$ ) augmente, ce phénomène confirme la diminution de la quantité de précurseur au profit d'une phase mieux organisée.

**Tableau III.3 :** Pertes de masse  $\Delta m_1$ ,  $\Delta m_2$  et  $\Delta m_3 + \Delta m_4$  calculées à partir des thermogrammes des phyllosilicates  $T_{160}$ ,  $T_{260}$  et  $T_{350}$

	$\Delta m_1$ (%)	$\Delta m_2$ (%)	$\Delta m_3 + \Delta m_4$ (%)
$T_{160}$	13,4	4,9	2,4
$T_{200}$	5,4	3,6	3,1
$T_{220}$	7,8	2,2	3,8
$T_{240}$	4,9	2,9	3,4
$T_{260}$	7,4	2,1	3,7
$T_{300}$	4,8	1,8	4,1
$T_{350}$	2,1	0,8	4,5

Les phyllosilicates de type talc obtenus par synthèse hydrothermale sont des interstratifiés talc/stévensite dont la taille des particules est environ 10 fois inférieure à celle du talc naturel. La forte contribution des surfaces latérales confère aux matériaux des propriétés intéressantes pour leur dispersion dans les revêtements sol-gel car le caractère hydrophile des matériaux est plus important, mais aussi pour leur fonctionnalisation par des inhibiteurs de corrosion car le greffage se produit essentiellement sur les liaisons silanol. En revanche, la structure cristalline des matériaux et la morphologie des particules obtenues à faible température est différente de celle du talc naturel et pourraient se traduire par des propriétés barrière moins intéressantes.

Les propriétés recherchées (caractère hydrophile, quantité importante de liaisons silanol, cristallinité importante) peuvent être contrôlées par la température de synthèse hydrothermale. Le phyllosilicate synthétisé à 350 °C comporte la structure et la morphologie les plus proches du talc naturel tout en pouvant être fonctionnalisé plus facilement par greffage covalent du fait de l'importance de sa surface spécifique par rapport à celle du talc naturel. Cependant ce composé contient aussi de la stévensite et donc une structure cristalline différente de celle du talc. L'augmentation de la température de synthèse hydrothermale au-delà de 350 °C pourrait être envisagée afin d'éliminer totalement la stévensite du matériau mais elle nécessiterait l'utilisation d'un autoclave différent et plus coûteux. Ainsi, plutôt que d'augmenter la température de synthèse hydrothermale, un traitement thermique à 550 °C a été appliqué aux échantillons. L'influence du traitement thermique sur les propriétés développées précédemment est étudiée dans la seconde partie de ce chapitre.

## **2. Traitement thermique des phyllosilicates de type talc**

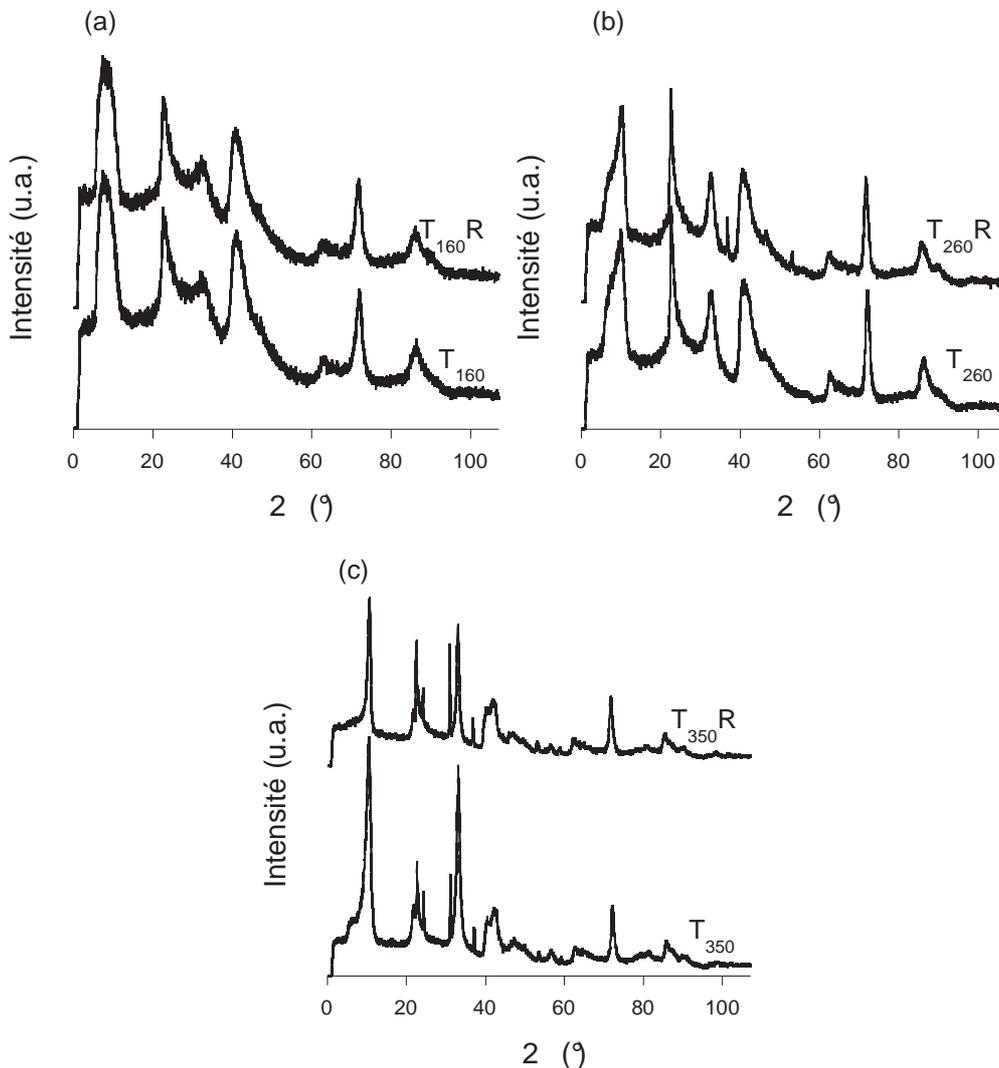
Les phyllosilicates de type talc synthétisés par voie hydrothermale ont subi un traitement thermique à 550 °C pendant 4 h. Les phyllosilicates de type talc traités thermiquement seront notés  $T_XR$ , X correspondant à la température de synthèse hydrothermale. Les résultats obtenus précédemment montrent que les sept matériaux  $T_X$  peuvent être répartis schématiquement en trois groupes :  $T_{160}$ - $T_{200}$ ,  $T_{220}$ - $T_{240}$ - $T_{260}$  et  $T_{300}$ - $T_{350}$ . Ainsi, seuls les matériaux synthétisés à 160 °C, 260 °C et 350 °C ont subi le traitement thermique. L'influence de ce traitement sur la structure et la morphologie des matériaux ainsi que sur leur stabilité thermique a été étudiée.

### **2.1. Influence du traitement thermique sur la structure et la morphologie des matériaux**

La caractérisation des matériaux traités thermiquement a été réalisée de la même façon que précédemment pour les matériaux  $T_X$ , c'est-à-dire par diffraction des rayons X, spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, RMN CP-MAS  $^{29}\text{Si}$  et microscopie électronique. Les diagrammes de diffraction des rayons X donnés sur la figure III.10 montrent une évolution identique avec le traitement thermique quelle que soit la température de synthèse hydrothermale. La seule différence notable est la diminution de l'épaule aux

petits angles sur la raie de diffraction (001), attribué précédemment à la présence de stévensite dans le matériau.

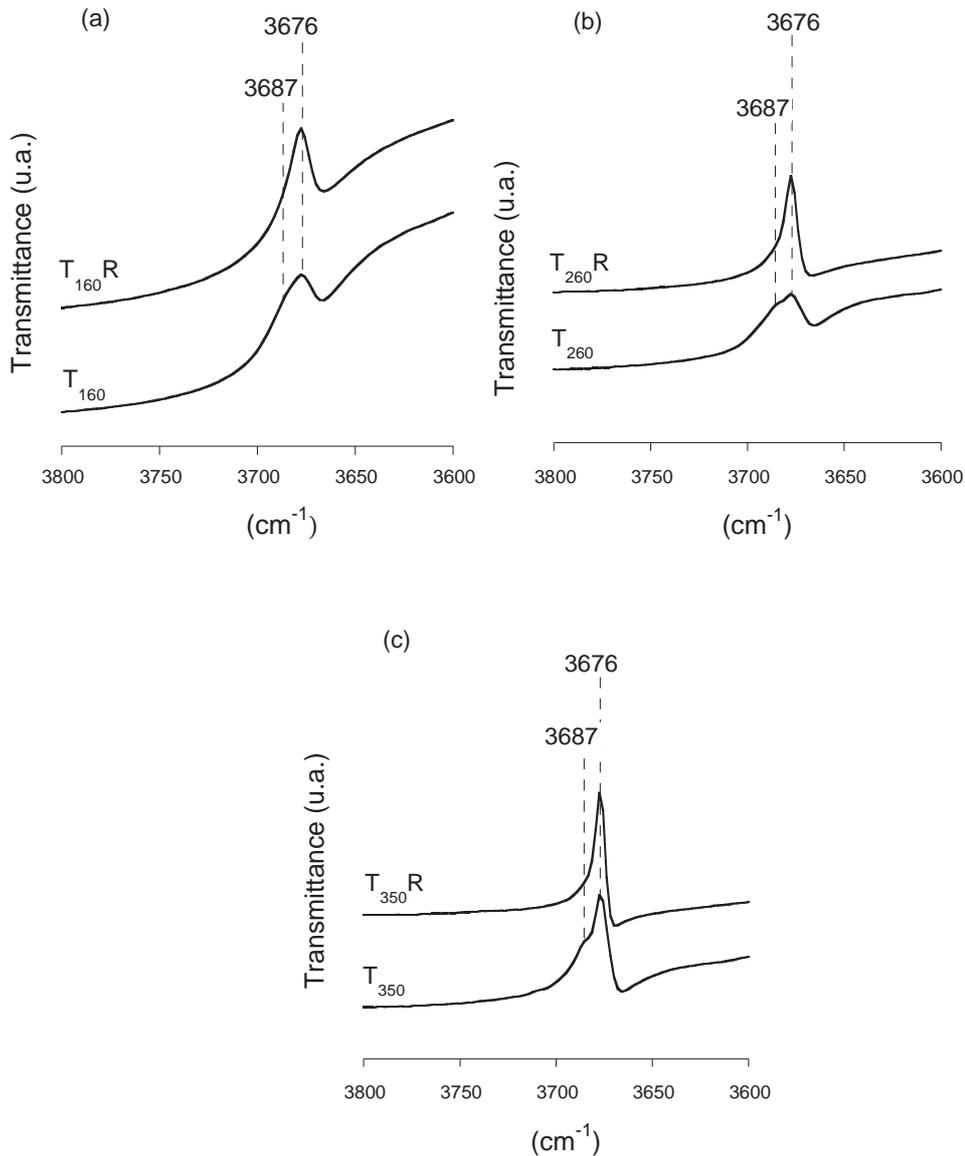
Sur le diffractogramme de  $T_{350}R$ , l'épaulement a quasiment disparu et le calcul de la distance interlamellaire avec la raie (001) et (003) donne une même valeur de 0,941 nm qui reste tout de même supérieure à celle de 0,934 nm connue pour le talc naturel. La grande taille des particules de talc naturel conduit à un empilement d'un grand nombre de feuillets conduisant à une structure tridimensionnelle très organisée, ceci se traduit par des pics symétriques beaucoup plus fins et plus intenses que sur les diffractogrammes des phyllosilicates de type talc dont les particules sont bien plus petites.



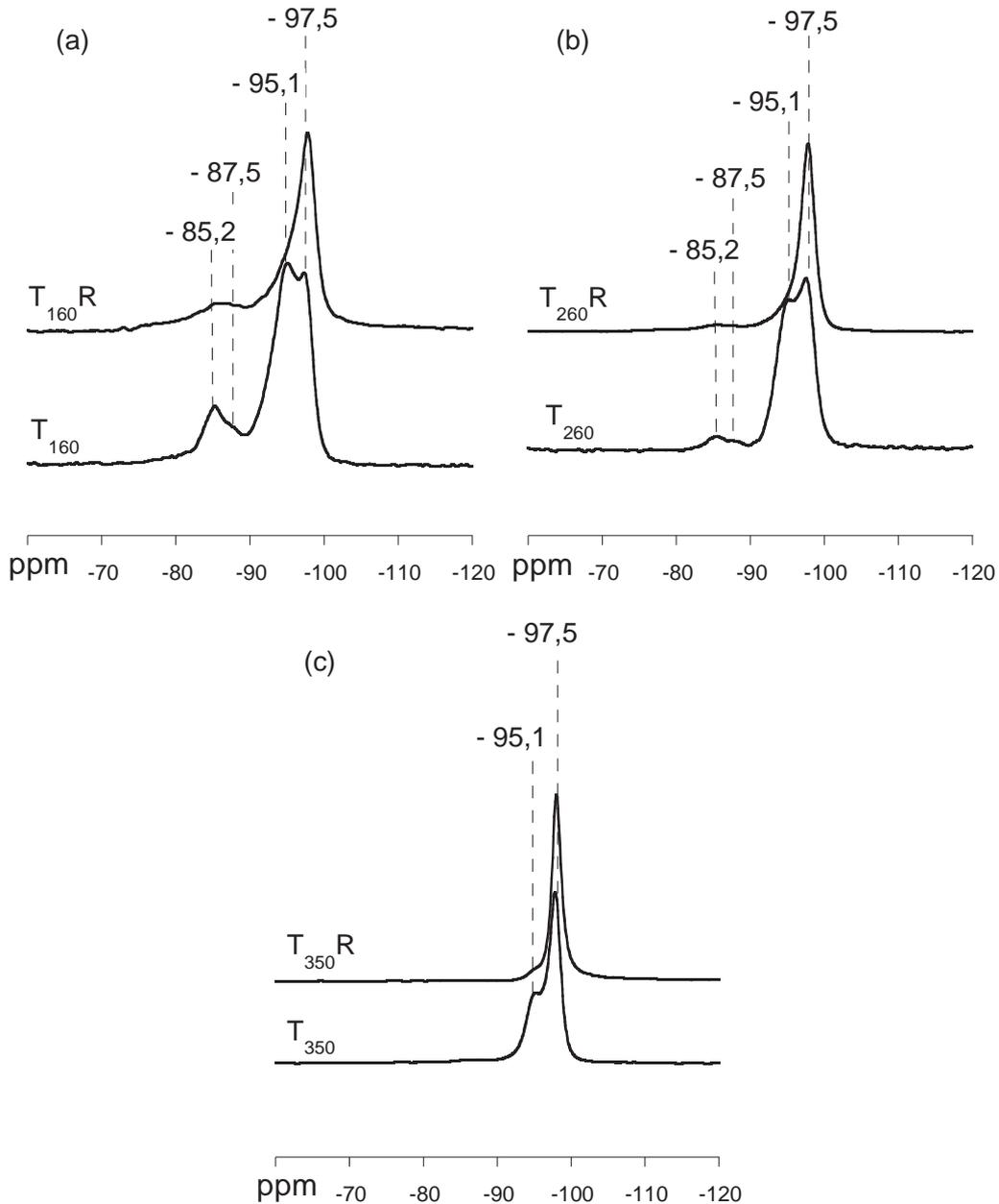
**Figure III.10** : Comparaison entre les diagrammes de rayons X de  $T_X$  et  $T_XR$  pour  $X = 160$  (a), 260 (b) et 350 (c)

L'analyse infrarouge à transformée de Fourier (figure III .11) montre une diminution avec le traitement thermique de l'épaulement à  $3687\text{ cm}^{-1}$  de la bande à  $3676\text{ cm}^{-1}$  ; cet

épaulement correspond à la vibration  $\nu(\text{OH})$  dans  $\text{Mg}_2\text{OH}$  caractéristique de la présence de lacune dans les sites octaédriques. La diminution de l'intensité de l'épaulement est observée quelle que soit la température de synthèse hydrothermale et dans le cas de  $\text{T}_{350}\text{R}$ , il a quasiment disparu. En associant ce résultat à celui obtenu en diffraction des rayons X, on peut conclure que le traitement thermique à  $550\text{ }^\circ\text{C}$  permet de diminuer la quantité de stévensite dans l'interstratifié talc/stévensite quelle que soit la température de synthèse hydrothermale initiale du matériau.



**Figure III.11** : Comparaison entre les spectres infrarouge à transformée de Fourier entre  $3800\text{ cm}^{-1}$  et  $3600\text{ cm}^{-1}$  de  $T_X$  et  $T_X\text{R}$  pour  $X = 160$  (a),  $260$  (b) et  $350$  (c)



**Figure III.12** : Comparaison entre les spectres RMN CP-MAS  $^{29}\text{Si}$  de  $T_X$  et  $T_XR$  pour  $X = 160$  (a),  $260$  (b) et  $350$  (c)

Les spectres RMN CP-MAS  $^{29}\text{Si}$  des matériaux traités thermiquement sont comparés à ceux des matériaux non traités thermiquement (figure III.12). Tous les pics non caractéristiques du talc voient leur intensité diminuer après le traitement thermique. La diminution de la quantité de stévensite, montrée en diffraction des rayons X et en spectroscopie infrarouge, est confirmée en RMN CP-MAS  $^{29}\text{Si}$  par la diminution du pic  $Q^3$  à  $-95,1$  ppm des matériaux traités thermiquement. La décomposition de spectres RMN enregistrés dans des conditions quantitatives a permis de déterminer la proportion des deux

pics associés à des atomes  $Q^3$  donc le rapport talc/stévensite dans les différents matériaux.  $T_{160}$ ,  $T_{160R}$ ,  $T_{350}$  et  $T_{350R}$  présente des rapports talc/stévensite de 0,27, 0,56, 0,67 et 0,96 respectivement. Le traitement thermique permet donc de réduire de manière importante la quantité de stévensite dans le matériau.

Les spectres RMN montrent aussi l'évolution du nombre d'atomes de type  $Q^2$  (qui correspondent ici à des atomes de silicium liés à des fonctions silanols) : le pic à -91,8 ppm qui correspond à la présence de précurseur dans le matériau disparaît avec le traitement thermique et l'intensité des pics à -87,5 ppm et -85,2 ppm correspondant aux atomes de type  $Q^2$  présents sur le bord et entre les plaquettes diminuent.

Après le traitement thermique, on constate la diminution des lacunes de magnésium et donc du taux de stévensite dans l'interstratifié talc/stévensite. L'effet Hofmann-Klemen [Hof50] se produit au cours du traitement thermique : les cations  $Mg^{2+}$  présents dans l'espace interfoliaire migrent à l'intérieur des feuillets et combler les lacunes de magnésium présentes. Le feuillet qui devient alors neutre interagit avec son voisin par liaison de Van Der Waals. Le cliché MET de  $T_{350R}$  (figure III.13) montre une structure en feuillet comparable à celle du talc naturel. Il est d'ailleurs possible de distinguer en haut à droite du cliché la fine tranche de ces feuillets. Il est important de noter que le traitement thermique permet de conserver la taille nanométrique des particules.

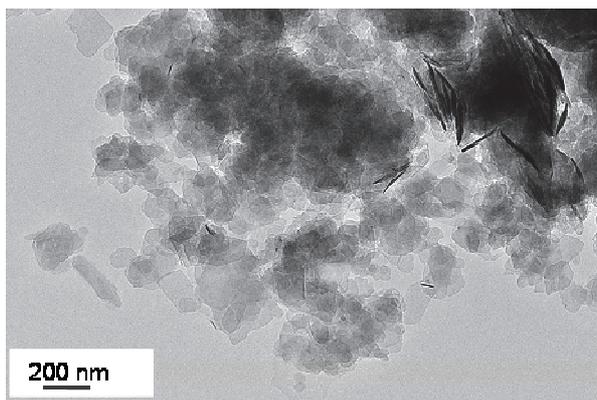


Figure III.13 : Cliché MET de  $T_{350R}$

Les phyllosilicates de type talc traités thermiquement ont été caractérisés par des mesures d'adsorption/désorption d'azote. Les isothermes de  $T_{160R}$  et  $T_{350R}$  sont respectivement comparés à ceux de  $T_{160}$  et  $T_{350}$  sur la figure III.14. Ils présentent les mêmes boucles d'hystérésis de type IV et H mais le traitement thermique conduit à la suppression de

la contribution des mésopores de  $T_{160}$  et augmente la contribution des macropores dans tous les matériaux. L'augmentation de la macroporosité est attribuée à la croissance des particules au cours du traitement thermique.

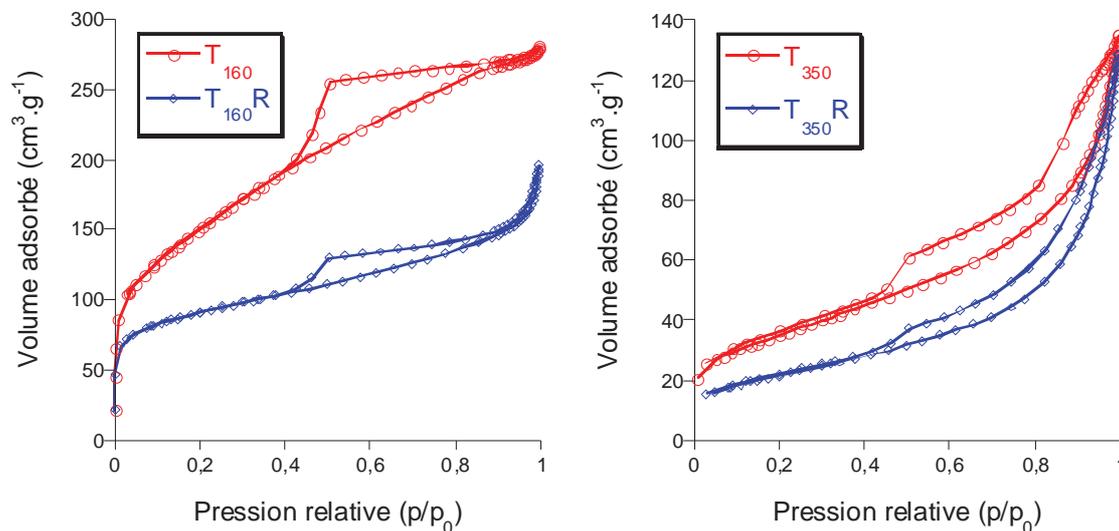


Figure III.14 : Isothermes d'adsorption/désorption d'azote de  $T_{160}R$  et  $T_{350}R$  respectivement comparés à ceux de  $T_{160}$  et  $T_{350}$

Le traitement thermique des phyllosilicates de type talc entraîne aussi une forte diminution de la surface spécifique des matériaux (tableau III.4). Les différentes analyses montrent que la structure de  $T_{350}R$  est très proche de celle du talc naturel mais ce matériau possède une surface spécifique de  $77 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  au lieu de  $1 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  pour le talc naturel. La différence entre ces deux valeurs est attribuée à la taille des particules. La longueur des feuillets de  $T_{350}R$  est bien moins importante que celle des feuillets de talc, le facteur de forme des particules est donc plus petit et la contribution des liaisons silanol au bord des plaquettes n'est pas négligeable pour le matériau synthétique.

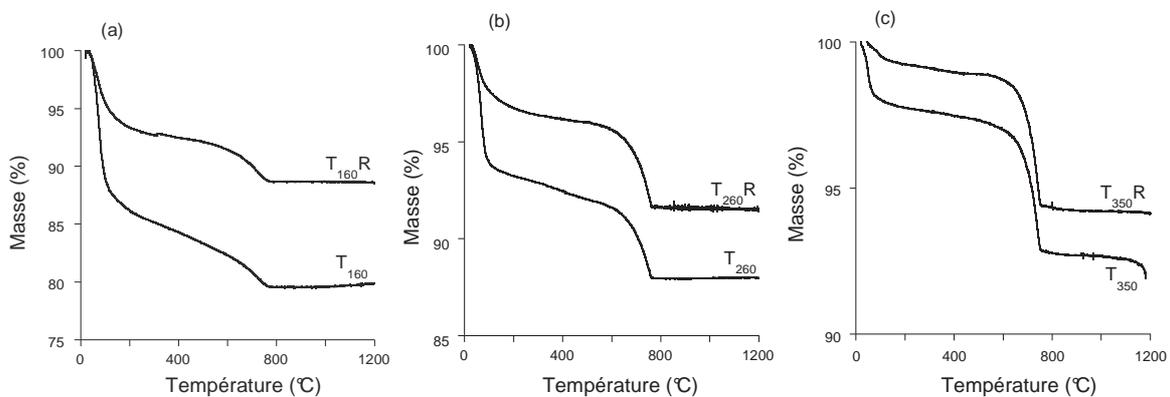
Tableau III.4 : Surfaces spécifiques des phyllosilicates de type talc traités thermiquement ( $T_{160}R$ ,  $T_{260}R$  et  $T_{350}R$ ) comparées à celles des matériaux non traités (entre parenthèse)

	$T_{160}R$ ( $T_{160}$ )	$T_{260}R$ ( $T_{260}$ )	$T_{350}R$ ( $T_{350}$ )
Surface spécifique ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	296 (544)	175 (275)	77 (126)

La contribution des liaisons silanol peut aussi être mise évidence par la quantification de l'eau physisorbée sur les phyllosilicates de type talc. Ainsi, la stabilité thermique des phyllosilicates de type talc traités thermiquement a été étudiée.

## 2.2. Influence du traitement thermique sur la stabilité thermique des matériaux

L'influence du traitement thermique sur les propriétés thermiques des matériaux a été évaluée par analyse thermogravimétrique (figure III.15).



**Figure III.15 :** Comparaison entre les thermogrammes de  $T_X$  et  $T_{XR}$  pour  $X = 160$  (a), 260 (b) et 350 (c)

Les thermogrammes des phyllosilicates de type talc traités thermiquement présentent les mêmes quatre pertes de masse que dans le cas des matériaux non traités thermiquement. La comparaison entre les différentes pertes de masse des  $T_X$  et  $T_{XR}$  en fonction de la température de synthèse hydrothermale est représentée sur la figure III.16. La perte de masse totale constatée sur les thermogrammes des  $T_{XR}$  résulte essentiellement de la perte d'eau physisorbée ( $\Delta m_1$ ) et de la diminution de la quantité de précurseur dont la déshydroxylation entraîne la seconde perte de masse ( $\Delta m_2$ ). La somme de la troisième et de la quatrième perte de masse augmente avec le traitement thermique ce qui peut être corrélé avec l'augmentation du rapport talc/stévensite ; cette augmentation est plus nette lorsque le traitement thermique est réalisé sur des phyllosilicates de type talc qui contiennent une forte quantité de stévensite.

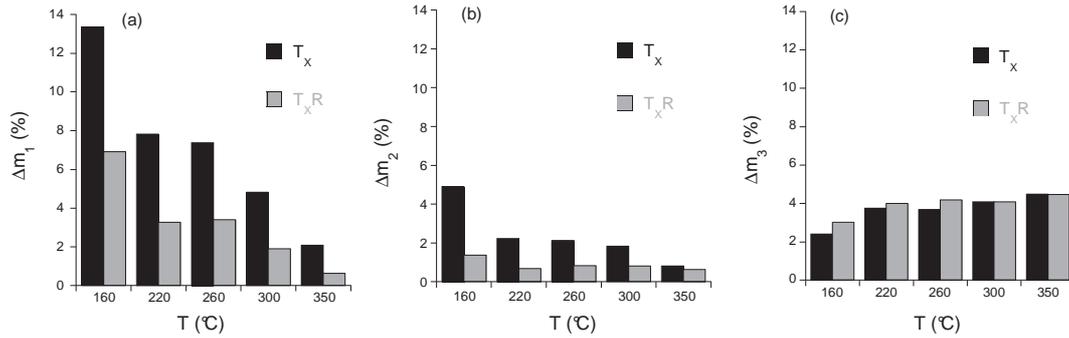


Figure III.16 : Pertes de masse  $\Delta m_1$  (a),  $\Delta m_2$  (b) et  $\Delta m_{3+4}$  (c) calculées à partir des thermogrammes de  $T_X$  et  $T_{XR}$

### 3. Conclusions

Dans ce chapitre, des matériaux de type talc ayant une structure et des propriétés proches de celle du minéral naturel ont été obtenus et caractérisés. Les phyllosilicates de type talc sont en réalité des interstratifiés talc/stévensite avec des tailles de particule nettement inférieures à celle du talc (quelques centaines de nanomètres pour les phyllosilicates de type talc contre quelques micromètres pour le talc). Les différentes analyses réalisées ont mis en évidence une contribution significative des surfaces latérales des matériaux synthétiques, cette contribution étant faible pour le talc naturel. Les surfaces latérales contiennent des liaisons silanol hydrophiles et réactives comparativement aux liaisons siloxane présentes sur la surface basale des plaquettes de talc. Ainsi, la petite taille des particules et l'importante quantité de liaisons silanol présentes dans la structure des phyllosilicates de type talc synthétiques leur confèrent des propriétés intéressantes pour l'utilisation en tant que charge fonctionnalisée dans les revêtements sol-gel. En effet, le caractère hydrophile apporté par les liaisons silanol associé à la petite taille des particules devraient permettre de les disperser plus facilement dans les sols aqueux précurseurs de la réaction sol-gel. Le nombre important de liaisons silanol devrait aussi permettre de greffer à la surface des phyllosilicates de type talc une grande quantité de molécules portant la fonctionnalité recherchée.

La température de synthèse hydrothermale ainsi que le traitement thermique des matériaux jouent un rôle sur la structure et les propriétés des matériaux. Comme l'indique le tableau III.5, ils entraînent une diminution de la quantité de stévensite de l'interstratifié, la structure des matériaux synthétiques se rapproche alors de celle du talc naturel. Cependant, ces deux paramètres entraînent aussi une diminution de la contribution des surfaces latérales donc du caractère hydrophile et de la surface spécifique des matériaux. Ainsi, lorsque l'on se

rapproche de la structure du talc naturel, les propriétés intéressantes pour la fonctionnalisation et la dispersion des phyllosilicates de type talc sont altérées. L'ajustement des paramètres expérimentaux de synthèse permet donc d'obtenir un compromis entre la structure cristalline et les propriétés chimiques des phyllosilicates de type talc dans le but d'obtenir les matériaux fonctionnels souhaités.

**Tableau III.5 :** Evolution des caractéristiques des phyllosilicates de type talc avec la température de synthèse hydrothermale et le traitement thermique

	Rapport talc/stévensite	Taux d'hydratation	Surface spécifique
Augmentation de la température de synthèse hydrothermale et/ou traitement thermique après la synthèse			

# *Chapitre IV*

## *Fonctionnalisation des phyllosilicates de type talc*



Ce quatrième chapitre traite de la fonctionnalisation par greffage chimique d'inhibiteurs de corrosion sur les phyllosilicates de type talc synthétisés par voie hydrothermale. Les molécules organiques utilisées pour le greffage sont des organoalcoxysilanes dont le groupement organique comporte des hétérocycles insaturés et des hétéroatomes favorables aux propriétés anticorrosion. Deux molécules ont été choisies : le N-(3-triéthoxysilylpropyl)-4,5-dihydroimidazole (IM2H) et le 2-hydroxy-4-(3-triéthoxysilylpropoxy)diphénylcétone (HTDK) (Figure IV.1). Dans ce chapitre, nous évaluerons tout d'abord les propriétés inhibitrices de IM2H et de HTDK sur la corrosion de l'acier au carbone puis nous étudierons le greffage de ces organoalcoxysilanes sur les phyllosilicates de type talc.

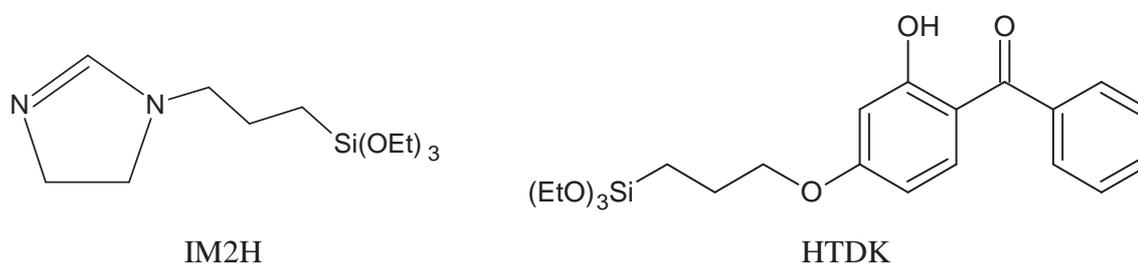


Figure IV.1 : Molécules inhibitrices de corrosion greffées sur les phyllosilicates de type talc

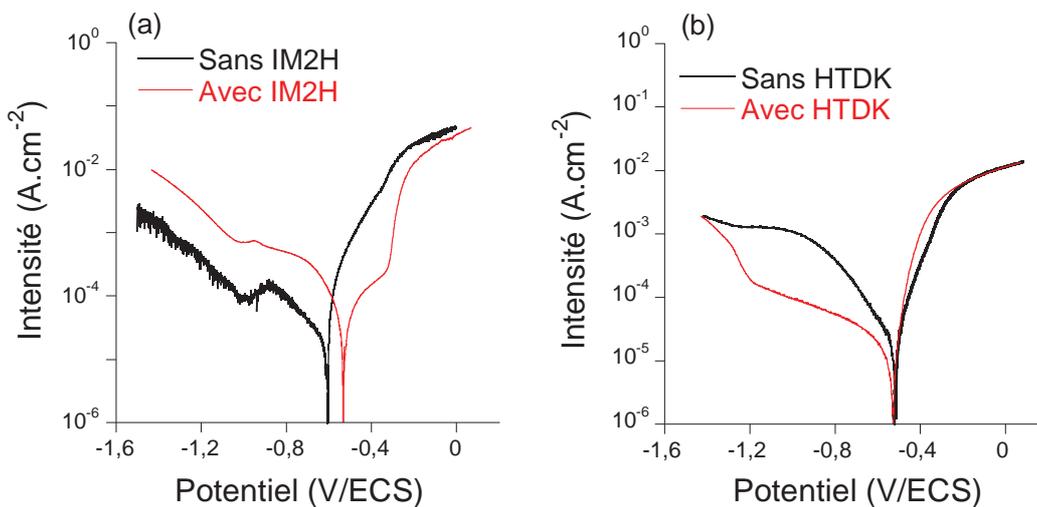
## 1. Etude des inhibiteurs de corrosion en solution

Les propriétés inhibitrices de IM2H et de HTDK ont été évaluées par des mesures électrochimiques en solution à l'aide d'un montage classique à trois électrodes. Nous déterminerons tout d'abord le type d'inhibiteur par le tracé des courbes de polarisation, puis nous quantifierons l'efficacité inhibitrice à l'aide de la spectroscopie d'impédance électrochimique. Enfin, nous évaluerons l'influence de la concentration en inhibiteur dans l'électrolyte sur les propriétés et l'efficacité des ces deux molécules.

### 1.1. Détermination du type d'inhibiteur par le tracé des courbes de polarisation

Le tracé des courbes de polarisation permet d'évaluer l'influence de l'inhibiteur sur les réactions anodique et cathodique. La figure IV.2 représente les courbes de polarisation obtenues sans inhibiteur et avec 10 mmol.L<sup>-1</sup> d'inhibiteur en solution. Comme HTDK n'est pas miscible dans l'eau, l'électrolyte est préparé par dissolution du chlorure de sodium dans

un mélange éthanol/eau (80/20). En revanche, avec IM2H, l'électrolyte est préparé par dissolution du chlorure de sodium dans l'eau. L'ajout de IM2H dans la solution électrolytique provoque une diminution des courants pour des potentiels supérieurs au potentiel de corrosion donc de la vitesse de la réaction de dissolution du fer : IM2H est un inhibiteur anodique. On note en revanche que l'ajout de cet inhibiteur provoque une augmentation des courants cathodiques. Ceci peut s'expliquer par la formation de produits de corrosion, lorsque l'inhibiteur est absent, qui limite la réaction de réduction de l'oxygène. Avec HTDK, c'est la vitesse de la réaction de réduction de l'oxygène qui diminue puisque les courants diminuent pour des potentiels inférieurs au potentiel de corrosion : HTDK est un inhibiteur cathodique. Afin de compléter les résultats obtenus par le tracé des courbes de polarisation et notamment de quantifier l'efficacité des inhibiteurs, la spectroscopie d'impédance électrochimique a été utilisée.



**Figure IV.2 :** Courbes de polarisation de l'acier XC35 dans une solution aqueuse de NaCl 0,5 mol.L<sup>-1</sup> sans et avec 10 mmol.L<sup>-1</sup> d'IM2H (a) et dans une solution eau/éthanol 20/80 et NaCl 0,5M sans et avec 10 mmol.L<sup>-1</sup> d'HTDK (b)

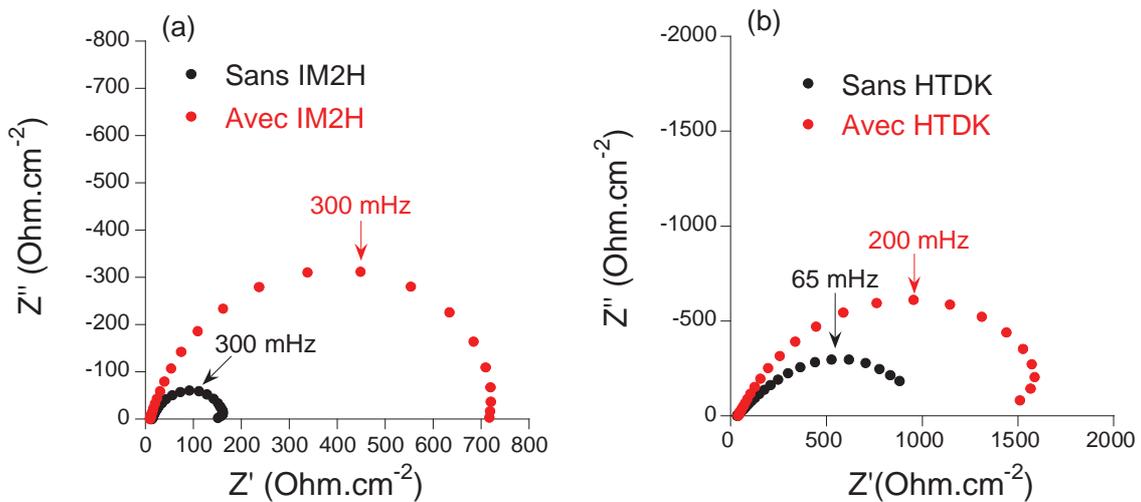
## 1.2. Efficacité des inhibiteurs de corrosion

A partir des mesures d'impédance électrochimique, l'efficacité des inhibiteurs de corrosion peut être calculée à l'aide de la relation IV.1, où  $R_p^{ai}$  et  $R_p^{si}$  représente respectivement les résistances de polarisation avec et sans inhibiteur de corrosion. La résistance de polarisation est donnée par la mesure du diamètre de la boucle capacitive observée sur le diagramme de Nyquist.

$$Eff(\%) = \frac{R_p^{ai} - R_p^{si}}{R_p^{ai}} \times 100 \quad \text{IV.1}$$

Les diagrammes de Nyquist obtenus en présence des inhibiteurs de corrosion sont comparés aux diagrammes tracés sans inhibiteur sur la figure IV.3. Du fait des deux différentes solutions électrolytiques utilisées, les diagrammes de Nyquist tracés sans inhibiteurs sont différents. La résistance de polarisation est plus importante pour la solution éthanol/eau/chlorure de sodium, cet électrolyte est donc moins agressif.

Les tailles de la boucle capacitive sont plus importantes lorsque les molécules organiques sont ajoutées dans l'électrolyte. L'inhibition est mise en évidence et elle peut être définie de manière quantitative. Le calcul de l'efficacité donne une valeur de 78 % pour IM2H et de 47 % pour HTDK. Il est cependant difficile de comparer ces deux résultats compte-tenu de la nature différente des solutions dans lesquelles les inhibiteurs sont ajoutés, mais, dans les deux cas, les valeurs d'efficacité sont relativement faibles comparées à celles données dans la littérature qui dépassent souvent les 90 %.

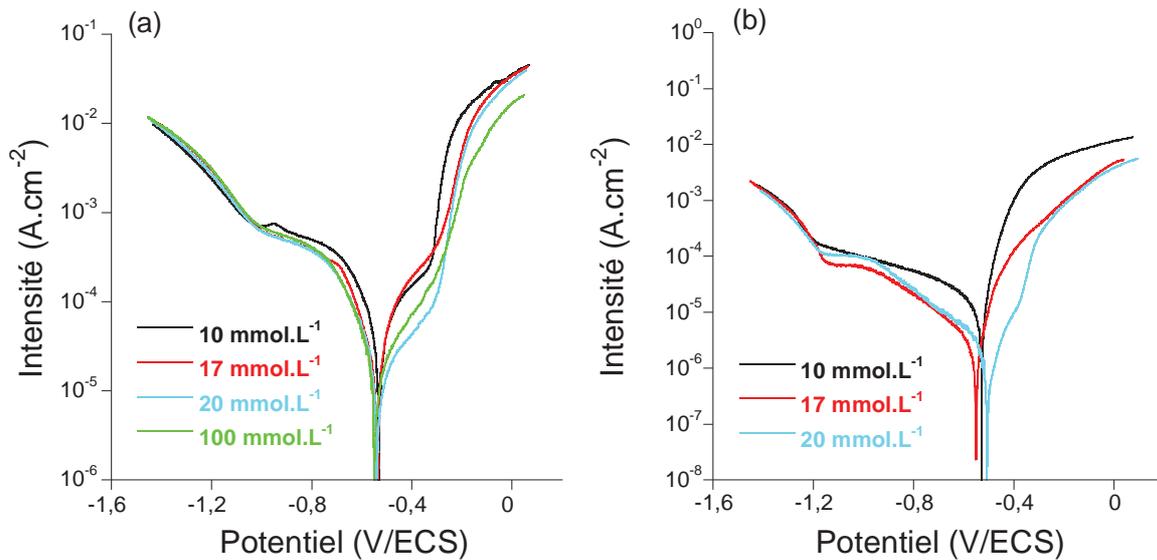


**Figure IV.3 :** Diagrammes de Nyquist de l'acier XC35 dans une solution aqueuse de NaCl 0,5 mol.L<sup>-1</sup> sans et avec 10 mmol.L<sup>-1</sup> d'IM2H (a) et dans une solution eau/éthanol 20/80 et NaCl 0,5 mol.L<sup>-1</sup> sans et avec 10 mmol.L<sup>-1</sup> d'HTDK (b)

Il est connu que l'augmentation de la concentration en inhibiteur améliore l'efficacité inhibitrice de la corrosion, notamment dans le cas des inhibiteurs anodiques. Par la suite, nous allons donc évaluer l'efficacité inhibitrice en fonction de la quantité d'inhibiteurs ajoutée à l'électrolyte.

### 1.3. Influence de la concentration en inhibiteur

Les courbes de polarisation obtenues à différentes concentrations en IM2H (de 10 mmol.L<sup>-1</sup> à 100 mmol.L<sup>-1</sup>) ou en HTDK (de 10 mmol.L<sup>-1</sup> à 20 mmol.L<sup>-1</sup>) sont représentées sur la figure IV.4. Avec IM2H, qui a été défini précédemment comme inhibiteur anodique, les valeurs des courants cathodiques sont inchangées quelle que soit la concentration en inhibiteur alors que les courants anodiques diminuent d'autant plus que la concentration augmente jusqu'à atteindre un palier à 20 mmol.L<sup>-1</sup>. Les courbes de polarisation obtenues avec l'ajout de HTDK montrent un comportement différent selon la concentration en inhibiteur. A 10 mmol.L<sup>-1</sup>, seuls les courants cathodiques étaient réduits en présence de l'inhibiteur alors qu'à partir de 17 mmol.L<sup>-1</sup>, l'inhibiteur a aussi une influence sur la réaction anodique. Selon la concentration à laquelle il est utilisé, HTDK est donc un inhibiteur purement cathodique ou un inhibiteur mixte. L'augmentation de la concentration a une faible influence sur la partie cathodique de la courbe. En revanche, une concentration de 20 mmol.L<sup>-1</sup> réduit de façon importante la valeur des courants anodiques.



**Figure IV.4 :** Courbes de polarisation de l'acier XC35 dans une solution aqueuse de NaCl 0,5 mol.L<sup>-1</sup> avec 10, 17, 20 et 100 mmol.L<sup>-1</sup> d'IM2H (a) et dans une solution eau/éthanol 20/80 et NaCl 0,5 mol.L<sup>-1</sup> avec 10, 17 et 20 mmol.L<sup>-1</sup> d'HTDK (b)

Les valeurs de l'efficacité déterminées par le tracé des différents diagrammes de Nyquist sont reportées dans le tableau IV.1. L'efficacité de IM2H, inhibiteur anodique, augmente progressivement avec la concentration pour atteindre une valeur maximale de 94 % à 20

mmol.L<sup>-1</sup>. En revanche l'efficacité d'HTDK augmente fortement entre 10 et 17 mmol.L<sup>-1</sup> et n'évolue quasiment plus ensuite.

**Tableau IV.1** : Efficacité des différents inhibiteurs de corrosion en fonction de leur concentration dans la solution corrosive

	10 mmol.L <sup>-1</sup>	17 mmol.L <sup>-1</sup>	20 mmol.L <sup>-1</sup>	100 mmol.L <sup>-1</sup>
IM2H	78 %	85 %	94 %	93 %
HTDK	47 %	91 %	92 %	/

Les valeurs d'efficacité maximale de 94 et 92 % pour IM2H et HTDK respectivement montrent l'aptitude de ces deux molécules organiques à protéger l'acier de la corrosion lorsqu'elles sont mises en solution dans l'électrolyte avec une concentration de 20 mmol.L<sup>-1</sup>. La suite du travail consiste alors à greffer ces inhibiteurs de corrosion sur les phyllosilicates de type talc afin d'obtenir des matériaux fonctionnels qui seront eux-mêmes dispersés dans des revêtements sol-gel déposés sur l'acier XC35.

## 2. Fonctionnalisation des phyllosilicates de type talc

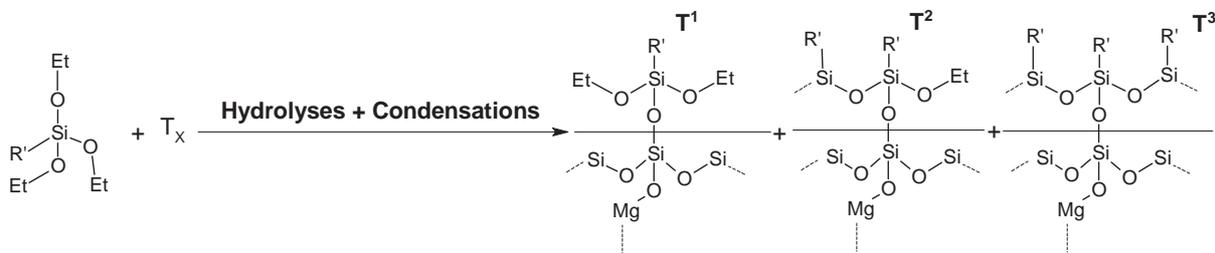
La fonctionnalisation des phyllosilicates de type talc consiste à leur apporter des propriétés inhibitrices de corrosion en greffant IM2H et HTDK. Afin de créer une liaison chimique entre les matériaux et les molécules organiques, un greffage covalent est réalisé. IM2H et HTDK comportent, en plus de leur groupement inhibiteur de corrosion, un groupement triéthoxysilane permettant la formation de liaisons covalentes après réaction avec les fonctions silanol des phyllosilicates de type talc. Les phyllosilicates de type talc greffés avec IM2H et HTDK sont notés respectivement T<sub>X</sub>A et T<sub>X</sub>B, X correspond à la température de synthèse hydrothermale des matériaux. Comme nous l'avons fait pour le traitement thermique des phyllosilicates de type talc, nous avons choisi de greffer seulement T<sub>160</sub>, T<sub>260</sub> et T<sub>350</sub> car ils représentent chacun un groupe de matériaux dont la structure et les propriétés sont équivalentes.

Dans la suite de ce chapitre, nous mettrons en évidence la formation de liaisons covalentes au cours du greffage entre les phyllosilicates de type talc et les molécules organiques, puis nous étudierons l'intégrité de la molécule organique après le greffage. En outre, nous commenterons les différents taux de greffage obtenus selon la molécule greffée et

la température de synthèse des matériaux synthétiques. Enfin, nous étudierons l'influence du greffage sur la structure des phyllosilicates de type talc.

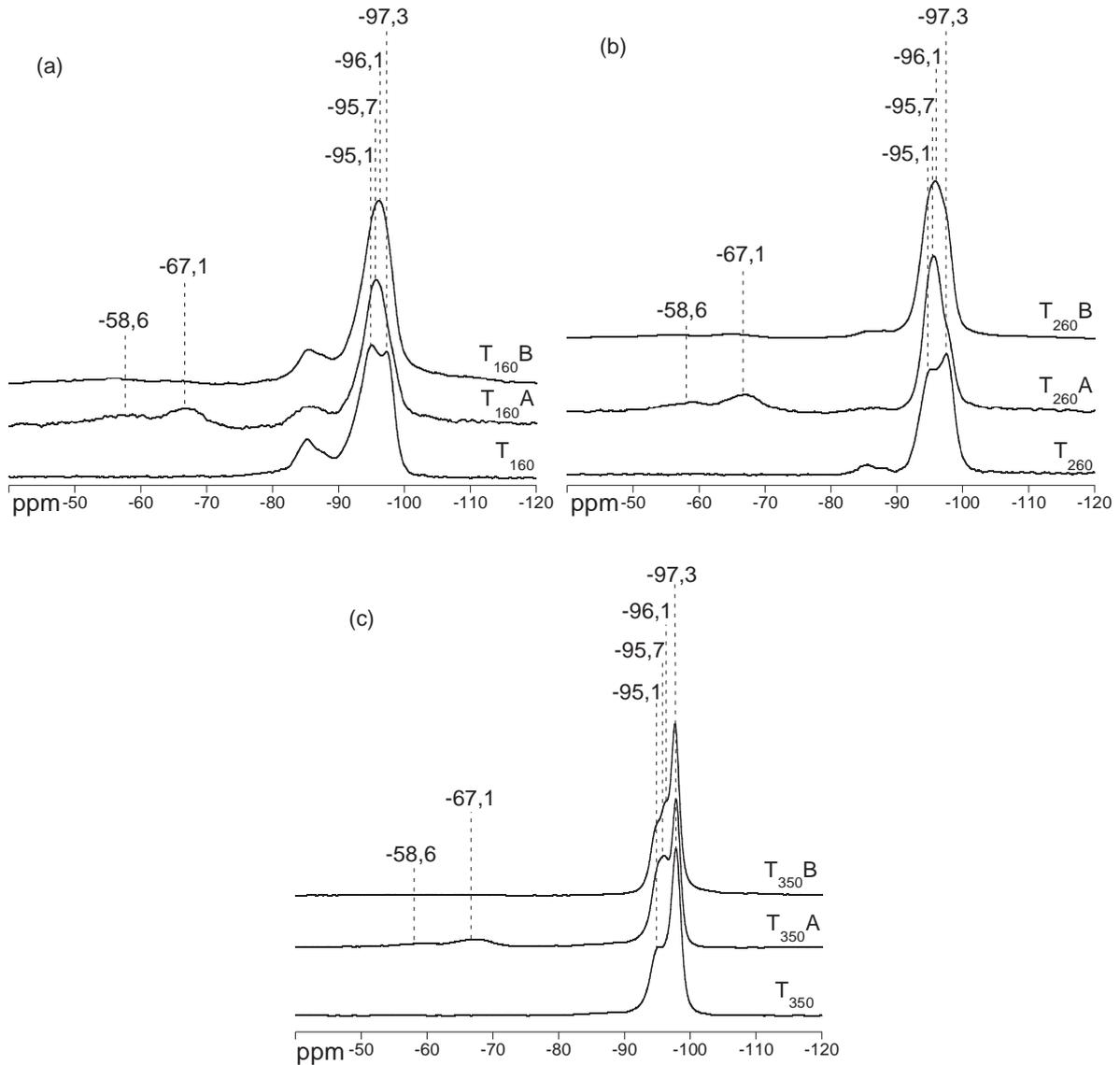
## 2.1. Mise en évidence du greffage covalent de IM2H et HTDK sur les phyllosilicates de type talc

Afin de réaliser le greffage covalent, les différents phyllosilicates de type talc ont été portés à reflux du toluène (110 °C) pendant 48 heures en présence d'une molécule inhibitrice (IM2H ou HTDK) et dans des conditions anhydres. Le greffage des organoalcoxysilanes R'SiOEt, avec R' le fragment organique inhibiteur de la corrosion, doit avoir lieu par condensation des liaisons silanol des phyllosilicates de type talc avec les fonctions triéthoxysilane hydrolysées de IM2H et de HTDK. Selon les vitesses des réactions d'hydrolyse et de condensation, le greffage permet de former différents pourcentages d'espèces T<sup>1</sup>, T<sup>2</sup> ou T<sup>3</sup> (Figure IV.5). L'eau nécessaire à l'étape d'hydrolyse provient de l'eau physisorbée sur les matériaux synthétiques. Aucune autre quantité d'eau n'est ajoutée au système afin d'éviter une hydrolyse trop rapide qui favoriserait la polymérisation des molécules organiques plutôt que leur condensation sur le matériau.



**Figure IV.5 :** Représentation schématique du greffage covalent des organoalcoxysilanes sur les phyllosilicates de type talc

La RMN du silicium en phase solide est une méthode de choix pour la mise en évidence du greffage covalent. Contrairement aux atomes de silicium des phyllosilicates de type talc, ceux des molécules greffées ne se trouvent pas dans un environnement de type Q<sup>n</sup> mais dans un environnement de type T<sup>n</sup> car ils sont liés à trois et non pas à quatre atomes d'oxygène. Les spectres RMN CP-MAS <sup>29</sup>Si des matériaux greffés T<sub>X</sub>A et T<sub>X</sub>B sont comparés à ceux des T<sub>X</sub> sur la figure IV.6.

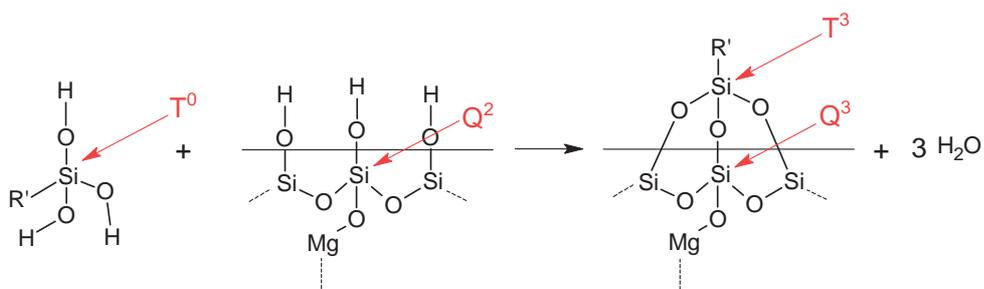


**Figure IV.6 :** Comparaison entre les spectres RMN CP-MAS  $^{29}\text{Si}$  des phyllosilicates de type talc  $T_X$  et de leurs homologues greffés avec IM2H ( $T_X^A$ ) et HTDK et ( $T_X^B$ ) lorsque  $X=160$  °C (a), 260 °C (b) et 350 °C (c)

Les signaux caractéristiques de IM2H et HTDK non greffés à -45,3 ppm et -46,6 ppm respectivement ne sont pas mis en évidence sur les spectres RMN des  $T_X^A$  et  $T_X^B$ , il n'y a donc pas de physisorption des organoalcoxysilanes sur les phyllosilicates de type talc dans nos conditions de greffage. Comparés aux spectres des  $T_X$ , les spectres des matériaux greffés avec IM2H,  $T_X^A$ , présentent deux nouveaux pics à -58,6 et -67,1 ppm. Ces valeurs sont caractéristiques respectivement d'environnements  $T^2$  ( $\text{R}'\text{Si}^*(\text{OSi})_2(\text{OEt})$ ) et  $T^3$  ( $\text{R}'\text{Si}^*(\text{OSi})_3$ ) (Figure IV.5), ceci met en évidence la création de deux ou trois liaisons covalentes entre le silane et les différents phyllosilicates de type talc. Cependant, l'observation du pic associé à

des environnements de type  $T^2$  montre que l'hydrolyse des fonctions triéthoxysilane de IM2H est incomplète et que la réaction de condensation commence avant la fin de l'hydrolyse, ceci peut s'expliquer par la faible réactivité de l'alkyltrialcoxysilanes. Les pics associés aux siliciums  $T^2$  et  $T^3$  se distinguent difficilement sur les spectres des phyllosilicates greffés avec HTDK. Des analyses complémentaires seront alors nécessaires pour mettre en évidence la formation d'une liaison covalente entre l'organoalcoxysilane et les  $T_X$ .

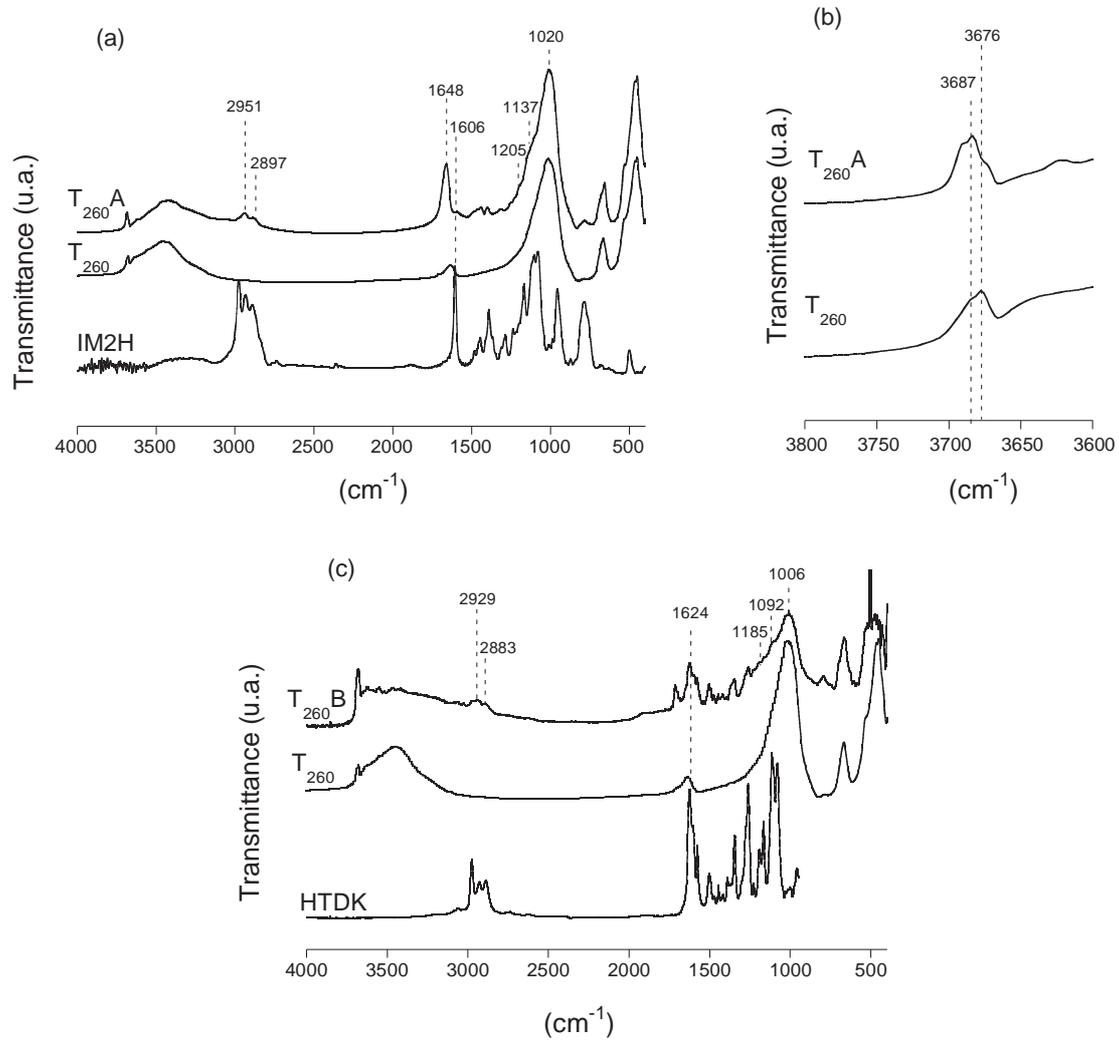
Nous avons vu précédemment que dans la région des  $Q^3$ , les spectres RMN CP-MAS  $^{29}\text{Si}$  des  $T_X$  présentent deux pics à -95,1 ppm et -97,3 ppm. Sur les spectres des  $T_{XA}$  et  $T_{XB}$ , un nouveau pic apparaît dans cette région respectivement à -95,7 ppm et -96,1 ppm. Selon l'intensité de ce nouveau pic, l'allure du spectre dans la région des  $Q^3$  est modifiée. Ainsi, sur les spectres de  $T_{160A}$  et  $T_{160B}$  un seul large pic respectivement centré à -95,7 ppm et -96,1 ppm est distingué. Ce même pic large est observé pour  $T_{260A}$  et  $T_{260B}$  avec un épaulement à -97,3 ppm. Enfin, le spectre de  $T_{350A}$  présente un pic large à -95,7 ppm et un pic fin à -97,3 ppm alors que trois pics à -95,1 ppm, -96,1 ppm et -97,3 ppm sont distingués sur le spectre de  $T_{350B}$ . L'atome de silicium qui se trouve dans un environnement  $Q^2$  avant le greffage ( $\text{Si}^*(\text{OMg})(\text{OSi})_2\text{OH}$ ) ou ( $\text{Si}^*(\text{O}\square)(\text{OSi})_2\text{OH}$ ), devient  $Q^3$  après le greffage ( $\text{Si}^*(\text{OMg})(\text{OSi})_3$ ) ou ( $\text{Si}^*(\text{O}\square)(\text{OSi})_3$ ) (Figure IV.7). L'apparition du nouveau pic  $Q^3$  (à -95,7 pour  $T_{XA}$  et à -96,1 ppm pour  $T_{XB}$ ) s'explique par l'influence du groupement organique  $R'$  sur l'atome de silicium de la matrice qui a subi le greffage.



**Figure IV.7 :** Influence de la réaction de condensation sur l'environnement des atomes de silicium

En complément de l'analyse par RMN du silicium, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier a été utilisée pour confirmer le greffage covalent sur les phyllosilicates de type talc. Tous les hybrides de même type ( $T_{XA}$  ou  $T_{XB}$ ) présentent des spectres d'absorption similaires quel que soit X, seules de légères variations des nombres d'ondes et de l'intensité des bandes sont observées. Nous présenterons donc ici seulement les spectres

infrarouge de T<sub>260</sub>A et T<sub>260</sub>B respectivement comparés à ceux de IM2H et de HTDK et à celui de T<sub>260</sub> (figure IV.8).



**Figure IV.8** : Spectres IRTF de IM2H, de T<sub>260</sub> et de T<sub>260</sub>A entre 4000 cm<sup>-1</sup> et 400 cm<sup>-1</sup> (a), de T<sub>260</sub> et de T<sub>260</sub>A entre 3800 cm<sup>-1</sup> et 3600 cm<sup>-1</sup> (b) et de HTDK, de T<sub>260</sub> et de T<sub>260</sub>B entre 4000 cm<sup>-1</sup> et 400 cm<sup>-1</sup> (c)

La large bande correspondant au chevauchement des bandes de vibration  $\nu_{as}(\text{Si-O})$  et  $\nu(\text{Si-O-Si})$  observée à 1024 cm<sup>-1</sup> sur le spectre de T<sub>260</sub> se déplace respectivement à 1020 cm<sup>-1</sup> et à 1006 cm<sup>-1</sup> sur les spectres de T<sub>260</sub>A et T<sub>260</sub>B et présente deux épaulements à 1137 cm<sup>-1</sup> et à 1205 cm<sup>-1</sup> pour T<sub>260</sub>A et à 1092 cm<sup>-1</sup> et 1185 cm<sup>-1</sup> pour T<sub>260</sub>B. Ces changements sont attribués à l'apparition de la bande de vibration  $\nu(\text{Si-C})$  caractéristique de la formation d'une liaison covalente entre l'organosilane et le phyllosilicate de type talc. Le greffage peut donc

être mis en évidence avec IM2H comme avec HTDK. Sur le spectre de T<sub>260</sub>A, l'intensité du pic à 3676 cm<sup>-1</sup> attribuée à la vibration  $\nu(\text{O-H})$  du groupement Mg<sub>3</sub>OH est plus faible que sur le spectre de T<sub>260</sub>, l'organoalcoxysilane réagit donc aussi avec les groupements Mg-OH. Da Fonseca *et coll.* ont montré ce phénomène en greffant un organoalcoxysilane sur le talc naturel [Fon01a]. L'apparition des bandes à 2897 cm<sup>-1</sup> et 2951 cm<sup>-1</sup> sur le spectre de T<sub>260</sub>A et à 2883 cm<sup>-1</sup> et 2929 cm<sup>-1</sup> sur le spectre de T<sub>260</sub>B, attribuées respectivement aux vibrations  $\nu_s(\text{C-H})$  et  $\nu_{as}(\text{C-H})$  de la chaîne propyl d'IM2H et d'HTDK, montre la présence des molécules organiques après le greffage. De même, la bande à 1624 cm<sup>-1</sup> correspondant à la vibration  $\nu(\text{C=O})$  sur le spectre d'HTDK est présente sur le spectre de T<sub>260</sub>B. En revanche, la bande très fine est très intense à 1606 cm<sup>-1</sup> attribuée à la vibration  $\nu(\text{C=N})$  sur le spectre infrarouge d'IM2H se distingue difficilement sur le spectre de T<sub>260</sub>A du fait de la présence d'une bande intense à 1648 cm<sup>-1</sup> attribué à la déformation  $\delta(\text{OH})$  de l'eau. Au vu de ces résultats, il a été nécessaire d'étudier l'intégrité des molécules organiques après le greffage.

## 2.2. Intégrité des molécules organiques après le greffage

Une analyse par RMN CP-MAS <sup>13</sup>C des phyllosilicates greffés avec IM2H et HTDK a été réalisée afin de déterminer si les molécules organiques restent intègres après le greffage. Etant donné que tous les spectres ont la même allure, seuls les spectres de T<sub>260</sub>A et T<sub>260</sub>B seront commentés. La figure IV.9 présente le spectre RMN CP-MAS <sup>13</sup>C de T<sub>260</sub>A avec le tableau d'attribution des signaux RMN <sup>13</sup>C de la molécule IM2H non greffée.

Comme cela a été observé en RMN CP-MAS <sup>29</sup>Si, l'analyse par RMN CP-MAS <sup>13</sup>C permet de confirmer l'hydrolyse incomplète des fonctions triéthoxysilane. En effet, le spectre de T<sub>260</sub>A présente un épaulement à 18,3 ppm et un pic de faible intensité à 57,6 ppm associés aux groupements méthyl et méthylène de la fonction triéthoxysilane de IM2H (C<sub>8</sub> et C<sub>7</sub>). L'absence du pic à 157,8 ppm, attribué à l'atome de carbone du groupement  $-\text{N}=\text{CHN}-$  (C<sub>1</sub>), et la présence d'un signal à 165,1 ppm, caractéristique d'une fonction amide HOCNH-, indique une modification de la molécule organique au cours du greffage. La résonance à 55,0 ppm du groupement méthylène du cycle 4,5-dihydroimidazole (C<sub>2</sub>) est déplacé à 39,9 ppm dans le spectre du phyllosilicate greffé. Comme il a déjà été reporté pour cet organoalcoxysilane dans la bibliographie par Saam *et coll.*, ces résultats sont en accord avec l'ouverture du cycle 4,5-dihydroimidazole par hydrolyse (Figure IV.10) au cours du greffage [Saa65]. Enfin, le déplacement du pic attribué au carbone C<sub>6</sub> de IM2H de 7,4 ppm à 8,7 ppm

sur le spectre du matériau greffé s'explique par la proximité de ce carbone avec l'atome de silicium qui subit le greffage.

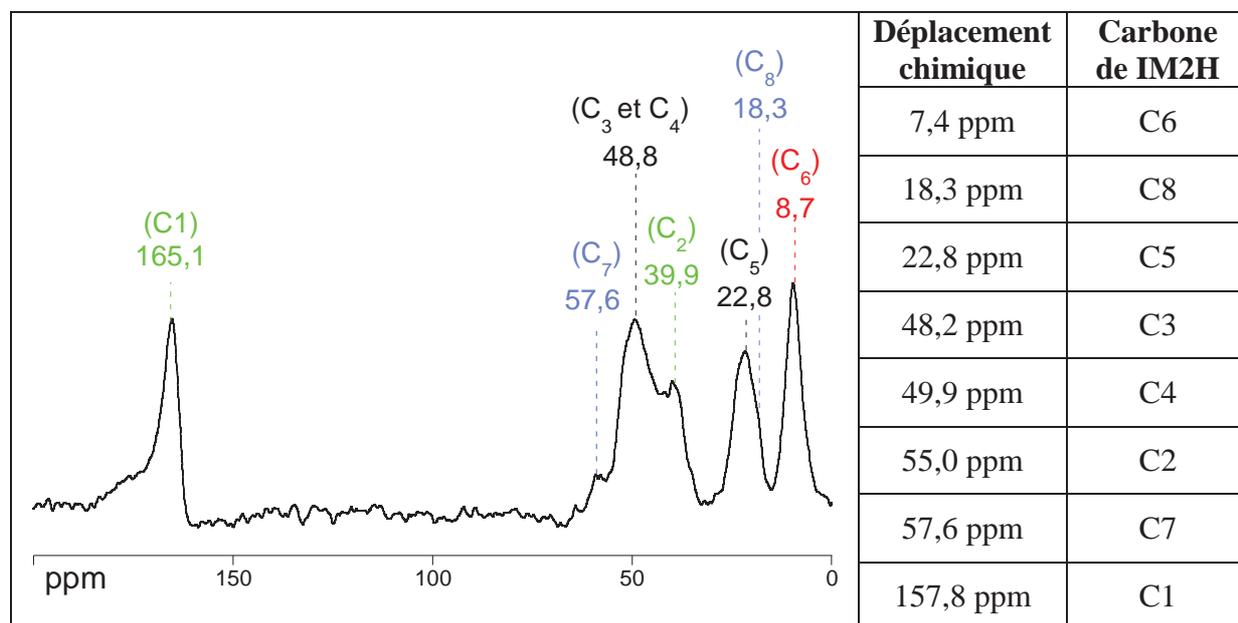


Figure IV.9 : Comparaison entre le spectre RMN CP-MAS  $^{13}\text{C}$  du phyllosilicate greffé T<sub>260A</sub> et les données RMN  $^{13}\text{C}$  de IM2H, la numérotation des carbones est donnée à la figure IV.10

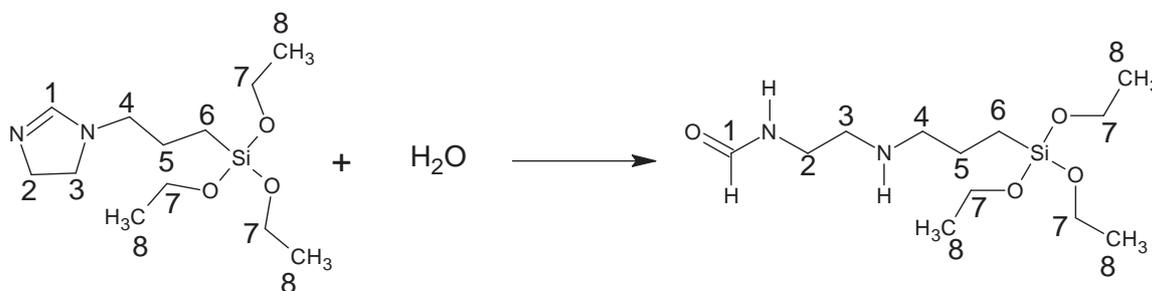


Figure IV.10 : Hydrolyse du cycle 4,5-dihydroimidazole au cours du greffage

L'intégrité de la molécule HTDK après le greffage a aussi été évaluée par spectroscopie RMN CP-MAS  $^{13}\text{C}$ . La figure IV.11 présente le spectre RMN CP-MAS  $^{13}\text{C}$  de T<sub>260B</sub> avec le tableau d'attribution des signaux RMN  $^{13}\text{C}$  de la molécule HTDK non greffée. Les signaux à 17,6 ppm et 58,7 ppm sur le spectre de T<sub>260B</sub> sont associés à la présence des carbones C<sub>1</sub> et C<sub>2</sub> du groupement triéthoxysilane de HTDK. L'hydrolyse de l'organoalcoxysilane est incomplète. Après le greffage, les carbones C<sub>3</sub> et C<sub>4</sub>, proches de l'atome de silicium voient leur signal se déplacer de 11,9 ppm à 8,6 ppm et de 13,8 ppm à 22,4 ppm. L'environnement

de cet atome a été nettement modifié par le greffage, ceci confirme la création d'une liaison covalente entre l'organoalcoxysilane et le phyllosilicate de type talc. Enfin, les autres signaux caractéristiques de HTDK sont présents sur le spectre de T<sub>260</sub>B pour des déplacements chimiques très proches, la molécule ne subit donc pas de modification après le greffage. Il faut noter sur le spectre de T<sub>260</sub>B la présence d'un pic pour un déplacement chimique de 30,5 ppm attribué à la présence d'acétone dans le matériau qui n'a pas été suffisamment séché.

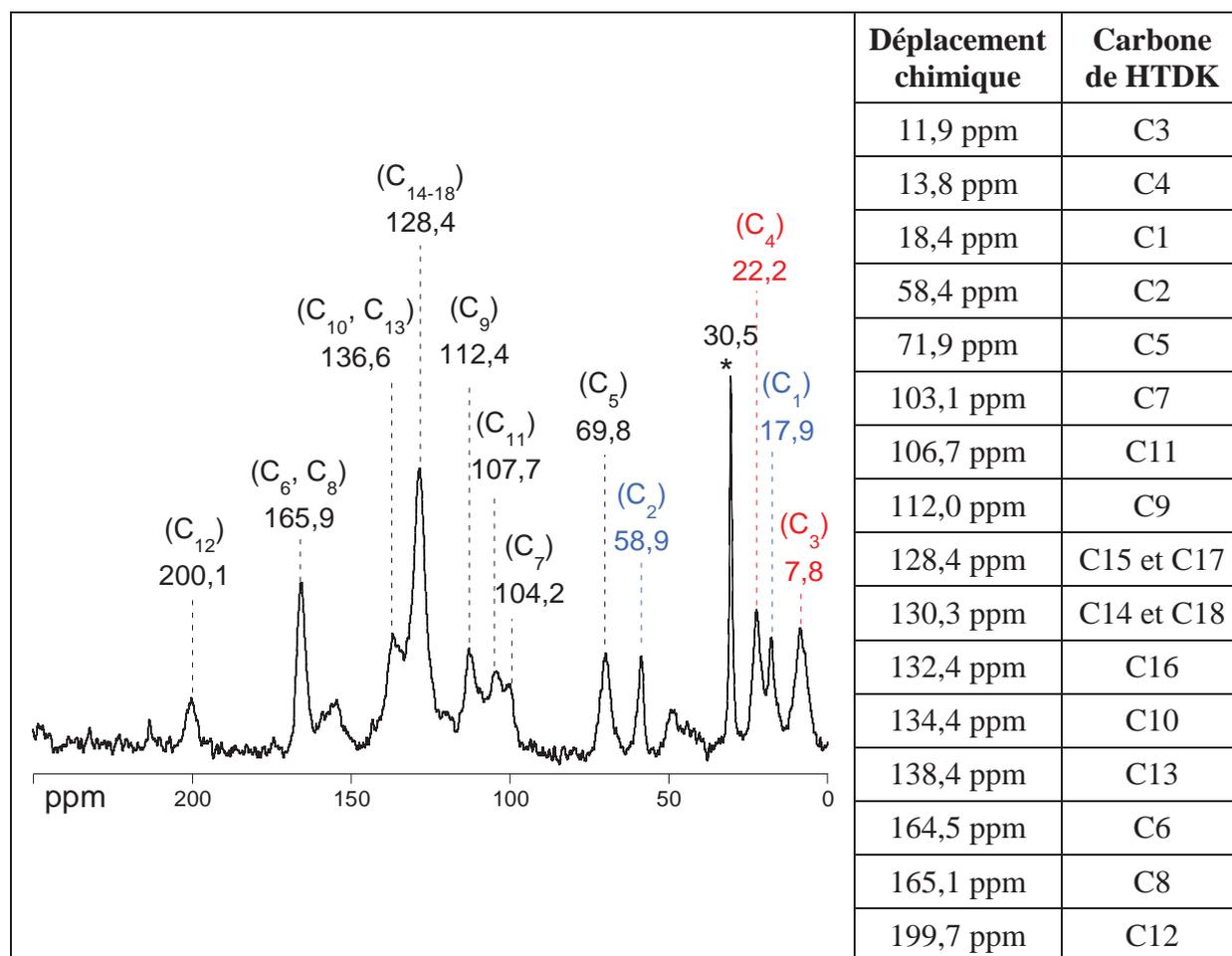
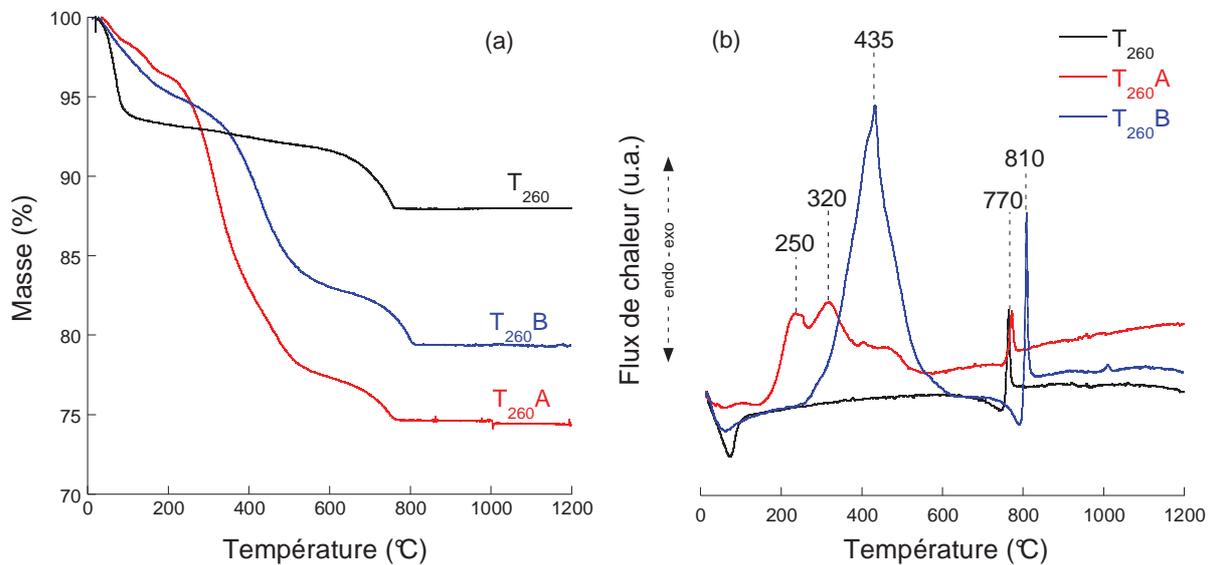


Figure IV.11 : Comparaison entre le spectre RMN CP-MAS <sup>13</sup>C du phyllosilicate greffé T<sub>260</sub>B et les données RMN <sup>13</sup>C de HTDK

Les analyses RMN et IRTF montrent que le greffage covalent de molécules organiques fonctionnelles sur les phyllosilicates de type talc est effectif avec les conditions de synthèse utilisées malgré une hydrolyse du cycle de la molécule IM2H. Afin de quantifier les groupements fonctionnels apportés aux phyllosilicates de type talc, le calcul des taux de greffage a été réalisé.

### 2.3. Taux de greffage

La quantité de molécules organiques est exprimée en millimole par gramme de talc et elle est appelée taux de greffage. Les thermogrammes et les courbes d'analyse différentielle des  $T_XA$  et  $T_XB$  ont la même allure quel que soit X, seules les pertes de masse varient. Nous ne commenterons donc que les courbes obtenues pour  $T_{260}A$  et  $T_{260}B$ . Les thermogrammes de  $T_{260}A$  et  $T_{260}B$  montrent une perte de masse importante entre 200 °C et 600 °C qui se traduit par l'apparition de deux pics exothermiques à 250 °C et 320 °C sur la courbe d'analyse thermique différentielle de  $T_{260}A$  et un pic à 435 °C sur celle de  $T_{260}B$  (figure IV.12). Ces observations sont expliquées par la dégradation des fragments organiques greffés et suggèrent que les silanes sont fortement liés aux phyllosilicates de type talc [Fon01a].



**Figure IV.12 :** Comparaison entre les courbes ATG (a) et ATD (b) des phyllosilicates de type talc  $T_{260}$ ,  $T_{260}A$  et  $T_{260}B$

Les taux de greffage sont estimés en mesurant les pertes de masse associées à ces phénomènes grâce à la relation suivante :

$$= \frac{\Delta m * 10^3}{100 * M_{org}} \quad \text{IV.2}$$

avec  $\Delta m$  la perte de masse et  $M_{org}$  la masse molaire de l'organoalcoxysilane IM2H ou HTDK sans les groupements triéthoxysilane.

Des analyses élémentaires ont aussi été réalisées pour confirmer les taux de greffage. Elles consistent à doser la masse représentée par les atomes d'azote, de carbone et d'hydrogène pour IM2H et de carbone et d'hydrogène pour HTDK. La quantité d'atomes d'hydrogène étant faussée par la présence d'eau dans les phyllosilicates de type talc, le calcul des taux de greffage après analyse élémentaire a été réalisé avec la quantité d'atomes d'azote et de carbone pour IM2H et uniquement avec la quantités d'atome de carbone pour HTDK en utilisant la relation suivante :

$$= \frac{P}{100 * M} * \frac{10^3}{n} \quad \text{IV.3}$$

avec P (%) le pourcentage d'azote (ou de carbone) dans le matériau obtenu par analyse élémentaire,  $M$ , la masse molaire de l'azote (14 g.mol<sup>-1</sup>) (ou du carbone (12 g.mol<sup>-1</sup>)), et  $n$  le nombre d'atomes d'azote (ou de carbone) dans le fragment organique greffé.

Les taux de greffage obtenus avec les deux techniques sont comparés dans le tableau IV.2. Les deux techniques donnent des résultats similaires mis à part pour le phyllosilicate synthétisé à 160 °C. Pour T<sub>160</sub>A et T<sub>160</sub>B, la valeur obtenue par analyse thermogravimétrique est surestimée puisque sur le thermogramme de T<sub>160</sub>, une perte de masse conséquente est observée entre 140 °C et 560 °C et est attribuée à la perte de l'eau qui se trouve entre les feuillets de ce phyllosilicate et à la présence de précurseur dans le matériau. Pour T<sub>260</sub> et T<sub>350</sub>, cette perte de masse est négligeable par rapport à la perte de masse due à la présence des fragments organiques, l'analyse élémentaire est donc une technique plus précise.

**Tableau IV.2 :** Taux de greffage des différents phyllosilicates de type talc greffés et du T<sub>N</sub> mesurés par analyse thermogravimétrique et analyse élémentaire

	T <sub>160</sub> A	T <sub>160</sub> B	T <sub>260</sub> A	T <sub>260</sub> B	T <sub>350</sub> A	T <sub>350</sub> B	T <sub>N</sub> A	T <sub>N</sub> B
$\tau_{\text{ATG}}$ (mmol/g)	2,05	0,63	1,70	0,45	0,94	0,27	0,30	0,02
$\tau_{\text{AE}}$ (mmol/g)	1,78	0,49	1,69	0,48	0,97	0,26	0,23	0,01

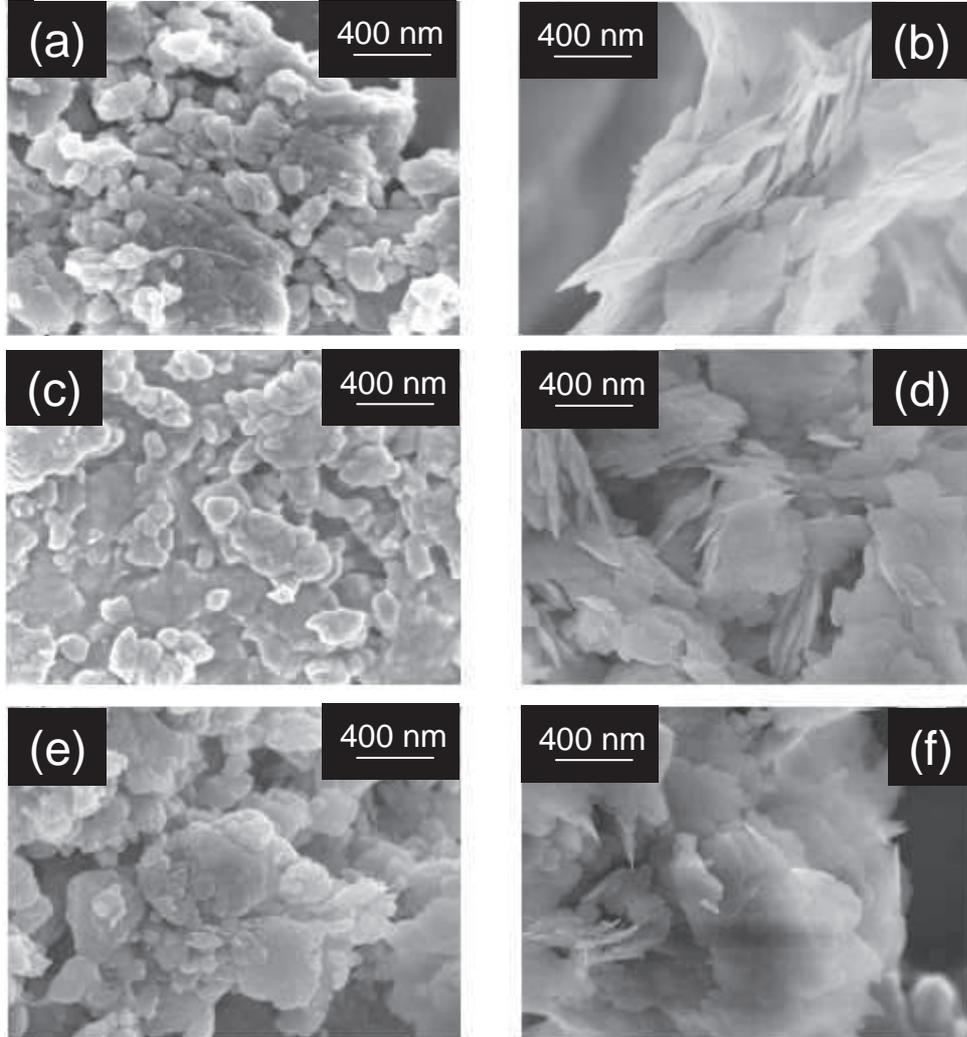
Si l'hypothèse est faite que le greffage chimique se produit essentiellement sur les groupements hydroxyle présents à la surface des matériaux, le taux de greffage doit dépendre de la température de synthèse hydrothermale. C'est effectivement ce qui est observé pour les deux molécules organiques : plus la température de synthèse hydrothermale est élevée, plus le

taux de greffage est faible. Cependant, les deux molécules ne présentent pas des taux de greffage similaires. Les taux atteints avec IM2H (de 1,78 à 0,97 mmol.g<sup>-1</sup>) sont environ trois fois supérieurs aux valeurs obtenues avec HTDK (de 0,49 à 0,26 mmol.g<sup>-1</sup>), il n'est donc pas possible d'expliquer les variations de taux de greffage uniquement par la quantité de groupements hydroxyle sur la surface des phyllosilicates de type talc. Au cours du greffage, plusieurs réactions concurrentes peuvent se produire : l'hydrolyse des fonctions triéthoxysilane des molécules IM2H et HTDK suivie de la condensation de ces espèces hydrolysées sur les phyllosilicates de type talc mais aussi l'oligomérisation des espèces hydrolysées, la condensation des oligomères à la surface des matériaux et enfin la polymérisation désordonnée sur le matériau. Une polymérisation multicouche verticale peut alors se produire sur le matériau mais elle peut être contrôlée par les vitesses respectives d'hydrolyse et de condensation [Her05] [Bru02]. L'eau physisorbée sur le matériau est un facteur important à prendre en considération : un excès en eau favorise la polymérisation verticale désordonnée. Ce phénomène a été observé avec le greffage d'organoalcoxysilane sur une silice mésoporeuse (la MCM-41) [Mar01]. Les plus forts taux de greffage obtenus avec IM2H peuvent alors s'expliquer par la capacité plus importante de cette molécule à polymériser.

Afin de comparer l'aptitude des phyllosilicates de type talc à la fonctionnalisation par rapport à celle du talc, un talc naturel pur (caractérisé dans le chapitre III) a été greffé avec IM2H et HTDK dans les mêmes conditions que précédemment. Les taux de greffage sur le talc naturel s'élèvent à 0,23 mmol.g<sup>-1</sup> et 0,01 mmol.g<sup>-1</sup> avec IM2H et HTDK respectivement (tableau IV.2). Ces valeurs sont largement inférieures à celles obtenues sur le phyllosilicate T<sub>350</sub>. Un traitement thermique à 550 °C de T<sub>350</sub> a permis d'obtenir un matériau (T<sub>350</sub>R) dont la structure est très proche de celle du talc naturel. Le greffage avec IM2H a aussi été réalisé sur T<sub>350</sub>R et le taux de greffage obtenu (0,18 mmol.g<sup>-1</sup>) confirme la similitude entre les caractéristiques physicochimiques de ce matériau et celles du talc naturel.

Les hypothèses faites sur la polymérisation des molécules peuvent être confirmées par l'observation de la morphologie des phyllosilicates de type talc greffés à l'aide d'un microscope électronique à balayage (figure IV.13). Le cliché de T<sub>160</sub>A, montre des particules interconnectées alors qu'elles semblent bien distinctes sur le cliché de T<sub>160</sub>. Un polymère organique s'est formé entre les particules de phyllosilicates de type talc. En revanche, les clichés des phyllosilicates greffés T<sub>160</sub>B, T<sub>350</sub>A et T<sub>350</sub>B ne montrent pas de différences notables par rapport au cliché de T<sub>160</sub> et de T<sub>350</sub> respectivement. Les clichés MEB-FEG des

autres phyllosilicates de type talc greffés, qui ne sont pas présentés ici, permettent de déterminer un seuil de taux de greffage à  $1 \text{ mmol.g}^{-1}$  au-dessus duquel se crée des interconnexions entre les particules par la formation d'un polymère organique.



**Figure IV.13** : Clichés MEB-FEG des phyllosilicates de type talc  $T_{160}$  (a) et  $T_{350}$  (b) et de leurs homologues greffés avec IM2H  $T_{160A}$  (c) et  $T_{350A}$  (d) et HTDK  $T_{160B}$  (e) et  $T_{350B}$  (f)

Les taux de greffage ont aussi une influence sur la surface spécifique des matériaux. En effet, les surfaces spécifiques des matériaux greffés, reportées dans le tableau IV.3 et comprises entre  $6 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  et  $27 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ , sont largement inférieures à celles des  $T_X$  (entre  $126 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  et  $544 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ). La forte diminution de la surface spécifique était attendue car elle est couramment observée lors de greffage d'organosilanes sur des silices [Cou07]. De plus, pour un organosilane donné, la surface spécifique augmente lorsque la température de synthèse hydrothermale augmente, elle est donc directement dépendante du taux de greffage. En effet,

plus le taux de greffage est important, plus la surface spécifique des matériaux greffés est faible.

**Tableau IV.3 :** Surfaces spécifiques des phyllosilicates de type talc greffés  $T_XA$  et  $T_XB$

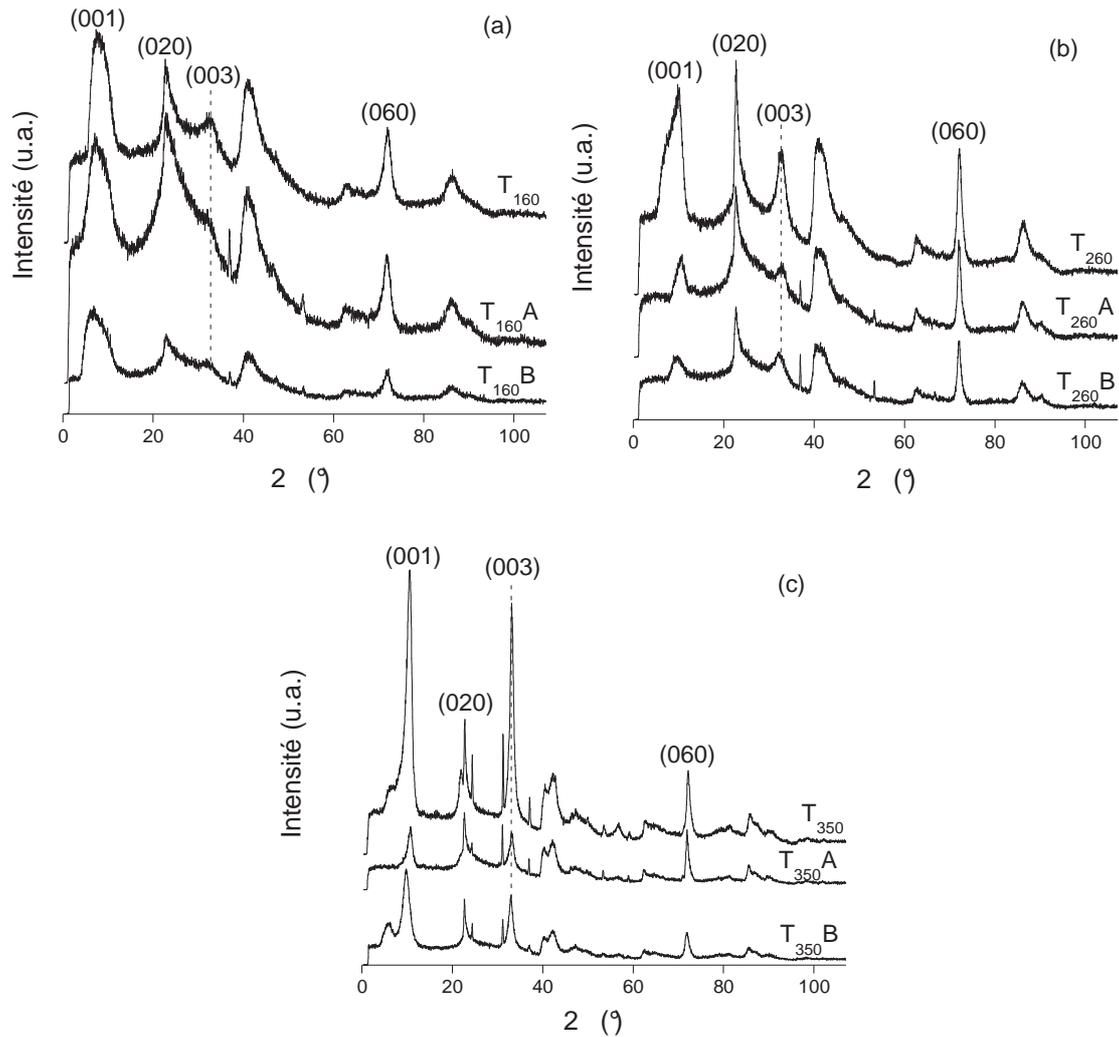
	<b>T<sub>160A</sub></b>	<b>T<sub>160B</sub></b>	<b>T<sub>260A</sub></b>	<b>T<sub>260B</sub></b>	<b>T<sub>350A</sub></b>	<b>T<sub>350B</sub></b>
<b>Surface spécifique (m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>)</b>	6	15	8	16	16	27

Les courbes thermogravimétriques et d'analyse thermique différentielle présentées sur la figure IV.12 nous informent aussi sur la structure des matériaux greffés. Le pic exothermique observé à 770 °C pour  $T_X$  correspond à l'effondrement de la structure en feuillet du phyllosilicate. Pour les matériaux hybrides  $T_XA$  et  $T_XB$ , ce phénomène est observé à 770 °C et 810 °C respectivement. La variation de la température observée pour  $T_XB$  indique un changement dans la structure et une meilleure stabilité apportée par le greffage de l'organosilane HTDK. L'influence du greffage sur la structure des matériaux hybrides a alors été étudiée de manière plus approfondie.

## 2.4. Influence du greffage sur la structure des matériaux

Nous avons montré la possibilité d'obtenir des matériaux fonctionnalisés avec des taux de greffage qui peuvent être modulés. L'analyse thermogravimétrique a mis en évidence une modification de la structure dans le cas des matériaux hybrides  $T_XB$ . Une analyse par diffraction des rayons X des matériaux fonctionnalisés a donc été réalisée afin de déterminer l'influence du greffage d'IM2H et HTDK sur la structure des différents phyllosilicates.

Les diagrammes de rayons X des phyllosilicates de type talc greffés présentent les raies (001), (020), (003) et (060) caractéristiques du talc quels que soient le phyllosilicate et la molécule greffée (figure IV.14). Le greffage conserve donc la structure en feuillet de type talc des matériaux. L'intensité des pics de diffraction diminue après le greffage des organosilanes. Les fragments organiques apportent un désordre dans la structure et le matériau fonctionnalisé est moins cristallin.



**Figure IV.14** : Comparaison entre les diagrammes de diffraction des rayons X des phyllosilicates de type talc  $T_X$  et de leurs homologues greffés avec IM2H et HTDK lorsque  $X=160$  (a),  $260$  (b) et  $350^\circ\text{C}$  (c)

Les valeurs des distances interlamellaires, obtenues à partir de la raie (003), des différents phyllosilicates sont reportées dans le tableau IV.3. Pour les matériaux hybrides  $T_XA$ , les distances interlamellaires sont légèrement supérieures à celles calculées pour les phyllosilicates non fonctionnalisés. Cependant, ces différences ne sont pas significatives car l'erreur est estimée à 0,004 nm. A titre de comparaison, la synthèse en une étape de phyllosilicates de type talc fonctionnalisés avec IM2H réalisée par Whilton *et coll.* conduit à l'intercalation de cet organoalcoxysilane entre les feuillets des phyllosilicates, les distances interlamellaires observées s'élevant alors à 1,32 nm [Whi97]. Les valeurs de distances interlamellaires obtenues ici montrent donc que le greffage de IM2H sur les phyllosilicates de type talc ne conduit pas à l'intercalation de fragments organiques entre les feuillets.

Cependant, l'absence sur les diffractogrammes de T<sub>260</sub>A et T<sub>350</sub>A de l'épaulement sur la raie (001) mis en évidence sur les diffractogrammes des T<sub>X</sub> indique tout de même une modification de la structure des phyllosilicates de type talc au cours du greffage.

**Tableau IV.3** : Distances interlamellaire des T<sub>X</sub>, T<sub>X</sub>A et T<sub>X</sub>B, avec X = 160 °C, 260 °C et 350 °C, calculées à partir de la raie de diffraction (003)

X (°C)	160	260	350
<b>d (T<sub>X</sub>) (nm)</b>	0,945	0,943	0,941
<b>d (T<sub>X</sub>A) (nm)</b>	0,947	0,945	0,944
<b>d (T<sub>X</sub>B) (nm)</b>	0,975	0,963	0,946

Les distances interlamellaires calculées avec la raie (003) pour les hybrides T<sub>X</sub>B sont aussi supérieures à celles des phyllosilicates non greffés. On note des augmentations de 0,005 nm pour T<sub>350</sub>B, 0,020 nm pour T<sub>260</sub>B et 0,030 nm pour T<sub>160</sub>B. Ces augmentations sont significatives et d'autant plus importantes que le taux de greffage est important mais elles sont trop faibles pour pouvoir être attribuées à l'intercalation de composés organiques entre les feuillets. Le greffage de HTDK entraînerait donc de légères modifications de la structure des matériaux comme nous avons pu le remarquer avec la température d'effondrement de la structure déterminée par l'analyse thermogravimétrique des matériaux.

Le cas de T<sub>350</sub>B doit être dissocié des autres car le diffractogramme de ce composé présente deux pics aux petits angles. Le premier pic à 0,946 nm est associé à la raie de diffraction (001) caractéristique de la distance interlamellaire des phyllosilicates de type talc. L'importante distance interréticulaire calculée pour le second pic, 1,585 nm, pourrait s'expliquer par l'intercalation des fragments organiques de HTDK entre les feuillets des phyllosilicates de type talc. Ces observations indiquent que T<sub>350</sub>B est en fait composé de deux matériaux hybrides : le premier avec des fragments organiques greffés sur les surfaces latérales et le second avec des fragments intercalés entre les feuillets. Les forts taux de greffage obtenus avec IM2H suggèrent que la polymérisation de ce composé est plus facile que celle de HTDK. Les nombreux monomères HTDK hydrolysés pourraient alors être greffés dans l'espace interlamellaire alors que l'encombrement stérique des oligomères provenant de la polymérisation de IM2H devrait empêcher ce type de greffage.

### **3. Conclusions**

Le greffage des phyllosilicates de type talc avec des organoalcoxysilanes qui possèdent des propriétés inhibitrices de la corrosion conduit à la création d'une liaison chimique forte entre le matériau et le groupement fonctionnel greffé. Les taux de greffage obtenus dépendent de la structure du phyllosilicate de type talc, notamment de la quantité de liaisons silanol disponibles, mais aussi de l'organoalcoxysilane et de sa capacité à polymériser. La morphologie des matériaux fonctionnalisés est directement dépendante des taux de greffage. Pour un taux supérieur à  $1 \text{ mmol.g}^{-1}$ , il se crée des interconnexions entre les particules du fait de la forte polymérisation des organoalcoxysilanes. En dessous de  $1 \text{ mmol.g}^{-1}$ , la morphologie des matériaux hybrides reste identique à celle des phyllosilicates de type talc. Les propriétés barrière des matériaux hybrides dont le taux de greffage est inférieur à  $1 \text{ mmol.g}^{-1}$  ne devraient donc pas être beaucoup modifiées par rapport à celles des phyllosilicates de type talc non greffés. L'étude de l'incorporation de ces matériaux fonctionnels afin de renforcer les propriétés barrière et d'auto-cicatrisation des revêtements sol-gel sur l'acier XC 35 sera étudiée dans le chapitre V.

# *Chapitre V*

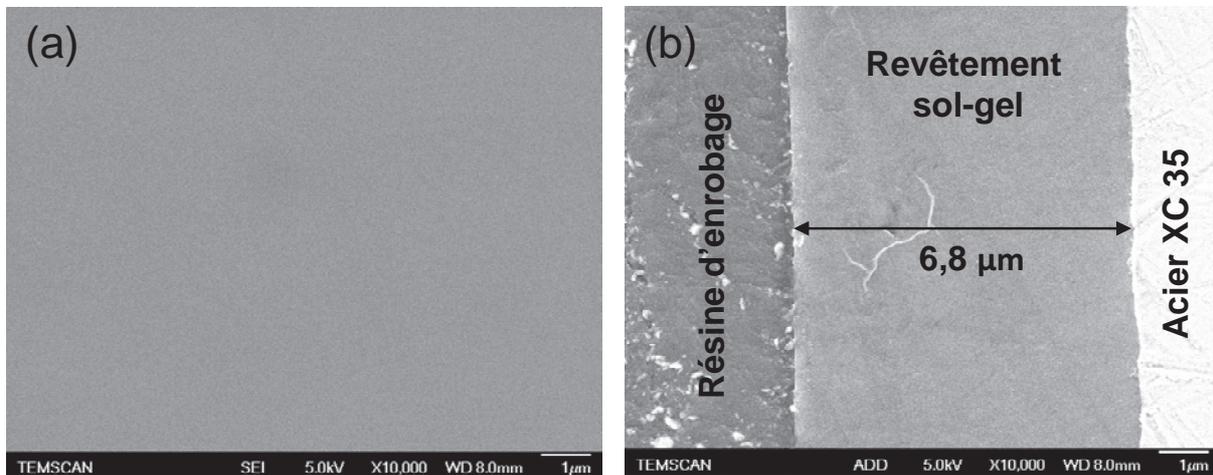
## *Revêtements sol-gel et protection contre la corrosion*



Ce chapitre présente l'étude des revêtements sol-gel hybrides formulés à partir du TEOS et du MAP et de leur comportement en termes de protection contre la corrosion de l'acier au carbone XC35. Des études préliminaires ont montré la nécessité de préparer des revêtements avec trois couches superposées afin d'obtenir une épaisseur suffisante pour l'incorporation des particules de talc naturel et de phyllosilicates de type talc greffés ou non dont les caractéristiques ont été présentées dans les chapitres précédents. Ce chapitre est constitué de trois parties : la première s'intéresse aux propriétés de protection contre la corrosion du revêtement non chargé, la deuxième traite de l'influence de l'incorporation de talc et de phyllosilicates de type talc et enfin la dernière partie se focalise sur l'ajout de ces mêmes particules greffées par des inhibiteurs de corrosion.

## 1. Caractérisation du revêtement sol-gel non chargé

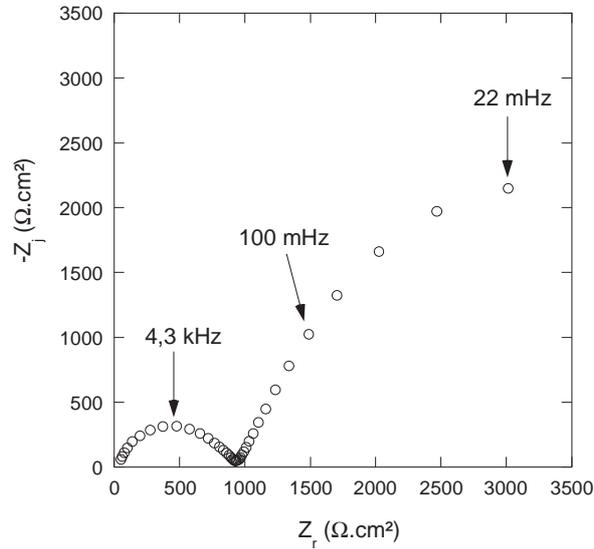
Le revêtement a été dans un premier temps caractérisé par MEB. Le cliché (figure V.1.a) montre un revêtement dense et homogène, dépourvu de fissure. Le cliché MEB-FEG de la tranche de l'échantillon (figure V.1.b) confirme la compacité et l'absence de fissure dans le revêtement. L'épaisseur du revêtement est de 6,8  $\mu\text{m}$ .



*Figure V.1 : Cliché MEB de la surface (a) et cliché MEB-FEG de la tranche (b) du revêtement sol-gel non chargé*

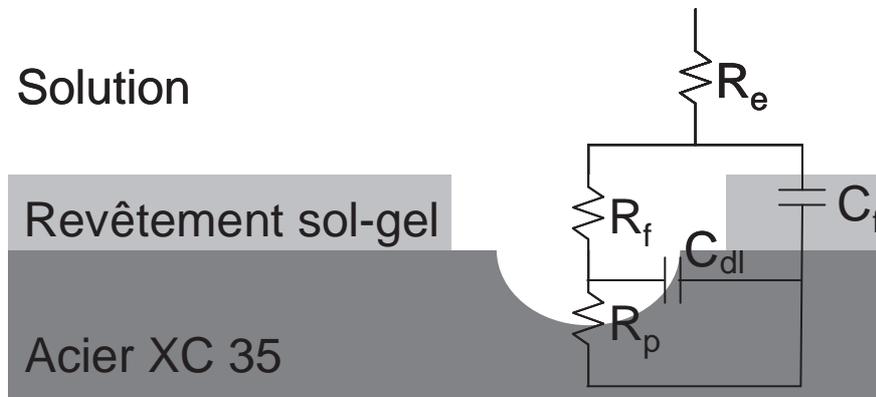
Le diagramme d'impédance électrochimique obtenu pour le revêtement non chargé après 2 h d'immersion dans la solution électrolytique (figure V.2) se caractérise par deux boucles capacitives : la première, à haute fréquence est associée aux propriétés barrière du revêtement alors que la seconde, à basse fréquence, correspond à la réponse du métal à travers

les pores du film. Les points à basse fréquence n'ont pu être obtenus car le système n'est pas stable au cours du temps. Un décollement assez rapide du film est observé après quelques heures d'immersion, ceci traduit une modification de l'interface dû à la pénétration de la solution électrolytique.



**Figure V.2 :** Diagramme de Nyquist de l'acier XC35 revêtu par le revêtement sol-gel non chargé après 2 h d'immersion dans la solution de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,01 M

Le comportement de l'interface acier/revêtement sol-gel/solution électrolytique peut être décrit à l'aide du schéma électrique équivalent représenté sur la figure V.3.  $R_e$ ,  $R_f$  et  $R_p$  représentent respectivement les résistances de l'électrolyte, du film et de polarisation alors que  $C_f$  et  $C_{dl}$  sont associées respectivement aux capacités du film et de la double couche.



**Figure V.3 :** Représentation de l'interface acier XC 35/revêtement sol-gel/solution électrolytique et schéma électrique équivalent

Dans le cas d'un système idéal, les boucles obtenues sur le diagramme de Nyquist sont des demi-cercles dont le centre se trouve sur l'axe des abscisses alors que sur la figure V.4, les centres des deux cercles sont situés au-dessous de l'axe des abscisses. Cette variation par rapport au cas idéal est expliquée par une dispersion en fréquence décrite comme étant une distribution des constantes de temps. On ne parle plus alors de capacité mais de CPE (Constant Phase Element). Dans le cas des revêtements, l'hétérogénéité, la variation de l'épaisseur ou encore de la composition peut justifier l'utilisation d'un CPE.

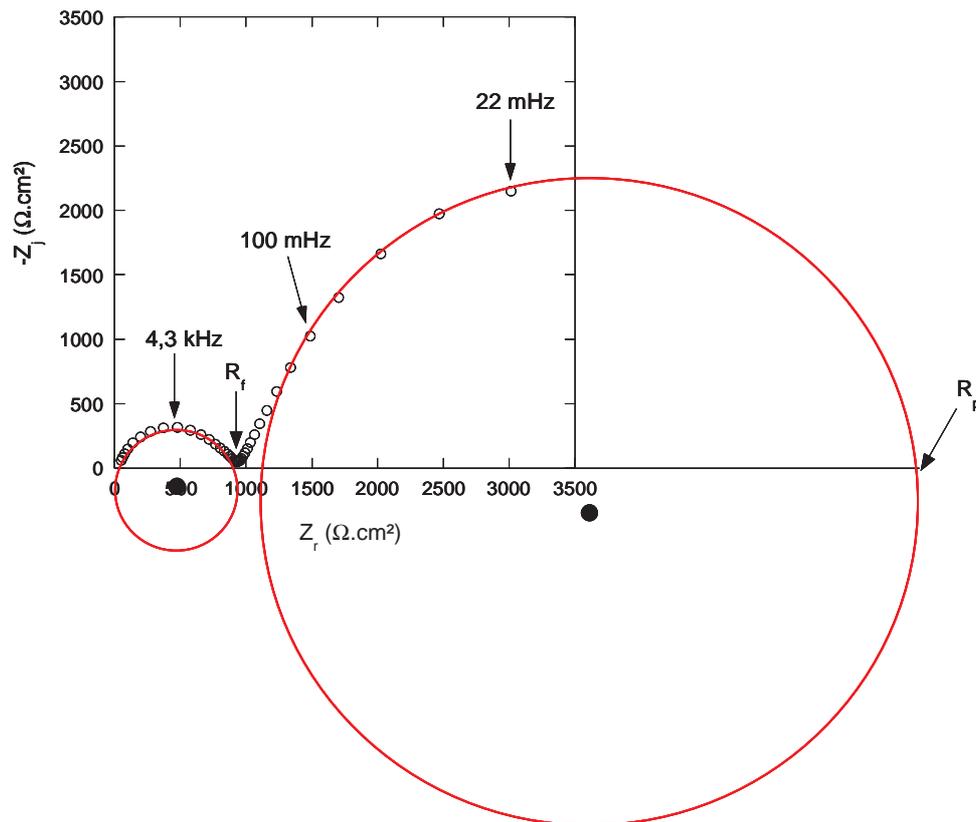


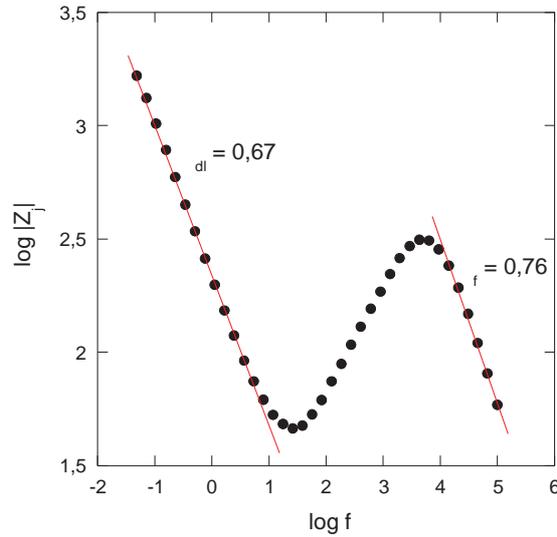
Figure V.4 : Diagramme de la figure V.2 avec le tracé des cercles correspondant aux deux contributions

L'impédance correspondant à la CPE est définie par la relation V.1.

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q(j\Omega)} \quad \text{V.1}$$

où  $j = \sqrt{-1}$ ,  $\Omega = 2\pi f$  et où  $Q$  est le paramètre associé à la CPE, il s'exprime en  $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^\alpha$ .  $\alpha$  est un exposant dont la valeur inférieure à 1, traduit la non-idéalité du système et peut être

obtenu par le tracé des droites  $\log |Z_j| = f(\log f)$  [Ora06]. Dans le cas du revêtement non chargé (figure V.5), on obtient deux droites qui correspondent aux deux phénomènes observés sur le diagramme de Nyquist. La régression linéaire réalisée sur ces deux droites permet d'obtenir leur pente et donc le coefficient  $\alpha$ . On notera  $\alpha_f$  la valeur obtenue à haute fréquence et  $\alpha_{dl}$  celle obtenue à basse fréquence.



**Figure V.5 :** Partie imaginaire de l'impédance en fonction de la fréquence

L'obtention de  $\alpha$  permet ensuite de calculer les valeurs de  $Q$  pour les deux processus grâce à la relation (V.2).

$$Q = \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right) \frac{-1}{Z_j(2 f)} \quad \text{V.2}$$

On notera  $Q_f$ , le paramètre associé aux propriétés barrière du revêtement (haute fréquence) et  $Q_{dl}$  celui associé à la corrosion du métal (basse fréquence). En traçant  $Q$  (en échelle logarithmique) en fonction de  $\log f$  (figure V.6), pour les deux valeurs de  $\alpha$ , on obtient un plateau correspondant aux valeurs de  $Q_f$  et  $Q_{dl}$ . Le tableau V.1 donne les valeurs de  $\alpha$ ,  $Q$  et  $R$  pour les deux phénomènes considérés dans le cas du revêtement non chargé.

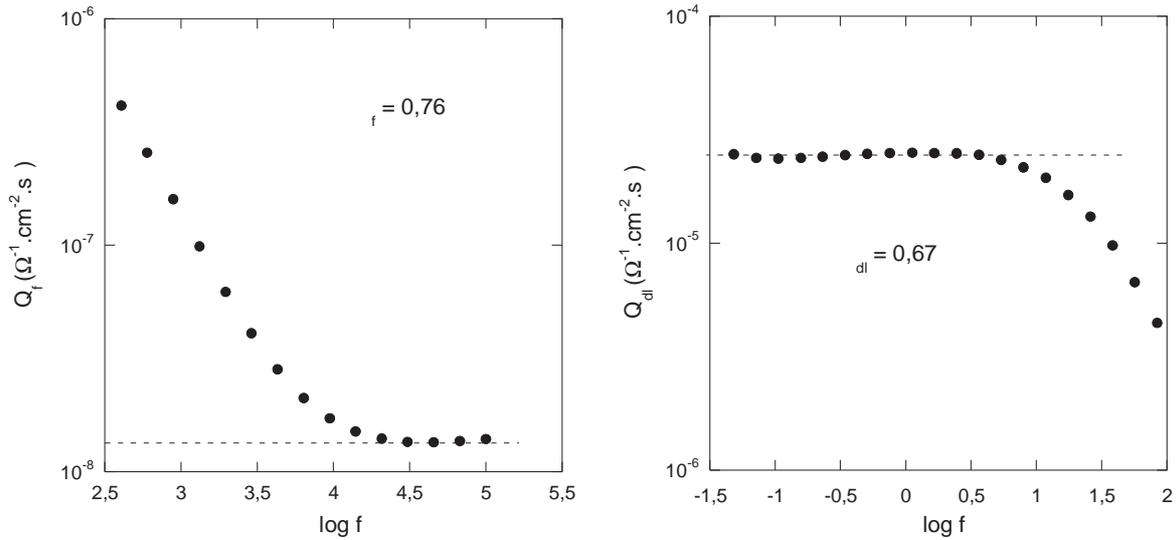


Figure V.6 : Variation de  $Q_f$  et  $Q_{dl}$  pour  $\alpha = 0,76$  et  $0,67$  respectivement en fonction de la fréquence

Tableau V.1 : Paramètres obtenus graphiquement à partir des mesures d'impédance pour le système acier XC35/revêtement sol-gel non chargé

	Haute fréquence → propriétés barrière du revêtement			Basse fréquence → corrosion du métal		
	$\alpha_f$	$Q_f$ ( $M\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^\alpha$ )	$R_f$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$\alpha_{dl}$	$Q_{dl}$ ( $M\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^\alpha$ )	$R_p$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )
$R_0$	0,76	$138 \cdot 10^{-3}$	980	0,67	24,5	~ 6000

$\alpha_{dl}$  et  $Q_{dl}$  caractérisent les processus électrochimiques qui se produisent à la surface du métal à travers les pores du film. La valeur de  $\alpha_{dl}$  (0,67) est éloignée de l'unité, ceci peut s'expliquer par une forte hétérogénéité des propriétés à la surface métallique qui peut être attribuée à un phénomène de diffusion dans les pores du revêtement.

La valeur de  $\alpha_f$  (0,76) est aussi largement inférieure à l'unité malgré la morphologie de surface homogène de ce revêtement. Ceci peut être attribué à une forte distribution des molécules d'eau dans le revêtement. En effet, la faible valeur de la résistance du film ( $R_f$ ) montre une forte porosité du revêtement qui permet la pénétration rapide de l'électrolyte. Ceci entraîne également une résistance médiocre à la corrosion à travers les pores du revêtement qui se traduit par une valeur faible de la résistance  $R_p$ , de l'ordre de 6000  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ . Visuellement, on constate un décollement rapide du revêtement montrant que l'évolution de l'interface au cours de l'immersion est néfaste à la protection contre la corrosion et entraîne

une pénétration rapide des espèces agressives. Les faibles propriétés barrière du revêtement ne permettent donc pas de protéger efficacement l'acier au carbone de la corrosion. Ces résultats serviront de référence pour la suite de l'étude.

## 2. Incorporation de charges dans le revêtement

Des particules de talc naturel mais aussi de phyllosilicates de type talc, dont la synthèse et les caractérisations ont été développées précédemment, ont ensuite été incorporées dans le revêtement sol-gel.

### 2.1. Revêtement chargé avec le talc naturel

Le revêtement chargé avec  $20 \text{ g.L}^{-1}$  de talc naturel a été observé par MEB-FEG (figure V.7).

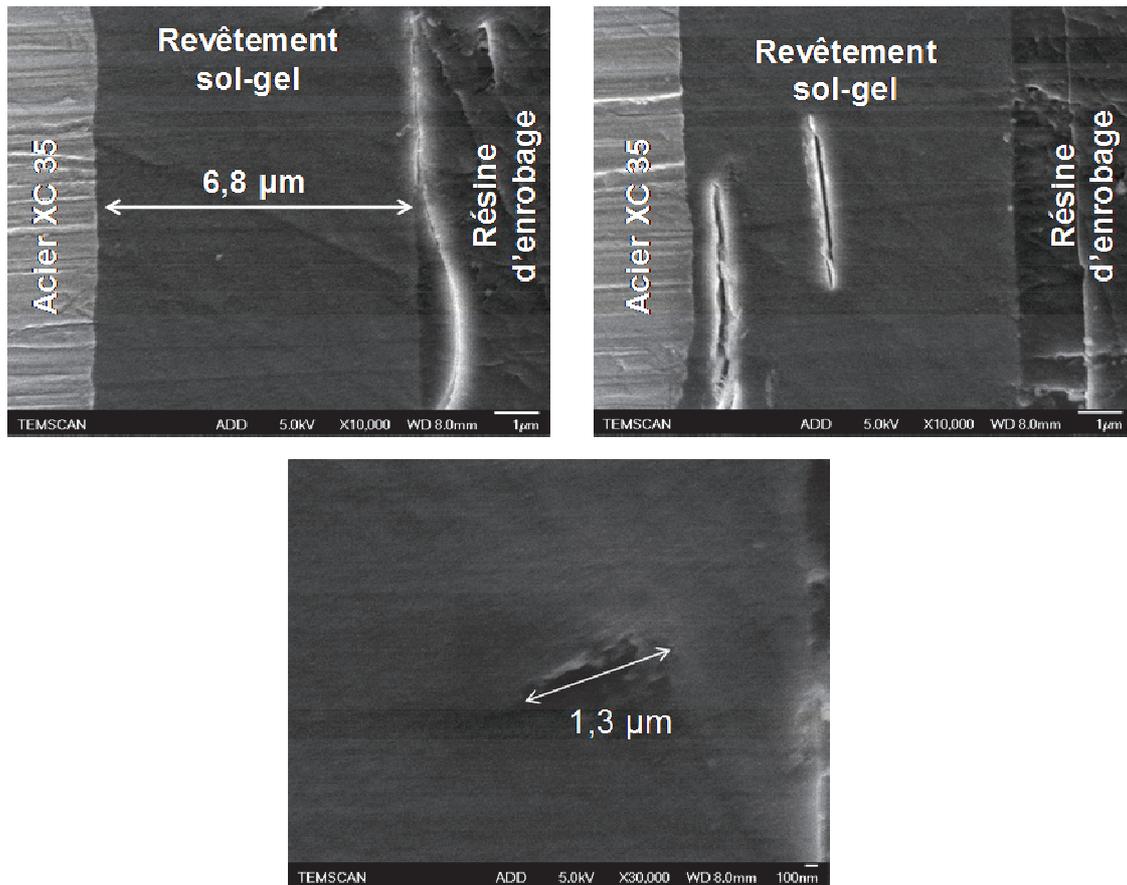
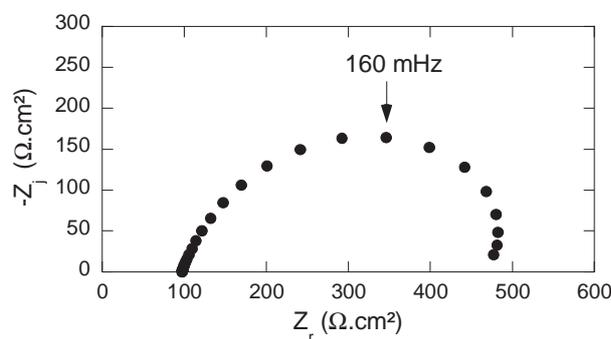


Figure V.7 : Clichés MEB-FEG de la tranche du revêtement sol-gel chargé avec  $20 \text{ g.L}^{-1}$  de talc naturel

Les clichés montrent un revêtement d'épaisseur homogène et inchangée par rapport au revêtement sans particule (6,8  $\mu\text{m}$ ). L'incorporation des particules de talc naturel ne crée pas de rugosité importante à la surface car seules les particules de faible taille sont incorporées et en faible quantité. Le troisième cliché montre une particule de 1,3  $\mu\text{m}$  à l'intérieur du revêtement. La taille moyenne des agrégats de talc naturel est de 2,5  $\mu\text{m}$  (cf. chapitre III) ce qui laisse penser que la majeure partie des agrégats n'est pas incorporée dans le revêtement. En revanche, on note la présence de fissures à l'intérieur du revêtement dont les longueurs sont supérieures à 4  $\mu\text{m}$ . Aucune fissure n'a été observée dans le cas du revêtement non chargé. Préalablement au dépôt, le sol est agité cependant, des mesures de sédimentation (présentées en annexe) ont montré que le sol chargé n'est pas stable et que les particules de talc naturel ont tendance à s'agréger et à sédimenter. Lors du dépôt, la sédimentation des gros agrégats perturbe la formation du réseau sol-gel et peut expliquer la présence des fissures à l'intérieur de celui-ci.

La performance de ce revêtement vis-à-vis de la corrosion a été caractérisée par SIE. Le diagramme de Nyquist obtenu (figure V.8) montre que l'incorporation du talc naturel altère fortement l'effet barrière du revêtement. La boucle à haute fréquence n'est plus mise en évidence et la valeur de la résistance de polarisation obtenue ( $\sim 400 \Omega.\text{cm}^2$ ) est nettement inférieure à celle obtenue pour le revêtement non chargé ( $\sim 6000 \Omega.\text{cm}^2$ ) ; le diagramme est similaire à celui obtenu pour l'acier XC 35 non revêtu. Les fissures présentes dans le revêtement sont à l'origine de la perte des propriétés barrière. Elles permettent à la solution agressive de pénétrer rapidement dans le revêtement. Le système est alors équivalent au métal non protégé.



**Figure V.8** : Diagramme de Nyquist de l'acier XC35 revêtu par le revêtement sol-gel chargé avec 20  $\text{g.L}^{-1}$  de talc naturel après 2 h d'immersion dans la solution de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,01 M

L'alternative aux problèmes rencontrés avec le talc naturel consiste à le remplacer par un matériau de structure proche afin de conserver les propriétés barrières mais avec des particules de taille moins importante et qui se dispersent plus facilement dans le sol. Les phyllosilicates de type talc synthétisés par voie hydrothermale répondent à ces trois critères. La suite du travail consiste alors à incorporer ces nouveaux matériaux dans le revêtement sol-gel.

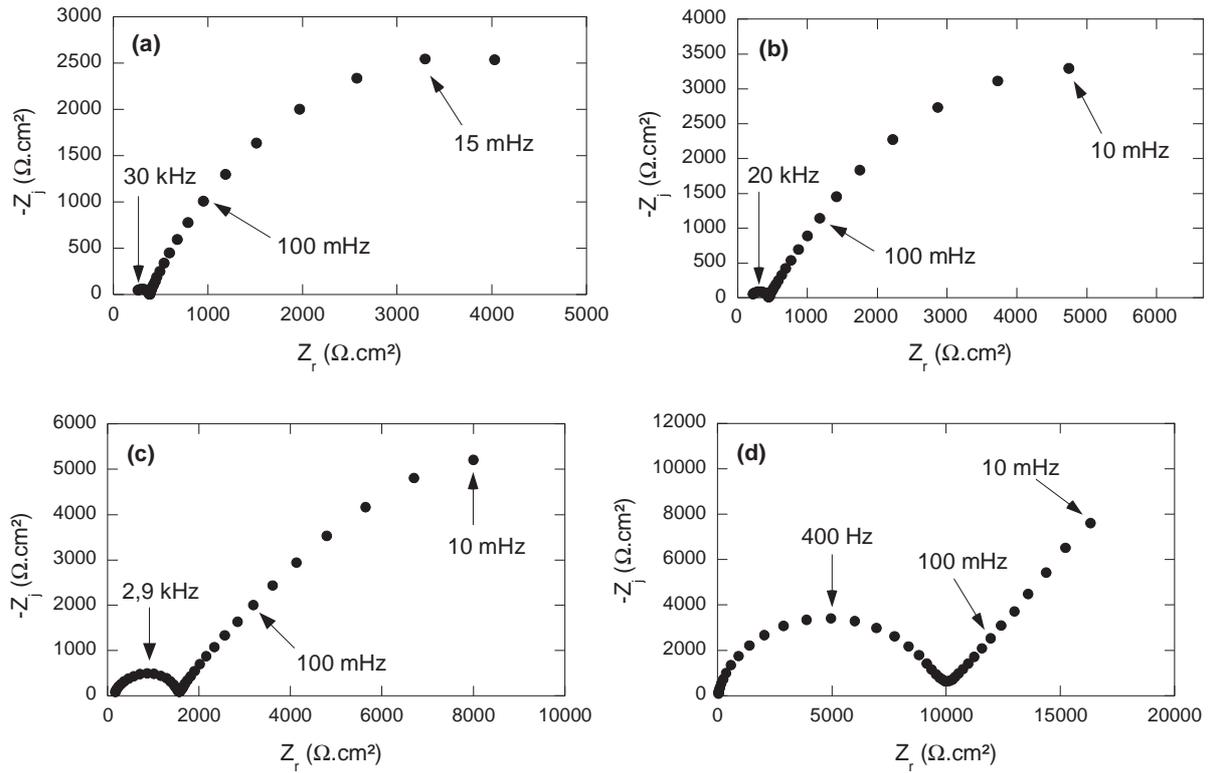
## **2.2. Revêtements chargés avec les différents phyllosilicates de type talc**

Les différents phyllosilicates de type talc ont été incorporés dans le revêtement sol-gel à différentes concentrations. Les revêtements seront nommés  $RT_XY$ , X correspond à la température de synthèse hydrothermale des phyllosilicates de type talc et Y à la concentration en particules dans le sol précurseur de la réaction sol-gel. Nous étudierons ici d'une part, l'influence de la concentration et d'autre part, de la température de synthèse hydrothermale de ces matériaux sur les propriétés des revêtements.

### ***2.2.1. Influence de la concentration en phyllosilicates***

Des particules de phyllosilicate de type talc synthétisé à 260°C ont été incorporées dans le sol précurseur de la réaction sol-gel avec des concentrations de 1, 5, 10 et 20 g.L<sup>-1</sup>. Une analyse par spectroscopie d'impédance électrochimique a été réalisée sur ces différents revêtements. Les diagrammes de Nyquist obtenus après 2 h d'immersion dans la solution électrolytique sont donnés sur la figure V.9.

Lorsque la concentration augmente, le diamètre de la boucle à haute fréquence augmente. Les valeurs des résistances associées à cette boucle, reportées dans le tableau IV.2, varient de 160  $\Omega.cm^2$  à 10 k $\Omega.cm^2$  lorsque la concentration croît de 1 à 20 g.L<sup>-1</sup>. Les valeurs de  $Q_f$  et de  $\alpha_f$  ne peuvent pas être calculées de manière exacte pour les concentrations de 1 et 5 g.L<sup>-1</sup> car trop peu de points permettent de définir de façon précise la boucle à haute fréquence. En revanche, pour les autres revêtements, on remarque qu'une augmentation de la concentration en particules entraîne une diminution des valeurs de  $Q_f$  et une augmentation de  $\alpha_f$ . Ces variations peuvent être attribuées à l'effet barrière des revêtements qui limite la pénétration de l'électrolyte et de l'eau en particulier. La pénétration de l'eau ayant pour effet d'augmenter la valeur de Q et de diminuer la valeur de  $\alpha$  si la distribution est très hétérogène.

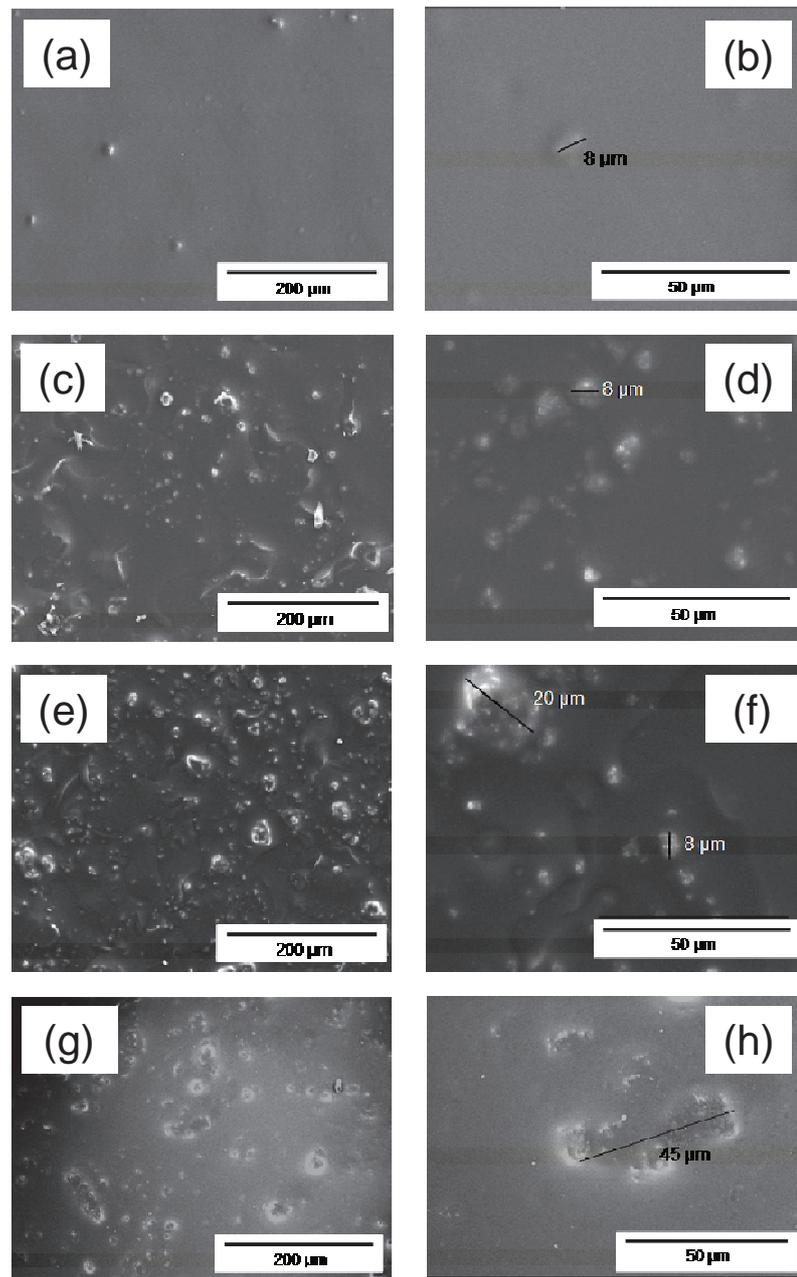


**Figure V.9 :** Diagrammes de Nyquist de l'acier XC35 revêtu par les revêtements sol-gel chargés avec 1 (a), 5(b), 10 (c) et 20 g.L<sup>-1</sup> (d) de phyllosilicate synthétisé à 260 °C après 2 h d'immersion dans la solution de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,01 M

**Tableau V.2 :** Paramètres associés aux propriétés des revêtements sol-gel obtenus à partir des mesures d'impédance pour le système acier XC 35/revêtement sol-gel chargé avec 1, 5, 10 et 20 g.L<sup>-1</sup> de phyllosilicate de type talc synthétisé à 260 °C

	Haute fréquence → propriétés barrière		
	$\alpha_f$	$Q_f$ ( $M\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^\alpha$ )	$R_f$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )
RT <sub>260</sub> 1	/	/	160
RT <sub>260</sub> 5	0,47	$455 \cdot 10^{-3}$	280
RT <sub>260</sub> 10	0,70	$19,5 \cdot 10^{-3}$	1480
RT <sub>260</sub> 20	0,83	$4 \cdot 10^{-3}$	10000

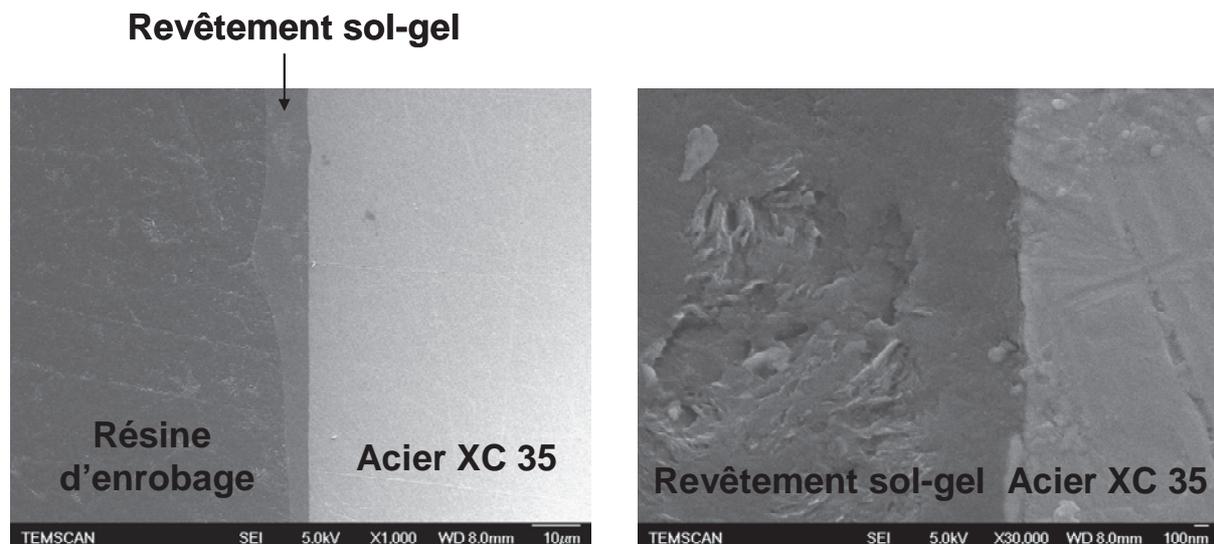
La forte concentration en particules augmente la tortuosité dans le revêtement, ceci ayant pour conséquence de limiter la diffusion des espèces agressives et ainsi d'améliorer les propriétés barrière du revêtement. L'augmentation de la tortuosité dans le revêtement peut être mise en évidence par l'observation de leur surface en microscopie électronique à balayage (figure V.10).



**Figure V.10** : Clichés MEB des revêtements sol-gel chargés avec 1 (a et b), 5 (c et d), 10 (e et f) et 20  $g.L^{-1}$  (g et h) de phyllosilicate synthétisé à 260 °C

Les clichés MEB de la surface des revêtements montrent que l'augmentation de la concentration en particules dans le sol précurseur de la réaction sol-gel provoque une augmentation de la quantité de particules dans le revêtement mais aussi une plus grande disparité en termes de taille des agrégats. Le revêtement préparé à partir du sol chargé à  $1 \text{ g.L}^{-1}$  ne contient que des agrégats d'environ  $8 \mu\text{m}$  alors que celui préparé à partir du sol chargé à  $20 \text{ g.L}^{-1}$  contient ces mêmes agrégats mais aussi des agrégats de taille plus importante (environ  $45 \mu\text{m}$ ) et des particules isolées. La présence d'agrégats de  $45 \mu\text{m}$  de longueur dans le revêtement d'une épaisseur de  $6,8 \mu\text{m}$  indique qu'ils sont disposés parallèlement à la surface du substrat.

L'observation de la tranche de ce revêtement par MEB-FEG (figure V.11) montre une épaisseur hétérogène à cause de la présence de gros agrégats. Elle permet aussi de confirmer la disposition parallèle des agrégats par rapport à la surface du métal. En effet, l'épaisseur maximale du revêtement se situe aux alentours de  $10 \mu\text{m}$  alors qu'il a été observé des agrégats pouvant atteindre  $45 \mu\text{m}$  de longueur en surface. A plus fort grossissement, on remarque à l'intérieur du revêtement des agrégats, de taille moyenne de  $3,5 \mu\text{m}$ , composés de feuillets caractéristiques des phyllosilicates. Enfin, contrairement à ce qui a été remarqué avec le talc naturel, l'incorporation des particules de phyllosilicate de type talc synthétique ne crée pas de fissures à l'intérieur du revêtement malgré la grosse taille des agrégats.



*Figure V.11 : Clichés MEB-FEG de la tranche du revêtement sol-gel contenant  $20 \text{ g.L}^{-1}$  de phyllosilicate synthétisé à  $260 \text{ }^\circ\text{C}$*

Ainsi, l'ajout de particules peut soit améliorer les propriétés barrière du film, soit les dégrader selon leur concentration. Pour 1 et 5 g.L<sup>-1</sup> de particules dans le sol précurseur de la réaction sol-gel, la résistance des films est inférieure à celle du revêtement non chargé, les propriétés barrière du revêtement sont donc altérées car les particules incorporées créent des hétérogénéités sans apporter suffisamment de tortuosité dans le revêtement. En revanche, avec les concentrations de 10 et 20 g.L<sup>-1</sup>, la résistance des films R<sub>f</sub> est supérieure à celle du revêtement sans particule. De manière générale, la résistance du film augmente avec la concentration en particules. Ceci peut s'expliquer par l'augmentation de la tortuosité dans le revêtement mais aussi par l'augmentation du caractère hydrophobe du film après incorporation des particules. En effet, le phyllosilicate de type talc incorporé ici (T<sub>260</sub>) possède un caractère hydrophobe important même s'il est inférieur à celui du talc naturel, son incorporation dans le film constitue une barrière à l'hydratation et modifie le processus de diffusion des espèces agressives solvatées.

Les modifications des propriétés barrière du revêtement ont une influence sur la corrosion du métal. Les valeurs des paramètres associés à la boucle à basse fréquence sont reportées dans le tableau V.3.

**Tableau V.3** : Paramètres obtenus à partir de la partie basse fréquence des diagrammes d'impédance pour le système acier XC 35/revêtement sol-gel chargé avec 1, 5, 10 et 20 g.L<sup>-1</sup> de phyllosilicate de type talc synthétisé à 260 °C

	Basse fréquence → corrosion du métal		
	$\alpha_{dl}$	Q <sub>dl</sub> (MΩ <sup>-1</sup> .cm <sup>-2</sup> .s <sup>α</sup> )	R <sub>p</sub> (Ω.cm <sup>2</sup> )
RT <sub>260</sub> 1	0,73	25,1	~ 6000
RT <sub>260</sub> 5	0,66	20,0	~ 10000
RT <sub>260</sub> 10	0,58	9,1	~ 20000
RT <sub>260</sub> 20	0,48	6,3	~ 50000

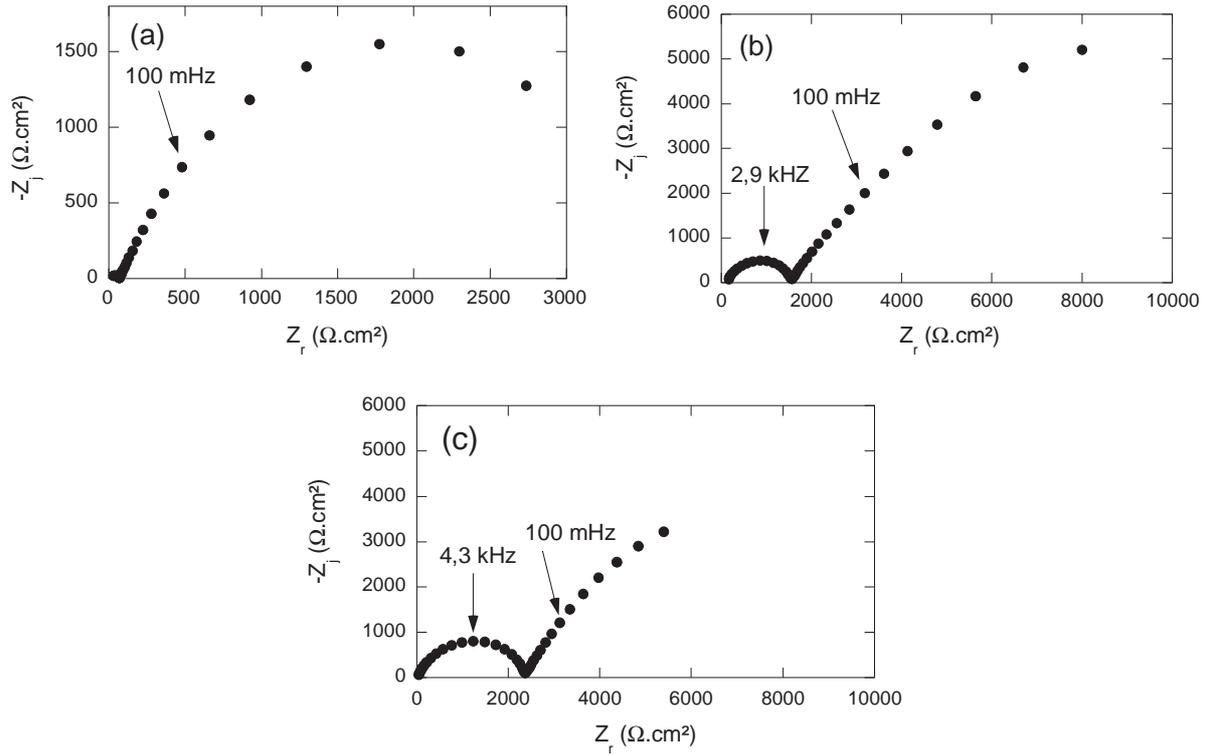
L'amélioration des propriétés barrière du revêtement entraîne une diminution de la vitesse de corrosion du métal qui se traduit par une augmentation de la résistance de polarisation. Malgré les faibles propriétés barrière, observées en dessous de 5 g.L<sup>-1</sup>, la valeur de R<sub>p</sub> est supérieure ou équivalente à la valeur obtenue pour le revêtement non chargé (~ 6000 Ω.cm<sup>2</sup>). La présence des particules dans les sols précurseurs joue un rôle sur les phénomènes

qui se produisent à la surface du substrat à travers les pores du revêtement. Pour une concentration importante ( $20 \text{ g.L}^{-1}$ ), le diagramme de Nyquist se caractérise par une partie linéaire à basse fréquence et la valeur de  $\alpha_{dl}$  (0,48) est caractéristique d'une impédance de diffusion indiquant que la vitesse de diffusion de l'oxygène ou des espèces agressives à travers le revêtement est ralentie. Après 2 heures d'immersion, le décollement de ce revêtement n'est pas observé. L'augmentation de la résistance de polarisation pourrait donc aussi s'expliquer par une évolution favorable de l'interface revêtement/substrat après l'incorporation des particules.

Le chapitre III a montré la possibilité d'obtenir des phyllosilicates de type talc dont la structure et les propriétés sont contrôlées par la température de synthèse hydrothermale. L'influence de ces paramètres sur les propriétés barrières des revêtements sol-gel chargé a alors été évaluée.

### ***2.2.2. Influence de la structure et des propriétés des phyllosilicates***

La température de synthèse hydrothermale des phyllosilicates a une influence sur le rapport talc/stévensite donc sur leur structure mais aussi sur la quantité de liaisons silanol qui confère au matériau un caractère hydrophile et des surfaces spécifiques variables. Afin de déterminer l'influence de ces paramètres sur les propriétés barrière apportées au revêtement, les matériaux synthétisés aux températures minimale et maximale ( $T_{160}$  et  $T_{350}$ ) ont été incorporés dans les revêtements à la concentration de  $10 \text{ g.L}^{-1}$  et les résultats obtenus par SIE ont été comparés à ceux obtenus pour le revêtement chargé en phyllosilicate de type talc synthétisé à  $260 \text{ °C}$  ( $T_{260}$ ) (figure V.12). On observe que le diagramme de Nyquist obtenu pour le revêtement chargé en  $T_{350}$  est proche de celui obtenu pour le  $T_{260}$ . En revanche, le diamètre de la boucle à haute fréquence est faible sur le diagramme de Nyquist obtenu avec  $T_{160}$ , ce qui traduit que l'incorporation de ce matériau détériore les propriétés barrière du revêtement.



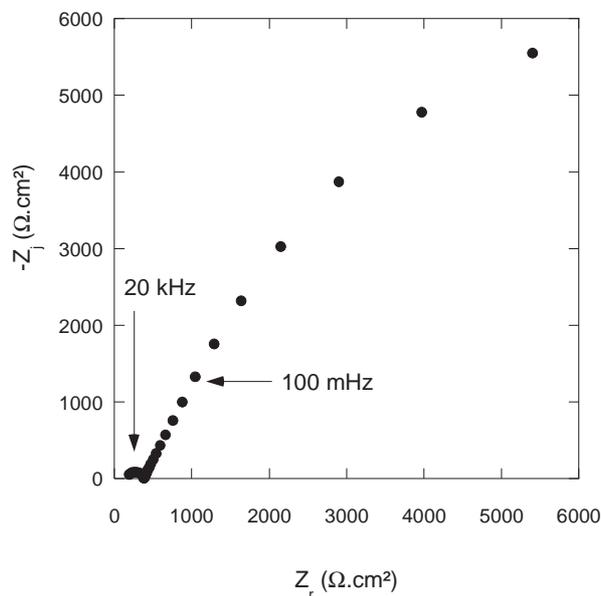
**Figure V.12** : Diagrammes de Nyquist de l'acier XC35 revêtu par les revêtements sol-gel chargés avec  $10 \text{ g.L}^{-1}$  de phyllosilicates synthétisés à  $160 \text{ }^{\circ}\text{C}$  (a),  $260 \text{ }^{\circ}\text{C}$  (b) et  $350 \text{ }^{\circ}\text{C}$  (c) après 2 h d'immersion dans la solution  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,01 \text{ M}$

Les paramètres reportés dans le tableau V.4 confirment cette analyse. Dans le cas du revêtement contenant des particules  $\text{T}_{160}$ , les paramètres associés à la boucle à haute fréquence ne peuvent pas être calculés car elle est mal définie. La résistance de polarisation est faible, ceci traduit une résistance à la corrosion limitée.

**Tableau V.4** : Paramètres obtenus à partir des mesures d'impédance pour le système acier XC 35/revêtement sol-gel chargé avec  $10 \text{ g.L}^{-1}$  de phyllosilicate de type talc synthétisé à  $160 \text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $\text{RT}_{16010}$ ),  $260 \text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $\text{RT}_{26010}$ ) et  $350 \text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $\text{RT}_{35010}$ )

	Haute fréquence → propriétés barrière			Basse fréquence → corrosion du métal		
	$\alpha_f$	$Q_f$ ( $\text{M}\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^\alpha$ )	$R_f$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$\alpha_{dl}$	$Q_{dl}$ ( $\text{M}\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^\alpha$ )	$R_p$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )
$\text{RT}_{16010}$	/	/	55	0,71	37,2	3500
$\text{RT}_{26010}$	0,70	$19,5 \cdot 10^{-3}$	1480	0,58	9,1	~ 20000
$\text{RT}_{35010}$	0,68	$31,6 \cdot 10^{-3}$	2300	0,60	17,8	~ 10000

Le phyllosilicate synthétisé à 160°C possède un fort taux de stévensite et la forme non plaquettaire de ses amas n'est pas favorable au renforcement de l'effet barrière du revêtement. De plus, une analyse thermogravimétrique a mis en évidence pour ce matériau un pourcentage d'eau physisorbée et chimisorbée de 13,4 et 4,9 % en masse respectivement. Son caractère fortement hydrophile permet une pénétration plus facile des espèces agressives dans le revêtement en améliorant l'affinité entre ces deux systèmes. Ainsi, dans le cas du revêtement chargé en T<sub>160</sub>, une importante concentration en particules diminue les propriétés barrière du revêtement. A la concentration de 1 g.L<sup>-1</sup> (figure V.13), l'effet barrière du revêtement est environ 4 fois plus important qu'à 10 g.L<sup>-1</sup>, comme l'indique le diagramme d'impédance, la résistance du film vaut 230 Ω.cm<sup>2</sup> contre 55 Ω.cm<sup>2</sup>.



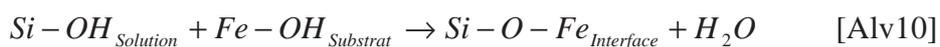
**Figure V.13 :** Diagramme de Nyquist de l'acier XC35 revêtu par le revêtement sol-gel chargé avec 1 g.L<sup>-1</sup> de phyllosilicate synthétisé à 160 °C après 2 h d'immersion

Les caractérisations électrochimiques des revêtements ainsi que leurs observations par microscopie électronique à balayage permettent de définir des relations entre les caractéristiques structurales et morphologiques des phyllosilicates de type talc et leur influence lors de leur incorporation dans les revêtements sol-gel. Rappelons que les phyllosilicates de type talc sont des interstratifiés talc/stévensite qui se distinguent du talc naturel par leur taille, leur caractère hydrophile et leur surface spécifique. Ces paramètres peuvent contribuer à l'amélioration des propriétés barrière des revêtements sol-gel lors de l'incorporation des particules sous certaines conditions. Les particules doivent être

incorporées en quantité suffisante pour créer de nombreux chemins tortueux dans le revêtement, leur empilement doit être plaquettaire et elles ne doivent pas être trop hydrophiles sous peine de créer une affinité avec les espèces agressives. Les revêtements chargés avec au moins  $10 \text{ g.L}^{-1}$  de phyllosilicates synthétisés à  $260 \text{ }^\circ\text{C}$  ou  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  présentent des propriétés barrière intéressantes. Ceci peut s'expliquer par une meilleure dispersion de ces matériaux, dans les sols précurseurs de la réaction sol-gel, par rapport à la dispersion du talc naturel. Des interactions favorables entre les particules, la matrice sol-gel et le substrat pourraient aussi être à l'origine d'une meilleure protection contre la corrosion.

La petite taille des particules de phyllosilicate par rapport à celle du talc naturel et le caractère hydrophile de ces matériaux permettent de les disperser plus facilement dans le sol précurseur de la réaction sol-gel. Des mesures de sédimentation (reportées en annexe) montrent d'ailleurs que les sols qui contiennent les particules de phyllosilicate sont stables après 48 h de maturation. Une meilleure dispersion dans le sol aide à la formation de revêtements homogènes, ceci est indispensable pour avoir des propriétés barrière intéressantes. L'augmentation de la concentration en particules dans les sols entraîne une diminution de  $Q_f$ , la capacité de l'électrolyte à pénétrer dans le revêtement diminue grâce à l'augmentation de la tortuosité et/ou la densification du revêtement provoquée par la présence des particules. Ainsi, on obtient une répartition dans le revêtement plus homogène qui peut expliquer l'augmentation du paramètre  $\alpha_f$ . La répartition homogène permet de créer de nombreux chemins tortueux mais aussi de renforcer le caractère hydrophobe du film.

L'amélioration de l'effet barrière du revêtement et donc de la protection contre la corrosion pourrait aussi être liée aux interactions entre les particules, la matrice sol-gel et le métal. En effet, l'adhésion du revêtement sol-gel sur la surface métallique est basée sur la formation de liaisons entre les groupements silanol du TEOS ou du MAP hydrolysés et les hydroxydes de fer présents à la surface de l'acier. Le processus réactionnel simplifié est représenté ci-dessous.



Le facteur de forme des phyllosilicates de type talc est largement réduit par rapport au talc naturel donnant une plus grande importance aux surfaces latérales par rapport aux surfaces basales ce qui se caractérise par une nette augmentation de la surface spécifique des

matériaux. Les surfaces latérales contiennent des liaisons Si-OH qui pourraient intervenir non seulement au cours de la formation du réseau sol-gel mais aussi de l'adhésion sur le métal. Récemment, Alvarez *et coll.* [Alv10] ont incorporé des hydrotalcites dans un revêtement sol-gel. Les hydrotalcites sont des hydroxydes double lamellaire, de formule  $Mg_6Al_2(CO_3)(OH)_{16} \cdot 4H_2O$ , composés de feuillets d'octaèdres de magnésium et d'aluminium dont la charge positive est compensée par l'intercalation d'ions  $CO_3^{2-}$ . Les hydrotalcites possèdent donc un grand nombre de groupements hydroxyles à la surface et entre les feuillets. Grâce à un essai d'arrachement par traction directe (ou pull-off test), les auteurs ont mis en évidence l'amélioration de l'adhésion du film sur le substrat après l'incorporation des hydrotalcites dans le revêtement. Ils expliquent ces observations par la formation de liaisons entre les groupements hydroxyle de ces matériaux et le substrat. En tenant compte de ces travaux, les groupements silanols des phyllosilicates de type talc pourraient alors créer des liaisons aussi bien avec le TEOS ou le MAP hydrolysé qu'avec les hydroxydes de fer présents sur le substrat ce qui augmenterait d'une part l'adhésion sur le substrat et d'autre part la cohésion du réseau. L'augmentation de la concentration en particules augmente la quantité de groupements silanol disponibles. Le revêtement serait alors plus dense et adhérerait mieux au substrat, ces deux paramètres étant favorables à un meilleur effet barrière, la protection contre la corrosion serait alors renforcée.

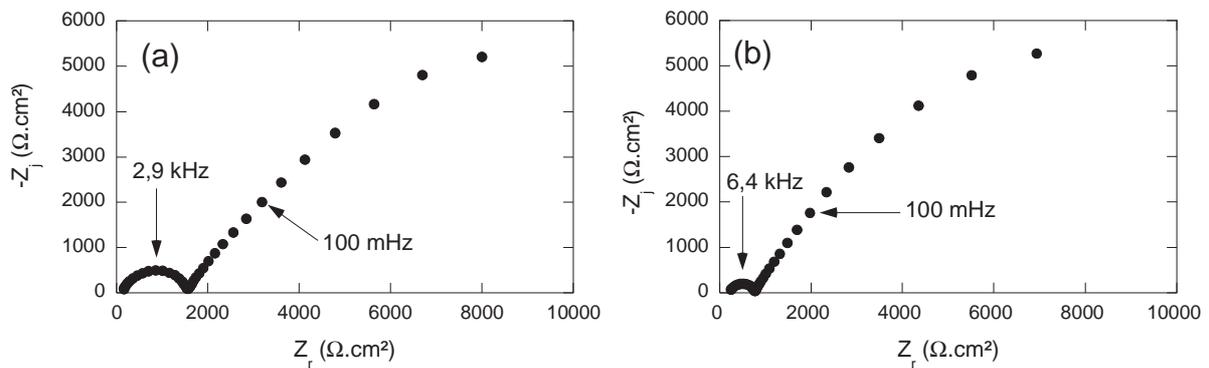
### 2.3. Revêtements chargés en phyllosilicates de type talc greffés

Cette dernière partie s'intéresse à l'incorporation de phyllosilicates de type talc greffés par des inhibiteurs de corrosion dans le revêtement sol-gel. Les revêtements seront nommés  $RT_XAY$ , X correspond à la température de synthèse hydrothermale des phyllosilicates de type talc et Y à la concentration en particules dans le sol précurseur de la réaction sol-gel.

Dans un premier temps, le comportement après 2 h d'immersion des revêtements chargés en phyllosilicates de type talc greffés ou non par des inhibiteurs de corrosion a été comparé. Ensuite, l'influence de la concentration en particules de phyllosilicate greffée sera évaluée et enfin le comportement dans le temps des revêtements chargés en matériaux greffés sera étudié.

### 2.3.1. Comparaison des revêtements contenant des phyllosilicates greffés et non greffés

Les résultats obtenus par spectroscopie d'impédance électrochimique pour les revêtements RT<sub>260</sub>10 et RT<sub>260</sub>A10 après 2 h d'immersion dans la solution de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,01 M sont représentés sur la figure V.14. Les diagrammes de Nyquist montrent une diminution de l'effet barrière dans le cas du phyllosilicate greffé mais la résistance globale du métal vis-à-vis de la corrosion est sensiblement la même. Ces résultats sont confirmés par le calcul des paramètres reportés dans le tableau V.5 : malgré une diminution de la résistance du film, la résistance de polarisation évolue peu. En revanche, la valeur de  $\alpha_f$  est nettement moins importante dans le cas du revêtement chargé en particules greffées, ceci traduirait une hétérogénéité des propriétés du revêtement apportée par les greffons organiques.



**Figure V.14 :** Diagrammes de Nyquist de l'acier XC35 revêtu par les revêtements sol-gel chargés avec 10 g.L<sup>-1</sup> de phyllosilicate synthétisé à 260 °C non greffé (RT<sub>260</sub>10) (a) et greffé avec IM2H (RT<sub>260</sub>A10) (b) après 2 h d'immersion dans la solution de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,01 M.

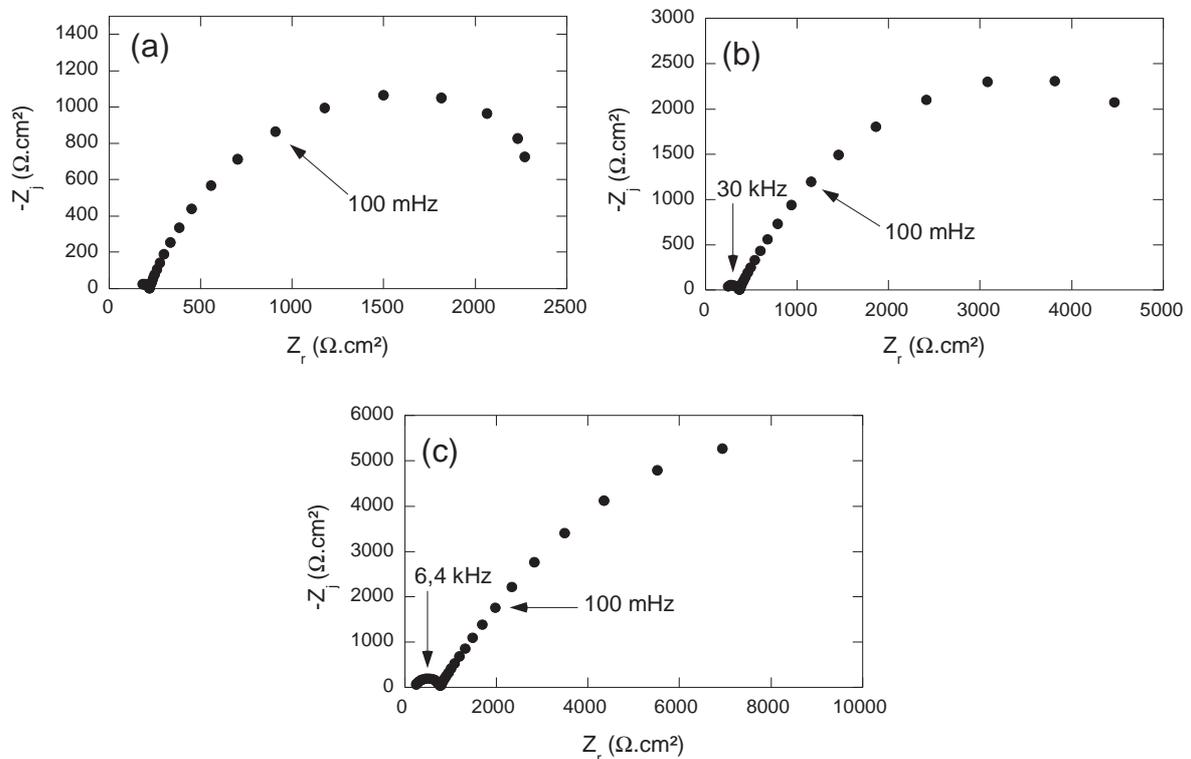
**Tableau V.5 :** Paramètres obtenus par les mesures d'impédance pour le système acier XC 35/revêtement sol-gel chargé avec 10 g.L<sup>-1</sup> de phyllosilicate de type talc synthétisé à 260 °C non greffé (RT<sub>260</sub>10) et greffé avec IM2H (RT<sub>260</sub>A10)

	Haute fréquence → propriétés barrière du revêtement			Basse fréquence → corrosion du métal		
	$\alpha_f$	$Q_f$ (M $\Omega^{-1}$ .cm <sup>-2</sup> .s <sup><math>\alpha</math></sup> )	$R_f$ ( $\Omega$ .cm <sup>2</sup> )	$\alpha_{dl}$	$Q_{dl}$ (M $\Omega^{-1}$ .cm <sup>-2</sup> .s <sup><math>\alpha</math></sup> )	$R_p$ ( $\Omega$ .cm <sup>2</sup> )
RT <sub>260</sub> 10	0,70	19,5.10 <sup>-3</sup>	1480	0,58	9,1	~ 20000
RT <sub>260</sub> A10	0,57	115.10 <sup>-3</sup>	600	0,63	12,6	~ 15000

Ces premières mesures montrent qu'après 2 h d'immersion, la fonctionnalité apportée par les inhibiteurs de corrosion n'a pas d'influence sur la protection contre la corrosion du revêtement. Les propriétés barrière du revêtement sont légèrement altérées car les greffons organiques modifient les propriétés de la surface des particules. L'influence de la concentration en particules pour les matériaux greffés a été étudiée.

### 2.3.2. Influence de la concentration en phyllosilicates greffés

Les phyllosilicates de type talc greffés avec IM2H ont été incorporés dans le revêtement sol-gel avec des concentrations de 1, 5 et 10 g.L<sup>-1</sup>. Les diagrammes de Nyquist sont présentés sur la figure V.15.



**Figure V.15 :** Diagrammes de Nyquist de l'acier XC35 revêtu par les revêtements sol-gel chargés avec 1 (a), 5 (b), 10 g.L<sup>-1</sup> (c) de phyllosilicate synthétisé à 260 °C greffé avec IM2H après 2 h d'immersion dans la solution de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,01 M

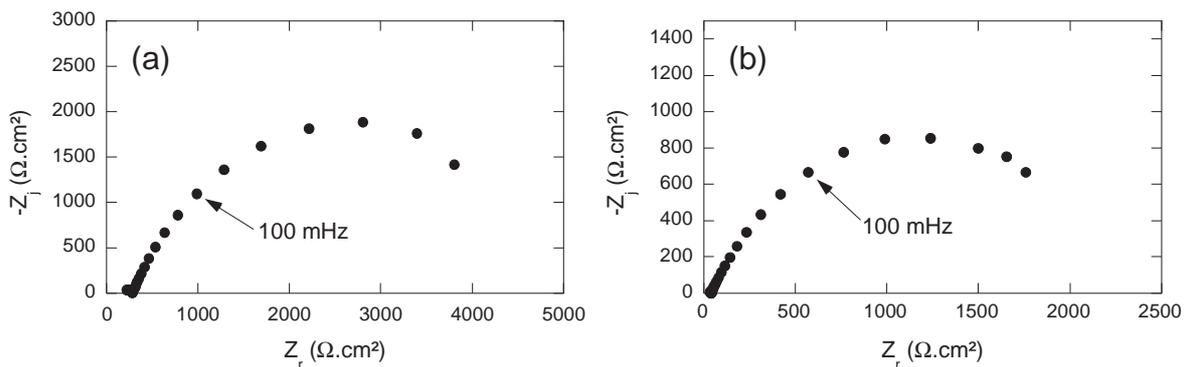
Comme dans le cas de l'incorporation du phyllosilicate de type talc synthétisé à 260 °C non greffé, une augmentation de la concentration en particules dans le revêtement s'accompagne d'une augmentation du diamètre de la boucle à haute fréquence donc d'une

amélioration de l'effet barrière. Les paramètres des CPE associés à ces différents systèmes sont reportés dans le tableau V.6. L'augmentation de la résistance du film avec la concentration entraîne aussi une augmentation de la résistance de polarisation.

**Tableau V.6** : Paramètres obtenus à partir des mesures d'impédance pour le système acier XC 35/revêtement sol-gel non chargé ( $R_0$ ), chargé avec 1 ( $RT_{260A1}$ ), 5 ( $RT_{260A5}$ ) et 10  $g.L^{-1}$  ( $RT_{260A10}$ ) de phyllosilicate de type talc synthétisé à 260 °C et greffé avec IM2H

	Haute fréquence → propriétés barrière			Basse fréquence → corrosion du métal		
	$\alpha_f$	$Q_f$ ( $M\Omega^{-1}.cm^{-2}.s^\alpha$ )	$R_f$ ( $\Omega.cm^2$ )	$\alpha_{dl}$	$Q_{dl}$ ( $M\Omega^{-1}.cm^{-2}.s^\alpha$ )	$R_p$ ( $\Omega.cm^2$ )
$R_0$	0,76	$138.10^{-3}$	880	0,67	24,5	~ 6000
$RT_{260A1}$	/	/	60	0,76	25,1	2600
$RT_{260A5}$	/	/	160	0,70	20,4	~ 6000
$RT_{260A10}$	0,57	$115.10^{-3}$	600	0,63	12,6	~ 14000

Avec l'incorporation de  $T_{160A}$  (figure V.16), le même phénomène que précédemment est observé : la morphologie et les propriétés des particules sont défavorables à l'amélioration des propriétés barrière. En plus de la forme non plaquettaire des amas défavorable à un bon effet barrière, le greffage de ce matériau entraîne la formation d'un polymère autour des particules, ceci rend le matériau plus difficile à disperser dans le sol précurseur de la réaction sol-gel.



**Figure V.16** : Diagrammes de Nyquist de l'acier XC35 revêtu par les revêtements sol-gel chargés avec 1 (a) et 10  $g.L^{-1}$  (b) de phyllosilicate synthétisé à 160 °C greffé avec IM2H après 2 h d'immersion dans la solution de  $Na_2SO_4$  0,01 M.

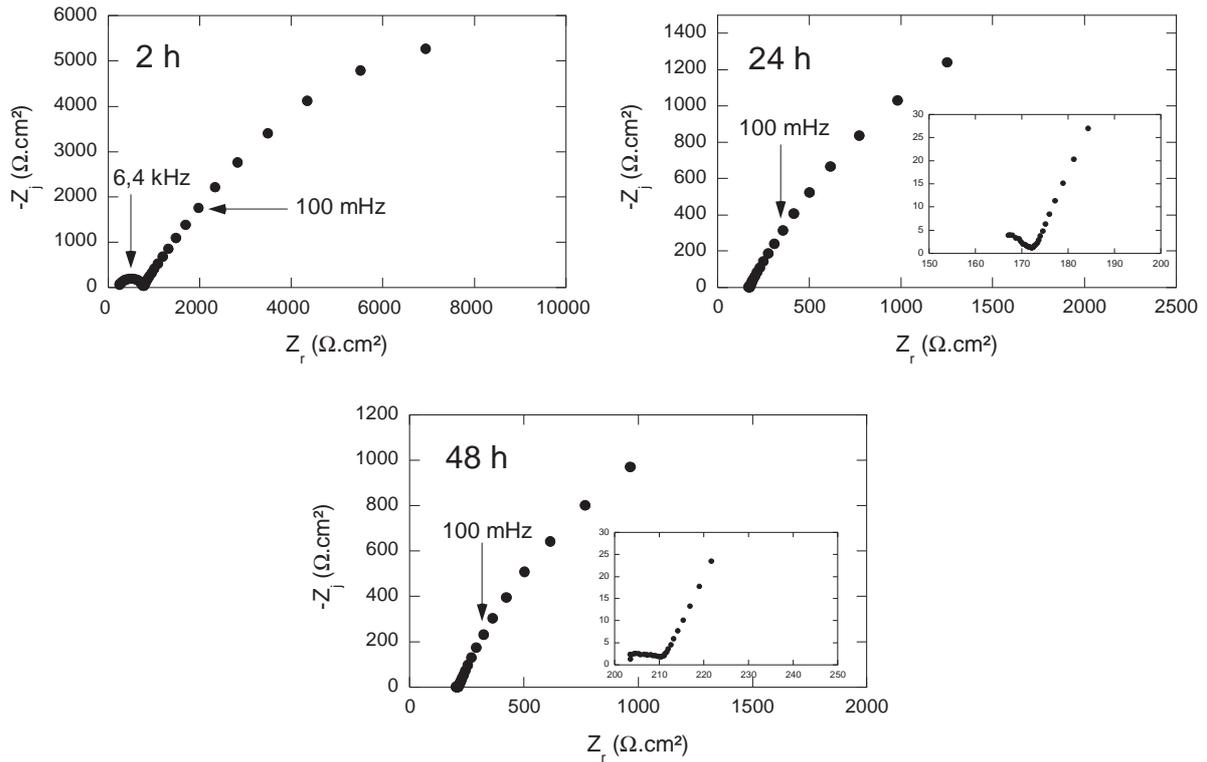
L'augmentation de la concentration en T<sub>160</sub>A n'est pas favorable à l'amélioration de la protection contre la corrosion. On remarque que dans le cas du revêtement chargé à 10 g.L<sup>-1</sup>, l'effet barrière a totalement disparu.

Malgré une diminution de la protection contre la corrosion causée par l'altération des propriétés barrière du revêtement, l'incorporation des phyllosilicates de type talc greffés par des inhibiteurs de corrosion permet de confirmer et de retrouver les tendances observées avec les particules non greffées sur le comportement vis-à-vis de la corrosion.

Les inhibiteurs de corrosion sont incorporés dans les revêtements sol-gel non pas pour renforcer l'effet barrière mais afin d'être disponibles en cas de dommages du revêtement. Ainsi, pour déterminer l'effet de l'inhibiteur sur le comportement en corrosion, il est nécessaire d'effectuer des mesures pour des temps d'immersion plus importants afin de voir si l'altération du revêtement observée après 2 h d'immersion peut être compensée par l'action de l'inhibiteur.

### ***2.3.3. Comportement au cours du temps des revêtements chargés en phyllosilicates greffés***

Des mesures d'impédance électrochimique ont été réalisées après 2 h, 24 h et 48 h d'immersion dans la solution de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,01 M pour le revêtement chargé en phyllosilicate synthétisé à 260 °C et greffé avec IM2H. Les diagrammes de Nyquist représentés sur la figure V.17 montrent une dégradation rapide du système au cours du temps. Dès 24 h d'immersion, l'effet barrière du revêtement a disparu et la résistance de polarisation a largement diminuée. Après 48 h d'immersion, on obtient le même diagramme qu'après 24 h, ceci montre que l'action de l'inhibiteur ne permet pas de réparer les dommages trop importants créés par la corrosion du substrat. Après 24 h d'immersion dans la solution agressive, on observe un décollement quasi-total du revêtement et la corrosion du substrat. L'inhibiteur de corrosion ne suffit pas à protéger la surface du métal. Il est donc difficile de conclure sur le rôle d'auto-guérison par les inhibiteurs dans le cas de ce revêtement.



**Figure V.17 :** Diagrammes de Nyquist de l'acier XC35 revêtu par le revêtement sol-gel chargé avec  $10 \text{ g.L}^{-1}$  de phyllosilicate synthétisé à  $260 \text{ }^\circ\text{C}$  greffé avec IM2H après 2, 24 et 48 h d'immersion dans la solution de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,01 \text{ M}$

### 3. Conclusions

L'étude des revêtements sol-gel hybrides chargés avec des matériaux lamellaires par spectroscopie d'impédance électrochimique met en évidence des points forts leur conférant des perspectives d'avenir pour la protection des métaux. Dans un premier temps nous avons montré que l'incorporation de talc naturel a un effet néfaste sur les propriétés barrière du revêtement du fait de la difficulté à disperser les particules dans les sols. Les phyllosilicates de type talc sont des matériaux dont la structure est proche de celle du talc naturel lorsque leur température de synthèse est importante (au-delà de  $260 \text{ }^\circ\text{C}$ ) et qui ont l'avantage d'avoir un caractère moins hydrophobe, une surface spécifique importante et des particules de plus petite taille. Ces caractéristiques semblent favorables à une meilleure dispersion des particules et à une plus grande stabilité des sols. Ces phénomènes pourraient être à l'origine d'une meilleure cohésion du réseau sol-gel. Grâce à cela, l'effet barrière du revêtement est nettement augmenté lorsque les particules sont ajoutées à des concentrations supérieures à  $10 \text{ g.L}^{-1}$  dans

le sol. En revanche, l'incorporation du phyllosilicate synthétisé à 160 °C altère les propriétés barrière du revêtement. Ce matériau est majoritairement composé de stévensite et possède une grande quantité de liaisons silanol. Les particules ont de ce fait un caractère plus hydrophile favorable à leur mise en suspension dans le sol mais défavorable au renforcement des propriétés barrière.

Les particules de phyllosilicates de type talc greffées par des inhibiteurs de corrosion et incorporées dans le revêtement sol-gel montrent les mêmes tendances qu'avec les particules non greffées mais l'effet barrière du revêtement est diminué. Les greffons organiques modifient les propriétés de surface et sont défavorables à une bonne dispersion dans le revêtement. Bien que le but des inhibiteurs dans ce type de système soit de conférer au revêtement des propriétés d'auto-guérison, cette propriété n'a pas pu être montrée ici du fait de la dégradation rapide des films durant l'immersion.



## *Conclusions et perspectives*



## Conclusions et perspectives

Le but de cette thèse était de proposer une nouvelle voie de protection contre la corrosion de l'acier au carbone par l'utilisation de revêtements sol-gel fonctionnels. Pour cela, l'idée était d'incorporer dans les revêtements des inhibiteurs de corrosion organiques par l'intermédiaire de nano-réservoirs.

Le premier objectif de ce travail a été de synthétiser des nano-réservoirs qui ne dégradent pas, voire améliorent, les propriétés barrière lorsqu'ils sont incorporés dans les revêtements sol-gel. Le talc est un minéral naturel avec une structure lamellaire qui lui confère d'excellentes propriétés barrière. Cependant, ce matériau comporte quelques inconvénients comme la grande taille de ses particules (supérieure au micromètre) et sa forte hydrophobie qui empêche sa dispersion dans les sols précurseurs de la réaction sol-gel. De plus, son inertie chimique limite ses possibilités de fonctionnalisation par les inhibiteurs de corrosion. Martin *et coll.* ont montré qu'il était possible de synthétiser par voie hydrothermale des phyllosilicates de type talc de taille nanométrique dont la structure et les propriétés pouvaient être contrôlées par la température de synthèse [Mar06/73]. Ces phyllosilicates de type talc ont été choisis comme nano-réservoirs d'inhibiteur de corrosion. Le travail s'est alors déroulé en trois étapes :

- la synthèse à différentes températures et la caractérisation des phyllosilicates de type talc,
- la fonctionnalisation de ces matériaux par greffage covalent des inhibiteurs de corrosion,
- l'étude de l'influence de ces matériaux greffés ou non sur la protection contre la corrosion de l'acier au carbone lorsqu'ils sont incorporés dans un revêtement sol-gel.

La synthèse hydrothermale des phyllosilicates de type talc a été réalisée à différentes températures (de 160 °C à 350 °C). Les matériaux obtenus sont de taille nanométrique et possèdent une structure de type talc mais avec des défauts : des lacunes de magnésium dans les sites octaédriques sont compensées par la présence de cations entre les feuillets. Ce sont en réalité des interstratifiés talc/stévensite. Outre les modifications de la structure, la synthèse des phyllosilicates de type talc a aussi une influence sur les propriétés des matériaux. La contribution des surfaces latérales, négligeable dans le cas du talc naturel, leur confère des propriétés intéressantes pour leur dispersion dans les sols et leur fonctionnalisation. En effet, les surfaces latérales du talc comme des phyllosilicates de type talc contiennent des liaisons

## *Conclusions et perspectives*

silanol hydrophiles et réactives contrairement aux liaisons siloxane des surfaces basales. L'importante quantité de liaisons silanol associée à la taille nanométrique des particules procure aux matériaux synthétiques un caractère hydrophile et une surface spécifique importante, propriétés favorables à la dispersion dans les sols et à la fonctionnalisation.

La température de synthèse hydrothermale et/ou un traitement thermique à 550 °C des échantillons ont une influence sur la structure et les propriétés des phyllosilicates de type talc. En effet, avec l'augmentation de la température et/ou avec un traitement thermique, on constate :

- une augmentation du rapport talc/stévensite, la structure se rapproche de la structure du talc naturel,
- une diminution du taux d'hydratation des matériaux et de leur surface spécifique qui traduisent une diminution de la quantité de liaisons silanol dans la structure.

On a ainsi obtenu une gamme de matériaux avec une structure et des propriétés variables. T<sub>160</sub> est un matériau avec un fort taux de stévensite et une quantité importante de liaisons silanol ; il est fortement hydraté (13,4 % en masse d'eau physisorbée) et possède une surface spécifique importante (544 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>). L'agencement de ses particules donne des amas de forme non plaquettaire, la morphologie est très différente de celle du talc naturel. En revanche, T<sub>350R</sub> est un matériau avec peu de stévensite et une faible quantité de liaisons silanol. Il est peu hydraté (0,6 % en masse d'eau physisorbée) et possède une faible surface spécifique (77 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>). L'agencement de ses particules donne des plaquettes, la morphologie est similaire à celle du talc naturel tout en étant de taille nanométrique. Entre ces deux cas extrêmes, la structure et les propriétés sont contrôlées par la température de synthèse hydrothermale mais aussi par l'application ou non d'un traitement thermique post-synthèse.

La fonctionnalisation de ces matériaux a été réalisée par greffage covalent de deux molécules possédant des propriétés inhibitrices de la corrosion en solution, IM2H et HTDK. Ces molécules possèdent un groupement triéthoxysilane qui, une fois hydrolysé, est condensé avec les liaisons silanol des phyllosilicates de type talc créant ainsi une liaison covalente entre le matériau et la fonction inhibitrice.

Les taux de greffage obtenus dépendent directement de la surface spécifique des matériaux, elle-même corrélée à la quantité de liaisons silanol dans la structure mais aussi de la faculté de polymérisation de la molécule greffée. Ainsi, les taux de greffage varient de 1,78

## *Conclusions et perspectives*

à  $0,97 \text{ mmol.g}^{-1}$  avec IM2H, et de  $0,49$  à  $0,26 \text{ mmol.g}^{-1}$  avec HTDK, valeurs obtenues pour T<sub>160</sub>B et T<sub>350</sub>B respectivement. Ces valeurs sont nettement supérieures à celles obtenus après le greffage de ces deux molécules sur un talc naturel pur ( $0,23 \text{ mmol.g}^{-1}$  pour IM2H et  $0,01 \text{ mmol.g}^{-1}$  pour HTDK). Les différences observées entre les deux molécules sont attribuées au fait que IM2H se polymérise plus facilement que HTDK.

Le greffage a peu d'influence sur la structure des matériaux et la plupart du temps, il n'y a pas d'intercalation de fragments organiques entre les feuillets. Seul T<sub>350</sub>B est composé de deux matériaux dont un avec une structure intercalée qui pourrait s'expliquer par la faible faculté de polymérisation de HTDK. La formation d'oligomères dont l'encombrement stérique empêcherait l'intercalation entre les feuillets n'est pas favorisée avec cet organoalcoxysilane. Cependant, cette explication n'est qu'une hypothèse à explorer.

Enfin, nous avons mis en évidence l'existence d'un seuil de taux de greffage au-dessus duquel la fonctionnalisation a une influence sur la morphologie des matériaux. Pour un taux de greffage supérieur à  $1 \text{ mmol.g}^{-1}$ , la polymérisation importante de l'organoalcoxysilane crée une interconnexion entre les particules.

Afin de déterminer l'influence de la structure et des propriétés des phyllosilicates de type talc sur les propriétés barrière des revêtements, T<sub>160</sub>, T<sub>260</sub> et T<sub>350</sub> ont été dispersés avec différentes concentrations dans le sol précurseur de la réaction sol-gel. Les propriétés barrière du revêtement sont renforcées lorsque T<sub>260</sub> et T<sub>350</sub> sont incorporés avec une concentration supérieure à  $10 \text{ g.L}^{-1}$ . En revanche, l'incorporation du talc naturel et de T<sub>160</sub> ont des effets néfastes sur la protection contre la corrosion par les revêtements. Nous pouvons alors définir des critères favorables au renforcement des propriétés barrière d'un revêtement sol-gel après l'incorporation de charges : les particules doivent avoir une taille inférieure au micromètre, une forme plaquettaire, un taux d'hydratation moyen (traduisant leur caractère hydrophile) et une surface spécifique moyenne.

Le renforcement des propriétés barrière peut alors s'expliquer d'une part, par la création de nombreux chemins tortueux dans le revêtement avec les particules plaquettaires et d'autre part, par la formation d'une barrière hydrophobe qui limite la diffusion des espèces agressives solvatées. Des interactions favorables entre la matrice sol-gel et les particules pourraient aussi permettre une densification du revêtement.

## *Conclusions et perspectives*

Les propriétés d'auto-guérison du revêtement contenant les particules de phyllosilicates de type talc fonctionnalisées par les inhibiteurs de corrosion n'a, en revanche, pas pu être mise en évidence du fait du décollement rapide du film au cours de l'immersion.

Le revêtement sol-gel fonctionnel développé au cours de ce travail de thèse représente une perspective d'avenir pour la protection contre la corrosion de l'acier au carbone. Cependant, un travail important devra être réalisé en ce qui concerne les problèmes de décollement du film rencontrés afin de déterminer l'influence des inhibiteurs de corrosion greffés sur les phyllosilicates de type talc. La composition du sol de départ devrait alors être modifiée. Le traitement de surface de l'acier est aussi un facteur important à prendre en considération. Le polissage seul ne permet pas de retirer toute la couche d'oxyde présente naturellement à la surface du substrat. Cette couche perturbe les phénomènes se produisant à l'interface métal/revêtement et pourrait être responsable du décollement rapide du film.

## *Références bibliographiques*



## Références bibliographiques

- A -

- [Abd08] : S.S. Abdel Rehim, O.A. Hazzazi, M.A. Amin, K.F. Khaled, *Corros. Sci.*, **50** (2008) 2258-2271.
- [Alc86] : J.F. Alcover, R.F. Giese, *Clay Miner.*, **21** (1986) 159-169.
- [Alv10] : D. Álvarez, A. Collazo, M. Hernández, X.R. Nóvoa, C. Pérez, *Prog. Org. Coat.*, **68** (2010) 91-99.
- [Ara87] : K. Aramaki, M. Hagiwara, H. Nishihara, *Corros. Sci.*, **27** (1987) 487-497.
- [Are03] : M.A. Arenas, J.J. de Damborenea, *Electrochim. Acta*, **48** (2003) 3693-3698.
- [Aso97] : M. Asomoza, M.P. Domínguez, S. Solís, T. López, *Mater. Lett.*, **33** (1997) 153-160.

- B -

- [Bac06] : P. Bacchin, J.P. Bonino, F. Martin, M. Combacau, P. Barthes, S. Petit, J. Ferret, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Aspects*, **272** (2006) 211-219.
- [Bek99] : K. Bekkouch, A. Aounti, B. Hammouti, S. Kertit, *Journal de Chimie Physique*, **96** (1999) 838-850.
- [Ben00] : F. Bentiss, M. Traisnel, M. Lagrenée, *Corros. Sci.*, **42** (2000) 127-146.
- [Ben04] : F. Bentiss, M. Traisnel, H. Vezin, H.F. Hildebrand, M. Lagrenée, *Corros. Sci.*, **46** (2004) 2781-2792.
- [Ben06] : F. Bentiss, F. Gassama, D. Barbry, L. Gengembre, H. Vezin, M. Lagrenée, M. Traisnel, *Appl. Surf. Sci.*, **252** (2006) 2684-2691.
- [Ben99] : F. Bentiss, M. Lagrenée, M. Traisnel, J.C. Hornez, *Corros. Sci.*, **41** (1999) 789-803.
- [Ble90] : W.F. Bleam, *Clays and Clay Minerals*, **38** (1990) 522-526.
- [Bon83] : A. Bonnel, F. Dabosi, C. Deslouis, M. Duprat, M. Keddou, B. Tribollet, *J. Electrochem. Soc.*, **130** (1983) 753-761.
- [Bor07] : S. Borsacchi, M. Geppi, L. Ricci, G. Ruggeri, C.A. Veracini, *Langmuir*, **23** (2007) 3953-3960.
- [Bou06] : M. Bouklah, N. Benchat, B. Hammouti, A. Aounti, S. Kertit, *Mater. Lett.*, **60** (2006) 1901-1905.
- [Bre05] : K.E. Bremmell, J. Addai-Mensah, *J. Colloid Interface Sci.*, **283** (2005) 385-391.
- [Bri90] : C.J. Brinker, G.W. Scherer, in *Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, ed. Academic Press, San Diego, 1990.
- [Bri94] : C.J. Brinker, A.L. Hurd, *J. Phys. III*, **4** (1994) 1231-1242.
- [Bru02] : D. Brunel, A.C. Blanc, A. Galarneau, F. Fajula, *Catalysis Today*, **73** (2002) 139-152.

## Références bibliographiques

[Bru38] : S. Brunauer, P. Hemmet, E. Teller, *J. Am. Ceram. Soc.*, **60** (1938) 309-319.

[Bur97] : S.L. Burkett, A. Press, S. Mann, *Chem. Mater.*, **9** (1997) 1071-1073.

- C -

[Car01] : K.A. Carrado, L. Xu, R. Csencsits, J.V. Muntean, *Chem. Mater.*, **13** (2001) 3766-3773.

[Che91] : J.R. Chen, H.Y. Chao, *Surf. Sci.*, **247** (1991) 352-359.

[Cle05] : L. Clerc, L. Ferry, E. Leroy, J.M. Lopez-Cuesta, *Polym. Deg. Stab.*, **88** (2005) 504-511.

[Cho03] : T.P. Chou, C. Chandrasekaran, G.Z. Cao, *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, **26** (2003) 321-327.

[Com04] : M.P. Comard, R. Calvet, H. Balard, J.A. Dodds, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Aspects*, **238** (2004) 37-42.

[Cou07] : S. Cousinié, M. Gressier, P. Alphonse, M.J. Menu, *Chem. Mater.*, **19** (2007) 6492-6503.

[Cro07] : S. Cros, "Propriétés barrière des polymères utilisés en emballage", *Technique de l'ingénieur*, ref. AM3160, 2007.

- D -

[Dec89] : A. Decarreau, H. Mondesir, G. Besson, *C.R. Acad. Sci. Paris*, **308** (1989) 301-306.

[Des93] : C. Deslouis, M.C. Lafont, N. Pébère, D. You, *Corros. Sci.*, **34** (1993) 1567-1579.

[Dha04] : V.V. Dhayabaran, I.S. Lydia, J.P. Merlin, P. Srengganayaki, *Ionics*, **10** (2004) 123-125.

[Din96] : A.M.S. El Din, L. Wang, *Desalination*, **107** (1996) 29-43.

- E -

[Ebe47] : M. Ebelmen, *Compt. Rend. Acad. Sci.*, **25** (1847) 854.

[Ela05] : M. Elayyachy, M. Elkodadi, A. Aouniti, A. Ramdani, B. Hammouti, F. Malek, A. Elidrissi, *Mater. Chem. Phys.*, **93** (2005) 281-285.

[Elk00] : L. Elkadi, B. Mernari, M. Traisnel, F. Bentiss, M. Lagrenée, *Corros. Sci.*, **42** (2000) 703-719.

[Eng87] : G. Engelhardt, D. Michel, in *High resolution solid state NMR of silicates and zeolites*, ed. John Wiley & sons, Chichester, 1987.

- F -

*Références bibliographiques*

- [Fer06] : E. Ferrage, G. Seine, A.-C. Gaillot, S. Petit, P. de Parseval, A. Boudet, B. Lanson, J. Ferret, F. Martin, *Eur. J. Mineral.*, **18** (2006) 483-491.
- [Fia90] : C. Fiaud, "Inhibiteurs de Corrosion", *Technique de l'ingénieur*, ref. COR1005, 1990.
- [Fon99] : M.G. Da Fonseca, C.R. Silva, C. Airoldi, *Langmuir*, **15** (1999) 5048-5055.
- [Fon01a] : M.G. Da Fonseca, C. Airoldi, *Mater. Res. Bull.*, **36** (2001) 277-287.
- [Fon01b] : M.G. Da Fonseca, C. Airoldi, *J. Therm. Anal. Cal.*, **64** (2001) 273-280.
- [Fuk95] : Y. Fukushima, M. Tani, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1995) 241-242.

- G -

- [Gal98] : P. Galliano, J.J. Damborena, M.J. Pascual, A. Duran, *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, **13** (1998) 723-727.
- [Gar04] M. Garcia-Heras, A. Jimenez-Morales, B. Casal, J.C. Galvan, S. Radzki, M.A. Villegas, *J. Alloys Comp.*, **380** (2004) 219-224.
- [Gef39] : W. Geffcken, E. Berger, *Deutsches Reichspatent 736411*, assigned to Jenaer Glaswerk Schott & Gen., Jena, May 6, 1939.
- [Gie79] : R.F. Giese, *Clays and Clay Minerals*, **27** (1979) 213-223.

- H -

- [Han07] : T.T.X. Hang, T.A. Truc, T.H. Nam, V.K. Oanh, J.-B. Jorcin, N. Pébère, *Surf. Coat. Tech.*, **201** (2007) 7408-7415.
- [Han10] : T.T.X. Hang, T.A. Truc, M.-G. Olivier, C. Vandermiers, N. Guérit, N. Pébère, *doi : 10.1016/j.porgcoat.2010.08.004*.
- [Hef97] : G.T. Hefter, N.A. North, S.H. Tan, *Corrosion*, **53** (1997) 657-667.
- [Hem77] : J.J. Hemley, J.W. Montoya, C.L. Christ, P.B. Hostetler, *American Journal of Science*, **277** (1977) 322-351.
- [Her05] : N.N. Herrera, J.-M. Letoffe, J.-P. Reymond, E. Bourgeat-Lami, *J. Mater. Chem.*, **15** (2005) 863-871.
- [Hin89] : B.R. Hinton, Paper n°170, "Corrosion '89", New Orleans, NACE (1989)
- [Hof50] : U. Hofmann, R. Klemen (1950), *Z. Anorg. Chem.*, **262** (1950) 95-99.

## Références bibliographiques

- J -

- [Jab05] : M. Jaber, J. Miéché-Brendlé, L. Delmotte, R. Le Dred, *Solid State Sciences*, **7** (2005) 610-615
- [Jan38] : W. Jander, J. Wuhler, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **235** (1938) 273-294.
- [Jan39] : W. Jander, R. Fett, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **242** (1939) 145-160.
- [JCP58] : JCPDS Card Number 13-0558.

- K -

- [Khr04] : A.N. Khramov, N.N. Voevodin, V.N. Balbyshev, M.S. Donley, *Thin Solid Films*, **447-448** (2004) 549-557.
- [Khr05] : A.N. Khramov, N.N. Voevodin, V.N. Balbyshev, R.A. Mantz, *Thin Solid Films*, **483** (2005) 191-196.

- L -

- [Lag02] : M. Lagrenée, B. Mernari, M. Bouanis, M. Traisnel, F. Bentiss, *Corros. Sci.*, **44** (2002) 573-588.
- [Lip80] : E. Lippmaa, M. Mägi, A. Samoson, M. Tarmac, G. Engelhardt, *J. Am. Chem. Soc.*, **102** (1980) 4889-4893.
- [Liu05] : Y. Liu, D. Sun, H. You, J. S. Chung, *Appl. Surf. Sci.*, **246** (2005) 82-89.

- M -

- [Mac08] : E. Machnikova, K.H. Whitmire, N. Hackerman, *Electrochim. Acta*, **53** (2008) 6024-6032.
- [Man85] : F. Mansfeld, W. Kendig, W. J. Lorenz, *J. Electrochem. Soc.*, **132** (1985) 290-296.
- [Mar99] : F. Martin, P. Micoud, L. Delmotte, C. Marichal, R. Le Dred, P. de Parseval, A. Mari, J.-P. Fortuné, S. Salvi, D. Béziat, O. Grauby, J. Ferret, *Can. Mineral.*, **37** (1999) 997-1006.
- [Mar01] : T. Martin, A. Galarneau, D. Brunel, V. Izard, V. Hulea, A.C. Blanc, S. Abramson, F. Di Renzo, F. Fajula, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **135** (2001) 178-.
- [Mar06] : F. Martin, E. Ferrage, S. Petit, P. de Parseval, L. Delmotte, J. Ferret, D. Arseguel, S. Salvi, *Eur. J. Mineral.*, **18** (2006) 641-651.
- [Mar06/73] : F. Martin, J. Ferret, C. Lebre, S. Petit, O. Grauby, J.-P. Bonino, D. Arseguel, A. Decarreau, C. Ferrage, Fr. Pat. FR 2006/06473, PCT/FR 2007/001200.

## Références bibliographiques

- [Mar06/74] : F. Martin, J. Ferret, C. Lebre, S. Petit, O. Grauby, J.-P. Bonino, D. Arseguel, A. Decarreau, C. Ferrage, Fr. Pat. FR 2006/06474, PCT/FR 2007/001201.
- [Mar06/76] : F. Martin, J. Ferret, C. Lebre, S. Petit, O. Grauby, J.-P. Bonino, D. Arseguel, A. Decarreau, C. Ferrage, Fr. Pat FR 2006/06476, PCT/FR 2007/001202.
- [Med03] : P. Mederic, M. Moan, M.-H. Klopffer, Y. Saint-Gerard, *Appl. Rheol.*, **13** (2003) 297-304.
- [Mer98] : B. Mernari, H. El Attari, M. Traisnel, F. Bentiss, M. Lagrenée, *Corros. Sci.*, **40** (1998) 391-399.
- [Mon02] : M.F. Montemor, A.M. Simões, M.G.S. Ferreira, *Prog. Org. Coat.*, **44** (2002) 111-120.
- [Mur81] : H. Muraishi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **54** (1981) 878-883.
- [Mur88] : H. Muraishi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **61** (1988) 1071-1075.

- O -

- [Ono04] : S. Ono, H. Tsuge, Y. Nishi, S.I. Hirano, *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, **29** (2004) 147-153.
- [Ora06] : M.E. Orazem, N. Pébère, B. Tribollet, *J. Electrochem. Soc.*, **153** (2006) B129-B136.

- P -

- [Pep05] : A. Pepe, M. Aparicio, S. Ceré, A. Duran, *Mater. Lett.*, **59** (2005) 3937-3940.
- [Per81] : B. Perdikatsis, H. Burzlaff, *Z. Kristallogr.*, **156** (1981) 177-186.
- [Pet04] : S. Petit, F. Martin, A. Wiewiora, P. de Parseval, A. Decarreau, *American Mineralogist*, **89** (2004) 319-326.

- R -

- [Ray73] : J.H. Rayner, G. Brown, *Clays and Clay Minerals*, **21** (1973) 103-114.
- [Ref00] : S.A.M. Refaey, S.S. Abd El-Rehim, F. Taha, M.B. Saleh, R.A.Ahmed, *Appl. Surf. Sci.*, **158** (2000) 190-196.
- [Rho08] : B. Rhouta, H. Kaddami, J. Elbarqy, M. Amjoud, L. Daoudi, F. Maury, F. Senocq, A. Maazouz, J.-F. Gerard, *Clay Miner.*, **43** (2008) 393-403.

- S -

- [Saa65] : J.C. Saam, H.M. Bank, *J. Org. Chem.*, **30** (1965) 3350-3354.
- [San97] : P.J. Sanchez-Soto, A. Wiewiora, M.A. Aviles, A. Justo, L.A. Perez-Maqueda, J.L. Perez-Rodriguez, P. Bylina, *Appl. Clay Sci.*, **12** (1997) 297-312.

*Références bibliographiques*

- [Sch90] : M.E. Schrader, S. Yariv, *J. Colloid Interface Sci.*, **136** (1990) 85-94.
- [Sek98] : D.J. Sekelik, E.V. Stepanov, S. Nazarenko, D. Schiraldi, A. Hiltner, E. Baer, *J. of Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **27** (1998) 847-857.
- [She04] : M. Sheffer, A. Groysman, D. Starosvetsky, N. Savchenko, D. Mandler, *Corros. Sci.*, **46** (2004) 2975-2985.
- [Sil02] : C.R. Silva, M.G. Da Fonseca, J.S. Barone, C. Airoidi, *Chem. Mater.*, **14** (2002) 175-179.
- [Sin85] : K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, *Pure Appl. Chem.*, **57** (1985) 603-619
- [Ste60] : I.S. Stemple, G.W. Brindley, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **43** (1960) 34-42.

- T -

- [Tru08] : T.A. Truc, T.T.X. Hang, V.K. Oanh, E. Dantras, C. Lacabanne, D. Oquab, N. Pébère, *Surf. Coat. Tech.*, **202** (2008) 4945-4951.

- U -

- [Uhl59] : H.H. Uhlig, P.F. King, *J. Electrochem. Soc.*, **106** (1959) 1-7.
- [Ukr97] : L. Ukrainczyk, R.A. Bellman, A.B. Anderson, *J. Phys. Chem. B*, **101** (1997) 531-539.

- V -

- [Vai71] : H. Vaidyanathan, N. Hackerman, *Corros. Sci.*, **11** (1971) 737-750.
- [Vas00] : D.C.L. Vasconcelos, J.A.N. Carballo, M. Mantel, W.L. Vasconcelos, *J. Non-Cryst. Solids*, **273** (2000) 135-139.
- [Vir01] : S. Virtanen, B. Suber, P. Nylund, *Corros. Sci.*, **43** (2001) 1165-1177.

- W -

- [Whi98] : N.T. Whilton, S.L. Burkett, S. Mann, *J. Mater. Chem.*, **8** (1998) 1927-1932.

- Y -

- [You93] : D. You, N. Pébère, F. Dabosi, *Corros. Sci.*, **34** (1993), 5-15.
- [Yvo02] : J. Yvon, J.M. Cases, F. Villiéras, L. Michot, F. Thomas, *Comptes Rendus Géosciences*, **334** (2002) 717-730.

*Références bibliographiques*

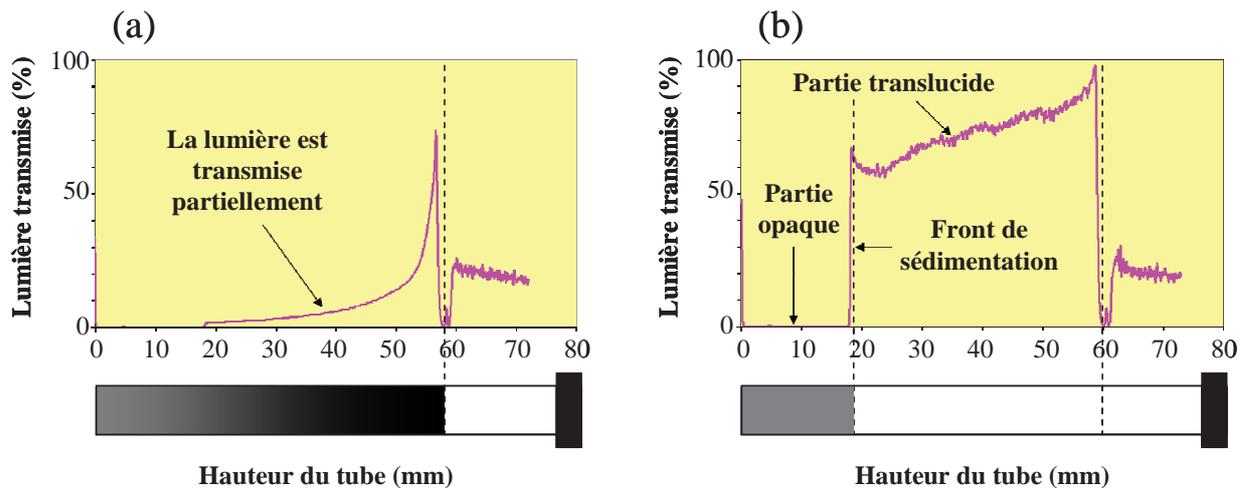
- Z -

- [Zbi02] : M. Zbik, R.St.C. Smart, *Miner. Eng.*, **15** (2002) 277-286.
- [Zbi05] : M. Zbik, R.St.C. Smart, *Miner. Eng.*, **18** (2005) 969-976.
- [Zha03] : T. Zhang, D.Y. Li, *Mater. Sci. Eng.*, **A345** (2003) 179-189.
- [Zhe05a] : M.L. Zheludkevich, I. Miranda Salvado, M.G.S. Ferreira, *J. Mater. Chem.*, **15** (2005) 5099-5111.
- [Zhe05b] : M.L. Zheludkevich, R. Serra, M.F. Montemor, K.A. Yasakau, I.M. Miranda Salvado, M.G.S. Ferreira, *Electrochim. Acta*, **51** (2005) 208-217.
- [Zhe05c] : M.L. Zheludkevich, R. Serra, M.F. Montemor, M.G.S. Ferreira, *Electrochem. Comm.*, **7** (2005) 836-840.
- [Zhe10] : S. Zheng, J. Li, *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, **54** (2010) 174-187.



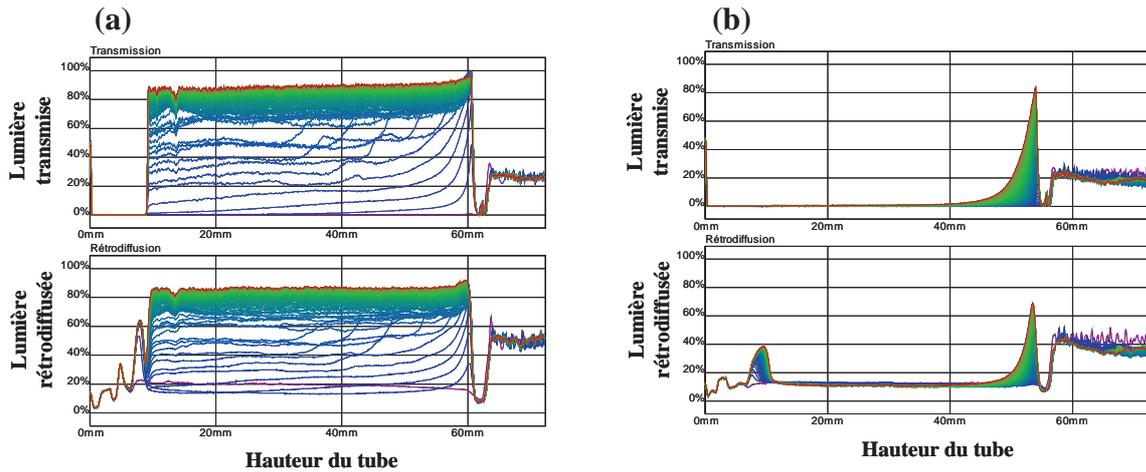
## Annexe : Etude de la stabilité des sols chargés

La stabilité des sols chargés a été étudiée à l'aide du Turbiscan. La mesure consiste à placer le sol fraîchement agité dans un tube transparent lui-même disposé dans l'appareil. Le Turbiscan envoie alors un faisceau lumineux le long du tube et mesure la lumière transmise et la lumière rétrodiffusée. Lorsque les particules sédimentent, le haut du tube devient translucide et le pourcentage de lumière transmise est alors maximum. Le tracé des courbes représentant le pourcentage de lumière transmise en fonction de la hauteur du tube permet de distinguer deux types de comportement : l'agrégation (figure A.1(a)) et la sédimentation (figure A.1(b)). Dans le premier cas, les particules s'agrègent et la lumière est transmise partiellement tout le long du tube alors que dans le second, la lumière est transmise quasiment totalement à partir d'une hauteur du tube appelée front de sédimentation. Les courbes de la figure A.1 représentent une mesure mais au cours de l'analyse, une mesure est réalisée toutes les 5 minutes pendant 6 heures.



**Figure A.1** : Agrégation (a) et sédimentation (b) des particules observée à l'aide du Turbiscan

Afin de déterminer la manière dont se dispersent les particules de talc et de phyllosilicates de type talc dans les sols, nous avons étudié la stabilité des suspensions à l'aide du Turbiscan. Les mesures ont été réalisées sur les sols chargés fraîchement agités après 48 h de repos. Les graphiques donnant le pourcentage de lumière transmise et rétrodiffusée en fonction de la hauteur du tube pour les suspensions contenant  $20 \text{ g.L}^{-1}$  de talc naturel et  $20 \text{ g.L}^{-1}$  du phyllosilicate de type talc synthétisé à  $260 \text{ }^\circ\text{C}$  sont représentés sur la figure A.2.



**Figure A.2 :** Lumières transmise et rétrodiffusée en fonction de la hauteur du tube contenant le sol chargé avec  $20 \text{ g.L}^{-1}$  de particules de talc naturel (a) et de phyllosilicate de type talc  $T_{260}$  (b) au cours du temps

Le graphique obtenu pour le sol chargé en talc naturel montre une mauvaise stabilité de la suspension (figure A.2(a)). Considérant que chaque courbe correspond à une mesure et que 5 minutes séparent une mesure de la suivante, on remarque qu'au cours du temps, le pourcentage de lumière transmise augmente sur toute la hauteur du tube (les différentes courbes forment quasiment des parallèles par rapport à l'axe des abscisses). Ce comportement est typique de l'agrégation des particules avec une sédimentation simultanée. Au bout des 6 heures de mesure (courbe rouge) le pourcentage de lumière transmise est quasiment total (environ 90 %) sur toute la hauteur du tube. En revanche, la suspension contenant  $20 \text{ g.L}^{-1}$  de  $T_{260}$  est stable après 48 heures de repos du sol : toutes les courbes sont superposées, la suspension n'évolue pas au cours des 6 heures de mesure.

La différence entre le comportement du talc naturel et du phyllosilicate de type talc s'explique par la taille des particules et leur caractère hydrophile. Les particules de phyllosilicates de type talc sont environ 10 fois plus petite que celles du talc naturel, la sédimentation, due à la force gravitationnelle, est donc moins rapide. Le caractère hydrophile des particules est le deuxième paramètre qui favorise la dispersion des phyllosilicates de type talc. Le talc est un matériau hydrophobe car sa surface est composée essentiellement de liaison siloxane hydrophobe. Les phyllosilicates de type talc en revanche possède une quantité non négligeable de liaisons silanol qui peuvent former facilement des liaisons hydrogène avec l'eau. Ces matériaux possèdent donc un caractère hydrophile favorable pour leur dispersion dans les sols aqueux.

*Annexe : Etude de la stabilité des sols chargés*

Ainsi, les phyllosilicates de type talc possèdent des propriétés avantageuses par rapport au talc naturel leur permettant de se disperser plus facilement dans les sols précurseur de la réaction sol-gel. Une meilleure dispersion dans les sols devrait permettre l'incorporation en grande quantité des particules dans le revêtement ainsi qu'une répartition plus homogène de celles-ci.



**Titre :** Synthèse et fonctionnalisation de phyllosilicates de type talc : applications à des revêtements sol-gel pour la protection contre la corrosion.

**Résumé :** L'utilisation des revêtements sol-gel pour la protection contre la corrosion des métaux est une alternative aux traitements aux chromates, proscrits du fait de leur forte toxicité. Ces travaux ont porté sur l'incorporation de charges inorganiques fonctionnalisées par des inhibiteurs de corrosion organiques dans des revêtements élaborés par voie sol-gel. Les charges inorganiques choisies sont des phyllosilicates de type talc. La caractérisation de ces matériaux a montré qu'ils possèdent la structure lamellaire du talc naturel mais, contrairement à celui-ci, leur structure et leur grande surface spécifique permet de les fonctionnaliser facilement par greffage covalent d'inhibiteurs de corrosion. La petite taille des particules (environ 300 nm) et leur caractère hydrophile sont aussi des paramètres importants car ils favorisent la dispersion des phyllosilicates de type talc dans les revêtements. L'incorporation des matériaux greffés et non-greffés dans les revêtements déposés sur l'acier au carbone XC35 a permis de renforcer les propriétés barrière et diminuer la corrosion du métal. En revanche, il a été impossible de conclure quant au rôle des inhibiteurs de corrosion greffés du fait de la faible adhésion du revêtement sur le substrat métallique.

**Mots clés :** Phyllosilicates de type talc, greffage covalent, inhibiteurs de corrosion, revêtements sol-gel, propriétés barrière, corrosion.

---

**Title:** Synthesis and functionalization of talc-like phyllosilicates: applications to sol-gel coatings for corrosion protection.

**Abstract:** Sol-gel coatings for corrosion protection of metals are a good alternative to replace toxic chromate treatments. The present work was focused on the incorporation of inorganic fillers functionalized with organic corrosion inhibitors in a sol-gel coating. Talc-like phyllosilicates were selected as inorganic fillers. Talc lamellar structure was evidenced but, in contrast with natural talc, the large specific surface allows talc-like phyllosilicates to be easily functionalized by covalent grafting of corrosion inhibitors. Small size (about 300 nm) and hydrophilicity of the particles are also important parameters because they improve the talc-like phyllosilicates dispersion in sol-gel coatings. Grafted and non-grafted materials incorporation in coatings deposited on a XC35 carbon steel permitted to reinforce barrier properties and to decrease metal corrosion. On the other hand, it was impossible to conclude about grafted corrosion inhibitors efficiency due to the low adhesion of the coating on the metal substrate.

**Key words:** Talc-like phyllosilicates, covalent grafting, corrosion inhibitors, sol-gel coatings, barrier properties, corrosion.