

Université
de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par l'Université Paul Sabatier – Toulouse III
Discipline ou Spécialité : Science et Génie des Matériaux

Présentée et Soutenue par : **Jean-Baptiste CAMBON**
Le 14 Décembre 2012

Titre : Elaboration et caractérisation de revêtements anti-corrosion par voie sol-gel sur l'acier inoxydable martensitique X13VD

JURY

Marie-Hélène DELVILLE	Directeur de Recherche – ICMCB, Université de Bordeaux I	Rapporteur
Juan CREUS	Professeur - LaSIE, Université de La Rochelle	Rapporteur
Florence ANSART	Professeur - CIRIMAT, Université de Toulouse	Directrice de thèse
Jean-Pierre BONINO	Ingénieur de Recherche CNRS – CIRIMAT	Directeur de thèse
Dominique DE CARO	Professeur – LCC, Université de Toulouse	Examineur
Emmanuel ROCCA	Maître de conférences - Institut Jean Lamour, Université de Nancy	Examineur
Olivier BRUCELLE	Docteur Ingénieur - RATIER FIGEAC	Invité

Ecole Doctorale Sciences de la Matière
Unité de Recherche : UMR 5085 Institut Carnot CIRIMAT
Directeur(s) de thèse : Florence ANSART et Jean-Pierre BONINO

Remerciements

Ces travaux de recherche ont été menés au sein du Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux (CIRIMAT) à Toulouse dans l'équipe de recherche RTS « Revêtement et Traitement de Surface ». Cette thèse a été financée dans le cadre du projet « ARCAM ».

Je tiens avant tout à remercier Philippe Tailhades pour m'avoir accueilli au sein du CIRIMAT.

J'adresse mes profonds remerciements à mes deux directeurs de thèse Florence Ansart et Jean-Pierre Bonino pour avoir mis à mon profit leurs connaissances scientifiques ainsi que leurs nombreuses qualités humaines qui m'ont permis de pouvoir mener à bien mon travail tout au long de ces trois années. Je leur exprime toute ma reconnaissance pour leur écoute, leur disponibilité et leur complicité qui m'ont donné la possibilité de pouvoir travailler dans un cadre des plus appréciables.

Je remercie M. Dominique De Caro, Professeur à l'Université Paul Sabatier de Toulouse, pour avoir accepté de présider le jury de ma soutenance.

Je remercie également Marie-Hélène Delville Directeur de Recherche au laboratoire ICMCB de Bordeaux, et Juan Creus, Professeur à l'Université de la Rochelle, rapporteurs de cette thèse, pour avoir jugé ce travail mais également pour l'intérêt qu'ils y ont porté ainsi que les commentaires précieux qu'ils ont formulés. Mes remerciements vont aussi à Emmanuel Rocca, Maître de conférences à l'Université Henri Poincaré de Nancy, pour avoir participé au jury de cette thèse.

Je souhaite également remercier Olivier Brucelle, Docteur-Ingénieur de la société Ratier-Figeac pour avoir accepté de juger mon travail en tant qu'examinateur mais également pour avoir suivi avec intérêt son évolution durant ces trois ans.

Mes remerciements s'adressent aussi à Celso Santilli, Professeur à l'Université UNESP d'Araraquara (Brésil) pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire durant deux mois où j'ai eu la possibilité de travailler dans un excellent environnement. Un grand merci à Sandra, Silvia, Renata, Peter, Hudson et Eduardo pour m'avoir été d'une aide précieuse pour mes travaux ainsi que pour mon intégration dans ce très beau pays.

Je remercie également l'ensemble des partenaires du projet ARCAM, en particulier Sabrina et Mohamed, compagnons thésards et leurs encadrants respectifs, durant ces trois années pour les différents échanges scientifiques et humains qui m'ont permis d'avancer dans mon travail.

Je remercie vivement toutes les personnes qui se sont impliquées d'un point de vue technique dans ce travail : Marc Vedrenne et Pierre Lavedan du service commun pour les analyses RMN de la solution, Yannick Coppel du laboratoire LCC à Toulouse pour la RMN à l'état solide, Barbara Daffos et Pascal Lenormand pour les clichés MEB-FEG, Viviane Turq pour les tests mécaniques, Jérôme Esvan pour les analyses XPS ainsi que Marie-Joelle Menu et Marie Gressier pour leurs précieux conseils sur l'analyse des spectres RMN.

Je veux remercier l'ensemble du personnel permanent et non permanent du laboratoire pour son accueil et sa sympathie. Un merci particulier aux nombreuses personnes avec qui j'ai eu la chance de partager le bureau : Julie, Virginie, Céline, Anthony, Delphine, Seiju, Benoit le Ponte, Marie-Claire, Jojo, Etsuro, Benjamin, Hélène, Freddy, Dr Lecoeur et Noé, ainsi que toutes les personnes dont j'ai eu plaisir à côtoyer, un grand merci à Lisa, Julien, Pablo, Jeano, Bryan, Elise, Elisa, Totof, Dexter, Lucie, Leila, Soufouf, Jeremy, Papy, Guigui, Alexis, Bobby et tous les autres bien entendu.

Je souhaite également remercier l'ensemble de mes amis toulousains et « cantalous », même si mon activité de thésard pendant ces 3 années est restée très abstraite pour la majorité d'entre vous. Les toujours très bons moments passés en votre compagnie m'ont permis de pouvoir m'aérer la tête.

Pour conclure, je vais adresser de vifs remerciements à l'ensemble de ma famille et en particulier à mes parents pour m'avoir fait l'énorme plaisir d'être présents le jour de ma soutenance et d'avoir toujours été à mes côtés.

Merci à tous !

Glossaire

ASB = Aluminium tri-*Sec*-Butoxyde

CMR = Cancérigène, Mutagène et Reprotoxique

CIRIMAT = Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux

ENSAM = Ecole Nationale Supérieure des Arts et Métiers

GPTMS = 3-Glycidoxypropyltriméthoxysilane

ICAM = Institut Catholique des Arts et Métiers

IR = Infra-Rouge

MAP = 3-(triméthoxysilyl)propyl-méthacrylate

MAS = Magic Angle Spinning

MEB = Microscopie Electronique à Balayage

MEB-FEG = Microscopie Electronique à Balayage à effet de champ (Field Emission Gun)

R_a = Rugosité arithmétique moyenne

REACH = Registration Evaluation Authorization of Chemicals

RMN = Résonance Magnétique Nucléaire

RTS = Revêtements et Traitements de Surface

SIE = Spectroscopie d'Impédance Electrochimique

SURF = Surface : Réactivité-Protection-Fonctionnalisation

TEOS = Tétraéthoxysilane

TMS = Tétraméthylsilane

XPS = Spectroscopie des Photoélectrons X (X-Ray Photoelectron Spectroscopy)

Z_{mod} = module d'impédance complexe

Sommaire

Introduction générale.....	1
Chapitre I : Etude bibliographique.....	4
1. La corrosion	9
1.1. Généralités.....	9
1.2. Les aciers inoxydables.....	10
1.2.1. Les classes d'aciers inoxydables.....	10
1.2.2. Résistance à la corrosion des aciers inoxydables.....	11
1.2.2.1. Phénomène de passivité.....	11
1.2.2.2. Influence des éléments d'alliages.....	12
2. Les inhibiteurs de corrosion	13
2.1. Origine historique.....	13
2.2. Définition.....	13
2.3. Propriétés.....	13
2.4. Pouvoir protecteur des films formés.....	14
2.5. Les classes d'inhibiteurs.....	14
2.5.1. Mécanismes d'action électrochimique.....	14
2.5.2. Mécanismes d'action interfaciale.....	15
2.5.2.1. Adsorption des molécules inhibitrices à la surface métallique.....	15
2.5.2.2. Formation d'un film intégrant les produits de dissolution du substrat.....	16
2.5.3. Nature des molécules inhibitrices.....	16
2.5.3.1. Les inhibiteurs organiques.....	16
2.5.3.2. Les inhibiteurs inorganiques.....	20
2.6. Conclusion.....	22
3. Protection anti-corrosion conventionnelle	23
3.1. Introduction.....	23
3.2. Les traitements de conversion chimique.....	23
3.2.1. Phosphatation amorphe ou « au fer ».....	23
3.2.2. Chromatation au trempé.....	24
3.3. Les dépôts électrolytiques.....	25
3.3.1. Le chromage.....	25
3.3.2. Le zingage électrolytique.....	26
4. La voie sol-gel	27
4.1 Introduction.....	27
4.2. Principe.....	27
4.3. Influence des paramètres expérimentaux.....	29
4.4. Vieillessement et séchage des gels.....	30
4.5. Procédés de dépôt par voie sol-gel.....	30
4.6. Les dépôts sol-gel appliqués à la protection anti-corrosion des métaux.....	32
4.6.1. Les dépôts d'oxydes métalliques.....	32
4.6.2. Les dépôts sol-gel hybrides Organique/Inorganique.....	34
4.6.2.1. Introduction.....	34
4.6.2.2. Les précurseurs hybrides « base méthacrylate » et « base époxy ».....	36
4.6.2.3. Incorporation des inhibiteurs de corrosion dans les revêtements hybrides.....	38
5. Vers mes travaux de thèse	40
Chapitre II : Techniques expérimentales	47
1. Appareillage et conditions de dépôt.....	49
2. Techniques de caractérisation des sols.....	50
2.1. Analyses rhéologiques.....	50
2.2. Analyses physico-chimiques par Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) en solution.....	50

3. Techniques de caractérisation des revêtements sol-gel.....	50
3.1. Mesure de la prise de masse	50
3.2. Mesure de l'épaisseur	51
3.3. Mesure d'hydrophobicité.....	51
3.4. Analyses morphologiques et structurales	52
3.5. Analyses topographiques	52
3.6. Analyses chimiques	53
3.6.1. Spectroscopie RMN.....	53
3.6.2. Spectroscopie XPS	53
3.7. Caractérisation du comportement en corrosion	54
3.7.1. Techniques électrochimiques.....	54
3.7.1.1. Suivi du potentiel libre.....	54
3.7.1.2. Courbes de polarisation.....	55
3.7.1.3. Chrono-ampérométrie	55
3.7.1.4. Spectroscopie d'impédance électrochimique conventionnelle.....	55
3.7.1.5. Spectroscopie d'impédance électrochimique locale	58
3.7.2. Tenue au brouillard salin (selon la norme ISO 9227).....	60
3.8. Caractérisations mécaniques.....	60
3.8.1. Nano-sclérométrie	60
3.8.2. Nano-indentation	62

Chapitre III : Investigations sur la nature de l'inhibiteur de corrosion et la formulation du sol en vue de la protection de l'acier inoxydable X13VD..... 65

1. Matériau de l'étude : Acier inoxydable X13VD	67
1.1. Généralités.....	67
1.2. Influence de la préparation de surface	67
1.3. Comportement en corrosion de l'acier X13VD	72
2. Etude de la performance des inhibiteurs de corrosion introduits en solution corrosive sur l'acier X13VD	75
2.1. Evaluation des propriétés inhibitrices du $Ce(NO_3)_3$	75
2.1.1. Etude de la piqûration et de la repassivation	75
2.1.2. Etude du temps d'apparition de la piqûration à potentiel imposé.....	77
2.1.3. Etude par SIE de l'effet du temps d'immersion de l'acier en solution corrosive	79
2.2. Evaluation des propriétés inhibitrices du Na_2MoO_4	80
3. Elaboration et caractérisation de revêtements hybrides obtenus par voie sol-gel ...	83
3.1. Elaboration et caractérisation d'un revêtement hybride « base méthacrylate »	84
3.1.1. Elaboration du revêtement.....	84
3.1.2. Caractérisations du revêtement.....	85
3.2. Elaboration et caractérisation d'un revêtement hybride « base époxy »	90
3.2.1. Elaboration du revêtement.....	90
3.2.2. Caractérisations du revêtement.....	91
4. Bilan.....	95

Chapitre IV : Compréhension des mécanismes réactionnels dans la matrice hybride «base époxy»..... 99

1. Introduction	101
2. Etude du revêtement hybride « base époxy »	101
2.1. Influence de l'ASB (Aluminium-tri-sec-Butoxyde)	101
2.2. Influence du pH	111
2.2.1. Acidification du sol GPTMS	112
2.2.2. Basification du sol «base époxy».....	115
3. Incorporation des inhibiteurs de corrosion dans le sol «base époxy»	118
3.1. Influence de la concentration en cérium	119
3.1.1. Caractérisation des sols.....	119

3.1.2. Caractérisation des xérogels	124
3.2. Influence de la concentration en molybdate	129
4. Modification du traitement thermique de la matrice sol-gel «base époxy»	135
4.2. Influence de la durée du traitement thermique	137
5. Bilan.....	140
<i>Chapitre V : Optimisation des propriétés du revêtement «base époxy».....</i>	<i>143</i>
1. Introduction	145
2. Incorporation d'inhibiteurs de corrosion et performances anticorrosion du revêtement «base époxy»	146
2.1 Influence de la teneur en $Ce(NO_3)_3$	146
2.2 Influence de la teneur en Na_2MoO_4	155
2.3. Conclusion.....	162
3. Revêtements bicouches et performances anticorrosion	164
3.1. Création d'une couche de conversion inhibitrice.....	164
3.1.1. Introduction	164
3.1.2. Influence de la durée du traitement de conversion	167
3.2. Système duplex : Couche de conversion + Revêtement sol-gel «base époxy».....	170
3.3. Conclusion.....	176
4. Optimisation du traitement thermique du revêtement «base époxy» et performances anticorrosion	176
4.1. Introduction	176
4.2. Etude de l'influence de la température du traitement thermique	177
4.3. Etude de l'influence de la durée du traitement thermique	183
4.4. Conclusion.....	187
5. Bilan.....	188
<i>Conclusions générales et perspectives</i>	<i>191</i>

Introduction générale

Le domaine d'applications des aciers inoxydables s'est de plus en plus élargi dans l'industrie aéronautique à la réalisation de pièces de structures. En effet, ces matériaux présentent l'avantage de combiner des résistances mécaniques élevées à de bonnes propriétés anti-corrosion.

Parmi eux, l'acier inoxydable martensitique X13VD est utilisé pour différentes pièces structurales critiques telles que les actionneurs de commande de vol ou les tulipes de pales d'hélice. Cet acier, connu pour ses bonnes propriétés mécaniques, peut encore être amélioré en terme de résistance à la corrosion dans certains environnements confinés ou sévères. Ces deux pièces, critiques de par leurs utilisations, présentent notamment des risques de rétention et de confinement d'eau, donc des risques de corrosion localisée difficilement détectable. De plus, ces pièces peuvent être fortement sollicitées en fatigue.

De nos jours, les procédés anti-corrosion les plus performants pour la protection de ce type d'acier mettent en œuvre des composés à base de Cr VI, un composé classé CMR (Cancérogène, Mutagène et Reprotoxique). Des réglementations nationales (DRIRE et code du travail) et européennes (REACH) visent à limiter, voire même interdire son utilisation à brève échéance. La communauté scientifique travaillant sur les techniques d'élaboration de revêtements par voie sol-gel s'est intéressée à cette problématique à plus long terme et des résultats prometteurs émergent pour certaines applications. Les revêtements sol-gel hybrides présentent, en effet, des propriétés « barrière » intéressantes pour protéger les métaux contre la corrosion. Cependant, leur rôle de barrière physique peut être sensiblement réduit lorsqu'ils subissent des endommagements tels que des rayures ou des blessures mettant à nu localement l'alliage métallique. Dans ce cas, l'ajout d'inhibiteurs de corrosion pouvant être libérés au niveau de la blessure s'avère nécessaire.

Les travaux présentés ici s'inscrivent totalement dans cette démarche et ont été menés dans le cadre du programme FUI ARCAM (Amélioration de la Résistance à la Corrosion des Aciers Martensitiques), labellisé par Aerospace Valley, pôle de compétitivité mondial dans le domaine de l'aéronautique, l'espace et les systèmes embarqués. Il est soutenu financièrement par les Fonds Uniques Interministériels, la DGA, la DGCIS, le Conseil Régional de Midi-Pyrénées, le Conseil Régional d'Aquitaine et le Conseil Régional d'Auvergne. La finalité du projet ARCAM est donc d'explorer, pour ces aciers martensitiques, de nouveaux procédés anti-corrosion dont l'impact environnemental serait moindre et réunit plusieurs partenaires industriels et laboratoires de recherche universitaires :

- RATIER FIGEAC : coordinateur du projet et premier constructeur mondial d'hélices ainsi qu'acteur majeur dans les domaines des cockpits, de la sous-traitance d'hélicoptères ainsi que des structures et actionneurs.
- AUBERT&DUVAL : filiale du groupe minier et métallurgique français ERAMET, elle conçoit des solutions métallurgiques de pointe sous forme de pièces ou de produits longs. Dans le projet ARCAM, AUBERT&DUVAL est en charge de l'approvisionnement en acier martensitique inoxydable X13VD. Elle doit également mettre au point un procédé de traitement thermique applicable à cette nuance d'acier inoxydable.
- OLYMPUS : un des leaders mondiaux dans la fabrication de produits opto-numériques, cette société a pour but la mise au point d'une technique CND (Contrôles Non Destructifs) de détection des défauts engendrés par la corrosion sur pièces en service.
- ICAM : ce laboratoire de Toulouse est en charge de mettre en œuvre une méthode électrochimique reproductible pour la compréhension des phénomènes d'amorçage et de propagation de la corrosion sur l'acier X13VD.
- L'institut Carnot ENSAM de Bordeaux caractérise l'impact de la corrosion et identifie des améliorations du comportement mécanique de l'acier, notamment en fatigue.
- L'Institut Carnot CIRIMAT intervient à deux niveaux :
 - 1) en tant qu'expert dans le domaine de l'élaboration de revêtements pour la protection contre la corrosion d'alliages métalliques (Equipe RTS : Revêtements et Traitements de Surface).
 - 2) en tant que spécialiste dans le domaine de l'électrochimie et chargé de mettre au point une méthode de caractérisation de la corrosion de l'acier inoxydable X13VD en environnement confiné (Equipe SURF : Surface : Réactivité-Protection-Fonctionnalisation).

Les travaux présentés dans ce mémoire de thèse s'articulent autour de cinq chapitres :

Le premier chapitre constitue une synthèse bibliographique des différents aspects abordés au cours de ce travail de recherche : l'influence et les caractéristiques des inhibiteurs de corrosion utilisés dans la protection des aciers ; les techniques conventionnelles pour la protection anti-corrosion des aciers et enfin les revêtements novateurs issus de la voie sol-gel utilisés pour protéger les métaux contre la corrosion.

Le second chapitre décrit les différentes méthodes et conditions expérimentales mises en œuvre au cours de ce travail tant pour l'élaboration des matériaux que pour les différentes caractérisations des revêtements protecteurs de l'acier inoxydable X13VD utilisées.

Le troisième chapitre porte tout d'abord sur l'évaluation du comportement en corrosion de l'acier inoxydable X13VD après préparation de surface en milieu chloruré qui servira de référence pour la suite de l'étude. Par ailleurs, ce chapitre montre également une étude menée sur l'efficacité de deux types d'inhibiteurs de corrosion de l'acier X13VD : $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ et Na_2MoO_4 . Cette étude aboutit ensuite à la détermination des performances de deux revêtements hybrides élaborés respectivement à partir de deux formulations de sol « base méthacrylate » et « base époxy ».

Dans le quatrième chapitre, une étude approfondie de la structure chimique de l'hybride a été menée par résonance magnétique nucléaire (RMN). Le focus s'est porté sur le système le plus intéressant pour la protection anti-corrosion de l'acier inoxydable X13VD à savoir le revêtement à partir du sol « base époxy ». Cette investigation a pour but de comprendre l'influence de l'incorporation des inhibiteurs dans la matrice hybride et également l'effet du traitement thermique sur les mécanismes réactionnels entraînant la formation du réseau sol-gel et sur caractéristiques finales.

Le cinquième et dernier chapitre concerne les caractérisations mécaniques et électrochimiques des différents revêtements hybrides « base époxy » déposés sur l'acier X13VD. Des corrélations seront établies entre les performances des revêtements hybrides et leurs structures chimiques étudiées par spectroscopie RMN.

Les conclusions générales permettront de faire une synthèse des résultats et des avancées majeures de ce travail avant de dresser quelques perspectives.

Chapitre I : Etude bibliographique

1. La corrosion

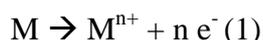
1.1. Généralités

La corrosion est définie comme étant l'interaction physicochimique entre un métal et son milieu environnant, entraînant des modifications dans les propriétés du métal et souvent une dégradation fonctionnelle de celui-ci.

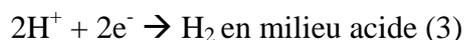
La corrosion des matériaux métalliques en milieu liquide implique des réactions entre le métal (électrode) et une solution corrosive (électrolyte). Elle se manifeste par l'apparition d'un courant électrique, en dehors de toute source extérieure, induit par le déplacement d'électrons au sein de la masse métallique.

Une pile électrochimique se met alors en place et elle est constituée:

- d'une anode, où se produit l'oxydation du métal, qui se corrode et se dissout suivant la réaction :



- d'une cathode, siège de la réaction de réduction d'une espèce présente dans le milieu corrosif O_2 , H_2O ou H_2



Dans un phénomène de corrosion, les deux réactions précédentes se produisent simultanément à un potentiel appelé potentiel de corrosion (E_{cor}).

Si un alliage métallique est mis en présence d'un environnement présentant, vis-à-vis de sa composition (chimique, structurale, microstructurale), un comportement sélectif, la corrosion aqueuse est dite « localisée » et les sites de corrosion sont dispersés à la surface de ce dernier. Dans le cas où l'environnement a un effet homogène sur toute la surface du métal, on ne décèle pas de site réactionnel localisé et on parle dans ce cas de corrosion « généralisée ».

On appelle potentiel en circuit ouvert (E_{OCP}), le potentiel que prend une électrode plongée dans un électrolyte et dans le cas où apparaît un phénomène de corrosion, on parlera de potentiel de corrosion (E_{corr}). Dans ce cas, le courant lié au transfert d'électrons entre les réactions cathodiques et anodiques est nommé « densité de courant de corrosion » (J_{corr}), et renseigne sur la vitesse de corrosion.

Parmi les phénomènes de corrosion localisée, on distingue la corrosion dite « par piqûres » qui survient lorsqu'une pièce est protégée contre la corrosion généralisée par un film passif. Ce film peut être naturel ou apporté par un dépôt ou un traitement de surface. Il s'agit d'une

corrosion locale qui intervient aux points faibles du film protecteur, notamment les microfissures par lesquelles vont pénétrer les anions corrosifs tels les chlorures. On observe dans ce cas, en surface, un point de corrosion survenant au niveau d'une rupture locale du film protecteur, mais la corrosion se propage en formant une cavité dans le matériau entraînant une fragilisation de la pièce voire une perforation (voir figure 1).

La propagation d'une piqûre s'effectue sous l'action d'une micropile dont l'anode se situe dans le fond du défaut et dont la cathode est voisine de la surface recouverte du film passif. Le fonctionnement de cette micropile a pour effet d'accumuler les ions chlorures dans la piqûre, qui avec l'hydrolyse des ions M^{n+} produits par la réaction anodique, conduisent à la formation d'une solution acide. Dans cette solution acide, la piqûre va se propager jusqu'à ce que l'augmentation de ses dimensions permette la dilution de la solution piégée [1] [2]. A l'échelle industrielle, ce phénomène est redouté car difficile à déceler sur des pièces de taille importante.

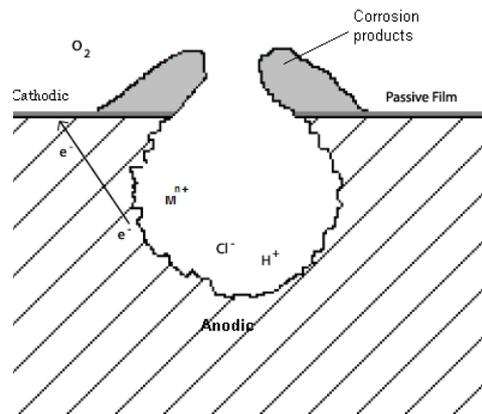


Figure 1 : Schéma de formation d'une cavité après une piqûration d'un substrat métallique exposé à un milieu corrosif [1][2]

1.2. Les aciers inoxydables

1.2.1. Les classes d'aciers inoxydables

Les aciers ferritiques ont une teneur en chrome est comprise entre 11 et 29% et ne contiennent pas de nickel. Ils ne prennent pas la trempe, leur structure cristalline est la même que celle du fer à température ambiante et possèdent une teneur en carbone très faible (de l'ordre de 0,07% de carbone).

Les aciers austénitiques au chrome-nickel ont une structure cubique à faces centrées à température ambiante. Ils sont très résistants à la corrosion grâce à la présence du chrome et aussi très ductiles. Cette structure est amagnétique et peut être conservée à température ambiante grâce à des éléments d'alliage appropriés dont le plus connu est le nickel.

Les aciers martensitiques peuvent prendre la trempe et sont susceptibles de donner des caractéristiques mécaniques variées suivant la teneur en carbone et le traitement thermique (trempe, revenu, recuit). Toutefois, il faut noter que l'accroissement de caractéristiques par la trempe et le revenu est inévitablement associé à une augmentation de la sensibilité à la corrosion (supérieure à celles des aciers ferritiques et austénitiques).

1.2.2. Résistance à la corrosion des aciers inoxydables

1.2.2.1. Phénomène de passivité

Le phénomène de passivité présente une très grande importance dans la mesure où il constitue la base du mécanisme de résistance à la corrosion des aciers inoxydables. Il se caractérise par la présence d'un film très mince (épaisseur de l'ordre de 10 à 20 nm), appelé film passif ou couche passive, à la surface de l'alliage métallique qui rend sa vitesse de corrosion négligeable. Le film passif, fortement solidaire du substrat métallique, empêche ou rend insignifiant le contact entre l'alliage et les agents agressifs du milieu environnant. A titre d'exemple, pour un alliage fer-chrome, il existe une teneur en chrome seuil de l'ordre de 11 %, au-delà de laquelle le phénomène de passivité peut s'établir et se maintenir. Si la couche passive devait être détruite localement par suite d'un endommagement accidentel (rayure par exemple), elle possède la propriété de se reconstituer dans un grand nombre de milieux, ce qui montre l'aptitude à l'auto-cicatrisation de ce type d'alliage métallique dans un milieu corrosif déterminé. Les aciers inoxydables sont auto-passivables et le schéma le plus utilisé pour décrire le mécanisme de formation de leur couche passive est emprunté à Okamoto et Shibata [3], sa représentation schématique est donnée sur la figure 2. Les principaux éléments constituant le film passif sont d'une part des cations M^{z+} de valence z provenant du substrat et ayant une grande affinité pour l'oxygène. Il s'agit, pour l'essentiel, de Cr^{3+} et de Fe^{3+} , bien que le fer puisse se trouver sous la forme de Fe^{2+} . D'autre part, aux éléments en provenance du substrat, vont être associées des molécules d'eau provenant de la solution. Certaines molécules d'eau ayant perdu des protons H^+ , la présence des cations métalliques donnera naissance à des ions OH^- et O^{2-} , constitutifs de l'hydroxyde ou de l'oxyde pour assurer l'électroneutralité. Le film passif des aciers inoxydables est de type « bicouche ». La couche

interne, en contact direct avec le substrat métallique, est formée d'oxydes de type $(Fe, Cr)_2O_3$ et la couche externe est essentiellement constituée par des hydroxydes de type $Cr(OH)_3, n H_2O$. La représentation schématique de ce modèle bicouche est donnée sur la figure 3.

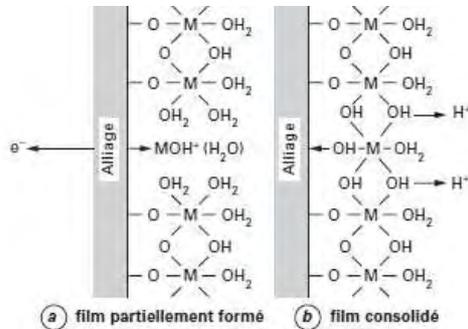


Figure 2 : Représentation schématique du film passif des aciers inoxydables [3]

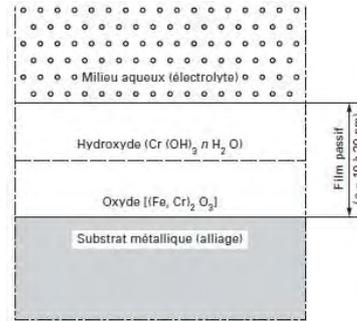


Figure 3 : Modèle bicouche du film passif [3]

1.2.2.2. Influence des éléments d'alliage

Le premier élément d'alliage à considérer est le chrome. C'est lui qui, à une teneur minimale de l'ordre de 11 %, permet la passivité. Plus la teneur en chrome est élevée, et plus le domaine passif va s'élargir. Dans le même temps, la densité du courant anodique à l'état actif (pic de corrosion) va diminuer. Ceci est obtenu grâce à la présence d'un film passif que l'on trouve sous la forme d'oxyde complexe de type $(Fe, Cr)_2O_3$ et d'hydroxyde $Cr(OH)_3nH_2O$ dans le film passif (figure 2).

Le molybdène améliore la résistance à la corrosion dans les milieux acides réducteurs ou neutres en renforçant la stabilité de la couche passive et en favorisant la repassivation. Plutôt que sous la forme d'oxyde MoO_3 , on admet aujourd'hui que le molybdène agit à l'interface film passif/solution sous la forme d'espèces hydratées complexes de type $H_4(12 MoO_3)nH_2O$. Le nickel n'a pas d'influence directe sur la couche passive bien que l'on constate un effet favorable notamment en milieu sulfurique.

Le cuivre améliore la résistance à la corrosion en milieu acide grâce à la formation, à la surface de la couche passive, d'un film métallique obtenu à partir des cations Cu^+ et Cu^{2+} passés en solution.

Enfin, le silicium peut avoir un effet favorable dans certains milieux acides et fortement oxydants comme l'acide nitrique concentré et l'acide sulfurique concentré chaud. Au sens strict du terme, le silicium ne peut cependant pas être considéré comme un élément d'alliage car sa teneur est toujours limitée dans les aciers inoxydables.

2. Les inhibiteurs de corrosion

2.1. Origine historique

Tout comme bien d'autres domaines, il est difficile de déterminer l'origine exacte de l'inhibition considérée comme un mécanisme à part. Néanmoins, il y a quelques décennies, il a été observé que le dépôt calcaire formé à l'intérieur des conduites transportant certaines eaux naturelles protégeait cette conduite ; plutôt que d'améliorer sans cesse la résistance à la corrosion des conduites en agissant sur la matière de celles-ci, il s'avère plus pratique d'ajuster les concentrations minérales des solutions transportées, qui sont à l'origine des dépôts calcaires « protecteurs ». En 1945, on dénombrait moins de 30 papiers traitant de l'inhibition. De nombreux articles ont été ensuite rédigés ; traitant entre autres de l'inhibition dans les domaines de l'aviation, des chaudières, des raffineries de pétrole... Ces articles publiés dans la période 1945-1954 témoignent du grand développement technologique en matière de procédés d'inhibition. Depuis, un nombre croissant d'ouvrages ou d'articles traitant de ce domaine de la science des matériaux a été recensé : en 1970, 647 articles traitant de l'inhibition sont dénombrés [4].

2.2. Définition

La définition d'un inhibiteur de corrosion n'est pas unique, néanmoins celle retenue par la National Association of Corrosion Engineers (NACE) est la suivante : un inhibiteur est « une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration [5] ».

2.3. Propriétés

Un inhibiteur de corrosion introduit dans le milieu corrosif, présent à une interface métal-solution corrosive, doit abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans en affecter les caractéristiques physicochimiques.

Il doit être stable en présence des autres constituants du milieu sans influencer sur la stabilité de toutes ces espèces présentes dans ce même milieu. Un inhibiteur se doit également d'être stable à la température d'utilisation et efficace à faible concentration. Les dernières

caractéristiques essentielles d'un inhibiteur de corrosion sont une compatibilité avec les normes de non toxicité. Il peut être utilisé en vue d'une protection permanente ou bien alors agir comme protection temporaire lorsque la pièce métallique est soumise à des risques de corrosion comme le stockage, l'usinage ou le décapage.

2.4. Pouvoir protecteur des films formés

Quel que soit le type de mécanisme d'action de l'inhibiteur, le pouvoir protecteur de ce dernier caractérise le ralentissement de la corrosion, c'est-à-dire la diminution du courant de corrosion (ou de la vitesse de corrosion). Le pouvoir protecteur d'un inhibiteur ou pourcentage d'efficacité d'inhibition s'exprime selon l'équation suivante :

$$\%IE = (i_{\text{corr}} - i_{\text{corr}}^{\text{inh}}) / i_{\text{corr}} \cdot 100$$

Avec : $\%IE$: Efficacité d'inhibition
 i_{corr} : courant de corrosion en l'absence d'inhibiteur de corrosion
 $i_{\text{corr}}^{\text{inh}}$: courant de corrosion en présence d'inhibiteur de corrosion

2.5. Les classes d'inhibiteurs

Il existe différentes manières de classer des inhibiteurs de corrosion :

- Le mécanisme d'action électrochimique (anodique ou cathodique)
- Le mécanisme d'interface (adsorption sur le métal ou formation d'un film)
- La nature des molécules inhibitrices (organique ou inorganique)

2.5.1. Mécanismes d'action électrochimique

On peut distinguer les inhibiteurs anodiques et cathodiques dans la classification relative au mécanisme d'action électrochimique, et certains inhibiteurs sont dits mixtes s'ils possèdent les deux propriétés. L'inhibiteur de corrosion va former une couche barrière sur la surface métallique, les sites anodiques (oxydation du métal) ou cathodiques (réduction de l'oxygène en milieu aéré ou des protons H^+ en milieu acide) vont être bloqués engendrant ainsi une modification des réactions électrochimiques.

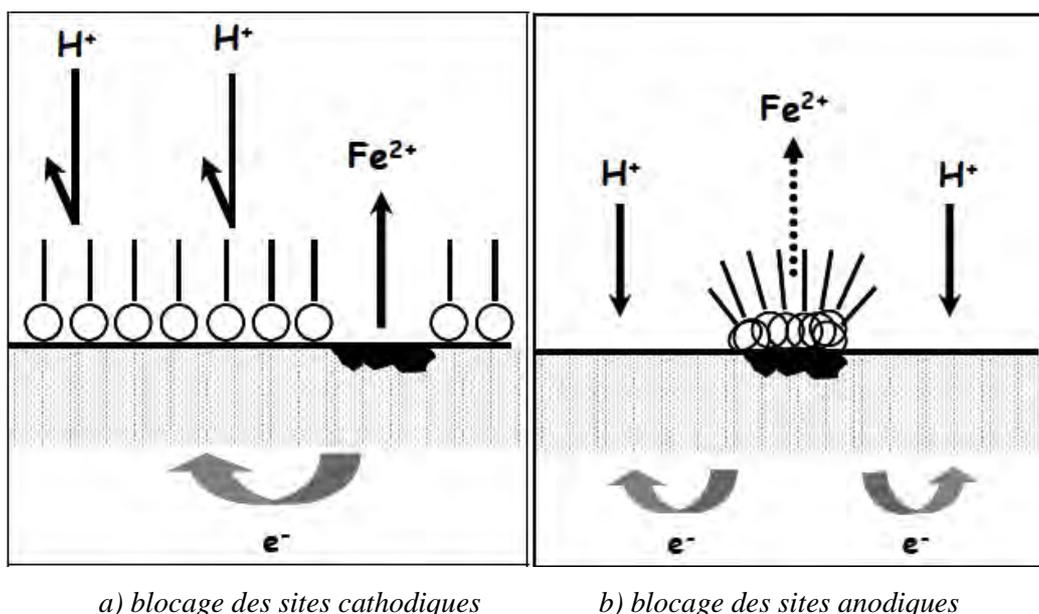


Figure 4 : Formation des couches barrières a) cathodiques et b) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide [6]

Remarque : Les inhibiteurs anodiques doivent être utilisés avec précaution. En effet, si le film protecteur est altéré par une rayure ou une dissolution, ou si la quantité d'inhibiteur est insuffisante pour restaurer le film, la partie exposée se corrode par une piqûre profonde qui est particulièrement dommageable. La piqûre va se propager très rapidement en profondeur en laissant le reste de la surface indemne, elle est donc difficilement détectable.

2.5.2. Mécanismes d'action interfaciale

2.5.2.1. Adsorption des molécules inhibitrices à la surface métallique

L'adsorption est un phénomène de surface universel car toute surface est constituée d'atomes n'ayant pas toutes leurs liaisons chimiques actives. Ce manque est donc comblé en essayant de capter les molécules se trouvant à proximité de la surface. Il existe deux adsorptions distinctes :

- La physisorption, qui conserve l'identité des molécules adsorbées, trois types de liaisons sont à distinguer (Van de Waals, polaire et hydrogène)
- La chimisorption, elle consiste en la mise en commun d'électrons entre la partie polaire de la molécule et la surface métallique. Les liaisons chimiques formées sont plus stables avec des énergies de liaisons plus importantes. Les électrons

proviennent en grande partie de la présence de doublets non liants des molécules inhibitrices tels que O,N,S,P... qui sont des atomes d'une grande électronégativité. L'adsorption chimique s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées. La chimisorption est généralement un phénomène irréversible.

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

Cette forme d'inhibition, appelée également inhibition « d'interphase » traduit la formation d'un film tridimensionnel entre le substrat corrodé et les molécules inhibitrices [7-8-9]. Les inhibiteurs d'interphase ne se contentent pas d'être adsorbés aux interfaces métal/oxyde et oxyde/électrolyte mais sont également incorporés dans les couches barrières (en formant des complexes par exemple).

2.5.3. Nature des molécules inhibitrices

2.5.3.1. Les inhibiteurs organiques

Il existe de très nombreux composés organiques susceptibles d'être utilisés comme inhibiteurs de corrosion. À partir d'une molécule « mère » possédant une certaine efficacité, il est toujours possible de synthétiser des composés de plus en plus complexes dans le but soit d'améliorer l'efficacité inhibitrice ou encore certaines propriétés physiques (solubilité en milieu aqueux ou non aqueux, pouvoir mouillant, température d'ébullition...), soit de rendre l'analyse de la formulation inhibitrice plus difficile pour des raisons de propriété industrielle. Il existe une multitude d'inhibiteurs de corrosion organiques pour les aciers et le tableau 1 ci-dessous, qui présente une liste non exhaustive des travaux récents, en témoigne.

Molécules inhibitrices	Type d'acier	Milieu corrosif	Référence
4-phenylthiazole	Acier 304L	HCl (3M)	[10]
Oxo-triazole	Acier doux	H ₂ SO ₄	[11]
Acide undécanoïque	Acier doux	HCl (2M)	[12]
Hydrazide	Acier doux	HCl (1M)	[13]
Indole	Acier 316L	NaCl (0,3M)	[14]
Acide oxalique	Acier doux	H ₂ SO ₄	[15]
Fonction amine	Acier A24	NaCl (2g/L)	[16]
Acide phosphonocarboxylique	Acier XC35	NaCl (0,2g/L)	[17]

Tableau 1 : Travaux relatifs à l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion organiques pour la protection des aciers

Pour présenter le mode d'action de ces composés organiques susceptibles de fonctionner comme inhibiteurs de corrosion, nous pouvons dire qu'ils contiennent, en principe, un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal (N, O, S, P). Ces inhibiteurs agissent tout d'abord par adsorption à la surface des métaux avant même d'intervenir dans le processus de corrosion pour en diminuer la vitesse.

Les groupes fonctionnels usuels, permettant leur fixation sur le métal sont :

- Le radical amine (-NH₂)
- Le radical mercapto (-SH)
- Le radical hydroxyle (-OH)
- Le radical carboxyle (-COOH)

La majorité des inhibiteurs associés aux aciers dans la littérature sont des composés organiques contenant des hétéroatomes, tels que O, N, ou S et des liaisons multiples, qui vont permettre une adsorption sur la surface du métal. Le benzotriazole est une molécule inhibitrice bien connue dont les atomes d'azote jouant le rôle de centres actifs, vont s'adsorber sur la surface métallique. Gopi, [18] a étudié son comportement en milieu minéral sur acier doux, il a déterminé qu'il s'agissait d'un inhibiteur mixte (anodique et cathodique) à l'aide de caractérisations électrochimiques (courbe de polarisation et impédance) et de mesures de perte de masse, le %IE_{max} qui est de 65%, correspond à une concentration optimale d'inhibiteur de 18 ppm. Finsgar [19] a montré les performances de la polyéthylèneimine (PEI) comme inhibiteur de corrosion pour l'acier martensitique 420 en milieu chloruré NaCl 3%_{massique}. Le %IE_{max} est de 81,9% pour une teneur de PEI de 0,001 mol/L, les caractérisations XPS en

concluent que l'inhibiteur s'est adsorbé sur l'acier par physisorption car il n'est pas observé de variation importante d'énergie de liaisons correspondant à l'atome d'azote. D'après l'auteur, les liaisons chimiques pourraient être atténuées dans ce cas par des interactions électrostatiques entre le PEI et le substrat. Gojic [20], a étudié l'action inhibitrice de l'alcool propargylique ($\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{OH}$) sur acier dans de l'acide sulfurique (H_2SO_4 0,5 mol/L), il joue le rôle d'inhibiteur anodique avec un %IE de 80,2 % pour une teneur de 0,05 mol/L, Pour l'auteur, l'adsorption de l'alcool propargylique sur l'acier se fait sur le Modèle de Flory-Huddins représentant la polymérisation en solution [21].

Les molécules qui, en même temps, contiennent de l'azote et du soufre dans leurs structures ont une importance particulière, puisque ce sont des inhibiteurs mixtes (cathodique et anodique) qui fournissent une meilleure inhibition que les composés ne contenant qu'un seul type de centre actif. Badr [22] montre que pour les dérivés de thiosemicarbazide le pourcentage d'efficacité d'inhibition (%IE) des aciers doux en milieu acide (HCl 2M), augmente avec les concentrations en inhibiteur. Celui-ci pouvant atteindre pour la molécule 1-ethyl-4-(2,4-dinitrophényl)thiosemicarbazide (voir fig 5) jusqu'à 75%, mise en évidence par caractérisation électrochimique (courbe de polarisation et impédance). L'auteur met en avant la taille importante de la molécule qui, avec une forte délocalisation des centres actifs, assure une plus grande surface d'adsorption et de protection.

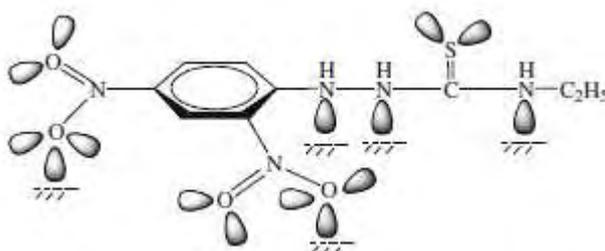


Figure 5 : formule chimique développée de 1-ethyl-4-(2,4-dinitrophényl)thiosemicarbazide [22]

Ozcan [23], a étudié les performances inhibitrices de molécules synthétisées à base de thio-urée sur acier doux dans une solution H_2SO_4 (0,1M). Lors de l'étude en impédance, le %IE_{max} atteint 97,2% pour le phénylthio-urée (10^{-2} M) où la présence d'un cycle aromatique augmente considérablement la taille de la molécule et donc favorise la délocalisation des centres actifs avec leurs doublets non liants. Des molécules base de Schiff ont été étudiées par Behpour [24] dont on peut voir les structures chimiques sur la figure 6.

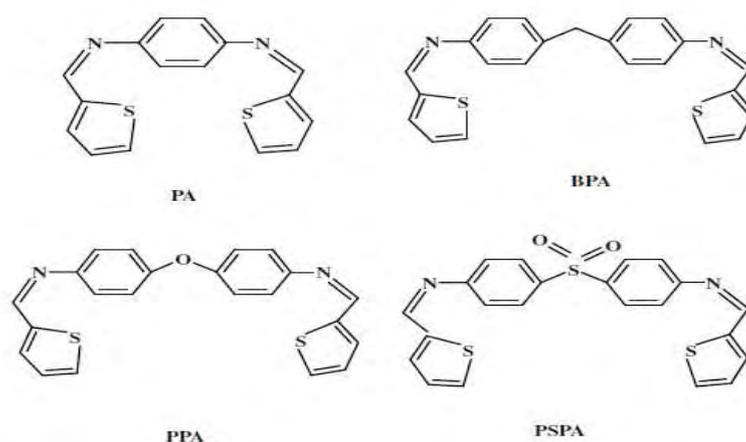


Figure 6 : Structures chimiques des composés étudiés par Behpour [24]

Les mesures de perte de masse ainsi que le tracé des courbes de polarisation et d'impédance montrent l'augmentation des %IE avec la concentration en inhibiteur. La meilleure performance est à mettre à l'actif de la molécule PA avec un %IE de 94,1% pour une concentration de 0,001mol/l (figure 7). D'après l'auteur, ces performances peuvent s'expliquer par la présence d'un groupement phényl entre les atomes d'azote qui étend la délocalisation des centres actifs.

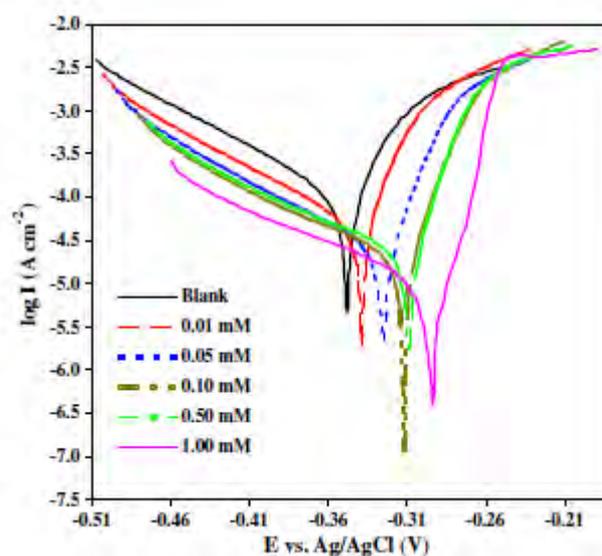


Figure 7 : Courbes de polarisation de l'acier 304 dans une solution dans une solution HCl (1M) en l'absence et la présence de PA à différentes concentrations [24]

2.5.3.2. Les inhibiteurs inorganiques

Les inhibiteurs inorganiques sont utilisés d'une manière générale dans des milieux voisins de la neutralité, alcalins et plus rarement en milieu acide. Les produits se dissocient en solution et ce sont leurs produits de dissociation (anions ou cations) qui assurent les phénomènes d'inhibition. Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de types XO_4^{n-} tels les chromates, molybdates, phosphates et silicates... Les cations sont essentiellement Ca^{2+} , Zn^{2+} et Ce^{3+} , c'est à dire ceux qui forment des sels insolubles avec des anions comme l'hydroxyde OH^- . Le nombre de molécules en usage à l'heure actuelle va en se restreignant, car la plupart des produits efficaces sont également néfastes pour l'environnement. Suivant qu'ils nécessitent plus ou moins d'oxygène dissous dans le milieu corrosif pour être efficaces, on les classe en inhibiteur passivant ou en inhibiteur non passivant. Les premiers aidant à la formation d'une couche d'oxyde homogène et isolante alors que les seconds agissent plutôt par formation d'un composé protecteur, précipité en surface. La quasi-totalité des molécules inorganiques inhibitrices contiennent de l'oxygène dans leur formulation.

En 1930, des ions chromates ont été identifiés comme les meilleurs inhibiteurs en solution aqueuse. Le comportement inhibiteur de ce composé peut être expliqué par sa forte capacité d'adsorption sur le métal [25] pour former un film protecteur. L'effet inhibiteur des ions chromates est dû à la réduction des Cr^{6+} en Cr^{3+} suivant la réaction suivante [26]:



La couche passive formée sur l'acier est essentiellement composée d'oxyde de fer et de chrome [27] améliorant ainsi la résistance vis-à-vis des espèces agressives.

Cependant, le chrome VI est un composé classé CMR (Cancérigène, Mutagène et Reprotoxique) par la réglementation REACH, de nombreuses recherches ont tenté de mettre au point des solutions de substitution. Des inhibiteurs passivants comme MoO_4^{2-} , MnO_4^{2-} , SiO_4^{2-} , VO_4^{2-} et WO_4^{2-} ont été introduits en solution avec succès pour protéger l'aluminium et ses alliages [28]. De plus, beaucoup d'inhibiteurs cathodiques et mixtes ont été testés toujours en tant que solution de substitution aux ions chromates. Les sels contenant Zn, Ca, Ba et Mn ont été étudiés et ont montré des performances acceptables. Dans ce contexte, les composés d'élément (RE) de terres rares ont montré des propriétés inhibitrices pour l'aluminium et ses alliages, le zinc, le nickel, le bronze, l'acier au carbone et l'acier [15] [29].

Lors d'une étude, Amadeh [30] a travaillé sur l'utilisation de terres rares comme inhibiteurs de corrosion pour des aciers de construction. Il montre qu'une solution contenant à la fois des oxydes de cérium et de lanthane diminue le taux de corrosion d'un facteur 5 de ces aciers

doux dans une solution de NaCl (0,6M) (voir fig 8). Ces inhibiteurs dont les comportements sont cathodiques ont leurs performances qui décroissent avec l'augmentation de la température.

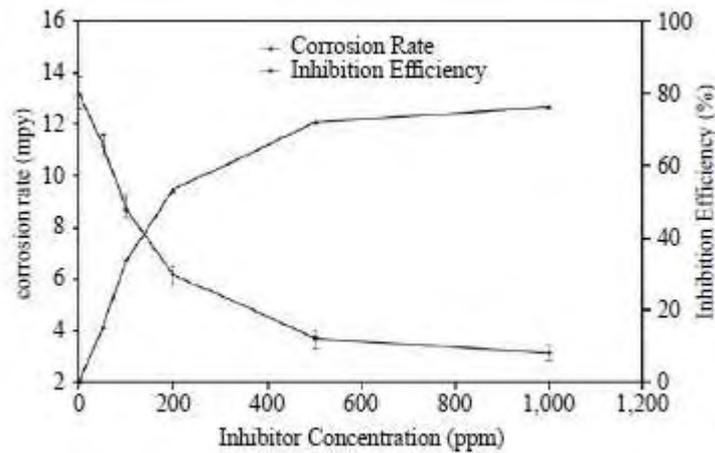
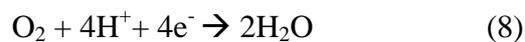
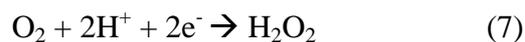
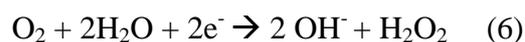
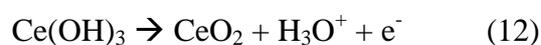


Figure 8 : Taux de corrosion et efficacité d'inhibition en fonction de la concentration en inhibiteurs (cérium et lanthane) dans une solution NaCl 0,6M [30]

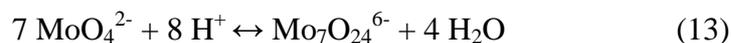
Les performances inhibitrices du cérium en milieu corrosif ont été étudiées dans de nombreux travaux et sur différents substrats tels que les alliages d'aluminium [31][32], de magnésium [33][34] ou bien encore sur les aciers galvanisés [35][36]. Les possibles réactions cathodiques pouvant avoir lieu en surface du substrat métallique sont les suivantes :



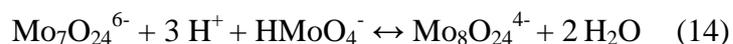
Le rôle du cérium comme inhibiteur de corrosion a été prouvé, il est capable de bloquer les sites cathodiques du métal en réagissant avec les ions OH^- ou avec le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 , en formant en surface de celui-ci des hydroxydes et oxydes de cérium suivant les réactions (9) (10) (11) (12). Cela engendre une diminution considérable des densités de courants cathodiques diminuant le processus de corrosion.



L'utilisation des molybdates comme inhibiteur de corrosion est également étudiée depuis de nombreuses années pour l'inhibition de la corrosion par piqûres des aciers doux [37] [38] ou inoxydables [39] [40]. Il est considéré comme un inhibiteur anodique, l'attaque par les ions Cl^- va causer une acidification locale au fond de la piqûre, lorsque le pH est inférieur à 6, la polymérisation commence et du paramolybdate est formé suivant la réaction suivante :



Lorsque le pH diminue encore et devient inférieur à 4,5, de nouvelles espèces condensées sont formées :



Autre réaction possible :



Ces produits issus de différentes réactions vont donc se déposer sur la surface de l'acier et le protéger [41] [42] [43].

2.6. Conclusion

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen à part entière de protection contre la corrosion métallique. Ils présentent l'originalité d'être le seul moyen d'intervention à partir du milieu corrosif, ce qui en fait une méthode de contrôle de la corrosion facile à mettre en œuvre et peu onéreuse, pour peu que les produits utilisés soient d'un coût modéré. Les nombreuses études consacrées, depuis une cinquantaine d'années, à ces composés, ont abouti à proposer des produits ou des mélanges de produits précis correspondant à des systèmes de corrosion (couples métal-milieu corrosif) donnés. Chaque cas de corrosion reste cependant un cas particulier, et il est nécessaire de connaître les mécanismes de ces inhibiteurs, leurs limites d'utilisation, leur toxicité particulière, pour pouvoir les utiliser avec une marge suffisante de sécurité.

Le but de notre étude est d'incorporer des inhibiteurs de corrosion au sein d'un revêtement protecteur déposé sur l'acier martensitique X13VD. Pour nos travaux, il sera important d'effectuer une première étude préliminaire afin de déterminer l'efficacité inhibitrice d'éventuelles molécules sur le substrat lorsque les inhibiteurs de corrosion sont présents dans la solution corrosive et cela avant de les introduire dans le film protecteur.

3. Protection anti-corrosion conventionnelle

3.1. Introduction

Une protection anti-corrosion est constituée par la création d'un revêtement sur le métal à protéger dont le rôle est de créer un effet de barrière électrochimique entre le métal et le milieu environnant. Ce revêtement doit présenter les différentes caractéristiques suivantes:

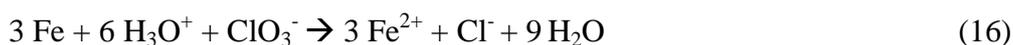
- isolation électrique élevée
- étanchéité à l'eau ainsi qu'à la vapeur d'eau
- bonne résistance aux chocs
- bonne adhérence
- dureté comparable au substrat à revêtir

3.2. Les traitements de conversion chimique

Un traitement de conversion est une opération qui consiste à former un composé très mince, par réaction chimique entre le métal de base et un bain de traitement dit de conversion. Le composé ainsi formé présente une très bonne cohésion avec le substrat. Son rôle est d'augmenter la tenue à la corrosion du substrat traité, mais aussi dans la plupart des cas de préparer la surface à une mise en peinture ultérieure.

3.2.1. Phosphatation amorphe ou « au fer »

Ce traitement qui s'applique sur acier est de moins en moins utilisé. Le bain se compose d'acide phosphorique, de phosphates alcalins, et d'un oxydant ou accélérateur qui peut être par exemple un chlorate, un molybdate, un bromate, un sulfonate méta-nitrobenzène [44]. Les mécanismes de dépôts proposés, dans le cas d'un chlorate, sont les suivants [45] :



Les couches de phosphatation au fer sont généralement amorphes et leur couleur peut varier du jaune au bleu en fonction de l'accélérateur contenu dans le bain. Les couches formées sont très fines (0,5 µm). Pour cette raison, ce traitement présente un comportement relativement médiocre en corrosion, en revanche, les propriétés d'adhésion et de flexibilité de ces couches

sont excellentes et retardent les ruptures d'adhésion dues à la réduction cathodique de l'oxygène [46].

3.2.2. Chromatation au trempé

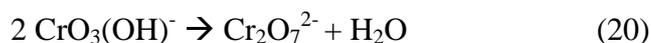
Les bains de chromatation ont une gamme de composition très étendue, ce qui rend difficile la généralisation des mécanismes [47]. Le pH du milieu de traitement est important dans la mesure où il conditionne la qualité de la couche. Le traitement est réalisé en milieu acide ($1,2 < \text{pH} < 1,6$). Un pH trop élevé conduit à une faible réactivité alors qu'un pH trop bas provoque la redissolution de la couche formée.

Les bains de chromatation contiennent le plus souvent du chrome hexavalent et/ou trivalent, des ions Zn II et des activateurs (F^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}).

La couche formée contient des chromates de zinc, des chromates de chrome et des hydroxydes.

Le mécanisme proposé qui peut être présenté en deux étapes [45] [48], est le suivant :

L'attaque de la surface avec l'oxydation du zinc et la réduction de Cr(VI) en Cr(III) :



La formation de la couche de conversion



La réaction de chromatation proprement dite est suivie d'une ou plusieurs opérations de rinçage qui a pour but d'uniformiser la couche avant la mise en peinture et de ramener le pH à une valeur compatible avec les peintures. Le poids total de chrome déposé est de l'ordre de 5 à 20 mg.m^{-2} , les couches formées sont de structure amorphe et présentent une excellente résistance à la corrosion avec une adhésion des peintures proche d'une phosphatation au fer.

3.3. Les dépôts électrolytiques

Les dépôts électrolytiques ont pour base le principe de l'électrolyse utilisée pour appliquer au moyen d'un courant électrique un dépôt métallique à la surface d'un objet métallique ; le métal à déposer étant initialement sous forme de cations en solution dans un solvant qui est généralement aqueux. Deux principes existent :

- la protection barrière cathodique
- la protection sacrificielle

3.3.1. Le chromage

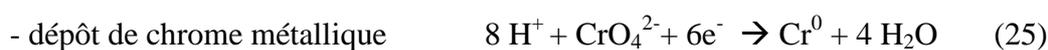
Cette technique qui offre une protection barrière pour usages industriels où l'on tire parti d'une ou plusieurs propriétés suivantes :

- faible coefficient de frottement
- propriétés anti-adhérentes
- résistance à l'usure et haute dureté
- résistance à la corrosion
- qualité de résistances aux charges

Ce procédé consiste à déposer électrolytiquement une couche de chrome sur la surface de l'acier préalablement nettoyé. Le bain de chromage est constitué de l'anhydride chromique CrO_3 (gamme de concentration $150\text{-}300 \text{ g.L}^{-1}$) dans un milieu électrolytique généralement sulfurique étudié par Sargent [49], la densité de courant utilisé est comprise entre 30 et 80 A.dm^{-2} et la température de traitement est située entre 45 et 75°C. Le mécanisme de dépôt de chrome métallique et du chrome oxydé à partir d'un bain d'acide chromique se font selon les mécanismes réactionnels suivants :



A la cathode :



A l'anode :

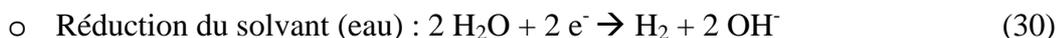
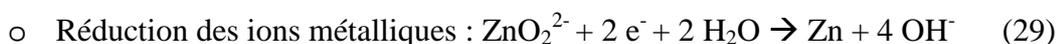


Les revêtements de chrome dur ont habituellement une épaisseur de couche comprise entre 8 et 250 μm , avec la présence de réseaux de fissures caractéristiques, réseaux qui se superposent au fur et à mesure de l'accroissement de la couche.

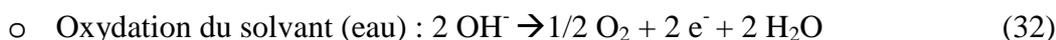
3.3.2. Le zingage électrolytique

Le zingage électrolytique est un procédé simple d'utilisation et économiquement compétitif, il offre une protection de type sacrificielle au substrat métallique. Il est réalisé par électrolyse d'une solution aqueuse généralement acidifiée contenant des sels métalliques (Zn^{2+} , Na^+ ...) et non métalliques avec des densités de courants comprises généralement entre 10 et 200 $\text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$. Dans le réacteur d'électrozingage, il convient de considérer :

- les réactions cathodiques :



- les réactions anodiques selon la nature de l'anode (zinc et/ou acier) :



La résistance à la corrosion de l'acier électrozingué dépendra de :

- l'épaisseur du revêtement [50]
- la nature des bains ayant servi à l'élaborer [51]
- le pH [52]

4. La voie sol-gel

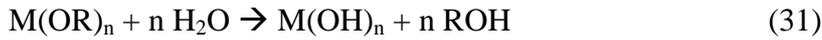
4.1 Introduction

La première polymérisation sol-gel a été décrite par Ebelmen, en 1845 au sujet de la conversion en verre solide de l'acide silicique en présence d'air humide [53]. Malgré cela, ce n'est qu'un siècle plus tard que l'industrie verrière reprit cette idée pour en faire un procédé d'élaboration dit par « voie sol-gel » et que le premier brevet sol-gel fut déposé en 1939 [54]. Le procédé sol-gel qui a, depuis, fait l'objet de développements industriels est un procédé en voie liquide utilisé pour la synthèse de poudres et pour l'élaboration de dépôts sur verre avec un développement plus récent dans le cas de l'application de revêtements minces promoteurs d'adhérence sur substrat métallique. Il fait également l'objet depuis une quinzaine d'années, de nombreuses études visant à mettre au point des formulations spécifiques visant à obtenir par trempage-retrait (dip-coating) ou par pulvérisation (spray-coating) des revêtements anticorrosion. Compétitif et plus respectueux de l'environnement, ce procédé est pressenti comme une solution potentielle de remplacement des procédés de conversion mettant en œuvre du chrome hexavalent (*cf Chapitre I.3.*).

4.2. Principe

Le procédé sol-gel peut-être décrit comme une polymérisation inorganique qui fait appel à des précurseurs moléculaires en solution dans un solvant (eau et/ou alcool) que l'on transforme progressivement en réseau d'oxydes par des réactions de polymérisation analogues à celles que l'on utilise dans le domaine des polymères organiques. C'est un procédé mettant en œuvre des températures réduites par rapport aux procédés concurrents (de la température ambiante à quelques centaines de °C) qui lui vaut le nom de procédé de «chimie douce ». La voie sol-gel permet la synthèse de verres, de céramiques mais également de composés hybrides organo-minéraux à partir de précurseurs en solution. Pour cela, il est possible d'associer des espèces organiques et minérales pour former de nouvelles familles de composés hybrides organo-minéraux, dont nous parlerons par la suite (*cf chapitre I.4.6.2.*). Les précurseurs de dépôt d'oxydes sont très souvent des alcoxydes de formule $M(OR)_n$. Si le plus utilisé est l'alcoxyde de silicium, l'espèce M peut également représenter un métal tel que l'aluminium, le titane, le vanadium ou le zirconium et R un groupement alkyle $-C_nH_{2n+1}$.

Les réactions de polymérisation à la base du procédé sont initiées par la présence d'eau. Elles peuvent schématiquement se décomposer en deux étapes simultanées et compétitives dont la première est une réaction d'hydrolyse qui a pour but de promouvoir des fonctions hydroxyles M-OH réactives. La deuxième étape est une réaction de condensation mettant en jeu l'alcoxyde (32) ou seulement les espèces hydrolysées (33).



La solution ainsi obtenue, appelée sol, est constituée de colloïdes (oligomères) dispersés dans une phase liquide. Il se forme ainsi progressivement un réseau constitué de chaînes M-O-M et M-(OH)-M qui fait augmenter la viscosité du milieu et conduit à la gélification du système c'est à dire à la formation d'un réseau solide d'oxyde emprisonnant le solvant [55]. L'avantage majeur du procédé sol-gel est la distribution homogène des éléments présents dans le sol qui est conservée lors de la transition sol/gel. Dans les formulations de sol, il peut être associé plusieurs cations métalliques (Si, Zr, Al, Ti...) qui vont constituer par la suite un réseau d'oxyde mixte. Dans le cas de dépôts sur des substrats métalliques, des réactions identiques se produisent à l'interface entre le sol et la surface du métal, entraînant la formation de liaisons chimiques covalentes qui assurent l'ancrage chimique au substrat, [56] [57] comme illustré sur la figure 9.

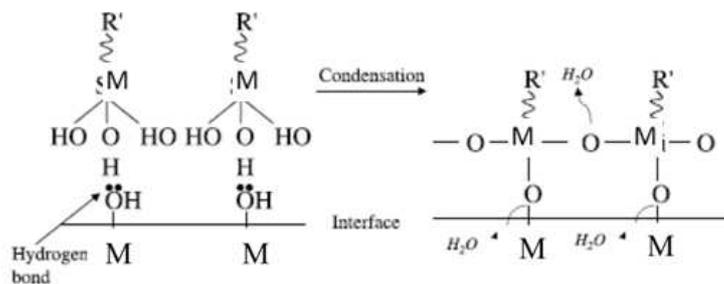


Figure 9 : Schéma illustrant les réactions interfaciales entre le revêtement issu de la voie sol-gel et le substrat métallique [56] [57]

La cinétique de transition de l'état de sol vers celui de gel et les propriétés qui en découlent sont, dans ce cas, fonction de la nature des précurseurs présents et des conditions expérimentales qui contrôlent la gélification (température, pH, solvant...).

4.3. Influence des paramètres expérimentaux

La température est le premier paramètre à considérer, qui intervient dans toute réaction chimique. Elle influe sur les vitesses d'hydrolyse et de condensation dès la préparation du sol, puis pendant le vieillissement ou le stockage. Plus elle est élevée, plus les réactions sont rapides.

La concentration des précurseurs se fait en fonction de la réactivité du précurseur choisi pour l'élaboration d'un matériau donné. La concentration dans le sol, est importante lors de la condensation : plus elle est faible, plus les molécules aptes à se lier sont éloignées les unes des autres, ce qui retarde les réactions.

Les solvants utilisés sont également d'une grande importance. Dans le cas de précurseurs alcoxydes qui sont en général peu ou pas miscibles dans l'eau, il est alors préférable d'utiliser un solvant mixte eau-alcool, avec comme alcool celui correspondant au ligand -OR de l'alcoxyde, ceci afin d'éviter d'éventuelles réactions entre les différents composants susceptibles de modifier les cinétiques de réaction. Le sol de départ est donc généralement une solution hydro-alcoolique. Le choix du solvant est également dicté par des impératifs de procédé (facilité de séchage, intégrité du matériau final), de toxicité éventuelle ou de contraintes environnementales.

Dans un milieu majoritairement aqueux le pH est un paramètre important. Un pH acide accélère l'hydrolyse et ralentit la condensation contrairement au pH basique. Un fort taux d'hydrolyse (pH acide) favorise donc la croissance du réseau et conduit à une solution polymérique. Sous catalyse acide, qui est la voie de synthèse la plus rapide, le gel formé est appelé « gel polymérique » : on obtient après gélification une structure ouverte (figure 10).

Un taux faible d'hydrolyse (pH basique) favorise plutôt la nucléation et conduit à la formation d'une solution colloïdale. Dans le cas de la catalyse basique, la taille des pores est contrôlable (contrairement à la catalyse acide). Le gel formé est appelé « gel colloïdal » et possède une structure à larges pores (clusters) (figure 11).

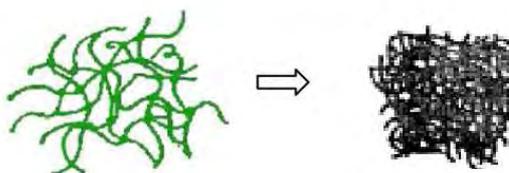


Figure 10 : Schéma d'une structure de réseau sol-gel en milieu acide

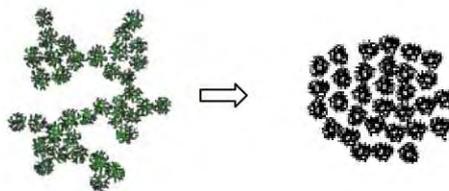


Figure 11 : Schéma d'une structure de réseau sol-gel en milieu basique

4.4. Vieillessement et séchage des gels

La réaction qui entraîne la gélification ne s'arrête pas au point de gel, elle se poursuit. L'ensemble de ce processus d'évolution du gel au cours du temps est appelé vieillissement. Il se traduit par des modifications physico-chimiques qui ont lieu après la gélification, 3 processus peuvent se produire :

- la polymérisation (étape de renforcement du réseau grâce à de nouvelles liaisons)
- le mûrissement (processus de dissolution et de reprecipitation)
- la transformation de phase ou synérèse

Lorsque le gel vieillit, le phénomène de réticulation conduit au rétrécissement du matériau avec expulsion du solvant : on parle alors de synérèse.

Une fois gélifié, le matériau subit un séchage dû aux forces capillaires dans les pores pouvant entraîner un rétrécissement du volume.

Le procédé de séchage, permettant l'obtention du matériau nécessite que l'alcool ou l'eau puisse s'échapper en même temps que le gel se solidifie. Le procédé d'évaporation se produit grâce aux trous et aux canaux dans le matériau poreux.

Il existe plusieurs types de séchage permettant d'obtenir des types de matériaux différents :

- xérogel : séchage classique (évaporation normale entraînant une réduction du volume de 5 à 10 %)
- aérogel : séchage en conditions super critiques (dans un autoclave sous pression élevée) n'entraînant pas ou peu de rétrécissement de volume.

4.5. Procédés de dépôt par voie sol-gel

La polyvalence du procédé sol-gel permet, à partir du sol encore liquide, d'envisager diverses mises en forme pour le matériau final, parmi lesquelles des films de quelques nanomètres à plusieurs dizaines de micromètres d'épaisseur. Il existe trois principaux types de procédés utilisés pour former des films minces, à savoir le dépôt par centrifugation (spin-coating), pulvérisation (spray-coating) ou trempage-retrait (dip-coating) (voir schéma figure 12). Nous nous intéresserons essentiellement au trempage-retrait, car il permet, nous le verrons par la suite, de contrôler l'épaisseur des films. Cette technique est la plus fréquemment citée dans

les articles scientifiques alors que la pulvérisation porte elle, sur des travaux à caractère plus technologique.

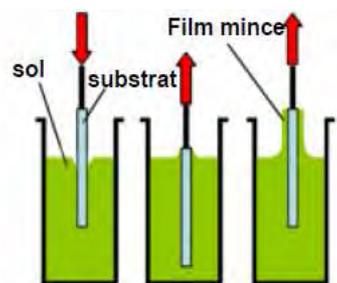


Figure 12 : Schéma du principe du procédé de dépôt par dip-coating

Le dip-coating consiste à immerger le substrat dans le sol puis à le retirer avec une vitesse contrôlée. Conformément à la loi de Landau et Levich [58] applicable aux fluides newtoniens, cette technique permet de contrôler l'épaisseur du film formé en fixant la viscosité du sol et la vitesse de retrait.

$$e = 0,94. (\eta.v)^{2/3} / [\gamma_{LV}^{1/6} .(\rho.g)^{1/2}]$$

avec :

- e : épaisseur du dépôt
- η : viscosité du milieu
- v : vitesse de retrait
- ρ : masse volumique du sol
- γ_{LV} : tension de surface liquide / vapeur
- g : gravité

Ainsi, pour un sol de viscosité (η), la quantité de sol entraînée est d'autant plus élevée que la vitesse de retrait (v) est grande. Pour de faibles vitesses de retrait, l'effort gravitationnel a pour effet d'entraîner un écoulement du sol et de limiter ainsi son épaisseur à la surface du substrat. Par le départ du solvant, sous l'effet d'une activation thermique à basse température, la couche de gel solvatée se transforme alors en film de « xérogel » plus dense.

Cette étape doit être contrôlée afin de limiter les contraintes internes dans le film et d'obtenir un revêtement cohérent, adhérent et sans fissure [59]. Les propriétés de cohésion et d'adhésion sont, dans tous les cas, étroitement liées à la nature des précurseurs et « additifs » constituant le sol et à leurs conditions de mise en œuvre sous forme de film. Il est également possible d'effectuer plusieurs dépôts sur un même substrat afin d'augmenter l'épaisseur de couche, avec, entre chaque dépôt, la nécessité d'un traitement thermique [60].

Remarque : Dans le cas de revêtements anti-corrosion, ces additifs peuvent être des composés renforçant la cohésion, l'adhérence du dépôt et l'accrochage d'un top-coat (type peinture) en vue d'accroître l'effet barrière. Mais ils peuvent apporter également des propriétés complémentaires, telles que l'effet cicatrisant, objectif principal de notre étude et des propriétés associées (conductivité, couleur, lubrification).

4.6. Les dépôts sol-gel appliqués à la protection anti-corrosion des métaux

Les dépôts sol-gel trouvent des applications dans divers domaines : dans l'optique [61] [62] [63], l'énergie [64] [65] ou bien encore la protection contre l'érosion [66]. Ces voies sont également largement explorées dans le domaine de la protection contre la corrosion. Depuis peu, des revêtements sol-gel hybrides constituant une couche d'adhérence pour le dépôt de peinture sont développés industriellement [67]. S'ils peuvent constituer aussi à eux seuls de véritables couches barrières permettant d'assurer une protection anticorrosion passive, de récents travaux sont consacrés à l'étude de revêtements participant à une protection active grâce à l'incorporation dans le dépôt de composés inhibiteurs de corrosion. On retrouve, dans ce domaine, des dépôts de type oxyde ou hybride que nous présentons ci-après.

4.6.1. Les dépôts d'oxydes métalliques

Dans de nombreux travaux portant sur la protection des aciers inoxydables austénitiques (304 et 316) les précurseurs de silanes sont souvent utilisés tels que le TEOS (tétraéthoxysilane), le MTEOS (méthyltriéthoxysilane). Certains auteurs rapportent que les revêtements de SiO₂ améliorent la résistance à la corrosion et à l'oxydation en raison de leur stabilité thermique et chimique élevées [68]. Vasconcelos [73] a montré qu'un dépôt qui contient les éléments Si, O et Fe forme une zone de transition entre le substrat (AISI 304) et la couche SiO₂. Les échantillons ont été testés électrochimiquement dans des solutions de H₂SO₄ et NaCl (3,5% massique) en traçant les courbes de polarisation ($i=f(E)$). Pour ces études, il a été constaté un anoblissement du potentiel de corrosion ainsi qu'une diminution du courant de corrosion d'un facteur 100 par rapport au substrat nu. Ceci montre qu'une couche de SiO₂ d'épaisseur d'environ 100 nm augmente les performances anticorrosion des aciers inoxydables.

Les dépôts sol-gel de zirconie sont également très utilisés pour protéger ces aciers. Les dépôts sol-gel obtenus à partir de précurseurs comme le zirconium tétrabutoxyde (Zr(OBu)₄), ou le

zirconium n-propoxyde ($Zn(n-OPr)_4$). La zircone (ZrO_2) possède un coefficient d'expansion thermique voisin de celui de certains métaux ($11.10^{-6} K^{-1}$), ce qui réduit la formation de fissures durant le processus de traitement thermique à hautes températures [69] [70]. ZrO_2 montre aussi une bonne stabilité chimique et une grande dureté [71] qui fait de lui un bon matériau protecteur. Pedormo [72] a étudié le dépôt de zircone sur acier inoxydable 304 par la méthode sol-gel en utilisant du propoxyde de zirconium comme précurseur, puis il effectue un traitement thermique ($700-800^\circ C$) sous air, argon et azote. Le comportement en corrosion, étudié en traçant les courbes de polarisation, montre que le dépôt de zircone prolonge la vie du matériau d'un facteur huit dans un environnement très agressif (H_2SO_4 0,5M). Dans le but d'améliorer l'adhésion entre le dépôt protecteur et le substrat métallique, Fedrizzi [71] a réalisé des dépôts sol-gel ZrO_2 sur des aciers doux puis appliqué un dépôt organique de polyester sur la couche de zircone. D'après les tests d'adhésion, par arrachement du dépôt après rayage et immersion dans différents liquides (norme ASTM D1654), les échantillons prétraités avec ZrO_2 montrent des performances prometteuses en comparaison des traitements chimiques commerciaux comme les traitements de phosphatation. Li [73] a aussi montré que les couches minces de zircone déposées sur acier doux et traitées à 400 et $800^\circ C$ sont homogènes, sans fissure et que la résistance à la corrosion augmente respectivement d'un facteur 6,3 et 2,3 par rapport au substrat non revêtu.

L'alumine est bien connue pour sa propriété d'isolante électrique, ce qui est primordial pour un dépôt visant à limiter les réactions électrochimiques du substrat vis-à-vis du milieu. Le précurseur généralement employé est l'isopropoxyde d'aluminium. Malaski [74] a préparé 2, 4 et 6 couches de Al_2O_3 sur acier 316 pour améliorer ses propriétés anti-corrosion. Il a montré que la densité de courant cathodique varie avec la température de traitement. Plus celle-ci est importante (dans la gamme $500-850^\circ C$), plus la densité de courant diminue. L'auteur émet l'hypothèse qu'à hautes températures, la conversion de $\gamma-Al_2O_3$ en $\alpha-Al_2O_3$ (structure corindon, plus résistante aux agents agressifs) s'effectue plus rapidement. Cependant, d'un autre côté, une augmentation de la température de traitement entraîne une augmentation de courant dans la branche anodique et accroît le nombre de défauts dans le dépôt.

Le dioxyde de titane (TiO_2) possède une excellente stabilité chimique, une grande résistance thermique ainsi qu'une faible conduction électrique, ce qui en fait un matériau potentiellement intéressant pour apporter des propriétés anticorrosion. Cependant, TiO_2 pur, souvent utilisé en catalyse ou en photocatalyse, a fait l'objet de peu d'études comme revêtement protecteur contre la corrosion des aciers [75].

Deux ou plusieurs oxydes peuvent être associés dans la formulation d'un revêtement pour améliorer la capacité protectrice de substrats en acier. De récents travaux, comme ceux d'Atik [74], ont démontré que des composés mixtes $70\text{SiO}_2\text{-}30\text{TiO}_2$ et $75\text{SiO}_2\text{-}25\text{Al}_2\text{O}_3$ agissent efficacement comme protecteurs de la corrosion des aciers inoxydables 316 dans des solutions de NaCl, acide et à la température ambiante. Ces films augmentent la durée de vie des substrats d'un facteur 10 dans 3% NaCl et de 5 dans 15% H_2SO_4 .

4.6.2. Les dépôts sol-gel hybrides Organique/Inorganique

4.6.2.1. Introduction

D'après les études présentées précédemment, les dépôts entièrement inorganiques peuvent assurer une bonne protection des substrats en acier. Toutefois ces dépôts présentent aussi des inconvénients. En effet, les dépôts d'oxydes épais ($>1\mu\text{m}$) sont difficiles à obtenir sans fissure car de hautes températures ($400\text{-}800^\circ\text{C}$) sont souvent requises pour que les matériaux mis en œuvre puissent atteindre leur état cristallographique stable [76]. Pour repousser les limites des dépôts sol-gel inorganiques purs, en termes de fragilité et de traitement thermique, beaucoup de travaux ont été effectués pour introduire un composant organique dans le procédé sol-gel inorganique et former ainsi des dépôts sol-gel hybrides. Dans la décennie passée, les matériaux hybrides se sont avérés être particulièrement intéressants [77] [78] [79]. En effet, certains auteurs ont montré l'intérêt d'ajouter des composés organiques pour former des matériaux organiques et inorganiques de meilleure élasticité et formabilité [80] [81].

Beaucoup d'espèces organiques (polymère/oligomère) ont été incorporées avec succès dans les réseaux inorganiques par différentes méthodes de synthèse. Elles sont classées en deux catégories selon la nature de la liaison chimique entre les phases inorganiques et organiques (figure 13). La classe I correspond à un système hybride où la composante organique est piégée dans un réseau inorganique et seules des liaisons hydrogènes, de Van der Waals ou encore ioniques (liaisons faibles) apportent la cohésion de la structure entière. Des exemples peuvent illustrer ces matériaux hybrides tels que des réseaux organique et inorganique interpénétrés mais indépendants et formés simultanément, monomères ou colorants organiques imbriqués dans des matrices sol-gel, ou encore particules inorganiques imbriquées dans un polymère. Les liaisons entre les deux phases sont faibles mais cette classe de matériaux présente une large diversité de structures et de propriétés finales. Cependant, dans certains cas, la stabilité dans le sol de la composante organique (risque d'agrégation) ainsi que

sa concentration peuvent être limitées. La classe II correspond à un système où la composante organique, cette fois, est liée au réseau inorganique par des liaisons fortes comme les liaisons covalentes ou iono-covalentes [82]. Dans ce cas, les entités utilisées pour former les blocs moléculaires possèdent deux fonctionnalités distinctes : les groupes alcoxy conduisent après les réactions d'hydrolyse-condensation, d'une part à la formation d'un oxo-polymère et d'autre part à des liaisons métal-carbone non-hydrolysables dont la nature dépend du cation métallique. Ces liaisons sont stables quand $M = \text{Si}, \text{Sn}, \text{Hg}, \text{Pb}$ ou P et instables si M est un métal de transition ($\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Ta}, \text{etc.}$) [83]. Les liaisons stables $M\text{-C}$ participent aux liens entre les phases organiques et inorganiques. C'est à cette classe de matériaux qu'appartiennent les hybrides développés dans ce travail de thèse. Des alcoxysilanes $\text{R}'_n\text{Si}(\text{OR})_{4-n}$ sont utilisés comme précurseurs du processus sol-gel, avec R' comme groupe organique polymérisable. La figure 14 illustre quelques-uns de ces principaux précurseurs hybrides.

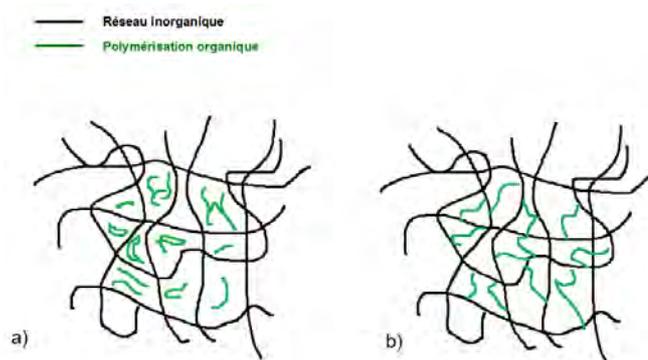


Figure 13 : Représentation schématique des matériaux hybrides issus de la voie sol-gel de classe I (a.) et de classe II (b.)

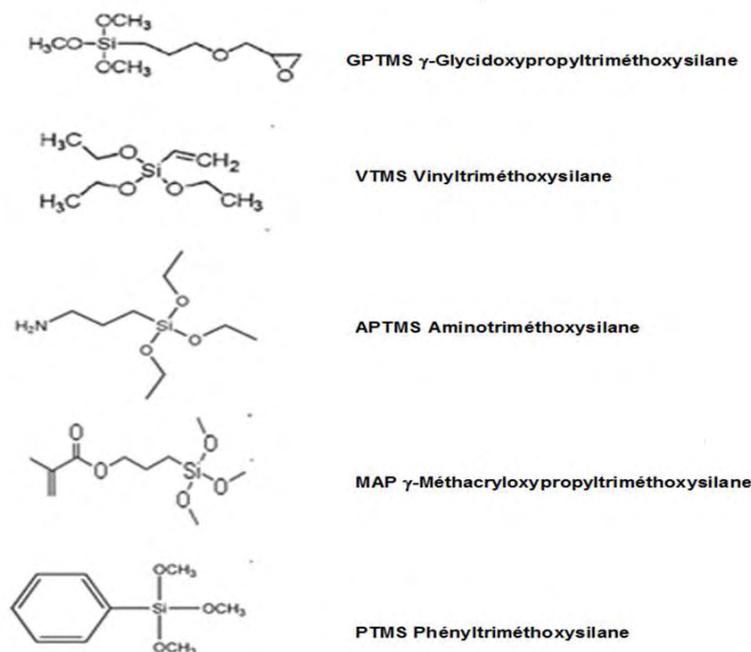


Figure 14 : Formules chimiques de quelques alcoxydes de silicium hybrides

4.6.2.2. Les précurseurs hybrides « base méthacrylate » et « base époxy »

Parmi les différents alcoxydes hybrides présents dans la littérature, deux ressortent majoritairement dans la protection anti-corrosion des métaux : le méthacryloxypropyltriméthoxysilane (MAP) [83] [84] [85] [86] et le 3-glycidoxypropyltriméthoxysilane (GPTMS) [87] [88] [89] [90].

Chou [83] fait état de travaux sur un revêtement hybride à partir du TEOS (tétraéthoxysilane) et d'un composé hybride méthacrylique (MAP), sur un acier inoxydable avec un rapport TEOS:MAP de 90:10. Un traitement thermique pendant 30 minutes à 300 °C est réalisé après le dépôt. Les observations par microscopie électronique à balayage des revêtements montrent leur 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 in-situ sur l'acier revêtu déformé par flexion. La comparaison avec la courbe de polarisation obtenue pour l'acier revêtu non déformé ne montrant aucune différence, l'auteur en conclut qu'aucune fissure n'est apparue lors de la mise en traction du revêtement. Le tracé des courbes de polarisation réalisées après immersion dans une solution de NaCl montre que le revêtement sol-gel hybride constitue une barrière physique suffisante pour limiter la diffusion des espèces actives jusqu'à la surface du métal et assurer sa protection.

Sarmiento [77] a également étudié les performances d'une matrice sol-gel similaire TEOS : MAP sur l'acier inoxydable austénitique 316L en faisant varier le rapport entre les précurseurs entre 0 et 2, les films ayant tous subi un traitement thermique similaire de 160 °C pendant 3 heures. Les performances électrochimiques de ces différents revêtements ont été évaluées par spectroscopie d'impédance électrochimique dans un électrolyte chloruré et acidifié (NaCl 0,05 M + H₂SO₄ 0,05 M) pour différentes durées d'immersion dans la solution (de 1 à 18 jours). Le revêtement hybride présentant un rapport de précurseur TEOS / MAP de 2 s'est avéré être le plus performant d'un point de vue anti-corrosion avec un excellent effet barrière. Une étude complémentaire sur les xerogels détachés du substrat a été menée par spectroscopie de résonance magnétique (RMN) du silicium et du carbone pour mieux comprendre la structure de l'hybride. La polymérisation organique du groupe méthacrylate a bien été mise en évidence par RMN du ¹³C, et les taux de condensation inorganique du réseau siloxane ont été calculés après déconvolution des spectres RMN du ²⁹Si. Le taux de condensation le plus important a été trouvé pour le rapport de précurseur TEOS / MAP de 2 démontrant ainsi une corrélation intéressante entre les propriétés structurales de l'hybride et ses propriétés barrières étudiées par spectroscopie d'impédance électrochimique.

Metroke a étudié les propriétés des revêtements hybrides GPTMS-TEOS déposés par dip-coating sur alliages d'aluminium pour différents taux de GPTMS (4 → 67 %) et différents taux d'hydrolyse (1 → 4) [87]. Les observations réalisées après 168 heures d'exposition au brouillard salin ont montré que les performances en corrosion étaient améliorées pour les plus faibles taux d'hydrolyse et lorsque la quantité en précurseur organique augmentait. L'auteur a corrélié ces résultats à une étude structurale par RMN du carbone et du silicium montrant que les revêtements les plus performants présentaient un réseau inorganique dense avec des groupes organiques dispersés, améliorant aussi l'hydrophobicité des films et le rôle de barrière par rapport aux ions agressifs chlorurés.

Zand [90] a également étudié une matrice sol-gel comprenant du GPTMS et du bisphénol jouant le rôle d'agent de réticulation. Il a élaboré, par dip-coating, deux revêtements hybrides sur acier 316 L différant par leur mode de séchage : 2 semaines à températures ambiante, pour l'un et 90 min à 130°C, pour l'autre. Les tenues en corrosion de ces deux films hybrides ont été évaluées par polarisation électrochimique, spectroscopie d'impédance électrochimique et exposition au BS. Pour ces différentes caractérisations, le revêtement séché pendant 90 min à 130°C s'est révélé être le plus performant. L'auteur explique cela en s'appuyant sur des caractérisations par spectroscopie infra-rouge, à partir desquelles il a constaté l'absence de bandes caractéristiques du cycle époxyde et a démontré une meilleure polymérisation

organique de l'hybride. Pour ce traitement, les bandes caractéristiques de la liaison Si-O-Si y sont également plus intenses démontrant l'existence d'un réseau siloxane plus densifié et donc plus protecteur vis-à-vis de la corrosion.

4.6.2.3. Incorporation des inhibiteurs de corrosion dans les revêtements hybrides

L'élaboration de revêtements hybrides par voie sol-gel sur substrat métallique apporte une protection de type barrière physique qui limite les réactions entre le métal recouvert et son environnement extérieur. Cependant, lorsqu'une rayure ou un autre défaut apparaît sur le film barrière, le métal n'est plus protégé de la corrosion. Afin de palier ce problème critique pouvant entraîner une corrosion par piqûre, il est d'usage d'incorporer dans le revêtement hybride des inhibiteurs de corrosion susceptibles de provoquer un phénomène de cicatrisation (figure 15). Pour cela, il est nécessaire que l'inhibiteur soit introduit dans le sol de départ sans perturber les réactions d'hydrolyse et de condensation conduisant à la formation du revêtement, qu'il reste sous sa forme active et qu'il soit libéré facilement en cas d'altération du revêtement.

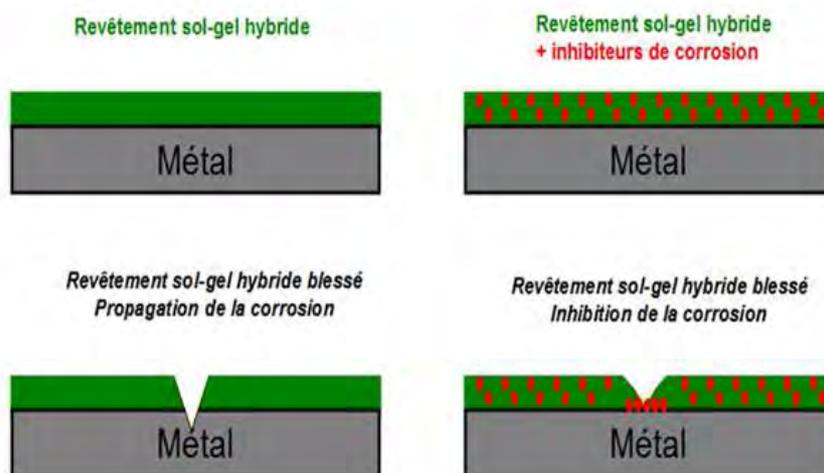


Figure 15 : Schéma de l'incorporation des inhibiteurs de corrosion dans le revêtement hybride

Etant donné leur plus grande stabilité dans les milieux de dépôt par voie sol-gel, la plupart des études recensées portent sur l'ajout d'inhibiteurs de corrosion inorganiques. Cependant, l'incorporation d'inhibiteurs organiques a été étudiée [91] [92] [93] mais dans une moindre mesure en raison de leurs tailles moléculaires plus importantes, facteur déstabilisant du réseau sol-gel.

Voevodin a incorporé différents inhibiteurs de corrosion inorganiques $Ce(NO_3)_3$, $NaVO_3$ et Na_2MoO_4 à iso-concentration (4 % mol) dans un revêtement hybride sol-gel GPTMS : TPOZ

(Tétrapropoxide de zirconium) déposé sur alliage d'aluminium [94]. L'étude des performances anti-corrosion par courbes de polarisation électrochimiques a montré que le NaVO_3 et le Na_2MoO_4 ne présentaient pas de propriétés anti-corrosion intéressantes en raison d'une diminution de l'effet barrière et l'apparition de délamination du film hybride. Seul le sel de cérium présente des propriétés anti-corrosion intéressantes, comme l'ont confirmé les nombreux travaux recensés dans la littérature [95] [96] [97] [98] [99].

Garcia-Heras a incorporé du nitrate de cérium hexahydraté dans un revêtement sol-gel hybride à base d'alcoxysilanes et d'organoalcoxysilanes avec un groupement organique méthacrylique [95]. 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 du composé cérié insoluble dans la zone altérée du revêtement.

Wang a étudié les performances de ce même sel de cérium incorporé dans un revêtement hybride TEOS/MAP à la concentration de 2 % mol et déposé sur acier doux [96]. Il a démontré par spectroscopie d'impédance électrochimique une amélioration notable de l'effet barrière du revêtement due à l'ajout de l'inhibiteur au sein de la matrice sol-gel hybride.

Malfati a élaboré sur un alliage d'aluminium 2024, un film hybride base GPTMS d'épaisseur 10 μm comprenant différents teneurs de nitrate de cérium hexahydraté [99]. Les performances en corrosion de ces films déterminées par spectroscopie d'impédance électrochimique couplée à une exposition au brouillard salin ont permis de démontrer que le revêtement le plus efficace était celui comprenant une concentration de 0,01 M en inhibiteur. Il a également été observé par RBS (Rutherford Back Scattering) un gradient de concentration atomique de cérium dans le revêtement où la teneur en inhibiteur la plus importante est retrouvée à l'interface hybride/substrat. L'auteur indique que les ions cérium incorporés dans l'hybride peuvent modifier le réseau silane en se substituant aux atomes de silicium.

Suegama a, lui, introduit du nitrate de cérium et d'ammonium (Ce^{IV}) à la concentration de 500 ppm dans une matrice hybride TEOS/MAP déposé sur acier [99]. Il a constaté par spectroscopie d'impédance électrochimique que la présence de cet inhibiteur avait amélioré les performances anti-corrosion en comparaison du film exempt d'inhibiteur. Il a également montré par spectroscopie RMN que ce sel de cérium participait à la formation d'un réseau inorganique de silicium plus condensé accompagnée d'une polymérisation organique

méthacrylate plus avancée pouvant expliquer l'amélioration des propriétés barrières du revêtement hybride.

De plus en plus de travaux pour la protection anti-corrosion active par voie sol-gel utilisent des nano-réservoirs chargés en cérium dans le but de contrôler la libération et la diffusion de l'inhibiteur lors du processus de corrosion. Ces nano-réservoirs dopés en cérium peuvent se présenter sous la forme de zircone [100] [101], de boehmite [102] ou bien encore de nanoparticules de titane [103] [104].

5. Vers mes travaux de thèse

L'état de l'art portant sur le procédé sol-gel nous a permis d'appréhender les différents mécanismes réactionnels mis en jeu ainsi que l'influence de nombreux paramètres (pH, vieillissement, séchage...). Les dépôts issus de la voie sol-gel peuvent être mis en oeuvre suivant différents procédés de mise en forme en fonction des diverses applications.

Concernant la protection anti-corrosion des métaux, nous avons constaté que deux types de revêtements sont réalisés à partir d'oxydes métalliques ou bien d'alcoxydes hybrides avec au minimum une fonction organique. Nous nous sommes intéressés particulièrement à cette dernière voie, car grâce à elle, il est possible de combiner les propriétés protectrices des revêtements inorganiques avec les propriétés d'élasticité et de formabilité de la partie organique polymérisée. De plus, les températures requises pour traiter thermiquement ces revêtements sont bien inférieures (< 200 °C), apportant une plus-value énergétique et économique non négligeable.

Les revêtements hybrides issus de la voie sol-gel sont majoritairement réalisés à partir de deux fonctions organiques : méthacrylate et époxyde, et peuvent être appliqués à toutes sortes de substrats métalliques (acier, aluminium, zinc, magnésium). Les études par courbes de polarisation, spectroscopie d'impédance électrochimique et exposition au brouillard salin ont démontré une réelle protection de ces revêtements vis-à-vis de la corrosion. De plus en plus de travaux scientifiques tentent également d'appréhender les structures chimiques de ces revêtements afin de les corrélés à leur efficacité, à l'aide de différentes techniques spectroscopiques (RMN, IR, XPS...).

Dans ces revêtements hybrides, sont également introduits des inhibiteurs de corrosion afin de conférer des propriétés d'autoréparation à ces films lorsqu'ils sont blessés. Parmi tous les différents inhibiteurs étudiés dans la littérature, l'un d'entre eux présente un intérêt majeur. Il

s'agit du nitrate de cérium qui montre une réelle amélioration des propriétés barrières lorsqu'il est introduit dans la plupart des revêtements hybrides recensés.

Le contexte industriel, défini dans la première partie de ce manuscrit, a amené le consortium ARCAM à définir un cahier des charges pour ces travaux de thèse qui est de développer un procédé alternatif à ceux mettant en œuvre du chrome hexavalent (toxique) présentant à l'heure actuelle la protection contre la corrosion la plus performante et adaptée aux contraintes de ce secteur industriel. La recherche amont d'un procédé de substitution, menée dans le cadre de nos travaux, a donc été guidée par ce cahier des charges, rédigé par les partenaires industriels du consortium.

Comme nous avons pu le constater précédemment, un grand nombre d'auteurs ont démontré qu'il était possible, par voie sol-gel, d'élaborer sur des aciers, des revêtements susceptibles de présenter une protection barrière vis-à-vis de l'environnement extérieur [71] [72] [78] [85]. Différents procédés de mise en œuvre utilisés industriellement (spray-coating, spin-coating, dip-coating, etc...) permettent d'élaborer, à partir d'un sol liquide, des dépôts couvrants et homogènes. Il est également intéressant de souligner qu'aucune référence existante dans la littérature ne porte sur le matériau de l'étude à savoir l'acier inoxydable martensitique X13VD. Nous nous sommes donc attachés, au cours de ces travaux, à élaborer par voie sol-gel, des revêtements anti-corrosion, en nous appuyant sur des travaux publiés dans la littérature et sur l'expérience acquise par le CIRIMAT sur divers types de substrats [86] [98][105] [106].

Ainsi, deux sols de formulations types ont été étudiés. Ils sont basés sur l'utilisation de précurseurs de silicium fonctionnalisés par deux fonctions organiques différentes :

- Fonction méthacrylate : pour la première formulation, le précurseur choisi est le MAP, associé à un précurseur inorganique, le TEOS; cette formulation sera nommée « base méthacrylate » au cours de ces travaux.

- Fonction époxyde : pour la deuxième formulation, le précurseur choisi est le GPTMS, associé à un alcoxyde d'aluminium, l'ASB; cette formulation sera appelée par la suite « base époxy ».

Par ailleurs, ce projet, aura pour but de développer un système anti-corrosion associant propriétés barrières et pouvoir auto-cicatrisant. Dans le cas présent, nous nous sommes intéressés à l'efficacité de deux inhibiteurs de corrosion introduits soit directement dans le sol soit lors de la formation de couche de conversion avant application du revêtement protecteur. Une grande partie de l'étude a consisté à caractériser et comprendre, par des techniques

spectrométriques, mécaniques et électrochimiques, les effets de l'introduction de ces inhibiteurs sur les caractéristiques et propriétés du revêtement hybride.

-
- [1] P. Lacombe, B. Baroux, G. Béranger, *Les aciers inoxydables, Les éditions de physique* (1990)
- [2] B. Baroux, C. Lemaitre, F. Dabosi, *Corrosion par piqûres et corrosion caverneuse* (1994), 306-332
- [3] G.Okamoto, *Cor. Sci.* 13 (1973), 471
- [4] E. Hammer Norman, *NACE* (1973), 28-41
- [5] NACE, *Materials Protection* 4 (1965), 79-85
- [6] E. Schaschl, *NACE Corrosion Inhibitors* (1973), 28-41
- [7] P. Lorbeer, W.J. Lorenz, *Electrochimica Acta* 25 (1980), 375-381
- [8] F. Mansfeld, M.W. Kending, W.J. Lorenz, *J. of Electrochemical Society* 32 (1985), 290-296
- [9] F.H. Karman, I. Felhosi, E. Kalman, *Electrochimica Acta* 43 (1998), 69-75
- [10] A.S. Fouda, A.S. Ellithy, *Corr. Sci.* 51 (2009), 868-875
- [11] Z. Tao, S. Zhang, W. Li, *Corr. Sci.* 51 (2009), 2588-2595
- [12] A. Yildirim, M. Cetin, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 110 (2008), 570-575
- [13] L. Larabi, Y. Harek, O. Benali, *Progress in Organic Coatings* 54 (2005), 256-262
- [14] M. Dudukcu, B. Yazici, M. Erbil, *Mater. Chem. and Ph.* 87 (2004), 138-141
- [15] C. Giacomelli, F.C. Giacomelli, J.A.A. Baptista, A. Spinelli *Anti-Corr. Methods Mater.* 51 (2004), 105-111
- [16] H.E. Jamil, A. Shrirri, R. Boulif, M.F. Montemor, M.G.S. Ferreira, *Electrochimica Acta* 49 (2004), 2753-2760
- [17] N. Srisuwan, N. Ochoa, N. Pébère, *Corr. Sci.* 50 (2008), 1245-1250
- [18] D. Gopi, K.M. Govindaraju, V. Collins, *J. Appl. Electrochem.* 39 (2009), 269-276
- [19] M. Finsgar, S. Fassbender, F. Nicolini, I. Milosev, *Corr. Sci.* 51 (2009), 525-533
- [20] M. Gojic, *Corr. Sci.* 43 (2001), 919-929
- [21] M. Rubinstein, R. C. Colby, *Polymer Physics Oxford University Press*, (2003)
- [22] G.E. Badr, *Corr. Sci.* 51 (2009), 2529-2536
- [23] M. Ozcan, I. Dehri, M. Erbil, *Applied Surf. Sci.* 236 (2004), 155-164
- [24] M. Behpour, S.M. Ghoreishi, N. Soltani, *Corr. Sci.* 51 (2009), 1073-1082
- [25] A.I. Munoz, J.G. Anton, J.L. Guinon, V.P. Herranz, *Corr. Sci.* 48 (2006), 4127-4151
- [26] G.O. Ilevbare, G.T. Burstein, *Corr. Sci.* 45 (2005), 1545-1569
- [27] J.W.S. Li, J.L. Luo, *Electrochemistry Communications* 1 (1999), 343
- [28] M. Bethencourt, F.J. Botana, J.J. Marcosc, *Corr. Sci.* 40 (1998), 1803-1819
- [29] N. Verna, W.R. Singh, S.K. Tiwari, *Indian J. Chem. Tech.* 2 (1994), 103-107
- [30] A. Amadeh, S.R. Allahkaram, *Anti-Corrosion Methods and Materials* 55 (2008), 135-143
- [31] J.A. Hill, T. Markley, M. Forsyth, P.C Howlett, B.R.W. Hinton, *J. Alloys Comp.* 509 (2011), 1683-1690

- [32] D. Zhao, J. Sun, L. Zhang, Y. Tan, J. Li, *J. Rare Earths* 28 (2010), 371-373
- [33] M.F. Montemor, A.M. Simoes, M.G.S.Ferreira, M.J. Carmezim, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008), 1806-1814
- [34] F.E. Heakal, O.S. Shehata, N.S. Tantawy, *Corr. Sci.* 56 (2012), 86-95
- [35] F. Deflorian, M. Fedel, S. Rossi, P. Kamarchik, *Electrochimica Acta* 56 (2011), 7833-7844
- [36] Y. Kobayashi, Y. Fujiwara, , *Electrochimica Acta* 51 (2006), 4236-7242
- [37] S.A.M. Refaey, *Appl. Surf. Sci.* 240 (2005), 396-404
- [38] J.M. Zhao, Y. Zuo, , *Corr. Sci.* 44 (2002), 2119-2130
- [39] G.O. Llevbare, G.T. Burstein, *Corr. Sci.* 45 (2003), 1545-1569
- [40] T. Yamamoto, K. Fushimi, M. Seo, S. Tsuru, T. Adachi, H. Habazaki, *Corr. Sci.* 51 (2009), 1545-1553
- [41] A.M. Shams El Din, L. Wang, *Desalination* 107 (1996), 29-43
- [42] S.A.M. Refaey, S.S. Abd El-Rehim, F. Taha, M.B. Saleh, R.A. Ahmed, *Appl. Surf. Sci.* 240, (2000), 190-196
- [43] F. Eghbali, M.H. Moayed, A. Davoodi, N. Ebrahimi, *Corr. Sci.* 53 (2011), 513-522
- [44] D.B. Freeman, *Phosphating and Metal Pretreatment : a guide to Modern Practice* (1986), 50-52
- [45] G. Lorin, *Galvano-organo Traitements de surface* 562 (1986), 68
- [46] R. Wiggle e al. *J. Paint. Tech.* 40 (1968), 174
- [47] P.J. Mitchell, "Coil Coating Pretreatment. The low profile Technology with a High Profile Performance" *Sheet Metal Industries* (1987)
- [48] C. Ries, "Chemische Vorbehandlung verzinker Trägerwerkstoffe beim coil-coating", *Metalloberfläche* 41 (1987), 81-86
- [49] *GUIDEBOOK AND DIRECTORY, Metal Finishing*, (1980)
- [50] D. Landolt, *Corrosion et chimie de surface des métaux*, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne (1997)
- [51] R.K. Preiksaite, R.R. Sarmaitis, *Plating and Surface Finishing* 8 (1981), 60
- [52] P. Duprat, *Galvano-Organo* (1989), 595
- [53] J. J. Ebelmen, *Compte Rendu de l'Académie des Sciences*, 21 (1845)
- [54] J. Livage, *Revue VERRE*, Vol 6, n°5,
- [55] C.J. Brinker, A.J. Hurd, *J.Phys. III France* 4 (1994), 1231-1242
- [56] W.J. van Ooij, V. Palanivel, D. Zhu *Prog. Org. Coat.*, 47 (2003), 384-392.
- [57] W.J. van Ooij, D. Zhu, M. Stacy, A. Seth, T. Mugada, J. Gandhi, P. Puomi, *Tsinghua Science Technology* 10 (2005), 639-664
- [58] L.D. Landau, B.G Levich, *Acta physiochim, U.R.S.S17* (1942), 42-54
- [59] J.H Osborne, *Prog Org. Coat.* 41 (2001), 280-286

- [60] R. Di Maggio, S. Rossi, L. Fedrizzi, P. Scardi, *Surf. Coat. Tech.* 89 (1997), 292-298
- [61] V.C. Costa, M.J. Lochhead, K.L. Bray, *Chem. Mater.* 8 (1996), 783
- [62] W. Jia, H. Liu, S.P. Felofilov, R. Meltzer, J. Jiao, *J. Alloys Compd.* 311 (2000), 11
- [63] G. Brasse, C. Restoin, J-L. Auguste, S. Hautreux, J-M. Blondy, A. Iecomte, F. Sandoz, C. Pedrido, *Opt. Mater.* 31 (2009), 765-768
- [64] G.R. Lee, J.A. Crayston, *J. Mater. Chem.* (7) (1994), 1093
- [65] B. Ohtani, K. Iwai, S.-I. Nishimoto, T. Inui, *J. Electrochem. Soc.* 141 (1994), 2439
- [66] M. Grundwürmer, O. Nuyken, M. Meyer, J. Wehr, N. Schupp, *Wear* 41 (2007), 318-329
- [67] J. H. Osborne, K.Y. Blohowiak, S. R. Taylor, C. Hunter, G. Bierwagon, B. Carlson, D. Bernard, M.S. Donley, *Prog. Org. Coat.* 41 (2001), 217-225
- [68] P. Galliano, J. de Damborenea, M.J. Pascual, A. Dur-an., *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 13 (1998), 723
- [69] M. Atik, P.L. Neto, L.A. Avaca, M.A. Aegerter, *Ceram. Int.* 21 (1995), 403-406
- [70] H. Li, K. Liang, L. Mei, S. Gu, S. Wang, *J. Mater. Sci. Lett.* 20 (2001), 1081
- [71] L. Fedrizzi, F.J. Rodriguez, S. Rossi, F. Deflorian, R. Di Maggio, *Electrochem. Acta* 46 (2001), 3715-3724
- [72] F. Perdomo, P.D. Lima, M.A. Aegerter, L.A. Avaca, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 15 (1999), 87
- [73] H. Li, K. Liang, L. Mei, S. Gu, S. Wang, *J. Mater. Sci. Lett.* 20 (2001), 1081
- [74] J. Masalski, J. Gluszek, J. Zabrzski, K. Nitsch, P. Gluszek, *Thin Solid Films* 349 (1999), 186
- [75] A. Nazeri, P.P. Trzaskoma-Paulette, D. Bauer, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 10 (1997), 317
- [76] J. Wen, G.L. Wilkes, *Chem. Mater.*, 8 (1996), 1667
- [77] V.H.V. Sarmiento, M.G. Schiavetto, P. Hammer, A.V. Benedetti, C.S. Fugivara, P.H. Suegama, S.H. Pulcinelli, C.V. Santilli, *Surf. Coat. Tech.* 204, (2010), 2689-2701
- [78] D. A. López, N. C. Rosero-Navarro, J. Ballarre, A. Durán, M. Aparicio, S. Ceré, *Surf. Coat. Tech.*, 202, (2008), 2194-2201
- [79] S.M. Hosseinalipour, A. Ershad-langroudi, Amir Nemat Hayati, A.M. Nabizade-Haghighi, *Prog. Org. Coat.*, 67(2010) 371-374
- [80] Y. H. Han, A. Taylor, M.D. Mantle, K.M. Knowles, *J. Non-Cryst. Solids*, 353 (2007), 313-320
- [81] S. Zheng, J. Li, *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, 54 (2010), 174-187
- [82] C. Sanchez, *J. Mater. Chem.* 15 (2005), 3557-3558
- [83] J. Franc, *Thèse de doctorat, Université Jean Monnet de Saint Etienne*(2007)
- [84] T.P. Chou, C. Chandrasekaran, G.Z. Cao, *J. Sol-Gel Sci. Tech.* 26 (2003), 321-327
- [85] J. Ballare, E. Jimenez-Pique, M. Anglada, S.A. Pellice, A.L. Cavalieri, *Surf. Coat. Tech.* 203 (2009), 3325-3331
- [86] K. Joncoux-Chabrol, J.P. Bonino, M. Gressier, M.J. Menu, N. Pébère, *Surf. Coat. Tech.* 206 (2012), 2884-2891

- [87] T.L. Metroke, O. Kachurina, E.T. Knobbe, *Prog. Org. Coat.* 44 (2002), 295-305
- [88] N.P. Tavandashti, S. Sanjabi, T. Shahrabi, *Prog. Org. Coat.* 65 (2009), 182-186
- [89] K. Croes, J. Vreugdenhil, M. Yan, T.A. Singleton, S. Boraas, V.J. Gelling, *Electrochem. Acta.* 56 (2011), 7796-7804
- [90] R. Zandi Zand, K. Verbeken, A. Adriaens, *Prog. Org. Coat.*, 72 (2011), 709-715
- [91] A.N. Khramov, N.N. Voevodin, V.N. Balbyshev, M.S. Donley, *Thin Solid Films* 447 –448 (2004) 549–557
- [92] M. Quinet, B. Neveu, V. Moutarlier, P. Audebert, L. Ricq, *Prog. Org. Coat.* 58 (2007), 46-53
- [93] A.F. Galio, S.V. Lamaka, M.L. Zheludkevich, L.F.P. Dick, I.L. Müller, M.G.S. Ferreira, *Surface & Coatings Technology* 204 (2010), 1479–1486
- [94] N.N. Voevodin, N.T. Grebasch, W.S. Soto, F.E. Arnold, M.S. Donley, *Surf. Coat. Tech.* 140 (2001), 24-28
- [95] M. Garcia-Heras, A. Jimenez-Morales, B. Casal, J.C. Galvan, S. Radzki, M.A. Villegas, *J. Alloys Comp.* 380 (2004), 219-224
- [96] H. Wang, R. Akid, *Corr. Sci.* 50 (2008), 1142-1148
- [97] A. Pepe, M. Aparicio, A. Durán, S. Ceré, *J. Sol–Gel Sci. Technol.* 39 (2006), 131-138
- [98] C. F. Malfatti, T. L. Menezes, C. Radtke, J. Esteban, F. Ansart, J.P. Bonino, *Mater. Corr.* 62 (2011), 9999
- [99] P.H. Suegama, H.G. De Melo, V.H.V. Sarmiento, M.F. Montemor, A.V. Aoki, C.V. Santilli, *Electrochem. Acta.* 55 (2010), 2052-2058
- [100] 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.
- [101] M.L. Zheludkevich, R. Serra, M.F. Montemor, M.G.S. Ferreira, *Electrochem. Comm.* 7 (2005), 836-840.
- [102] N.P. Tavandashti, S. Sanjabi, *Prog. Org. Coat.* 69 (2010), 384-391
- [103] S.V. Lamakaa, M.L. Zheludkevich, K.A. Yasakau, R. Serra, S.K. Poznyak, M.G.S. Ferreira, *Prog. Org.Coat.*, 58 (2007), 127-135
- [104] E. Mekeridis, I. Kartsonakis, G. C. Kordas, *Prog. Org. Coat.* 73 (2012), 142-148.
- [105] V. Meiffren, K. Dumont, P. Lenormand, F. Ansart, S. Manov, *Prog. Org. Coat.* 71 (2011), 329- 335
- [106] E. Certhoux, F. Ansart, V. Turq, J.P. Bonino, J.M. Sobrino, J. Garcia, J. Reby, *Prog. Org. Coat.* 76 (2013), 165-172

Chapitre II : Techniques expérimentales

1. Appareillage et conditions de dépôt

La technique de trempage-retrait (dip-coating) est un des procédés de dépôt utilisés au CIRIMAT pour la mise en forme de revêtements sol-gel. L'appareil utilisé est de la marque NIMA et se compose d'un bras en translation verticale dont la vitesse est programmable. Ce dispositif, présenté sur la figure 1, permet de travailler à des vitesses d'immersion et de retrait contrôlées et comprises entre 10 et 530 $\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$. Il est également possible d'effectuer plusieurs dépôts successifs ou bien d'imposer un temps de séjour prolongé, afin par exemple de favoriser les réactions chimiques entre l'échantillon immergé et la solution.

Afin de limiter l'évaporation incontrôlée des solvants, ou bien d'éviter toute pollution de la solution, les dépôts sont réalisés par trempage-retrait dans une cuve, placée dans une enceinte close, et les échantillons y sont maintenus pendant 30 secondes après immersion, avant d'être immédiatement placés dans l'étuve pour les étapes de séchage et/ou de traitement thermique.

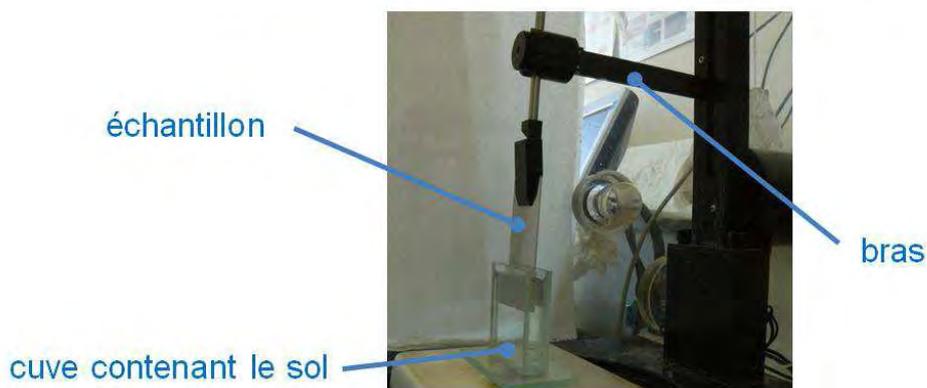


Figure 1 : Dispositif utilisé pour réaliser les revêtements sol-gel par dip-coating

2. Techniques de caractérisation des sols

2.1. Analyses rhéologiques

La viscosité des différents sols synthétisés a été mesurée à l'aide d'un viscosimètre LAMY RM 100. Le sol est placé entre deux cylindres coaxiaux. Le cisaillement a lieu entre une surface fixe (paroi extérieure) et une autre en rotation : le rotor (paroi intérieure du système). On impose un couple moteur qui entraîne le rotor, et la vitesse de cisaillement imposée par l'appareil comprise entre 644 s^{-1} et 966 s^{-1} , permet de déterminer la viscosité du sol en mPa.s.

2.2. Analyses physico-chimiques par Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) en solution

La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) est une technique capable de fournir des informations à la fois sur l'aspect structural et sur la dynamique des matériaux. La RMN est à la base une technique d'investigation de l'ordre local autour des noyaux. Elle est basée sur l'interaction entre la composante magnétique d'une radiation électromagnétique et le moment magnétique nucléaire que possèdent certains atomes. Cette technique permet de déterminer les structures tridimensionnelles mais également les phénomènes dynamiques en solution tant en chimie organique qu'en chimie inorganique, en solution ou à l'état solide. Les spectres de RMN en solution ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker Avance 400 MHz pour le ^{13}C et le ^{29}Si découplés du proton du service commun de RMN de l'Université Paul Sabatier de Toulouse. Les déplacements chimiques δ sont exprimés en ppm et sont donnés par rapport aux signaux des protons résiduels des solvants deutérés utilisés : CDCl_3 , CDCl_3 , DMSO , D_2O ... Les constantes de couplage J sont exprimées en Hertz.

3. Techniques de caractérisation des revêtements sol-gel

3.1. Mesure de la prise de masse

La mesure de prise de masse est une méthode simple et rapide, qui est utilisée pour estimer l'épaisseur ou plutôt la quantité de matière correspondant aux couches déposées. Afin d'évaluer la prise de masse occasionnée par le dépôt du revêtement, la masse des substrats est

mesurée avant et après les opérations de dépôt et séchage (et/ou traitement thermique). La prise de masse par unité de surface est le quotient de la différence des deux pesées par la surface déposée. La balance utilisée a une précision de l'ordre de 0,1 mg.

3.2. Mesure de l'épaisseur

Un dualscope Fisher FMP20 est utilisé pour mesurer les épaisseurs des revêtements hybrides. Il repose sur le principe de l'induction magnétique qui est utilisée pour mesurer l'épaisseur de revêtements non magnétiques (tels que le vernis, la peinture, l'émail, le chrome, le zinc ou le cuivre) sur un support ferromagnétique (le fer et l'acier principalement). La sonde comporte une bobine excitée par un courant alternatif. Lorsqu'on l'approche du support, elle crée un champ magnétique qui modifie à son tour l'inductance de la bobine, et donc la tension de sortie, proportionnellement à l'épaisseur du revêtement.

3.3. Mesure d'hydrophobicité

Cette technique rend compte de l'aptitude d'un liquide à s'étaler sur une surface par mouillabilité. La méthode consiste à mesurer l'angle de contact θ entre la tangente d'une goutte d'eau distillée déposée sur une surface et cette même surface. Plus la valeur de cet angle de contact est élevée et plus l'hydrophobicité de la surface est importante (figure 2). Le dispositif expérimental utilisé est un « Digidrop Contact Angle Meter » de GBX Scientific Instruments. Cet appareil est muni d'une source de lumière et d'une caméra CCD numérique. Les mesures sont faites à température et humidité ambiantes. Une micro-seringue permet de déposer de manière reproductible une goutte de liquide de volume calibré (4 μ L). Le profil de chaque goutte est photographié à l'aide du logiciel Windrop. La mesure de l'angle θ est effectuée manuellement par l'expérimentateur qui définit les 3 sommets d'un triangle inscrit. Ensuite, la valeur de l'angle θ est déduite géométriquement par le logiciel.

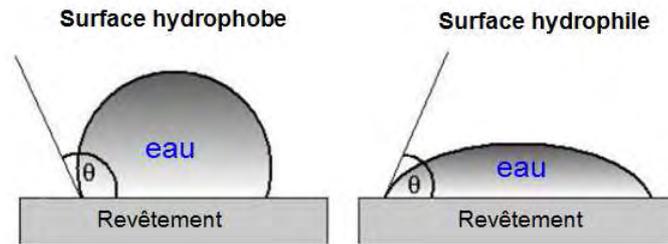


Figure 2 : schéma de mesure d'angle de contact

3.4. Analyses morphologiques et structurales

La microstructure des revêtements en surface ou en coupe, est observée à l'aide d'un Microscope Electronique à Balayage JEOL JSM 35CF, la tension des électrons du bombardement primaire est généralement de l'ordre de 20 kV. Avant chaque observation, les échantillons seront métallisés par pulvérisation cathodique d'argent afin de rendre leur surface conductrice et d'évacuer les électrons pour éviter le phénomène de charge néfaste à une bonne caractérisation.

Un microscope électronique à effet de champ (MEB-FEG) de type JEOL-6700 F a également été nécessaire pour visualiser la microstructure de certains échantillons à plus fort grossissement. Ici, le phénomène d'effet de champ est utilisé afin d'améliorer les caractéristiques (densité de courant, grossissement, résolution) accessibles sur un MEB classique : pour permettre aux électrons de franchir la barrière de potentiel, un champ électrique est appliqué. Nous obtenons ainsi une sonde plus fine et plus brillante qui présente une résolution spatiale accrue, et donc une qualité d'image et une résolution supérieures.

3.5. Analyses topographiques

Aux observations morphologiques sont associés des relevés topographiques effectués avec un profilomètre optique interférométrique 3D en lumière blanche de marque ZYGO. Grâce à un traitement de l'image et un programme de calcul piloté par le logiciel MetroPRO, il est possible d'extraire du relevé topographique des paramètres géométriques et statistiques caractéristiques de la surface mesurée. Nous nous intéresserons essentiellement aux paramètres suivants :

- R_a : permet d'apprécier la rugosité moyenne arithmétique
- R_{pv} : hauteur maximale entre le creux le plus bas et le pic le plus haut

- R_{sk} : somme de l'asymétrie de la courbe de distribution d'amplitude à l'intérieur d'une longueur de base, la portance de la surface mesurée est d'autant plus grande que sa valeur R_{sk} est négative

Le profilomètre nous permet également de déterminer l'épaisseur des revêtements sous réserve qu'elle soit suffisamment importante pour différencier le dépôt du substrat par la méthode de la mesure de marche.

3.6. Analyses chimiques

3.6.1. Spectroscopie RMN

Afin d'éviter l'élargissement de la ligne de base (ce qui empêche d'observer les structures fines), la technique «MAS» (Magic Angle Spinning) est utilisée. L'échantillon est placé de manière à ce qu'il possède un angle de $54,7^\circ$ (tout en effectuant des rotations) avec l'axe du champ magnétique appliqué. Cet angle a été calculé de façon à ce que toutes les interactions extérieures soient réduites à zéro. En termes de résolution, le spectre obtenu présente une bonne approximation avec ceux obtenus en solution.

Lors de cette étude, les spectres RMN du ^{13}C , du ^{29}Si (référence TMS) et du ^{27}Al (référence $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$) ont été réalisés à l'aide de deux spectromètres : un spectromètre VARIAN 300 MHz ($\nu = 59,59$ MHz pour le ^{29}Si , 75,42 MHz pour le ^{13}C et 78,16 MHz pour le ^{27}Al) de l'Université UNESP d'Araraquara (Brésil) et un spectromètre Bruker Avance 400 MHz ($\nu = 79,39$ MHz pour le ^{29}Si , 100,48 MHz pour le ^{13}C , et 104,13 MHz pour le ^{27}Al) au Laboratoire de Chimie de Coordination de Toulouse.

3.6.2. Spectroscopie XPS

La spectroscopie par photoélectrons X (XPS) est basée sur l'effet photoélectronique. Le principe réside dans l'interaction entre un rayon de photons X monoénergétique et l'extrême surface d'un matériau (figure 3). Ce bombardement photonique entraîne l'excitation des électrons des éléments constituant le matériau, et génère ainsi d'autres électrons, appelés photoélectrons. Etant donné que l'énergie de liaison varie avec la nature, l'environnement chimique et l'énergie d'oxydation de l'atome émetteur, l'analyse spectrale de l'émission photoélectronique constitue une analyse permettant de détecter la nature chimique et le degré d'oxydation des éléments présents en extrême surface d'un matériau.

Les analyses XPS ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre Thermo ELECTRON CORPORATION, la source utilisée est la raie $K\alpha$ de l'aluminium d'énergie 1486,6 eV. Le

spectromètre est équipé d'un canon à ions pour effectuer un décapage et permettre un profil en profondeur de concentration atomique.

La sensibilité de détection de cette technique est de l'ordre de 0,1 % atomique.

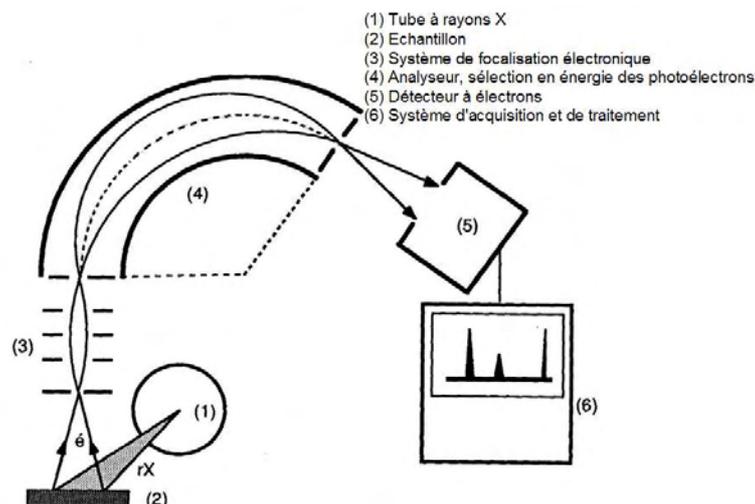


Figure 3: schéma du principe de mesure XPS

3.7. Caractérisation du comportement en corrosion

3.7.1. Techniques électrochimiques

Les caractérisations électrochimiques de l'acier X13VD et des différents systèmes de protection ont été effectuées dans un montage classique comprenant trois électrodes. L'électrode de référence utilisée est une électrode au calomel saturé en KCl. La contre-électrode est une plaque en platine ayant une surface de 8 cm². L'échantillon à étudier constitue l'électrode de travail dont la surface de travail peut varier entre 1 et 3 cm². Les mesures ont été effectuées en milieu aéré à la température ambiante dans une solution corrosive comprenant du chlorure de sodium (NaCl) 0,1 M et du sulfate de sodium (Na₂SO₄) 0,04 M (pH ≈ 6).

3.7.1.1. Suivi du potentiel libre

La chrono-potentiométrie consiste à immerger l'électrode de travail dans un électrolyte et à suivre l'évolution de son potentiel en fonction du temps. L'évolution du potentiel libre de l'électrode de travail, ou potentiel en circuit ouvert (E_{ocp}) est observée, vers son état stationnaire au cours d'une immersion prolongée dans la solution corrosive.

3.7.1.2. Courbes de polarisation

Le tracé des courbes de polarisation anodique et cathodique est réalisé à l'aide d'un potentiostat Radiometer Copenhagen PGP 201, c'est une technique qui consiste à imposer une rampe linéaire de potentiel E à l'électrode de travail et à mesurer sa réponse en courant I . Le balayage en potentiel permet d'obtenir la courbe de polarisation $I = f(E)$ qui est caractéristique des phénomènes électrochimiques se déroulant à l'interface électrode de travail/électrolyte sur la plage de potentiels étudiée. L'utilisation de la densité de courant i ramenée à une surface de 1 cm^2 permet le tracé des courbes $J = f(E)$ comparables, et ainsi d'évaluer les vitesses d'oxydations de différents systèmes.

Pour tous les tests, l'échantillon a été immergé une heure dans l'électrolyte (afin que le système soit stable), puis la différence de potentiel a été appliquée.

3.7.1.3. Chrono-ampérométrie

La chrono-ampérométrie consiste à suivre l'évolution du courant en fonction du temps lorsque le système est soumis à une surtension. Cette technique est intéressante dans le cadre des études sur les inhibiteurs de corrosion, car elle permet d'avoir accès à l'évolution des cinétiques de formation du film selon différentes conditions expérimentales (température, concentration en inhibiteur...).

3.7.1.4. Spectroscopie d'impédance électrochimique conventionnelle

Le spectromètre utilisé lors de cette étude est un Parstat 2270 (Princeton Applied Research). 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 protégé ou non, est plongé dans la solution corrosive et qu'un état stationnaire est atteint, une faible variation sinusoïdale du potentiel autour du potentiel libre est imposée au système, le potentiel s'écrit alors $E = E_0 + \Delta E \sin(\omega t)$, un courant sinusoïdal résultant $I = I_0 + \Delta I \sin(\omega t + \phi)$ est alors mesuré (figure 4). ΔE et ΔI représentent les amplitudes des signaux, E_0 et I_0 les composantes stationnaires, ω la pulsation du signal et enfin ϕ l'angle de déphasage.

L'impédance $Z(\omega)$ correspond alors au rapport E/I :

$$Z(\omega) = E_t / I_t = |Z| \exp(j \varphi)$$

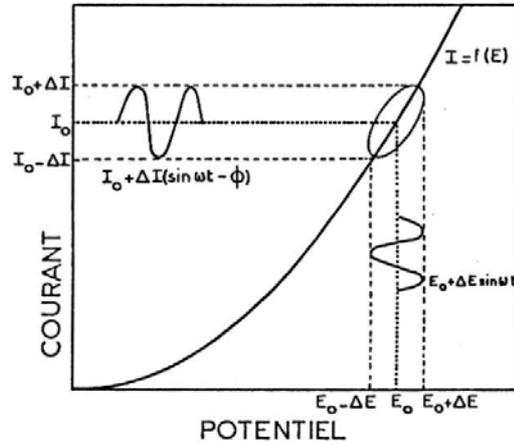


Figure 4: Représentation des conditions électrochimiques sur une courbe courant-potentiel

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

$$(1) \quad Z(\omega) = Z_r(\omega) + j Z_j(\omega)$$

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

$$(3) \quad \varphi = \tan^{-1} Z_j / Z_r$$

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_{corr} d'une amplitude de 30 mV avec 10 points par décade.

Il existe deux représentations des données d'impédance électrochimique : la représentation de Nyquist (figure 5) qui est obtenue en traçant la partie imaginaire de l'impédance en fonction de sa partie réelle, et la représentation de Bode (figure 6) en traçant le module de l'impédance et la phase en fonction de la fréquence. Ces diagrammes complémentaires permettent de déterminer des constantes de temps caractéristiques de différents phénomènes (charge, diffusion...) se produisant à l'interface métal/solution.

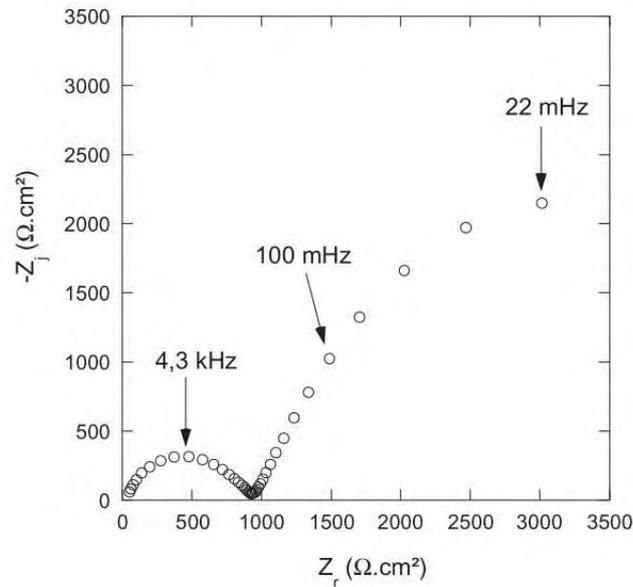


Figure 5: Représentation de Nyquist d'un diagramme de spectroscopie d'impédance électrochimique

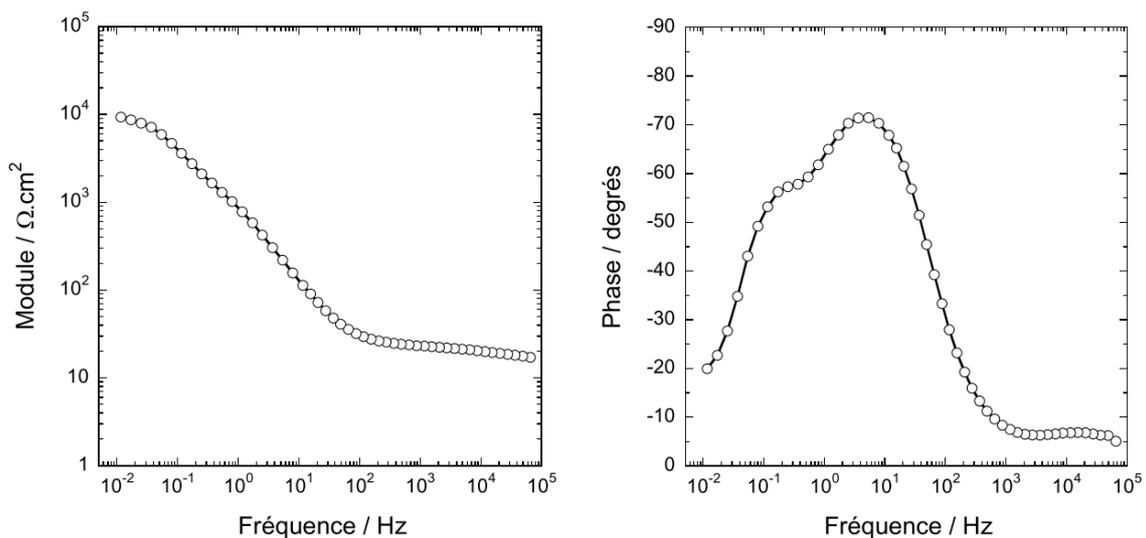


Figure 6: Représentation de Bode d'un diagramme de spectroscopie d'impédance électrochimique

L'impédance d'un système électrochimique, quel qu'il soit, peut être assimilée, par analogie, à une impédance électrique. Chaque phénomène physico-chimique se déroulant à l'interface électrode de travail/électrolyte peut être modélisé par un composant électrique (résistance, condensateur, bobine, etc....) placé en série ou en parallèle avec d'autres composants, constituant un circuit électrique équivalent (figure 7). Ces circuits permettent d'ajuster les spectres d'impédance expérimentaux et d'extraire les paramètres (résistance R, capacité C, inductance L) associés aux phénomènes physico-chimiques. L'analyse de ces paramètres

électriques est particulièrement utile dans la compréhension du système étudié et de son évolution en fonction du temps. Plusieurs auteurs ont utilisé ces outils de modélisation pour attribuer les phénomènes observés à des phénomènes physico-chimiques [1] [2], et déterminer les résistances associées à chaque couche. Lors de cette étude ces outils de simulation ne seront pas mis en œuvre.



Figure 7 : Exemples de circuits équivalents schématisés dans le cas de l'étude de systèmes composés d'un revêtement sol-gel et d'une couche d'oxyde à l'interface entre le revêtement et le substrat.

3.7.1.5. Spectroscopie d'impédance électrochimique locale

La spectroscopie d'impédance électrochimique locale a été utilisée en collaboration avec l'équipe SURF du CIRIMAT pour caractériser les phénomènes physico-chimiques se déroulant localement à la surface de l'électrode de travail. La chaîne de mesure comprend un système à cinq électrodes : une électrode de référence (ECS ou ESS selon les cas), une contre-électrode en platine, l'électrode de travail et une bi-électrode constituée d'une pointe de platine en guise d'électrode inférieure et d'un anneau en platine pour l'électrode supérieure. Les trois premières électrodes sont reliées à une interface électrochimique Solartron 1287 et à un générateur de fréquences et analyseur de fonction de transfert Solartron 1250.

La bi-électrode est connectée à un système de déplacement sur les trois dimensions contrôlé par ordinateur qui permet le balayage de la surface de l'électrode de travail. Elle est reliée à un électromètre qui est lui-même connecté au Solartron 1250. La bi-électrode est un élément clef dans la chaîne de mesure. Elle permet de mesurer la différence de potentiel ΔV_{local} en deux points grâce à l'anneau et la pointe en platine, ceci à proximité d'une source locale de courant provenant de l'électrode de travail comme le montre la figure 8.

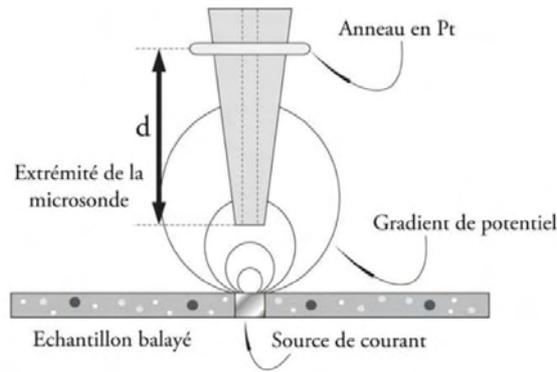


Figure 8: Schéma de l'extrémité de la bi-électrode au voisinage de l'électrode de travail

Connaissant la distance d entre les deux électrodes et la conductivité σ de la solution, il est alors possible de remonter directement au courant local I_{local} émis par la source de courant selon l'équation (4) :

$$(4) \quad I_{\text{local}}(\omega) = (\Delta V_{\text{local}}(\omega) / d) \cdot \sigma$$

Pour que la mesure d'impédance soit possible, il faut que l'électrode de travail soit parallèlement soumise à une perturbation en potentiel ΔE_{global} autour d'un point de polarisation. L'impédance locale z est alors définie comme étant le rapport entre la perturbation extérieure ΔE_{global} et la mesure du courant local ΔI_{local} (5) [3]:

$$(5) \quad z(\omega) = \Delta E_{\text{global}}(\omega) / \Delta I_{\text{local}}(\omega)$$

La mesure $z(\omega)$ dépend de la fréquence appliquée au signal perturbateur. Il en découle deux modes de fonctionnement de la SIEL. Le premier est le mode spectral. Il consiste à positionner la bi-électrode en un point donné de la surface de l'électrode de travail et à tracer un spectre d'impédance en balayant une large gamme de fréquences comme pour les diagrammes obtenus en SIE conventionnelle. Le second mode d'utilisation que nous avons utilisé, permet d'obtenir une cartographie de la surface de l'électrode au-dessus d'une zone sélectionnée. Les cartographies mesurées peuvent représenter le module de l'impédance locale $|z|$ ou celui de l'admittance $|y| = 1 / |z|$. Dans l'ensemble des mesures effectuées avec la SIEL, le signal perturbateur en potentiel est de type sinusoïdal et le point de polarisation est le potentiel de corrosion E_{corr} . L'amplitude de perturbation appliquée au système est variable

mais demeure élevée dans la majorité des cas ($> \pm 40$ mV). La distance d entre les deux électrodes composant la bi-électrode est de 2,4 mm.

3.7.2. Tenue au brouillard salin (selon la norme ISO 9227)

Les tests de tenue au brouillard salin, consistent en une attaque corrosive accélérée par un brouillard salin artificiel constitué d'une solution de NaCl à 5% massique, de pH neutre, dans des conditions précises de température et de pression. La solution est pulvérisée dans une enceinte fermée, récupérée par des collecteurs puis filtrée et réutilisée. L'intensité du brouillard salin est telle que chaque surface horizontale de 80 cm^2 doit recueillir 2 ± 1 mL de solution corrosive par heure. La validation d'un test de corrosion accélérée se fait par contrôle visuel. L'ouverture quotidienne de l'enceinte est autorisée par la norme pour une observation journalière des échantillons.

3.8. Caractérisations mécaniques

3.8.1. Nano-sclérométrie

Les essais de nanorayure sont réalisés avec un Nano Scratch Tester de la marque CSM Instruments (figure 9). Cet instrument est dédié à la caractérisation des propriétés mécaniques de surfaces sur films minces et revêtements, telles que les propriétés d'adhésion, de fracture ou de déformation des matériaux. L'appareil de nano-rayage peut être utilisé sur des revêtements organiques et inorganiques de dureté faible ou importante. Les substrats étudiés peuvent être de tous types, alliages métalliques, verre ou matériaux organiques.

La technique repose sur la réalisation d'une rayure sur un échantillon en déplacement sous un indenteur en diamant, ici un indenteur sphéro-cônnique de rayon de sphère $2 \mu\text{m}$. L'indenteur est placé en contact avec la surface sous une charge constante, progressive ou incrémentale. L'altération du dépôt peut être observée optiquement en fonction de la charge imposée. Cette analyse optique est corrélée aux informations des différents capteurs positionnés sur le système : capteur de frottement et profondeur de pénétration. La figure 10 schématise un essai de nano-rayage.

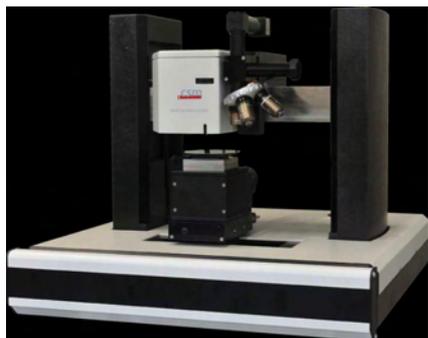


Figure 9: Nano-Scratch Tester CSM

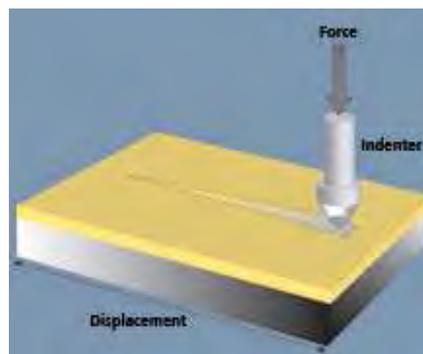


Figure 10: Schéma de la méthode de nano-rayage

A la suite de la rayure, les différents paramètres enregistrés permettent de visualiser sur un graphique les courbes de force normale, de profondeur de pénétration sous charge et de profondeur de pénétration résiduelle en fonction de la longueur de la rayure et de la force tangentielle. La différence entre ces deux profondeurs de pénétration n'est autre que le retour élastique du revêtement. Lors de l'exploitation des résultats d'un test de nano-rayage, nous nous intéressons à trois charges critiques exercées par la pointe en diamant (en mN) caractéristiques de l'adhérence du revêtement au substrat [4] [5] et notées respectivement :

CCO : Charge à laquelle, la rayure devient visuelle au microscope optique et qui correspond au début de la déformation plastique du revêtement sol-gel.

CC1 : Charge à laquelle apparaissent des chevrons le long de la rayure et qui correspond au début de rupture fragile du revêtement sol-gel.

CC2 : Charge à laquelle apparaissent des écailles le long de la rayure et qui correspond au début la délamination du revêtement sol-gel.

Les différentes charges critiques indiquant le changement de mécanisme de l'essai de nano-rayage sont illustrées sur la figure 11.

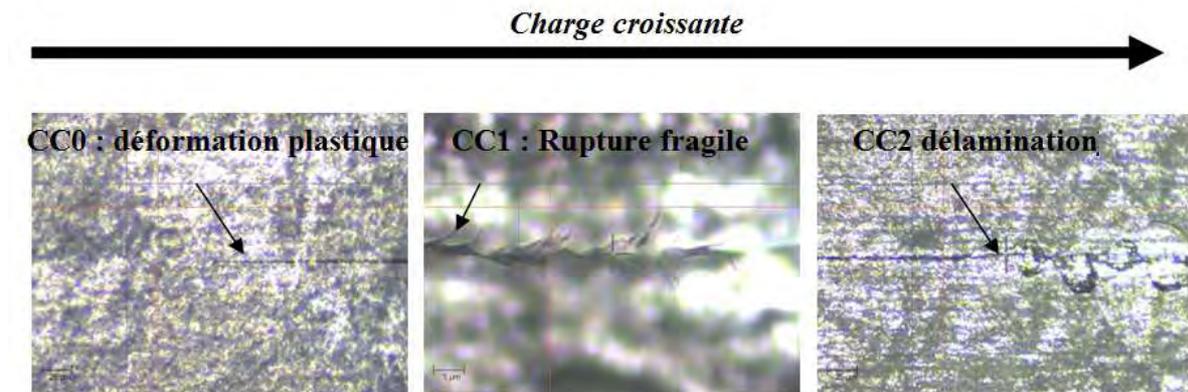


Figure 11: micrographies optiques des charges critiques durant un essai de nano rayage

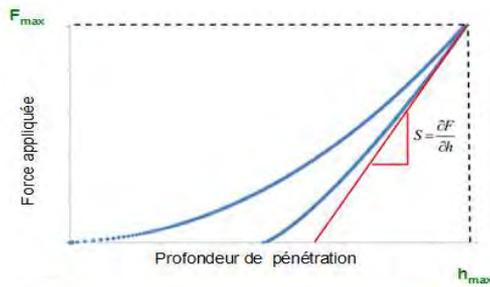
3.8.2. Nano-indentation

La technique d'indentation est largement répandue dans le domaine de la caractérisation des matériaux. Elle consiste tout d'abord à enfoncer la pointe d'un indenteur de géométrie bien définie sur la surface d'un échantillon, en appliquant une charge croissante, perpendiculairement à la surface de l'échantillon ; c'est l'étape de charge. Lorsque la force normale atteint la valeur maximum souhaitée, cette dernière est réduite, lors de l'étape de décharge, jusqu'à l'obtention d'une relaxation partielle ou totale du matériau, laissant ou non à la surface une empreinte rémanente.

La nano-indentation diffère de la macro-indentation et de la micro-indentation puisqu'on ne s'intéresse plus, dans ce cas, à une empreinte rémanente mais à l'évolution de la force normale en fonction de la profondeur de pénétration. A tout moment de l'analyse, la position relative de l'indenteur par rapport à la surface de l'échantillon est contrôlée par le biais de capteurs capacitifs différentiels.

Pour chaque cycle de charge et décharge, la force appliquée est exprimée en fonction de la position de l'indenteur correspondante. Les courbes résultantes fournissent les données spécifiques sur les propriétés mécaniques du matériau. Des modèles sont employés pour tirer de ces données des valeurs caractéristiques telles que la raideur de contact (notée S), l'aire de contact, la dureté et le module élastique (figure 12). Le modèle utilisé lors de ces travaux repose sur la méthode d'Oliver & Pharr [6], qui décrit la partie supérieure de la courbe de décharge. L'indenteur utilisé est un indenteur Berkovich modifié. Les tests de nano-indentation ont été réalisés en appliquant une charge maximale de 100 mN, avec une vitesse de $10 \mu\text{N}\cdot\text{min}^{-1}$ et en respectant une pause de 10 secondes avant la décharge. Ainsi, en choisissant une valeur de charge maximale préalablement définie, il est possible de

s'affranchir de l'influence des caractéristiques et de la topographie du substrat. Trois essais ont été réalisés pour chaque échantillon afin d'avoir une valeur moyenne représentative.



Aire de contact A_c pour un indenteur berkovich

$$A_c = 24,56 \cdot h_c^2$$

$$h_c = h_{\max} - \varepsilon \cdot \frac{F_{\max}}{S}$$

Détermination de la dureté :

$$H = \frac{F_{\max}}{A_c}$$

Détermination du module :

$$S = \frac{\partial F}{\partial h} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot E_r \cdot \sqrt{A_c}$$

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} + \frac{1 - \nu^2}{E}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} E_r = \text{module réduit.} \\ E_i = \text{module de l'indenteur} \\ E = \text{module de l'échantillon} \\ \nu = \text{coefficient de Poisson} \end{array} \right.$$

Figure 12: Analyses des résultats de nano-indentation suivant la méthode d'Oliver & Pharr

-
- [1] H. Wang, R.Akid, *Corr. Sci.* 50 (2008) 1142-1148
- [2] K. Joncoux-Chabrol, J.P. Bonino, M.J. Menu, M. Gressier, N. Pébère, *Surf. Coat. Tech.* 206 (2012), 2884–2891
- [3] I. Frateur, V.M.W. Huang, M. E. Orazem, N.Pebère,, B.Tribollet, V.Vivier, *Electrochimica Acta*, 53(2008)7386-7395
- [4] F. Bondioli, R. Taurino, A.M. Ferrari, *J. Colloid Interface Sci.* 334 (2009), 195-201
- [5] A. Kupicka, *Prog. Org . Coat.* 46 (2003), 32
- [6] W.C. Oliver, G.M. Pharr *J. Mater. Res.* 19 (2004), 3-20

**Chapitre III : Investigations sur la
nature de l'inhibiteur de corrosion et
la formulation du sol en vue de la
protection de l'acier inoxydable
X13VD**

1. Matériau de l'étude : Acier inoxydable X13VD

1.1. Généralités

Le substrat utilisé au cours de cette étude est l'acier martensitique X13VD laminé, fourni par la société Aubert&Duval, partenaire du projet ARCAM. Les échantillons se présentent sous forme de plaques de dimensions 50mm x 25mm x 1mm, dont la composition du lot utilisé, est indiquée dans le tableau 1. Un traitement thermique spécifique lui est appliqué avec une trempe suivie d'un revenu en fonction des caractéristiques finales désirées.

<i>Elément</i>	C	Cr	Ni	Mo	Va	Fe
<i>% mol</i>	0,12	11,5	2,50	1,60	0,30	balance

Tableau 1 : Composition chimique de l'acier inoxydable martensitique X13VD

1.2. Influence de la préparation de surface

Avant le dépôt des revêtements hybrides par trempage-retrait, il est nécessaire d'effectuer une préparation de surface adaptée à l'acier X13VD. Une gamme de dégraissage-décapage permettra, en le mettant à nu, d'homogénéiser et activer sa surface afin d'accroître sa réactivité, sa mouillabilité et l'ancrage du sol au moment du retrait. Profitant de l'expérience d'Aubert&Duval, nous avons mis en œuvre une préparation de surface de type industriel dont le protocole, en deux étapes, est présenté sur la figure 1. Tout d'abord un dégraissage alcalin est nécessaire pour éliminer les traces de graisse et d'huile. Une deuxième étape consistant à effectuer un décapage chimique dans un bain dit « fluonitrique », où l'acide nitrique joue le rôle de support fortement acide dissolvant les calamines et passivant le métal de base, tandis que l'acide fluorhydrique, lui, joue le rôle de complexant des ions Fe^{3+} et Cr^{3+} [1] [2]. Sur la figure 2, où sont présentées les observations en microscopie électronique à balayage (MEB) de la surface de l'acier X13VD avant et après la préparation de surface, nous remarquons que cette étape permet d'éliminer les oxydes et zones écrouies de reprints de matière, tout en révélant la présence de grains de forme aciculaire ou « aiguilles », caractéristiques de la microstructure de l'acier martensitique. Les observations par interférométrie en lumière blanche (figure 3) nous ont permis d'évaluer la rugosité moyenne R_a du substrat avant (0,31

μm) et après préparation de surface ($0,42 \mu\text{m}$). Notons que cette augmentation de rugosité reste néanmoins modérée et ne devrait pas contrarier le bon recouvrement du substrat par le revêtement hybride dont l'épaisseur visée est de plusieurs microns. Les mesures d'angles de contact (eau/substrat) réalisées sur la surface de l'acier X13VD avant et après préparation de surface, font apparaître une diminution de celui-ci de 110 à 72° , témoin d'un accroissement de la mouillabilité du métal et laissant envisager, au moment du retrait, un meilleur ancrage d'un sol majoritairement aqueux, sur le substrat métallique.

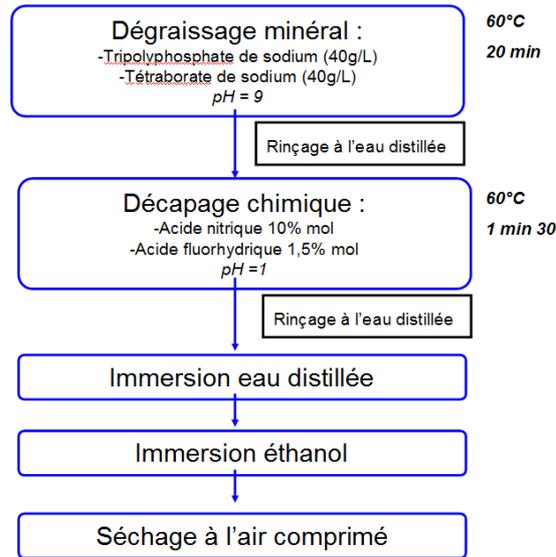


Figure 1: Protocole de préparation de surface employé sur l'acier inoxydable X13VD

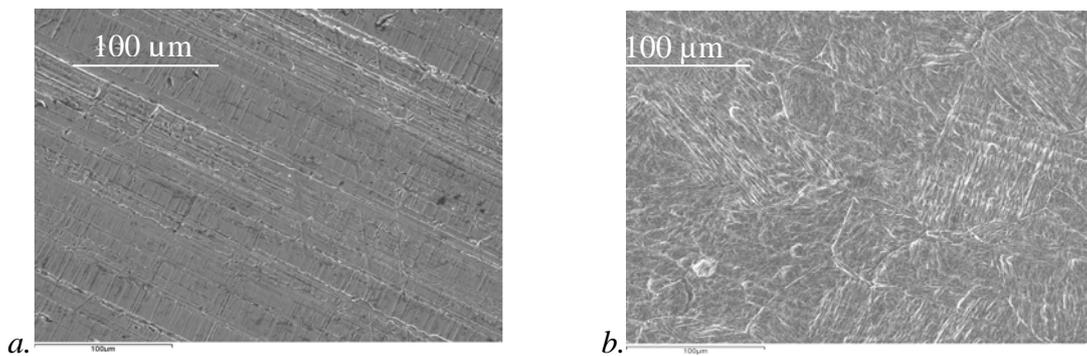


Figure 2: Micrographies MEB de l'acier inoxydable X13VD avant (a.) et après préparation de surface (b.)

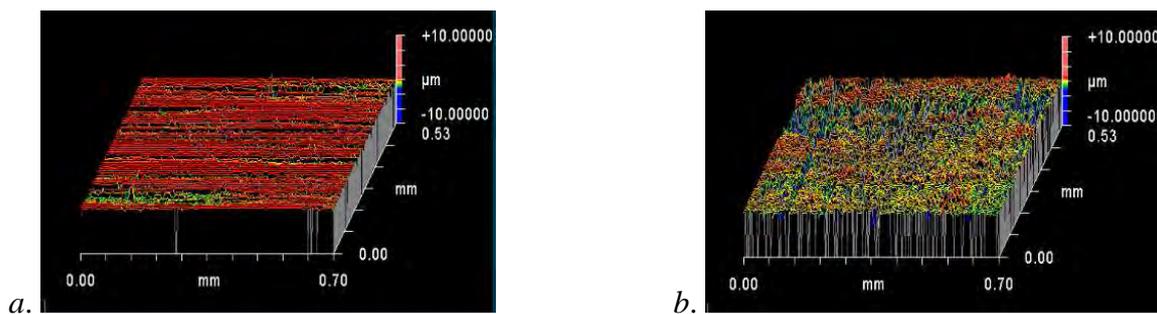


Figure 3: Clichés d'interférométrie en lumière blanche de l'acier inoxydable X13VD avant (a.) et après préparation de surface (b.)

Une analyse chimique de la surface de l'acier inoxydable martensitique X13VD a été réalisée par spectroscopie de photo-électrons X (XPS) avant et après préparation de surface sur le substrat afin de déterminer l'influence de cette préparation. Pour s'affranchir de la contamination de surface engendrée par la présence d'hydrocarbures, un léger décapage à l'argon a été préalablement réalisé pendant une durée de 10 secondes. Nous nous sommes particulièrement intéressés à l'analyse des éléments métalliques fer et chrome ainsi que leurs oxydes et hydroxydes associés. Les graphiques présentés sur les figures 4 et 5 montrent les zooms des spectres XPS du fer et du chrome avant et après préparation de surface. Nous distinguons après déconvolution, le fer, à l'état métallique, mais également l'hydroxyde FeO(OH) et les différents oxydes Fe₂O₃, FeO et Fe₃O₄. Pour le chrome, outre sa mise en évidence à l'état métallique, l'hydroxyde Cr(OH)₃ et les oxydes CrO₂ et Cr₂O₃ sont présents en surface de l'acier inoxydable. Le tableau 2 indique le pourcentage atomique de chaque espèce métallique, oxyde ou hydroxyde, présente en surface avant et après les étapes de dégraissage et de décapage. La préparation de surface a permis d'augmenter la quantité du fer métallique en surface de l'acier (0,8 → 4 % at.) au détriment de ses différents oxydes et hydroxydes dont les pourcentages atomiques ont diminué hormis pour Fe₃O₄ (3,9 → 4,2 % at.). La quantité de chrome métallique présente en surface a légèrement augmenté (0,1 → 0,7 % atomique) comme la quantité de ses différents oxydes et hydroxydes, ceci atteste que la préparation de surface a permis d'éliminer de manière préférentielle les oxydes et hydroxydes de fer en surface de l'acier inoxydable et d'y enrichir de manière simultanée les oxydes et hydroxydes de chrome.

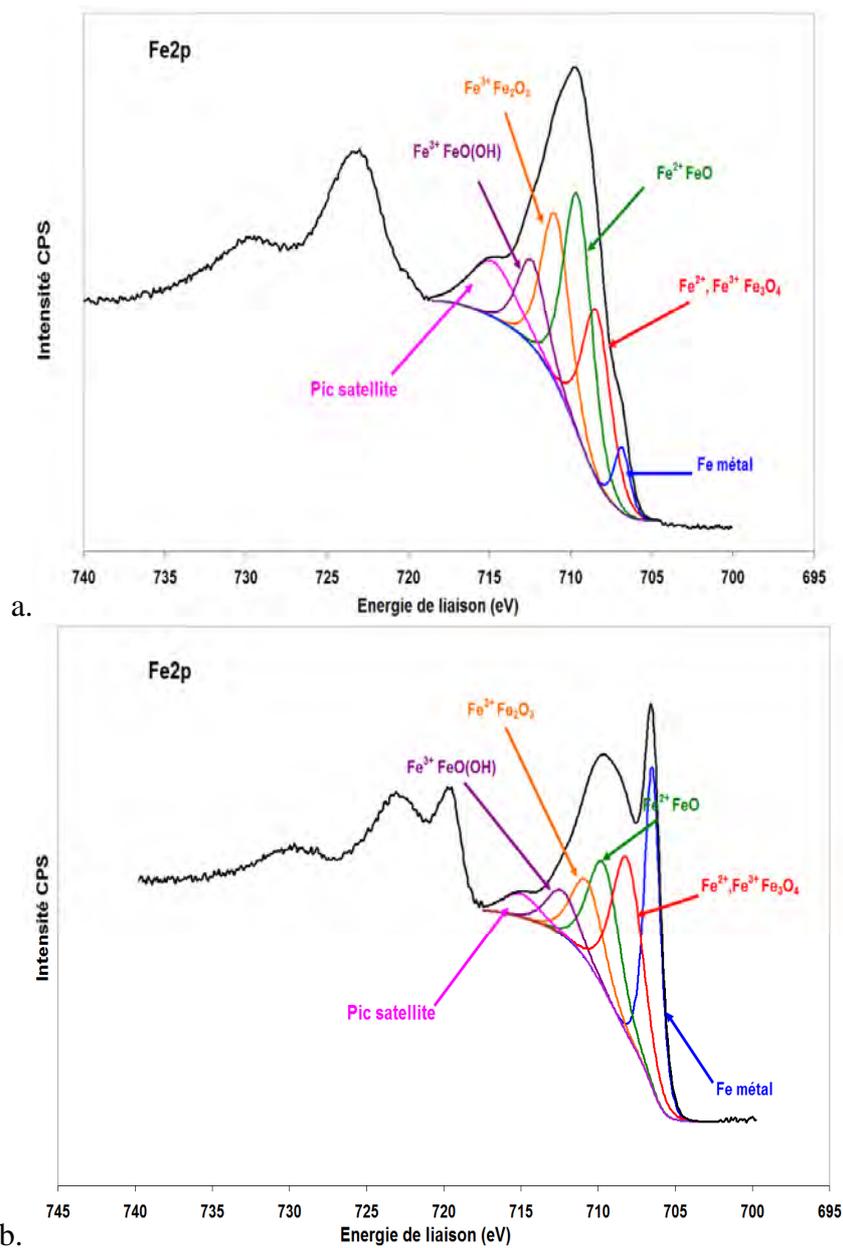


Figure 4 : Spectres XPS de l'Acier X13VD : zoom sur Fe2p avant (a.) et après préparation de surface (b.)

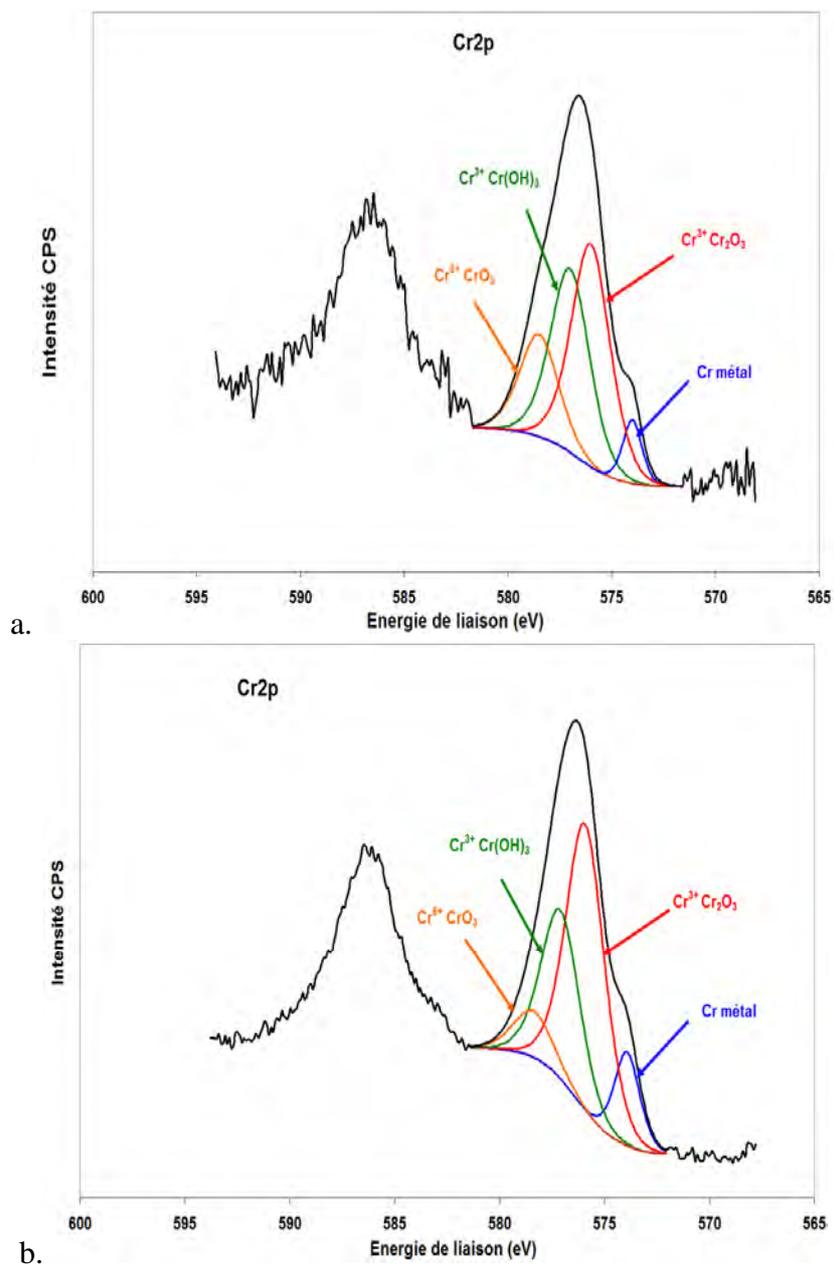


Figure 5 : Spectres XPS de la surface de l'acier X13VD : zoom sur Cr2p avant (a.) et après préparation de surface (b.)

	<i>Avant préparation de surface</i>	<i>Après préparation de surface</i>
<i>% atomique Fe métal</i>	0,8	4
<i>% atomique Fe₃O₄</i>	3,9	4,2
<i>% atomique Fe₂O₃</i>	5,5	3
<i>% atomique FeO</i>	3,9	1,9
<i>% atomique FeO(OH)</i>	2	1,1
<i>% atomique Cr métal</i>	0,1	0,7
<i>% atomique Cr₂O₃</i>	0,9	4,2
<i>% atomique Cr(OH)₃</i>	0,8	1,9
<i>% atomique CrO₃</i>	0,4	1,1

Tableau 2 : Pourcentages atomiques des différentes formes de Cr et Fe en surface de l'acier X13VD déterminés par XPS avant et après préparation de surface

1.3. Comportement en corrosion de l'acier X13VD

La première étape de cette étude du comportement en corrosion a consisté à caractériser le substrat non revêtu afin d'établir une référence du comportement en corrosion des substrats en acier inoxydable martensitique X13VD. Nous avons tracé, pour cela, la courbe de polarisation électrochimique $\text{Log } J = f(E)$ de l'acier immergé dans une solution corrosive ($\text{NaCl}=0,1\text{M} + \text{Na}_2\text{SO}_4=0,04\text{M}$) utilisée par les différents partenaires du projet ARCAM, les ions chlorures jouant le rôle d'espèces agressives, les sulfates servant eux à l'augmentation de la conductivité du milieu corrosif. Cette courbe présentée sur la figure 6, nous renseigne sur le domaine de potentiel dans lequel l'alliage est dit passif (domaine de passivité) et sur les densités de courants correspondantes mais également sur le potentiel de piqûration de la couche passive formée sur l'échantillon ; (augmentation brutale de la densité de courant).

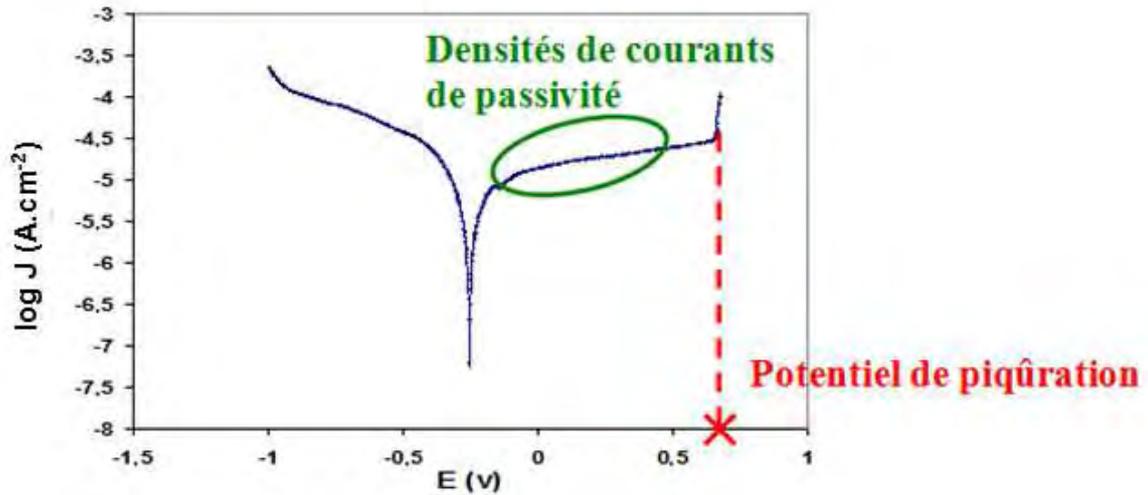


Figure 6 : Courbe de polarisation $\text{Log } J = f(E)$ X13VD dans NaCl (0,1M) + Na_2SO_4 (0,04 M) (V/ECS)

Il a également été tracé des courbes de polarisation électrochimique $J = f(E)$, en effectuant un balayage du potentiel dans le sens positif à partir de -1000 mV (domaine cathodique) jusqu'à l'obtention d'un courant anodique de 2 mA. Dès ce courant atteint, il est effectué une inversion du sens de balayage en potentiel (sens négatif) afin d'enregistrer l'évolution du courant après initiation de la piqûration de l'échantillon. La diminution du courant sera, dans ce domaine de potentiel, caractéristique de l'aptitude à la repassivation de l'alliage après piqûration. Nous pouvons voir sur le graphique de la figure 7, une boucle électrochimique caractéristique de ce type de mesure où sont mis en évidence les phénomènes de piqûration et de repassivation de l'acier X13VD en solution corrosive et leurs potentiels correspondants. Afin de se placer dans des conditions de reproductibilité suffisantes, il a été choisi de considérer les valeurs de potentiels d'apparition de la première piqûre et de repassivation de celle-ci aux points d'intersection entre la courbe et une droite horizontale située à $J = 50 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ (balayage « aller » : lecture de E_{piq} ; balayage « retour » : lecture de E_{repass}). On estime qu'à partir de cette valeur de J , le processus de corrosion est amorcé lors de la montée en potentiel ou quasi repassivé lors du balayage retour [3].

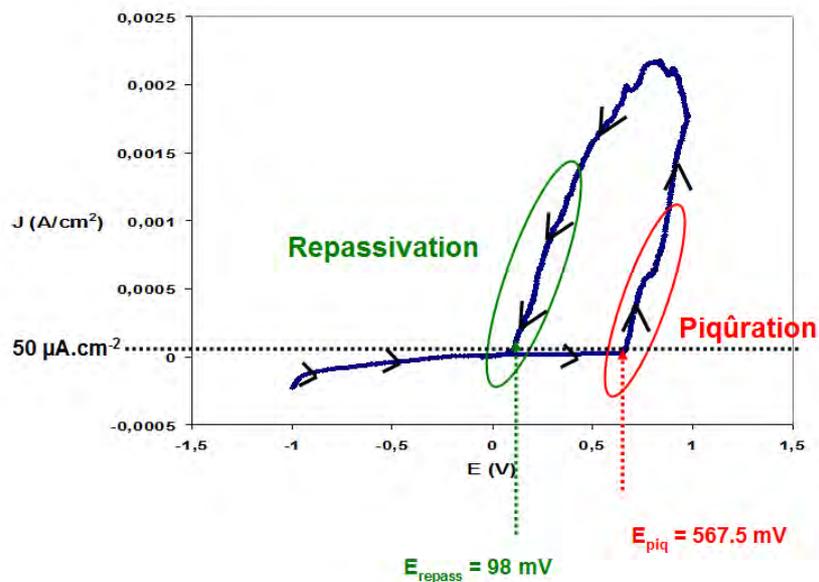


Figure 7 : Boucle électrochimique de polarisation $J = f(E)$ X13VD dans NaCl (0,1M) + Na_2SO_4 (0,04 M) (V/ECS)

Les diagrammes de Bode obtenus par Spectrométrie d'Impédance Electrochimique (SIE) après différents temps d'immersion de l'acier X13VD en solution corrosive (1 h \rightarrow 24 h) sont présentés sur la figure 8. Nous pouvons remarquer sur le graphique où apparaît l'évolution de l'angle de phase θ en fonction du logarithme de la fréquence, deux constantes de temps (à 10 Hz (MF) et à 10^{-1} Hz (BF)). Celle située à moyenne fréquence MF est indépendante du temps d'immersion alors que la constante de temps basse fréquence BF est de plus en plus marquée lorsque le temps d'immersion augmente jusqu'à se stabiliser au-delà de 15 h. D'après la littérature [4] [5], la constante de temps MF est attribuée au phénomène de transfert de charge alors que celle BF est corrélée aux réactions d'oxydoréduction qui ont lieu dans la couche passive de l'acier. Le second graphique, module d'impédance en fonction du logarithme de la fréquence montre l'augmentation de celui-ci à faible fréquence (10 mHz) traduisant l'augmentation de la résistance globale à la corrosion du système avec le temps d'immersion en solution corrosive. Cette amélioration peut être attribuée à la formation et à la croissance d'une couche d'oxyde stable dans le milieu qui passive le substrat.

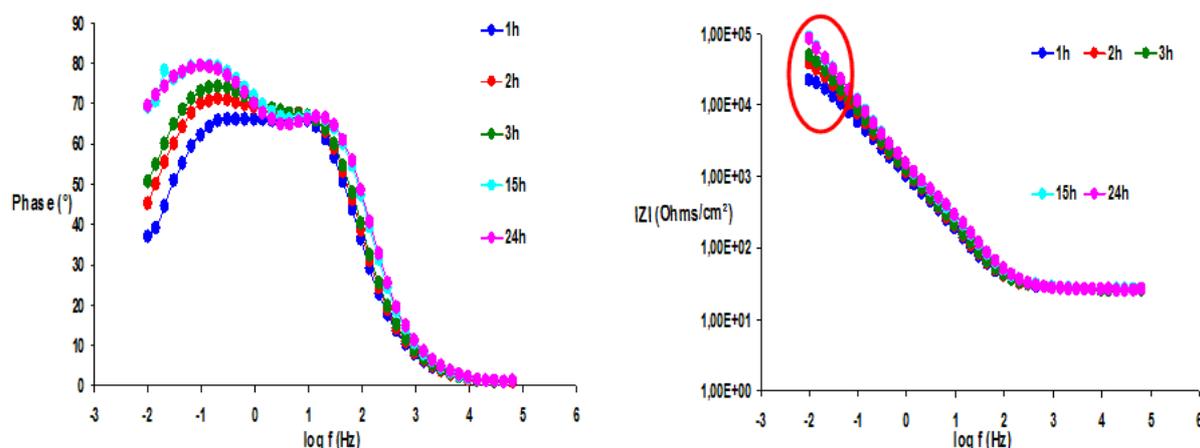


Figure 8 : Courbes SIE, diagramme de Bode X13VD dans NaCl (0,1M) + Na_2SO_4 (0,04 M) à différents temps d'immersion

2. Etude de la performance des inhibiteurs de corrosion introduits en solution corrosive sur l'acier X13VD

2.1. Evaluation des propriétés inhibitrices du $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$

Rappelons que les performances inhibitrices du cérium en milieu corrosif ont été étudiées dans de nombreux travaux (*Chapitre I. 2.5.3.2.*) qui ont démontré une efficacité significative pour différents substrats. Nous avons donc choisi d'évaluer les performances du nitrate de cérium en tant qu'inhibiteur de corrosion de l'acier inoxydable martensitique X13VD, objet de cette étude.

2.1.1. Etude de la piqûration et de la repassivation

Pour différentes quantités d'inhibiteur $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ hexahydraté introduites en solution corrosive, nous avons tracé des courbes de polarisation électrochimique $J = f(E)$ de l'acier X13VD (figure 9). Rappelons, qu'il s'agit à partir d'un potentiel de -1000mV d'effectuer un balayage dans le sens positif pour caractériser le potentiel d'amorçage de la piqûre suivi d'une inversion du sens de balayage du potentiel (vers les valeurs plus cathodiques) pour caractériser le phénomène de repassivation. Précisons également que, quelle que soit la

concentration en inhibiteur, le pH de l'électrolyte corrosif a été ramené à 6 à l'aide de soude (NaOH) diluée afin de s'affranchir de la variation introduite par le rajout de nitrate de cérium.

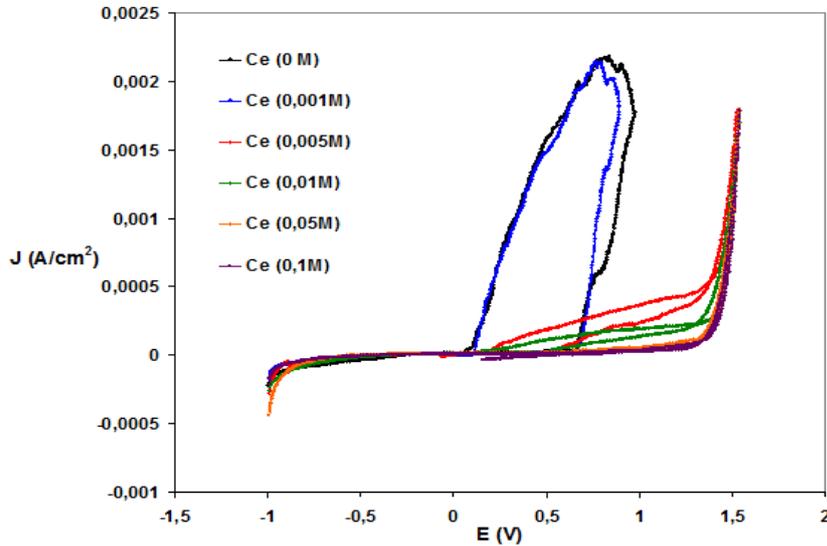


Figure 9: Boucles électrochimiques de polarisation $J = f(E)$ X13VD dans NaCl (0,1M) + Na_2SO_4 (0,04 M) avec différentes teneurs en $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ (V/ECS)

Les graphiques de la figure 10 a) et b) nous montrent l'évolution des potentiels de piqûration (E_{piq}) et de repassivation (E_{repass}) correspondant à une valeur de densité de courant de $50 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ en fonction de la concentration en cérium dans la solution corrosive. Nous observons que E_{piq} évolue peu dans le domaine de concentrations en cérium [0-0,01M], puis augmente considérablement entre 0,01 et 0,05M et semble se stabiliser progressivement jusqu'à 0,1 M. Ceci traduit donc une extension du domaine de potentiel dans lequel l'acier demeure passif dans le milieu corrosif (piqûre retardée). Nous observons également que E_{repass} augmente progressivement avec la teneur en inhibiteur dans la solution corrosive qui montre donc que la repassivation de l'acier inoxydable X13VD est d'autant plus rapide que la quantité de sel de cérium introduite dans le milieu corrosif est importante.

Parallèlement, la figure 11 nous présente les micrographies optiques de l'acier X13VD après la boucle de polarisation électrochimique dans l'électrolyte ne comportant aucun inhibiteur et dans celui contenant une concentration en cérium de 0,01 M. Nous distinguons facilement la différence de taille de piqûre entre les deux échantillons, celle de l'acier dans la solution corrosive sans inhibiteur possède un diamètre supérieur à $100 \mu\text{m}$ alors que celle de l'acier en contact avec le cérium est nettement plus faible avec un diamètre moyen d'environ $20 \mu\text{m}$.

Ces observations illustrent ici l'effet lié à la présence de nitrate de cérium dans la solution corrosive sur le développement d'une piquure de corrosion.

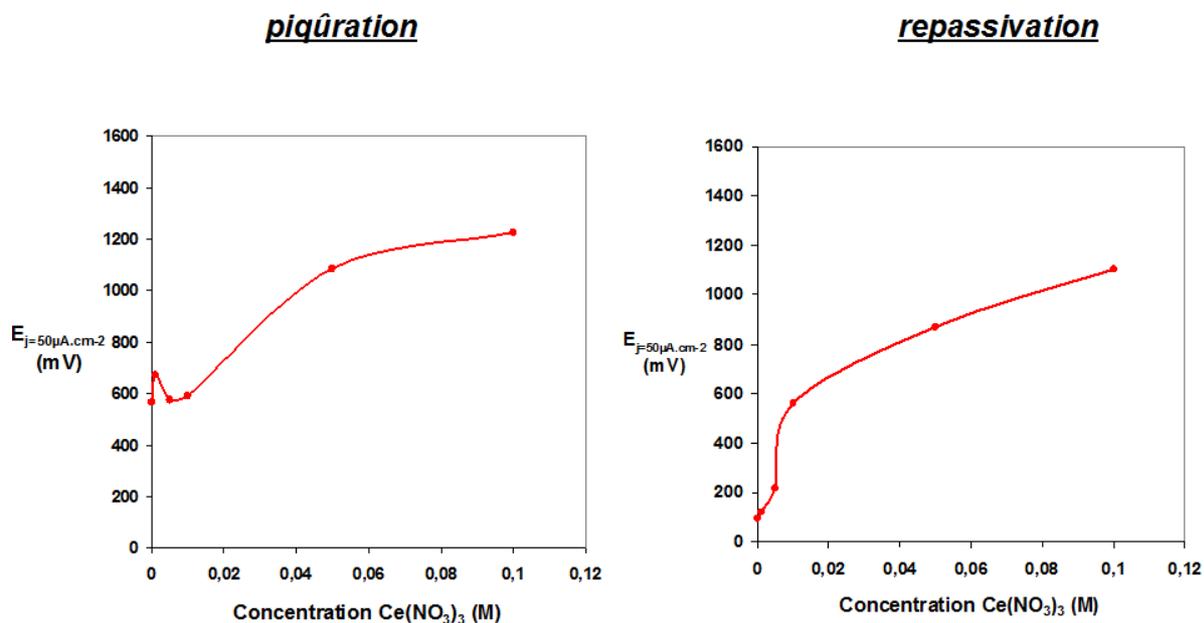


Figure 10: Evolution du potentiel de piqûration (E_{piq}) et de repassivation (E_{repass}) de l'acier X13VD en fonction de la teneur de $Ce(NO_3)_3$ en solution corrosive (mV/ECS)

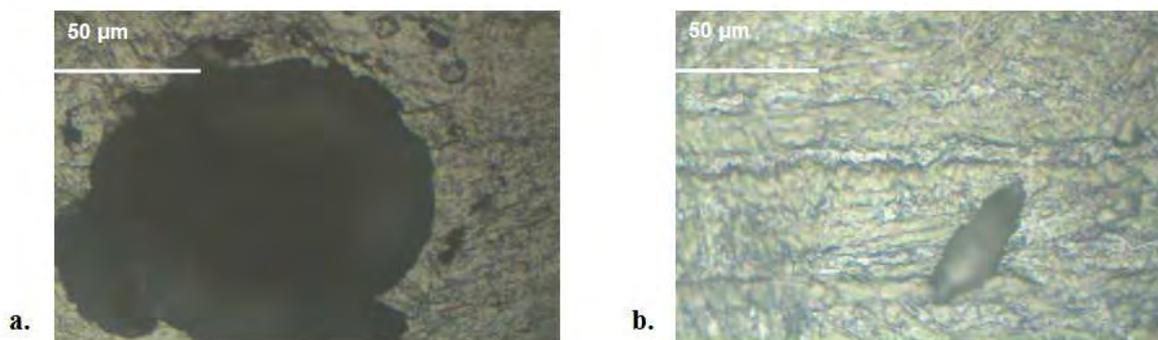


Figure 11: Micrographies optiques de l'acier X13VD après le test électrochimique de boucle de polarisation dans $NaCl$ (0,1M) + Na_2SO_4 (0,04 M) exempté d'inhibiteur (a.) et avec $Ce(NO_3)_3$ 0,01 M (b.)

2.1.2. Etude du temps d'apparition de la piqûration à potentiel imposé

Nous avons ensuite réalisé une étude consistant à suivre l'apparition de la piqûration en fonction du temps de l'acier X13VD maintenu à un potentiel fixe situé dans le domaine de passivité ($E=500mV$) pendant 3600s. Quelle que soit la concentration en inhibiteur dans la

solution corrosive, ce potentiel se situe dans le domaine passif de l'acier sans pour autant être trop éloigné de la valeur du potentiel de début de piqûration. Sur le graphe de la figure 12, où est tracée l'évolution de la densité de courant en fonction du temps, deux zones distinctes ont été observées. Une première, dans laquelle la diminution de la densité de courant avec le temps, témoigne de la passivation progressive de l'acier, et une deuxième, au cours de laquelle la densité de courant augmente rapidement en raison de la piqûration de celui-ci. Ces deux zones permettent de définir le temps de piqûration (t_{piq}).

Dans le tableau 2, sont reportés les temps de piqûration de l'acier X13VD en solution corrosive contenant différentes concentrations en $Ce(NO_3)_3$, le temps de piqûration augmente avec la concentration en inhibiteur et la concentration au-delà de laquelle aucune piqûration n'apparaît est de 0,01 M. Dans le cas d'une concentration de 0,01 M en nitrate de cérium, dont la courbe caractéristique est présentée sur la figure 13.a, il est intéressant d'observer (zoom figure 13.b) que des débuts de piqûration caractérisés par l'accroissement du courant sont instantanément limités par une repassivation. Ce phénomène de dépassivation/repassivation pourrait être attribué à la formation à l'interface acier-milieu corrosif, d'un composé stable dans ce milieu.

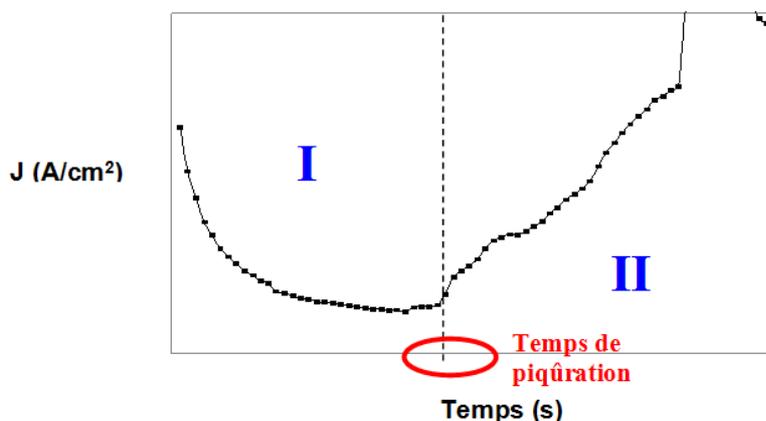


Figure 12: Détermination du temps de piqûration à partir des courbes chrono-ampérométriques $J=f(t)$ à potentiel fixe

Concentration $Ce(NO_3)_3$ (M)		0	0,001	0,005	0,01	0,05	0,1
Temps de piqûration	Moy (s)	87	79	162	>3600	>3600	>3600
	σ (s)	6	11	28	/	/	/

Tableau 3 : Temps de piqûration lorsque $E_{imposé} = 500mV$ de l'acier X13VD en solution corrosive à différentes teneurs en $Ce(NO_3)_3$

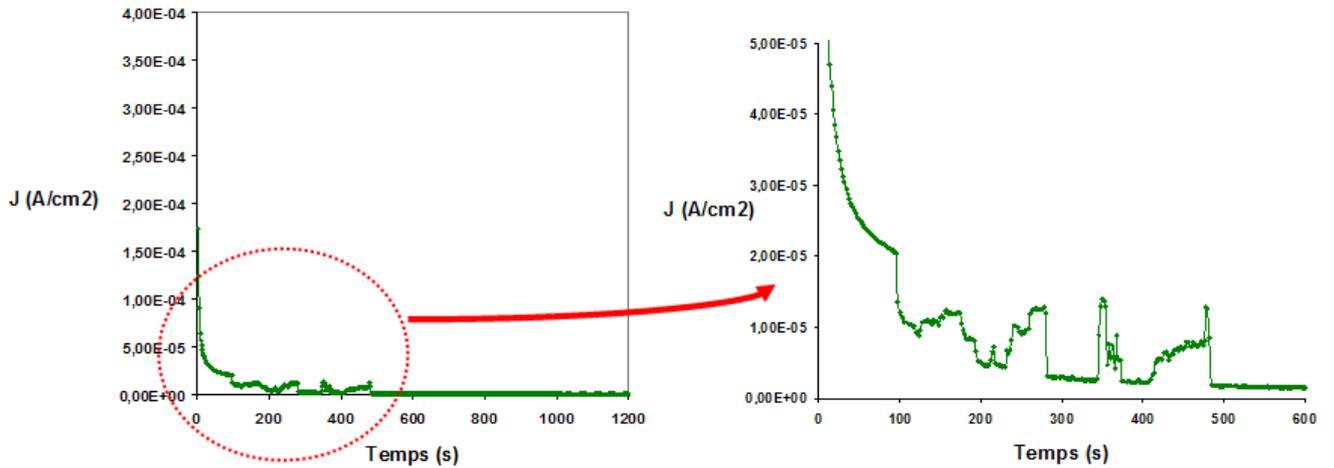


Figure 13 : Evolution de la densité de courant avec le temps à $E_{imposé} = 500 \text{ mV}$ de l'acier X13VD en solution corrosive + $Ce(NO_3)_3$ 0,01 M

2.1.3. Etude par SIE de l'effet du temps d'immersion de l'acier en solution corrosive

Les mesures par spectroscopie d'impédance électrochimique ont été réalisées sur l'acier nu immergé dans la solution corrosive contenant différents teneurs en cérium et pour différents temps d'immersion. Le graphique de la figure 14 présente l'évolution du module d'impédance à basse fréquence (10 mHz) c'est à dire de la résistance globale du système en fonction du temps d'immersion de l'acier en solution corrosive pour trois concentrations différentes (0, 0,01 et 0,1 M). Nous pouvons observer que pour le temps d'immersion le plus faible de 1 h, les différents modules d'impédance possèdent des valeurs très proches, il est donc difficile de démontrer un éventuel effet inhibiteur du cérium quelle que soit sa teneur dans le milieu chloruré. Cependant en fonction du temps d'immersion, le module d'impédance, c'est à dire la résistance globale du système, augmente et ce, de manière nettement plus importante pour les aciers immergés dans les solutions corrosives contenant le cérium. Aussi, après 336 h (2 semaines) d'immersion, la résistance globale du système s'élève jusqu'à environ 320000 Ohms.cm⁻² dans la solution corrosive contenant Ce 0,1 M alors qu'elle n'atteint que 180000 Ohms.cm⁻² dans la solution corrosive seule. Ce résultat montre donc que lorsque de faibles perturbations électriques sont imposées au système (acier + électrolyte corrosif) comme c'est le cas par spectroscopie d'impédance électrochimique, l'effet inhibiteur du cérium n'est pas immédiat mais se développe avec le temps d'immersion.

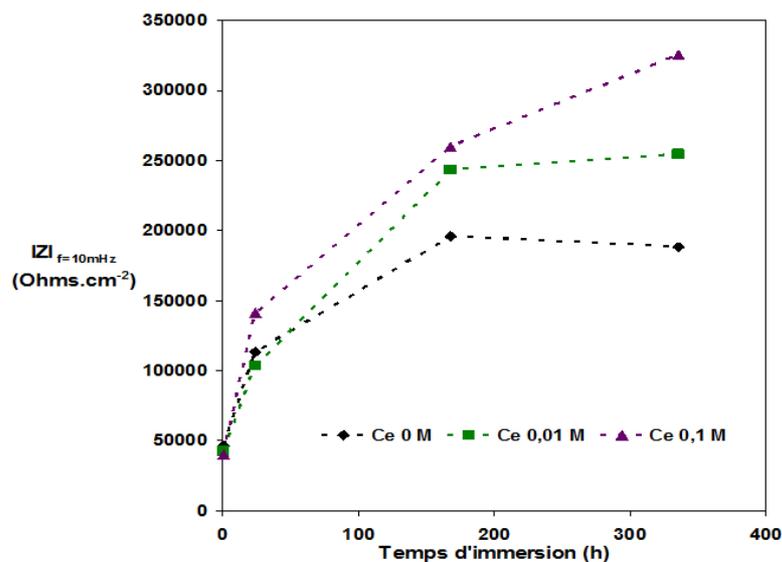


Figure 14: Evolution du module basse fréquence (10 mHz) en fonction du temps d'immersion de l'acier en solution corrosive contenant différentes concentrations de $Ce(NO_3)_3$

2.2. Evaluation des propriétés inhibitrices du Na_2MoO_4

Comme nous avons pu le préciser dans l'étude bibliographique (*Chapitre I. 2.5.3.2.*), les molybdates ont fait l'objet de plusieurs travaux visant à étudier leurs propriétés inhibitrices vis-à-vis de la corrosion par piqûres des aciers doux ou inoxydables, ce qui nous a amenés à étudier ici les performances du molybdate de sodium Na_2MoO_4 dans le cas de l'acier inoxydable X13VD afin de les comparer à celles du nitrate de cérium évaluées précédemment.

Les tests électrochimiques ont été réalisés sur l'acier X13VD immergé en solution corrosive contenant différentes concentrations en Na_2MoO_4 (0 à 0,1M). Les boucles électrochimiques ($J=f(E)$) tracées et reportées sur la figure 15 permettent d'identifier les phénomènes de piqûration et de repassivation de l'acier et de relever leurs potentiels respectifs à $J= 50 \mu A.cm^{-2}$. Les figures 16.a et 16.b montrent l'évolution des potentiels de piqûration ($E_{piq.}$) et de repassivation ($E_{pass.}$) en fonction de la concentration de molybdates en solution corrosive et ces résultats sont comparés à ceux obtenus précédemment avec le cérium. Nous pouvons noter que pour les différentes concentrations en molybdates dans le milieu corrosif, l'acier inoxydable possède des potentiels de piqûration et de repassivation supérieurs à ceux relevés en présence de cérium et à teneurs identiques, ce qui tend à démontrer une meilleure efficacité des molybdates vis-à-vis de l'acier X13VD.

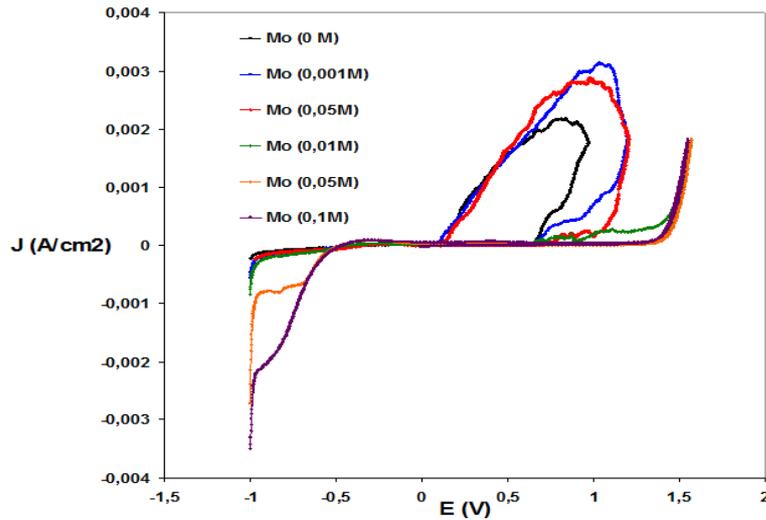


Figure 15: Boucles électrochimiques de polarisation $J = f(E)$ X13VD dans NaCl (0,1M) + Na_2SO_4 (0,04 M) avec différentes teneurs en Na_2MoO_4 (V/ECS)

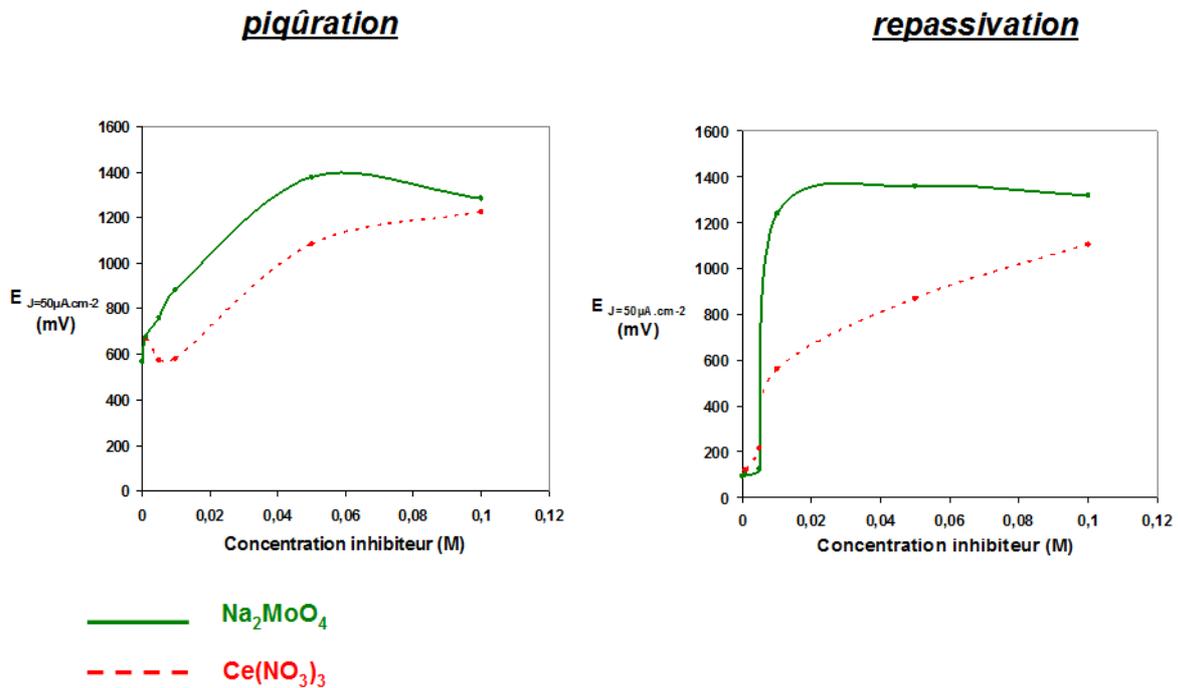


Figure 16: Evolution (a) du potentiel de piqûration E_{piq} et (b) de repassivation E_{repass} de l'acier X13VD en fonction de la teneur de Na_2MoO_4 en solution corrosive (mV/ECS)

La figure 17 nous présente les micrographies optiques de l'acier X13VD (après la boucle de polarisation électrochimique) obtenues dans la solution corrosive sans inhibiteur et dans celle contenant 0,01 M de molybdate. Alors que la taille de la piqûre de l'acier immergé dans la solution corrosive sans inhibiteur atteint un diamètre de 100 μm , il n'apparaît pas par microscopie optique, de piqûre pour l'échantillon immergé dans la solution contenant les molybdates. Sur cette même micrographie, une irisation bleutée apparaît en surface de

l'échantillon, vraisemblablement induite par la formation d'une couche protectrice à l'origine de l'inhibition des piqûres de corrosion de l'acier. Ceci pourrait résulter de la formation du polymolybdate après acidification locale à l'amorce d'une piqûre comme cela a été évoqué dans le chapitre bibliographique [6] [7] [8].

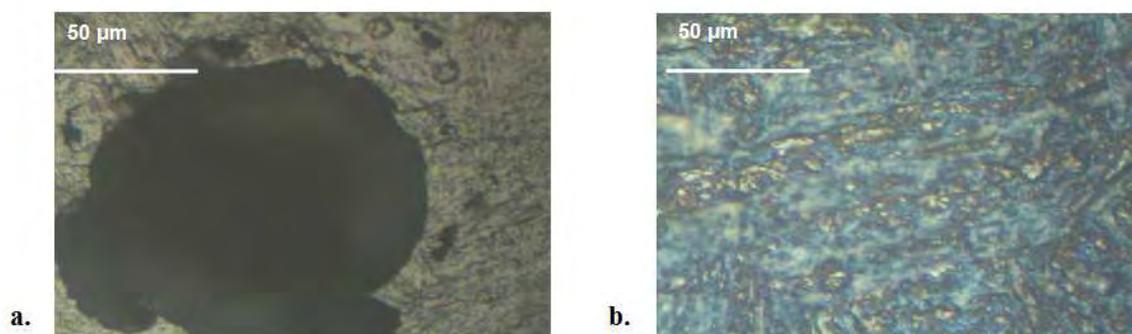


Figure 17: Micrographies optiques de l'acier X13VD après le test électrochimique de boucle de polarisation dans NaCl (0,1M) Na₂SO₄ (0,04 M) exempte d'inhibiteur (a.) et avec Na₂MoO₄ 0,01 M

Les mesures de temps de piqûration de l'acier à potentiel imposé de 500 mV ont été réalisées pour différentes concentrations de Na₂MoO₄ en solution corrosive et sont reportées dans le tableau 4. Le temps de piqûration reste stable aux alentours de 100s jusqu'à une concentration en inhibiteur de 0,01 M dans l'électrolyte puis au delà de 0,05 M, aucune piqûre n'apparaît après 1 heure d'immersion.

Concentration Na ₂ MoO ₄ (M)		0	0,001	0,005	0,01	0,05	0,1
Temps de piqûration	Moy (s)	87	92	112	103	>3600	>3600
	$\sigma(s)$	6	18	34	21	/	/

Tableau 4 : Temps de piqûration $E_{imposé} = 500mV$ de l'acier X13VD en solution corrosive à différentes teneurs en Na₂MoO₄

Pour compléter cette étude, comme pour celle menée avec le cérium, des mesures par spectroscopie d'impédance électrochimique ont été réalisées sur l'acier nu immergé dans la solution corrosive avec différentes teneurs en molybdates et pour différents temps d'immersion. Le graphique de la figure 18 présente l'évolution de la résistance globale du système (module d'impédance à basse fréquence) en fonction du temps d'immersion de l'acier dans des solutions corrosives contenant différentes concentrations en inhibiteur (0, 0,01 et 0,1M). Par comparaison avec les résultats obtenus précédemment avec le cérium, un

résultat apparaît surprenant puisque pour la concentration de 0,01 M, la résistance globale au cours du temps est moins élevée que dans la solution chlorée exempte d'inhibiteur. On constate cependant, que celle-ci augmente de façon importante pour la concentration en molybdate dans l'électrolyte de 0,1 M, pour atteindre les valeurs les plus élevées.

En conclusion et contrairement au $Ce(NO_3)_3$ pour lequel l'effet inhibiteur se développe au cours du temps, pour les faibles concentrations de Na_2MoO_4 ($\leq 0,01$ M) en solution corrosive, l'inhibition n'est pas avérée lorsque de faibles perturbations électriques sont imposées à l'acier comme par spectroscopie d'impédance électrochimique ou à potentiel imposé de 500 mV. Cet inhibiteur paraît donc plus actif, lorsque le système est soumis à des perturbations électrochimiques plus agressives comme nous avons pu le voir précédemment lors du tracé des boucles électrochimiques.

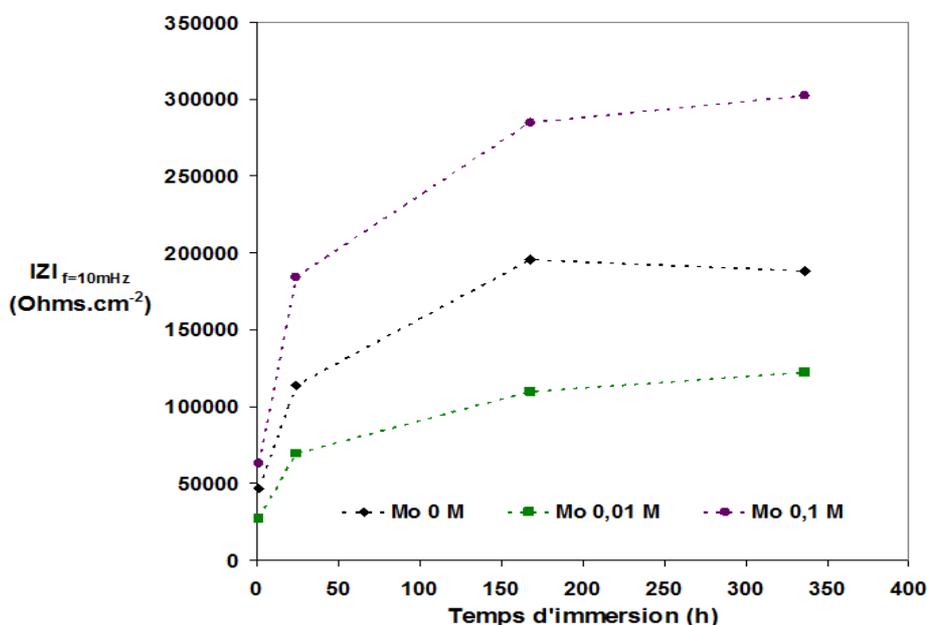


Figure 18: Evolution du module basse fréquence (10 mHz) en fonction du temps d'immersion de l'acier en solution corrosive contenant différentes concentrations de Na_2MoO_4

3. Elaboration et caractérisation de revêtements hybrides obtenus par voie sol-gel

Au cours de cette étude, deux systèmes hybrides ont été formulés et mis en œuvre pour évaluer leur protection vis-à-vis de l'acier X13VD. Un premier système majoritairement alcoolique est composé d'une « base méthacrylate » et un deuxième, majoritairement aqueux est constitué d'une « base époxy ».

3.1. Elaboration et caractérisation d'un revêtement hybride « base méthacrylate »

3.1.1. Elaboration du revêtement

De nombreux travaux de la littérature font état d'études menées sur des sols « base méthacrylate » et mis en œuvre par dip-coating pour réaliser des revêtements protecteurs sur substrats de zinc, d'aluminium ou d'acier [9] [10] [11].

Le sol retenu dans notre étude contient, deux précurseurs alcoxydes silicés dont les formules développées sont présentées sur la figure 19 : le tétraéthyl-orthosilicate ou TEOS (Acros-157810010), purement inorganique, et le 3-(triméthoxysilyl)propyl-méthacrylate ou MAP (Acros-216551000) présentant une fonction organique méthacrylate. Rappelons que cette dernière a pour avantage de former un liant organique entre les clusters inorganiques silicés formés dans le sol. Elle apporte ainsi des propriétés rhéologiques particulières qui permettent d'une part l'entraînement d'un film de sol lors de l'étape de retrait et d'autre part une flexibilité suffisante permettant de compenser les contraintes engendrées par la polymérisation et le départ simultané du solvant. Néanmoins, ce sol présente une viscosité assez faible [2-3 mPa.s] limitant ainsi l'épaisseur des revêtements finaux, nous avons donc choisi d'introduire dans la formulation un agent plastifiant à savoir le polyéthylène glycol (PEG 35000g.mol⁻¹) présent dans de nombreux travaux [12] [13] [14], dans le but d'augmenter la viscosité du sol à environ 8 mPa.s et donc d'améliorer l'effet barrière anti-corrosion du revêtement hybride. La formulation de ce sol est donnée dans le tableau 5

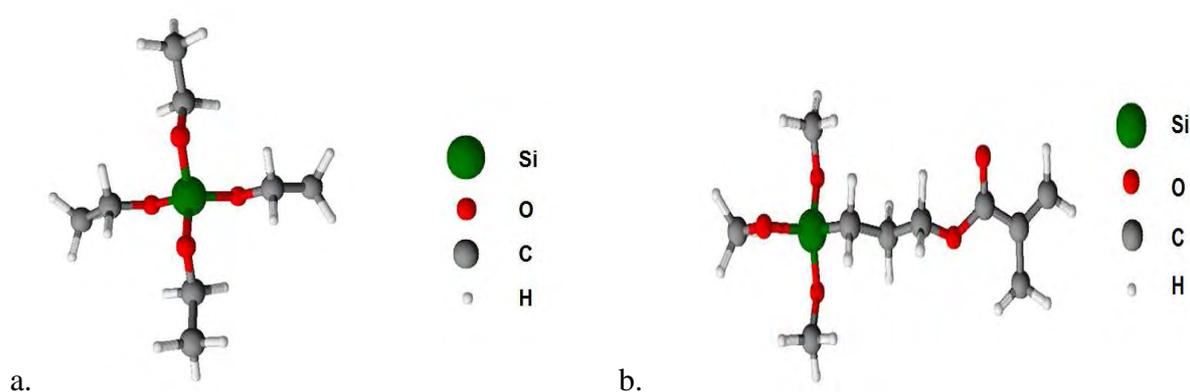


Figure 19: Formule développée des molécules du TEOS (a.) et du MAP (b.)

<i>Produit</i>	<i>Abréviation</i>	<i>Formule brute</i>	<i>Concentration (mol.L⁻¹)</i>
Ethanol absolu	EtOH	C ₂ H ₅ OH	10,327
Tétraethyl-orthosilicate	TEOS	C ₈ H ₂₀ O ₄ Si	1,000
3-triméthoxysilyl)propyl méthacrylate	MAP	C ₁₀ H ₂₀ O ₅ Si	0,125
Eau déminéralisée	H ₂ O	H ₂ O	7,875
Polyéthylène glycol	PEG 35000	C ₂ H ₄ O	0,02

Tableau 5 : Formulation du sol « base méthacrylate »

Après préparation du sol, un temps de maturation de 24 heures doit être respecté afin de d'obtenir un degré d'avancement suffisant des réactions d'hydrolyse et de condensation [15]. Il peut alors être déposé sur le substrat par dip-coating à température ambiante et à une vitesse de retrait contrôlée. Le dépôt est ensuite séché dans une étuve à 90 °C pendant 1 heure.

3.1.2. Caractérisations du revêtement

Les mesures d'épaisseur des revêtements ont été réalisées à l'aide d'un appareil à induction magnétique : le dualscope, et une épaisseur moyenne de 1,3 µm (+/-0,6 µm) a été obtenue. Dans le but d'accroître celle-ci et d'améliorer le taux de recouvrement du substrat, deux dépôts successifs peuvent être effectués avec un traitement thermique intermédiaire entre chaque dépôt. L'épaisseur moyenne obtenue est, dans ce cas, de 3,2 µm (+/-0,4 µm). L'effet d'un double dépôt peut également être évalué par des mesures de prise de masse. Elle est de 368 µg.cm⁻² (+/- 37 µg.cm⁻²) pour le revêtement monocouche et de 653 µg.cm⁻² (+/-29 µg.cm⁻²) pour le revêtement bicouche, rendant donc corrélables ces mesures de prises de masse aux mesures d'épaisseurs de couche réalisées précédemment par induction magnétique.

La figure 19 présente les micrographies MEB du revêtement « base méthacrylate » déposé sur l'acier inoxydable X13VD, en une seule couche (a.) et en 2 couches (b.). Pour le dépôt monocouche, il est encore possible d'observer la microstructure du substrat martensitique en raison de la faible épaisseur du dépôt et de la transparence électronique. Pour le revêtement le plus épais réalisé à partir de deux couches successives, la microstructure de l'acier est plus difficilement observable, nous remarquons néanmoins l'apparition de fissures en surface du

revêtement pouvant être dues à des contraintes internes générées lors du traitement thermique de séchage.

Pour ces revêtements hybrides et plus spécifiquement pour le revêtement bicouche plus épais, il est possible d'observer une certaine ondulation de surface, qui montre que ce dépôt ne nivelle pas correctement la topographie de l'acier voire la duplique.

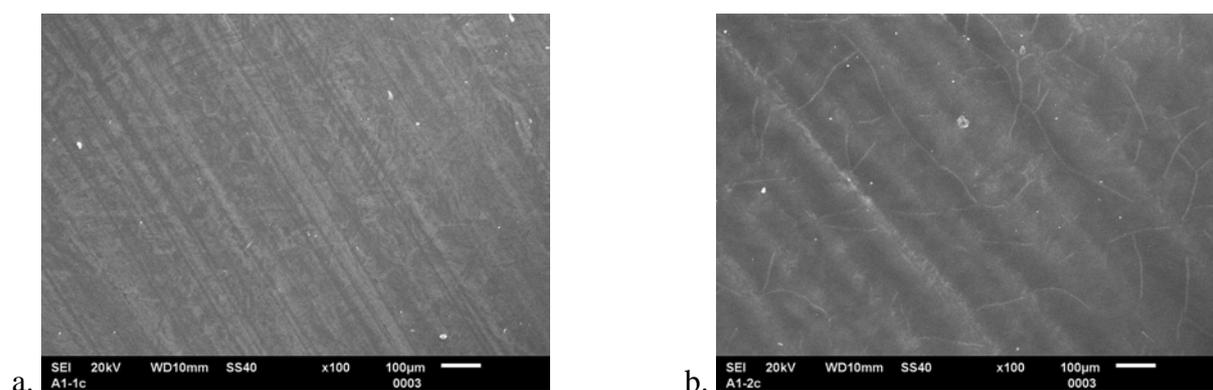


Figure 20: Micrographies MEB du revêtement sol-gel «base méthacrylate» déposé sur l'acier X13VD 1 couche (a.) et 2 couches (b.)

En ce qui concerne l'évaluation topographique, la figure 21 présente les images d'interférométrie en lumière blanche de l'acier inoxydable X13VD après préparation de surface, et du revêtement hybride « base méthacrylate » monocouche et bicouches. Les mesures de rugosité sont reportées dans le tableau 6 accompagnées des mesures d'angle de contact effectuées sur le dépôt, permettant d'estimer l'hydrophobicité de celui-ci. Comme nous l'avons déjà observé par microscopie électronique, le fait de déposer le revêtement hybride « base méthacrylate » (mono ou bicouches) ne permet pas de limiter la rugosité du substrat métallique qui était d'environ $0,4 \mu\text{m}$, puisque celle-ci est quasiment multipliée par 2 ($0,8 \mu\text{m}$). Nous pouvons néanmoins constater que le fait de réaliser un second dépôt accroît légèrement le caractère hydrophobe du revêtement hybride, l'angle de contact eau/dépôt augmente, dans ce cas, de 55 à 61° .

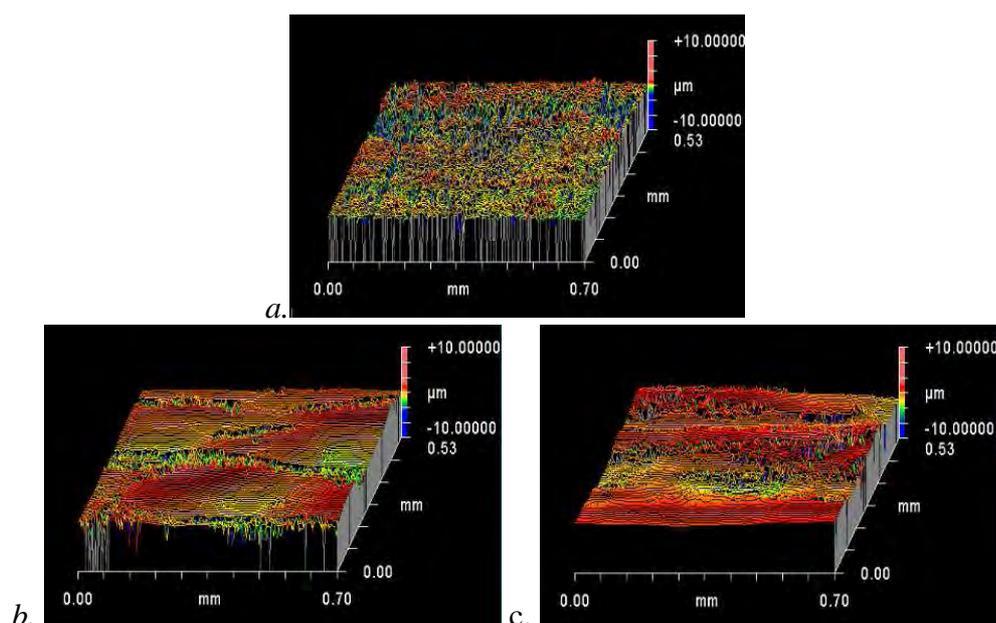


Figure 21: Images d'interférométrie en lumière blanche de l'acier inoxydable X13VD après préparation de surface (a.), dépôt «base méthacrylate» 1 couche (b) et dépôt «base méthacrylate» 2 couches (c)

	Dépôt «base méthacrylate» (1 couche)	Dépôt «base méthacrylate» (2 couches)
Rugosité moyenne Ra (μm)	0,8 +/- 0,3	0,8 +/- 0,2
Angle de contact (eau/dépôt) (°)	55 +/- 3	61 +/- 2

Tableau 6 : Mesures de rugosité de surface et d'angle de contact (eau/dépôt) des dépôts «base méthacrylate»

Des caractérisations mécaniques des revêtements « base méthacrylate » ont ensuite été réalisées par nano-sclérométrie couplée à des observations au microscope optique comme cela a été présenté précédemment (*chapitre II.3.8.1.*), dans le but de caractériser l'adhérence du revêtement sur le substrat X13VD. Le diagramme en barre de la figure 22 présente et compare les différentes charges critiques CC0 (déformation plastique), CC1 (rupture fragile) et CC2 (délamination du revêtement) pour les revêtements « base méthacrylate » (mono ou bicouche). Le revêtement bicouches présente des charges critiques plus élevées que le revêtement monocouche notamment pour ce qui concerne la rupture fragile (CC1) et la délamination (CC2), qui démontrent que la présence du deuxième dépôt tend à améliorer l'adhérence du revêtement hybride au substrat. L'augmentation observée du travail

d'adhésion du revêtement est certainement due à l'augmentation de l'épaisseur de couches, phénomène déjà observé dans la littérature [16] [17] [18].

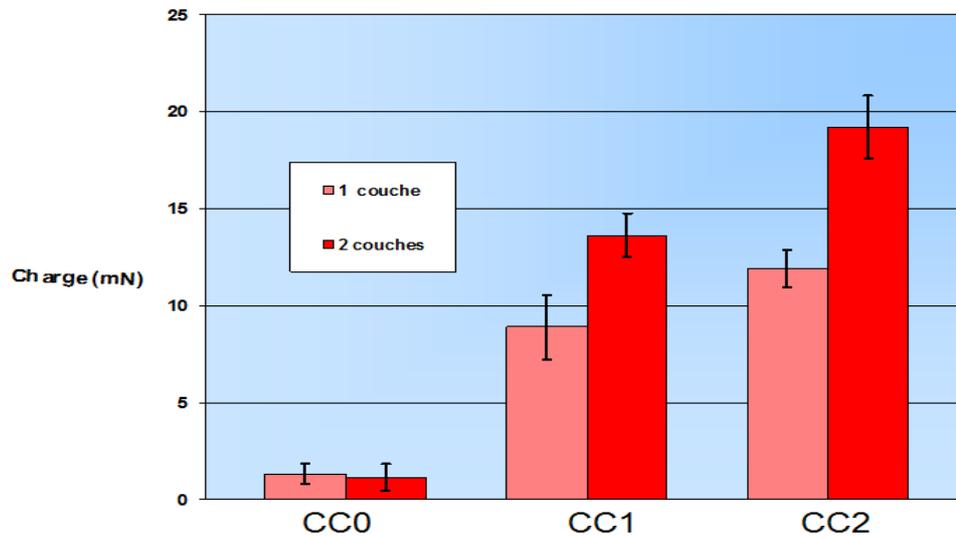


Figure 22 : Charges critiques mesurées par nano-sclérométrie pour les dépôts «base méthacrylate» (1 et 2 couches)

Des tests de nano-indentation ont permis de calculer les valeurs de module d'élasticité et de dureté des revêtements « base méthacrylate » (1 et 2 couches) et sont présentés dans le tableau 7. Les valeurs proches obtenues quel que soit le nombre de couches, montrent que le substrat n'interfère pas sur la mesure et que seul le revêtement hybride est sollicité. Il est donc difficile de distinguer une quelconque influence de la seconde couche.

		«base méthacrylate» 1 couche	«base méthacrylate» 2 couches
E (GPa)	Moy	2,1	2,2
	σ	0,1	0,2
Hv (Vickers)	Moy	254	275
	σ	9	7

Tableau 7 : Valeurs de module d'Young et de dureté obtenues après test de nano-indentation du dépôt «base méthacrylate» (1 et 2 couche)

Les comportements en corrosion des dépôts « base méthacrylate » (1 et 2 couches) ont été tout d'abord étudiés par polarisation électrochimique classique. Les courbes de polarisation de ces deux dépôts sont représentées sur la figure 23 et comparées au comportement du substrat X13VD non revêtu. Elles indiquent que les densités de courants anodiques dans le domaine de passivité sont nettement diminuées par la présence d'un dépôt monocouche et que cette

diminution est largement accentuée pour le dépôt bicouche (environ un facteur 10 par rapport au substrat nu). Cela traduit donc que la deuxième couche augmente l'effet barrière. Pour la suite de l'étude en corrosion par spectroscopie d'impédance électrochimique il a été choisi de caractériser uniquement le revêtement bicouche.

Les diagrammes de Bode (figure 24) obtenus par SIE nous renseignent sur le comportement en corrosion du revêtement bicouche après 1 heure et 24 heures d'immersion en solution corrosive que nous comparons à celui de l'acier non revêtu. Après 1 heure d'immersion, nous distinguons sur le graphique représentant l'évolution de l'angle de phase θ en fonction de la fréquence, l'apparition d'une constante de temps à haute fréquence qui est caractéristique de l'effet barrière du revêtement et d'une constante de temps à basse fréquence qui est attribuable à la formation d'une couche de passivation à l'interface substrat/revêtement. Cela signifie qu'au cours de la première heure d'immersion, l'électrolyte pénètre déjà dans la couche hybride pour atteindre le substrat et réagir avec lui. Nous pouvons donc à l'aide du second graphique représentant l'évolution du module de l'impédance $|Z|$ en fonction de la fréquence, discriminer la tenue en corrosion, puisque celle-ci est d'autant plus grande que le module est élevé. Ainsi d'un point de vue des propriétés anticorrosion, le revêtement « base méthacrylate » présente, après une heure d'immersion, une meilleure résistance à la corrosion que le substrat X13VD non revêtu mais après 24 heures d'immersion, la passivation naturelle de l'acier X13VD dans l'électrolyte corrosif, offre une résistance à la corrosion supérieure à celle du revêtement hybride « base méthacrylate ».

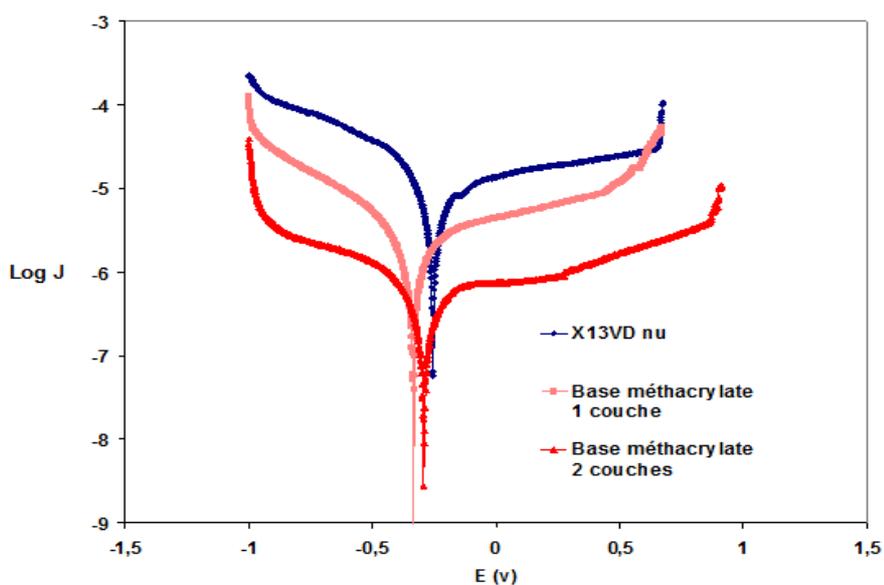


Figure 23: Courbe de polarisation $\text{Log } J = f(E)$ X13VD, dépôt «base méthacrylate» (1 et 2 couches) dans NaCl (0,1M) $\text{Na}_2 \text{SO}_4$ (0,04 M) (0,04 M) (V/ECS)

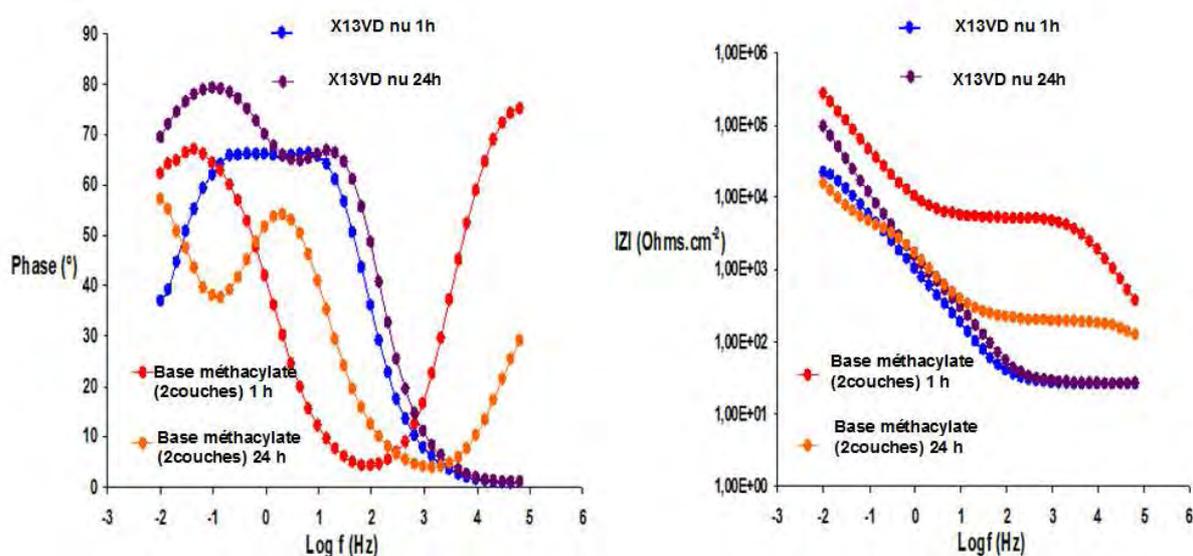


Figure 24: Courbes SIE, diagramme de Bode X13VD, dépôt «base méthacrylate» (2 couches) dans NaCl (0,1M) + Na₂SO₄ (0,04 M) immersion 1 h et 24 h

3.2. Elaboration et caractérisation d'un revêtement hybride « base époxy »

3.2.1. Elaboration du revêtement

Comme nous l'avons rapporté précédemment (*cf* Chapitre I.4.6.2.2), de nombreux travaux, ont été menés sur des sols « base époxy » [19] [20], et depuis quelques années, plusieurs études menées au CIRIMAT ont également porté sur ces formulations [21] [22]. Ce procédé sol-gel en phase majoritairement aqueuse, permet de mettre en oeuvre un film hybride transparent avec de très bonnes caractéristiques mécaniques, telles que la tenue à l'abrasion, l'adhérence ou la dureté, et qui possède l'avantage de pouvoir être appliqué sur une large gamme de substrats (métalliques et polymères), notamment par la technique de dip-coating. Contrairement à la majorité des formulations proposées, dans lesquelles la forte proportion d'alcool est nécessaire et la quantité d'eau ajoutée doit être contrôlée pour limiter la réactivité des alcoxydes, dans le sol retenu pour cette étude, le solvant utilisé est l'eau introduite en large excès.

Ainsi le sol retenu pour notre étude contient un alcoxyde de silicium présentant une fonction organique de base époxy, le 3-glycidoxypropyl-triméthoxysilane, ou GPTMS (Aldrich-440167) et un alcoxyde d'aluminium : l'aluminium tri-*sec*-butoxyde (Aldrich-201073) appelé ASB. Les formules développées de ces composés sont présentées sur la figure 25. La viscosité de ce sol est d'environ 12 mPa.s, ce qui contrairement au sol « base méthacrylate », permet

d'obtenir des couches plus épaisses sans ajout de plastifiant. Le tableau 7 récapitule le nom, la formule et la concentration de chaque réactif intervenant dans la préparation du sol « base époxy » :

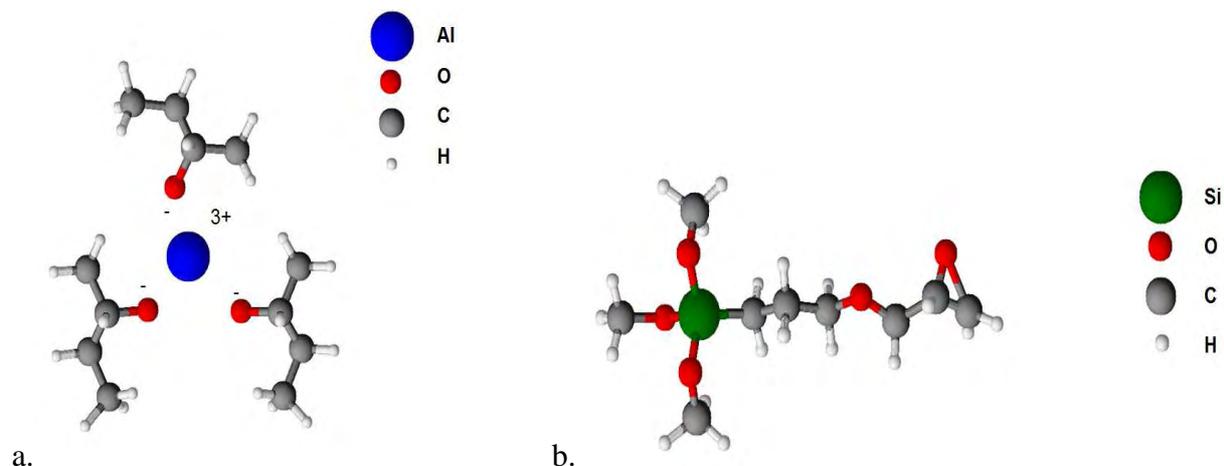


Figure 25: Formule développée des molécules d'ASB (a) et de GPTMS (b)

<i>Produit</i>	<i>Abréviation</i>	<i>Formule chimique</i>	<i>Concentration (mol.L⁻¹)</i>
Propanol	PrOH	C ₃ H ₇ OH	0,25
Aluminium tri-sec-Butoxyde	ASB	C ₁₂ H ₂₇ O ₃ Al	0,21
3-Glycididioxypopyltriméthoxysilane	GPTMS	C ₉ H ₂₀ O ₅ Si	2,26
Eau déminéralisée	H ₂ O	H ₂ O	20,50

Tableau 8 : Formulation du sol « base époxy »

Les différents travaux menés à partir de ce sol utilisent un post-traitement thermique basé sur des travaux antérieurs au laboratoire et qui consiste en deux étapes [15], constituées d'un séchage de 30 min à 50°C puis d'une rampe de montée en température jusqu'à 100°C (à 60°C/min), suivi d'un palier à 100°C pendant 24 heures et d'un retour à la température ambiante (inertie de l'étuve). Ce traitement thermique n'étant bien entendu pas adapté aux contraintes industrielles, car trop consommateur d'énergie et trop long, une étude a donc été menée durant cette thèse et sera présentée par la suite afin de réduire la durée et les températures mises en œuvre.

3.2.2. Caractérisations du revêtement

La figure 26 nous montre les micrographies MEB de la surface et de la section du revêtement hybride « base époxy » déposé sur l'acier inoxydable X13VD. Ce revêtement recouvre la totalité du substrat et aucune fissure ou autre défaut n'est observable en surface. La micrographie de la section nous permet d'évaluer l'épaisseur de la couche hybride (5 à 6 μm), la mesure également réalisée par induction magnétique au dualscope nous a permis d'obtenir une épaisseur de couche moyenne de 5,7 μm (+/-0,6 μm) et de confirmer les observations réalisées au MEB. Toujours sur la micrographie de la section, nous pouvons noter le caractère conforme du revêtement hybride ainsi que son effet nivelant.

Il est possible de quantifier ce caractère nivelant par analyse topographique et détermination de la rugosité. Les images obtenues par interférométrie en lumière blanche, présentées sur la figure 27, montrent que le revêtement hybride permet de diminuer la rugosité arithmétique moyenne d'un facteur 2 (de 0,4 à 0,17 μm). La mesure d'angle de goutte a également été effectuée sur le revêtement hybride « base époxy » et montre son caractère plus hydrophobe que le revêtement « base méthacrylate », puisque l'angle de contact moyen eau/surface passe respectivement de 61° à 74,9°. Cette plus grande hydrophobicité est une propriété qui peut avoir un effet bénéfique dans le processus de protection anti-corrosion dans la mesure où elle va limiter la pénétration de l'eau dans la couche hybride et donc rendre plus difficile l'attaque du substrat.

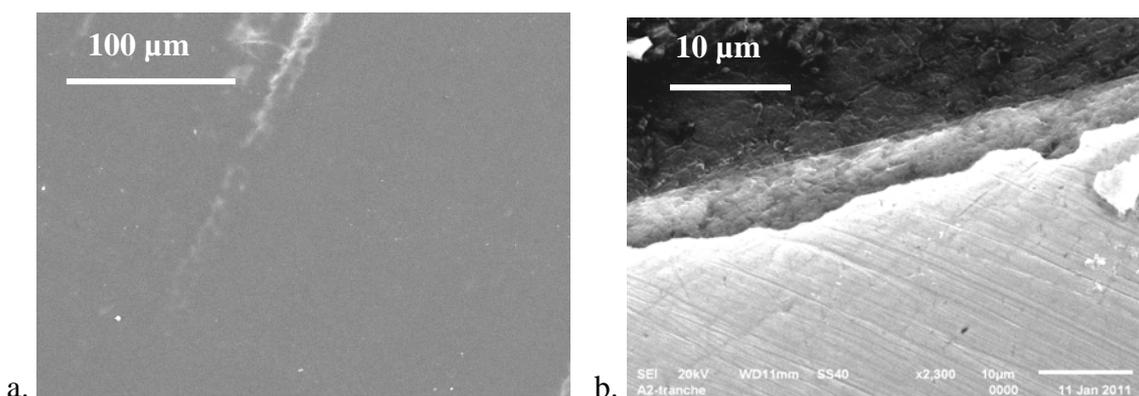


Figure 26: Micrographies MEB du revêtement hybride « base époxy » déposé sur l'acier X13VD de surface (a.) et de section (b.)

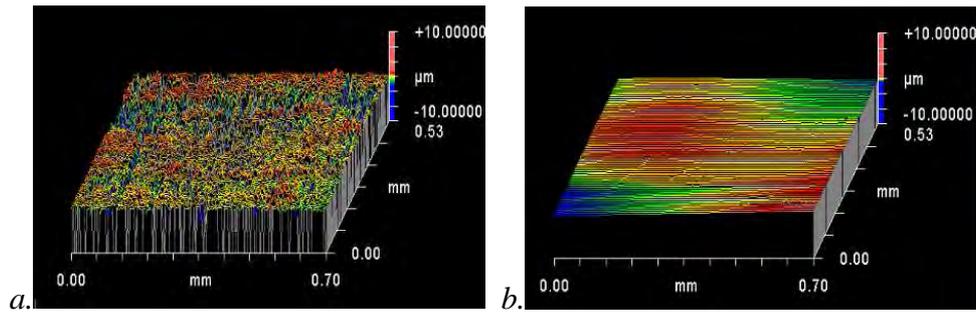


Figure 27: Clichés d'interférométrie en lumière blanche de l'acier inoxydable X13VD et après préparation de surface (a.) et du revêtement hybride « base époxy » (b)

Les propriétés mécaniques de ce revêtement hybride « base époxy » ont également été étudiées par nano-sclérométrie et nano-indentation et comparées avec celle du revêtement hybride « base méthacrylate » bicouche. A partir des différentes charges critiques CC0 (déformation plastique), CC1 (rupture fragile) et CC2 (délamination du revêtement) que nous avons reportées sur le diagramme de barre de la figure 28, nous observons très clairement une meilleure adhérence du revêtement « base époxy » par rapport au revêtement « base méthacrylate », car les trois charges critiques CC0, CC1 et CC2 présentent des valeurs bien plus élevées.

Le tableau 9 présentant les valeurs de module d'élasticité et de dureté des différents revêtements hybrides montre que la couche « base époxy » possède des caractéristiques plus élevées que la couche « base méthacrylate ».

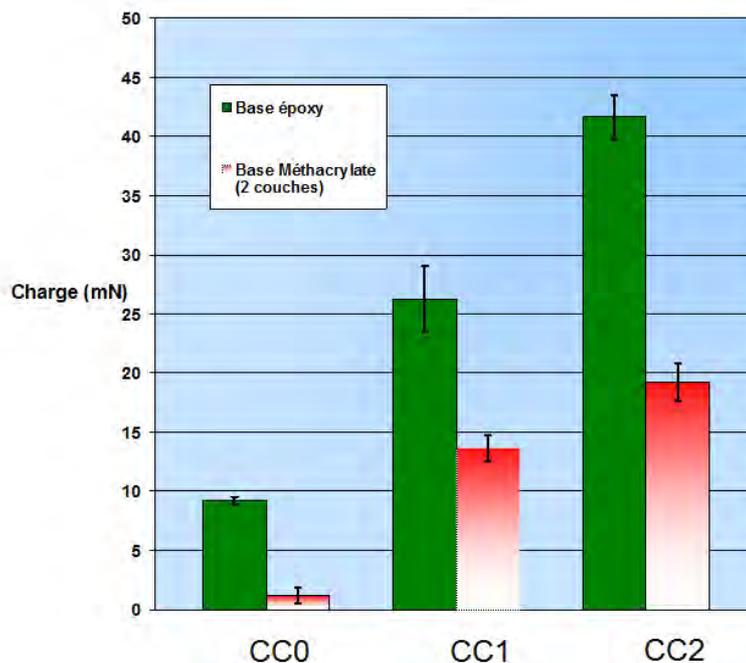


Figure 28 : Charges critiques mesurées par nano-sclérométrie pour le dépôt « base époxy » et « base méthacrylate » (2 couches)

		« base époxy »	«base méthacrylate» (2 couches)
E (GPa)	Moy	2,6	2,2
	σ	0,1	0,2
H (Vickers)	Moy	410	275
	σ	18	7

Tableau 9 : Valeurs de module d'Young et de dureté obtenues après test de nano-indentation du dépôt « base époxy » et «base méthacrylate» (2couches)

L'étude en corrosion du revêtement « base époxy » a également été réalisée par polarisation électrochimique classique et spectroscopie d'impédance électrochimique puis comparée au substrat X13VD non revêtu. Les courbes de polarisation électrochimique (figure 29) indiquent que les densités de courants anodiques dans le domaine de passivité ont diminué d'un facteur 100 pour le dépôt « base époxy » par rapport à l'acier nu, soit 10 fois plus que pour le revêtement bicouche « base métacrylate ». Cette diminution des densités de courants anodiques traduit le bon effet barrière de cette couche.

Les diagrammes de Bode (figure 29) obtenus par spectroscopie d'impédance électrochimique nous renseignent sur l'évolution du comportement en corrosion du revêtement « base époxy ». Sur le graphique présentant le déphasage en fonction de la fréquence, après une heure d'immersion en solution, nous pouvons distinguer une constante de temps à haute fréquence caractéristique de l'effet barrière du revêtement « base époxy ». Le début d'une seconde constante de temps est également observé à basse fréquence et elle est attribuée à la formation d'une couche de passivation à l'interface substrat/dépôt qui signifie qu'au cours de la première heure d'immersion, l'électrolyte pénètre dans le revêtement et atteint le substrat pour réagir avec lui. Après 24 heures d'immersion dans la solution corrosive, la constante de temps haute fréquence dépendante de l'effet barrière est encore nettement visible malgré un léger décalage vers de plus hautes fréquences. Ceci montre toujours le caractère protecteur de ce revêtement. La constante de temps à basse fréquence caractéristique de la couche de passivation à l'interface est davantage marquée traduisant donc un avancement plus marqué de la réaction de l'électrolyte avec le substrat. Le second graphique qui représente le module d'impédance en fonction de la fréquence nous permet d'observer que, contrairement au revêtement «base méthacrylate», le dépôt « base époxy » présente des valeurs nettement

supérieures au substrat nu, et cela même après 24 heures d'immersion démontrant ainsi ses meilleures propriétés « barrière » vis-à-vis de la corrosion.

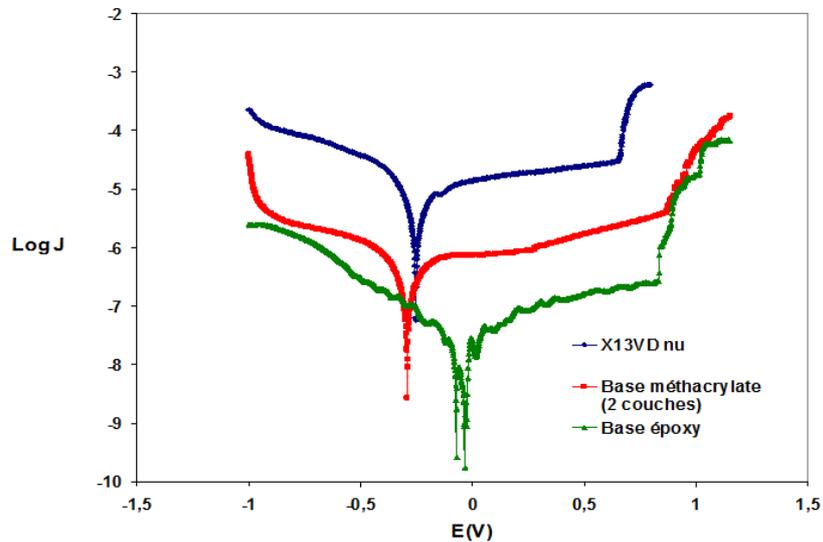


Figure 29: Courbe de polarisation $\text{Log } J = f(E)$ X13VD, dépôt «base méthacrylate»(2couches) et dépôt « base époxy » dans $\text{NaCl } (0,1M) + \text{Na}_2 \text{SO}_4 (0,04 M)$ (V/ECS)

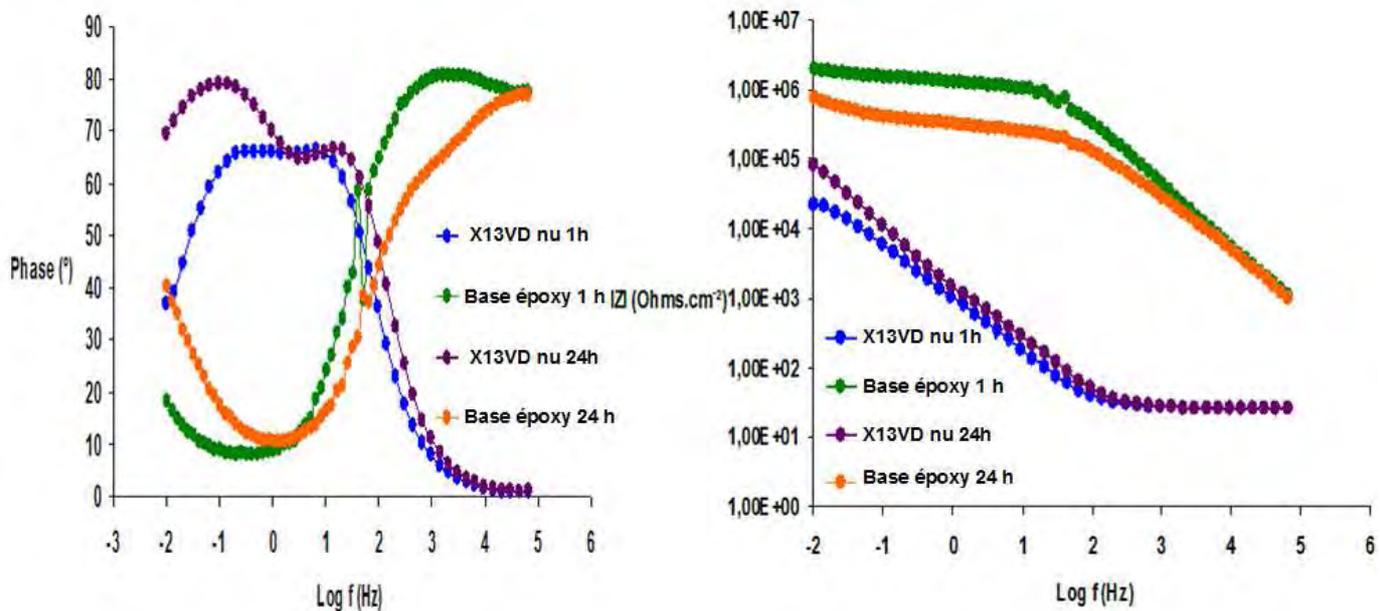


Figure 30: Courbes SIE, diagramme de Bode X13VD, dépôt « base époxy » dans $\text{NaCl } (0,1M) + \text{Na}_2\text{SO}_4 (0,04 M)$ après immersion 1 h et 24 h

4. Bilan

Cette première partie nous a permis de déterminer les performances inhibitrices de deux composés souvent cités dans la littérature à savoir le nitrate de cérium et le molybdate de sodium sur l'alliage étudié: l'acier inoxydable X13VD. Ils présentent tous les deux des

propriétés anti-corrosion intéressantes puisqu'ils permettent de retarder les phénomènes de piqûration et d'améliorer la repassivation. Il a été montré que plus leurs teneurs sont importantes, plus leurs degrés de protection augmentent.

Dans un second temps, nous avons évalué les performances de deux revêtements hybrides différents : « base méthacrylate » et « base époxy ». Ils présentent des propriétés différentes tant au niveau des propriétés de surfaces (rugosité, hydrophobicité), des propriétés mécaniques (adhérence, dureté, élasticité) que des propriétés anti-corrosion (effet barrière, évolution dans le temps). Compte tenu des performances mises en évidence, le film « base époxy » semble clairement mieux adapté à la protection de l'acier martensitique X13VD. Nous avons donc choisi pour la suite de notre étude de nous focaliser sur ce revêtement « base époxy ».

Il nous faudra étudier par la suite l'incorporation des inhibiteurs de corrosion ($Ce(NO_3)_3$ et Na_2MoO_4) jugés efficaces en solution corrosive, directement dans la matrice hybride « base époxy ». Un des objectifs sera ensuite de déterminer l'influence de la nature et de la teneur de ces composés sur les caractéristiques des sols et des xérogels pour tenter de les corrélérer aux propriétés des revêtements hybrides élaborés. Pour cela, une étude plus fondamentale par spectroscopie RMN des sols et des xérogels sera menée.

-
- [1] ASTM A380-06 : *Standard practice for cleaning, descaling, passivation of stainless steel parts, equipment, and systems*, (2006)
- [2] ASTM B254-92 : *Standard practice for preparation of and electroplating on stainless steel*, (1998)
- [3] Z. Szllarska-Smialwska, M. Janik-Czachor, *Corr. Sci.* 11 (1971), 901-914
- [4] L. Freire, M. J. Carmezin, M. G. S. Ferreira, M. F. Montemor, *Electrochim. Acta* 55, (2010), 6174-6181
- [5] C. M. Abreu, M. J. Cristóbal, R. Losada, X. R. Nóvoa, G. Pena, M. C. Pérez, *Electrochim. Acta* 51 (2006), 1881-1890.
- [6] F. Eghbali, M.H. Moayed, A. Davoodi, N. Ebrahimi, *Corr. Sci.* 53 (2011), 513-522
- [7] J.M. Zhao, Y. Zuo, , *Corr. Sci.* 44 (2002), 2119-2130
- [8] S.A.M. Refaey, *Appl. Surf. Sci.* 240 (2005), 396-404
- [9] A. Phanasgaonkar, V.S. Raja, *Surf Coat. Tech.* 203 (2009), 2260–2271
- [10] M.Nocun, S. Siwulski, E. Leja, J. Jedlinski , *Opt. Mater.* 27 (2005), 1523–1528
- [11] H.B. Lu, Y. Hu, M.H. Gu, S.C. Tang, H.M. Lu, X.K. Meng, *Surf. Coat. Tech.* 204 (2009), 91-98
- [12] S. Grandi, A. Magistris, P.Musatarelli, E. Quartarone, C. Tomasi, L. Meda, *J. Of non Crystalline Solids* 352 (2006), 273-280
- [13] A. Roy, A. Ghosh, S. Datta, S. Das, *J. Of the Saudi Pharmaceuticam Society* 16 (2009), 233-241
- [14] N. Cao, X. Yang, Y. Fu, *Food hydrocolloids*, 23 (2009), 729-735
- [15] J. Esteban, *thèse de doctorat* (2011), Université Paul Sabatier, Toulouse
- [16] C. Sumbramanian, K.N. Strafford, T. P. Wilks, L.P. Ward, W.M Millan, *Surf. Coat. Tech.* 62 (1993), 529-535
- [17] J. Takadoum, H.H. Bennani, *Surf. Coat. Tech.* 96 (1997), 272-282
- [18] S. Nemeth, *Thin Solid Films* 516 (2008), 5355–5359
- [19] M. Templin, U. Wiesner, H. W. Spiess, , *Adv.Mater.* 9 (1997), 814
- [20] J. Liu, J. C. Berg, *J. Mater. Chem.* 17 (2007), 4430–4435
- [21] C. F. Malfatti, T. L. Menezes, C. Radtke, J. Esteban, F. Ansart, J.P. Bonino, *Mater. Corr.* 62 (2011), 9999
- [22] V. Meiffren, K. Dumont, P. Lenormand, F. Ansart, S. Manov, *Prog. Org. Coat.* 71 (2011), 329–335

Chapitre IV : Compréhension des mécanismes réactionnels dans la matrice hybride «base époxy»

1. Introduction

Dans l'étude précédente, nous avons montré que le revêtement hybride « base époxy » présente de meilleures propriétés « barrière anticorrosion » pour l'acier inoxydable martensitique X13VD qu'un revêtement hybride « base méthacrylate ». Il convient maintenant d'incorporer dans le sol les inhibiteurs de corrosion évalués précédemment, à savoir $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ et Na_2MoO_4 , et de comparer leurs influences éventuelles sur les caractéristiques de l'hybride. Nous avons donc choisi avant toute chose, de caractériser le sol et le xérogel hybride par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN). L'analyse du sol a été faite à 0 h puis 24 h correspondant à la période de maturation laissée entre le mélange des précurseurs et la mise en œuvre du sol par dip-coating. L'analyse RMN a également été réalisée sur le xérogel mis sous forme de poudre après le cycle de traitement thermique présenté précédemment (*cf Chapitre III.3.2.1.*). Dans un premier temps, nous avons choisi d'étudier l'influence de la présence du tri-*sec*-Butoxyde d'aluminium (ASB) et du pH sur l'évolution du précurseur alcoxysilane, le 3-glycidoxypropyl-triméthoxysilane (GPTMS). Dans un second temps nous nous sommes intéressés à l'effet engendré par l'incorporation des inhibiteurs de corrosion à différentes teneurs dans le sol sur la structure chimique de l'hybride. Et enfin, dans l'optique d'un éventuel transfert industriel du procédé sol-gel, nous avons également étudié l'influence du traitement thermique subi par le xérogel « base époxy » en faisant varier les paramètres de durée et de température du palier de traitement.

2. Etude du revêtement hybride « base époxy »

2.1. Influence de l'ASB (Aluminium-tri-*sec*-Butoxyde)

Deux sols ont été synthétisés, le premier comprenant uniquement du GPTMS comme précurseur réactionnel et le deuxième correspondant au sol « base époxy » dans lequel le GPTMS est associé au précurseur purement inorganique : l'ASB. Il est important de noter que les concentrations en solvants (eau et propanol) sont identiques pour les deux sols et que la concentration en alcoxyde y est également équivalente c'est-à-dire :

$$[\text{GPTMS}]_{\text{sol GPTMS}} = [\text{GPTMS}]_{\text{sol «base époxy»}} + [\text{ASB}]_{\text{sol «base époxy»}}$$

Dans le tableau 1, où sont présentées les valeurs du pH et de la viscosité de ces deux sols, nous pouvons constater que la présence de l'ASB a pour effet d'acidifier le sol en diminuant le pH de 5,9 à 3,5 et d'augmenter parallèlement sa viscosité (de 8,6 à 12,8 mPa.s).

Sol	pH	Viscosité η (mPa.s)	
		moy	σ
GPTMS	5,9	8,6	0,3
«Base époxy» (GPTMS + ASB)	3,5	12,8	0,5

Tableau 1 : Mesures du pH et de la viscosité du sol «base époxy» avec et sans ASB

Dans le but d'étudier la polymérisation de la partie organique du GPTMS, des analyses RMN ^{13}C découplées du proton ($\{^1\text{H}\}$) en solution ont été réalisées pour les sols « GPTMS » et «base époxy» après 0 et 24 heures de vieillissement afin d'observer une éventuelle influence de l'ASB durant la maturation. La figure 1 représente le spectre RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ du sol GPTMS à 0 h, chaque pic a été attribué à un atome de carbone du GPTMS ou des alcools présents dans le sol [1] (tableau 2). Le cycle époxy du GPTMS est bien mis en évidence par la présence des deux pics 5 et 6 visibles respectivement à 51,6 et 44,6 ppm. Les alcools présents dans le sol sont le propanol (pics a, b et c) introduit lors de la formulation du sol, et le méthanol provenant de l'hydrolyse des fonctions silane du GPTMS (pic d).

Nous pouvons observer sur le spectre RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ du sol «base époxy» des pics similaires au sol GPTMS, avec comme différences notables une diminution des pics du cycle époxyde, associée à une augmentation du pic *d* caractéristique de la présence de méthanol. L'ajout d'ASB a donc eu pour effet d'initier l'ouverture du cycle époxyde et de favoriser l'avancement des réactions d'hydrolyse-condensation. De nouveaux pics *e*, *f*, et *g* apparaissent sur ce spectre, attribuables à la formation de butan-2-ol après hydrolyse et condensation de l'ASB. Sur ce spectre, le pic *h* du carbone du groupe $\text{CH}_3\text{—CH(OH)—CH}_2\text{—}\underline{\text{C}}\text{H}_3$ du butan-2-ol, dont le déplacement chimique est aux alentours de 10 ppm peut être confondu avec le carbone groupe $\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—OH}$ du propanol.

Les spectres RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ sont également présentés après 24 heures de maturation des sols sur la figure 2. Peu d'évolutions sont à noter pour le spectre du GPTMS après 24 h, signifiant donc que la partie organique a été très peu modifiée durant le vieillissement du sol. Concernant le sol «base époxy», les pics 5 et 6 du cycle époxyde sont encore observés ce qui montre que les fonctions époxyde du GPTMS ne sont pas toutes ouvertes. Nous notons également un élargissement des pics (1, 2) correspondant aux deux atomes de carbone de la

fonction organique du GPTMS les plus proches de l'atome de silicium, ces élargissements sont caractéristiques d'une augmentation du nombre de proches voisins différents de chaque atome de carbone, qui découle directement des différences des degrés d'avancement de polycondensation inorganique sol-gel pour chaque précurseur [2].

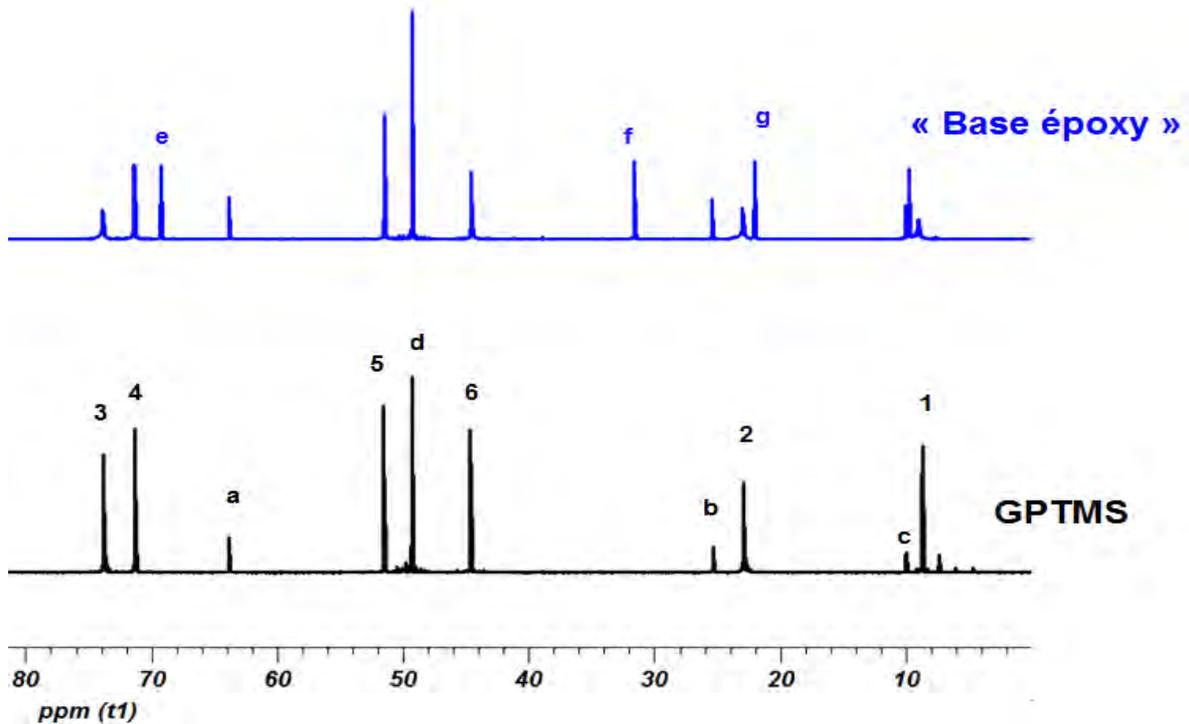


Figure 1 : Spectres RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ des sols GPTMS et «base époxy» obtenus en solution après un temps de maturation $t=0\text{ h}$

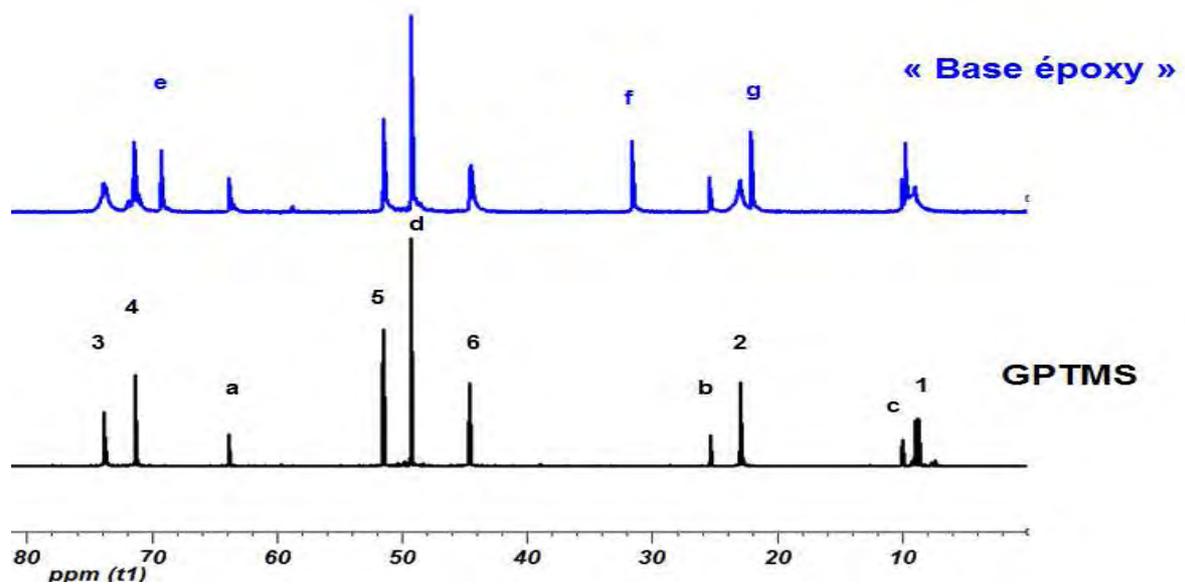


Figure 2 : Spectres RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ des sols GPTMS et «base époxy» obtenus en solution après un temps de maturation $t=24\text{ h}$

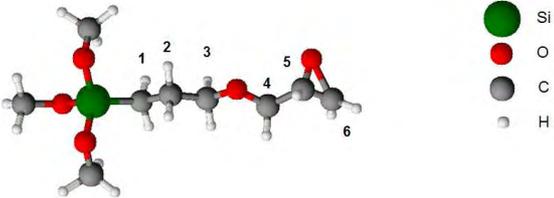
Désignation des pics	Déplacement chimique (ppm)	Groupe structural
1	8,7	
2	22,9	
3	73,6	
4	71,3	
5	51,5	
6	44,6	
a	63,8	CH ₃ -CH ₂ - <u>CH</u> ₂ -OH
b	25,4	CH ₃ - <u>CH</u> ₂ -CH ₂ -OH
c	10,1	<u>CH</u> ₃ -CH ₂ -CH ₂ -OH
d	49,3	<u>CH</u> ₃ -OH
e	69,2	CH ₃ - <u>CH</u> (OH)-CH ₂ -CH ₃
f	31,6	CH ₃ -CH(OH)- <u>CH</u> ₂ -CH ₃
g	22,1	<u>CH</u> ₃ -CH(OH)-CH ₂ -CH ₃
h	10,1	CH ₃ -CH(OH)-CH ₂ - <u>CH</u> ₃

 Tableau 2 : Attribution des signaux RMN ¹³C des sols GPTMS et «base époxy»

Dans le but de caractériser la polymérisation inorganique, des analyses RMN ²⁹Si {¹H} ont été réalisées en solution sur les sols GPTMS et «base époxy» aux temps de maturation de 0 et 24 heures. Les spectres sont présentés sur les figures 4 et 5. Il apparaît des signaux de résonance à -39, -49, -59 et -67 ppm associés à quatre espèces notées T⁰ (RSi(OH)₃), T¹ (RSi(OSi)(OH)₂), T² (RSi(OSi)₂(OH)₁) et T³ (RSi(OSi)₃) [3] [4] dont les formules développées sont présentées sur la figure 3. Plus l'indice associé à l'espèce T est important et plus le nombre de liaisons chimiques stables Si-O-Si est élevé, c'est-à-dire plus la polycondensation inorganique est avancée.

Pour un temps de maturation nul (0 h) (figure 4), une grande différence de polycondensation inorganique des sols est observée, le sol GPTMS est majoritairement représenté par des espèces T⁰ avec un léger pic de l'espèce T¹ signifiant donc que la condensation sol-gel du précurseur base silane est quasiment nulle. Le spectre du sol «base époxy» fait apparaître par contre une augmentation notable de la condensation sol-gel par rapport au GPTMS seul avec une faible quantité d'espèce T⁰, une majorité d'espèce T¹ mais également l'apparition d'un pic associé à la présence d'espèces plus condensées T².

Après 24 h de mûrissement (figure 5), les spectres témoignent d'une avancée certaine de la condensation par rapport à 0 h, quel que soit le sol. La condensation du sol «base époxy» demeure ici aussi la plus importante par rapport au sol GPTMS avec la disparition des espèces T^0 montrant ainsi que tous les précurseurs de l'alcoxyasilane ont été totalement hydrolysés, et une augmentation du ratio de surface de pics T^2/T^1 . Il est intéressant de constater que nous n'observons pas, pour les deux sols, le pic correspondant à l'espèce T^3 à -67 ppm, indiquant alors qu'aucun précurseur de GPTMS n'ait été totalement condensé. Sur la base de ces études RMN ^{13}C et ^{29}Si , nous pouvons établir ici une corrélation entre l'avancement des polymérisations organique et inorganique dans les deux sols et leurs viscosités dont la plus importante est pour le sol « base époxy ».

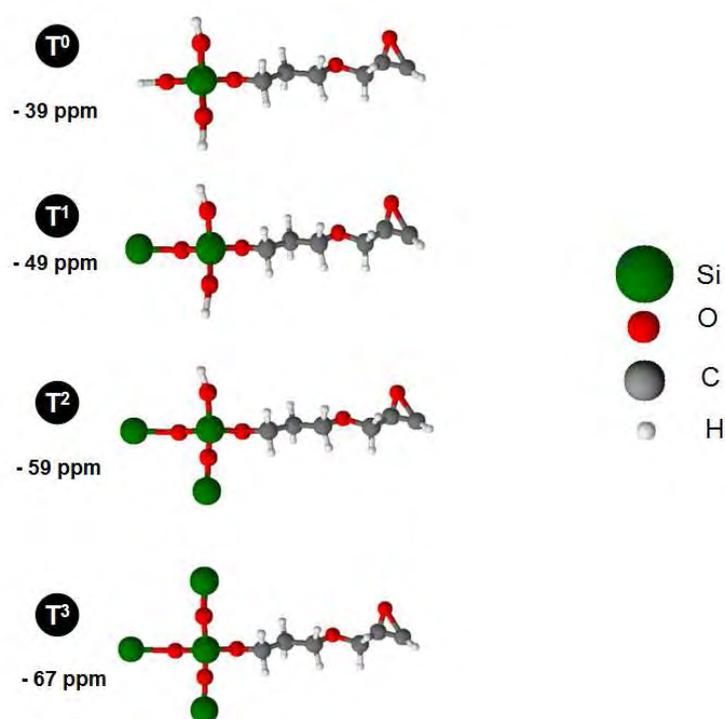


Figure 3: Formules développées des différentes espèces T associées au GPTMS

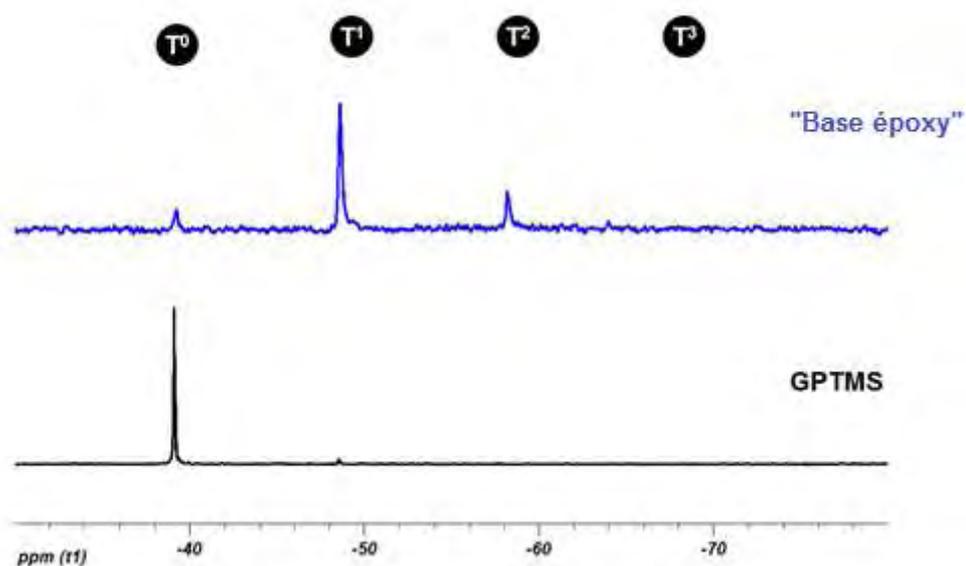


Figure 4 : Spectres RMN ^{29}Si $\{^1\text{H}\}$ des sols GPTMS et «base époxy» obtenus en solution après un temps de maturation $t=0$ h

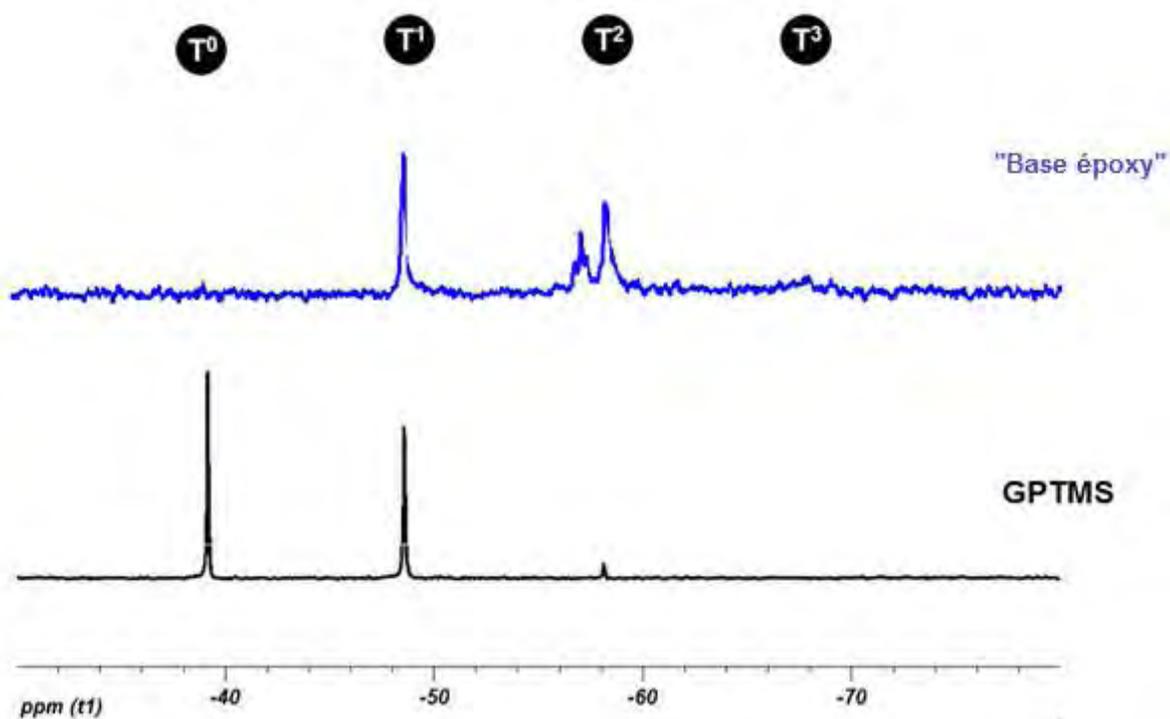


Figure 5 : Spectres RMN ^{29}Si $\{^1\text{H}\}$ des sols GPTMS et «base époxy» obtenus en solution après un temps de maturation $t=24$ h

Après cette première analyse des sols, nous nous sommes intéressés à la caractérisation de la structure chimique des xérogels hybrides par RMN du solide. Les sols ont été déposés sur un

support en téflon puis ont subi un traitement thermique analogue à un revêtement sol-gel «base époxy» (palier à 100°C pendant 24 heures) avant d'être détachés du support en téflon puis broyés et analysés par spectroscopie RMN.

La figure 7 montre les spectres RMN ^{13}C du solide des xérogels hybrides GPTMS et «base époxy», l'attribution des pics est spécifiée sur le schéma qui représente la molécule du précurseur GPTMS (figure 6). Les signaux dus aux atomes de carbone dans la fonction organique de l'alcoxy silane sont numérotés de 1 à 6 et peuvent être identifiés sur le spectre du GPTMS, en particulier ceux caractérisant le cycle époxyde de la molécule aux déplacements chimiques de 44 ppm (6) et 51 ppm (5).

En présence d'ASB (xérogel «base époxy»), nous observons un élargissement des pics correspondant aux atomes de carbone CH_2 proches de l'atome de silicium, il est le résultat d'une augmentation du nombre de voisins de différentes natures présents dans l'environnement plus ou moins proche du silicium. Les pics correspondant au cycle époxyde ne sont plus observables, ce qui démontre l'ouverture totale du cycle alors qu'elle n'était que partielle lors de l'étude des sols en RMN en solution. Il a été montré par différents auteurs [2] [5] [6] que des réactions complexes peuvent être à l'origine de l'ouverture de ce cycle époxyde. Elles sont illustrées sur la figure 8. Premièrement, le cycle peut réagir avec le méthanol produit par l'hydrolyse de l'alcoxyde de silicium et mener à la formation d'un dérivé méthyléther (I), au contact d'eau acidifiée le cycle époxyde peut également s'ouvrir et former une fonction diol (II), et enfin, la troisième et dernière possibilité est la réaction de la fonction époxyde avec un autre cycle époxyde conduisant à une homopolymérisation organique formant essentiellement du polyéthylène (III). Dans notre cas, l'étude des réactions d'ouverture de cycle de notre système «base époxy» montre la présence de deux nouveaux pics correspondant à la formation d'un diol (pic II à 64 ppm) et de polyéthylène (pic III à 71,9 ppm). Nous n'observons que très peu, sur le spectre RMN ^{13}C (figure 7), la présence du pic (I) à 59 ppm caractéristique de la formation de dérivé de méthyléther, ce produit est donc minoritaire par rapport aux autres espèces formées lors de l'ouverture de l'époxyde.

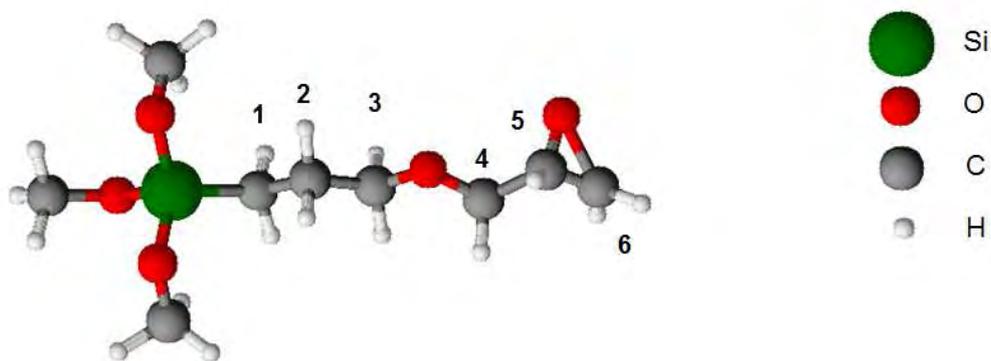


Figure 6 : Formule développée du GPTMS et indexation des atomes de carbone

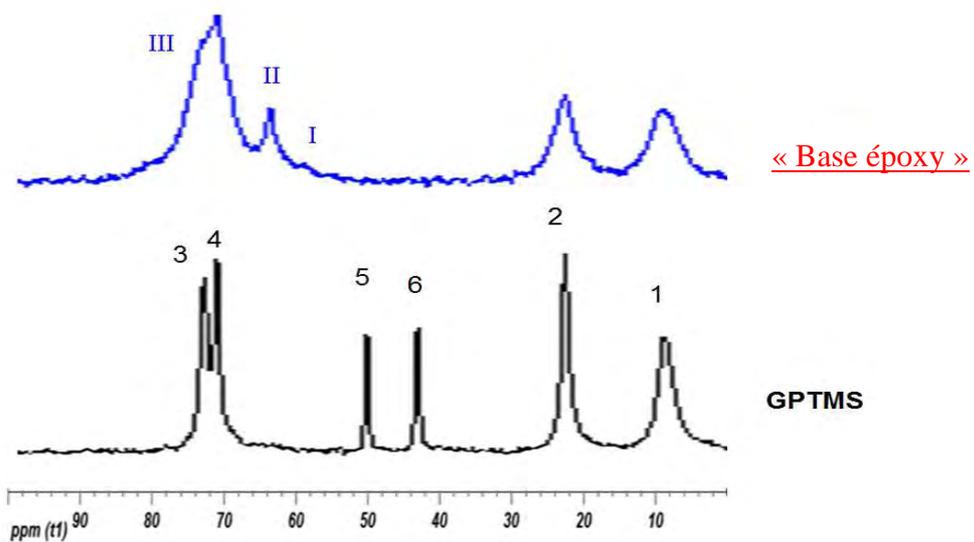


Figure 7 : Spectres RMN MAS ^{13}C des xérogels GPTMS et «base époxy» après traitement thermique

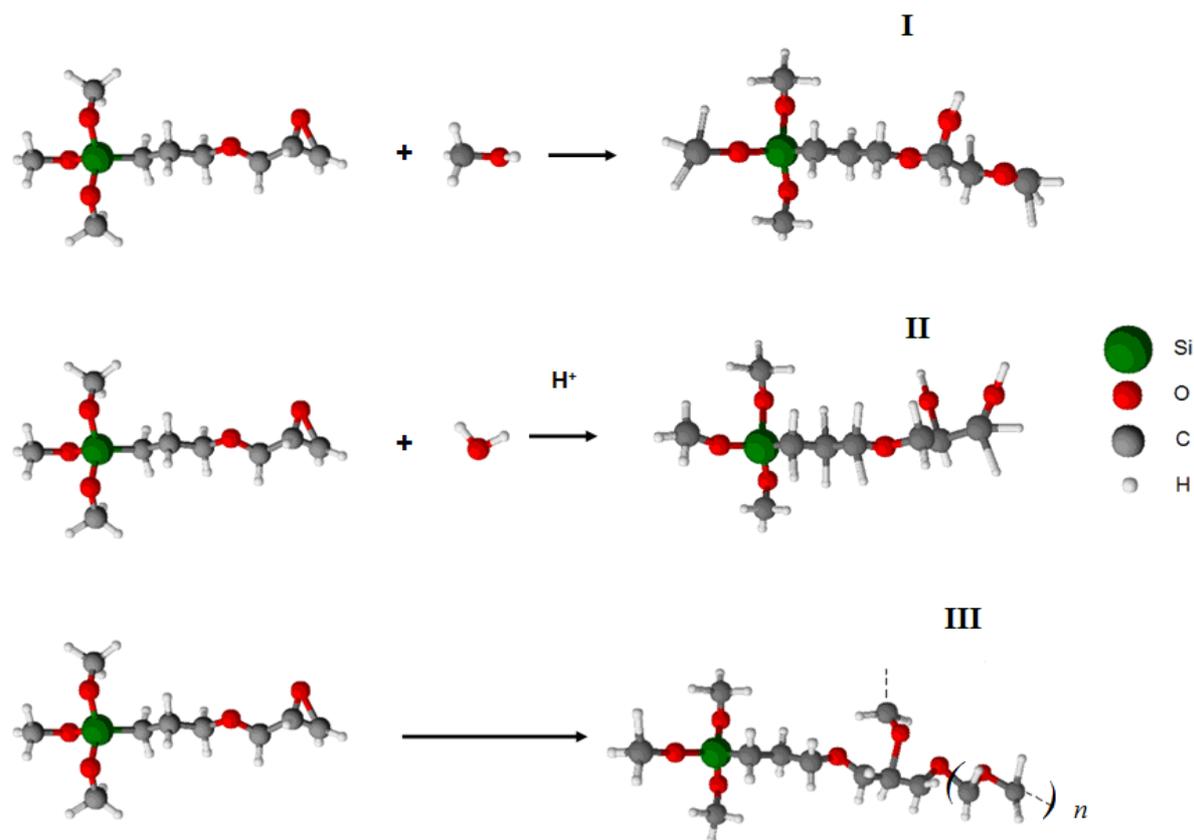


Figure 8 : Schémas des différentes possibilités d'ouverture du cycle époxy du GPTMS

Les spectres RMN ^{29}Si des deux xérogels sont montrés sur la figure 9. Contrairement à l'analyse en solution, nous observons seulement deux résonances à -59 et -67 ppm attribuables aux espèces T^2 ($(\text{RSi}(\text{OSi})_2(\text{OH}))$) et T^3 ($(\text{RSi}(\text{OSi})_3)$) du GPTMS. Le pourcentage de chaque espèce T^j présente dans l'échantillon peut être obtenu par déconvolution des spectres (figure 10) à l'aide du logiciel DMfit. Le degré de polycondensation ou polymérisation inorganique du GPTMS est calculé à partir des proportions des espèces T^j en accord avec l'équation :

$$\tau = (\text{T}^1 + 2\text{T}^2 + 3\text{T}^3)/3 * 100$$

Les taux de polycondensation obtenus pour chaque gel sont de 86,4 % pour le GPTMS et de 90,1 % pour le sol « base époxy ». La spectroscopie RMN ^{29}Si du solide nous montre donc que la présence d'ASB dans l'hybride augmente le taux de réticulation du réseau inorganique.

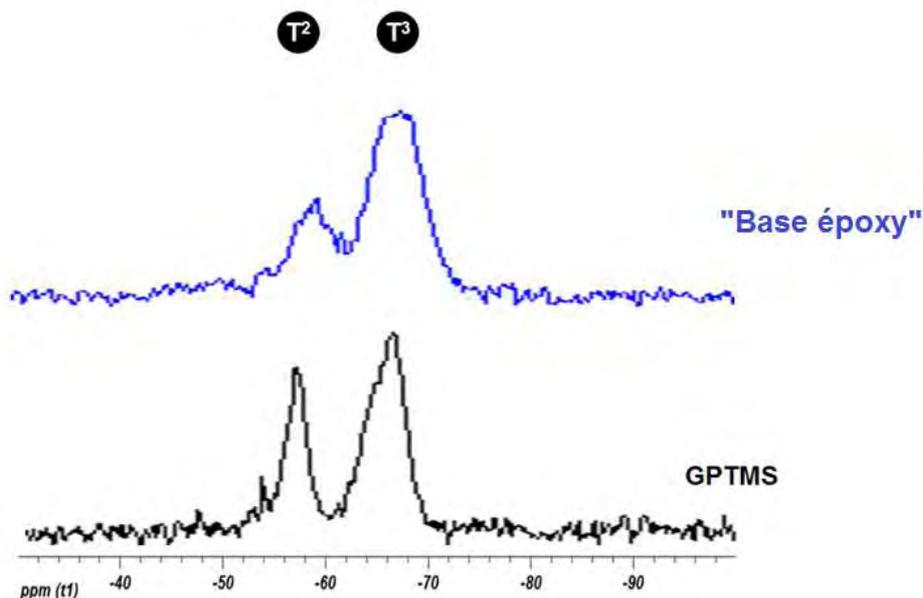


Figure 9: Spectres RMN MAS ^{29}Si des xérogels GPTMS et «base époxy» après traitement thermique

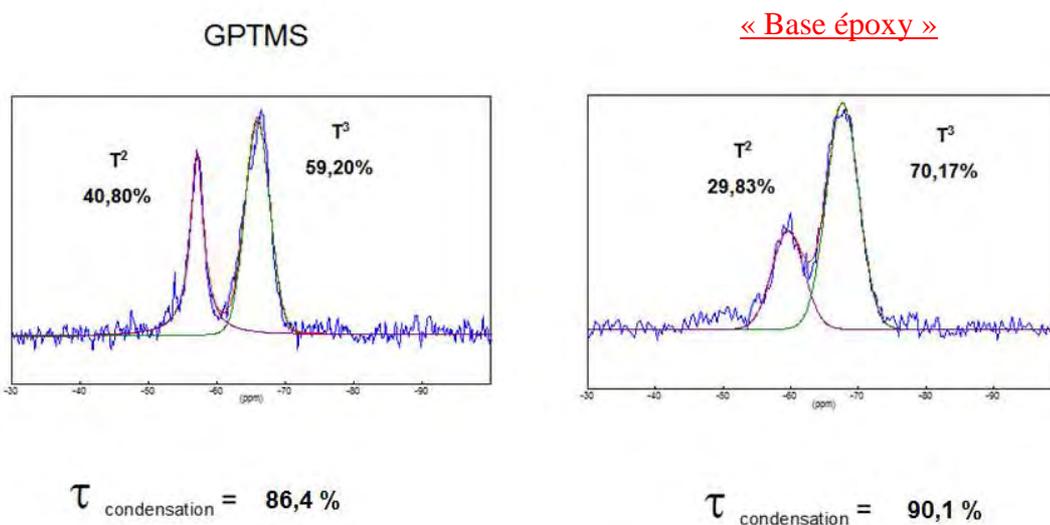


Figure 10: Déconvolution par DMfit des signaux RMN ^{29}Si des xérogels GPTMS et «base époxy»

Le xérogel «base époxy» contenant, comme précurseur minoritaire, l'ASB a également été analysé par RMN ^{27}Al dans le but de déterminer quelles espèces d'aluminium sont présentes dans l'hybride. Le spectre est présenté sur la figure 11, pour notre système il existe deux coordinations différentes :

- L'aluminium, modificateur de réseau, se retrouve alors en coordenance 6 (aluminium octaédrique) au déplacement chimique de 5 ppm et forme des entités notées $[\text{AlO}_6]^{3-}$ ou Al^{Oh} . Dans cette configuration, l'aluminium n'entretient pas d'interactions fortes avec les atomes de

silicium voisins. Il semblerait donc qu'il ne participe pas au réseau silane principal. Communément, on admet qu'il se retrouve alors entouré de trois oxygènes pontants -O-Al et de trois oxygènes non pontants [7].

- Lorsque l'aluminium est formateur, il se retrouve à la coordinence 4 au déplacement chimique de 50 ppm et forme cette fois-ci des entités tétraédriques $[AlO_4]^-$ que l'on note encore Al^{Td} . Ces entités viennent alors s'insérer dans le réseau et s'intercaler entre les tétraèdres de silicium en formant de nouvelles liaisons Si-O-Al. Porteuses d'une charge globale négative, ces unités ont besoin de charges positives pour assurer l'électroneutralité de l'édifice. Ce rôle est alors assuré par les ions modificateurs, qui deviennent dans ce type de système « compensateurs de charge » [8] [9] [10].

Dans notre hybride «base époxy», nous pouvons observer que l'espèce Al^{Oh} y est majoritaire, ce qui signifie que l'aluminium va avoir davantage tendance à s'homopolymériser qu'à s'insérer dans le réseau majoritaire de siloxane.

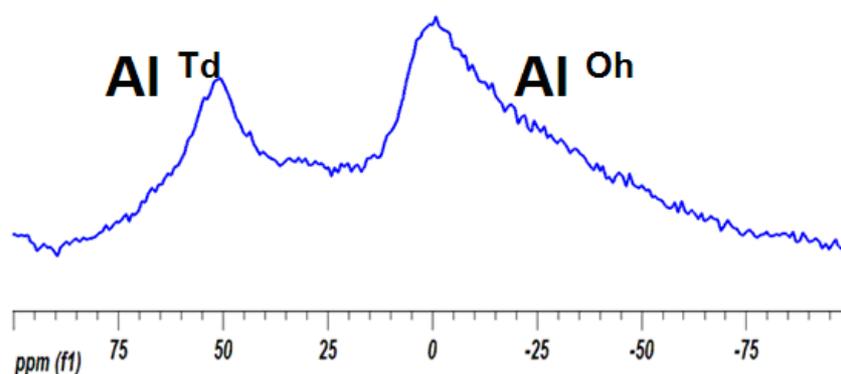


Figure 11 : Spectres RMN MAS ^{27}Al du xérogel «base époxy» après traitement thermique

2.2. Influence du pH

Nous avons observé des différences dans l'avancement des réactions de polymérisation organique et inorganique, entre les sols GPTMS et «base époxy». Celles-ci peuvent résulter de la différence de pH entre les deux sols, engendrée par l'ajout de l'ASB (le pH diminue de 5,9 à 3,5). Dans la suite de l'étude, nous avons choisi d'effectuer des analyses RMN identiques à celles présentées précédemment, en modifiant le pH d'un sol GPTMS ajusté à 4 (pH proche du sol «base époxy») à l'aide d'acide nitrique dilué et en augmentant celui du sol «base époxy» aux alentours de 6 (pH proche du sol GPTMS) à l'aide de soude diluée. Ces

analyses seront ensuite comparées aux précédentes afin de pouvoir confirmer ou infirmer l'influence du paramètre pH.

2.2.1. Acidification du sol GPTMS

La viscosité du sol GPTMS à pH = 4 a été mesurée à l'aide d'un rhéomètre, la valeur moyenne obtenue est de 10,7 mPa.s alors qu'elle est de 8,6 mPa.s pour le GPTMS à pH = 5,9. Sur la figure 12, sont reportés les spectres RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ en solution des sols GPTMS au pH naturel de 5,9 et acidifié à pH 4, après un vieillissement de 24 heures. Le fait d'acidifier le GPTMS a pour effet d'augmenter la réactivité de l'époxyde et donc son début d'ouverture. En comparaison au GPTMS à pH naturel, trois nouveaux pics apparaissent : I (59 ppm), II (64 ppm) et III (71 ppm) qui correspondent respectivement à la formation de dérivés méthyléther, diol et polyéthylène découlant de l'ouverture du cycle époxyde décrite précédemment.

Sur les spectres RMN ^{29}Si $\{^1\text{H}\}$ en solution des sols après 24 heures de maturation (figure 13), l'acidification du GPTMS a pour effet d'hydrolyser totalement le précurseur de silicium avec la disparition des espèces T^0 , et d'avancer fortement la condensation sol-gel mise en évidence par l'augmentation conséquente du ratio de surfaces de pics T^2/T^1 . Nous remarquons même l'apparition d'un début de pic au déplacement chimique de -67 ppm caractéristique de l'espèce T^3 du GPTMS totalement condensé.

Ainsi, nous pouvons affirmer que le pH du sol conditionne d'une part l'ouverture du cycle époxyde et donc l'avancement des réactions de polymérisation organique (étude RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$) et d'autre part la polycondensation inorganique (RMN ^{29}Si $\{^1\text{H}\}$), et que ces phénomènes contribuent à augmenter sa viscosité entre pH 5,9 et 4.

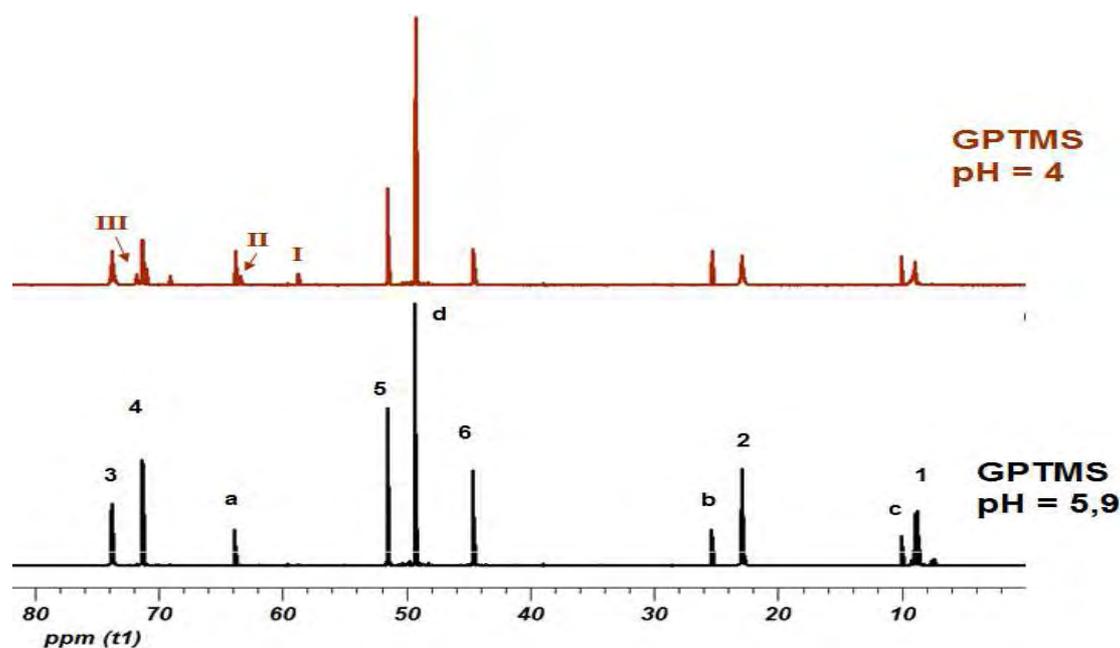


Figure 12: Spectres RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ obtenus en solution après un temps de maturation de 24 h des sols GPTMS (pH = 5,9 et 4)

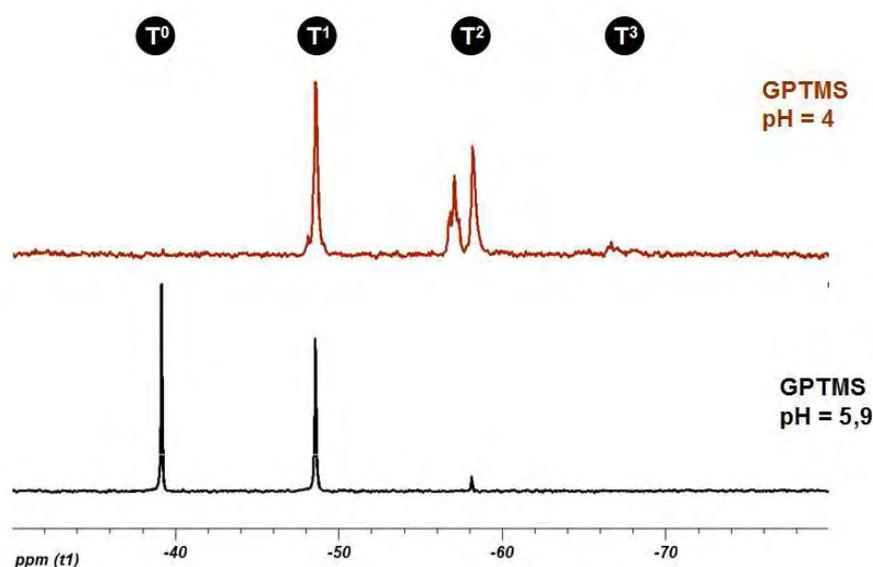


Figure 13 : Spectres RMN ^{29}Si $\{^1\text{H}\}$ obtenus en solution après un temps de maturation de 24 h des sols GPTMS (pH = 5,9 et 4)

L'analyse RMN du solide a été faite pour les xérogels élaborés à partir des deux sols GPTMS différant uniquement par leur pH. La figure 14, où sont présentés les spectres RMN ^{13}C des deux xérogels, montre que les deux singulets (pics 5 et 6) caractéristiques du cycle époxyde sont toujours présents pour le xérogel GPTMS pH=4, malgré la présence des 3 espèces méthyléther (I) diol (II) et polyéthylène (III) qui nous indique que tous les cycles époxydes ne sont que partiellement ouverts comme nous l'avons également observé lors des analyses en solution.

L'analyse des spectres RMN ^{29}Si solide des xérogels (figure 15) confirme aussi la tendance observée en solution, l'acidification du sol augmente le rapport de surfaces de pics T^3/T^2 et donc la polymérisation inorganique avec un taux de condensation, calculé par déconvolution des spectres, de 90,6% (86,4 % pour le GPTMS non acidifié).

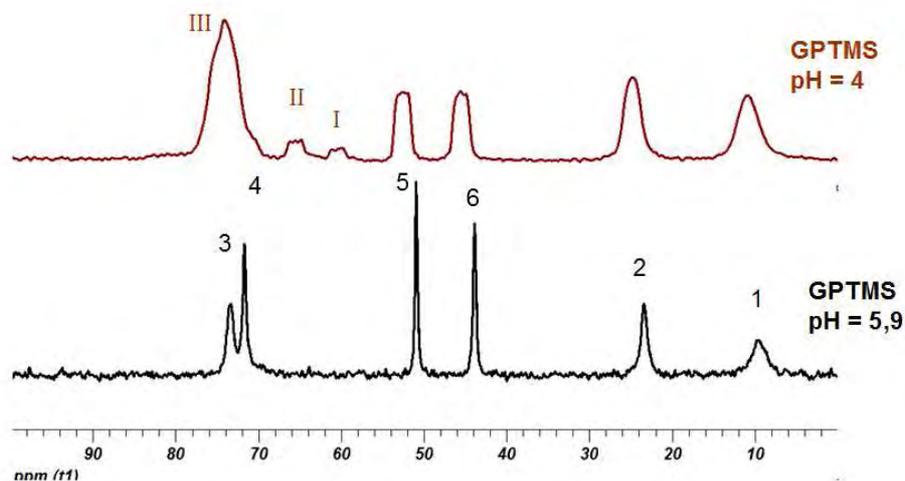


Figure 14 : Spectres RMN MAS ^{13}C des xérogels GPTMS (pH 5,9 et 4)

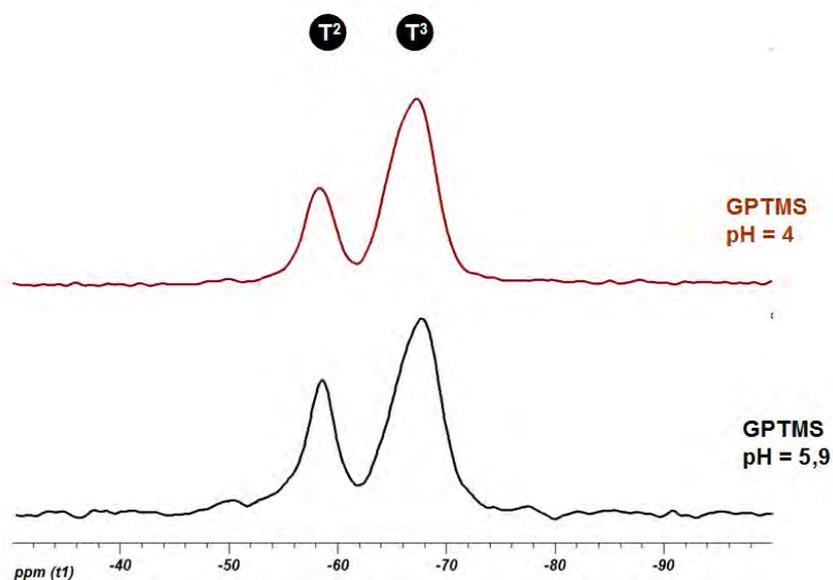


Figure 15 : Spectres RMN MAS ^{29}Si des xérogels GPTMS (pH 5,9 et 4)

2.2.2. Basification du sol «base époxy»

Le pH du sol «base époxy» a été fixé à 6 à l'aide de soude diluée, la viscosité mesurée est de 12,5 mPa.s qui est sensiblement équivalente à celle du sol «base époxy» à pH naturel (3,4) ($\nu=12,9$ mPa.s). Les spectres RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ et ^{29}Si $\{^1\text{H}\}$ en solution du sol «base époxy» aux deux pH différents sont présentés respectivement sur les figures 16 et 17 après 24 heures de maturation. Pour chaque spectre, les aires de chaque pic sont équivalentes, nous n'observons donc pas de différences significatives entre ces sols démontrant ainsi la faible influence du pH basifié sur les polymérisations organique ou inorganique de l'hybride «base époxy» en solution.

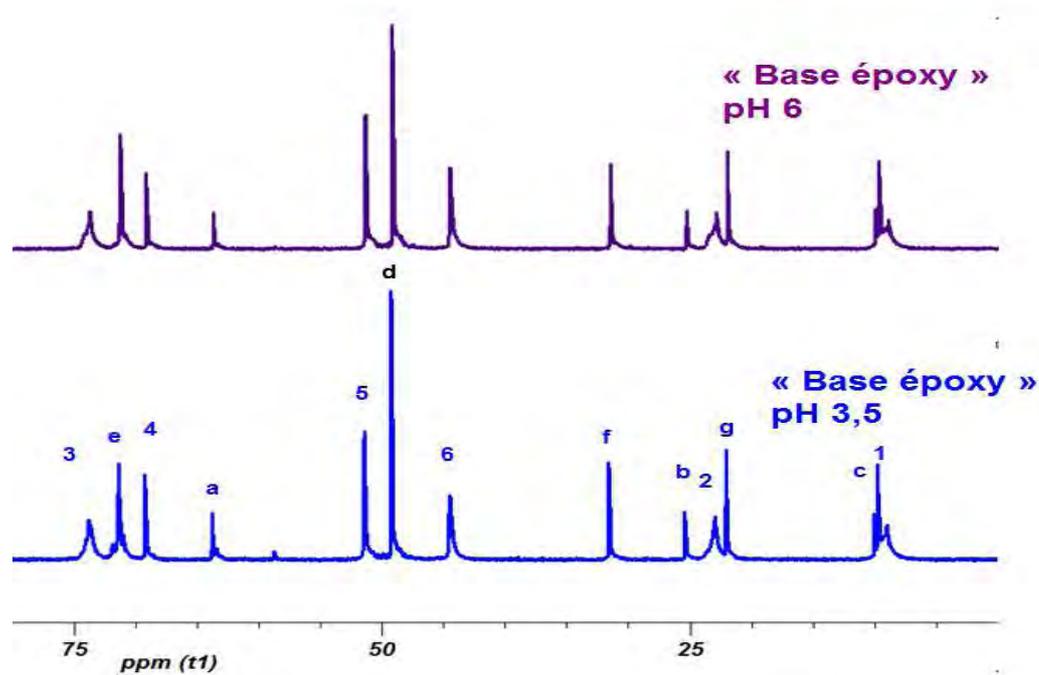


Figure 16: Spectres RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ obtenus en solution après un temps de maturation de 24 h des sols «base époxy» (pH = 3,5 et 6)

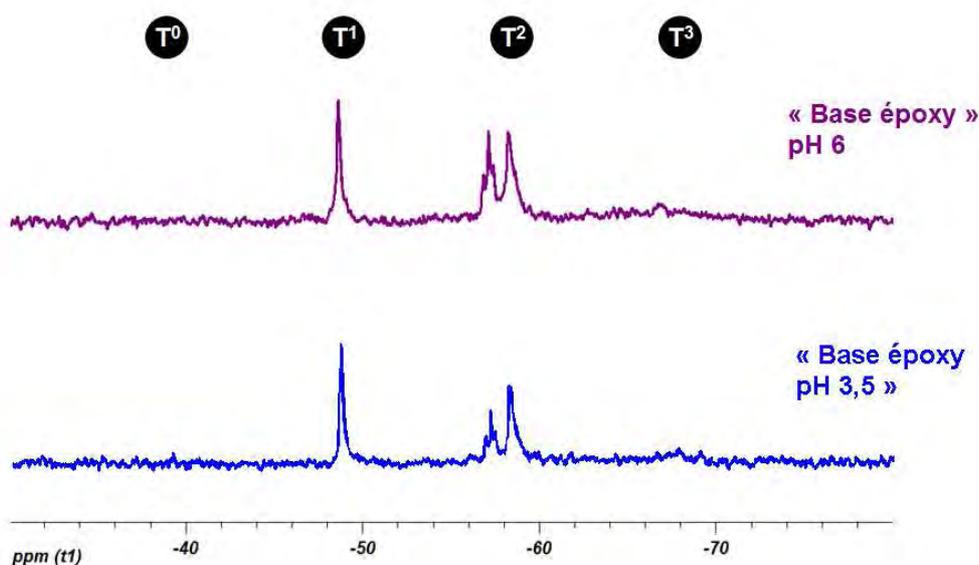


Figure 17: Spectres RMN $^{29}\text{Si} \{^1\text{H}\}$ obtenus en solution après un temps de maturation de 24 h des sols «base époxy» (pH = 3,5 et 6)

Les spectres RMN ^{13}C et ^{29}Si du solide des xérogels obtenus à partir des sols «base époxy» à pH différents sont présentés sur les figures 18 et 19. Comme pour l'étude en solution, les spectres des deux xérogels sont assez similaires. La polymérisation organique suivie par RMN du carbone montre la présence des mêmes espèces formées lors de l'ouverture du cycle époxyde à savoir du diol (pic II à 64 ppm) et polyéthylène (pic III à 71,9 ppm). La déconvolution du spectre RMN du silicium a permis d'évaluer le taux de polycondensation inorganique du xérogel issu du sol «base époxy» pH = 6 à 89,4%, et à 90,1 % pour le xérogel issu du sol à pH = 3,5. Ces taux de condensations proches, ne nous permettent donc pas de montrer un quelconque effet de l'augmentation du pH sur la polymérisation inorganique du GPTMS de l'hybride «base époxy».

L'étude RMN ^{27}Al menée sur ces xérogels (figure 20), nous indique que contrairement au xérogel «base époxy» pH = 3,5 où l'aluminium en coordination VI était l'espèce majoritaire, à pH = 6, c'est l'aluminium de coordinence tétraédrique qui est favorisé. Les atomes d'aluminium sont donc, dans ce cas, insérés plus aisément dans le réseau siloxane pour former des liaisons Si-O-Al.

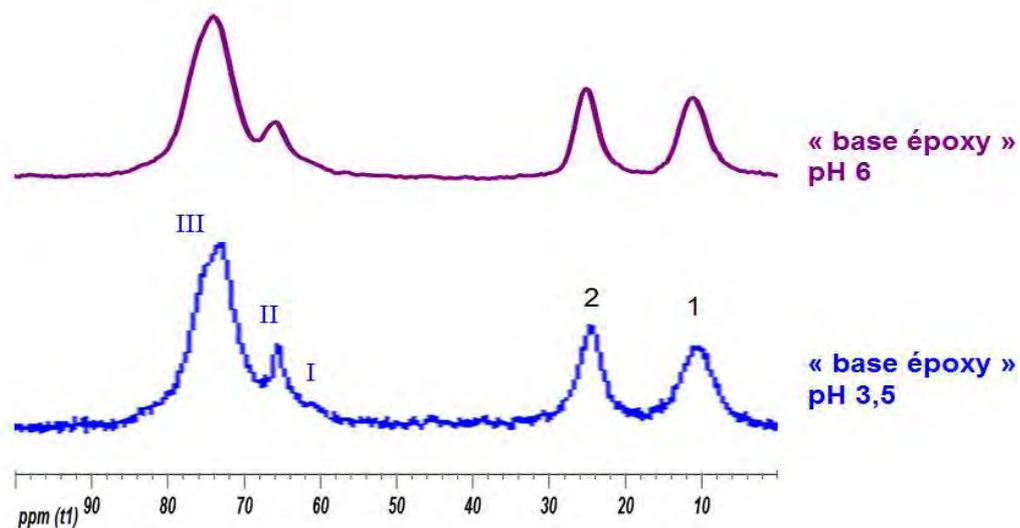


Figure 18 : Spectres RMN MAS ^{13}C des xérogels «base époxy» (pH 3,5 et 6)

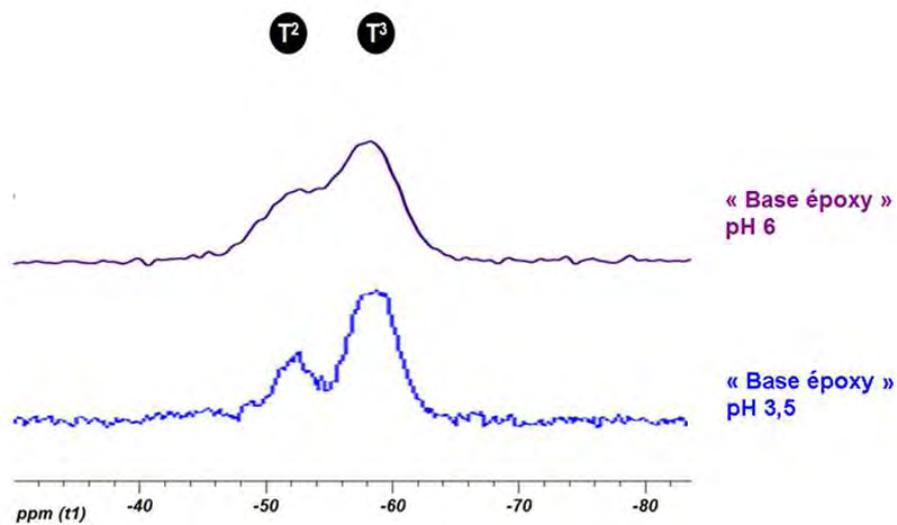


Figure 19 : Spectres RMN MAS ^{29}Si des xérogels «base époxy» (pH 3,5 et 6)

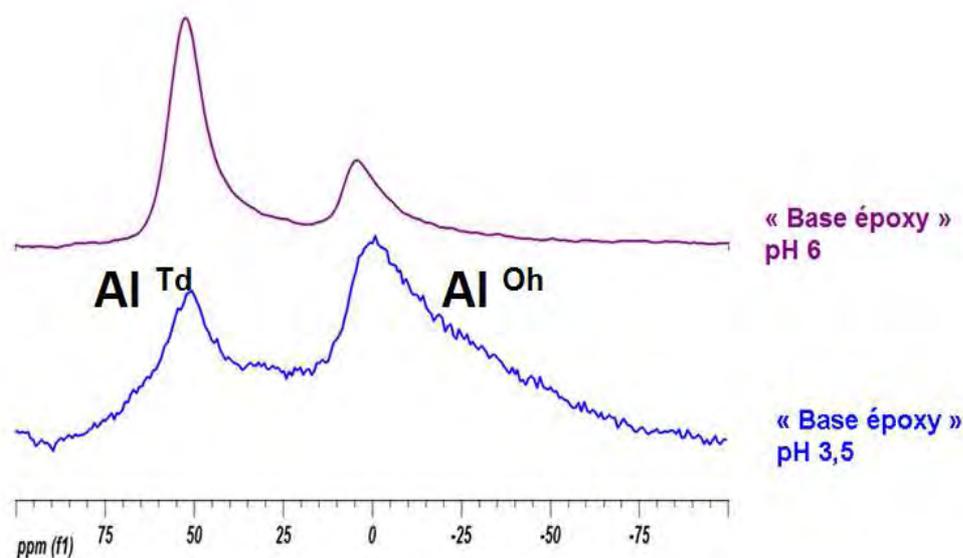


Figure 20 : Spectres RMN MAS ^{27}Al des xérogels «base époxy» (pH 3,5 et 6)

3. Incorporation des inhibiteurs de corrosion dans le sol «base époxy»

L'étude précédente a permis de comprendre la structure chimique de l'hybride «base époxy» sélectionné pour apporter une protection barrière anticorrosion de l'acier inoxydable martensitique X13VD, et de commencer à déterminer les différents mécanismes réactionnels engendrés par la présence du GPTMS, de l'ASB et des variations de pH. L'incorporation d'inhibiteurs de corrosion a été envisagée rappelons-le, pour apporter une propriété d'autoréparation mais cet inhibiteur, introduit dans le sol au moment de la synthèse peut modifier ses caractéristiques structurales. Afin d'étudier si tel est le cas, l'étude qui suit porte sur l'incorporation des inhibiteurs de corrosion $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ et Na_2MoO_4 à différentes teneurs dans le sol «base époxy» et l'évaluation par RMN de l'impact sur sa structure chimique.

3.1. Influence de la concentration en cérium

Le nitrate de cérium a été introduit à cinq concentrations différentes (0 ; 10^{-3} , 5.10^{-3} , 10^{-2} , 5.10^{-2} et 10^{-1} M) lors de l'élaboration du sol «base époxy», et également en parallèle, à trois teneurs (0 ; 10^{-2} ; et 10^{-1} M) dans le sol GPTMS afin d'identifier le mode de réaction de l'inhibiteur en présence ou non d'ASB.

Le tableau 3 récapitule les valeurs du pH et de la viscosité pour chaque sol contenant différentes quantités de cérium. Pour le sol «base époxy», l'élévation de la teneur en inhibiteur de 0 à 1.10^{-1} M a eu pour effet d'augmenter le pH de $3,5$ à $3,8$ et la viscosité de $12,8$ à $15,1$ mPa.s. Une tendance identique est observée pour le sol GPTMS avec un léger accroissement du pH accompagné d'une augmentation de la viscosité pour la plus forte concentration en cérium (10^{-1} M).

$[Ce(NO_3)_3]$ (M)	«base époxy»			GPTMS		
	pH	Viscosité η (mPa.s)		pH	Viscosité η (mPa.s)	
		moy	σ		moy	σ
0	3,5	12,8	0,5	5,9	8,6	0,3
10^{-3}	3,3	13,1	0,7	/	/	/
5.10^{-3}	3,4	13,5	0,6	/	/	/
10^{-2}	3,5	13,7	0,4	5,4	8,4	0,2
5.10^{-2}	3,7	14,2	0,4	/	/	/
10^{-1}	3,8	15,1	0,7	6,4	11,7	0,6

Tableau 3 : Mesures du pH et de la viscosité des sols «base époxy» GPTMS en fonction de la teneur en cérium

3.1.1. Caractérisation des sols

Des analyses RMN ^{13}C { 1H } (Figure 21) et ^{29}Si { 1H } (Figure 22) en solution ont été effectuées afin d'observer l'influence éventuelle de la concentration en sel de cérium sur les processus de polymérisations organique et inorganique du sol «base époxy». Sur les spectres, nous ne remarquons en premier lieu aucune incidence directe de la teneur de l'inhibiteur sur la structure chimique du sol «base époxy», puisque la présence et les aires de pics associés au carbone et au silicium sont quasi-identiques. Cela indique donc, que dans la gamme de

concentrations en cérium étudiée [0-10⁻¹M], la quantité introduite dans le sol ne possède pas d'effet significatif sur l'avancement des réactions organique et inorganique.

Néanmoins, nous pouvons observer sur la figure 22 (RMN ²⁹Si {¹H}) un léger décalage des déplacements chimiques vers des valeurs positives des pics T¹ et T² pour les plus fortes teneurs en cérium (> 10⁻² M). La figure 23 présentant les zooms du pic RMN ²⁹Si de l'espèce T¹ monocondensée (b), et celui du pic *d* (a) attribué au méthanol en RMN ¹³C, montre clairement ce décalage de déplacement chimique pour les teneurs en cérium comprises entre 10⁻² et 10⁻¹M qui est de l'ordre d'un ppm pour les deux spectres. Ce phénomène retrouvé dans la littérature [11] [12] peut être attribué à l'électronégativité du cérium(III) pouvant réduire le diamagnétisme local au voisinage des protons engendrant ainsi ce décalage de déplacement chimique.

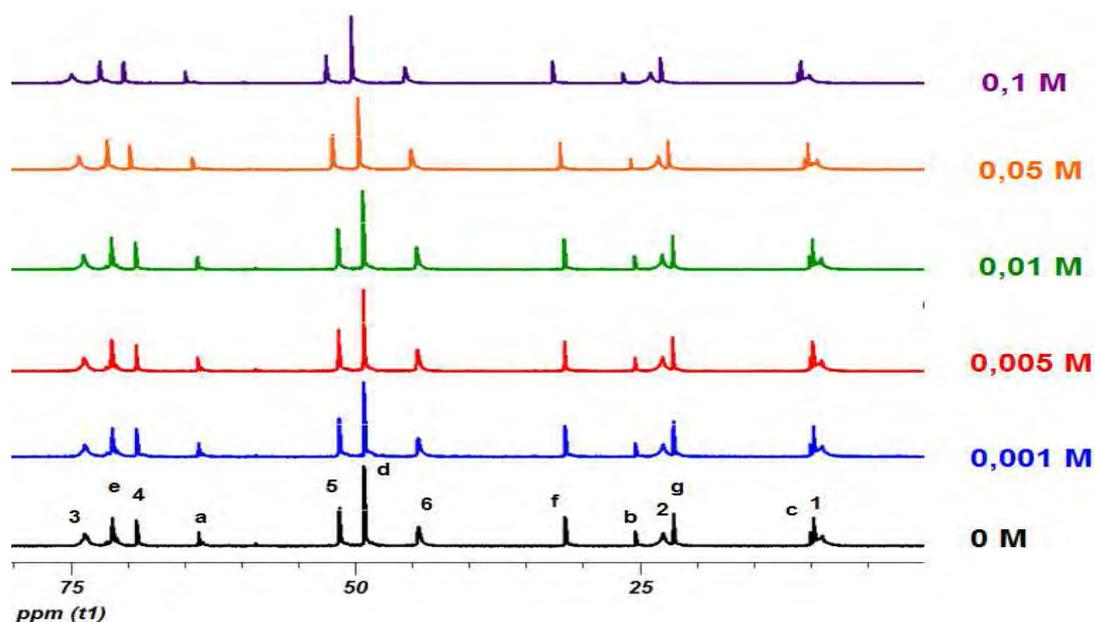


Figure 21: Spectres RMN ¹³C {¹H} obtenus en solution après un temps de maturation de 24 h des sols «base époxy» avec différentes concentrations en Ce(NO₃)₃

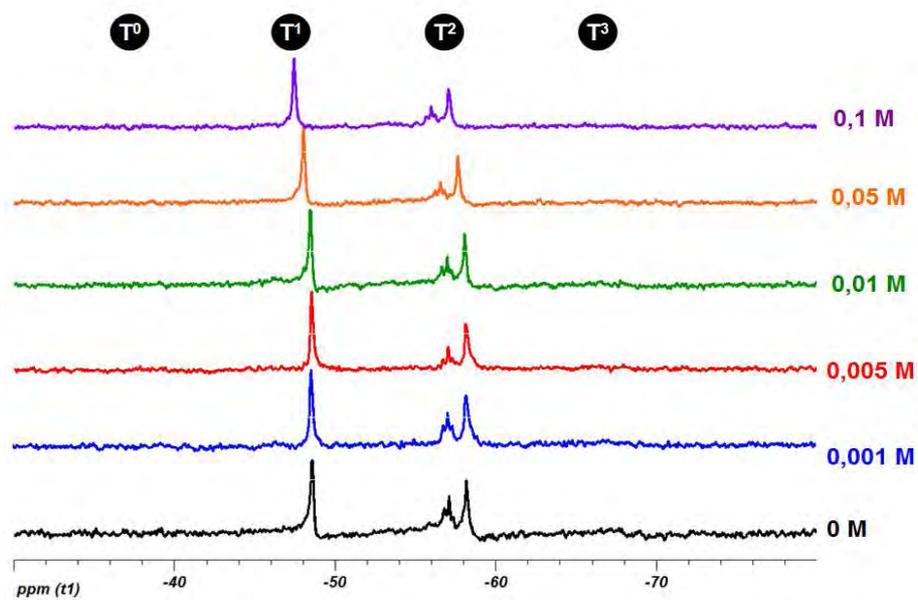


Figure 22: Spectres RMN ^{29}Si $\{^1\text{H}\}$ obtenus en solution après un temps de maturation de 24 h des sols «base époxy» avec différentes concentrations en $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$

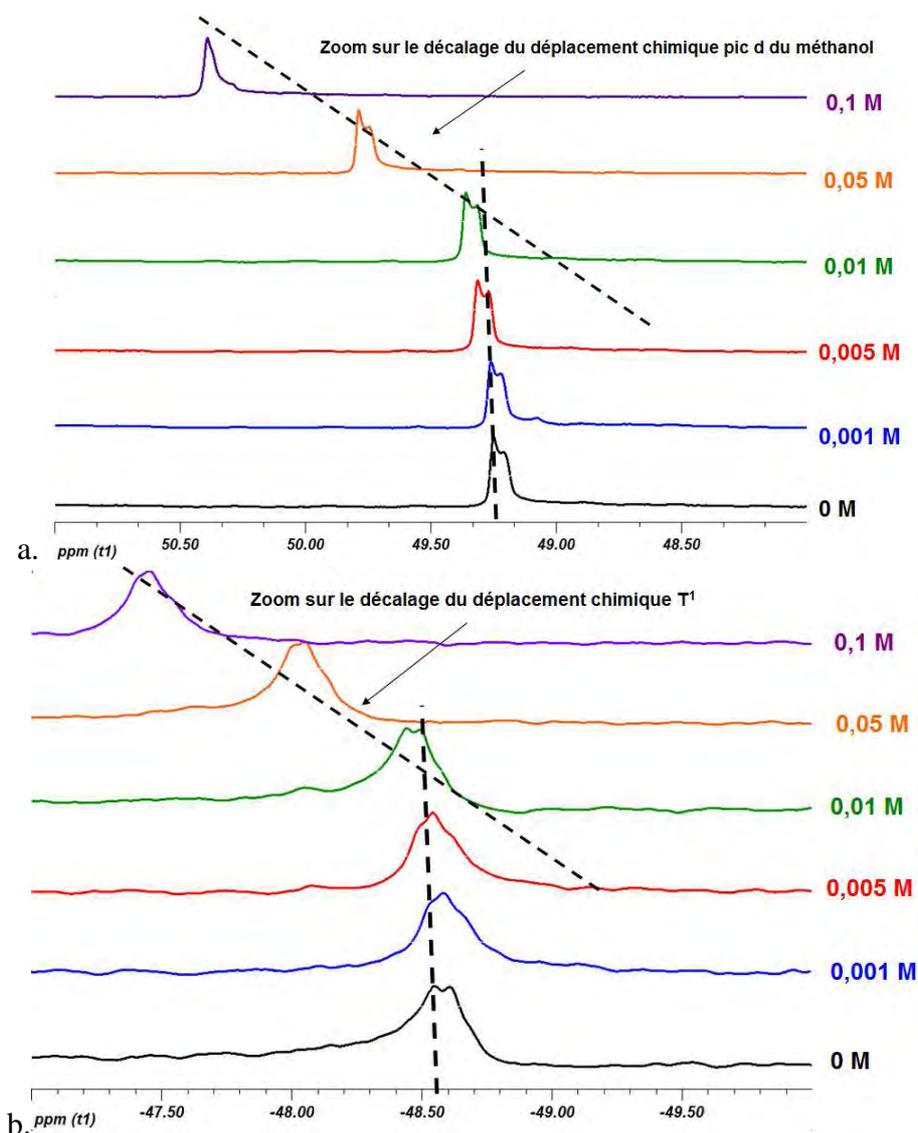


Figure 23: Zoom sur les décalages de déplacement chimique engendrés par les fortes concentrations en $Ce(NO_3)_3$. a). Spectres RMN en solution ^{13}C $\{^1H\}$ b). Spectres RMN en solution ^{29}Si $\{^1H\}$

Le cérium a également été introduit dans le sol GPTMS (exempt d'ASB) à différentes teneurs (0; 10^{-2} et 10^{-1} M) afin d'observer une éventuelle influence de l'inhibiteur sur sa structure chimique et de la comparer au sol «base époxy». Les spectres RMN ^{13}C $\{^1H\}$ en solution de ces trois sols après une maturation de 24 heures sont présentés sur la figure 24a. Pour les teneurs en cérium de 0 à 10^{-2} M aucune différence notable ne peut être mise en évidence. Cependant le spectre caractéristique de la plus forte concentration en inhibiteur (10^{-1} M) se distingue des deux autres, un élargissement des pics des carbones 1, 2, 3 et 4 est observé ce qui est la conséquence d'une polycondensation inorganique plus avancée du GPTMS avec une augmentation du nombre de proches voisins de natures différentes comme observé précédemment. De manière similaire à l'étude du sol « base époxy », il existe un décalage des

déplacements chimiques d'environ 1 ppm (figure 24 (b.)) dans le sens positif pour le sol GPTMS avec la concentration en $(\text{CeNO}_3)_3$ la plus élevée 0,1 M.

L'analyse en RMN $^{29}\text{Si} \{^1\text{H}\}$ (Figure 25) montre que lorsque la concentration en cérium augmente dans le sol GPTMS, la polymérisation inorganique évolue de manière équivalente avec des espèces T de plus en plus condensées, notamment pour la concentration en cérium de 10^{-1} M où pour la première fois de l'étude après 24 heures de maturation du sol, le pic à -67 ppm correspondant à l'apparition de l'espèce T^3 (GPTMS totalement condensé) est clairement observé. Ces résultats peuvent être corrélés à ceux obtenus en RMN ^{13}C et à l'augmentation de viscosité observée quand la teneur en cérium augmente.

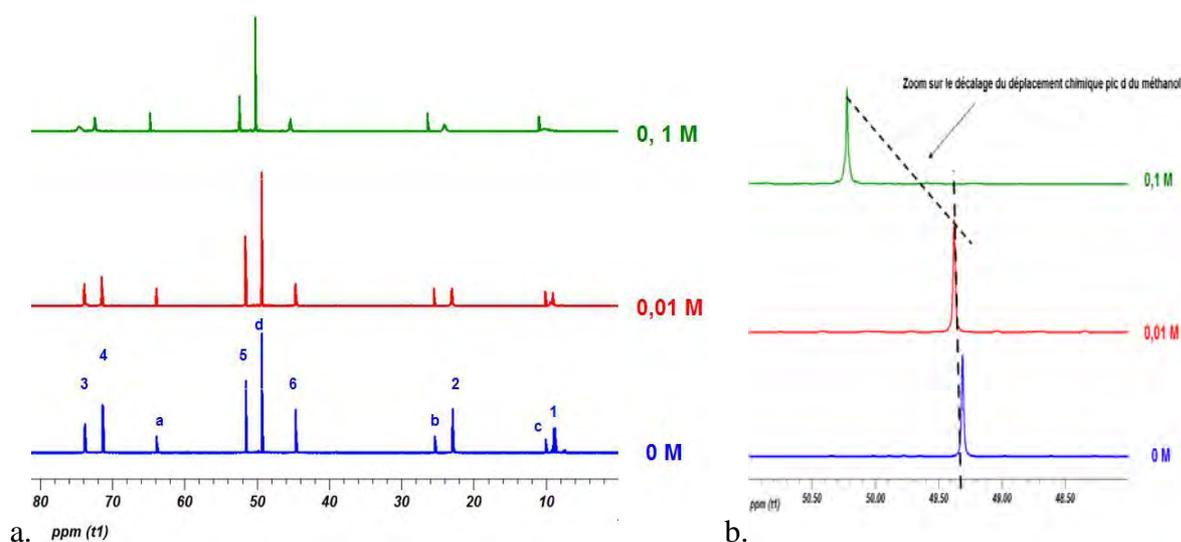


Figure 24: a). Spectres RMN $^{29}\text{C} \{^1\text{H}\}$ obtenus en solution après un temps de maturation de 24 h des sols GPTMS avec différentes concentrations en $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ b). zoom sur le pic du méthanol

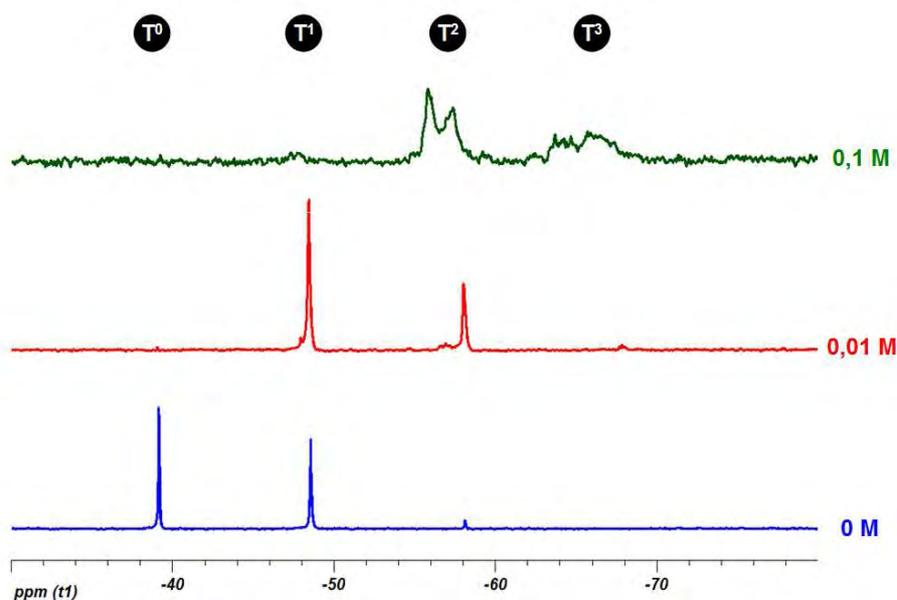


Figure 25: Spectres RMN $^{29}\text{Si} \{^1\text{H}\}$ obtenus en solution après un temps de maturation de 24 h des sols GPTMS avec différentes concentrations en $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$

3.1.2. Caractérisation des xérogels

L'étude de l'influence de la concentration en cérium sur les structures chimiques des xérogels «base époxy» et GPTMS a également été réalisée par RMN du solide. La figure 26 nous montre les spectres RMN ^{13}C des xérogels «base époxy» pour différentes teneurs en cérium. Nous pouvons voir que quelle que soit la concentration en inhibiteur dans l'hybride, les pics 5 et 6 correspondant aux déplacements chimiques de 45 et 51 ppm ne sont pas observables, les cycles époxyde du GPTMS sont donc totalement ouverts pour chaque xérogel. Ces ouvertures de cycles ont engendré la formation de diol, pic II (64 ppm) et de polyéthylène par homopolymérisation, pic III (79 ppm). Plus la concentration en cérium est importante et plus l'ouverture du cycle va favoriser l'homopolymérisation organique au détriment de la formation de diol avec l'augmentation du ratio des aires du pic III / pic II.

L'étude de la polymérisation inorganique est montrée en figure 27 avec les spectres RMN ^{29}Si des sols «base époxy» différant par leur concentration en cérium. Nous distinguons deux gammes de concentration d'inhibiteur, la première de 0 à 10^{-2} M avec une légère diminution du rapport des espèces T^3/T^2 et une seconde gamme comprise entre 10^{-2} et 10^{-1} M de cérium où le rapport T^3/T^2 augmente de manière significative. Cette évolution est confirmée par l'évolution du taux de condensation τ , fonction de la concentration en cérium, déterminée par déconvolution des spectres RMN (figure 28).

Pour compléter cette étude, des analyses RMN ^{27}Al ont été effectuées sur ces xérogels (figure 29) pour déterminer sous quelles coordinations l'aluminium est présent dans l'hybride «base époxy». Comme en RMN du ^{29}Si , les deux mêmes gammes de concentrations ont été observées, entre 0 et 10^{-2} M de cérium dans le sol «base époxy» et il n'y a pas de modification du rapport des proportions d'aluminium octaédrique et tétraédrique. Mais lorsque la teneur en cérium dépasse le seuil de 10^{-2} M jusqu'à 10^{-1} M, le rapport $\text{Al}^{\text{Td}}/\text{Al}^{\text{Oh}}$ augmente progressivement, les atomes d'aluminium s'insèrent donc plus facilement dans le réseau siloxane pour former des liaisons Si-O-Al.

L'ajout de l'aluminium dans ce type de réseau pour les plus grandes teneurs en cérium modifie considérablement la structure. L'aluminium s'insère préférentiellement en position tétraédrique AlO_4^- . Il y a alors formation de liaisons Si-O-Al énergétiquement favorisées par rapport aux liaisons Si-O-Si ou Al-O-Al [13] selon le principe de Loewenstein [14]. La création de ces liaisons, plus faibles, et l'ajout de l'aluminium qui a une force de champ inférieure à celle des atomes de silicium préalablement présents, induisent donc indubitablement des changements dans l'environnement proche du silicium.

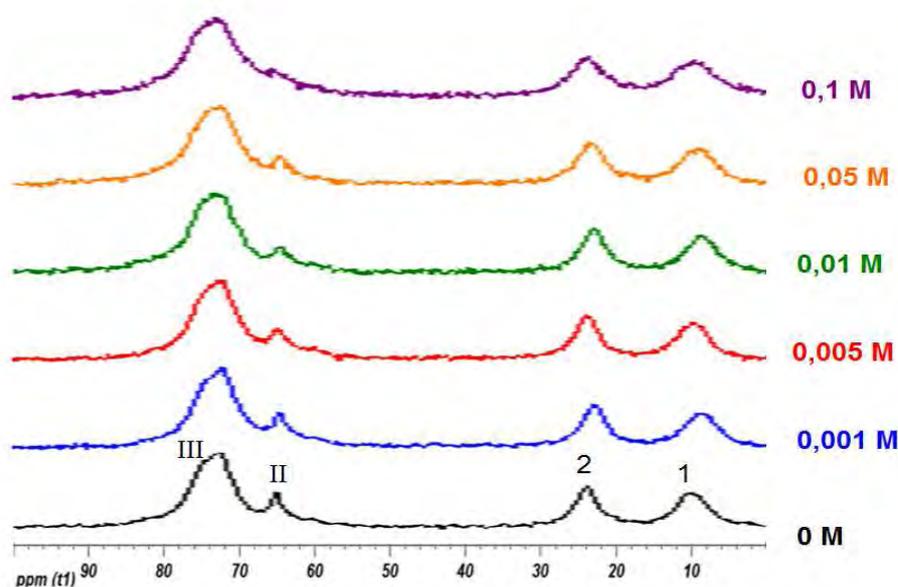


Figure 26: Spectres RMN MAS $^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$ des xérogels «base époxy» avec différentes concentrations en $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$

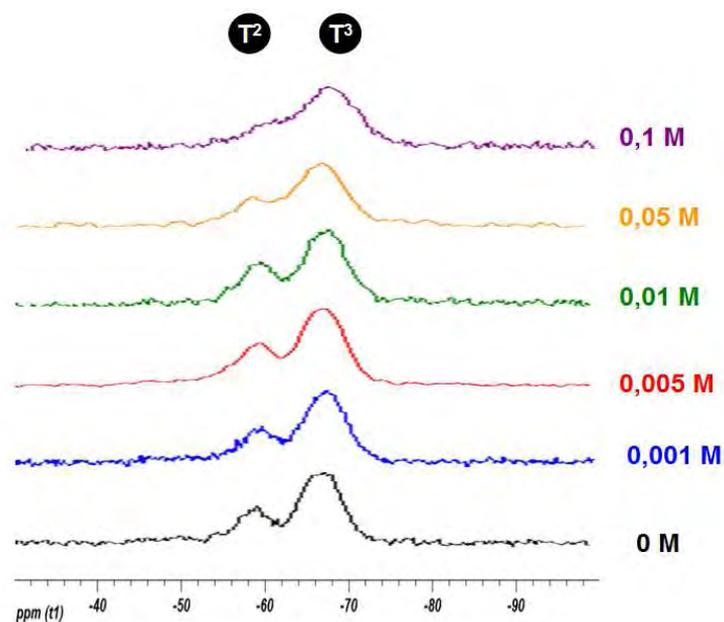


Figure 27: Spectres RMN MAS ^{29}Si des xérogels «base époxy» avec différentes concentrations en $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$

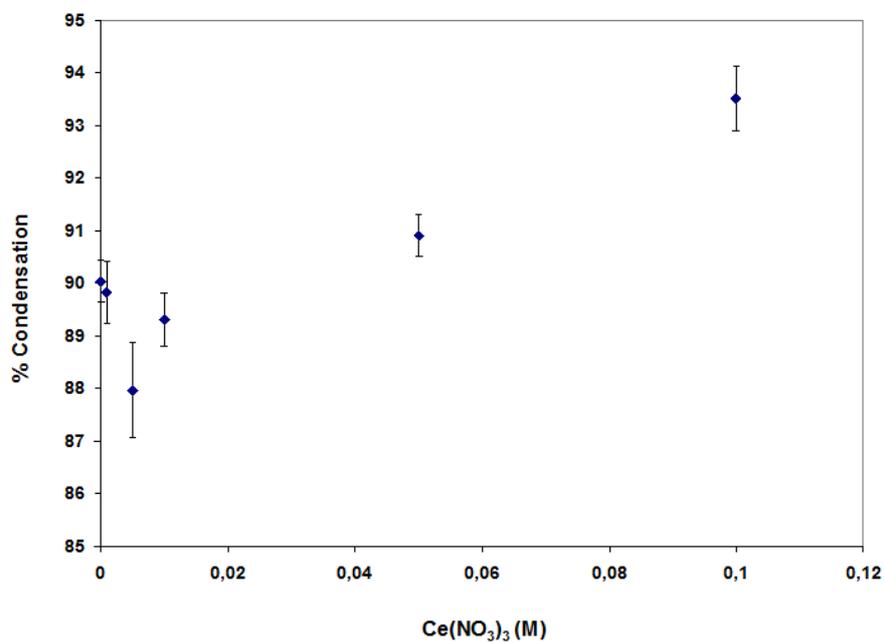


Figure 28: Evolution du taux de polycondensation inorganique τ du xérogel «base époxy» en fonction de la concentration en $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$

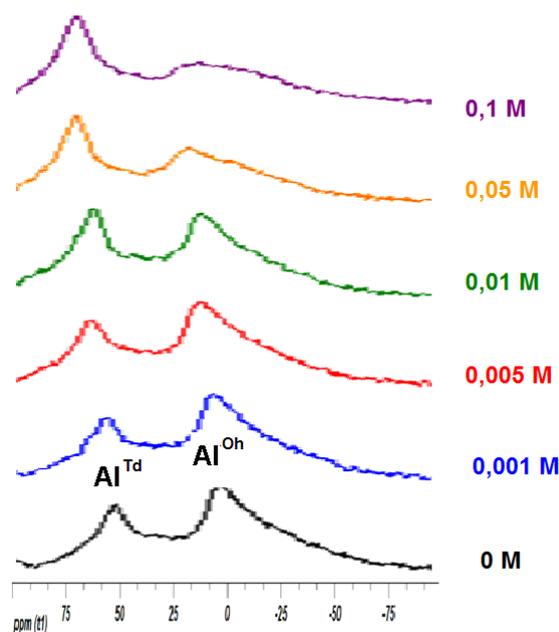


Figure 29: Spectres RMN MAS ^{29}Al des xérogels «base époxy» avec différentes concentrations en $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$

Concernant l'étude des xérogels GPTMS, nous remarquons sur la figure 30 présentant les spectres RMN ^{13}C , que jusqu'à une concentration en cérium dans l'hybride de 10^{-2} M, aucune influence n'est à noter sur l'état de polymérisation organique ; les pics 5 et 6 caractéristiques de l'époxyde restent présents et l'ouverture du cycle n'a donc pas lieu. Cependant, pour la plus forte teneur en cérium de 10^{-1} M, de légères modifications apparaissent ; les pics 5 et 6 sont toujours observables mais de plus faible intensité, alors qu'apparaissent les pics I, II, et III attribués respectivement au méthylether, diol et polyéthylène. Ces trois composés sont la conséquence de l'ouverture d'une partie des cycles époxyde.

Les spectres ^{29}Si RMN (figure 31) et les déconvolutions associées qui aboutissent au calcul du taux de condensation en fonction de la teneur en cérium dans le GPTMS (figure 32) nous montrent une tendance similaire à celle observée pour l'hybride «base époxy». Lorsque la concentration de l'inhibiteur est comprise entre 0 et 10^{-2} M dans le GPTMS, aucune évolution du taux de condensation n'est constatée mais lorsque la teneur devient égale à 0,1 M, une augmentation notable de ce taux est observée ($87 \rightarrow 91$ %) qui est due à une plus grande présence d'espèces tri-condensées T^3 . Pour toutes les concentrations en cérium, la polymérisation inorganique est cependant plus faible pour le xérogel GPTMS que pour celui «base époxy». Si ce phénomène est aisément attribuable à l'absence du précurseur inorganique ASB, notons tout de même que, dans les deux cas, nous retrouvons le même

phénomène, une constance du taux de polycondensation inorganique entre 0 et 10^{-2} M d'inhibiteur puis une brusque élévation de celui-ci pour les teneurs supérieures (de 10^{-2} à 10^{-1} M). En perspective, il serait également intéressant de voir si cette modification de condensation inorganique est toujours observable pour une concentration en cérium supérieure à 0,01 M lorsque le paramètre pH est fixé.

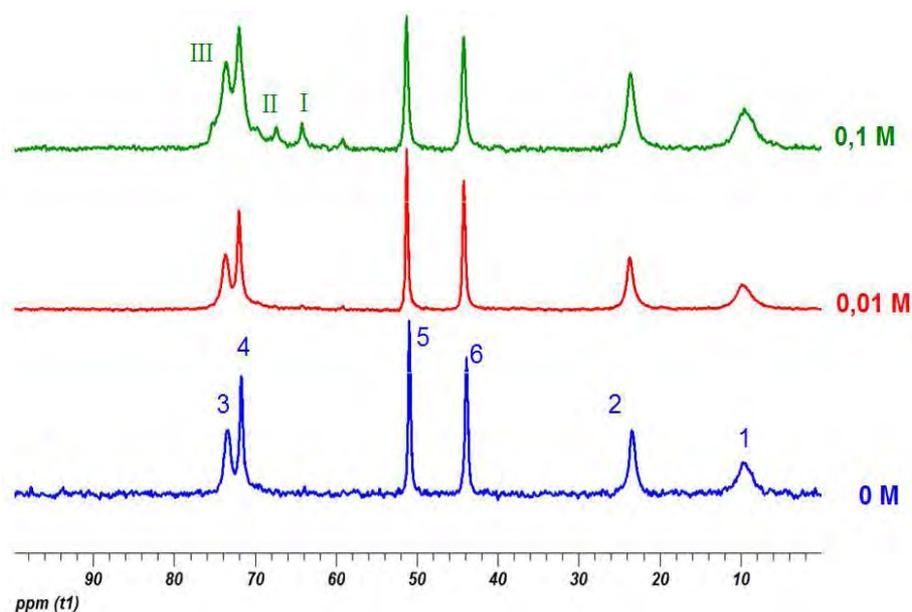


Figure 30: Spectres RMN MAS ^{13}C des xérogels GPTMS avec différentes concentrations en $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$

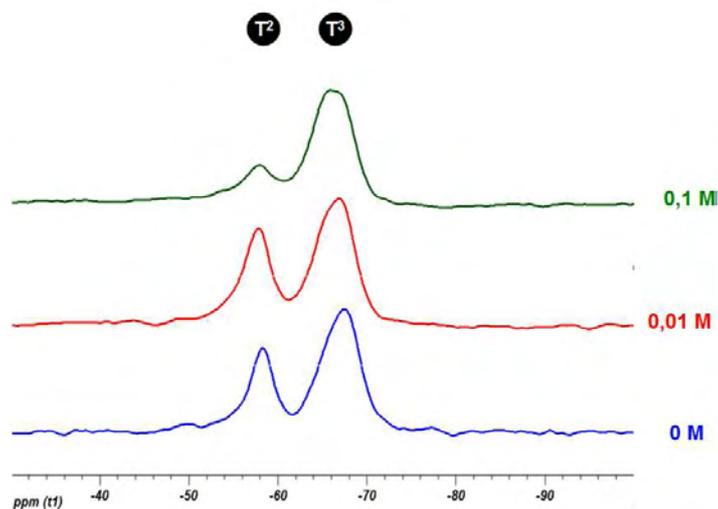


Figure 31: Spectres RMN MAS ^{29}Si des xérogels GPTMS avec différentes concentrations en $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$

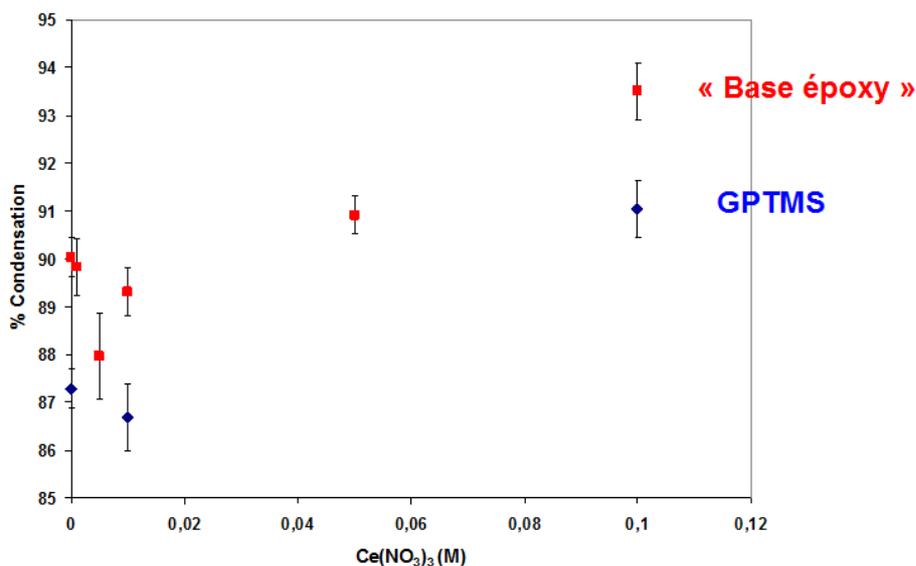


Figure 32 : Evolution du taux de polycondensation inorganique τ du xérogel GPTMS en fonction de la concentration en $Ce(NO_3)_3$

Nous venons d'étudier l'influence du nitrate de cérium sur l'hybride «base époxy» tant à l'état de sol que de xérogel, une étude comparative a également été menée sur l'hybride GPTMS seul (exempt d'ASB). Il a été constaté que le cérium n'avait pas d'influence significative sur la structure chimique de chaque hybride lorsqu'il est introduit dans une quantité inférieure à 10^{-2} M mais lorsque cette concentration seuil est dépassée, la structure chimique des hybrides est fortement modifiée. On retiendra que pour l'hybride «base époxy», au-delà de 10^{-2} M de nitrate de cérium introduit dans le sol, ce dernier interagit avec le réseau en formation, en l'occurrence sont impactés l'avancement des réactions de polymérisation organique et le mode d'ouverture du cycle époxyde, la réaction de polycondensation inorganique du silicium mais également l'état de coordination de l'aluminium dans le réseau inorganique formé.

3.2. Influence de la concentration en molybdate

Une étude similaire à celle menée pour le nitrate de cérium a été entreprise, avec cette fois-ci le molybdate de sodium ajouté aux constituants des sols «base époxy» et GPTMS. Le sel est introduit à différents teneurs lors de l'élaboration des sols «base époxy» et GPTMS (voir le tableau 4).

Des mesures de pH et de viscosité de chaque sol après 24 heures de vieillissement ont été réalisées et les résultats sont présentés également dans le tableau 4. Pour les deux types de sols le molybdate de sodium engendre des augmentations de pH et de viscosité d'autant plus

importantes que sa concentration dans le sol augmente. Ces évolutions sont nettement plus marquées que celles obtenues avec l'ajout de nitrate de cérium (cf. tableau 3 Chapitre IV.3.1.). Une concentration en molybdate de 10^{-1} M augmente donc le pH du sol «base époxy» de 3,5 à 4,9 et du GPTMS de 5,9 à 8,4. Parallèlement à cela, la viscosité varie de 12,8 à 18,1 mPa.s pour le sol «base époxy» et de 8,6 à 20,3 mPa.s pour le sol GPTMS.

$[Na_2MoO_4]$ (M)	«base époxy»			GPTMS		
	pH	Viscosité η (mPa.s)		pH	Viscosité η (mPa.s)	
		moy	σ		moy	σ
0	3,5	12,8	0,5	5,9	8,6	0,3
10^{-3}	3,3	13,9	0,7	/	/	/
$5 \cdot 10^{-3}$	3,4	13,7	0,6	/	/	/
10^{-2}	3,5	14,9	0,7	8,3	14,9	0,7
$5 \cdot 10^{-2}$	4,2	17,1	1,1	/	/	/
10^{-1}	4,9	18,1	0,9	8,4	20,3	0,4

Tableau 4: Mesures du pH et de la viscosité des sols «base époxy» GPTMS en fonction de sa teneur en molybdate

Les analyses RMN ^{13}C $\{^1H\}$ en solution ont été faites pour chaque sol après 24 heures de maturation (figure 33) et montrent que la teneur en molybdate a peu d'effet sur les pics 5 et 6 caractéristiques du cycle époxyde, et qu'aucun produit de réaction pouvant découler de son ouverture n'est formé. Il a été constaté néanmoins que la présence de molybdate dans chaque sol a pour effet d'élargir les pics correspondants aux carbones 1, 2, 3 et 4, ces élargissements de pic étant dus à un avancement de la condensation sol-gel.

La polycondensation inorganique étudiée par RMN ^{29}Si $\{^1H\}$ en solution après 24 h de vieillissement du sol «base époxy» (figure 34) est plus importante lorsque la concentration en molybdate est plus élevée. En effet, le rapport T^2/T^1 ne cesse d'augmenter avec la concentration en Na_2MoO_4 et pour les teneurs supérieures à 10^{-3} M, des pics T^3 correspondant à la condensation totale du précurseur de silicium, apparaissent. Pour le GPTMS, également présenté sur la figure 34, l'avancement de la polymérisation inorganique est encore plus important, avec des pics T^3 plus marqués que pour le sol «base époxy» et la quasi disparition des pics T^1 correspondant aux espèces mono-condensées, pour une concentration en molybdate dans le sol $> 10^{-2}$ M. Le fait d'augmenter encore la teneur en molybdate jusqu'à

10^{-1} M modifie peu l'aire des pics T² et T³ et donc l'avancement de la condensation sol-gel. Il est à noter, que contrairement à l'étude RMN en solution menée avec le nitrate de cérium, l'addition de fortes concentrations en molybdate de sodium dans les deux types de sols, «base époxy» et GPTMS, ne provoque pas de décalage des déplacements chimiques.

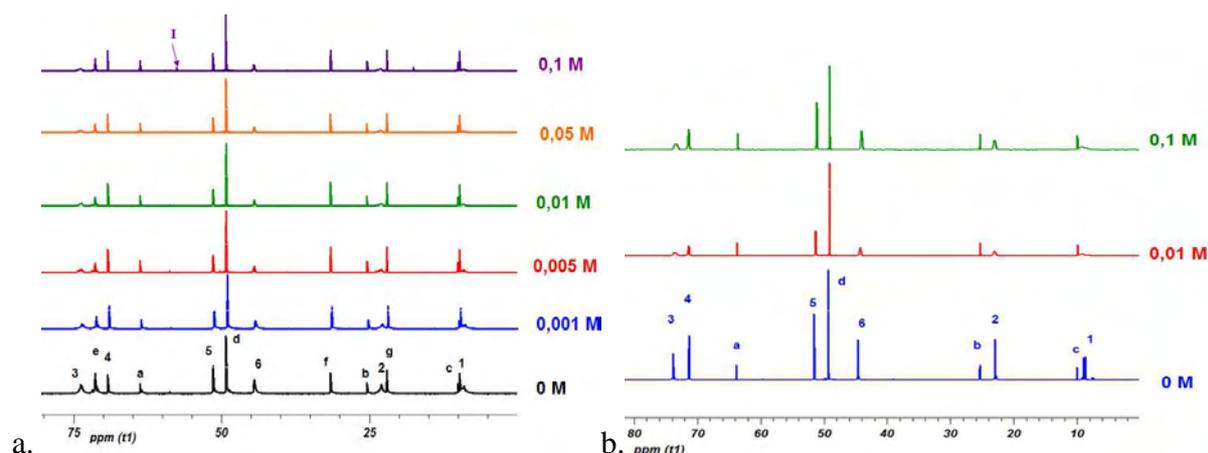


Figure 33: Spectres RMN ¹³C {¹H} obtenus en solution après un temps de maturation de 24 h des sols «base époxy» (a.) et GPTMS (b.) avec différentes concentrations en Na₂MoO₄

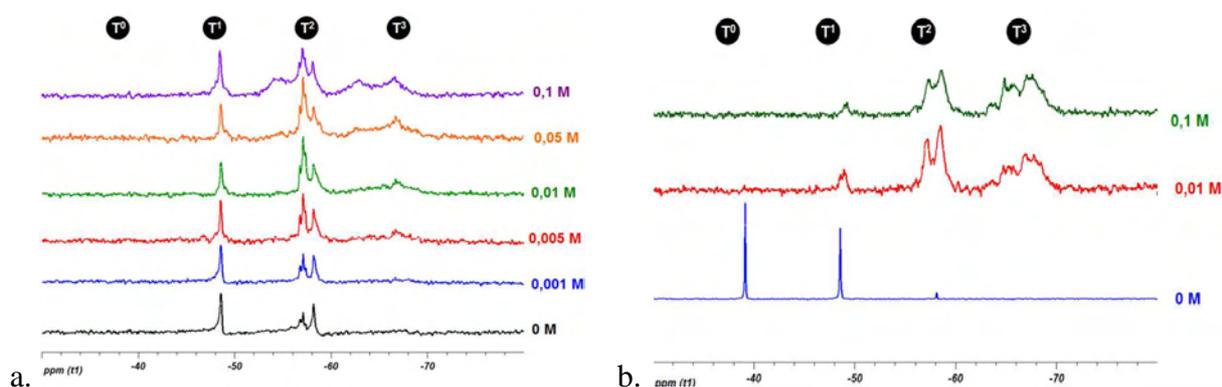


Figure 34: Spectres RMN ²⁹Si {¹H} obtenus en solution après un temps de maturation de 24 h des sols «base époxy» (a.) et GPTMS (b.) avec différentes concentrations en Na₂MoO₄

L'analyse RMN du solide des xérogels obtenus à partir des sols à différentes teneurs en molybdate a été réalisée. Sur la figure 35 sur laquelle sont présentés les spectres RMN ¹³C des sols «base époxy» et GPTMS, nous observons peu d'influence de la concentration en molybdate sur la polymérisation organique. Pour le sol «base époxy», le rapport des pics II

(diol) et III (polyéthylène) formés après ouverture du cycle époxyde est peu modifié. Concernant le sol GPTMS, aucune modification des spectres n'est apparente. Comme pour l'étude en solution, la présence du molybdate dans les deux matrices hybrides ne semble pas avoir d'influence sur l'avancement de la polymérisation organique des hybrides («base époxy» et GPTMS).

Sur les spectres RMN ^{29}Si de chaque xérogel, présentés sur la figure 36, nous pouvons constater que de manière similaire à l'étude en solution, l'augmentation de la teneur en molybdate dans les sols accroît le rapport T^3/T^2 dans les xérogels, mettant ainsi en évidence leur état de polymérisation inorganique plus avancé.

Le graphique (figure 37) représentant l'évolution des taux de condensation sol-gel en fonction de la teneur en molybdate dans les deux hybrides, montre clairement que ces taux évoluent de façon identique avec une augmentation marquée dès l'introduction de faibles quantités de molybdate, puis une quasi-stabilisation pour des concentrations plus importantes, au-delà de 10^{-2} M. La simple addition de molybdate, semble donc ici accélérer brutalement l'avancement de la polymérisation inorganique contrairement à l'étude menée avec le cérium où nous avons constaté une augmentation de la polycondensation inorganique pour les teneurs les plus élevées ($>10^{-2}$ M).

Les analyses ^{27}Al RMN des xérogels «base époxy» avec différentes teneurs en molybdates ont été effectuées et sont présentées sur la figure 38. Nous constatons ici, qu'à l'identique du sel de cérium, les fortes concentrations en molybdate de sodium ($> 10^{-2}$ M) permettent d'accroître la quantité d'aluminium en coordination tétraédrique (Td) par rapport à celle en coordination octaédrique (Oh). Ce résultat témoigne ici, qu'au-delà de 10^{-2} M, l'addition de ces deux composés facilite donc l'insertion des atomes Al dans le réseau siloxane. Notons également que dans ce domaine de concentrations (10^{-2} à 10^{-1} M), les taux de condensation du silicium évoluent dans des proportions identiques ce qui permet d'établir ici une corrélation entre l'effet de l'addition des sels de cérium et de molybdène sur l'avancement de la réaction de polymérisation du réseau siloxane et la quantité d'aluminium tétraédrique présent.

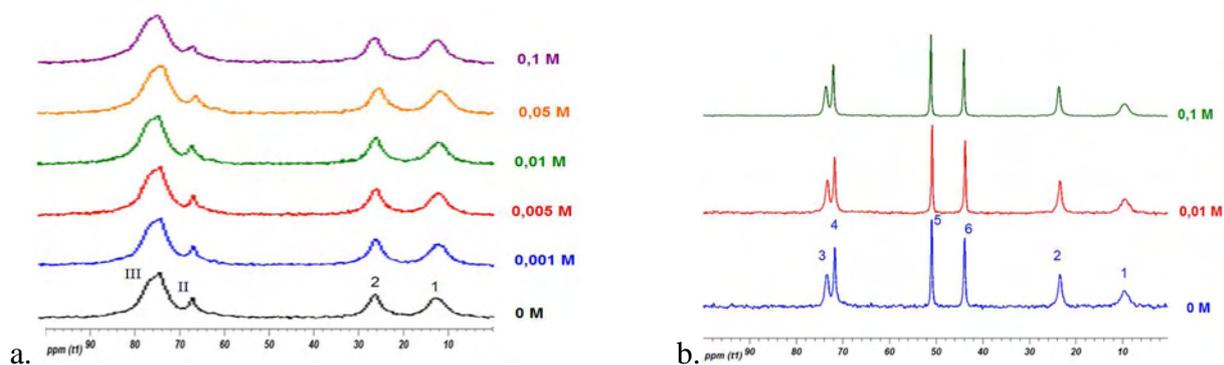


Figure 35: Spectres RMN MAS ^{13}C des xérogels «base époxy» (a.) et GPTMS (b.) avec différentes concentrations en Na_2MoO_4

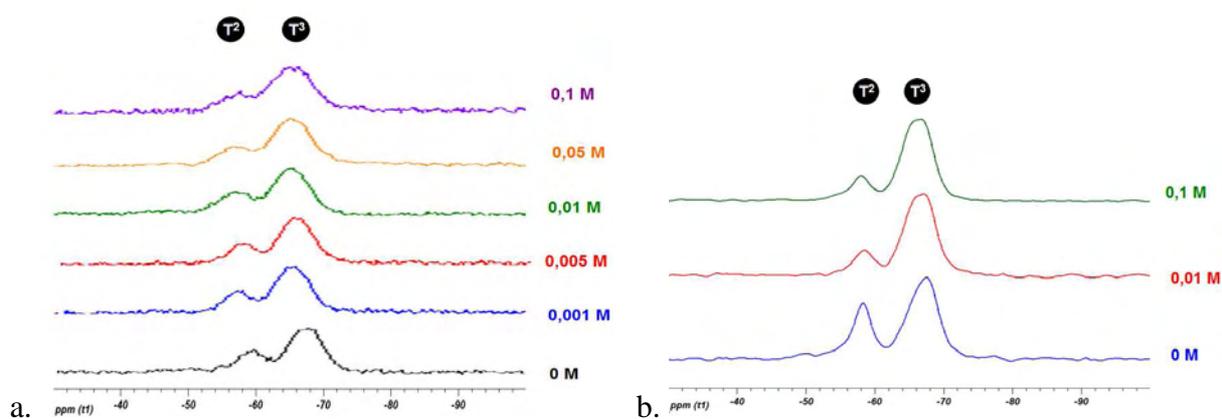


Figure 36: Spectres RMN MAS ^{29}Si des xérogels «base époxy» (a.) et GPTMS (b.) avec différentes concentrations en Na_2MoO_4

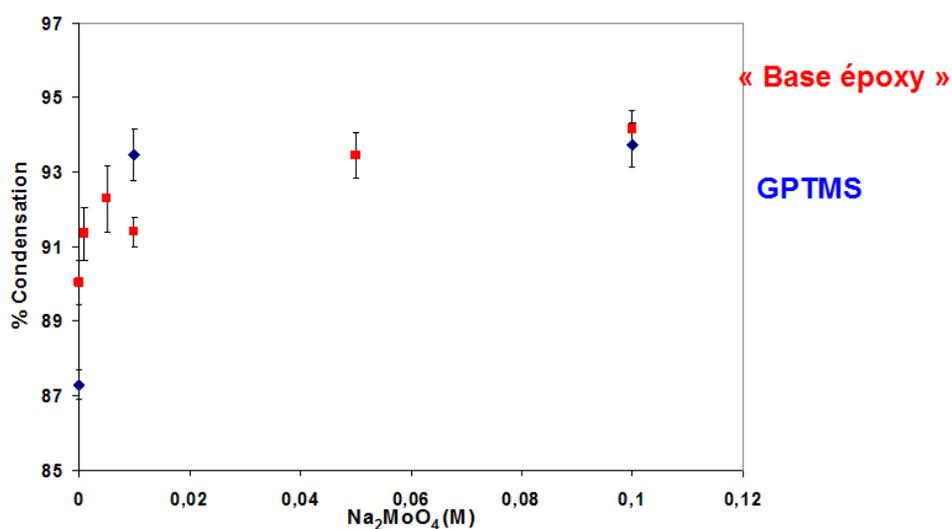


Figure 37 : Evolution du taux de polycondensation inorganique τ des xérogels «base époxy» et GPTMS en fonction de la concentration en Na_2MoO_4

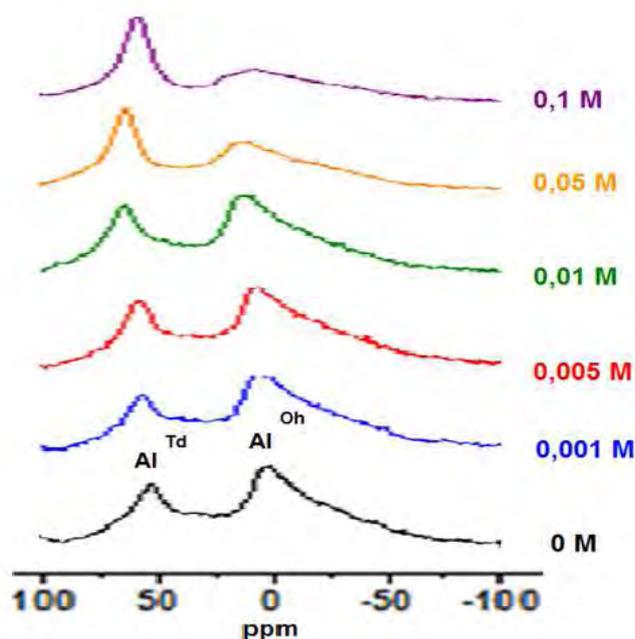


Figure 38: Spectres RMN MAS ^{27}Al des xérogels «base époxy» avec différentes concentrations en Na_2MoO_4

En conclusion, cette étude a porté sur l'influence de l'incorporation d'inhibiteurs de corrosion à différentes teneurs sur la structure des xérogels hybrides «base époxy» et GPTMS. Hormis un décalage de déplacement chimique pour les fortes concentrations, le cérium n'influe que très peu dans les sols. En effet, au niveau des xérogels, nous avons noté qu'il y avait une concentration seuil de 10^{-2} M au-delà de laquelle des modifications étaient visibles au niveau des polymérisations organique et inorganique du silicium et de l'aluminium (uniquement pour «base époxy»). Nous avons pu constater que selon la nature de l'inhibiteur et pour de faibles concentrations ($< 10^{-2}$ M), la polymérisation inorganique du xérogel hybride est modifiée de façon inversée puisqu'une faible quantité de molybdate suffit à augmenter de manière considérable la condensation siloxane à l'inverse du cérium. Par contre nous avons noté que pour des concentrations allant de 10^{-2} à 10^{-1} M, les taux de condensation du silicium évoluent dans des proportions identiques et nous avons pu établir ici une corrélation entre l'effet de l'addition de composés de cérium et de molybdène sur l'avancement de la réaction de polymérisation du réseau siloxane et la quantité d'aluminium en coordination tétraédrique. Ce résultat permet donc d'affirmer, qu'au-delà de 10^{-2} M, l'addition de ces deux composés facilite l'insertion des atomes Al dans le réseau siloxane.

4. Modification du traitement thermique de la matrice sol-gel «base époxy»

Le traitement thermique standard (100°C pendant 24 h) appliqué après le dépôt du sol «base époxy» est assez énergivore et dans l'optique d'un transfert industriel, nous avons tenté de faire varier les paramètres température et durée afin d'étudier ici les effets sur la structure du réseau hybride et sur les propriétés du revêtement (adhérence, mécanique, corrosion...). Nous avons choisi pour cette étude d'analyser par RMN du solide, les xérogels élaborés à partir du sol «base époxy» ayant subi des traitements thermiques différents en termes de température et de durée du palier.

4.1. Influence de la température du traitement thermique

Dans un premier temps, les xérogels «base époxy» sans inhibiteur de corrosion, ont été traités thermiquement à différentes températures (80, 100, 140 et 180 °C) pour une même durée de 24 heures. Les spectres RMN ^{13}C de ces 4 échantillons, présentés sur la figure 39, nous montrent que quelle que soit la température, les cycles époxyde du GPTMS sont ouverts après 24 heures de traitement. Plus la température de traitement subi par le xérogel est élevée et plus l'ouverture du cycle époxyde a tendance à former du polyéthylène au détriment du diol avec une augmentation du rapport des aires de pics III (polyéthylène) / II (diol).

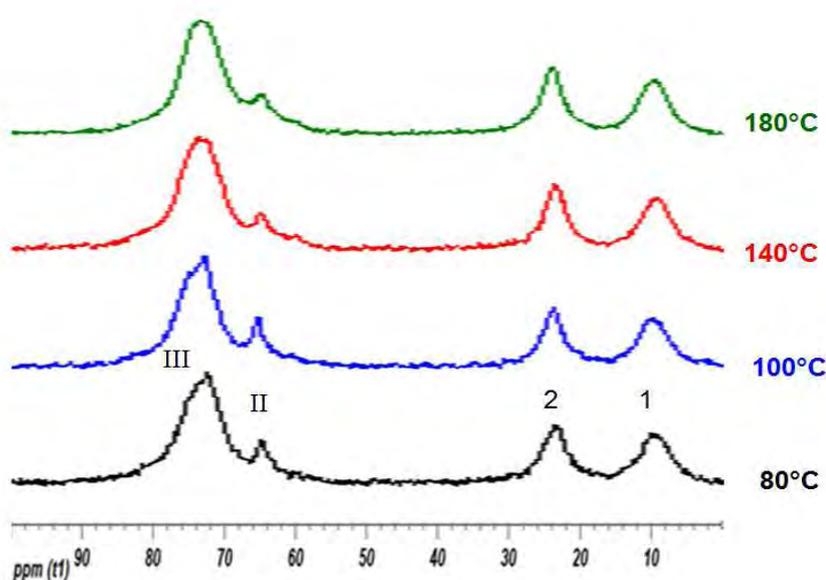


Figure 39: Spectres RMN MAS ^{13}C des xérogels «base époxy» ayant été soumis à différentes températures de traitement thermique durant 24 h

L'étude de l'influence de la température de traitement thermique sur la polymérisation inorganique de l'hybride a été menée par RMN ^{29}Si . Les spectres sont présentés sur la figure 40 et les taux de condensation associés, sont reportés sur le graphique de la figure 41. Une première zone entre 80 et 100°C avec une augmentation du taux de condensation de 87,9 à 90,1 %, une deuxième zone au-delà de 100 °C et jusqu'à 180 °C où ce taux de condensation a tendance à se stabiliser entre 90 et 91 %.

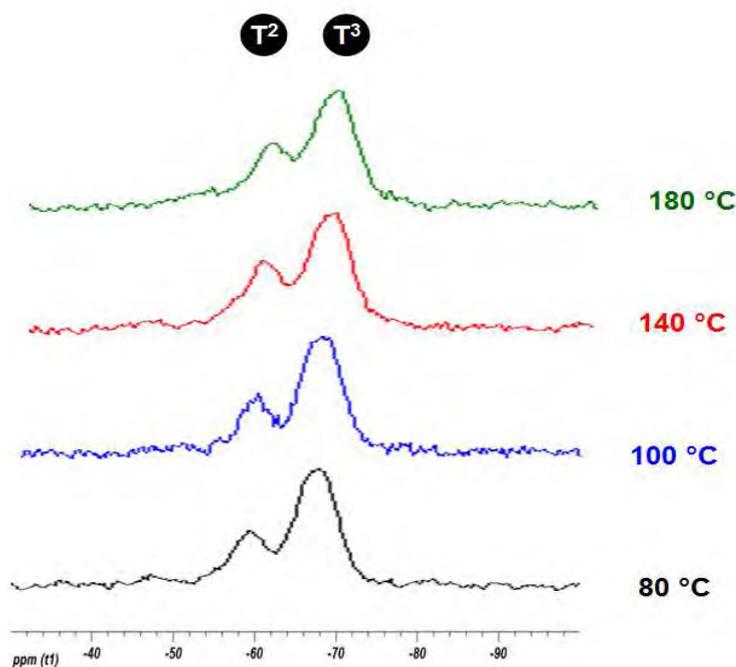


Figure 40: Spectres RMN MAS ^{29}Si des xérogels «base époxy» ayant subi différentes températures de traitement thermique durant 24 h

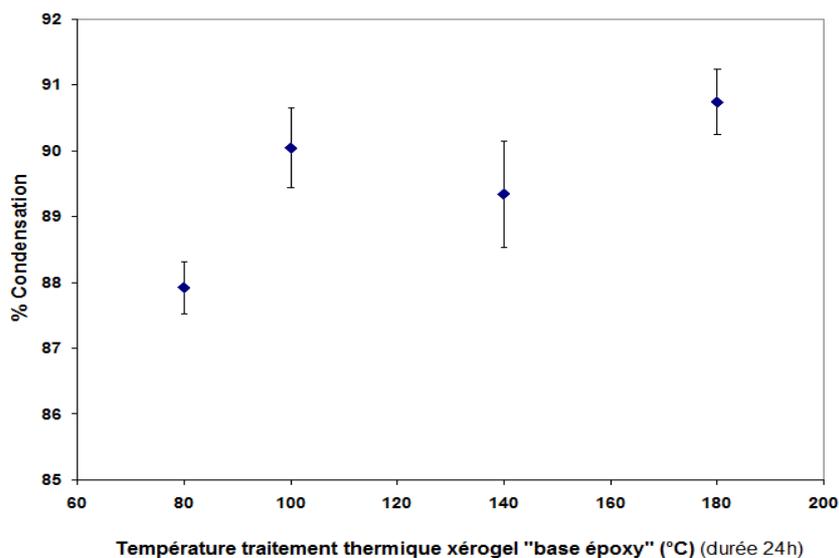


Figure 41 : Evolution du taux de polycondensation inorganique τ des xérogels «base époxy» en fonction de la température de traitement thermique durant 24 h

Cette étude a ensuite été complétée par l'analyse RMN ^{27}Al des xérogels traités aux différentes températures. Les spectres présentés sur la figure 42 montrent clairement que le rapport $\text{Al}^{\text{Oh}} / \text{Al}^{\text{Td}}$ augmente lorsque la température croît. L'élévation de la température favorise donc la présence d'atomes d'aluminium en coordination octaédrique, en limitant leurs insertions dans le réseau siloxane.

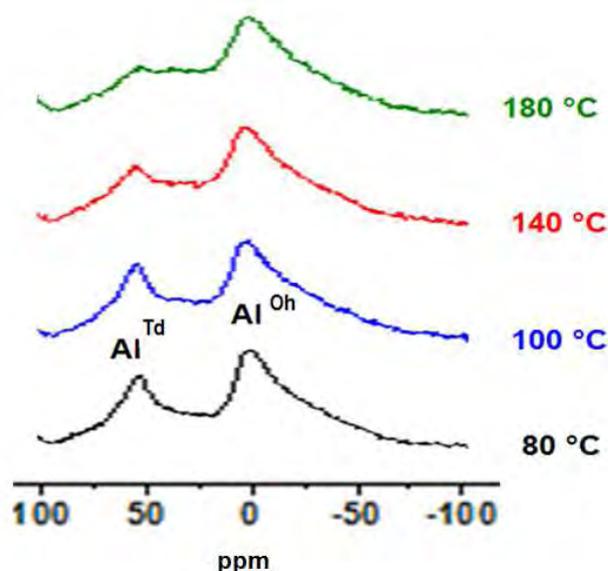


Figure 42: Spectres RMN MAS ^{27}Al des xérogels «base époxy» ayant subi différentes températures de traitement thermique durant 24 h

4.2. Influence de la durée du traitement thermique

La seconde partie de l'étude du traitement thermique du xérogel «base époxy» porte sur la modification de sa durée de palier, notamment sa diminution pour en réduire le coût énergétique. Pour cela, le xérogel a été traité thermiquement à 100 °C pendant 2,4 et 8 heures et comparé à la durée de référence qui est de 24 heures.

Les analyses RMN ^{13}C (Figure 43) ne nous apporte aucune nouvelle information relative à la partie organique du xérogel «base époxy», une durée de 2 heures suffit à ouvrir l'époxyde du GPTMS, le rapport de aires des pics III (polyéthylène) / II (diol) n'évoluant guère. Ainsi, le fait de prolonger ce temps de traitement thermique au-delà de 2 heures n'a donc aucune incidence sur la nature des produits formés lors de l'ouverture du cycle époxyde.

La durée du traitement thermique possède néanmoins une influence sur la polymérisation du réseau siloxane. Les spectres RMN ^{29}Si (Figure 44) et leurs déconvolutions (Figure 45)

montrent que le taux de polycondensation inorganique évolue de manière croissante entre 2 et 8 h passant de 88,3 à 90,6 % et que la prolongation du traitement thermique jusqu'à 24 h n'accroît pas la condensation.

Parallèlement à ceci, nous pouvons constater sur les spectres RMN ^{27}Al de la figure 46, que le prolongement du traitement thermique de 2 à 24 heures n'a pas d'effet sur les aires des pics aux déplacements chimiques de 5 et -50 ppm caractéristiques de la présence d'aluminium respectivement en coordination octaédrique Al^{Oh} ou tétraédrique Al^{Td} .

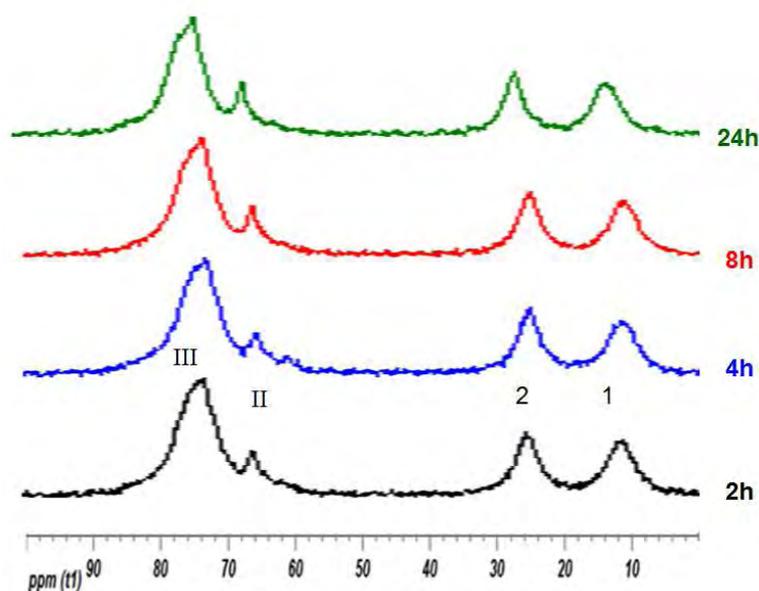


Figure 43: Spectres RMN MAS ^{13}C des xérogels «base époxy» ayant subi différentes durées de traitement thermique à 100°C

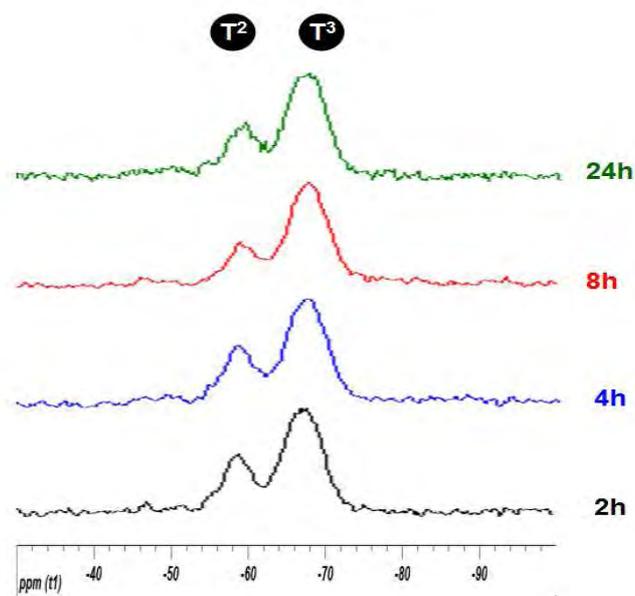


Figure 44: Spectres RMN MAS ^{29}Si des xérogels «base époxy» ayant subi différentes durées de traitement thermique à 100°C

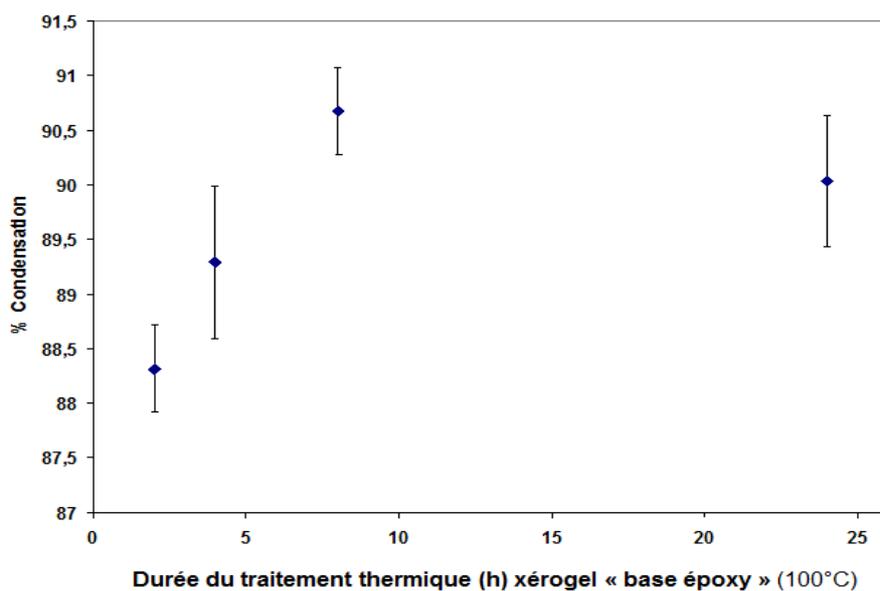


Figure 45 : Evolution du taux de polycondensation inorganique τ des xérogels «base époxy» en fonction de la durée de traitement thermique à 100°C

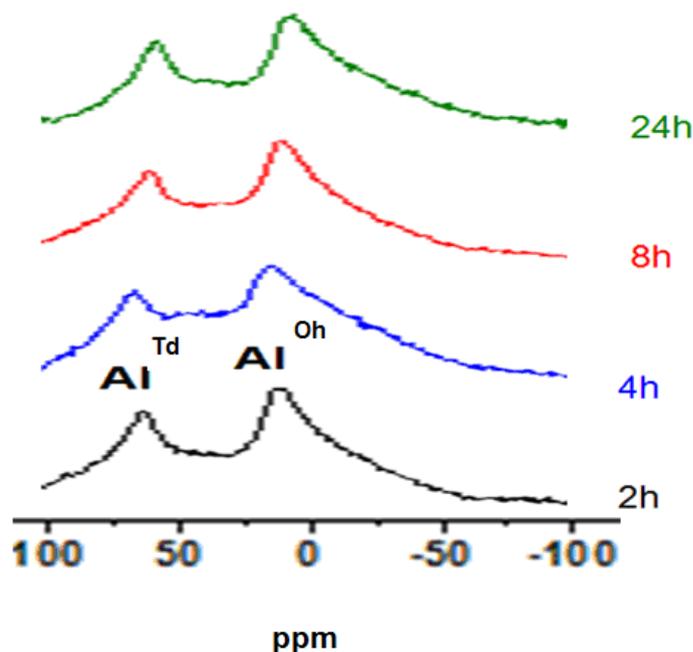


Figure 46: Spectres RMN MAS ^{27}Al des xérogels «base époxy» ayant subi différentes durées de traitement thermique à 100°C

5. Bilan

Cette étude faite par analyse RMN nous a permis de mieux appréhender la structure chimique de l'hybride «base époxy» qui a préalablement été choisi pour ses propriétés intéressantes lorsqu'il est déposé sur l'acier X13VD. Nous avons estimé les différents processus au sein du matériau à savoir la polymérisation organique de la fonction époxyde du GPTMS, la polycondensation inorganique du silicium du GPTMS ainsi que les différentes possibilités de coordination de l'aluminium de l'ASB dans l'hybride.

Nous avons également pu constater l'influence de différents paramètres sur cette structure chimique tels que le pH, la concentration en inhibiteur ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ et Na_2MoO_4) et la modification du palier de traitement thermique du xérogel.

Il sera maintenant intéressant d'étudier dans le prochain chapitre les propriétés du revêtement «base époxy» déposé sur l'acier X13VD en faisant varier les mêmes paramètres que lors de cette étude dans le but de pouvoir proposer une éventuelle corrélation entre les performances électrochimiques et mécaniques du revêtement sol-gel et sa structure chimique.

-
- [1] T.H. Lee, E.S. Kang, B.S. Bae, *J. Sol-Gel Sci. Tech.* 27 (2003), 23-29
- [2] M. Templin, U. Wiesner, H.W. Spiess, *Adv. Mater.* 9 (1997), 814
- [3] M.P.J. Peeters, W.J.J. Wakelkamp, A.P.M. Kentgens, *J. of Non-Crystalline Solids* 189 (1995), 77-89
- [4] S.M. De Paul, J.W. Zwanziger, R. Ulrich, U. Wiesner, H.W. Spiess, *J.am. Chem. Soc.* 121 (1999), 5727-5736
- [5] P. Innocenzi, G. Brusatin, F. Babonneau, *Chem. Mater.* 12 (2000), 3726
- [6] T.L. Metroke, O. Kachurina, E.T. Knobbe, *Prog. Org. Coat.* 44 (2002), 295
- [7] D.E. Day, G.E. Rindone, *J. Am. Ceram. Soc.* 45 (1962), 489-496
- [8] D. Irwin, J.S. Holmgren, J. Jonas, *J. Mater. Sci.* 23 (1988), 2908
- [9] F. Babonneau, S. Dire, L. Bonhomme-Coury, *J. Livage*, in : P. Wisian-Neilson, H.R. Allcock, J.K. Wynne (Eds.). *Inorganic and Organometallic Polymer II* 574 (1994), 134
- [10] M.M. Amini, Z. Mehraban, S.J. Sabounchei, *Mater. Chem. And Phys.* 78 (2002), 81
- [11] D.L. Pavia, GR. Lampman, G.S. Kriz, *Introduction to Spectroscopy, 2nd Edition*, Harcourt Brace, London, (1996)
- [12] S. Aubonnet, C.C. Perry, *J. Alloys Comp.* 300-3001 (2000), 224-229
- [13] B.H.W. De Jong., G.E. Brown, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 44 (1980), 491-511
- [14] W. Loewenstein, *Am. Miner.* 39 (1954), 92-96

Chapitre V : Optimisation des propriétés du revêtement «base époxy»

1. Introduction

Rappelons qu'un des buts du projet ARCAM est d'obtenir un revêtement sol-gel hybride protecteur et inhibiteur vis-à-vis de la corrosion, c'est-à-dire qui puisse, en cas d'endommagement ou de blessure par exemple, bloquer un éventuel départ de corrosion caverneuse dans l'alliage X13VD. Pour cela, nous avons dans un premier temps, cherché à incorporer dans le revêtement hybride présentant le meilleur effet barrière, les inhibiteurs de corrosion, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ et Na_2MoO_4 étudiés précédemment en solution corrosive (cf. *Chapitre III.2.*). Des sols «base époxy» ont donc été formulés avec différentes concentrations en inhibiteurs (0 \rightarrow 0,1 M) et déposés par dip-coating dans les mêmes conditions que précédemment (Chapitre III), avec une vitesse de retrait de 20 $\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$ puis traités thermiquement à 100°C pendant 24 h. L'efficacité de l'incorporation des inhibiteurs dans la matrice hybride a été évaluée par différentes techniques physico-chimiques et corrélée aux évolutions structurales observées lors de l'analyse RMN du chapitre IV précédent.

La seconde partie de ce chapitre portera sur le développement d'une architecture particulière du système protecteur dans laquelle l'inhibiteur de corrosion est localisé dans une couche de conversion interfaciale, formée préalablement en surface de l'acier X13VD, c'est-à-dire dans une étape précédant le dépôt du revêtement hybride «base époxy».

La troisième et dernière partie de ce chapitre concernera l'optimisation des conditions de traitement thermique appliqué au revêtement «base époxy». En effet, le cycle thermique retenu à l'issue du chapitre III et appliqué pour cette l'étude, permet de garantir la polymérisation du revêtement hybride mais celui-ci (100 °C durant 24 heures) reste long à mettre en oeuvre dans le cadre d'un éventuel transfert industriel. Nous avons donc choisi de faire varier les paramètres, température et durée de palier du traitement et de corréler l'évolution des performances anticorrosion du revêtement «base époxy» avec les modifications de structure chimique mises en évidence par analyse RMN au chapitre IV. La finalité de cette étude sera donc de définir un cycle thermique moins énergivore sans pour autant diminuer les performances anti-corrosion du système.

2. Incorporation d'inhibiteurs de corrosion et performances anticorrosion du revêtement «base époxy»

2.1 Influence de la teneur en $Ce(NO_3)_3$

Les mesures d'épaisseur des revêtements sol-gel «base époxy» élaborés à partir de différentes concentrations en nitrate de cérium dans le sol, ont été réalisées par Dualscope et sont reportées dans le tableau 1. En prenant en compte les incertitudes de mesures importantes, dues très certainement à la rugosité du substrat ($R_a = 0,4 \mu m$), les épaisseurs de revêtements sont très voisines. Il est donc difficile d'identifier une éventuelle influence de la concentration en inhibiteur dans le sol sur l'épaisseur du revêtement hybride. Les valeurs des prises de masse constantes pour chaque dépôt (figure 1) montrent que l'ajout de sel de cérium dans le sol n'est pas un paramètre qui semble modifier la rhéologie du sol ni générer d'interactions spécifiques avec le substrat susceptibles de favoriser l'entraînement du sol «base époxy» au moment du retrait du substrat.

$[Ce(NO_3)_3] (M)$	0	0,001	0,005	0,01	0,05	0,1
<i>Epaisseur (μm)</i>	5,7 +/- 0,6	5,3 +/- 0,7	6,1 +/- 0,8	5,6 +/- 0,5	5,8 +/- 0,7	5,9 +/- 0,9

Tableau 1 : Mesures des épaisseurs par dualscope du revêtement «base époxy» élaborés avec différentes concentrations en $Ce(NO_3)_3$ dans le sol

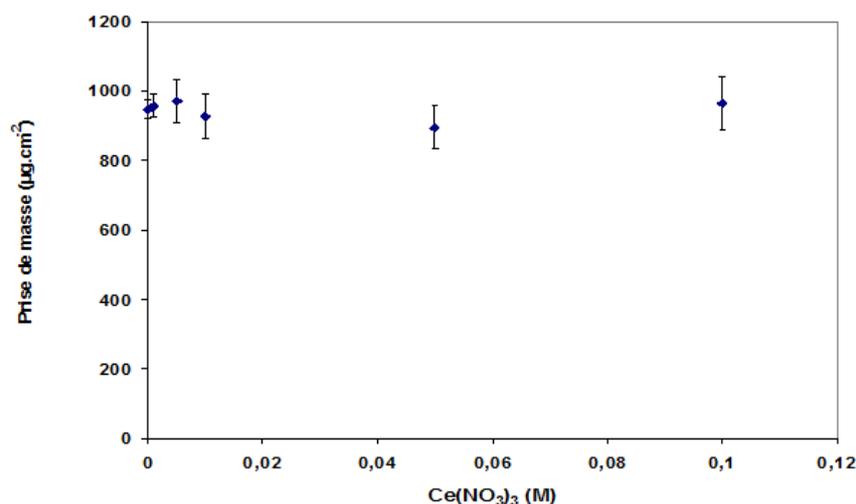


Figure 1 : Mesures des prises de masse des revêtements «base époxy» élaborés à partir de différentes concentrations en $Ce(NO_3)_3$ dans le sol

Le caractère hydrophobe d'un tel système étant un facteur favorable vis-à-vis de son comportement à la corrosion au cours du temps (première barrière à la diffusion de l'électrolyte), des mesures d'angle de contact (eau/dépôt) ont été réalisées sur chacun des

systèmes sol-gel élaborés. Le graphique (figure 2) nous montre l'évolution du caractère hydrophobe du revêtement en fonction de la concentration en $Ce(NO_3)_3$ du sol. Entre 0 et 0,005 M, nous observons une augmentation de l'hydrophobicité de 74° à environ 80° , alors qu'au-delà de cette valeur de 0,005 M, celle-ci reste constante.

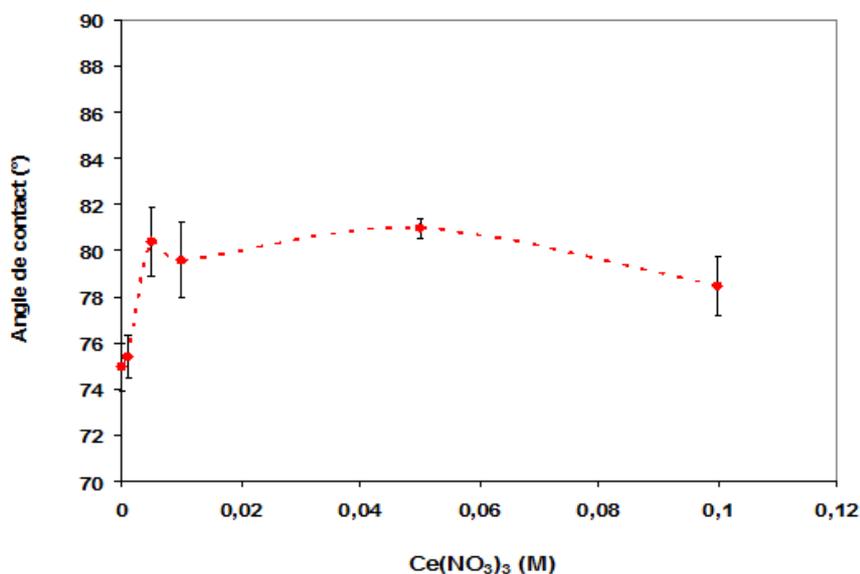


Figure 2 : Mesures des angles de contact (eau/dépôt) des revêtements «base époxy» élaborés avec différentes concentrations en $Ce(NO_3)_3$ dans le sol

Afin d'évaluer les effets de la concentration en inhibiteur de corrosion dans le sol sur les propriétés d'adhérence des revêtements sur l'alliage, des analyses par nano-sclérométrie ont été effectuées et l'évolution des différentes charges critiques (CC0, CC1 et CC2) ont été analysées (figure 3). Nous ne distinguons pas d'influence significative quelle que soit la teneur en inhibiteur dans le sol et nous pouvons conclure que l'ajout de l'inhibiteur ne dégrade pas la bonne adhérence de la couche hybride base époxy sur l'acier martensitique X13VD déterminée dans le chapitre III en comparaison avec le film « base méthacrylate ».

Les propriétés mécaniques intrinsèques de la couche hybride «base époxy», à savoir le module de Young et la dureté ont été déterminées par nano-indentation pour chacun des revêtements et les résultats obtenus sont regroupés sur la figure 4. Pour les deux caractéristiques mesurées, nous pouvons observer des évolutions très proches. Dans une gamme de concentrations en cérium comprise entre 0 et 0,01 M, les valeurs de dureté et de module d'Young mesurées restent constantes, ce qui montre que les propriétés mécaniques de la couche hybride «base époxy» sont préservées. Dès lors que cette concentration seuil de 0,01 M est dépassée, d'importantes modifications de ces propriétés mécaniques sont observées puisque les valeurs déterminées diminuent avec l'augmentation de la concentration

en cérium dans le sol. Nous pouvons donc établir des corrélations avec les résultats des analyses RMN des xérogels «base époxy» effectuées précédemment (Chap IV 2.1). Nous avons pu observer que lorsque cette concentration seuil en cérium de 0,01 M était dépassée, d'importantes modifications de la structure chimique apparaissaient au niveau de la polymérisation inorganique des réseaux impliquant le silicium et l'aluminium. Ces modifications engendrées au-delà de la concentration seuil de 0,01M de cérium dans le sol, pourraient donc être à l'origine de la dégradation des propriétés mécaniques du revêtement hybride.

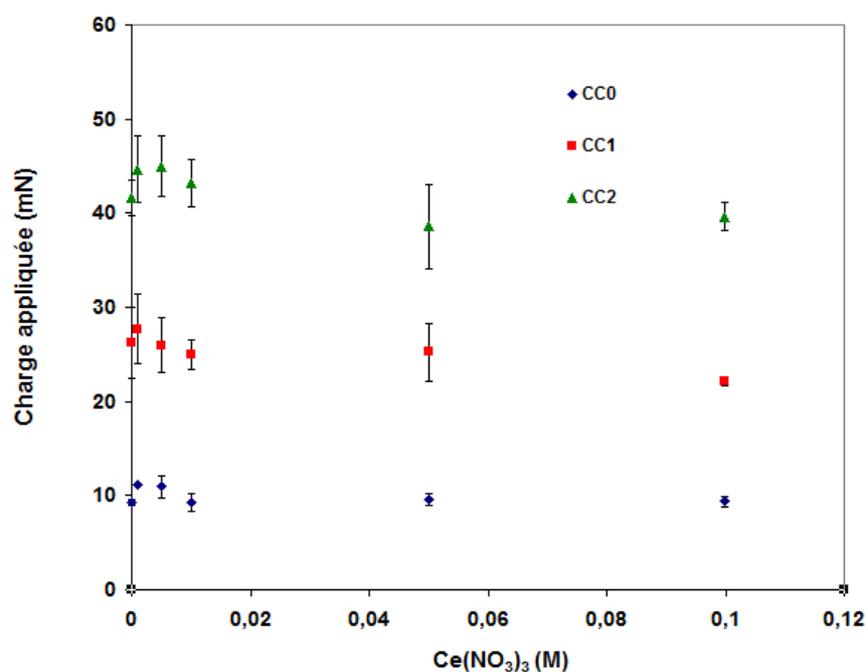


Figure 3 : Charges critiques mesurées par nano-sclérométrie pour les revêtements sol-gel «base époxy» élaborés à partir de différentes concentrations en $Ce(NO_3)_3$ dans le sol.

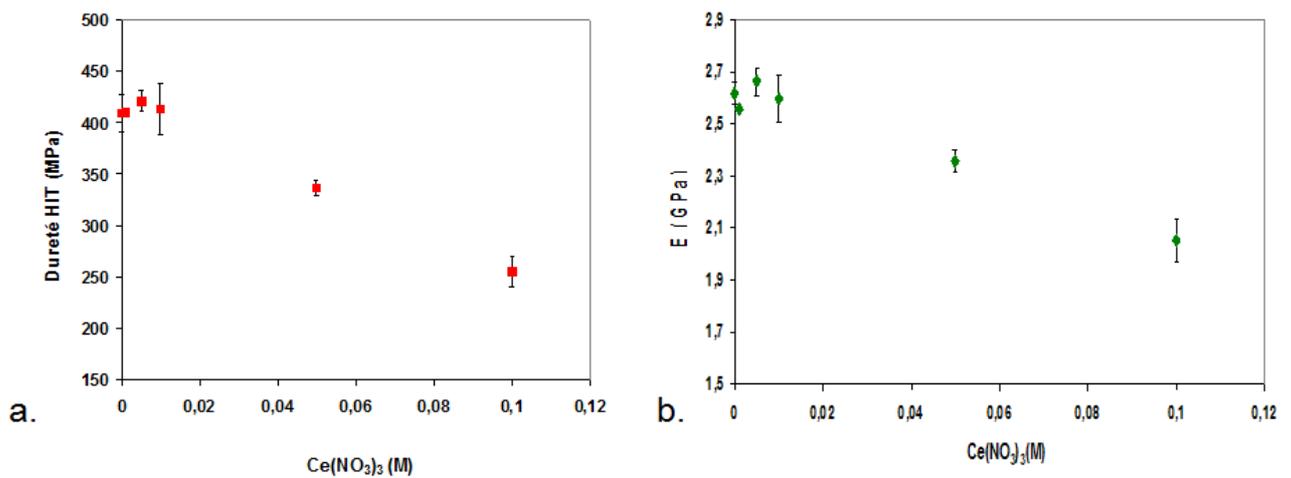


Figure 4 : Valeurs de la dureté (a) et du module de Young (b) obtenues pour les revêtements sol-gel «base époxy» élaborés avec différentes concentrations en $Ce(NO_3)_3$ dans le sol

Afin de caractériser l'influence de la concentration en sel de cérium dans le sol sur les performances anti-corrosion des alliages recouverts du film hybride «base époxy», des mesures par spectroscopie d'impédance électrochimique ont été réalisées dans les mêmes conditions que dans le chapitre III mais pour des temps d'immersion en solution corrosive plus importants allant jusqu'à 2 semaines (336 h). Les diagrammes de Bode de chacun des revêtements après une heure d'immersion en solution corrosive sont représentés sur la figure 5. A partir de cette représentation, deux constantes de temps peuvent être notées sur la courbe d'évolution de l'angle de phase (a). Aux hautes fréquences, apparaît une première constante de temps correspondant à la réponse capacitive du revêtement hybride [1] [2] [3] [4]. Le phénomène est présent pour tous les revêtements étudiés, quelle que soit la concentration en $Ce(NO_3)_3$. Cependant, pour les deux concentrations supérieures à 0,01 M, il y a une diminution de l'angle de phase dans le domaine de fréquences considéré, la constante apparaît décalée vers les plus hautes fréquences. Ce phénomène a également été identifié dans le cadre de différents travaux [5] [6] et attribué à la dégradation des propriétés barrières de la couche hybride, résultant de la création de zones de conduction dans le revêtement par pénétration de la solution corrosive. Nous pouvons également constater que pour les deux concentrations en $Ce(NO_3)_3$ les plus élevées, il apparaît aux basses fréquences une autre constante de temps d'autant plus marquée que la concentration est élevée. En s'appuyant sur les travaux de différents auteurs [7] [8], cette constante de temps est attribuable au transfert de charges résultant de la pénétration de l'électrolyte oxydant et à la formation d'une couche à l'interface substrat/revêtement. Le fait que cette constante de temps à basses fréquences apparaisse ici, après seulement 1 heure d'immersion dans le cas de dépôts élaborés avec des sols de

concentrations en $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ de 0,05 et 0,1 M, renforce l'idée que la protection est, dans ces deux cas, moins efficace avec une perméabilité du revêtement croissante.

Enfin, l'évolution du module d'impédance Z_{mod} (b), fait apparaître d'une part, un plateau dit résistif à moyennes fréquences, qui peut être associé à la résistance barrière du film s'opposant à la diffusion de l'électrolyte au travers de ce film [4] [7]. D'autre part, le module d'impédance à basse fréquence est caractéristique de la résistance en corrosion globale du système comprenant le revêtement hybride et la couche de passivation interfaciale. Il nous est donc possible de caractériser l'évolution de ces deux résistances caractéristiques du film sol-gel (résistance du revêtement et résistance globale) en fonction de la concentration en sel de cérium dans le sol.

Ces informations sont portées sur les graphiques de la figure 6 pour différentes durées d'immersion en solution corrosive (1 h \rightarrow 336 h). Nous remarquons des évolutions très proches de ces résistances avec la concentration en cérium. Pour une teneur comprise entre 0 et 0,01 M, une augmentation des valeurs de résistance est observée quelle que soit la durée d'immersion dans l'électrolyte corrosif, signifiant donc que l'ajout de l'inhibiteur jusqu'à une teneur de 0,01 M augmente la résistance à la corrosion du film hybride. Lorsque cette teneur en cérium dans le revêtement est dépassée, les valeurs des résistances chutent considérablement, nous pouvons donc conclure que, dans ce cas, l'excès d'inhibiteur ($>$ 0,01M) introduit dans le sol dégrade la résistance à la corrosion du revêtement hybride dans le temps.

Il est, ici aussi intéressant, d'établir une corrélation entre les performances en corrosion des revêtements élaborés avec différentes concentrations en cérium et la structure chimique de l'hybride. En effet, nous observons une brusque dégradation du comportement en corrosion du film à partir de la concentration en inhibiteur de 0,01 M, teneur à laquelle l'on observe d'importantes modifications de la structure de l'hybride (Chap IV 2.1), que nous avons pu corréler précédemment avec une dégradation progressive des caractéristiques mécaniques intrinsèques des revêtements.

Plusieurs hypothèses peuvent être émises. Parmi celles-ci, il peut être envisagé que l'accroissement de la teneur en Ce, s'accompagne d'une augmentation de la polymérisation organique du précurseur base silane contribuant à une plus grande rigidité du réseau solide, phénomène mis en évidence par l'augmentation des propriétés mécaniques E, H et de l'effet de barrière. Pour les concentrations les plus faibles, l'introduction du cérium, de rayon atomique plus élevé que celui du silicium pourrait avoir cependant une influence limitée sur la formation des liaisons Si-O-Si, ou du moins, ne pas engendrer de modifications suffisantes

des caractéristiques intrinsèques du revêtement. Le léger accroissement de la dureté et du module d'élasticité pourrait dans ce cas témoigner d'une mise sous contrainte de compression du revêtement, limitant ainsi sa perméabilité au fluide corrosif. Avec une concentration supérieure à 0,01 M, la taille élevée de l'atome de cérium pourrait dans ce cas être à l'origine de défauts localisés et provoquer des discontinuités du réseau Si-O-Si avec une éventuelle création de « volume libre » dans l'hybride qui pourrait expliquer un tel effondrement des performances du revêtement.

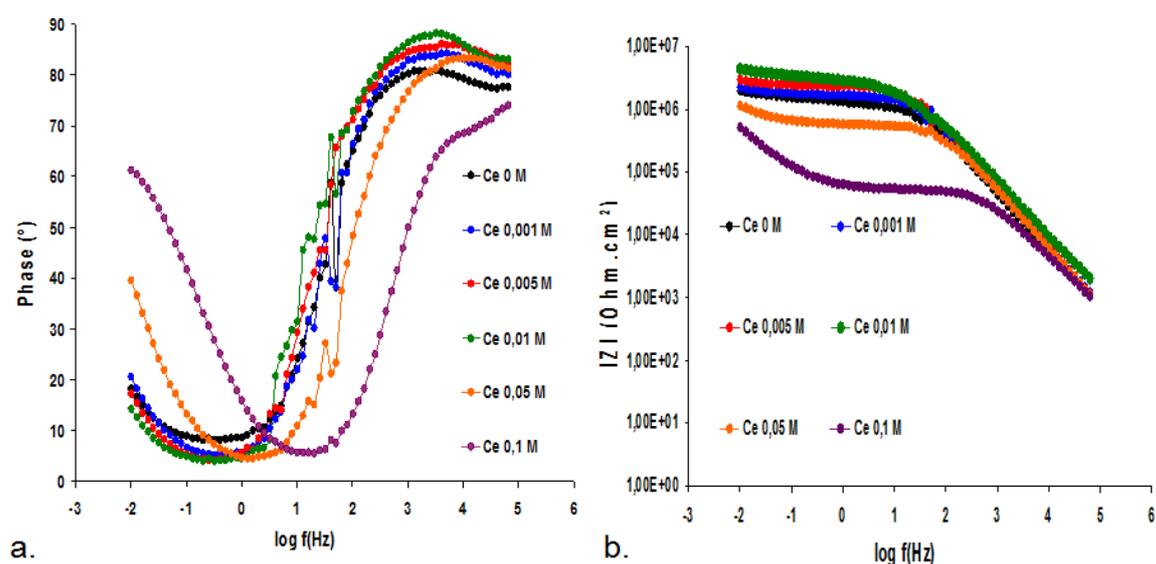


Figure 5: Courbes SEI, diagramme de Bode X13VD, obtenues pour les revêtements sol-gel «base époxy» élaborés avec différentes concentrations en Ce(NO₃)₃ dans le sol et immergés dans NaCl (0,1M) + Na₂SO₄ (0,04 M) immersion 1 h

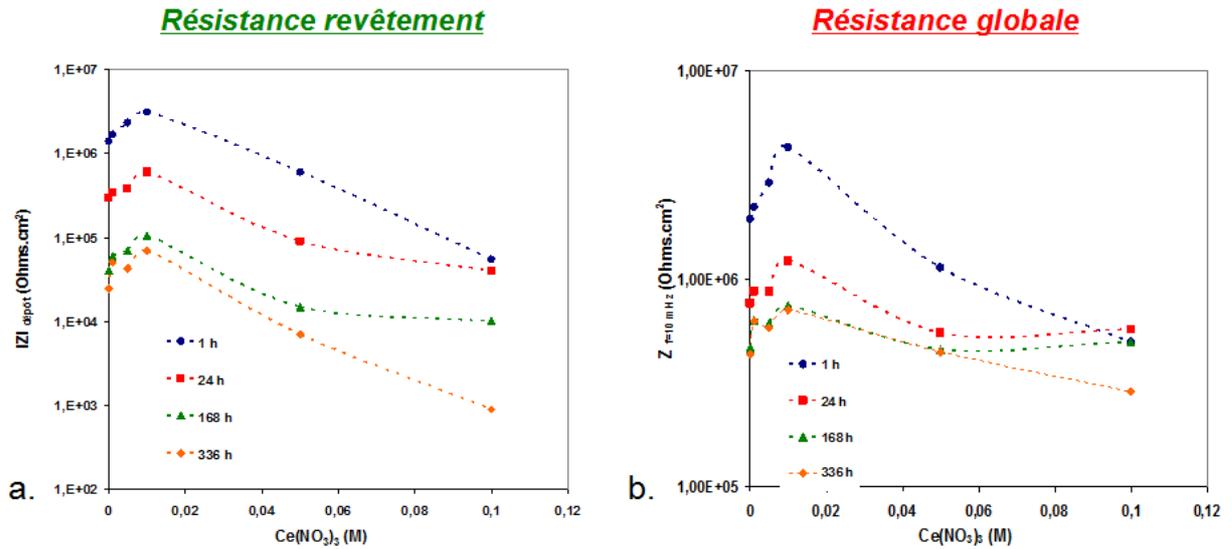


Figure 6 : Evolution des résistances de revêtement et globale du système pour les revêtements sol-gel «base époxy» élaborés avec différentes concentrations en $Ce(NO_3)_3$ dans le sol et immergés dans $NaCl$ (0,1M) + Na_2SO_4 (0,04 M) pour différentes durées d'immersion (1 h → 336 h)

Afin d'évaluer les propriétés d'auto-cicatrisation du revêtement «base époxy» avec cérium, des mesures par spectroscopie d'impédance électrochimique locale (SIEL) ont été réalisées. Une blessure artificielle sur le film a été provoquée par rayage manuel sur une longueur de 2cm et une épaisseur de 200 μm environ (figure 7) afin de mettre à nu le substrat. Une zone de 1 cm² de surface comprenant une partie de la rayure a été balayée par la sonde. La technique SIEL a été utilisée en mode cartographie. La fréquence de travail fixée à 1 kHz, est caractéristique des propriétés de la couche barrière lorsque la sonde est localisée sur le revêtement non blessé.

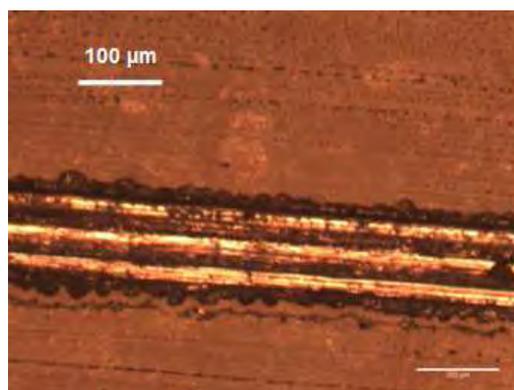


Figure 7: Micrographie optique d'une blessure réalisée au cutter sur le revêtement sol-gel «base époxy»

Les cartographies représentant le module de l'admittance ($1/|z|$) en fonction de la zone scannée après 2 heures, 1 et 7 jours d'immersion dans l'électrolyte corrosif sont présentées respectivement sur les figures 8, 9 et 10 pour des revêtements élaborés à partir de différentes

concentrations en nitrate de cérium dans le sol (0 ; 0,01 et 0,1 M). Après 2 h d'immersion en solution corrosive, la zone rayée se démarque du reste de la surface par une augmentation locale du module de l'admittance, l'acier martensitique X13VD mis à nu au niveau de la rayure est moins résistif que le revêtement hybride. Nous pouvons observer, après une durée d'immersion de 2 heures, que la présence de cérium dans le revêtement joue le rôle d'inhibiteur attendu ; plus sa teneur y est élevée et moins le pic d'admittance caractéristique de la zone blessée est important. Les meilleures propriétés auto-cicatrisantes sont obtenues dans ce cas pour le revêtement ayant la plus forte concentration en cérium (0,1 M).

Après 24 heures (figure 9) d'immersion dans le milieu chloruré, nous pouvons voir que le cérium possède toujours un comportement actif vis-à-vis de la corrosion dans la zone blessée. Néanmoins nous remarquons aussi pour le revêtement comportant la plus grande teneur en cérium de 0,1 M une augmentation significative de l'admittance dans la zone du film non blessé caractéristique d'une perte importante de l'effet barrière. Ces résultats peuvent être corrélés à ceux obtenus après mesures en SEI globale où nous avons également observé une détérioration des propriétés barrières du revêtement «base époxy» dès que celui-ci présentait une concentration en cérium supérieure à 0,1 M.

Après 168 heures d'immersion en solution corrosive (figure 10) nous observons pour chaque revêtement, une perte de l'effet barrière par rapport aux temps d'immersion les plus courts (2 et 24 h) avec comme précédemment une diminution plus marquée pour le revêtement «base époxy» élaboré avec la plus forte concentration en cérium (0,1M). Au niveau de la zone blessée, les résultats les plus probants sont à mettre à l'actif du revêtement sol-gel «base époxy» avec une concentration en inhibiteur de 0,01 M où le pic d'admittance caractéristique de la zone blessée y est le moins observable.

Les mesures SIEL réalisées sur le revêtement hybride «base époxy» avec différentes teneurs de $Ce(NO_3)_3$ se corrélaient bien avec celles obtenues précédemment, puisque nous montrons ici que le revêtement présentant les propriétés mécaniques et les tenues en corrosion optimales, élaboré avec une concentration en inhibiteur de 0,01 M, est celui qui présente le meilleur pouvoir cicatrisant associé à l'effet barrière le plus élevé.

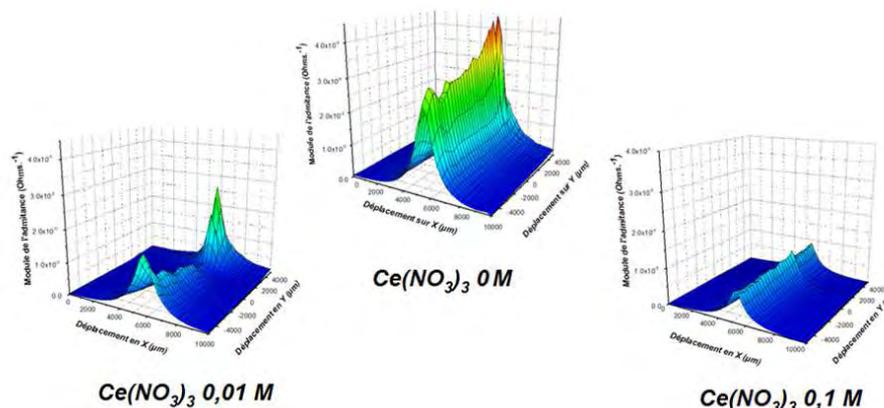


Figure 8: Cartographies de spectroscopie d'impédance électrochimique locale représentant l'admittance sur une surface des revêtements «base époxy» blessés, élaborés à partir de différentes concentrations en Ce(NO₃)₃ dans le sol et après 2 h d'immersion dans NaCl (0,1M) + Na₂SO₄ (0,04 M)

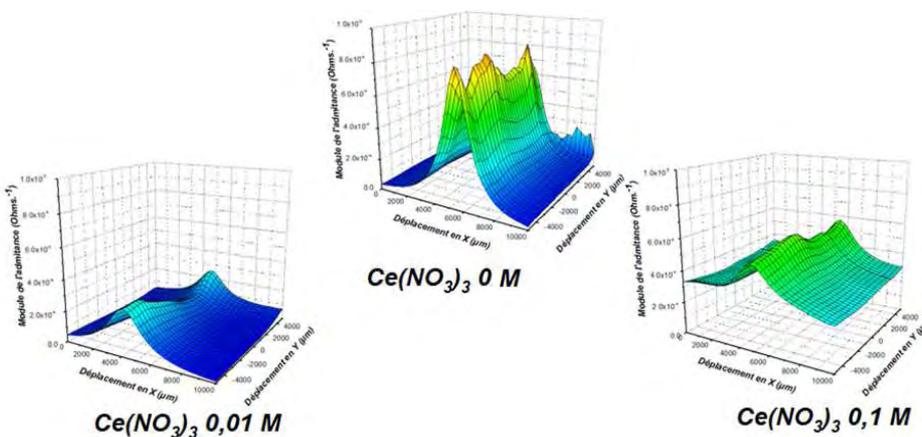


Figure 9: Cartographies de spectroscopie d'impédance électrochimique locale représentant l'admittance sur une surface des revêtements «base époxy» blessés, élaborés à partir de différentes concentrations en Ce(NO₃)₃ dans le sol et après 24 h d'immersion dans NaCl (0,1M)+ Na₂SO₄ (0,04 M)

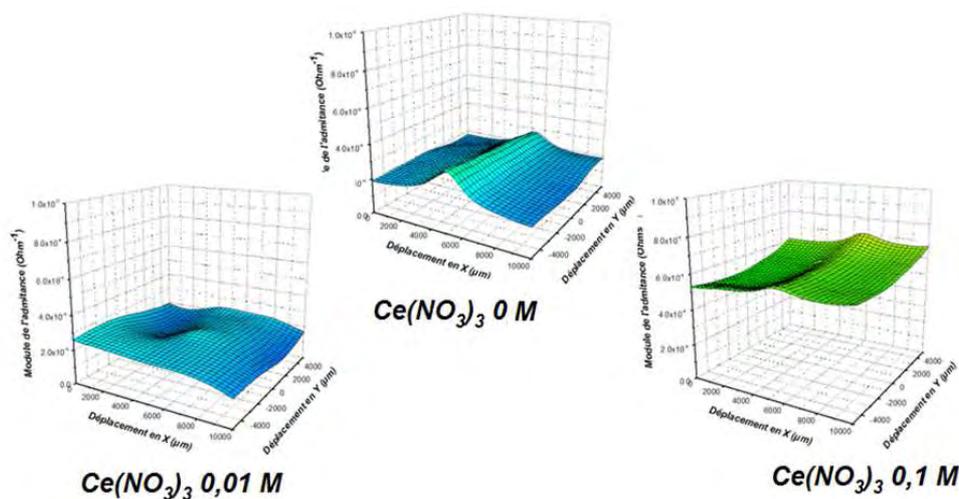


Figure 10: Cartographies de spectroscopie d'impédance électrochimique locale représentant l'admittance sur une surface des revêtements «base époxy» blessés, élaborés à partir de différentes concentrations en Ce(NO₃)₃ dans le sol et après 168 h d'immersion dans NaCl (0,1M)+ Na₂SO₄ (0,04 M)

2.2 Influence de la teneur en Na_2MoO_4

Une étude similaire à la précédente a été réalisée en faisant varier la concentration ($0 \rightarrow 0,01$ M) d'un nouvel inhibiteur dans le revêtement sol-gel «base époxy» : le molybdate de sodium Na_2MoO_4 déjà évalué en solution corrosive. Les épaisseurs des différents revêtements ont été mesurées au dualscope et sont reportées dans le tableau 2 et sont associées aux valeurs de prise de masse déterminées à partir de la figure 11. Comme pour l'inhibiteur précédent, la concentration en molybdate introduite dans l'hybride ne possède pas de véritable influence sur l'épaisseur du revêtement «base époxy» qui reste comprise entre 5 et 6 μm accompagnée de valeurs de prise de masse très proches en tenant compte des différentes incertitudes. Les mesures d'angle de contact (eau/dépôt) ont été réalisées sur les différents revêtements. Le graphique de la figure 12, qui montre l'évolution du caractère hydrophobe du revêtement en fonction de sa concentration en molybdate, est peu significative, puisque celle-ci reste constante, dans une même gamme de valeurs : 74-77 °.

$[\text{Na}_2\text{MoO}_4]$ (M)	0	0,001	0,005	0,01	0,05	0,1
Epaisseur (μm)	5,7 +/- 0,6	5,1 +/- 1,1	5,5 +/- 0,9	5,9 +/- 1,3	5,2 +/- 0,6	5,4 +/- 1,0

Tableau 2 : Mesures des épaisseurs au dualscope des revêtements «base époxy» élaborés avec différentes concentrations en Na_2MoO_4 dans le sol

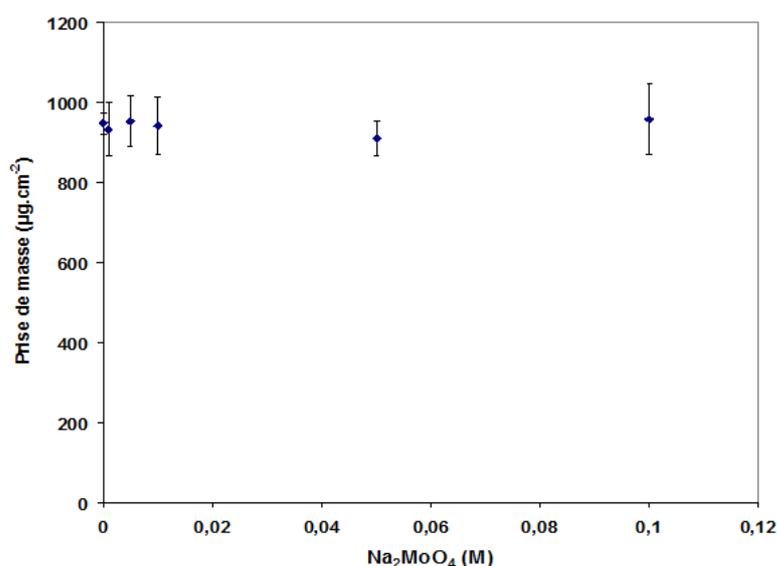


Figure 11 : Mesures des prises de masse des revêtements «base époxy» élaborés à partir de différentes concentrations en Na_2MoO_4 dans le sol

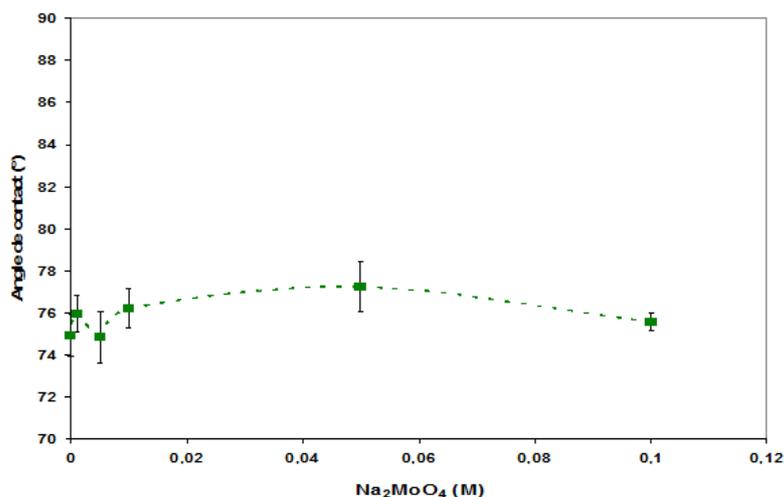


Figure 12 : Mesures des angles de contact (eau/dépôt) des revêtements «base époxy» élaborés avec différentes concentrations en Na_2MoO_4 dans le sol

Les mesures des propriétés d'adhérence des films hybrides en présence de molybdate ont été réalisées par nano-sclérométrie et les évolutions des trois charges critiques caractéristiques CC0, CC1 et CC2 en fonction de la teneur en inhibiteur sont présentées sur le graphique de la figure 13. De manière identique au cérium, il est difficile de déceler une influence de la nature et la teneur de l'inhibiteur sur les propriétés d'adhérence du revêtement, dans la gamme de concentration ($0 \rightarrow 0,01$ M), les différentes charges critiques ayant des valeurs quasi-identiques.

Les propriétés mécaniques (dureté et module de Young) des revêtements «base époxy» élaborés à partir de différentes concentrations en molybdate ont été caractérisées par nano-indentation. Leurs évolutions, présentées sur la figure 14, montrent, que contrairement à l'étude précédente avec le cérium, pour lequel nous avons observé une chute brutale des propriétés à partir d'une concentration de 0,01 M, nous observons dans le cas du molybdate, une diminution lente mais régulière des deux caractéristiques mécaniques avec l'augmentation de la concentration. Il est possible de corrélérer ce résultat avec l'étude de la structure chimique de l'hybride réalisée par spectroscopie RMN (Chap IV 2.2). En effet, rappelons que nous avons observé, qu'il s'agisse du sol (RMN liquide) ou du xérogel (RMN solide), que l'ajout de molybdate semble favoriser fortement la condensation inorganique de l'hybride, alors que la polymérisation organique ne varie pas. Cette augmentation de la polymérisation inorganique au détriment de l'organique pourrait dans ce cas être à l'origine d'une évolution des contraintes internes dans le réseau hybride mais ne pourrait pas expliquer la diminution progressive des propriétés mécaniques de la couche. Il pourrait cependant être

envisagé, que l'apparition de défauts localisés soit à l'origine d'une diminution progressive des propriétés mécaniques.

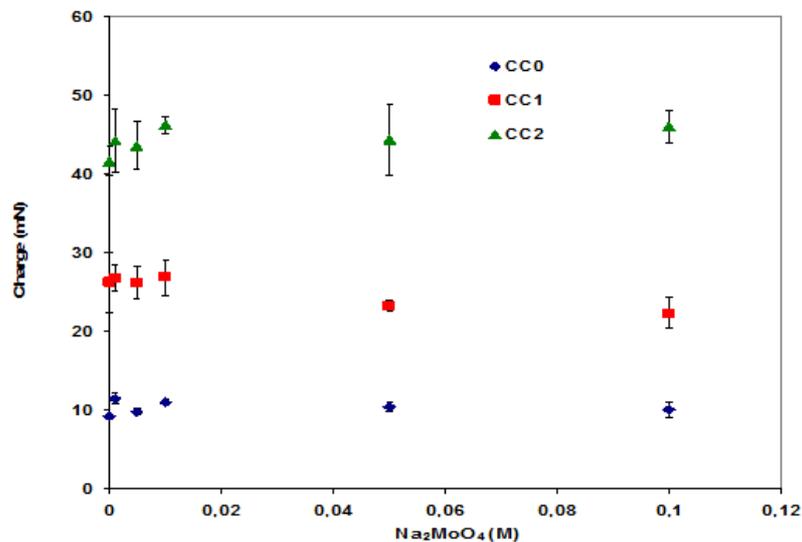


Figure 13 : Charges critiques mesurées par nano-sclérométrie pour des revêtements «base époxy» élaborés à partir de différentes concentrations en Na_2MoO_4 dans le sol

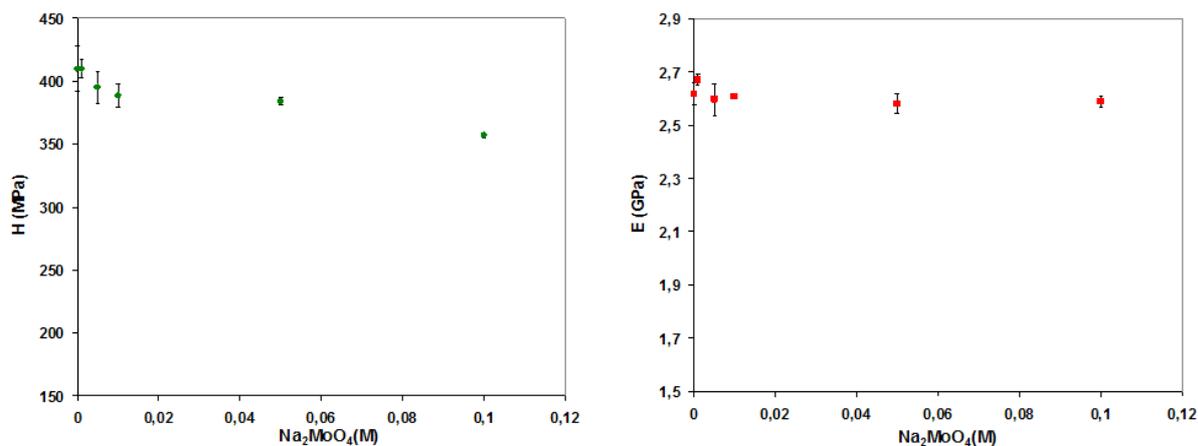


Figure 14 : Valeurs de la dureté (a) et du module de Young (b) obtenues pour des revêtements «base époxy» élaborés à partir de différentes concentrations en Na_2MoO_4 dans le sol

Les performances anti-corrosion des revêtements hybrides «base époxy», constitués de différentes concentrations en molybdate de sodium ont été évaluées par spectroscopie d'impédance électrochimique. Les diagrammes de Bode sont représentés sur la figure 15 pour les revêtements sol-gel «base époxy» avec différentes teneurs de Na_2MoO_4 après une heure d'immersion en solution corrosive. Sur le diagramme de la phase en fonction de la fréquence (a), nous retrouvons ici aussi, les deux constantes de temps à haute (HF) et basse (BF) fréquences associées respectivement à l'effet barrière de la couche et à la réactivité de l'électrolyte vis-à-vis du substrat après diffusion de celui-ci dans l'hybride. Plus la teneur en

molybdate augmente dans le film et plus la constante de temps HF est décalée vers les hautes fréquences. De même, l'angle de phase diminue alors que la constante de temps BF est de plus en plus marquée, traduisant donc une dégradation et une perméabilité dans le revêtement de plus en plus importantes induisant une réactivité de la surface métallique. La représentation du module d'impédance (b) confirme cette tendance puisque le plateau résistif de la courbe, caractéristique de la résistance barrière du revêtement, ainsi que la résistance globale du système, relevée aux basses fréquences, diminuent au fur et à mesure que la teneur en molybdate augmente.

Les évolutions de ces différentes résistances (effet barrière + résistance globale) en fonction de la concentration en molybdate sont également montrées sur la figure 16 pour différentes durées d'immersion (1 → 336 h) en solution corrosive. Pour chaque courbe, nous retrouvons une tendance similaire avec une diminution des résistances caractéristiques du revêtement lorsque la concentration en molybdate dans le sol augmente, ce qui montre que l'effet inhibiteur attendu de ce composé n'est pas observé. Ces résultats, bien que différents de ceux obtenus avec le sel de cérium, montrent comme pour celui-ci, une corrélation entre l'évolution du comportement en corrosion et les caractéristiques mécaniques (dureté et module de Young) du revêtement hybride.

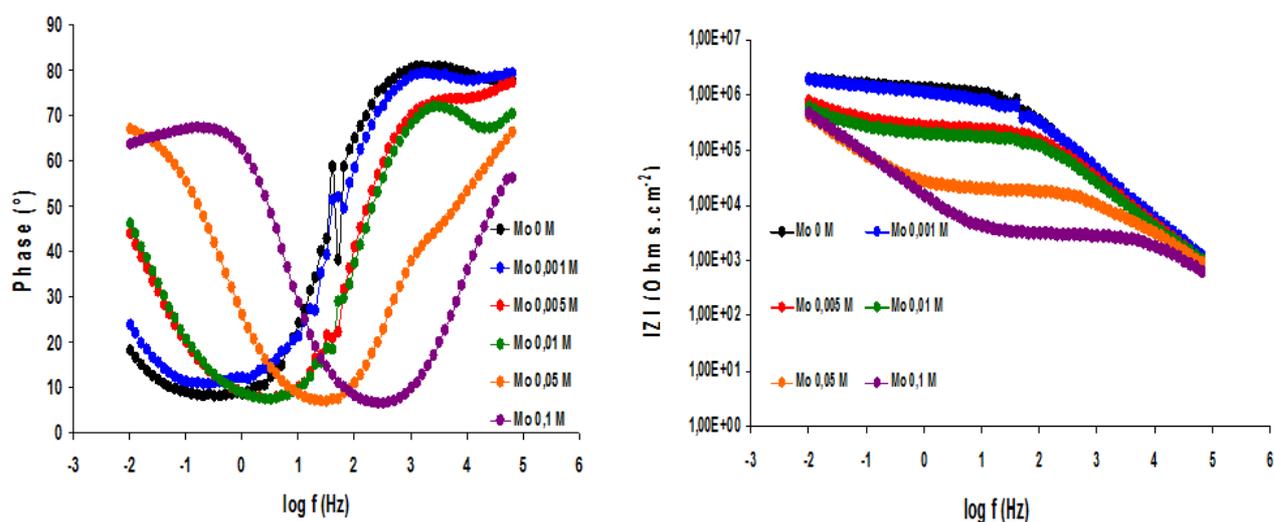


Figure 15 : Courbes SEI, diagramme de Bode X13VD, obtenues pour des revêtements «base époxy» élaborés avec différentes concentrations en Na_2MoO_4 dans le sol et immergés dans NaCl (0,1M) + Na_2SO_4 (0,04 M) pendant 1 h

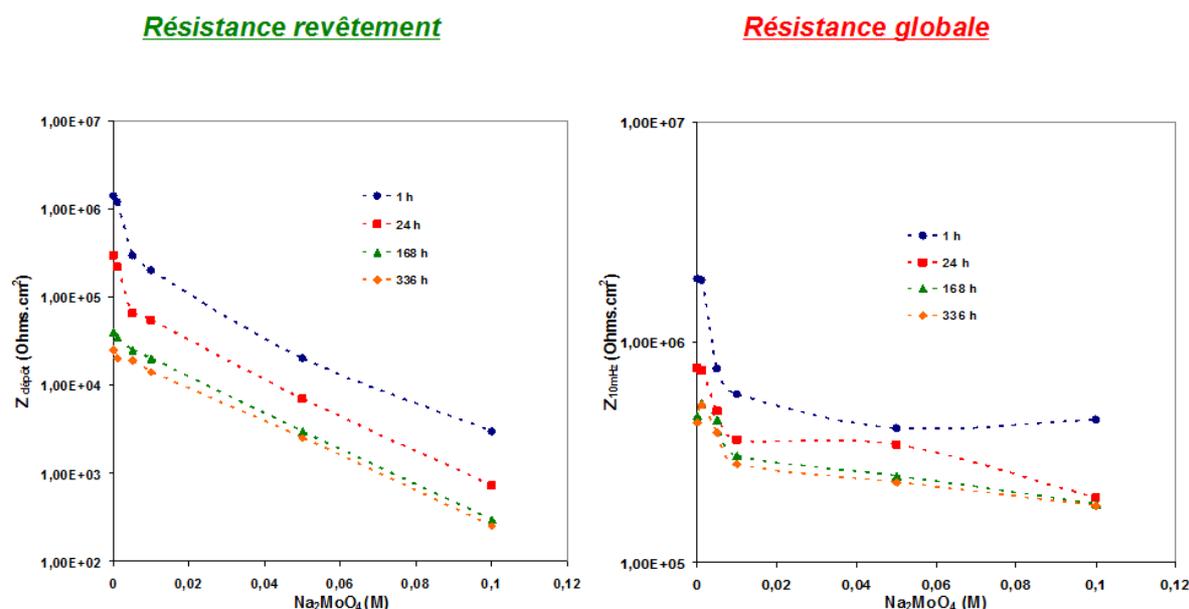


Figure 16 : Evolution des résistances de revêtement et globale du système pour des revêtements «base époxy» élaborés à partir de différentes concentrations en Na_2MoO_4 dans le sol et immergés dans NaCl (0,1M) + Na_2SO_4 (0,04 M) pendant différentes durées d'immersion (1 h → 336 h)

Malgré l'effet négatif du molybdate de sodium sur les propriétés barrières du revêtement «base époxy», il nous est apparu néanmoins intéressant de caractériser son éventuel effet auto-cicatrisant par spectroscopie électrochimique d'impédance locale (SIEL). Les cartographies d'admittance des revêtements blessés à différentes concentrations en Na_2MoO_4 (0 ; 0,01 et 0,1 M) sont montrées à différentes durées d'immersion dans le milieu chloruré : 2 heures (Figure 17), 24 heures (Figure 18) et 168 heures (Figure 19).

Après 2 heures d'immersion en solution corrosive, nous observons que la présence de molybdate dans le film a permis d'inhiber la corrosion due à la blessure avec une diminution très marquée du pic d'admittance dans la zone rayée pour les revêtements contenant 0,01 et 0,1 M de Na_2MoO_4 en comparaison avec le revêtement sans d'inhibiteur.

Cependant après 24 heures d'immersion, cette inhibition de corrosion localisée est moins significative pour le revêtement «base époxy» + Mo 0,01 M, puisque dans la zone rayée, le pic d'admittance est très proche de celui enregistré pour un revêtement «base époxy» seul. Pour le revêtement comprenant la plus grande quantité de molybdate à savoir 0,1 M, nous pouvons observer une brusque augmentation de l'admittance notamment dans la zone non blessée et donc une dégradation des propriétés barrière.

Après une semaine d'immersion des revêtements dans la solution corrosive, le molybdate ne joue plus aucun rôle d'inhibiteur actif dans le revêtement, le pic d'admittance de la zone blessée du revêtement «base époxy» + Mo 0,01 M est plus important que le revêtement «base

époxy» seul et la couche hybride «base époxy» + Mo 0,1 M est de plus en plus dégradée avec une admittance beaucoup plus importante (environ 10 fois plus élevée) que les autres revêtements.

Au-delà de la quantification du pouvoir cicatrisant ou non, nous trouvons, ici aussi, des résultats cohérents entre les mesures d'impédances globales et locales ; plus la quantité de molybdate introduite dans le sol de départ est importante, plus la résistance en corrosion (propriétés barrière et auto-cicatrisantes) du revêtement hybride est dégradée.

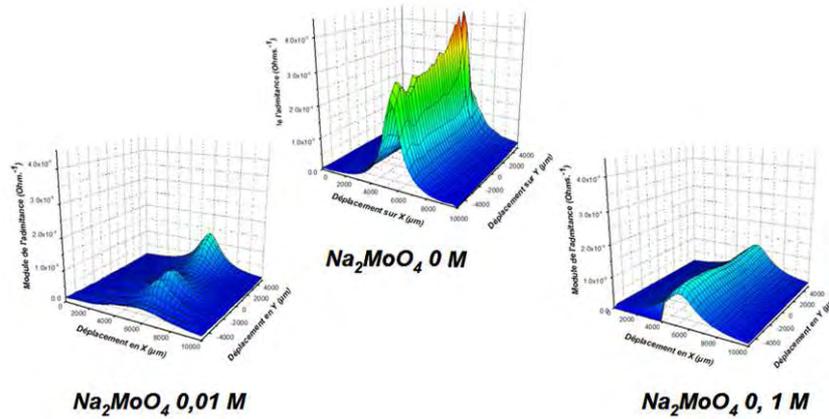


Figure 17 : Cartographies de spectroscopie d'impédance électrochimique locale représentant l'admittance sur une surface des revêtements «base époxy» blessés, élaborés à partir de différentes concentrations en Na_2MoO_4 dans le sol et après 2 h d'immersion dans NaCl (0,1M) + Na_2SO_4 (0,04 M)

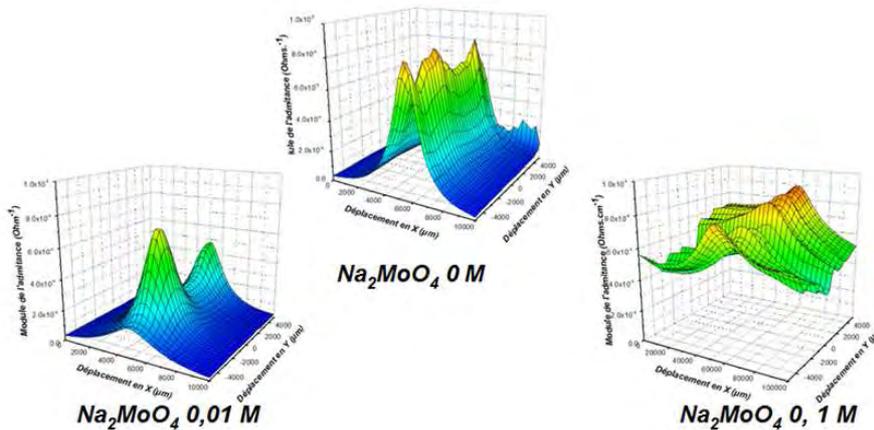


Figure 18 : Cartographies de spectroscopie d'impédance électrochimique locale représentant l'admittance sur une surface des revêtements «base époxy» blessés, élaborés à partir de différentes concentrations en Na_2MoO_4 dans le sol et après 24 h d'immersion dans NaCl (0,1M) + Na_2SO_4 (0,04 M)

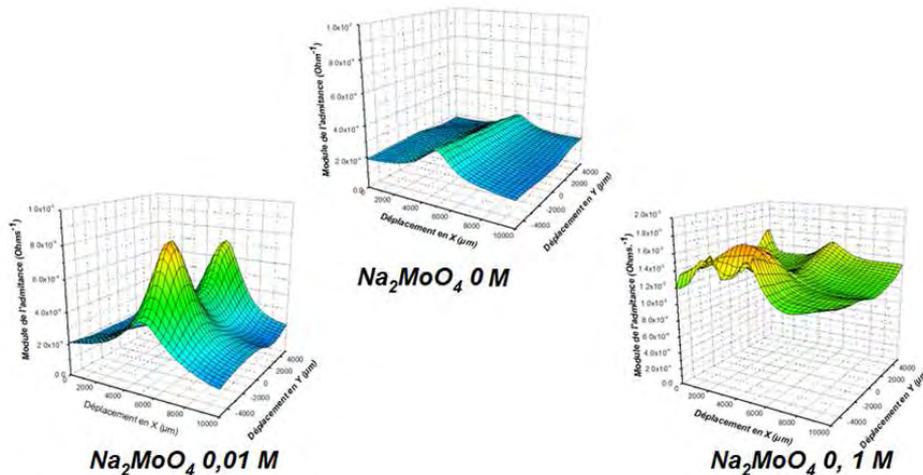


Figure 19 : Cartographies de spectroscopie d'impédance électrochimique locale représentant l'admittance sur une surface des revêtements «base époxy» blessés, élaborés à partir de différentes concentrations en Na_2MoO_4 dans le sol et après 168 h d'immersion dans NaCl (0,1M) + Na_2SO_4 (0,04 M)

2.3. Conclusion

Dans le but d'obtenir un revêtement anti-corrosion actif, c'est-à-dire ayant un pouvoir auto-cicatrisant significatif, nous avons incorporé des inhibiteurs de corrosion ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ et Na_2MoO_4) dans les sols précurseurs de la couche hybride «base époxy» et évalué leurs influences sur les propriétés du dépôt. Il a été observé que seul $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ montrait des améliorations intéressantes des propriétés barrière et auto-cicatrisante, pour des concentrations comprises entre 0 et 0,01 M, mais qu'au-delà et jusqu'à 0,1 M, les propriétés barrière étaient fortement dégradées alors que l'effet inhibiteur du cérium dans la zone blessée augmentait. De ceci, nous pouvons ainsi retenir que le comportement en corrosion le plus satisfaisant (effet barrière + effet auto-cicatrisant) ne sera obtenu que pour une concentration seuil en sel de cérium de 0,01 M dans le sol.

Il est intéressant de noter que, lorsque la concentration en sel de cérium du sol précurseur augmente, les propriétés mécaniques de ces revêtements suivent une évolution comparable à celle de leur comportement en corrosion. En effet les valeurs de la dureté et du module d'élasticité sont quasi-constantes pour les faibles concentrations en cérium, alors que celles-ci subissent une importante diminution au-delà de la concentration seuil de 0,01 M dans le sol, démontrant ainsi la bonne corrélation avec la tenue en corrosion du revêtement.

Ces diminutions de performances des revêtements déposés sur l'acier inoxydable X13VD lorsque la concentration en cérium dépasse la valeur seuil de 0,01 M peuvent être expliquées par l'évolution de la structure chimique des xérogels hybrides suivie par spectroscopie RMN dans le chapitre précédent dont le récapitulatif est montré sur le tableau 3.

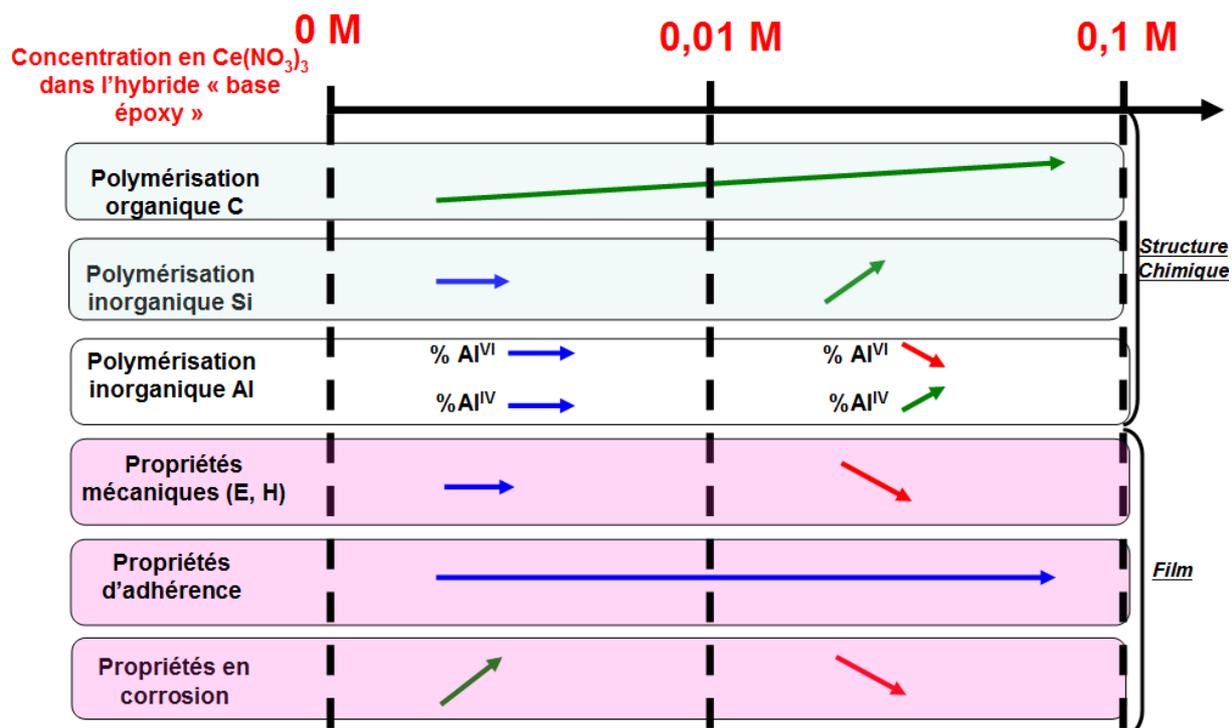


Tableau 3 : Récapitulatif de l'influence du $Ce(NO_3)_3$ sur les propriétés de l'hybride «base époxy»

Comme pour $Ce(NO_3)_3$, dans le cas de Na_2MoO_4 (voir tableau 4), nous avons constaté des corrélations entre la résistance en corrosion du revêtement et ses propriétés mécaniques intrinsèques, dureté et module d'élasticité. La diminution de la tenue en corrosion du dépôt «base époxy» avec l'augmentation de la concentration en Na_2MoO_4 dans le sol est également accompagnée d'une diminution des propriétés mécaniques de la couche. Ainsi les propriétés inhibitrices de ce sel que nous avons mises en évidence en solution corrosive ont malheureusement un effet néfaste lorsqu'il est introduit dans le sol précurseur de l'hybride. Lors de l'analyse chimique par spectroscopie RMN, nous avons vu que le molybdate ne possédait aucune influence sur la polymérisation organique de l'hybride «base époxy», alors qu'il augmentait fortement sa polymérisation inorganique et cela dès les faibles concentrations introduites. Cette augmentation de la polymérisation inorganique préférentielle au détriment de l'organique pourrait dans ce cas être à l'origine d'une évolution de contraintes internes dans le réseau hybride faisant apparaître des défauts localisés qui peuvent engendrer une diminution progressive des performances du revêtement hybride.

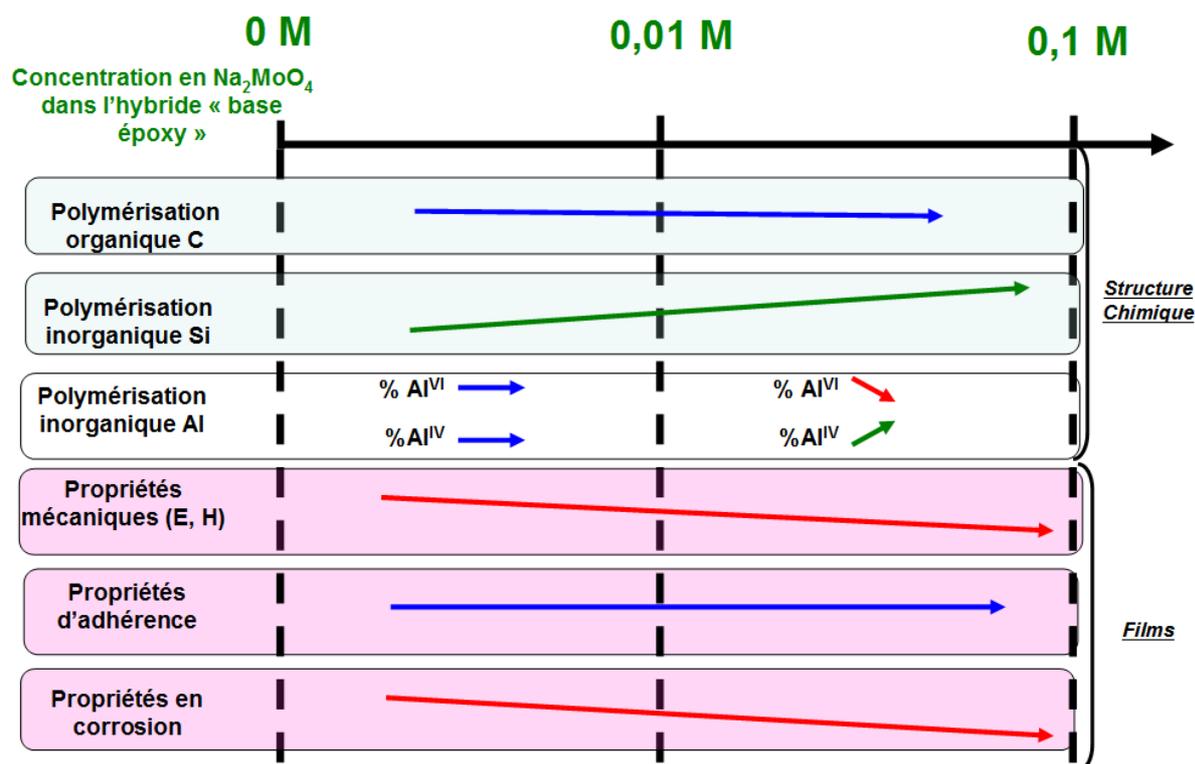


Tableau 4 : Récapitulatif de l'influence Na_2MoO_4 sur les propriétés de l'hybride « base époxy »

3. Revêtements bicouches et performances anticorrosion

3.1. Création d'une couche de conversion inhibitrice

3.1.1. Introduction

Une autre voie de réalisation de revêtements anti-corrosion actifs a été étudiée en parallèle à l'incorporation d'inhibiteurs dans le revêtement sol-gel : il s'agit de pré-fonctionnaliser la surface de l'acier X13VD riche par une couche de conversion en inhibiteur avant de déposer par la suite, le revêtement hybride barrière. Lors d'un traitement de conversion, deux étapes ont lieu simultanément : une oxydation du substrat accompagnée d'une dissolution de cette couche d'oxyde. Ainsi, pour des conditions thermodynamiques données, les cinétiques des deux réactions peuvent conduire à des épaisseurs et des morphologies de couches différentes. En s'inspirant des travaux de Wang [9], des couches de conversion chimique ont été obtenues par immersion de l'acier X13VD dans une solution acidifiée ($\text{pH} = 1$) contenant un additif oxydant comme le permanganate de potassium KMnO_4 ($0,01 \text{ mol.L}^{-1}$). Le nitrate de cérium $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ correspondant à l'inhibiteur de corrosion étudié est également introduit dans le milieu de conversion ($0,025 \text{ mol.L}^{-1}$). Le traitement de conversion est effectué à 70°C pendant

15 minutes. Après le traitement, les échantillons sont rincés à l'eau déminéralisée et à l'éthanol, puis séchés à 50°C pendant 15 min. La photographie des échantillons (figure 20) fait apparaître une irisation caractéristique de la présence d'une couche de conversion à la surface de l'acier. Les premiers tests en corrosion de cette couche de conversion ont été réalisés par polarisation électrochimique en milieu corrosif (NaCl 0,1 M + Na₂SO₄ 0,04 M) et présentés sur la figure 21. Nous constatons que la couche de conversion formée dans ces conditions, permet d'augmenter le potentiel de corrosion E_{corr} de l'acier de manière considérable (-338 → -82 mV), de diminuer les courants anodiques dans le domaine passif d'un facteur 4 et de déplacer le potentiel de piqûration vers des valeurs plus élevées. Il paraît donc évident que la couche de conversion obtenue dans un milieu permanganate additionné de sel de cérium permet de limiter la réaction anodique de l'acier inoxydable et favoriser ainsi sa résistance à la corrosion.



Figure 20 : Photographie de la couche de conversion Ce-Mn créée sur l'acier inoxydable X13VD

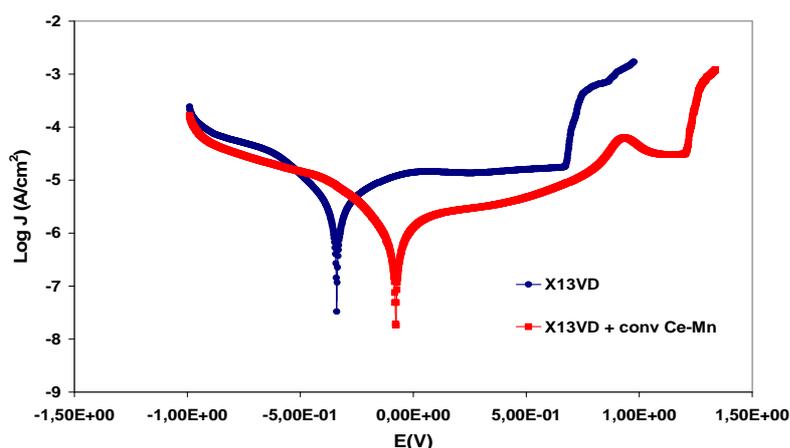


Figure 21: Courbes de polarisation $\text{Log } J = f(E)$ X13VD, acier X13VD et couche de conversion Ce-Mn sur l'acier X13VD dans NaCl (0,1M) + Na₂SO₄ (0,04 M) (V/ECS)

Afin d'étudier séparément les effets des additifs $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ ou KMnO_4 , de nouvelles couches de conversion ont été élaborées sur l'acier X13VD dans les mêmes conditions que précédemment (durée, température, pH) mais dans chaque cas, un additif unique est ajouté dans le bain de conversion. Les photographies de la figure 22 présentent ces couches de conversion, celle élaborée à partir du cérium est irisée et brillante alors celle obtenue à partir du permanganate de potassium possède un aspect plutôt brun mat et pulvérulent. La figure 23 montre les courbes de polarisation électrochimique de ces deux traitements de conversion sur l'acier X13VD, en comparaison avec la couche de conversion initiale. Les densités de courants anodiques plus importantes ainsi que les potentiels de piqûration plus faibles, montrent que les performances en corrosion de ces couches élaborées en présence d'un seul des additifs ne sont pas satisfaisantes. Ainsi, la présence simultanée de KMnO_4 comme oxydant de l'acier inoxydable et $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ comme inhibiteur au cours du traitement de conversion chimique est nécessaire aux bonnes performances anticorrosion.

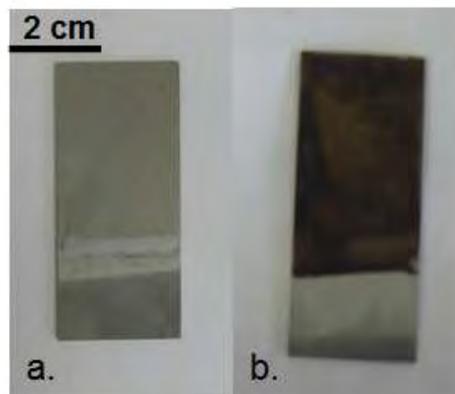


Figure 22 : Photographie des couches de conversion Ce (a.) et Mn (b.) créées sur l'acier inoxydable X13VD

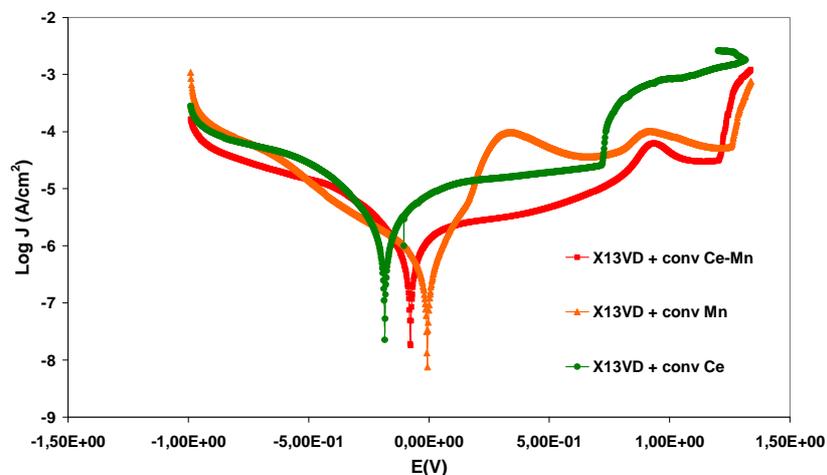


Figure 23: Courbes de polarisation $\text{Log } J = f(E)$ X13VD, couches de conversion (Ce-Mn, Ce and Mn) sur l'acier X13VD dans NaCl (0,1M) + Na_2SO_4 (0,04 M) (V/ECS)

3.1.2. Influence de la durée du traitement de conversion

Une étude de l'influence du paramètre « durée de traitement » sur les caractéristiques morphologiques de la couche de conversion chimique et sur son comportement anti-corrosion a été entreprise. Nous avons élaboré des couches sur l'acier X13VD par immersion durant 1, 5, 15, 30 et 60 minutes. Les photographies de celles-ci, reportées sur la figure 24, montrent que l'irisation de la surface est d'autant plus marquée que la durée du traitement est important, pouvant traduire une épaisseur et/ou des compositions et microstructures différentes.

Des observations par microscopie électronique à balayage à haute résolution (MEB-FEG) ont été réalisées pour les différentes couches de conversion (figure 25). Pour les durées de traitement les plus faibles, la topographie accidentée du substrat est encore apparente mais celle-ci disparaît lorsque la durée de traitement augmente. L'épaisseur de la couche de conversion semble donc croître avec le temps de traitement mais nous pouvons noter qu'au-delà de 15 min de traitement, celle-ci s'accompagne de la formation de pores.



Figure 24: Photographies des couches de conversion réalisées sur l'acier inoxydable X13VD après différentes durées de traitement de conversion chimique.

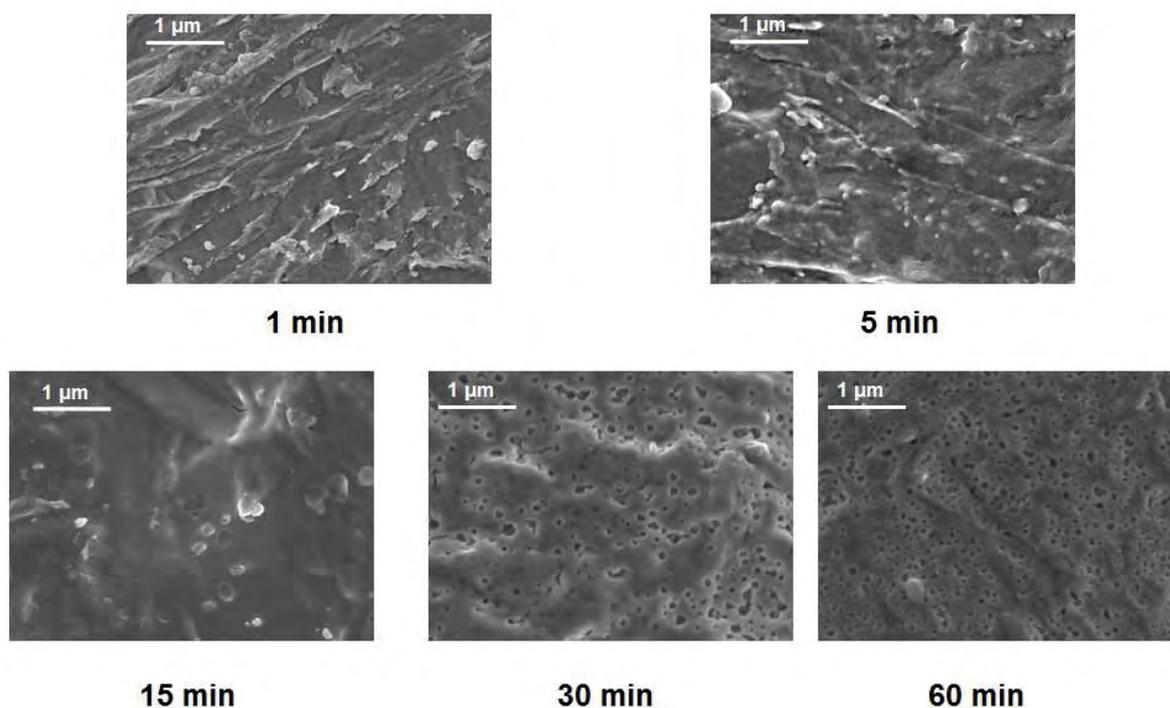


Figure 25: Micrographies MEB-FEG des couches de conversion réalisées sur l'acier inoxydable X13VD après différentes durées de traitement de conversion chimique

L'analyse chimique des différentes couches de conversion a été réalisée par XPS. Après un décapage préalable à l'argon ($0,1 \text{ nm.s}^{-1}$) permettant de supprimer les éléments de pollution de surface, nous avons tracé les profils de concentration en épaisseur de chaque élément en fonction de la durée de décapage (Figure 26). Nous pouvons voir la présence des éléments caractéristiques de la couche de conversion, en particulier Mn à la valence III et Ce aux valences III et IV, mais également les éléments caractéristiques de l'acier tels que Fe et Cr. Ayant bien conscience que les % atomiques correspondent à des valeurs moyennes mesurées sur une surface accidentée ($R_a \approx 0,5 \text{ }\mu\text{m}$), et à partir de données de vitesses de décapage expérimentales antérieures, nous pouvons faire une estimation de l'épaisseur des couches, la zone interfaciale couche de conversion / acier étant, dans ce cas, appréciée par la stabilisation des profils des éléments Cr et Fe caractéristiques de l'acier. Pour les couches élaborées à partir des temps de conversion chimique les plus courts (1 et 5 min), les épaisseurs de couches semblent comprises entre 10 et 20 nm. Pour les durées de conversions plus longues (15, 30 et 60 min), la stabilisation des éléments caractéristiques de l'acier martensitique se fait plus tardivement entre 800 et 1000 s. Nous pouvons donc estimer l'épaisseur de ces couches de conversion entre 80 et 100 nm. Ces résultats confirment donc les observations réalisées précédemment par MEB-FEG où nous avons pu rapprocher la disparition de la

microstructure sous-jacente de l'acier, d'un épaissement des couches avec le temps de traitement de conversion.

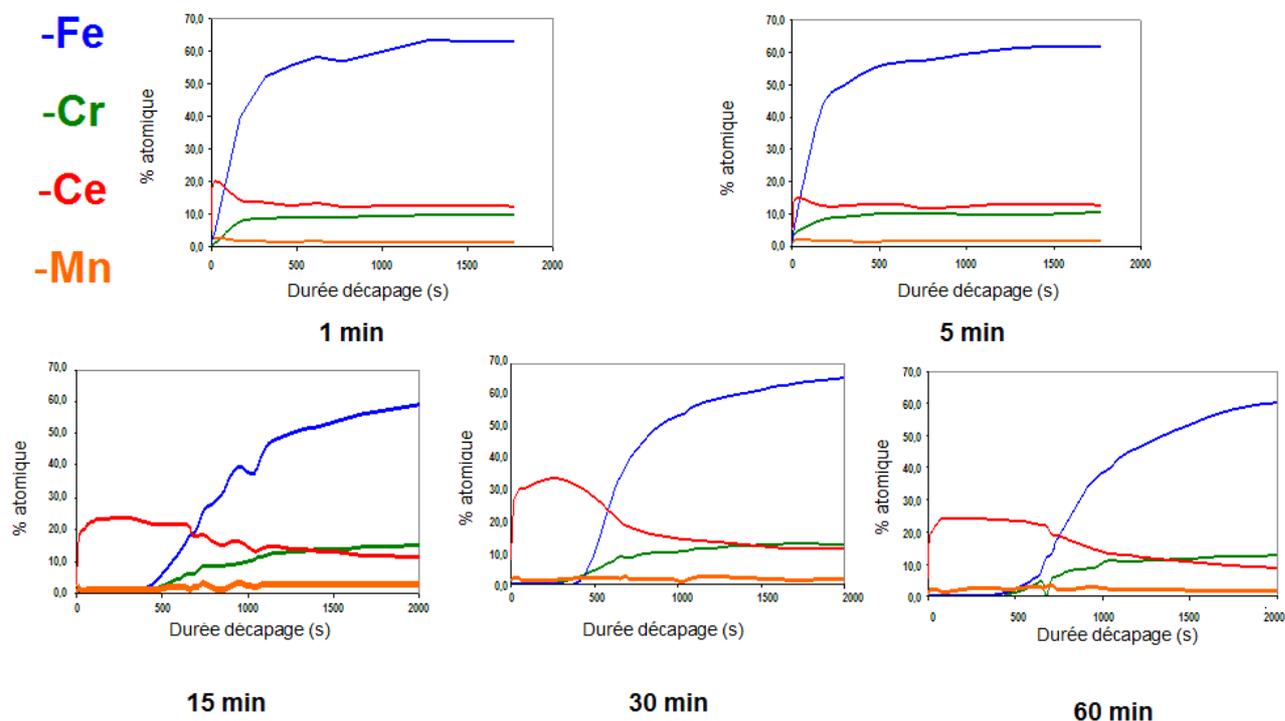


Figure 26: Profils en profondeur des différents éléments présents dans la couche de conversion mesurés par spectroscopie XPS

Afin d'évaluer les caractéristiques électrochimiques de ces couches de conversion en milieu corrosif (NaCl 0,1 M + Na₂SO₄ 0,04M) et leurs évolutions dans le temps, des études par spectroscopie d'impédance électrochimique SEI ont été réalisées. Les graphiques (figure 27) nous montrent l'évolution du module d'impédance mesuré à la fréquence la plus faible (10 mHz) en fonction de la durée du traitement de conversion chimique et celle de l'acier X13VD nu (temps de conversion 0 heure) pour des durées d'immersion en solution corrosive de 1 heure (a.) et 336 heures (b.). Notons que cette mesure de module d'impédance à basse fréquence est caractéristique de la tenue à la corrosion de la couche. Quel que soit le temps d'immersion en solution corrosive, nous observons des tendances similaires puisque les faibles durées de traitements de conversion, 1 et 5 minutes, permettent d'augmenter le module d'impédance à basse fréquence et donc les propriétés anti-corrosion, par rapport à l'acier nu. Pour les durées de traitement de conversion supérieures (15, 30 et 60 minutes), une brusque diminution de ce module d'impédance à basse fréquence est observée, la résistance à la

corrosion a donc diminué et provient très certainement de la porosité de la couche de conversion bien mise en évidence précédemment sur les micrographies MEB-FEG.

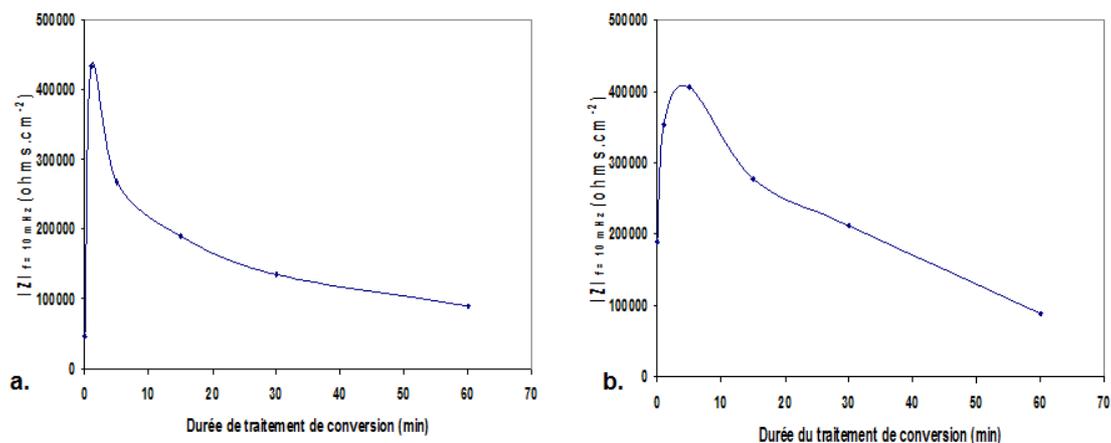


Figure 27 : Module d'impédance ($f = 10\text{mHz}$) des couches de conversion réalisées sur l'acier inoxydable X13VD après différentes durées de traitement de conversion chimique pour 1 h (a.) et 336 h (b.) d'immersion en solution corrosive ($\text{NaCl } 0,1 \text{ M} + \text{Na}_2\text{SO}_4$)

3.2. Système duplex : Couche de conversion + Revêtement sol-gel «base époxy»

Un revêtement hybride «base époxy» exempt d'inhibiteur a été déposé sur les différentes couches de conversion élaborées sur l'acier X13VD avant le traitement thermique final standard ($100\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 24 heures). Les comportements en corrosion de ces nouveaux systèmes dits « bicouches » ont été évalués par brouillard salin (BS) et étudiés par SEI.

La photographie de la figure 28 montre les échantillons bicouches après 1000 heures d'exposition au BS, ceux-ci différant seulement par la durée du traitement de conversion chimique avant dépôt sol-gel. Nous pouvons clairement observer que plus le temps de conversion est important et plus le revêtement sol-gel est dégradé et a tendance à se détacher du substrat. Après cette première observation visuelle, seuls les systèmes bicouches ayant subi 1 et 5 minutes de traitement de conversion ne semblent pas encore avoir été altérés. Les micrographies optiques de ces différents systèmes bicouches sont présentées sur la figure 29 et comparées à celle d'un revêtement hybride «base époxy» exempt d'inhibiteur ayant subi le même temps d'exposition au BS. Nous pouvons voir qu'après 1000 heures d'exposition au BS, le revêtement «base époxy» déposé directement sur acier reste intact, alors que les échantillons constitués des systèmes bicouches sont d'autant plus dégradés que le temps de traitement de conversion est important.

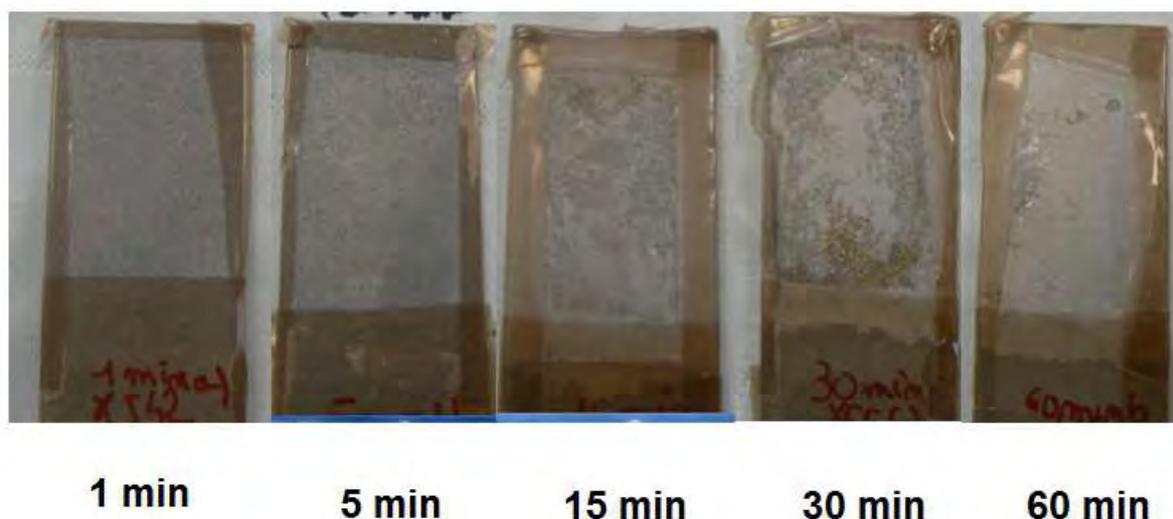


Figure 28: Photographies des systèmes bicouches avec différentes durées de traitement de conversion avant dépôt sol-gel après 1000 heures de brouillard salin

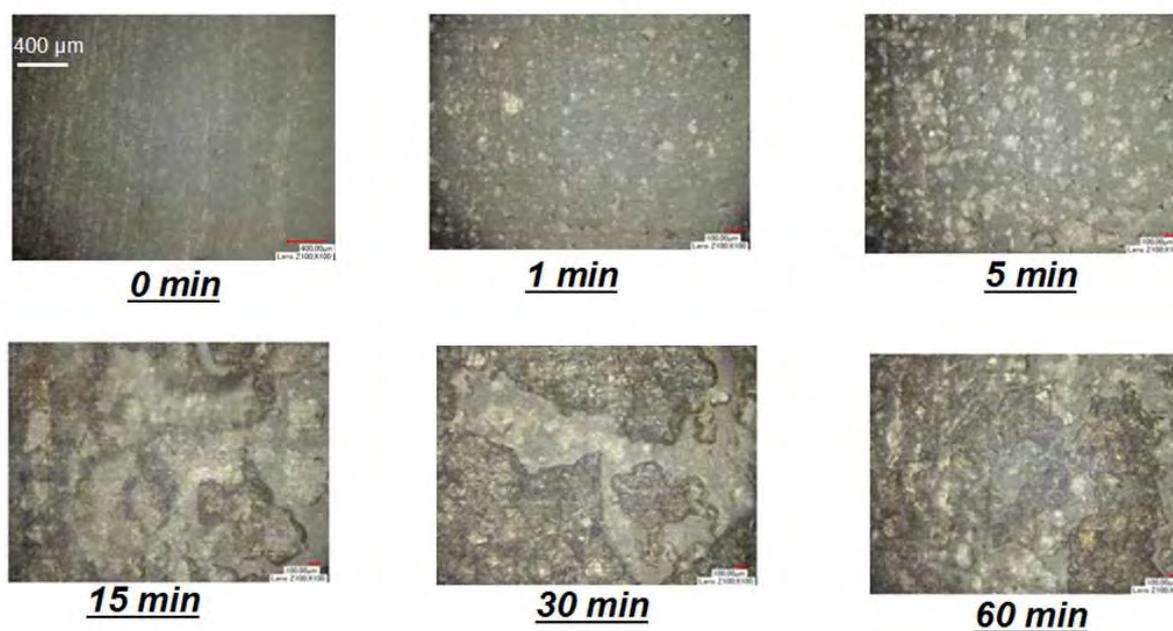


Figure 29: Micrographies optiques des systèmes bicouches avec différentes durées de traitement de conversion avant dépôt sol-gel après 1000 heures de brouillard salin

L'étude de la tenue à la corrosion de ces systèmes bicouches a également été étudiée par SEI, les graphiques des figures 30 et 31 nous montrent les diagrammes de Bode après 1 et 336 heures d'immersion en solution corrosive. A partir de ces diagrammes, et notamment celui du module d'impédance, il a été possible de déterminer la résistance barrière de la couche (plateau à haute fréquence) et la résistance globale du système protecteur (module

d'impédance basse fréquence) pour chaque système bicouches. Les évolutions de ces deux résistances en fonction de la durée de traitement de conversion sont montrées sur la figure 32. Après une heure d'immersion en solution corrosive, nous pouvons observer que la durée de traitement de conversion influe très peu sur les propriétés électrochimiques du système bicouches, les valeurs de résistance barrière et globale restant sensiblement identiques. Néanmoins, après 336 heures d'immersion en solution corrosive, les résultats sont très différents. Pour les systèmes bicouches réalisés avec les durées de traitement de conversion les plus faibles (1 et 5 minutes), les résistances subissent la même évolution que celle du revêtement «base époxy». Concernant les systèmes bicouches réalisés avec des traitements de conversion de 15, 30 et 60 minutes, les valeurs de module chutent fortement, signifiant donc que la tenue à la corrosion de ces systèmes protecteurs s'est fortement dégradée avec le temps d'immersion. Ces résultats se corrèlent donc assez bien avec ceux obtenus après exposition au brouillard salin.

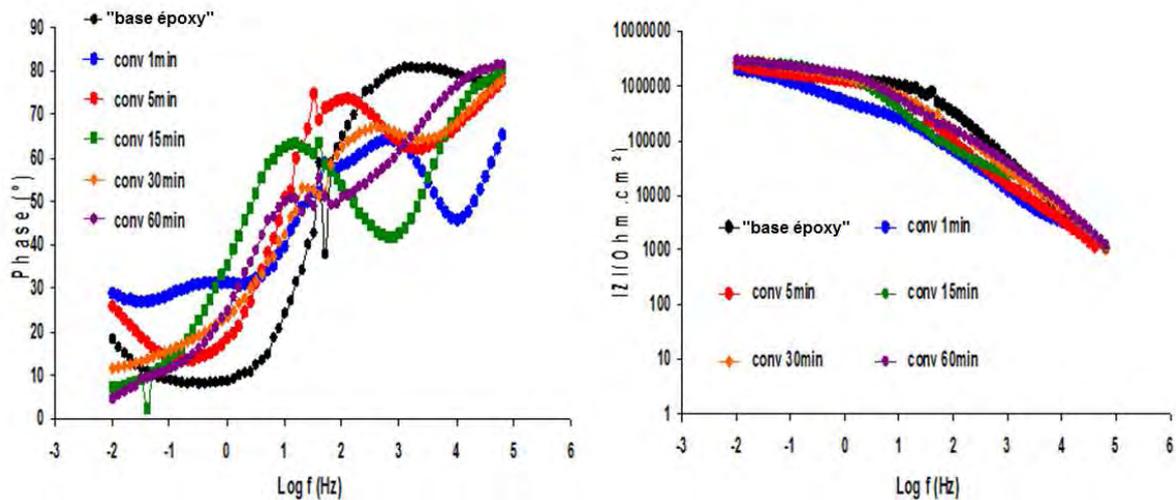


Figure 30 : Courbes SEI, diagramme de Bode X13VD, obtenues pour les systèmes bicouches avec différentes durées de traitement de conversion avant dépôt sol-gel dans NaCl (0,1M) + Na₂SO₄ (0,04 M) immersion 1 h

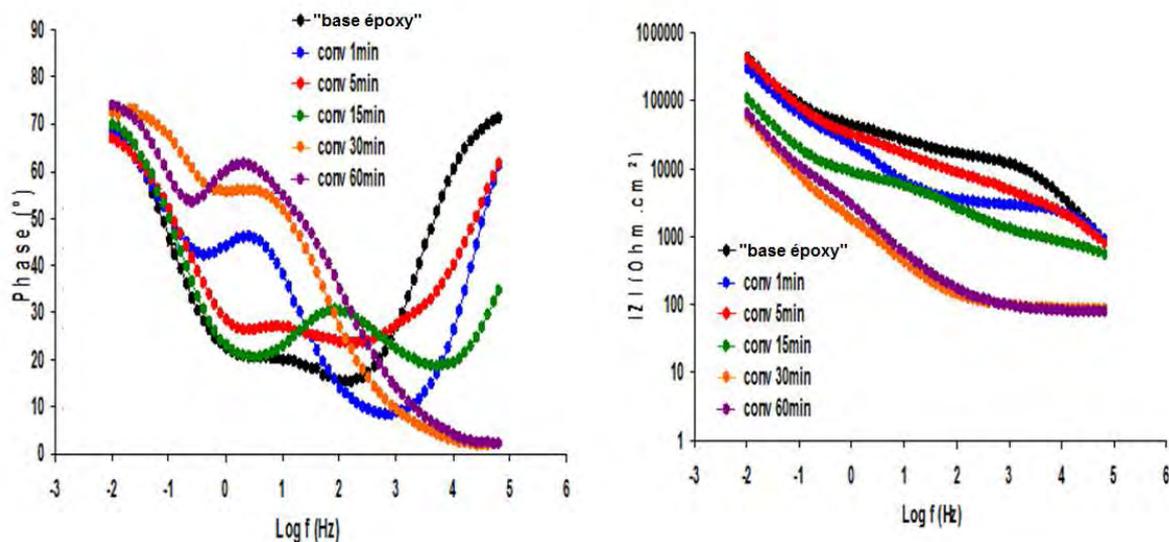


Figure 31 : Courbes SEI, diagramme de Bode X13VD, obtenues pour les systèmes bicouches avec différentes durées de traitement de conversion avant dépôt sol-gel dans NaCl (0,1M) + Na₂SO₄ (0,04 M) immersion 336 h

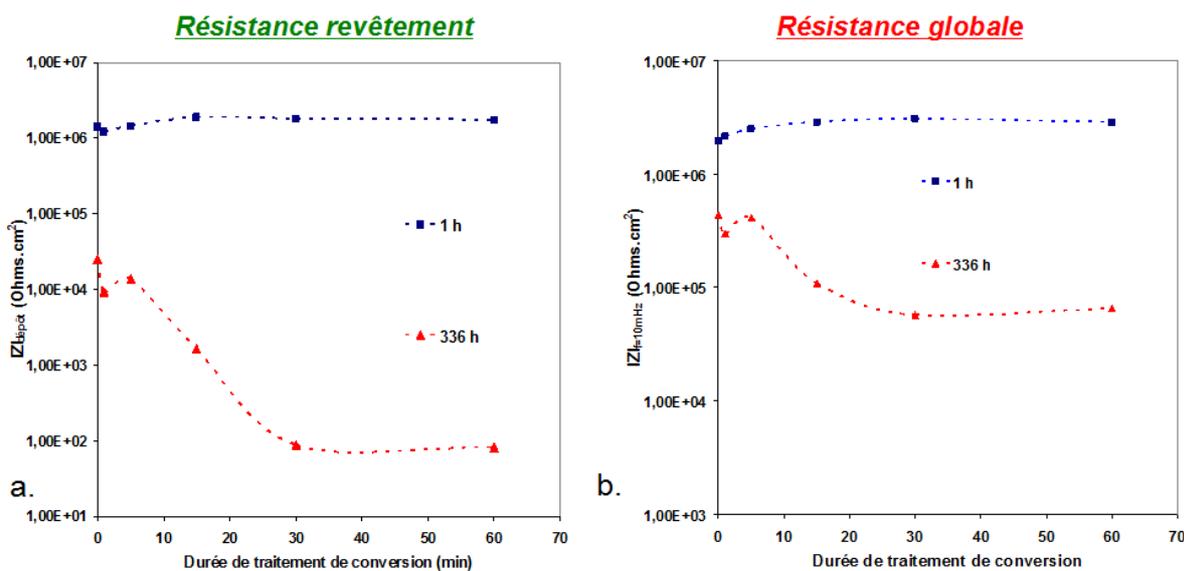


Figure 32 : Evolution des résistances de revêtement et globale du système pour les systèmes bicouches avec différentes durées de traitement de conversion avant dépôt sol-gel dans NaCl (0,1M) + Na₂SO₄ (0,04 M) pour différentes durées d'immersion (1 h → 336 h)

Ainsi, nous avons montré que les couches de conversion formées à la surface de l'acier inoxydable X13VD, présentent des propriétés électrochimiques intéressantes, mais que leur association avec un revêtement « base époxy » en surface, ne montre guère d'intérêt pour accroître les propriétés anti-corrosion, notamment pour les couches de conversion les plus épaisses. Pour les faibles durées de traitement de conversion, les systèmes bicouches n'améliorent toujours pas l'effet barrière du revêtement mais sont nettement moins dégradés

(après exposition au BS et immersion en solution corrosive). Il est donc intéressant de caractériser leur apport éventuel en termes de propriétés auto-cicatrisantes après blessure. Nous avons donc sélectionné le système bicouche paraissant le plus intéressant lors des premières études en corrosion (BS, SEI), à savoir un traitement de conversion de 1 min suivi d'un dépôt «base époxy», et avons fait sa caractérisation par impédance locale après blessure. Les cartographies d'admittance montrées sur les figures 33, 34 et 35 comparent les performances de ce revêtement bicouches avec un revêtement «base époxy» standard pour respectivement 1, 24 et 168 heures d'immersion en solution corrosive. Après une heure d'immersion (figure 33), nous pouvons observer le caractère inhibiteur induit par la présence de la couche de conversion avec une nette diminution du pic d'admittance dans la zone blessée. Cependant, le pic d'admittance devenant plus important que celui du revêtement hybride «base époxy», ce caractère inhibiteur n'est plus présent après des temps d'immersion de 24 heures (figure 34) et 168 heures (figure 35).

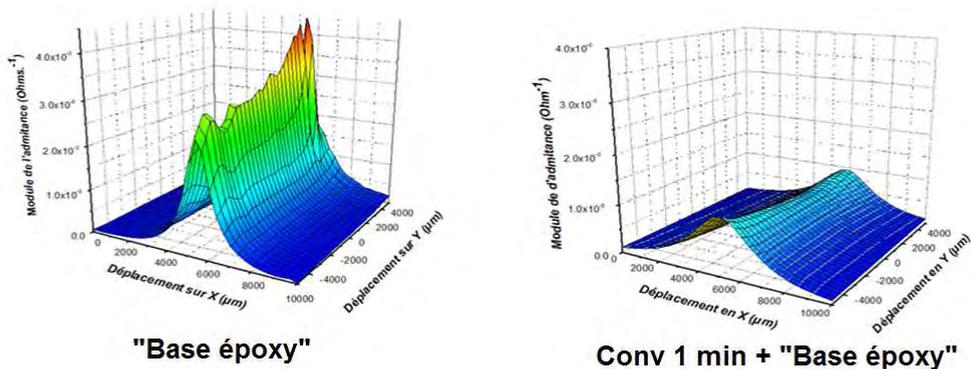


Figure 33: Cartographies de spectroscopie d'impédance électrochimique locale représentant l'admittance sur une surface blessée du revêtement sol-gel «base époxy» et du système bicouches « Conv 1min + revêtement sol-gel «base époxy» » après 2 h d'immersion dans NaCl (0,1M) + Na₂SO₄ (0,04 M)

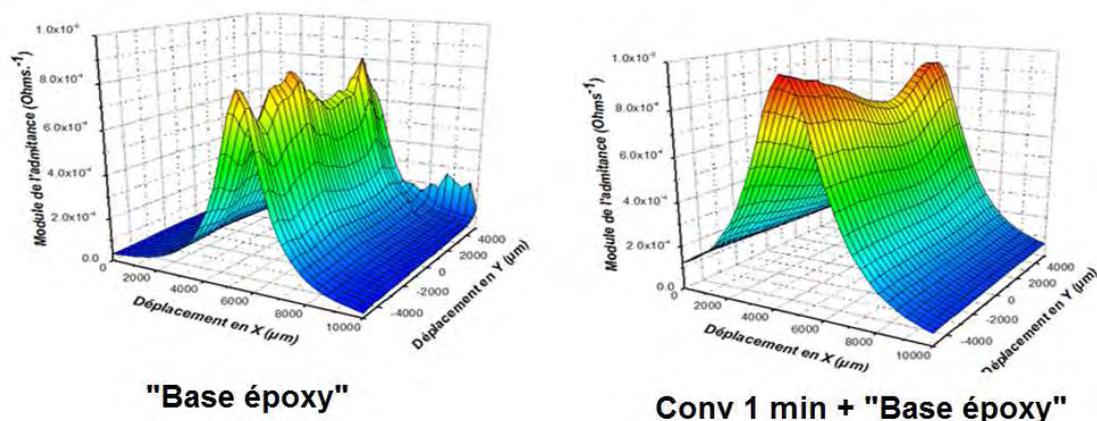


Figure 34: Cartographies de spectroscopie d'impédance électrochimique locale représentant l'admittance sur une surface blessée du revêtement sol-gel «base époxy» et du système bicouches « Conv 1min + revêtement sol-gel «base époxy» » après 24 h d'immersion dans NaCl (0,1M) + Na₂SO₄ (0,04 M)

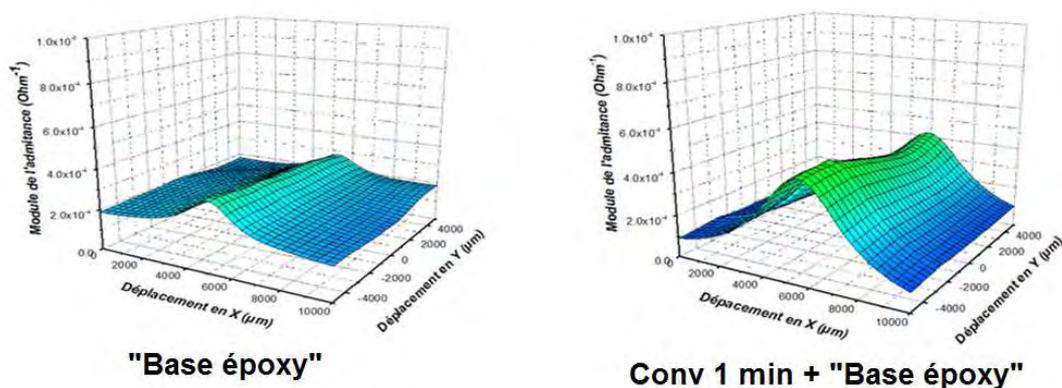


Figure 35: Cartographies de spectroscopie d'impédance électrochimique locale représentant l'admittance sur une surface blessée du revêtement sol-gel «base époxy» et du système bicouches « Conv 1min + revêtement sol-gel «base époxy» » après 168 h d'immersion dans NaCl (0,1M) + Na₂SO₄ (0,04 M)

3.3. Conclusion

Nous avons, dans un premier temps, pré-fonctionnalisé la surface de l'acier X13VD avec du cérium par traitement de conversion chimique et étudié les propriétés anti-corrosion des systèmes pré-fonctionnalisés. Nous avons pu montrer que plus le temps de conversion chimique imposé est important plus la couche de conversion devient épaisse mais poreuse. Les meilleurs résultats en corrosion ont été obtenus pour les plus faibles durées de traitement (1 et 5 minutes), ce qui démontre donc que la présence de porosité dans la couche de conversion est néfaste.

L'association dans un système bicouches, de ces couches de conversion élaborées en présence de cérium avant dépôt du revêtement «base époxy» ne nous a cependant pas permis de démontrer de réelles améliorations de la tenue en corrosion du système. Les systèmes bicouches réalisés après les plus longues durées de traitement de conversion (15, 30 et 60 minutes) se dégradent beaucoup plus vite après immersion en solution corrosive ou exposition au brouillard salin. Ces dégradations peuvent probablement être dues à l'augmentation de l'épaisseur de couche de conversion et sa porosité qui diminue l'adhérence du revêtement sur l'acier. Le caractère auto-cicatrisant après blessure artificielle a donc été étudié par impédance locale, pour des systèmes bicouches constitués d'une couche de conversion de faible épaisseur (traitement 1 min) mais l'effet auto-cicatrisant n'a cependant été observé que pour de courtes durées d'immersion dans le milieu chloruré (< 24 heures).

4. Optimisation du traitement thermique du revêtement «base époxy» et performances anticorrosion

4.1. Introduction

Nous avons pu mettre en évidence les performances intéressantes du film hybride «base époxy» déposé sur l'acier inoxydable X13VD. Cependant le traitement thermique appliqué reste long (100°C pendant 24 heures) et donc difficilement transférable à l'échelle industrielle. Aussi, dans l'optique de diminuer le coût de mise en œuvre du procédé, nous avons tenté de le simplifier. Pour cela, nous avons fait varier deux paramètres : température et durée de traitement afin d'évaluer leurs influences sur les performances du revêtement protecteur.

4.2. Etude de l'influence de la température du traitement thermique

Dans un premier temps, nous avons étudié les propriétés des revêtements après un traitement thermique à différentes températures : 80, 100, 140 et 180°C à iso-durée (24 heures) afin de sélectionner la température optimale et d'étudier par la suite l'influence de la durée de traitement thermique.

Les épaisseurs de couches et les prises de masses associées pour chaque température de séchage sont présentées respectivement dans le tableau 3 et sur la figure 36. Nous pouvons constater qu'elles sont très proches quelle que soit la température de traitement thermique appliquée. Cela démontre, qu'à partir de 80°C, toutes les espèces susceptibles de se décomposer ont bien été éliminées et que la partie organique du GPTMS n'a pas été dégradée à 180 °C comme nous avons pu le voir auparavant lors de l'analyse RMN ¹³C (Chap IV 3.1).

Température du traitement thermique (°C) (durée 24 h)	80	100	140	200
Epaisseur (µm)	5,4 +/- 0,9	5,7 +/- 0,6	5,1 +/- 2	5,1 +/- 0,6

Tableau 3 : Mesures des épaisseurs au dualscope du revêtement «base époxy» en fonction de la température de traitement thermique

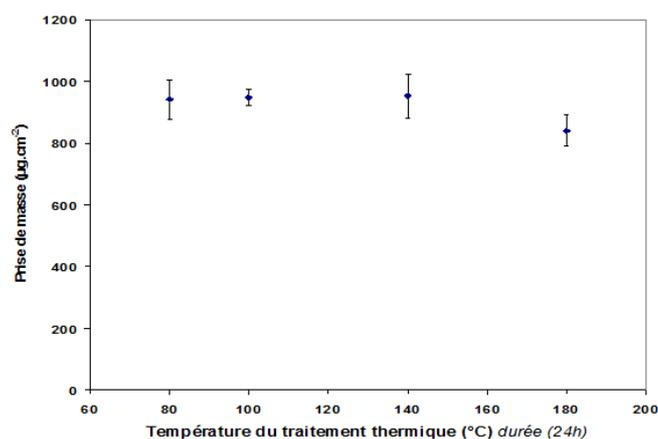


Figure 36 : Evolution des prises de masse des revêtements «base époxy» en fonction de la température de palier du traitement thermique pendant 24 h.

La mouillabilité de ces films traités à différentes températures a été évaluée par la mesure d'angle de contact afin d'en évaluer le caractère hydrophobe. Le graphique de la figure 37 présente les valeurs d'angle de la goutte d'eau mesurées. La tendance générale observée est

une augmentation du caractère hydrophobe du revêtement «base époxy» avec la température de traitement thermique. Néanmoins, il est intéressant de remarquer la stabilité du caractère hydrophobe dans la gamme de température 100-140 °C.

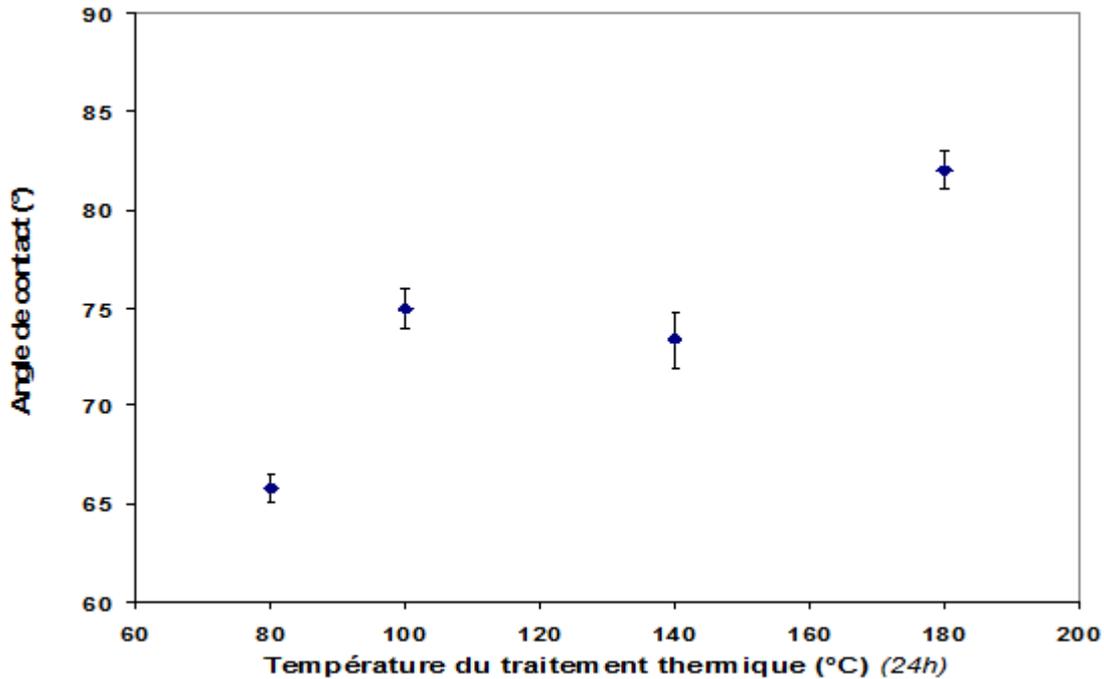


Figure 37 : Mesures des angles de contact (eau/dépôt) des revêtements «base époxy» pour différentes températures de traitement thermique pendant 24 h

Les propriétés mécaniques du système revêtu ont également été étudiées par nano-sclérométrie et le graphique de la figure 38 présente les valeurs de charges critiques caractéristiques des propriétés d'adhérence du dépôt l'acier X13VD en fonction de la température du traitement thermique appliqué. Il est assez difficile d'observer une réelle influence de la température car les charges critiques de déformation plastique CC0, de fissuration CC1 et de délamination CC2 restent proches pour des températures comprises entre 80 et 140 °C.

Les mesures effectuées par nano-indentation ont permis de déterminer les valeurs de dureté et de module de Young du film «base époxy» en fonction de sa température de séchage. Les valeurs mesurées ont permis de tracer les courbes de la figure 39. Nous observons que, lorsque la température de séchage augmente, l'évolution de ces deux caractéristiques est importante. Nous pouvons toutefois noter une nouvelle fois, la stabilité de ces valeurs dans la gamme de température 100°C-140°C. Il est intéressant de corréler la stabilité des paramètres : dureté et module de Young avec ceux obtenus précédemment par mesure de

l'angle de contact. La température peut donc modifier la densité des couches, se traduisant par une évolution identique des caractéristiques d'élasticité et de plasticité et se corrélant à un effet sur l'énergie de surface et la porosité (paramètres associés à la mouillabilité).

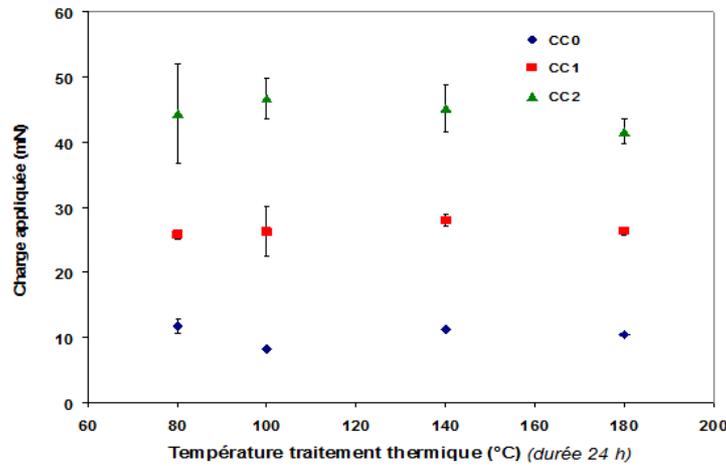


Figure 38 : Charges critiques mesurées par nano-sclérométrie sur des revêtements «base époxy» traités à différentes températures pendant 24 h

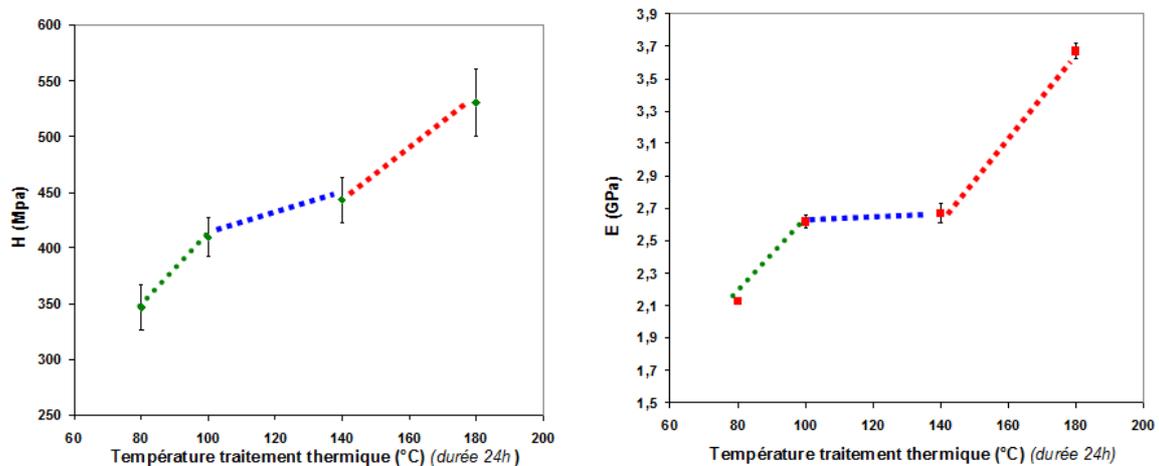


Figure 39 : Evolution de la nano-dureté (a) et du module de Young (b) obtenus par nano-indentation des revêtements «base époxy» traités à différentes températures pendant 24 h

Pour finaliser l'étude de l'influence de la température de traitement thermique du revêtement «base époxy» déposé sur l'acier X13VD, le comportement en corrosion de ces différents revêtements a été évalué par spectroscopie d'impédance globale. La représentation de Bode est présentée sur la figure 40 pour les revêtements sol-gel «base époxy» traités thermiquement à 80, 100, 140 et 180°C pendant 24 heures et après une heure d'immersion en solution corrosive. Sur le premier diagramme correspondant à l'évolution de la phase, nous observons trois comportements bien distincts : dans la première gamme de température [80-100°C], un

décalage de la constante haute fréquence vers la gauche est à noter, signifiant que l'augmentation de la température a permis de renforcer les propriétés barrière de la couche hybride «base époxy». La constante de temps à basse fréquence apparaît de moins en moins marquée dans cette même gamme de température ce qui démontre une meilleure imperméabilité du revêtement vis-à-vis de l'électrolyte corrosif. Ce phénomène est également observé sur le second graphique où le module d'impédance est plus élevé à 100°C qu'à 80 °C traduisant ainsi sa meilleure tenue à la corrosion. Il paraît toujours intéressant de corréler ces résultats en corrosion avec ceux observés précédemment, où dans cette gamme de température [80-100°C], nous avons constaté des améliorations notables de la mouillabilité, la tenue mécanique et la tenue à la corrosion de la couche. Sur la seconde gamme de température [100°C-140°C] les représentations de Bode demeurent très proches que cela soit pour les constantes de temps à haute fréquence et à basse fréquence du diagramme de phase ou bien pour la valeur du module d'impédance sur le second digramme. Cela signifie donc que le revêtement traité à l'une de ces deux températures démontre une tenue à la corrosion quasi-identique, ces comportements sont une nouvelle fois à corréler aux propriétés d'hydrophobicité et de tenue mécanique du film qui, elles aussi, n'évoluaient guère dans cette seconde gamme de température de traitement thermique [100°C-140°C]. Pour la dernière gamme de température [140°C-180°C], sur le diagramme représentant l'évolution de la phase, nous observons un décalage important de la constante de temps à haute fréquence vers la droite pour le film traité à 180°C traduisant une dégradation importante de son effet barrière. Sa constante de temps à basse fréquence est beaucoup plus marquée et cela est dû à une pénétration plus facile de l'électrolyte corrosif à travers la couche pour réagir avec le substrat et former la couche d'oxyde interfaciale. Sur le second digramme représentant l'évolution du module d'impédance, nous pouvons remarquer que la résistance barrière de la couche, caractérisée par la présence du plateau, a lourdement chuté malgré un comportement à la corrosion globale (module d'impédance à basse fréquence) similaire à celui des revêtements «base époxy» traités à 100°C et 140°C. Ceci est probablement dû à la formation rapide de la couche oxyde à l'interface substrat/dépôt.

La figure 41 montre les évolutions des résistances barrière et globales des revêtements «base époxy» déposés sur l'acier X13VD ayant subi différentes températures de traitement thermique pour différents temps d'immersions en solution corrosive (1 h → 336 h). Nous remarquons qu'entre les températures de 80 et 140°C, les évolutions de ces résistances sont similaires et cela pour les différentes durées d'immersion dans le milieu chloruré. Entre 80°C et 100°C, une augmentation notable de ces deux résistances caractéristiques peut être notée

signifiant une augmentation de la tenue à la corrosion. Entre 100°C et 140°C une quasi stabilité est observée pour les valeurs de résistances ne modifiant donc que très peu les propriétés anticorrosion du film protecteur. Pour la température de traitement thermique la plus importante, à savoir 180°C, nous observons une chute considérable de la résistance barrière du revêtement, devenant quasi nulle après plus d'une semaine d'immersion en solution corrosive. Malgré un module d'impédance à basse fréquence du même ordre de grandeur, les propriétés de résistance à la corrosion du film «base époxy» à 180°C ne sont donc pas satisfaisantes en comparaison avec les températures de traitement de 100 et 140°C.

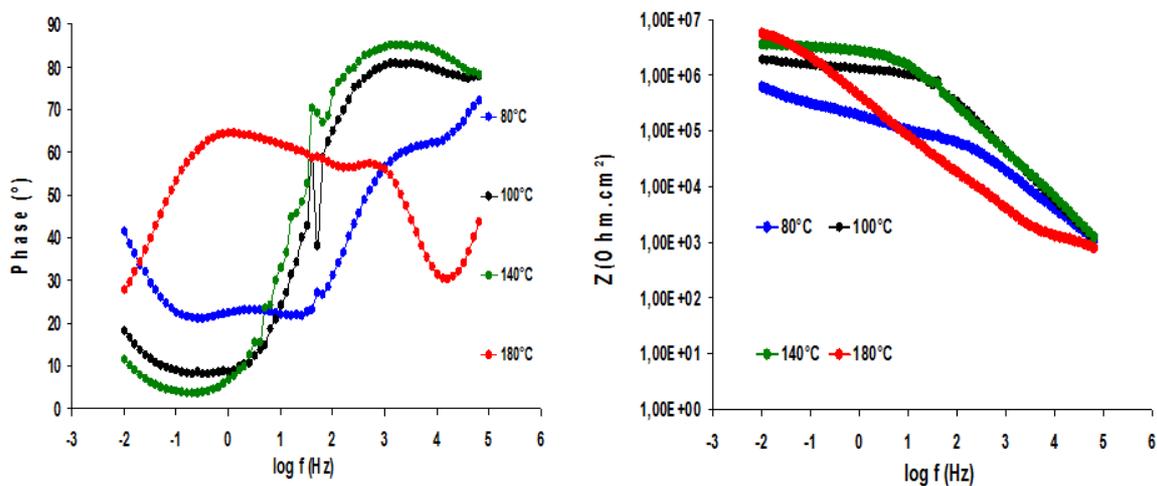


Figure 40 : Courbes SEI, diagramme de Bode X13VD, obtenues pour les revêtements «base époxy» pour différentes températures de traitement thermique pendant 24 h dans NaCl (0,1M) + Na₂SO₄ (0,04 M) immersion 1 h

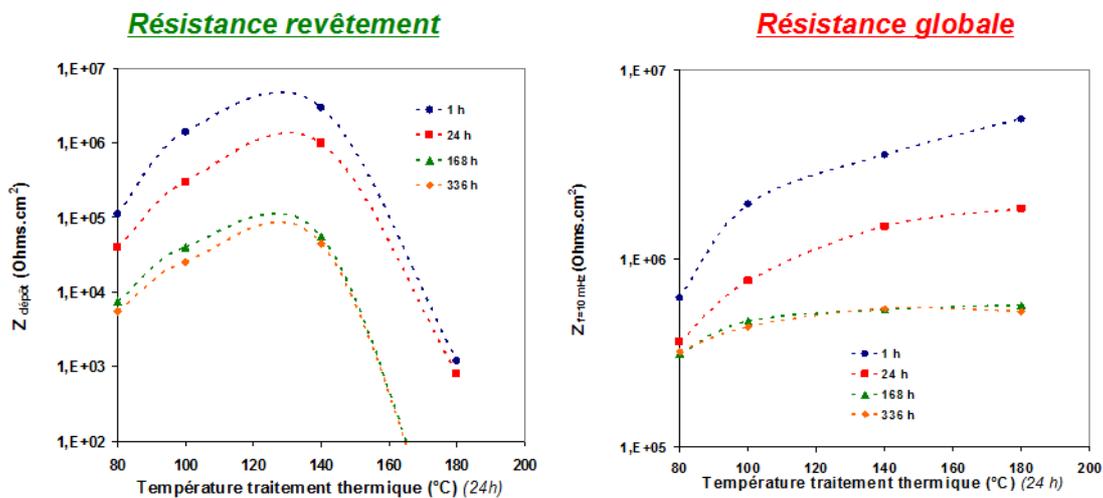


Figure 41 : Evolution des résistances de revêtement et globale du système pour les revêtements «base époxy» pour différentes températures de traitement thermique pendant 24 h dans NaCl (0,1M) + Na₂SO₄ (0,04 M) pour différentes durées d'immersion (1 h → 336 h)

En conclusion de cette première étude sur l'influence de la température subie par le revêtement «base époxy» déposé sur l'acier inoxydable X13VD, nous avons distingué trois comportements bien distincts sur les évolutions des propriétés des revêtements (hydrophobicité, tenue mécanique et résistance à la corrosion) qui semblent être interdépendants. Dans un premier temps, nous avons pu observer l'importance de maintenir une température de 100°C par rapport à 80°C car les performances en termes d'hydrophobicité, de tenue mécanique et de corrosion sont beaucoup plus intéressantes. Dans la seconde gamme de température 100-140°C, les différentes propriétés des revêtements restent très proches alors que le fait d'élever davantage la température de traitement du film à 180°C améliore l'hydrophobicité et la tenue mécanique du revêtement mais sa tenue à la corrosion va être fortement dégradée avec une chute brutale de ses propriétés barrières observée en spectroscopie d'impédance.

Encore une fois, il est intéressant de corréler ces différents résultats montrant les propriétés du revêtement selon la température avec l'influence de celle-ci sur la structure chimique de l'hybride étudiée par spectroscopie RMN dans le chapitre précédent (Chap IV.3.1). Une évolution similaire avait pu être remarquée pour la polymérisation inorganique du silicium en fonction de la température, avec une augmentation de celle-ci entre 80°C et 100°C, une stabilisation entre 100°C et 140°C et une nouvelle augmentation entre 140°C et 180°C. L'étude RMN de l'aluminium nous avait également montré qu'à la température la plus élevée de 180°C, l'atome d'aluminium conservait sa valence 6 dans le réseau octaédrique et réagissait très peu avec le réseau siloxane pour s'intégrer dans le réseau tétraédrique. Ceci peut expliquer la meilleure tenue mécanique du revêtement mais également la plus faible tenue à la corrosion due à une interconnexion moindre entre le réseau du silicium et celui de l'aluminium.

La température de traitement thermique du revêtement protecteur sélectionnée pour la suite de l'étude est donc 100°C car elle nous a permis d'obtenir les meilleures performances notamment au niveau des propriétés de corrosion. En effet, même si les performances du film traité à 140°C sont similaires, le gain de 40°C peut ne pas être négligeable en termes d'applications.

4.3. Etude de l'influence de la durée du traitement thermique

Dans le cadre particulier de nos travaux de recherche visant un développement industriel potentiel, un cycle thermique comportant un palier de température à 100°C pendant 24 h est très énergivore. Ainsi, nous avons entrepris d'étudier l'influence de la durée du cycle thermique appliqué au revêtement «base époxy» déposé sur l'acier martensitique X13VD vis-à-vis de ses caractéristiques et performances anticorrosion. Nous avons choisi pour cela différents temps de traitement thermique 2, 4, 8 et 24 heures (température de référence).

Pour chaque durée de traitement thermique, des mesures d'épaisseurs et de prises de masses associées ont été effectuées et regroupées dans le tableau 4 et sur la figure 42. En tenant compte des incertitudes de mesure, les valeurs mesurées restent constantes pour chaque durée et ne font donc pas apparaître d'influence significative du temps de traitement thermique sur l'épaisseur et le poids de couche.

<i>Durée du traitement thermique (h) (Température 100°C)</i>	2	4	8	24
<i>Epaisseur (µm)</i>	5,8 +/- 0,5	5,3 +/- 0,9	5,5 +/- 2	5,7 +/- 0,6

Tableau 6 : Mesures des épaisseurs au dualscope du revêtement «base époxy» en fonction de la durée de traitement thermique

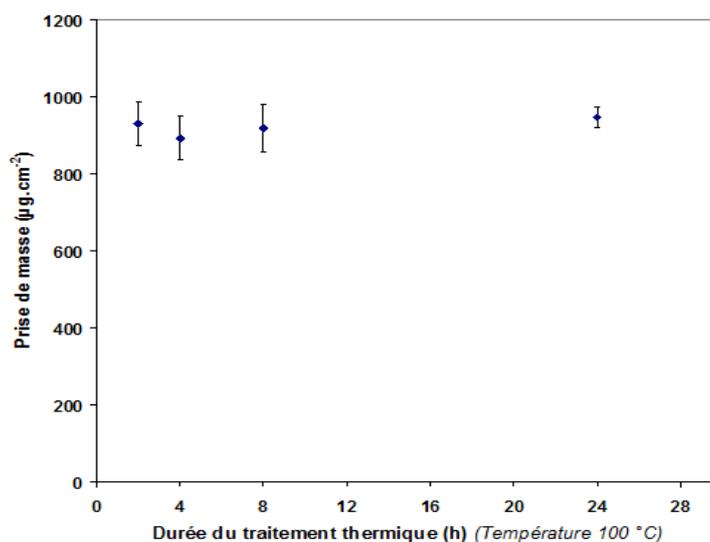


Figure 42 : Mesures des prises de masse des revêtements «base époxy» pour différentes durées de traitement thermique à 100 °C

Cette étude a été complétée par une évaluation de la mouillabilité du revêtement après chacun des traitements thermiques. Le graphique de la figure 43 présente les mesures d'angles de contact eau/dépôt pour les différents revêtements «base époxy», en fonction de la durée du palier à 100°C. Comme pour les résultats précédents, aucune modification significative de l'hydrophobicité n'est engendrée par la durée du traitement thermique.

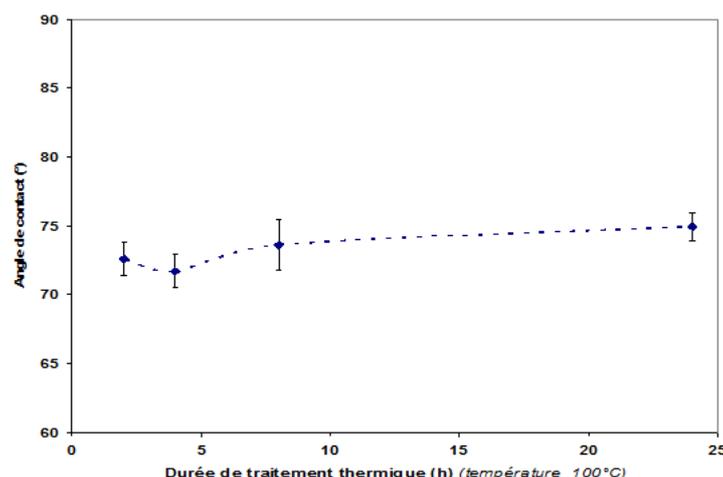


Figure 43: Mesures des angles de contact (eau/dépôt) des revêtements «base époxy» pour différentes durées de traitement thermique à 100 °C

La tenue mécanique de ces revêtements a également été évaluée, tout d'abord par nano-rayage pour évaluer ses propriétés d'adhérence. Le graphique de la figure 44 nous montre les valeurs des différentes charges critiques CC0, CC1 et CC2 en fonction de la durée du traitement thermique subi par la couche hybride déposée sur l'acier X13VD. Ici aussi, les valeurs restent quasiment constantes quel que soit le temps de palier, il est donc difficile de mettre en évidence un éventuel effet du traitement thermique sur les propriétés adhésives. Ainsi, nous pouvons faire le constat qu'une durée de 2 h à une température de 100°C n'affecte pas l'affinité du revêtement hybride «base époxy» vis-à-vis de l'acier X13VD et ces conditions de traitement thermique semblent suffisantes.

Les effets de la durée de traitement thermique ont pu être mesurés par nano-indentation. Les valeurs de dureté et de module de Young des différentes couches sont présentées sur la figure 45. Les deux caractéristiques mécaniques ont des évolutions similaires entre 2 et 8 heures, avec une augmentation progressive des valeurs, alors qu'au-delà [8-24 h], nous observons une stabilisation. Ceci montrerait donc qu'à une température de 100°C, un palier de 8h est nécessaire pour atteindre la dureté et le module d'élasticité les plus élevés.

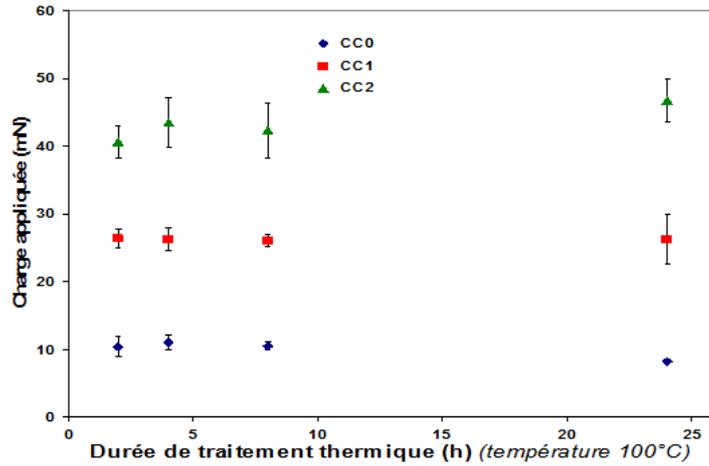


Figure 44 : Charges critiques mesurées par nano-sclérométrie pour les revêtements «base époxy» pour différentes durées de traitement thermique à 100 °C

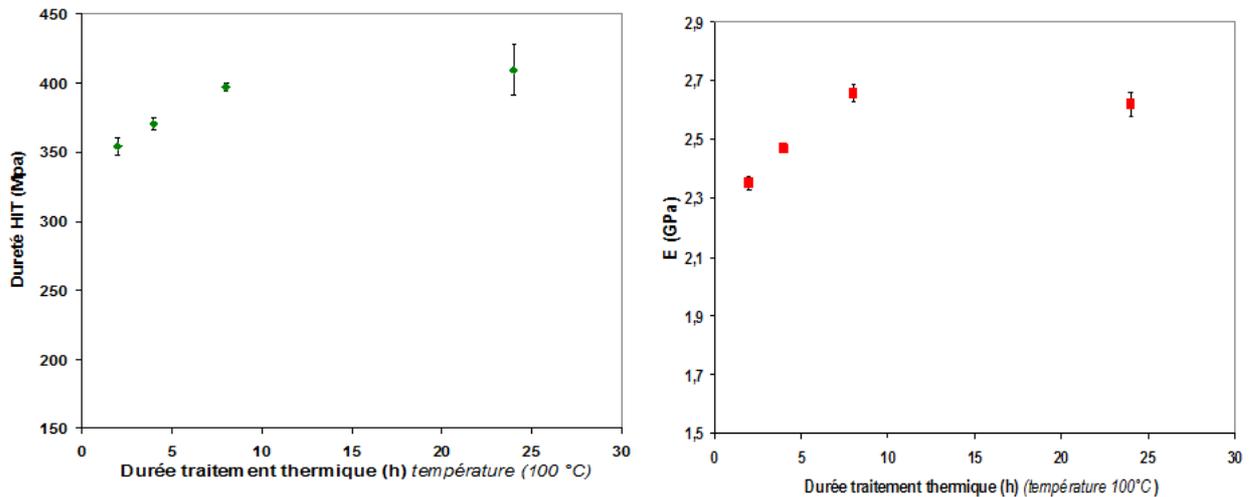


Figure 45 : Valeurs de la dureté (a) et du module de Young(b) obtenus pour les revêtements «base époxy» pour différentes durées de traitement thermique à 100 °C

La tenue à la corrosion de ces différents dépôts a été étudiée par spectroscopie d'impédance électrochimique globale, dont la représentation de Bode est présentée sur la figure 46 pour les dépôts traités pendant 2, 4, 8 et 24 h et après une heure d'immersion en solution corrosive.

Les spectres d'impédance pour les revêtements traités durant 8 et 24 heures sont quasi-similaires tant au niveau de l'angle de phase qu'au niveau du module d'impédance démontrant que le fait de diminuer le temps de palier de 24 à 8h ne dégrade pas les propriétés en corrosion d'un revêtement déposé sur un acier X13VD et immergé une heure en solution corrosive.

Pour les revêtements ayant subi des traitements de 8 heures réduits ensuite jusqu'à 2 heures, nous pouvons observer un décalage de la constante de temps à haute fréquence vers la droite

accompagnée d'une constante de temps à basse fréquence de plus en plus marquée à mesure que la durée de traitement thermique diminue. Ces deux phénomènes traduisent donc que le fait de diminuer le temps de traitement thermique du film protecteur au-dessous de 8h, limite d'autant plus son effet barrière et rend la pénétration de l'électrolyte dans l'hybride plus aisée pour réagir avec la surface de l'acier.

Les évolutions des résistances barrière et globale de ces revêtements à différents temps de traitement thermique et pour différentes durées d'immersion dans le milieu corrosif confirment le phénomène observé. Nous constatons une augmentation des valeurs de ces résistances entre 2 et 8 heures de palier à 100°C avant une stabilisation de celles-ci jusqu'à 24 heures et cela pour toutes les durées d'immersion dans l'électrolyte chloruré.

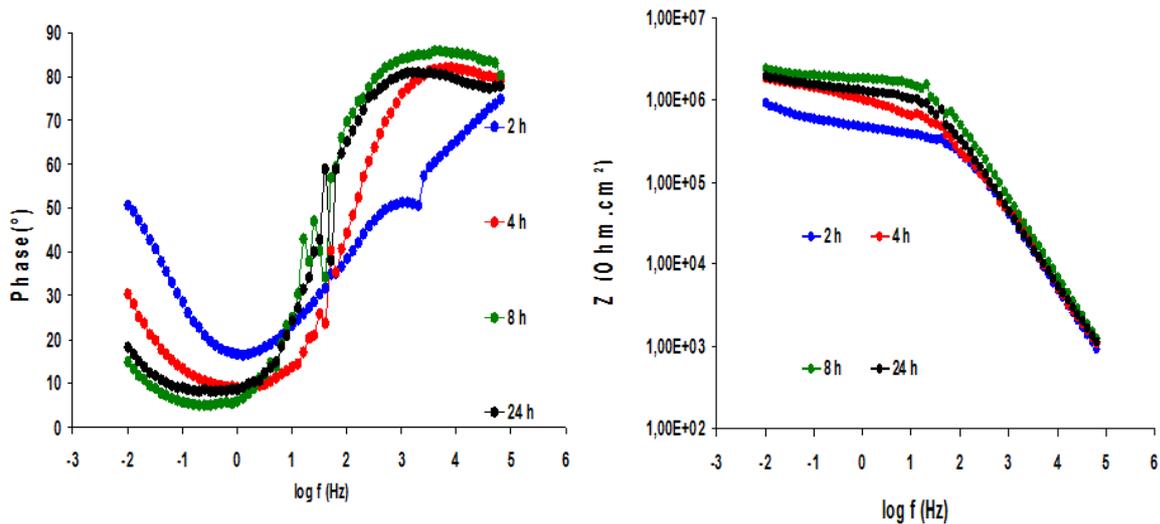


Figure 46 : Courbes SEI, diagramme de Bode X13VD, obtenues pour différentes durées de traitement thermique à 100 °C pendant 24 h dans NaCl (0,1M) + Na₂SO₄ (0,04 M) immersion 1 h

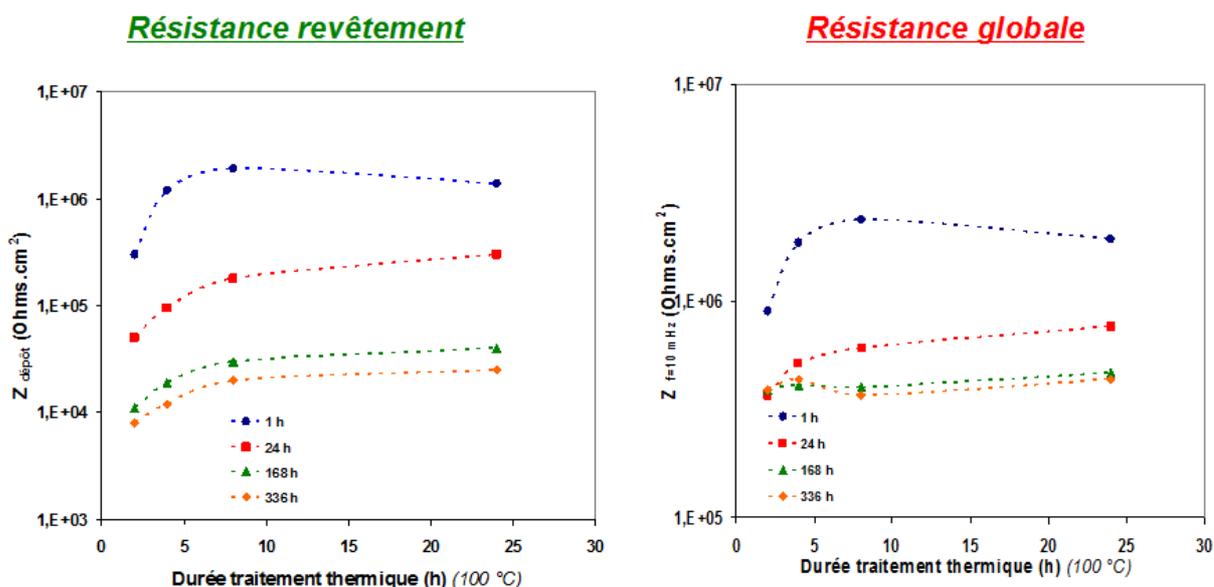


Figure 47 : Evolution des résistances de revêtement et globale du système pour les revêtements «base époxy» pour différentes durées de traitement thermique à 100 °C pendant 24 h dans NaCl (0,1M) + Na₂SO₄ (0,04 M) pour différentes durées d'immersion (1 h → 336 h)

Une fois encore, la tenue à la corrosion évolue dans le même sens que les propriétés mécaniques du revêtement, puisque dans les deux cas, le fait d'augmenter jusqu'à 8 heures son traitement thermique à 100°C améliore ses performances et au-delà de cette durée, elles demeurent stables. Rappelons que nous avons montré par spectroscopie RMN solide du silicium (Chap III.3.2) que le taux de condensation inorganique évoluait de manière croissante entre 2 et 8 h passant de 88,3 à 90,6 % et que la prolongation du traitement thermique à 24 h ne faisait pas croître le phénomène. Par ces résultats, nous confirmons à nouveau qu'une similitude existe entre l'évolution structurale, les propriétés mécaniques et anticorrosion de l'hybride lorsque la durée du traitement thermique augmente de 2 à 24 heures.

4.4. Conclusion

Pour conclure cette étude, nous avons montré quels pouvaient être les effets de l'abaissement de la durée du traitement thermique du revêtement hybride «base époxy» déposé sur l'acier X13VD. D'un point de vue des performances et du coût énergétique, il semblerait que le traitement thermique optimal ait une durée de 8 heures pour une température de 100°C. En perspective, il serait intéressant de tester ces traitements thermiques dits « intermédiaires » en faisant varier simultanément les deux paramètres, durée et température de traitement thermique, aux bilans énergétiques proches du séchage jugé optimal. Citons comme

exemples : 160°C pendant 2 heures, 180°C pendant une heure... afin de pouvoir s'adapter aux priorités du cahier des charges des industriels au niveau de la durée et/ou de la température d'utilisation du traitement thermique.

5. Bilan

En conclusion de ce chapitre, nous avons tenté dans un premier temps d'optimiser la matrice standard «base époxy» en incorporant une protection anticorrosion active par le biais d'inhibiteurs de corrosion et pour cela nous avons utilisé deux voies différentes.

Premièrement, nous avons introduit dans l'hybride, à différentes teneurs, les inhibiteurs de corrosion $Ce(NO_3)_3$ et Na_2MoO_4 , avérés performants en solution corrosive pour la protection de l'acier X13VD. Parmi ces deux inhibiteurs, seul $Ce(NO_3)_3$ a montré des performances intéressantes d'un point de vue de l'effet barrière et de la protection active (auto-cicatrisation) ainsi que de la tenue mécanique pour une concentration optimale de 0,01 M. Au-delà de cette concentration de l'inhibiteur dans le sol, nous avons observé d'importantes dégradations des performances du film, établissant ici une première corrélation entre l'évolution du comportement anticorrosion et des propriétés mécaniques avec la teneur en sel de cérium introduit dans le sol. Avec Na_2MoO_4 , nous avons constaté au contraire une dégradation continue des performances du revêtement hybride «base époxy» avec la quantité introduite dans le sol. La protection anticorrosion active (auto-cicatrisation) n'est observable que dans les deux premières heures d'immersion dans l'électrolyte corrosif. Il est très intéressant de noter que nous pouvons ici, établir des corrélations directes entre l'effet barrière, la protection active (auto-cicatrisation), les propriétés mécaniques des revêtements hybrides, et leurs structures chimiques étudiées par spectroscopie RMN dans le chapitre précédent. En effet selon la nature et la teneur en l'inhibiteur dans l'hybride, nous avons observé des modifications du degré de condensation organique ou inorganique (silicium et aluminium) directement liées aux évolutions des propriétés des revêtements sol-gel déposés sur l'acier X13VD.

La seconde voie d'incorporation d'inhibiteurs de corrosion a été réalisée par la création d'une couche de conversion chimique riche en cérium à l'interface revêtement / acier. Ces couches de conversion ont montré des propriétés anticorrosion intéressantes, puis nous avons déposé directement sur ces couches le revêtement sol-gel «base époxy» en obtenant un nouveau système protecteur dit bicouche. En comparaison au système «base époxy» seul, une étude des propriétés anticorrosion des systèmes bicouches sur l'influence du temps de

conversion avant dépôt a été menée. Il a été observé au brouillard salin et par spectroscopie d'impédance que plus ce temps de traitement était important, plus le système bicouche était dégradé rendant donc néfaste la présence de ces couches de conversion avant dépôt sol-gel, probablement en raison d'une détérioration de l'adhérence du revêtement.

La dernière étude a porté sur l'optimisation du traitement thermique appliqué au revêtement «base époxy» après dépôt sur l'acier X13VD, en vue d'en diminuer la température et/ou la durée. A partir de cette étude, le traitement thermique sélectionné fut celui de 100°C pendant 8 heures au lieu de 100°C pendant 24 heures sans altérer ses performances.

- [1] V.H.V. Sarmiento, M.G. Schiavetto, P. Hammer, A.V. Benedetti, C.S. Fugivara, P.H. Suegama, S.H. Pulcinelli, C.V. Santilli, *Surf. Coat. Techn.* 204 (2010), 2689-2701
- [2] R. Z. Zanda, K. Verbekenb, A. Adriaensa, *Prog. Org. Coat.* 72 (2011), 709- 715
- [3] I.A. Kartsonakis , A.C. Balaskas, E.P. Koumoulos , C.A. Charitidis, G.C. Kordas, *Corr. Sci.* 57 (2012), 30-41
- [4] D. Raps, T. Hack, J. Wher, M.L. Zheludkevich, A.C. Bastos, M.G.S. Ferreira, O. Nuyken, *Corr. Sci.* 51 (2009), 1012-1021
- [5] A.S.L. Castela, A.M. Simoes, M.G.S. Ferreira, *Prog. Org. Coat.* 38 (2000), 1-7
- [6] S.K. Tiwari, J. Adhikary, T.B. Singh, R.Singh, *Thin Solid Films* 517 (2009), 4502-4508
- [7] M.L. Zheludkevich, S.K. Poznyak, L.M. Rodrigues, D. Raps , T. Hack , L.F. Dick , T. Nunes , M.G.S. Ferreira, *Corr. Sci.* 52 (2010), 602-611
- [8] D. A. López, N. C. Rosero-Navarro, Josefin Ballarre, Alicia Durán, Mario Aparicio, Silvia Ceré, *Surf. Coat. Tech.* 202 (2008), 2194-2201
- [9] C. Wang, F. Jiang, F. Wang , *Corros. Sci.* 46 (2004), 75-89

Conclusions générales et perspectives

L'objectif de ces travaux de thèse était de développer un nouveau système performant pour la protection anti-corrosion de l'acier inoxydable martensitique X13VD en vue du remplacement des procédés anti-corrosion actuels essentiellement à base de chrome hexavalent. Dans cette optique, nous avons choisi d'explorer les potentialités du procédé sol-gel associé à la technique de dépôt par dip-coating.

Le premier enjeu de ce travail a été de préparer de manière efficace la surface du substrat pour s'affranchir des huiles, calamines et oxydes présents en surface de l'acier afin de pouvoir mettre le substrat « à nu » et le rendre plus réactif vis-à-vis de traitements ultérieurs. La préparation de surface choisie comporte deux étapes : un dégraissage alcalin suivi d'un décapage chimique fluonitrique, et a permis d'obtenir sur l'acier une meilleure mouillabilité de surface sans affecter la topographie du substrat. L'analyse XPS a mis en évidence une augmentation des pourcentages d'oxydes et d'hydroxydes de chrome au détriment de ceux du fer. À partir de cela, le comportement en corrosion de l'acier X13VD dégraissé et décapé a été évalué par polarisation électrochimique et spectroscopie d'impédance électrochimique afin de pouvoir établir une référence pour tous les systèmes protecteurs ultérieurs.

Nous avons choisi d'évaluer les performances inhibitrices de deux composés fréquemment retrouvés dans la littérature, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ et Na_2MoO_4 , sur l'acier utilisé lorsqu'ils sont directement introduits dans l'électrolyte corrosif. Les deux composés ont montré des propriétés anti-corrosion très intéressantes permettant de retarder significativement les phénomènes de piqûration et d'améliorer la repassivation de l'acier.

Par la suite, nous avons discriminé les performances de deux revêtements hybrides différents : l'un à « base méthacrylate » et l'autre à « base époxy ». Ils ont révélé des comportements très variables tant au niveau des propriétés de surfaces (rugosité, hydrophobicité), des propriétés mécaniques (adhérence, dureté, élasticité) que des propriétés anti-corrosion (effet barrière, évolution dans le temps). Le film « base époxy » nous est apparu clairement mieux adapté à la protection de l'acier martensitique X13VD. Pour la suite de l'étude, le revêtement « base époxy » a donc été sélectionné pour déterminer l'influence de l'incorporation d'inhibiteurs de corrosion directement dans le système hybride. Une modification du traitement thermique de ce même hybride a enfin été proposée pour faciliter un éventuel transfert industriel.

Une investigation par analyse RMN nous a permis de mieux appréhender la structure chimique de l'hybride « base époxy » dont les performances nous avaient paru prometteuses lorsqu'il était déposé sur l'acier inoxydable X13VD. Nous avons pu mettre en évidence les différents mécanismes structuraux au sein du matériau à savoir la polymérisation organique

de la fonction époxy du GPTMS, la polycondensation inorganique du silicium du GPTMS ainsi que les différentes possibilités de coordination de l'aluminium issu de l'ASB dans l'hybride. L'influence de différents paramètres sur cette structure chimique a été mise en évidence tels que le pH, la concentration en inhibiteur ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ et Na_2MoO_4) et la modification du palier de traitement thermique subi par l'hybride.

En dernière partie de ce travail, une optimisation des performances du revêtement hybride a été réalisée par l'introduction dans l'hybride des deux inhibiteurs de corrosion $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ et Na_2MoO_4 étudiés au préalable dans le milieu corrosif. Parmi ces deux composés, seul $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ a réellement démontré une efficacité en termes de performances anti-corrosion du revêtement (effet barrière et protection active). Ces propriétés ont été étudiées par spectroscopie d'impédance électrochimique globale et locale, et la tenue mécanique a été évaluée par nano-indentation. Au-delà d'une concentration optimale de 0,01 M, il a été observé d'importantes chutes de performances du film corrélant ainsi la tenue anti-corrosion à la résistance mécanique du revêtement.

D'autre part, une légère augmentation des propriétés anti-corrosion « actives » évaluées par impédance locale a été notée mais la durée n'excède pas 24 heures. L'introduction du second inhibiteur Na_2MoO_4 dans le revêtement hybride base époxy, n'a montré aucune amélioration de ses performances. Pire, elle n'a fait que dégrader progressivement les propriétés anti-corrosion et mécaniques à mesure que la concentration de l'inhibiteur augmentait dans l'hybride «base époxy».

Un des aspects les plus intéressants et novateurs de ce travail a été de pouvoir établir des corrélations directes entre les propriétés des revêtements hybrides et leurs structures chimiques étudiées par spectroscopie RMN. En effet, pour une teneur en cérium dans l'hybride supérieure à 0,01 M, il a été noté des modifications notables de la structure chimique organique ou inorganique (silicium et aluminium). Cette concentration de 0,01 M est donc identique à la teneur en cérium optimale dans le revêtement hybride déposé sur l'acier X13VD et au delà de laquelle un effondrement des performances (en corrosion et tenue mécanique) a été constaté. Concernant le composé à base de molybdate, nous avons pu observer que lorsque sa teneur augmentait dans l'hybride, aucune influence sur la polymérisation du cycle époxy n'avait pu être constatée alors qu'une augmentation brutale de la condensation inorganique du silicium avait été démontrée. Ceci peut être à l'origine de la diminution des performances du film protecteur déposé sur l'acier martensitique lorsque la teneur en cet inhibiteur y est de plus en plus importante.

Toujours dans l'optique de l'amélioration du système protecteur, nous avons opté pour une autre méthode d'incorporation de l'inhibiteur plus proche de la surface du substrat. Dans un premier temps, la surface de l'acier X13VD a été pré-fonctionnalisée par un traitement de conversion chimique à différentes durées à l'aide du cérium jouant le rôle de l'inhibiteur et du permanganate de potassium jouant le rôle d'oxydant. Des propriétés anti-corrosion intéressantes ont été observées, et l'analyse MEB-FEG couplée à l'analyse chimique XPS nous a permis de montrer que plus le temps de traitement était important, plus la couche de conversion observée était épaisse et poreuse. Les meilleurs résultats en corrosion déterminés par spectroscopie d'impédance ont été obtenus pour les plus faibles durées de traitement de conversion (1 et 5 minutes), démontrant donc que la présence de porosité dans la couche de conversion était néfaste pour l'acier X13VD.

L'association de ces couches de conversion au revêtement protecteur «base époxy» ne nous a cependant pas permis de démontrer de réelles améliorations de la tenue globale du système vis-à-vis de la corrosion. Les systèmes bicouches réalisés après les plus longues durées de traitement de conversion (15, 30 et 60 minutes) se dégradent rapidement après immersion en solution corrosive ou exposition au brouillard salin. Le caractère auto-cicatrisant après blessure artificielle a été étudié par impédance locale pour le système bicouches : traitement de conversion 1 min + dépôt «base époxy». Une amélioration de l'inhibition active est observée mais seulement pour de courtes durées d'immersion dans le milieu chloruré (< 24 heures).

Le traitement thermique qui était jusqu'alors utilisé (palier de 100 °C pendant 24 heures) était trop énergivore notamment vis-à-vis des contraintes industrielles, une étude visant à sa simplification a donc été entreprise. Deux paramètres ont été étudiés à savoir la température et le temps de traitement afin de déterminer leurs influences sur les propriétés du film. Au final le traitement thermique sélectionné a été celui de 100 °C pendant 8 heures permettant donc de diminuer la consommation énergétique sans modifier les performances du revêtement protecteur de base.

L'ensemble des travaux réalisés durant ce travail de thèse nous a donc permis d'obtenir des résultats prometteurs, notamment pour le revêtement hybride «base époxy» contenant une faible concentration en $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ ($\leq 0,01$ M) pour laquelle nous avons obtenu la meilleure tenue mécanique associée aux meilleures propriétés anti-corrosion passive et active.

Cependant, certains aspects restent encore à améliorer, puisque nous avons pu observer par spectroscopie d'impédance électrochimique que la résistance barrière du revêtement diminue

avec le temps d'immersion en solution corrosive. Il est probable dans ce cas, que cela soit dû à une certaine perméabilité du revêtement qui, avec le temps, laisse pénétrer l'électrolyte corrosif. Pour tenter de remédier à cela il serait intéressant de pouvoir travailler sur l'architecture du système protecteur en déposant sur le revêtement hybride « base époxy » une couche hydrophobe qui nous permettrait de retarder ou limiter la diffusion de l'électrolyte corrosif à travers l'hybride.

Un des inconvénients de l'acier inoxydable X13VD est d'avoir une perte importante de ses propriétés anti-corrosion en milieu confiné, or l'efficacité des revêtements protecteurs a été évaluée en milieu aéré. Il serait donc judicieux, à ce stade, de pouvoir caractériser ces films protecteurs à l'aide d'un montage électrochimique en milieu confiné, afin de comparer les performances de ces revêtements hybrides dans différents milieux corrosifs.

Une autre perspective de travail sera l'étude des propriétés mécaniques des aciers revêtus et pour cela, nous avons déposé le revêtement hybride protecteur sur des éprouvettes de fatigue afin de les tester en traction, en compression et en fatigue dans différents milieux (aéré, milieu corrosif, brouillard salin). Ces résultats seront ensuite comparés à ceux obtenus pour un acier non revêtu dans le but d'évaluer d'éventuels abattements des propriétés mécaniques dû à la préparation de surface appliquée ou à la présence du film protecteur. Une meilleure tenue mécanique est néanmoins espérée en milieu corrosif ce qui montrerait l'amélioration des propriétés en fatigue/corrosion apportée par le revêtement sol-gel. Une campagne d'essais est en cours de réalisation en collaboration avec le laboratoire ENSAM de Bordeaux.

Un autre point à envisager, en perspective de ce projet, est d'étudier le vieillissement des sols. En effet pour que le procédé sol-gel soit une solution économiquement viable et industriellement transférable, il faut que les formulations employées possèdent une certaine stabilité dans le temps, or pour le moment à l'échelle laboratoire nous nous limitons à une durée de 24 heures. Afin de clarifier ce point, une étude sur le stockage de ces formulations doit être entreprise en liaison avec l'avancement des réactions du procédé sol-gel. Une étude par analyse RMN sera donc indispensable afin de connaître les évolutions des réactions de polymérisation organique et inorganique des sols durant leur vieillissement.

Résumé : Les travaux de thèse portent sur la réalisation et la caractérisation de revêtements issus de la voie sol-gel sur l'acier martensitique X13VD. La première partie expérimentale a permis d'évaluer le comportement en corrosion de l'acier inoxydable X13VD avec une étude entreprise sur l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion : $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ et Na_2MoO_4 choisis après étude bibliographique. Les performances de deux types de revêtements hybrides élaborés à partir de deux formulations de sol « base méthacrylate » et « base époxy » ont également été comparées. La seconde partie s'intéresse à l'étude de la structure chimique par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN ^{13}C , ^{29}Si , ^{27}Al) de l'hybride « base époxy », système le plus intéressant pour la protection anti-corrosion de l'acier inoxydable X13VD. Cette investigation permet donc de comprendre l'influence de l'incorporation des inhibiteurs dans la matrice hybride et également du traitement thermique sur les mécanismes réactionnels entraînant la formation du réseau sol-gel. La dernière partie de ces travaux concerne les caractérisations mécaniques et électrochimiques des différents revêtements hybrides « base époxy » déposés sur l'acier X13VD différant par la nature et la teneur en inhibiteur de corrosion et du traitement thermique. Des corrélations sont proposées avec les résultats précédents démontrant ainsi les interdépendances entre les performances des revêtements hybrides et leurs structures chimiques étudiées par spectroscopie RMN.

Mots clés : Acier inoxydable, revêtement sol-gel, inhibiteur de corrosion

Abstract: The thesis focuses on the development and characterization of sol-gel coatings on X13VD martensitic steel. The first experimental part was used to evaluate the corrosion behavior of X13VD stainless steel, a study undertaken on the effectiveness of corrosion inhibitors: $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ and Na_2MoO_4 selected according to the literature. The performances of two types of hybrid coatings prepared from two formulations of sol, "methacrylate-based" and "epoxy-based", were also compared. The second part focuses on the study of the chemical structure by nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR ^{13}C , ^{29}Si , ^{27}Al) of the hybrid "epoxy base" formulation, the most interesting system for corrosion protection of X13VD stainless steel. This investigation enables to understand the influence of inhibitors incorporation in the hybrid matrix and also of heat treatment, on the reaction mechanisms leading to the formation of the sol-gel network. The last part of this work concerns the mechanical and electrochemical characterization of different hybrid "epoxy base" coatings deposited on steel X13VD differing in the nature and content of corrosion inhibitor and heat treatment. Correlations are proposed with previous results demonstrating the interdependence between the performance of hybrid coatings and their chemical structures investigated by NMR spectroscopy.

Keywords: Stainless steel, sol-gel coating, corrosion inhibitor