



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 : Sciences et Génie des Matériaux

Présentée et soutenue par Olivier JAUBERT

Le 29 Novembre 2012

Titre :

**Revêtements hybrides multifonctionnels élaborés par voie sol-gel
pour la protection d'alliages d'aluminium pour l'aéronautique
(AA2024-T3)**

JURY

O. MASSON	Professeur, SPCTS, Université de Limoges	Rapporteur
A. VIOUX	Professeur, ICGM, Université Montpellier II	Rapporteur
P. BACCHIN	Professeur, LGC, Université de Toulouse	Président du Jury
F. MAMMERI	Maîtres de Conférences, ITODYS, Université Paris 7	Examinatrice
C. MIJANGOS	Professeur, ICTP, CSIC, Madrid	Examinatrice
C. ROSSIGNOL	Docteur Ingénieur, LIEBHERR Aerospace, Toulouse	Examineur
P. BARES	Docteur Ingénieur, MECAPROTEC, Toulouse	Invité
M. GRESSIER	Maître de conférences, CIRIMAT, Université de Toulouse	Directeur de thèse
M.-J. MENU	Professeur, CIRIMAT, Université de Toulouse	Directeur de thèse

Ecole doctorale : Sciences de la Matière

Unité de recherche : CIRIMAT - Institut Carnot - UMR 5085

Directeurs de Thèse : Marie Joëlle Menu et Marie Gressier

Remerciements

A mes parents
A mi Cosita

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 SOL-GREEN.

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

Je remercie M. Patrice Bacchin, Professeur à l'Université Paul Sabatier, pour avoir accepté de présider le jury de ma soutenance mais aussi Carmen Mijangos, professeur à l'ICTP de Madrid, Fayna Mammeri, Maître de conférences à l'ITODYS de Paris 7, Claude Rossignol, de la société LIEBHERR Aerospace à Toulouse et Pierre Bares, de la société MECAPROTEC industries à Muret pour avoir jugé mon travail en tant qu'examineur. Enfin, je remercie M. Olivier Masson, Professeur au SPCTS de l'Université de Limoges, et M. André Vioux, Professeur du laboratoire ICGM de l'Université de Montpellier II, pour leur implication en tant que rapporteurs de ce mémoire.

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

Je souhaite aussi remercier toutes les personnes qui se sont impliquées d'un point de vue technique dans ce travail : 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, Lucien Datas pour les clichés MET, Viviane Turc et Diane Samelor pour les rayures au microscratch, Pierre Alphonse pour les discussions sur la synthèse de la Boehmite et Pierre Louis Taberna pour les mesures d'impédances électrochimiques.

J'adresse un remerciement particulier au laboratoire ICTP à Madrid en Espagne dans lequel j'ai pu travailler et vivre au contact de personnes qui ont su me faire partager leurs coutumes, leur

langue et me faire passer 2 mois dépaysant et très enrichissant. Je remercie sincèrement Carmen, Daniel, Isabel, Iwona, Rebecca, Coro, Vanessa, Beatriz y Aurora.

Plus généralement, je voudrais remercier les membres du consortium du projet SOL-GREEN, ainsi que les financeurs du projet qui ont pu me guider à travers ces travaux de thèse. J'espère que ce premier projet aura permis de donner des premières réponses aux industriels et pourra se poursuivre jusqu'à l'industrialisation du procédé

Je remercie aussi le CIRIMAT ainsi que l'ensemble du personnel permanent et non permanent de ce laboratoire pour son accueil et sa sympathie. Un merci particulier à Hélène, Fred, Souph, Rudina, Julien (E. et G.), Elodie, Pablo, Jérémy, Jean, Etsuro, Leila, Lucie, Adriana, Dexter, Totof, Benoît et JB.

Pour conclure, je remercie très sincèrement ma famille, particulièrement mes parents qui m'ont soutenu durant tout mon cursus académique que ce soit sur Avignon, Paris ou sur Toulouse. Gracias a mi cosita por todo. Este trabajo ha sido posible gracias a ti y a tu comportamiento conmigo durante estos últimos 3 años. Gracias por tu paciencia y perseverancia. Je ne te remercierai jamais assez.

Sommaire

Glossaire	7
------------------------	----------

Introduction générale	9
------------------------------------	----------

Chapitre I

1)Corrosion et protection de l'aluminium et de ses alliages de la série 2XXX.....	17
--	-----------

1.1. Généralités sur l'aluminium et ses alliages	17
1.2. Corrosion de l'aluminium et de ses alliages de la série 2XXX.....	19
1.2.1. Généralités.....	19
1.2.2. Les diverses formes de corrosion de l'aluminium et de ses alliages	21
1.2.3. Corrosion des alliages de la série 2XXX.....	23
1.2.4. Corrosion par piqûration des alliages d'aluminium de la série 2XXX.....	23
1.3. Principaux moyens de protection contre la corrosion	25
1.3.1. Les protections actuelles	25
1.3.2. La conversion chimique	26
1.3.3. L'oxydation anodique	28

2)Revêtements élaborés par voie sol-gel.....	30
---	-----------

2.1. Le procédé sol-gel.....	30
2.2. Réactions chimiques du procédé sol-gel	32
2.2.1. L'hydrolyse	32
2.2.2. La condensation.....	33
2.3. Facteurs réactionnels.....	33
2.4. Mise en forme des sols	36

3)Revêtements anticorrosion élaborés par voie sol-gel.....	39
---	-----------

3.1. Protection passive	40
3.1.1. Revêtements inorganiques.....	40
3.1.2. Revêtements hybrides organique-inorganique	40
3.2. Protection active : introduction d'un inhibiteur de corrosion.....	44
3.2.1. Les inhibiteurs de corrosion : définition.....	44
3.2.2. Les principaux inhibiteurs de corrosion de l'aluminium et de ses alliages	45
3.3. Nanoréservoirs d'inhibiteur de corrosion.....	50
3.3.1. Capsules de polyelectrolytes	51
3.3.2. Hydroxyde lamellaire à double couche (HLD)	52
3.3.3. Nanoparticules d'oxyde métallique.....	54

4)Vers mes travaux de thèse	56
--	-----------

Chapitre II

1) Formulations des et élaboration des revêtements 61

1.1.	<i>Formulations des sols S0, S1 et S2</i>	61
1.2.	<i>Sol de nanoparticules de boehmite (NP)</i>	62
1.3.	<i>Modification des NP par des sels de cérium (NP/Ce)</i>	62
1.4.	<i>Formulation des sols pour l'obtention de revêtements architecturés et multifonctionnels</i>	63
1.4.1.	Revêtement architecturé par incorporation de NP (S3).....	63
1.4.2.	Revêtement (S4).....	64
1.4.3.	Revêtement architecturé par incorporation de NP modifiées (S5 et S6)	64
1.4.4.	Revêtement architecturé bicouche (S9 et S10).....	64
1.4.5.	Revêtements colorés.....	65
1.5.	<i>Mise en œuvre des revêtements élaborés par voie sol-gel</i>	65
1.5.1.	Préparation de surface du substrat	65
1.5.2.	Microstructure de l'alliage d'aluminium AA2024-T3	66
1.5.3.	Mise en forme des revêtements	67
1.5.4.	Mise en forme des revêtements architecturés bicouches S9 et S10.....	68

2) Techniques de caractérisation..... 69

2.1.	<i>Analyses physico-chimiques des sols et des xérogels</i>	69
2.1.1.	Viscosité des sols	69
2.1.2.	Potentiel Zêta et taille des NP	69
2.1.3.	Diffractions des rayons X.....	70
2.1.4.	Spectroscopie infrarouge	70
2.1.5.	Spectroscopie RMN	70
2.2.	<i>Microscopie électronique</i>	72
2.2.1.	Microscopie électronique à balayage des revêtements et des NP.....	72
2.2.2.	Microscopie électronique à transmission des NP	72
2.3.	<i>Mesure de l'angle de contact des revêtements</i>	72
2.4.	<i>Caractérisations électrochimiques des revêtements et des NP modifiées</i>	73
2.5.	<i>Test industriel de corrosion accélérée</i>	80
2.6.	<i>Blessure des échantillons</i>	82
2.7.	<i>Test de lixiviation des colorants</i>	83

Chapitre III

1) Revêtements hybrides anticorrosion élaborés par voie sol-gel.. 87

1.1.	<i>Elaboration et caractérisation du revêtement initial (S0)</i>	88
1.2.	<i>Réduction des durées du séchage et du traitement thermique du revêtement initial (S0)</i>	89
1.2.1.	Caractéristiques des revêtements et performances anticorrosion	89
1.2.2.	Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE).....	91

1.3.	<i>Revêtement hybride optimisé (S1)</i>	93
1.3.1.	Effet des concentrations en précurseur de silicium (GPTMS) et d'aluminium (ASB).....	93
1.3.2.	Effet de la concentration en nitrate de cérium.....	95
1.4.	<i>Caractérisations physico-chimiques par RMN du solide des xérogels issus des sols initial S0 et optimisé S1</i>	98
1.4.1.	Etude du réseau organique	99
1.4.2.	Etude du réseau inorganique	102
2)	Estimation de la durée de vie des sols (S0) et (S1)	105
2.1.	<i>Stockage à température ambiante</i>	105
2.1.1.	Caractéristiques et performances anticorrosion (BSN et SIE) des revêtements hybrides initial S0 et optimisé S1	106
2.1.2.	RMN ²⁹ Si { ¹ H} des sols	111
2.1.3.	RMN MAS ¹³ C	115
2.2.	<i>Stockage des sols à 5°C pour la matrice optimisée (S1)</i>	117
2.2.1.	Performances anticorrosion et caractéristiques des revêtements.....	117
2.2.2.	Caractérisations des sols et des xérogels par RMN.....	119
3)	Conclusion	120

Chapitre IV

1)	Synthèse et caractérisation de nanoparticules de boehmite	123
2)	Physiorption de sels de cérium(III).....	126
2.1.	<i>Etude rhéologique de sels de cérium sur les NP</i>	127
2.1.1.	NP modifiées par physiorption d'acétate de cérium(III).....	127
2.1.2.	NP modifiées par physiorption de différents sels de cérium(III).....	129
2.2.	<i>Etude par spectroscopie IR des xérogels</i>	134
2.3.	<i>Etude par SIE des NP modifiées par le nitrate de cérium</i>	137
3)	Conclusion	141

Chapitre V

1)	Revêtements architecturés par incorporation de charges	145
1.1.	<i>Elaboration et caractérisation de revêtements architecturés par incorporation de NP</i>	146
1.2.	<i>Etude en SIE des revêtements architecturés par incorporation de NP</i>	150
1.2.1.	Effet du cérium(III) introduit directement dans la matrice.....	150
1.2.2.	Etude des revêtements architecturés par incorporation de NP	153
1.2.3.	Etude des revêtements architecturés par incorporation de NP modifiées.....	155
1.3.	<i>Etude des revêtements blessés</i>	158
1.3.1.	Evaluation des revêtements blessés par le test BSN.....	158
1.3.2.	Evaluation des revêtements blessés en SIE	164

2)Revêtements multifonctionnels	164
2.1. <i>Revêtements bicouches hydrophobes</i>	<i>165</i>
2.2. <i>Revêtements colorés</i>	<i>173</i>
3)Conclusions	177
Conclusions et perspectives	179
Annexe.....	185

Glossaire

ASB = aluminium tri-*sec*-butoxyde

BTA = Benzotriazole

CMR = Cancérigène, Mutagène et Reprotoxique

E_{OCP} = Potentiel libre (Open Circuit Potential)

GPTMS = 3-glycidoxypropyltriméthoxysilane

MAP = 3-(triméthoxysilyl)propyl-méthacrylate

MBT = 2-Mercaptobenzothiazole

MEB = Microscopie Electronique à Balayage

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

OAC = Oxydation Anodique Chromique

OASB = Oxydation Anodique Sulfo-Borique

OAST = Oxydation Anodique Sulfo-Tartrique

REACH = Registration Evaluation Authorization of Chemicals

RMN = Résonance Magnétique Nucléaire

SIE = Spectroscopie d'Impédance Electrochimique

TEOS = tétraéthoxysilane

TMOS = tétraméthoxysilane

TPOZ = tétrapropoxyde de zirconium

Z_{mod} = module d'impédance

VTMS = Vinyltriméthoxysilane

8HQ = 8-hydroxyquinoléine

XPS = Spectroscopie de photoélectrons X

HDL = Hydroxydes Doubles Lamellaires

Introduction générale

L'aluminium et ses alliages sont classiquement utilisés dans le milieu de l'aéronautique et du spatial. Les alliages d'aluminium de la série 2XXX occupent une place très importante dans la structure d'un avion (80%) car ils possèdent une faible masse volumique tout en présentant de hautes caractéristiques mécaniques. Cependant l'introduction de cuivre dans ces alliages, visant à améliorer la résistance mécanique du matériau, engendre une hétérogénéité dans leur microstructure les rendant très sensibles à la corrosion lorsqu'ils sont exposés à un environnement agressif. Ainsi la plupart des pièces industrielles réalisées subissent un ou plusieurs traitements de surface visant à leur conférer des propriétés anticorrosion. Ces traitements de surface mettent le plus souvent en œuvre des composés à base de Cr(VI), ce dernier étant reconnu comme un inhibiteur de corrosion très efficace et simple d'utilisation. Cependant, le Cr(VI) a été classé CMR (Cancérogène, Mutagène et Reprotoxique) par la réglementation européenne REACH (Registration Evaluation Authorization of Chemicals). Cette réglementation impose aujourd'hui la substitution totale des composés à base de Cr(VI) par des produits non CMR. A ce jour, de nouveaux traitements d'anodisation, oxydation anodique sulfo-tartrique (OAST) et oxydation anodique sulfo-borique (OASB) sont développés en industrie pour le remplacement de l'oxydation anodique chromique (OAC) de pièces peintes ; des traitements de conversion chimique à base de Cr(III) sont proposés comme alternative, on peut penser qu'à long terme le Cr(III) sera lui aussi banni. C'est pourquoi la communauté scientifique travaillant sur le procédé sol-gel s'est impliquée pour trouver une solution alternative exempte de chrome.

Les travaux présentés ici s'inscrivent dans cette thématique. Ils ont été réalisés dans le cadre du programme « SOL-GREEN », labellisé par Aerospace Valley, le pôle Aéronautique et Spatial des régions Midi-Pyrénées et Aquitaine créé en 2005. Il est soutenu par les Fonds Uniques Interministériels, la DGE, la DGA, le Conseil Régional de Midi-Pyrénées, le Conseil Général des Pyrénées Atlantiques et la Communauté d'Agglomération de Pau. Le but du projet « SOL-GREEN » étant d'évaluer les potentialités de la voie sol-gel pour élaborer des revêtements anticorrosion exempts de chrome pour la protection de sous ensembles dans l'aéronautique, le consortium a regroupé les partenaires industriels et académiques suivants :

- LIEBHERR Aerospace, ce groupe produit des commandes de vol, des systèmes hydrauliques, des trains d'atterrissage et des systèmes de climatisation et de prélèvement d'air. Ces composants sont montés sur des avions d'affaires, des courts courriers, des gros porteurs,

des hélicoptères et des appareils militaires. LIEBHERR Aerospace, a assuré la coordination de ce projet,

- EUROCOPTER, filière d'EADS et premier constructeur mondial d'hélicoptères civils et parapublics,

- MESSIER DOWTY-BUGATTI, filière du groupe SAFRAN, acteur mondial majeur dans les domaines de systèmes de freinage, systèmes d'orientation, systèmes de trains d'atterrissage et systèmes de surveillance,

- TURBOMECA, filière du groupe SAFRAN, leader mondial des turbines à gaz motorisant les hélicoptères. L'entreprise développe, fabrique, vend et soutient ces turbomoteurs. Elle fabrique également des turboréacteurs pour avions et missiles,

- RATIER FIGEAC, premier constructeur mondial d'hélices et acteur majeur dans les domaines d'équipements de cockpit, sous-traitance d'hélicoptères et de structures,

- A3TS (Association de Traitement Thermique et de Traitement de Surface), qui regroupe les représentants de différentes entreprises et organismes dont les activités sont liées aux traitements des matériaux,

- MECAPROTEC, Entreprise de taille intermédiaire (ETI) spécialisée dans le traitement et le revêtement des métaux, ce partenaire a en charge le transfert industriel et la mise en production du procédé élaboré dans ce projet afin qu'il puisse être mis à disposition de l'ensemble des industriels du consortium,

- l'IPREM, Institut Pluridisciplinaire de Recherche sur l'Environnement et les Matériaux, de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour, spécialisé en Chimie Environnementale, Structurale et Polymères,

- Enfin l'Institut Carnot CIRIMAT, Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux, au sein duquel j'ai pu effectuer mes travaux de recherche.

L'ampleur de ce consortium révèle clairement qu'un intérêt très vif, soutenu par l'urgence des réglementations, est porté à cette problématique. Les travaux de cette thèse ont donc porté sur l'élaboration de revêtements hybrides innovants pour la protection contre la corrosion de l'alliage d'aluminium AA2024-T3. Ces revêtements mis en œuvre par voie sol-gel devront présenter des propriétés anticorrosion de type barrière et auto-cicatrisante, avec un niveau de performance au moins équivalent aux procédés d'anodisation (OAC) et de conversion chromique (Alodine), utilisés à ce jour dans l'industrie aéronautique. Il est inscrit au cahier des charges, établi par le consortium, que la ou les solutions recherchées devront faire appel à une ou plusieurs formulations performantes, exemptes de composés présentant le

risque d'être qualifiés CMR et limitant les quantités de composés organiques volatils. Les solutions proposées devront s'intégrer facilement dans les ateliers de traitement de surface par voie liquide et présenter de faibles coûts de mise en œuvre. Pour ce faire, les nouvelles formulations sol-gel et les revêtements associés seront toujours évalués par le test industriel du Brouillard Salin Neutre (BSN) au laboratoire mais également au sein même de l'entreprise MECAPROTEC.

Ces travaux de thèse sont articulés autour de cinq chapitres. Le premier chapitre constitue une étude bibliographique permettant de faire un état des connaissances concernant l'aluminium et ses alliages, leur comportement en corrosion et les principaux moyens de protection actuellement utilisés ou en voie de développement, notamment celui des revêtements anticorrosion élaborés par voie sol-gel. Enfin, il a été observé que de nouvelles architectures de ces revêtements sont à l'étude incorporant des nanoréservoirs d'inhibiteur de corrosion pour l'obtention de revêtement architecturé auto-réparant. Le deuxième chapitre reprend l'ensemble des protocoles expérimentaux mis en œuvre lors de l'élaboration des sols, de la mise en forme des revêtements et des techniques d'analyse utilisées pour évaluer leurs performances. Dans le chapitre trois, je décris la préparation et la caractérisation des revêtements hybrides élaborés par voie sol-gel. L'effet de la concentration de chaque précurseur a été étudié en estimant les performances anticorrosion des revêtements. Nous avons tenté de corrélérer, à partir d'analyses RMN de xérogels et de sols, les performances anticorrosion et la structure chimique des revêtements selon les formulations utilisées. Dans l'objectif d'un transfert industriel, une évaluation de la durée de vie des sols stockés à différentes températures a été réalisée sur la base d'analyses par RMN. Le quatrième chapitre est consacré à la synthèse et à la caractérisation des nanoparticules de boehmite (notées NP) modifiées par physisorption de cations métalliques. Nous avons souhaité démontrer au travers de plusieurs techniques d'analyse (rhéologie, IR, SIE) leur rôle potentiel de réservoir d'inhibiteur de corrosion. Dans le dernier chapitre j'ai présenté l'élaboration de revêtements architecturés et multifonctionnels performants. Tout d'abord en proposant de nouveaux revêtements nanocomposites à matrice hybride puis des revêtements présentant une architecture bicouche, enfin en préparant ces mêmes revêtements anticorrosion colorés. Ainsi un revêtement optimal présentant une architecture originale et innovante a été mis au point, il permet de relever le défi proposé par les partenaires industriels.

Au terme de ce mémoire, une conclusion reprend les avancées, les points forts mais également les limites mises au jour dans ce travail.

Chapitre I

Etude Bibliographique

1) Corrosion et protection de l'aluminium et de ses alliages de la série 2XXX

1.1. Généralités sur l'aluminium et ses alliages

L'aluminium est un élément très abondant (8%) dans l'écorce terrestre, c'est le troisième élément le plus abondant après l'oxygène (48%) et le silicium (28%). La réduction électrolytique est le procédé qui permet de fabriquer l'aluminium métallique à partir de l'alumine (Al_2O_3) extraite de la bauxite par le procédé d'affinage Bayer. Ce procédé a été inventé simultanément par Paul Héroult en France et Charles Martin Hall aux États-Unis en 1886. La fabrication de l'aluminium utilisant l'énergie électrique, il faut attendre les années 50 avec la généralisation de l'électrification pour que la production d'aluminium se développe (Tableau I. 1)^{1,2,3} De nos jours, la production annuelle mondiale de l'aluminium primaire est d'environ 41 Mt/an.

Année	Production annuelle (kt)
1900	6
1910	44
1920	125
1930	270
1940	780
1950	1500
1960	4540
1970	10300
1980	16080
1990	19514
2000	24657
2010	41153

Tableau I. 1 - Production mondiale d'aluminium primaire

Ce métal pur ou allié arrive en seconde position dans l'utilisation des matériaux métalliques après l'acier. Il doit cette place à un ensemble de propriétés qui en font un

¹ J. Bocquentin, *La fabrication de l'aluminium par électrolyse* (PUG, Grenoble, 1992).

² C. Vargel, *Corrosion de l'aluminium* (Dunod, Paris, 1999).

³ International Aluminium Institute, <http://www.world-aluminium.org>.

matériau remarquable.² Le métal pur a la masse volumique la plus faible après le magnésium (Tableau I. 2).² Il est un bon conducteur de la chaleur et de l'électricité, il est non magnétique. Il a une bonne tenue à la corrosion dû à la formation rapide d'une couche d'alumine sur sa surface qu'il est possible d'accroître par des traitements d'oxydation anodique. De plus, il a un bon pouvoir réflecteur (celui-ci est d'autant plus grand que la pureté de l'aluminium est grande). L'aluminium peut être utilisé dans une large plage de températures, toutefois, même si sa température de fusion est relativement basse (660°C), il perd ses propriétés mécaniques à des températures supérieures à 200°C. Il est malléable et rend très aisée la réalisation de pièces par déformation plastique, telle que l'emboutissage. Ses caractéristiques mécaniques, dont la dureté, sont très médiocres, c'est le cas de la plupart des métaux purs. Plusieurs procédés permettent de durcir ce métal comme le durcissement par écrouissage (à froid), le durcissement structural (traitements thermiques) ou encore l'incorporation d'autres éléments qui conduit aux alliages d'aluminium.

Mg	Al	Ti	Fe	Cu
1,7	2,7	4,5	7,8	9,0

Tableau I. 2 – Comparatif des masses volumiques de métaux (kg/dm³)

Les progrès permanents de la métallurgie de l'aluminium ont abouti à proposer une gamme étendue de nuances, bien adaptée aux utilisations envisagées. Extrêmement nombreux, les alliages d'aluminium sont regroupés conformément à une nomenclature rigoureuse et complexe. Ainsi le métal pur non allié constitue la série 1XXX ou 1000 et les autres séries dépendent de la nature de l'élément d'alliage principal (2XXX pour le Cu, 3XXX pour le Mn, 4XXX pour le Si, 5XXX pour le Mg, 6XXX pour le Mg et le Si, 7XXX pour le Zn, 8XXX pour les autres éléments), cette terminologie est récapitulée sur le Tableau I. 3.²

N° séries	Principaux éléments d'alliages
1XXX	99% minimum d'aluminium
2XXX	Cu
3XXX	Mn
4XXX	Si
5XXX	Mg
6XXX	Mg-Si
7XXX	Zn
8XXX	Autres éléments

Tableau I. 3 - Désignation des alliages d'aluminium corroyés

D'une série à une autre les propriétés caractéristiques sont très variables : les alliages de la série 5XXX sont soudables, résistants à la corrosion tandis que ceux de la série 2XXX ont des caractéristiques mécaniques plus élevées, mais sans possibilité de soudage par les procédés classiques, et avec une sensibilité marquée à la corrosion atmosphérique.²

Parmi les usages les plus répandus des alliages d'aluminium, on retrouve spécialement la fabrication de pièces de structure d'aéronef et de pièces automobiles. En effet, depuis de nombreuses années (1930), les alliages d'aluminium sont utilisés pour la fabrication de véhicules de transport afin de réduire leur masse et donc la consommation de carburant. Les alliages de la série 2XXX, tel que l'alliage AA2024-T3 utilisé dans nos travaux, sont les plus utilisés, car ils présentent notamment une grande résistance spécifique, c'est-à-dire un rapport important entre leur résistance mécanique et leur masse volumique. Ainsi, même si leur résistance à la traction à masse égale est, inférieure à celle des aciers, ces alliages sont susceptibles de supporter de plus grandes charges. Si nous comparons la limite élastique, $R_{p0,2}$, entre l'aluminium pur et l'alliage AA2024, la valeur passe de 20 MPa à environ 300 Mpa en moyenne. La limite à la rupture, R_m , des alliages est elle aussi multipliée par 5 (450 MPa) par rapport à celle du métal pur (80 MPa).² Le Tableau I. 4 présente les différents pourcentages massiques respectifs des éléments ajoutés à l'aluminium pour obtenir l'alliage AA2024.

Alliage	Al	Cu	Mg	Mn	Si	Fe	Zn	Autres	Cr	Ti
AA2024	90,7-94,7	4,9-3,8	1,8-1,2	0,9-0,3	0,5	0,5	0,25	0,15	0,1	0,1

Tableau I. 4 - Composition de l'alliage d'aluminium AA2024 (% massique)

Dans notre étude nous évaluerons des alliages AA2024-T3. La lettre T désigne l'état métallurgique de l'alliage et le chiffre 3 signifie que l'alliage a été mis en solution au four à une température de $495 \pm 5^\circ\text{C}$ puis qu'il y a eu écrouissage suivi d'une maturation à température ambiante d'une durée minimum de quatre jours.

1.2. Corrosion de l'aluminium et de ses alliages de la série 2XXX

1.2.1. Généralités

La majorité des matériaux interagissent avec un grand nombre de milieux extérieurs. Cette interaction altère souvent leurs caractéristiques intrinsèques, comme par exemple leurs

propriétés mécaniques. Les mécanismes d'interaction, dans un milieu donné, sont différents selon le type de matériau et dépendent pour beaucoup de leur potentiel électrochimique. Dans le cas des métaux, il peut y avoir une réaction d'oxydation conduisant à la formation d'un film non métallique au niveau de la zone exposée du métal. Suivant l'agressivité du milieu, il peut se produire également une perte effective de matière par dissolution : c'est ce que l'on appelle la corrosion. Ce phénomène désigne donc l'attaque destructrice subie par un métal dans son environnement.⁴ La corrosion métallique constitue un problème industriel de grande ampleur, ainsi, les pays industrialisés consacrent environ 5% de leur PNB à la prévention de la corrosion et à l'entretien ou au remplacement de produits endommagés ou détruits par des réactions de corrosion. En ce qui concerne l'aluminium pur, son potentiel électrochimique standard est très faible (-1.66 V_{ENH}). Il s'agit donc d'un métal très sensible à l'oxydation. Une couche d'oxyde d'aluminium se forme instantanément à la surface du métal dans un milieu oxydant tel que l'air ou l'eau. Cet oxyde est très stable, compact, peu conducteur et donc peu sensible à la corrosion. Le diagramme de Pourbaix (Figure I. 1)⁵, apporte une information sur l'état d'équilibre de l'aluminium dans l'eau à 25 °C en fonction du pH et de son potentiel.

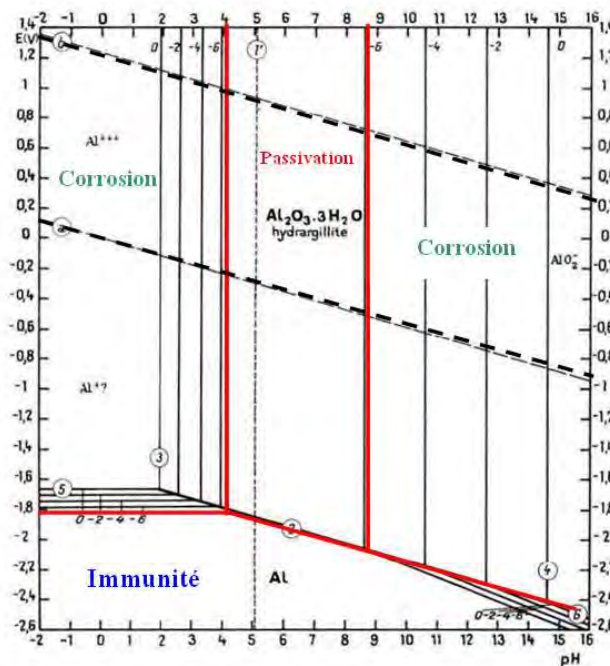


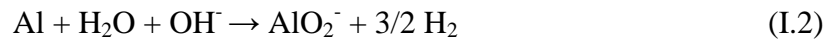
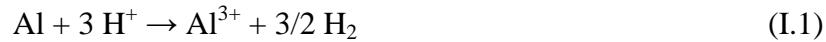
Figure I. 1 - Diagramme de Pourbaix de l'aluminium dans l'eau pure à 25°C

L'aluminium apparaît comme un métal peu noble car son domaine d'immunité se situe à des potentiels largement en dessous du domaine de stabilité de l'eau et ne peut être atteint naturellement en solution aqueuse. Ainsi, trois cas peuvent se présenter en fonction du pH.

⁴ W.D. Callister et D.G. Rethwisch, *Materials Science and Engineering* (John Wiley & Sons, New-York 2010).

⁵ Marcel Pourbaix, *Atlas d'équilibres électrochimiques* (Gauthier-Villars, Paris, 1963).

Pour les pH inférieurs à 4, l'acidité de la solution favorise la dissolution de l'aluminium sous forme d'ions Al^{3+} selon la réaction (I.1) tandis que pour des pH supérieurs à 8, il se dissout sous forme d'ions AlO_2^- selon la réaction (I.2) :



Enfin, il apparaît que pour des pH compris entre 4 et 9, une couche d'oxyde d'aluminium hydratée ($\text{Al}_2\text{O}_3, \text{H}_2\text{O}$) nanométrique (5 à 10 nm) se forme et protège ainsi le substrat métallique. La corrosion des métaux est donc provoquée par la réaction électrochimique entre un métal (ou alliage) et une phase aqueuse. Elle se déroule selon un procédé électrochimique complexe lié à la structure atomique de la matière.

Dans le cas de l'aluminium, les réactions électrochimiques de corrosion peuvent être :^{6,7}

- l'oxydation de l'aluminium dans la solution aqueuse à l'anode :



- la réduction des protons H^+ de l'eau à la cathode :

L'aluminium se corrodant dans une solution acide, les ions H^+ sont donc présents en forte concentration et peuvent être alors réduits selon la réaction (I.4) créant ainsi du dihydrogène.



- la réduction du dioxygène dissout à la cathode :

Dans une solution aqueuse neutre ou basique le dioxygène dissout dans l'eau va être réduit en ions hydroxydes (OH^-) selon la réaction (I.5):



1.2.2. Les diverses formes de corrosion de l'aluminium et de ses alliages

Malgré son aptitude à la passivation dans la gamme de pH comprise entre 4 et 9, l'aluminium et ses alliages sont sensibles à la corrosion. La corrosion dépend d'un système très complexe, dont les effets se manifestent sous de nombreux aspects dont les plus importants sont classés en 8 catégories (Figure I. 2).⁸ Sur chaque schéma la surface initiale est matérialisée par un trait en pointillé. Les différents phénomènes sont principalement dus à la composition chimique et microstructurale du matériau, à la composition chimique de

⁶ J.M. Bryan, *Chemistry and Industry*, **1948**.

⁷ R. T. Foley, *Journal of The Electrochemical Society* 129, 3, **1982**, 464-467.

⁸ Dieter Landolt, *Corrosion et chimie de surfaces des métaux* (PPUR presses polytechniques, **1997**).

l'environnement corrosif, aux paramètres physiques du milieu (température, convection, irradiation, etc...) et enfin aux sollicitations mécaniques subies par le matériau (contrainte, choc, frottement).

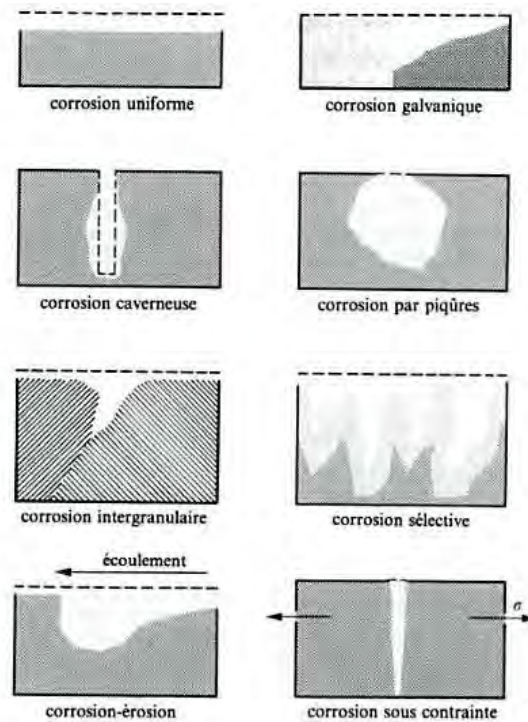


Figure 1. 2 - Exemples de types de corrosion de l'aluminium pur et de ses alliages

La corrosion uniforme est une perte de matière plus ou moins régulière sur toute la surface. Ce type d'attaque est observable dans des milieux acides.

La corrosion galvanique ou bimétallique est due à la formation d'une pile électrochimique entre deux métaux. La dégradation du métal moins résistant s'intensifie.

La corrosion caverneuse est due à une différence d'accessibilité du dioxygène entre deux parties d'une structure, créant une pile électrochimique. Une attaque sélective du métal a lieu dans des fentes et des milieux confinés pauvres en dioxygène.

La corrosion par piqûres est produite par certains anions, notamment les chlorures, sur les métaux protégés par un film mince. Elle induit typiquement des cavités de quelques dizaines de micromètres de diamètre.

La corrosion intergranulaire est une attaque sélective aux joints de grains. C'est souvent le cas de phases qui ont précipitées lors du traitement thermique.

La corrosion sélective est l'oxydation d'un composant de l'alliage conduisant à la formation d'une structure métallique poreuse.

La corrosion-érosion est produite par le mouvement relatif d'un fluide corrosif et d'une surface métallique.

La corrosion sous contrainte résulte de l'action conjuguée d'une contrainte mécanique (résiduelle ou appliquée) et d'un milieu agressif vis-à-vis du matériau, chacun de ces facteurs pris séparément n'étant pas susceptible à lui seul d'endommager la structure.

1.2.3. Corrosion des alliages de la série 2XXX

La présence de multiples hétérogénéités formées lors du durcissement structural des alliages d'aluminium de la série 2XXX provoque une diminution considérable des propriétés de résistance à la corrosion dans les milieux dont le pH est proche de la neutralité (milieux naturels tels que l'eau de mer).⁹ Ces hétérogénéités appelées précipités ou particules intermétalliques peuvent être la source de phénomènes de corrosions localisées.^{10,11,12} Par exemple, Leclère et Newman¹³ ont montré que les particules intermétalliques ont un comportement cathodique. Cette forme de corrosion particulière se manifeste par une attaque souvent profonde d'une partie réduite de la surface du matériau en contact avec un environnement corrosif. La corrosion localisée peut se présenter sous différentes formes : corrosion galvanique, corrosion par piqûres, corrosion intergranulaire et exfoliante, corrosion cavernueuse, corrosion filiforme.⁹ Dans le paragraphe suivant, il sera explicité le phénomène de corrosion le plus répandu sur les alliages de la série 2XXX, c'est-à-dire la corrosion par piqûration.

1.2.4. Corrosion par piqûration des alliages d'aluminium de la série 2XXX

La description du mécanisme de corrosion par piqûration de l'alliage d'aluminium est très complexe et encore sujette à discussion. Cependant, il est généralement admis qu'il existe deux étapes : l'initiation et la propagation.^{14,15} Cette forme de corrosion se développe suivant une phase d'amorçage pendant laquelle les ions chlorure sont adsorbés dans la couche d'oxydes entraînant sa rupture aux points faibles. La Figure I. 3 décrit les mécanismes mis en jeu lors des phénomènes de corrosion.¹¹

⁹ C. Blanc, B. Lavelle, et G. Mankowski, *Corrosion Science* 39, 3, **1997**, 495-510.

¹⁰ Z. Szklarska-Smialowska, *Corrosion Science* 41, 9, **1999**, 1743-1767.

¹¹ M. C. Reboul, T.J. Warner, H. Mayet et B. Baroux, *Corrosion reviews* 15, **1997**, 471-496

¹² H. Kaesche, *Corrosion Traitements Protection Finition* 17, **1969**, 389-396.

¹³ T. J. R. Leclère et R. C. Newman, *Journal of The Electrochemical Society* 149, 2, **2002**, B52.

¹⁴ F.D. Bogar, F.D.Foley, *Journal of the Electrochemical Society* 119, **1973**, 462-464.

¹⁵ R.H. Brown, R.B. Mears, *Transactions of the Electrochemical Society* 74, **1938**, 495.

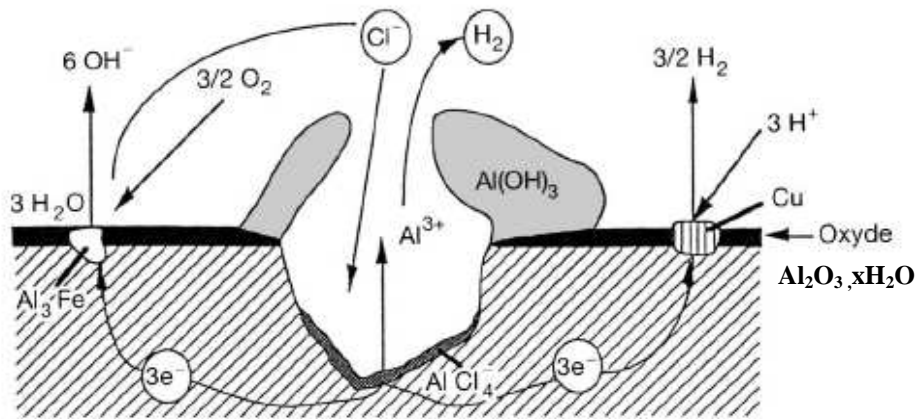


Figure I. 3 - Mécanismes de corrosion par piqûte des alliages d'aluminium

A l'endroit de rupture de la couche d'oxydes, il y a oxydation rapide de l'aluminium et formation d'un complexe chloro intermédiaire (AlCl_4^-). Une partie des piqûtes initiées va se propager grâce à deux réactions électrochimiques d'oxydation et de réduction. La formation d'ions OH^- ou la consommation d'ions H^+ rend le pH alcalin. En fond de piqûre, la dissolution de l'aluminium sous forme d'ions Al^{3+} crée un champ électrique qui déplace des ions Cl^- vers le fond de la piqûre. Ces ions forment le complexe (AlCl_4^-). L'hydrolyse du complexe (AlCl_4^-) provoque une acidification du fond de piqûre jusqu'à un $\text{pH} < 3$, causant ainsi l'auto-propagation de la piqûre. Lors de leur diffusion vers l'ouverture de la piqûre, les ions Al^{3+} vont rencontrer un milieu de plus en plus alcalin et vont précipiter sous forme de trihydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$. Les microbulles de dihydrogène produites par la réaction de réduction des ions H^+ déplacent l'hydroxyde $\text{Al}(\text{OH})_3$ vers l'ouverture de la piqûre où il se dépose. Le dépôt formé par ce produit de corrosion de couleur blanchâtre ne cesse de s'accroître et peut obturer l'entrée de la piqûre supprimant ainsi tout autre processus d'échange ionique.

Nous pouvons observer sur la Figure I. 4 le phénomène de piqûration d'un substrat d'aluminium AA2024 non protégé, ayant subi un pré-traitement de surface (préparation de surface : dégraissage et décapage) (a) puis exposé durant 24 h au test du Brouillard Salin Neutre (BSN) (b).

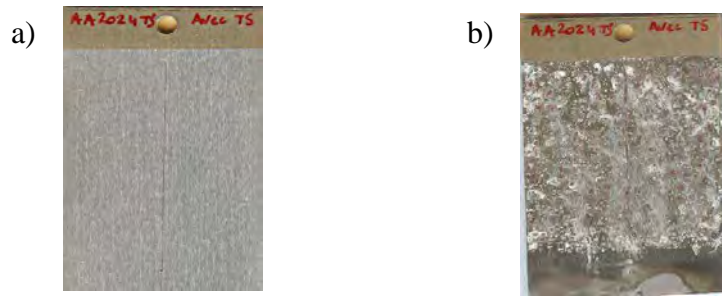


Figure I. 4 – Alliage d'aluminium AA2024-T3 pré-traité : avant le test BSN (a) après 24 h au test BSN (b)

On note la présence de taches blanchâtres et rougeâtres réparties de façon homogène qui correspondent à la présence des produits de corrosion et des précipités de cuivre provenant de l'alliage d'aluminium. Ainsi l'alliage AA2024-T3 n'est donc pas utilisable dans ces conditions, il est nécessaire de le protéger par un système de protection efficace avant son utilisation.

1.3. Principaux moyens de protection contre la corrosion

1.3.1. Les protections actuelles

L'utilisation dans l'industrie aéronautique d'alliages à hautes caractéristiques mécaniques comme ceux de la série 2XXX nécessitent de mettre en œuvre des moyens de protection efficaces contre la corrosion pour assurer la durabilité des structures. La Figure I. 5 propose un système de protection classique qui comprend trois couches successives de différentes épaisseurs : la première couche, qui repose sur le substrat, correspond au traitement de surface correspondant soit à une couche de conversion chimique, soit à une couche électrochimique (0-5 μm), la seconde couche d'une épaisseur comprise entre 5 et 25 μm correspond au primaire de peinture (couche organique) et enfin une dernière couche qui peut aller jusqu'à 150 μm vient jouer le rôle de couche de finition.

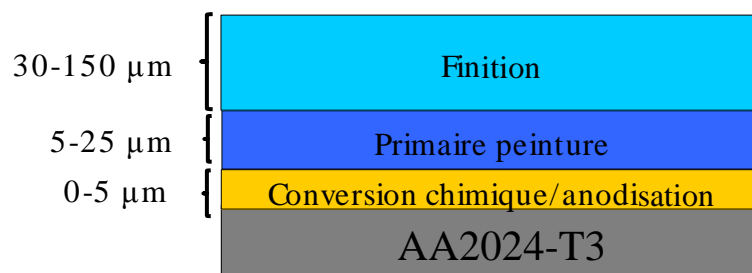


Figure I. 5 - Schéma d'un système de protection actuel pour des alliages d'aluminium AA2024-T3 utilisé dans l'industrie aéronautique

Les traitements de surfaces les plus utilisés jusqu'à aujourd'hui dans le secteur aéronautique sur alliage AA2024-T3 sont la conversion chimique et l'oxydation anodique. La plupart de ces traitements de surfaces font appel à l'utilisation du Cr(VI), cependant le caractère CMR du Cr(VI) ne permet plus son utilisation. En effet, le règlement (CE n°1907/2006) REACH « Registration Evaluation Autorisation CHemical » mis en place en juin 2007 impose aux industriels d'évaluer les risques toxicologiques découlant de l'utilisation de leurs produits. Chaque substance fabriquée ou importée en Europe en quantité supérieure à 1 tonne devra faire l'objet d'un dossier d'enregistrement, qui sera présenté à l'agence européenne des produits chimiques. À défaut d'enregistrement, le produit ne pourra être commercialisé. Cette demande d'autorisation contient différents points notamment des propositions de remplacement. Dans les paragraphes qui suivent, nous allons établir un résumé des différentes solutions qui visent à remplacer ces traitements de surfaces chromatisés. Celles-ci vont dans un premier temps, s'inspirer fortement de procédés connus utilisant le Cr (VI), à savoir l'élaboration de couches de conversion, ou encore de couches anodiques, tout en discutant des éventuelles alternatives tel que l'élaboration de revêtements organiques ou hybrides (organique-inorganique).

1.3.2. La conversion chimique

La première couche de conversion chimique a été développée par O. Bauer and O. Vogel en 1915 et breveté en 1923 (MBV : Modified Bauer-Vogel process).¹⁶ Le procédé consiste à traiter l'aluminium par du bicarbonate de potassium et du dichromate de potassium dans une solution de carbonate de potassium pendant 2 h à 90°C formant ainsi une couche protectrice grise foncée. Ce procédé vise à développer par un processus chimique contrôlé, une couche protectrice, constituée d'oxydes insolubles adhérents à la surface de l'alliage, par immersion dans un électrolyte. Le grand avantage de ce procédé est la facilité de mise en œuvre sur tout type de substrats métalliques.

Actuellement, les alliages d'aluminium sont protégés par la formation d'une couche obtenue par simple immersion dans des bains acides ou basiques contenant des sels de chrome (chromatation, ou Alodine®¹⁷), de zirconium, de titane, ou dans le cas de la phosphatation² de sels de zinc. Le traitement Alodine®, le plus employé dans l'industrie aéronautique, permet

¹⁶ O. Bauer et O. Vogel, Deutsches Reichspatent 423,758, 1937.

¹⁷ C. Hess, *Revue de l'Aluminium* 174, 1951, 44-50.

d'obtenir une couche riche en Cr(VI) et Cr(III) à la surface du matériau. Si elle n'assure cependant qu'une protection moyenne contre l'oxydation de la surface des alliages d'aluminium (performance anticorrosion d'environ 168 heures au test BSN), elle facilite l'application de peintures de finition anticorrosion.¹⁸ La particularité de ce type de couche est qu'elle permet d'assurer une bonne conductivité électrique.

Des travaux récents visant à remplacer le Cr(VI) proposent une alternative avec le produit ChromitAl TPC (Tri Valent Chrome (III)) (Surtec 650®).¹⁹ Il semble apporter de bons résultats sur différents types d'alliages d'aluminium (Figure I. 6). En effet, la couche de conversion conventionnelle qui contient du Cr(VI) cliché (a), présente de nombreuses zones de corrosion blanches après 336 heures au test BSN, alors que la nouvelle couche de conversion uniquement à base du Cr(III) ne présente pas de piqûres de corrosion après cette même durée d'exposition au test BSN (b).

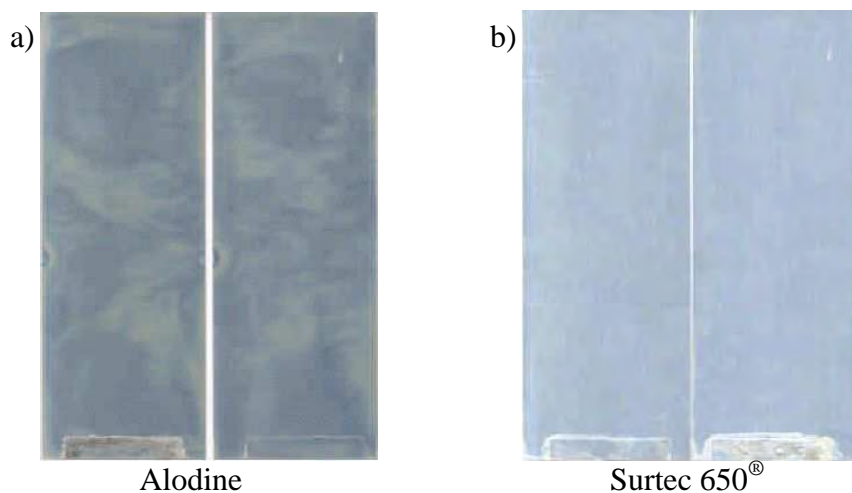


Figure I. 6 – Clichés de substrats AA2024 traité par l'Alodine® avec Cr(VI) (a) et par le Surtec 650® avec Cr(III) (b) après 336 h au test BSN

Toutefois, l'utilisation de Cr(III) ne semble pas une solution pérenne, il possède lui aussi des effets toxiques^{20,21} et on peut envisager qu'il s'oxyde avec le temps selon les conditions d'utilisation en Cr(VI) ou encore que la réglementation REACH se durcisse et propose aussi dans un futur proche une interdiction de l'utilisation de Cr(III) dans de grandes quantités.

¹⁸ S. Maeda et M. Yamamoto, *Progress in Organic Coatings* 33, 1, **1998**, 83-89.

¹⁹ Donnée Surtec GmbH, <http://www.surtec.com>.

²⁰ S.A. Katz et H. Salem, *Journal of Applied Toxicology* 13, 3, **1993**, 217-224.

²¹ US EPA Washington DC, CAS n°. 16065-83-1, *Integrated Risk Information System IRIS*, **1998**.

1.3.3. L'oxydation anodique

Actuellement, l'oxydation anodique des alliages d'aluminium est le traitement de surface le plus utilisé dans le secteur industriel (Oxydation Anodique Chromique (OAC) par exemple). Cette méthode bien connue des industriels a pour objectif de contrôler la croissance, et donc les caractéristiques et les propriétés, d'une couche d'oxydes ou oxyde-hydroxydes naturellement présente à la surface des alliages d'aluminium.^{22,23} Ce traitement nécessite la mise en œuvre d'un bain contenant un électrolyte conducteur à action non dissolvante vis-à-vis du substrat (solutions d'acides borique, tartrique, citrique, de tartrate d'ammonium, de carbonate de sodium, de phosphate de sodium...) ou dissolvante (solutions d'acides sulfurique, chromique, phosphorique ou oxalique) engendrant respectivement la formation d'une couche d'oxydes à caractère barrière ou d'une couche anodique poreuse.^{24,25} A cet électrolyte s'ajoute une anode, constituée par le matériau à traiter, et une cathode qui est généralement en acier inoxydable (cas de l'OAC) mais qui peut également être en plomb, en graphite ou en aluminium.²⁵ L'application d'une tension entre les deux électrodes et le courant qui en résulte engendrent la formation d'un film amorphe hydraté contenant un mélange d'espèces oxydées de l'aluminium, de composition globale $Al_2O_3 \cdot xH_2O$.^{23,26} L'épaisseur de ce film peut atteindre une dizaine de microns et une porosité allant d'une dizaine de nanomètres jusqu'à une centaine de nanomètres.²⁷ L'opération d'oxydation anodique poreuse est souvent suivie d'un colmatage des pores à l'eau chaude afin d'obtenir une couche compacte, conférant une bonne résistance à la perméabilité du milieu corrosif et une amélioration des propriétés barrière. A ce jour, pour accroître le phénomène de tenue à la corrosion, le colmatage est réalisé avec du bichromate de potassium dissout dans une solution aqueuse de sorte à piéger du Cr(VI) à l'intérieur des pores durant la phase de colmatage.

De récents travaux de Rocca *et al*²⁸ ont pour but de modifier cette étape de colmatage par le bichromate de potassium en introduisant d'autres sels métalliques non CMR et inhibiteurs de corrosion. Les phénomènes de colmatage des nanopores d'un alliage d'aluminium de la série 7XXX par des espèces chimiques non CMR ont été étudiés. La

²² JR. Davies, *Handbook, Aluminum and Aluminum Alloys*, (ASM 1996).

²³ J.W. Diggle, T.C. Downie, et C.W. Goulding, *Electrochimica Acta* 15, 7, 1970, 1079-1093.

²⁴ F. Keller, M. S. Hunter et D. L. Robinson, *Journal of the Electrochemical Society* 100, 411, 1953.

²⁵ J.S. Safrany, Anodisation de l'aluminium et de ses alliages, *Techniques de l'Ingénieur*, M1 630v2.

²⁶ F. Lecoz, Doctorat de l'Université de Toulouse, 2011.

²⁷ J. Hitzig *et al.*, *Corrosion Science* 24, 11-12, 1984, 945-952.

²⁸ E. Rocca *et al.*, *Acta Materialia* 59, 3, 2011, 962-970.

couche anodique présentée sur la Figure I. 7 est préparée dans un bain sulfurique et le colmatage est réalisé à l'aide soit du Cr(VI), soit par des acétates de nickel ou de cérium. Cette couche présente des pores de faible diamètre (< 20 nm).

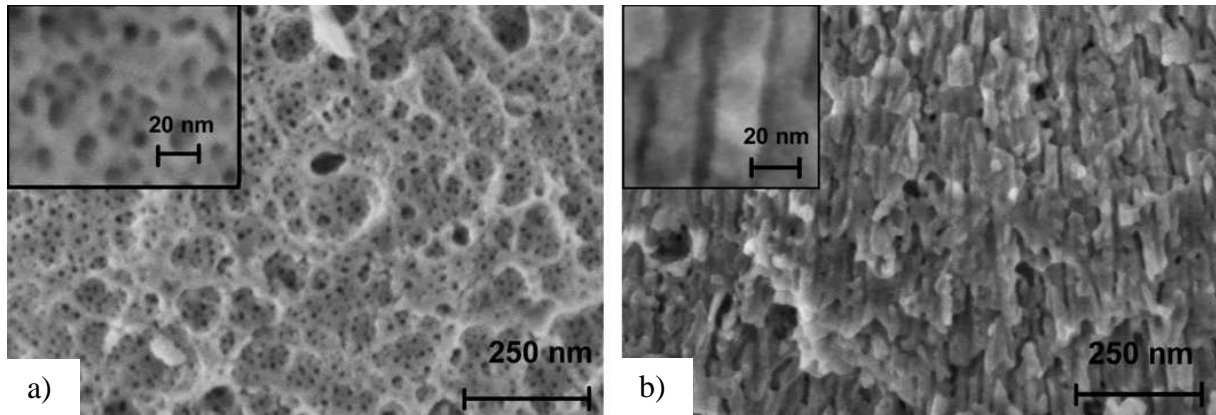


Figure I. 7 - Couches anodiques observés au MEB-FEG en vues surfacique (a) et transversale (b) réalisés sur des alliages AA7175-T73 en bain sulfurique

Les résultats des profils de concentration de chaque sel métallique utilisé durant le colmatage en fonction de la profondeur de la couche anodique sont présentés sur la Figure I. 8.

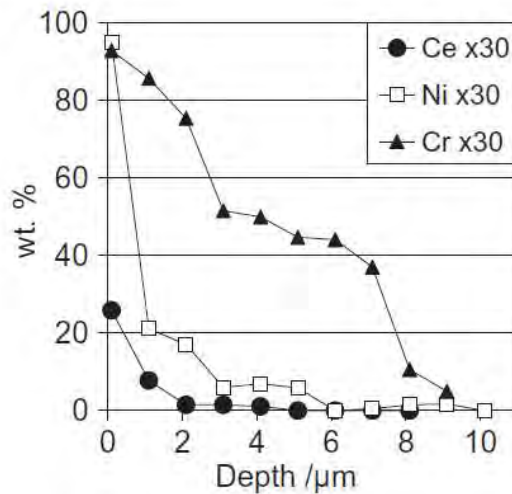


Figure I. 8 - Profil des concentrations atomiques mesurées par microsonde de Castaing dans la couche poreuse après 30 min de colmatage avec des composés à base de Cr^{6+} , de Ni^{2+} et de Ce^{3+}

Les résultats révèlent une faible migration du nickel et du cérium par rapport à celle du chrome au sein des pores de la couche anodique. Le Cr(VI) est présent sur une épaisseur de 7 μm avec un taux $\geq 40\%$ en masse alors que le Ni(II) et le Ce(III) ne sont quasiment plus présent à 3 μm . Les auteurs proposent de meilleures affinités (meilleure diffusion) entre le Cr (VI) et les pores par rapport aux deux autres sels métalliques.

2) Revêtements élaborés par voie sol-gel

Depuis une vingtaine d'années un autre type de revêtement organique ou hybride a vu le jour utilisant le procédé sol-gel. Le Boegel® commercialisé par Boeing est déjà utilisé par pulvérisation sur substrat métallique comme promoteur d'adhérence peinture. Le procédé sol-gel par la voie alkoxyde a été réalisé pour la première fois par Ebelmen en 1845. Il a mis en évidence « la conversion en verre solide de l'acide silicique exposé à l'air humide ». ²⁹ Cependant, il a fallu attendre une centaine d'année pour que le premier brevet soit déposé par Geffcken et Berger pour la réalisation de revêtement des verres industriels. ³⁰ Aujourd'hui, le procédé sol-gel permet de synthétiser, à basse température, des matériaux de formes différentes (massifs, fibres, revêtements, particules...) d'une très grande pureté pour des domaines d'application multiples, tels que l'optique, l'électronique, l'isolation thermique, ou encore le biomédical.

2.1. Le procédé sol-gel

Le procédé sol-gel est basé sur le passage de l'état liquide d'un **sol** à un **gel**. Le sol, peut être défini comme une suspension stable de nature colloïdale, alors que le gel est défini comme un réseau solide tridimensionnel continu emprisonnant un solvant et présentant une viscosité infinie. ^{31,32} La calcination de ce gel conduit alors à la formation d'oxydes (verres ou céramiques). ³³ L'avantage de ce procédé est de pouvoir contrôler la pureté et la stœchiométrie des matériaux réalisés. De plus, la réalisation du revêtement se fait dans des conditions de température dite « douces », c'est à dire de 20°C à environ 200°C.

Il existe deux types de procédés sol-gel : la voie polymère (ou dite Pechini ³⁴) et la voie alkoxyde.

- Le premier procédé correspond au brevet déposé par Pechini en 1967. Il s'agit d'incorporer des métaux le long de chaînes de polymères organiques. L'obtention d'un polymère « chélatant » qui complexe aléatoirement les cations métalliques le long des chaînes polymères, permet d'obtenir une homogénéité à l'échelle moléculaire qui favorise, au cours

²⁹ J. J. Ebelmen, *Compte Rendu de l'Académie des Sciences*, 21, 502, **1845**.

³⁰ W. Geffcken et E. Berger, *Deutsches Reichspatent* 736,411, **1939**.

³¹ J. Livage, M. Henry, et C. Sanchez, *Progress in Solid State Chemistry* 18, 4, **1988**, 259-341.

³² C. J. Brinker et G. W. Scherer, *The Physics and Chemistry of Sol-gel Processing* (Gulf Professional, **1990**).

³³ B.J.J. Zelinski et D.R. Uhlmann, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 45, 10, **1984**, 1069-1090.

³⁴ M.P. Pechini, *US Patent* n°3,330,697, **1967**.

du traitement thermique, l'apparition de la phase oxyde désirée. Cette voie est peu chère mais difficile à contrôler, c'est pour cela qu'elle est encore très peu utilisée. C'est toutefois, la voie privilégiée pour obtenir des matériaux céramiques.

- La seconde méthode nécessite l'utilisation de précurseurs métalliques de type alkoxyde. Cette voie est plus coûteuse mais permet d'obtenir des matériaux de grande pureté.

Pour toutes ces raisons, la voie alkoxyde sera préférée dans mes travaux. Les précurseurs utilisés lors de la synthèse du sol sont des alkoxydes métalliques de formule $M(OR)_n$, où M désigne un métal (titane, zirconium ou l'aluminium) ou un métalloïde (silicium), OR un groupement alkoxy avec R une chaîne alkyle (C_xH_{2x+1}).^{32,35} En outre il existe aussi des organoalkoxysilanes $R'_nSi(OR)_{(4-n)}$ où R' correspond à une fonction organique non hydrolysable. Ce procédé permet de transformer les précurseurs en un matériau susceptible d'être mis en forme en une seule étape à température douce (20°C-200°C). C'est en fait un processus complexe à l'échelle nanoscopique et microscopique comprenant plusieurs transformations qui impliquent trois états de la matière : la solution, les colloïdes et le solide. La première étape est constituée de plusieurs phases s'effectuant en solution et permettant la formation de polymères réticulés avec des liaisons Si-O-Si pour un alkoxyde de silicium $Si(OR)_n$ (Figure I. 9).³⁶

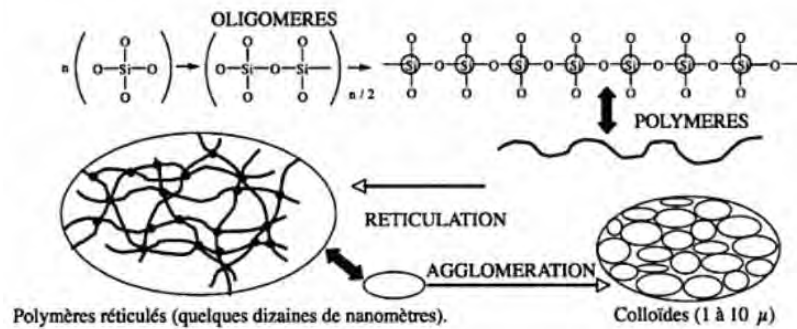


Figure I. 9 - Représentation schématique de la formation d'oligomères qui évoluent vers des polymères réticulés puis par extension en colloïdes de taille micrométrique qui constituent le sol

Le précurseur donne d'abord des oligomères linéaires et cycliques nanométriques qui vont peu à peu, avec le mûrissement du sol, s'enchevêtrer par polycondensation pour donner des polymères réticulés (10 nm à 100 nm). L'agrégation de ces polymères conduit à des colloïdes microscopiques détectables par diffusion de la lumière (DLS). La formation de cette solution colloïdale correspond à une étape cruciale du procédé puisque elle correspond à un

³⁵ D.C. Bradley, R.C. Mehrotra, P.D. Gaur, *Metal Alkoxides*, Academic Press, **1978**.

³⁶ R. Corriu et T. A. Nguyen, *Chimie moléculaire, sol-gel et nanomatériaux* (Editions Ecole Polytechnique, **2008**).

vieillessement du sol durant lequel la viscosité augmente. La deuxième étape est la transformation du sol en gel (Figure I. 10).³⁶ Appelée transition sol-gel, cette étape correspond à une réaction chimique s’effectuant à la surface des colloïdes. La rapidité de la gélification s’explique par le fait qu’il suffit de quelques liaisons chimiques entre colloïdes volumineux, dont la surface est couverte de liaisons Si-OH (ou Si-OR), pour obtenir un réseau solide à grandes mailles capables de retenir tout le solvant et d’occuper tout l’espace.

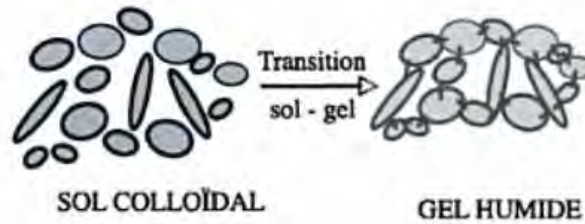


Figure I. 10 - Schématisation de la transition sol-gel

La dernière étape aboutit à un xérogel par évolution du gel en solide qui présente une granulométrie et une porosité stabilisées. Notons que les conditions de séchage influent aussi sur la texture du matériau. Examinons maintenant les réactions chimiques qui régissent le procédé sol-gel. Nous prendrons l’exemple d’un organoalkoxysilane $R'_nSi(OR)_{(4-n)}$ ou R' correspond à une fonction organique non hydrolysable.

2.2. Réactions chimiques du procédé sol-gel

Ce procédé fait intervenir deux types de réactions chimiques : l’hydrolyse et la condensation des précurseurs.^{31,32,35}

2.2.1. L’hydrolyse

Il s’agit d’une attaque nucléophile de l’eau sur un métal électropositif qui conduit à la formation de groupements silanol Si-OH libérant une ou plusieurs molécules d’alcool ROH (Schéma I. 1).

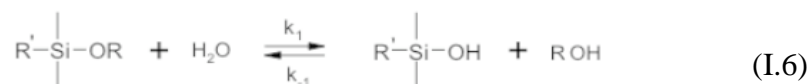


Schéma I. 1-Réaction de l’hydrolyse d’un organoalkoxysilane $R'_nSi(OR')_{(4-n)}$.

2.2.2. La condensation

La condensation a lieu seulement après initiation de l'hydrolyse et donc formation de groupements silanol. Les réactions de condensation vont former un pont « oxométallique » (M-O-M), ici un pont siloxane Si-O-Si. Deux réactions sont possibles et sont présentées ci-dessous : l'oxolation et l'alkoxolation (Schéma I. 2).

- *L'oxolation* : deux alkoxydes métalliques partiellement hydrolysés réagissent pour former une liaison siloxane Si-O-Si et de l'eau.

- *L'alkoxolation* : un alkoxyde métallique hydrolysé réagit avec un autre non hydrolysé formant comme précédemment une liaison siloxane et un alcool.

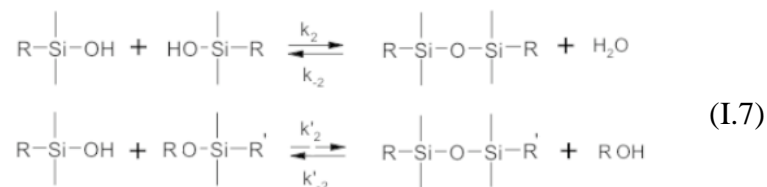


Schéma I. 2 – Réactions d'oxolation et d'alkoxolation d'un organalkoxysilane $\text{R}'_n\text{Si}(\text{OR})_{(4-n)}$

2.3. Facteurs réactionnels

Afin de déplacer l'équilibre de la réaction, les réactions d'hydrolyse et de condensation peuvent être modifiées en fonction de différents paramètres tels que : la concentration des précurseurs, la température, le choix des solvants, les catalyseurs et le pH du sol.

- *La nature et la concentration des précurseurs*

L'alkoxyde choisi et sa concentration³⁷ sont les premiers paramètres à considérer. Ce choix se fait en fonction de la réactivité de l'alkoxyde et du produit que l'on veut élaborer. Par exemple les alkoxydes de silicium sont connus pour leur faible réactivité vis-à-vis de l'eau.³⁸ La concentration influence la condensation, un milieu dilué donnera moins de condensation.

³⁷ Y. Kagaruma, *Physical Review B* 38, 14, **1988**, 9797.

³⁸ P. Audebert et F. Miomandre, Procédé de polymérisation, *Techniques de l'Ingénieur*, J5820, **2005**.

- *La température*

Elle intervient dans toute réaction chimique, et elle a une influence sur les vitesses d'hydrolyse et de condensation dès la préparation du sol puis pendant le vieillissement ou le stockage du celui-ci. En général, plus elle est élevée, plus les réactions sont rapides.

- *Le solvant*

Les alkoxydes métalliques sont en général peu ou pas solubles dans l'eau.³⁹ Les réactions sont donc très souvent réalisées dans un mélange alcoolique ou hydro-alcoolique. On utilise généralement l'alcool correspondant au groupement -OR de l'alkoxysilane, ceci afin d'éviter d'éventuels échanges entre les différents substituants R. Le sol initial est donc généralement une solution alcoolique. Le choix du solvant est également dicté par des impératifs de procédé (facilité de séchage, intégrité du matériau final, toxicité éventuelle ou de contraintes environnementales telles que l'émission de composés organiques volatils).

- *Catalyseurs et pH*

Les catalyseurs des réactions d'hydrolyse et de condensation sont de trois sortes :

- Acides (HCl, H₂SO₄, HNO₃,...)
- Bases (NH₄OH, NaOH,...)
- Ions fluorure (HF, NH₄F,...)

Le choix du catalyseur^{40,41,42} est important car il accélère les réactions d'hydrolyse et de condensation de différentes manières. Cela se traduit au final par des vitesses de gélification du milieu différentes. De même la morphologie du matériau final sera spécifique aux conditions de synthèse utilisées. En effet, le pH va jouer un rôle important dans l'évolution des réactions : les ions H₃O⁺ et OH⁻ n'ont pas la même influence sur les deux types de réaction. H₃O⁺ facilite la substitution des groupes OR et donc l'hydrolyse, tandis que l'ion OH⁻ privilégie la formation de siloxane Si-O-Si par condensation. De manière générale, les évolutions des vitesses relatives d'hydrolyse et de condensation sont schématisées sur le diagramme de la Figure I. 11 obtenu avec le tétraéthoxysilane (TEOS).³² On notera cependant que celles-ci dépendent fortement de la nature du précurseur.

³⁹ D. Gallagher and T.A. Ring, *Chimia* 43, **1989**, 298-304.

⁴⁰ C. J. Brinker, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 100, **1988**, 31-50.

⁴¹ F. D. Osterholz and E. R. Pohl, (**1992**) K. L. Mittal, Utrecht, 119-141.

⁴² E. J. A. Pope et J. D. Mackenzie, *Journal of Non-Crystalline Solids* 87, 1-2, **1986**, 185-198.

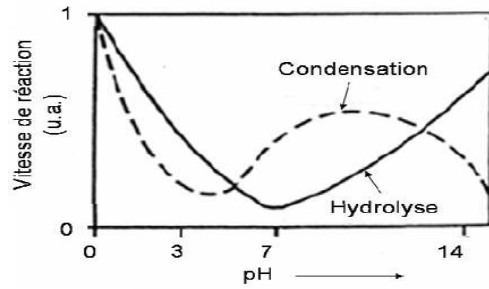


Figure I. 11-Vitesses des réactions d'hydrolyse et de condensation en fonction du pH dans le cas du TEOS

La Figure I. 12 schématise les différentes structures obtenues en fonction du pH de différents sols déposés un substrat quelconque.³⁹

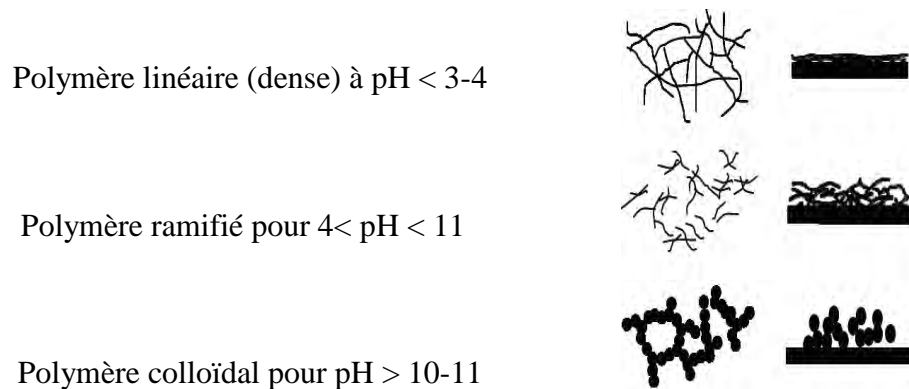


Figure I. 12 - Schéma des différentes structures sol-gel obtenues en fonction du pH

Pour des pH très acides ($\text{pH} < 3-4$), la vitesse de condensation est inférieure à la vitesse d'hydrolyse, générant ainsi plutôt des polymères linéaires. Après séchage, un réseau dense sera obtenu. Par contre, pour les sols préparés à un pH compris entre 4 et 11, la vitesse de la réaction de condensation est supérieure à celle de la réaction d'hydrolyse. Ce phénomène entraîne la formation de polymères plus interconnectés. La structure de la couche obtenue est plus « ouverte » puisque la réticulation tridimensionnelle des chaînes polymères à base de silicium s'oppose à la densification lors du séchage. En milieu très basique ($\text{pH} > 10-11$), les particules colloïdales s'agrègent et permettent d'obtenir un polymère colloïdal.

Ces différents paramètres permettent d'obtenir plusieurs morphologies de matériaux comme le suggère la figure précédente. Les cinétiques relatives de l'hydrolyse et de la condensation, responsables de la croissance des amas polymériques qui engendrent le réseau, vont imposer les caractéristiques du gel obtenu. Seules quelques caractéristiques pourront être modifiées au cours des étapes du post traitement (dépôt, séchage, recuit).

2.4. Mise en forme des sols

Le procédé sol-gel permet de réaliser plusieurs types de matériaux selon la technique de mise en forme utilisée. Il est possible d'obtenir des poudres, des fibres, des monolithes ou encore des revêtements sur substrat plan. Au cours du dépôt sol-gel sur un métal, il se crée des liaisons de Van der Waals fortes entre le réseau sol-gel et le métal. Le séchage réalisé après le dépôt permet d'obtenir des liaisons covalentes stables (Métal-O-Si) ce qui permet l'adhésion du revêtement sur le métal (Figure I. 13).⁴³ Le revêtement peut alors être assimilé à une barrière physique qui protège le métal de toute agression (oxydation, corrosion...).

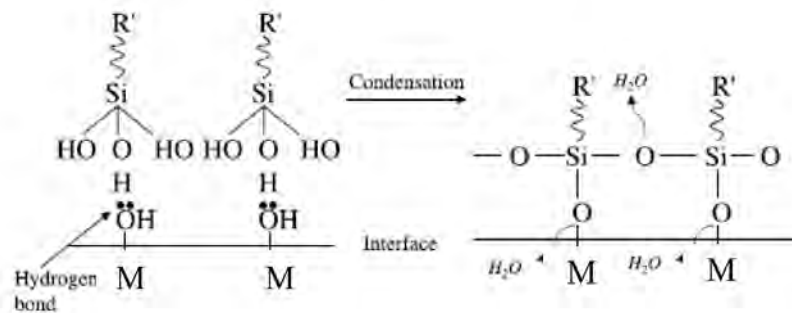


Figure I. 13 - Schéma simplifié des réactions se produisant à l'interface entre le sol d'un organoalkoxysilane et la surface pré-traitée d'un métal

Il existe plusieurs techniques de dépôt pour obtenir les revêtements dont, les plus utilisées sont illustrées sur la Figure I. 14 :

- **La centrifugation (spin coating)** du sol sur le substrat,
- **La pulvérisation (spray coating)** du sol sur le substrat,
- **Le trempage-retrait (dip coating)**, il s'agit de l'immersion du substrat dans le sol suivi du retrait de celui-ci à vitesse contrôlée. C'est cette technique qui sera employée dans la suite de ce travail.

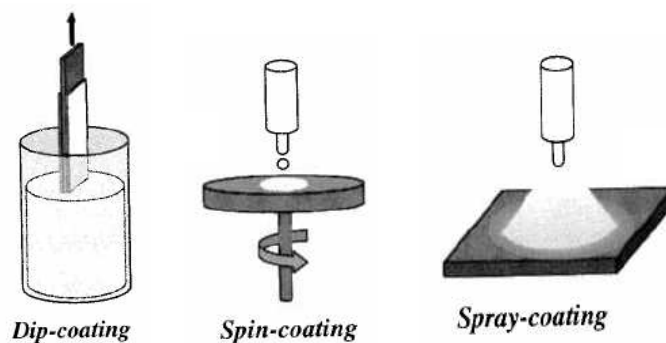


Figure I. 14 - Différentes techniques de dépôt

⁴³ M.L. Zheludkevich, I.M. Salvado, et M.G.S. Ferreira, *Journal of Materials Chemistry* 15, 48, **2005**, 5099-5111.

- *Le trempage-retrait (dip-coating)*

Au cours du retrait les colloïdes micrométriques du sol se concentrent suite à l'évaporation du solvant et à l'écoulement gravitationnel, ils s'agrègent puis forment un gel comme décrit sur la Figure I. 15.⁴⁴ Les caractéristiques du revêtement (porosité et épaisseur) dépendent alors de la composition du sol, de ses caractéristiques physico-chimiques (notamment de sa viscosité), des paramètres du trempage-retrait et du séchage.

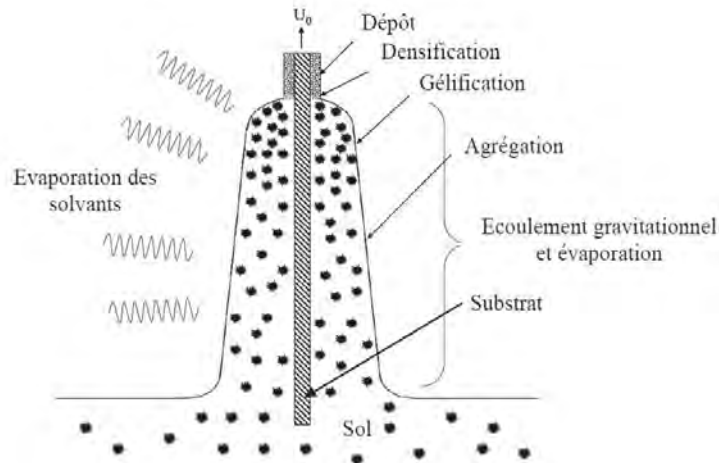


Figure I. 15 - Trempage-retrait d'un substrat dans un sol

Les phénomènes physiques impliqués lors d'un dépôt par le trempage-retrait ont été étudiés par Brinker et Scherer³² et sont représentés sur la Figure I. 16. Lors de son retrait, le substrat entraîne une partie du sol sous forme d'un fluide qui se scinde en deux à l'approche du ménisque. La partie située à son voisinage immédiat est entraînée dans son ascension, tandis que l'autre partie retourne dans le récipient. L'intersection du ménisque avec la surface séparant les deux parties définit une ligne de stagnation traduisant l'équilibre entre l'entraînement visqueux et la pesanteur. La position de cette ligne détermine l'épaisseur du film déposé. Quatre forces principales régissent l'équilibre du point de stagnation (S) :

- la force d'entraînement (ou force visqueuse) d'une couche superficielle de liquide par le substrat qui est proportionnelle à la viscosité η du sol et à la vitesse de retrait U .
- la force de pesanteur proportionnelle à la densité ρ du sol.
- la résultante des forces de tension superficielle γ dans la partie concave du ménisque.
- le gradient de tension superficielle.

⁴⁴ C.J. Brinker, A.L. Hurd, *Journal of Physique III*, 4, 1994, 1231-1242.

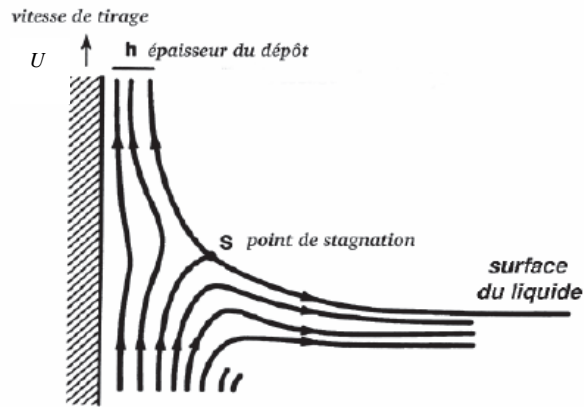


Figure I. 16 - Aspect physique de dépôt par trempage-retrait

Lorsque la viscosité du sol et la vitesse de retrait sont assez élevées pour réduire l'effet de la courbure du ménisque, l'épaisseur h de la couche résulte de l'équilibre entre la force de pesanteur et la force visqueuse et s'exprime par la relation (A) :

$$h = C\eta \left(\frac{U}{\rho g} \right)^{1/2} \quad (A)$$

C représente une constante égale à 0,8 pour les liquides newtoniens.⁴⁵

Dans le cas des dépôts sol-gel, les vitesses de retrait sont relativement lentes et n'autorisent pas cette approximation. On utilise alors la loi de Landau et Levich⁴⁶ relative à un substrat plan sorti perpendiculairement au bain (relation (B))

$$h = \frac{0,94(\eta U)^{2/3}}{(\rho g)^{1/2} \gamma^{1/6}} \quad (B)$$

γ est la tension superficielle et g est l'accélération de la pesanteur.

Les principaux paramètres qui affectent l'épaisseur du dépôt par ce procédé sont : la viscosité de la solution et la vitesse de retrait. L'épaisseur du film s'accroît avec l'augmentation de ces derniers. Outre les paramètres cités précédemment, des conditions techniques, telles que la régularité du tirage ou l'inclinaison du substrat, peuvent influencer dans des proportions plus ou moins importantes l'épaisseur des dépôts.⁴⁷

⁴⁵ R.P. Spiers, C.V. Subaraman, W.L. Wilkinson, *Chemical Engineering Sciences* 29, 1974, 389.

⁴⁶ L.D. Landau et Levich, *Acta physicochimica URSS*, 17, 1942, 42.

⁴⁷ H.K. Pulker, *Coating on glass*, Elsevier New York, 1984.

Le procédé sol-gel (voie alkoxyde) présente plusieurs points forts^{31,32,43} intéressants pour l'objectif visé qui est de trouver un traitement de surface alternatif aux protection actuelles contenant du Cr(VI) :

- préparation de sols très homogènes et de très grande pureté dont la composition est contrôlée,
- bonne adhérence aux substrats et épaisseurs contrôlables,
- réalisation des dépôts à températures peu élevées par rapport a celles des céramiques,
- transfert industriel du procédé tout à fait envisageable,
- dépôt compatible sur la plupart des substrats métalliques (aluminium, titane, aciers inoxydables, zinc,...) et les composites.

3) Revêtements anticorrosion élaborés par voie sol-gel

Après avoir présenté le procède sol-gel, je vais faire un point dans les paragraphes suivants des revêtements sans Cr(VI) obtenus par voie sol-gel pour la protection contre la corrosion de substrats métalliques. Plus précisément, les études qui visent à protéger des alliages d'aluminium et en particulier l'AA2024 seront présentées. Les revêtements ont pour but de protéger le substrat métallique, mettant en œuvre l'utilisation de différents précurseurs, inorganiques ou mélangeant des réactifs organiques et inorganiques, des inhibiteurs de corrosion ou encore des nanoréservoirs qui permettent de libérer les inhibiteurs de corrosion plus tardivement durant les attaques des milieux corrosifs.

Les revêtements peuvent apporter des protections de plusieurs types, passive et/ou active (Figure I. 17). La protection passive est assurée par le réseau inorganique ou hybride organique-inorganique formé par la matrice sol-gel agissant comme une barrière qui empêche les éléments réactifs d'initier la corrosion du substrat. Cependant, celle-ci ne reste efficace que si la couche n'est pas attaquée. Une protection active *via* l'introduction d'inhibiteurs de corrosion est nécessaire pour permettre de limiter les phénomènes de corrosion, lorsque le revêtement est altéré et/ou que le substrat est mis à nu.

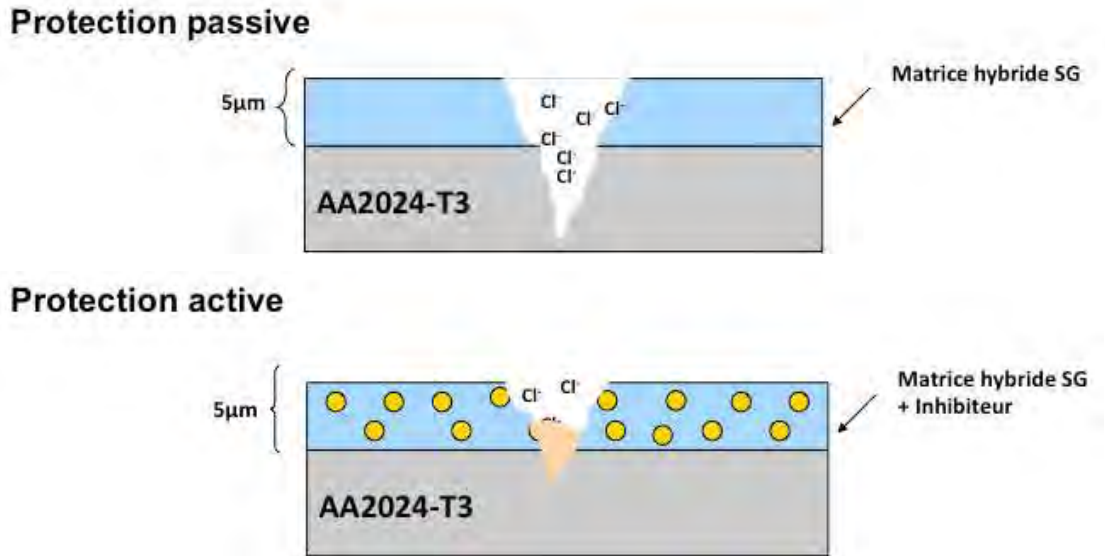


Figure I. 17 Schématisation des protections passive et active en milieu corrosif (NaCl) après corrosion

3.1. Protection passive

3.1.1. Revêtements inorganiques

Dans le cadre de l'élaboration de dépôts anticorrosion, les premiers revêtements développés par voie sol-gel ont été réalisés uniquement avec des précurseurs inorganiques. Kato⁴⁸ *et al.* ont travaillé sur des dépôts à base de tétraéthoxysilane $\text{Si}(\text{OEt})_4$ (TEOS) réalisant ainsi des revêtements fins de SiO_2 sur de l'aluminium pur traité à des températures supérieures à 250°C . Ces revêtements dont la dureté est importante ont permis d'améliorer les résistances à la corrosion de l'aluminium. Cependant les limites de ces revêtements sont la présence de micro-fissures et d'une porosité résiduelle qui varie en fonction des taux d'hydrolyse et de l'utilisation ou non de catalyseur.⁴⁹ Les précurseurs purement inorganiques utilisés sont généralement le TEOS ou tétraméthoxysilane $\text{Si}(\text{OMe})_4$ TMOS, ils permettent de former le réseau inorganique de siloxane Si-O-Si.

3.1.2. Revêtements hybrides organique-inorganique

Schmidt *et al.* ont montré qu'il était possible de réduire les problèmes de porosités et de fissuration en introduisant, dans les sols purement inorganiques précédemment décrits, une

⁴⁸ K. Kato, *Journal of Materials Science* 27, 6, **1992**, 1445-1448 ; K. Kato, *Journal of Materials Science* 28, 15, **1993**, 4033-4036.

⁴⁹ R.L. Twite et G.P. Bierwagen, *Progress in Organic Coatings* 33, 2, **1998**, 91-100.

espèce organique.⁵⁰⁻⁵³ En effet, il est possible d'introduire des organoalkoxysilanes dont la formule générique est $R'_n\text{Si}(\text{OR})_{(4-n)}$. Ces nouveaux matériaux ont été nommés ORMOSIL (ORganically MODified SILica)^{50, 51, 52} et/ou ORMOCER[®] (ORganically MODified CERamics).⁵³

Chen *et al.*⁵⁴ ont montré l'influence positive des précurseurs organiques comme par exemple le 3-glycidoxypropyltriméthoxysilane (GPTMS), sur les propriétés anticorrosion des revêtements. En effet, si les propriétés d'adhésion sur le métal, caractéristiques des revêtements, sont combinées aux propriétés de flexibilité et de densité des polymères organiques, il est possible d'obtenir des revêtements couvrants, limitant les contraintes internes et qui présentent donc une moins grande aptitude à la fissuration.⁵³ De plus la partie organique, qui va se trouver engagée dans le réseau, va permettre de contrôler l'état de condensation du réseau inorganique (Si-O-Si). En effet, la présence sur l'atome de silicium d'un groupement alkyl (R) va réduire les possibilités de condensation et donc par conséquent retarder le moment de la gélification.⁵⁵

Les organoalkoxysilanes les plus employés dans le domaine de la protection contre la corrosion des alliages d'aluminium sont représentés sur la (Figure I. 18) :

- le 3-glycidoxypropyltriméthoxysilane (GPTMS) qui possède un groupement époxyde^{54,55,56,57,58,59, 60,61,62}
- le 3-(triméthoxysilyl)propylméthacrylate (MAP) pour le groupement méthacrylique^{62,63,64,65}
- le vinyltriméthoxysilane (VTMOS) pour le groupement vinyle.^{62,63,64}

⁵⁰ H. Schmidt, *Journal of Non-Crystalline Solids* 73, 1-3, **1985**, 681-691.

⁵¹ D. Ravaine *et al.*, *Journal of Non-Crystalline Solids* 82, 1-3, **1986**, 210-219.

⁵² C.Y. Li *et al.*, *Proceedings of SPIE* 1758, 1, **1992**, 410-419.

⁵³ R. Nass *et al.*, *Journal of Non-Crystalline Solids* 121,1-3, **1990**, 370-374.

⁵⁴ Y.Chen, L. Jin, et Y.Xie, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 13, 1, **1998**, 735-738.

⁵⁵ T.L. Metroke, O. Kachurina, et E.T. Knobbe, *Progress in Organic Coatings* 44, 4, **2002**, 295-305.

⁵⁶ T.L. Metroke, R.L. Parkhill et E.T. Knobbe, *Progress in Organic Coatings* 41, 4, **2001**, 233-238.

⁵⁷ T.L. Metroke, O. Kachurina, et E.T. Knobbe, *Progress in Organic Coatings* 44, 3, **2002**, 185-199.

⁵⁸ M.S. Donley *et al.*, *Progress in Organic Coatings* 47, 3-4, **2003**, 401-415.

⁵⁹ N.N. Voevodin *et al.*, *Progress in Organic Coatings* 47, 3-4, **2003**, 416-423.

⁶⁰ M.S. Donley, V.N. Balbyshev, et N.N. Voevodin, *Progress in Organic Coatings* 52, 1, **2005**, 34-38.

⁶¹ N.N.Voevodin, J. W. Kurdziel, et R. Mantz, *Surface and Coatings Technology* 201, 3-4, **2006**, 1080-1084.

⁶² D. Wang et G. P. Bierwagen, *Progress in Organic Coatings* 64, 4, **2009**, 327-338.

⁶³ T.L. Metroke et A. Apblett, *Progress in Organic Coatings* 51, 1, **2004**, 36-46.

⁶⁴ T.L. Metroke, J.S.Gandhi, et A. Apblett, *Progress in Organic Coatings* 50, 4, **2004**, 231-246.

⁶⁵ N.C. Rosero-Navarro *et al.*, *Surface and Coatings Technology* 203, 13, **2009**, 1897-1903.

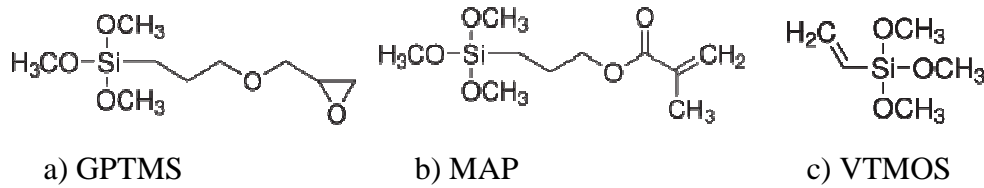


Figure I. 18 - Formules développées des organosilanes GPTMS (a), MAP (b) et VTMS (c)

Le GPTMS est l'organoalkoxysilane le plus cité dans la bibliographie dans ce domaine, car ce précurseur à un double rôle, il accroît la polymérisation du réseau, mais aussi facilite l'adhérence au substrat à protéger et à la couche supérieure de peinture de part la présence d'un cycle époxyde. Les équipes de Metroke, Voevoedin, Donley *et al.*⁵⁵⁻⁶¹ sont les premières à avoir appliqué des ORMOSIL (ORganically MODified SILica) sur des substrats d'alliage d'aluminium, plus précisément sur les alliages AA2024-T3, pour remplacer des accroches de peinture contenant du Cr(VI) (OAC ou Alodine®). Leurs sols sont élaborés à partir des mélanges GPTMS/TEOS ou GPTMS/TMOS. Les résultats sont très encourageants, puisqu'ils présentent des performances anticorrosion supérieures à 168 h lors du test BSN pour des revêtements réalisés soit par trempage-retrait, soit par pulvérisation. Ces performances sont comparables à celle des couches de conversion telle que l'Alodine®. Ces mêmes auteurs montrent que les tenues en corrosion des dépôts sol-gel en question recouverts de couches supplémentaires de peinture chromatee (primaire + finition) supportent aisément les 2000 heures exigées par le cahier des charges imposé par les industriels (surface peintes). L'application des sols, par trempage-retrait semble, d'après les auteurs, plus adéquats que la pulvérisation pour ce type de formulation (homogénéités des revêtements et performances anticorrosion).⁵⁸

Dans la bibliographie, les performances au test du BSN sont parfois couplées à des analyses électrochimiques telles que la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). Cette technique spectroscopique permet d'obtenir des informations sur la perméabilité d'un matériau (dépôt) vis-à-vis de la diffusion des espèces agressives de l'électrolyte. Elle permet également par des simulations de circuits électriques de connaître les performances électriques d'un système de protection, c'est à dire les résistivités et les capacités des revêtements et des oxydes qui se forment à l'interface (substrat/dépôt). Ces auteurs ont approfondi la caractérisation du réseau hybride des ORMOSIL par des techniques de caractérisation telle que la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) à l'état solide. Ils ont montré à l'aide de la RMN du silicium ²⁹Si qu'il est possible de réaliser *in-situ* des nanoparticules de silice dans le réseau hybride lorsque le sol est préparé à l'aide d'un

mélange GPTMS/TEOS ou GPTMS/TMOS. Ils ont aussi déterminé par la RMN du carbone ^{13}C que l'ouverture du cycle époxyde du GPTMS est plus ou moins favorisée en fonction des concentrations des précurseurs et des taux d'hydrolyse utilisés.^{60,61}

La composition des sols hybrides peut être plus complexe et des auteurs ont proposé des formulations très nombreuses et variées en introduisant notamment de nouveaux précurseurs métalliques différents des alkoxydes de silicium.^{66,67,49,68,69,70} Pozniak *et al.*⁶⁸ ou encore Osborne *et al.*^{69,70} ont réalisé par exemple des dépôts sur l'alliage AA2024 à l'aide d'un sol constitué de GPTMS et le tétrapropoxyde de zirconium (TPOZ). Ce sol commercialisé sous le nom de Boegel[®], déjà utilisé dans le secteur aéronautique, a pour objectif principal est de remplacer des couches d'accroche de peinture (OAC ou Alodine[®]).⁶⁹ Cette formulation permet de réaliser un revêtement hybride fin (< 1 μm) avec un réseau inorganique contenant des liaisons covalentes Si-O-Si et Si-O-Zr et un réseau organique incluant des fonctions époxydes du GPTMS comme l'indique la Figure I. 19.

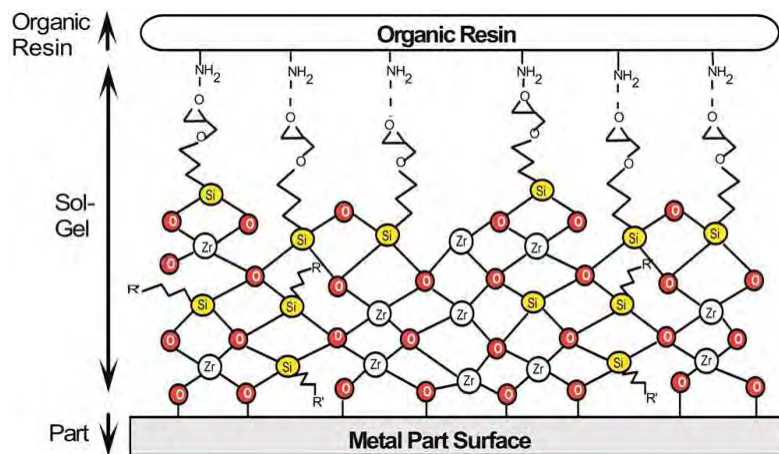


Figure I. 19 - Représentation du Boegel déposé sur un substrat métallique

Les performances anticorrosion d'un système complet, à savoir dépôt de Boegel[®] + primaire de peinture, après 2000 h d'exposition au BSN sont comparées à celles d'un système actuel (Alodine + primaire de peinture) sur la Figure I. 20. Les résultats montrent que l'Alodine peut être remplacée par ce Boegel sans détériorer les propriétés anticorrosion du système de protection complet. Cependant, il faut noter que ce primaire de peinture contient,

⁶⁶ P.C. Innocenzi *et al.*, *Journal of the European Ceramic Society* 10, 6, **1992**, 431-436.

⁶⁷ M. Guglielmi, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 8, 1, **1997**, 443-449.

⁶⁸ S.K. Poznyak *et al.*, *Progress in Organic Coatings* 62, 2, **2008**, 226-235.

⁶⁹ J. H. Osborne *et al.*, *Progress in Organic Coatings* 41, 4, **2001**, 217-225.

⁷⁰ K.Y. Blohowiak, J. H. Osborne, et J. E. Seebergh, (Warrendale, PA: SAE International, **2009**).

tout comme l'Alodine, du Cr(VI) sous la forme de dichromate de strontium. C'est sans doute la présence de ce réactif qui permet de protéger la blessure de la corrosion comme observé sur les clichés de la Figure I. 20.

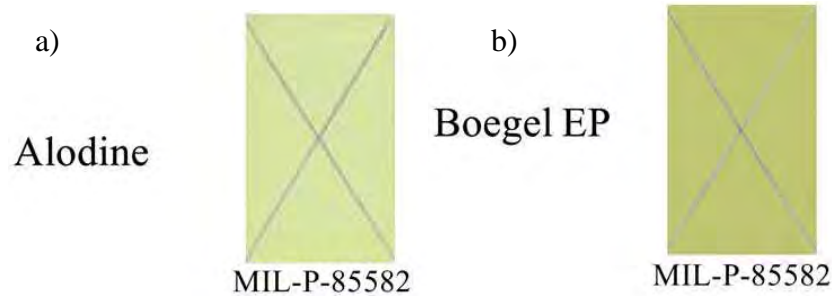


Figure I. 20 - Comparaison des systèmes blessés (forme de X) Alodine + primaire de peinture chromaté MIL-P-85582 (a) et Boegel + primaire de peinture chromaté MIL-P-85582 (b) sur AA2024 après 2000 h de BSN

3.2. Protection active : introduction d'un inhibiteur de corrosion

Les premiers résultats sur les revêtements élaborés par voie sol-gel et déposés sur AA2024 ont montré que ce procédé est prometteur, car il permet d'obtenir un revêtement hybride uniforme créant ainsi une protection dite passive (effet barrière) qui résiste 168 h au test du BSN. Toutefois, ces performances ne sont pas suffisantes, il faut donc envisager d'introduire un inhibiteur de corrosion de façon à réaliser une protection dite active.

3.2.1. Les inhibiteurs de corrosion : 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 de corrosion est une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration »⁷¹

Selon la norme ISO 8044, un inhibiteur est « une substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration choisie pour son efficacité ; celle-ci entraîne une diminution de la vitesse de corrosion du métal sans modifier de manière significative la concentration d'aucun agent corrosif contenu dans le milieu agressif »⁷²

⁷¹ NACE Glossary of Corrosion Terms, *Materials Protection* 4, 1, 1965, 79-80.

⁷² C. Fiaud, C. Lemaitre et N. Pébère, *Corrosion et anticorrosion*, chapitre 13 (Lavoisier, Paris, 2002).

Il n'existe pas un mode d'action unique mais on peut déterminer deux types de comportements :

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

Les inhibiteurs peuvent être classés de différentes façons. D'un point de vue électrochimique, un inhibiteur à caractère anodique ou cathodique agira préférentiellement sur la réactivité anodique ou cathodique du matériau. De la même manière, un inhibiteur à caractère mixte agira sur les réactivités cathodique et anodique. Les mécanismes d'action des inhibiteurs peuvent être différents selon la nature chimique de la molécule inhibitrice et les conditions expérimentales.

3.2.2. Les principaux inhibiteurs de corrosion de l'aluminium et de ses alliages

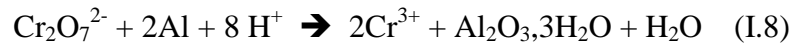
Les inhibiteurs actuels pour la protection des métaux sont essentiellement composés de Cr(VI), ce sont donc des inhibiteurs inorganiques. Leurs caractères CMR obligent les industriels à remplacer ces chromates par d'autres inhibiteurs moins dangereux.

- *Inhibiteur actuel : l'ion bichromate $Cr_2O_7^{2-}$*

L'ion bichromate $Cr_2O_7^{2-}$ est un oxoanion de chrome(VI) très utilisé, depuis des décennies, comme inhibiteur de corrosion pour la protection de métaux dans le secteur des traitements de surface. Il est connu pour être très performant pour la protection des alliages d'aluminium, vis-à-vis desquels ils possèdent un fort pouvoir oxydant.⁷³ Breslin *et al.* ont étudié l'efficacité de $Na_2Cr_2O_7$ (concentration $< 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$) sur l'aluminium pur dans des solutions corrosives contenant différentes concentrations en NaCl ($0,05\text{-}2 \text{ mol.L}^{-1}$) comme solution corrosive. Les études ont montré que les ions $Cr_2O_7^{2-}$ améliorent nettement les résistances à la corrosion par piqûres du matériau, en déplaçant le potentiel de piqûration vers des potentiels plus élevés (-

⁷³ C.B. Breslin, G. Treacy, et W.M. Carroll, *Corrosion Science* 36, 7, **1994**, 1143-1154.

800mV à - 450mV lorsque la teneur en chromate est très élevée et dans un milieu peu corrosif en NaCl (0,05 mol.L⁻¹). Le mécanisme de passivation s'explique par une adsorption préalable des ions et un processus d'oxydation-réduction dans lequel la réduction de l'anion passivant se fait au niveau des défauts localisés sur la surface de la couche d'oxydes hydratés, selon la réaction (I.8) :



Ce phénomène favorise la formation d'une nouvelle couche d'alumine qui incorpore des oxydes de chrome très protecteurs. La compétition entre l'adsorption des espèces agressives (chlorure) et des espèces passivantes ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) est un facteur non négligeable sur l'efficacité de l'inhibiteur.⁷⁴ Ce mécanisme d'oxydo-réduction entre l'aluminium et le chrome est caractéristique de l'effet auto-cicatrisant des couches de conversion chromatées.

Les ions chromates sont également présents dans les couches d'OAC. Ce type d'oxydation anodique est l'une des plus anciennes et reste la plus utilisée aujourd'hui. Le procédé Bengough-Stuart,⁷⁵ mettant en œuvre l'immersion dans un bain d'acide chromique date de 1923. Enfin, un post-traitement de colmatage de la porosité anodique est souvent effectué dans un bain contenant du bichromate potassium pour apporter des propriétés anticorrosion supplémentaires. L'OAC colmatée au Cr(VI) est considérée comme étant la couche protectrice la plus efficace et la plus répandue dans le domaine du traitement de surface des pièces destinées à l'aéronautique, notamment des alliages à hautes caractéristiques mécaniques, tels que les alliages d'aluminium des séries 2XXX et 7XXX. Ces couches peuvent supporter 500 h au test du BSN sans présenter de traces de corrosion.

- *Autres Inhibiteurs : remplacement du Cr(VI)*

Les autres oxoanions du groupe 6 tels que les tungstates, les molybdates, et les vanadates (groupe 5) ont été utilisés comme inhibiteurs en remplacement du Cr(VI). Les deux premiers sont surtout utilisés et connus pour la protection des aciers.^{76,77} Par contre, des auteurs ont clairement montré que l'efficacité des tungstates et des molybdates était bien inférieure à celle des chromates dans le cas de la protection d'alliages d'aluminium.⁷³ Concernant l'utilisation des ions vanadates en tant qu'inhibiteurs, Iannuzzi *et al.*⁷⁸ ont obtenu

⁷⁴ E. McCafferty, *Journal of The Electrochemical Society* 137, 12, **1990**, 3731-3737.

⁷⁵ G.D. Bengough, J.M. Stuart, *British Patent*, 223,994, **1923**.

⁷⁶ G.O Ilevbare et G.T Burstein, *Corrosion Science* 45, 7, **2003**, 1545-1569.

⁷⁷ C.R. Alentejano et I. V. Aoki, *Electrochimica Acta* 49, n° 17-18, **2004**, 2779-2785.

⁷⁸ M. Iannuzzi, T. Young et G. S. Frankel, *Journal of Electrochemical Society* 153, 12, **2006**, B533-B541.

des performances semblables à celle des chromates, sur des alliages de la série 2XXX selon les valeurs de pH, le pH basique étant plus favorable. L'aptitude des ions vanadate à inhiber la réduction du dioxygène est presque équivalente à celle des ions $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

Les inhibiteurs organiques sont également de bons candidats pour remplacer le Cr(VI).^{79,80,81,82,83} Lamaka⁸³ *et al.* ont montré par SIE que lorsque la 8-hydroxyquinoléine (8HQ) et le salicylaldoxime sont directement introduits dans la solution corrosive, une couche de passivation se forme sur le substrat d'AA2024 et le protège de la corrosion dans l'électrolyte corrosif ($\text{NaCl} : 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$). Ce phénomène est observé sur la représentation de Bode par l'augmentation du module de l'impédance à basse fréquence (0,01 Hz). Ces inhibiteurs sont des hétérocycles insaturés à 5 ou 6 chaînons, ils présentent différents centres actifs (O, N, S...) qui sont susceptibles d'échanger des électrons avec le métal, de former un complexe et d'apporter une protection anodique ou cathodique. De manière générale, ces composés s'adsorbent facilement à la surface des métaux. Cependant ils ont une mauvaise résistance aux UV et aux contraintes thermiques. De plus, ils sont pour la plupart toxiques donc susceptibles d'amener une toxicité au système de protection.

Depuis une vingtaine d'année, de nombreuses études montrent que les terres rares, plus particulièrement les lanthanides, constituent une alternative possible à l'utilisation des Cr(VI).^{81,83,84,85,86,87} Les lanthanides rassemblent les métaux de la 6^{ème} période du tableau périodique, de numéro atomique $Z = 57$ à 71 , auxquels s'ajoutent l'yttrium ${}_{39}\text{Y}$ et le scandium ${}_{21}\text{Sc}$. Ils ne sont pas toxiques, ils sont relativement abondant et peu coûteux.^{88,89} Les lanthanides sont connus pour leur grande affinité avec l'oxygène et ce phénomène est traduit par une grande stabilité de la liaison chimique Ln-O.^{90,91} Cette propriété les rapproche fortement des composés à base de chrome.

⁷⁹ L. Garrigues, N. Pebere, et F. Dabosi, *Electrochimica Acta* 41, 7-8, **1996**, 1209-1215.

⁸⁰ A Nagiub et F Mansfeld, *Corrosion Science* 43, 11, **2001**, 2147-2171.

⁸¹ A.N. Khramov *et al.*, *Thin Solid Films* 447-448, 30, **2004**, 549-557.

⁸² M.L. Zheludkevich *et al.*, *Corrosion Science* 47, 12, **2005**, 3368-3383.

⁸³ S.V. Lamaka *et al.*, *Electrochimica Acta* 52, 25, **2007**, 7231-7247.

⁸⁴ A.K. Mishra et R. Balasubramaniam, *Corrosion Science* 49, 3, **2007**, 1027-1044.

⁸⁵ A.K. Mishra et R. Balasubramaniam, *Materials Chemistry and Physics* 103, 2-3, **2007**, 385-393.

⁸⁶ M. Bethencourt *et al.*, *Corrosion Science* 40, 11, **1998**, 1803-1819.

⁸⁷ T.H. Muster *et al.*, *Surface and Interface Analysis* 42, 4, **2010**, 170-174.

⁸⁸ T.J. Haley *et al.*, *Journal of Pharmaceutical Sciences* 54, 4, **1965**, 643-645.

⁸⁹ M.A Arenas, A Conde, et J.J de Damborenea, *Corrosion Science* 44, 3, **2002**, 511-520.

⁹⁰ C.R. Helms et W. E. Spicer, *Applied Physics Letters* 21, 5, **1972**, 237-239.

⁹¹ A. Platau *et al.*, *Surface Science* 63, **1977**, 153-161.

Hinton, Arnott et Ryan^{92,93} sont les pionniers concernant l'étude des propriétés inhibitrices de corrosion des lanthanides sur plusieurs types de métaux (alliages d'aluminium séries 5000 et 7000, zinc ou aciers). Ils ont évalué par exemple les performances anticorrosion de plusieurs sels de terres rares (LaCl_3 , CeCl_3 , YCl_3 , $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Ce}(\text{CH}_3\text{COO})_3$) sur des alliages d'aluminium AA7075 (Al-Zn) en milieu corrosif contenant $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaCl. Ils ont montré que ces composés agissent en tant qu'inhibiteurs cathodiques, déplaçant le potentiel de corrosion vers des potentiels plus négatifs alors que le potentiel de piqure reste inchangé. Ils ont également mis en évidence l'influence de l'anion associé au cérium(III), l'acétate et le chlorure de cérium sont par exemple plus actifs que le sulfate de cérium. Ils ont également étudié l'influence du cation pour différents chlorures métalliques. Les résultats sont récapitulés sur la Figure I. 21 et montrent le degré d'efficacité contre la corrosion des alliages AA7075 lorsque 1000 ppm de chaque chlorure métallique sont dissous dans l'électrolyte corrosif. Ces résultats montrent que le cérium(III) est le plus prometteur pour la protection contre la corrosion d'un alliage d'aluminium AA7075.

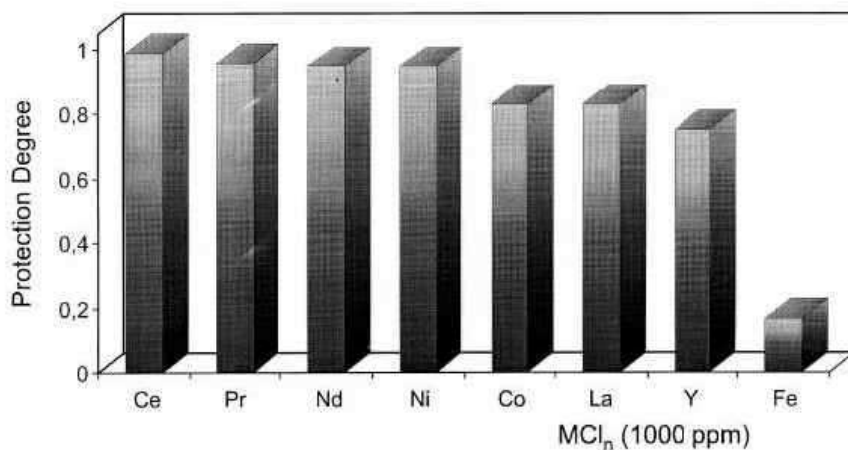


Figure I. 21 - Degré de protection obtenue par addition de 1000 ppm de différents chlorures métalliques sur AA7075 après 20 jours d'immersion en milieu NaCl ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$)

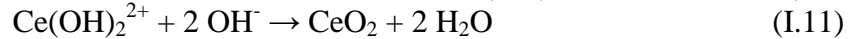
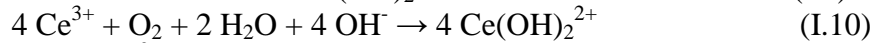
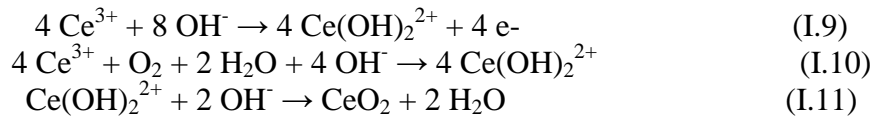
Hinton *et al.* ont montré par des analyses de surface (XPS) qu'après immersion dans une solution contenant du chlorure de cérium(III) la surface métallique comporte de nombreuses zones riches en cérium qui remplacent partiellement l'alumine.^{92,93} D'autres études effectuées par Aldykewicz *et al.*⁹⁴ ont montré un effet comparable des sels de lanthanides sur l'alliage d'aluminium 2024-T4 et les auteurs proposent un mécanisme d'inhibition à la corrosion pour ce type de précurseur métallique. Pour cela ils ont évalué

⁹² D.R. Arnott *et al.*, *Applications of Surface Science* 22–23, Part 1, **1985**, 236-251.

⁹³ B.R.W. Hinton, *Journal of Alloys and Compounds* 180, 1-2, **1992**, 15-25.

⁹⁴ A.J. Aldykewicz, *Journal of The Electrochemical Society* 143, 1, **1996**, 147-154.

l'influence de 4 mmol.L⁻¹ de CeCl₃ dans une solution corrosive contenant 12 mmol.L⁻¹ de NaCl sur le comportement de l'alliage d'aluminium AA2024-T4. Ils expliquent que les cathodes locales du matériau, telles que les particules intermétalliques plus nobles que la matrice, sont le siège des réactions de réduction de l'eau (I.1) et du dioxygène (I.2). Ces réactions augmentent l'alcalinité locale de la solution ce qui facilite la dissolution de l'alumine et la précipitation de l'hydroxyde de cérium Ce(OH)₃ à la surface de la cathode. L'hydroxyde précipite donc plus particulièrement à la surface des particules intermétalliques. C'est l'alcalinité prise en compte dans l'équation (I.9) ou la présence de dioxygène prise en compte dans l'équation (I.10) qui permet l'oxydation du Ce(III) en Ce(IV). L'étape suivante est la précipitation du composé insoluble CeO₂ et qui devient protecteur en limitant le transport du dioxygène vers le métal et diminuant la réaction de réduction du dioxygène (équation I.11).



Ce mécanisme a été confirmé par Davenport *et al.*^{94,95} qui mettent en évidence l'oxydation de la quasi-totalité du Ce(III) en Ce(IV) après plusieurs heures d'immersion donnant lieu à la formation de l'oxyde de cérium (CeO₂) sur du cuivre.

Compte tenu de ses propriétés anticorrosion, le cérium(III) a depuis été incorporé dans des sols le plus souvent sous forme de nitrates (Ce(NO₃)₃.6H₂O).^{96,97,98,99,100,101,102} Voevodin *et al.* ont démontré que le nitrate de cérium est plus performant que les ions molybdates ou vanadates lorsque l'inhibiteur de corrosion est incorporé dans le sol. En outre, leur étude a montré, à l'aide d'analyses électrochimiques (potentiodynamique), qu'une délamination du revêtement avait lieu lorsque l'inhibiteur est l'ion molybdate ou vanadate. Il est maintenant admis, et vérifié par SIE, que la présence de nitrate de cérium dans la matrice sol-gel augmente les résistivités des revêtements (R_{sol-gel} et R_{interface}), améliorant les propriétés barrière et les propriétés auto-réparatrices des revêtements.^{97,103} Les auteurs font l'hypothèse que dans le revêtement hybride le cérium migre vers l'interface substrat/revêtement et

⁹⁵ A.J. Davenport, H.S. Isaacs et M.W. Kendig, *Corrosion Science* 32, 5-6, **1991**, 653-663.

⁹⁶ N.N. Voevodin *et al.*, *Surface and Coatings Technology* 140, 1, **2001**, 24-28.

⁹⁷ M.L. Zheludkevich *et al.*, *Electrochimica Acta* 51, 2, **2005**, 208-217.

⁹⁸ X. Yue, L. Yingjie, et L. Sha, *Journal of Rare Earths* 25, 2, **2007**, 193-196.

⁹⁹ H. Hassannejad *et al.*, *Current Applied Physics* 10, 4, **2010**, 1022-1028.

¹⁰⁰ H. Shi, F. Liu, et E. Han, *Materials Chemistry and Physics* 124, 1, **2010**, 291-297.

¹⁰¹ N.C. Rosero-Navarro *et al.*, *Progress in Organic Coatings* 69, 2, **2010**, 167-174.

¹⁰² C.F. Malfatti *et al.*, *Materials and Corrosion*, **2011**, 62, 9999.

¹⁰³ K.A. Yasakau *et al.*, *Progress in Organic Coatings* 63, 3, **2008**, 352-361.

précipite sous forme d'oxyde-hydroxydes de cérium au point de corrosion et finalement peut colmater les défauts. Les réactions chimiques mises en jeu et le mode de protection active se rapprocheraient ainsi fortement du mode de fonctionnement des chlorures de cérium dissous dans une solution corrosive (NaCl) discuté précédemment. Cependant, des études faites au laboratoire CIRIMAT ont montré par (SIE) qu'il existait une concentration optimale en nitrate de cérium à ne pas dépasser au risque de détériorer les propriétés barrière des dépôts élaborés par voie sol-gel.^{102, 104} En effet, il a été observé dans notre équipe, que les propriétés anticorrosion sont fortement diminuées lorsque la concentration en nitrate de cérium est supérieure à $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$.

Ce dernier résultat nous a encouragés à étudier la possibilité d'introduire dans la formulation du sol un composant susceptible de jouer le rôle de réservoir d'inhibiteur de corrosion. L'idée étant de stocker un excédant d'inhibiteur qui sera libéré si nécessaire lors d'une blessure ou en présence d'un milieu corrosif. Le point qui suit fait un état des lieux de l'existence de tels composants.

3.3. Nanoréservoirs d'inhibiteur de corrosion

La bibliographie sur ce sujet est récente et peu étendue. Zheludkevich est l'un des précurseurs, il propose une représentation schématique, Figure I. 22, du mécanisme possible de l'auto-réparation d'un revêtement blessé contenant des nanoréservoirs d'inhibiteur de corrosion.⁴³

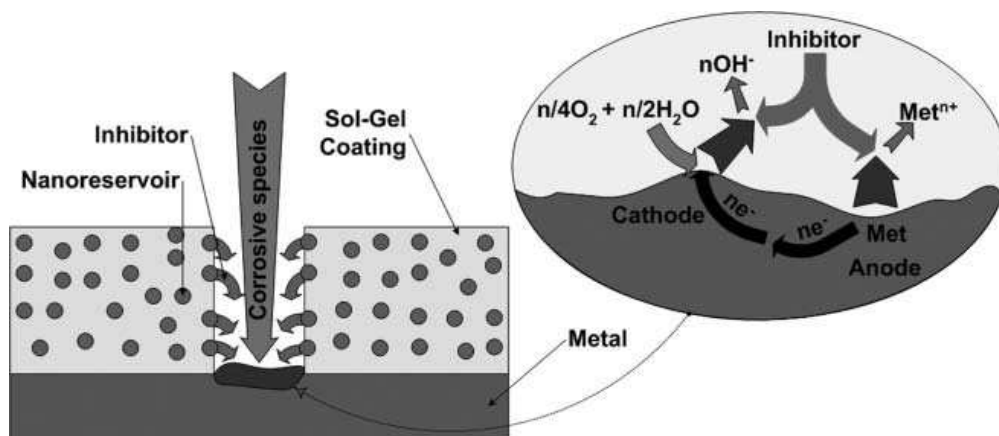


Figure I. 22 - Représentation schématique de l'auto-réparation d'une blessure d'un revêtement sol-gel par le relargage contrôlé de l'inhibiteur piégé dans des nanoréservoirs

¹⁰⁴ J. Esteban, Doctorat de l'Université de Toulouse, Novembre 2011.

Trois sortes de nanoréservoirs, décrits pour renforcer les propriétés auto-réparatrices du revêtement, ont été reportées dans la bibliographie. Ils peuvent être composés de capsules de polyelectrolytes, d'hydroxyde lamellaire à double couche (HLD), ou encore de nanoparticules d'oxydes métalliques.

3.3.1. Capsules de polyelectrolytes

Möhwald et Shchukin^{105,106,107,108} ont élaborés des nanoréservoirs d'inhibiteur de corrosion à partir de capsules de polyelectrolytes. Ces nanoréservoirs sont préparés de deux façons et illustrées sur la Figure I. 23. La première méthode est de physisorber l'inhibiteur de corrosion à l'extrême surface de nanoparticules de silice (SiO_2) à l'aide de polyelectrolytes (A), la seconde consiste à l'emprisonner dans une capsule de polyelectrolyte (B).¹⁰⁶ Dans les deux cas l'inhibiteur de corrosion est un inhibiteur organique, le benzotriazole (BTA).

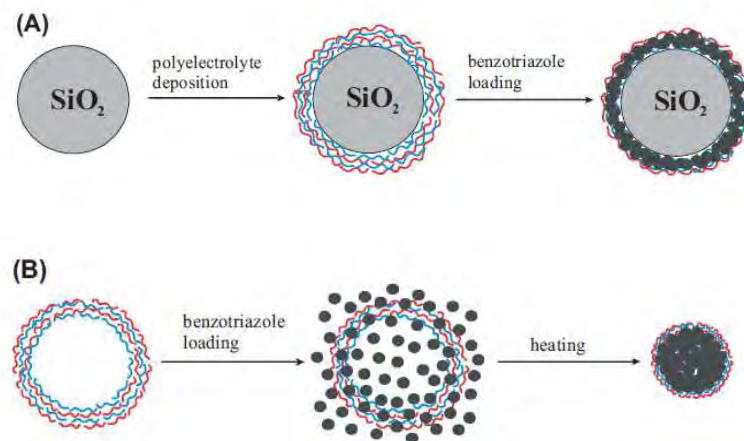


Figure I. 23- Représentation schématique des nanoréservoirs de benzotriazole (BTA) : physisorption de la BTA sur des nanoparticules de silice (A) et encapsulation de la BTA dans une capsule de polyelectrolytes (B)

Le principe est basé sur l'auto-assemblage couche par couche d'électrolytes alternant par exemple le chlorure de diallyldiméthylammonium ou le sulfonate de styrène. Une étape supplémentaire consiste à physisorber l'inhibiteur en milieu acide. Ces deux étapes sont répétées de façon à obtenir une concentration suffisante en inhibiteur. Cette méthode de préparation comporte de nombreuses étapes de séchage et de lavages, elle a donc l'inconvénient d'être longue et contraignante.

¹⁰⁵ D. G. Shchukin *et al.*, *Advanced Materials* 18, 13, **2006**, 1672-1678.

¹⁰⁶ D. G. Shchukin et H. Möhwald, *Advanced Functional Materials* 17, 9, **2007**, 1451-1458.

¹⁰⁷ D. O. Grigoriev *et al.*, *Soft Matter* 5, 7, **2009**, 1426-1432.

¹⁰⁸ D. G. Shchukin et H. Möhwald, *Chemical Communications* 47, 31, **2011**, 8730-8739.

Ces nanoréservoirs ont été introduits dans des matrices sol-gel à base d'alkoxyde de silicium et de zirconium. Les auteurs ont démontré le double intérêt d'utiliser des nanoréservoirs : d'une part pour éviter de détériorer l'effet barrière des revêtements lors de l'introduction de l'inhibiteur (BTA) et d'autre part améliorer l'auto-réparation. En effet, lorsque l'inhibiteur est introduit directement dans le sol, les résistivités des dépôts $R_{\text{sol-gel}}$ après 48 h d'immersion dans la solution corrosive ($\text{NaCl} : 0,005 \text{ mol.L}^{-1}$) diminuent de $1.10^4 \Omega.\text{cm}^2$ à $1.10^2 \Omega.\text{cm}^2$ pour les revêtements contenant 0,63 % massique de BTA. Par contre lorsque l'inhibiteur est encapsulé, les résistivités de dépôts sont inchangées. En outre, ils ont évalué par des simulations de circuits électriques les résistivités de l'oxyde ($R_{\text{interface}}$) qui se forme à l'interface entre le substrat et le revêtement lors de la pénétration de l'électrolyte corrosif. Ce paramètre a montré une augmentation de la résistivité en présence des nanoréservoirs de BTA, ces informations montrent que l'inhibiteur de corrosion piégé dans les nanoréservoirs a pu jouer un rôle auto-réparant à l'interface substrat/dépôt, ceci sans détériorer les propriétés barrière des revêtements.

3.3.2. Hydroxyde lamellaire à double couche (HLD)

Un autre type de nanoréservoir d'inhibiteur de corrosion appelé HDL a été décrit dans de récents travaux pour la protection d'alliages d'aluminium de la série 2XXX. Le principe de ces nanoréservoirs est de pouvoir libérer un inhibiteur de corrosion par des échanges ioniques, cationique¹⁰⁹ ou anioniques.^{110,111,112,113} Nous discuterons uniquement de l'exemple des HDL avec échanges anioniques.¹¹⁰ Ces nanoréservoirs peuvent avoir un double rôle qui sont représentés sur la Figure I. 24 : piéger les anions inhibiteurs de corrosion (ex : vanadate) (partie I de la figure) mais aussi échanger des ions avec l'électrolyte corrosif (chlorure) pour réduire par exemple la présence de chlorure à l'interface du métal (partie II de la figure).

¹⁰⁹ S. Bohm *et al.*, *Materials and Corrosion* 52, 12, **2001**, 896–903.

¹¹⁰ J. Tedim *et al.*, *ACS Applied Materials Interfaces* 2, 5, **2010**, 1528-1535.

¹¹¹ J. Tedim *et al.*, *Journal of Materials Chemistry* 21, 39, **2011**, 15464-15470.

¹¹² M.L. Zheludkevich *et al.*, *Corrosion Science* 52, 2, **2010**, 602-611.

¹¹³ M.F. Montemor *et al.*, *Electrochimica Acta* 60, **2012**, 31-40.

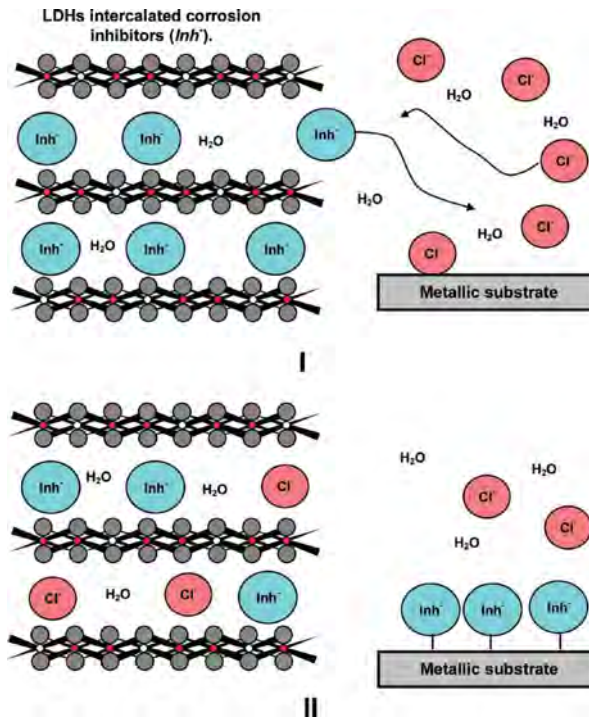


Figure 1. 24 - Représentation schématique des nanoréservoirs de type LDH

Ils sont obtenus par synthèse hydrothermale de sels métalliques en milieu basique à 65°C pendant 24 h. Les LDH sont ensuite lavés à plusieurs reprises puis ils subissent l'échange ionique toujours en milieu basique, sous agitation à température ambiante pendant 24 h. Enfin, de nouveaux lavages à l'eau sont réalisés avant de lyophiliser les poudres à -78°C. Ces nanoréservoirs ont une taille comprise entre 100 et 200 nm. Les auteurs observent la formation d'une couche d'oxydes à la surface de substrat d'aluminium AA2024 lorsque ces LDH/Vanadates sont introduits dans la solution corrosive lors de l'étude par SIE. Encore une fois l'effet nanoréservoir est démontré par impédance électrochimique avec l'augmentation de la résistivité ($R_{\text{interface}}$).

Les auteurs ont également évalué la possibilité d'introduction de ces réservoirs dans des systèmes de protection multicouche (sol-gel + primaire de peinture) sur alliage d'aluminium AA2024. Les HDL modifiés ont été introduit soit dans la matrice sol-gel à base de silane, soit dans le primaire de peinture ou bien dans les deux types de revêtements. Les auteurs montrent des effets différents selon l'inhibiteur piégé. En effet, l'anion 2-mercaptobenzothiazolate (MBT) est intéressant s'il est introduit dans la matrice sol-gel car il est libéré très rapidement alors que l'anion vanadate est plus efficace dans les peintures car sa libération est plus lente.

Ces deux premiers types de nanoréservoirs sont attrayants pour plusieurs raisons : ils peuvent être introduits dans des matrices sol-gel sans détériorer les propriétés barrières et ils participent effectivement à l'auto-cicatrisation de revêtements blessés déposés sur AA2024. Ceci à l'échelle du laboratoire. Toutefois leurs synthèses délicates semblent difficilement transposables en industrie (nombreux lavages, centrifugations, lyophilisation).

3.3.3. Nanoparticules d'oxyde métallique.

L'introduction de nanoparticules dans une formulation sol-gel peut avoir deux intérêts. Le premier, qui est plus connu, est de renforcer les propriétés mécaniques¹¹⁴ du matériau en jouant le rôle de charge. Le second, plus récemment décrit, est de servir de réservoir d'inhibiteur de corrosion,^{43,97} Les nanoparticules peuvent être préparées par voie chimique selon plusieurs modes opératoires, synthèse en milieu microémulsion inverse, réaction de coprécipitation, voie sol-gel (polymère et alkoxyde). La synthèse par voie sol-gel (alkoxyde) sera privilégiée parce qu'elle permet de conserver les nanoparticules en solution. En effet outre l'intérêt d'éviter les multiples étapes de séchage/redissolution, l'utilisation de poudres nanométriques pourrait devenir un inconvénient pour l'industrialisation du produit. Dans les travaux décrits dans la bibliographie, les nanoparticules sont introduites soit sous la forme de poudres (xérogels), soit sous la forme de sols colloïdaux.

Rosero-Navarro *et al.*¹¹⁵ ont décrits l'incorporation de nanoparticules de silice SiO₂, de type Ludox, modifiées par le nitrate de cérium dans une matrice sol-gel TEOS/MAP. Les revêtements, d'environ 4 µm, sont étudiés en SIE. Ils montrent le phénomène d'auto-réparation par une augmentation de la résistivité ($R_{interface}$) à l'interface substrat/revêtement, toutefois les auteurs observent aussi l'apparition d'une porosité apparente entraînant une perte des propriétés barrière.

D'autres oxydes métalliques peuvent être stabilisés sous la forme de nanoparticules et il est possible de synthétiser par voie sol-gel des nanoparticules d'alumine Al₂O₃, de zircon ZrO₂, de dioxyde de titane TiO₂, de cérium CeO₂, ou encore de boehmite AlO(OH). Elles ont été introduites dans des formulations hybrides sol-gel dans un premier temps pour renforcer les propriétés barrière.^{58,97,116} Puis, ces nanoparticules ont été chimiquement modifiées dans l'optique de les utiliser comme nanoréservoirs d'inhibiteurs de corrosion (organique ou

¹¹⁴ D. Hoebbel, M. Nacken, et H. Schmidt, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 19, 1, **2000**, 305-309.

¹¹⁵ N.C. Rosero-Navarro et al., *Corrosion Science* 50, 5, **2008**, 1283-1291.

¹¹⁶ E. Campazzi, E. Lancellelbeltran, C. Sanchez, Brevet français, 2 906 539 A1, **2008**

inorganique), notamment pour améliorer la protection de substrats métalliques tel que l'AA2024 par l'introduction de plus fortes concentrations en inhibiteur. Zheludkevich *et al.*⁹⁷ ont montré la possibilité de consolider un revêtement à base de GPTMS/TEOS de 500 nm d'épaisseurs, à l'aide de nanoparticules de zircone formées *in-situ* quand on incorpore dans la formulation du sol le TPOZ. Ils indiquent également qu'il est possible d'améliorer l'effet auto-réparant lorsque les nanoparticules sont modifiées par du nitrate de cérium. Ces auteurs observent cependant que la concentration en Ce(III) ne doit pas être trop importante pour ne pas détériorer les propriétés barrière.

Ainsi il semble possible d'introduire des nanoparticules d'oxydes inorganiques comme nanoréservoirs d'inhibiteur de corrosion et les exemples cités illustrent la diversité des matrices possibles. Un dernier exemple a retenu notre attention et nous a permis d'orienter nos travaux. Hoebbel¹¹⁴ a comparé l'introduction de nanoparticules de zircone ZrO_2 , de silice SiO_2 ou de boehmite $AlO(OH)$ dans un sol de GPTMS hydrolysé. D'un point de vue de la résistance mécanique apportée au revêtement, les nanoparticules de boehmite sont les plus pertinentes. Les auteurs proposent sur la base de données de RMN du ^{13}C à l'état solide, qu'il y ait une meilleure polymérisation organique de l'hybride en présence de boehmite parce que la boehmite active l'ouverture du cycle époxyde du GPTMS. Ce phénomène avait été identifié et expliqué par Templin *et al.*¹¹⁷ dans le cas d'une matrice hybride GPTMS/ASB. Les auteurs ont observé un effet catalytique de Al^{3+} qui est un acide de Lewis, sur l'ouverture du cycle époxyde formant des polyéthylénoxydes (PEO), des dérivés diols et des dérivés méthyléther.

Notre choix de matrice pour élaborer des nanoréservoirs s'est porté sur la boehmite. En effet si les nanoparticules de boehmite ont montrées de très nombreuses applications telles que la catalyse,¹¹⁸ la cosmétologie,¹¹⁹ les peintures,¹²⁰ ou encore le contrôle de la pollution,¹²¹ très peu de travaux les décrivent pour l'amélioration des propriétés barrière^{122,123} ou en tant que nanoréservoirs d'inhibiteur de corrosion pour la protection de substrats métalliques.¹²⁴ Elles peuvent être préparée de différentes façons : par décomposition de l'hydroxyde

¹¹⁷ M. Templin, U. Wiesner et H.W. Spiess, *Advanced Materials* 9, 10, **1997**, 814–817.

¹¹⁸ D.H. Han, O.O. Park, et Y. G. Kim, *Applied Catalysis A : General* 86, 2, **1992**, 71-82.

¹¹⁹ C. Kropf, T. Foerster, M. Heller, M. Claas et B. Banawski, *German Patent*, 20 000 615, **2000**.

¹²⁰ S. Ishida, *et al.*, *Japan Patent*, 20 041 216, **2004**.

¹²¹ M. Kabayama, N. Kawasaki, T. Nakamura, T. Tokimoto and S. Tanada, *Hyomen Kagaku*, **2004**, 25, 499.

¹²² S.I. Seok *et al.*, *Surface and Coatings Technology* 200, 11, **2006**, 3468-3472.

¹²³ S.S. Pathak, A. S. Khanna, et T.J.M. Sinha, *Corrosion Reviews* 24, 5-6, **2006**.

¹²⁴ N.P. Tavandashti et S. Sanjabi, *Progress in Organic Coatings* 69, 4, **2010**, 384-391.

d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$ sous température et pression contrôlées^{125,126}, par la précipitation en milieu acide¹²⁷ ou basique¹²⁸, par microémulsion inverse^{129,130}, par voie sol-gel (polymère)¹³¹ ou (alkoxyde).^{132,133} Ces différents protocoles présentent l'avantage de préparer des NP avec des morphologies différentes, tel que des sphères creuses selon les travaux de Feldman *et al.*^{129,130}, des plaquettes selon les travaux de Chiche *et al.*¹³¹ ou encore des bâtonnets (fibreuse) selon le protocole de Yoldas.^{132,133} Cependant, seul le protocole de Yoldas permet de synthétiser aisément ces NP sans lavage ou centrifugation et donnant le choix de les préparer soit sous la forme de poudre, soit sous la forme de suspensions colloïdales.

4) Vers mes travaux de thèse

Le contexte industriel, défini dans la première partie de cette introduction bibliographique, a amené le consortium du projet SOL-GREEN à définir l'objectif de ces travaux de thèse. Il s'agit de développer un système de protection alternatif à l'Oxydation Anodique Chromique (OAC) colmatée au Cr(VI), le plus performant possible tout en étant adapté aux contraintes de ce secteur industriel. La recherche amont d'un procédé de substitution a donc été guidée par un cahier des charges industriel précis.

Ce procédé devra permettre d'élaborer un revêtement capable de répondre aux exigences suivantes :

- *le revêtement doit être exempt de Cr(VI) et totalement compatible avec les nouvelles exigences environnementales et réglementaires,*
- *aspects visuels : dépôt continu, uniforme, adhérent, sans poudrage et identifiable (coloré ou facilement repérable),*
- *épaisseur du dépôt : inférieure à 5 μm ,*
- *résistance à la corrosion : 500 h au test du BSN suivant la norme ISO 9227 et 0 piqûre*

¹²⁵ J. Peric, R. Krstulovic et M. Vucak, *Journal of thermal analysis* 46, **1996**, 1339-1347.

¹²⁶ L. Candela et D.D. Perlmutter, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 31, 3, **1992**, 694-700.

¹²⁷ J.-F. Hochepped et P. Nortier, *Powder Technology* 128, 2-3, **2002**, 268-275.

¹²⁸ H. Ginsberg *et al.*, *Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie* 309, 5-6, **1961**, 233-244.

¹²⁹ D.H.M. Buchold et C. Feldmann, *Nano Letters* 7, 11, **2007**, 3489-3492.

¹³⁰ H. Gröger *et al.*, *Advanced Materials* 21, 16, **2009**, 1586-1590.

¹³¹ D. Chiche *et al.*, *Physical Chemistry Chemical Physics* 13, 13, **2011**, 6241-6248.

¹³² B.E. Yoldas, *Journal of Materials Science* 10, 11, **1975**, 1856-1860.

¹³³ B.E. Yoldas, *American Ceramic Society Bulletin* 54, 3, **1975**, 286-289.

- tenue aux contaminants : résistance aux fluides aéronautiques Catégorie F, par la méthode d'immersion,
- tenue aux cyclages thermiques et au test du BSN : BSN 96 h suivi d'un passage de 2 heures en étuve à 200°C (pour l'alliage AA2024) ou 150°C (pour alliage AA7075), refroidissement de la pièce (cycle répété 5 fois), ensuite stockage à température ambiante 48 h et interprétation,
- fatigue, adhérence, poids de couche, tenue à l'humidité, tenue sable et poussières, tenue au givrage, tenue aux variations de température, tenue aux champignons, vieillissement, test de peinture.

Dans cet objectif nous avons envisagé la voie sol-gel. En effet, nous venons de montrer qu'il est possible, par ce procédé, d'élaborer sur des alliages d'aluminium, des revêtements susceptibles de présenter une protection barrière vis-à-vis de l'environnement extérieur. Différents procédés de mise en œuvre utilisés industriellement (pulvérisation, centrifugation et trempage retrait, etc...) permettent d'élaborer, à partir d'un sol liquide, des dépôts homogènes dans la gamme d'épaisseur souhaitée. Néanmoins, à ce jour, l'étude bibliographique présentée dans ce chapitre souligne qu'aucun revêtement non peint ne présente des performances aux tests BSN dépassant 500 h d'exposition sans apparition de signes de corrosion.

Partant de cette étude bibliographique et des résultats obtenus dans le cadre du projet SOL-GREEN débuté en 2007, je me suis attaché à développer de nouvelles formulations dérivées de la formulation innovante, dite initiale (S0), mise au point par J. Esteban, doctorant du projet SOL-GREEN. Cette formulation à base de GPTMS et d'ASB contenant une concentration optimale en nitrate de cérium, a permis d'obtenir des revêtements, couvrant, non fissuré, homogènes ayant des performances anticorrosion intéressantes (> 500 h pour des échantillons de 0,33 dm²).

Mon travail a tout d'abord consisté à étudier l'effet de la concentration de chaque précurseur en estimant les performances anticorrosion des revêtements obtenus à l'aide du test au brouillard salin neutre (BSN) et de la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). Ces résultats ont été ensuite reliés à des analyses RMN de xérogels pour corréler les performances anticorrosion et la structure chimique des revêtements. Enfin j'ai évalué la durée de vie des sols stockés à différentes températures.

La deuxième partie de ce travail décrit la synthèse et la caractérisation des nanoparticules de boehmite (oxyde-hydroxydes d'aluminium) notées NP, modifiées par

physiorption de l'inhibiteur de corrosion. Ces NP modifiées ont été analysées par plusieurs techniques de caractérisations à la fois en solution et à l'état solide de sorte à confirmer d'une part la physisorption de l'inhibiteur à l'extrême surface des NP de boehmite, d'autre part la libération de l'inhibiteur démontrant l'effet réservoirs de ces nanoparticules.

Dans la troisième partie j'ai imaginé plusieurs architectures originales pour obtenir le revêtement optimal combinant l'introduction de nanocomposites tels que les nanoparticules de boehmite modifiées, une structure bicouche avec un revêtement hydrophobe à l'extrême surface qui peut être nanostructurée ou pas. Enfin tous les revêtements élaborés dans ce travail peuvent être colorés. Parce qu'ils sont anticorrosion, hydrophobes, nanostructurés et colorés les revêtements réalisées dans cette thèse sont multifonctionnels.

Les performances des revêtements ont été systématiquement évaluées par le test du BSN et la SIE.

Chapitre II

Partie expérimentale

1) Formulations des et élaboration des revêtements

1.1. Formulations des sols S0, S1 et S2

Les deux formulations comprennent un organoalkoxysilane le 3-glycidoxypropyltriméthoxysilane, abrégé (GPTMS : Aldrich-440167), un précurseur d'aluminium, le tri-*sec*-butoxyde d'aluminium (Aldrich-201073), abrégé ASB, les solvants propan-1-ol et eau et le nitrate de cérium(III) ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) comme inhibiteur de corrosion.

La formulation S0 élaborée selon le protocole de J. Estéban,¹⁰⁴ consiste à dissoudre l'ASB (3,2 g, 0,0126 mol) dans 1,1 mL (0,0138 mol) de propan-1-ol sous agitation vigoureuse. Le GPTMS (15,05 g, 0,0624 mol) est ensuite ajouté rapidement dans la solution alcoolique ASB/propan-1-ol maintenue sous agitation. Enfin, le nitrate de cérium (0,13 g, 0,3 mmol) est dissous dans de l'eau osmosée (11,5 g, 0,64 mol) et cette solution aqueuse est additionnée rapidement dans le sol. Un précipité blanc apparaît alors immédiatement et disparaît lors de l'étape de mûrissement du sol qui consiste à laisser le sol 24 h au repos à l'abri de la lumière. Les sols seront préparés pour un volume final de 30 mL. Les paramètres caractéristiques de cette formulation sont récapitulés ci-dessous :

- $C = [\text{GPTMS}] = 2,08 \text{ mol.L}^{-1}$
- $R = [\text{GPTMS}] / [\text{ASB}] = 4,95$
- $H = [\text{H}_2\text{O}] / ([\text{GPTMS}] + [\text{ASB}]) = 8,5$
- $\omega = [\text{H}_2\text{O}] / [\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}] = 46,4$

La formulation S1 a été mise au point dans ce travail, elle est réalisée selon le protocole précédent avec 5,71 g (0,0225 mol) d'ASB, 12,66 g (0,0525 mol) de GPTMS et les quantités de nitrates de cérium, eau, propan-1-ol sont identiques à celle de S0. Les paramètres caractéristiques de cette formulation S1 sont récapitulés ci-dessous :

- $C = [\text{GPTMS}] = 1,75 \text{ mol.L}^{-1}$
- $R = [\text{GPTMS}] / [\text{ASB}] = 2,33$
- $H = [\text{H}_2\text{O}] / ([\text{GPTMS}] + [\text{ASB}]) = 8,5$
- $\omega = [\text{H}_2\text{O}] / [\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}] = 46,4$

La formulation S2 a été mise au point dans ce travail, elle est réalisée à partir des mêmes quantités d'ASB, de GPTMS et de propan-1-ol que le sol S1. Seule la solution

aqueuse de nitrate de cérium est remplacée ici par de l'eau pure (11,5 g). Les paramètres caractéristiques de cette formulation S2 sont donc identiques à S1 et repris ci-dessous :

- $C = [\text{GPTMS}] = 1,75 \text{ mol.L}^{-1}$
- $R = [\text{GPTMS}] / [\text{ASB}] = 2,33$
- $H = [\text{H}_2\text{O}] / ([\text{GPTMS}] + [\text{ASB}]) = 8,5$
- $\omega = [\text{H}_2\text{O}] / [\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}] = 46,4$

1.2. Sol de nanoparticules de boehmite (NP)

La boehmite a été préparée à partir du protocole de Yoldas^{132,133} par hydrolyse du tri-sec butoxyde d'aluminium (ASB) dans un excès d'eau à 80°C (taux d'hydrolyse : $H = \text{H}_2\text{O}/\text{Al} \approx 100$). On prélève 25,3 g (0,01 mol) d'ASB que l'on met sous agitation (10~15 min). 185 mL (10,28 mol) d'eau osmosée chauffée à 80°C sont ajoutés très rapidement. Un précipité blanc apparaît immédiatement. 474 μL d'acide nitrique pur (HNO_3 68%) sont ajoutés au goutte à goutte pour réaliser la peptisation ($\text{HNO}_3/\text{Al} = 0,07$). La solution est maintenue sous agitation magnétique dans un bain d'huile à 85°C pendant 24 h. Afin d'éviter l'évaporation des solvants il est nécessaire de couvrir l'erlenmeyer 1 h après le chauffage à 85°C. Ce protocole permet d'obtenir d'une suspension colloïdale de NP concentrée à 0,5 mol.L⁻¹ en aluminium. Les NP ont été caractérisées par diffraction des rayons X (DRX) et par spectroscopie infrarouge.

DRX (*d en Å (hkl)*) 6,107 (020) ; 3,160 (120) ; 2,344 (031) ; 1,859 (051) ; 1,847 (200) ; 1,767 (220) ; 1,451 (231) ; 1,310 (251) ; 1,132 (202).

IRTF (*KBr, cm⁻¹*) 3297 $\nu_{\text{as}}\text{Al}(\text{O-H})$; 3072 $\nu_{\text{s}}\text{Al}(\text{O-H})$; 1380 νNO ; 1165 $\delta_{\text{as}}\text{Al}(\text{O-H})$; 1070 $\delta_{\text{s}}\text{Al}(\text{O-H})$; 740, 610, 475 $\delta_{\text{s}}\text{Al-O}$ et $\nu_{\text{s}}\text{Al-O}$.

1.3. Modification des NP par des sels de cérium (NP/Ce)

- Pour l'étude rhéologique

Les NP ont été modifiées par la physisorption de sels de cérium. Nous avons introduit différents sels de cérium (acétate, nitrate et chlorure de cérium) dans le sol de NP préparé comme décrit ci-dessus. Nous avons fixé un rapport molaire $\text{Ce}/\text{Al} = 0,5$ pour chaque précurseur utilisé. Ainsi pour un volume de sol de 10 mL nous avons introduit à l'état solide

0,080 g (0,25 mmol) d'acétate de cérium ($\text{Ce}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) ; 0,110 g (0,25 mmol) de nitrate de cérium ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ; 0,094 g (0,25 mmol) de chlorure de cérium ($\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). Le sol est ensuite mis sous agitation pendant une durée de 6 heures avant d'effectuer les mesures rhéologiques à t_0 et $t_{0+72\text{h}}$.

- Pour l'étude électrochimique des NP en solution (SIE) et pour l'incorporation dans les revêtements

Les NP ont été modifiées uniquement par physisorption à l'aide du nitrate de cérium ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) selon deux concentrations différentes. Ainsi pour un volume de sol de 15 mL nous avons introduit à l'état solide 0,066 g (0,15 mmol), les NP ainsi modifiées seront notées (NP/Ce) et 0,33 g (0,76 mmol), les NP ainsi modifiées seront notées (NP/5.Ce). Le sol est ensuite mis sous agitation pendant une durée de 6 heures, le temps que l'inhibiteur soit physisorbé à l'extrême surface des NP.

1.4. Formulation des sols pour l'obtention de revêtements architecturés et multifonctionnels

1.4.1. Revêtement architecturé par incorporation de NP (S3)

La formulation S3 consiste à dissoudre l'ASB (5,71 g, 0,0225 mol) dans 1,1 mL (0,0138 mol) de propan-1-ol sous agitation vigoureuse. Le GPTMS (12,66 g, 0,0525 mol) est ensuite ajouté rapidement dans la solution alcoolique ASB/propan-1ol maintenue sous agitation. Une solution d'eau osmosée (11,5 g, 0,64 mol) est additionnée rapidement dans le sol. La dispersion colloïdale de nanoparticules de boehmite (NP) (15 mL) est introduite 30 minutes après l'étape de l'ajout d'eau osmosée. Les NP ont été introduites dans les sols avec un ratio volumique (1:2). Un précipité blanc apparaît alors immédiatement et disparaît lors de l'étape de mûrissement du sol qui consiste à laisser le sol 24 h au repos à l'abri de la lumière. Les sols seront préparés pour un volume final de 45 mL. Les revêtements correspondants sont notés S3. Les paramètres caractéristiques de cette formulation sont récapitulés ci-dessous :

- $C = [\text{GPTMS}] = 1,16 \text{ mol.L}^{-1}$
- $R = [\text{GPTMS}] / [\text{ASB}] = 2,33$
- $H = [\text{H}_2\text{O}] / ([\text{GPTMS}] + [\text{ASB}]) = 17$
- $\omega = [\text{H}_2\text{O}] / [\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}] = 92,8$

1.4.2. Revêtement (S4)

La formulation S4 consiste à dissoudre l'ASB (5,71 g, 0,0225 mol) d'ASB dans 1,1 mL (0,0138 mol) de propan-1-ol sous agitation vigoureuse. Le GPTMS (12,66 g, 0,0525 mol) est ensuite ajouté rapidement dans la solution alcoolique ASB/propan-1ol maintenue sous agitation. Une solution d'eau osmosée (11,5 g, 0,64 mol) est additionnée rapidement dans le sol. Le sol est ensuite dilué par de l'eau osmosée (11,5 g, 0,64 mol) 30 minutes après l'étape précédente. Un précipité blanc apparaît alors immédiatement et disparaît lors de l'étape de mûrissement du sol qui consiste à laisser le sol 24 h au repos à l'abri de la lumière. Les sols seront préparés pour un volume final de 45 mL. Les revêtements correspondants sont notés S4. Les paramètres caractéristiques de cette formulation sont récapitulés ci-dessous :

- $C = [\text{GPTMS}] = 1,16 \text{ mol.L}^{-1}$
- $R = [\text{GPTMS}] / [\text{ASB}] = 2,33$
- $H = [\text{H}_2\text{O}] / ([\text{GPTMS}] + [\text{ASB}]) = 17$
- $\omega = [\text{H}_2\text{O}] / [\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}] = 92,8$

1.4.3. Revêtement architecturé par incorporation de NP modifiées (S5 et S6)

Le sol est préparé selon le protocole S3 en remplaçant les 15 mL de sol de nanoparticules de boehmite par la même quantité de NP modifiées avec le nitrate de cérium(III) à $0,003 \text{ mol.L}^{-1}$ (S5) et $0,015 \text{ mol.L}^{-1}$ (S6) (ces valeurs représentent la concentration totale en cérium), dont la préparation est décrite en II.1.3. Les sols sont préparés pour un volume final de 45 mL et les revêtements correspondants sont notés S5 et S6.

1.4.4. Revêtement architecturé bicouche (S9 et S10)

Le précurseur utilisé pour l'élaboration de revêtements architecturés bicouches est l'hexadécyltriméthoxysilane, noté HDTMS. Le précurseur a été mis en solution dans de l'éthanol à 20% massique (5,4 g, 16 mmol, = dans 30 mL). Dans ce travail le revêtement correspondant est noté S9.

Pour l'architecture qui consiste à déposer une couche de nanoparticules de silice, la suspension utilisée est une suspension de nanoparticules de silice commerciale (30% dans l'isopropanol – ABCR AB 111365) qui sera dilué dans l'eau osmosée dans un ratio volumique $\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{O} : 1/3$. Le volume total de ce mélange sera pour un volume final de 40

mL. Les particules ont une taille de 20 nm. Dans ce travail ce revêtement correspondant est S10.

1.4.5. Revêtements colorés

Tous les sols de cette thèse peuvent être colorés, pour cela il suffit de préparer un sol et d'introduire avant dépôt sous la forme solide des colorants organiques. Les colorants utilisés sont la Rhodamine B (RB) et le « Brillant Green » (BG). Ils ont été ajoutés à différentes concentrations (0,2 g, 10^{-2} mol.L⁻¹ et 0,02 g, 10^{-3} mol.L⁻¹) après les 24 h de mûrissement des sols. Le sol coloré est mis sous agitation durant 30 minutes pour son homogénéisation.

1.5. Mise en œuvre des revêtements élaborés par voie sol-gel

Le substrat utilisé au cours de cette étude est un alliage d'aluminium AA2024-T3 non plaqué et laminé, fourni par la société Rio Tinto Alcan. Les échantillons se présentent sous forme de plaques de dimensions 80 mm x 120 mm x 1mm, dont la composition est indiquée dans le chapitre I. Les échantillons ont ensuite été découpés en 3 éprouvettes pour de nouvelles dimensions (80 mm x 40 mm x 1 mm).

1.5.1. Préparation de surface du substrat

Le substrat arrive dans nos locaux protégé par une couche plastique de sorte à ce qu'il ne subisse pas de corrosion durant son stockage. En pratique, selon leur mode d'élaboration, de transformation et selon leur composition, la surface des alliages d'aluminium est souillée par la présence de graisses, volontairement utilisées pour limiter l'oxydation du matériau, ou d'oxydes divers résultant de toutes les réactions chimiques avec le milieu environnant à tous les stades de la fabrication. Pour améliorer le traitement de surface (oxydation anodique ou dépôts par voie sol-gel), il est nécessaire d'effectuer une préparation de surface au préalable. Cette étape doit éliminer en totalité toute présence de graisses et d'oxydes pré-existants (alumine). De plus, elle permet de réduire le nombre de précipités constitué d'AlCuMg et d'apporter une certaine rugosité de surface.

Les 6 étapes de la préparation de surface qui sont réalisées au laboratoire, juste avant la mise en oeuvre des dépôts, selon un protocole précis optimisé par la société MECAPROTEC, sont présentées ci-dessous :

- 1- un pré-dégraissage à l'acétone,
- 2- une immersion de 20 minutes dans un bain de dégraissage alcalin (pH=9), thermostaté à 60°C, composé de tripolyphosphate de sodium ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$), de tétraborate de sodium ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) et d'un tensioactif,
- 3- un rinçage par aspersion à l'eau déminéralisée pendant 30 secondes,
- 4- une immersion de 5 minutes dans un bain de décapage acide (pH=0.95) à température ambiante, composé d'hydrogénosulfate de sodium (NaHSO_4), de nitrate de sodium (NaNO_3) et de sulfate de fer (III) anhydre ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3, n\text{H}_2\text{O}$)
- 5- un rinçage à l'eau distillée pendant 30 secondes,
- 6- un rinçage à l'éthanol de 30 secondes, suivie d'un séchage à l'air comprimé.

1.5.2. Microstructure de l'alliage d'aluminium AA2024-T3

La Figure II. 1 présente deux micrographies de la microstructure de l'alliage d'aluminium AA2024-T3, obtenues par MEB, en mode électrons secondaires. En (a) la surface après seulement la 1ère étape de pré-dégraissage à l'acétone et en (b) la surface après les 6 étapes. Le substrat révèle, après préparation de surface, une topographie très accidentée, caractéristique des alliages de la série 2XXX.^{134,135} De nombreuses cavités, de forme arrondie plus ou moins régulière, sont mises en évidence. Ces cavités, distribuées suivant une direction préférentielle correspondant au sens laminage ont une taille qui peut varier entre 5 et 50 μm . Leur présence est due à la dissolution préférentielle ou au déchaussement, durant la préparation de surface, des précipités intermétalliques présents dans la matrice de l'alliage AA2024-T3. La rugosité moyenne de ce substrat a été mesurée par interférométrie optique, la valeur du Ra obtenue est de 0,8 μm .

¹³⁴ S. Berrada, M. Elboujdaini, et E. Ghali, *Journal of Applied Electrochemistry* 22, 11, **1992**, 1065-1071.

¹³⁵ A. Boag et al., *Corrosion Science* 51, 8, **2009**, 1565-1568.

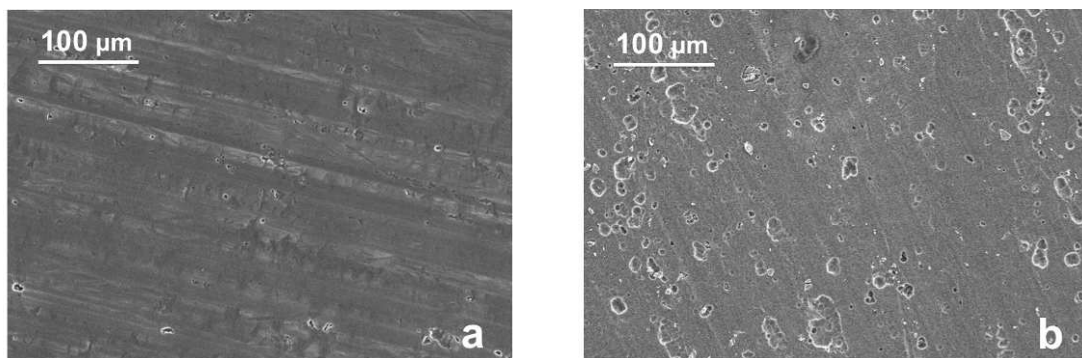


Figure II. 1 - Micrographies MEB (x200) de la surface de l'aluminium AA 2024-T3 étudié, après un pré-dégraissage à l'acétone (a) ; après une préparation de surface complète (b)

L'influence de la préparation de surface sur la mouillabilité des substrats par des mesures d'angle de contact d'une goutte d'eau à la surface du substrat a été réalisée afin de valider l'efficacité de la préparation de surface, qui vise notamment à augmenter la mouillabilité de la surface métallique. L'angle de goutte passe de 110° après la première étape à 30° après la préparation complète. Ces résultats témoignent de l'efficacité de la préparation conduisant à l'amélioration du processus de dépôt du sol sur le substrat métallique.

1.5.3. Mise en forme des revêtements

Après les 24 h de mûrissement, nous élaborons les revêtements sur des éprouvettes d'alliage d'aluminium AA2024-T3 de 33cm^2 ayant subi la préparation de surface (cf. II.1.5.1), par trempage-retrait utilisant un Dip-coater NIMA. L'appareil utilisé se compose d'un bras en translation verticale dont la vitesse est contrôlée par un logiciel. Ce dispositif permet de travailler à des vitesses d'immersion et de retrait contrôlées comprises entre 50 et 530 $\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$. Il est également possible d'imposer un temps d'immersion prolongé, afin par exemple de favoriser les réactions chimiques entre l'échantillon et le sol. Les vitesses de retrait seront de 200 $\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$ ou de 70 $\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$ selon les formulations utilisées et les épaisseurs souhaitées. L'immersion dans les sols a toujours été d'une seconde. 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 fermée (

Figure II. 2).

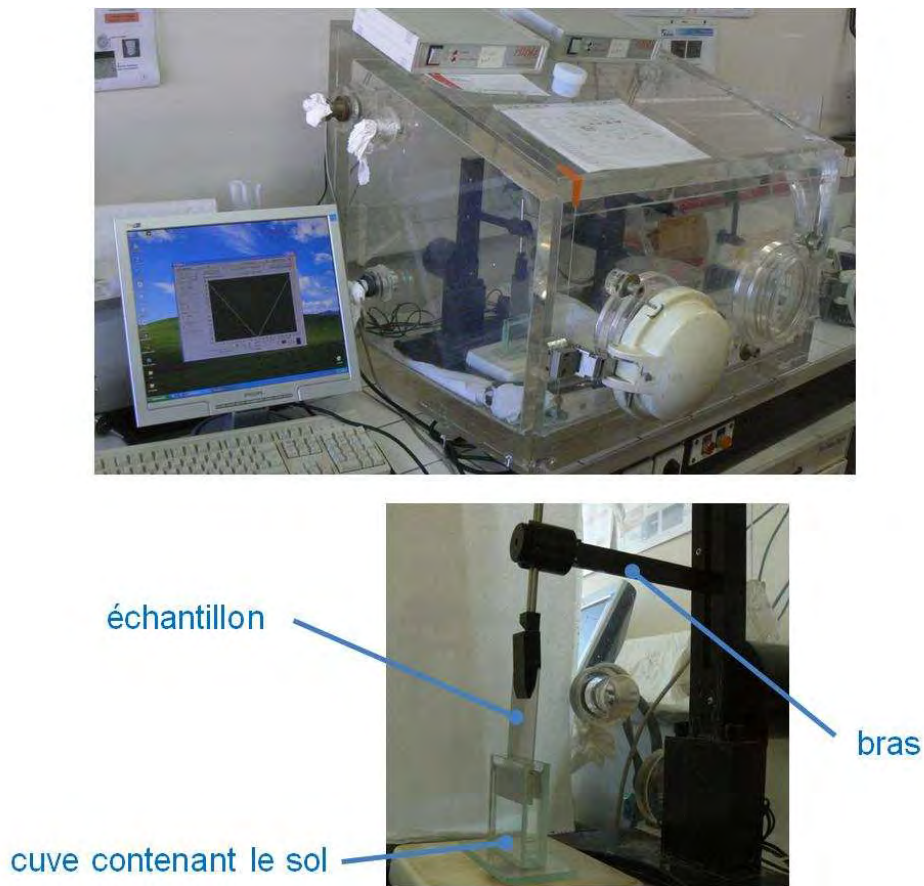


Figure II. 2 - Dispositif utilisé pour réaliser les dépôts par trempage-retrait

Après retrait, les échantillons sont laissés 10 secondes dans l'enceinte, le temps qu'ils sèchent suffisamment. Enfin, les plaques revêtues sont immédiatement placées dans l'étuve pour initier les étapes de séchage et/ou de traitement thermique. Tous les nouveaux revêtements élaborés au cours de ces travaux seront effectués avec le traitement thermique suivant : 2 h à 50°C et 3 h à 110°C.

1.5.4. Mise en forme des revêtements architecturés bicouches S9 et S10

Le sol alcoolique éthanol/HDTMS est déposé par trempage-retrait sur des revêtements traités thermiquement (S1 ou S5 par exemple). La vitesse de retrait est de 200 mm.min⁻¹ et la durée d'immersion d'une seconde. Le revêtement bicouche (S9) a subi un nouveau séchage de 15 min à 50°C et un traitement thermique de 2 h à 110°C.

Le second système bicouche (S10) a été réalisé, en déposant, par trempage-retrait, sur les revêtements hybrides architecturés, une suspension de nanoparticules de silice commerciale de 20 nm. La vitesse de retrait est de 200 mm.min⁻¹ et la durée d'immersion d'une seconde, ce revêtement/SiO₂ est séché 15 min à 50°C avant de subir un nouveau trempage retrait dans le sol alcoolique éthanol/HDTMS. La vitesse de retrait est de 200 mm.min⁻¹ et la durée d'immersion d'une seconde, le revêtement bicouche subit un dernier séchage de 15 min à 50°C et un traitement thermique de 2 h à 110°C.

2) Techniques de caractérisation

2.1. Analyses physico-chimiques des sols et des xérogels

2.1.1. Viscosité des sols

Les mesures rhéologiques des sols ont été faites à l'aide d'un rhéomètre Anton Paar Physica MCR301 en mode cône-plan. Les dimensions correspondant à la géométrie plane sont de 50 mm pour le diamètre et 1° pour l'angle. La distance minimale entre la plaque et la base du cône est de 0,05 mm. Les rhéogrammes ont été enregistrés à température ambiante (20°C), avec un balayage des vitesses de cisaillement augmentant et diminuant par étapes sur une plage allant de 1 à 1000 s⁻¹ pour un délai total de 300 secondes. Pour chaque échantillon, un minimum de trois mesures a été effectué.

2.1.2. Potentiel Zêta et taille des NP

Les sols de NP ont été analysés à l'aide d'un nanosizer ZS90 MALVERN équipé d'un laser à 633 nm couplé au logiciel zetasizer. Toutes les mesures ont été faites à 25°C avec un angle de diffusion à 90°. Le potentiel zêta est mesuré en appliquant un champ électrique à travers la dispersion colloïdale introduite dans une cellule jetable en polycarbonate. La tension appliquée est fixée à 148 V pour toutes les expériences. Cet appareillage apporte une information sur la charge électrique à la surface des NP ainsi que leur taille par diffusion de la lumière.

2.1.3. Diffractions des rayons X

La structure cristalline des xérogels a été analysée à l'aide d'un Brucker AXS D4 ENDEAVOR automatisé en géométrie Bragg-Brentano muni d'un tube de rayon X au cuivre ($\text{CuK}\alpha$). Les mesures d'intensité ont été effectuées pour un balayage de 10 à 100° (2 θ).

2.1.4. Spectroscopie infrarouge

Cette spectroscopie fournit des informations sur la structure moléculaire des matériaux. Elle permet d'identifier des fonctions chimiques présentes dans l'échantillon par la détection des modes de vibrations caractéristiques des liaisons chimiques.

- Transmission

Les spectres infrarouge ont été effectués dans le domaine 4000-400 cm^{-1} avec un spectrophotomètre Brucker Vector 22 couplé au logiciel OPUS. La résolution spectrale est de 4 cm^{-1} . L'analyse des poudres est réalisée par pastillage de l'échantillon dans une matrice de bromure de potassium.

- ATR

Les spectres ATR-FTIR ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre Nicolet Nexus 510P équipé d'un détecteur DTGS. La suspension déposée a été séchée sous atmosphère de N_2 et ont été déposée sur un cristal de germanium.

- Réflexion diffuse (DRIFT)

Les spectres infrarouges par réflexion diffuse sont enregistrés avec un spectrophotomètre Perkin-Elmer IRTR 1760X équipé d'un détecteur DTGS au service commun d'infrarouge de la FRCT de Toulouse.

2.1.5. Spectroscopie RMN

La spectroscopie RMN nous permet d'obtenir des informations importantes sur la composition moléculaire du matériau. De plus, en fonction des noyaux étudiés, nous pourrions obtenir des informations différentes et complémentaires. En effet, les polymérisations

organique et inorganique pourront par exemple être suivies à l'aide de la RMN du carbone ^{13}C , de l'aluminium ^{27}Al et du silicium ^{29}Si .

- La RMN en solution

Les spectres de RMN des noyaux ^{13}C , ^{27}Al et ^{29}Si ont été enregistrés avec un appareil Bruker Avance 400 MHz, au service commun de RMN de l'Université Paul Sabatier. La fréquence résonante des noyaux est respectivement 79,39 MHz, 100,36 MHz et 104,26 MHz. Les déplacements chimiques exprimés en ppm, sont comptés positivement vers les champs faibles et sont donnés par rapport aux solvants deutérés. Dans notre cas, un capillaire contenant du C_6D_6 deutéré a été utilisé comme solvant. L'intérêt du capillaire est d'éviter les échanges entre le solvant deutéré et le sol. Les analyses sont exécutées à 9°C pour le C_6D_6 deutéré.

L'acquisition des spectres peut être réalisée de deux façon, la première consiste à faire une analyse rapide (faible temps d'acquisition : nombre de scans et temps de relaxation faible), la seconde plus longue (> 960 scans pour le ^{29}Si et > 400 scans pour le ^{13}C). Elle permettra de quantifier les spectres et d'intégrer les aires de pics. Ces études ont été respectivement réalisées avec des temps de relaxation (D1) de 5 s, 10 s et 15 s pour les noyaux ^{27}Al , ^{13}C et ^{29}Si . Le logiciel MestreC a permis d'analyser les spectres et de réaliser les intégrations des aires de pic.

- La RMN du solide : MAS

La technique de rotation à l'angle magique (Magic Angle Spinning ou MAS) est couramment utilisée en RMN du solide pour l'analyse des poudres polycristallines, des cristaux ou des matériaux polymères insolubles. Elle a pour but d'éliminer les contributions anisotropes intervenant dans différentes interactions mesurées par RMN (déplacement chimique, couplage dipolaire et quadripolaire) et qui induisent d'importants élargissements de raie. Cette amélioration de la résolution, due à la diminution considérable voire l'annulation des interactions anisotropes, permet d'obtenir des spectres bien résolus pour des composés solides. Les analyses MAS ont donc été entreprises pour quantifier les aires des pics obtenus. Ces études ont été respectivement réalisées avec des temps de relaxation (D1) de 3 s, 10 s et 60 s pour respectivement les noyaux ^{27}Al , ^{13}C et ^{29}Si et avec un nombre minimum de scans de respectivement 200, 450 et 800 scans. Les aires des pics ont été décomposées à l'aide du logiciel Dmfit.

2.2. Microscopie électronique

2.2.1. Microscopie électronique à balayage des revêtements et des NP

L'étude de la morphologie des dépôts élaborés a été réalisée par Microscopie Electronique à Balayage (MEB). Les observations ont été effectuées en surface et en coupe. Cette technique est basée sur l'analyse des interactions électrons-matière. Un faisceau d'électrons balaie la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet des électrons secondaires. Différents détecteurs permettent à partir de ces électrons secondaires de reconstruire une image de la surface. Les analyses ont été réalisées par Jean Pierre Bonino à l'aide d'un microscope électronique à balayage JEOL JSM-6400. Le bombardement d'électrons est effectué grâce à une tension d'accélération de 20kV.

Des analyses complémentaires ont été également réalisés sur un MEB-FEG à effet de champs de type JEOL-6700 F pour visualiser la microstructure de certains échantillons et des NP à plus fort grandissement. Ces études ont été effectuées par Barbara Daffos et Pascal Lenormand de l'équipe RTS.

2.2.2. Microscopie électronique à transmission des NP

Les clichés sont obtenus sur un JEOL 2010 (tension 200kV). Quelques milligrammes de poudre sont mis en suspension dans l'éthanol, puis une grille recouverte de carbone amorphe est plongée dans le sol et est laissé sécher à 40°C pendant 4 h. Ces analyses ont été faites par Lucien Datas au service commun de la microscopie électronique de l'Université Paul Sabatier.

2.3. Mesure de l'angle de contact des revêtements

Cette technique permet d'observer l'aptitude d'un liquide à s'étaler sur une surface en fonction de sa mouillabilité. La méthode consiste à mesurer l'angle α (angle de contact) entre la tangente d'une goutte déposée sur un substrat et la surface de ce substrat (Figure II. 3).

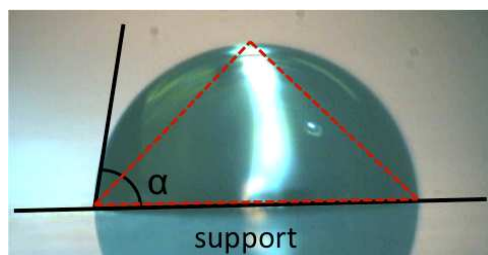


Figure II. 3 - Photographie d'une goutte d'eau sur un support avec l'angle de contact α

Le dispositif expérimental utilisé est un « Digidrop Contact Angel 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 α est effectuée manuellement par l'expérimentateur qui définit les 3 sommets d'un triangle inscrit dans la goutte comme le montre la Figure II. 3. Ensuite, la valeur de l'angle α est déduite géométriquement par le logiciel. Dans notre cas, l'eau distillée constitue le liquide déposé et cette technique permet d'évaluer le caractère hydrophobe d'une surface ; elle sera dite mouillante (hydrophile) si l'angle de contact α est inférieur à 90° et hydrophobe s'il est supérieur à 90° .

2.4. Caractérisations électrochimiques des revêtements et des NP modifiées

- Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE)

La technique nous permet d'évaluer des phénomènes électrochimiques entre différentes interfaces telles que par exemple, celle entre le substrat et l'électrolyte ou encore entre les revêtements élaborés par voie sol-gel et l'électrolyte. A travers cette analyse, nous pourrions obtenir des informations sur le pouvoir protecteur d'un dépôt ou sur les couches d'oxydes formées sur le substrat dans des électrolytes corrosifs.

La spectroscopie d'impédance électrochimique repose sur la mesure d'une fonction de transfert dans une large gamme de fréquences suite à la perturbation du système étudié. La non-linéarité de la plupart des systèmes électrochimiques nécessite une analyse locale autour d'un point de polarisation et l'utilisation d'un signal de perturbation de faible amplitude comme le montre la Figure II. 4, afin de s'assurer de travailler dans un domaine linéaire.

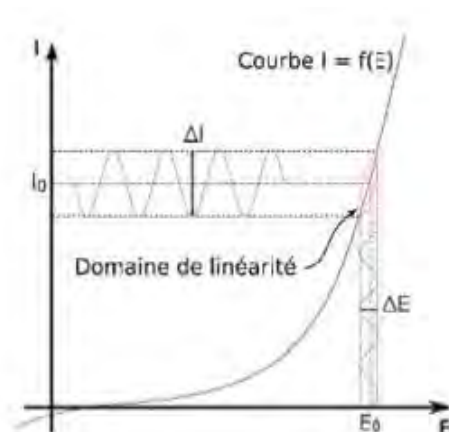


Figure II. 4 - Système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale.

Les caractérisations électrochimiques de l'alliage AA2024-T3 en présence d'inhibiteur dans le milieu corrosif et de différents dépôts sol-gel ont été effectuées dans une cellule électrochimique classique à trois électrodes. L'électrode de référence utilisée est une électrode au calomel saturé en KCl. La contre-électrode est une plaque d'aluminium AA2024-T3 ou une plaque de platine ayant respectivement une surface de 20 cm² et de 8 cm². Enfin, l'électrode de travail est constituée soit, par le substrat non revêtu de 7 cm² ayant subi la préparation de surface de sorte à étudier les milieux corrosifs utilisés, soit par des substrats revêtus dont la surface varie entre 15 et 18 cm² (selon la profondeur d'immersion du substrat dans le sol lors de l'élaboration des revêtements).

Les trois électrodes sont reliées à un dispositif Parstat 2273 (Princeton Applied Research) composé d'un potentiostat et d'un galvanostat. Les mesures d'impédance ont été réalisées dans le domaine de fréquence de 65 kHz à 10 mHz avec 10 points par décade. Les tensions utilisées sont comprises entre 10 mV et 100 mV. En effet, lorsque le revêtement obtient des propriétés barrière correctes, c'est-à-dire que la résistivité du dépôt $R_{\text{sol-gel}}$ est supérieure à 1.10^7 Ohm.cm^2 , il nous est impossible d'obtenir des réponses cohérentes dans la gamme des fréquences étudiées. Il est indispensable soit d'augmenter la tension, soit d'agrandir la surface d'analyse de l'électrode de travail. Nous avons opté pour l'augmentation de la tension. Sachant que les durées d'acquisition sont très courtes (8 min) sur ce type d'appareillage, nous jugeons que les revêtements ne seront pas détériorés au cours de l'analyse. Tous les spectres sont enregistrés avec un potentiel à circuit ouvert et traités en utilisant les logiciels Powersuite et Z-view. Les mesures ont été effectuées en milieu aéré et à température ambiante dans des solutions corrosives (électrolytes) de chlorure de sodium ($[\text{NaCl}] = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$).

Le mode de perturbation (potentiostatique ou galvanostatique) dépend du système électrochimique, en particulier de la forme de la courbe $I = f(E)$ au voisinage du point de polarisation. Le mode galvanostatique sera préféré lorsque les courants au voisinage du potentiel de polarisation sont importants et peuvent entraîner une dégradation de l'électrode de travail. En mode potentiostatique, un signal perturbateur de type sinusoïdal ΔE (relation II. 1) donnera une réponse en courant ΔI de forme sinusoïdale mais qui sera déphasée d'un angle φ par rapport au potentiel (relation II.2).^{136,137}

$$\Delta E = |\Delta E| \sin(\omega t) \quad (\text{II. 1})$$

$$\Delta I = |\Delta I| \sin(\omega t - \varphi) \quad (\text{II. 2})$$

L'impédance $Z(\omega)$ d'un élément est définie comme étant le rapport entre la tension sinusoïdale de perturbation de faible amplitude ($U(\omega) = U_0 \exp(i\omega t)$) et la réponse en courant associée ($I(\omega) = I_0 \exp(i\omega t + \varphi)$).

L'impédance est un nombre complexe (II. 3) avec une partie réel Z' et une partie imaginaire Z'' caractérisé par son module (II. 4) et sa phase (II. 5).

$$Z(\omega) = Z'(\omega) + j Z''(\omega) \quad (\text{II. 3})$$

$$Z_{\text{mod}} = (Z'^2 + Z''^2)^{1/2} \quad (\text{II. 4})$$

$$\text{Et } \varphi = \tan^{-1}(Z''/Z') \quad (\text{II. 5})$$

Pour l'ensemble de l'étude, les mesures d'impédance ont été effectuées en mode potentiostatique autour du potentiel libre E_{ocp} , avec une perturbation sinusoïdale. Et pour chaque pulsation ω du signal, on mesure ainsi l'impédance correspondant au système. Un diagramme d'impédance complexe permet de rassembler l'ensemble des mesures réalisées sur la gamme de fréquence étudiée. Il existe deux modes de représentation des données d'impédance électrochimique : la représentation de Nyquist et la représentation de Bode

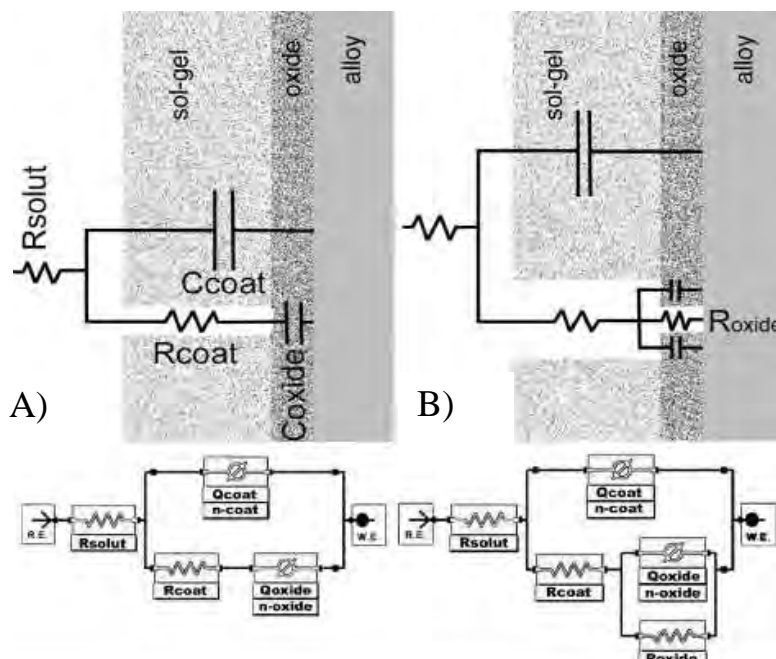
- la **représentation de Nyquist** consiste à porter sur un repère orthonormé la partie imaginaire de l'impédance $-Z''(\omega)$ en fonction de la partie réelle de l'impédance $Z'(\omega)$ obtenue pour une fréquence donnée.

¹³⁶ C. Gabrielli et M. Keddam, *Corrosion* 48, 10, **1992**, 794-811.

¹³⁷ C. Gabrielli, *Spectra* 19, 159, **2000**, 24-34.

- la **représentation de Bode** indique le module de l'impédance Z_{mod} et le déphasage φ de l'impédance en fonction du logarithme de la fréquence.

Ces deux modes de représentation apportent des informations identiques, avec toutefois des visualisations différentes. La représentation de Bode sera préférée au cours de ces travaux de thèse. Dans la bibliographie l'impédance électrochimique est très souvent assimilée à et modélisée par un circuit électrique contenant plusieurs composants électriques (résistance, condensateur, bobine, etc...) placés en série ou en parallèle, constituant un circuit électrique équivalent.^{138,139,140} Les circuits équivalents de systèmes de protection à base de revêtements élaborés par la voie sol-gel sont représentés sur la Figure II. 5 repris des travaux de Zheludkevich,⁹⁷ R_{solut} , R_{coat} , R_{oxide} , R_{polar} et R_{warburg} correspondent aux résistivités respectivement, de l'électrolyte ($R_{\text{électrolyte}}$), du revêtement ($R_{\text{sol-gel}}$), de l'interface ($R_{\text{interface}}$) entre le dépôt et le substrat, de polarisation (transfert de charge) et de Warburg. Ces résistivités sont couplées à des capacités telles que C_{coat} , C_{oxide} , C_{dl} respectivement la capacité du revêtement ($C_{\text{sol-gel}}$), de l'interface ($C_{\text{interface}}$) (substrat/dépôt) et celle de la double couche (transfert de charge). Selon le degré de détérioration des revêtements, il existe plusieurs types de circuits (A-D). On pourra choisir un circuit en fonction du nombre de phénomènes ou de constantes de temps obtenus. Par exemple, lorsque la réponse en impédance présente un seul phénomène, on utilisera le circuit A.



¹³⁸ G.W. Walter, *Corrosion Science* 26, 9, **1986**, 681-703.

¹³⁹ U.Rammelt et G.Reinhard, *Progress in Organic Coatings* 21, 2-3,**1992**, 205-226.

¹⁴⁰ J.N. Murray, *Progress in Organic Coatings* 30, 4, **1997**, 225-233.

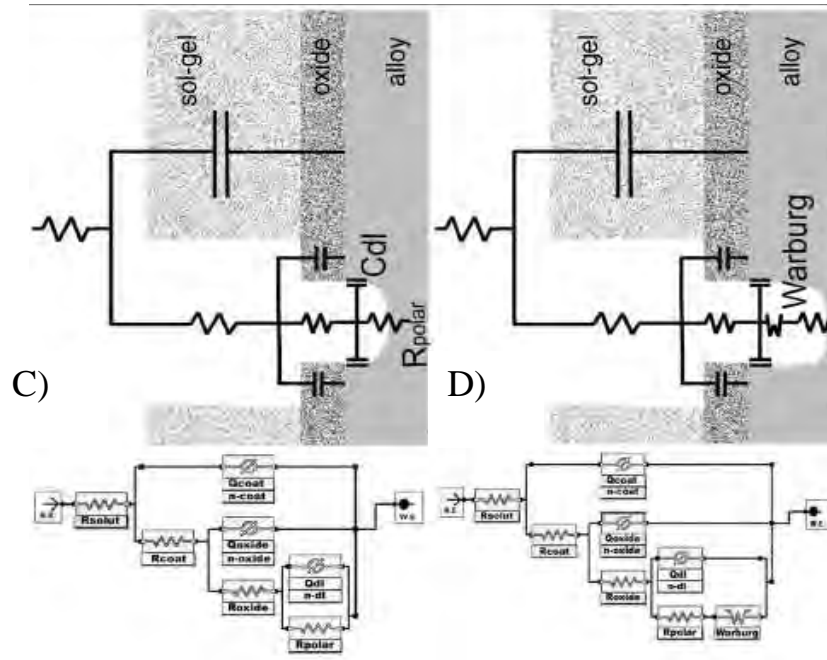


Figure II. 5 - Représentation schématique des circuits équivalents (A-D) en fonction du degré de détérioration des revêtements

Durant mes travaux de thèse, les réponses des dépôts ont été simulées uniquement avec les deux premiers circuits (A et B), le premier pour des durées d'immersion courtes (typiquement t_0) et le second pour des durées d'immersion prolongées ($t_{0+1000h}$). Dans le premier cas, l'électrolyte n'atteint pas le substrat, ce phénomène se traduit par la présence d'une seule constante de temps (un seul maximum pour le déphasage sur la représentation de Bode (déphasage)). Dans le second cas, l'électrolyte pénètre le revêtement jusqu'au substrat (apparition de 2 maxima).

Les Figures II. 6-8 présentent des exemples de réponses obtenues pour des substrats non revêtus dont les réponses contiennent des résistivités $R_{interface}$ et $R_{electrolyte}$ comportant une capacité $C_{interface}$ et des substrats protégés par un revêtement dont les résistances $R_{sol-gel}$ et $R_{interface}$ comprenant des capacités $C_{sol-gel}$ et $C_{interface}$ (Modèle B : cf. Figure II. 5).

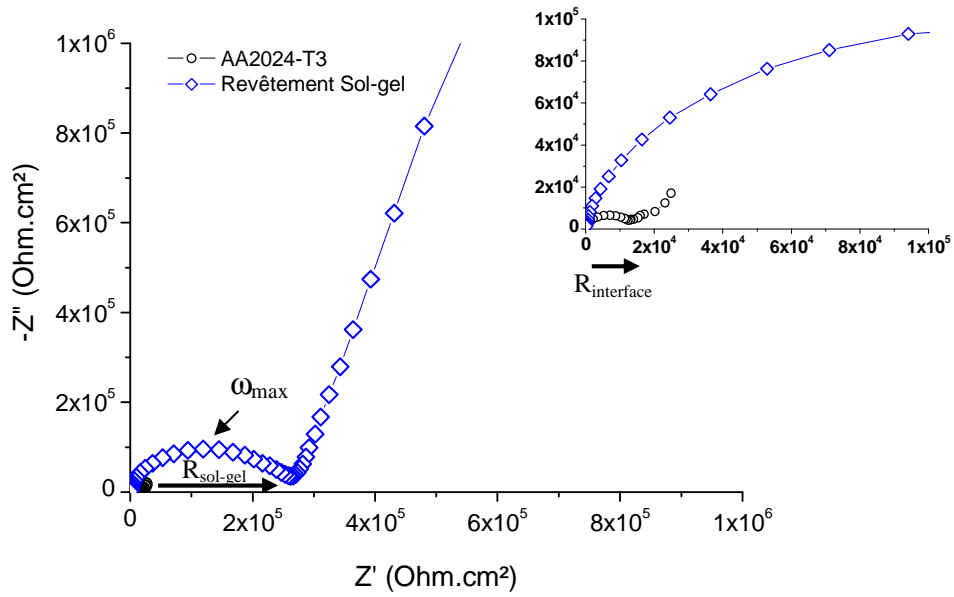


Figure II. 6 - Exemple de réponses obtenues pour un substrat nu (AA2024-T3) et pour un dépôt élaboré par voie sol-gel selon la représentation de Nyquist

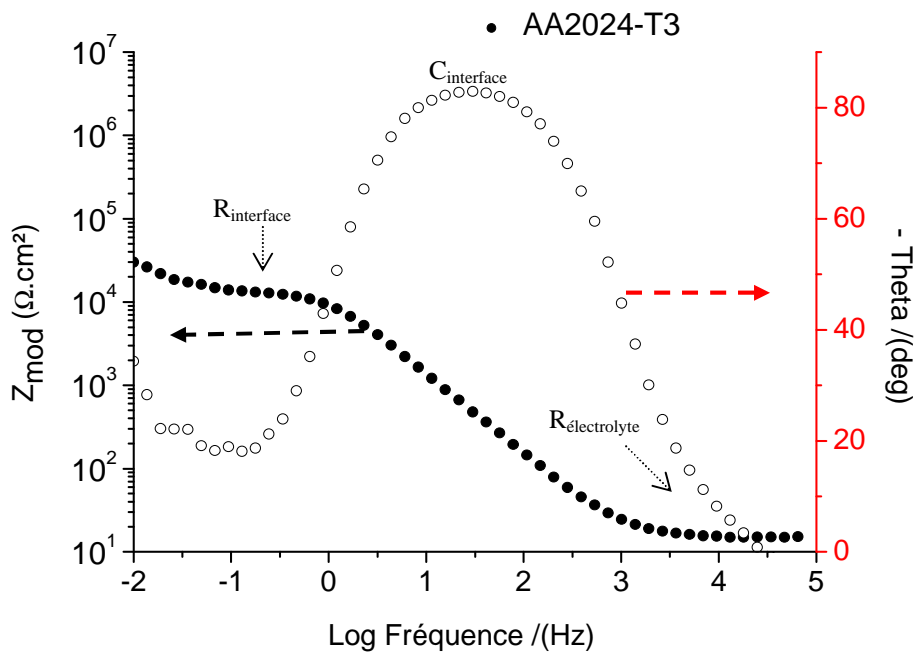


Figure II. 7 - Exemple de réponses obtenues pour un substrat nu (AA2024-T3) selon la représentation de Bode

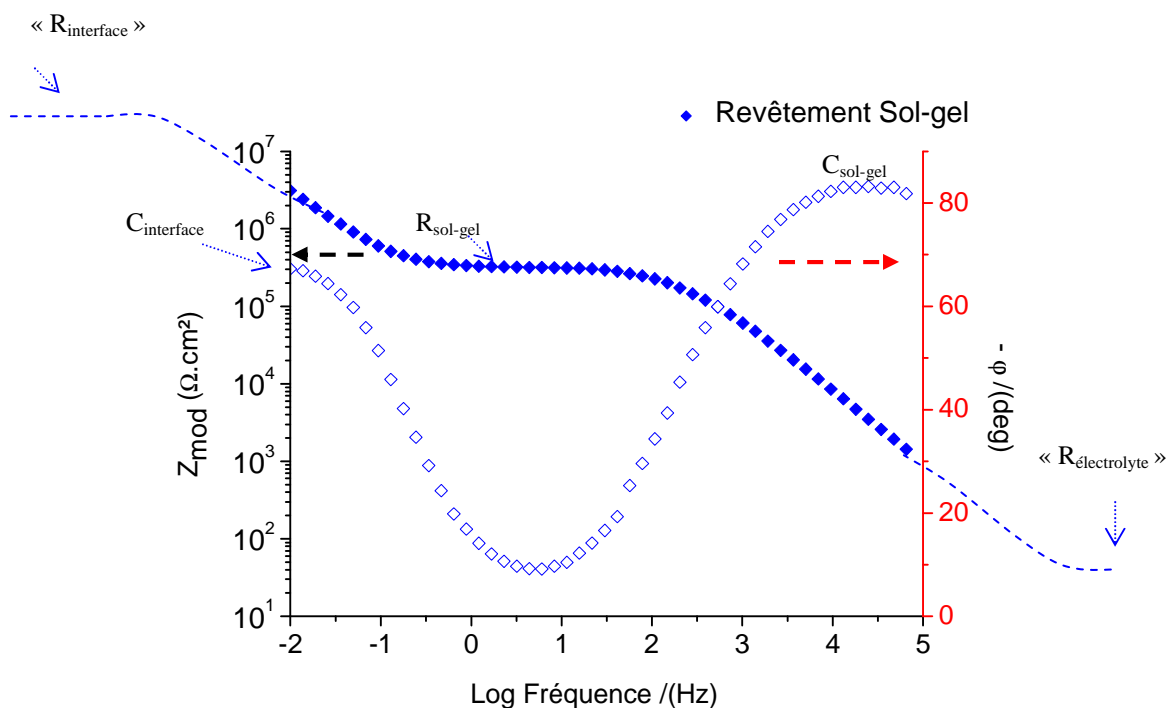


Figure II. 8 - Exemple de réponses pour un dépôt élaboré par voie sol-gel selon la représentation de Bode

Toutefois, il est parfois impossible de relever certaines valeurs, par exemple dans le cas de la Figure II. 8 (courbe bleue), nous apercevons deux constantes de temps (deux maxima au déphasage : $C_{\text{sol-gel}}$ et $C_{\text{interface}}$), mais la résistance liée à l'interface : $R_{\text{interface}}$ (palier) n'est pas visible dans le domaine d'acquisition. Il est donc nécessaire de modéliser des circuits équivalent à l'aide du logiciel Zview afin d'acquérir la valeur théorique après ajustement des données expérimentales. Au cours de la simulation des circuits électriques, l'élément de phase constant (CPE) a été introduit pour prendre en compte la non-idéalité des capacités.¹⁴¹ Il faut préciser que plusieurs représentations existent dans la littérature pour décrire l'impédance d'un CPE. Dans cette étude, les CPE utilisés sont définis par l'équation II. 6 ci-dessous.

$$1/Z = Q(j\omega)^n \quad (\text{II. 6})$$

Où Z représente l'impédance, Q le paramètre numérique égal à l'admittance ($1/|Z|$) avec : $\omega = 1 \text{ rad s}^{-1}$, avec ω la fréquence et $n \leq 1$ le coefficient de puissance calculé par rapport au ratio de la phase obtenue sur la phase maximale correspondant à -90° .

La valeur de la capacitance pour les différents éléments du circuit équivalent peut être calculée à l'aide de l'équation suivante (II. 7) :

$$C = Q(\omega_{\text{max}})^{n-1} \quad (\text{II. 7})$$

¹⁴¹ J. Jorcin, M. Orazem, N. Pébère et B. Tribollet, *Electrochimica Acta* 51, 8-9, **2006**, 1473–1479.

avec ω_{\max} qui correspond à la fréquence obtenue pour la valeur maximale de la partie imaginaire selon les constantes de temps étudiées.¹⁴²

Pour finir, même si, les circuits équivalents sont d'un emploi très commode pour l'analyse des données expérimentales, il faudra les utiliser avec modération car le système électrique modélisé reste très éloigné de la réalité.

2.5. Test industriel de corrosion accélérée

- Test du Brouillard Salin Neutre (BSN)

Ce test consiste à évaluer des échantillons sous une exposition continue d'un brouillard salin artificiel de composition définie, dans des conditions précises de température et de pression.

Les caractéristiques, respectant la norme ASTM B117 ou ISO 9227, sont les suivantes :

- la concentration de la solution saline est de 50 g.L^{-1} en NaCl (pH = 6,5-7),
- Aspersion de la solution saline 1 à 2 mL.h^{-1} ,
- Pression : 0,9 bar,
- Température : 35°C .

La solution est pulvérisée dans une enceinte fermée, récupérée par des collecteurs puis filtrée et réutilisée. La validation des résultats issus d'un système de corrosion accélérée se fait par contrôle visuel. Dans le cas de notre étude, les défauts dans les revêtements, les points de corrosion, ou les coulures blanches ont été repérés, et les échantillons sont considérés comme non conformes lorsque la surface présente plus de 5 signes de corrosion. Selon la norme, l'ouverture quotidienne de l'enceinte est autorisée pour une observation journalière des échantillons. L'appareil utilisé au CIRIMAT est une enceinte de corrosion ASCOTT S120. Trois échantillons par formulation ont été systématiquement exposés dans l'enceinte dans un souci de reproductibilité. Les éprouvettes sont évaluées visuellement pour identifier et dénombrer les phénomènes de corrosion. Le résultat est représenté par un diagramme en barre selon un code couleur expliqué sur la Figure II. 9 et sur le Tableau II. 1.

¹⁴² C.H. Hsu et F. Mansfeld, *Corrosion* 57, 9, **2001**, 747-748.

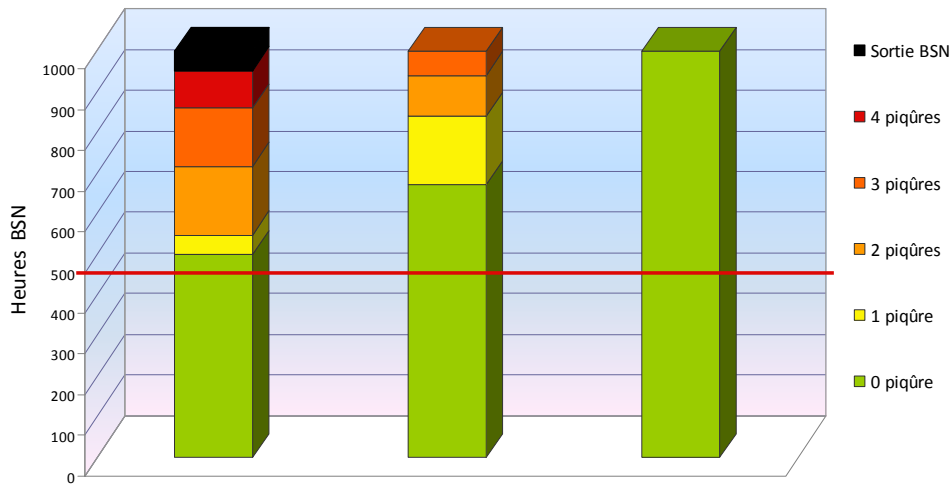


Figure II. 9 - Exemple de représentation graphique des résultats possible au test BSN

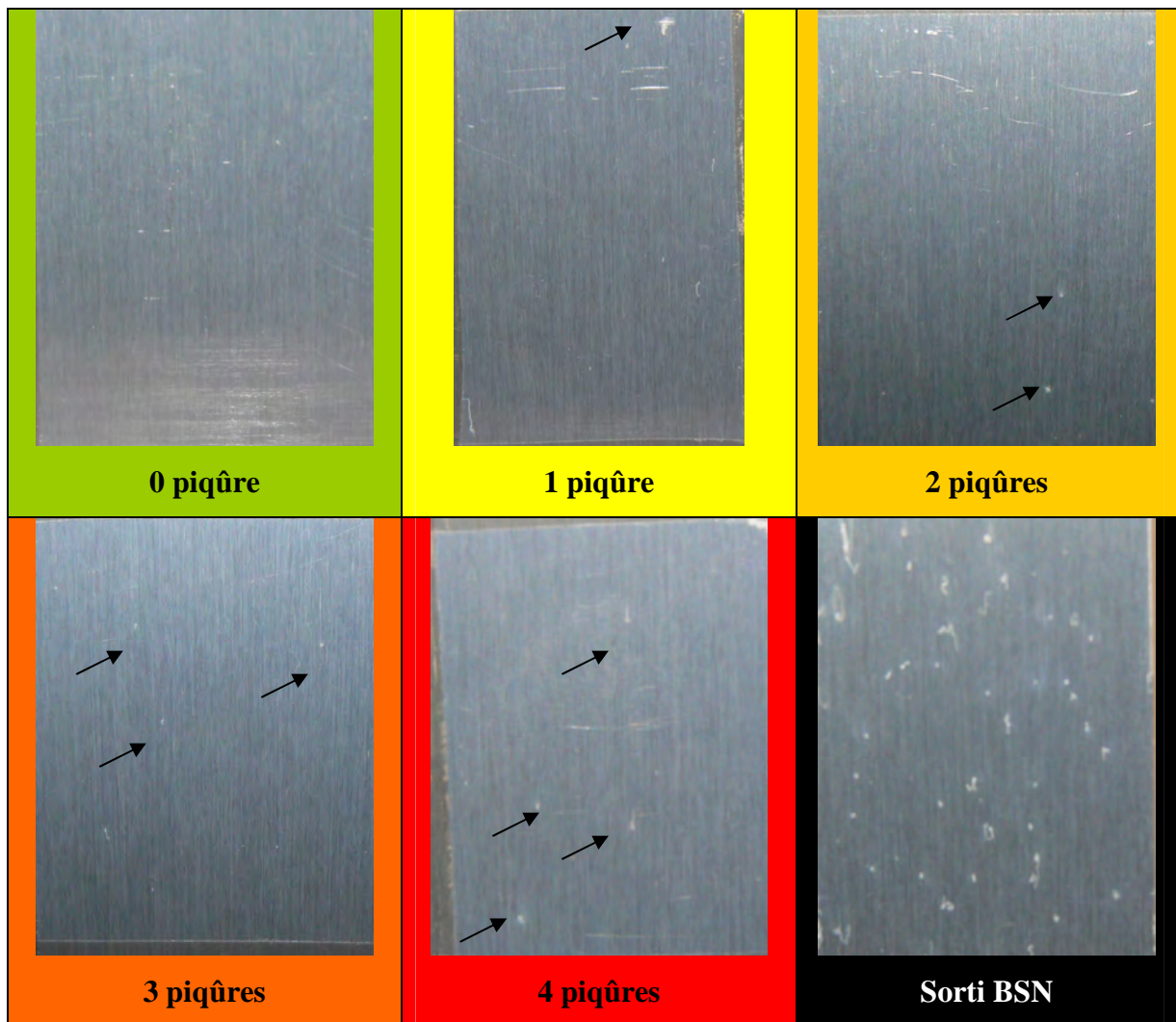


Tableau II. 1 - Critères de caractérisations de la corrosion des éprouvettes (33 cm²) soumis au test BSN en fonction d'un code couleur

2.6. Blessure des échantillons

Au cours de ces travaux de thèse, nous avons simulé une blessure de longueur, de largeur et de profondeur contrôlées à l'aide du microscratch test CSM, l'objectif étant la mise à nu du substrat. Ce test nous apportera des informations sur l'auto-réparation du substrat après exposition en immersion corrosive (SIE) ou au test du BSN.

La rayure a été optimisée afin que le revêtement soit complètement enlevé et que la blessure soit reproductible entre chaque essai. Dans cette optique, nous avons appliqué une force progressive de 1 à 30 N à une vitesse de déplacement de $37,5 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$. La Figure II. 10 expose les résultats obtenus pour des revêtements hybrides (type S1-S6 : épaisseurs = $2,5 \mu\text{m}$).

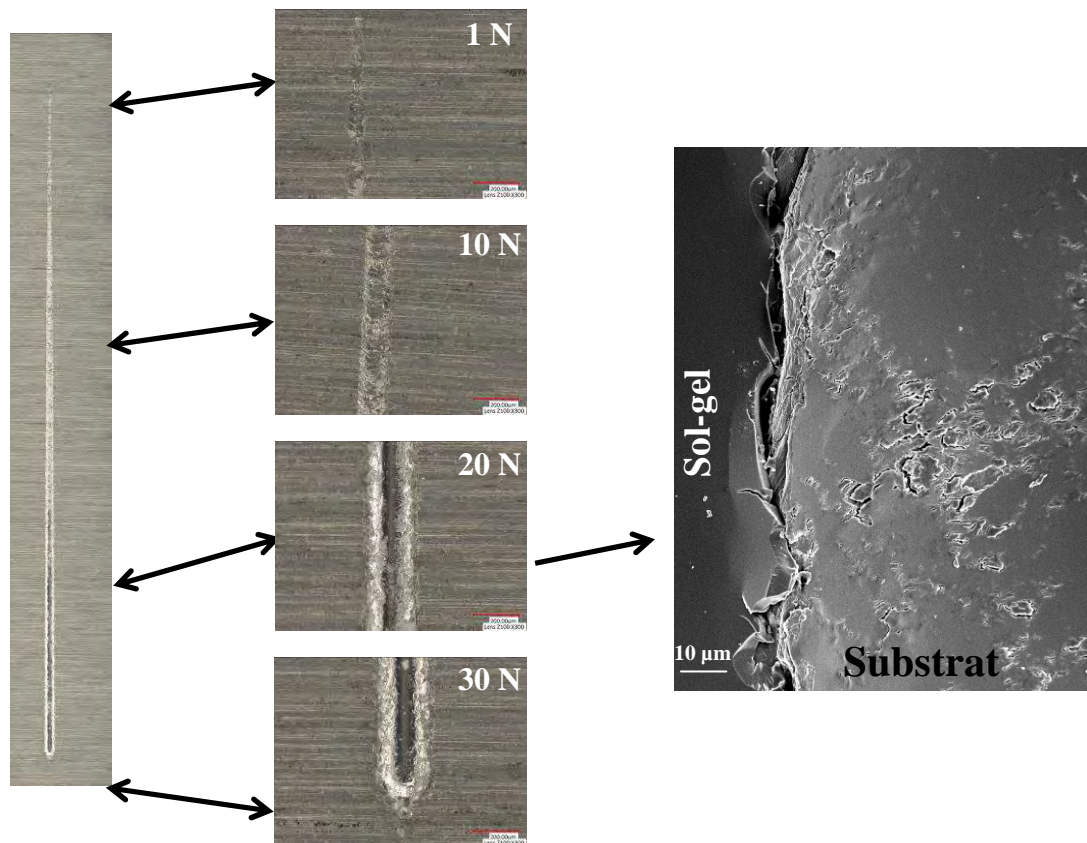


Figure II. 10 - Simulation d'une blessure avec force progressive (1-30N) à l'aide du microscratch test.

Les résultats montrent que le revêtement est complètement arraché après l'application d'une force de 20 N sur l'échantillon. Au cours de ces études, nous avons utilisé une force constante de 25 N sur 15 mm avec une vitesse de déplacement de $37,5 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$, pour être certain d'avoir complètement mis à nu le substrat (Figure II. 11).



Figure II. 11 - Blessure de 100 μm sur 15 mm avec force constante (25 N) à l'aide du microscratch test

2.7. Test de lixiviation des colorants

Pour ce test, la concentration en colorant dans le revêtement a été fixée à 10^{-2} mol.L⁻¹. Cette valeur a été volontairement choisie supérieure à la concentration retenue (10^{-3} mol.L⁻¹) afin de mieux visualiser le phénomène de lixiviation. La plaque revêtue est immergée dans une solution de dodécylsulfate de sodium (SDS) à 4% portée 3 h à 75°C et laissée 3 jours à température ambiante puis soumise aux ultrasons pendant 24 h. Des prélèvements de 5 mL ont été effectués sur les solutions de lavage, puis analysés par spectroscopie UV-visible afin de déterminer la quantité de colorant lixivié. A partir des droites d'étalonnage, Absorbance = f (concentration en colorant), reportées Figure II. 12 et de l'absorbance des lixivats mesurée expérimentalement, la concentration en colorant relargué est déterminée.

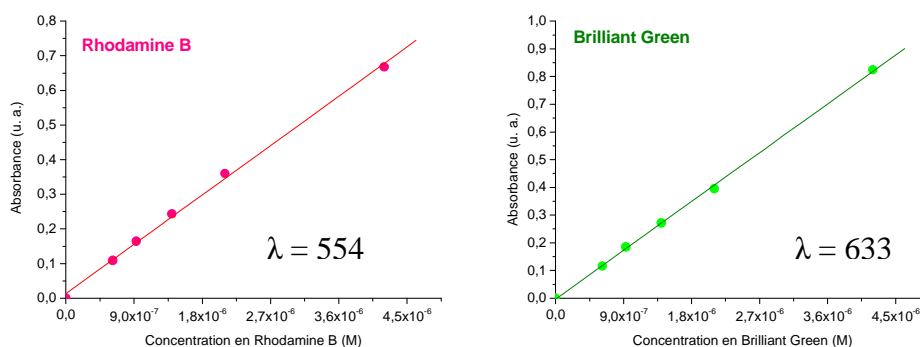


Figure II. 12 - Droites d'étalonnage établies à partir des spectres de l'absorbance en fonction de la concentration du colorant

Chapitre III

*Revêtements hybrides anticorrosion
élaborés par voie sol-gel*

Dans le cadre du projet SOL-GREEN, J. Esteban a soutenu une thèse dans laquelle il montre qu'il est possible d'élaborer, par voie sol-gel associée à la technique de dépôt par trempage-retrait, un revêtement répondant aux premières requêtes du cahier des charges (revêtement non fissuré, adhérent au substrat, d'épaisseur proche de 5 μ m et ayant une tenue aux tests du BSN de 500 h au minimum). Il s'agit d'un revêtement hybride recouvrant de façon homogène la topologie irrégulière du substrat, et qui est élaboré à partir d'un sol constitué de 3-glycidoxypropyltriméthoxysilane (GPTMS), de tri-*sec*-butoxyde d'aluminium (ASB), de nitrate de cérium, propan-1-ol et d'eau. Bien que ce revêtement soit suffisamment performant pour les tests du BSN j'ai entrepris une étude pour améliorer sa mise en œuvre ainsi que ses performances anticorrosion, cette étude fait l'objet de la première partie de ce chapitre. L'objectif principal de ce projet est de remplacer des couches anodiques chromiques (OAC colmatée au Cr(VI)) réalisées dans des bains dont les durées de vie sont d'environ 6 mois et parfois jusqu'à 12 mois. Il est donc important de prendre en considération ce paramètre et d'évaluer la durée de vie du sol. La seconde partie de ce chapitre exposera les études par spectroscopies SIE et RMN effectuées pour estimer la durée de vie du sol.

1) Revêtements hybrides anticorrosion élaborés par voie sol-gel

Le séchage (24 h à 50°C) et le traitement thermique (16 h à 110°C) du sol (S0) nécessaire à l'obtention du revêtement initial mis au point par J. Esteban est bien trop long, et donc couteux, pour l'industrialisation de ce procédé. Un des premiers objectifs de mes travaux de thèse a donc été de réduire la durée du séchage et du traitement thermique. Lors de ses travaux J. Esteban a montré que la concentration en nitrate de cérium dans le sol a une grande influence sur les propriétés anticorrosion du revêtement et il a mis en évidence que 0,01 mol.L⁻¹ est la concentration optimale. Il apparaissait important de vérifier si les propriétés du revêtement pouvaient être encore améliorées par la modification des concentrations des autres réactifs (GPTMS et ASB). Ainsi je me suis aussi intéressé à l'effet du rapport des concentrations en ASB et GPTMS et à l'effet de la concentration en cérium(III) jusqu'à l'obtention d'un sol optimisé (S1). Enfin j'ai réalisé une étude par spectroscopie RMN afin de corréler les propriétés du revêtement optimisé avec la structure chimique du réseau hybride.

1.1. Elaboration et caractérisation du revêtement initial (S0)

Des sols à base GPTMS et d'ASB (Figure III. 1) ont été reportés dans la bibliographie et indiquent qu'ils conduisent à des matériaux présentant des propriétés mécaniques intéressantes. Toutefois, ces sols n'avaient jamais été utilisés avant le projet SOL-GREEN pour la protection d'alliages légers tel que AA2024-T3.

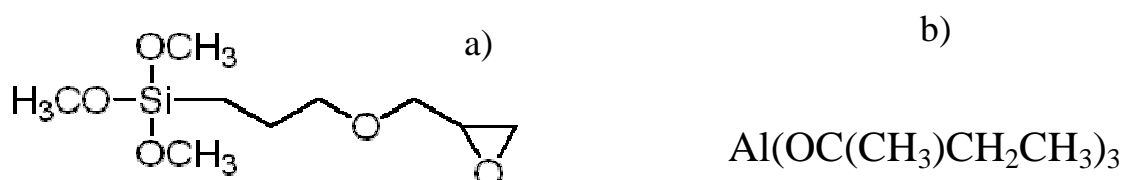


Figure III. 1- Formules développées des molécules GPTMS (a) et ASB (b)

Le revêtement initial est issu d'un sol (S0) constitué de GPTMS, d'ASB et de nitrate de cérium à la concentration optimale de $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$. Du propan-1-ol et de l'eau osmosée sont utilisés en tant que solvant mais aussi pour initier les réactions d'hydrolyse et de condensation. Le protocole de synthèse du sol est explicité dans le chapitre II (partie expérimentale) et les paramètres caractéristiques de cette formulation sont récapitulés ci-dessous :

- $C = [\text{GPTMS}] = 2,08 \text{ mol.L}^{-1}$
- $R = [\text{GPTMS}] / [\text{ASB}] = 4,95$
- $H = [\text{H}_2\text{O}] / ([\text{GPTMS}] + [\text{ASB}]) = 8,5$
- $\omega = [\text{H}_2\text{O}] / [\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}] = 46,4$

Une fois son élaboration terminée le sol est laissé au repos, à l'abri de la lumière, pendant 24 h le temps que les réactions d'hydrolyse et de condensation soient suffisamment avancées. Après les 24 heures de mûrissement, le sol est déposé sur des éprouvettes planes d'alliage d'aluminium d'environ 33 cm^2 . La technique de dépôt est celle du trempage-retrait (vitesse de retrait de 200 mm/min) et les éprouvettes ont subi au préalable une préparation de surface. Après séchage et traitement thermique, l'épaisseur du revêtement est mesurée par courant de Foucault ($6 \pm 0,5 \text{ }\mu\text{m}$), les prises de masse étant de $900 \pm 20 \text{ }\mu\text{g/cm}^2$. La microstructure a été étudiée par MEB, la Figure III. 2 présente les clichés obtenus pour la surface (a) et une coupe (b) d'une éprouvette. Ces clichés permettent de visualiser que ces revêtements sont très couvrants et ne présentent aucune fissure. En outre ces clichés confirment les mesures obtenues par courant de Foucault.

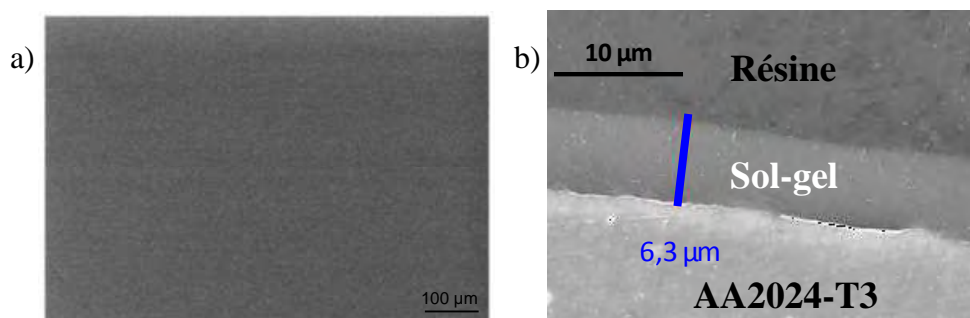


Figure III. 2 - Micrographie MEB de la surface (a) et d'une coupe (b) du substrat revêtu par un revêtement initial (S0)

Les durées de séchage et du traitement thermique utilisées pour préparer ce revêtement initial sont trop longues pour une possible industrialisation. Nous avons donc initié une étude par des tests BSN et en spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) afin de réduire ces durées.

1.2. Réduction des durées du séchage et du traitement thermique du revêtement initial (S0)

1.2.1. Caractéristiques des revêtements et performances anticorrosion

Une série de différentes durées de séchage et de traitement thermique a été évaluée pour le même sol S0. Le Tableau III. 1 regroupe les durées appliquées à six revêtements réalisés (A-F) ainsi que leurs caractéristiques (prise de masse, épaisseur et performance au test du BSN).

Traitement thermique	Prise de masse ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	Epaisseurs (μm)	BSN (h)
(A) 24h 50°C - 16h 110°C	886 ± 20	5,7 ± 0,7	800
(B) 24h 50°C - 3h 110°C	872 ± 20	5,6 ± 0,6	800
(C) 8h 50°C - 16h 110°C	891 ± 20	5,6 ± 0,8	800
(D) 2h 50°C - 16h 110°C	895 ± 20	5,6 ± 0,7	800
(E) 8h 50°C - 3h 110°C	885 ± 20	5,6 ± 0,6	800
(F) 2h 50°C - 3h 110°C	887 ± 20	5,7 ± 0,8	800

Tableau III. 1 - Caractéristiques et performances anticorrosion des revêtements hybrides (sol initial S0) en fonction des durées de séchage et traitement thermique appliquées

Le revêtement A correspond au traitement thermique long de base. Dans un premier temps nous avons diminué la durée du palier à haute température en passant de 16 h à 3 h (B), puis nous avons réduit le séchage à 50°C en passant de 24 h à 8h (C) ou de 24 h à 2 h (D) ; enfin nous avons diminué à la fois les durées des deux paliers en passant à un traitement thermique de 8 h à 50°C et de 3 h à 110°C (E) ou de 2 h à 50°C et 3 h à 110°C (F). Les résultats du Tableau III. 1 ne présentent pas de modification significative des prises de masses des éprouvettes (voisines de 900 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$), ainsi que des épaisseurs mesurées (6 μm) quel que soit le traitement thermique employé. Concernant les performances anticorrosion au test du BSN, aucune détérioration des tenues anticorrosion n'est observée pour les revêtements B-F. En effet, tous les revêtements peuvent subir 800 h au test du BSN sans jamais présenter plus de 3 piqûres de corrosion. Cependant, tous les revêtements ont présenté de nombreuses piqûres après 850 h. Il est à noter que les performances au test du BSN de ces revêtements sont comparables à celles obtenues avec des éprouvettes traités par OAC colmatée Cr(VI) (*cf. Annexe*).

La Figure III. 3 présente les performances au test du BSN de façon plus détaillée des revêtements A-F. Ce diagramme en barre montre l'évolution du nombre de piqûres de corrosion pour trois éprouvettes d'un même revêtement : les couleurs verte, jaune, orange clair, orange foncé et rouge indiquent que le revêtement contient respectivement aucune, une, deux, trois ou quatre piqûres de corrosion. Ces résultats montrent que les six revêtements sont homogènes et que leur mise en œuvre est reproductible. Il est donc possible de réduire les durées de séchage (50°C) et de traitement thermique (110°C) à respectivement 2 h à 50°C et 3 h à 110°C (F) sans détériorer les propriétés barrière du revêtement.

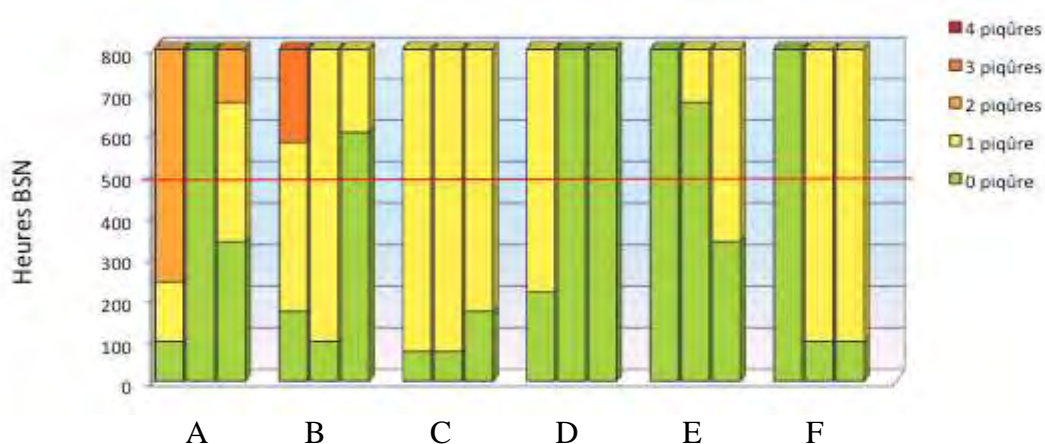


Figure III. 3 – Diagrammes en barres des performances aux essais BSN pour 3 éprouvettes en fonction des traitements thermiques utilisés avec le sol initial S0 ((A) 24h 50°C - 16h 110°C, (B) 24h 50°C - 3h 110°C, (C) 8h 50°C - 16h 110°C, (D) 2h 50°C - 16h 110°C, (E) 8h 50°C - 3h 110°C et (F) 2h 50°C - 3h 110°C)

Pour conforter ces résultats et caractériser électrochimiquement le revêtement hydride, nous avons procédé à une étude comparative en SIE des revêtements A et F.

1.2.2. Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE)

Les revêtements A et F ont été évalués à l'aide de la SIE après différents temps d'immersion dans une solution corrosive (NaCl : 0,05 mol/L) de t_0 (15 min de stabilisation) à 168 heures. Les diagrammes obtenus par la représentation de Bode apportent des informations sur les résistivités $R_{\text{sol-gel}}$ et $R_{\text{interface}}$, ainsi que les capacités respectives $C_{\text{sol-gel}}$ et $C_{\text{interface}}$ du revêtement hybride (cf. chapitre II.2). La Figure III. 4 présente les réponses obtenues pour le module de l'impédance et le déphasage en fonction des fréquences de balayage pour le revêtement A.

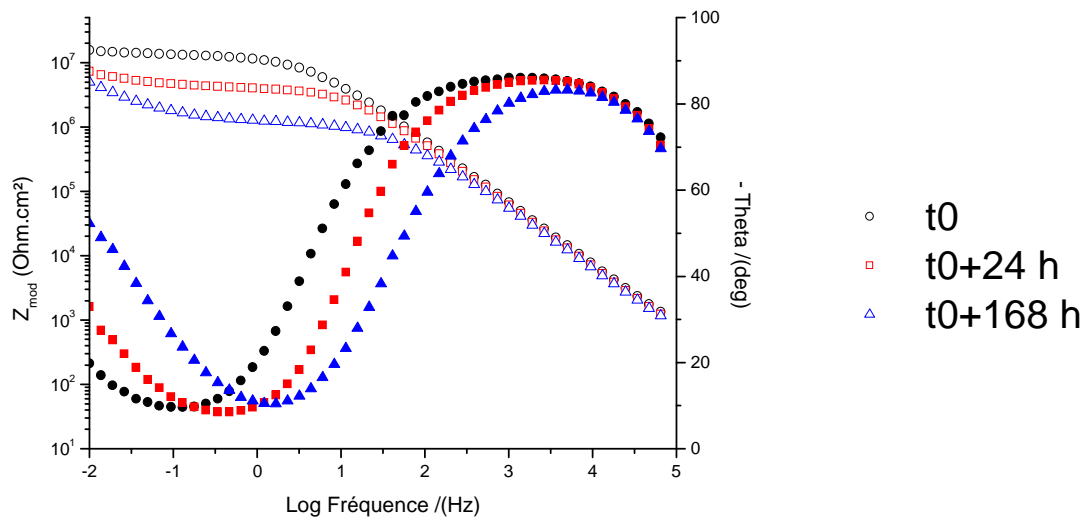


Figure III. 4- Représentation de Bode pour le revêtement hybride S0 et le traitement thermique A

Dans le domaine de fréquences étudié, les résultats à t_0 (courbe noire) montrent que le déphasage (symboles colorés pleins) présente une seule constante de temps visible à haute fréquence 1.10^3 Hz pour une phase à -85° , indiquant ainsi que le revêtement a un comportement très résistif. La courbe représentant le module de l'impédance (symboles noirs non pleins) présente un seul palier à basse fréquence (0,01 Hz) qui permet d'obtenir la résistivité globale du système, $1,5.10^7 \Omega.cm^2$, correspondant pour t_0 à la valeur de la résistivité du revêtement ($R_{\text{sol-gel}}$). Cette valeur est très supérieure à celles reportées dans la bibliographie,^{97,101,143} et révèle que le revêtement présente à t_0 une bonne propriété barrière vis-à-vis de la pénétration de l'électrolyte (il faut préciser que la comparaison de ces

¹⁴³ D. Raps et al, *Corrosion Science* 51, 5, **2009**, 1012-1021.

résistivités à celles observées dans la bibliographie sont difficile à réaliser, car cette valeur est fortement dépendante de l'épaisseur de dépôt, de l'électrolyte utilisé et de la durée d'immersion dans la solution corrosive). Lorsque la durée d'immersion s'accroît, la présence d'une seconde constante de temps apparaît progressivement à base fréquence, notamment après 168 heures d'immersion (courbe bleue). Ce phénomène est accompagné par un déplacement du maximum du déphasage vers les hautes fréquences (1.10^4 Hz) et par une diminution du palier correspondant à la résistivité du revêtement $R_{sol-gel}$. En effet, la résistivité du revêtement pour 168 heures d'immersion ($1.10^6 \Omega.cm^2$) est diminuée par 15 par rapport à celle mesurée à t_0 . L'apparition d'une seconde constante de temps est la preuve que l'électrolyte commence à pénétrer complètement le revêtement pour entrer en contact avec le substrat métallique occasionnant l'apparition d'une nouvelle résistance appelée $R_{interface}$. Ces diagrammes d'impédance électrochimique sont ensuite comparés à ceux obtenus pour le revêtement F (Figure III. 5).

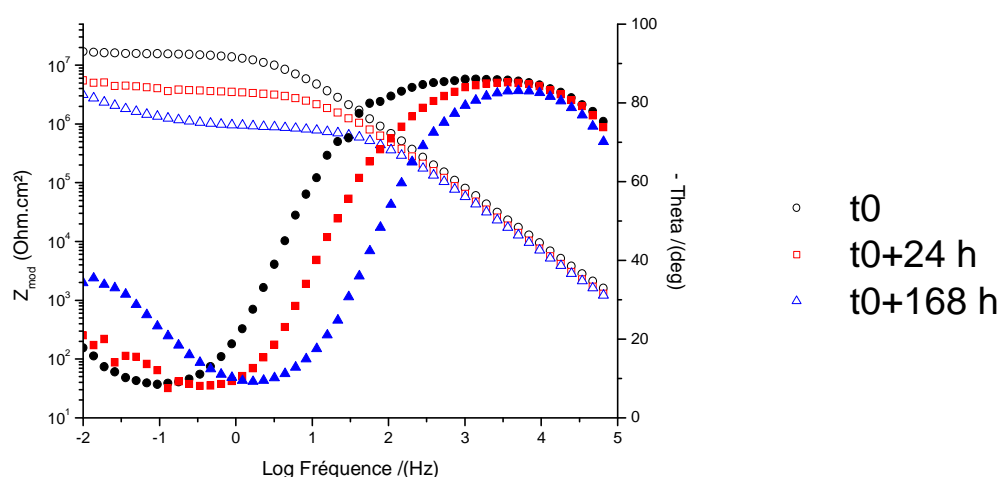


Figure III. 5 - Représentation de Bode pour le revêtement hybride SO ayant subi le traitement thermique F

Les réponses électrochimiques du revêtement (F) sont quasiment identiques à celles obtenues avec le revêtement (A) quel que soit les durées d'immersion dans la solution corrosive. Ce résultat confirme donc les résultats obtenus lors des essais au test BSN, mettant en évidence que la réduction de la durée du séchage et du traitement thermique (F) permet d'apporter des propriétés barrière équivalentes au traitement thermique long (A). En conséquence, celui-ci sera toujours utilisé pour la suite des travaux.

1.3. Revêtement hybride optimisé (S1)

1.3.1. Effet des concentrations en précurseur de silicium (GPTMS) et d'aluminium (ASB)

Une étude sur l'effet du rapport des concentrations en précurseur de silicium (GPTMS) et d'aluminium (ASB) a été mise en place pour tenter d'améliorer les performances anticorrosion du revêtement initial. Dans cette étude, nous avons fait varier les concentrations en GPTMS et en ASB de façon à obtenir $R = [GPTMS] / [ASB] = 1,5 ; 2,33$ ou $8,5$ ($R = 4,95$ dans le sol initial S0). Les volumes finaux des sols, la concentration en cérium, le taux d'hydrolyse $H = [H_2O] / ([GPTMS] + [ASB])$ et le rapport $\omega = [H_2O] / [C_3H_7OH]$ sont restés identiques à ceux du sol initial S0.

Les caractéristiques et les performances anticorrosion (BSN et SIE) des trois nouveaux revêtements et du revêtement initial sont reportées dans le Tableau III. 2.

$R = \frac{[GPTMS]}{[ASB]}$	Viscosité du sol (mPa.s)	Prise de masse ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	Epaisseurs (μm)	BSN (h)
1,5	$11,0 \pm 0,4$	815 ± 20	$5,0 \pm 0,5$	300
2,33	$11,5 \pm 0,4$	820 ± 20	$5,2 \pm 0,5$	1000 (minimum)
S0 : 4,95	$13,0 \pm 0,4$	887 ± 20	$5,7 \pm 0,8$	800
9	$14,0 \pm 0,4$	895 ± 20	$5,9 \pm 0,8$	700

Tableau III. 2 – Caractéristiques et performances anticorrosion des revêtements hybrides en fonction du ratio $R = [GPTMS]/[ASB]$

La viscosité des sols augmente avec le rapport R, les sols sont donc d'autant plus visqueux que la proportion en précurseur de silicium augmente et celle en précurseur d'aluminium diminue ; il est à noter que le GPTMS n'est pas seulement la source de silicium mais aussi celle des groupements organiques époxyde qui participent au réseau hybride. Comme attendu, lorsque la viscosité augmente la prise de masse des éprouvettes augmente aussi. L'épaisseur des revêtements, qui varie également comme R, se situe dans un domaine allant $5,0 \pm 0,5$ à $5,9 \pm 0,8 \mu\text{m}$. Ces données expérimentales sont conformes à la loi de Landau Levich qui permet de calculer l'épaisseur d'un revêtement en fonction de plusieurs paramètres dont en particulier de la viscosité du sol. Par contre les performances anticorrosion au test du BSN ne varient pas comme R. En effet, comparées au revêtement initial ($R = 4,95$ et tenue au test du BSN de 800 h) les performances anticorrosion se détériorent fortement

lorsque $R = 1,5$ (tenue au test du BSN de 300 h) alors qu'elles s'améliorent pour $R = 2,33$ (tenue au test du BSN de 1000 h minimum). Il est à noter que cette bonne performance est bien due au rapport R et pas uniquement à l'épaisseur du revêtement puisque celle-ci est comparable à celle du revêtement non performant (de l'ordre de $5 \mu\text{m}$). Une augmentation significative de R ($R = 9$) réduit les performances du revêtement qui ne peut subir plus de 700 h au test du BSN. Cette étude a permis de retenir un sol pour lequel $R = 2,33$ qui conduit à un revêtement très performant dont le réseau hybride est constitué de 2,33 fois plus de silicium que d'aluminium, la quantité de fonction organique étant apportée par le précurseur de silicium.

Une étude électrochimique (SIE) a été menée afin de comparer le revêtement performant retenu au revêtement initial. Les diagrammes obtenus avec la représentation de Bode montrent que le revêtement performant présente à t_0 une seule constante de temps à haute fréquence et une résistivité $R_{\text{sol-gel}}$ proche de $6.10^7 \Omega.\text{cm}^2$ (Figure III. 6). Cette valeur est quatre fois supérieure à celle obtenue avec le revêtement élaboré avec sol initial (S0). Une seconde constante de temps apparaît après 168 heures d'immersion, le palier résistif ($R_{\text{sol-gel}} = 2.10^6 \Omega.\text{cm}^2$) est légèrement plus haut que celui observé avec le revêtement hybride initial.

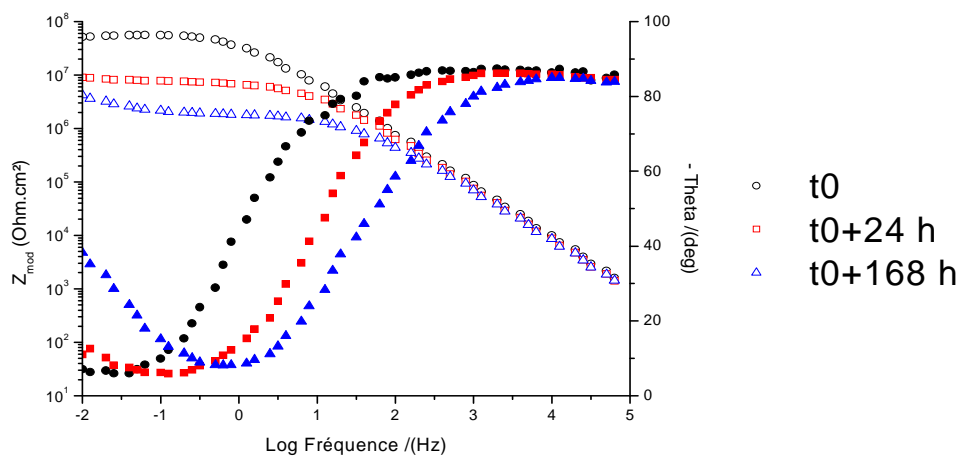


Figure III. 6 - Représentation de Bode pour le revêtement hybride élaboré avec le sol $R=2,33$

La Figure III. 7 permet de comparer les différentes résistivités relevées pour les deux revêtements en fonction des durées d'immersions dans la solution corrosive. Quelles que soient les durées d'immersion les résistivités $R_{\text{sol-gel}}$ du revêtement élaboré avec le sol $R = 2,33$ sont toujours supérieures à celles du revêtement initial, indiquant ainsi un meilleur effet barrière du revêtement $R = 2,33$. Cette tendance est en accord avec les résultats obtenus lors des essais du BSN, à savoir que le revêtement élaboré avec le sol $R = 2,33$ a une meilleure tenue dans une atmosphère ou solution corrosive de NaCl que le revêtement initial ($R = 4,95$).

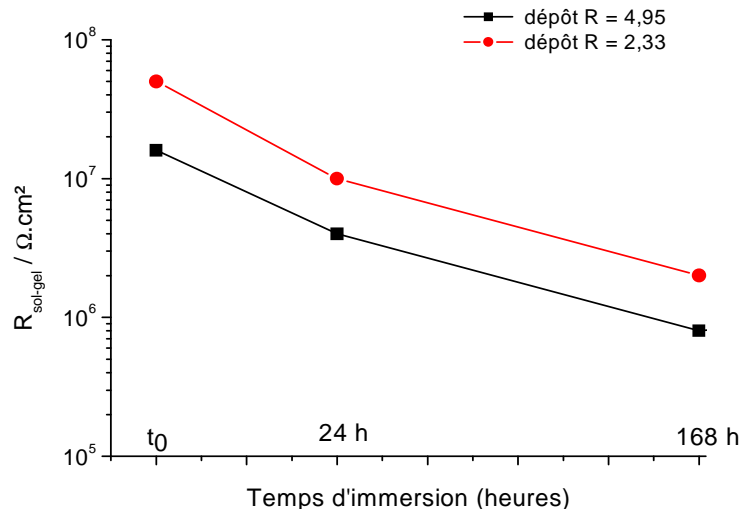


Figure III. 7 – Résistivités des revêtements ($R_{sol-gel}$) en fonction des différents temps d'immersion dans la solution corrosive ($NaCl\ 0,05\ mol.L^{-1}$)

Afin de ne pas changer trop de paramètres, cette étude a été menée en gardant la concentration en cérium, le taux d'hydrolyse H et le rapport ω identiques à ceux du sol S0. Elle a montré que l'on peut obtenir des revêtements $R = 2,33$ dont les performances au test BSN sont de 1000 h soit le double de la durée exigée par le cahier des charges du projet SOL-GREEN. Bien que ces performances soient excellentes, nous avons voulu vérifier si la concentration en cérium du sol initial ($0,01\ mol.L^{-1}$) est la concentration optimale pour le sol $R = 2,33$.

1.3.2. Effet de la concentration en nitrate de cérium

Pour cette étude, cinq sols dont la concentration en cérium(III) varie de 0 à $0,1\ mol.L^{-1}$ ont été élaborés ; la valeur R est la même pour tous les sols (2,33), le taux d'hydrolyse H et le rapport ω restant identiques à ceux du sol S0. Le domaine de concentration en cérium a été choisi en tenant compte des données bibliographiques et des travaux réalisés précédemment au CIRIMAT. Le Tableau III. 3 présente les différentes caractéristiques des revêtements et les tenues au test du BSN.

Concentration en nitrate de cérium (III)	Prise de masse ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	Epaisseurs mesurées (μm)	BSN (h) minimum
0 mol.L ⁻¹	826 ± 20	5,1 ± 0,5	1000
0,005 mol.L ⁻¹	832 ± 20	5,1 ± 0,5	1000
0,01 mol.L ⁻¹	820 ± 20	5,2 ± 0,5	1000
0,05 mol.L ⁻¹	815 ± 20	5,1 ± 0,5	1000
0,1 mol.L ⁻¹	839 ± 20	5,3 ± 0,5	600

Tableau III. 3 – Caractéristiques et performances anticorrosion des revêtements hybrides obtenus avec $R = 2,33$ en fonction de la concentration en cérium(III)

Quelle que soit la concentration en inhibiteur, la prise de masse de l'éprouvette et l'épaisseur du revêtement restent inchangées. Par contre, les sols élaborés avec une concentration en nitrate de cérium de 0,1 mol.L⁻¹ ne peuvent pas subir plus de 600 h au test du BSN alors que les revêtements élaborés avec des sols de concentration en cérium moindre et voire nulle résistent à 1000 h au minimum. Les résultats de J. Esteban portant sur le sol initial S0 étaient pour partie similaires. En effet, pour le sol initial une concentration de 0,1 mol.L⁻¹ en cérium donne des résultats moins bons au test au du BSN qu'une concentration de 0,01 mol.L⁻¹ ; par contre une différence apparaît clairement lorsqu'il n'y a pas d'inhibiteur puisque le sol initial sans cérium ne permet pas d'obtenir un revêtement supportant plus de 300 h au test du BSN alors que le sol pour lequel $R = 2,33$ conduit à un revêtement présentant d'excellentes performances au test BSN (1000 h au minimum). Cette excellente performance du revêtement $R = 2,33$ sans cérium est à rapprocher des bonnes propriétés barrière des revêtements $R = 2,33$ comme l'a montré l'étude SIE précédemment exposée.

Afin de vérifier que les propriétés barrière des revêtements $R = 2,33$ sont bien en accord avec les résultats au test du BSN, une étude électrochimique SIE a été menée. Seuls les résultats après stabilisation dans l'électrolyte corrosif, c'est-à-dire à t_0 , seront présentés (Figure III. 8).

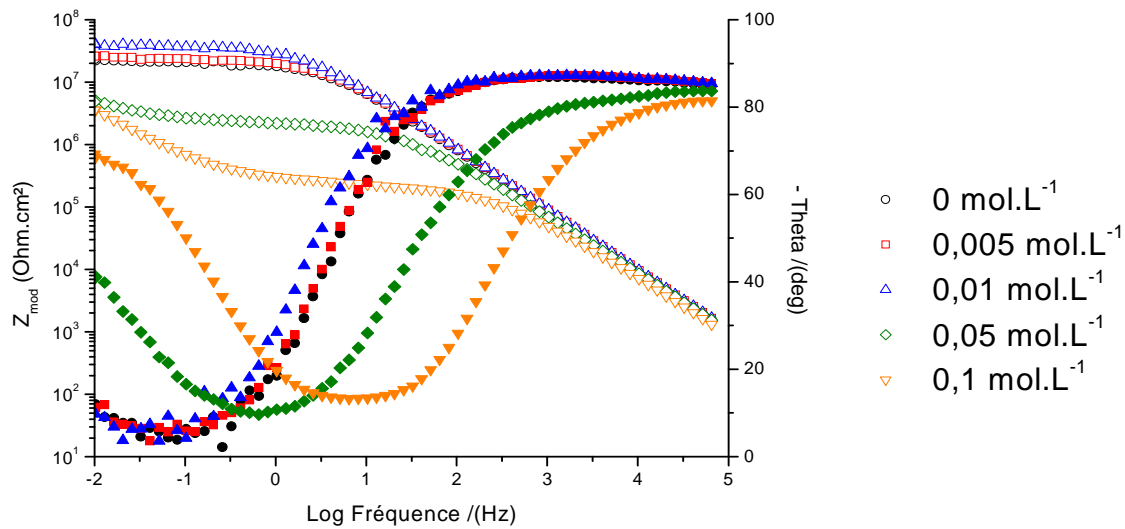


Figure III. 8 - Représentation de Bode pour les revêtements élaborés avec le sol R = 2,33 incorporant différentes concentrations en cérium(III)

Lorsque la concentration en cérium(III) est comprise entre 0 et 0,01 mol.L⁻¹, la représentation de Bode montrent une constante de temps à haute fréquence qui correspond à la réponse capacitive du revêtement (angle de phase à -85°). Pour les plus fortes concentrations (0,05 et 0,1 mol.L⁻¹) la réponse capacitive se décale vers les plus hautes fréquences avec une diminution de la phase (-80°). Ce décalage a été reporté dans différents travaux, et les auteurs l'ont attribué à une dégradation des propriétés barrière de la couche hybride résultant d'une diffusion de l'électrolyte corrosif à travers le revêtement et jusqu'au substrat métallique.^{43,97} De plus, pour ces fortes concentrations en inhibiteur, on peut noter l'apparition à basse fréquence d'une seconde constante de temps (angle de phase à environ à -70°), qui correspond à la réponse capacitive de l'oxyde formé à l'interface substrat/revêtement. Ce phénomène traduit la perméabilité du revêtement à l'électrolyte, entraînant par la suite les phénomènes de corrosion. Les résistivités des revêtements ($R_{\text{sol-gel}}$) sont de $1,5 \cdot 10^7$ et $6 \cdot 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ lorsque les concentrations en nitrate de cérium sont respectivement 0 et 0,01 mol.L⁻¹. Elles sont plus faibles pour les concentrations plus élevées, à savoir de $2 \cdot 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ et de $2 \cdot 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ pour respectivement 0,05 et 0,1 mol.L⁻¹. Il semble donc que ces fortes concentrations en inhibiteur de corrosion induisent des modifications physico-chimiques au sein de la matrice hybride qui entraînent une dégradation de la protection barrière. Pour un bon effet barrière du revêtement la concentration optimale en cérium est donc 0,01 mol.L⁻¹ comme celle du revêtement initial issu de S0. On peut aussi noter que le revêtement R = 2,33 sans cérium a une résistivité ($R_{\text{sol-gel}} = 1,5 \cdot 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$) bien plus importante à celle du revêtement initial sans cérium ($R_{\text{sol-gel}} = 3 \cdot 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$) et qu'elle est

identique à celle du revêtement initial contenant la concentration optimale en cérium(III).¹⁰⁴ Ceci permet d'expliquer les bonnes performances au test du BSN de ce revêtement bien qu'il ne contienne pas de cérium. De récents travaux faits aux CIRIMAT ont montré par RMN du solide de xérogels, dont la composition est proche de cette formulation, que les fortes augmentations en nitrate de cérium déstructuraient la matrice hybride traduisant ainsi une altération des propriétés mécaniques et barrière des revêtements.¹⁴⁴

Les différentes études (BSN et SIE) ont permis de montrer que le sol S0 peut être optimisé en diminuant le rapport $R = [GPTMS] / [ASB]$ jusqu'à la valeur de 2,33 et que la concentration optimale en cérium reste égale à $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ comme pour le sol S0. Cette nouvelle formulation sera nommée S1 pour la suite des travaux. Les propriétés barrière du revêtement optimisé sont donc fonction des quantités relatives de silicium, d'aluminium et de fonctions organiques qui vont induire une plus ou moins bonne structuration du réseau hybride. Il est donc intéressant d'étudier les structures chimiques du réseau hybride et de la corréler aux propriétés anticorrosion (BSN) et électrique (SIE).

1.4. Caractérisations physico-chimiques par RMN du solide des xérogels issus des sols initial S0 et optimisé S1

Les revêtements initial et optimisé ayant des performances au test du BSN et des caractéristiques électriques différentes, le but de cette étude est de savoir s'il est possible de différencier les structures chimiques des deux revêtements afin d'établir des corrélations entre leur structure et leurs propriétés. Pour cela les réseaux organique et inorganique ont été étudiés à l'aide de la spectroscopie RMN à l'état solide ^{13}C , ^{27}Al et ^{29}Si . En effet, ces trois noyaux sont présents dans la matrice sol-gel et possèdent un spin nucléaire non nul. Les xérogels ne sont pas des films pelés mais des matériaux semi-massifs pour lesquels les conditions de séchage peuvent être considérées comme similaires.

L'étude RMN a été effectuée sur quatre xérogels provenant de : GPTMS, GPTMS dans une solution aqueuse d'acide nitrique ($[\text{HNO}_3] = 0,033 \text{ mol.L}^{-1}$), sol initial S0 et sol optimisé S1, pour ces deux derniers la concentration en cérium est de $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$. Les deux premiers xérogels ont été réalisés de sorte à mettre en évidence les réactions chimiques

¹⁴⁴ J.-B. Cambon et al., *Materials Research Bulletin* 47, 11, **2012**, 3170-3176.

impliquant le GPTMS en milieu acide ; en effet, il est bien connu que les réactions d'hydrolyse et de condensation sont catalysées en milieu acide. Le xérogel issu du GPTMS dans une solution d'acide nitrique est donc préparé de façon à se placer dans des conditions de pH proches de nos sols (pH = 4,5 pour les deux sols). Le cycle thermique utilisé pour l'élaboration des quatre xérogels est celui réalisé pour la mise en œuvre des revêtements (2h 50°C et 3h à 110°C).

1.4.1. Etude du réseau organique

La réaction du cycle époxyde du GPTMS en présence d'ASB et en milieu acide chlorhydrique a déjà été reportée dans la bibliographie. La Figure III. 9 décrit les différentes réactions impliquant l'ouverture du cycle époxyde reportées par Templin *et al.* et plus récemment par Innocenzi *et al.*^{117,145}

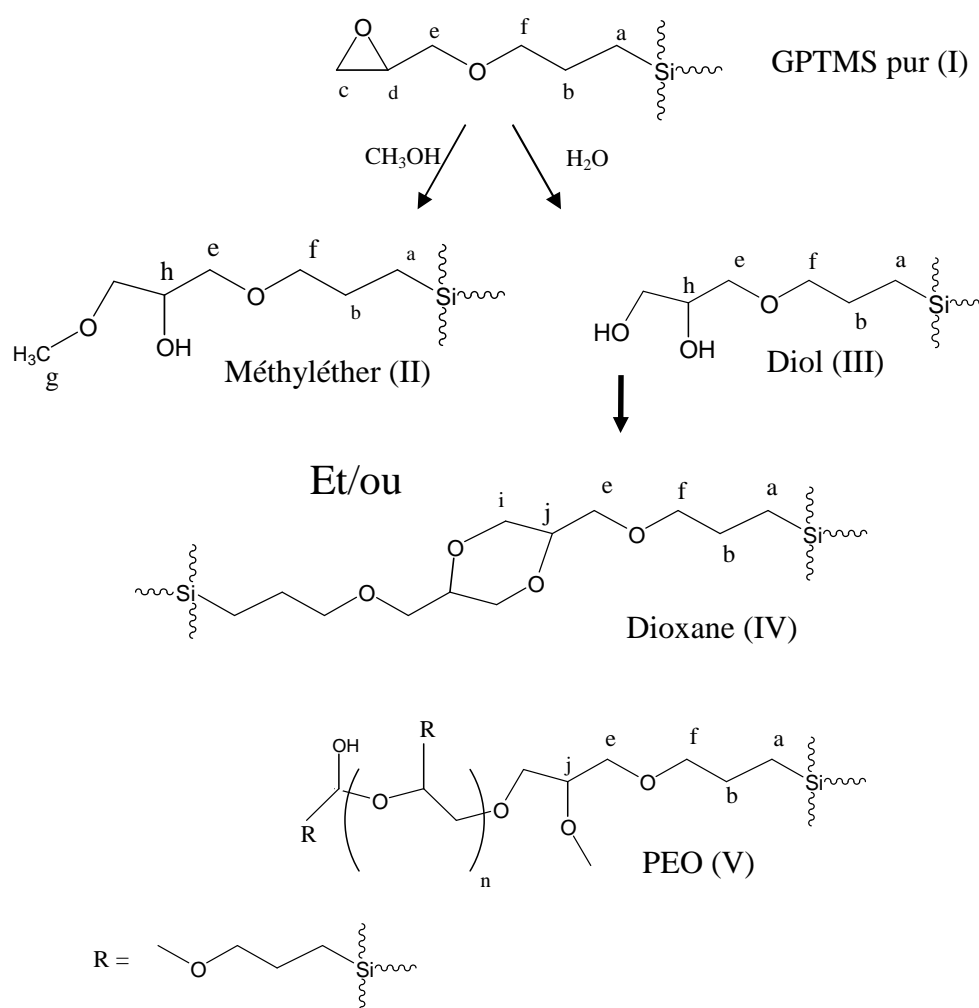


Figure III. 9 -Réactions impliquant l'ouverture du cycle époxyde du GPTMS

¹⁴⁵ P. Innocenzi *et al.*, *Dalton Transactions*, 42, **2009**, 9146-9152.

Le cycle époxyde du GPTMS (I) peut réagir avec le méthanol pour donner un dérivé méthyléther (II) ; en milieu aqueux l'hydrolyse conduit à un dérivé diol (III), la dimérisation de celui-ci donne un dérivé dioxane (IV) enfin un dérivé polyéthylèneoxyde (PEO) (V) est obtenu par polymérisation. Templin a caractérisé par RMN à l'état solide du carbone les dérivés méthyléther et polyéthylèneoxyde ainsi que le dérivé diol ; Innocenzi a complété cette étude à l'aide de la RMN en solution du même noyau avec notamment la caractérisation du composé dioxane. Nous nous sommes donc appuyés sur leurs travaux pour l'analyse des spectres RMN ^{13}C .

Tout d'abord j'ai réalisé une étude par RMN MAS ^{13}C afin de savoir si les sols S0 et S1 conduisent à la formation des dérivés II–V dans les revêtements comme cela est reporté dans la bibliographie. La Figure III. 10 présente les spectres RMN MAS ^{13}C des quatre xérogels. Le spectre du xérogel GPTMS présente six pics correspondant aux six atomes de carbone chimiquement et magnétiquement différents de la fonction organique ; le Tableau III. 4 indique les déplacements chimiques des pics ainsi que leur attribution aux six atomes de carbone indexés (a-f) sur la Figure III. 10. Le spectre du xérogel GPTMS traité par l'acide nitrique présente de nouveaux pics (g, h, i et j à respectivement 58, 63, 68,7 et 73,5 ppm). Le milieu acide nitrique a provoqué l'ouverture du cycle époxyde et entraîné des modifications au niveau de l'environnement des atomes de carbone des groupements CH_2 et CH du cycle époxyde, engendrant ainsi l'apparition des nouveaux pics.

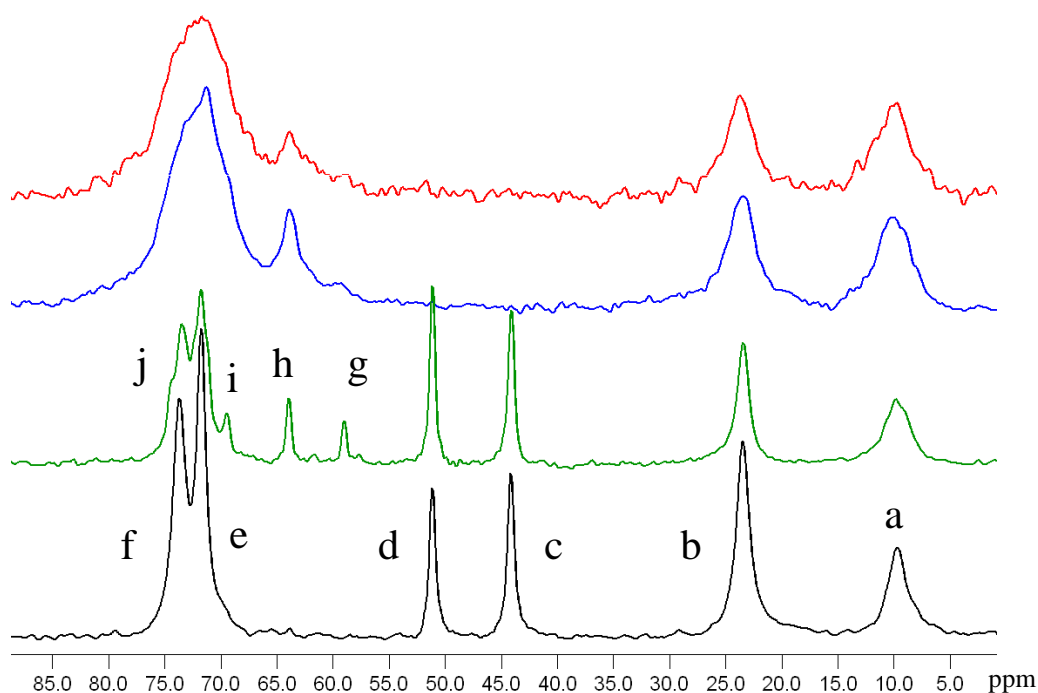


Figure III. 10 – Spectres MAS RMN ^{13}C des xérogels de : GPTMS pur (courbe noire), GPTMS en solution acide [HNO_3 : 0,033 mol.L $^{-1}$] (courbe verte), S0 (courbe bleue) et S1 (courbe rouge)

Plus précisément la formation du dérivé méthyléther (II) est mise en évidence par les pics (h) et (g), celle du diol (III) par le pic (h), celle du dioxane (IV) par les pics (i) et (j) et celle de PEO par le pic (j) (Figure III. 10 et Tableau III. 4) ; les pics (h) et (j) sont donc les résonances d'atomes de carbone chimiquement et magnétiquement semblables mais appartenant à des composés différents. Les spectres des xérogels du sol S0 et du sol S1 ne présentent plus les pics (c) et (d) attribués respectivement aux groupements CH et CH₂ du cycle époxyde, par contre on note l'apparition des pics (g) et (h) provenant du dérivé méthyléther (II) et du diol (III). De plus, un pic très intense et large est observé vers 72 ppm, ce pic étant l'enveloppe de plusieurs signaux des carbones (i) et (j) du dioxane (IV) et PEO (V).. Enfin si, on compare ces deux spectres issus de S0 et S1, deux légères différences sont visibles. La première concerne la largeur du pic vers 72 ppm qui semble plus large pour le xérogel issu de S1, ceci étant dû à la plus forte contribution du pic j (caractéristique du dioxane et du PEO). La seconde concerne l'intensité du pic h (caractéristique du dérivé méthyléther et du diol) qui est plus grande pour le xérogel issu de S0. Ces observations tendraient à conclure que dans les revêtements issus de S1 les composés dioxane (IV) et PEO (V) sont préférentiellement formés par rapport aux composés dérivés méthyléther (II) et diol (III). Une étude complémentaire, non discutée dans ce manuscrit, faite en collaboration avec l'ICTP de Madrid sous la direction de Carmen Mijangos a permis de visualiser ces modifications plus nettement lorsque le précurseur d'aluminium est mélangé au GPTMS en plus faible quantité.

Données RMN MAS ¹³ C{ ¹ H}		
pics	δ en ppm	Composé
a	8,5	(I-V)
b	22,5	(I-V)
c	44,1	(I)
d	51,0	(I)
g	58,0	(II)
h	63,0	(II, III)
i	68,7	(IV)
e	70,9	(I)
f	73,3	(I-V)
j	73,5	(IV, V)

Tableau III. 4 – Déplacements chimiques en RMN du solide du carbone ¹³C

1.4.2. Etude du réseau inorganique

Cette étude vise à caractériser la structure chimique de la partie inorganique du réseau hybride des revêtements initial et optimisé, pour cela des analyses RMN à l'état solide du ^{29}Si des xérogels ont tout d'abord été réalisées. Cette technique permet de recueillir des informations sur l'avancement des réactions de condensation qui se produisent lors du procédé sol-gel. Enfin, une analyse supplémentaire par RMN à l'état solide de ^{27}Al a été réalisée pour obtenir des renseignements sur l'environnement de l'aluminium (octaédrique ou tétraédrique).

RMN MAS ^{29}Si

La Figure III. 11 présente les spectres RMN MAS ^{29}Si des quatre xérogels précédemment présentés, ainsi que l'attribution des pics aux espèces T^1 , T^2 et T^3 . Les conditions d'enregistrement (MAS) permettent de quantifier l'aire sous les pics et donc de quantifier les espèces correspondantes. Ainsi on peut calculer le taux de condensation CD du réseau hybride à l'aide de la relation suivante : $\text{CD} = (1/3\text{T}^1 + 2/3\text{T}^2 + \text{T}^3)/100$.

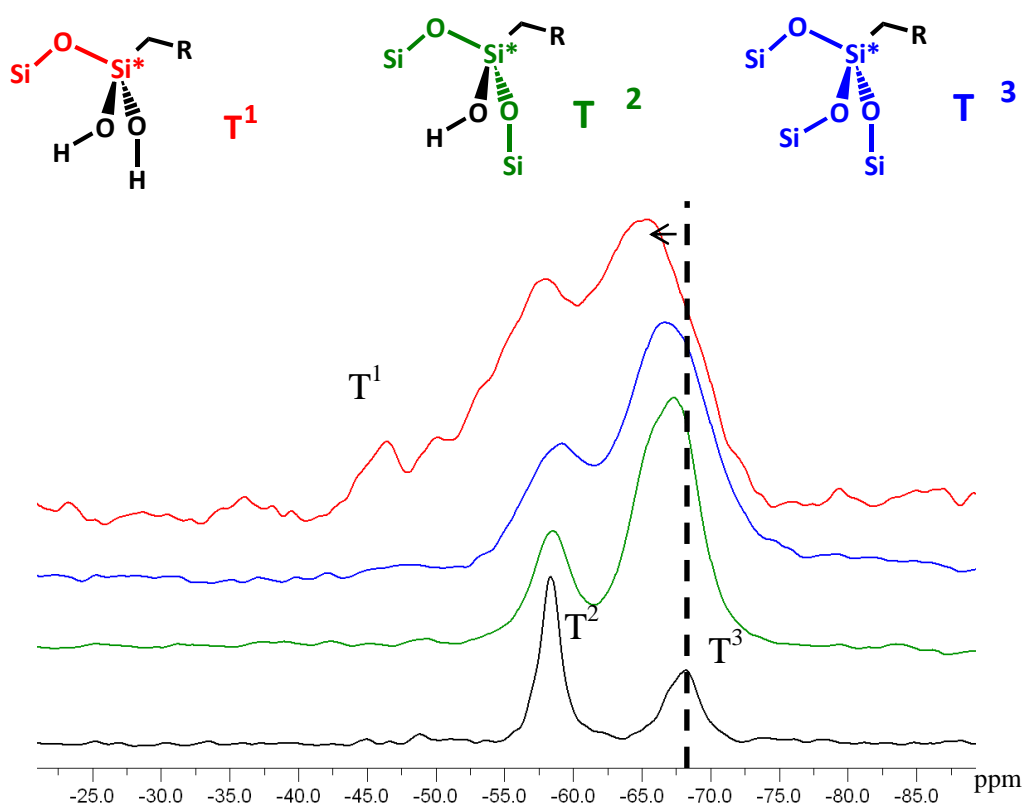


Figure III. 11 - Spectres RMN MAS ^{29}Si des xérogels de : GPTMS pur (courbe noire), GPTMS hydrolysé avec de l'eau acidifiée [HNO_3 : $0,033 \text{ mol.L}^{-1}$] (courbe verte), sol S0 (courbe bleue) et sol S1 (courbe rouge)

Les spectres des xérogels du GPTMS et du GPTMS acidifié présentent des pics attribués à des espèces T^2 (-58 ppm) et T^3 (-68 ppm). Contrairement au GPTMS seul les espèces T^3 sont majoritaires pour le GPTMS acidifié montrant ainsi la plus forte condensation du réseau inorganique dans ce dernier cas. Le calcul des taux de condensation de ces xérogels confirme cette observation puisqu'ils sont de 80% pour le GPTMS et de 92% pour le GPTMS hydrolysé. Le spectre du xérogel S0 montre à nouveau les deux signaux T^2 et T^3 , néanmoins, une légère différence sur le déplacement chimique du signal T^3 est apparue. En effet, un décalage vers les champs faibles de - 68 ppm à - 67 ppm est observé. Ce phénomène a été observé par Templin¹¹⁷ avec une matrice hybride proche de la notre et ainsi que par Ramsas¹⁴⁶ avec des aluminosilicates. Ces auteurs indiquent que ce décalage est lié à la formation de liaisons covalentes Si-O-Al dans le réseau, engendrant ainsi un nouvel environnement magnétique dans la seconde sphère de liaison du silicium étudié. Le taux de condensation est de 90% pour ce xérogel, il est plus faible que ceux du GPTMS acidifié. Le spectre du xérogel correspondant au S1 présente lui aussi des signaux T^2 et T^3 mais aussi un signal T^1 à - 47 ppm. On observe aussi un décalage prononcé vers les champs faibles du signal T^3 (- 65 ppm), ce plus grand décalage est sans doute dû au fait que nous avons introduit plus d'aluminium dans le sol S1 que dans le sol S0. La présence d'espèces T^1 est certainement liée à la coordination octaédrique de l'aluminium qui peut agir comme un modificateur de réseau, réduisant ainsi le degré de condensation du réseau inorganique. Le taux de condensation diminue de 90 à 79% pour le sol S1.¹¹⁷

¹⁴⁶S. Ramdas, J. Klinowski, Nature 308, **1984**, 521

RMN MAS ^{27}Al

Une étude spectroscopie RMN MAS ^{27}Al a été réalisée pour les xérogels issus d'ASB et des sols S0 et S1, les spectres sont présentés sur la Figure III. 12.

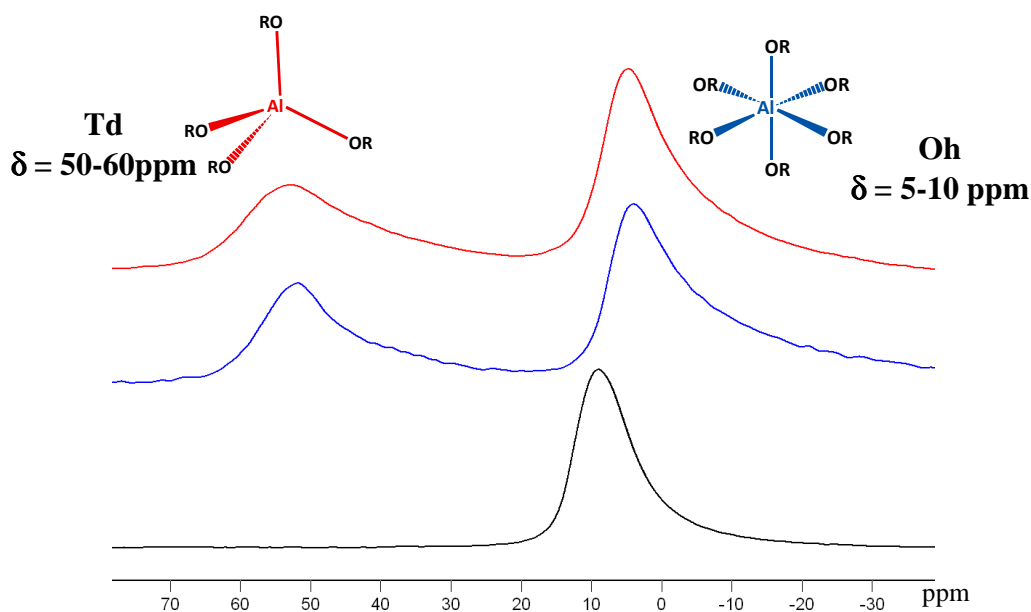


Figure III. 12 Spectre RMN MAS de l'aluminium ^{27}Al des différents systèmes hybrides utilisés

Le spectre du précurseur pur (ASB) présente un seul signal proche de 10 ppm. Ce signal indique que l'aluminium se trouve dans un environnement octaédrique.¹¹⁷ Les spectres des xérogels provenant de S0 et S1 sont très similaires, ils présentent deux pics à 5 et 55 ppm. Le premier caractérise un atome d'aluminium dans un environnement octaédrique, le décalage de 10 à 5 ppm étant certainement dû à la présence de liaison Al-O-Si, le signal à 55 ppm est la preuve de la présence d'atomes d'aluminium dans un environnement tétraédrique qui ne sont pas présents dans le xérogel issu d'ASB.¹¹⁷ La bibliographie reporte que les atomes d'aluminium dans un environnement tétraédrique Al-O-Al résonnent à 60 ppm.¹¹⁷ Le décalage vers les champs fort observé pour les xérogel S0 et S1 est attribué aux liaisons Al-O-Si. Cela confirme que l'aluminium est bien intégré dans le réseau inorganique par la formation de liaisons covalentes Si-O-Al.

En conclusion, nous avons pu montrer à l'aide de la spectroscopie RMN que notre revêtement hybride initial issu de S0 détient un degré de polymérisation organique et inorganique élevé induisant de bonnes propriétés barrière. En effet, l'incorporation de l'ion Al^{3+} permet d'ouvrir complètement le cycle époxyde du GPTMS, occasionnant la formation de quatre dérivés dont un polymère (PEO). Cette incorporation permet aussi d'obtenir des

liaisons covalentes Si-O-Al. La concentration plus importante en ASB dans le sol S1 modifie le réseau hybride ; en effet, d'une part le degré de condensation du réseau inorganique est moins important que pour le sol S0, d'autre part le réseau organique semble constitué de plus de dérivé PEO. Les résultats aux performances anticorrosion obtenues précédemment suggèrent que ces changements au niveau des réseaux organique et inorganique soient bénéfiques pour la réalisation de revêtement moins perméable à l'électrolyte corrosif et donc plus protecteur.

2) Estimation de la durée de vie des sols (S0) et (S1)

Les sols utilisés dans la voie sol-gel sont le siège de réactions d'hydrolyse et condensation qui débutent dès la mise en œuvre du sol et sont parachevées à la fin du traitement thermique. L'intervalle de temps entre l'élaboration du sol et la mise en œuvre du revêtement est une durée durant laquelle le sol évolue. Si cette durée est trop longue le degré d'avancement des réactions sera trop important et empêchera l'obtention d'un revêtement performant. La nature chimique, et donc la réactivité, des sols et des bains pour l'OAC étant tellement différente, il apparaissait important de ralentir les réactions d'hydrolyse et condensation durant le stockage du sol. La température de stockage est le paramètre qui a été choisi pour modifier les cinétiques réactionnelles d'hydrolyse et de condensation. J'ai donc entrepris une étude afin d'évaluer la durée de vie des sols S0 et S1 stockés à température ambiante et à 5°C durant des temps allant de $t_0 = 0$ h (fin du mélange) à 4 semaines (672 heures).

2.1. Stockage à température ambiante

Huit revêtements ont été élaborés avec les sols S0 et S1 aux temps de maturation $t_0 = 0$ h, 24 h, 48 h, 96 h, 168 h, 336 h, 504 h, et 672 h. Les performances anticorrosion des revêtements ont été estimées par le test BSN et la SIE. Une analyse par RMN a été réalisée afin de contrôler la qualité d'un sol et donc des futurs dépôts.

2.1.1. Caractéristiques et performances anticorrosion (BSN et SIE) des revêtements hybrides initial S0 et optimisé S1

Avant d'évaluer les performances anticorrosion, les prises de masse et les épaisseurs des revêtements ont été mesurées, la Figure III. 13 donne l'évolution de ces caractéristiques en fonction du temps de maturation.

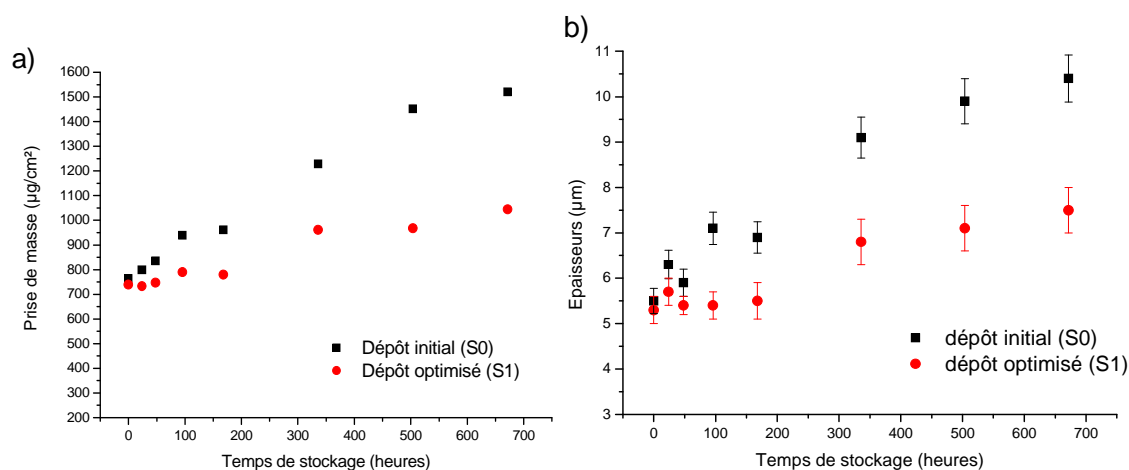


Figure III. 13 - Evolution de la prise de masse (a) et de l'épaisseur (b) des revêtements hybrides R0 et R1 en fonction de la durée de stockage du sol

La prise de masse et l'épaisseur augmentent avec la durée de stockage des sols mais l'augmentation est plus marquée pour le revêtement S0. En effet pour ces derniers S0, les prises de masse sont de $750 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ et $1500 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ et les épaisseurs de $5,6 \mu\text{m}$ et $10,4 \mu\text{m}$ pour respectivement des temps de murissement de 0 et 672 heures, alors que pour les revêtements obtenus à partir de S1, la prise de masse passe de $750 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ à $1050 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ et l'épaisseur de $5,4 \mu\text{m}$ à $7,5 \mu\text{m}$.

La Figure III. 14 reporte les viscosités en fonction de la durée de stockage. Comme pour les épaisseurs, les viscosités augmentent plus rapidement pour le sol S0 ($11 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ à t_0 et $29 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ au bout de 672 heures) que pour le sol S1 ($11 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ à t_0 et $19 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ au bout de 672 heures). Les valeurs de viscosité et d'épaisseur sont cohérentes avec la loi de Landau et Levich présentée dans le chapitre I.

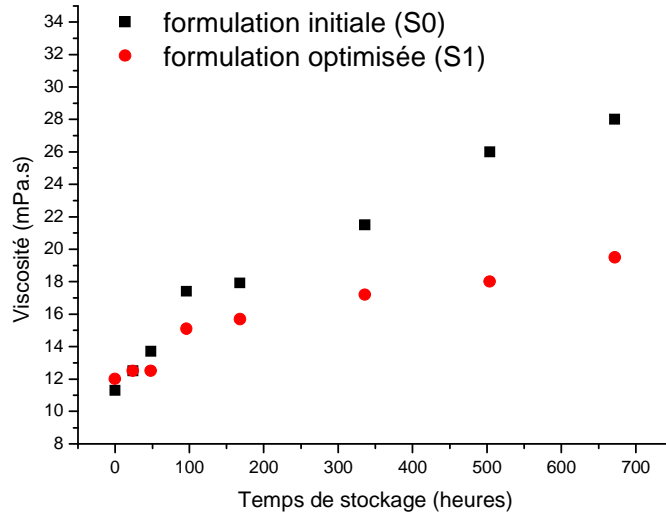


Figure III. 14 - Evolution de la viscosité des sols hybrides S0 et S1 en fonction de la durée de stockage

Nous avons ensuite évalué les performances anticorrosion des revêtements par les tests du BSN et les mesures de SIE. Les résultats détaillés d'exposition au BSN sont donnés dans les Figure III. 15 et 16. Trois éprouvettes de chaque revêtement ont été testées. Quel que soit le sol et la durée de stockage, nous n'avons constaté ni de fissuration ni mauvaise adhérence du revêtement.

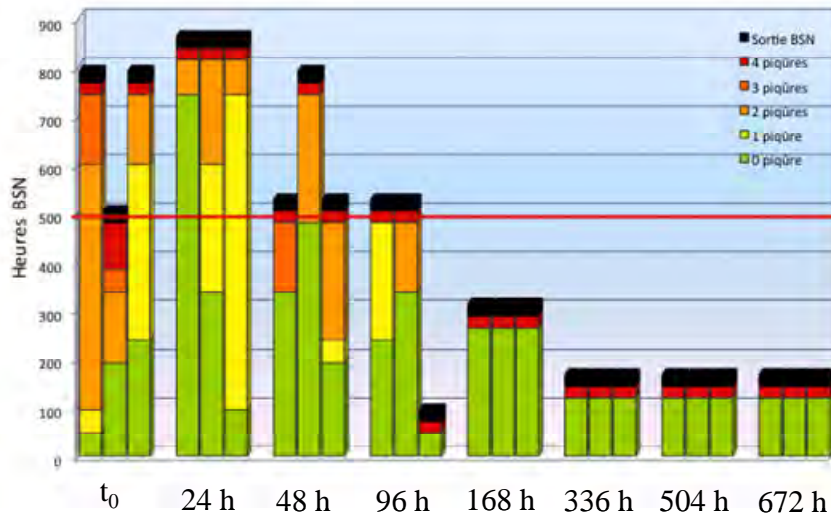


Figure III. 15 – Diagrammes en barres des performances aux essais du BSN pour 3 éprouvettes en fonction de la durée de stockage du sol S0 à température ambiante

Les résultats obtenus avec le sol S0 montrent qu'il permet d'élaborer des revêtements performants (800 heures au test BSN avec moins de 3 piqûres) et de façon reproductible uniquement lorsque la durée de stockage est de 24 heures. Pour mémoire, cette durée

correspond au temps de maturation appliqué lors de l'élaboration des revêtements décrits dans la première partie de ce chapitre.

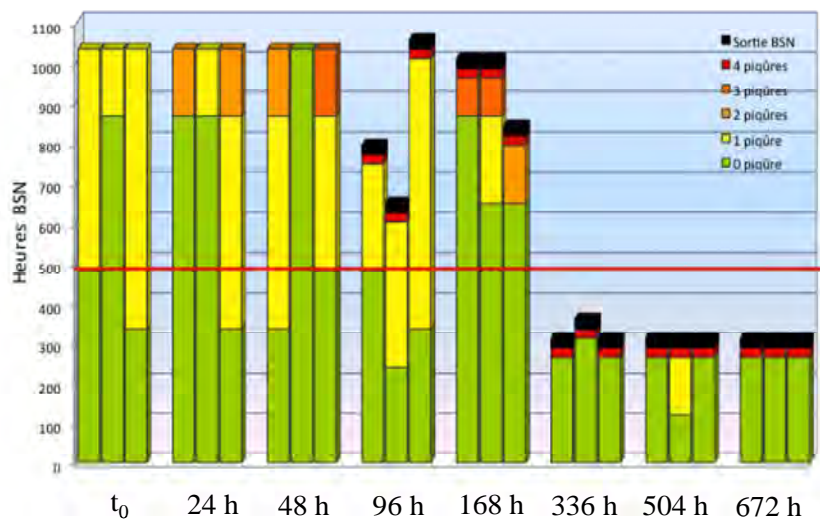


Figure III. 16 – Diagrammes en barres des performances aux essais du BSN pour 3 éprouvettes en fonction de la durée de stockage du sol S1 à température ambiante

Par contre les revêtements élaborés avec le sol S1 sont performants pour des durées de stockage allant de 0 à 168 heures. Les performances anticorrosion sont bien supérieures aux 500 heures exigées par le cahier des charges et la reproductibilité du procédé est très satisfaisante. Une nouvelle fois l'avantage du sol S1 sur le sol S0 est mis en évidence puisque, sa durée de vie est bien supérieure (168 h contre 24 heures) pour les mêmes performances au test du BSN (800 heures avec moins de 3 piqûres). Il est à noter que les revêtements issus des sols S0 et S1 mûris durant 336 h permettent d'élaborer des revêtements plus épais (entre 7 et 9 μm) mais moins performant vis-à-vis de la corrosion. En effet, de nombreuses piqûres de corrosion sont visibles dès 150 heures pour les dépôts issus de S0 et dès 250 heures pour ceux issus de S1.

L'étude par SIE a été réalisée en utilisant une solution corrosive de NaCl à la concentration de $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ pour des temps d'immersion allant de t_0 (15 min de stabilisation) à 168h. Les réponses obtenues à t_0 (module de l'impédance en fonction des fréquences de balayage) pour les revêtements issus du sol S0 sont représentées dans la Figure III. 17. Les huit courbes correspondent aux huit revêtements élaborés après des durées de stockage du sol 0 h, 24 h, 48 h...et 672 h.

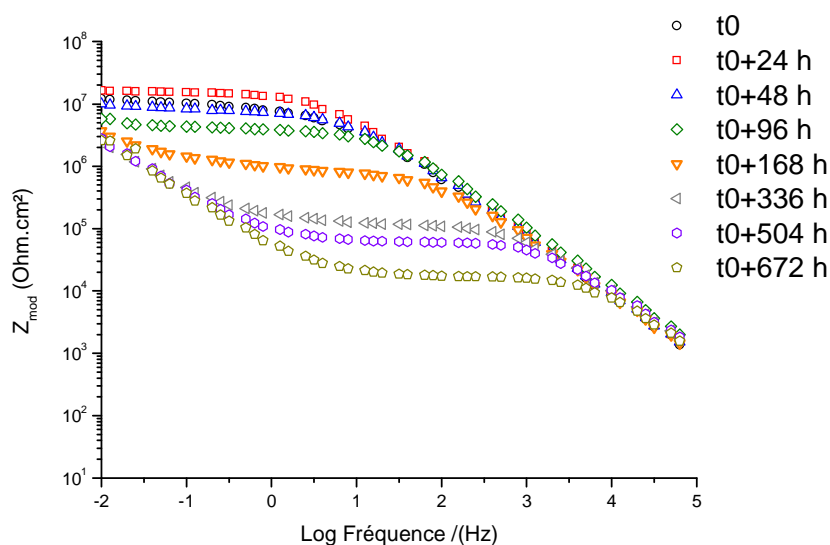


Figure III. 17 - Représentation de Bode à t_0 (15 minutes de stabilisation) pour les revêtements élaborés avec le sol S0 en fonction des temps de stockage à température ambiante

Les réponses électrochimiques des revêtements diffèrent selon le temps de stockage du sol. En effet, une seule constante de temps est observée pour les revêtements élaborés avec le sol stocké entre 0 h et 96 h, par contre une seconde constante apparaît lorsque la durée de stockage est à supérieure ou égale à 168 heures. Ce phénomène montre que ces derniers dépôts ont une forte perméabilité à l'électrolyte et que celui-ci a totalement imprégné le dépôt dès 15 minutes d'immersion. Concernant les résistivités $R_{\text{sol-gel}}$, nous observons que la valeur la plus importante est obtenue pour le sol stocké pendant 24 h ($1,5 \cdot 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$) et que cette valeur ne cesse de diminuer au cours de la durée de maturation pour arriver à $1 \cdot 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ pour les revêtements élaborés avec le sol stocké 672 heures. Ces résultats montrent que ces dépôts ont de mauvaises propriétés barrière dès 15 minutes d'immersion. L'immersion dans l'électrolyte corrosif a tout de même été poursuivie pendant 672 h, nous discuterons uniquement de l'évolution des propriétés barrière des dépôts c'est à dire de la résistivité des revêtements $R_{\text{sol-gel}}$ en fonction de la durée d'immersion (Figure III. 18).

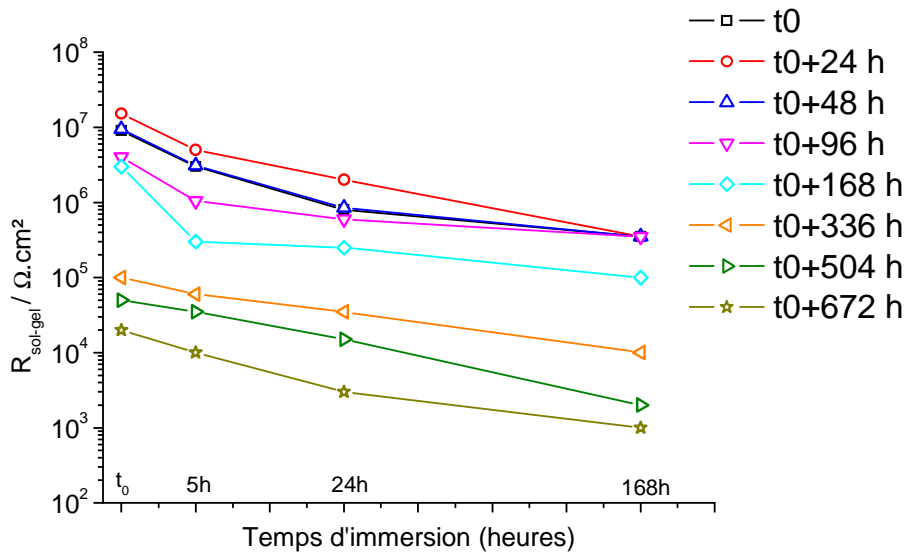


Figure III. 18 – Résistivités $R_{sol-gel}$ des revêtements élaborés avec le sol S0, à différents temps de stockage, en fonction de la durée d'immersion dans l'électrolyte ($[NaCl] : 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$)

De façon générale la résistivité des revêtements diminue lorsque la durée d'immersion augmente, ceci est certainement dû à perméabilité de plus en plus grande du dépôt à l'électrolyte. Les meilleures performances sont obtenues pour le sol mûri durant 24 heures. Rappelons que les revêtements élaborés avec le sol S0 mûri 24 h ont obtenu les propriétés barrière suffisantes vis-à-vis du cahier des charges (au moins 500 h au test du BSN). On peut donc penser que les dépôts qui présentent une valeur de résistivité $R_{sol-gel}$ supérieure ou égale à celle de ces revêtements devraient supporter au moins 500 h au test BSN. En conséquence la réponse électrochimique du revêtement issu de S0 mûri 24 h pourrait nous servir de référence ; c'est ce qui a été vérifié lors de l'étude avec le sol S1. Les réponses électrochimiques des revêtements élaborés avec le sol S1 sont présentées sur la Figure III. 19, la réponse du revêtement référence (S0 mûri 24 h) y a été rajoutée (points rouges pleins et trait en pointillé). Les résistivités $R_{sol-gel}$ maximales sont encore obtenues pour une durée de stockage de 24 heures ($6.10^7 \text{ } \Omega.cm^2$ à t_0 par exemple). Les revêtements élaborés avec un sol S1 stocké entre 0 et 48 heures ont des résistivités $R_{sol-gel}$ supérieures à celle obtenu avec le sol S0 mûri 24 h (référence), ces revêtements devraient tenir minimum 500 heures avec moins de 5 piqûres. C'est bien ce qui a été montré précédemment lors des tests BSN (Figure III. 16). Nous remarquons aussi que les résistivités des revêtements, dont les sols ont été stockés durant 96 h et 168 h, sont relativement proches, voire supérieures (après 24 h d'immersion) aux valeurs de la référence (S0 : mûri 24 h). Passé 336 heures de stockage, les résistivités sont fortement diminuées (de l'ordre de $10^6 \text{ } \Omega.cm^2$) quelle que soit la durée d'immersion dans l'électrolyte et les revêtements ne résistent pas 500 heures aux tests du BSN.

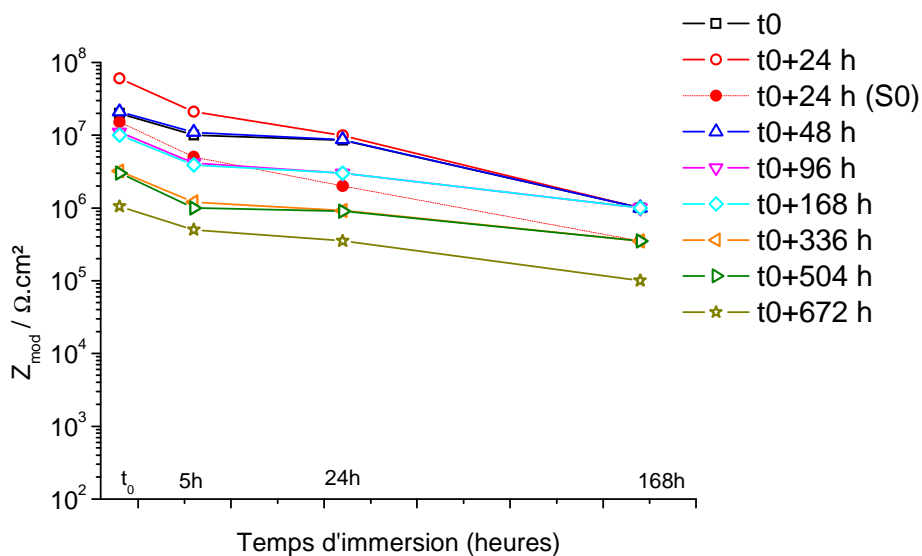


Figure III. 19 - Résistivités $R_{sol-gel}$ des revêtements élaborés avec le sol S1, à différents temps de stockage, en fonction de la durée d'immersion dans l'électrolyte ($[NaCl] : 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$)

Les résultats d'impédance électrochimique et les tests BSN montrent que, pour l'élaboration de revêtements performants contre la corrosion, le sol S0 a une durée de vie très limitée (24h) alors que le sol S1 peut être utilisé jusqu'à 168 h après sa mise en œuvre. Il sera possible de prédire que des dépôts (de même épaisseur) qui présentent une résistivité $R_{sol-gel}$ supérieure à $3.10^6 \Omega.cm^2$ après 24 h d'immersion dans l'électrolyte NaCl (0,05 mol/L) pourront supporter une exposition au test BSN supérieure à 500 heures. J'ai donc montré que les performances anticorrosion d'un revêtement, exigées par le cahier des charges (500 h au test du BSN), pourront être contrôlées de façon plus rapide par SIE (24 h d'immersion). Il m'a semblé qu'il serait aussi intéressant de pouvoir prédire les performances anticorrosion d'un revêtement en fonction de la structure chimique du sol qui elle-même est en rapport avec la durée écoulée depuis son élaboration. Pour cela j'ai réalisé des analyses RMN en solution du sol et à l'état solide des xérogels correspondants.

2.1.2. RMN $^{29}Si \{^1H\}$ des sols

Les sols S0 et S1 ont été analysés par RMN $^{29}Si \{^1H\}$ pour les différentes durées de stockage précédemment indiquées. La Figure III. 20 présente les spectres obtenus avec S0 ; le sol non mûri (0 h) présente trois environnements pour les atomes de silicium : T^0 qui correspond à une espèce non condensée (pic à - 39 ppm), T^1 (pic à - 49 ppm) et T^2 (pic à - 58 ppm). Dès 24 heures de mûrissement, le signal de l'espèce T^0 disparaît et plusieurs signaux T^2 apparaissent (de -56 à -60 ppm) avec des intensités plus grandes qu'à 0 heures, indiquant ainsi

le début de la formation du réseau inorganique. A partir de 168 h de stockage, le signal de l'espèce T^1 diminue de plus en plus au cours du stockage. Ce phénomène est simultanément à l'apparition des signaux T^3 observés sous forme d'un pic large centré à -66 ppm. Ceci indique que le réseau inorganique est fortement condensé. Cette étude confirme que le réseau inorganique du sol S0 est fortement modifié au cours du murissement de celui-ci.

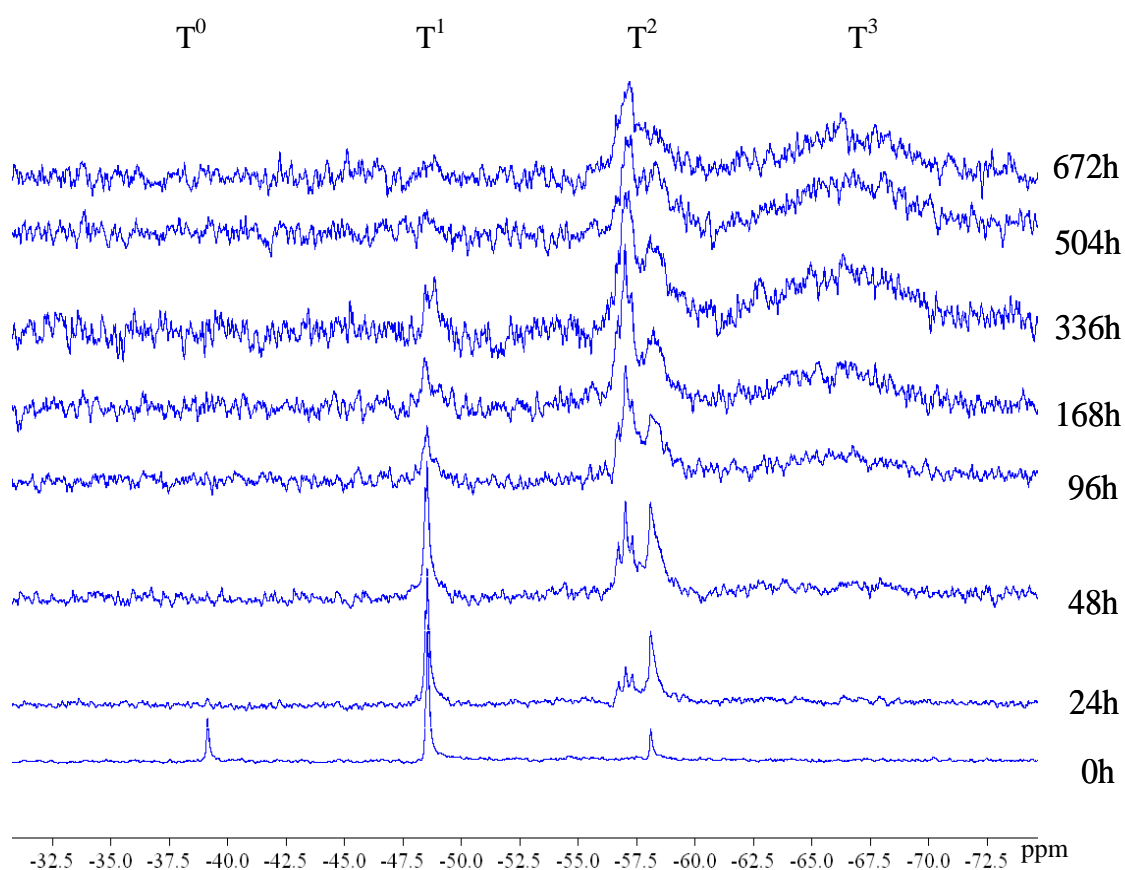


Figure III. 20 – Spectres RMN ^{29}Si (^1H) du sol S0 à différentes durées de stockage

La Figure III. 21 présente les spectres obtenus pour le sol S1 au cours de sa maturation. Comme attendu, nous avons retrouvé la même tendance que pour le sol S0. C'est-à-dire une condensation du réseau inorganique s'intensifiant pendant le mûrissement du sol qui se traduit par un spectre très bruité. Cependant, il semble que les intensités des signaux des espèces T^2 et T^3 augmentent de façon plus tardive que pour le sol S0. Cela suggère que, pour une même durée de stockage, le degré de condensation du réseau inorganique est moins important dans le sol S1 que dans le sol S0. Ces résultats sont cohérents avec l'étude RMN du silicium ^{29}Si à l'état du solide déjà exposée (paragraphe-1.4.2).

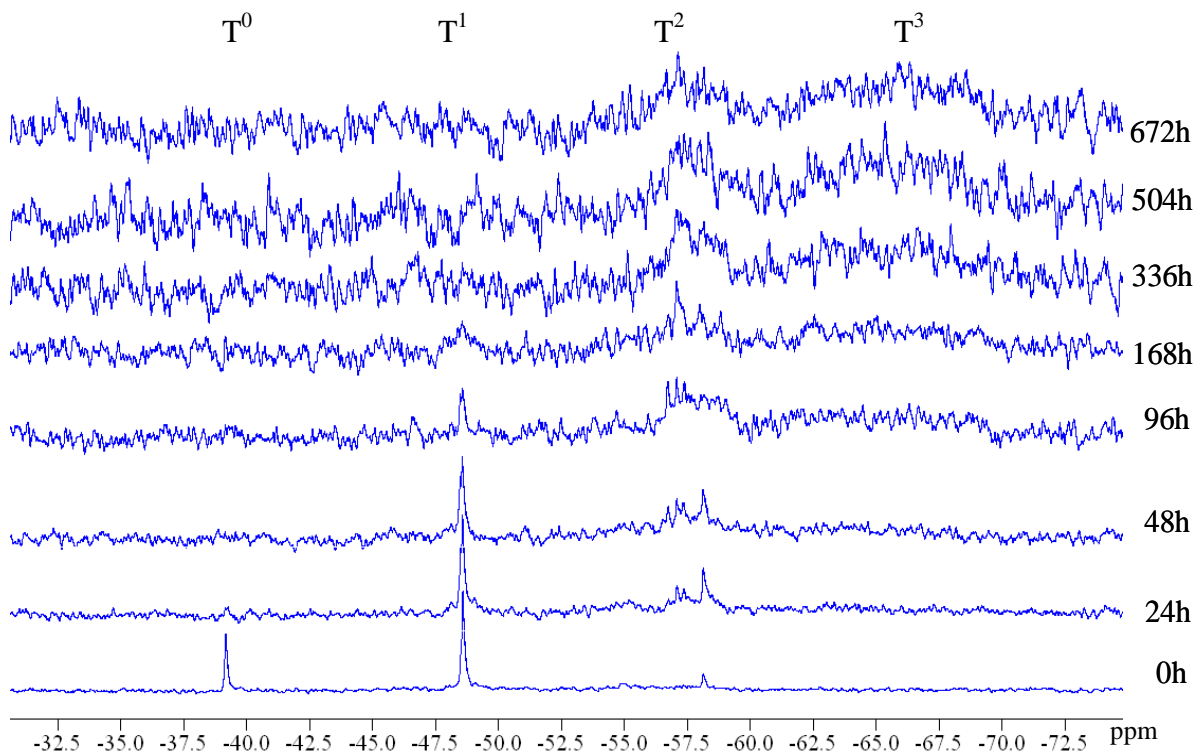


Figure III. 21 - Spectres RMN ^{29}Si $\{^1\text{H}\}$ du sol S1 à différentes durées de stockage

L'apparition des signaux T^3 et l'augmentation de leur intensité sont à mettre en parallèle avec les faibles valeurs de résistivités $R_{\text{sol-gel}}$ et les moins bonnes tenues aux tests du BSN des revêtements correspondants. En effet, l'augmentation des signaux T^3 suggère l'existence dans le sol d'oligomères de plus en plus gros. Nous passons ainsi de polymères réticulés (100 nm) à des colloïdes (1 à 10 μm) par le phénomène d'agglomération, le sol deviendra de plus en plus visqueux. On peut imaginer que ces colloïdes induisent des hétérogénéités structurales (non visible en microscopie) au sein des revêtements les rendant ainsi perméables à la solution corrosive et donc plus sensibles à la corrosion. Cependant, la prédiction de la qualité du sol, garante d'un revêtement performant, sur le seul critère de

l'apparition des signaux T^3 reste trop approximative. C'est pourquoi, j'ai procédé à des acquisitions permettant une étude quantitative des spectres (temps de relaxation adapté et nombre de scans plus important). Ainsi le taux de condensation a été calculé pour les sols S0 et S1 stockés de 24 à 168 heures. Ces durées ont été choisies en tenant compte des résultats des études du BSN et SIE qui montraient que le sol S0 ne peut pas être stocké plus de 20 heures alors que le S1 peut l'être jusqu'à 168 heures.

Le graphe de la Figure III. 22 montre l'évolution des taux de condensation calculés en tenant compte de l'aire sous les pics par intégration en fonction de la durée de stockage des deux sols avec la relation suivante : $D = (1/3T^1 + 2/3T^2 + T^3)/100$. Une forte incertitude a été observée pour le taux de condensation du sol S1 stocké durant 168 h. Cela est dû à un rapport signal sur bruit très élevé qui rend très difficile l'intégration des pics.

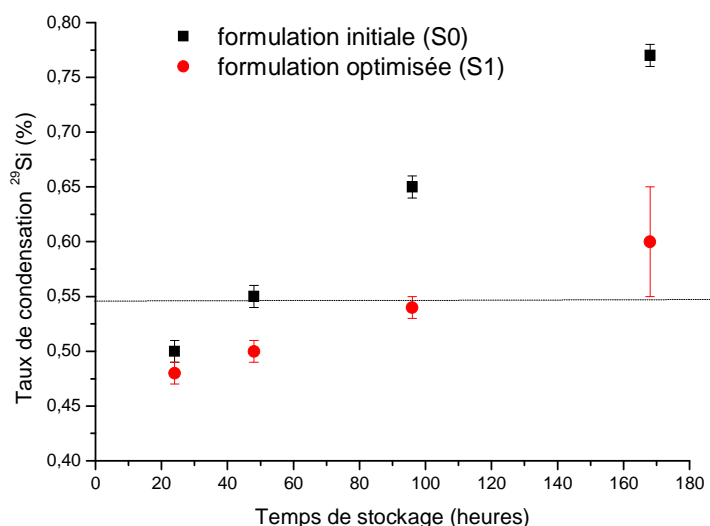


Figure III. 22 – Taux de condensation du réseau inorganique des sols S0 et S1 en fonction de la durée de stockage

Les résultats montrent que le taux de condensation s'accroît beaucoup plus rapidement pour le sol S0 que pour le sol S1. A titre de comparaison, après 96 h de stockage S0 obtient un degré de condensation du réseau inorganique proche de 65 % contre environ 54 % pour S1. Cette étude conforte les résultats obtenus qualitativement par la RMN et les viscosités des sols mesurées (paragraphe 2.1.1). La diminution du rapport $R = [\text{GPTMS}] / [\text{ASB}]$ de 4,95 (S0) à 2,33 (S1) permet de ralentir la cinétique des réactions de condensation du réseau inorganique, ce qui se traduit par des durées de vie supérieures pour S1. Enfin, puisque nous savons que le sol S1 stocké 96 h permet d'élaborer des dépôts performants pour l'anticorrosion, il est donc

possible de suggérer, qu'à taux d'hydrolyse constant, que si le taux de condensation du réseau inorganique est inférieur à 54% le sol sera apte à donner des revêtements performants.

Le seuil de 54% à ne pas dépasser pour le taux de condensation du réseau inorganique d'un sol étant déterminé j'ai complété les travaux avec une étude RMN du ^{13}C à l'état solide sur des xérogels ayant subi les mêmes traitements thermiques que lors de la préparation des revêtements.

2.1.3. RMN MAS ^{13}C

Cette étude par RMN MAS ^{13}C des xérogels a pour objectif de caractériser l'évolution du réseau organique dans les revêtements. Les spectres de cinq xérogels issus du sol S0 sont présentés dans la Figure III. 23, ils correspondent à des temps de maturation de 0 h, 24 h, 48 h, 96 h et 672 h. Sachant que dès 48 h stockage le sol S0 conduit à des revêtements qui ne sont pas adaptés au cahier des charges, je n'ai privilégié que les durées proches de 24 h.

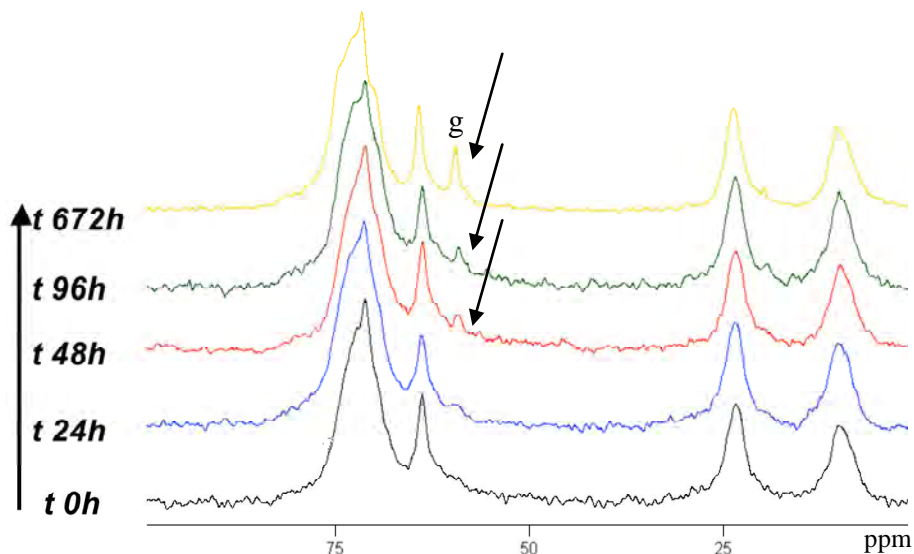


Figure III. 23 – RMN MAS ^{13}C des xérogels issus du sol S0 à différents temps de stockage

Pour le sol S1, les xérogels étudiés correspondent aux temps de stockage de 0 h, 96 h, 168 h, 336 h et 672 h (Figure III. 24). Cette fois je n'ai privilégié que les temps proches de 336 h car les résultats obtenus par SIE et les tests BSN montrent qu'au-delà de cette durée les revêtements ne sont plus performants.

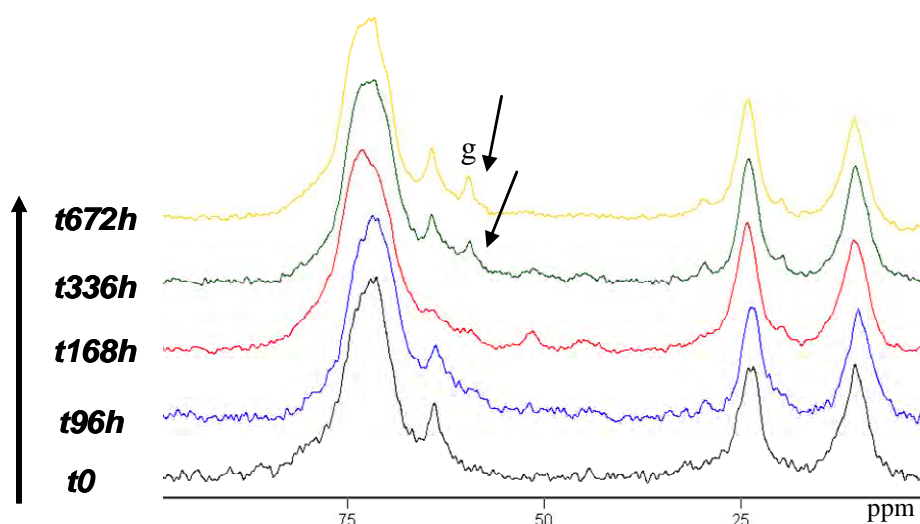


Figure III. 24 - RMN MAS ^{13}C des xérogels issus du sol S1 à différents temps de stockage

La partie 1.4.1 de ce chapitre a fait l'objet d'une étude RMN MAS ^{13}C dans laquelle les spectres des xérogels issus de S0 et S1 après 24 h de maturation ont été étudiés. Les résultats indiquaient que dans les revêtements issus de S1, les composés dioxane (IV) et PEO (V) semblaient préférentiellement formés par rapport aux composés dérivés méthyléther (II) et diol (III). J'ai pu confirmer cette hypothèse grâce à la présente étude. En effet, les deux modifications discutées dans le paragraphe 1.4.1 (élargissement du signal à 72 ppm et intensité du signal représentant des dérivés méthyléther et de diol) sont à nouveau observées dans cette étude. Une modification supplémentaire est observable au cours du mûrissement des sols, en effet on constate que l'intensité du pic g (caractéristique du dérivé méthyléther) augmente lorsque la durée de stockage des sols augmente. Pour les xérogels issus du sol initial (S0), ce pic se distingue très nettement dès 48 h de stockage du sol alors que pour les xérogels issus du sol optimisé (S1) il faut attendre 336 h de stockage du sol pour l'identifier. Le fait que ces durées de stockage correspondent exactement aux durées où les dépôts n'ont plus de bonnes performances anticorrosion au test du BSN, pourrait indiquer qu'il y a une relation entre la présence du pic g et la durée de vie des sols. Dans les spectres obtenus pour des durées de vie inférieures à 48 h pour S0 et 336 h pour S1, le signal (g) ne se distingue pas ou seulement sous forme d'un épaulement. On peut suggérer que l'absence ou une faible quantité de dérivée méthyléther indiquera que les sols sont aptes à donner des revêtements performants, cependant la qualité des spectres ne nous a pas permis de chiffrer cette quantité critique.

En conclusion, la RMN ^{29}Si (^1H) en solution et la RMN MAS du ^{13}C à l'état solide ont permis de suivre les polymérisations des réseaux inorganique et organique et d'obtenir des informations importantes quant à la qualité d'un sol avant même l'élaboration des revêtements. L'importance du degré de polymérisation du réseau hybride dans le sol a été mise en évidence pour l'obtention de revêtements protecteurs. Enfin, j'ai montré que le stockage du sol à température ambiante n'est pas industrialisable, car renouveler les cuves toutes les semaines engendrerait un coût trop élevé de ce procédé.

2.2. Stockage des sols à 5°C pour la matrice optimisée (S1)

Afin d'accroître la durée de vie du sol j'ai décidé de diminuer la température de stockage de façon à ralentir les réactions de condensation du réseau inorganique ainsi que d'hydrolyse et de méthanolyse du cycle époxyde. Dans l'étude qui suit, seul le sol le plus performant S1, a été étudié avec un stockage à 5°C. Les durées de stockage étudiées sont 24 h, 168 h, 336 h, 504 h et 672 h.

2.2.1. Performances anticorrosion et caractéristiques des revêtements

Dans premier temps, les viscosités du sol, les prises de masse et les épaisseurs des revêtements ont été mesurées. Les résultats ne montrent pas de modification de ces paramètres durant le stockage. En effet, la viscosité oscille entre 11 et 13 mPa.s pour toute la période de stockage, alors qu'elle atteint 19 mPa.s pour le même sol S1 stocké à température ambiante (672 h). L'épaisseur des dépôts reste toujours inférieure à 6 μm et leur prise de masse se situe dans un domaine de 800-850 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$. La Figure III. 25 présente les résultats détaillés des tests du BSN et montre clairement que l'abaissement de la température de stockage augmente la durée de vie du sol. En effet, les revêtements élaborés avec un sol S1 stocké jusqu'à 672 h à 5°C sont performants contre la corrosion et conformes au cahier des charges, rappelons que pour un stockage à température ambiante les revêtements sont performants au test du BSN jusqu'à 168 h de maturation.

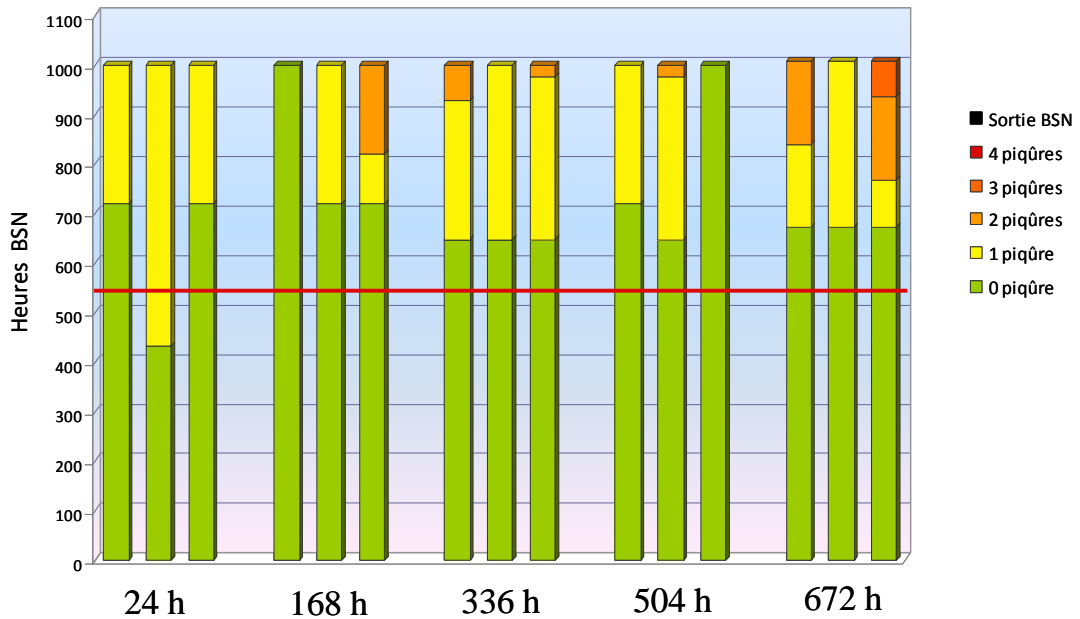


Figure III. 25 – Diagrammes en barres des performances aux essais BSN pour 3 éprouvettes en fonction du stockage à 5 °C de la formulation optimisée

L'étude par SIE des revêtements à t_0 (15 minutes d'immersion) (Figure III. 26) permet de confirmer ces résultats. En effet, les résistivités $R_{\text{sol-gel}}$ diminuent lentement par rapport au stockage à température ambiante mais elles sont toujours supérieures à $1.10^7 \Omega.\text{cm}^2$ après 672 h de stockage à 5°C, alors que celle-ci était dix fois moins intense lors du stockage à température ambiante. Cette valeur est proche de la meilleure résistivité obtenue avec la formulation initiale S0 après 24 h de mûrissement.

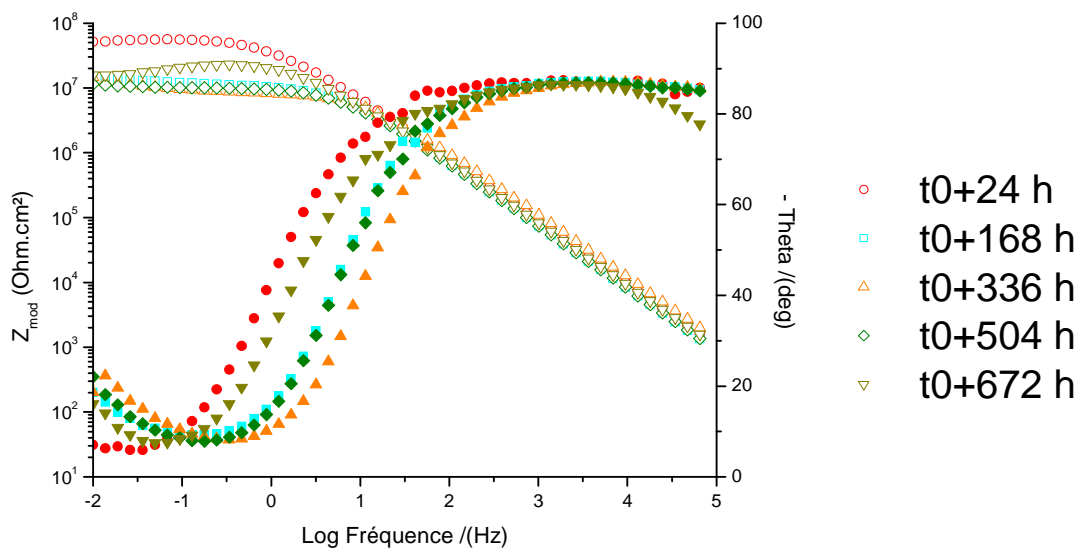


Figure III. 26 - Représentation de Bode pour les revêtements élaborés avec S1 en fonction des temps de stockage à 5°C (15 minutes d'immersion)

Les différentes études (BSN et SIE) confirment l'effet positif du stockage à basse température du sol S1. Pour finir cette étude, nous avons souhaité valider les informations acquises, par la RMN en solution du $^{29}\text{Si} \{^1\text{H}\}$ et à l'état solide du ^{13}C .

2.2.2. Caractérisations des sols et des xérogels par RMN

Comme le sol S1 stocké à 5°C pendant 672 heures donne des revêtements performants, j'ai comparé son spectre RMN $^{29}\text{Si} \{^1\text{H}\}$ avec celui du sol qui a permis de chiffrer de le seuil haut (54%) pour le taux de condensation du réseau inorganique (Figure III.27).

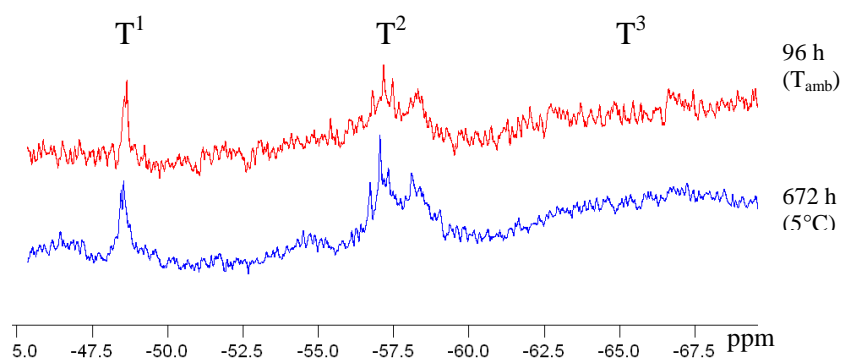


Figure III. 27 – Spectres RMN des sols du $^{29}\text{Si} \{^1\text{H}\}$ optimisés stockés à différentes températures

Les spectres sont très similaires et le taux de condensation pour le sol stocké à 5°C et mûri 672 h est aussi de 54%. Ces résultats confirment que lorsqu'un sol a un taux de condensation inférieur ou égal à 54 %, il permettra de réaliser des revêtements anticorrosion performants.

Enfin, la Figure III. 28 compare les spectres RMN MAS ^{13}C des xérogels issus des sols optimisés (S1) stockés 672 h soit à température ambiante soit à 5°C . Pour rappel, on suggérait que des sols donneront des revêtements performants si le spectre RMN ^{13}C du xérogel ne présente pas de signal à 58 ppm (pic g) caractéristique du dérivé de méthyléther. Dans cette étude, un signal à 58 ppm est observable pour les deux spectres, cela montre que l'identification de ce pic dans le spectre ^{13}C ne pourra pas permettre de prévoir la qualité d'un sol. Néanmoins, nous pourrons tout de même valider des sols, lorsque le spectre RMN ^{13}C ne présentera pas de signal du dérivé méthyléther à 58 ppm (pic g).

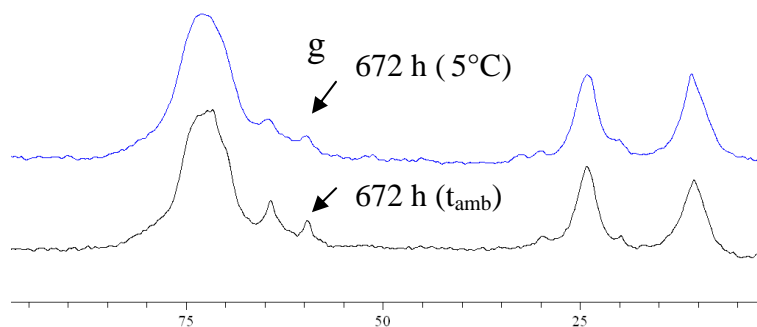


Figure III. 28 – Spectre MAS RMN du solide du ^{13}C des xérogels à partir de la formulation optimisés stockés à différentes températures

Ces caractérisations démontrent que l'abaissement de la température lors du stockage permet d'augmenter la durée de vie du sol optimisé (S1) en passant de 1 semaine à 4 semaines (minimum). Des études en cours visant à prolonger ces durées de stockage semblent prometteuses puisque des tenues correctes au test du BSN ont été obtenues pour des sols optimisés (S1) stockés durant 3 mois (à 5°C).

3) Conclusion

En conclusion, dans ce chapitre, j'ai démontré qu'il est possible d'obtenir des revêtements très performants tout en réduisant le traitement thermique. J'ai également observé une nette amélioration des performances anticorrosion du sol initial S0 lors d'études faisant varier les concentrations de GPTMS et d'ASB jusqu'à l'obtention d'un sol optimisé S1. Il a été montré que ce sol S1 possède une concentration optimale en nitrate de cérium de $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$, ces résultats sont en accord avec les travaux antérieurs sur la formulation initiale. J'ai également montré des corrélations possibles entre les performances anticorrosion (BSN et SIE) et la structure chimique des sols par des études systématiques et rigoureuses mettant à profit tous les noyaux actifs présents dans la formulation, par RMN (^{13}C , ^{27}Al et ^{29}Si). Cette technique a permis d'observer l'importance de contrôler les polymérisations inorganique et organique pour l'obtention de revêtements performants en anticorrosion.

Au cours de ces travaux, j'ai aussi évalué les durées de vie des sols à différentes températures de stockage. Les résultats des sols stockés à température ambiante se sont avérés très médiocres (une semaine pour le sol S1) en comparaison aux bains d'OAC (minimum 6 mois). Toutefois, l'abaissement de la température à 5°C a permis de stocker les sols optimisés S1 au minimum pendant une durée de 3 mois sans détériorer les propriétés barrière des futurs dépôts.

Chapitre IV

Elaboration de nanoréservoirs d'inhibiteurs de corrosion

Dans le but d'améliorer les performances anticorrosion du revêtement optimisé, j'ai choisi d'introduire dans le sol des nanoparticules d'oxyde inorganique qui pourront jouer deux rôles, celui de charge inorganique pour le renforcement des propriétés barrière et celui de réservoirs d'inhibiteur de corrosion pour améliorer l'effet auto-cicatrisant des revêtements. Comme cela a été montré dans l'étude bibliographique différents oxydes inorganiques sont envisageables. Notre choix s'est porté sur l'utilisation de nanoparticules de boehmite $\text{AlO}(\text{OH})$, notées NP, pour plusieurs raisons. Tout d'abord pour un souci de cohésion chimique avec le substrat aluminium, ensuite les rares travaux réalisés sur des revêtements chargés soulignent leur intérêt pour améliorer les propriétés mécaniques des revêtements. Peu d'auteurs ont reporté l'utilisation de nanoparticules de boehmite pour la protection contre la corrosion.¹²²⁻¹²⁴ Enfin la boehmite peut être stabilisée sous différentes morphologies (capsules, nanobatonnets,...) ce qui la rend versatile pour l'objectif visé qui est d'en faire des nanoréservoirs. On peut en effet penser doper des nanoparticules avec l'inhibiteur de corrosion, ou bien encapsuler ou encore plus simplement physisorber l'inhibiteur à la surface de l'oxyde. C'est cette dernière situation que nous avons décidé d'explorer pendant ma thèse. Ainsi dans ce chapitre, nous présenterons dans une première partie la synthèse et la caractérisation de nanoparticules de boehmite (NP). La seconde partie traitera de la physisorption de différents sels de cérium, le cérium(III) étant l'inhibiteur utilisé dans notre formulation. Les NP modifiées seront caractérisées à l'aide de plusieurs techniques telles que la rhéologie, l'infrarouge et la SIE pour tenter de mettre en évidence leur rôle potentiel de nanoréservoir.

1) Synthèse et caractérisation de nanoparticules de boehmite

La boehmite a été préparée par voie sol-gel^{132,133} à partir du protocole de Yoldas par réactions d'hydrolyse et de condensation du tri-*sec*-butoxyde d'aluminium dans un excès d'eau à 80°C. Parce que le taux d'hydrolyse, $H = \text{H}_2\text{O}/\text{Al}$ est très élevé, on assiste à la précipitation de l'hydroxyde d'aluminium. La solution est ensuite peptisée à l'acide nitrique ($\text{HNO}_3/\text{Al} = 0,07$), puis maintenue sous agitation magnétique dans un bain d'huile à 85°C pendant 24 h. Au terme de cette étape un sol stable et transparent est obtenu. Il peut être

conservé jusqu'à 24 mois. La concentration en aluminium en fin de synthèse, mesurée par le principe de la perte au feu à 800°C,¹⁴⁷ est proche de 0,5 mol.L⁻¹.

- Caractérisation structurale des NP

Différentes techniques de caractérisation ont été employées afin de confirmer la structure et la composition du matériau obtenu par voie sol-gel. La spectroscopie infrarouge permet de caractériser les différentes bandes de vibration de la boehmite, le spectre avec les attributions des bandes est présenté sur la Figure IV. 1. On relève les vibrations d'élongation et de déformations, asymétriques et symétriques, des groupes Al(O-H) respectivement à 3297 cm⁻¹, 3072 cm⁻¹, 1165 cm⁻¹ et à 1070 cm⁻¹. Les trois bandes des élongations et déformation de la matrice AlO₆ sont situées aux nombres d'onde 750 cm⁻¹, 634 cm⁻¹, 475 cm⁻¹. Ces résultats sont tout à fait en accord avec ceux décrits dans la littérature.¹⁴⁸ Enfin la bande fine à 1380 cm⁻¹ correspond à l'élongation νNO de l'ion nitrate provenant de la peptisation. Ceci a été vérifié par une expérience de peptisation en milieu chlorhydrique et dans ce cas le spectre du xérogel correspondant ne comporte pas cette bande fine à 1380 cm⁻¹.

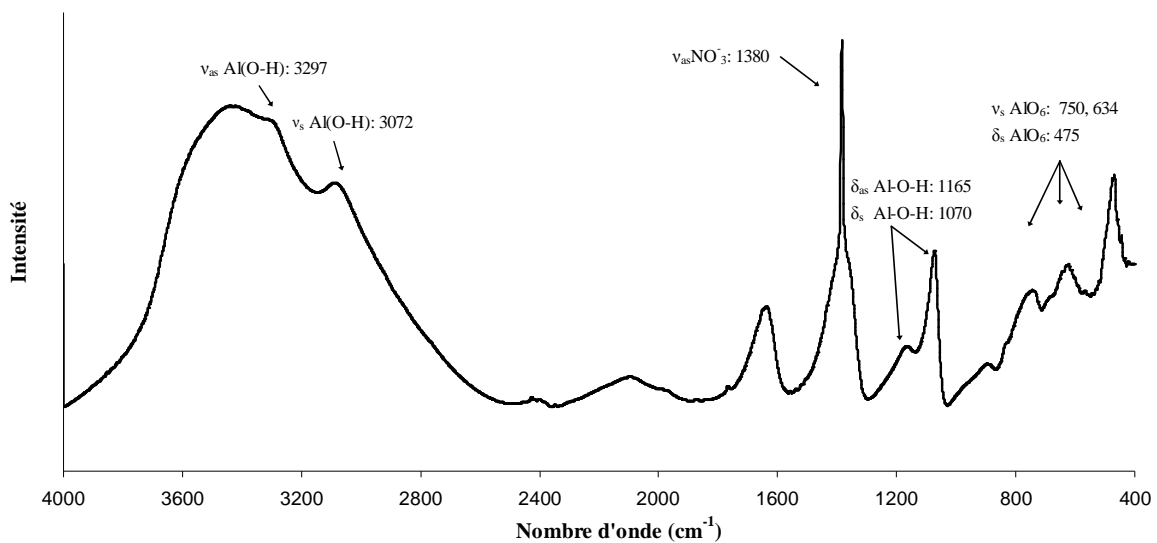


Figure IV. 1 – Spectre Infrarouge à transformée de Fourier entre 4000 et 400 cm⁻¹ du xérogel de NP

Les NP ont été caractérisées par la diffraction des rayons X (DRX). Le diagramme obtenu est représenté Figure IV. 2 (a). Le diagramme démontre la cristallinité de ces NP par la présence de plusieurs pics de diffraction des raies (hkl) : (020) ; (120) ; (031) ; (051) ; (200) ; (151) ; (213) ; (251) ; (202). Ce diagramme de diffraction est en

¹⁴⁷ P. Alphonse *et al*, *Journal of Colloid and Interface Science* 290, **2005**, 208–219.

¹⁴⁸ J. J. Fripiat, H. J. Bosmans, et P. G. Rouxhet, *Journal of Physical Chemistry* 71, 4, **1967**, 1097-1111.

accord avec la fiche JCPDS 21-1307 qui correspond à une structure orthorhombique (groupe d’espace 63 Amam) de la boehmite.¹⁴⁹ Ces résultats permettent de déduire la structure cristalline des NP représentées à la Figure IV. 2 (b), elle est composée de feuillets dont la maille élémentaire se compose de deux doubles couches d’AlO₄(OH)₂ centrée sur l’aluminium. Des groupements hydroxydes sont situés sur la surface extérieure des doubles couches et ils interagissent entre eux.

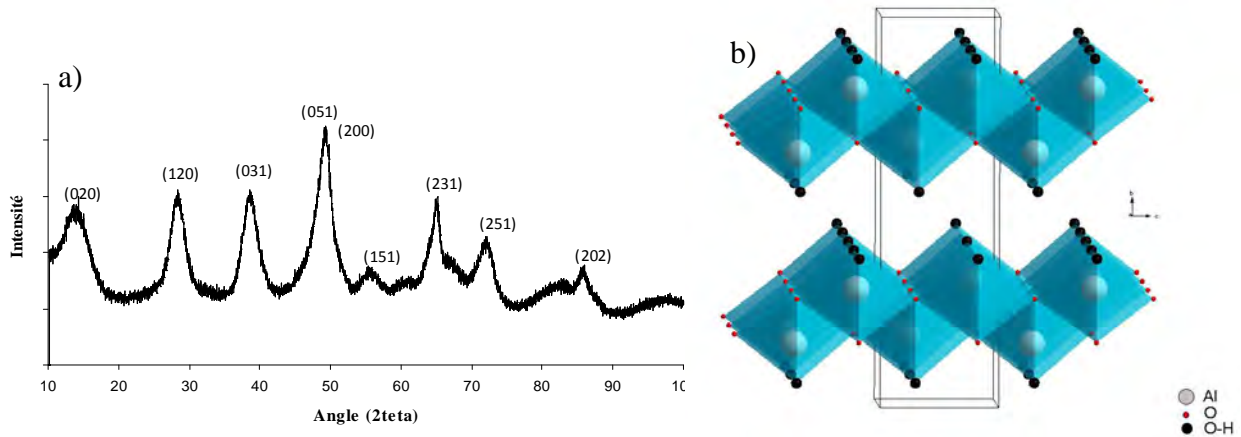


Figure IV. 2 - Diagramme de diffraction de rayon X d’un xérogel de boehmite (a) et structure des NP de boehmite AlO(OH) points rouge : O²⁻, points noirs: OH (b)

L’analyse détaillée des diffractogrammes de Rayons X d’échantillons préparés selon ce même protocole par P. Alphonse¹⁴⁷ au laboratoire a permis de montrer que les nanoparticules cristallines sont des bâtonnets de 5 et 9 nm de longueur et de 3 nm d’épaisseur.

La morphologie des NP a été visualisée par microscopies électroniques. Les Figure IV. 3 et 4 sont respectivement des clichés de microscopie électronique à transmission (MET) et à balayage (MEB) réalisés sur un sol de boehmite séché à 40°C. Les micrographies mettent en évidence une structure fibreuse et une anisotropie de forme (bâtonnets) des NP.

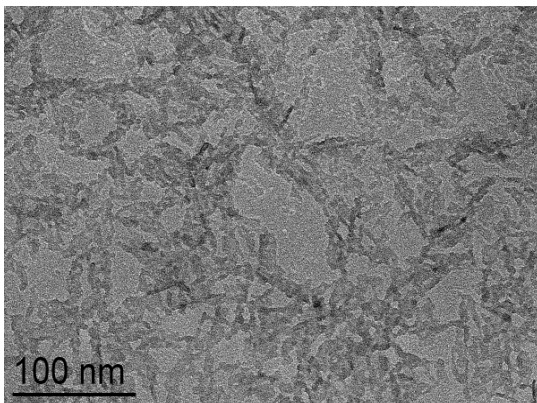


Figure IV. 3 - Cliché MET d’un sol de NP

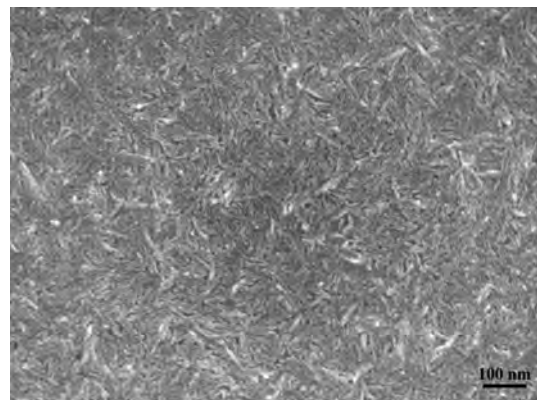


Figure IV. 4 - Cliché MEB FEG d’un sol de NP

¹⁴⁹ W.O. Milligan et J. L. McAtee, *The Journal of Physical Chemistry* 60, 3, 1956, 273-277.

L'analyse en solution a également été réalisée de façon à confirmer la présence de NP dispersées dans le sol. Les analyses en DLS indiquent une taille moyenne des particules d'environ 10 nm, la mesure du potentiel zêta est largement positive avec une valeur de +29 mV à pH = 4,3. Le potentiel Zêta reflète la charge de surface des particules. Le point de charge nulle de la boehmite est proche de 9.¹⁵⁰ Pour les sols synthétisés à pH 4,3, la valeur de + 29 mV est expliquée par l'adsorption des ions H_3O^+ sur les groupes Al-OH et à la formation d'espèces Al-(OH₂)⁺. Cette charge est partiellement compensée par les ions NO_3^- au cours de peptisation par l'acide nitrique.

Ainsi l'ensemble de ces techniques nous permettent de dire que nous disposons d'un sol de très petites nanoparticules de boehmite, présentant une forte charge de surface positive stabilisées par des ions nitrate issus de la peptisation. Pour la suite des travaux je schématiserai l'extrême surface des NP comme présentée sur la Figure IV. 5.

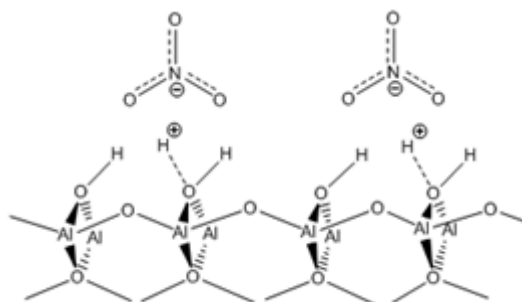


Figure IV. 5 – Structure proposée de la surface des NP peptisées par l'acide nitrique(HNO₃)

2) Physisorption de sels de cérium(III)

La modification de ces NP par la physisorption de sels de cérium a été réalisée pour obtenir des nanoréservoirs d'inhibiteur de corrosion. L'idée ici est d'utiliser la propriété d'adsorption des oxydes métalliques pour piéger à leur surface des cations métalliques qui seront ensuite désorbés par modification du milieu environnant. L'objectif est donc de piéger du cérium(III) à la surface des NP. Dans une première partie j'ai évalué, cette possibilité en utilisant différents sels de cérium (nitrate, chlorure, acétate) et j'ai réalisé une étude rhéologique des sols modifiés. Puis une étude par spectroscopie infrarouge (DRIFT) des xérogels a été réalisée. Enfin la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) des sols dispersés dans l'électrolyte corrosif a évalué le relargage de l'inhibiteur de corrosion.

¹⁵⁰ C.R. Evanko et al., *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* 125,2-3, **1997**, 95-107.

Pour obtenir des NP modifiées j'ai introduit une même quantité en mole de différents sels de cérium (nitrate, chlorure et acétate) dès l'obtention du sol stable décrit dans la partie précédente. Le sol de NP modifiées est laissé sous agitation pendant 6 heures à température ambiante (Figure IV. 6), période pendant laquelle on observe la dissolution des sels de cérium. Dans cette étude, nous avons fixé un ratio molaire Ce/Al = 0,5 pour chaque sol utilisé avec une concentration en cérium(III) de $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$.

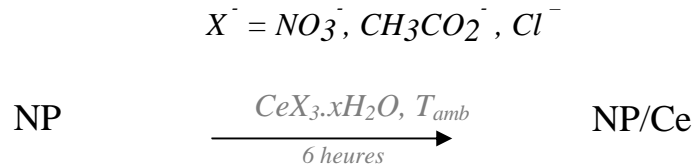


Figure IV. 6 – Réaction de la physisorption des sels de cérium sur les NP

J'ai observé des comportements rhéologiques différents des sols selon le sel de cérium utilisé, ceci a motivé l'étude qui suit.

2.1. Etude rhéologique de sels de cérium sur les NP

Lors de la physisorption de l'acétate de cérium, j'ai remarqué un phénomène de gélification du sol dès les premières heures d'agitation. J'ai donc décidé de faire une étude rhéologique des NP modifiées par l'acétate de cérium d'une part que je comparerai au comportement du sol non modifié. A la lumière de ces résultats je présenterai l'étude comparative de tous les sols modifiés.

2.1.1. NP modifiées par physisorption d'acétate de cérium(III)

La Figure IV. 7 présente l'évolution des contraintes de cisaillement (a) et celle des viscosités (b) en fonction de la vitesse de cisaillement. On peut comparer sur ces graphes les résultats obtenus pour un sol de NP non modifiées (courbe noire) à ceux obtenus pour un sol de NP modifiées par l'acétate de cérium (courbe bleu).

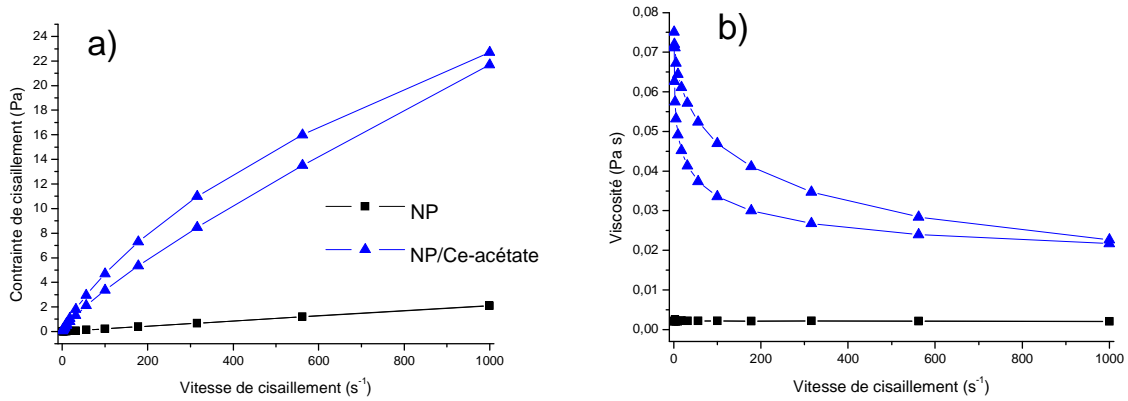


Figure IV. 7 – Rhéogrammes des contraintes de cisaillement (a) et des viscosités (b) des sols de NP modifiées ou non en fonction des vitesses de cisaillement

Le sol de NP non modifiées présente un comportement Newtonien puisque j'ai pu vérifier que les contraintes de cisaillement, tout comme les viscosités, évoluent linéairement en fonction des vitesses de cisaillement. La viscosité du sol des NP est constante sur toute la plage de vitesse de cisaillement (0 à 1000 s⁻¹) et est égale à 1,5 mPa.s. Cette caractéristique physicochimique du sol est fortement modifiée lors de l'ajout de l'acétate de cérium. De plus, ce dernier induit un comportement rhéofluidifiant thixotrope, c'est à dire que la viscosité diminue avec l'augmentation de la vitesse de cisaillement et que la courbe présente une boucle d'hystérésis. La viscosité à forte vitesse de cisaillement (1000 s⁻¹) de ce sol de NP modifiées subi une forte augmentation (x16), puisqu'elle atteint 23 mPa.s. La thixotropie est un phénomène fréquemment rencontré dans les suspensions colloïdales de particules en forme de disque ou de bâtonnet.¹⁵¹ Il décrit une transition réversible d'un fluide, apte à l'écoulement, à un gel solide de type élastique.¹⁵² Dans des suspensions colloïdales de gibbsite¹⁵³ (Al(OH)₃) et de Laponite¹⁵⁴ (Na_{0,7} + ((Si₈Mg_{5,5}Li_{0,3})O₂₀ (OH)₄)^{-0,7}), ce phénomène a été associé à la formation d'un réseau à travers l'agrégation des particules. La formation d'un tel réseau est censée résulter d'interactions électrostatiques entre les particules donnant naissance à des agrégats supramoléculaires. Selon la théorie de Derjaguin, Landau, Verwey et Overbeek¹⁵⁵ (DLVO) ces forces peuvent être essentiellement considérées comme la somme des attractions de van der Waals et des répulsions électrostatiques de la double couche de solvation. Quand

¹⁵¹ F. Pignon, A. Magnin, et J.-M. Piau, *Physical Review Letters* 79, 23, **1997**, 4689-4692.

¹⁵² Howard A Barnes, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* 70, 1-2, **1997**, 1-33.

¹⁵³ C. A. Prestidge et I. Ametov, *Journal of Crystal Growth* 209, 4, **2000**, 924-933.

¹⁵⁴ J. Labanda et J. Llorens, *Journal of Colloid and Interface Science* 289, 1, **2005**, 86-93 ; J. Labanda et J. Llorens, *Rheologica Acta* 45, 3, **2006**, 305-314 ; J. Labanda et J. Llorens, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 301, 1-3, **2007**, 8-15.

¹⁵⁵ B. V. Derjaguin, et al., *Acta Physicochimica URSS* 14, **1941**, 633-662.

les forces interparticulaires répulsives dominant, les particules se repoussent les unes des autres et il se forme une suspension stable. En revanche, lorsque l'attraction de van der Waals s'accroît, les particules forment des agrégats ou des agglomérats entraînant une diminution de la stabilité colloïdale. L'agrégation contrôlée par les forces physiques est réversible, c'est à dire que les agrégats se brisent sous forte vitesse de cisaillement alors que l'agglomération est due à des réactions chimiques et est de ce fait irréversible à vitesse de cisaillement équivalente.^{153,156} Généralement, l'agrégation des particules d'un sol dans un réseau s'observe en rhéologie par le développement d'un comportement thixotrope. C'est ce qui est observé dans le cas du sol de NP modifiées par l'acétate de cérium(III).

2.1.2. NP modifiées par physisorption de différents sels de cérium(III)

Pour mettre en évidence l'effet des sels de cérium(III) sur l'agrégation des NP et sur la formation du réseau, nous avons considéré deux autres sels : le nitrate de cérium utilisé dans la formulation du sol S1, mais également le chlorure de cérium même si son utilisation pour l'obtention de revêtements anticorrosion n'est pas envisagée dans cette thèse. La Figure IV. 8 présente l'évolution des contraintes de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement appliquée pour quatre sols de nanoparticules de boehmite modifiées ou pas. Ces courbes qui traduisent le comportement mécanique des fluides sous l'effet de cisaillement démontrent un comportement différent des 4 sols étudiés.

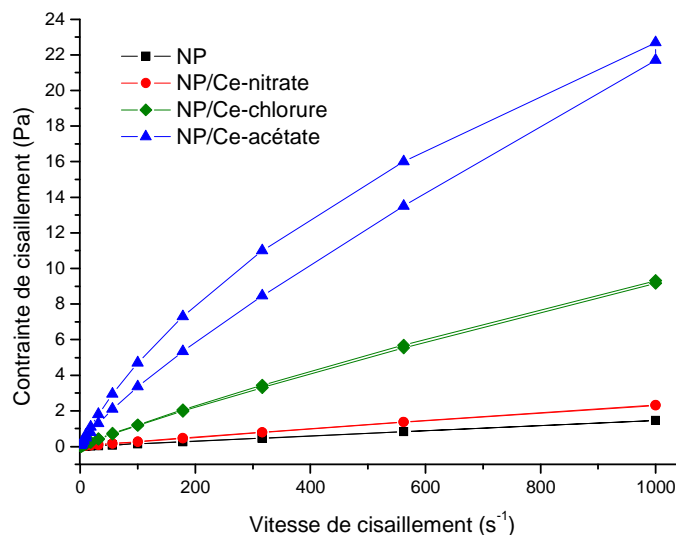


Figure IV. 8 – Rhéogrammes des contraintes de cisaillement en fonction des vitesses de cisaillement des sols de NP non modifiées et modifiées avec différents sels de cérium

¹⁵⁶ A. Halfon et S. Kaliaguine, *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 54, 3, 1976, 168–172.

Par rapport au comportement Newtonien du sol de NP non modifiées on note, pour les fortes vitesses de cisaillements (1000 s^{-1}), une augmentation progressive de la viscosité des sols modifiés fraîchement préparés. Les valeurs sont récapitulées dans le Tableau IV.1 A t_0 la viscosité augmente de 1,5 mPa.s à 2,2 mPa.s en présence de nitrate de cérium, à 9,3 mPa.s en présence de chlorure de cérium et atteint 23,3 mPa.s pour l'acétate. Le comportement du sol contenant le nitrate de cérium a un comportement proche du sol non modifié, par contre celui qui contient le chlorure de cérium semble se rapprocher de celui contenant l'acétate. Cependant à t_0 , seul ce dernier présente un comportement thixotrope caractérisé par un cycle d'hystérésis.

Sols de NP	η_{t_0} (mPa.s)	η_{t_0+72h} (mPa.s)
NP	$1,5 \pm 0,1$	$1,5 \pm 0,1$
NP/Ce-acétate	$23,3 \pm 0,5$	$19,7 \pm 0,4$
NP/Ce-nitrate	$2,2 \pm 0,1$	$16,1 \pm 0,3$
NP/Ce-chlorure	$9,3 \pm 0,2$	$17,2 \pm 0,3$

Tableau IV. 1- Récapitulatifs des viscosités obtenues en fonction des sels de cérium des sols de NP à t_0 et à 72 h

J'ai réalisé les mêmes mesures après 72 h de mûrissement. Si la viscosité apparente et le comportement des contraintes du sol de NP non modifiées ou modifiées avec l'acétate de cérium, ne changent pas cours du temps, nous avons noté une évolution importante de ces données après 72 heures de mûrissement pour les sols modifiés avec le nitrate et le chlorure de cérium. Les valeurs de viscosité, notées η_{t_0+72h} , obtenues pour les quatre sols sont reportées dans le Tableau IV.1 et les rhéogrammes sont tracés sur la Figure IV. 9. Les courbes d'écoulement des dispersions colloïdales de NP modifiées avec les sels de cérium sont considérablement transformées et présentent toutes un comportement thixotrope. Ce phénomène est cependant plus prononcé dans le cas où le cérium est introduit sous forme de chlorure ou d'acétate. Après 72 heures de maturation la viscosité du sol de NP modifiées avec l'acétate diminue légèrement de 23,3 à 19,7 mPa.s, alors que celle des sols contenant le nitrate et le chlorure de cérium augmente significativement, respectivement de 2,2 à 16,1 mPa.s et de 9,3 à 17,2 mPa.s. Ces valeurs sont en accord avec l'amplitude du phénomène de thixotropie. Le comportement thixotrope qui se développe dans les suspensions de NP modifiées avec les différents sels de cérium a été évalué à l'aide du modèle rhéologique Herschel-Bulkley¹⁵⁷ en mesurant l'aire de la boucle d'hystérésis.

¹⁵⁷ W. Herschel et R. Bulkley, *Colloid & Polymer Science* 39, 4, **1926**, 291-300.

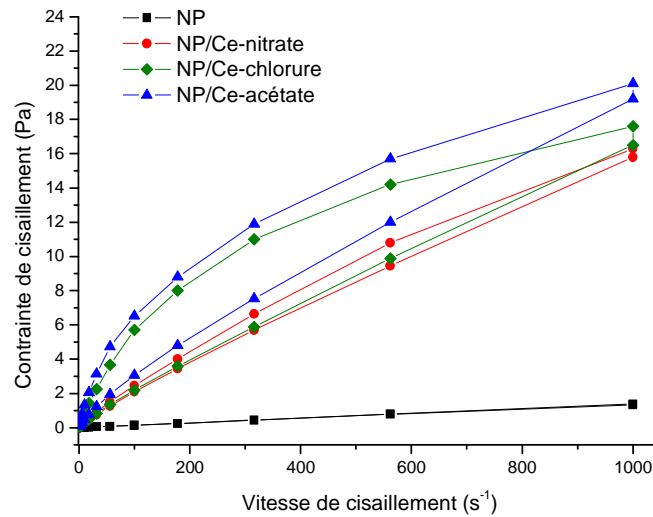


Figure IV. 9 - Rhéogrammes des contraintes de cisaillement en fonction des vitesses de cisaillement des sols de NP non modifiées et modifiées avec différents sels de cérium et stockés 72 heures

Cela nous a permis de quantifier le comportement thixotrope (noté S) qui est par traduit l'énergie appliquée à la suspension par unité de volume et unité de temps (exprimée en $J.m^{-3}.s^{-1}$) en fonction de la formation et de la dégradation et de l'accumulation du réseau.¹⁵⁸ La Figure IV.10 montre l'évolution des énergies (S) obtenues pour les comportements thixotropes des différents sols en fonction du temps de vieillissement.

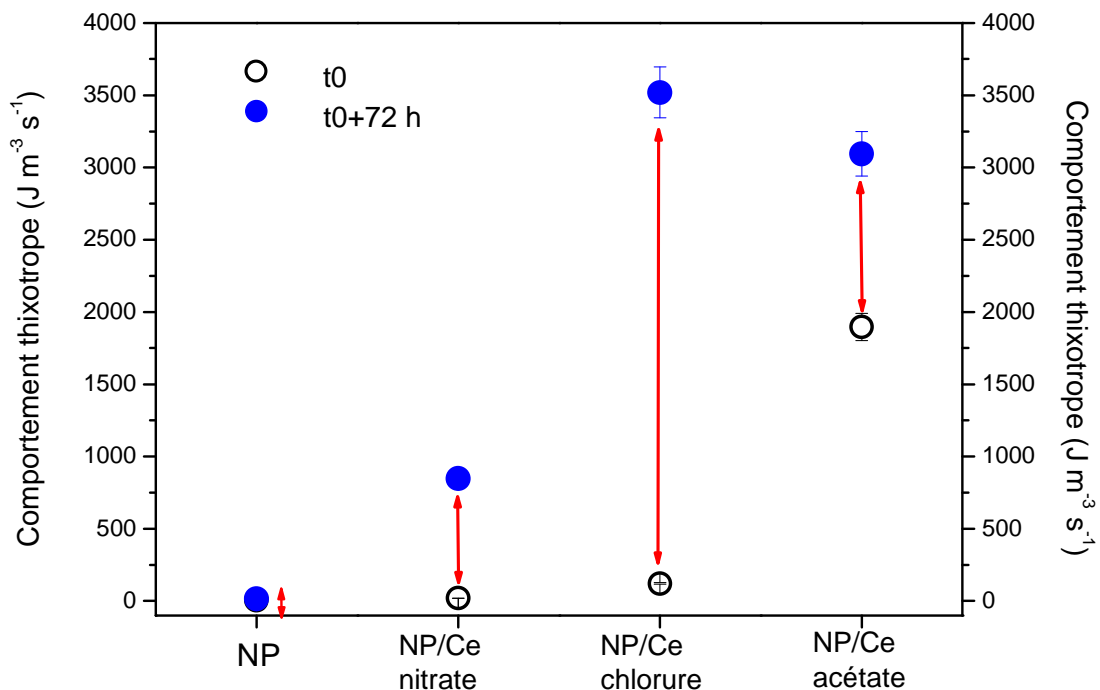


Figure IV. 10 - Comparaison du comportement thixotrope des différents sols à t_0 et t_{0+72h} selon le modèle Herschel-Bulkley

¹⁵⁸ C.A. Prestidge, I. Ametov, et J. Addai-Mensah, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 157, 1-3, **1999**, 137-145.

Sur ce diagramme sont représentées en noir les valeurs obtenues à partir de rhéogrammes enregistrés à t_0 , en bleu celles déduites des rhéogrammes enregistrés après trois jours, t_{0+72h} . On retrouve sur cette figure qu'à t_0 les sols de NP modifiées par $Ce(NO_3)_3$ ou par $CeCl_3$ ont un comportement proche du comportement newtonien du sol de NP non modifié. Par contre l'introduction de $Ce(CH_3COO)_3$ induit une forte augmentation du degré de thixotropie, puisque la valeur passe de $3,5 J.m^{-3}.s^{-1}$ pour le sol sans cérium à $1900 J.m^{-3}.s^{-1}$ pour le sol de NP modifiées. Ce phénomène est encore accentué après 3 jours de maturation où la valeur atteint $3100 J.m^{-3}.s^{-1}$. Un fait intéressant apparaît lorsque l'on compare le comportement des sols modifiés avec le nitrate ou le chlorure de cérium. En effet la Figure IV. 10 indique que le comportement thixotrope augmente lentement avec $Ce(NO_3)_3$ (20 à $850 J.m^{-3}.s^{-1}$) alors que cette évolution est très rapide avec $CeCl_3$ (120 à $3500 J.m^{-3}.s^{-1}$). Ces valeurs élevées sont similaires à celles observées par Prestidge *et al.*¹⁵³ pour des sols de gibbsite à 20% massique lorsque des cations potassium ou sodium sont introduits (entre 2000 et $6000 J.m^{-3}.s^{-1}$). Un tel comportement rhéologique a été attribué aux fortes interactions entre ces cations et les particules de gibbsite chargées négativement. Dans notre cas les charges sont inversées, les nanoparticules de boehmite sont chargées positivement et les ions en solution sont des anions (acétate, nitrate et chlorure). A ma connaissance aucune étude rhéologique traitant de sols de nanoparticules de boehmite n'avait été menée avec des sels de cérium. Je me suis donc appliqué à déterminer les paramètres rhéologiques (contrainte de cisaillement, τ , coefficient de cohérence, K , vitesse de cisaillement appliquée, γ , contrainte d'écoulement quand γ tend vers 0, τ_0 , et l'indice du comportement de l'écoulement, n) à t_0 et à t_{0+72h} en appliquant plusieurs modèles, celui de Herschel-Bulkley a donné le meilleur ajustement. Ces résultats, qui me semblent en amont de l'objectif visé dans ce travail, ne seront pas détaillés ici. Ils ont fait l'objet d'un article accepté au *Journal of Colloid and Interface Science* (Annexe 2).¹⁵⁹

Nous pouvons cependant proposer une interprétation à ces résultats qui montre une influence à la fois du cation cérium et des différents anions. Il est généralement admis qu'en présence d'électrolyte, des interactions supramoléculaires des particules entre elles sont possible lorsque les interactions répulsives de la double couche d'hydratation sont suffisamment réduites pour permettre aux particules de s'approcher les unes des autres au moment où les forces de van der Waals attractives dominent.¹⁶⁰ L'effet de la taille des ions a été étudié sur des suspensions aqueuses de boehmite et de goethite (α -FeOOH) par titrage

¹⁵⁹ Olivier Jaubert, Rudina Blea et al., *Journal of Colloid and Interface Science* 363, 2, **2011**, 557-565.

¹⁶⁰ M. J. Gieselmann et M. A. Anderson, *Journal of the American Ceramic Society* 72, 6, **1989**, 980-985.

potentiométrique.^{160,161} Il a été constaté que les gels se forment principalement avec des anions monovalents et ce phénomène semble s'accroître avec la diminution de la taille de l'anion. Les auteurs proposent que les plus petits ions soient plus efficaces à l'approche de la surface des particules que les plus gros. En conséquence, la charge de surface est modifiée et la partie diffuse de la double couche d'hydratation est comprimée menant à une diminution de la répulsion interparticulaire. Sur la base des résultats décrits par Gieselmann et Anderson¹⁶⁰, nous avons donc souhaité vérifier si un effet de taille du contre ion anionique pouvait, dans notre cas, justifier la différence de réactivité observée. Les valeurs des diamètres des ions hydratés, tirées de la bibliographie,^{162,163} sont reportées dans le Tableau IV.2.

Anions	Diamètre des ions hydratés \varnothing_i (pm) ¹⁶²	Enthalpie d'hydratation (kJ mol ⁻¹) ¹⁶³
CH ₃ COO ⁻	217	-425
NO ₃ ⁻	223	-312
Cl ⁻	224	-365

Tableau IV. 2- Les valeurs de rayon ionique et de l'enthalpie d'hydratation à 25 ° C des anions utilisés

Même si ces valeurs indiquent que l'ion acétate hydraté est le plus petit des trois ions ($\varnothing_{\text{acétate}} = 217$ pm) la différence de taille, respectivement 6 et 7 pm avec l'ion nitrate et avec l'ion chlorure, ne nous paraît pas significative pour justifier une telle différence de comportement rhéologique. Une autre interprétation des interactions mises en œuvre pour justifier un comportement thixotrope, est proposée par Hosokawa *et al.*¹⁶⁴ Elle se démarque de la théorie DLVO¹⁵⁵ dans le sens où elle est basée sur les forces de solvation des ions. Nous avons donc comparé les enthalpies d'hydratation des trois ions. Ces valeurs, notées dans le Tableau IV.2, montre que l'ion acétate est celui dont la valeur absolue de l'enthalpie d'hydratation est la plus grande, ce qui est en accord avec le fait que l'ion soit le plus petit, cependant cette fois la différence des enthalpies des trois ions nous paraît signifier une différence de comportement de ces ions en solution. L'ordre des valeurs d'enthalpie suit également l'amplitude du comportement thixotrope observé pour les trois sels de cérium.

Ainsi le comportement thixotrope des particules serait dépendant des enthalpies d'hydratation des ions. Nous proposons également qu'en présence d'un sel constitué d'un ion

¹⁶¹ D.E Yates et T.W. Healy, *Journal of Colloid and Interface Science* 52, 2, **1975**, 222-228.

¹⁶² Y. Marcus, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* 87, 18, **1991**, 2995-2999.

¹⁶³ Y. Marcus, *Ion Properties*, Marcel Dekker, New York, **1997**.

¹⁶⁴ M. Hosokawa, K. Nogi, M. Naito, T. Yokoyama, *Nanoparticle Technology Handbook*, Elsevier Science, Linacre House, Jordan Hill, Oxford OX2 8DP, UK, **2007**

lanthanide trivalent des compétitions existent entre les réactions d'hydratation et les réactions de complexation entre l'ion Ce^{3+} et les trois anions. L'aptitude à jouer le rôle de ligand vis-à-vis des lanthanides, si on se base sur l'affinité particulière des lanthanides pour les ligands oxygénés le classement serait nitrate > eau > acétate > chlorure. A ce stade de l'étude aucune autre explication ne peut être donnée à cette différence de comportement. Afin d'évaluer les propriétés de surface des suspensions des NP modifiées avec des sels de cérium, les mesures de potentiel Zêta et de pH ont ensuite été effectuées sur des sols fraîchement préparés puis muris 72 heures (Tableau IV.3).

Sols	ζ à t_0 (mV)	ζ à t_0+72h (mV)	pH à t_0	pH à t_0+72h
NP	29	29	4,3	4,6
NP/Ce-acétate	3	-3	5,5	5,6
NP/Ce-nitrate	1	-3	4,4	4,8
NP/Ce-chlorure	1	-2	4,5	4,8

Tableau IV. 3 – Valeurs de potentiel zêta et de pH des sols de NP modifiée ou non à t_0 et t_0+72h en fonction des sels de cérium

L'introduction des sels de cérium n'influence pas le pH du sol. En effet, seule une légère augmentation est observée dans le cas de l'acétate. Par contre en présence de sels de cérium, le potentiel Zêta diminue significativement (ζ = entre 1 à 3 mV) quel que soit le sel de cérium utilisé. Il devient même négatif après le vieillissement des sols de NP modifiées. La diminution du potentiel zêta indique une modification de la chimie de surface des NP. Ainsi par l'introduction de sels de cérium dans le sol de NP, nous modifions fortement les propriétés de surface des NP ce qui est en accord avec la modification du comportement rhéologique des sols que nous avons observée.

2.2. Etude par spectroscopie IR des xérogels

Afin d'améliorer la compréhension de la chimie de surface et d'identifier les interactions qui ont lieu à la surface des nanoparticules de boehmite lors de leur modification nous avons réalisé une étude par spectroscopie infrarouge. Nous avons enregistré les spectres en solution et à l'état solide des sels de cérium purs et des xérogels obtenus par séchage à 40°C des sols de NP modifiées. Les spectres IR en solution ont été réalisés en utilisant la technique ATR (Réflexion Totale Atténuée), ceux des xérogels ont été obtenus par réflexion diffuse (DRIFT),

technique qui est bien adaptée à l'analyse de surface. Les spectres des sels de cérium purs à l'état solide ont été enregistrés en transmission à partir de pastille de KBr. La Figure IV. 11 présente un agrandissement des spectres ATR (partie A) IRTF (partie B) et DRIFT (partie C), dans la zone d'intérêt pour notre étude c'est-à-dire le domaine $1800-900\text{ cm}^{-1}$. Pour les spectres des sels de cérium purs, seuls les spectres de l'acétate a) et du nitrate b) sont présentés puisqu'ils possèdent des bandes de vibrations caractéristiques à la différence de l'ion chlorure.

L'acétate de cérium présente en infrarouge deux bandes de vibration νCOO caractéristiques du groupement carboxylate. Ces vibrations apparaissent à 1550 et 1413 cm^{-1} en solution (A, a) et à 1562 et $1450-1400\text{ cm}^{-1}$ à l'état solide (B,a) et correspondent à celles reportées dans la bibliographie pour l'ion acétate (1578 et 1414 cm^{-1}).¹⁶⁵ Les spectres du nitrate de cérium sont plus indicatifs car en solution (A,b) on observe une bande de vibration unique, très intense, à 1380 cm^{-1} correspondant à l'élongation νNO , alors qu'à l'état solide le spectre présente deux bandes, également très intenses, dans le domaine correspondant à la vibration νNO à 1467 cm^{-1} et 1347 cm^{-1} . Ce dédoublement de la bande d'élongation νNO de l'ion nitrate est caractéristique de sa coordination au centre métallique. En solution l'ion nitrate est solvaté alors qu'à l'état solide l'ion nitrate est coordonné à l'ion cérium. La Figure IV. 11, partie C, présente les spectres DRIFT des xérogels de nanoparticules de boehmite modifiées avec des sels de cérium (a-c) ainsi que le spectre correspondant au xérogel de nanoparticules de boehmite non modifiées (spectre noté NP). Dans ce dernier cas on observe une bande intense centrée à 1380 cm^{-1} attribuée à l'élongation νNO des ions nitrates introduits lors de la peptisation. Lorsque les NP sont modifiées par les sels de cérium (acétate (a), nitrate (b) et chlorure (c), la bande à 1380 cm^{-1} est systématiquement dédoublée (1460 et 1345 cm^{-1}) indiquant que, quel que soit le sel utilisé, le cérium est complexé aux ions nitrates. Ceci démontre que même dans le cas où l'on introduit l'inhibiteur sous la forme de chlorure ou d'acétate, le Ce(III) est stabilisé par complexation avec les ions nitrate. Ceci peut être expliqué en prenant en compte la nature chimique de cet inhibiteur. L'ion cérium(III) en tant que lanthanide, peut donner lieu à la formation de complexes à coordinence élevée¹⁶⁶, en particulier en présence de ligand oxygénés tels que l'eau et l'ion nitrate. A partir des différents complexes aqua et nitrato de cérium(III) décrits dans la littérature, le complexe anionique $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_x]^-$, qui est décrit comme un complexe très stable pour l'ion

¹⁶⁵ N.B. Colthup, L.H. Daly, et S.E. Wiberley, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy* (Academic Press, 1990).

¹⁶⁶ S. A. Cotton, *Comptes Rendus Chimie* 8, 2, 2005, 129-145.

cérium(III), nous paraît le plus susceptible de se former dans nos conditions expérimentales. Dans le spectre DRIFT du xérogel obtenu avec l'acétate de cérium on retrouve la trace des ions acétate avec la présence des deux bandes caractéristiques de l'ion acétate à 1560 et 1420 cm^{-1} .

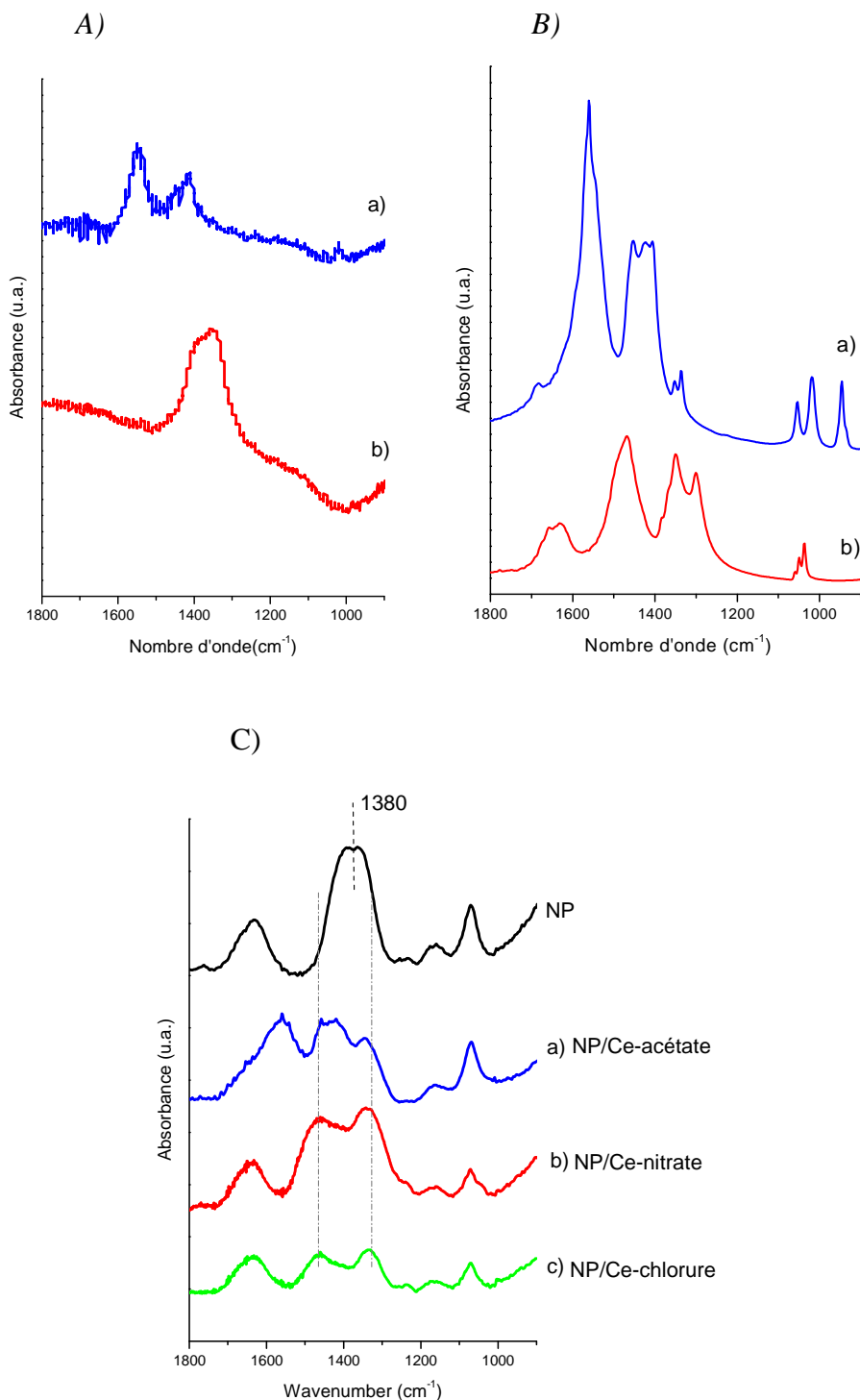


Figure IV. 11 – Spectres ATR en solution (A) et IRTF à l'état solide (B) de $\text{Ce}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (a), $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (b) et spectres DRIFT(C) des xérogels NP/ $\text{Ce}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (a), NP/ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (b), NP/ $\text{CeCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (c)

En conclusion, à partir de ces données infrarouge nous mettons en évidence que lorsque l'ion cérium(III) est introduit dans un sol de boehmite peptisée à l'acide nitrique, il forme un complexe nitrato de cérium et cela quel que soit la nature du sel de cérium. Compte tenu de l'évolution des potentiels zêta des sols de NP modifiées, nous proposons que lorsque l'on introduit un sel de cérium dans un sol de boehmite, il se forme le complexe anionique $[Ce(NO_3)_4(H_2O)_x]^-$ qui vient stabiliser les particules de boehmite par physisorption. Cette structure proposée est schématisée sur la Figure IV. 12. Cette hypothèse pourrait également justifier le comportement rhéologique différent observé en présence de nitrate de cérium après 72h.

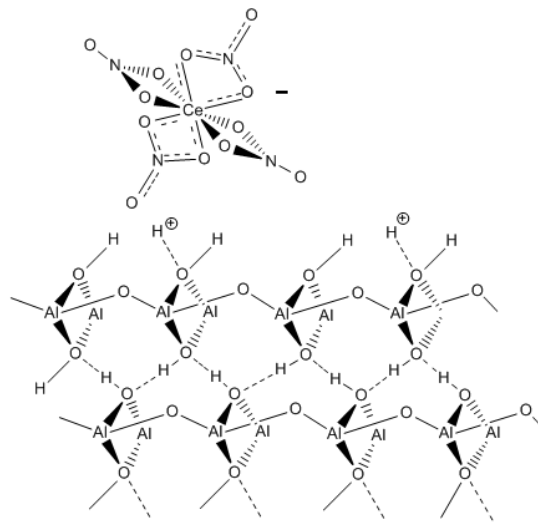


Figure IV. 12 - Structure proposée de la surface des NP modifiées par des sels de cérium

Si cette adsorption est réelle, ces nanoparticules de boehmite modifiées par physisorption de complexe de cérium(III) peuvent elles jouer le rôle de réservoir d'inhibiteur de corrosion ? L'étude électrochimique qui suit tente de répondre à cette question.

2.3. Etude par SIE des NP modifiées par le nitrate de cérium

Nous avons évalué le comportement d'un sol de NP modifiées par le nitrate de cérium vis-à-vis de la corrosion d'un substrat d'aluminium non revêtu par SIE. L'objectif de cette étude est double, tout d'abord vérifier que l'ion cérium(III) n'a pas perdu ses propriétés inhibitrices et ensuite évaluer la faculté des NP modifiées à se comporter comme des nanoréservoirs d'inhibiteur de corrosion.

Dans cette étude les NP modifiées sont introduites à 10% en volume dans un électrolyte corrosif ($[\text{NaCl}] = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$), l’électrode de travail est un substrat d’AA2024-T3 non revêtu ayant subi la préparation de surface habituelle. L’objectif principal de cette étude est de comparer le comportement du nitrate de cérium physisorbé à la surface des NP à celui déjà bien décrit dans la bibliographie du nitrate de cérium en solution dans un électrolyte corrosif.^{83,92,93,167} En effet, les auteurs ont montré par SIE l’intérêt d’utiliser le nitrate de cérium comme inhibiteur de corrosion sur des alliages d’aluminium. Ils ont mis en évidence la formation d’une couche protectrice d’oxyde-hydroxydes de cérium au cours de l’immersion. Pour observer l’apparition de certains phénomènes comme l’augmentation de la résistance globale (Z_{mod} à basse fréquence (0,01Hz)) ou encore l’élargissement d’une boucle capacitive il est important de travailler à faible concentration en cérium ($10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$). Ainsi pour notre étude, nous avons décidé d’évaluer le comportement des NP modifiées à deux concentrations dans la solution corrosive, $[\text{Ce}^{3+}] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ noté NP/Ce de façon à pouvoir comparer nos résultats avec ceux décrit dans la bibliographie et $[\text{Ce}^{3+}] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ noté NP/5Ce pour une physisorption plus importante. Trois électrolytes supplémentaires ont été étudiés à des fins comparatives : NaCl seul pour le blanc, NaCl + $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ à $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et NaCl + un sol de NP non modifiées à 10% en volume. Ces cinq électrolytes sont numérotés E1 à E5 dans le tableau récapitulatif, Tableau IV.4, qui reporte les valeurs de conductivité et de pH des électrolytes utilisés dans cette étude.

	Composition de l’électrolyte NaCl ($0,05 \text{ mol.L}^{-1}$) +	Conductivité (mS/cm)	pH à t_0	pH à $t_{0+336 \text{ h}}$
E1	-	28	5,9	6,8
E2	$[\text{Ce}] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$	29	5,5	5,6
E3	NP	32	5	5
E4	NP : $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ $[\text{Ce}] = \text{NP/Ce}$	32,5	4,9	4,9
E5	NP : $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ $[\text{Ce}] = \text{NP/5Ce}$	37	4,8	4,9

Tableau IV. 4 - Valeurs des conductivités et des pH des différents électrolytes étudiés par SIE

Il apparaît que les conductivités sont très peu modifiées quelles que soit l’électrolyte étudié puisque les valeurs sont comprises entre 28 et 37 mS/cm. Le pH reste lui aussi stable. On note un pH plus faible quand l’électrolyte contient des nanoparticules qui sont stabilisées en milieu acide. Après 336 h d’immersion seul le blanc (NaCl à $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$) montre une

¹⁶⁷ K. A. Yasakau et al., *Journal of Physic Chemistry B* 110, 11, **2006**, 5515-5528.

évolution de pH de 5,9 à 6,8. Ceci peut être expliqué par la corrosion qui, en se propageant, génère un milieu basique avec formation de trihydroxyde d’aluminium.^{168,169} Ces données physico-chimiques nous permettent de vérifier qu’il n’y a pas trop de différences entre ces électrolytes dont nous souhaitons comparer le comportement électrochimique.

Les études électrochimiques par SIE ont été réalisées pour différentes durées d’immersion allant de t_0 à t_{0+336h} . Pour faciliter l’interprétation des résultats, je présenterai uniquement les valeurs des résistivités globales obtenues à basse fréquence (Z_{mod} à 0,01 Hz) en fonction des durées d’immersion dans la solution corrosive. En effet ces valeurs sont représentatives du phénomène de corrosion, il sera d’autant plus inhibé que celle-ci sera élevée. La Figure IV. 13 présente l’évolution des Z_{mod} à 0,01Hz pour les cinq électrolytes (E1-E5).

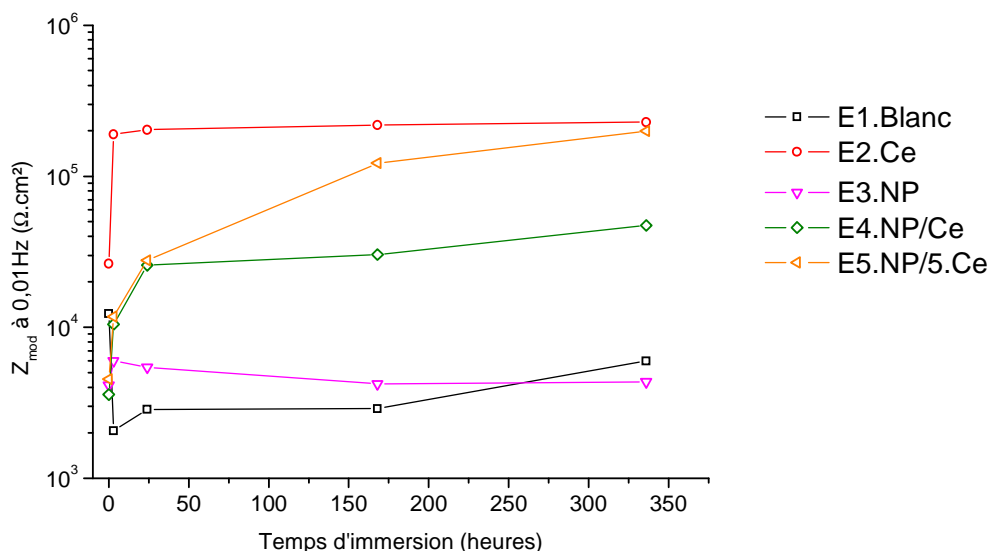


Figure IV. 13 - Modules de l’impédance (à 0,01 Hz) en fonction de la durée d’immersion de l’AA2024-T3 dans les électrolytes : $[NaCl]= 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ (E1), $Ce(NO_3)_3$ (E2), NP (E3), NP/Ce (E4), NP/5Ce (E5)

Cette étude a été couplée avec la prise de clichés des substrats après immersion dans les différents électrolytes pendant 336 h. Ils sont présentés sur la Figure IV. 14. La comparaison des courbes E1 et E2, Figure IV. 13, ainsi que les clichés correspondants confirment l’effet positif décrit dans la littérature lorsque le nitrate de cérium(III) est introduit dans l’électrolyte corrosif. Par exemple après 3 h d’immersion dans la solution corrosive, une augmentation de 2 décades de la résistance globale est observée, passant de 2.10^3 à $2.10^5 \text{ } \Omega.cm^2$. Ce phénomène indique la formation d’une couche protectrice d’oxyde-hydroxydes de cérium,

¹⁶⁸ R. G. Buchheit et al., *Journal of The Electrochemical Society* 144, 8, **1997**, 2621-2628.

¹⁶⁹ C. Blanc, B. Lavelle, et G. Mankowski, *Corrosion Science* 39, 3, **1997**, 495-510.

comme en témoigne le cliché 2. qui présente une seule piqûre de corrosion, tandis que le substrat immergé dans une solution qui ne contient pas de cérium est dévasté par de nombreuses piqûres de corrosion (cliché 1.). Lorsque des NP non modifiées sont introduites dans l'électrolyte (noté E3), aucune modification des résistances globale n'est observée entre les graphes 1 et 3 cependant, les clichés ne sont pas tout à fait similaires. Les piqûres sont moins nombreuses mais plus étendues.

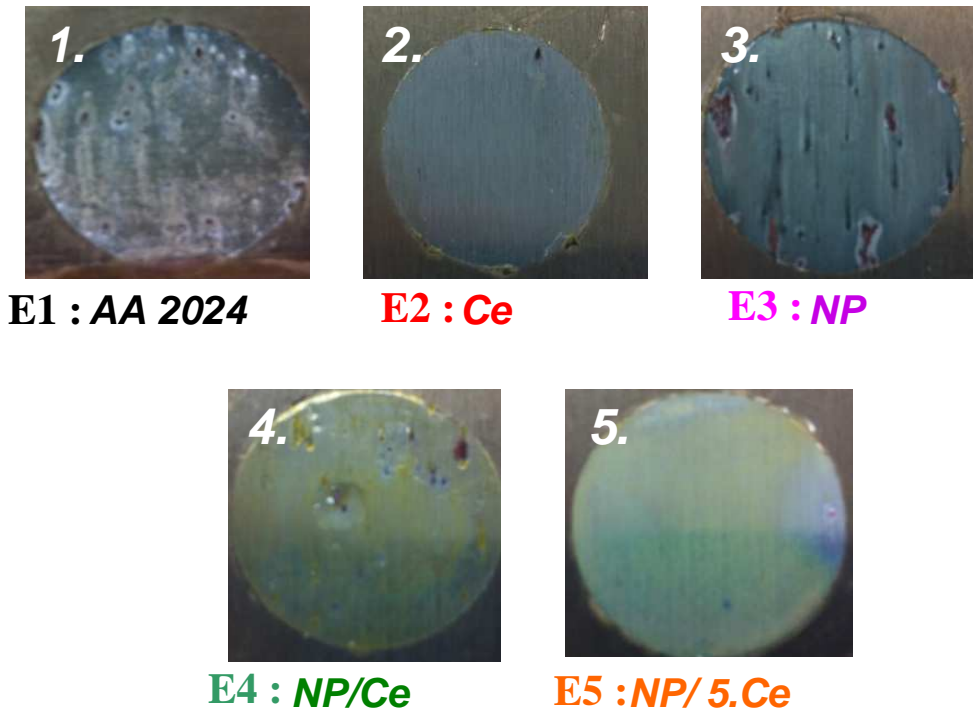


Figure IV. 14 - Clichés des substrats immergés 336 h dans les électrolytes : $[NaCl] = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ (E1), $Ce(NO_3)_3$ (E2), NP (E3), NP/Ce (E4), NP/5Ce (E5)

Les réponses électrochimiques des substrats immergés dans les électrolytes E4 et E5, qui contiennent les NP modifiées montrent une augmentation de la résistance globale au cours du temps mais elle n'apparaît qu'après 24 h d'immersion où elle atteint $3 \cdot 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Cette réaction tardive correspond au temps nécessaire à la libération de l'inhibiteur. Pour cette même durée, en présence de nitrate de cérium libre, la résistance globale est déjà maximale puisque l'ion cérium est immédiatement disponible dans l'électrolyte. Les résistances globales mesurées en présence des électrolytes E4 et E5 à 336 h atteignent respectivement les valeurs de $4,8 \cdot 10^4$ et $2 \cdot 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Ces résultats indiquent qu'au cours du temps le cérium devient actif et donc qu'il est désorbé des nanoparticules de boehmite modifiées. Cet effet est encore plus marqué pour le cas de E5, où la quantité de cérium(III) physisorbée est plus importante, la résistance globale atteint, à 336 h, la même valeur que celle obtenue quand le cérium est libre.

Ainsi l'effet nanoréservoir est démontré ici. Les clichés des échantillons notés E4 et E5 témoignent de la protection anticorrosion apportée par les sols de NP modifiées notamment lorsque la concentration en cérium est la plus élevée. Ceci est en accord avec une libération plus rapide de l'inhibiteur dans le milieu corrosif. Concernant l'aspect visuel de l'échantillon 4., il a été observé la formation d'une couche colorée jaune sur le substrat. Cette couleur a été attribuée à la présence de cérium(IV) à l'extrême surface de l'alliage AA2024. Ce résultat devra être confirmé par des analyses supplémentaires. Le cliché 5. présente lui aussi une teinte jaune mais à la différence du précédent, il ne met en évidence pratiquement aucun phénomène de corrosion. Pour expliquer ce phénomène, Il est possible d'envisager une libération plus importante et plus rapide du cérium lorsque les NP sont plus fortement modifiées alors que les NP moins chargées ($10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) n'ont pas pu délivrer à temps suffisamment de cérium nécessaire à la protection optimale du substrat. En effet, une fois que la corrosion est engagée, le cérium qui sera libéré plus tardivement ne pourra plus agir sur les produits de corrosion formés.

Cette étude nous permet non seulement de confirmer la physisorption du nitrate de cérium à la surface des NP suite aux études rhéologique et infrarouge, mais elle nous permet également d'affirmer que les nanoparticules de boehmite modifiées par physisorption peuvent agir en tant que nanoréservoirs d'inhibiteur de corrosion.

3) Conclusion

Dans ce chapitre, des sols de nanoparticules de boehmite ont été obtenus et caractérisés. Il a été possible de piéger un inhibiteur de corrosion comme le nitrate de cérium, à la surface des NP. L'étude rhéologique a permis de quantifier des comportements thixotropes liés à l'interaction supramoléculaire des particules. La technique DRIFT a permis de caractériser la formation de complexe anionique $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_x]^-$ qui s'adsorbe à l'extrême surface des NP par des liaisons hydrogène. Enfin par SIE nous avons pu illustrer la possibilité de libérer plus tardivement l'inhibiteur physisorbé à la surface de nanoparticules pour agir comme nanoréservoirs d'inhibiteur de corrosion. Une fois libéré, l'inhibiteur interagit avec le substrat métallique pour réaliser une couche de protection d'oxyde-hydroxydes de cérium à sa surface.

Il sera très intéressant pour la suite des travaux d'introduire ces NP modifiées dans le revêtement S1 et d'évaluer leur comportement au sein du revêtement vis-à-vis des performances d'auto-réparation.

Chapitre V

Revêtements architecturés et multifonctionnels

Ce chapitre présente l'étude de revêtements sol-gel architecturés et multifonctionnels. A partir du revêtement déjà très performant, décrit dans le chapitre III, nous avons souhaité lui apporter de nouvelles fonctionnalités pour améliorer la propriété anticorrosion visée dans ce travail. Nous avons choisi d'élaborer un revêtement architecturé par deux voies.

La première a consisté à introduire au sein de la matrice sol-gel des charges inorganiques telles que les nanoparticules de boehmite, décrites dans le chapitre IV, pour l'obtention d'un revêtement nanocomposite à matrice hybride. Des propriétés supplémentaires de renfort de la matrice hybride mais également de réservoir d'inhibiteur de corrosion seront ainsi attendues. Dans un souci de compréhension du rôle des différentes espèces chimiques, nous évaluerons séparément l'effet du cérium introduit directement dans la matrice, puis celui de l'ajout de NP modifiées ou pas avec l'inhibiteur de corrosion.

La seconde voie a consisté à apporter une propriété hydrophobe en surface dans un revêtement bicouche. En effet la présence d'une couche hydrophobe en surface du revêtement a pour objectif d'améliorer l'écoulement de fluide, et donc de réduire la durée de contact entre l'électrolyte corrosif et le revêtement.

Enfin le cahier des charges préconisait que le revêtement soit identifiable ou facilement repérable par un opérateur, nous avons donc élaboré un revêtement coloré.

1) Revêtements architecturés par incorporation de charges

Pour les études qui vont suivre, le sol S2 a été modifié par l'ajout d'un sol colloïdal de boehmite (NP). J'ai tout d'abord fait varier la proportion sol de NP/sol optimisé de façon à vérifier que le sol final est stable et que les propriétés barrières sont maintenues. Il a été possible de préparer des sols dans les proportions 1:4 ; 1:3 et 1:2 sans détériorer les performances au test BSN. Les revêtements résistent pendant plus de 1000 h et ce malgré une diminution significative de leur épaisseur. En effet l'introduction des NP dilue le sol et diminue sa viscosité ce qui se traduit par une diminution de l'épaisseur des revêtements de 5 μm à 2 μm selon le volume de NP introduit. Cette diminution de viscosité des sols, et donc de l'épaisseur des revêtements, nous a semblé intéressante pour le projet puisque lors du transfert du procédé sur pièce complexe, mis en œuvre dans la société MECAPROTEC, de nombreuses zones hétérogènes en épaisseur, dues à une viscosité trop élevée, ont été mises en évidence.

1.1. Elaboration et caractérisation de revêtements architecturés par incorporation de NP

A partir des expériences préliminaires, j'ai décidé de travailler uniquement avec le rapport sol de NP/S = 1/2 ($C = 1,16 \text{ mol.L}^{-1}$; $R = 2,33$; $H = 17$ et $\omega = 92,8$), de sorte à introduire une quantité significative de NP dans la formulation.

Pour évaluer l'influence des NP, modifiées ou non par l'inhibiteur de corrosion, nous avons élaborés 6 sols notés S1 à S6. Le premier correspond à la formulation optimisée dans le chapitre III contenant donc la concentration optimale en nitrate de cérium et considéré ici comme « non dilué ». Le second correspond à un sol identique également « non dilué » mais qui ne contient pas l'inhibiteur de corrosion. Les quatre formulations suivantes correspondent à des sols dilués et visent à évaluer l'effet des NP modifiées ou non. Les sols S3 et S4 correspondent respectivement à des formulations diluées par la présence de NP ou par de l'eau et ne contiennent pas de cérium(III). Les sols S5 et S6 sont également dilués, ils contiennent des NP modifiées à deux concentrations différentes en nitrate de cérium (ramenant les concentrations totales des sols respectivement à $0,003$ et $0,015 \text{ mol.L}^{-1}$).

Les revêtements correspondants ont été réalisés à partir de sols mûris 24 h à température ambiante et déposés par trempage-retrait avec différentes vitesses de retrait de telle sorte que les épaisseurs mesurées soient constantes et de l'ordre de $2 \mu\text{m}$. Ainsi les sols optimisés « non dilués » (S1 et S2) ont été déposés avec une vitesses de retrait de 70 mm.min^{-1} et les sols dilués (S3 à S6) ont été déposés avec une vitesse de 200 mm.min^{-1} . Le Tableau V. 1 récapitule les caractéristiques des revêtements (prise de masse, épaisseur mesurées) ainsi que les performances au test du BSN.

N° sol	Composition	Dépôts		
		PM ($\mu\text{g/cm}^2$)	e mesurée (μm)	BSN (h) (minimum)
S1	S:0,01[Ce]	390±20	2,1±0,5	1000
S2	S	385±20	2,2±0,5	1000
S3	S/NP	387±20	2,1±0,5	1000
S4	S/H ₂ O	392±20	1,9±0,5	1000
S5	S/NP:0,003[Ce]	389±20	2,3±0,5	1000
S6	S/NP:0,015[Ce]	401±20	2,0±0,5	1000

Tableau V. 1 – Récapitulatifs des prises de masses et des épaisseurs mesurées et des performances anticorrosion obtenues pour différentes formulations

Les prises de masse sont comprises entre 385 et 401 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$; les épaisseurs sont également très proches, comprises entre 1,9 à 2,3 μm . Ainsi quelles que soient les formulations utilisées nous obtenons des revêtements avec des caractéristiques tout à fait comparables. Les performances au test du BSN montrent que toutes ces formulations permettent d'élaborer des dépôts très performants puisque tous les revêtements ne présentent jamais plus de 2 ou 3 piqûres sans écoulement après 1000 h d'exposition au milieu corrosif. Ce résultat montre bien les bonnes performances déjà mises en évidence pour la formulation optimisée S1 mais cette fois sur des revêtements très fins (2 μm au lieu des 5 μm lors des études précédentes). Il est donc à remarquer que le revêtement hybride mis au point dans ce travail possède d'excellentes propriétés barrière, d'autant plus que certaines formulations ne contiennent pas d'inhibiteur de corrosion.

J'ai également examiné, de façon systématique, l'aspect des revêtements par MEB FEG. Les clichés se sont avérés tout à fait comparables. Ils ne seront pas tous présentés ici dans un souci de clarté. En illustration la Figure V. 1 présente des vues de la surface des dépôts élaborés à partir du sol optimisé, S1 (a) et du sol contenant des NP, S3 (b). Ces micrographies montrent que le dépôt recouvre de manière homogène la totalité de la surface métallique. Aucun défaut ou fissure n'est observable, que ce soit à l'échelle macroscopique ou microscopique. Sur la Figure V. 1 (b), on peut observer de petites zones blanches (taille entre 10-20 nm) correspondant à présence de NP dans le revêtement.

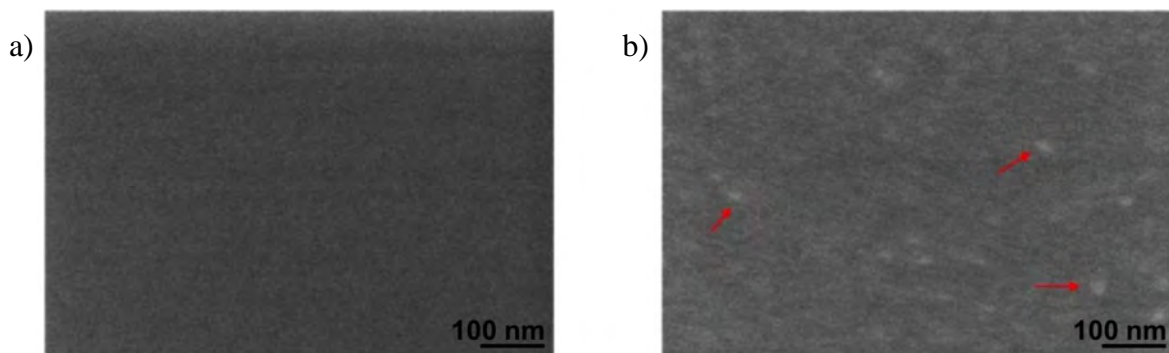


Figure V. 1 - Clichés MEB-FEG de surface d'un dépôt non chargé : S1 (a) et chargé par des NP non modifiée S3(b)

Afin d'évaluer la qualité du recouvrement du substrat par les systèmes hybride (S1 et S3), des observations en coupe ont également été réalisées. Seul l'exemple d'un revêtement qui contient des NP non modifiées (S3) sera présenté. La micrographie présentée sur la Figure V. 2 met en évidence une épaisseur de dépôt homogène (environ 2,5 μm) et un réel pouvoir nivelant, puisque les cavités, issues de la dissolution préférentielle des précipités

intermétalliques lors des étapes de préparation de surfaces, sont parfaitement remplies par le revêtement et qu'il n'apparaît pas de fissure à l'endroit de celles-ci.

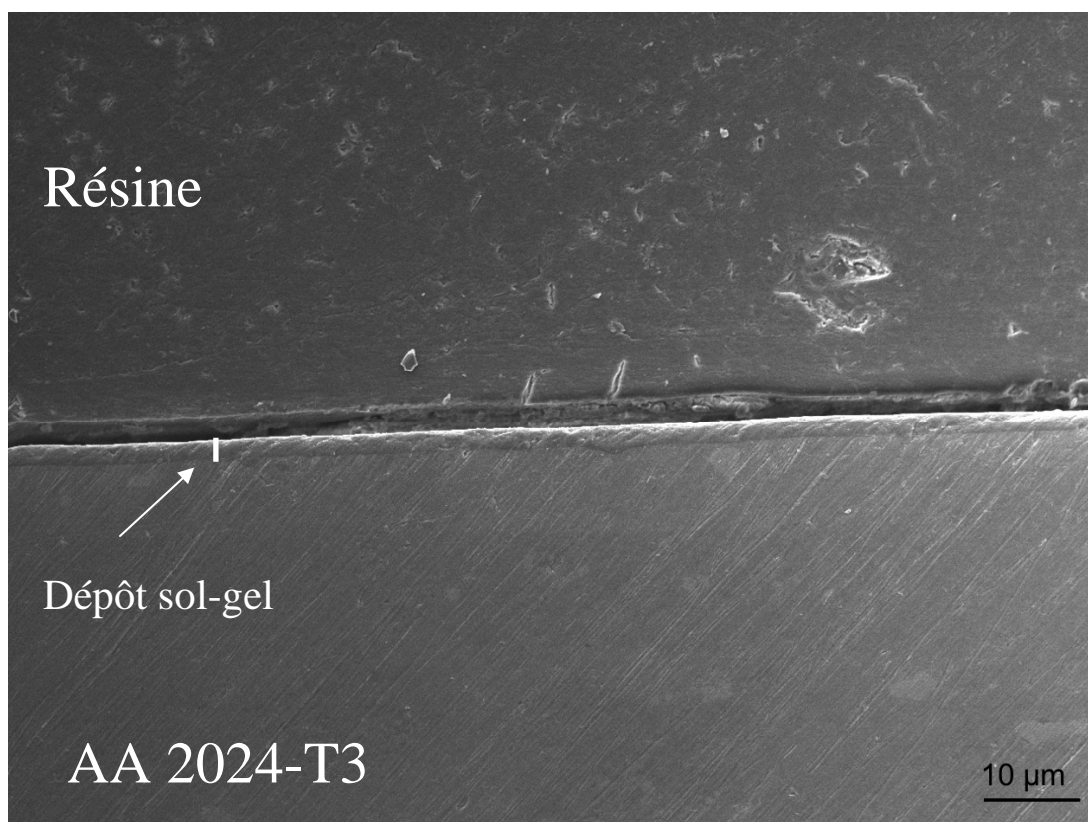


Figure V. 2 - Cliché MEB FEG en tranche d'un revêtement chargé par des NP (S3) non modifiée (X 1000)

A plus fort grossissement, la Figure V. 3 permet d'observer un dépôt très compact, sans défaut apparent et sans fissure montrant une forte adhésion à l'interface substrat/dépôt.

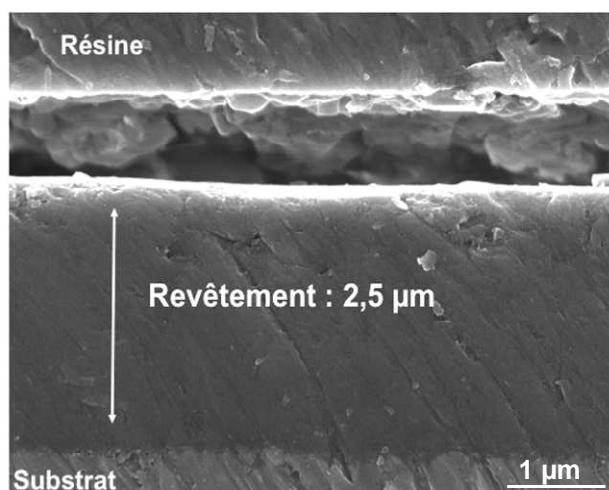


Figure V. 3 - Cliché MEB FEG en tranche d'un revêtement chargé par des NP non modifiée (S3) (X 20 000)

Ces observations en coupe n'ont pas permis de remarquer les zones blanchâtres observées sur les clichés MEB de surface des revêtements précédents. Ce phénomène est certainement dû à la proximité de la composition chimique des NP et de la matrice hybride. Des clichés supplémentaires en coupe du même échantillon (S3), après 1000 h d'exposition au test du BSN, ont été réalisés à différents grossissements (Figure V. 4). Les clichés montrent que les revêtements sont toujours fortement liés au substrat sans diminution de l'épaisseur après exposition en milieu corrosif (1000 h). De plus, aucun signe de corrosion n'est détecté sur le substrat métallique. Plusieurs pointés ont été réalisés et n'ont jamais présenté le phénomène de piqûration ou de corrosion sur l'alliage d'aluminium quel que soit le système étudié. Cependant, il est possible d'observer une certaine érosion à l'extrême surface des revêtements sûrement due à la pulvérisation de la solution corrosive lors de l'exposition au test du BSN. Cette érosion entraîne aussi la formation de cavités sur certaines zones du revêtement. Ceci semble en accord avec les résultats obtenus en SIE au chapitre III lorsque nous avons noté la présence d'une seconde constante de temps sur les réponses électrochimiques après plusieurs heures d'immersion dans une solution corrosive. Cette constante de temps étant attribuée à la pénétration de l'électrolyte à travers le revêtement et jusqu'au substrat.

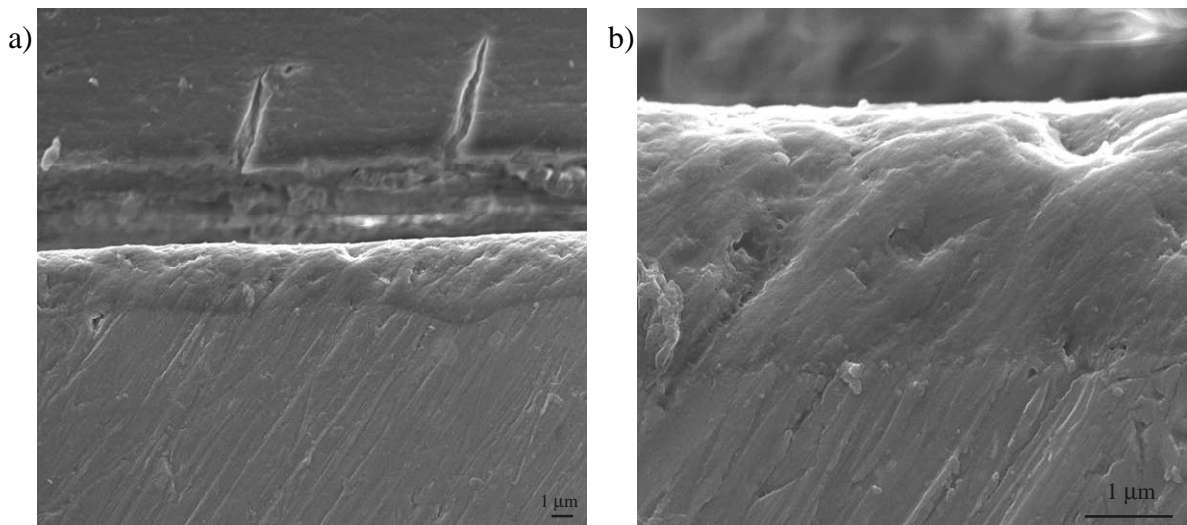


Figure V. 4 - Clichés MEB FEG en tranche d'un revêtement chargé par des NP non modifiée (S3) après 1000 h d'exposition au test BSN, X5000 (a) et X20000 (b)

Le comportement des différents revêtements lors du test du BSN et les observations microscopiques ont révélés des résultats très intéressants vis-à-vis des propriétés barrières pour des dépôts d'environ 2 μm . Cependant je n'ai pas pu différencier les systèmes étudiés et déceler une influence significative de l'ajout du cérium et/ou des NP modifiées ou pas. Une étude en SIE a été entreprise pour tenter de discriminer les différents revêtements.

1.2. Etude en SIE des revêtements architecturés par incorporation de NP

Les revêtements hybrides très performants obtenus à partir des sols S1 à S6 présentés dans le Tableau V.1 (p.144) ont été étudiés en SIE pour des durées d'immersion allant jusqu'à 1000 h de façon à appréhender un éventuel phénomène d'auto-cicatrisation.

1.2.1. Effet du cérium(III) introduit directement dans la matrice

Cette étude consiste à évaluer l'effet du cérium(III) introduit directement dans la matrice en comparant les systèmes S1 et S2 du Tableau V.1. Nous avons déjà discuté dans le chapitre III de l'augmentation des propriétés barrière en introduisant cet inhibiteur de corrosion dans la formulation donc des résultats obtenus par SIE à t_0 . Ici je me suis focalisé sur les phénomènes d'auto-cicatrisation liés à cet ajout dans les dépôts. Pour cela, il est important de déterminer les résistivités de l'interface substrat/dépôt notée $R_{\text{interface}}$. Deux types de conditions opératoires permettent d'accéder à ces valeurs : soit de travailler avec des électrolytes plus agressifs ($0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ par exemple), soit de travailler sur des durées d'immersion plus longues (1000 h par exemple). Dans mon travail, la seconde méthode a été choisie pour conserver la même concentration en NaCl ($0,05 \text{ mol.L}^{-1}$) pour toutes les études électrochimiques de cette thèse. Les Figures V.5 et V. 6 présentent respectivement les représentations de Bode pour quatre durées d'immersion (t_0 , t_{0+24h} , t_{0+168h} , $t_{0+1000h}$) pour les revêtements obtenus à partir des sols contenant du nitrate de cérium (S1) ou pas (S2).

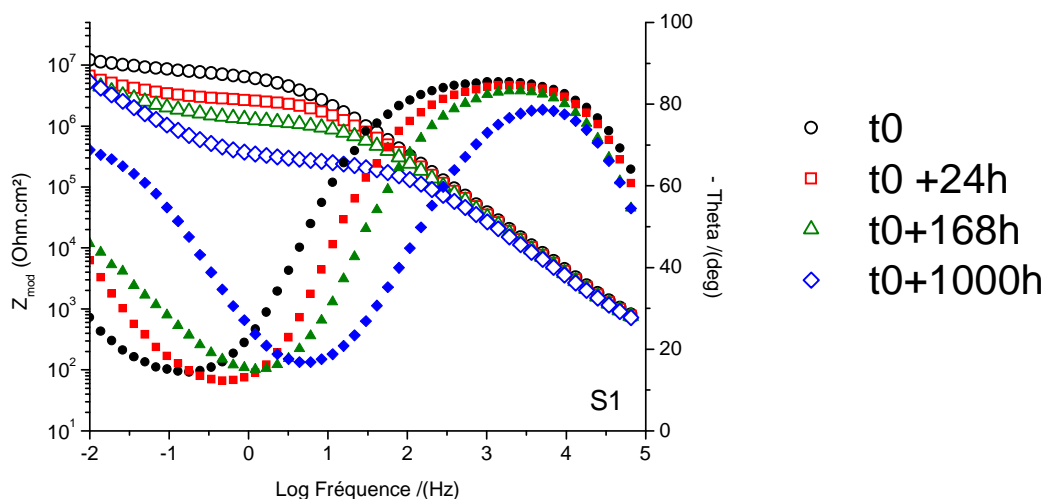


Figure V. 5 – Représentation de Bode des alliages 2024-T3 revêtus par le revêtement optimisé S1 en fonction de la durée d'immersion dans la solution corrosive ($[\text{NaCl}] 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$)

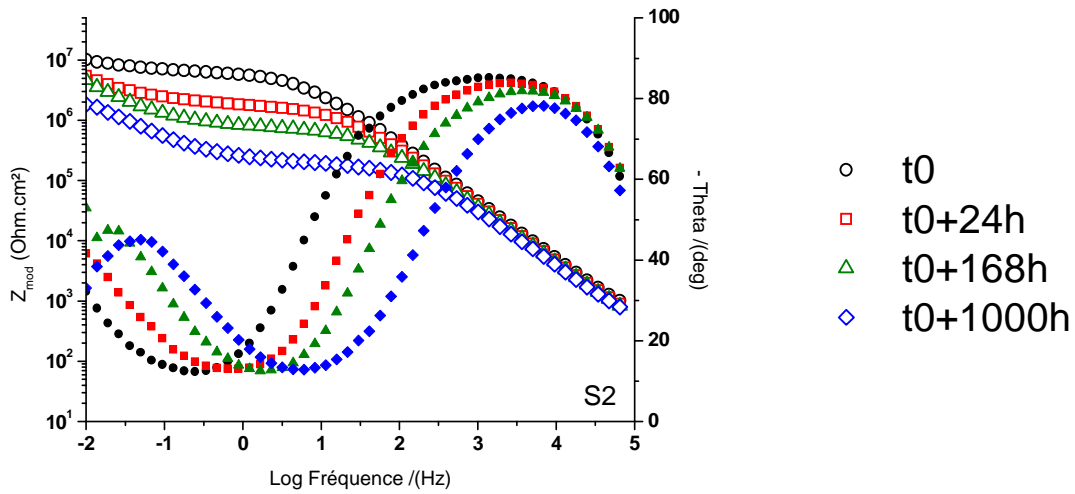


Figure V. 6 - Diagramme de Bode des alliages 2024-T3 revêtus par le revêtement optimisé S2 en fonction de la durée d'immersion dans la solution corrosive ([NaCl] 0,05 mol.L⁻¹)

Pour les 168 premières heures d'immersion, les résultats montrent des courbes très similaires, que l'inhibiteur de corrosion soit introduit ou non dans le système hybride. Cela montre qu'il est difficile d'observer un effet de l'inhibiteur sur les propriétés passives (barrière) ou actives (auto-réparation) à ces faibles épaisseurs de dépôts (2,5 μm). Cependant, les résultats obtenus après 1000 h d'immersion montrent des différences, notamment sur la seconde constante de temps à basse fréquence (0,01 Hz) qui correspond à la boucle capacitive de l'interface entre le substrat et le revêtement. Ces résultats sont comparés sur la Figure V. 7.

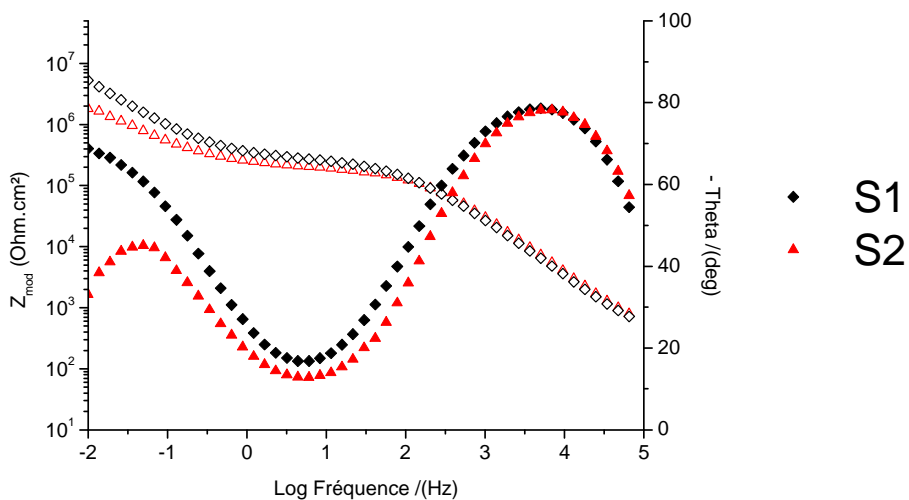


Figure V. 7 - Diagramme de Bode des alliages 2024-T3 revêtus par les systèmes S1 et S2 après 1000 heures d'immersion dans la solution de corrosion de [NaCl] 0,05 mol.L⁻¹

On peut relever sur ces représentations que la phase maximale (à 0,01Hz) se situe à -70° pour les dépôts (S1) et à -40° pour les dépôts (S2). Les modules à basse fréquence (Z_{mod} à 0,01 Hz) sont fortement augmentés (x 7) lorsque le cérium(III) est présent dans le revêtement ($7.10^6 \Omega.\text{cm}^2$). D’après la bibliographie, ce phénomène est lié à l’apparition d’une résistance d’oxyde interfaciale plus importante ; les auteurs interprètent ce phénomène par la formation de couches d’oxyde-hydroxydes de cérium formées à l’interface réduisant ainsi la corrosion.⁹⁷ Ces résultats nous autorisent à qualifier nos revêtements d’auto-cicatrisants lorsque le nitrate de cérium est présent dans la formulation. Ainsi ces courbes permettent de prévoir qualitativement une auto-cicatrisation du revêtement, mais il nous est impossible de déterminer visuellement les valeurs de la résistance de l’interface substrat/dépôt et de quantifier ou comparer nos revêtements. Pour remédier à ce problème, il est possible de modéliser le comportement d’un revêtement par des circuits électriques équivalents qui permettent ensuite de quantifier les deux résistances. J’ai donc ajusté les courbes expérimentales à l’aide du logiciel Zview à celles de circuits électriques équivalents. Le modèle choisi (modèle B, cf. chapitre II) est celui faisant apparaître deux résistances ($R_{\text{sol-gel}}$ et $R_{\text{interface}}$) et deux capacités ($C_{\text{sol-gel}}$ et $C_{\text{interface}}$) puisque deux constantes de temps sont visibles sur nos représentations de Bode expérimentales pour ces durées d’immersion. L’objectif est de confirmer par la simulation de circuits équivalents que la résistance $R_{\text{interface}}$ augmente lorsque l’inhibiteur de corrosion est introduit dans la matrice hybride. Les résultats obtenus pour chaque dépôt après 168 h et 1000 h sont présentés dans le Tableau V. 2.

Paramètres Modèle B	Immersion : 168h		Immersion : 1000h	
	S1	S2	S1	S2
$R_{\text{sol-gel}} (\Omega.\text{cm}^2)$	$1,11.10^6$	$7,15.10^5$	$2,69.10^5$	$1,85.10^5$
$C_{\text{sol-gel}} (\text{nS}.\text{cm}^{-2})$	$1,06.10^{-8}$	$1,05.10^{-8}$	$2,02.10^{-8}$	$1,55.10^{-8}$
$n_{\text{sol-gel}}$	0,913	0,90	0,86	0,87
$R_{\text{interface}} (\Omega.\text{cm}^2)$	$4,71.10^7$	$4,62.10^7$	$1,11.10^9$	$5,91.10^6$
$C_{\text{interface}} (\text{nS}.\text{cm}^{-2})$	$1,23.10^{-6}$	$1,64.10^{-6}$	$1,61.10^{-6}$	$2,98.10^{-6}$
$n_{\text{interface}}$	0,62	0,67	0,78	0,65

Tableau V. 2 - Paramètres d’ajustement des courbes expérimentales des revêtements (S1 et S2) selon le Modèle B (circuit électrique équivalent) à l’aide du logiciel Zview, après 168 h et 1000 h d’immersion dans la solution corrosive [NaCl] 0,05 mol.L⁻¹

Les valeurs déterminées pour tous les paramètres, après 168 h d’immersion, sont très proches pour les deux types de revêtements (S1 et S2). La seule différence se situe au niveau des valeurs de résistivités $R_{\text{sol-gel}}$, en effet, celle-ci est légèrement plus importante pour le revêtement contenant l’inhibiteur de corrosion (S1, $1,11.10^6 \Omega.\text{cm}^2$) que pour celui sans cérium (S2, $7,15.10^5 \Omega.\text{cm}^2$). Après 1000 h d’immersion, le résultat le plus significatif concerne les valeurs des résistivités à l’interface $R_{\text{interface}}$. En effet, on note une forte augmentation de cette valeur qui passe de $5,91.10^6 \Omega.\text{cm}^2$ à environ $1,11.10^9 \Omega.\text{cm}^2$ (x 200) lorsque le nitrate de cérium est directement introduit dans la formulation. Ces informations en SIE corroborent tout à fait les phénomènes observés au MEB lors de travaux de J. Esteban sur la formulation initiale S0. En effet, il avait été identifié que la corrosion ne se propageait pas après piqûration uniquement si la formulation contenait l’inhibiteur de corrosion.

En conclusion, L’effet auto-cicatrisant du revêtement hybride optimisé vient d’être démontré par SIE. Il est maintenant intéressant de comparer ces résultats à ceux obtenus avec les revêtements architecturés par incorporation de NP modifiées.

1.2.2. Etude des revêtements architecturés par incorporation de NP

Nous allons évaluer tout d’abord l’influence des NP non modifiées. Pour cela les trois formulations S2 à S4 seront comparées (S2-S4, Tableau V.1) en SIE. Pour rappel le sol S2 correspond à la formulation sans nitrate de cérium « non diluée ». Les sols S3 et S4 correspondent respectivement aux formulations diluées soit avec des NP, soit avec de l’eau. Comme dans le cas de l’étude précédente les diagrammes de Bode ont été tracés pour quatre durées d’immersion (t_0 , t_{0+24h} , t_{0+168h} , $t_{0+1000h}$). Dans un souci de clarté seule l’évolution des résistivités $R_{\text{sol-gel}}$ sera reportée ici et discutée (Figure V. 8).

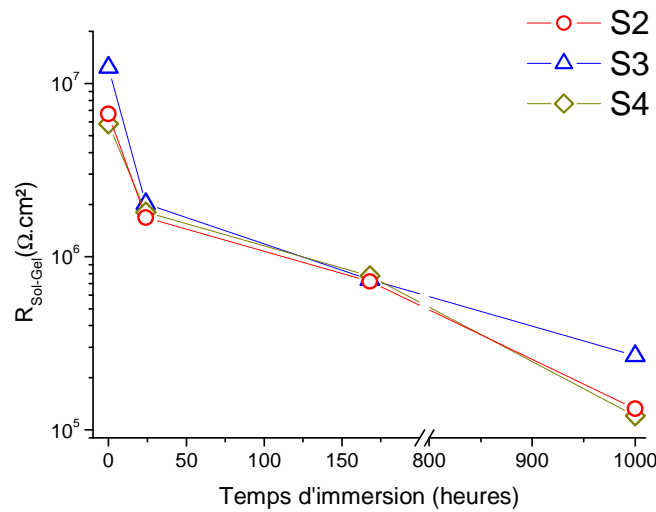


Figure V. 8 - Evolution des résistivités $R_{sol-gel}$ en fonction des durées d'immersion pour les revêtements S2 à S4

Avant de discuter de l'influence des NP non modifiées, remarquons qu'à épaisseur constante, le revêtement élaboré avec le sol dilué (S4) ne présente aucune perte des propriétés barrière par rapport à celui obtenu avec le sol non dilué (S2). En effet, les résistivités ($R_{sol-gel}$) sont identiques. Cela tendrait à prouver que sur un substrat aluminium, l'association du GPTMS et de l'ASB conduit à des revêtements tellement performants qu'une dilution ($H =$ taux d'hydrolyse multiplié par 2) ne détériore pas l'effet barrière. Les valeurs des résistivités des revêtements sont proches de $8.10^6 \Omega.cm^2$ pour les deux matrices à t_0 . En comparaison à l'étude effectuée avec des dépôts plus épais ($5 \mu m$), une diminution de cette résistivité est observée puisqu'elle était de $1,5.10^7 \Omega.cm^2$ et qu'elle atteint ici $8.10^6 \Omega.cm^2$. L'effet de l'introduction de nanoparticules dans la formulation est mis en évidence sur la figure V.8 par le tracé en bleu. On observe une augmentation de la résistivité $R_{sol-gel}$ du revêtement dès t_0 , mais également après 1000 h d'immersion dans la solution corrosive. La résistivité $R_{sol-gel}$ à t_0 passe de $8.10^6 \Omega.cm^2$ pour S4 à $1,5.10^7 \Omega.cm^2$ pour S3. Elle est multipliée par 5 après 1000 h d'immersion en passant de $1.10^5 \Omega.cm^2$ (S4) à environ $5.10^5 \Omega.cm^2$ (S3).

Cette étude a permis de mettre en évidence un renforcement de l'effet barrière par l'ajout de NP dans le revêtement hybride architecturé. Ces résultats sont cohérents avec ceux déjà décrits dans la littérature avec des particules de silice.^{115,116}

1.2.3. Etude des revêtements architecturés par incorporation de NP modifiées

Pour évaluer l'effet des nanoparticules de boehmite modifiées par physisorption de nitrate de cérium(III) sur les propriétés anticorrosion des revêtements, nous avons comparé les revêtements obtenus à partir des sols notés S1, S3, S5 et S6 (Tableau V.1). Pour rappel S1 correspond à la formulation optimisée « non diluée » c'est-à-dire contenant la concentration optimale en nitrate de cérium(III). Les autres formulations comportent des nanoparticules de boehmite non modifiées, S3, ou modifiées avec deux concentrations en nitrate de cérium(III) S5 ($0,003 \text{ mol.L}^{-1}$) et S6 ($0,015 \text{ mol.L}^{-1}$). La Figure V. 9 présente les résistivités des revêtements $R_{\text{sol-gel}}$ en fonction des durées d'immersion dans la solution corrosive de NaCl ($0,05 \text{ mol.L}^{-1}$).

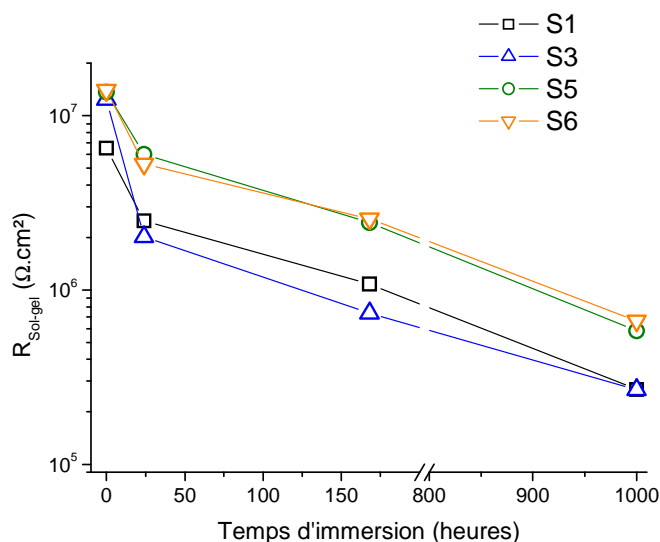


Figure V. 9 - Evolution des résistivités $R_{\text{sol-gel}}$ en fonction des durées d'immersions pour les revêtements S1, S3, S5 et S6

Les résultats présentent une augmentation de l'effet barrière dès t_0 des revêtements lorsque des NP sont introduites dans la matrice hybride. Cependant après 24 h d'immersion, la résistivité du dépôt S3 (sans cérium avec NP) diminue jusqu'à rejoindre les valeurs obtenues pour le revêtement optimisé contenant du cérium sans NP (S1). Par contre, les dépôts S5 et S6 ont eux permis de conserver une résistivité élevée au cours du prolongement de l'immersion. Ces résultats confirment l'intérêt d'introduire dans la formulation du sol des nanoparticules de boehmite modifiées par physisorption de l'inhibiteur puisque cela améliore durablement les propriétés barrière acquises par le revêtement (S5 et S6). Les propriétés barrière (passives) de chaque revêtement ayant été discutées, il est intéressant d'évaluer

désormais leurs propriétés auto-cicatrisantes (actives). Comme précédemment, les propriétés actives ont été évaluées à l'aide des représentations de Bode obtenues après 1000 h d'immersion dans l'électrolyte corrosif. En effet, nous avons vu que la résistivité et la capacité de l'interface substrat/dépôt apportaient des informations importantes à ce sujet. La Figure V. 10 présente la représentation de Bode des 4 types de revêtements (S1, S3, S5 et S6) après 1000 h d'immersion.

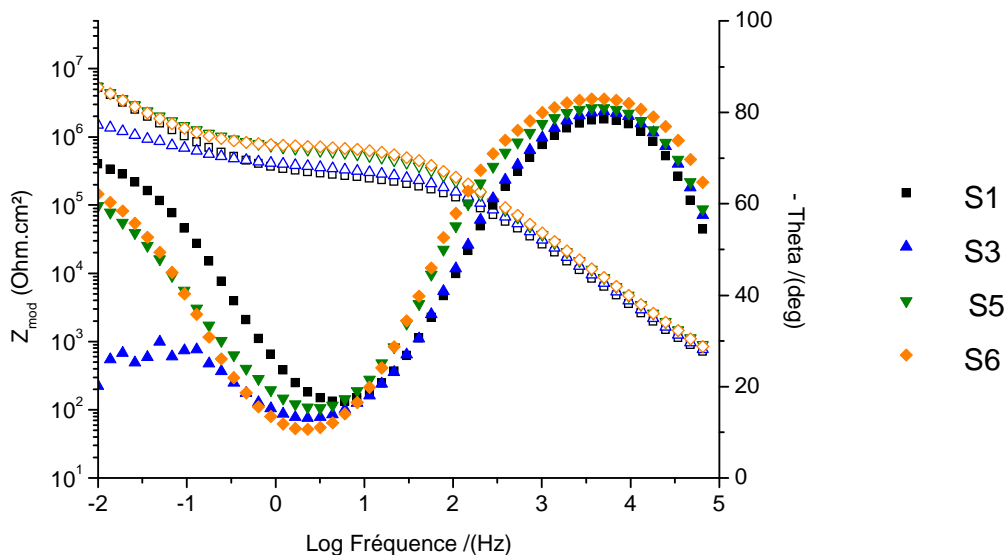


Figure V. 10 - Représentation de Bode de l'alliage 2024-T3 revêtu par les systèmes S1, S3, S5 et S6 après 1000h d'immersion dans la solution corrosion de [NaCl] : 0,05 mol.L⁻¹

Dans ces conditions d'analyse, nous observons sur la partie du déphasage que la seconde constante de temps est égale -30° pour le revêtement sans cérium(III), S3, comparée aux valeurs de -60° ou -70° observées respectivement pour les revêtements, S1, S5 et S6, qui contiennent l'inhibiteur physisorbé sur NP. De plus le module à basse fréquence augmente de $1.10^6 \Omega.cm^2$ à $7.10^6 \Omega.cm^2$ lorsque le cérium(III) est introduit dans la formulation du sol optimisé. Cela confirme à nouveau la nécessité d'introduire du cérium(III) dans le sol. Par contre à partir de ces expériences il n'est pas possible de différencier le cérium(III) introduit directement dans la formulation du cérium(III) physisorbé à la surface des NP, car les courbes sont quasiment superposables à basse fréquence (0,01 Hz). Les courbes expérimentales obtenues pour les revêtements S5 et S6 ont donc été ajustées à l'aide du circuit électrique (modèle B) pour déterminer les valeurs théoriques des résistances à l'interface substrat/dépôt comme nous l'avons fait précédemment pour le revêtement S1. Pour les deux revêtements, les valeurs de la capacité ($6.10^6 \Omega.cm^2$) et de la résistivité de l'interface ($1.10^9 \Omega.cm^2$) sont du même ordre que celle déterminée pour le revêtement optimisé sans NP (S1). Il est donc

difficile d'apprécier l'effet auto-réparateur d'un revêtement dont l'inhibiteur est introduit directement dans le sol (S1), ou de celui dans lequel l'inhibiteur est introduit par le biais de NP modifiées (S5 et S6). Il faut noter cependant que les concentrations en cérium(III) ne sont pas identiques pour les revêtements S1, S5 et S6. Sachant que la concentration en nitrate de cérium a une influence sur les propriétés barrière de revêtement, il est intéressant de comparer les deux modes d'introduction du cérium(III) pour une concentration identique.

J'ai donc élaboré, pour terminer cette étude, deux revêtements supplémentaires à partir de sols, notés respectivement S7 et S8, dont les concentrations en nitrate de cérium sont identiques à S5 et S6. Seule la méthode d'introduction de l'inhibiteur est différente puisqu'ici le nitrate de cérium(III) est introduit dans la phase aqueuse lors de la préparation comme dans le sol S1. Ainsi les revêtements correspondants S7 et S8 ont été étudiés en SIE après 1000 h d'immersion en solution corrosive. La Figure V. 11 présente les résultats sous la forme de la représentation de Bode pour S1 et S5 à S8.

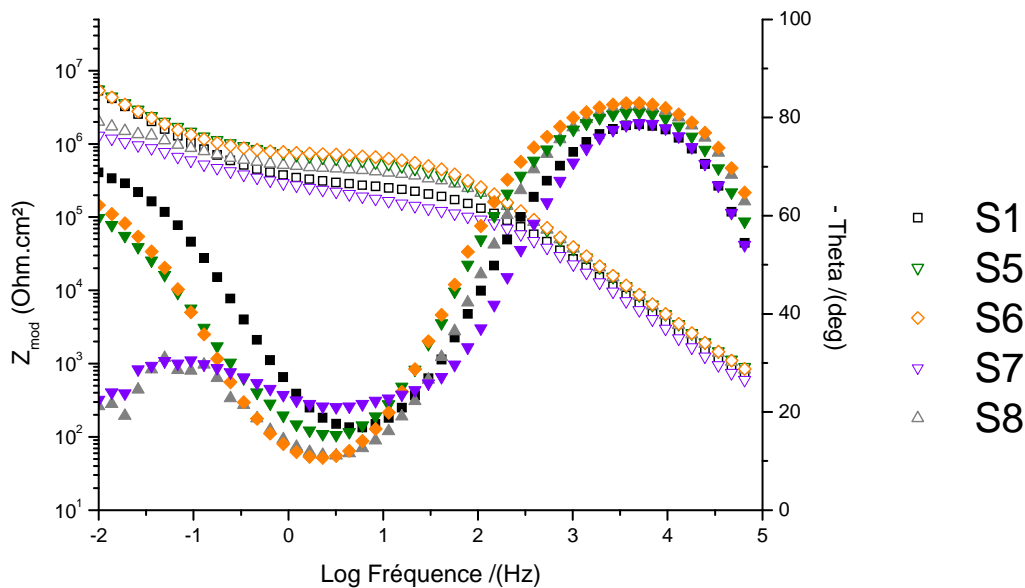


Figure V. 11 – Représentation de Bode de l'alliage 2024-T3 revêtu S1, S5 à S8 après 1000 h d'immersion dans la solution corrosive de $[NaCl] : 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$

Si nous analysons directement la zone à basse fréquence qui apporte des informations sur la résistance et la capacité de l'interface entre le substrat et le revêtement, il est clairement possible d'observer que les revêtements n'ont pas le même comportement. L'introduction de l'inhibiteur directement dans le sol que ce soit à faible concentration (courbe violette : $0,003 \text{ mol.L}^{-1}$) ou à une concentration plus élevée (courbe grise : $0,015 \text{ mol.L}^{-1}$) ne permet pas d'obtenir des modules de l'impédance à $0,01 \text{ Hz}$ aussi élevés que pour les revêtements dans lesquels l'inhibiteur est introduit par le biais des NP modifiées. Ainsi nous mettons en

évidence que l'introduction de NP modifiées dans la formulation optimisée permet d'élaborer des revêtements capables de s'auto-réparer et cela que la concentration soit relativement faible ou au contraire supérieure à la concentration optimale ($0,01 \text{ mol.L}^{-1}$) déterminée pour notre formulation optimale. Les résultats montrent que la présence de NP physisorbé améliore quelle que soit les concentrations les propriétés passives (barrière) et actives (auto-réparation) du revêtement

En conclusion, nous venons de montrer que les propriétés actives et passives sont dépendantes de la concentration totale (introduit directement + physisorbé) en inhibiteur de corrosion. Mais nous avons surtout montré l'intérêt d'ajouter une suspension de NP modifiées dans le sol hybride optimisé afin d'accroître l'effet barrière, de garantir l'effet auto-réparateur de l'inhibiteur de corrosion, tout en augmentant la concentration totale en inhibiteur de corrosion dans la formulation. Ceci sera important lors de la consommation du Ce^{3+} lors d'un éventuel phénomène de corrosion.

1.3. Etude des revêtements blessés

Pour finir l'étude sur les revêtements architecturés par incorporation de charges, j'ai souhaité observer le comportement des revêtements volontairement blessés. Il s'agit dans ce test de simuler une blessure des revêtements tout en les soumettant au test du BSN et à l'étude en SIE. Ce test n'est pas exigé dans le cahier des charges mais il se rapproche du test de corrosion filiforme, test très largement utilisé dans le domaine de l'aéronautique notamment sur des pièces métalliques peintes. Ce test a donc été réalisé seulement dans l'optique d'évaluer le comportement d'un revêtement blessé en fonction de différentes formulations (S1-S8). Dans un souci de comparaison et parce que ce test n'est pas normalisé, nous avons réalisé une blessure calibrée et reproduit ce test sur des substrats ayant subis un traitement d'oxydation anodique chromique (OAC) colmatée au Cr(VI) (*cf. Annexe*)

1.3.1. Evaluation des revêtements blessés par le test BSN

Les huit revêtements précédents (S1 à S8) et la référence OAC ont été blessés à l'aide du microscratch test en réalisant une rayure calibrée de $100 \mu\text{m}$ sur une distance de 15 mm (*cf. chapitre II*). Trois éprouvettes de chaque système ont été exposées durant 1000 h au test du BSN. Les résultats de trois matrices représentatives (S1, S2 et S5) seront discutés dans ce qui

suit. Pour rappel, le revêtement S1 correspond à la matrice optimisée contenant la concentration optimale en nitrate de cérium pour une épaisseur d'environ 2 μm , le revêtement S2 est identique à S1 sans inhibiteur, enfin le revêtement S5 correspond au revêtement architecturé par incorporation de NP modifiées (concentration en cérium(III) à $0,003 \text{ mol.L}^{-1}$). Les clichés des substrats blessés ayant subi l'immersion dans le milieu corrosif à t_{0+24h} , t_{0+168h} , t_{0+336h} , t_{0+504h} et $t_{0+1000h}$ sont présentés respectivement dans les Tableaux V.3-5 pour les dépôts S1, S2 et S5. Pour évaluer le comportement du revêtement à l'extérieur de la blessure, la Figure V. 12 présente le cliché d'une éprouvette entière rayée ayant subi 1000 h d'exposition au du BSN (cas du revêtement S5).



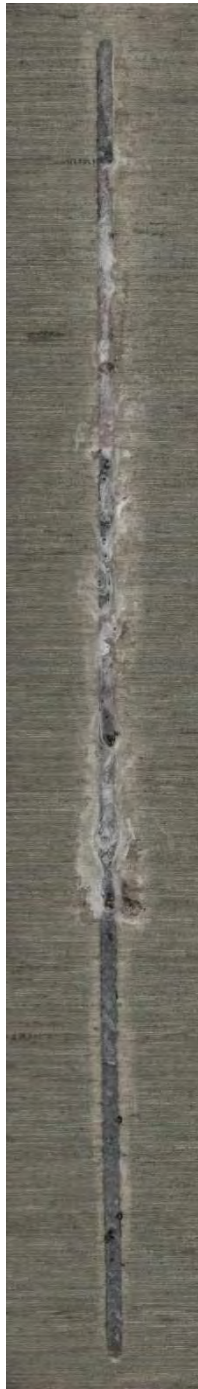


Revêtements S1				
24h	168h	336h	504h	1000h
				

Tableau V. 3 - Clichés de l'évolution des blessures réalisées sur le revêtement S1 en fonction de la durée d'exposition au test du BSN




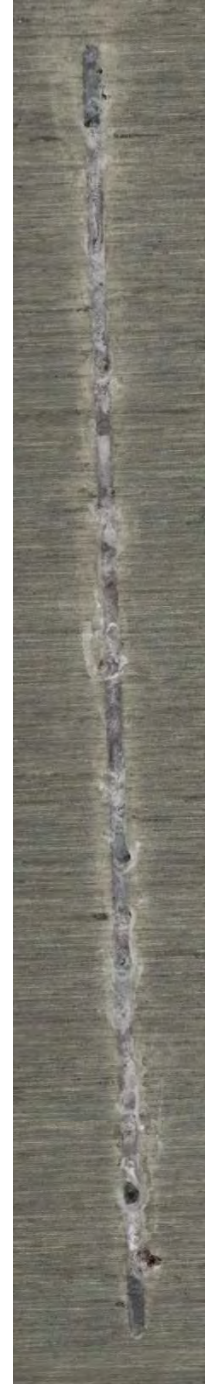

Revêtements S2				
24h	168h	336h	504h	1000h
				

Tableau V. 4 - Clichés de l'évolution des blessures réalisées sur le revêtement S2 en fonction de la durée d'exposition au test du BSN





Revêtements S5				
24h	168h	336h	504h	1000h
				

Tableau V. 5 - Clichés de l'évolution des rayures réalisées sur le revêtement S5 en fonction de la durée d'exposition au test du BSN

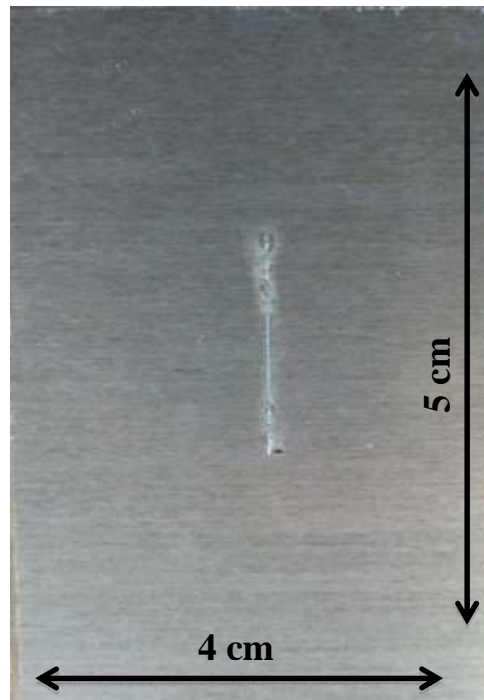


Figure V. 12 – Cliché d'une éprouvette blessée et revêtue par le sol S5, après 1000 h d'exposition au test du BSN (20 cm²)

De façon générale, la présence de produit de corrosion au sein de la rayure est observée quelle que soit la matrice utilisée dès 24 heures d'exposition au test du BSN. Cependant les produits de corrosion ne s'intensifient que très légèrement au cours de l'exposition au test BSN. En effet, il existe très peu de différence entre les clichés pris après 24 h et ceux pris après 1000 h d'exposition au test BSN. Les phénomènes de corrosion se situent de façon très inhomogène sur la blessure, sans doute en lien avec la répartition inhomogène des précipités, de cuivre par exemple, dans la matrice de l'alliage. En comparaison au substrat ayant subi l'OAC colmatée Cr(VI), nos résultats sont moins performants puisque les produits de corrosion n'apparaissent pas avant 500 h pour ce type de protection (cf. Annexe). Cependant, après ces durées d'exposition, les substrats traités à l'OAC commencent à présenter des produits de corrosion dans la blessure, à proximité de la blessure, mais également sur des zones éloignées de la blessure, alors que les revêtements élaborés par la voie sol-gel (S1-S8) ne présentent aucun signe de ces phénomènes, ni à proximité, ni dans des zones éloignées de la blessure.

En conclusion de cette étude sur les revêtements blessés, nous avons mis en évidence que les revêtements hybrides, architecturés ou pas, sont tout aussi efficaces que le traitement OAC colmatées Cr(VI) pour ce qui est des propriétés barrière (passives). Cependant les performances anticorrosion sur une blessure calibrée de 100 µm sur une distance de 15 mm,

visant à étudier les propriétés actives des dépôts, sont bien inférieures pour notre système hybride élaboré par voie sol-gel en comparaison à l'OAC colmatée Cr(VI). De plus, les résultats montrent qu'il est difficile de comparer nos dépôts par ce nouveau test. Il n'est donc pas possible d'exploiter ces résultats pour évaluer l'effet auto-réparant des revêtements non blessés. Nous avons donc tenté d'éclaircir certains phénomènes et d'évaluer l'effet l'ajout de cet inhibiteur de corrosion selon les deux méthodes (directement ou à l'aide des NP) à l'aide de la SIE sur dépôts blessés.

1.3.2. Evaluation des revêtements blessés en SIE

Les trois revêtements blessés (S1, S2 et S5) ont été évalués en SIE pour connaître leur comportement lorsqu'ils sont immergés dans des électrolytes corrosif (NaCl : 0,5 mol.L⁻¹ et 0,05 mol.L⁻¹). La concentration de l'électrolyte a été augmentée pour accroître la conductivité et ainsi améliorer les réponses électrochimiques, notamment celles à basse fréquence. Ceci aurait pu nous permettre également d'analyser l'auto-réparation plus facilement. Malheureusement les résultats acquis dans les deux électrolytes sont tous très similaires quel que soit la matrice et la durée d'immersion dans la solution corrosive utilisée. Ils ne seront pas plus détaillés ici. De manière générale, une diminution de la résistance globale du système est observée et ceci est en accord avec la présence de la blessure réalisée sur les dépôts. De plus, les réponses électrochimiques à basse fréquence n'ont pas permis d'observer des modifications lorsque le cérium(III) est introduit dans la matrice hybride. Nous supposons que la corrosion de l'aluminium mis à nu est plus rapide que les phénomènes de libération et d'auto-réparation du cérium(III). Etant donné que le rôle de cet inhibiteur, est de réaliser des couches protectrices d'oxyde-hydroxydes de cérium sur l'aluminium, nous suggérons que cette couche de protection a des difficultés à se former sur les produits de corrosion déjà formés sur l'aluminium mis à nu.

2) Revêtements multifonctionnels

Comme je l'ai présenté dans l'introduction de ce chapitre une deuxième voie a été explorée pour élaborer des revêtements architecturés. Nous avons pensé conférer au revêtement hybride, déjà très performant, une architecture telle qu'elle augmente encore ses performances anticorrosion. Ainsi dans cette dernière partie nous avons choisi d'apporter une propriété hydrophobe en surface dans un revêtement bicouche. Enfin, pour répondre à une des

exigences du cahier des charges qui consiste à ce qu'une pièce traitée soit facilement repérable en milieu industriel, les revêtements colorés seront présentés et viendront finaliser ce travail.

2.1. Revêtements bicouches hydrophobes

Dans notre cas apporter une fonction chimique hydrophobe, c'est-à-dire une propriété physique d'hydrophobicité en surface du revêtement présente l'intérêt de limiter la formation de buée, de givre ou le dépôt de salissures et donc de limiter le temps de contact avec le milieu aqueux corrosif. Il nous semble possible d'accroître les performances anticorrosion au test du BSN d'un revêtement présentant cette fonction et cela pourrait être aussi une alternative au problème d'apparition rapide de la corrosion visualisée précédemment sur dépôts blessés. En effet, il est possible d'envisager que cette hydrophobicité ralentisse l'attaque de l'électrolyte durant le test du BSN, car il y aura un meilleur écoulement de la solution corrosive sur la surface des revêtements.

En science des matériaux, la propriété hydrophobe correspond à la propriété d'un composé à repousser (ou à être repoussé par) l'eau. Lorsque l'on mesure l'angle de contact entre une goutte d'eau et une surface, une surface est dite hydrophobe, si l'angle de contact est supérieur ou égal à 90° (angle θ entre la tangente à la surface de la goutte d'eau et la surface du composé considéré) (Figure V. 13).

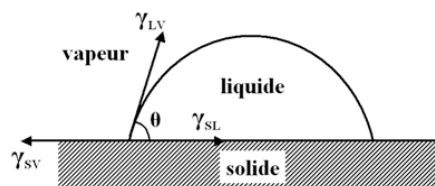


Figure V. 13- Mesure de l'angle de contact, cas d'une surface lisse

Ceci provient d'une incapacité pour le composé à créer des liaisons hydrogène avec les molécules d'eau déposées à sa surface. On distingue deux effets à l'origine de ce phénomène¹⁷⁰ :

- la nature chimique de la surface : présence de groupements apolaires ne permettant pas d'interactions électrostatiques avec les molécules d'eau,

¹⁷⁰ J.Wang et al., *Plant Science* 176, 5, 2009, 687-695.

- la rugosité de surface (caractéristique physique) : diminution de la surface de contact entre la goutte et le substrat.

De nombreuses études s'inspirent de la nature et plus particulièrement du comportement de certaines plantes vis-à-vis de leur mouillabilité et de leur microstructure. Les auteurs tendent à reproduire de façon artificielle ces phénomènes, c'est le « biomimétisme ». Le comportement le plus étudié et le plus connu est aussi appelé l'effet lotus¹⁷¹ illustré sur la Figure V. 14.



Figure V. 14 - Cliché d'une goutte d'eau sur une feuille de Lotus

Une rugosité nanométrique de piliers de cires, hydrophobes, à la surface des feuilles des végétaux provoque un phénomène de superhydrophobicité. Ce phénomène, à la fois physique et chimique, caractérisé par un angle de contact supérieur à 150° empêche l'encrage de la goutte d'eau.

Les revêtements hybrides élaborés dans ce travail sont caractérisés par des angles de contact proches de 60° . Ils sont donc relativement mouillants et donc plutôt hydrophiles.

Afin de diminuer la perméabilité du revêtement vis-à-vis de l'électrolyte nous avons imaginé élaborer des couches hydrophobes en surface des revêtements hybrides en utilisant les deux concepts à savoir modifier la rugosité et la nature chimique de la surface de nos revêtements.

Dans un souci de cohérence avec nos revêtements hybrides, il a été choisi d'utiliser d'une part le procédé sol-gel avec des dérivés alcoxysilane susceptibles d'apporter des propriétés hydrophobes. Les alcoxysilanes comportant une chaîne carbonée ou même fluorée sont de bons candidats, cependant étant donnée la toxicité possible des composés fluorés, nous avons décidé de privilégier uniquement le premier type de réactif. Trois organosilanes (Figure V.

¹⁷¹ L.Y.L. Wu, A.M. Soutar, et X.T. Zeng, *Surface and Coatings Technology* 198, 1-3 , **2005**, 420-424.

15) sont possibles : le méthyltriméthoxysilane,¹⁷² ¹⁷³ abrégé MTMS, le n-octyltriméthoxysilane abrégé n-Octyl et l' hexadecyl-triméthoxysilane,¹⁷⁴ ¹⁷⁵ abrégé HDTMS.

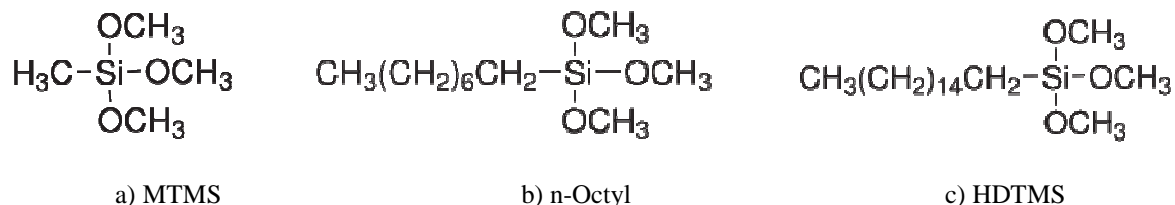


Figure V. 15 - Structures développées des organosilanes susceptibles d'apporter un caractère hydrophobe au revêtement

Nous avons choisi l'HDTMS car c'est celui qui possède la chaîne carbonée non hydrolysable, la plus longue et donc qui est susceptible d'être le plus apolaire. Nous avons fait varier le taux d'hydrolyse et le rapport alcool/H₂O d'un mélange HDTMS/éthanol/H₂O. Ces expériences ont révélé des problèmes de stabilité pour certains mélanges, notamment dû à l'apparition rapide de la gélification (quelques heures). Pour résoudre ce problème, il a été décidé de diluer l'HDTMS dans l'éthanol. Si ce protocole simplifié permet de résoudre les problèmes rencontrés sur la gélification des sols il est également intéressant pour la durée de vie des sols. On peut en effet penser que la durée de stockage de l'HDTMS dans l'éthanol ne sera pas un problème puisque les réactions d'hydrolyse et de condensation y sont très limitées. La concentration massique optimale du précurseur dans l'éthanol a été déterminée à partir d'une série d'expériences menée avec des teneurs massiques comprises entre 5 et 30%. La valeur optimale a été obtenue pour le mélange à 20%.

Pour le deuxième aspect, c'est-à-dire la modification de la rugosité de la surface, nous avons envisagé de déposer des nanoparticules sur le revêtement hybride avant de le recouvrir par trempage-retrait à l'aide du mélange HDTMS/éthanol. De cette façon nous visons l'obtention d'une nanostructure hydrophobe à la surface des revêtements. Toujours dans un souci de cohérence avec nos revêtements hybrides, nous avons choisi de déposer un sol colloïdal non aqueux de nanoparticules de silice. Ainsi nous présenterons les résultats obtenus avec une suspension colloïdale commerciale de nanoparticules de silice (SiO₂) de 20 nm dispersées dans l'isopropanol.

¹⁷² A. Venkateswara Rao *et al.*, *Journal of Colloid and Interface Science* 332, 2, **2009**, 484-490.

¹⁷³ V. V. Ganbavle *et al.*, *Surface and Coatings Technology* 205, 23-24, **2011**, 5338-5344.

¹⁷⁴ N. D. Hegde et A. Venkateswara Rao, *Applied Surface Science* 253, 3, **2006**, 1566-1572.

¹⁷⁵ Z. Li, Y. Xing, et J. Dai, *Applied Surface Science* 254, 7, **2008**, 2131-2135.

Nous avons comparés trois revêtements présentant des architectures différentes. Le premier correspond au revêtement architecturé par incorporation de NP modifiées par l'inhibiteur de corrosion (concentration $0,015 \text{ mol.L}^{-1}$) noté S6 dans l'étude précédente. Le deuxième, noté S9, est un revêtement bicouche constitué d'une première couche de type S6 recouverte d'une couche fine hydrophobe d'HDTMS. Enfin le troisième revêtement, noté S10, est aussi un revêtement bicouche constitué par une couche de type S6 suivi d'un dépôt de nanoparticules de silice suivi d'un dépôt d'HDTMS. Les trois architectures sont schématisées sur la Figure V. 16.

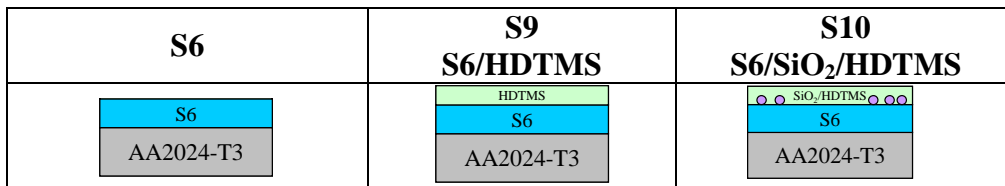


Figure V. 16 - Représentation schématiques des dépôts S6, S9 et S10

Comme cela a été réalisé pour tous les revêtements élaborés dans cette thèse, nous avons relevé les prises de masse et mesuré les épaisseurs des revêtements S9 et S10. Si aucune modification significative des prises de masse et des épaisseurs n'ont été remarquées pour les revêtements architecturés S9 et S10 en comparaison au revêtement architecturé S6, ce n'est pas le cas pour la mesure de l'angle de contact. Les résultats obtenus pour la mesure de l'angle de contact pour chaque revêtement S6, S9 et S10, avant et après exposition au test du BSN sont présentés sur le Tableau V. 6. Les valeurs mesurées mettent en évidence la propriété hydrophobe des revêtements architecturés en bicouche puisque les angles de contact sont de 106° et 104° respectivement pour les deux revêtements S9 et S10. Ceci est bien visualisé sur les clichés réalisés au moment du dépôt de la goutte qui sont également présentés dans le tableau.

Revêtements	S6	S9 S6/HDTMS	S10 S6/SiO ₂ /HDTMS
Angle à t_0	61°	106°	104°
Cliché t_0			
Angle après 24 h (BSN)	63°	94°	99°
Angle après 500 h (BSN)	67°	97°	98°

Tableau V. 6 – Valeurs des angles de contact mesurés sur les revêtements architecturés S6, S9 et S10 en fonction du temps d'exposition au test du BSN

De plus, il est possible de noter que ces angles de contact élevés sont maintenus, même après de longues durées d'exposition au test du BSN. Cependant, il est difficile d'évaluer l'influence des nanoparticules de silice, puisque les angles de contact sont très proches sur toute la durée du test du BSN. De même il n'a pas été possible de discriminer les revêtements S9 et S10 en SIE pour mettre en évidence un rôle particulier des nanoparticules.

Ensuite, nous avons évalué le comportement en corrosion de ces revêtements blessés au microscratch test selon le même protocole opératoire que l'étude précédente (V.1.3). Les clichés des blessures après différents temps d'exposition au test du BSN sont présentés sur les Tableaux V. 8-10.



Tableau V. 7 - Clichés des blessures des revêtements architecturés S6, S9 et S10 après 24 heures au test du BSN

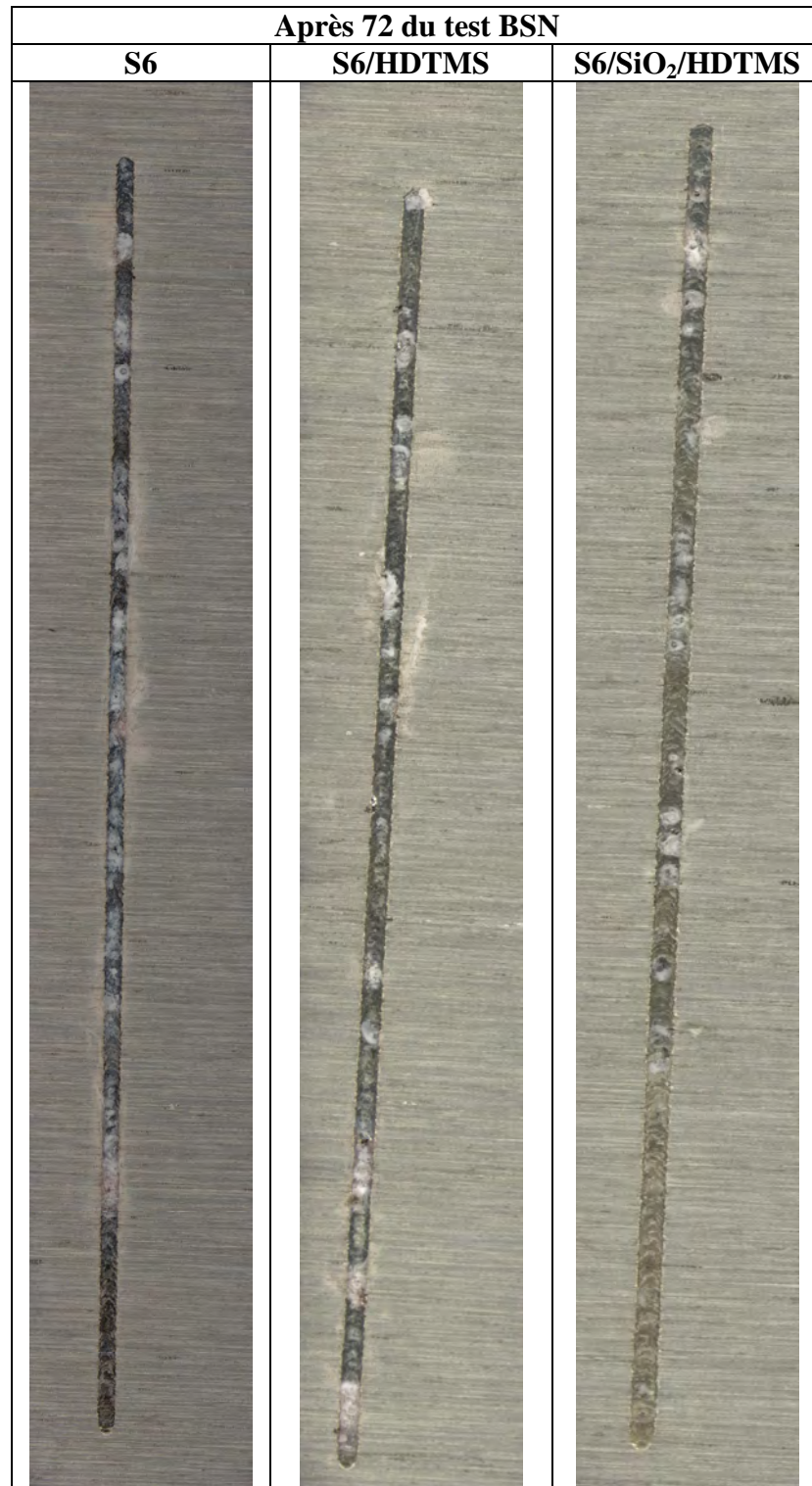


Tableau V. 8 - Clichés des blessures des revêtements architecturés S6, S9 et S10 après 72 heures au test du BSN



Tableau V. 9 - Clichés des blessures des revêtements architecturés S6, S9 et S10 après 336 heures au test du BSN.

Les observations des clichés après 24 h d'exposition au test du BSN confirment ces augmentations d'angle de contact au sein de la blessure, puisque les revêtements blessés qui sont recouverts par une couche hydrophobe (S6/HDTMS et S6/SiO₂/HDTMS) présentent une diminution de l'apparition des produits de corrosion au sein de la blessure, plus particulièrement les revêtements qui sont composés à la fois de Nps de silice et de l'HDTMS, comme en témoigne la forte présence de zone de substrat nu non corrodé. Lorsque le test du BSN est prolongé (72h, 168h et 336h), les blessures présentent de plus en plus de produits de corrosion, toutefois il semble que ces phénomènes soient atténués pour les dépôts recouverts par une couche hydrophobe (S6/HDTMS et S6/SiO₂/HDTMS).

Cette étude exploratoire témoigne de l'importance de la fonction hydrophobe de ces dépôts architecturés, notamment pour ralentir la cinétique de corrosion d'un substrat mis à nu lors d'une blessure. Cependant les résultats obtenus sont encore en dessous des performances anticorrosion d'une OAC colmatée Cr(VI) blessée.

2.2. Revêtements colorés

Nous avons entrepris d'ajouter aux sols de faibles quantités de colorant de façon à rendre repérable la présence du revêtement sur le substrat. Plusieurs colorants organiques et inorganiques ont été testés. Le colorant qui se présente sous forme de poudre est ajouté dans le sol après l'étape de maturation. Le sol est déposé immédiatement après homogénéisation. Les tests ont été réalisés avec le sol optimisé S1 puis avec le sol correspondant au revêtement architecturé S6, contenant donc des NP modifiées par du nitrate de cérium à 0,015mol.L. Parmi les différents colorants testés, la Rhodamine B, notée RB, et le Brillant Green, noté BG, se sont révélés être les plus compatibles n'entraînant pas de déstabilisation du sol, et n'altérant pas les propriétés anticorrosion. La Rhodamine B, de couleur rose, est un colorant fluorescent dont la structure moléculaire est présentée ci-dessous Ce fluorochrome est largement utilisé pour l'analyse en biologie. Le « Brillant Green » ou vert brillant est une molécule utilisée dans l'industrie du textile pour colorer la soie et la laine. Les structures moléculaires des colorants sont présentées Figure V. 17 ainsi qu'un exemple de sols mettant en évidence les couleurs respectivement rose et verte.

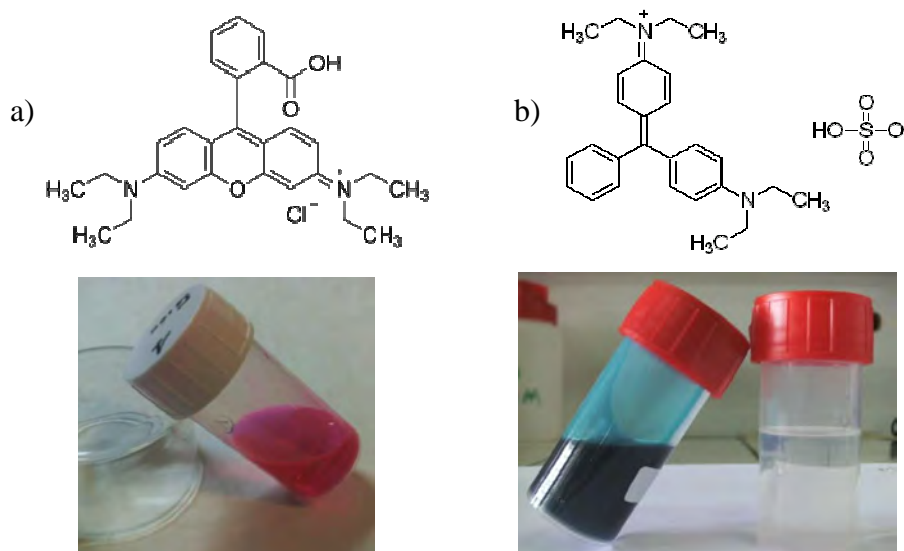


Figure V. 17 - Structures moléculaires des deux colorants : Rhodamine B (a) et Brillant Green (b) et aspect des sols (S6) colorés à 10^{-3} mol.L⁻¹

Une illustration des revêtements colorés obtenus est présentée sur la Figure V. 18 sur laquelle on peut comparer le revêtement S6 (a) qui apparaît transparent, au revêtement obtenu en présence de rhodamine B (b) et à celui contenant le Brillant Green (c). Notons que dans ces deux dernier cas la coloration est uniforme et homogène sur tout le revêtement et quelle est largement suffisante pour l'objectif visé.

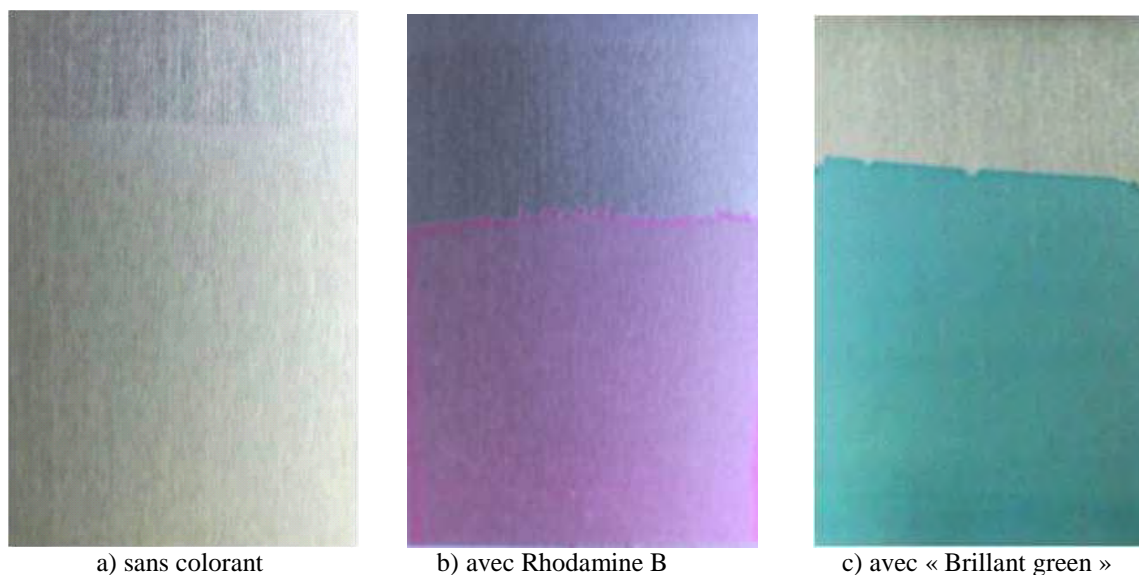


Figure V. 18 - Aspect des revêtements colorés

Deux concentrations ont été testées (10^{-2} et 10^{-3} mol.L⁻¹) pour chacun des colorants. Les revêtements ont ensuite été caractérisés (prise de masse et épaisseur) et évalués par le test du BSN. Les caractéristiques des revêtements sont rassemblées dans le Tableau V. 10.

M : Formulation optimisée	Dépôts		
	PM ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	e mesurée (μm)	BSN (h) minimum
S6= S/Nps: 0,015[Ce]	390 \pm 20	2,1 \pm 0,5	1000
S6/BG[10 ⁻³]	405 \pm 20	2,3 \pm 0,5	1000
S6/BG[10 ⁻²]	417 \pm 20	2,4 \pm 0,5	600
S6/RB[10 ⁻³]	393 \pm 20	1,9 \pm 0,5	1000
S6/RB[10 ⁻²]	420 \pm 20	2,6 \pm 0,5	1000

Tableau V. 10 - Caractéristiques et performances (BSN) des revêtements architecturés S6 colorés avec différentes concentrations en RB et BG

Les prises de masse relevées pour tous les revêtements colorés sont légèrement supérieures à celle du revêtement S6 pris comme référence. On note cependant la même variation des deux paramètres (prise de masse et épaisseur) pour les deux colorants en accord avec l'augmentation de la concentration quand on passe de 10⁻³ à 10⁻² mol.L⁻¹. Les résultats de résistance à la corrosion par le test du BSN sont détaillés sur la Figure V. 19 qui présente pour chaque cas 3 échantillons en utilisant le même code couleur que dans les chapitres précédents.

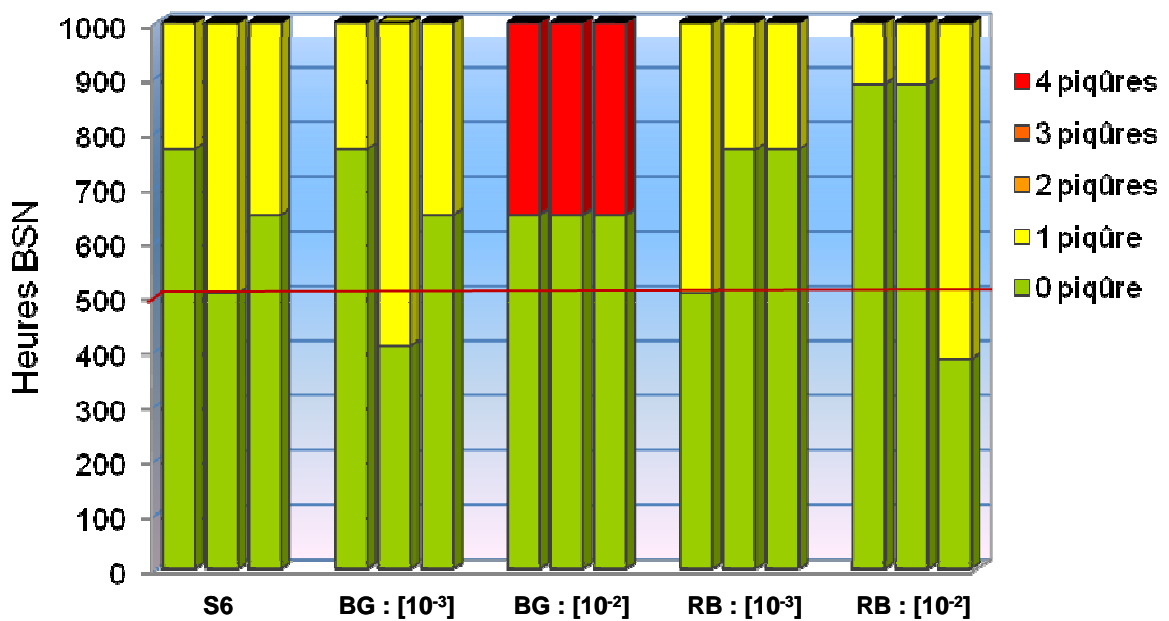


Figure V. 19 - Diagramme détaillé des performances au test BSN des échantillons colorés avec de la RB et du BG selon deux concentrations (10⁻² et 10⁻³ mol.L⁻¹)

On peut remarquer qu'avec le brillant Green, la concentration la plus élevée (10^{-2} mol.L⁻¹) altère les propriétés anticorrosion puisque les trois éprouvettes mettent en évidence un grand nombre de piqûres dès 600 h d'exposition. Ce résultat reste tout de même supérieur à la limite imposée par le cahier des charges et symbolisée par la ligne horizontale à 500 h. Par contre à cette même concentration la rhodamine B ne semble pas altérer les propriétés anticorrosion puisque les trois éprouvettes subissent plus de 1000 h de BSN sans piqûration. Même si lors de la sortie des éprouvettes du test du BSN aucun signe de relargage du colorant n'était évident, nous nous sommes attachés à vérifier qu'il n'y avait pas de lixiviation du colorant. L'expérience a été réalisée sur des revêtements colorés avec la plus forte concentration (10^{-2} mol.L⁻¹).

L'aspect visuel des deux solutions de lavage du protocole, décrit dans le chapitre II, montre de façon claire que le Brilliant Green est très faiblement relargué alors que la Rhodamine B ne l'est pas du tout (Figure V. 20). Cette analyse qualitative par spectroscopie UV et effectuée par colorimétrie. L'absorbance mesurée dans le cas du Brilliant Green permet de déterminer la quantité relarguée. Elle correspond à une concentration inférieure à 10^{-7} mol.L⁻¹. Ainsi nous avons cherché une explication à la différence de comportement des deux colorants dont la structure moléculaire est très semblable. L'hypothèse proposée serait que la fonction carboxylique de la rhodamine B permette un lien covalent avec le réseau hybride par le biais de la fonction époxyde ou alkoxyde.¹⁷⁶ Le brillant Green quand à lui ne possède pas de fonction chimique susceptible de se lier de façon covalente. Seules des interactions électrostatiques seraient responsables de sa cohésion avec le réseau hybride.



Figure V. 20 - Aspect des solutions de lavage après immersion des plaques pendant 3 jours dans une solution à 4% SDS. 3h à 75°C + 24h sous ultrasons

¹⁷⁶ T. Nedelčev et al., *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 46, 1, 2008, 47-56.

Ainsi il est possible d'élaborer des revêtements architecturés multifonctionnels puisque les revêtements décrits dans ce chapitre possèdent des propriétés anticorrosion, auto-cicatrisantes et colorées

3) Conclusions

En conclusion de ce chapitre, nous avons montré dans un premier temps qu'il était possible de réaliser des revêtements anticorrosion fins (environ 2 μm) aussi efficaces qu'une couche obtenue par OAC colmatée Cr(VI) de même épaisseur. L'effet auto-cicatrisant du nitrate de cérium a été mis en évidence en SIE et il a fallu pour cela considérer de longues durées d'immersion en solution corrosive.

Nous avons également établi qu'il est possible d'améliorer les propriétés barrière des revêtements hybrides fins en incorporant des nanoparticules de boehmite. Cette architecture qui est celle des revêtements nanocomposites s'est avérée intéressante. En effet, lorsque ces nanoparticules sont modifiées par physisorption du nitrate de cérium(III), elles se comportent comme des nano-réservoirs d'inhibiteur. Il a été démontré qu'il est possible ainsi d'accroître la concentration en inhibiteur dans la formulation sans toutefois déstabiliser le sol ni altérer les propriétés anticorrosion.

Ensuite, nous nous sommes intéressés à l'auto-réparation d'un revêtement blessé jusqu'à la mise à nu de l'alliage d'aluminium. Dans ces conditions, il a été montré que la blessure est rapidement corrodée (24 h au test BSN), cependant cette corrosion est observable uniquement sur la zone blessée et n'affecte pas l'effet barrière dans des zones proche ou éloignée de cette blessure. En comparaison à des substrats ayant subi une OAC colmatée au Cr(VI), qui ont pu tenir 500 h au test BSN sans produits de corrosion à l'intérieur de la blessure, une forte modification est obtenue, sans doute liée aux différents modes d'action des ces inhibiteurs de corrosion et à la nature chimique très différente des traitements de surfaces. En effet, le Cr(VI) est piégé à l'intérieur de la porosité de la couche anodique, tandis que dans notre cas, l'inhibiteur de corrosion est uniquement piégé dans le revêtement.

La seconde partie de chapitre a traité de l'apport de fonctions supplémentaires aux revêtements anticorrosion déjà très performants. Nous avons proposé une nouvelle architecture en explorant la possibilité de réaliser des revêtements bicouches. La modification physique et chimique de la surface des revêtements a été menée à bien par le dépôt de nanoparticules de silice, d'une part, pour augmenter la rugosité du dépôt, et le greffage

chimique d'un organosilane à longue chaîne carbonée, d'autre part, pour apporter, dans les deux cas, un caractère hydrophobe à nos revêtements. Un tel revêtement architecturé et multifonctionnel permet de ralentir l'apparition des produits de corrosion lorsqu'il est mis en contact avec un milieu corrosif. Ce type de revêtement pourrait permettre d'atteindre les performances d'une OAC blessée, si on arrivait à rendre l'extrême surface très hydrophobe voir superhydrophobe ($> 150^\circ$).

Pour finir sur l'apport de nouvelles fonctionnalités à ces revêtements, nous avons montré la faisabilité de colorer ces dépôts par des agents organiques à de faibles concentrations sans détériorer leurs propriétés barrière et auto-réparatrice.

Conclusions et perspectives

Les travaux de cette thèse s'inscrivent dans le projet SOL-GREEN qui a pour but de mettre au point des revêtements anticorrosion exempts de chrome pour protéger contre la corrosion l'alliage d'aluminium AA2024-T3 largement utilisé dans l'industrie aéronautique. Ces revêtements devront remplacer les dépôts actuels, obtenus par des traitements de conversion chimique et électrochimique à base de Cr(VI), car le chrome(VI) est classé CMR. Une étude bibliographique ainsi que les connaissances acquises dans l'équipe Revêtements et Traitements de Surface du CIRIMAT ont montré les potentialités du procédé sol-gel associées à la technique de dépôt par trempage-retrait pour l'obtention de revêtements hybrides performants contre la corrosion.

Les deux principaux objectifs de cette thèse étaient d'une part d'élaborer un revêtement hybride obtenu par la voie sol-gel plus performant que celui déjà mis au point par J. Esteban dans le cadre du projet SOL-GREEN, d'autre part d'étudier les paramètres qui influencent les propriétés passives (barrière) et actives (auto-réparation) des revêtements.

Ainsi dans un premier temps j'ai utilisé le sol S0 initialement formulé par J. Esteban. Ce sol, élaboré à partir d'un mélange de GPTMS, d'ASB, eau, alcool et de nitrate de cérium utilisé comme inhibiteur de corrosion, avait conduit à un revêtement hybride couvrant, présentant un fort pouvoir nivelant et compatible avec la topographie accidentée du substrat AA2024-T3. Ce revêtement initial répond aux premières requêtes du cahier des charges, à savoir épaisseur proche de 5 μm et performances anticorrosion au test du BSN similaires à celles des procédés industriels conventionnels tel que l'OAC colmatée au chrome(VI). Cependant, les durées du séchage et traitement thermique étant beaucoup trop longues (24 h à 50°C et 16 h 110°C) pour envisager une industrialisation du procédé, j'ai effectué une étude qui a permis de valider un nouveau traitement thermique plus court (2 h 50°C et 3 h 110°C). Ensuite, j'ai étudié l'effet sur les performances du revêtement du rapport $R = [\text{GPTMS}] / [\text{ASB}]$ ainsi que de la concentration en cérium. Cela a permis de proposer une nouvelle formulation pour un sol optimisé S1, $R = [\text{GPTMS}] / [\text{ASB}] = 2,33$ et $[\text{cérium}] = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$, qui a accru les performances anticorrosion comparées à celles du revêtement initial. Ces études ont été menées en s'appuyant sur des tests du BSN et des mesures en SIE. Des analyses spectroscopiques par RMN MAS des noyaux ^{13}C , ^{29}Si et ^{27}Al ont montré la corrélation entre les performances anticorrosion et la structure chimique des sols. Cette technique a mis en évidence l'importance de contrôler les réactions de polymérisation

inorganique et organique pour l'obtention de revêtements performants en anticorrosion. Elle a aussi montré l'intérêt de l'ASB qui n'est pas seulement un précurseur d'aluminium pour le réseau inorganique mais aussi un catalyseur de la réaction d'ouverture du cycle époxyde du GPTMS conduisant à quatre dérivés dont un polymère organique.

Au cours de ces travaux, j'ai évalué les durées de vie des sols S0 et S1 car elles constituent un paramètre très important pour l'industrialisation du procédé. A température ambiante les meilleurs résultats ont été obtenus avec le sol S1 qui peut être déposé durant une semaine alors que le sol S0 n'est plus utilisable après 24 h. Ces durées de vie sont trop courtes pour l'industrialisation du produit car le renouvellement fréquent des cuves augmentera les coûts. Toutefois, une alternative a été trouvée, elle consiste à stocker les sols à 5°C. Dans ce cas, les études ont montré que la durée de vie du sol S1 peut être prolongée jusqu'à au moins 3 mois sans détériorer les futures propriétés barrière des revêtements. Cette durée de vie est moins contraignante pour les industriels, d'autant que l'on peut envisager de diminuer encore la température de stockage.

Des travaux antérieurs ont montré qu'il est nécessaire d'augmenter les concentrations en inhibiteur de corrosion pour accroître les propriétés actives, c'est à dire l'auto-réparation des revêtements après piqûration. Seulement, il a été également montré que lorsque sa concentration est supérieure à 0,01 mol.L⁻¹, les propriétés barrière sont fortement détériorées. Pour palier à ce problème, j'ai mis au point des nanoréservoirs d'inhibiteur de corrosion. Le choix s'est porté sur la physisorption du cérium(III) à la surface de nanoparticules de boehmite notées NP. Mes travaux ont montré qu'il est possible de le piéger par la formation du complexe anionique $[Ce(NO_3)_4(H_2O)_x]^-$ qui s'adsorbe à l'extrême surface des NP par des liaisons hydrogène. Des études rhéologiques et la spectroscopie IR ont contribué à montrer ce mode de physisorption. La SIE a validé l'effet réservoir escompté des NP modifiées par le cérium en montrant que l'inhibiteur de corrosion est bien libéré.

Avant d'introduire ces nanoréservoirs modifiés dans la formulation, j'ai montré qu'il est possible de réaliser des revêtements hybrides anticorrosion fins (environ 2 µm) aussi efficaces qu'une couche obtenue par OAC colmatée au Cr(VI) de même épaisseur. L'effet auto-cicatrisant du nitrate de cérium a été mis en évidence en SIE sur ces dépôts fins lorsque de longues durées d'immersion en solution corrosive sont considérées. J'ai aussi établi par cette technique qu'il est possible d'améliorer les propriétés barrière des revêtements hybrides fins en incorporant des NP non modifiées. Cette architecture qui est celle des revêtements

nanocomposites s'est avérée très intéressante. En effet, lorsque ces NP sont modifiées par physisorption du nitrate de cérium(III), elles se comportent dans le revêtement comme des nanoréservoirs d'inhibiteur. Il a été démontré qu'il est possible ainsi d'accroître la concentration en inhibiteur dans la formulation, sans déstabiliser le sol ni altérer les propriétés anticorrosion des dépôts. Enfin, je me suis intéressé à l'auto-réparation d'un revêtement blessé jusqu'à la mise à nu du substrat. Dans ces conditions, il a été montré que l'effet barrière n'est pas détérioré dans des zones à la fois proches et éloignées de la blessure et que, par contre, la corrosion est observable uniquement sur la zone blessée dès 24 h d'exposition au test du BSN. De ce point de vue, le revêtement est moins performant que les substrats qui ont été traités par une OAC colmatée Cr(VI).

Dans le but de réaliser des revêtements multifonctionnels, une première approche a consisté à recouvrir les revêtements hybrides anticorrosion par une couche hydrophobe. Pour cela, j'ai proposé une nouvelle architecture en explorant la possibilité de réaliser des revêtements bicouches. La modification physique et chimique de la surface des revêtements a été menée à bien par le dépôt de nanoparticules de silice, d'une part, pour augmenter la rugosité du dépôt, et le greffage chimique d'un organosilane à longue chaîne carbonée, d'autre part, pour apporter dans les deux cas un caractère hydrophobe à nos revêtements. De tels revêtements architecturés et multifonctionnels ont permis de ralentir l'apparition des produits de corrosion à l'intérieur d'une blessure durant l'exposition au test du BSN. Dans l'objectif d'apporter une nouvelle fonctionnalité à ces revêtements, j'ai montré la faisabilité de colorer ces dépôts par des agents organiques à de faibles concentrations sans détériorer leurs propriétés passive et active pour rendre les pièces traitées facilement repérables. Ainsi un revêtement optimal présentant une architecture originale et innovante a été mis au point permettant de relever le défi du cahier des charges établi par les partenaires industriels.

Les résultats obtenus dans le cadre du projet SOL-GREEN ont donné lieu au dépôt de deux brevets dont l'extension à l'international a été déposée en octobre 2012. L'ensemble de ces travaux a donc permis de dégager un certain nombre de résultats extrêmement prometteurs sur éprouvettes planes à l'échelle laboratoire, de même à l'échelle semi-pilote réalisée en collaboration avec le partenaire industriel, MECAPROTEC. Par ailleurs les partenaires industriels ont pu réaliser, eux-mêmes, certaines qualifications préconisées dans le cahier des charges telles que la bonne adhérence des revêtements au substrat, l'adhérence d'une peinture sur le revêtement, la résistance des revêtements aux champignons, aux huiles, la tenue en

température et également la tenue en fatigue. Les résultats de ces tests sont très prometteurs puisque les revêtements révèlent une très bonne résistance chimique, thermique et mécanique.

En perspective de ce travail il est indispensable de continuer à développer le transfert d'échelle initié avec la société MECAPROTEC avec notamment le traitement de pièces complexes. Les connaissances acquises dans ce travail devraient permettre d'adapter si nécessaire la formulation aux exigences de ce transfert.

Annexe

Annexe 1

Oxydation Anodique Chromique (OAC) colmatée Cr(VI)

Préparation de surface et traitement d'OAC

La préparation de surface appliquée avant le traitement d'OAC est la suivante :

- une immersion de 20 minutes dans un bain de dégraissage alcalin, composé de tripolyphosphate de sodium, de tétraborate de sodium et d'un tensioactif (pH=9), thermostaté à 60°C
- un rinçage à l'eau distillée
- une immersion de 5 minutes dans un bain de décapage acide sulfochromique à 45°C
- un rinçage à l'eau distillée

Le cycle d'OAC appliqué après préparation de surface, schématisé sur la Figure 1, est suivi d'un colmatage des pores réalisé par immersion dans un bain d'eau bouillante (98°C) contenant 30 mg de bichromate de potassium pendant 1 heure.

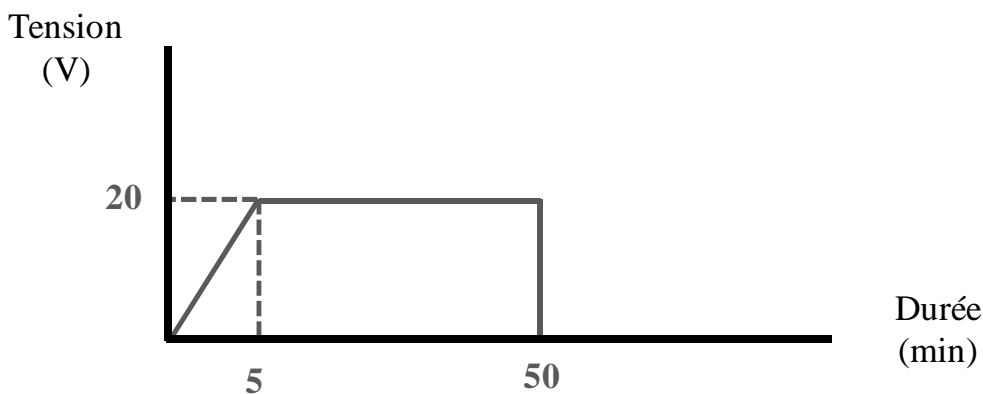


Figure 1 - Cycle d'OAC utilisé (à 40°C)

La durée de l'anodisation a été adaptée de façon à obtenir des couches anodiques OAC colmatées Cr(VI) de 2 à 3 μm d'épaisseur.

Le substrat utilisé au cours de cette étude est un alliage d'aluminium AA2024-T3 non plaqué et laminé, fourni par la société Rio Tinto Alcan. Les échantillons ont été réalisés sur des éprouvettes de dimensions 80 mm x 120 mm x 1mm (1 dm²). Les échantillons ont ensuite été découpés en 3 fractions pour de nouvelles dimensions (0,33 dm²) avant d'évaluer leurs performances anticorrosion.

Performances anticorrosion sur éprouvettes non blessées (test du BSN)

Afin de mettre en évidence la protection apportée par la couche d'OAC, des éprouvettes de 33 cm² ont été exposées au test du BSN ont été réalisées pendant une durée de 1000 h selon la norme ISO 9227. Les éprouvettes ont tenu aisément entre 600 et 800 h au test sans présenter de phénomène de corrosion comme le préconise le cahier des charges. Passé ces durées d'exposition, les couches anodiques commencent à présenter de nombreuses piqûres de corrosion (Figure 2).

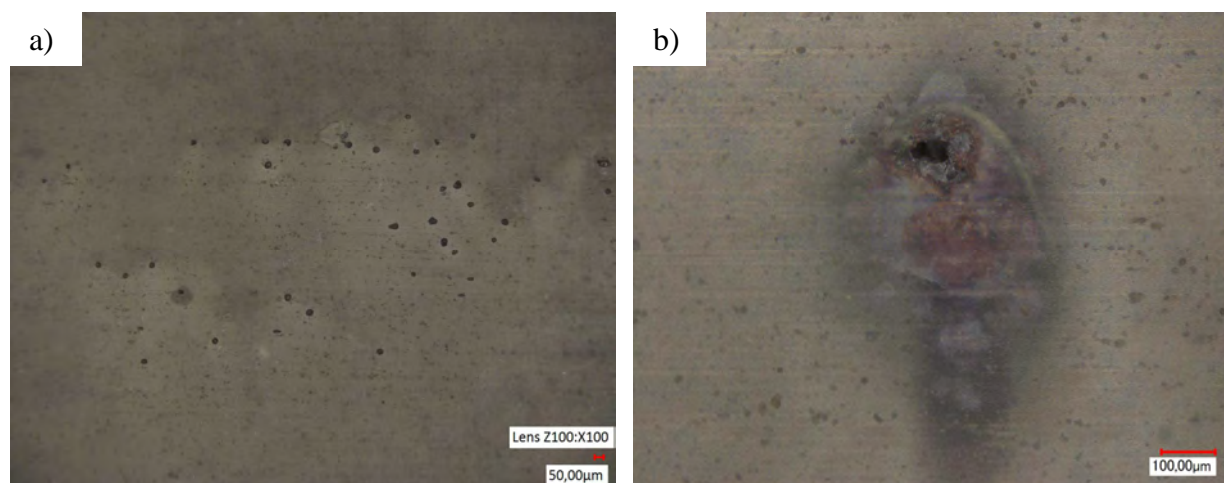


Figure 2 - Evolution d'une OAC sur AA2024-T3 après 800 h (a); après 1000 h (b) au test du BSN

Performances anticorrosion sur éprouvettes blessées (test BSN)

Les éprouvettes ont ensuite été blessées jusqu'à la mise à nu de l'aluminium selon le protocole mis en place à l'aide du micro-scratch test, c'est-à-dire une rayure 100 µm de diamètre sur 15 mm de longueur (charge constante de 25 N). Les résultats sont présentés dans le Tableau 1 et la Figure 3.

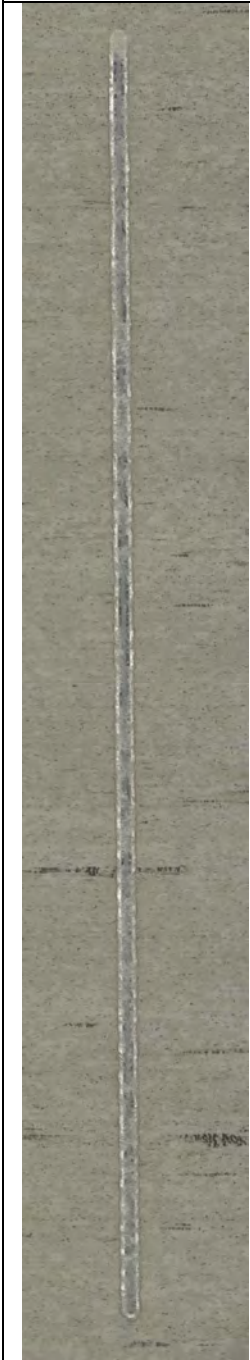
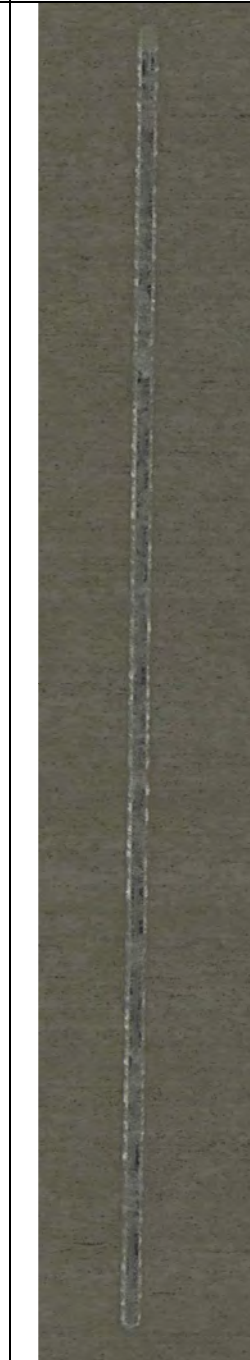

.OAC colmatée Cr(VI) après exposition au test du BSN		
24 h	400 h	600 h
		

Tableau 1 – Comportement en corrosion d'une éprouvette traitée par une OAC (2-3 μ m), blessée, exposée au test du BSN

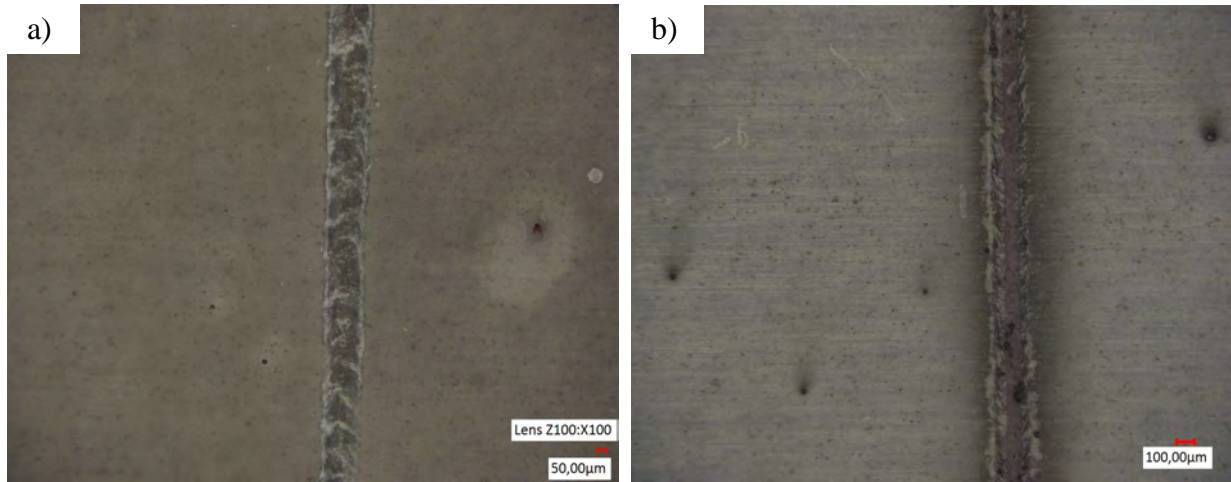


Figure 3 -Evolution de la corrosion d'une éprouvette traitée par une OAC au niveau de la blessure après 800 h (a) ; après 1000 h (b) au test du BSN

Les résultats montrent que l'OAC colmatée Cr(VI) permet de protéger le substrat au niveau de la blessure 400 h sans présenter le moindre produit de corrosion à l'intérieur de celle-ci. Les produits commencent à apparaître après 600 h d'exposition au test BSN et se développent très lentement jusqu'à 1000 h d'exposition. A ces durées d'exposition (> 800 h), les zones éloignées de la blessure présentent de nombreuses piqûres de corrosion qui mettent en évidence la perte des propriétés barrière de la couche.

Annexe 2



Rheological behaviour and spectroscopic investigations of cerium-modified AlO(OH) colloidal suspensions

Rudina Bleta*, Olivier Jaubert, Marie Gressier, Marie-Joëlle Menu

Université de Toulouse, Institut Carnot CIRIMAT UMR 5085 UPS/INPT/CNRS, Université Paul Sabatier, 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex 9, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 10 June 2011

Accepted 2 August 2011

Available online 11 August 2011

Keywords:

Colloid

Boehmite

Thixotropy

Cerium

Vibrational spectroscopies

ABSTRACT

The rheological behaviour of aqueous suspensions of boehmite (AlO(OH)) modified with different Ce-salts ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, CeCl_3 , $\text{Ce}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ and $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$) was investigated at a fixed Ce/Al molar ratio (0.05). Freshly prepared boehmite suspensions were near-Newtonian and time-independent. A shear-sensitive thixotropic network developed when Ce-salts with monovalent anions were introduced in the nanoparticle sols. The extent of particle aggregation dramatically increased with ageing for $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ and CeCl_3 whereas an equilibrium value was reached with $\text{Ce}(\text{CH}_3\text{COO})_3$. The addition of $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ with divalent anions involved no thixotropy but rather a sudden phase separation.

The combined data set of IRTF and DRIFT spectra indicated that free NO_3^- anions of peptized boehmite adsorb on the nanoparticle surface by H-bond. The introduction of Ce-salts in the boehmite sol led to the coordination between Ce^{3+} ions and NO_3^- anions adsorbed on boehmite *i.e.* to $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_x]^-$ complex. Such coordination led to a thixotropic behaviour which was lower with $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ compared to CeCl_3 and $\text{Ce}(\text{CH}_3\text{COO})_3$. In contrast, $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ formed insoluble complexes with dissolved aluminium species. The formation of H-bonded surface nitrate complexes was found to play a decisive role on the particle-particle interactions and consequently on the rheological behaviour of the sols.

© 2011 Elsevier Inc. All rights reserved.

1. Introduction

Colloids with anisotropic shape and nanometre dimensions present a host of unusual properties that set them apart from spherical isotropic suspensions. When dispersed in aqueous media, these systems exhibit high stability against precipitation or phase separation and interesting phenomena such as streaming birefringence and thixotropy [1]. These properties, which originate from the particle orientation and spatial organisation, have been the subject of intense investigations from both theoretical [2] and experimental [3] points of view. When concentrated, these sols become progressively less fluid and the rheological response of the liquid changes from near-Newtonian (strong repulsive inter-particle forces) to thixotropic (formation of an inter-particle network) [4,5]. Under flow conditions, this network slowly breaks-down into smaller aggregates and it builds-up on standing. The existence of such network reconstruction mechanism is the main difference between a thixotropic sol and a gel.

Thixotropic effects are exhibited by a large array of colloidal systems such as paints, clay suspensions, emulsions, bitumes, biological fluids [6]. For a large-scale production of surface coatings, a thixotropic sol is highly desirable because its gelling occurs rapidly enough to prevent the sol running down the vertical surfaces during drying process [7,8]. This minimises the caking troubles *i.e.* formation of a compact hard mass at the bottom of the substrate when the sol settles down.

Among different colloidal anisotropic suspensions, boehmite crystallites have received widespread attention due to their use in numerous applications such as catalysis [9], cosmetics [10] and paints [11]. Boehmite crystalline structure is planar and built-up of oriented sheets of octahedral aluminium units connected *via* hydrogen bonds [12]. Boehmite sols may be prepared by different ways: by decomposition of aluminium hydroxide ($\text{Al}(\text{OH})_3$) under controlled conditions of temperature and pressure [13], by precipitation in acid [14] or basic media [15] or by sol-gel route [16a–d]. The advantages of preparing boehmite by sol-gel route from metal alkoxides include the high purity of the starting material, the opportunity to mix different cations at the molecular level to yield a homogeneously doped product, the small size of the particles in the colloidal sol and the lack of contaminating ionic byproducts [17].

Rheological studies on isotropic colloidal suspensions of titania have been performed in our group [18] and the spatial organisation

* Corresponding author. Present address: Equipe Physico-chimie des Colloïdes, UMR SRSMC no. 7565, Université Henri Poincaré, Nancy 1/CNRS Faculté des Sciences, BP 239, F-54506 Vandoeuvre-lès-Nancy Cedex, France. Fax: +33 3 83 91 25 32.

E-mail addresses: rudina.bleta@srsmc.uhp-nancy.fr (R. Bleta), jaubert@chimie.ups-tlse.fr (O. Jaubert), gressier@chimie.upstlse.fr (M. Gressier), menu@chimie.ups-tlse.fr (M.-J. Menu).

of particles has been related to the porosity of the final material [19]. On the other hand, anisotropic boehmite suspensions have been investigated in a number of experiments under various conditions of electrolyte content, pH range [20] and peptizing acid [21]. These experiments show that monovalent anions interact electrostatically with the superficial charge of particles. As a result of these interactions, the diffuse part of the double layer is compressed and the repulsions between the particles are reduced. This leads to particle aggregation and to gel formation when a critical ionic strength is reached [17]. The addition of divalent anions such as SO_4^{2-} , [17,22–24] was found to involve a strong coagulating effect which is attributed to a higher complexing ability of this anion with dissolved aluminium species and to the formation of insoluble complexes such as $\text{Al}_2(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$ [23] or $\text{Na}[\text{Al}_3\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}(\text{SO}_4)_4]$ [22,25]. The presence of such complexes on the surrounding water also contributes to the progressive reduction of the diffuse portion of the double layer leading to agglomeration and/or precipitation.

One particularly interesting area in terms of applications is the use of boehmite as support for the immobilization of rare-earth metal ions because of its high surface area ($\sim 450 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) [26] coupled with favourable surface properties (hydroxyl groups). Among rare-earth metal ions, cerium is of particular interest in different areas including catalysis [27], corrosion protection [28,29], and diesel fuel applications [30]. In catalysis, cerium has been used as a promoter in the selective catalytic reduction (SCR) of NO_x by methane improving oxidation of NO while protecting CH_4 from combustion [27]. Furthermore, the incorporation of Ce^{3+} ions in mesoporous alumina has been shown to dramatically improve the thermal stability of the catalyst by reducing sintering [31]. In corrosion protection of aluminium alloys, it has been reported that some of the most effective and environmentally friendly corrosion inhibitors are derived from Ce-salts [28,29]. Ce-doped zirconia nanoparticles incorporated in a sol–gel matrix of an organoalkoxysilane have been demonstrated to act as nanoreservoirs providing a prolonged release of the inhibitor [32]. Such a phenomenon is believed to result from the deposition of hydrated cerium oxide on the cathodic intermetallic particles existing in the aluminium alloy, contributing thereby to the suppression of the cathodic reaction [33].

These experiments confirm that cerium ions interact strongly with oxide nanoparticles. However, most of these investigations identify neither the molecular structure of nanoparticle surface complexes nor the bonding mode of cerium salts at the mineral–water interface. Considerably less attention has been paid to the effect of cerium on the rheological behaviour of colloidal suspensions of boehmite, despite the importance of this parameter in the quality of the coats. In the present study, the spectroscopic data (DRIFT, ATR and Raman) indicate that $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_x]^-$ complex ions that form at the boehmite surface play a decisive role in the rheological behaviour of the colloidal suspensions. Our results demonstrate that, according to the type of Ce-salt used, one may considerably extend the rate of thixotropic structure and the sol viscosity. To our knowledge, there is no spectroscopic study in the literature which explains the interplay between the bonding mechanism of lanthanides on the nanoparticle surface and the rheological behaviour of the sols.

2. Experimental section

2.1. Synthesis of boehmite colloids

Boehmite nanoparticles were synthesised by a sol–gel method reported by Yoldas [16a–d]. The final product was a transparent suspension of boehmite nanoparticles at pH 4.3. The concentration

of aluminium in the sol was 0.5 mol L^{-1} as determined by weight loss on ignition at $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ for 2 h [26]. Subsequently, aliquots of boehmite suspensions were introduced into 40 mL tubes and different amounts of $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Acros), $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Acros), $\text{Ce}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich) and $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich) were introduced according to a Ce/Al molar ratio fixed for all experiments at 0.05. The mixtures were stirred for 6 h at room temperature until complete dissolution of the salts. The samples were then stored at room temperature for 3 days. Xerogels were obtained after drying 20 mL sols by evaporation at $40 \text{ }^\circ\text{C}$ for 48 h in an oven. Powders were grounded before characterisation.

2.2. Characterisation methods

Rheological analyses were performed on freshly-prepared and 3 days-aged samples with a rheometer Anton Paar Physica MCR fitted with a cone and plate device. The dimensions corresponding to the geometry were 50 mm for the diameter and 1° for the angle. The minimum distance between plate and truncated cone was 0.05 mm. Rheograms were recorded at $20 \text{ }^\circ\text{C}$ with shear-rate being stepwise increased and decreased over the range of $1\text{--}1000 \text{ s}^{-1}$ over a total time period of 300 s for both the increasing and decreasing shear-rate sweeps. The thixotropic structure that develops in Ce-modified boehmite suspensions was evaluated by measuring the area enclosed between the up- and down- curves in the shear-stress vs. shear-rate data. Herschel Bulkley's rheological model was adopted to fit the downward flow curve of the hysteresis loop and to estimate the rheological parameters of freshly-prepared (t_0) and 3 days-aged (t_{3d}) sols. Zeta potential measurements were collected with a Zetasizer nano ZS 90 Malvern equipped disposable capillary cells. All measurements were done at $25 \text{ }^\circ\text{C}$, with a scattering angle of 90° . Powder X-ray diffraction (PXRD) data were collected on a Bruker D4 Endeavor X-ray diffractometer in a Bragg Brentano configuration with Cu $K\alpha$ radiation source at 40 kV and 40 mA. Scans were run over the angular domain $10^\circ < 2\theta < 80^\circ$ with a step size of 0.016° . Crystalline boehmite was identified by comparing the experimental diffraction patterns to Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) powder diffraction file. Transmission electron microscopy (TEM) observations were performed with a JEOL-JEM-1400 microscope operating at 120 kV at medium magnification. Fourier transformed infrared spectra were collected in the $4000\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$ range with a resolution 4 cm^{-1} on the Bucker Vector 22 spectrophotometer coupled with OPUS software. Powders were compacted in KBr lattice (1% by weight). Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform (DRIFT) analyses were performed in a Perkin–Elmer 1760 X spectrometer equipped with Deuterated Triglycine Sulphate (DTGS) detector. The ATR–FTIR spectra were recorded using a Nicolet 510P Nexus spectrophotometer equipped with DTGS detector. Boehmite was deposited on a Germanium crystal. The deposited suspension was allowed to dry under N_2 atmosphere.

3. Results

3.1. Characterisation of boehmite crystallites

Fig. 1 shows a typical TEM micrograph of boehmite nanoparticles which appear as anhedronal laths. A closer look at these laths reveals that they are built-up of smaller plate-like particles which show a local packing. A mesoporous structure is formed through the aggregation of these laths. XRD diffraction pattern (inset) reveals that particles are comprised of crystalline boehmite (JCPDS card no 21-1307) whose structure corresponds to an orthorhombic unit cell (space group number 63, *Amam*) [34].

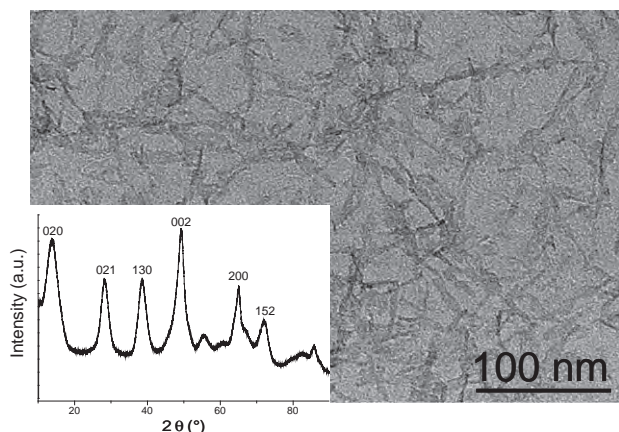


Fig. 1. TEM micrograph and XRD pattern (inset) of boehmite crystallites (JCPDS card no. 21-1307).

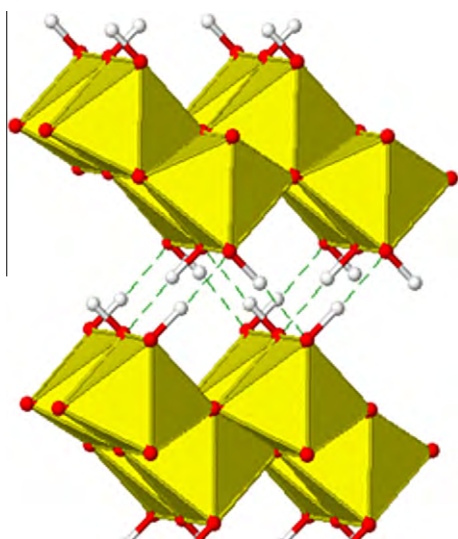


Fig. 2. Drawing of γ -AlO(OH) boehmite structure.

The unit cell of boehmite (Fig. 2) consists of two double layers of $\text{AlO}_4(\text{OH})_2$ aluminium-centred distorted octahedra. Hydroxyl groups are located at the outer surface of the double layers and they interact to hold the layers together.

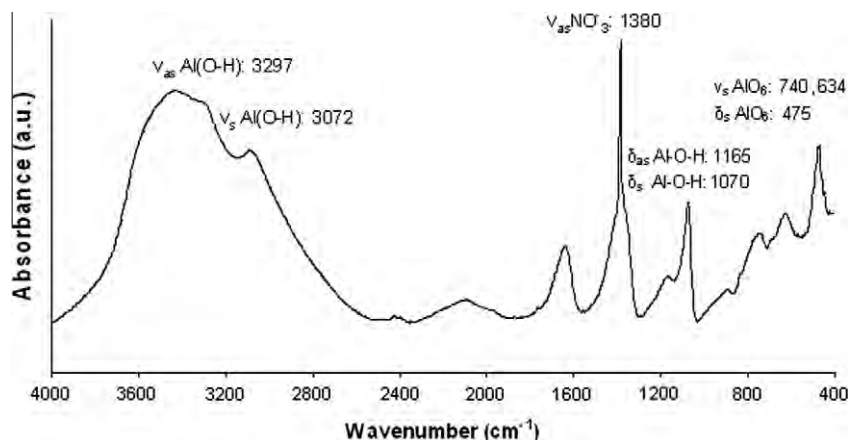


Fig. 3. FTIR spectra of boehmite xerogel.

Fig. 3 shows a representative FTIR spectrum of air-dried boehmite xerogels recorded in the $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ region. The vibration modes of boehmite are assigned in agreement with Fripiat [35] and Colomban [36]. In addition to the vibration modes of boehmite shown on the figure, the broad bands at 3409 and 1630 cm^{-1} are assigned to the stretching and bending vibration modes of adsorbed water. The peak at 1380 cm^{-1} corresponds to free NO_3^- anions from HNO_3 added for peptization [37]. This peak was not observed in the boehmite peptized with HCl (spectrum not shown).

3.2. Flow behaviour of boehmite suspensions modified with $\text{Ce}(\text{CH}_3\text{COO})_3$

Boehmite suspensions modified or not with $\text{Ce}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ were submitted to rheological measurements in order to investigate the extent of particle aggregation. Fig. 4 shows shear-stress vs. shear-rate (a) and apparent viscosity vs. shear-rate (b) curves for boehmite and $\text{Ce}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ -modified boehmite. Freshly prepared Ce-free boehmite presents a near-Newtonian behaviour since shear-stress vs. shear-rate curve is near linear passing through the origin. This sol displays a constant value of viscosity (1.5 mPa s) over the entire range of shear-rates ($0\text{--}1000\text{ s}^{-1}$). On the other hand, the addition of $\text{Ce}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ induces a shear-thinning thixotropic behaviour, *i.e.* the viscosity decreases with increasing shear-rate and the flow-curve presents an hysteresis loop. Such a thixotropic behaviour is typical of disc-shape nanoparticles [38]. It describes a reversible transition from a flowable fluid to a solid-like elastic gel [39]. Under flow conditions, the structure of this gel slowly breaks-down into smaller aggregates and the viscosity decreases over time. On standing, the network builds-up and viscosity increases.

The formation of such a gel results from the attractive interactions between particles. According to Derjaguin, Landau, Verwey, and Overbeek (DLVO) theory [40], when van der Waals attractive forces dominate, the particles form either reversible aggregates (controlled by physical forces) or irreversible agglomerates (arising from chemical reactions) [41]. We will see in what follows that depending on the type of counterion used, these two types of interactions can occur in boehmite sols.

3.3. The influence of type of cerium salt

In this section we consider different Ce-salts ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, CeCl_3 , $\text{Ce}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ and $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$) to highlight the effect of the counterion on the boehmite particle aggregation and on the network formation. In all experiments, the Ce/Al molar ratio was fixed at 0.05.

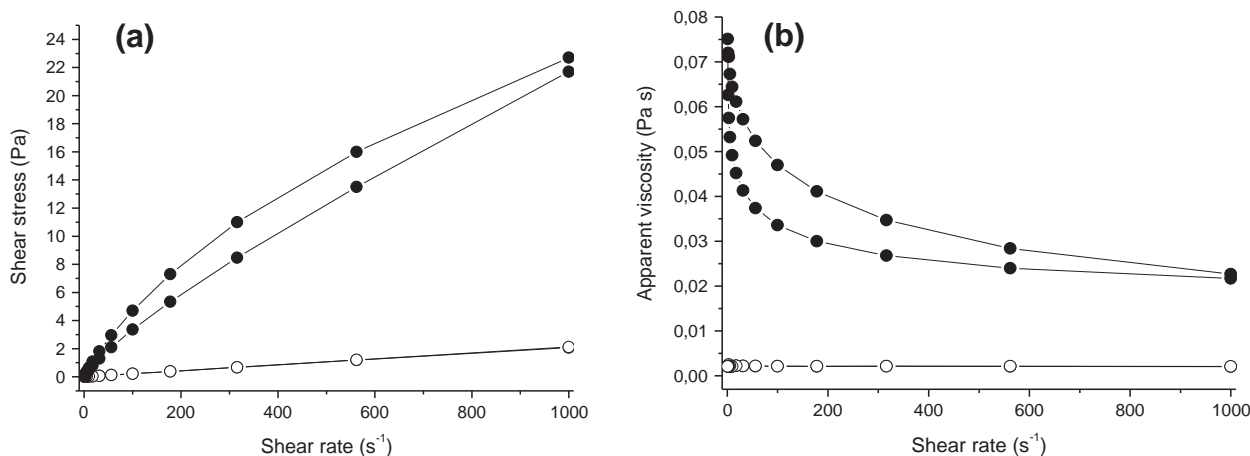


Fig. 4. Shear-stress vs. shear-rate (a) and viscosity vs. shear-rate curves (b) for Ce-free (○) and Ce(CH₃COO)₃-modified boehmite (●).

Fig. 5 shows the shear-stress vs. shear-rate curves for freshly prepared (a) and aged (b) boehmite sols modified with the four Ce-salts. As described previously, boehmite suspensions are initially (at t_0) highly stabilized by repulsive forces between the particles and present a near-Newtonian behaviour.

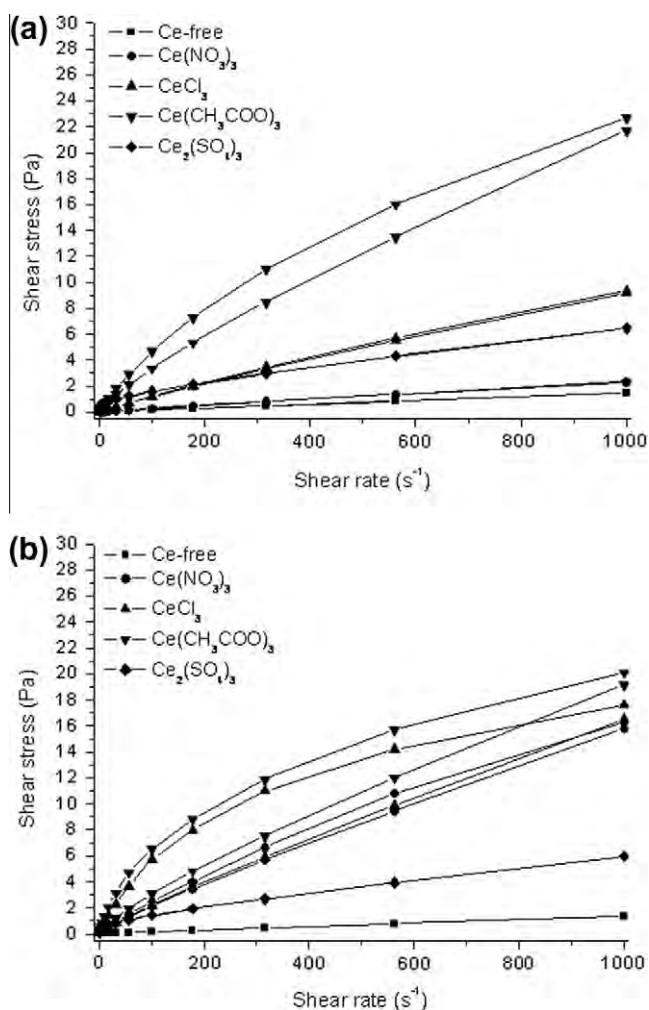


Fig. 5. Shear-stress vs. shear-rate curves for freshly prepared (a) and 3 days-aged (b) suspensions of boehmite modified with different cerium salts.

Upon addition of Ce(NO₃)₃ and CeCl₃, a slight hysteresis loop is observed indicating the beginning of the structure formation. On the other hand, Ce(CH₃COO)₃ develops a strong shear-thinning thixotropic behaviour immediately after being introduced in the nanoparticle sol. The flow curve of this sol is characterised by a large hysteresis loop, indicating strong adhesive interactions between particles.

Apparent viscosities measured at 1000 s⁻¹ follow the same trend as the thixotropy, increasing in the order: Ce(NO₃)₃ (2.21 mPa s) < Ce₂(SO₄)₃ (6.48 mPa s) < CeCl₃ (9.33 mPa s) < Ce(CH₃COO)₃ (23.29 mPa s) (Table 1). When the suspensions were aged for 3 days, the apparent viscosity of non-modified boehmite was not changed and its flow-behaviour was time-independent (Fig. 5b). On the other hand, the flow curves of Ce-modified samples, except Ce₂(SO₄)₃, denoted a strong thixotropic behaviour. All those sols presented an increased shear-thinning behaviour which was more pronounced with Ce(CH₃COO)₃ and CeCl₃ compared to Ce(NO₃)₃. In contrast, Ce₂(SO₄)₃ showed no hysteresis loop and the viscosity further decreased to 5.94 mPa s after keeping the sol at rest for 3 days.

It is well-known that sulphates have stronger interactions with boehmite compared to nitrates and chlorides [23]. Such coordination generally leads to a chemical agglomeration that follows the particle aggregation [5]. Agglomeration is most likely to occur in our Ce₂(SO₄)₃-modified boehmite system. Indeed, all sols prepared with Ce₂(SO₄)₃ were white in colour and settled down at rest whereas those prepared with the other salts were transparent and stable.

The hysteresis area in the shear-stress vs. shear-rate data is expressed in J m⁻³ s⁻¹ and represents the physical energy per unit volume applied to the suspension per unit time to breakdown and build-up the internal structure [5,42,43]. Fig. 6 provides a comparison of the thixotropic structure that forms in boehmite sols modified with different Ce-salts at t_0 and t_{3d} . At t_0 , Ce(NO₃)₃- and CeCl₃-modified boehmite show a low degree of thixotropy similar to boehmite. The addition of Ce(CH₃COO)₃ involved a strong

Table 1

Apparent viscosities measured at 1000 s⁻¹ in Ce-free and Ce-modified boehmite suspensions at t_0 and t_{3d} .

Boehmite sample	η_{t_0} (mPa s)	$\eta_{t_{3d}}$ (mPa s)
Ce-free	1.52 ± 0.03	1.53 ± 0.03
Ce(NO ₃) ₃	2.21 ± 0.04	16.09 ± 0.32
CeCl ₃	9.33 ± 0.19	17.23 ± 0.34
Ce(CH ₃ COO) ₃	23.29 ± 0.47	19.72 ± 0.39
Ce ₂ (SO ₄) ₃	6.48 ± 0.13	5.94 ± 0.12

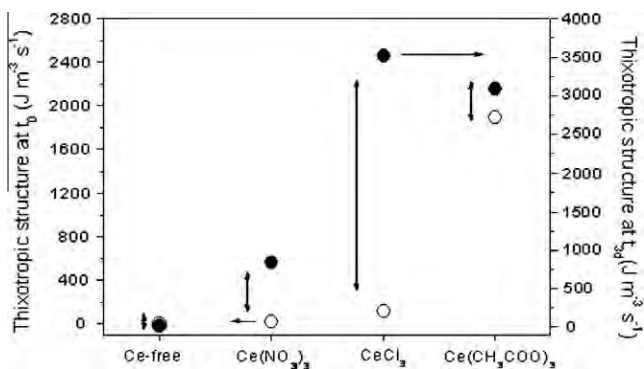


Fig. 6. Thixotropic structure formation at t_0 (○) and t_{3d} (●) represented by the area of hysteresis loop in shear stress vs. shear rate curve in the five colloidal boehmite suspensions.

increase of the thixotropic structure from 3.5 (Ce-free) to $1900 \text{ J m}^{-3} \text{ s}^{-1}$ (with $\text{Ce}(\text{CH}_3\text{COO})_3$). Upon ageing for 3 days, Ce-free boehmite showed a time-independent behaviour since no thixotropic structure developed in this sol. Interestingly, the comparison between $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ and CeCl_3 indicates that the thixotropic structure increases a little with the first salt (from 20 to $850 \text{ J m}^{-3} \text{ s}^{-1}$) whereas this evolution is significant with the latter one (from 120 to $3500 \text{ J m}^{-3} \text{ s}^{-1}$). On the other hand, a high thixotropic structure ($1900 \text{ J m}^{-3} \text{ s}^{-1}$) is reached suddenly with $\text{Ce}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ from the early introduction of this salt in boehmite sol and it increases up to $3100 \text{ J m}^{-3} \text{ s}^{-1}$ at t_{3d} .

Studies in literature show that very high values of thixotropy (about 2000 and $6000 \text{ J m}^{-3} \text{ s}^{-1}$) can be attained with 20% w/w gibbsite ($\text{Al}(\text{OH})_3$) particles when potassium and sodium cations are introduced respectively in the sol. Such rheological behaviour was attributed to the strong interactions between those cations and negatively charged particles [5].

We then applied Herschel Bulkley's rheological model [44] to estimate the rheological parameters at t_0 and t_{3d} . This model is written as:

$$\sigma = \sigma_0 + K\dot{\gamma}^n$$

where σ is the shear-stress, K is the consistency coefficient, $\dot{\gamma}$ is the applied shear-rate, σ_0 is the yield-stress when $\dot{\gamma}$ approaches zero and beyond which material begins to flow, n is the flow behaviour index. The results obtained by this model showed the best fitting performance ($\langle R^2 \rangle = 0.9999$) when compared to the model of Bingham [45]. For $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ modified boehmite, the Herschel Bulkley's model was not well-adapted to describe the rheological behaviour of this sol (fitting coefficient $\langle R^2 \rangle \sim 0.988$). The results on the modelling of this system are therefore not presented in the following.

Table 2 shows the values of the parameters computed from the analysed suspensions. In Ce-free boehmite and in boehmite modified with the three Ce-salts, the yield stress (σ_0) is negligible ($<2 \text{ mPa}$ at t_0 and $<36 \text{ mPa}$ at t_{3d}). This is consistent with the fact that the shear-thinning behaviour in these systems becomes visible from the early beginning of the applied yield-stress.

More evident differences between $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, CeCl_3 and $\text{Ce}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ can be observed from the value of the coefficient of consistency K . At t_0 , K significantly increases with $\text{Ce}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ as compared to $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ and CeCl_3 , whereas at t_{3d} , $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ and CeCl_3 present the most rapid evolution. For $\text{Ce}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ and $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$, K decreases with ageing, following the same trend as the apparent viscosity (Table 1). On the other hand, n decreases after addition of Ce-salts, indicating that sols become less fluid.

In literature, K has not been reported for boehmite suspensions. The only data we have found concern dispersions of laponite [4a]

Table 2

Rheological parameters computed from Herschel Bulkley's rheological model in Ce-free and Ce-modified boehmite suspensions. σ_0 is the yield stress when the applied shear rate $\dot{\gamma}$ approaches zero, K is the coefficient of consistency and n is the flow behaviour index.

Boehmite sample	σ_0 (mPa)	K (mPa s ⁿ)	n (-)	$\langle R^2 \rangle$ (-)
Ce-free- t_0	1.08 ± 0.55	1.57 ± 0.02	0.989 ± 0.002	0.99999
$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ - t_0	1.34 ± 0.65	3.73 ± 0.19	0.930 ± 0.007	0.99997
CeCl_3 - t_0	1.44 ± 0.49	9.77 ± 0.37	0.882 ± 0.003	0.99998
$\text{Ce}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ - t_0	2.35 ± 0.75	78.54 ± 1.23	0.814 ± 0.002	0.99999
Ce-free- t_{3d}	1.04 ± 0.75	1.70 ± 0.08	0.966 ± 0.007	0.99991
$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ - t_{3d}	3.18 ± 0.12	18.58 ± 0.68	0.882 ± 0.003	0.99998
CeCl_3 - t_{3d}	20.61 ± 1.65	38.84 ± 1.04	0.867 ± 0.004	0.99996
$\text{Ce}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ - t_{3d}	35.55 ± 2.11	73.37 ± 1.71	0.806 ± 0.003	0.99997

which present a consistency coefficient about 2000 times higher (3.71 Pa s^n vs. 1.57 mPa s^n) compared to boehmite. This may be explained by the high capacity of laponite dispersions to form a viscoelastic gel due to the creation of house-of-cards structures [4a]. Such structures result from edge-to-face attractions between negative charges along the sides and positive charges along the edges of laponite [2a]. Indeed, the phase diagram of laponite [4a] indicates a sol-gel transition at about 2% w/w laponite while boehmite, at this concentration, is very fluid and non-thixotropic.

In order to evaluate the surface properties of Ce-modified boehmite suspensions, Zeta potential (ζ potential) measurements were then conducted in freshly prepared and 3 days-aged sols (Table 3). Zeta potential reflects the particle surface charge. It is known that the point of zero charge (PZC) of boehmite is near 9 [46,47]. For the sols synthesised at pH 4.3 (Ce-free boehmite), particles carry a positive charge ($\zeta = +29 \text{ mV}$) which is attributed to the adsorption of H^+ ions on the Al-OH groups and to the formation of $\text{Al}(\text{OH}_2)^+$ species. This charge is partially compensated by the counterions (NO_3^-) that are released in the aqueous phase during peptization. In the presence of Ce-salts, ζ potential decreases significantly ($\zeta = 0.5\text{--}3 \text{ mV}$) as the Ce-salts cover the surface of the particles and it takes negative values upon ageing. Moreover, depending on the nature of Ce-salt used, the pH of boehmite suspensions varies. At t_0 , pH increases slightly from 4.3 (for Ce-free boehmite) to 4.4 (with $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$) and to 4.5 (with CeCl_3). This increase is more significant with $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ (pH = 5.5) and with $\text{Ce}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ (pH = 5.5).

From these results, it appears that the addition of Ce-salts strongly affects the surface properties of boehmite and the rheological behaviour of the sol. In order to improve the understanding of surface chemistry controlling the processes occurring at boehmite-water interface, spectroscopic investigations were conducted in the following.

3.4. Spectroscopic investigations

DRIFT analyses were performed to obtain information about the bonding mode of Ce^{3+} ions at the boehmite-water interface. DRIFT spectroscopy provides an alternative to transmission infrared spec-

Table 3

ζ potential and pH of boehmite and Ce-modified boehmite measured at t_0 and t_{3d} .

Boehmite Sample	ζ potential at t_0 (mV)	ζ potential at t_{3d} (mV)	pH at t_0	pH at t_{3d}
Ce-free	29	29	4.3	4.3
$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$	0.5	-3.2	4.4	4.8
CeCl_3	1	-2.2	4.5	4.8
$\text{Ce}(\text{CH}_3\text{COO})_3$	3	-2.8	5.5	5.6
$\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$	1	-2.5	5.5	5.6

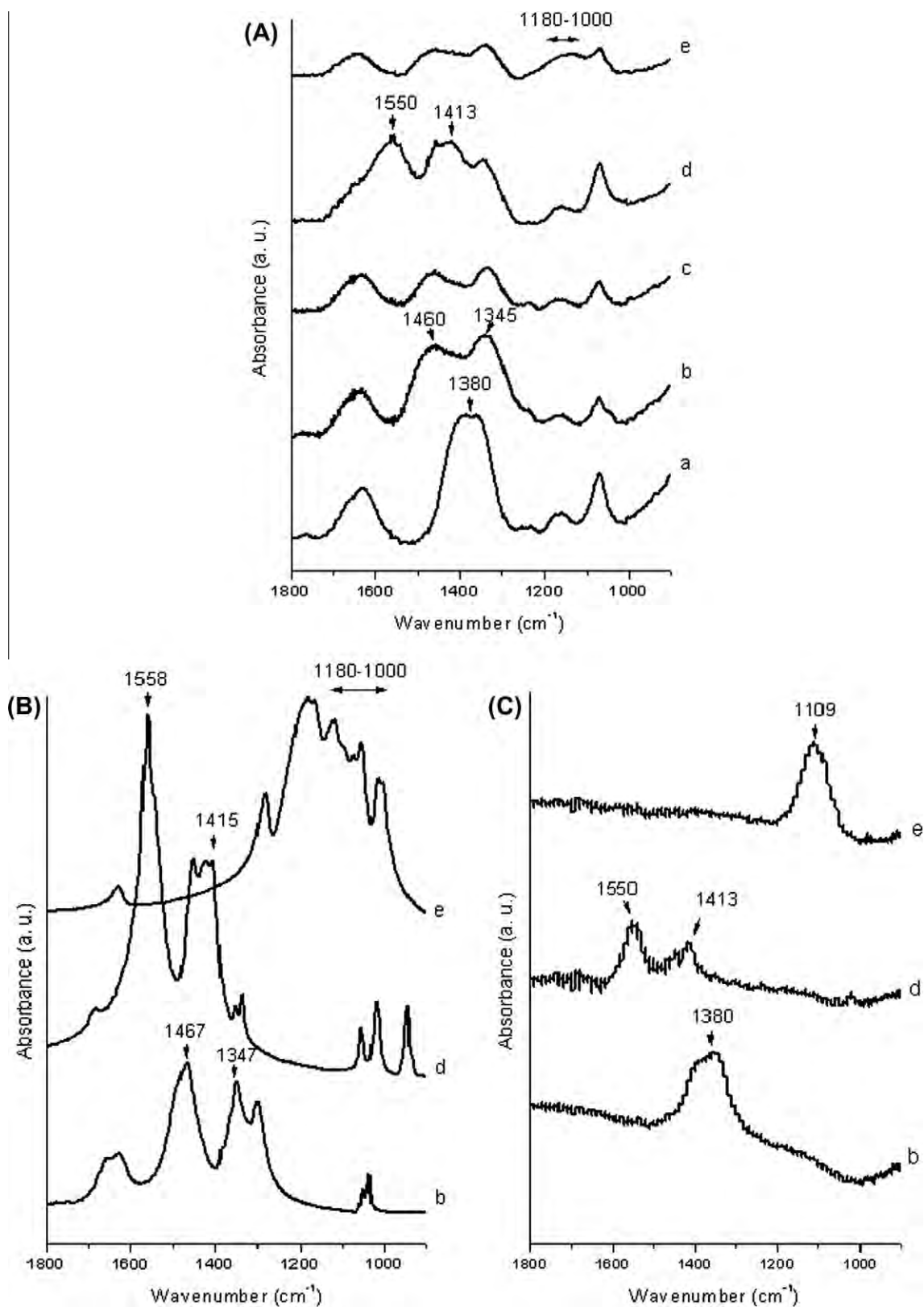


Fig. 7. DRIFT spectra (A) of boehmite (a) modified with different cerium salts: Ce(NO₃)₃ (b), CeCl₃ (c), Ce(CH₃COO)₃ (d) and Ce₂(SO₄)₃ (e). FTIR spectra of the four salts as solid (B) and ATR spectra in solution (C).

trospectroscopy (FTIR) in that the integrity of the sample surface is ensured because no pressure is applied during sample preparation.

Fig. 7 A presents DRIFT spectra of Ce-free (a) and Ce-modified boehmite (b–e) in the range 1800–900 cm⁻¹. FTIR spectra of the

four Ce-salts as solid (B) and ATR spectra of Ce-salts solubilised in aqueous media (C) are added for comparison (except chloride which is IR inactive). In Ce-free boehmite sample (A, a), the stretching vibration of free NO₃⁻ species from peptization appeared at

1380 cm^{-1} . This band is also observed in the spectrum of $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ aqueous solution (C, b) which contains the hydrated cerium complex $[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_x]^{3+}$ and free nitrate anion. Upon addition of $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ in the peptized boehmite sol (A, b), the band at 1380 cm^{-1} undergoes splitting into two bands, at 1460 and 1345 cm^{-1} , indicating a symmetry decrease of the anion. This can be compared with the presence of the two main characteristic vibrations of coordinated nitrate anions observed at 1467 and 1347 cm^{-1} in the spectrum of pure $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ as a solid (B, b). Similarly to $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, the spectra of CeCl_3 –(A, c), $\text{Ce}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ –(A, d) and $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ –(A, e) modified boehmite show the same splitting. So, we propose that a great portion of NO_3^- anions from peptization was coordinated with Ce^{3+} ions.

It is well-known that trivalent lanthanide ions, in their most stable state, give rise to high coordination number complexes and particularly in water where 8 to 11 chemical bonds are usually observed for simple complexes [48]. On the other hand, nitrate anion may exhibit two coordination modes (monodentate or bidentate) on a metal centre. Following this coordination different anionic complexes, such as $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_x]^-$, which are in interaction with the boehmite nanoparticles, can form. Compared to nitrate and chloride, the sample containing acetate (A, d) present additional bands at 1550 and 1413 cm^{-1} which are also observed with this salt as solid (B, d) and in solution (C, d). In the case of $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$, the spectrum (A, e) is more flattened and the vibration bands of boehmite are less distinct and broader compared to the three other Ce-salts. However, even in this sample, it is evident that the peak at 1380 cm^{-1} assigned to NO_3^- anions undergoes splitting indicating that cerium exists in a coordinated state on the boehmite surface. The broadening of the spectra in the region from 1180 to 1000 cm^{-1} is probably due to the presence of numerous peaks from $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ as solid in this region (B, e).

In attempt to obtain complementary information concerning the interactions between cerium and nitrate ions in solution, ATR–FTIR and Raman spectra were also collected in Ce-modified boehmite sols. Unfortunately the bands of water and butanol (which forms during hydrolysis of the aluminium tri-sec-butoxide) overlap the vibration bands of boehmite. The only information we have derived from Raman was a strong intensification of the band at 1050 cm^{-1} (vibration of NO_3^- anions) in the sample prepared with $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$. The other spectra did not provide accurate information to distinguish the behaviour of various salts.

4. Discussion

Due to their high reactivity towards water, aluminium alkoxides hydrolyse very rapidly in aqueous medium and nanoparticles form aggregates which precipitate. Peptization by means of an inorganic acid (HNO_3) is used to break down these large aggregates into small aggregates and primary particles of boehmite. The final result is a clear suspension which contains primary crystalline particles dispersed in water [16a].

The rheological data indicate that a high shear-sensitive thixotropic structure develops in boehmite sols upon introduction of Ce-salts. While as-synthesised boehmite suspensions are near-Newtonian and time-independent, Ce-modified boehmite sols exhibit increased viscosity, shear-thinning behaviour and thixotropy (Figs. 4 and 5). The thixotropic structure further increases when those sols are aged for 3 days.

The rate of structure formation in Ce-modified boehmite sols appears to be strongly dependant on the type of counterion used. The rheological data recorded in $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, CeCl_3 , $\text{Ce}(\text{CH}_3\text{COO})_3$, and $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ systems indicate that the shear-stress vs. shear-rate profiles are similar with the first three anions and differ with SO_4^{2-} . The particle network that forms at t_0 with $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ and CeCl_3 is

relatively weak (Fig. 5a). Ageing the sols for 3 days, involves a repulsive to adhesive transition in the particle–particle interactions. As a result of these adhesive interactions, an hysteresis loop develops in the shear-stress vs. shear-rate curves (Fig. 5b) the area of which reflects the degree of thixotropy of the sol. The evolution of the thixotropic structure was fast with $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ and still much faster with CeCl_3 . In contrast, $\text{Ce}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ presented a high thixotropic structure at t_0 , suddenly after introduction of this salt, but the degree of thixotropy of the sol did not increase significantly with ageing.

It is generally accepted that, in the presence of inert electrolyte, particles bond together when the range of double layer repulsive interactions is sufficiently reduced to permit particles to approach one another to the point where the van der Waals attractive forces dominate [17]. The effect of the anion size from neutral salts has been investigated on aqueous suspensions of boehmite [17] and goethite (α - FeOOH) by potentiometric titrations [49]. It was found that gels form predominantly with monovalent anions when a critical ionic strength is reached, the value of which increases with increasing the size of the anion. In both studies, the data were explained using the idea that smaller anions are more efficient at approaching the surface of the particles than larger ones. As a result, the surface charge is screened and the diffuse portion of the double layer is compressed leading to a decrease of the interparticle repulsion.

In our systems, CH_3COO^- has the smallest ionic radius ($R_i = 0.217$ nm, Table 4) and its negative charge is concentrated on the two oxygen atoms. In aqueous solution, this anion is very strongly hydrogen bonded, so contributing to the negative enthalpy of hydration (-425 kJ mol^{-1}). This generates a thick hydration shell of ordered water molecules.

In agreement with the results of Gieselmann and Anderson [17], our data indicate that the slightly smaller CH_3COO^- anion is more effective at shielding the surface charge that develops on boehmite particles than the larger NO_3^- ($R_i = 0.223$ nm) and Cl^- ($R_i = 0.224$ nm) anions. This results in a strong decrease of the interparticle repulsion with $\text{Ce}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ and in the development of adhesive interactions leading to aggregation of particles in a highly thixotropic network.

However, the evolution of the thixotropic structure can not be explained only by the dimension of the counterions. Thus, we note that, although the hydrated ionic radii of nitrate and chloride ions are very close, a huge difference is observed in the evolution of the thixotropic structure of these sols (Fig. 6). This evolution is much stronger with CeCl_3 compared to $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$. Such behaviour has been observed also by other authors and may be explained by non-DLVO interactions, i.e. structured forces generated by the adsorbed layer of hydrated Cl^- ions (also called solvation forces) [52]. The thickness of these adsorbed layers follows the same order as the hydration enthalpy of the two ions, Cl^- (-365 kJ mol^{-1}) > NO_3^- (-312 kJ mol^{-1}) and the degree of coagulation of particles also follows this order.

The apparent viscosity measured at 1000 s^{-1} with $\text{Ce}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ was reduced after 3 days from 23.29 to 19.72 mPa s. This behaviour is similar to what has been observed with gibbsite suspensions. Gibbsite nanoparticle agglomeration has been shown to

Table 4
Values of ionic radius and hydration enthalpy at 25 °C of the studied counterions [50,51]

Counterion	Hydrated radius R_h (nm)	Hydration enthalpy (kJ mol^{-1})
NO_3^-	0.223	–312
Cl^-	0.224	–365
CH_3COO^-	0.217	–425
SO_4^{2-}	0.273	–1035

occur in two steps: firstly *via* reversible aggregation due to physical forces, followed by irreversible chemical cementation [5]. In the $\text{Ce}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ system, such behaviour may be explained by the fact that if the chemical agglomeration of the aggregates becomes significant, the total number of reversible particle–particle interactions may be reduced, leading to a decrease of the sol viscosity.

In the case of $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$, the situation is different. The shear-stress vs. shear-rate curve of this system presents a shear-thinning behaviour but thixotropy was evidenced neither at t_0 nor at t_{3d} . Thus, when boehmite sols were mixed with $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$, the sol spontaneously separated into a colloid-rich and a colloid-poor phase. This observation indicates that $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ interacts in an unusual manner with boehmite nanoparticles. Indeed, sulphates have been shown to bond strongly to particles of goethite [53–55] and to favour the growth of boehmite along [100] direction [24]. The precipitation of boehmite in the presence of different anions (Cl^- , NO_3^- and SO_4^{2-}) has also been investigated [23]. From this study it was inferred that the hydrolysis of $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ starts at lower temperatures (compared to AlCl_3 and $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$) due to the formation of hydroxy-sulphate species as a result of the higher complexing ability of SO_4^{2-} with aluminium compared to Cl^- and NO_3^- .

In order to corroborate our rheological results, we have undertaken vibrational spectroscopic experiments to highlight interactions between Ce-salts and the surface of boehmite nanoparticles. The positive surface charge of the boehmite implies its stabilisation by nitrate anions which could be free or coordinated to cerium and the IR spectroscopy ascertains identification of these two species.

Adsorption of nitrate anions on nanoparticle surface is demonstrated by FTIR and DRIFT spectroscopies (Fig. 3 and 7A, a). These anions come from peptization during which Al-OH is protonated in Al-OH_2^+ . Protonation is followed by the adsorption of free NO_3^- ions on the nanoparticle surface by H-bond.

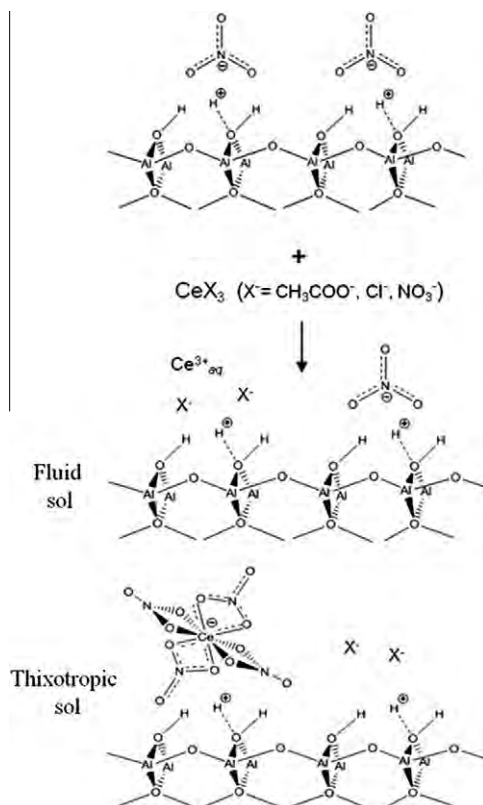


Fig. 8. Schematic illustration for nitric acid peptised boehmite before and after introduction of cerium salt in solution.

On Ce-modified boehmite (Fig. 7A, b–e), coordination between free NO_3^- anions and Ce^{3+} cations was evidenced by the splitting of the band at 1380 cm^{-1} in two bands at 1460 and 1345 cm^{-1} . Indeed, these two bands appear at the same positions as those of $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ as solid (Fig. 7B, b).

Based on these observations, the interaction of $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, CeCl_3 and $\text{Ce}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ with boehmite surface may occur as illustrated in Fig. 8. When these salts are introduced separately in the peptized boehmite sol, the coordination between Ce^{3+} cations and free NO_3^- surface anions leads to formation of $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_x]^-$ complex ions which adsorb on the nanoparticle surface *via* H-bond. Such adsorption contributes to the modification of particle–particle interactions (from repulsion to attraction) and by consequence a thixotropic structure develops.

According to the results mentioned above, we can assume that the adsorption of Ce-salts at the boehmite–water interface strongly affects the rheological behaviour of the sols. More importantly, the nature of Ce-salts as well as the ageing time may be chosen appropriately to tune the sol viscosity.

5. Conclusion

Stable suspensions of boehmite crystallites were synthesised by hydrolysis and condensation of aluminium tri-*sec*-butoxide in water followed by peptisation with nitric acid. DRIFT data collected on boehmite sols showed one band at 1380 cm^{-1} associated to the adsorption of NO_3^- anions at the AlOH_2^+ sites of boehmite.

The addition of Ce-salts involved changes on the rheological behaviour of the sols. While Ce-free boehmite suspensions were near-Newtonian and time-independent, the addition of Ce-salts involved a high shear-thinning behaviour. Depending on the nature of Ce-salt used, the rheological behaviour of the sol was modified in a different way. The thixotropic structure that formed at t_0 was moderate in the sols prepared with $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ and CeCl_3 whereas it was strongly enhanced in the sols prepared with $\text{Ce}(\text{CH}_3\text{COO})_3$. After ageing the sols for 3 days, a higher evolution of the thixotropic structure was observed with CeCl_3 compared to $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, whereas a saturation value was reached with $\text{Ce}(\text{CH}_3\text{COO})_3$. By contrast, $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ presented a sudden phase-separation due to the complexation of the anion with dissolved aluminium species.

DRIFT spectra collected from Ce-modified boehmite samples showed splitting of the band at 1380 cm^{-1} into two bands at 1460 and 1345 cm^{-1} which are associated to the coordination of free NO_3^- anions at the boehmite surface with Ce^{3+} ions followed by the formation of $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_x]^-$ complex ions. Such Ce-complexes that adsorb at boehmite/water interface play a decisive role on the interparticle interactions and are probably at the origin of the thixotropic structure formation. Combining rheological data with data computed from IR spectroscopies may be a new approach to interfere information about the rheological behaviour of colloidal dispersions linked to complex formation at the particle/water interface.

Acknowledgments

This work was financially supported by DGCIS and the Regional Councils of Midi-Pyrénées and Aquitaine. The authors thank all industrial partners: Liebherr Aerospace, Ratier-Figeac, Eurocopter, Turbomeca, Messier Dowty, Messier Bugatti, Mecaprotec Industries, as well as IPREM, UPPA, Pau, FR.

References

- [1] (a) I.J. Langmuir, Chem. Phys. 6 (1938) 873; (b) J. Bugosh, J. Phys. Chem. 65 (1961) 1789.

- [2] (a) A. Delville, J. Phys. Chem. B 103 (1999) 8296;
(b) M. Dijkstra, J.-P. Hansen, P.A. Madden, Phys. Rev. Lett. 75 (1995) 2236;
(c) M. Dijkstra, J.-P. Hansen, P.A. Madden, Phys. Rev. E 55 (1997) 3044;
(d) F. Pignon, A. Magnin, J.M. Piau, J. Rheol. 42 (1998) 1349.
- [3] (a) J. Addai-Mensah, J. Dawe, R.A. Hayes, C.A. Prestidge, J. Ralston, J. Colloid Interface Sci. 203 (1998) 115;
(b) J. Addai-Mensah, A. Gerson, I. Ametov, C.A. Prestidge, J. Ralston, Light Metals 1 (1998) 159.
- [4] (a) J. Labanda, J. Llorens, J. Colloid Interface Sci. 289 (2005) 86;
(b) J. Labanda, J. Llorens, Rheol. Acta 45 (2006) 305;
(c) J. Labanda, J. Sabaté, J. Llorens, Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects 301 (2007) 8.
- [5] (a) C.A. Prestidge, I. Ametov, J. Addai-Mensah, Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects 157 (1999) 137;
(b) C.A. Prestidge, I. Ametov, J. Crystal Growth 209 (2000) 924;
(c) J. Li, C.A. Prestidge, J. Addai-Mensah, J. Colloid Interface Sci. 224 (2000) 317.
- [6] P. Ghosh, Adhesives and Coatings Technology, Tata McGraw-Hill, New Delhi, 2008.
- [7] D.L. Gamble, Industrial and Engineering Chemistry (1936) 1204.
- [8] P.A. Buining, A.P. Philipse, H.N.W. Lekkerkerker, Langmuir 10 (1994) 2106.
- [9] D.H. Han, O.O. Park, Y.G. Kim, Appl. Catal. B: Gen. 86 (1992) 71.
- [10] C. Kropf, T. Foerster, M. Heller, M. Claas, B. Banawski, Verfahren zur Herstellung wässriger Gele und deren Verwendung zur Körperdeodorierung DE 19857235, A1, 2000.
- [11] S. Ishida, N. Takeuchi, K. Fujiyoshi, Y. Michiie, T. Susuki, K. Kido, H. Kigata, H. Mitsunaka, Jpn. Pat. 20 041 (2004) 216.
- [12] R. Tettenhorst, D.A. Hofmann, Clays Clay Miner. 28 (1980) 373.
- [13] J. Peric, R. Krstulovic, M. Vucak, J. Therm. Anal. 46 (1996) 1339.
- [14] J.F. Hocheppied, P. Nortier, Powder Technol. 128 (2002) 268.
- [15] H. Ginsberg, W. Huttig, H. Stiehl, Z. Anorg. Chem. 309 (1961) 233.
- [16] (a) B.E. Yoldas, J. Mater. Sci. 10 (1975) 1856;
(b) B.E. Yoldas, Am. Ceram. Soc. Bull. 54 (1975) 286;
(c) B.E. Yoldas, Am. Ceram. Soc. Bull. 54 (1975) 289;
(d) B.E. Yoldas, US Patent 941 (1976) 719.
- [17] M.J. Gieselmann, M.A. Anderson, J. Am. Ceram. Soc. 72 (1989) 980.
- [18] P. Alphonse, R. Bleta, R. Soules, J. Colloid Interface Sci. 337 (2009) 81.
- [19] R. Bleta, P. Alphonse, L. Lorenzato, J. Phys. Chem. C 114 (2010) 2039.
- [20] M. Dj. Petkovic, S.K. Milonjic, V.T. Dondur, Bull. Chem. Soc. Jpn. 68 (1995) 2133.
- [21] R. Petrovic, S. Milonjic, V. Jokanovic, Lj. Kostic-Gvozdenovic, I. Petrovic-Prelevic, Dj. Janackovic, Powder Technol. 133 (2003) 185.
- [22] J.D.F. Ramsay, S.R. Daish, C.J. Wright, Materials Physics Division, AERE, Harwell (1977) 65.
- [23] D. Mishra, S. Anand, R.K. Panda, R.P. Das, Mater. Lett. 53 (2002) 133.
- [24] T. He, L. Xiang, S. Zhu, Langmuir 24 (2008) 8284.
- [25] G. Johansson, Acta Chem. Stand. 14 (1960) 771.
- [26] P. Alphonse, M. Courty, J. Colloid Interface Sci. 290 (2005) 208.
- [27] Z.J. Li, M. Flytzani-Stephanopoulos, J. Catal. 182 (1999) 313.
- [28] J.H. Osborne, K.Y. Blohowiak, S.R. Taylor, C. Hunter, G. Bierwagen, B. Carlson, D. Bernard, M.S. Donley, Prog. Org. Coat. 41 (2001) 217.
- [29] B.F. Rivera, B.Y. Johnson, M.J. O'Keefe, W.G. Fahrenholtz, Surf. Coat. Technol. 176 (2004) 349.
- [30] G. Skillas, Z. Qian, U. Baltensperger, U. Matter, H. Burtscher, Combust. Sci. Technol. 154 (2000) 259.
- [31] W. Zhang, T.J. Pinnavaia, Chem. Commun. (1998) 1185.
- [32] M.L. Zheludkevich, R. Serra, M.F. Montemor, K.A. Yasakau, I.M. Miranda Salvado, M.G.S. Ferreira, Electrochim. Acta 51 (2005) 208.
- [33] A.E. Hughes, J.D. Gorman, P.R. Miller, B.A. Sexton, P.J.K. Paterson, R.J. Taylor, Surf. Interface Anal. 36 (2004) 290.
- [34] W O Milligan, J. Phys. Chem. 60 (1956) 273.
- [35] J.J. Fripiat, H. Bosmans, P.G. Rouxhet, J. Phys. Chem. 71 (1967) 1097.
- [36] Ph. Colomban, J. Mater. Sci. 24 (1989) 3002.
- [37] K. Nakamoto, Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Co-ordination Compounds, John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, 2009.
- [38] F. Pignon, J.M. Piau, A. Magnin, Phys. Rev. Lett. 76 (1996) 4857.
- [39] H.A. Barnes, J. Non-Newtonian Fluid Mech. 7 (1997) 1.
- [40] B.V. Deryagin, L. Landau, Acta Physicochim. URSS 14 (1941) 633.
- [41] A. Halfon, S. Kaliaguine, Can. J. Chem. Eng. 54 (1976) 168.
- [42] H. Green, R.N. Weltmann, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 18 (1946) 167.
- [43] D. Perret, J. Locat, P. Martignoni, Eng. Geol. 43 (1996) 31.
- [44] W.H. Herschel, R. Bulkley, Kolloid-Z. 34 (1926) 291.
- [45] E.C. Bingham, Fluidity and Plasticity, McGraw-Hill, New York, 1922 (Chapter 8).
- [46] D. Fauchadour, F. Kolenda, L. Rouleau, L. Barre, L. Normand, Stud. Surf. Sci. Catal. 143 (2002) 453.
- [47] C.R. Evanko, R.F. Delisio, D.A. Dzombak, J.W. Novak Jr., Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Aspects 125 (1997) 95.
- [48] S.A. Cotton, C.R. Chimie 8 (2005) 129.
- [49] D.E. Yates, T.W. Healy, J. Colloid Interface Sci. 52 (1975) 222.
- [50] Y. Marcus, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 87 (1991) 2995.
- [51] Y. Marcus, Ion Properties, Marcel Dekker, New York, 1997.
- [52] M. Hosokawa, K. Nogi, M. Naito, T. Yokoyama, Nanoparticle Technology Handbook, Elsevier Science, Linacre House, Jordan Hill, Oxford OX2 8DP, UK, 2007.
- [53] S.J. Hug, J. Colloid Interface Sci. 188 (1997) 415.
- [54] H. Wijnja, C.P. Schulthess, J. Colloid Interface Sci. 229 (2000) 286.
- [55] D. Peak, R.G. Ford, D.L. Sparks, J. Colloid Interface Sci. 218 (1999) 289.

Résumé : Les travaux de cette thèse portent sur l'élaboration de revêtements hybrides, exempts de Cr(VI), multifonctionnels innovants pour la protection contre la corrosion de l'alliage d'aluminium AA2024-T3. Le choix s'est porté sur une matrice sol-gel à base d'organoalkoxysilane, d'alkoxyde d'aluminium et d'un inhibiteur de corrosion. L'effet de la concentration de chaque précurseur a été étudié en estimant les performances anticorrosion des revêtements obtenus à l'aide du test du brouillard salin neutre (BSN) et de la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). Ces résultats ont été ensuite complétés par des analyses RMN de xérogels pour corrélérer les performances anticorrosion à la structure chimique des revêtements. Ensuite des travaux sur la synthèse et la caractérisation de nanoparticules de boehmite préparées selon la méthode de Yoldas ont été discutés. Ces nanoparticules ont été modifiées par physisorption de l'inhibiteur de corrosion. La SIE a permis de démontrer que les nanoparticules ainsi modifiées sont bien des nanoréservoirs d'inhibiteur de corrosion. Dans la dernière partie de ce travail, l'élaboration de revêtements multifonctionnels est abordée de deux façons : tout d'abord en proposant une architecture originale pour de nouveaux revêtements présentant à la fois des nanoréservoirs d'inhibiteur de corrosion et une surface hydrophobe, puis enfin en obtenant des revêtements anticorrosion colorés. Ainsi des revêtements présentant une architecture originale et innovante ont été mis au point permettant de relever le défi du cahier des charges établi par les partenaires industriels.

Mots-clés : Revêtements sol-gel, Boehmite, nanoréservoirs, anticorrosion.

Abstract: This thesis focuses on the development of innovative multifunctional hybrid coatings, free of Cr(VI), for protecting aluminum alloy AA2024-T3 against corrosion. The sol-gel innovative matrix is based on organoalkoxysilane, aluminum alkoxide and a corrosion inhibitor. The effect of the concentration of each precursor has been studied by measuring the anticorrosion performances of the coatings with the neutral salt spray test (NSS) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). Afterwards these results were corroborated by NMR analysis of xerogels to correlate corrosion performance with the chemical structure. The synthesis and characterization of boehmite nanoparticles were prepared according to the Yoldas method. These nanoparticles were modified by physisorption of the corrosion inhibitor. By EIS we have demonstrated that modified nanoparticles act as nanocontainers of corrosion inhibitor. In the last part of this work, the development of multifunctional coatings is approached in two ways: firstly, by providing an original architecture for new coatings displaying both corrosion inhibitor nanocontainers and a hydrophobic surface. Secondly by getting colored anticorrosion coatings. In conclusion coatings with an optimal and innovative original architecture have been engineered to satisfy the requirements established by the industrial partners.

Key words : Sol-gel Coatings, Boehmite, nanocontainers, anticorrosion