

N°: 41806



THÈSE

Présentée et soutenue publiquement à

L'UNIVERSITE LILLE 1- SCIENCES ET TECHNOLOGIES

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Spécialité : Molécules et Matière condensée

Elaboration et caractérisation électrochimique de revêtements sol-gel hybrides pour la protection d'un acier au carbone contre la corrosion

Par

Thi Trang PHAN

Thèse dirigée par

Prof. **JAMA Charafeddine**

Soutenue le 17 novembre 2015 devant la Commission d'Examen composée de :

JAMA Charafeddine	Professeur - ENSCL	Directeur de thèse
PEBERE Nadine	Directeur de recherche - ENSIACET	Rapporteur
PERRIN François-Xavier	Professeur - Université du Sud Toulon-Var	Rapporteur
BENTISS Fouad	Professeur - Université Chouaib Doukkali	Examineur
FOLLET Claudine	Professeur - Université de Valenciennes	Examineur
OLIVIER Marjorie	Professeur - Université de Mons	Examineur
DEMILLY François	Ingénieur - MG Valdunes	Invité

Glossaire

ATG	Analyse thermogravimétrique
BF	Basse fréquence
BMEP	Bis-[2-(methacryloyloxy) ethyl] phosphate
CP MAS	Couplage à angle magique
ECS	Electrode à calomel saturée
EDS	Spectroscopie aux rayons X en dispersion d'énergie
EtOH	Ethanol
FTIR	Infrarouge à transformée de Fourier
GPTMS	3-Glycidoxypropyl triméthoxysilane
HF	Haute fréquence
MEB	Microscopie électronique à balayage
MEMO	3-Méthacryloxypropyl triméthoxysilane
OCP	Potentiel à circuit ouvert ou potentiel libre
PHEMA	Polyméthacrylate d'hydroxyéthyle
PMMA	Polyméthyle méthacrylate
SIE	Spectroscopie d'impédance électrochimique
SV	Sous vide
TEOS	Tétraéthyle orthosilicate
TMOS	Tétraméthyle orthosilicate
VTMS	Vinyle triméthoxysilane
XPS	Spectroscopie de photoélectrons X

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I : BIBLIOGRAPHIE	7
I.1. Corrosion de l'acier au carbone	9
I.1.1. Mécanisme et classification	9
I.1.2. Méthodes de protection de l'acier au carbone contre la corrosion	10
I.2. Revêtements sol-gel pour la protection contre la corrosion	12
I.2.1. Mécanisme réactionnel du procédé sol-gel	12
I.2.2. Méthodes d'application	15
I.2.2.1. Dip-coating	15
I.2.2.2. Spin-coating	16
I.2.2.3. Spray-coating	17
I.2.2.4. Brush-coating (pinceau)	17
I.2.3. Revêtements sol-gel hybrides organique-inorganique	17
I.2.3.1. Définition et classification des revêtements hybrides	17
I.2.3.2. Techniques de caractérisation des performances anticorrosion revêtements sol-gel hybrides	24
I.2.3.2.1. Evolution du potentiel libre (E_{OCP})	25
I.2.3.2.2. Courbes de polarisation potentiodynamique	25
I.2.3.2.3. Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE)	31
I.2.3.3. Influence des paramètres expérimentaux	37
I.2.3.3.1. Effet de la température	37
I.2.3.3.2. Effet des précurseurs	37
I.2.3.3.3. Effet des catalyseurs et du pH	38
I.2.3.3.4. Effet du rapport molaire [Alcoxyde/eau]	44
I.2.3.3.5. Effet des solvants et de leur concentration dans le sol	45
I.2.3.3.6. Effet du vieillissement et du séchage	48
I.2.4. Fonctions chimiques	49
I.2.4.1. Groupement méthacrylate	49
I.2.4.2. Groupement phosphate	52
I.3. Conclusions	53
Références	55
CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES EXPERIMENTALES	61
II.1. Matériaux et conditions expérimentales	63
II.1.1. Matériaux	63
II.1.2. Préparation de la surface de l'acier	64
II.1.3. Préparation des revêtements hybrides	65
II.1.3.1. Formulation des sols hybrides (étapes 1 et 2)	66
II.1.3.2. Dilution des sols avant application (étape 3)	67
II.1.3.3. Application et séchage (étape 4 et 5)	67
II.1.3.4. Pigments et inhibiteur de corrosion	68
II.1.3.4.1. Nanoparticules de magnétite Fe_3O_4	68
II.1.3.4.2. Nitrate de cérium III	69
II.2. Techniques de caractérisation	70
II.2.1. Mesure des épaisseurs	70
II.2.2. Caractérisation structurale	71
II.2.2.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)	71
II.2.2.2. Spectroscopie de Photoélectrons X (XPS)	74
II.2.2.3. Spectroscopie Résonance Magnétique Nucléaire Solide (RMN solide)	77
II.2.3. Analyse thermogravimétrique (ATG)	84
II.2.4. Caractérisation morphologique	85
II.2.4.1. Microscopie Optique	85
II.2.4.2. Microscopie Electronique à Balayage (MEB) couplée à la microanalyse X	85
II.2.5. Test d'adhérence (cross-cut)	88

II.2.6. Mesures électrochimiques	89
Références.....	92
CHAPITRE III : INVESTIGATION DE L'INFLUENCE DES PARAMETRES EXPERIMENTAUX	95
.....	95
III.1. Influence du temps de l'hydrolyse du 3-méthacryloyloxypropyle triméthoxysilane (MEMO)	97
III.2. Influence de la température du séchage du revêtement	101
III.3. Influence de la durée du séchage	106
III.4. Influence de la composition	110
III.4.1. Influence de la dilution des sols dans l'éthanol.....	110
III.4.1.1. Etat de surface des revêtements hybrides.....	110
III.4.1.2. Epaisseur et adhérence.....	111
III.4.1.3. Performances anticorrosion.....	112
III.4.2. Influence du rapport molaire entre les précurseurs	114
III.4.2.1. Structure moléculaire des xérogels.....	114
III.4.2.2. Morphologie des revêtements hybrides	119
III.4.2.3. Performances anticorrosion des revêtements hybrides	121
III.5. Influence des catalyseurs acides et du séchage sous vide	128
III.5.1. Influence de l'ajout d'acide nitrique en présence ou non de séchage sous vide	129
III.5.2. Influence de la nature du catalyseur acide.....	135
III.6. Conclusions	139
Références.....	142
CHAPITRE IV : OPTIMISATION DES PROPRIETES D'ADHERENCE ET DE PROTECTION DU REVETEMENT SOL-GEL HYBRIDE	145
IV.1. Effet de la phosphatation	147
IV.1.1. Caractérisations des aciers phosphatés	147
IV.1.1.1. Analyse microstructurale.....	148
IV.1.1.2. Analyse morphologique	154
IV.1.1.3. Mesures électrochimiques.....	156
IV.1.2. Caractérisation des revêtements hybrides déposés à la surface des aciers phosphatés	158
IV.1.2.1. Analyse morphologique	158
IV.1.2.2. Test d'adhérence	160
IV.1.2.3. Mesures électrochimiques.....	161
IV.2. Incorporation des nanoparticules Fe₃O₄ dans les revêtements sol-gel hybrides	164
IV.2.1. Tests d'adhérence	165
IV.2.2. Analyse morphologique	167
IV.2.3. Analyse structurale	168
IV.2.4. Mesures électrochimiques par spectroscopie d'impédance électrochimique	170
IV.3. Incorporation de Ce(NO₃)₃ dans les revêtements sol-gel hybrides	171
IV.3.1. Analyse de la surface par microscopie optique	172
IV.3.2. Mesures électrochimiques par spectroscopie d'impédance électrochimique	172
IV.4. Incorporation de Ce(NO₃)₃ et Fe₃O₄ dans les revêtements sol-gel hybride	174
IV.5. Conclusions	177
Références.....	180
CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES	183

INTRODUCTION GENERALE

La lutte contre la corrosion est un problème essentiel, parmi beaucoup d'autres, pour les entreprises du secteur ferroviaire. En effet les pièces en acier utilisées doivent être capables de résister à des environnements agressifs tels que la pollution atmosphérique ou encore les produits chimiques transportés (Transport de Fret). L'acier au carbone est le matériau le plus utilisé dans l'industrie ferroviaire pour la production des essieux-axes. Environ 3,5 millions d'essieux-axes sont actuellement en activité en Europe et risquent le déraillement à cause de la rupture par corrosion. Les conséquences d'un accident ferroviaire sont extrêmement lourdes avec des dégâts humains et matériels. De nombreuses recherches sont donc menées pour tenter de diminuer au maximum le risque de rupture des essieux-axes résultant de la corrosion. Dans ce contexte, ce travail de thèse a été réalisé dans le cadre du projet FUI INNOVAXLES, mis en place par le pôle de compétitivité i-trans, et effectué au laboratoire « Unité Matériaux et Transformations » à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille en collaboration avec la société MG-VALDUNES. L'objectif du projet consiste à élaborer une protection efficace et innovante par revêtement contre la corrosion pour prolonger la durée de vie de nouveaux essieux-axes ferroviaires creux, optimisés en masse et en coût et éviter leur défaillance par corrosion.

Depuis un grand nombre d'années, un fort intérêt est porté à l'élaboration de revêtements pour la protection contre la corrosion. Dans ce contexte, les matériaux que l'on peut qualifier d'hybrides, c'est-à-dire associant une composante organique à une autre inorganique, connaissent une forte expansion en raison notamment de leurs caractéristiques chimiques et physico-chimiques intéressantes. L'intérêt est de pouvoir combiner de façon synergique les propriétés intrinsèques de la composante inorganique (stabilité chimique et thermique, rigidité, ...) à celles de la phase organique (souplesse, facilité de mise en œuvre, flexibilité, ...). Pour élaborer de tels systèmes hybrides, la littérature indique souvent l'utilisation des procédés sol-gel pour la génération *insitu* d'une phase inorganique au sein de la matrice organique. Le procédé sol-gel est une méthode de synthèse chimique qui permet de créer un réseau d'oxydes par des réactions d'hydrolyse et de condensation dans un milieu liquide dans des conditions douces de température et de pression. Les revêtements obtenus par voie sol-gel offrent de grandes homogénéité et pureté ainsi qu'une bonne adhérence sur les surfaces métalliques en formant des liaisons covalentes de type M-O-Me où M est l'élément métallique dans le réseau d'oxydes et Me est le substrat métallique à revêtir. Le procédé sol-gel permet également de concevoir des matériaux hybrides contenant des teneurs assez variables en composés organiques avec des viscosités adaptées, ce qui rend alors possible l'élaboration de revêtements de différentes épaisseurs. C'est dans ce contexte scientifique que s'inscrit ce travail de thèse. Les revêtements hybrides envisagés reposent

principalement sur des réactions d'hydrolyse et de condensation du 3-méthacryloyloxypropyle triméthoxysilane (MEMO) et du bis-[2-(méthacryloyloxy) ethyl] phosphate (BMEP). Le MEMO permet de créer un réseau de silice lié à un réseau de polyméthacrylate par une liaison stable Si-C non hydrolysable. Le BMEP qui contient des groupements méthacrylates et P-OH permet de développer le réseau de polyméthacrylate et de former des fortes liaisons Fe-O-P avec le substrat d'acier ainsi que des liaisons phosphosilicate Si-O-P avec le réseau de silice. Le rôle de différents paramètres de synthèse sera évalué *via* l'analyse de la microstructure et des propriétés finales concernant à la fois l'adhérence et la résistance à la corrosion. Cette thèse, articulée autour de quatre chapitres, est consacrée à l'élaboration et la caractérisation des revêtements sol-gel hybrides pour la protection de l'acier au carbone contre la corrosion.

Le premier chapitre de ce manuscrit présentera la partie bibliographique. Dans ce chapitre, nous aborderons tout d'abord la problématique rencontrée avec l'acier au carbone en présentant son mécanisme de corrosion et les méthodes de protection contre la corrosion. Ensuite, le procédé sol-gel, les revêtements hybrides et l'influence des paramètres expérimentaux sur ses propriétés anticorrosion seront abordés. Ce premier chapitre se terminera par le choix des précurseurs pour la formulation des revêtements sol-gel hybrides.

Le deuxième chapitre décrira les expérimentations ainsi que les différentes méthodes utilisées pour l'élaboration et la caractérisation des revêtements obtenus. Les montages et les conditions expérimentales seront également détaillés.

Le troisième chapitre portera sur les études de l'influence des paramètres expérimentaux sur différentes propriétés des revêtements sol-gel hybrides élaborés. Les paramètres étudiés seront le temps d'hydrolyse, la température et la durée de séchage, la dilution du sol dans l'éthanol, le rapport molaire entre les précurseurs, les catalyseurs acides et le séchage sous vide. A partir des résultats obtenus par les caractérisations microstructurales, morphologiques et électrochimiques, le protocole expérimental sera optimisé afin d'obtenir le revêtement le plus performant et le plus stable contre la corrosion.

Le quatrième chapitre concernera l'optimisation des propriétés d'adhérence et d'anticorrosion du revêtement sol-gel hybride développé. La première partie de ce chapitre abordera les effets du prétraitement de la surface de l'acier par phosphatation cristalline ou amorphe sur l'adhérence des revêtements sol-gel. Ensuite, dans la seconde partie de ce chapitre, l'effet de l'incorporation des nanoparticules d'oxydes de fer Fe₃O₄ ainsi que d'un inhibiteur de corrosion, le nitrate de cérium Ce(NO₃)₃ dans le sol sera étudiée.

Une conclusion générale, incluant quelques perspectives, sera finalement développée en fin de manuscrit afin de clarifier et synthétiser l'ensemble des résultats obtenus dans cette thèse.

CHAPITRE I : BIBLIOGRAPHIE

I.1. Corrosion de l'acier au carbone

I.1.1. Mécanisme et classification

La corrosion résulte d'interactions physicochimiques entre le matériau et son environnement entraînant des modifications voire des dégradations de propriétés du métal. Dans certaines circonstances, la présence de contaminants ou de défauts structuraux, la ségrégation intergranulaire d'éléments d'alliages de l'acier conduisent à la formation de « piles électrochimiques » et donc à une corrosion. Le mécanisme de cette corrosion, dans le cas de l'acier, peut être résumé par les réactions électrochimiques et le schéma de la Figure 1.1 [1] :

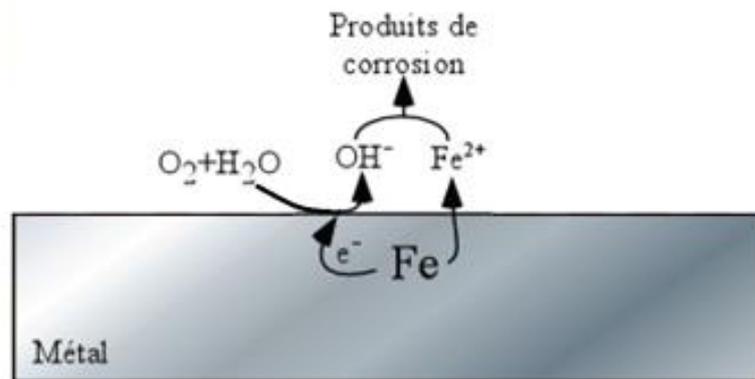


Figure 1.1 : Schéma du mécanisme de corrosion de l'acier dans le milieu atmosphérique.

Les ions ferreux Fe^{2+} et hydroxydes OH^- peuvent se combiner et conduire à la précipitation d'hydroxydes ferreux $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Ces hydroxydes de fer sont ensuite capables de s'oxyder et former des oxydes ferriques hydratés ou évoluer en goéthite ($\alpha\text{-FeOOH}$) ou lépidocrocite ($\gamma\text{-FeOOH}$). Ces composés, en recouvrant la surface d'acier, forment une couche dite rouille qui est une substance poreuse, friable, peu adhérente et foisonnante. Par sa porosité, la rouille n'est pas susceptible de protéger les couches sous-jacentes et à terme on peut arriver à la ruine du matériau acier.

Dans un milieu chloruré, la dissolution du fer à l'anode peut facilement avoir lieu par la présence des ions chlorure induisant la formation des ions complexes instables FeCl_3^- . Ces ions FeCl_3^- ensuite consomment les ions hydroxydes pour former $\text{Fe}(\text{OH})_2$ selon les réactions :



Selon ces réactions, la corrosion en milieu chloruré est d'autant plus élevée que la quantité de chlorures disponible est importante.

Il existe plusieurs possibilités de classer la corrosion. Selon l'état de la surface métallique dégradée, on peut distinguer les types de corrosion suivants [2]:

- La corrosion **uniforme** est une perte de matière plus ou moins régulière sur toute la surface.
- La corrosion **galvanique**, appelée aussi corrosion bimétallique, est due à la formation d'une pile électrochimique entre deux métaux qui sont différents par leur potentiel de corrosion. Le métal ayant le potentiel de corrosion le plus négatif, subit une corrosion plus accélérée.
- La corrosion **caverneuse** est due à une différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux parties d'une structure, créant ainsi une pile électrochimique. Cette attaque sélective du métal est observée dans les fissures et autres endroits peu accessibles à l'oxygène.
- La corrosion **par piqûres** est produite par certains anions, notamment les halogénures, et plus particulièrement les chlorures, sur les métaux protégés par un film d'oxyde mince. Elle induit typiquement des cavités de quelques dizaines de micromètres de diamètre.

1.1.2. Méthodes de protection de l'acier au carbone contre la corrosion

L'acier au carbone est le matériau le plus utilisé dans la production et la construction grâce à son coût faible et sa dureté, cependant il est très sensible à la corrosion même au milieu atmosphérique. Afin d'éviter les dégâts causés par la défaillance résultant de la corrosion, les produits en acier au carbone doivent être protégés par des méthodes de protections efficaces contre la corrosion.

Etant un phénomène dépendant du matériau utilisé, de la conception de la pièce (forme, traitement, assemblage) et de l'environnement, la corrosion de l'acier au carbone dans des milieux ouverts peut être ralentie en agissant sur son mécanisme électrochimique :

- **Protection électrochimique (protection cathodique)**: consiste à perturber la réaction d'oxydo-réduction (principe de *l'anode sacrificielle*). En possédant un potentiel plus faible que celui de l'acier, cette nouvelle pièce (souvent zinc) va se corroder à la place de l'acier et empêcher l'oxydation de l'acier.
- **Protection physique** : consiste à créer une couche barrière (revêtement) plus ou moins étanche entre l'acier au carbone et le milieu corrosif.

La distinction entre les deux principes de protection n'est pas aussi nette dans la pratique car, par exemple, les revêtements de protection fonctionnent à la fois par effet de barrière et par effet sacrificiel (cas des revêtements métalliques ou des peintures riches en zinc,...). De nos jours, la protection par des revêtements est couramment utilisée grâce à sa simplicité d'application et son efficacité contre la corrosion. Cependant, des revêtements pour la protection contre la corrosion de l'acier doivent répondre à quelques conditions préalables telles que : bonne adhérence à l'acier et bonne résistance aux contraintes mécaniques.

Une bonne adhérence du revêtement au substrat métallique évite qu'un électrolyte ne diffuse à l'interface revêtement-métal, donc évite que la corrosion ne se propage. Généralement, dans le cas des revêtements adhérents au substrat métallique, une forte adhérence peut provenir de deux origines. La première consiste en un ancrage physique du revêtement dans les aspérités présentes à la surface du métal et n'est donc applicable que lorsque le polymère mouille bien la surface du substrat afin de pouvoir pénétrer dans les anfractuosités de sa surface. Il en résulte un accrochage mécanique entre les deux surfaces revêtement/métal. Cette adhérence nécessite donc des prétraitements (sablage, phosphatation amorphe,...) de la surface du métal pour la rendre plus rugueuse. La deuxième concerne des liaisons chimiques covalentes entre le revêtement et le métal qui sont parmi les plus fortes liaisons (jusqu'à 1000 kJ.mol^{-1}) et assurent aux assemblages collés une résistance importante à la rupture et une bonne durabilité. En outre, l'adhérence des revêtements au métal peut résulter des forces intermoléculaires (liaisons chimiques de type Van der Waals), des interactions électrostatiques ou de la solubilité de la couche d'oxyde métallique dans le réseau polymère des revêtements. Cependant, l'adhérence issue de ces mécanismes est considérée comme étant beaucoup plus faibles que l'adhérence par ancrage et par les liaisons covalentes [3].

1.2. Revêtements sol-gel pour la protection contre la corrosion

Depuis de nombreuses années, l'analyse de la littérature témoigne d'une activité scientifique importante dans le domaine de recherche et développement des revêtements issus du procédé sol-gel capables de fournir de bonnes propriétés barrières pour l'anticorrosion, une bonne dureté et une bonne adhérence à la surface métallique résultant des liaisons chimiques covalentes [4-9]. Dans cette partie bibliographique, nous présenterons le mécanisme réactionnel du procédé sol-gel et la performance anticorrosion de ce type de revêtements ainsi que les paramètres expérimentaux qui affectent cette performance.

1.2.1. Mécanisme réactionnel du procédé sol-gel

La technique sol-gel est largement utilisée pour synthétiser des matériaux céramiques avec une structure bien définie et des formes complexes. Lors du procédé sol-gel, un réseau d'oxydes sera créé par des réactions de condensation progressives des précurseurs dans un milieu liquide. La première trace du procédé sol-gel date de 1842 quand J.J. Ebelmen a rapporté la synthèse de l'oxyde d'uranium en chauffant l'hydroxyde d'uranium [4]. Dans les années 1930, la firme allemande Schott Glaswerke utilise pour la première fois le procédé de polymérisation sol-gel pour la fabrication de récipients en verre puis de rétroviseurs. Le premier brevet sol-gel a été déposé en 1939 par Geffcken et Berge concernant un procédé de dépôt sol-gel par la méthode de trempage sur des verres industriels [10]. Ce n'est que dans les années 50 quand Roy et ses collègues ont utilisé le processus sol-gel traditionnel dans le but de synthétiser de nouveaux oxydes céramiques que l'oxyde de silicium devient connu dans le commerce. En 1971, le processus de production de la silice à base de l'alcoxyde de silicium Tétrahéyle orthosilicate (TEOS) avec la présence des agents tensioactifs cationiques a été breveté. Au milieu des années 80, plusieurs chimistes dans le domaine de matériaux, représentés par H.Schmidt et G.L. Wilkes ont commencé les études de la synthèse des matériaux hybrides organique/inorganique par voie sol-gel et publié une série de travaux [11-14]. Depuis lors, la technologie sol-gel a attiré beaucoup d'attention, notamment dans les domaines des céramiques, chimie des polymères, chimie organique/inorganique, physique et joué un rôle indispensable dans la préparation des matériaux hybrides innovants.

Le procédé sol-gel offre de nombreux atouts pour produire des matériaux de plus grande homogénéité et pureté, à des températures relativement basses. Une des particularités de ce

mode de synthèse et de mise en forme est qu'il permet de travailler en solution tout au long du procédé ce qui présente un avantage vis-à-vis de l'homogénéité des mélanges à l'échelle moléculaire.

Les sol-gels sont essentiellement élaborés par des réactions d'hydrolyse et de condensation de l'alcoxydes métalliques $M(OR)_n$ dans l'eau et un solvant organique. L'espèce M représente un métal tel que le silicium, l'aluminium, le titane ou le zirconium et R représente un groupement alkyle $-C_nH_{2n+1}$. La formation sol-gel se réalise en 4 étapes [15, 16]:

- (a) hydrolyse : solution liquide d'alcoxydes métalliques partiellement dissous dans un solvant. L'adjonction d'eau entraîne l'hydrolyse et les réactions de polymérisation. Il se forme des oligomères dans la solution :



- (b) condensation et polymérisation des monomères pour former des chaînes et des particules :



- (c) croissance des particules
 (d) agglomération suivie par la formation des réseaux qui s'étendent partout dans le milieu liquide et qui forment un gel.

La Figure 1.2 représente les différents états du matériau synthétisé par voie sol-gel selon chaque étape principale de la synthèse. Le premier état est celui de monomère d'alcoxyde métallique partiellement dissous dans un solvant (solution A). L'ajout de H_2O (1) entraîne les réactions d'hydrolyse et de polymérisation afin de former des oligomères et des polymères dans la solution B. La réticulation et l'évaporation du solvant fait augmenter la viscosité de la solution (2) jusqu'à l'obtention d'un gel C. Après le vieillissement du gel (3), le maillage du gel, nommé D à cette période, devient plus dense par greffages successifs. Les différents états du matériau sol-gel peuvent être obtenus selon les diverses méthodes de séchage.

- Le gel D peut être séché dans des conditions douces (4) afin d'obtenir un xérogel (formation des verres et céramiques denses).
- Le solvant dans le gel D peut être évaporé avec une vitesse importante et constante dans des conditions supercritiques (5) pour former un aérogel très peu compact.

- Lorsque l'on n'est encore qu'à l'étape du sol B, on peut le répandre sur une surface pour former des films de xérogels après séchage.

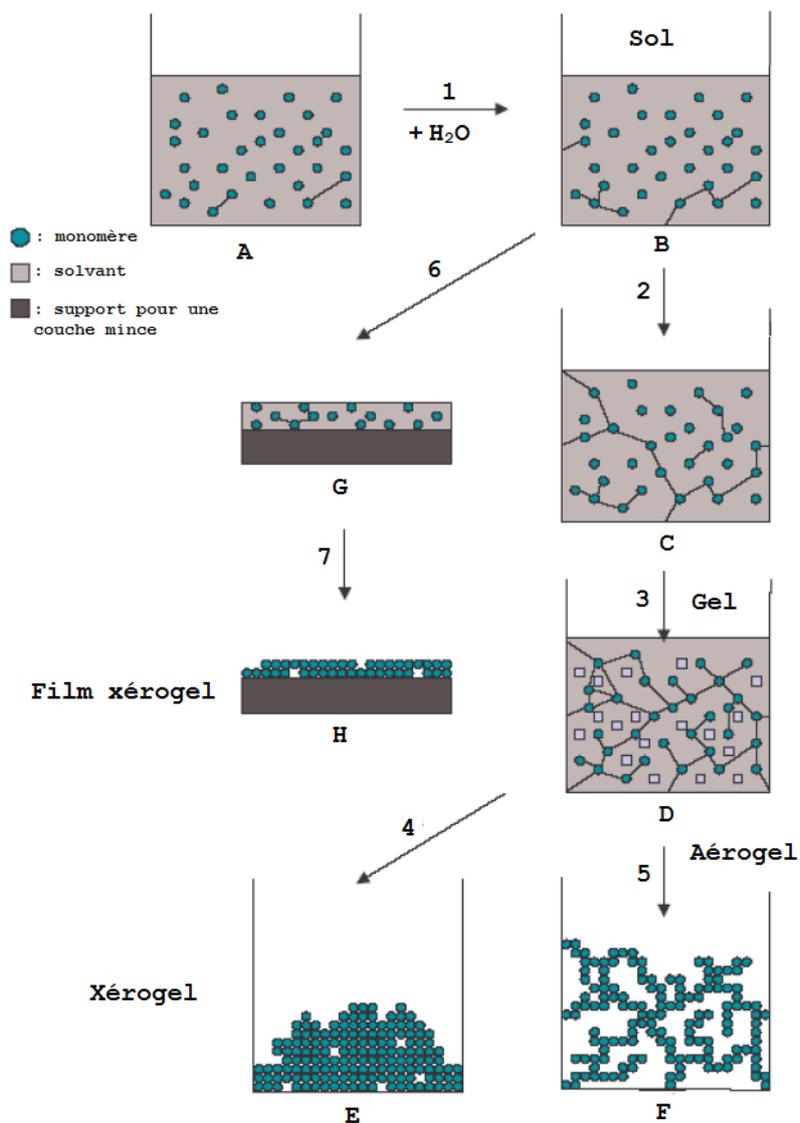


Figure 1.2 : Différents états selon les étapes principales d'une synthèse d'un matériau par voie sol-gel [17]

Dans le cas de dépôts sur des substrats métalliques, des réactions identiques à la condensation se produisent à l'interface entre le sol et la surface du métal, entraînant la formation de liaisons chimiques covalentes qui assurent l'ancrage chimique au substrat, comme illustré dans la Figure 1.3 [18] :

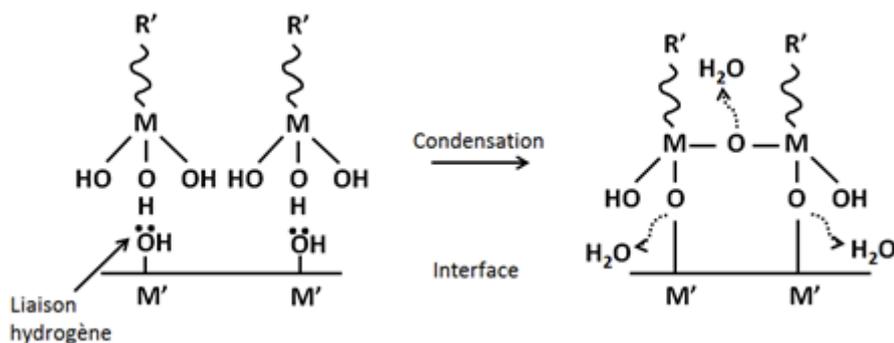


Figure 1.3 : Schéma illustrant les réactions interfaciales entre le revêtement issu de la voie sol-gel et le substrat métallique

I.2.2. Méthodes d'application

La méthode d'application par laquelle la solution sol-gel est mise en œuvre affecte directement la qualité et la durabilité du revêtement. Les méthodes fréquemment utilisées sont dip-coating, spin-coating ; la pulvérisation (spray-coating) et le pinceau (brush-coating). Ce choix se fait en fonction de l'épaisseur et la morphologie de la surface du film qu'on souhaite utiliser.

I.2.2.1. Dip-coating

La technique d'application des revêtements sur le substrat métallique par «dip-coating» consiste à immerger le substrat à revêtir dans le milieu liquide et à le retirer ensuite à une vitesse contrôlée (Figure 1.4).

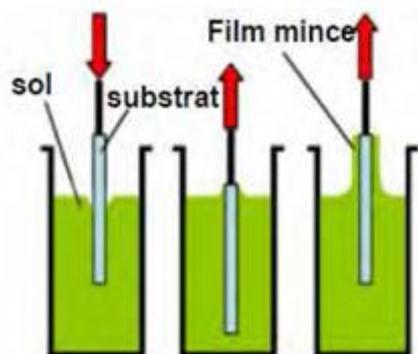


Figure 1.4 : Schéma du principe du procédé de dépôt par dip-coating

La physique du procédé de dip-coating a été étudiée en détails par Brinker et Scherer [19]. En faisant varier la viscosité, la nature du sol et la vitesse de tirage dans le processus dip-coating, on obtiendra des épaisseurs différentes. Souvent, pour atteindre des films épais, homogènes et exempts de fissures, on répète la procédure de dip-coating plusieurs fois après avoir traité thermiquement le film afin de former plusieurs couches de revêtement.

Cette méthode nécessite un volume suffisant de la solution pour pouvoir y tremper le substrat à revêtir.

I.2.2.2. Spin-coating

Cette méthode consiste à centrifuguer une solution déposée en excès sur un substrat. Cette technique a l'avantage d'être facilement mise en œuvre, pour des investissements modérés. Cette méthode de dépôt peut être décomposée en quatre phases schématisées sur la Figure 1.5 [17]:

- i. Dépôt de la solution.
- ii. Début de la rotation : phase d'accélération provoque l'écoulement du liquide vers l'extérieur du support.
- iii. Rotation à vitesse constante permet l'éjection de l'excès de liquide sous forme de gouttelettes et la diminution de l'épaisseur du film de façon uniforme.
- iv. Évaporation des solvants les plus volatils qui accentue la diminution de l'épaisseur du film déposé.

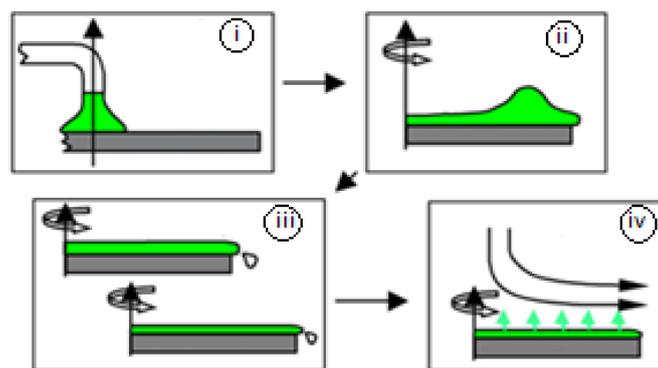


Figure 1.5 : Schéma du principe en quatre phrases du procédé de dépôt par spin-coating

D'après le principe de cette méthode d'application, on peut dire que la viscosité de la solution du sol et la vitesse de rotation jouent un rôle très important sur la morphologie et

l'épaisseur du film sol-gel appliqué. Afin d'obtenir des films homogènes, il faut d'abord optimiser et contrôler ces deux paramètres.

Cependant, cette méthode donne seulement d'excellents résultats sur les substrats plats de petites surfaces (quelques cm²).

I.2.2.3. Spray-coating

La méthode de pulvérisation (spray-coating) est souvent utilisée pour l'application du revêtement sur des charpentes métalliques. La solution à appliquer est atomisée en gouttelettes fines par l'air comprimé et projetée sur la surface à projeter où les gouttelettes ensuite se jointent pour former un film continu. L'application par spray-coating est plus rapide que les autres méthodes, par contre le gaspillage de la solution à appliquer est élevé à cause du fort brouillard (overspray).

I.2.2.4. Brush-coating (pinceau)

Cette méthode est considérée comme étant la plus simple pour obtenir des revêtements et possède certains avantages par rapport aux autres méthodes, e.g. nécessité d'un volume faible de la solution à appliquer, facilité pour la réparation. Les revêtements obtenus par cette méthode sont souvent épais.

A cause de l'épaisseur importante du film, cette méthode n'est pas utilisée pour l'application d'une solution sol-gel dont le film ne présente une bonne qualité qu'à une faible épaisseur. Par contre, dans certains cas des revêtements sol-gel hybrides organique/inorganique épais sans fissures peuvent être obtenus par l'utilisation d'un pinceau [5, 7].

I.2.3. Revêtements sol-gel hybrides organique-inorganique

I.2.3.1. Définition et classification des revêtements hybrides

Les températures de séchage trop élevées et la difficulté d'obtention d'un revêtement épais (supérieur au micromètre) sans fissures ont conduit à des alternatives aux revêtements purement inorganiques. L'ajout d'une partie organique dans ce revêtement a permis l'obtention

de revêtements hybrides organique/inorganique qui peuvent surmonter la limite d'un revêtement inorganique.

Une des classifications souvent utilisée pour décrire des matériaux hybrides est celle selon la nature des interactions entre les composants organiques (O) et inorganiques (I). Les classes, leur identification par les interactions et la structure ainsi que leur représentation en schéma sont présentées dans le Tableau 1.1 et la Figure 1.6.

Tableau 1.1 : Classification et identification des matériaux hybrides

Classe	Interactions entre O et I	Structure
Classe I	Faibles : liaisons Van-der-Waals, hydrogène, électrostatiques	Incorporée : O dans I ou I dans O
Classe II	Fortes : liaisons covalentes	Greffée : O-I

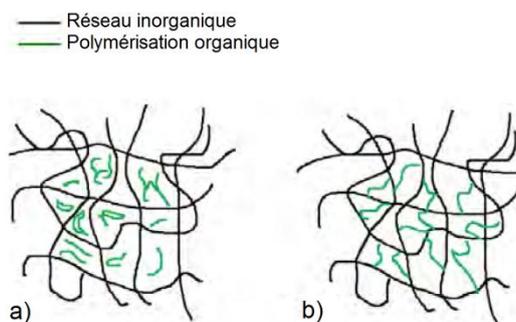


Figure 1.6 : Représentation schématique des matériaux hybrides issus de la voie sol-gel de classe I (a) et de classe II (b).

Les matériaux de **classe I** sont décrits en tant que matériaux dans lesquels les composants organiques (O) et inorganiques (I) interagissent par des interactions physiques non-covalentes telles que des interactions de Van der Waals, hydrogène ou encore électrostatiques. L'élaboration des revêtements sol-gel hybrides de classe I est simplement un piégeage de la partie organique (une molécule, un oligomère ou un polymère) dans un réseau sol-gel inorganique. Cette incorporation rend des revêtements hybrides plus résistants à l'attaque mécanique en comparaison avec des revêtements organiques et moins poreux ainsi que plus résistants à la corrosion par rapport aux revêtements sol-gel inorganiques. Du et al. [20] ont élaboré des revêtements hybrides sur un alliage d'aluminium en rajoutant une résine époxyde dans une solution de sol-gel. Par rapport à un revêtement organique, l'insertion de la partie inorganique a permis d'augmenter la durée de vie du revêtement, ainsi que sa résistance à l'abrasion.

En outre, il a été possible d'introduire divers pigments, dont des sels inorganiques inhibiteurs de corrosion, et d'élaborer un revêtement en une seule étape. Nguyen N. et al. [21, 22] ont élaboré un revêtement hybride qui consiste en une réaction entre le tétrabutyl titanate et le terpolymère acrylique P(MMA–BMA–MAA) contenant 16 mol% de méthyl méthacrylate (MMA), 80 mol% de butyl méthacrylate (BMA) et 4 mol% d'acide méthacrylique (MA). Les sols hybrides à différentes teneurs en TiO_2 (0–25% en masse) sont analysés pour étudier l'influence de la présence du réseau inorganique sur les propriétés du film hybride. La caractérisation des films épais (150–200 μm) est réalisée par la mesure du coefficient de diffusion de l'eau dans le revêtement et la mesure de la fraction volumique d'eau absorbée au cours du temps d'immersion. Les résultats ont démontré que malgré une absorption plus importante à l'équilibre par rapport au terpolymère, le réseau inorganique, par son réseau tridimensionnel et ses sites hydrophiles gêne de façon significative la progression des molécules d'eau au sein du revêtement.

Huang et al. [23] ont élaboré des matériaux hybrides à base de tétraéthylorthosilicate (TEOS) et de polyméthacrylate d'hydroxyéthyle (PHEMA) avec une proportion massique de 30% de TEOS dans PHEMA. L'hydrolyse de TEOS a été faite sous catalyse acide en présence de méthanol et avec un rapport molaire $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$ égale à 8. Une analyse infrarouge a été effectuée sur les deux matériaux PHEMA avec ou sans présence de TEOS afin de définir la nature des interactions entre les composants organiques et inorganiques. Les spectres infrarouge (Figure 1.7) montrent la présence de liaisons hydrogène entre les groupements carbonyle $\text{C}=\text{O}$ de PHEMA et les fonctions silanol et hydroxyle de TEOS hydrolysé qui se traduit par un décalage du pic $\text{C}=\text{O}$ de 1723 cm^{-1} dans le spectre de PHEMA seul à 1716 cm^{-1} dans le spectre de PHEMA/TEOS. Une comparaison du système PHEMA/TEOS avec le matériau de PHEMA contenant la silice colloïdale dispersée montre que ce dernier ne présente pas un décalage du pic $\text{C}=\text{O}$, donc pas de telles interactions entre la silice colloïdale et le PHEMA. Cet exemple met en évidence l'intérêt du procédé sol–gel en milieu polymère pour augmenter le nombre d'interaction entre les composants organiques et inorganiques.

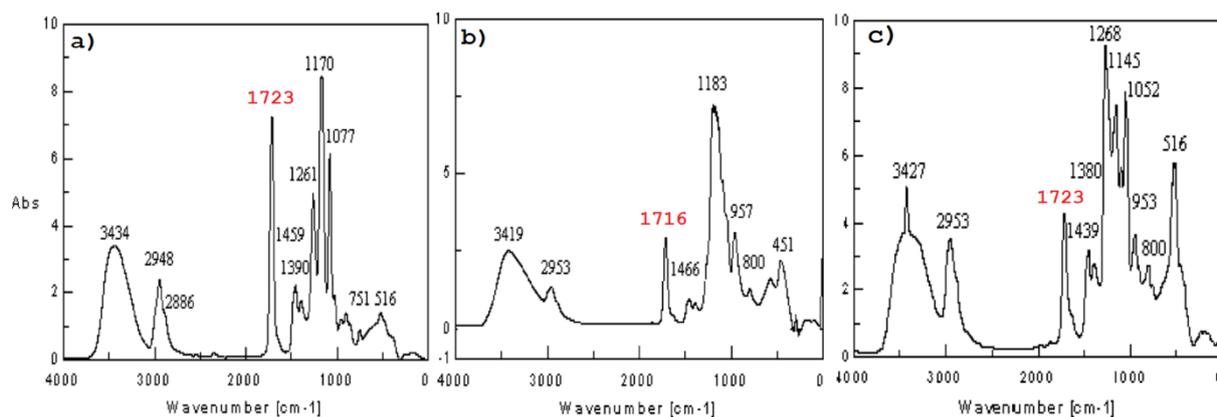


Figure 1.7 : Spectres infrarouge de a) PHEMA seul ; b) PHEMA contenant 30 % en masse de TEOS et c) PHEMA contenant 30% en masse de SiO_2 colloïdale [23]

L'avantage des matériaux hybrides de classe I est la facilité de synthèse, cependant il est possible d'observer des phénomènes de migration ou de ségrégation des entités organiques au cours de l'utilisation du matériau [24]. Cet inconvénient peut être surmonté en possédant une forte interaction entre les composants organiques et inorganiques qui existe dans des matériaux sol-gel hybrides de **classe II**. La chimie de ce type de matériaux hybrides s'est développée essentiellement autour de précurseurs hétérofonctionnels de formule $\text{R}'_n\text{M}(\text{OR})_{x-n}$ dans lesquels les composants organiques (R') et métalliques (M) sont liés chimiquement par une liaison forte covalente ou iono-covalente [9, 25]. Pour conserver la nature et les propriétés issues des fortes interactions des parties O/I, il est nécessaire que la liaison $\text{M}-\text{R}'$ soit stable. Cette propriété dépend de la nature du métal et du groupement organique. Par exemple, pour les métaux peu électropositifs tels que le silicium, des liaisons covalentes $\text{Si}-\text{C}$ qui sont stables à l'hydrolyse sont capables de synthétiser un réseau des matériaux de classe II. Pour des métaux plus électropositifs que le silicium, les liaisons $\text{M}-\text{C}$ qui sont plus ioniques ne sont pas stables en présence d'eau et donc pas susceptibles de former un réseau hybride de classe II. Le Tableau 1.2 et la Figure 1.8 présentent quelques précurseurs de type alcoxysilane organique les plus utilisés pour un revêtement sol-gel hybride de silice.

Tableau 1.2 : Précurseurs de type d'alcooxysilane organique les plus utilisés pour un revêtement sol-gel protecteur [4]

Abréviation	Nom chimique	Fonction
MTES	Méthyle triéthoxysilane	Méthyle-
MTMS	Méthyle triméthoxysilane	Méthyle-
VTMS	Vinyle triméthoxysilane	Vinyle-
PTMS	Phényle triméthoxysilane	Phényle-
PHS	Diéthylphosphonatoéthyletriéthoxysilane	Phosphonato-
APS	3-Aminopropyl triméthoxysilane	Amino-
AEAPS	3-(2-Aminoéthyl)aminopropyltriméthoxysilane	Amino-
GPTMS	3-Glycidoxypropyl triméthoxysilane	Glycido-
MEMO	3-méthacryloyloxypropyle triméthoxysilane	Méthacrylate-
MPTMS	3-Mercaptopropyle triméthoxysilane	Mercapto-
BTSTS	Bis-[3-(triéthoxysilyl)propyl] tétrasulfide	Sulfide-

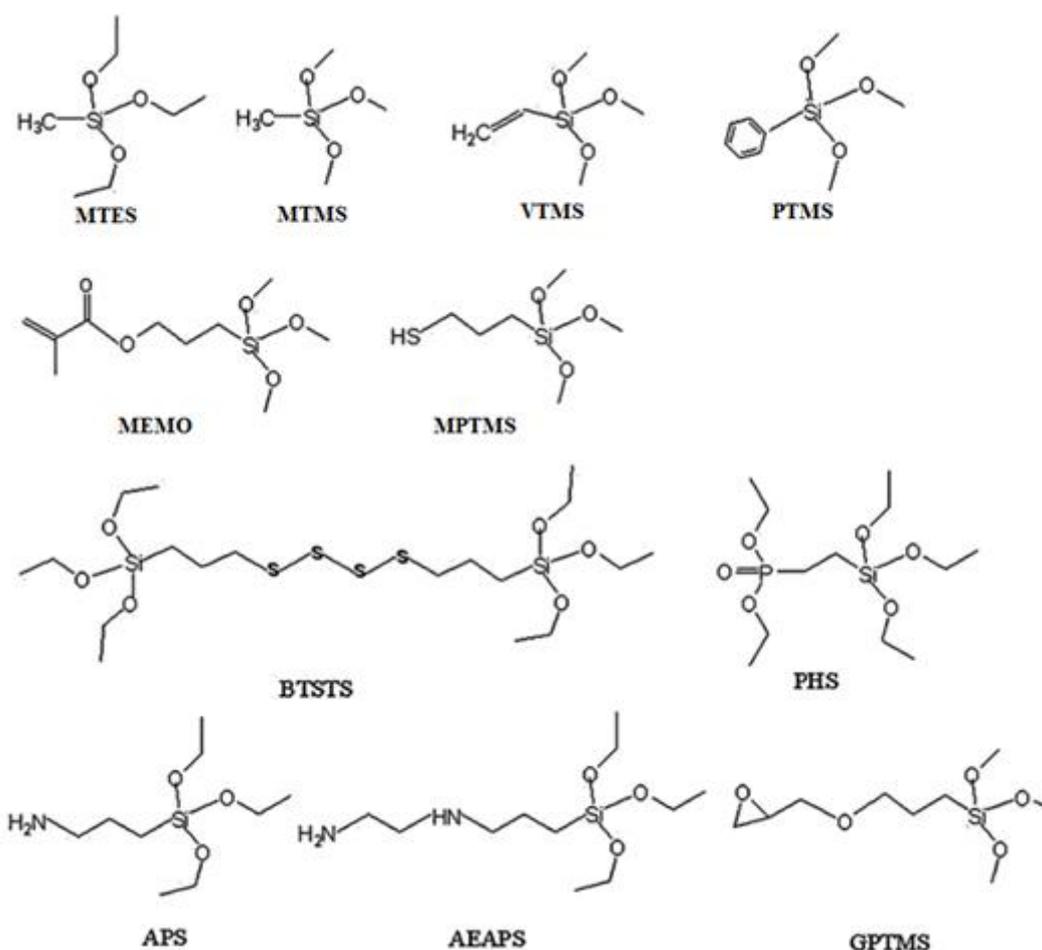


Figure 1.8 : Structures chimiques de quelques précurseurs de type organoalcooxysilane les plus utilisés

On peut classer les précurseurs en deux groupes selon l'effet du groupement R' dans le réseau hybride. Le premier consiste en des groupements non polymérisables (méthyle, phényle,..) qui abaissent le degré de réticulation en occupant certains sites de l'atome de métal, ce qui permet de synthétiser des produits denses sans traitement thermique élevé. Le deuxième groupe contient les groupements R' polymérisables (méthacrylate, époxyde,..) permettant de développer la réticulation du réseau hybride. Les revêtements sol-gel hybrides issus des précurseurs de types d'alcoxysilane organique présentent divers avantages au niveau de la morphologie, de l'épaisseur, de la porosité et notamment des propriétés protectrices contre la corrosion, en comparaison avec des revêtements sol-gel purement inorganiques.

Gallardo et al. [26] ont élaboré des revêtements à partir de TEOS (tétraéthylorthosilicate) et MTES (méthyl triéthoxysilane) et les ont séchés à plusieurs températures (400°C, 500°C et 550°C). Les analyses Infrarouge (Figure 1.9a) montrent que l'intensité du pic du composant organique Si-CH₃ diminue progressivement avec l'augmentation de la température du séchage, et à l'inverse pour le pic du réseau inorganique SiO₂. Ceci démontre qu'avec une température élevée, il est favorable de développer un réseau inorganique et de réduire les composants organiques. Une température supérieure à 550°C pour le traitement thermique est capable d'éliminer presque totalement les éléments organiques et de fournir un revêtement purement inorganique. Les mesures par la Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE) dans une solution de BSF (Body Simulated Fluid) permettent de tracer l'évolution de R_{def}/d (résistance des défauts ou des pores du film / épaisseur du film) en fonction du temps d'immersion pour les films sol-gel traités à 400°C, 500°C et 550°C (Figure 1.9b). Ce paramètre, R_{def}/d nous renseigne sur la capacité barrière du revêtement étudié ; plus la valeur de ce paramètre est élevée, plus le revêtement est performant contre la diffusion de la solution agressive, donc contre la corrosion. On observe, sur la Figure 1.9b que la valeur initiale de R_{def}/d est très différente selon la température de traitement et diminue en ordre 400°C > 500°C > 550°C. Le fait que le revêtement hybride traité à température plus faible possède une meilleure protection est expliqué par la présence plus importante des groupements -CH₃. Cette présence peut rendre le revêtement plus hydrophobe, ce qui limite l'accès de l'électrolyte à l'intérieur du revêtement. Cette propriété est absente pour les revêtements traités à température plus haute à cause de la diminution de la teneur des groupements -CH₃ dans le réseau, ce qui est confirmé par les spectres infrarouges (Figure 1.9a). Le rapport R_{def}/d des revêtements traités à 400°C et 500°C a tendance à diminuer avec le temps d'immersion, dû à la présence des pores au sein du revêtement et approche la valeur de R_{def}/d du revêtement traité à 550°C après environ 600 heures. Ces résultats permettent de nous informer

de l'intérêt de la présence des groupements organiques dans la structure pour la protection contre la corrosion du revêtement hybride et qu'une température trop élevée lors du séchage peut causer un préjudice pour cette propriété.

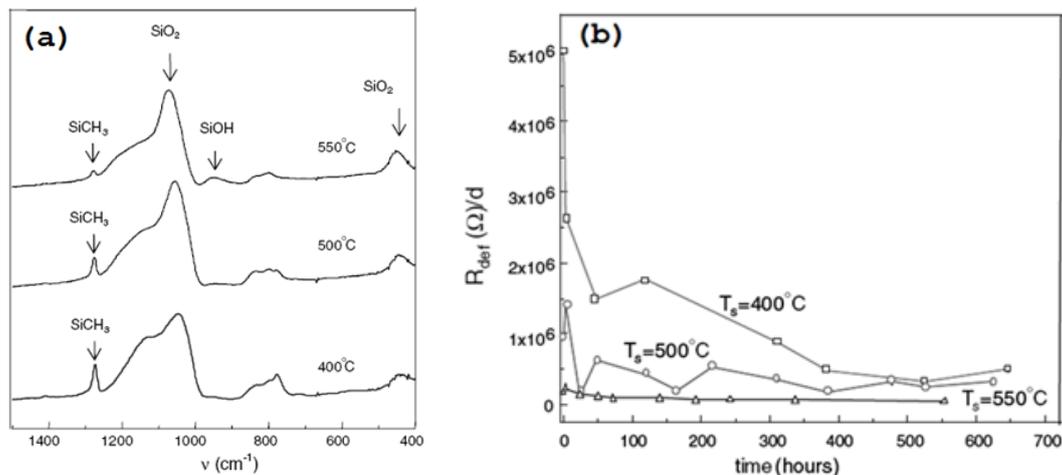


Figure 1.9 : (a) Spectres infrarouges des revêtements séchés à 400, 500 et 550°C et (b) évolution des résistances de défauts (pores) en fonction de temps d'immersion pour ces échantillons [26]

Un autre exemple de l'influence de la présence des composants organiques sur les propriétés anticorrosion du revêtement sol-gel hybride a été reporté par Metroke [6]. Dans ses travaux, différents revêtements sont préparés par la méthode dip-coating à partir de 3-glycidoxypropyl triméthoxysilane (GPTMS) et tétraéthyle orthosilicate (TEOS) avec différents pourcentages en mol de GPTMS dans TEOS (4 → 67 mol%). Ces revêtements sont étudiés afin d'optimiser la formulation pour une meilleure capacité de protection. Un test d'exposition au brouillard salin (BS) sur ces revêtements après 168 heures a montré que les performances en protection contre la corrosion étaient améliorées avec la quantité plus élevée de GPTMS dans la structure. Une observation après 168 heures au BS (Figure 1.10) montre que les revêtements contenant 4 mol% et 11 mol% de GPTMS ont présenté des piqûres de corrosion sur la surface alors que ce n'est pas le cas pour les revêtements contenant 25 mol% et 67 mol% de GPTMS. Metroke a également expliqué les résultats des tests de corrosion par une étude structurale en utilisant la RMN (Résonance Magnétique Nucléaire) du ^{13}C et du ^{29}Si . Il a été montré que les revêtements les plus performants présentent un réseau inorganique dense avec des groupements organiques dispersés, améliorant aussi l'hydrophobicité des films pour lutter contre la perméabilité des ions agressifs chlorurés [6].

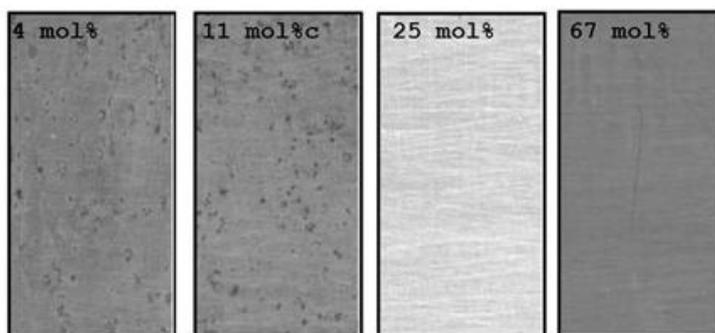


Figure 1.10 : Résultats après 168h d'exposition au brouillard salin (BS) pour les revêtements TEOS/GPTMS contenant 4, 11, 25, 67 mol% de GPTMS avec $[H_2O] = 4[TEOS] + 3[GPTMS]$ [6]

I.2.3.2. Techniques de caractérisation des performances anticorrosion revêtements sol-gel hybrides.

Afin de comprendre le mécanisme de formulation et de protection des revêtements sol-gel hybrides, plusieurs techniques de caractérisation peuvent être utilisées. Les techniques de microscopie permettent d'étudier la morphologie de la surface du revêtement. Jianguo et al. [27] ont utilisé la Microscopie Electronique à Balayage (MEB) pour visualiser la morphologie de la surface des revêtements sol-gel sans et avec agent organique dans le réseau. Les images MEB montrent que la surface du revêtement contenant un agent organique est uniforme et exempte de défauts alors que celle du revêtement purement inorganique est fissurée. La spectroscopie InfraRouge à Transformée de Fourier (FTIR) et la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) sont souvent utilisées dans les études structurales d'un revêtement sol-gel pour identifier les liaisons chimiques formées lors de l'hydrolyse et de la condensation. A l'aide de ces techniques, Hadad et al. [28] ont optimisé le temps de pré-hydrolyse du 3-méthacryloyloxypropyle triméthoxysilane (MEMO) et tétraméthyl orthosilicate (TMOS) et analysé quantitativement des espèces condensées après séchage. Il a été montré que le mélange de MEMO/TMOS est complètement hydrolysé après 4h à température ambiante. La spectroscopie de photosélectrons (XPS) est également employée pour les études structurales de la surface du revêtement [29].

Les techniques les plus utilisées pour caractériser les performances anticorrosion des revêtements sol-gel sont le suivi de potentiel libre (E_{OCP}), les courbes de polarisation potentiodynamique et la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).

I.2.3.2.1. Evolution du potentiel libre (E_{OCP})

Cette mesure est effectuée entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. Egalement désigné par potentiel en circuit ouvert (E_{OCP}), potentiel spontané, potentiel d'abandon, de repos ou encore libre, il s'agit de la grandeur électrochimique la plus immédiatement mesurable.

Le suivi temporel du potentiel d'abandon a un double objectif : d'une part, il permet d'avoir une première idée du comportement du revêtement en milieu corrosif (conducteur ou isolant, poreux ou dense,...), et d'autre part, il permet de déterminer le temps nécessaire à l'obtention d'un régime stationnaire, indispensable pour tracer les courbes potentiodynamiques et les spectres d'impédance. Les variations de potentiel enregistrées renseignent sur la dégradation, la passivation ou l'immunité d'une surface métallique. Cependant, le déplacement du potentiel de corrosion d'un métal vers des valeurs plus nobles n'est pas toujours corrélé avec une augmentation de la résistance à la corrosion. Il est donc indispensable de mesurer parallèlement la valeur de l'intensité de courant de corrosion.

I.2.3.2.2. Courbes de polarisation potentiodynamique

Une courbe de polarisation potentiodynamique décrit l'évolution de la densité de courant de l'électrode de travail soumise à une différence de potentiel. Cette courbe $i = f(E)$ est obtenue en faisant varier de façon continue le potentiel appliqué à l'électrode de travail depuis le domaine cathodique (valeurs négatives du potentiel) jusqu'au domaine anodique et en enregistrant pour chaque valeur de potentiel, la valeur de la densité de courant correspondante. La vitesse de balayage en potentiel doit impérativement être suffisamment lente pour assurer la réversibilité des réactions. Cette courbe donne des informations sur la vitesse de la réaction électrochimique en déterminant la valeur de la densité du courant de corrosion d'après l'équation de Butler–Volmer ci-dessous.

Equation de Butler–Volmer

La vitesse d'une réaction chimique peut être définie comme le nombre de moles d'atomes réagissant par unité de temps et de surface d'électrode. Toutefois, cette quantité peut se révéler difficile à apprécier directement.

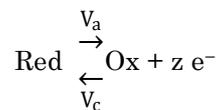
Dans le cas des réactions électrochimiques, qui mettent en jeu un transfert de charges, la vitesse de corrosion sera exprimée en termes d'équivalent de courant :

$$i = zFv \quad \text{Eq.1.9}$$

avec

- i : densité de courant de transfert de charges (A.cm^{-2})
- z : valence du métal
- F : constante de Faraday (96500 C.mol^{-1})
- v : vitesse de réaction ($\text{mol.s}^{-1}.\text{m}^{-2}$)

Si l'on applique cette formule à la relation traduisant la réaction d'oxydo-réduction représentative de la corrosion d'un métal :



On définit une vitesse de réaction anodique v_a et une vitesse de réaction cathodique v_c auxquelles correspondent respectivement les densités de courants i_a et i_c (à l'équilibre électrochimique on a en valeurs absolues $v_a = v_c$ et $i_a = i_c$). Les vitesses de réaction sont proportionnelles aux concentrations des espèces réagissantes et dépendent de la barrière d'énergie correspondant à la rupture des liaisons atomiques (enthalpie libre d'activation) en suivant la loi d'Arrhenius :

$$\text{Soit pour la réaction anodique : } v_a = k_{\text{red}} C_{\text{red}} \exp\left(-\frac{\Delta G_a^*}{RT}\right) \quad \text{Eq.1.10}$$

$$\text{Et pour la réaction cathodique : } v_c = k_{\text{ox}} C_{\text{ox}} \exp\left(-\frac{\Delta G_c^*}{RT}\right) \quad \text{Eq.1.11}$$

où

- k_{red} et k_{ox} sont des constantes
- C_{red} et C_{ox} sont les concentrations en espèces réagissantes
- ΔG_a^* et ΔG_c^* sont les variations d'enthalpie libre électrochimique d'activation des réactions anodique et cathodique
- R est la constante des gaz parfaits ($8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$)
- T est la température (en K)

L'enthalpie libre électrochimique d'activation peut se décomposer en l'enthalpie libre chimique d'activation ΔG_{ch}^* (qui ne dépend pas du potentiel) et l'énergie électrique du transfert de charge du potentiel $\Delta\phi$ qui se répartit, pour les réactions partielles, selon les relations :

$$\text{Réaction partielle anodique : } \Delta G_a^* = \Delta G_{a,ch}^* - \alpha z F \Delta \varphi \quad \text{Eq.1.12}$$

$$\text{Réaction partielle cathodique : } \Delta G_c^* = \Delta G_{c,ch}^* + (1 - \alpha) z F \Delta \varphi \quad \text{Eq.1.13}$$

$\Delta \varphi$ représente la variation de potentiel à l'interface métal-solution et α représente le coefficient de transfert de charge ($0 < \alpha < 1$) traduisant le rapport de transfert de charges entre les deux réactions partielles anodique et cathodique.

Si l'on applique à l'électrode M un potentiel $\Delta \varphi > 0$, l'énergie de z moles d'électrons dans le métal diminue d'une quantité $\Delta W_e = z F \Delta \varphi$. Le métal accepte alors plus facilement de céder des électrons et l'énergie d'activation de la réaction anodique de dissolution décroît de $\alpha z F \Delta \varphi$, alors que celle de la réaction inverse augmente de $(1 - \alpha) z F \Delta \varphi$. En reportant les équations *Eq.1.12* et *Eq.1.13* dans les expressions des vitesses de réaction *Eq.1.10* et *Eq.1.11* et en utilisant l'expression de la densité de courant *Eq.1.9*, on obtient pour les valeurs absolues des densités de courants anodique et cathodique :

$$i_a = z F k_{red} C_{red} \exp\left(-\frac{\Delta G_{a,ch}^*}{RT}\right) \exp\left(\frac{\alpha z F}{RT} \Delta \varphi\right) \quad \text{Eq.1.14}$$

$$i_c = z F k_{ox} C_{ox} \exp\left(-\frac{\Delta G_{c,ch}^*}{RT}\right) \exp\left(-\frac{(1-\alpha)zF}{RT} \Delta \varphi\right) \quad \text{Eq.1.15}$$

La vitesse v de la réaction électrochimique est donnée par $v = v_a - v_c$ ou encore, en termes de densité de courant d'échange : $i = i_a - i_c$. D'autre part, le potentiel de l'électrode E est mesuré par rapport à une électrode de référence dont le potentiel E_{ref} est constant. On a donc :

$$E = \Delta \varphi - E_{ref} \quad \text{Eq.1.16}$$

En utilisant les équations *Eq.1.14*, *Eq.1.15* et *Eq.1.16* et en regroupant les termes qui ne dépendent pas du potentiel E dans les constantes k'_{red} et k'_{ox} on obtient :

$$i = i_a - i_c = z F k'_{red} C_{red} \exp\left(\frac{\alpha z F}{RT} E\right) - z F k'_{ox} C_{ox} \exp\left(-\frac{(1-\alpha)zF}{RT} E\right) \quad \text{Eq.1.17}$$

$$\text{avec } k'_i = k_i \exp\left(-\frac{\Delta G_{i,ch}^* + \chi_i E_{ref}}{RT}\right), \chi_{red} = -\alpha z F \text{ et } \chi_{ox} = (1-\alpha) z F$$

Lorsque la réaction d'oxydo-réduction est à l'équilibre, la densité de courant d'échange i (ou la vitesse globale v) est nulle. Cela ne signifie pas « qu'il ne se passe rien » mais seulement qu'il y a égalité des réactions partielles anodique et cathodique, soit $|i_a| = |i_c| = |i_0|$. i_0 est la

densité de courant d'échange de la réaction d'électrode à l'équilibre. Par définition, le potentiel E est alors égal au potentiel réversible E_{rev} de l'électrode tel que défini par la relation Nerst :

$$E = E_0 + \frac{RT}{zF} \text{Ln}[M^{z+}] \quad \text{Eq.1.18}$$

En utilisant les expressions *Eq.1.17*, on aura :

$$i_0 = z F k'_{red} C_{red} \exp\left(\frac{\alpha z F}{RT} E_{rev}\right) = z F k'_{ox} C_{ox} \exp\left(-\frac{(1-\alpha)zF}{RT} E_{rev}\right) \quad \text{Eq.1.19}$$

Si l'on introduit i_0 dans l'équation *Eq.1.17* on obtient

$$i = i_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha z F}{RT} \eta\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha)zF}{RT} \eta\right) \right] \quad \text{Eq.1.20}$$

Avec $\eta = E - E_{rev}$, surtension ou écart de potentiel par rapport à la valeur d'équilibre E_{rev} pour laquelle $|i_a| = |i_c| = |i_0|$, et $i = 0$. La relation *Eq.1.20* est l'**équation de Butler–Volmer** de l'électrode.

Droites de Tafel

Pour une surtension η suffisamment élevée, l'une ou l'autre des réactions anodique et cathodique de l'équation de Butler–Volmer devient rapidement négligeable. Dans le cas d'une surtension η_a anodique, on aura donc :

$$i = i_a = i_0 \exp\left(\frac{\alpha z F}{RT} \eta_a\right) \quad \text{Eq.1.21}$$

Et pour une surtension η_c cathodique :

$$i = i_a = i_0 \exp\left(-\frac{(1-\alpha)zF}{RT} \eta_c\right) \quad \text{Eq.1.22}$$

Dans les équations *Eq.1.21* et *Eq.1.22* on peut définir les coefficients de Tafel anodique et cathodique par :

$$\beta_a = \frac{RT}{\alpha z F} \text{ et } \beta_c = \frac{RT}{(1-\alpha)zF} \quad \text{Eq.1.23}$$

On a dans ce cas :

$$\eta_a = \beta_a \text{Ln}(i_a/i_0) \text{ et } \eta_c = -\beta_c \text{Ln}(i_c/i_0) \quad \text{Eq.1.24}$$

Soit encore pour la branche anodique :

$$\log_{10}(i_a) = \frac{1}{2,3\beta_a}\eta_a + \log_{10}(i_o) \quad \text{Eq.1.25}$$

Et pour la branche cathodique :

$$\log_{10}(i_c) = -\left(\frac{1}{2,3\beta_c}\right)\eta_c + \log_{10}(i_o) \quad \text{Eq.1.26}$$

Les relations *Eq.1.25* et *Eq.1.26* sont les droites de Tafel anodique et cathodique qui décrivent les limites anodique et cathodique de l'équation générale de Butler–Volmer. La représentation $\log_{10}|i|$ en fonction de E est couramment utilisée pour la détermination des paramètres cinétiques i_o , β_a et β_c . L'intersection des droites de Tafel *Eq.1.25* et *Eq.1.26* qui correspond à $|i_a| = |i_c| = |i_o|$ et à des surtensions η_a et η_c nulles ($E = E_{\text{rev}}$) permet en effet, sur une représentation de ce type, une détermination graphique de la valeur de la densité de courant d'échange à l'équilibre. Le type de diagramme $\log_{10}|i|$ en fonction de E est schématisé dans la Figure 1.11 et composé de deux branches :

- Une branche anodique correspondant à la superposition des courants résultant des réactions d'oxydations.
- Une branche cathodique correspondant à la superposition des courants résultant des réactions de réduction.

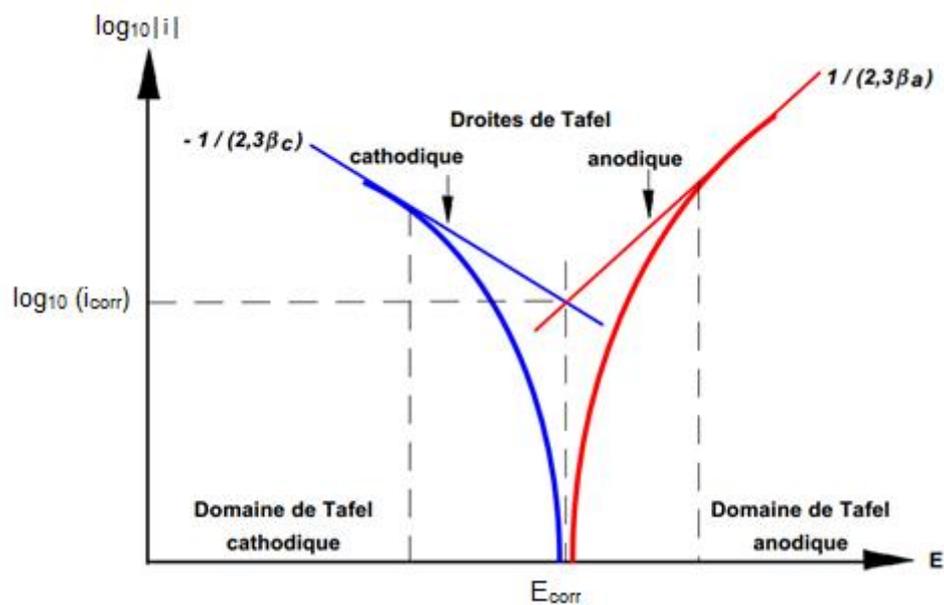


Figure 1.11 : Détermination du courant de corrosion par la méthode d'extrapolation des droites de Tafel

L'intersection des droites anodique et cathodique, extrapolées au potentiel réversible, donne la densité de courant à l'équilibre. Dans le cas d'un système de corrosion, à la place de la densité de courant d'échange i_0 et du potentiel réversible d'électrode E_{rev} on parlera dans ce cas de densité de courant de corrosion i_{corr} et de potentiel de corrosion E_{corr} qui sera tel qu'en l'absence de courant extérieur on aura égalité des valeurs absolues des densité de courants anodique de dissolution et cathodique de réduction. Plus la valeur de i_{corr} est faible, moins l'échantillon se corrode ou mieux le revêtement utilisé joue le rôle de barrière.

Jui-Ming Yeh et al. [8] ont utilisé la technique de polarisation potentiodynamique pour étudier la performance anticorrosion des revêtements hybrides élaborés à partir de PMMA et MEMO (PC) et contenant différents taux en masse du réseau inorganique de SiO_2 (PCT05, PCT10) en comparaison avec le revêtement de PMMA seul. Les courbes obtenues (Figure 1.12) ont montré qu'il y a une augmentation de la capacité protectrice lorsqu'ils ont augmenté la teneur de SiO_2 dans le réseau hybride ; cela a été conclu en constatant une diminution de la densité de courant de corrosion pour les échantillons contenant plus de SiO_2 .

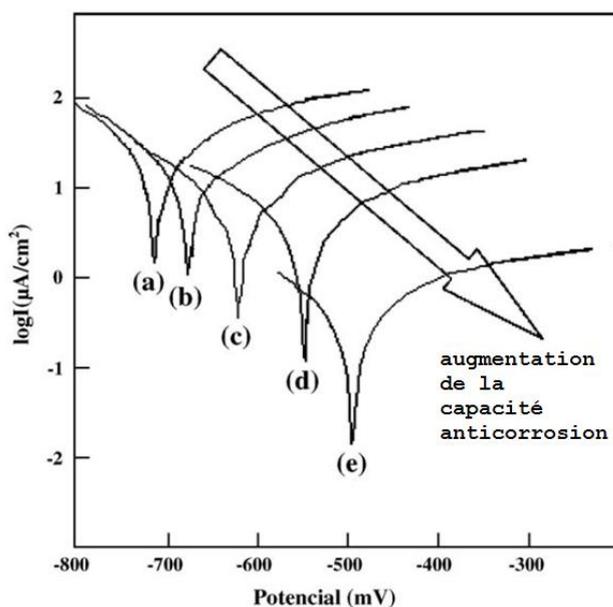


Figure 1.12 : Courbes de polarisation potentiodynamique pour (a) l'acier nu et l'acier revêtu par (b) PMMA pur, (c) PC, (d) PC + 5 % SiO_2 , (e) PC + 10 % SiO_2 (en masse) dans NaCl 5% [8].

Par contre, la technique de polarisation potentiodynamique qui mesure la densité de courant de corrosion n'est significative que quand la corrosion du métal se produit lors des mesures dans le domaine cathodique. Cette méthode est donc inutile dans les cas des revêtements épais permettant de bien protéger le métal contre la corrosion.

I.2.3.2.3. Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE)

La spectroscopie d'impédance électrochimique est la méthode la plus utilisée dans le domaine de la corrosion. Cette méthode permet de séparer les contributions de différents phénomènes chimiques et électrochimiques se déroulant au sein du revêtement et à l'interface entre le revêtement et le métal. Contrairement à la méthode potentiodynamique, qui perturbe fortement le système et corrode l'échantillon (domaine anodique), la SIE est une méthode non destructive.

Cette méthode consiste à imposer au système une perturbation sinusoïdale de faible amplitude : $\Delta E_t = \Delta E \sin \omega t$ avec $\Delta E \equiv$ amplitude du signal sinusoïdal ; ω la pulsation du signal ($\omega = 2\pi f$). Pour conserver une réponse linéaire, l'amplitude de la perturbation sinusoïdale ne doit pas excéder quelques dizaines de millivolts. La perturbation sinusoïdale du potentiel induit un courant sinusoïdal ΔI_t déphasé d'un angle φ par rapport au potentiel : $\Delta I_t = \Delta I \sin(\omega t + \varphi)$.

Les fonctions ΔE_t et ΔI_t peuvent s'exprimer en coordonnées polaires, mais elles s'exprimeront plus facilement en nombres complexes. Dans le plan complexe, on représente un signal sinusoïdal par un vecteur qui correspond à la somme d'un terme réel et d'un terme imaginaire ; ainsi, on a $\Delta E_t = \Delta E_t' + j\Delta E_t''$, $\Delta I_t = \Delta I_t' + j\Delta I_t''$ et $Z = Z' + jZ'' = \Delta E_t / \Delta I_t$ avec $j^2 = -1$. Dans le plan complexe, l'impédance Z se représente par un vecteur caractérisé par un module $|Z|$ et un angle de déphasage φ (Figure 1.13a) avec $|Z| = |\Delta E_t| / |\Delta I_t| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2}$ et $\varphi = \arctg(Z''/Z')$. Chaque point du diagramme correspond à une fréquence donnée du signal d'entrée.

Dans la Figure 1.13b, un tracé dans le plan de Bode permet d'observer les variations de logarithme décimal du module de Z en fonction du logarithme de la fréquence d'une part, le déphasage en fonction du logarithme de la fréquence d'autre part. C'est grâce à ces configurations précises que l'on peut mettre en évidence le nombre d'étapes mises en jeu dans le mécanisme [30].

Il importe donc de bien préciser le rôle des circuits électriques (Figure 1.13c) : ils interviennent comme intermédiaires de calcul destinés à faciliter l'obtention des constantes cinétiques ou la prévision de l'évolution des diagrammes d'impédance. Ces circuits consistent en une succession qui commence toujours par la résistance de solution R_s , des résistances et des capacités associées à des propriétés spécifiques des revêtements ou aux processus de corrosion. Cependant, il est souvent observé que les circuits équivalents contenant seulement des résistances, des capacités et des inductances ne décrivent pas correctement les données expérimentales d'impédance. Dans ces cas, des CPE (constant phase element) sont utilisées à la

place des capacités pour prendre en compte l'hétérogénéité du système et l'aplatissement de la demi-boucle dans le diagramme de Nyquist.

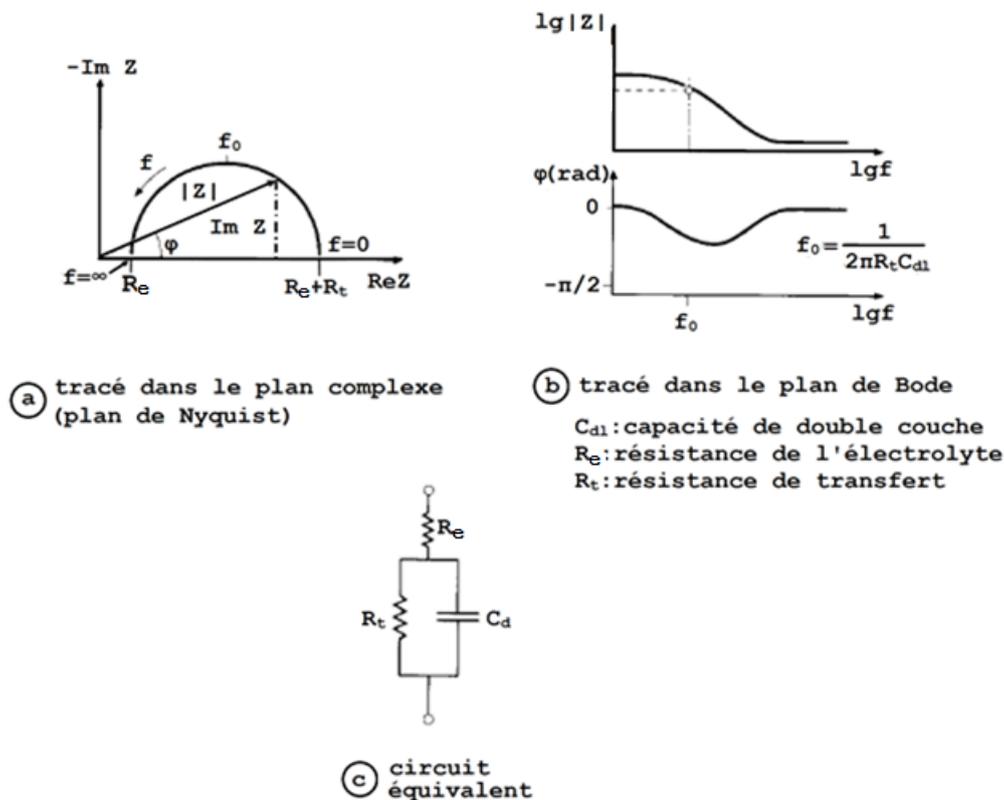


Figure 1.13 : Différentes représentations d'une interface électrochimique en SIE : (a) diagramme de Nyquist, (b) diagramme de Bode et (c) circuit électrique équivalent

L'analyse en fréquence de l'impédance électrochimique permettra de différencier les divers phénomènes élémentaires en fonction de leur fréquence caractéristique (ou constante de temps). Dans le cas d'un échantillon revêtu, les phénomènes rapides (diffusion de l'électrolyte dans les pores du revêtement) sont sollicités dans le domaine des hautes fréquences. Ces phénomènes sont caractérisés par une résistance de revêtement R_{coat} ou résistance des pores R_p et une capacité de revêtement C_{coat} . Les phénomènes plus lents tels que le transfert de charge qui se manifestent à basses fréquences sont représentés par une résistance de transfert de charge R_{ct} et une capacité de double couche C_{dl} (Figure 1.14). En outre, des autres éléments peuvent également contribuer aux circuits électriques équivalents, tels que l'impédance de diffusion de Warburg Z_w et l'inductance L . La diffusion de Warburg est liée à une ligne droite de 45° et attribuée à une diffusion illimitée d'électrolyte sur une surface planaire ; alors que une inductance est liée à une

demi-boucle inverse due à la rugosité de la surface ou à la relaxation des espèces dans la couche d'oxyde.

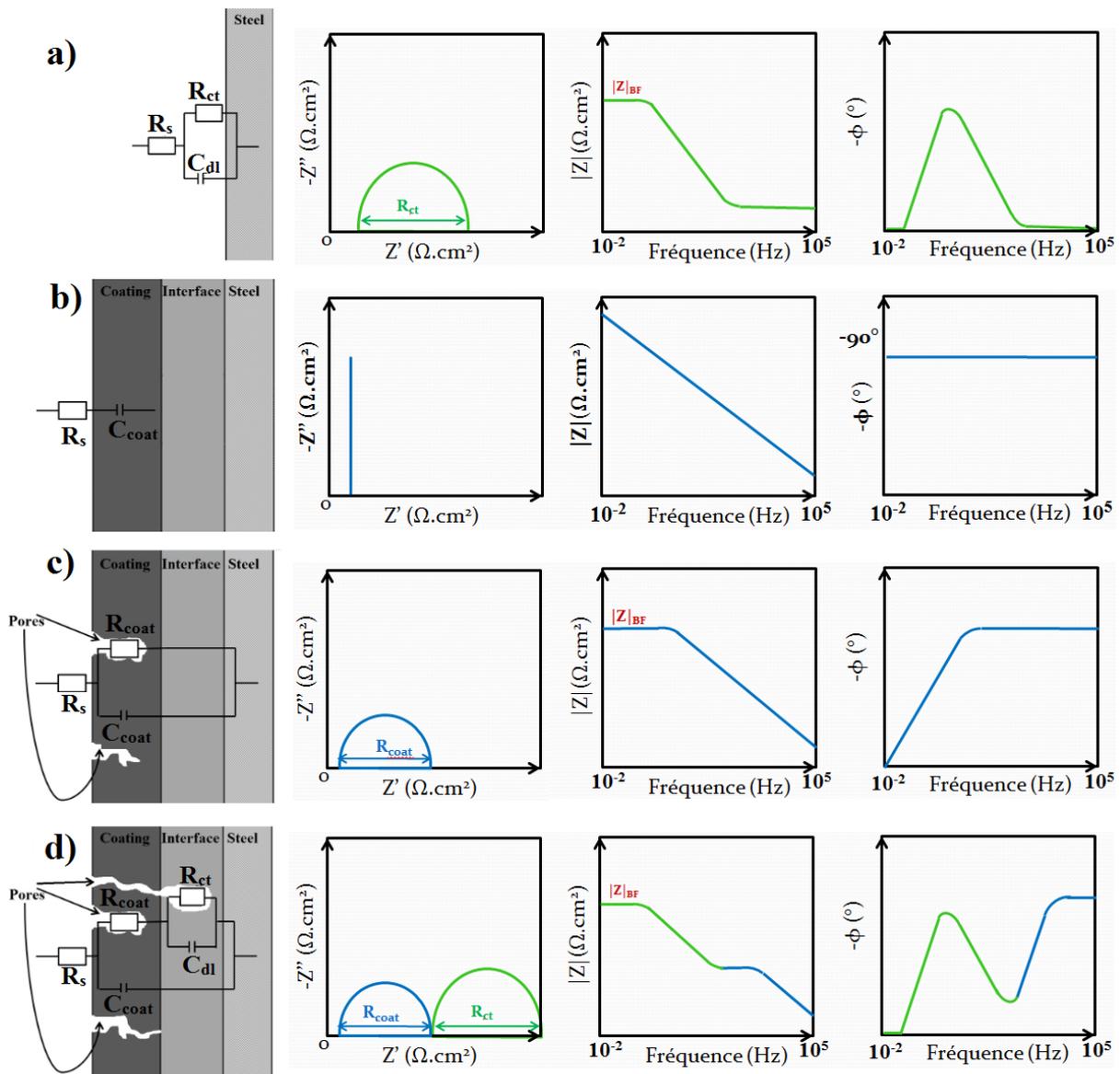


Figure 1.14 : Exemples de circuits équivalents schématisés et résultats de SIE obtenus dans le cas de l'étude de systèmes composés d'un revêtement et d'une couche d'oxyde à l'interface entre le revêtement et le substrat

A titre d'exemple, Varma et al. [31] ont étudié des revêtements de silane « MAPTMS » (3-(triméthoxysilyl) propylméthacrylate), « MAPTMS/Zr/acac » (revêtement MAPTMS contenant ZrO_2 et acétyl acétone), et « MAPTMS/Zr/DABA (revêtement MAPTMS contenant ZrO_2 et l'acide di-aminobenzoïque) par la SIE. Les diagrammes d'impédance obtenus après 1 heure d'immersion dans la solution d'Harrison (0,35% $(NH_4)_2SO_4$ + 0,05% NaCl) pour ces trois revêtements sont

présentés dans la Figure 1.15. Ces diagrammes montrent différents comportements correspondants à différents paramètres quantitatifs en fonction des gammes de fréquences. On observe la résistance du revêtement R_{coat} et la capacité du revêtement C_{coat} pour les deux revêtements MAPTMS contenant le zirconium. Pour le revêtement MAPTMS seul, la résistance de transfert de charge R_{ct} et la capacité de double couche C_{dl} supplémentaires sont observées. La présence de R_{ct} et C_{dl} démontre que le revêtement MAPTMS seul n'est pas capable de résister contre la diffusion d'électrolyte jusqu'à l'interface revêtement/substrat, ce qui entraîne des réactions de corrosion à cette interface. La comparaison de la valeur du module d'impédance à BF (0,01 Hz) $|Z|_{BF}$ qui est approximativement égale à la somme des résistances présentes dans le circuit électrique équivalent (CEE), permet de déduire quel est le meilleur revêtement pour la protection contre la corrosion. Parmi les deux revêtements MAPTMS/Zr/acac et MAPTMS/Zr/DABA qui ne présentent qu'une seule constante de temps à hautes fréquences liée à R_{coat} et C_{coat} , le revêtement MAPTMS/Zr/DABA montre une valeur de $|Z|_{BF}$ la plus élevée. Ce résultat indique que le revêtement avec l'acide di-amino benzoïque est plus performant que celui avec acétyl acétone pour lutter contre la corrosion dans la solution d'Harrison.

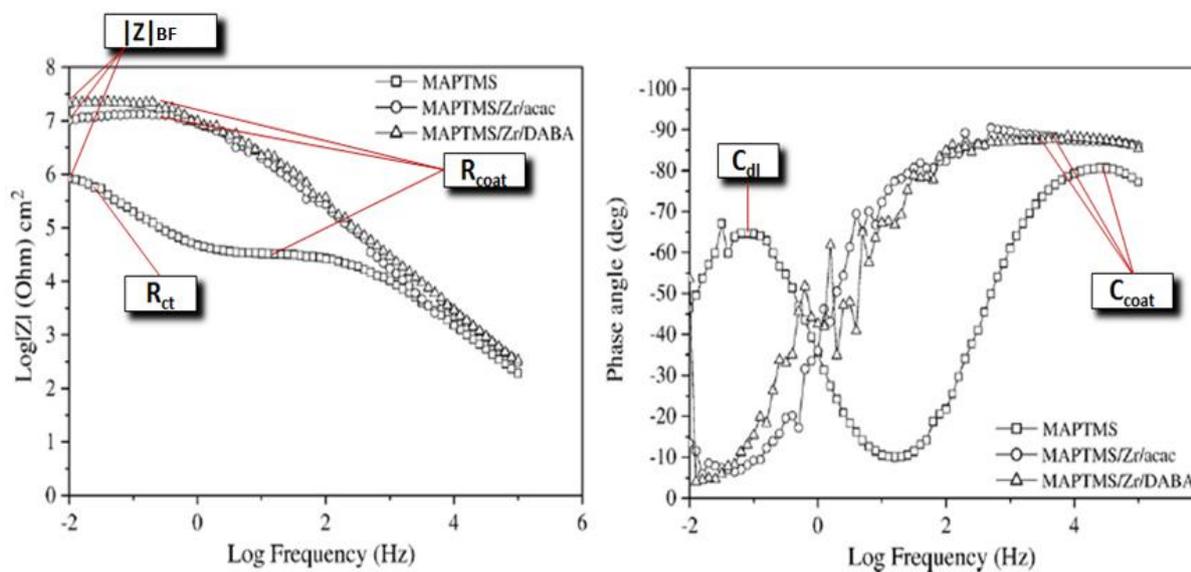


Figure 1.15 : Diagrammes de Bode obtenus pour des revêtements sol-gel après 1 heure d'immersion dans la solution d'Harrison [31]

Sarmento et al. [32] ont étudié des revêtements TEOS/MEMO élaborés avec différents ratios de TEOS/MEMO de 0 (P0), 1 (P1), 2 (P2) par les courbes de polarisation potentiodynamique (Figure 1.16) et puis par SIE (Figure 1.17) dans la solution de NaCl 0.05M.

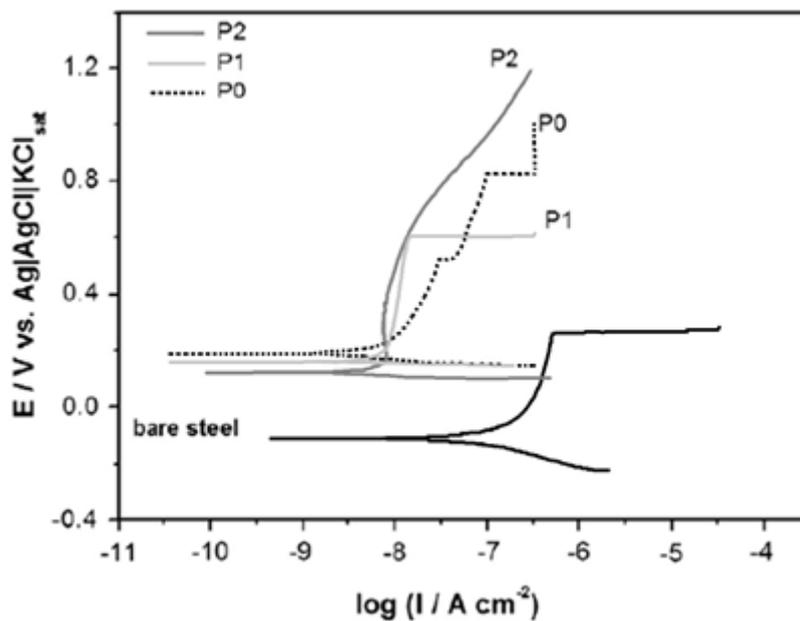


Figure 1.16 : Courbes de polarisation potentiodynamique obtenues après 2 heures d'immersion dans NaCl 0.05 M pour l'acier nu et l'acier revêtu par des revêtements par des revêtements hybrides P0, P1 et P2 [32].

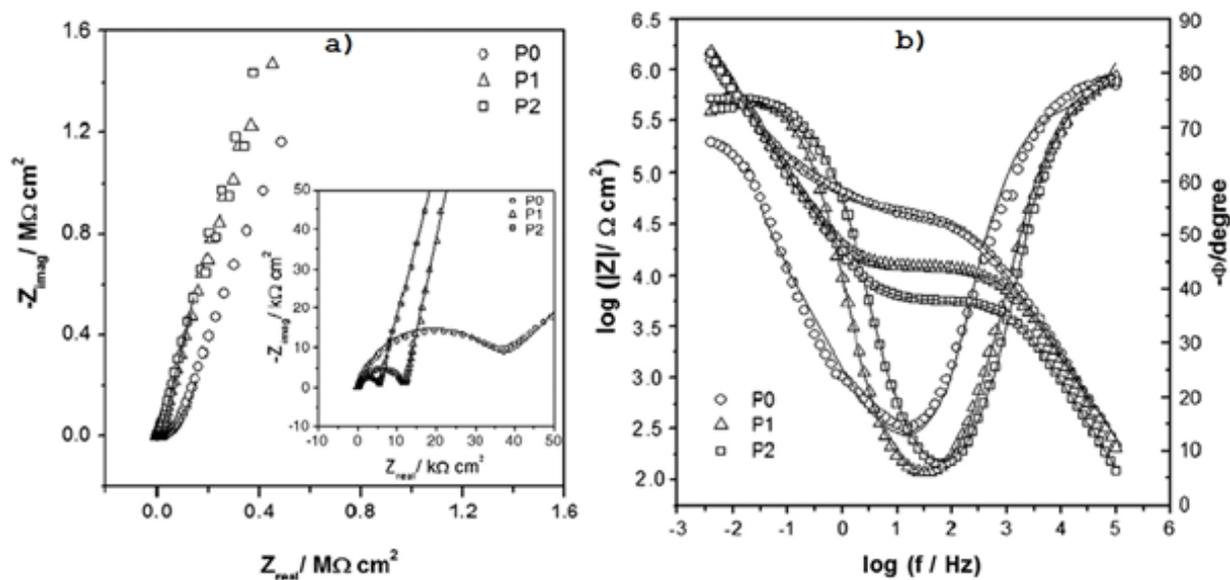


Figure 1.17 : Diagrammes de Nyquist et de Bode obtenus après 24h d'immersion dans NaCl 0.05 M pour l'acier revêtu par des revêtements hybrides P0, P1 et P2 [32]

Les courbes de polarisation potentiodynamique de la Figure 1.16 permettent de déterminer les valeurs du potentiel de corrosion E_{corr} d'environ $-0,11$; $+0,12$; $+0,16$ et

+0,19V/Ag/AgCl respectivement pour l'acier nu, P2, P1 et P0. Malgré les valeurs d' E_{corr} élevées, les échantillons P0 et P1 présentent, de la même manière que l'acier nu, les caractéristiques d'une couche de passivation et de la rupture de cette couche accompagnée d'une augmentation de la densité de courant de corrosion I_{corr} . Le potentiel typique par référence au Ag/AgCl pour cette rupture est à environ +0,61 V pour P1, +0,52 V et +0,83 V pour P0 et +0,26 V pour l'acier nu. La courbe de l'échantillon de P2 ne montre pas ces caractéristiques même si le potentiel augmente jusqu'à +1,2 V. La densité de courant de corrosion mesurée pour les échantillons augmente en ordre $P2 < P1 < P0 \ll$ acier nu. Cette constatation indique une diminution de vitesse de corrosion pour les échantillons revêtus en comparaison avec l'acier nu. Parmi ceux-ci, une meilleure protection est observée pour l'échantillon P2 grâce à la présence plus importante du réseau SiO_2 dans la structure.

Dans la Figure 1.17, en fonction des gammes de fréquence, les auteurs ont indiqué plusieurs paramètres quantitatifs, tels qu'une résistance de solution R_s et une résistance de film R_{coat} à hautes fréquences (HF, environ 100 kHz) ainsi qu'une résistance de transfert de charge R_{ct} à basses fréquences (BF). Ces paramètres peuvent être comparés graphiquement, mais dans ce cas, ils ont été obtenus par ajustement à l'aide de circuits électriques équivalents (CEE). Il a été montré par les courbes potentiodynamiques que l'échantillon P2 possède une meilleure performance anticorrosion avec la densité de courant de corrosion I_{corr} la plus faible. Par contre comme on peut observer sur le diagramme de Nyquist (Figure 1.17a), la demi-boucle à HF correspondant à l'effet barrière du film diminue dans l'ordre $P0 > P1 > P2$, selon l'augmentation du réseau inorganique dans la structure. Alors que d'après les résultats obtenus par les CEE, la résistance R_{ct} à BF et le module d'impédance $|Z|_{\text{BF}}$ sont les plus élevées pour l'échantillon P2 qui indique les meilleures propriétés anticorrosion pour ce revêtement. Un test parallèle dans une chambre dont l'humidité est de 96% à 55°C a montré une dégradation plus rapide de l'échantillon P0 par rapport aux autres échantillons P1 et P2. Ce résultat est en accord avec la valeur d' I_{corr} la plus élevée et de $|Z|_{\text{BF}}$ la plus faible de cet échantillon mais en discordance avec sa valeur de résistance du film R_{coat} la plus grande.

Le module d'impédance à basse fréquence ($|Z|_{\text{BF}}$) et la densité de courant de corrosion sont donc les paramètres les plus importants pour comparer les propriétés anticorrosion des revêtements hybrides.

I.2.3.3. Influence des paramètres expérimentaux

Plusieurs paramètres sont impliqués dans la technique sol-gel avec des influences importantes sur les propriétés texturales et structurales du matériau à synthétiser. Le processus est fondamentalement affecté par les conditions de la réaction initiale (précurseurs, catalyseurs, température, rapport molaire [H₂O/Alcoxyde], solvants) et par les conditions de vieillissement et séchage.

I.2.3.3.1. Effet de la température

La température est le premier paramètre à considérer, qui intervient dans toute réaction chimique. Elle influe sur la vitesse des réactions d'hydrolyse et de condensation lors de la préparation du sol et de la gélification ; plus elle est élevée, plus les réactions sont rapides.

I.2.3.3.2. Effet des précurseurs

Le précurseur est le composé central de la formulation et est également celui qui dicte les propriétés du revêtement réalisé. Le choix d'un ou plusieurs précurseurs se fait en fonction du type de réseaux d'oxydes que l'on veut élaborer.

Parmi les oxydes, l'oxyde de zirconium ZrO₂ possède un coefficient d'expansion très proche de celui de plusieurs métaux ; cela permet de réduire la formation des fissures au cours du traitement à température élevée [33–35]. L'oxyde de zirconium montre également une très bonne stabilité chimique, une bonne dureté ainsi qu'une barrière protectrice contre l'environnement agressif [36]. L'oxyde d'aluminium Al₂O₃ est un isolant très connu grâce à sa conductivité très faible pour la transmission des électrons ; il est donc idéal pour la formation des revêtements de protection [37]. TiO₂ est également un matériau qui a une excellente stabilité chimique, une bonne résistance à la chaleur et une conductivité électronique faible. Ces propriétés font du TiO₂ un matériau anticorrosion excellent. En revanche, le film de TiO₂ pur est généralement utilisé comme catalyseur dans la chimie, très peu de films de TiO₂ sont étudiés comme revêtement sur les aciers au carbone [38]. L'oxyde de cérium CeO₂ est dans une situation similaire que TiO₂. En effet, CeO₂ est plus utilisé dans les revêtements sol-gel hybrides comme pigment inhibiteur de corrosion que comme couche de protection [39].

En raison de la faible acidité de Lewis et l'électronégativité élevée, l'alcoxyde de silicium est beaucoup moins réactif avec l'eau que les autres alcoxydes [40]. Par contre, l'alcoxysilane est le plus souvent utilisé pour synthétiser des matériaux sol-gel grâce à sa propriété hydrophile qui

permet d'éviter la séparation de phase et donc de mener à une grande homogénéité [41]. Ayant une bonne résistance chimique et thermique, les revêtements sol-gel d'oxyde de silicium peuvent améliorer la résistance contre la corrosion à différentes températures [39, 42, 43].

I.2.3.3.3. Effet des catalyseurs et du pH

Les réactions d'hydrolyse et de condensation des alcoxydes sont énormément influencées par la présence de catalyseurs acides ou basiques [19, 44–50]. En effet, les ions H_3O^+ et OH^- n'ont pas la même influence sur les deux types de réactions. Dans le cas de la catalyse acide, les groupements d'alcoxyde, par exemple du tétraéthoxysilane (TEOS) sont rapidement protonés et la densité électronique du centre métallique est diminuée ce qui le rend plus électrophile. Par conséquent, ce dernier est apte à subir une attaque nucléophile par l'eau entraînant le départ d'alcool. Au niveau cinétique, le transfert de proton entre le groupe entrant et le groupe partant n'est plus nécessaire (Figure 1.18) [51, 52]. Le proton de l'espèce intermédiaire peut être capté par une autre molécule d'eau. Dans l'étape de condensation, l'oxygène du groupement Si–OH attaque l'atome de silicium de $[\text{Si}-\text{OH}_2]^+$ protoné et entraîne le départ de H_3O^+ , ce qui conduit à une liaison Si–O–Si (Figure 1.18) [40, 53]. Le nucléophile attaque préférentiellement le silicium le plus électropositif rattaché à un silanol à caractère plus basique, or le caractère électropositif du silicium augmente quand les autres groupements terminaux ne sont pas condensés [14, 40, 52]. La condensation se produit donc préférentiellement entre les fonctions silanol attachées aux groupements terminaux les moins condensés. Par conséquent, il en résulte un réseau longitudinal ou ramifié (Figure 1.20).

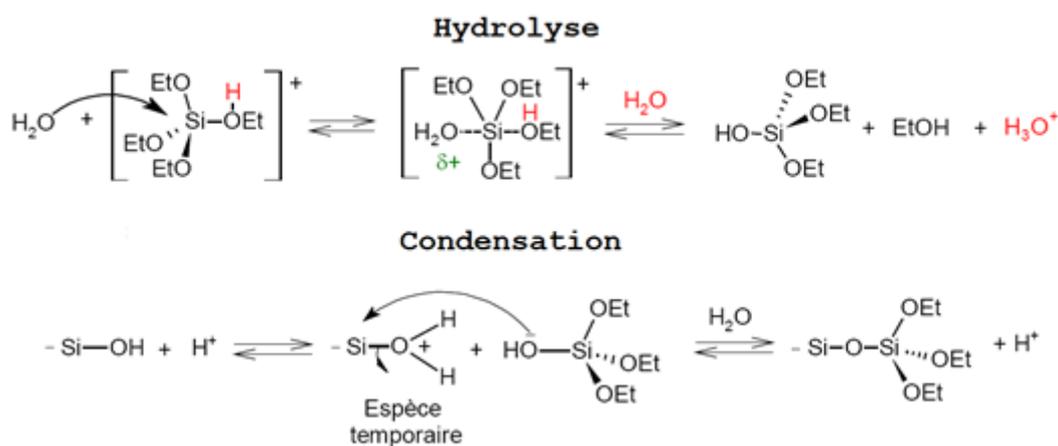


Figure 1.18 : Mécanisme des réactions d'hydrolyse et de condensation par catalyse acide des alcoxydes métalliques [51]

Dans le cas du catalyseur basique, l'eau et les espèces silanol Si-OH sont moins nucléophiles que l'anion OH⁻ et le silanol déprotoné (SiO⁻), ces derniers peuvent donc attaquer plus rapidement l'atome de silicium. Les réactions d'hydrolyse et de condensation ont lieu de façon facile et concomitante (Figure 1.19) [54, 55]. A l'inverse du cas avec catalyseur acide, la condensation se produit préférentiellement entre les espèces fortement condensées, ce qui conduit à une forme sphérique (Figure 1.20).

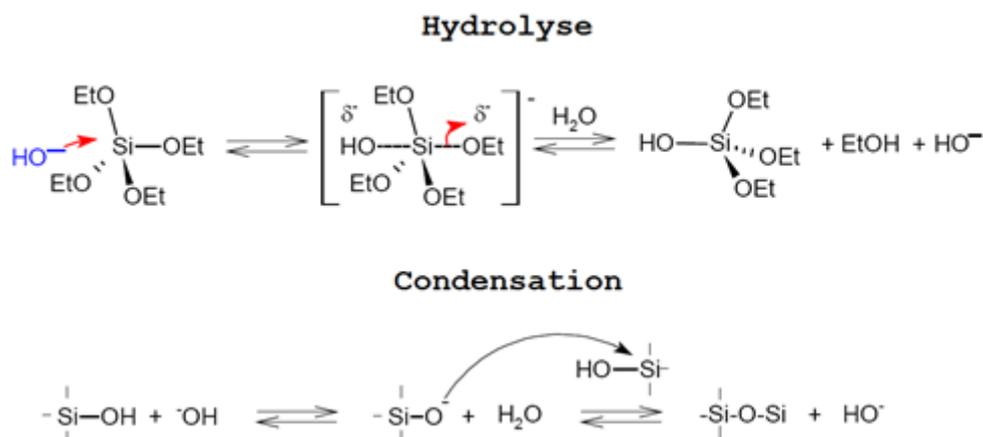


Figure 1.19 : Mécanisme des réactions d'hydrolyse et de condensation par catalyse basique des alcoxydes métalliques [51]

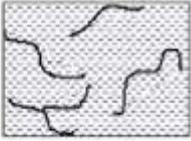
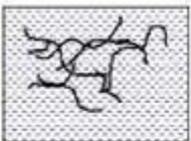
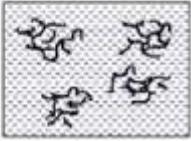
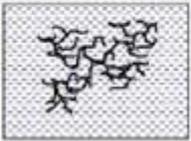
	Sol	Formation du gel	Gel
Solution acide			
Solution basique			

Figure 1.20: Différents assemblages possibles des amas polymériques suivant le type de catalyse [17]

L'influence des catalyseurs basique et acide sur la structure du film a été, en effet, observée par Xiao et al. [56]. Dans ces études, des films minces de SiO₂ par voie sol-gel à base de TEOS en catalyse de NH₃.H₂O ou HCl sont préparés et observés par MEB (Figure 1.21a). Les images obtenues ont montré que la surface du film en catalyse basique est rugueuse avec une

grande quantité de particules et de grappes qui donnent une porosité importante au film. Alors que la surface du film en catalyse acide est dense et lisse avec des particules de petite taille. Un schéma de la formation du réseau sous effets de catalyse acide ou basique est également proposé dans la Figure 1.21b.

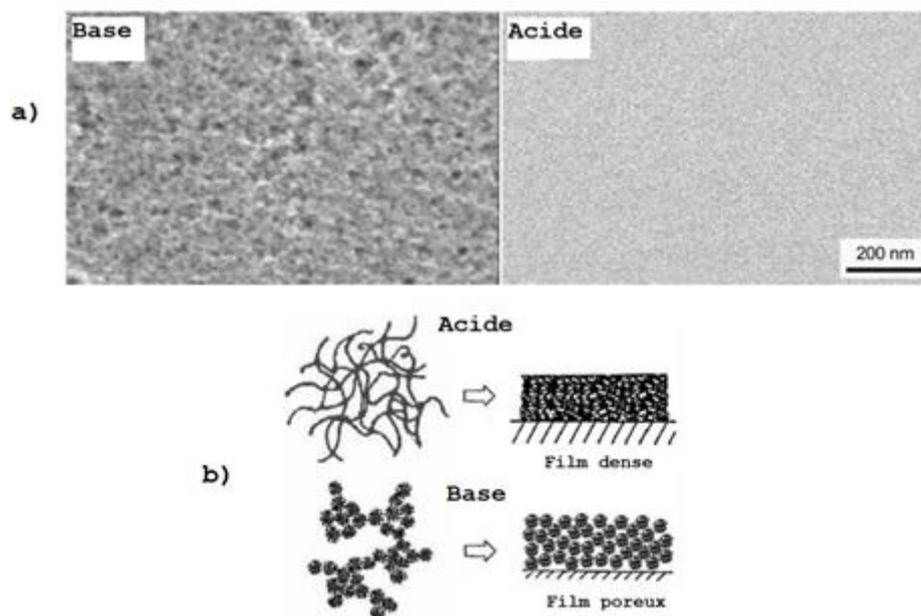


Figure 1.21 : Images MEB de la surface (a) et schéma du réseau formé des films de SiO_2 obtenus par voie sol-gel avec catalyseur basique ou acide (b) [56]

La nature chimique du catalyseur peut également avoir une influence sur la gélification (hydrolyse et condensation) et la structure du matériau sol-gel [26–28, 44, 57–60]. Une étude de l'effet de différents catalyseurs (HCl , H_2SO_4 , HNO_3 , CH_3COOH , HF et NH_4OH) de même concentration sur le temps de gélification du TEOS a été effectuée par Pope et al. [45] et présentée dans le Tableau 1.3.

Trois groupes de catalyseurs peuvent être distingués en fonction du temps de gélification obtenu par la catalyse. Le premier contient les acides HCl , HNO_3 , H_2SO_4 et la base NH_4OH avec lesquels le temps de gélification se réduit à environ 100 heures au lieu de 1000 heures sans présence de la catalyse. Cela confirme l'accélération des réactions d'hydrolyse et de condensation par la concentration en ion hydronium (H_3O^+) ou hydroxyle (OH^-) selon les mécanismes précédemment décrits. Le deuxième phénomène est observé avec la catalyse acide HF pour un temps de gélification très rapide (12 heures). Ce phénomène est expliqué par le fait que le rayon ionique de l'anion fluorure F^- est plus petit que celui du groupe hydroxyle, ce qui permet une attaque nucléophile plus rapide de F^- sur l'atome de silicium du précurseur inorganique. Tandis

que les autres anions tels que Cl^- , SO_4^{2-} et NO_3^- sont tous plus grands que l'anion OH^- , donc moins efficaces en catalyse par attaque nucléophile. Un troisième phénomène est observé pour CH_3COOH . Cet acide permet de réduire plus significativement le temps de gélification en comparaison avec les autres catalyseurs dans le groupe 1 (72 heures par rapport à 100 heures) même si le pH initial du sol avec CH_3COOH est plus élevé (3,7 par rapport à 0,05). Les groupements acétyle réagissent par substitution anionique avec le précurseur inorganique lors de l'hydrolyse, ce qui peut accélérer la réaction d'hydrolyse.

Tableau 1.3 : Temps de gélification d'une solution de TEOS en fonction du catalyseur (à concentration constante) [45]

Catalyseur	Mole d'acide ou de base par mole de TEOS	pH initial	Temps de gel (heures)
HF	0,05	1,90	12
HCl	0,05	< 0,05	92
HNO_3	0,05	< 0,05	100
H_2SO_4	0,05	< 0,05	106
CH_3COOH	0,05	3,70	72
NH_4OH	0,05	9,95	107
Sans catalyseur	—	5,00	1000

Fardad [46] a également reporté dans ses travaux l'influence de la nature de différents catalyseurs de même concentration (0,1 M dans l'eau) sur la structure (porosité, qualité optique, épaisseur) des films sol-gel. Ces films sont préparés à partir de TEOS, éthanol et eau (rapport molaire TEOS : EtOH : H_2O = 1 : 2 : 2) et en présence d'une catalyse acide (HF, CH_3COOH , $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$, HCl, H_2SO_4 , H_3PO_4 ou HNO_3). Le séchage des films est effectué à une température entre 100°C–1000°C. L'évolution de l'épaisseur du film en fonction de la température de séchage est présentée dans la Figure 1.22a et la porosité du film en fonction du diamètre d'adsorbat sur la surface des films est reportée dans la Figure 1.22b. Parmi les catalyseurs acides utilisés, trois comportements différents étaient observés. Le premier appartient à CH_3COOH dont l'utilisation lors de la préparation de la solution peut conduire à une précipitation des particules dans la solution ; le revêtement résultant de cette solution n'est donc pas adhérent au substrat de verre. Le même résultat est obtenu pour HF même si la précipitation est absente. Le deuxième comportement appartient aux acides HCl, HNO_3 et $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$, leur utilisation rend le film sol-gel

plus épais et plus poreux. Le troisième comportement est lié aux acides H_2SO_4 et H_3PO_4 avec lesquels l'épaisseur et la porosité du film sol-gel sont plus faibles.

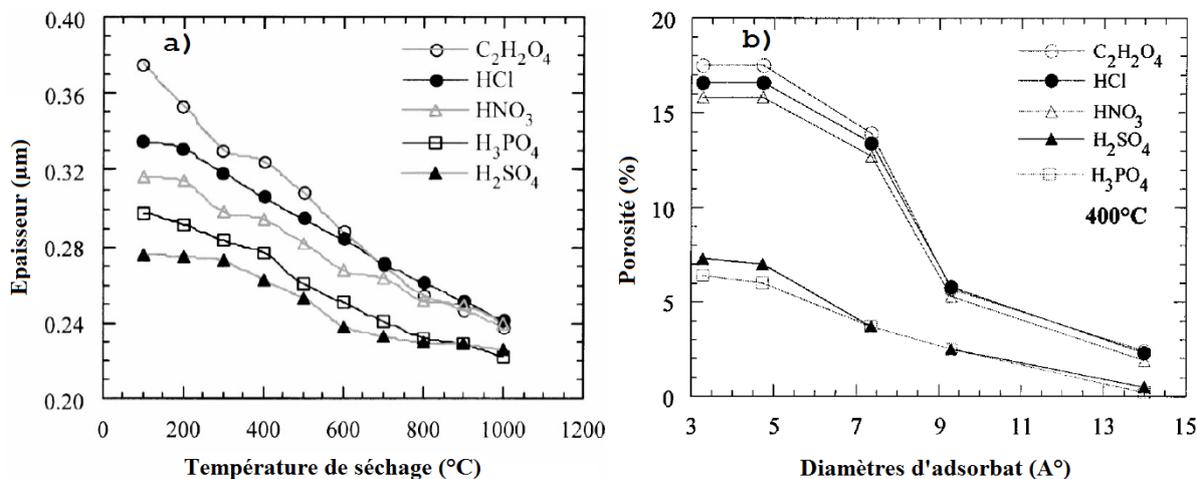


Figure 1.22 : (a) Épaisseur des films sol-gel en fonction de la température de séchage et (b) porosité en fonction du diamètre d'adsorbat [46]

En plus de la nature des catalyseurs acide ou basique, le pH est également un facteur important qui influe énormément sur l'hydrolyse, la condensation, la gélification et les propriétés du gel obtenu [19, 46, 57, 61–65]. Dans le cas d'une catalyse acide, la vitesse de la réaction d'hydrolyse est gouvernée par la protonation des groupements alcoxyde par l'hydronium, donc par la concentration de H_3O^+ dans la solution. Plus le pH est faible, plus la réaction d'hydrolyse se produit rapidement. Alors que dans le cas d'une catalyse basique, la vitesse de l'hydrolyse dépend de la concentration des groupements hydroxyle dans la solution [45]. La Figure 1.23 représente l'évolution de la vitesse des réactions d'hydrolyse et de condensation en fonction du pH de la solution. Elle montre que la réaction d'hydrolyse est rapide à pH très acide ou basique, tandis que la réaction de condensation est la plus rapide à pH neutre.

La microstructure de l'oxyde du métal obtenu par le procédé sol-gel dépend des réactions d'hydrolyse et de condensation qui peuvent généralement être maîtrisées par le pH de la solution. Sous des conditions acides, le cation H_3O^+ , attiré par l'oxygène, facilite la substitution des groupes OR et donc l'hydrolyse ; tandis qu'avec les catalyseurs basiques, l'anion OH^- est attiré par le métal M électro-négatif et privilégie la formation de liaison M–O–M par condensation [48]. Une catalyse acide conduit donc à la formation de fibres longitudinales et une augmentation de la condensation générée par une catalyse basique mène à des amas, caractérisés par une forme sphérique.

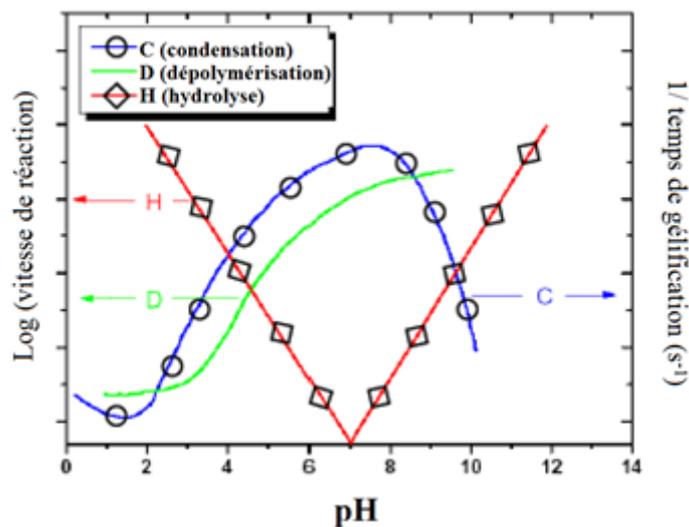


Figure 1.23 : Evolution de la vitesse de l'hydrolyse, de la condensation et de la dépolymérisation en fonction de pH [44]

Dans le cas de la silice, l'influence du pH sur sa morphologie (en gel polymérique ou en gel colloïdal avec différentes tailles de particules) est schématisée comme indiqué dans la Figure 1.24 selon Iler et al. [53, 66].

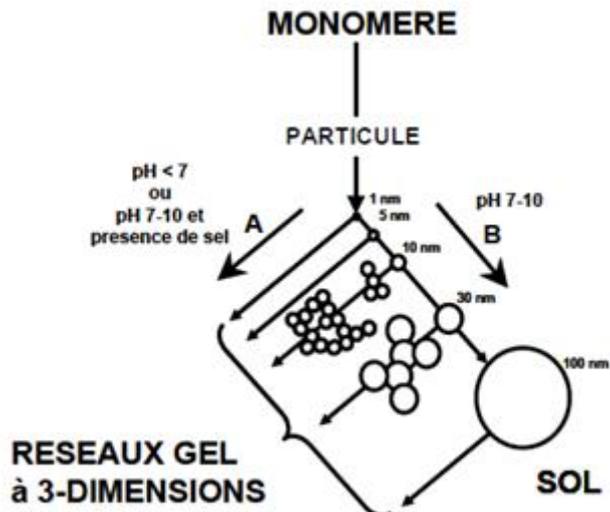


Figure 1.24 : Mode de polymérisation en fonction du pH, phénomène d'agrégation (A) et croissance des particules (B) pour la silice selon Iler [53, 66]

I.2.3.3.4. Effet du rapport molaire [Alcoxyde/eau]

Un autre paramètre qui joue un rôle important sur la cinétique de réaction et sur la morphologie finale du matériau est le rapport molaire (R) entre le précurseur alcoxyde et l'eau. R est défini par l'équation :

$$R = \frac{[H_2O]}{[Alcoxyde]} \quad \text{Eq.1.27}$$

Il a été montré qu'une augmentation de la teneur d'eau entraîne un accroissement de la vitesse de l'hydrolyse et de la condensation [40, 50, 67]. Lorsqu'un précurseur du type de $Si(OR)_4$ est impliqué, il est préférable d'ajouter une quantité d'eau pour avoir au moins $R = 4$ [50]. La Figure 1.25 représente l'évolution du temps de gélification du TEOS en fonction du rapport molaire $[H_2O]/[TEOS]$ sous catalyse acide et en présence de différentes quantités d'éthanol (EtOH). Ces courbes montrent que le temps de gélification diminue jusqu'à un minimum à $4 < R < 6$ avant de remonter lors qu'il y a plus d' H_2O ajouté [17].

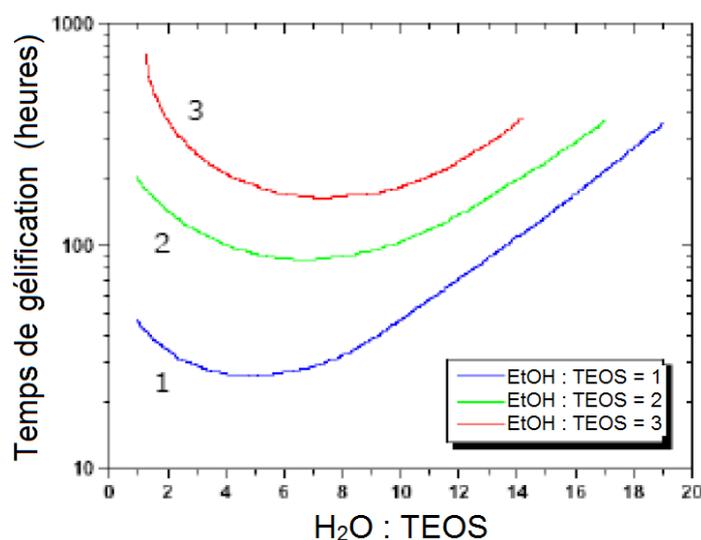


Figure 1.25 : Influence de l'eau et de l'éthanol sur la vitesse de gélification d'une solution de TEOS sous catalyseur acide [17].

Par ailleurs, la quantité d'eau dans la solution affecte également la structure du matériau sol-gel. Quand $R < 1$, un réseau infini est rarement obtenu puisque la gélification et la précipitation ne peuvent pas avoir lieu tant que l'hydrolyse reste limitée. Quand $1 < R < n$ (n est le nombre des groupements alcoxyde dans le précurseur), un réseau de polymère linéaire avec plus de structure ouverte est formé à cause d'une hydrolyse incomplète [67] ; tandis que quand le rapport molaire $R \geq n$, on a la formation de polymères bien réticulés et ramifiés [40].

I.2.3.3.5. Effet des solvants et de leur concentration dans le sol

Les solvants sont employés afin de rendre le système contenant l'eau « polaire » et le précurseur d'alcoxyde « non-polaire », compatible lors de la formation du sol, et afin d'atteindre une viscosité adaptée lors de l'application. Artaki et al. [17, 68] ont étudié l'influence de différents types de solvants utilisés sur les vitesses de gélification du TEOS et la nature des particules obtenues à pH 6. Les solvants utilisés sont classifiés en trois types:

- les solvants protiques et polaires (méthanol, formamide),
- les solvants aprotiques et polaires (diméthylformamide, acétonitrile),
- les solvants aprotiques et apolaires (dioxane),

Les résultats obtenus sur le temps de gélification du TEOS à température ambiante en fonction du solvant utilisé sont collectés dans le Tableau 1.4.

Tableau 1.4 : Temps de gélification du TEOS à température ambiante et à un pH de 6 en fonction du solvant utilisé [68]

Solvant	Type	Temps de gel (h)
Méthanol	Polaire-protique	8
Formamide	Polaire-protique	6
Diméthylformamide	Polaire-aprotique	28
Acétonitrile	Polaire-aprotique	23
Dioxane	Apolaire-aprotique	41

Il a été montré que la vitesse de gélification devient plus élevée avec la présence des solvants polaires et protiques (méthanol et formamide). Par ailleurs, Artaki et al. ont également montré que les solvants affectent la morphologie des réseaux créés. Les solvants polaires donnent des structures plus linéaires et les solvants apolaires donnent des structures plus denses et sphériques.

Metroke et al. [69] ont étudié les effets de différents solvants utilisés lors de la dilution du sol hybride (Ormosil) sur l'épaisseur et sur la structure du film sol-gel. Les solvants étudiés sont les solvants non-polaires (hexane, heptane), polaire-aprotique (acétone, méthyle éthylcétone : MEK), alcool primaire polaire (méthanol, éthanol, isopropanol, 2-méthoxyéthanol, 2-éthoxyéthanol, 2-méthyl-1-butanol, 3-méthyl-1-butanol) et alcools secondaires et tertiaires polaires (1-méthoxy-2-propanol, t-amyl alcool). Il a été montré que lorsque la concentration du solvant augmente, l'épaisseur du film diminue pour les solvants d'alcool polaires et augmente

dans le cas des solvants non-polaires. Metroke et al. ont expliqué ces effets par le fait que la vitesse d'évaporation très élevée des solvants non-polaires peut entraîner une gélification rapide. A l'inverse, l'évaporation plus lente dans le cas des solvants polaires est favorable à une gélification lente, permettant à la solution de s'écouler sur toute la longueur du substrat et résultant en un film plus mince.

Une analyse infrarouge sur les films obtenus avec différents solvants à la concentration de 28,5 vol% (Figure 1.26) et 66,5 vol% (Figure 1.27) a été effectuée. Une bande intense de Si-OH non-condensée est détectée dans la région de 600–640 cm^{-1} pour les films obtenus avec les solvants non-polaires, aprotiques et d'alcools primaires à la concentration volumique de 28,5% (Figure 1.26a). Pour la concentration de 66,5%, le signal de la bande Si-OH n'est présent que sur les spectres des solvants non-polaires et aprotiques et pas sur les spectres des solvants d'alcool primaire (Figure 1.27b). Pour les solvants d'alcool secondaire et tertiaire, la bande Si-OH est très peu présente pour le cas à 28,5% et quasiment absente pour le cas à 66,5%. De plus, à 66,5 %, dans les spectres des alcools secondaires et tertiaires, on observe une apparition du pic de Si-O-C à environ 1100 cm^{-1} et une diminution du pic de Si-O-Si à 1180 cm^{-1} , c'est-à-dire que le réseau de SiO_2 est interrompu lorsque la concentration des solvants d'alcool secondaire et tertiaire augmente dans le sol. Cela est expliqué par la ré-estérification entre les groupes de silanol et d'alcool. Par ailleurs, la concentration importante des solvants dans le sol n'est pas recommandée parce que plus la teneur en solvant augmente dans la solution du sol, plus les molécules aptes à se lier sont éloignées les unes des autres, ce qui retarde les réactions de polymérisation.

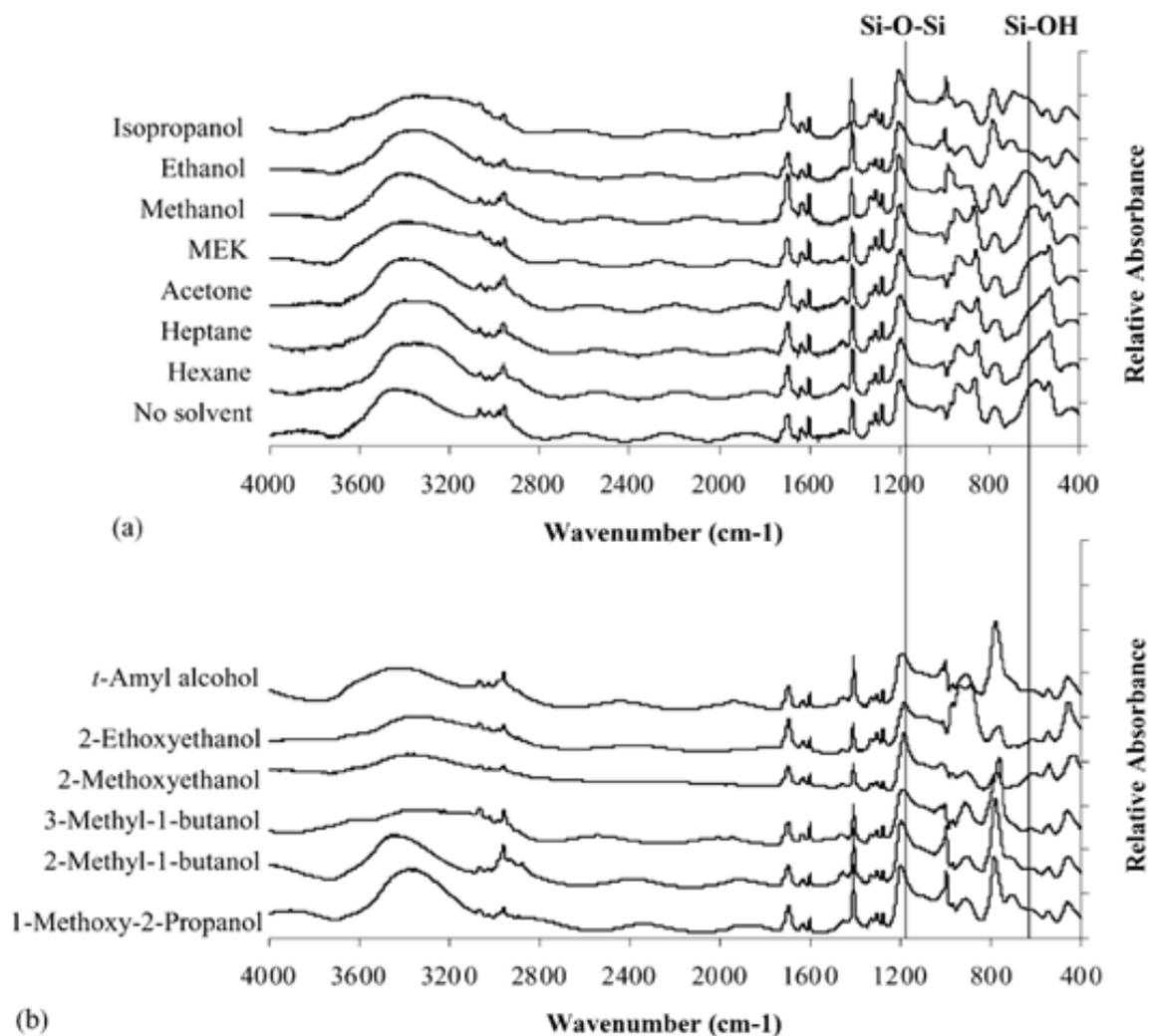


Figure 1.26 : Spectres infrarouge pour les films obtenus en utilisant a) 28,5 vol% de solvants non-polaires, aprotiques ou d'alcool primaire ; b) 28,5 vol% de solvants d'alcool secondaire et tertiaire [69]

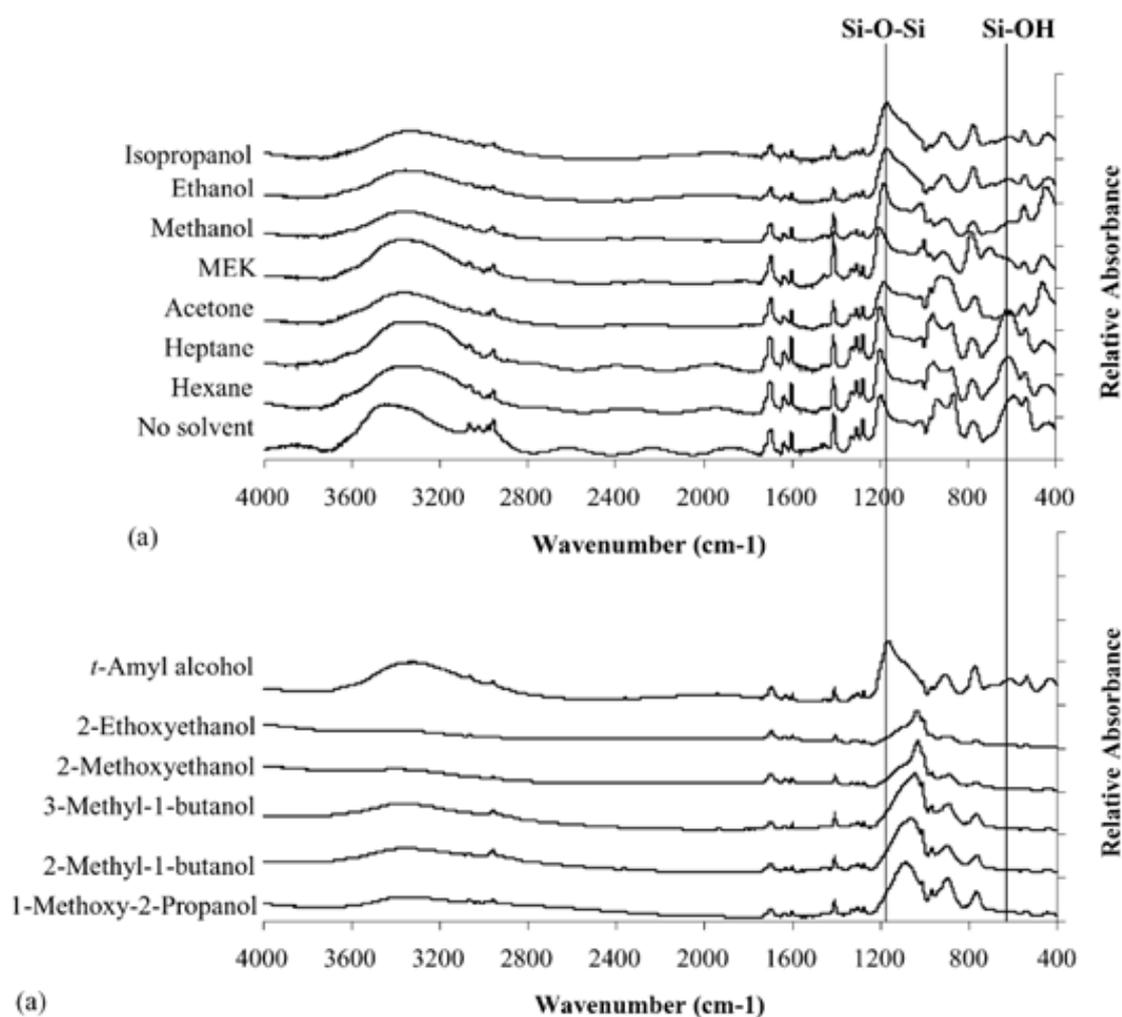


Figure 1.27 : Spectres infrarouge pour les films obtenus en utilisant a) 66,5 vol% de solvants non-polaires, aprotiques ou d'alcool primaire ; b) 66,5 vol% de solvants d'alcool secondaire et tertiaire [69]

En conclusion, il a été montré que l'obtention d'un réseau réticulé nécessite une concentration de solvant élevée dans le cas des solvants aprotiques et une faible concentration dans le cas des solvants alcooliques.

1.2.3.3.6. Effet du vieillissement et du séchage.

Après l'étape de gélification, les réactions se poursuivent et, dans certains cas, s'étendent sur plusieurs mois. A l'état du gel, on trouve encore des monomères, oligomères et des macromolécules qui continuent à réagir, contribuant au durcissement du gel. L'ensemble de ce processus d'évolution du gel au cours du temps est appelé vieillissement [70].

Sous les conditions atmosphériques, le séchage implique la perte de l'eau, de l'alcool et des autres composés volatiles en même temps que le gel se solidifie [71]. Un séchage inhomogène

entraîne des contraintes importantes dans les gels et peut causer des fléchissements dans le matériau sol-gel, accompagnés de craquelures dans les cas les plus critiques. Afin d'obtenir des films sol-gel exempts de fissures, il est nécessaire de contrôler soigneusement la vitesse de séchage.

Puisque les réactions d'hydrolyse et de condensation ne sont pas complètes après la formation du gel, un séchage à des températures relativement élevées (100–500°C) doit être effectué afin d'accélérer la gélification en éliminant les espèces organiques et en formant des liaisons covalentes Si–O–Si. Cependant, il a été montré que l'augmentation de la température du traitement thermique implique une augmentation de la porosité, due à la perte des composants organiques [72].

1.2.4. Fonctions chimiques

Comme nous avons précédemment discuté, l'utilisation des précurseurs contenant des liaisons non-hydrolysables permet au réseau organique de se lier directement au réseau inorganique dans la structure et aux revêtements sol-gel hybrides de posséder des bonnes propriétés combinées des deux fonctions organiques et inorganiques. Ces propriétés dépendent donc du type de fonctions chimiques participant au réseau hybride. Le choix de ces fonctions lors de l'élaboration du revêtement sol-gel hybride est donc très important.

1.2.4.1. Groupement méthacrylate

La nature de la fonction organique aura un impact direct sur les propriétés du réseau. En effet, une fonction de type phényle augmentera l'hydrophobie du revêtement [73–76] ; d'un autre côté, l'utilisation de bi-silane comme le bis-[3-(triéthoxysilyl)propyl] tétrasulfide (BTSTS) ajoutera des degrés de liberté entre les chaînes siloxanes apportant ainsi plus d'élasticité au réseau gélifié [77].

Il existe également des fonctions organiques qui peuvent participer à des réactions de polymérisation afin de lier les chaînes siloxanes entre elles, telles que la fonction époxyde dans le 3-glycidoxypropyl triméthoxysilane (GPTMS), la fonction méthacrylate dans le 3-méthacryloxypropyl triméthoxysilane (MEMO) et la fonction vinyle dans le vinyle triméthoxysilane (VTMS). Ces fonctions peuvent respectivement former des réseaux organiques de type poly-époxy, poly-méthacrylate ou poly-vinyle (Figure 1.28) [78–81]. Il s'ensuit que la

surface de ces revêtements est exempte de fissures comme on peut le constater sur la Figure 1.29 qui illustre un exemple de la comparaison entre la surface du revêtement inorganique TEOS et celle du revêtement hybride TEOS/MEMO.

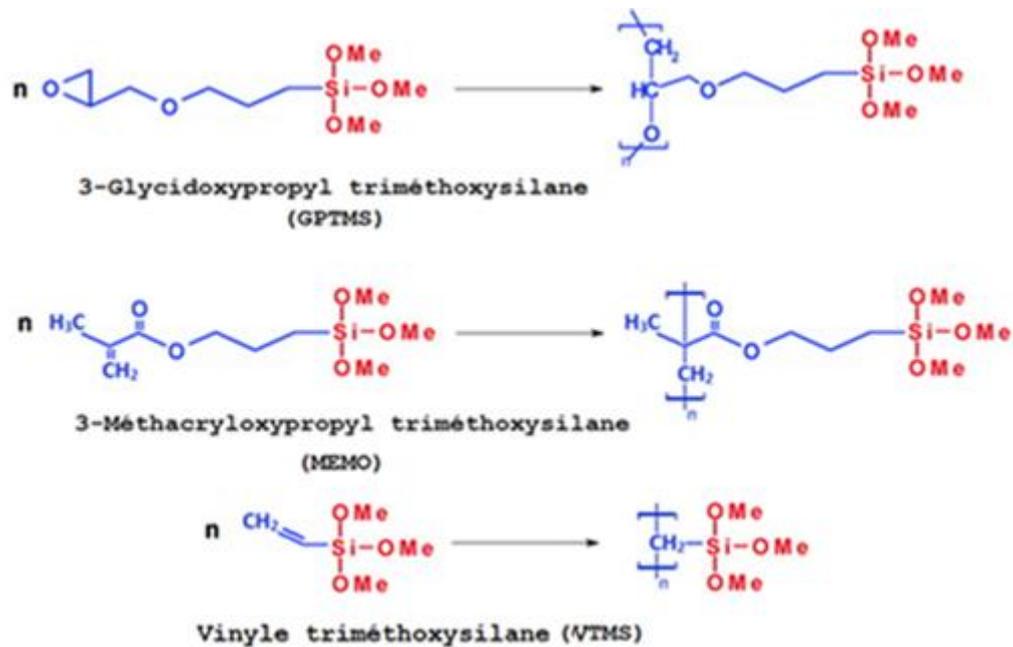


Figure 1.28 : Polymérisation du GPTMS, MEMO et VTMS

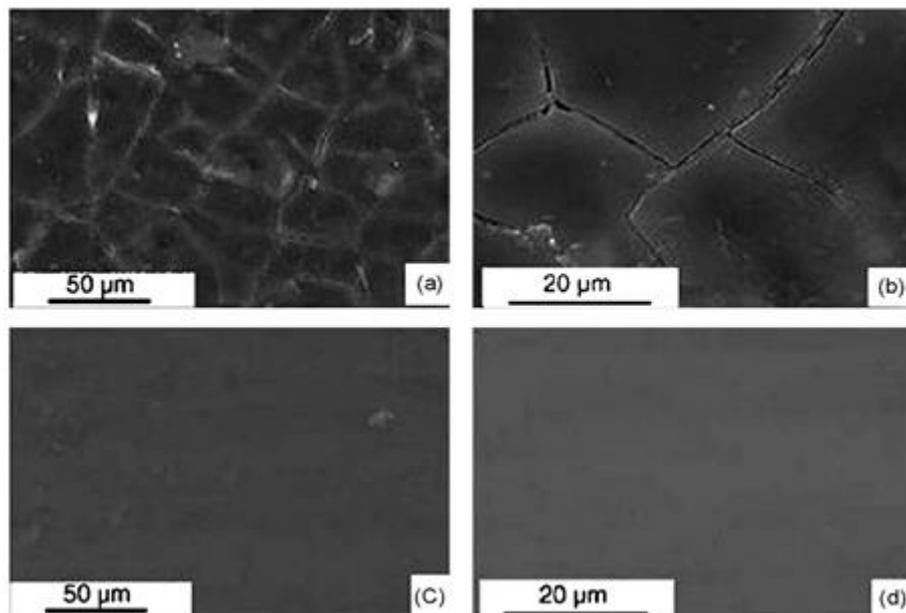


Figure 1.29 : Morphologie de la surface des revêtements sol-gel de (a, b) TEOS ; (c, d) TEOS-MEMO [27]

Il a été montré qu'un film élaboré à partir du MEMO est plus efficace en terme anticorrosion que celui à partir du GPTMS. M. Qian et al. [82] ont formulé des revêtements sol-gel à partir de MEMO et GPTMS sur un substrat d'acier au carbone par la méthode dip-coating. Les revêtements sont obtenus en 6 couches de MEMO et 3 couches de GPTMS afin d'obtenir la même épaisseur. Les diagrammes du module d'impédance en fonction de la fréquence obtenus par les mesures SIE pour différents temps d'immersion dans NaOH 1M, NaCl 3% et H₂SO₄ 0,5 M sont présentés dans la Figure 1.30. On observe que sauf pour la solution NaOH 1M, le revêtement MEMO possède les modules d'impédance plus élevés et plus stables au cours du temps d'immersion que le revêtement GPTMS. Une observation à la surface après les mesures SIE a également montré que le revêtement MEMO, dont le module d'impédance n'a quasiment pas changé jusqu'à la 6^{ème} semaine, reste encore à la surface d'acier et se comporte comme une barrière de protection. Cependant le revêtement GPTMS est délaminé du substrat après une semaine d'immersion dans la solution de H₂SO₄ 0,5 M et après 2 semaines dans la solution de NaCl 3%.

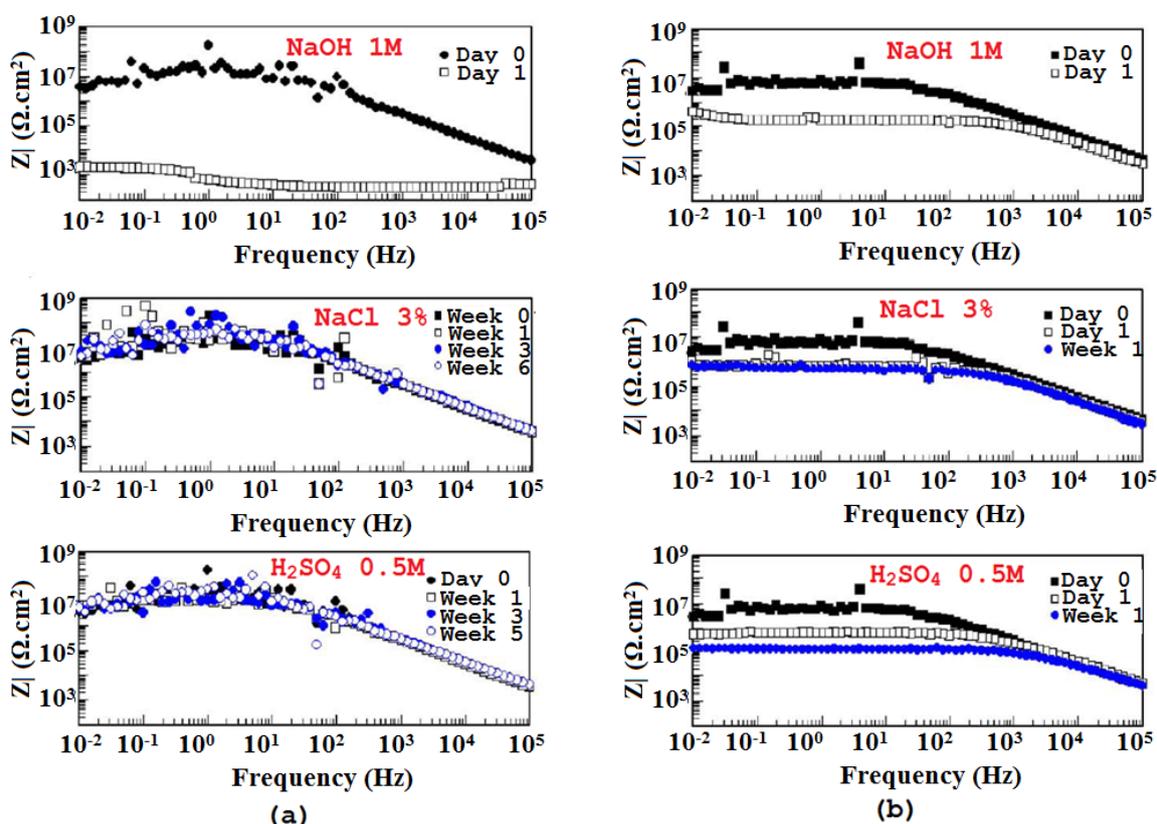


Figure 1.30 : Diagrammes de Bode en fonction du temps d'immersion dans NaOH 1M, NaCl 3% et H₂SO₄ 0,5M pour (a) le revêtement en 6 couches de MEMO et (b) le revêtement en 3 couches de GPTMS [82]

Les travaux de Liu et al [83] illustrent trois exemples utilisant VTMS, MEMO et GPTMS comme organoalcoxysilanes. Les courbes de polarisation potentiodynamique (Figure 1.31) indiquent que la densité du courant de corrosion I_{corr} de l'échantillon revêtu par GPTMS est de $4,26 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$; alors que I_{corr} pour MEMO et VTMS est égale à $1,8 \times 10^{-5}$ et $1,6 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$, respectivement. Ces résultats montrent que les revêtements élaborés par VTMS et MEMO protègent mieux le substrat métallique que le revêtement GPTMS.

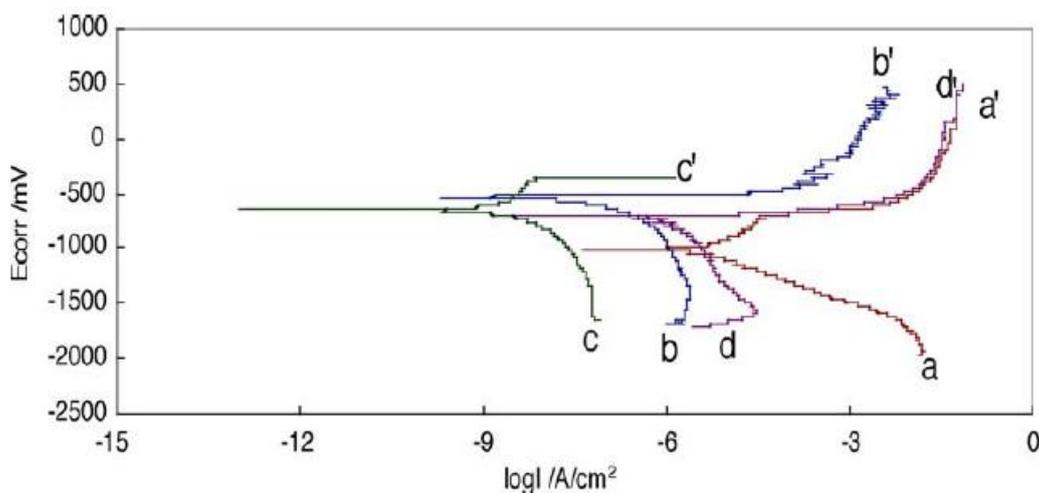


Figure 1.31 : Courbes de polarisation potentiodynamique dans NaCl 3,5% du substrat non revêtu et revêtu par des revêtements différents : (aa') substrat non revêtu ; (bb') VTMS ; (cc') MEMO ; (dd') GPTMS [83]

I.2.4.2. Groupement phosphate

Avant l'application d'un revêtement, une préparation de surface est indispensable pour éliminer les salissures et les oxydes qui peuvent compromettre l'adhérence des revêtements au substrat métallique. Une étape de conversion chimique, telle que la phosphatation, est souvent effectuée en vue d'augmenter l'adhérence du revêtement et d'améliorer la résistance à la corrosion [84–86]. Un procédé de phosphatation peut former, par une réaction chimique entre l'acide phosphorique et le substrat métallique, des phosphates insolubles qui sont fortement adhérents au métal [87]. Cependant, la réaction de phosphatation ne peut pas se produire sur toute la surface du substrat à cause d'une certaine rugosité. Cela entraîne la présence de zones qui ne sont pas phosphatées et qui peuvent devenir des zones fragiles propices à la corrosion [88].

L'idée de l'intégration des groupements phosphates ou phosphonates dans le réseau a été publiée dans plusieurs articles [29, 88–93]. Il a été montré que le film contenant des groupements

de phosphore permet d'améliorer l'adhérence de ce film à la surface métallique, et donc sa performance de protection contre la corrosion grâce aux fortes liaisons à l'interface (Figure 1.32) [91].

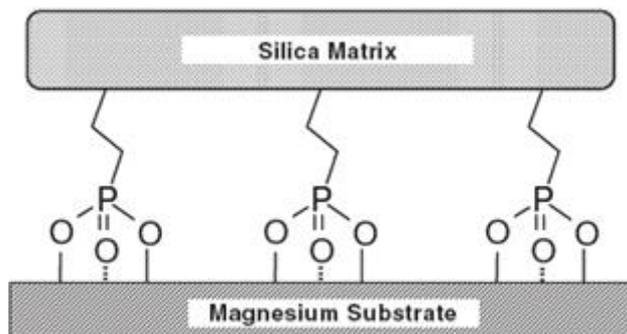


Figure 1.32 : Schéma proposé de la structure d'un revêtement sol-gel hybride contenant la fonction phosphonate [91]

Parmi les précurseurs possédant les groupements de phosphore, le bis-[2-(méthacryloyloxy) ethyl] phosphate (BMEP) est le plus favorable pour intégrer le réseau du MEMO grâce à ses deux groupements méthacrylate qui peuvent créer un réseau polyméthacrylate avec le MEMO. Par ailleurs, ce précurseur BMEP contient un groupement -POH permettant la condensation avec le réseau silice ou avec l'acier.

1.3. Conclusions

En guise de feuille de route menant à ce travail de thèse, ce premier chapitre a permis d'énoncer la problématique rencontrée pour la protection contre la corrosion, les revêtements sol-gel hybrides utilisés dans la littérature et le choix des précurseurs pour le procédé sol-gel.

La synthèse bibliographique révèle que l'acier au carbone qui est sensible à la corrosion peut être protégé par des revêtements sol-gel hybrides organique/inorganique. Ces revêtements sont prometteurs pour répondre aux exigences en performance anticorrosion et en adhérence grâce à leur structure bien réticulée et à la forte liaison chimique entre le revêtement et le substrat métallique. La qualité d'un revêtement sol-gel peut être affectée par plusieurs paramètres lors de la préparation du sol (précurseur, solvant, quantité d'eau, pH, durée,..), de l'application du sol sur le substrat (méthode : dip-coating, spray-coating, bar-coater ou pinceau) et lors du séchage du revêtement (environnement, température, durée,..).

Il est très important de bien choisir les précurseurs participant aux réactions sol-gel parce que les fonctions constituant ces précurseurs décideront la qualité du revêtement obtenu. Dans la littérature, il a été montré que les précurseurs ayant le groupement méthacrylate tel que 3-méthacryloyloxypropyle triméthoxysilane (MEMO) permet d'obtenir un revêtement plus performant en terme d'anticorrosion que les revêtements contenant les groupements vinyle ou époxyde [83]. De plus, il a également été montré que le groupement P-OH, intégré dans la structure sol-gel, permet au revêtement de renforcer son adhérence au substrat métallique et donc ses propriétés de protection. A partir de ces recherches bibliographiques, nous avons donc choisi MEMO et BMEP (bis-[2-(méthacryloyloxy) ethyl] phosphate) pour la préparation des revêtements sol-gel hybrides. Le BMEP contient un groupement -POH et deux groupements méthacrylate capables d'obtenir un réseau réticulé compatible avec le MEMO. Le -POH peut former des liaisons avec des silanols Si-OH dans le MEMO ou avec le substrat métallique et le méthacrylate est pour polymériser avec le groupe de méthacrylate dans le MEMO.

Références

- [1] A. Astruc, “Microstructure et perméabilité de revêtements anticorrosion: influence des contraintes hygrothermiques et rôle des interphases,” Université du Sud Toulon–Var, Toulon, 2007.
- [2] M. Fontana, *Corrosion Engineering*, 3ème édition. New York: Mc Grw Hill International Edition, 1987.
- [3] Malëenn AUFRAÏ, “Caractérisation physico–chimique des interphases époxyde–amine/oxyde ou hydroxyde métallique, et de leurs constituants,” Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2005.
- [4] D. Wang and G. P. Bierwagen, “Sol–gel coatings on metals for corrosion protection,” *Progress in Organic Coatings*, vol. 64, no. 4, pp. 327–338, Mar. 2009.
- [5] C. Li, K. Jordens, and G. L. Wilkes, “Abrasion–resistant coatings for plastic and soft metallic substrates by sol–gel reactions of a triethoxysilylated diethylenetriamine and tetramethoxysilane,” *Wear*, vol. 242, no. 1, pp. 152–159, 2000.
- [6] T. L. Metroke, O. Kachurina, and E. T. Knobbe, “Spectroscopic and corrosion resistance characterization of GLYMO–TEOS Ormosil coatings for aluminum alloy corrosion inhibition,” *Progress in Organic Coatings*, vol. 44, no. 4, pp. 295–305, 2002.
- [7] R. G. Wankhede, S. Morey, A. S. Khanna, and N. Birbilis, “Development of water–repellent organic–inorganic hybrid sol–gel coatings on aluminum using short chain perfluoro polymer emulsion,” *Applied Surface Science*, vol. 283, pp. 1051–1059, Oct. 2013.
- [8] J.–M. Yeh, C.–J. Weng, W.–J. Liao, and Y.–W. Mau, “Anticorrosively enhanced PMMA–SiO₂ hybrid coatings prepared from the sol–gel approach with MSMA as the coupling agent,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 201, no. 3–4, pp. 1788–1795, Oct. 2006.
- [9] A. Pepe, P. Galliano, M. Aparicio, A. Durán, and S. Céré, “Sol–gel coatings on carbon steel: Electrochemical evaluation,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 200, no. 11, pp. 3486–3491, Mar. 2006.
- [10] S. Amand, “Etude par spectroscopies d’impédance électrochimique globale et locale d’une monocouche hybride organique–inorganique respectueuse de l’environnement pour la protection contre la corrosion de l’alliage d’aluminium 2024,” Université de Toulouse, Toulouse, 2012.
- [11] G. L. Wilkes, H. Orler, and H. Huang, *Polymer Preparation*, vol. 26, p. 300, 1985.
- [12] H. Schmidt, “New type of non–crystalline solids between inorganic and organic materials,” *Journal of Non–Crystalline Solids*, vol. 73, p. 681, 1985.
- [13] H. Schmidt and G. Philipp, “New materials for contact lenses prepared from Si– and Ti–Alkoxides by the sol–gel process,” *Journal of Non–Crystalline Solids*, vol. 63, p. 283, 1984.
- [14] H. Schmidt, H. Scholze, and H. Kaiser, “Principles of hydrolysis and condensation reaction of alkoxysilanes,” *Journal of Non–Crystalline Solids*, vol. 63, p. 1, 1984.
- [15] M. Guglielmi, “Sol–gel coatings on metals,” *Journal of Sol–Gel Science and Technology*, vol. 8, p. 443, 1997.
- [16] J. Wen and G. L. Wilkes, “Organic/inorganic hybrid network materials by the sol–gel approach,” *Chemistry of Materials*, vol. 8, no. 8, pp. 1667–1681, 1996.
- [17] CEntre de Ressource TEchnologiques en CHimie (CERTECH), “Cahier technique Sol–gel.” [Online]. Available: <http://recherche–technologie.wallonie.be/servlet/Repository/cahier–techno–sol–gel.pdf?IDR=6297>. [Accessed: 22–Jun–2012].

- [18] J.-B. Cambon, "Elaboration et caractérisation de revêtements anticorrosion par voie sol-gel sur l'acier inoxydable martensitique X23VD," Université Paul Sabastier-Toulouse III, Toulouse, 2012.
- [19] C. . Brinker and G. . Scherer, *Sol-gel science, the physics and chemistry of sol-gel processing*. Academic press, 1994.
- [20] Y. Joshua Du, M. Damron, G. Tang, H. Zheng, C.-J. Chu, and J. H. Osborne, "Inorganic/organic hybrid coatings for aircraft aluminum alloy substrates," *Progress in organic coatings*, vol. 41, no. 4, pp. 226–232, 2001.
- [21] V. N. Nguyen, F. X. Perrin, and J.-L. Vernet, "Revêtement hybrides organique-inorganique anti-corrosion par le procédé sol-gel.pdf," *Matériaux*, p. 2002.
- [22] V. N. Nguyen, F. X. Perrin, and J. L. Vernet, "Water permeability of organic/inorganic hybrid coatings prepared by sol-gel method: a comparison between gravimetric and capacitance measurements and evaluation of non-Fickian sorption models," *Corrosion Science*, vol. 47, no. 2, pp. 397–412, Feb. 2005.
- [23] S.-L. Huang, W.-K. Chin, and W. P. Yang, "Structural characteristics and properties of silica/poly(2-hydroxyethyl methacrylate) (PHEMA) nanocomposites prepared by mixing colloidal silica or tetraethyloxysilane (TEOS) with PHEMA," *Polymer*, vol. 46, no. 6, pp. 1865–1877, Feb. 2005.
- [24] J. Livage, M. Henry, and C. Sanchez, "Sol-gel chemistry of transition metal oxides," *Progress in Solid State Chemistry*, vol. 18, no. 4, pp. 259–341, 1988.
- [25] M. Mayrand, J. F. Quinson, V. Roisne, and H. Guyon, "Development of heteropolysiloxane coatings on electrogalvanized steel," *Journal of sol-gel science and technology*, vol. 13, no. 1–3, pp. 779–782, 1998.
- [26] J. Gallardo, A. Durán, and J. J. de Damborenea, "Electrochemical and in vitro behaviour of sol-gel coated 316L stainless steel," *Corrosion Science*, vol. 46, no. 4, pp. 795–806, Apr. 2004.
- [27] L. Jianguo, G. Gaoping, and Y. Chuanwei, "Enhancement of the erosion-corrosion resistance of Dacromet with hybrid SiO₂ sol-gel," *Surface and Coatings Technology*, vol. 200, no. 16–17, pp. 4967–4975, Apr. 2006.
- [28] A. A. hadad, D. Carbonell, V. Barranco, A. Jiménez-Morales, B. Casal, and J. C. Galván, "Preparation of sol-gel hybrid materials from γ -methacryloxypropyltrimethoxysilane and tetramethyl orthosilicate: study of the hydrolysis and condensation reactions," *Colloid and Polymer Science*, vol. 289, no. 17–18, pp. 1875–1883, Sep. 2011.
- [29] A. G. Kannan, N. R. Choudhury, and N. K. Dutta, "Synthesis and characterization of methacrylate phospho-silicate hybrid for thin film applications," *Polymer*, vol. 48, no. 24, pp. 7078–7086, Nov. 2007.
- [30] E. L. DIN – ŞTIRBU, "Comportement à la corrosion des alliages d'aluminium utilisés dans l'industrie automobile pour la fabrication de radiateur de chauffage.pdf," Institut National des Sciences Appliquées, 2005.
- [31] P. C. Rajath Varma, J. Colreavy, J. Cassidy, M. Oubaha, and C. McDonagh, "Corrosion protection of AA 2024-T3 Aluminium alloys using 3,4-diaminobenzoic acid chelated zirconium-silane hybrid sol-gels.pdf," *Thin Solid Films*, vol. 518, p. 5753, 2010.
- [32] V. H. V. Sarmiento, M. G. Schiavetto, P. Hammer, A. V. Benedetti, C. S. Fugivara, P. H. Suegama, S. H. Pulcinelli, and C. V. Santilli, "Corrosion protection of stainless steel by polysiloxane hybrid coatings prepared using the sol-gel process," *Surface and Coatings Technology*, vol. 204, no. 16–17, pp. 2689–2701, May 2010.
- [33] M. Atik, P. de Lima Neto, L. A. Avaca, and M. A. Aegerter, "Sol-gel thin films for corrosion protection," *Ceramics International*, vol. 21, no. 6, pp. 403–406, 1995.

- [34] L. Fedrizzi, F. J. Rodriguez, S. Rossi, F. Deflorian, and R. Di Maggio, "The use of electrochemical techniques to study the corrosion behaviour of organic coatings on steel pretreated with sol-gel zirconia films," *Electrochimica acta*, vol. 46, no. 24, pp. 3715–3724, 2001.
- [35] H. Li, K. Liang, L. Mei, S. Gu, and S. Wang, "Corrosion protection of mild steel by zirconia sol-gel coatings," *Journal of materials science letters*, vol. 20, no. 12, pp. 1081–1083, 2001.
- [36] F. L. Perdomo, P. De Lima-Neto, M. A. Aegerter, and L. A. Avaca, "Sol-gel deposition of ZrO₂ films in air and in oxygen-free atmospheres for chemical protection of 304 stainless steel: a comparative corrosion study," *Journal of sol-gel science and technology*, vol. 15, no. 1, pp. 87–91, 1999.
- [37] J. Masalski, J. Gluszek, J. Zabrzewski, K. Nitsch, and P. Gluszek, "Improvement in corrosion resistance of the 316L stainless steel by means of Al₂O₃ coatings deposited by the sol-gel method," *Thin Solid Films*, vol. 349, no. 1, pp. 186–190, 1999.
- [38] A. Nazeri, P. P. Trzaskoma-Paulette, and D. Bauer, "Synthesis and properties of cerium and titanium oxide thin coatings for corrosion protection of 304 stainless steel," *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 10, no. 3, pp. 317–331, 1997.
- [39] A. Pepe, M. Aparicio, A. Durán, and S. Ceré, "Cerium hybrid silica coatings on stainless steel AISI 304 substrate," *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 39, no. 2, pp. 131–138, Aug. 2006.
- [40] J. Livage and C. Sanchez, "Sol-gel chemistry," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 145, pp. 11–19, 1992.
- [41] C. A. Milea, C. Bogatu, and A. Duță, "The influence of parameters in silica sol-gel process," *Bulletin of the Transilvania University of Brasov, Series I: Engineering Sciences*, vol. 4, no. 1, 2011.
- [42] D. C. L. Vasconcelos, J. A. N. Carvalho, M. Mantel, and W. L. Vasconcelos, "Corrosion resistance of stainless steel coated with sol-gel silica," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 273, no. 1, pp. 135–139, 2000.
- [43] H. Adelkhani, S. Nasoodi, and A. H. Jafari, "Corrosion protection properties of silica coatings formed by sol-gel method on Al: The effects of acidity, withdrawal speed, and annealing temperature," *Progress in Organic Coatings*, vol. 77, no. 1, pp. 142–145, Jan. 2014.
- [44] C. J. Brinker, "Hydrolysis and condensation of silicates: effects on structure," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 100, no. 1, pp. 31–50, 1988.
- [45] E. J. Pope and J. D. Mackenzie, "Sol-gel processing of silica: II. The role of the catalyst," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 87, no. 1, pp. 185–198, 1986.
- [46] M. A. Fardad, "Catalysts and the structure of SiO₂ sol-gel films," *Journal of materials science*, vol. 35, no. 7, pp. 1835–1841, 2000.
- [47] M. Yamane, S. Inoue, and A. Yasumori, "Sol-gel transition in the hydrolysis of silicon methoxide," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 63, no. 1, pp. 13–21, 1984.
- [48] C.-L. Chiang, C.-C. M. Ma, D.-L. Wu, and H.-C. Kuan, "Preparation, characterization, and properties of novolac-type phenolic/SiO₂ hybrid organic-inorganic nanocomposite materials by sol-gel method," *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, vol. 41, no. 7, pp. 905–913, 2003.
- [49] R. S. de Lange, J. H. Hekkink, K. Keizer, and A. Burggraaf, "Polymeric-silica-based sols for membrane modification applications: sol-gel synthesis and characterization with SAXS," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 191, p. 1, 1995.

- [50] C. McDonagh, F. Sheridan, T. Butler, and B. . MacCraith, "Characterisation of sol-gel-derived silica films.pdf," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 194, p. 72, 1996.
- [51] A. Houel, "Revêtements polyesters hybrides organiques-inorganiques par voie sol-gel," INSA de Lyon, Lyon, 2011.
- [52] F. D. Osterholtz and E. R. Pohl, "Kinetics of the hydrolysis and condensation of organofunctional alkoxy silanes: a review," *Journal of Adhesion Science and Technology*, vol. 6, p. 127, 1992.
- [53] R. K. Iler, *The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry of Silica*, Wiley-Interscience. 1979.
- [54] N. N. Khimich, "Synthesis of silica gels and organic-inorganic hybrids on their base.pdf," *Glass Physics and Chemistry*, vol. 30, p. 430, 2004.
- [55] S. Frings, H. A. Meinema, C. F. Van Nostrum, and R. Van der Linde, "Organic-inorganic hybrid coatings for coil coating application based on polyesters and tetraethoxysilane," *Progress in Organic Coatings*, vol. 33, no. 2, pp. 126-130, 1998.
- [56] Y. Xiao, J. Shen, Z. Xie, B. Zhou, and G. Wu, "Microstructure control of nanoporous silica thin film prepared by sol-gel process," *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY-SHENYANG-*, vol. 23, no. 4, p. 504, 2007.
- [57] R. Aelion, A. Loebel, and F. Eirich, "Hydrolysis of ethyl silicate*," *Journal of the American chemical society*, vol. 72, no. 12, pp. 5705-5712, 1950.
- [58] R. K. Iler, *The chemistry of Silica*. New York: Wiley, 1973.
- [59] T. W. Zerda, I. Artaki, and J. Jonas, "Study of polymerization processes in acid and base catalyzed silica sol-gels," *Journal of non-crystalline solids*, vol. 81, no. 3, pp. 365-379, 1986.
- [60] M. Nogami and Y. Moriya, "Glass formation through hydrolysis of Si(OC₂H₅)₄ with NH₄OH and HCl solution," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 37, no. 2, pp. 191-201, 1980.
- [61] C. J. Brinker, A. J. Hurd, P. R. Schunk, G. C. Frye, and C. S. Ashley, "Review of sol-gel thin film formation," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 147, pp. 424-436, 1992.
- [62] C. J. Brinker, G. C. Frye, A. J. Hurd, K. J. Ward, and C. S. Ashley, *In "Ultrastructure processing of advanced materials"*, edited by D. R. Uhlmann and D. R. Ulrich. New York [etc.]: J. Wiley and sons, 1992.
- [63] M. Morpurgo, D. Teoli, M. Pignatto, M. Attrezzi, F. Spadaro, and N. Realdon, "The effect of Na₂CO₃, NaF and NH₄OH on the stability and release behavior of sol-gel derived silica xerogels embedded with bioactive compounds," *Acta Biomaterialia*, vol. 6, no. 6, pp. 2246-2253, Jun. 2010.
- [64] H. K. Schmidt, E. Geiter, M. Mennig, H. Krug, C. Becker, and R.-P. Winkler, "The sol-gel process for nano-technologies: new nanocomposites with interesting optical and mechanical properties," *Journal of sol-gel science and technology*, vol. 13, no. 1-3, pp. 397-404, 1998.
- [65] S. Vives and C. Meunier, "Influence of the synthesis route on sol-gel SiO₂-TiO₂ (1:1) xerogels and powders," *Ceramics International*, vol. 34, no. 1, pp. 37-44, Jan. 2008.
- [66] V. Meiffren, "Développement de nouveaux revêtement anti-corrosion sur alliages de zinc par des voies sol-gel en milieu aqueux ou faiblement solvanté," Université Paul Sabastier-Toulouse III, Toulouse, 2011.
- [67] T. M. Butler, B. D. MacCraith, and C. McDonagh, "Leaching in sol-gel derived silica films for optical pH sensing....pdf," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 224, p. 249, 1998.
- [68] I. Artaki, T. W. Zerda, and J. Jonas, "Solvent effects on the condensation stage of the sol-gel process," *Journal of non-crystalline solids*, vol. 81, no. 3, pp. 381-395, 1986.

- [69] T. L. Metroke and A. Apblett, "Effect of solvent dilution on corrosion protective properties of Ormosil coatings on 2024-T3 aluminum alloy," *Progress in Organic Coatings*, vol. 51, no. 1, pp. 36–46, Oct. 2004.
- [70] P. Audebert and F. Miomandre, *Procédé sol-gel de polymérisation*. Ed. Techniques Ingénieur, 2005.
- [71] C. Marzolin, S. P. Smith, M. Prentiss, and G. M. Whitesides, "Fabrication of glass microstructures by micro-molding of sol-gel precursors," *Advanced Materials*, vol. 10, no. 8, pp. 571–574, 1998.
- [72] Z. W. He, C. M. Zhen, X. Q. Liu, W. Lan, D. Y. Xu, and Y. Y. Wang, "Microstructural characterization of low dielectric silica xerogel film," *Thin Solid Films*, vol. 462–463, pp. 168–171, Sep. 2004.
- [73] M. Sheffer, A. Groysman, and D. Mandler, "Electrodeposition of sol-gel films on Al for corrosion protection," *Corrosion Science*, vol. 45, no. 12, pp. 2893–2904, Dec. 2003.
- [74] M. Yekehtaz, F. Sittner, R. Ugas-Carrión, S. Flege, J. Brötz, and W. Ensinger, "Characterization of protective sol-gel coatings on magnesium based on phenyl-triethoxysilane precursor," *Thin Solid Films*, vol. 518, p. 5223, 2010.
- [75] B. S. Fernandes, K. G. da Silva Souza, I. V. Aoki, H. G. de Melo, and F. D. R. Amado, "Evaluation of the influence of experimental parameters in the formation of a vinyltrimethoxysilane film on 1010 carbon steel through electrochemical impedance spectroscopy and contact angle techniques," *Electrochimica Acta*, vol. 124, pp. 137–142, Apr. 2014.
- [76] B. Fang and L. Binder, "Enhanced surface hydrophobisation for improved performance of carbon aerogel electrochemical capacitor," *Electrochimica Acta*, vol. 52, no. 24, pp. 6916–6921, Aug. 2007.
- [77] D. Zhu and W. J. van Ooij, "Corrosion protection of AA 2024-T3 by bis-[3-(triethoxysilyl)propyl]tetrasulfide in sodium chloride solution," *Corrosion Science*, vol. 45, no. 10, pp. 2177–2197, Oct. 2003.
- [78] M. L. Zheludkevich, K. A. Yasakau, S. K. Poznyak, and M. G. S. Ferreira, "Triazole and thiazole derivatives as corrosion inhibitors for AA2024 aluminium alloy," *Corrosion Science*, vol. 47, no. 12, pp. 3368–3383, Dec. 2005.
- [79] M. L. Zheludkevich, R. Serra, M. F. Montemor, K. A. Yasakau, I. M. M. Salvado, and M. G. S. Ferreira, "Nanostructured sol-gel coatings doped with cerium nitrate as pre-treatments for AA2024-T3," *Electrochimica Acta*, vol. 51, no. 2, pp. 208–217, Oct. 2005.
- [80] S. V. Lamaka, M. L. Zheludkevich, K. A. Yasakau, M. F. Montemor, P. Cecílio, and M. G. S. Ferreira, "TiO_x self-assembled networks prepared by templating approach as nanostructured reservoirs for self-healing anticorrosion pre-treatments," *Electrochemistry Communications*, vol. 8, no. 3, pp. 421–428, Mar. 2006.
- [81] I. Santana, A. Pepe, E. Jimenez-Pique, S. Pellice, and S. Ceré, "Silica-based hybrid coatings for corrosion protection of carbon steel. Part I: Effect of pretreatment with phosphoric acid," *Surface and Coatings Technology*, vol. 236, pp. 476–484, Dec. 2013.
- [82] M. Qian, A. Mcintosh Soutar, X. H. Tan, X. T. Zeng, and S. L. Wijesinghe, "Two-part epoxy-siloxane hybrid corrosion protection coatings for carbon steel," *Thin Solid Films*, vol. 517, no. 17, pp. 5237–5242, Jul. 2009.
- [83] Y. Liu, D. Sun, H. You, and J. S. Chung, "Corrosion resistance properties of organic-inorganic hybrid coatings on 2024 aluminum alloy," *Applied Surface Science*, vol. 246, no. 1–3, pp. 82–89, Jun. 2005.

- [84] M. Sheng, Y. Wang, Q. Zhong, H. Wu, Q. Zhou, and H. Lin, "The effects of nano-SiO₂ additive on the zinc phosphating of carbon steel," *Surface and Coatings Technology*, vol. 205, no. 11, pp. 3455–3460, Feb. 2011.
- [85] M. Fouladi and A. Amadeh, "Effect of phosphating time and temperature on microstructure and corrosion behavior of magnesium phosphate coating," *Electrochimica Acta*, vol. 106, pp. 1–12, Sep. 2013.
- [86] B. V. Jegdić, J. B. Bajat, J. P. Popić, S. I. Stevanović, and V. B. Mišković–Stanković, "The EIS investigation of powder polyester coatings on phosphated low carbon steel: The effect of NaNO₂ in the phosphating bath," *Corrosion Science*, vol. 53, no. 9, pp. 2872–2880, Sep. 2011.
- [87] J. . Van Wazer, "Phosphorus and its compounds," in *Phosphorus and its compounds*, vol. 2, New York: Interscience Publishers Inc., 1967, p. 1869.
- [88] K. Mequanint, R. Sanderson, and H. Pasch, "Adhesion properties of phosphate–and siloxane–containing polyurethane dispersions to steel: An analysis of the metal–coating interface," *Journal of applied polymer science*, vol. 88, no. 4, pp. 900–907, 2003.
- [89] A. G. Kannan, N. R. Choudhury, and N. K. Dutta, "Electrochemical performance of sol–gel derived phospho–silicate–methacrylate hybrid coatings," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 641, no. 1–2, pp. 28–34, Mar. 2010.
- [90] A. Aliev, D. Li Ou, B. Ormsby, and A. C. Sullivan, "Porous silica and polysilsesquioxane with covalently linked phosphonates and phosphonic acids," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 10, no. 12, pp. 2758–2764, 2000.
- [91] A. N. Khramov, V. N. Balbyshev, L. S. Kasten, and R. A. Mantz, "Sol–gel coatings with phosphonate functionalities for surface modification of magnesium alloys," *Thin Solid Films*, vol. 514, no. 1–2, pp. 174–181, Aug. 2006.
- [92] S. V. Lamaka, M. F. Montemor, A. F. Galio, M. L. Zheludkevich, C. Trindade, L. F. Dick, and M. G. S. Ferreira, "Novel hybrid sol–gel coatings for corrosion protection of AZ31B magnesium alloy," *Electrochimica Acta*, vol. 53, no. 14, pp. 4773–4783, May 2008.
- [93] M. Sheffer, A. Groysman, D. Starosvetsky, N. Savchenko, and D. Mandler, "Anion embedded sol–gel films on Al for corrosion protection," *Corrosion Science*, vol. 46, no. 12, pp. 2975–2985, Dec. 2004.

**CHAPITRE II : MATERIELS ET
METHODES EXPERIMENTALES**

Ce chapitre présente les matériaux et les méthodes d'étude utilisés ainsi que les conditions expérimentales mises en œuvre. Dans le paragraphe matériaux, le substrat d'acier XC38 utilisé lors de ces travaux de thèse sera brièvement présenté, puis les produits utilisés pour la formulation des revêtements hybrides seront introduits. Ensuite, les procédés de prétraitement de la surface d'acier, la synthèse des sols, l'application et les conditions de séchage des revêtements sol-gel hybrides seront présentés. Enfin, les conditions expérimentales pour les caractérisations telles que les mesures des épaisseurs, le test d'adhérence, les analyses microstructurales (Résonance Magnétique Nucléaire, Infrarouge à Transformée de Fourier), les microscopies, l'analyse thermogravimétrique et les mesures électrochimiques seront détaillées.

II.1. Matériaux et conditions expérimentales

II.1.1. Matériaux

Les éprouvettes utilisées sont des plaques d'acier XC38 laminées de dimension 9 x 11 x 0,3 cm³. La composition élémentaire (% en masse) sauf le Fe est indiquée dans le Tableau 2.1.

Tableau 2.1 : Composition chimique en pourcentage massique de l'acier au carbone XC38

C	Si	Mn	P	S	Cr	Cu	Mo	Ni	Al
0,370	0,230	0,680	0,015	0,020	0,210	0,160	0,020	0,020	0,060

Le 3-méthacryloyloxypropyle triméthoxysilane (MEMO) (Figure 2.1a) et le bis-[2-(méthacryloyloxy) ethyl] phosphate (BMEP) (Figure 2.1b) sont choisis comme précurseurs pour l'élaboration des revêtements sol-gel hybrides. Le MEMO permet de créer un réseau de silice lié à un réseau de polyméthacrylate par une liaison stable Si-C non hydrolysable. Le BMEP qui contient des groupements P-OH et méthacrylates permet de développer le réseau de polyméthacrylate et de former des fortes liaisons Fe-O-P avec le substrat d'acier ainsi que des liaisons phosphosilicate Si-O-P avec le réseau de silice.

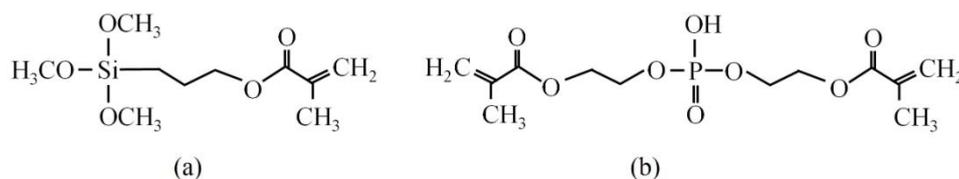


Figure 2.1: Structure chimique de a) 3-méthacryloyloxypropyle triméthoxysilane (MEMO) et b) bis-[2-(méthacryloyloxy) ethyl] phosphate (BMEP)

Tous les produits chimiques utilisés dans ces travaux de thèse avec leurs propriétés physiques et chimiques ainsi que leurs fournisseurs sont rassemblés dans le Tableau 2.2.

Tableau 2.2 : Produits chimiques utilisés

Produits	Fournisseurs	Propriétés
MEMO	Aldrich	Pureté 98% ; liquide ; incolore M = 248,35 g/mol
BMEP	Aldrich	Pur ; liquide ; incolore M = 322,25 g/mol
Ce(NO₃)₃.6H₂O	Aldrich	Pureté 99% ; cristaux avec des morceaux ; blanc ; M = 434,22 g/mol
Fe₃O₄	Aldrich	Pureté 97% ; poudre ; sphères (50–100 nm) ; noir ; M = 231,53 g/mol
H₃PO₄	VWR	Pureté 85% ; liquide ; incolore M = 98,00 g/mol
H₂O	VWR	Pur M = 18,02 g/mol
C₂H₅OH	VWR	Absolu M = 46,07 g/mol
Decorrdal 47–15–1	Klütthe	Liquide ; bleu

II.1.2. Préparation de la surface de l'acier

Avant l'application d'un revêtement protecteur, une préparation de surface est nécessaire pour éliminer les salissures (corps gras, poussières) et les oxydes (calamine et rouille), ce qui vise à garantir un état de surface reproductible et favorable à une bonne interaction avec le revêtement sol-gel. Un polissage mécanique ainsi que trois conditions différentes de phosphatation (Tableau 2.3) sont réalisés dans le but d'analyser les effets du prétraitement du substrat, c'est-à-dire leur influence sur l'adhérence et les propriétés de protection du revêtement hybride. Plusieurs procédés de phosphatation sont utilisés : phosphatation cristalline et amorphe. La solution phosphatante utilisée pour la phosphatation cristalline est une solution commerciale Decorrdal 47–15–1 fournie par Klütthe (Allemagne). Le protocole de la phosphatation cristalline

est préconisé par Klütke et pour la phosphatation amorphe par l'acide phosphorique dilué, le protocole est celui décrit par Agnès Mayot [1].

Tableau 2.3 : Prétraitements de surface réalisés

Dénomination	Prétraitements	Expérimentation
Acier	Polissage	<ol style="list-style-type: none"> 1) A la machine avec du papier abrasif SiC de grade de de 80, 180 2) A la main, sous l'eau distillée avec du papier abrasif SiC de grade de 240, 400, 1200 3) Dégraissage ultrasonique dans un bain d'éthanol pendant 5 min 4) Séchage à 50°C pendant 10 min
P_{am}	Phosphatation cristalline à T_{am}	<ol style="list-style-type: none"> 1) Polissage 2) Phosphatation dans une solution commerciale Decorrda 47-15-1 pendant 10 min à température ambiante 3) Séchage à l'air pendant 10 min
P₄₀	Phosphatation cristalline à 40°C	<ol style="list-style-type: none"> 1) Polissage 2) Phosphatation dans une solution commerciale Decorrda 47-15-1 pendant 10 min à 40°C 3) Séchage à l'air pendant 10 min
P_a	Phosphatation amorphe	<ol style="list-style-type: none"> 1) Polissage 2) Phosphatation dans la solution H₃PO₄ (pH 3) pendant 10 min à 60°C 3) Deux rinçages : 1^{er} à l'eau distillée froide, 2^{ème} à l'eau distillée chaude (60°C) 4) Séchage à 50°C pendant 10 min

II.1.3. Préparation des revêtements hybrides

Les principales étapes du protocole pour la préparation des revêtements sol-gel hybrides sont schématisées dans la Figure 2.2. Au cours du développement de la formulation des revêtements hybrides, plusieurs paramètres expérimentaux seront étudiés.

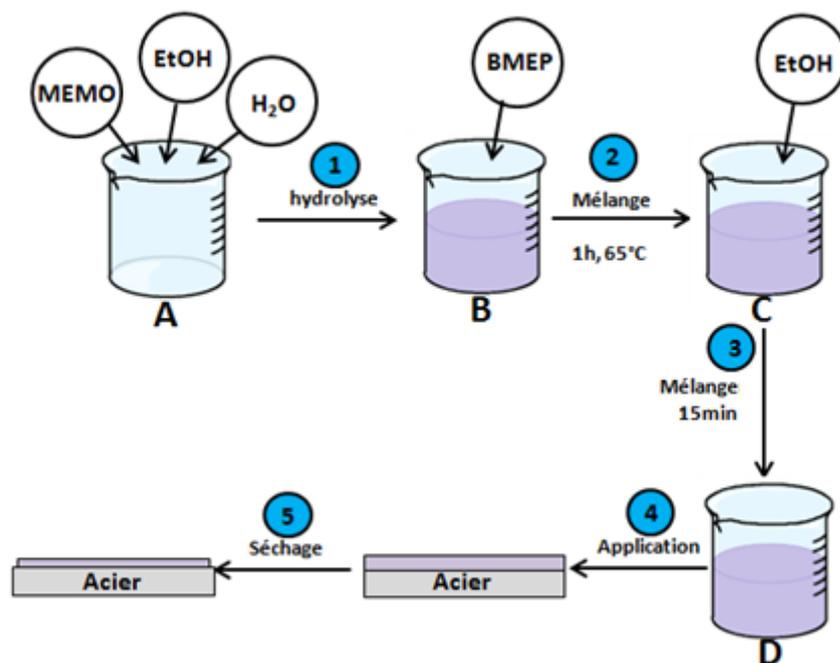


Figure 2.2 : Schéma du protocole expérimental de la préparation des revêtements sol-gel hybrides

II.1.3.1. Formulation des sols hybrides (étapes 1 et 2)

Des sols hybrides sont obtenus par une synthèse en deux étapes. Premièrement, l'hydrolyse du MEMO est réalisée dans un mélange éthanol/eau avec un rapport molaire de MEMO/éthanol/H₂O de 1/2/3. L'influence du temps (1, 3, 6 et 24h) sur l'hydrolyse du MEMO et de l'utilisation des catalyseurs acides (acide nitrique, acide phosphorique, acide chlorhydrique, acide sulfurique) sur les propriétés physicochimiques du revêtement hybride sera étudiée. Pour les sols en catalyse acide, des solutions acides de concentration 0,05 M sont utilisées de telle sorte que le rapport molaire [MEMO]/[H₂O] dans le sol reste constant (égal à 1/3).

Dans la deuxième étape, une quantité de BMEP est ajoutée dans la solution du MEMO hydrolysée. Le mélange est ensuite vigoureusement agité à 65°C pendant 1 heure. L'influence de la présence de ce précurseur ainsi que du rapport molaire entre le MEMO et le BMEP sera étudiée (MEMO/BMEP : 10/1, 7/3, 1/1 et 3/7).

La quantité en moles et en grammes des précurseurs utilisés pour élaborer des sols hybrides ainsi que les désignations de ces échantillons sont indiquées dans le Tableau 2.4.

Tableau 2.4 : Quantités molaires (mol) et massiques (g) des précurseurs utilisés dans chaque échantillon sol-gel

Désignations	$\frac{[MEMO]}{[BMEP]}$	MEMO		BMEP		H ₂ O		EtOH	
		Mol	Gramme	Mol	Gramme	Mol	Gramme	Mol	Gramme
MEMO	1/0	0,06	14,90	–	–	0,18	3,25	0,12	5,53
MB-101	10/1	0,06	14,90	0,006	1,93	0,18	3,25	0,12	5,53
MB-73	7/3	0,06	14,90	0,0258	8,29	0,18	3,25	0,12	5,53
MB-11	1/1	0,06	14,90	0,06	19,34	0,18	3,25	0,12	5,53
MB-37	3/7	0,06	14,90	0,140	45,12	0,18	3,25	0,12	5,53

II.1.3.2. Dilution des sols avant application (étape 3)

Avant l'application, les sols obtenus sont dilués dans l'éthanol pour obtenir différentes proportions massiques de sols dans la solution selon l'équation suivante :

$$C\% = \frac{m_{\text{sol}}}{m_{\text{sol}} + m_{\text{éthanol ajouté}}} \times 100 \quad \text{Eq.2.1}$$

La concentration du sol dans l'éthanol a été étudiée (20 ; 50 ; 80 et 100%) afin d'analyser l'influence de la dilution dans l'éthanol sur l'adhérence et sur les propriétés barrière des revêtements hybrides, et d'optimiser la quantité d'éthanol ajouté. Les échantillons notés 100% sont donc obtenus à partir des sols non-dilués.

II.1.3.3. Application et séchage (étape 4 et 5)

Les sols sont appliqués sur le substrat d'acier à l'aide d'un pinceau, puis laissés à l'air ambiant pendant 15 minutes et ensuite séchés selon deux traitements thermiques schématisés dans la Figure 2.3.

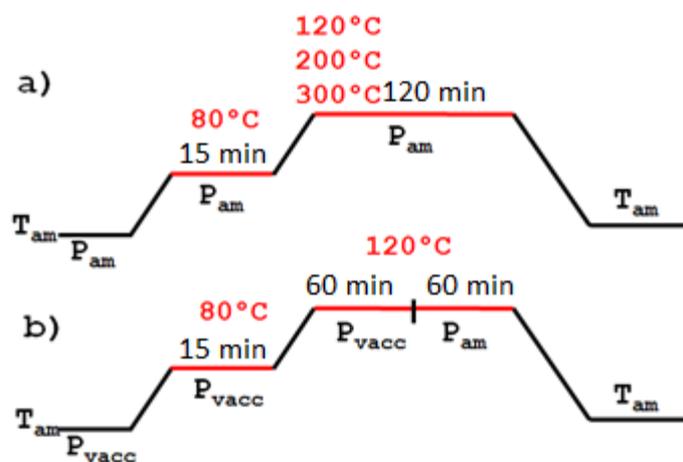


Figure 2.3 : Schéma des traitements thermiques utilisés a) sous air et b) partiellement sous vide

Pour le séchage sous air, des revêtements hybrides sont séchés à pression atmosphérique. L'effet de la température de séchage (120, 200, 300°C) sur la morphologie et la performance anticorrosion du revêtement sera étudié. Le séchage comprend deux étapes: une première à 80°C pendant 15 minutes suivie d'une deuxième à 120, 200 ou 300°C pendant 2 heures. La vitesse de chauffage est de 3°C/min.

Dans le cas du séchage partiel sous vide, le vide est mis en place dès l'introduction des échantillons dans l'étuve. Le séchage comprend deux étapes sous vide (une première à 80°C pendant 15 min suivie d'une deuxième à 120°C pendant 1h) et une dernière étape supplémentaire pendant 1h à 120°C à la pression atmosphérique.

II.1.3.4. Pigments et inhibiteur de corrosion

Afin d'améliorer les propriétés de protection des revêtements hybrides, des pigments (nanoparticules Fe₃O₄) et un inhibiteur (Ce(NO₃)₃) sont séparément incorporés à différentes concentrations massiques dans la structure hybride pour étudier leur influence sur des propriétés anticorrosion des revêtements hybrides, et également optimiser leur concentration.

II.1.3.4.1. Nanoparticules de magnétite Fe₃O₄

Les nanoparticules de magnétite Fe₃O₄ sont utilisées dans les revêtements pour améliorer la performance anticorrosion de ces derniers de par leurs propriétés telles que non-toxicité, la résistance contre la corrosion et leur faible coût [2]. Il a été montré dans plusieurs travaux que la présence de Fe₃O₄ induit une amélioration des propriétés anticorrosion des revêtements [3, 4].

Par ailleurs, dans les études sur l'enrobage de nanoparticules Fe_3O_4 par un revêtement sol-gel à partir de TEOS (tétraéthylorthosilicate), les auteurs ont mis en évidence la formation de liaisons Fe-O-Si à l'interface revêtement/particules [5-7]. Nous avons donc tenté d'intégrer des nanoparticules Fe_3O_4 (50-100 nm) dans la matrice sol-gel hybride afin de renforcer le revêtement et donc de diminuer la fragilité de ce dernier.

Les nanoparticules Fe_3O_4 sont dispersées dans l'éthanol par l'ultrason. Cette dispersion sera utilisée lors de l'étape 3 (dilution des sols hybrides) de la Figure 2.2. L'influence de la concentration massique de Fe_3O_4 dans le sol hybride (0,2 ; 0,5 ; 1 ; 2 ; 5 et 10%) sera étudiée et son effet sur l'adhérence et les propriétés anticorrosion du revêtement sera examiné.

II.1.3.4.2. Nitrate de cérium III

Le cérium III (sous forme de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$) est un inhibiteur très connu et souvent utilisé dans des revêtements sol-gel pour améliorer leurs propriétés anticorrosion. Cet inhibiteur est donc incorporé dans la matrice hybride pour renforcer les propriétés anticorrosion. Le mécanisme d'inhibition par les sels de cérium est généralement associé à la formation et à la précipitation des oxydes ou des hydroxydes de cérium sur la surface métallique. Ces précipités donnent lieu à un effet barrière et diminuent la vitesse des réactions de corrosion [8, 9]. Plusieurs quantités en pourcentage massique de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ seront incorporées dans le sol hybride afin d'étudier son influence sur les propriétés anticorrosion du revêtement et de déterminer la concentration optimale.

Dans un premier temps, les solutions contenant différentes concentrations molaires de Ce III (0,05 ; 0,1 ; 0,2 ; 0,4 M) sont préparées en diluant $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dans l'éthanol. Ces solutions sont ensuite utilisées lors de l'hydrolyse du MEMO (étape 1 de la Figure 2.2) de telle sorte que le rapport molaire [MEMO]/[éthanol] soit égal à 2.

La composition (en mol et en pourcentage massique) de Ce III présente dans chaque échantillon du sol hybride est calculée et présentée dans le Tableau 2.5.

Tableau 2.5 : Composition molaire (mol) et massique (%) de Ce III dans chaque échantillon du sol hybride

Concentration (M) de Ce(NO ₃) ₃ utilisé lors de l'hydrolyse du MEMO	[Ce III] dans le sol	
	mol	wt%
0	0	0
0,05	2,77 x 10 ⁻⁴	0,29
0,1	5,53 x 10 ⁻⁴	0,58
0,2	1,10 x 10 ⁻³	1,11
0,4	2,12 x 10 ⁻³	2,23

II.2. Techniques de caractérisation

Afin d'optimiser les paramètres expérimentaux et de comprendre le mécanisme de protection des revêtements sol-gel hybrides, plusieurs techniques de caractérisation seront utilisées. Dans ce qui suit, on présentera le principe des méthodes et les matériels employés.

II.2.1. Mesure des épaisseurs

Pour les revêtements minces (moins de 5 µm), l'épaisseur est mesurée par un profilomètre de type Alpha-Step IQ qui détermine la topographie de la surface du revêtement. Cet appareil caractérise une surface par balayage avec un stylet en diamant. Il possède un capteur qui enregistre le mouvement du stylet qui mesure la position verticale Z lorsqu'on la déplace horizontalement (axe X) sur la surface ; ce qui permet ainsi d'établir le profil $Z = f(X)$ de la surface.

La Figure 2.4 présente le profilomètre Alpha Step IQ que nous avons utilisé et le schéma du principe de la mesure de l'épaisseur d'un revêtement mince par profilométrie. Pour cela, un scotch en aluminium est collé sur une partie de la plaque d'acier, ensuite des sols hybrides sont appliqués sur toute la surface de la plaque, y compris la partie couverte par le scotch. Après le séchage thermique, le scotch sera enlevé pour former une marche entre la partie revêtue et la partie non-revêtue, permettant ainsi de mesurer la différence d'hauteur entre ces deux zones et d'en déduire l'épaisseur du revêtement.

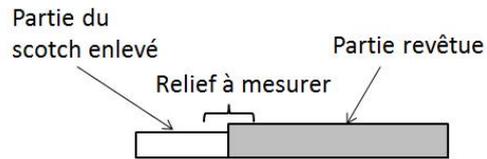
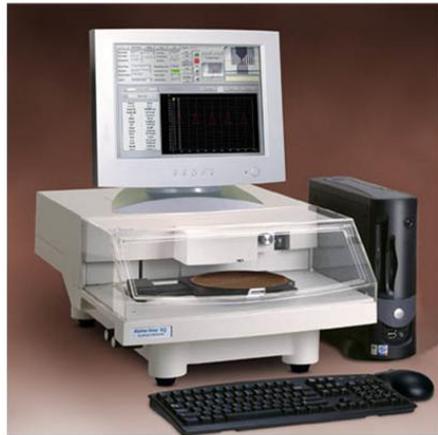


Figure 2.4 : Profilomètre utilisé et schéma du principe de la mesure de l'épaisseur d'un revêtement par profilométrie

Pour les revêtements épais ($> 5 \mu\text{m}$) l'épaisseur est mesurée à l'aide d'une Jauge Elcometer 456 à sonde séparée (Figure 2.5). La jauge permet de mesurer l'épaisseur d'un film sec sur un support métallique. Le principe de l'induction électromagnétique est utilisé pour la mesure de revêtements non magnétiques. La sonde comporte une bobine excitée par un courant alternatif. Lorsque la jauge se rapproche du support, elle crée un champ magnétique qui modifie à son tour l'inductance de la bobine, et donc la tension de sortie, proportionnellement à l'épaisseur du revêtement. L'épaisseur du revêtement sol-gel est déterminée en prenant la moyenne de plusieurs valeurs obtenues sur la surface du revêtement.



Figure 2.5 : Instrument utilisé pour mesurer l'épaisseur d'un revêtement épais

II.2.2. Caractérisation structurale

II.2.2.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

Les analyses infrarouges sont utilisées pour déterminer la structure et les modifications des liaisons chimiques dans les sols et les revêtements sol-gel en suivant le déplacement, la disparition et l'apparition de bandes caractéristiques [10–14]. Le principe de base de la spectroscopie infrarouge (IR) à transformée de Fourier (FTIR) s'appuie sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Sous l'effet d'un rayonnement IR, le matériau

absorbe une partie de l'énergie lumineuse qu'il reçoit. Cette absorption, qui a lieu lorsque l'énergie apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, se traduit par une vibration ou une rotation forcée de certaines liaisons covalentes présentes dans le matériau.

Le montage de réflexion totale atténuée (ATR) est propre à l'étude des couches déposées sur un substrat. Le principe de cette méthode qui est présenté dans la Figure 2.6 consiste à faire subir au faisceau IR plusieurs réflexions à l'interface entre l'échantillon et un cristal parallélépipédique, transparent en IR mais d'indice de réfraction n_2 élevé (ZnSe, diamant, etc..) et dans la plupart des cas, supérieur à celui de l'échantillon (n_1). En première approximation, d'après la loi de Descartes, le faisceau IR incident d'intensité I (source) traverse le cristal et subit une réflexion totale à l'interface cristal/échantillon puis est dirigé vers le détecteur. Cette réflexion a lieu pour un angle critique tel que : $\sin(\theta_c) = n_1/n_2$. Les épaisseurs analysées seront d'autant plus faibles que l'indice de réfraction du cristal, l'angle d'incidence et le nombre d'onde du rayonnement seront élevés. Quoiqu'il en soit, elles ne seront en général pas supérieures à quelques μm . Les solides analysés par cette technique doivent être plats ou flexibles afin d'épouser au mieux la forme du cristal.

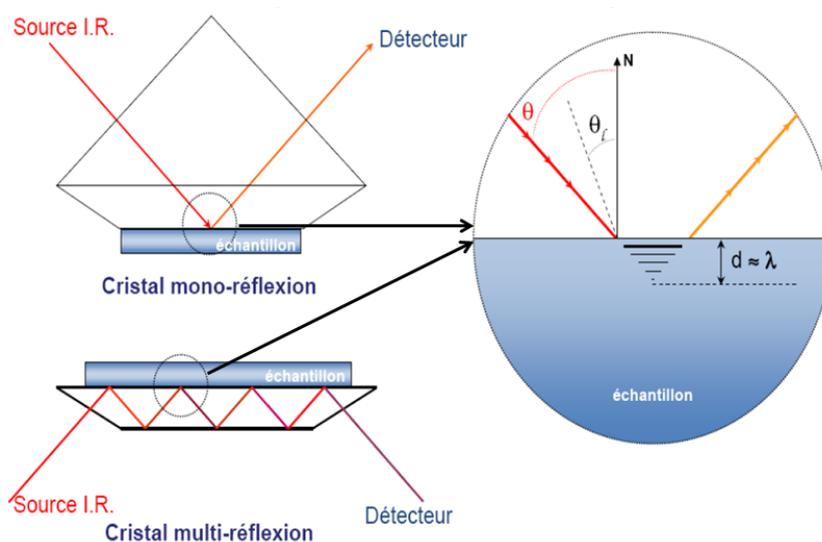


Figure 2.6 : Schéma de principe de l'analyse par réflexion totale atténuée

A l'aide de cette technique, Hadad et al, [11] ont optimisé le temps d'hydrolyse du mélange de 3-méthacryloyloxypropyle triméthoxysilane (MEMO) et tétraméthyl orthosilicate (TMOS) dans l'eau à pH neutre. En observant l'évolution de l'intensité du pic d'absorbance de la liaison Si-O-C (2840 cm^{-1}) en fonction du temps sur les spectres FTIR, ils ont montré que le pic

caractéristique de cette liaison a totalement disparu sur les spectres FTIR du sol après 4h de réaction (Figure 2.7), ce qui montre une hydrolyse totale de cette solution après 4h.

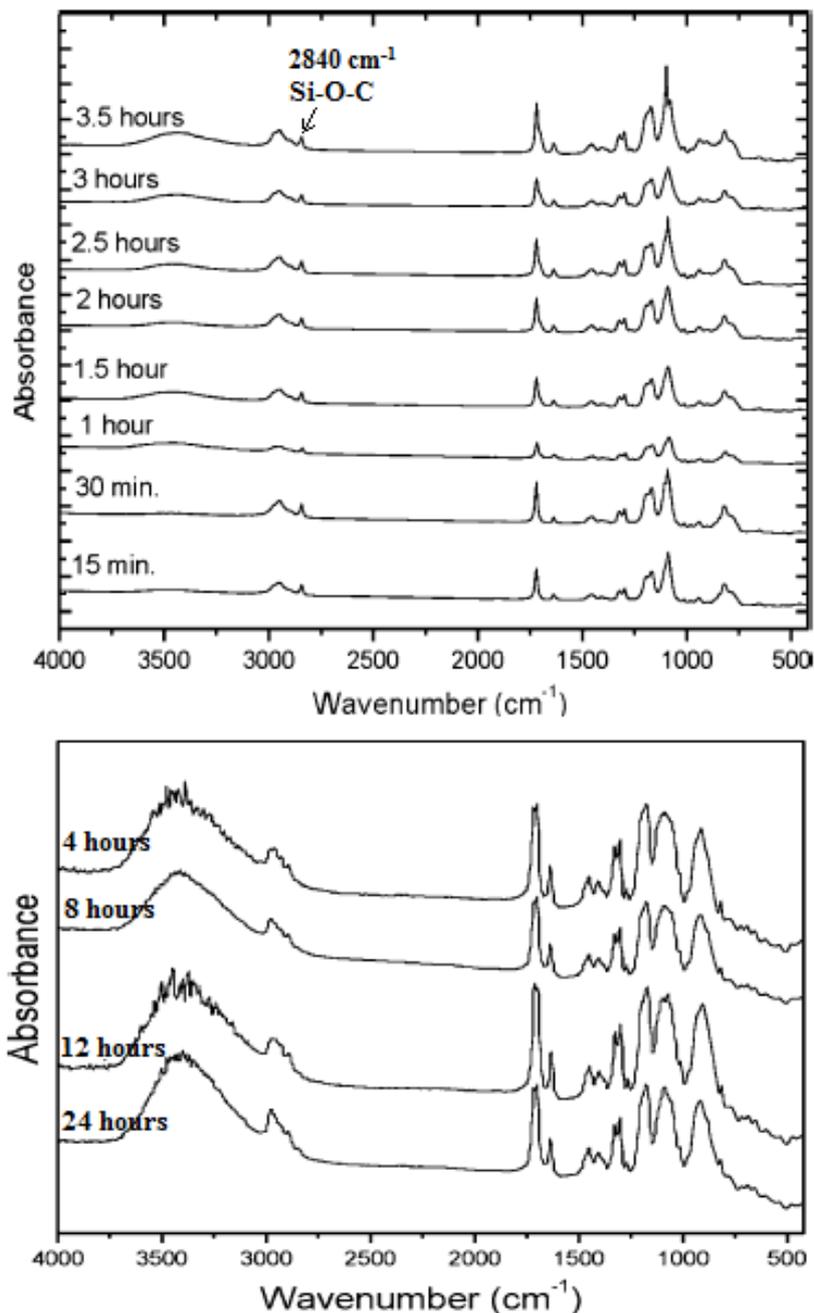


Figure 2.7 : Spectres FTIR du mélange de MEMO/TMOS dans la solution de H₂O/Ethanol après plusieurs temps de réaction [11]

Afin de déterminer le temps nécessaire pour la polymérisation et la condensation complètes d'un revêtement à partir du MEMO lors d'un traitement thermique à 60°C dans une chambre Ultraviolet, Medda et al, [10] ont observé les spectres FTIR de l'échantillon revêtu par MEMO et ont suivi l'évolution des pics d'absorbance des liaisons Si-OH (953 cm⁻¹) et =CH₂ (939

cm⁻¹). Les résultats ont montré que l'intensité de ces pics a progressivement diminué avec le temps de traitement thermique, et ces pics ont totalement disparu après 120 minutes de cuisson à 60°C, ce qui indique une condensation et une polymérisation complètes.

Durant ce travail de thèse, les mesures sont effectuées à l'aide d'un spectromètre FTIR/ATR Nicolet Impact 400D dans la gamme spectrale de 4000–400 cm⁻¹. L'acquisition des spectres est réalisée par le logiciel OMNIC avec 64 balayages par spectre et une résolution de 4. Les réactions d'hydrolyse du MEMO et de condensation seront suivies par ATR-FTIR. On accordera une attention particulière aux pics d'absorption des liaisons Si-O-C dans le groupement méthoxysilane, =CH₂ dans le méthacrylate, -OH dans le méthanol, Si-OH et Si-O-Si.

II.2.2.2. Spectroscopie de Photoélectrons X (XPS)

La spectroscopie de photoélectrons X (XPS) est une technique d'analyse de surface basée sur l'effet photoélectronique. Cette méthode est souvent utilisée pour détecter quantitativement des éléments apparaissant sur la surface ainsi que leurs liaisons chimiques [15–17]. Le principe de cette méthode est basé sur la mesure de l'énergie cinétique des électrons émis par un solide sous l'impact d'un faisceau de photons X d'énergie $h\nu$ (Figure 2.8). Tout électron de cœur ou de valence ayant une énergie de liaison inférieure à $h\nu$ peut être éjecté. Cette énergie, caractéristique des niveaux énergétiques atomiques des différents éléments est alors accessible par la relation de conversion de l'énergie $E_{\text{liaison}} = h\nu - E_{\text{cinétique}}$.

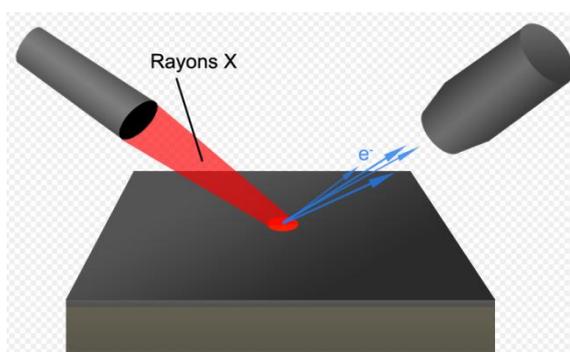


Figure 2.8 : Schéma de principe de la spectroscopie par photoélectrons X

La méthode XPS a été utilisée par Kannan et al. [15] afin de confirmer la présence des liaisons chimiques telles que Si-C, Si-O-Si, P-O-P, Si-O-P, etc.. dans la structure d'un revêtement sol-gel. Lamaka et al. [16] ont utilisé XPS pour analyser des échantillons en

magnésium revêtus par un revêtement sol-gel hybride phosphosilicate. Après un décapage in situ par des ions Ar^+ pendant 0, 1000, 2000 et 3500s, les spectres obtenus (Figure 2.9) montrent que sans décapage, la surface des échantillons ne présente que de liaisons P-O (134,1 eV) dans le groupement PO_4^{3-} du revêtement. Après 1000s de décapage, la liaison P-O-Mg (131,2 eV) apparaît. Lorsque le temps de décapage augmente, la concentration atomique de la liaison P-O-Mg dans le spectre P2p augmente, ce qui indique que la présence du phosphore est plus importante à l'interface revêtement/magnésium, et explique ainsi l'amélioration de l'adhérence du revêtement.

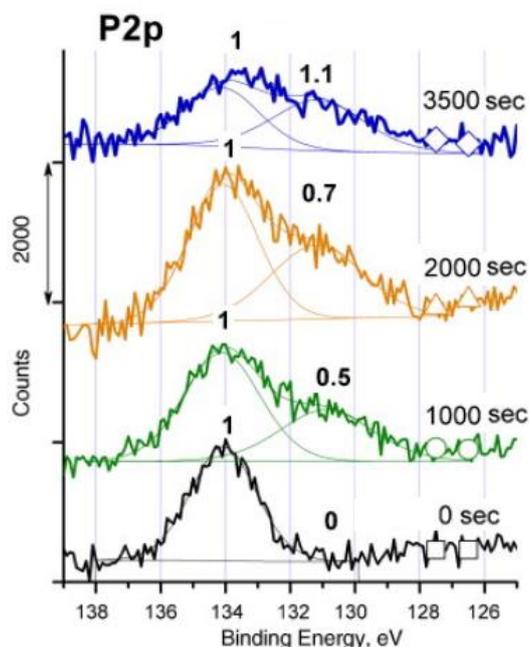


Figure 2.9 : Spectres XPS de P 2p pour des échantillons revêtus par un revêtement phospho-silicate après différents temps de décapage [16]

Rebeyrat et al. [17] ont utilisé la technique XPS pour identifier des liaisons des éléments Fe, O et P sur la surface des échantillons de fer alpha après la phosphatation et l'oxydation. Les spectres XPS de Fe 2p (Figure 2.10), de O1s et de P2p montrent une couche de conversion constituée par des phosphates ferreux et ferriques pour l'échantillon de fer alpha après une immersion de 2 heures dans une solution d'acide phosphorique.

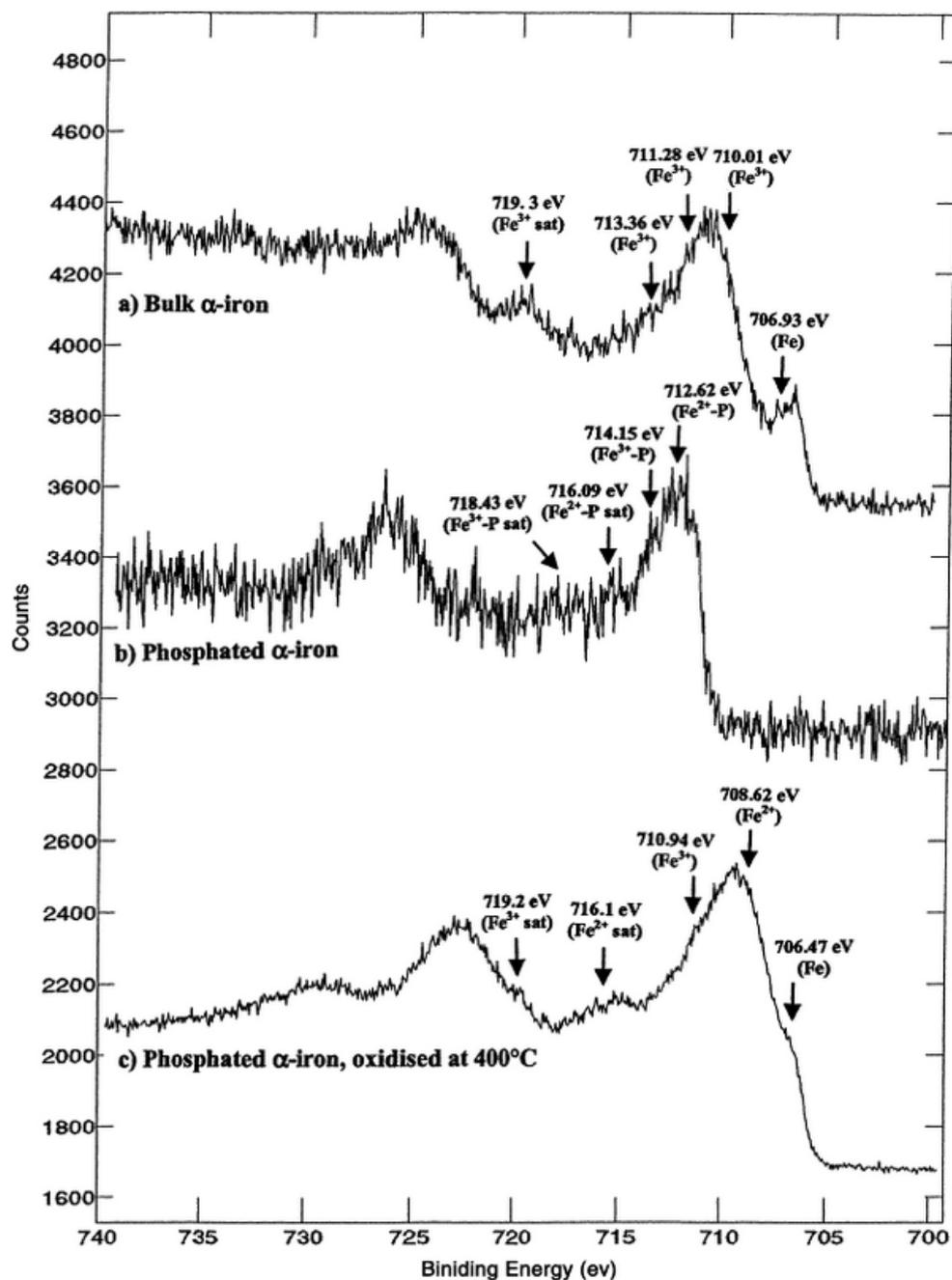


Figure 2.10 : Spectres XPS de Fe_{2p} pour différents échantillons de a) fer alpha poli, b) fer alpha phosphaté et c) fer alpha phosphaté et oxydé après 48 h à 400°C [17]

Durant cette thèse, les analyses XPS ont été effectuées en utilisant un spectromètre ESCALAB 220 XL Scientific, utilisant une source monochromatique Al K α ($h\nu = 1486,6$ eV). Le voltage d'émission et le courant de cette source étaient respectivement 15 kV et 10 mA. La pression dans la chambre d'analyse a été maintenue à 10^{-7} Pa durant l'analyse. Le traitement des données et les procédures d'ajustement des pics ont été effectués en utilisant le logiciel CASA XPS et fixant le pic du carbone C1s à 284,7 eV.

II.2.2.3. Spectroscopie Résonance Magnétique Nucléaire Solide (RMN solide)

La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) solide est à la base une technique d'investigation de l'ordre local autour des noyaux. Elle est basée sur l'interaction entre la composante magnétique d'une radiation électromagnétique et le moment magnétique nucléaire que possèdent certains atomes. Cette méthode est très souvent employée pour suivre la condensation dans les xérogels [13, 18–22]. Dans ces études, la technique dite « MAS » (Magic Angle Spinning) qui est basée sur la rotation de l'échantillon à l'angle magique sera utilisée. Les spectres RMN solide du ^{29}Si , du ^{31}P et du ^{13}C des xérogels hybrides seront étudiés afin de déterminer la structure de ces derniers.

Les structures du silicium sont désignées selon la fonctionnalité de la molécule : M_n , D_n , T_n ou Q_n respectivement pour un composé Mono [$\text{R}'_3\text{Si}(\text{OR})$], Di [$\text{R}'_2\text{Si}(\text{OR})_2$], Tri [$\text{R}'\text{Si}(\text{OR})_3$] ou Tétrafonctionnel $\text{Si}(\text{OR})_4$, n est le nombre d'oxygènes pontant liés à l'atome de silicium ou à l'autre atome métallique. Dans le cas d'un xérogel qui ne présente que le silicium, on note M_1 pour le composé $\text{R}'_3\text{Si}-\text{O}-\text{SiR}'_3$, mais dans le cas d'un xérogel de phosphosilicate, M_1 signifie également le composé $\text{R}'_3\text{Si}-\text{O}-\text{P}\equiv$. Afin de différencier ces nomenclatures, le Tableau 2.6 présente les schémas de différentes espèces de silicium pour un xérogel obtenu à partir des précurseurs de silicium.

La Figure 2.11 présente l'échelle de déplacement chimique en RMN solide du ^{29}Si pour différentes espèces M, D, T et Q. On observe que le signal de chaque espèce du silicium ne recouvre pas celui d'autres espèces : on peut donc, à partir de différents pics apparaissant sur le spectre RMN solide du ^{29}Si , déterminer les liaisons chimiques dans le réseau siloxane du xérogel et en déduire le taux de condensation.

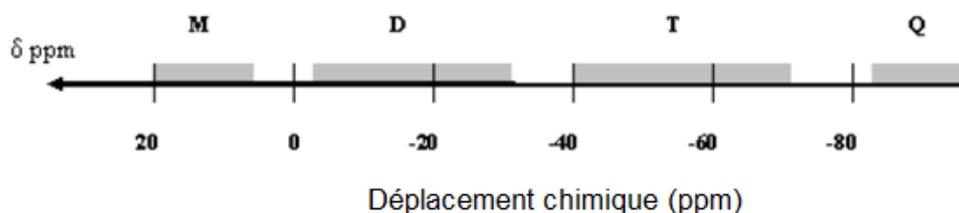


Figure 2.11 : Echelle de déplacement chimique en RMN solide du ^{29}Si [23]

Tableau 2.6 : Schémas de différentes espèces M, D, T et Q de silicium dans un spectre RMN solide du ^{29}Si pour un xérogel obtenu à partir des précurseurs de silicium

Précurseurs		$\begin{array}{c} \text{R}' \\ \\ \text{R}'-\text{Si}-\text{OR} \\ \\ \text{R}' \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{R}' \\ \\ \text{RO}-\text{Si}-\text{OR} \\ \\ \text{R}' \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{R}' \\ \\ \text{RO}-\text{Si}-\text{OR} \\ \\ \text{OR} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{OR} \\ \\ \text{RO}-\text{Si}-\text{OR} \\ \\ \text{OR} \end{array}$
Nomenclatures					
M	M ₀	$\begin{array}{c} \text{R}' \\ \\ \text{R}'-\text{Si}-\text{OR} \\ \\ \text{R}' \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{R}' \\ \\ \text{R}'-\text{Si}-\text{OH} \\ \\ \text{R}' \end{array}$	-	-	-
	M ₁	$\begin{array}{c} \text{R}' \quad \text{R}' \\ \quad \\ \text{R}'-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{R}' \\ \quad \\ \text{R}' \quad \text{R}' \end{array}$	-	-	-
D	D ₀	-	$\begin{array}{c} \text{R}' \\ \\ \text{RO}-\text{Si}-\text{OR} \\ \\ \text{R}' \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{R}' \\ \\ \text{RO}-\text{Si}-\text{OH} \\ \\ \text{R}' \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{R}' \\ \\ \text{RO}-\text{Si}-\text{OH} \\ \\ \text{R}' \end{array}$	-	-
	D ₁	-	$\begin{array}{c} \text{R}' \quad \text{R}' \\ \quad \\ \text{RO}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{OH} \\ \quad \\ \text{R}' \quad \text{R}' \end{array}$	-	-
	D ₂	-	$\begin{array}{c} \text{R}' \quad \text{R}' \quad \text{R}' \\ \quad \quad \\ \text{HO}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{OR} \\ \quad \quad \\ \text{R}' \quad \text{R}' \quad \text{R}' \end{array}$	-	-

Précurseurs		$\begin{array}{c} R' \\ \\ R'-Si-OR \\ \\ R' \end{array}$	$\begin{array}{c} R' \\ \\ RO-Si-OR \\ \\ R' \end{array}$	$\begin{array}{c} R' \\ \\ RO-Si-OR \\ \\ OR \end{array}$	$\begin{array}{c} OR \\ \\ RO-Si-OR \\ \\ OR \end{array}$
Nomenclatures					
T	T ₀	-	-	$\begin{array}{c} R' \\ \\ RO-Si-OR \\ \\ OR \end{array} \quad \begin{array}{c} R' \\ \\ RO-Si-OH \\ \\ OR \end{array} \quad \begin{array}{c} R' \\ \\ RO-Si-OH \\ \\ OH \end{array} \quad \begin{array}{c} R' \\ \\ RO-Si-OH \\ \\ OH \end{array}$	-
	T ₁	-	-	$\begin{array}{c} R' \quad R' \\ \quad \\ HO-Si-O-Si-OR \\ \quad \\ OR \quad OH \end{array}$	-
	T ₂	-	-	$\begin{array}{c} R' \\ \\ -Si-O-Si-O-Si- \\ \quad \quad \\ \quad \quad OH \end{array}$	-
	T ₃	-	-	$\begin{array}{c} R' \\ \\ -Si-O-Si-O-Si- \\ \quad \quad \\ \quad \quad O \\ \quad \quad \\ \quad \quad -Si- \\ \quad \quad \end{array}$	-

Précurseurs Nomenclatures		$\begin{array}{c} \text{R}' \\ \\ \text{R}'-\text{Si}-\text{OR} \\ \\ \text{R}' \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{R}' \\ \\ \text{RO}-\text{Si}-\text{OR} \\ \\ \text{R}' \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{R}' \\ \\ \text{RO}-\text{Si}-\text{OR} \\ \\ \text{OR} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{OR} \\ \\ \text{RO}-\text{Si}-\text{OR} \\ \\ \text{OR} \end{array}$
		Q_0	-	-	-
Q_1	-	-	-	$\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{OR} \\ \quad \\ \text{HO}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{OR} \\ \quad \\ \text{OR} \quad \text{OH} \end{array}$	
Q_2	-	-	-	$\begin{array}{c} \text{OR} \\ \\ -\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}- \\ \quad \quad \\ \text{OH} \end{array}$	
Q_3	-	-	-	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ -\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}- \\ \quad \quad \\ \text{O} \\ -\text{Si}- \\ \end{array}$	
Q_4	-	-	-	$\begin{array}{c} \\ -\text{Si}- \\ \\ \text{O} \\ \\ -\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}- \\ \quad \quad \\ \text{O} \\ -\text{Si}- \\ \end{array}$	

Dans ce travail de thèse, le précurseur de silicium 3-méthacryloyloxypropyle triméthoxysilane (MEMO) est utilisé. La structure chimique de ce précurseur est de type de $R'Si(OR)_3$, les déplacements chimiques pour des espèces de T_n dans la gamme $[-40 ; -70]$ ppm doivent être présents dans les spectres RMN solide du ^{29}Si . En outre, le précurseur bis-[2-(méthacryloyloxy) ethyl] phosphate (BMEP) est également utilisé lors de la préparation des matériaux sol-gel hybride. Ce précurseur possède une structure de type $O=P(OH)(OR)_2$. Cette structure peut, après condensation, entraîner les espèces de Q_n pour lesquelles l'échelle de déplacement chimique en RMN solide du ^{31}P est présentée dans la Figure 2.12. La structure correspondante à chaque espèce de Q est donnée à titre d'exemple pour le cas où la condensation se produit seulement entre des précurseurs de phosphate.

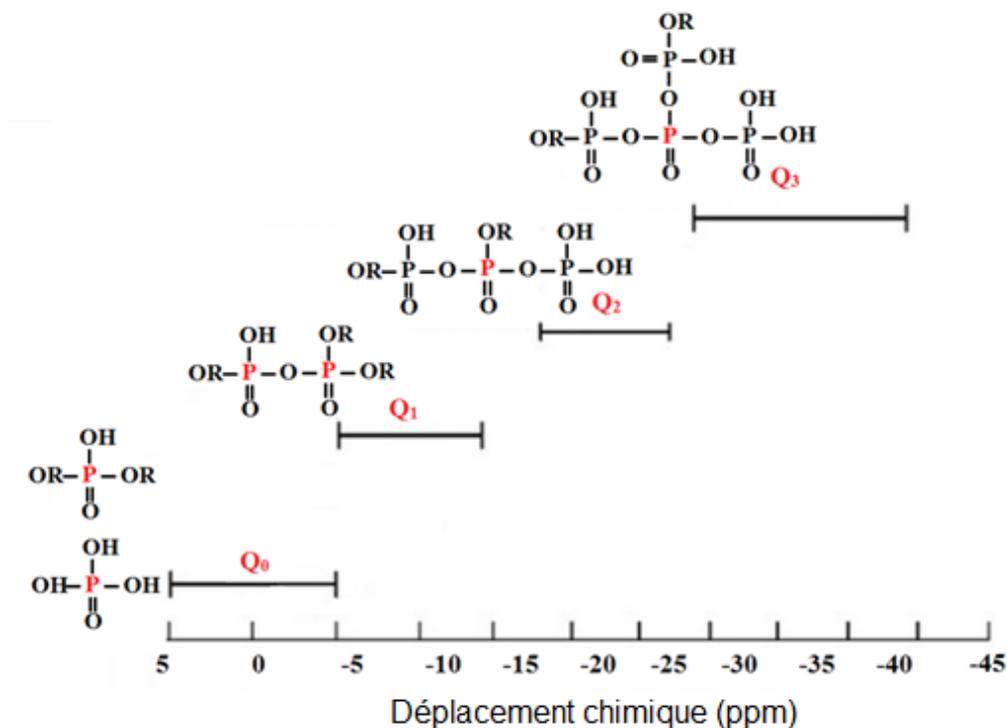


Figure 2.12 : Echelle de déplacement chimique en RMN solide du ^{31}P

En utilisant la RMN solide du ^{29}Si sur des xérogels phosphosilicate obtenus à partir de tétraéthyleorthosilicate (TEOS) et trichlorure de phosphore ($POCl_3$), Clayden et al. [19] ont étudié l'influence de la quantité du composant de phosphore et de la température de traitement thermique sur la condensation du réseau siloxane dans le xérogel. Les spectres en RMN solide du ^{29}Si obtenus pour différents échantillons contenant 10% de P_2O_5 (10P) et 30% de P_2O_5 (30P) séchés à différentes températures (100°C, 300°C et 400°C) sont présentés dans la Figure 2.13. Il a été montré que les spectres du ^{29}Si pour les deux xérogels traités à 100°C (10P ou 30P) ont

présenté deux déplacements chimiques à -100 et -109 ppm respectivement attribués aux espèces Q_3 et Q_4 . La présence de l'espèce Q_3 indique qu'il y a encore des groupements $-OH$ non-condensés dans la structure $Si-(O-Si)_3(OH)$. Lorsque la température du séchage augmente (300 et $400^\circ C$), on observe une augmentation d'intensité du pic Q_4 et une diminution considérable du pic Q_3 pour l'échantillon 10P, ce qui indique une meilleure condensation du réseau siloxane. En outre, dans les deux cas traités à 300 et $400^\circ C$ le déplacement chimique pour Q_4 est déplacé de -110 ppm à -114 ppm indiquant la formation des liaisons $Si-O-P$ dans la structure. Pour les échantillons 30P traités à 300 et $400^\circ C$, on observe deux déplacements chimiques en plus à -211 et -215 ppm qui sont caractéristiques du silicium dans la structure $[SiO_6]$. Les résultats obtenus par RMN solide ont permis de conclure que la condensation (formation des liaisons $Si-O-Si$ et $Si-O-P$) augmente quand la température de séchage et la quantité de phosphore sont élevées.

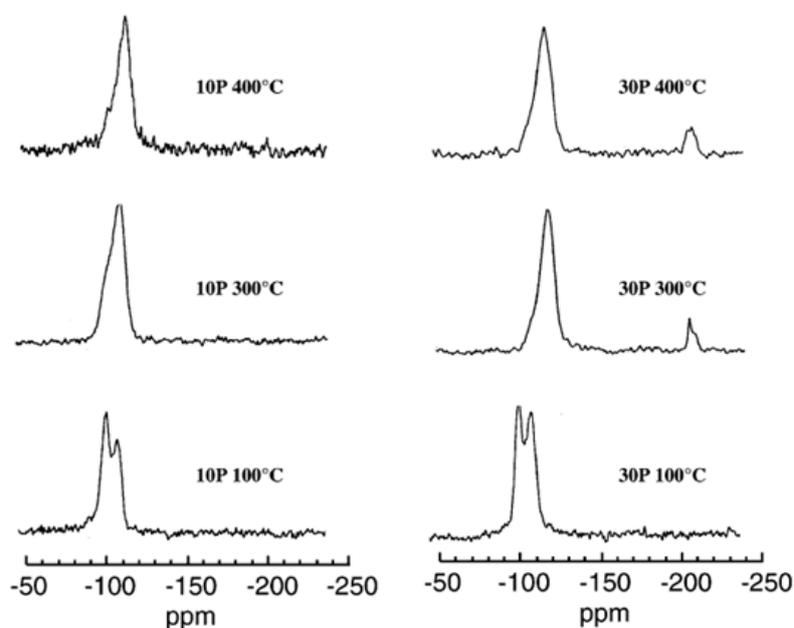


Figure 2.13 : Spectres en RMN solide du ^{29}Si pour des xérogels phosphosilicate à partir de tétraéthyleorthosilicate (TEOS) et Trichlorure de phosphore ($POCl_3$), contenant 10% de P_2O_5 (10P) et 30% de P_2O_5 (30P) traités à différentes températures [19]

L'effet de la température de cuisson sur la condensation du réseau inorganique (silicium et phosphore) dans un xérogel phosphosilicate a été également étudié par Sava et al. [22] en utilisant la RMN solide du ^{29}Si et du ^{31}P . Le xérogel a été obtenu à partir de tétraéthyle orthosilicate (TEOS) et triéthyle phosphate (TEP) avec un rapport molaire entre les deux précurseurs $[TEOS] : [TEP] = 10 : 1$. Les spectres RMN du ^{31}P (Figure 2.14) obtenus pour les xérogels séchés à température ambiante et à $100^\circ C$ ont montré un seul pic à environ 0 ppm

attribué à l'espèce Q_0 , ce qui indique qu'il n'y a aucune condensation avec le phosphore. Lorsque la température augmente (300, 600 et 900°C), le pic caractéristique à Q_0 a été divisé et un autre pic à environ -10 ppm, attribué à Q_1 , est apparu. Ceci peut être dû au remplacement des liaisons P-O-C dans la structure $O=P-(O-C_2H_5)_3$ par des liaisons P-OH qui sont difficiles à obtenir à faible température. L'apparition du pic Q_1 à -10 ppm pour la température de séchage élevée signifie que la condensation du réseau de phosphate (formation des liaisons P-O-P ou P-O-Si) à hautes températures est meilleure que celle à basses températures. La diminution de l'intensité des bandes caractéristiques des espèces Q_2 et Q_3 (-90 et -100 ppm respectivement) dans les spectres du ^{29}Si montre également que la condensation est plus efficace pour des températures de séchage plus élevées.

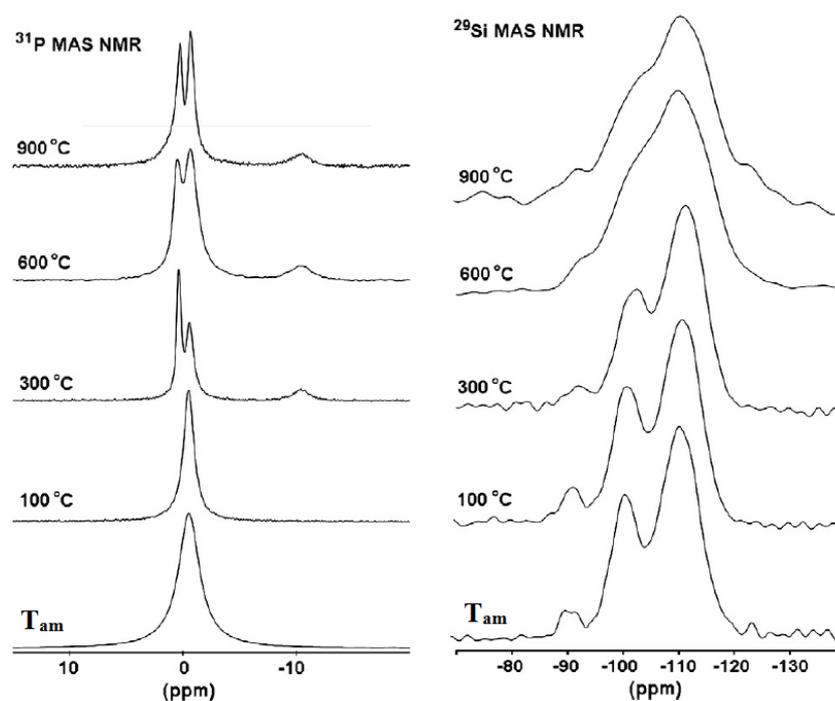


Figure 2.14 : Spectres en RMN solide du ^{31}P and du ^{29}Si pour le xérogel obtenu à partir de tétraéthyleorthosilicate (TEOS) et triéthyle phosphate (TEP) avec $[TEOS] : [TEP] = 10 : 1$, traité à différentes températures [22]

Durant cette thèse, les xérogels, sous forme de poudres, séchés à 120°C sont analysés par la méthode RMN solide en utilisant un spectromètre Bruker AVANCE-400. Les spectres RMN MAS du ^{31}P , du ^{29}Si et du ^{13}C sont recueillis en utilisant les rotors et les paramètres expérimentaux indiqués dans le Tableau 2.7.

Tableau 2.7 : Paramètres expérimentaux pour l'analyse par RMN solide

Elément	Champs magnétiques (T)	Diamètre de rotor (mm)	Nombre de balayages	Fréquence (MHz)	Vitesse de rotation (kHz)	Durée d'impulsion (μ s)	Retard de relaxation (s)
³¹ P	9,4	4	128	162	12,5	4,00	60
²⁹ Si	2,34	7	64	79,4	5	1,75	60
¹³ C	9,4	4	1024	100	12,5	3,25	5

II.2.3. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est basée sur la mesure des pertes de masse d'un matériau au cours du chauffage, sous air ou sous atmosphère inerte. Elle permet de déterminer la température de dégradation correspondante à la perte de masse pour chaque composant dans des matériaux et ensuite en déduire la stabilité thermique de ces matériaux. Grâce à un suivi précis, on obtient alors une courbe de variation de la masse en fonction de la température qui se présente sous forme de paliers. A chaque saut, on sait qu'il y a eu transformation de l'échantillon. Les résultats peuvent aussi être représentés sous forme de courbe thermogravimétrique dérivée représentant la dérivée première de la courbe thermogravimétrique (TG) en fonction de la température ou du temps. Plusieurs études concernant les matériaux sol-gel hybrides montrent que leur processus de dégradation et leur stabilité thermique dépendent de la structure et de la composition (teneur des composants organique/inorganique) [24–27].

L'analyse thermogravimétrique est réalisée à l'aide d'un appareil SETARAM TGA 92 avec une vitesse de chauffage de 10°C/min dans un domaine de température allant de la température ambiante jusqu'à 550°C sous air. La masse utilisée est comprise entre 20 et 30 mg. Les échantillons analysés sont des sols traités thermiquement à 60°C pendant 1 heure.

II.2.4. Caractérisation morphologique

La morphologie de la surface du revêtement est observée en utilisant la Microscopie Optique et la Microscopie Electronique à Balayage (MEB) couplée à la microanalyse X.

II.2.4.1. Microscopie Optique

La microscopie optique est très utile pour une observation simple et rapide qui peut donner des premières informations au niveau de la surface du revêtement. Pendant nos études, l'observation par microscopie optique est réalisée à l'aide du microscope OLYMPUS GX51.

II.2.4.2. Microscopie Electronique à Balayage (MEB) couplée à la microanalyse X

L'observation par MEB consiste à balayer la surface d'un échantillon à l'aide d'un faisceau d'électrons ayant une tension d'accélération (ou énergie primaire) de quelques kV. Le matériau cible ainsi bombardé émet, entre autres signaux, des électrons secondaires dont l'énergie est inférieure à 50 eV (i.e, limite conventionnelle) et des électrons rétrodiffusés d'énergie comprise entre 50 eV et l'énergie primaire. Cette méthode est très souvent utilisée dans l'étude des revêtements sol-gel pour visualiser des défauts sur la surface de ces revêtements [16, 28–31].

Santana et al. [30] ont utilisé la MEB pour étudier l'effet d'un prétraitement de la surface d'un acier au carbone par une solution d'acide phosphorique avant l'application d'un film sol-gel hybride. Les images obtenues en MEB sur la surface des aciers avant et après le prétraitement avec l'acide phosphorique ont montré que ce prétraitement permet d'obtenir une surface beaucoup plus rugueuse que celle de l'acier non-traité. Cette rugosité entraîne une meilleure adhérence du film sol-gel sur le substrat d'acier traité. La MEB a également été utilisée pour l'analyse des échantillons après les tests électrochimiques, Salahinejad et al. [31] ont confirmé l'intérêt de l'application d'une couche sol-gel inorganique sous-jacent à la couche sol-gel hybride. Après des mesures potentiodynamiques dans une solution de SBF (Simulated Body Fluid), ce revêtement double couche n'a présenté aucune dégradation alors que le revêtement monocouche hybride a montré des délaminations au niveau de la surface (Figure 2.15).

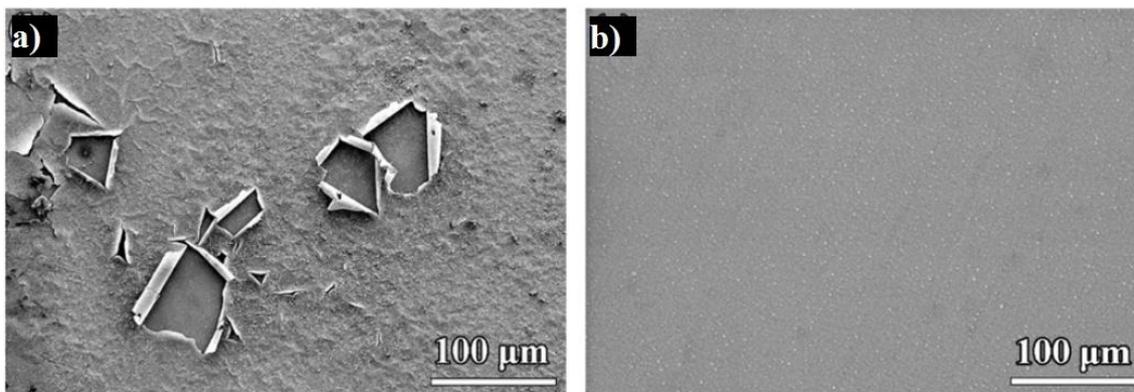


Figure 2.15 : Images MEB des revêtements de a) une couche hybride et b) double couche « inorganique/hybride » après des mesures potentiodynamiques dans une solution de BSF [31]

L'observation de la surface des revêtements n'est en générale pas suffisante pour l'étude de leurs comportements, il est souvent nécessaire d'observer la coupe transversale de ces échantillons revêtus. Cette observation permet de donner des informations sur l'épaisseur, la porosité, l'adhérence des revêtements et les défauts au sein des revêtements [32–35]. Feng et al. [32] ont utilisé la MEB en coupe transversale de revêtements sol-gel obtenus par dip-coating sur un aluminium pour étudier l'effet de la vitesse de retrait sur l'épaisseur du film. Les résultats obtenus ont montré que l'épaisseur du revêtement sol-gel augmente avec l'augmentation de la vitesse de retrait (de 0,88 µm à 1,31 µm lorsque la vitesse de retrait passe de 60 mm/min à 180 mm/min respectivement). Shen et al. [33] ont étudié l'influence de la température de traitement thermique de revêtements « bioverre » préparés par voie sol-gel à partir de tétraéthyle orthosilicate (TEOS) et triéthyle phosphate (TEP), traités à 350, 400, 450 et 500°C. Tous les revêtements obtenus ont présenté le même aspect de surface comme présenté dans la Figure 2.16a ; cependant, la morphologie de la coupe transversale de ces revêtements est considérablement différente. La Figure 2.16b présente la coupe transversale d'un échantillon traité à 450°C, les revêtements traités à 350, 400 et 450°C ont montré une morphologie similaire ainsi qu'une bonne adhérence. Dans le cas du revêtement traité à 500°C (Figure 2.16c), l'échantillon a montré des défauts à l'interface revêtement/magnésium. La température de 450°C est donc la température seuil pour le traitement thermique de ce revêtement « bioverre ».

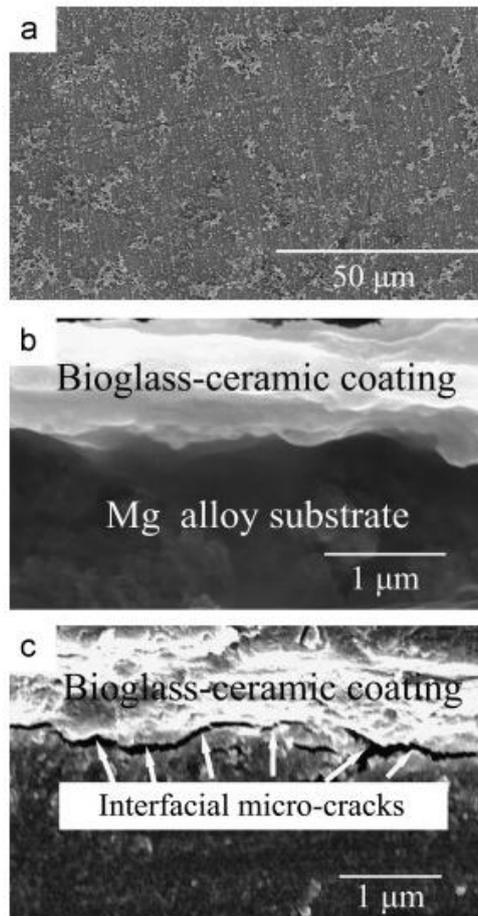


Figure 2.16 : Images MEB a) de la surface typique pour tous les revêtements et de la coupe transversale des revêtements traités à b) 450°C et c) 500°C [33]

Peng et al. [35] ont également observé la coupe transversale des échantillons revêtus pour étudier l'influence de la quantité de benzotriazole (BTA) dans des revêtements sol-gel (Sol) préparés à partir de TEOS et glycidoxypropyletriméthoxysilane (GPTMS). Le BTA a été ajouté dans des revêtements sol-gel avec différents rapports molaires [Sol] : [BTA] = 1 : 0 (Sol-0), 1 : 1 (Sol-BTA-1), 3 : 1 (Sol-BTA-3) et 9 : 1 (Sol-BTA-9). Les images MEB de la coupe transversale de ces revêtements (Figure 2.17) montrent que le revêtement Sol-0 sans présence de BTA s'est détaché du substrat de cuivre alors qu'avec BTA, les échantillons Sol-BTA-1 et Sol-BTA-3 présentent une très bonne adhérence au substrat. Toutefois, l'ajout en excès de BTA (Sol-BTA-9) détériore l'adhérence du revêtement au substrat. Ces observations ont permis de corroborer les résultats électrochimiques en fonction de l'ajout de BTA.

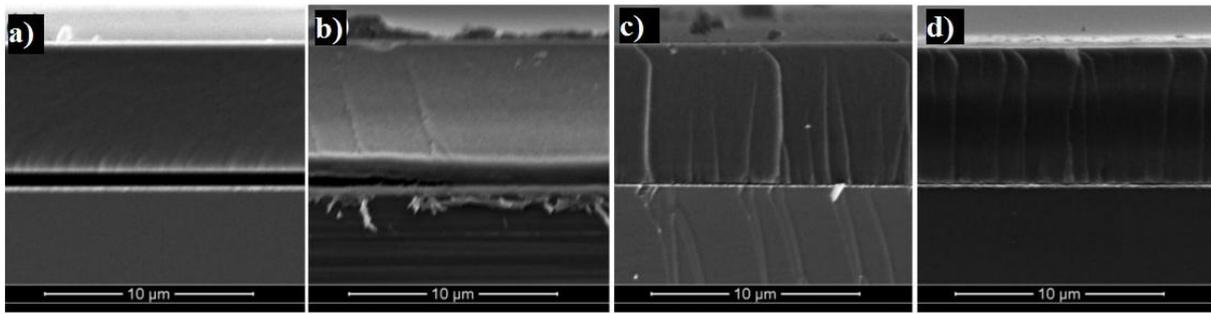


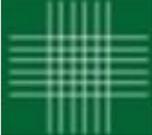
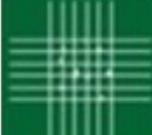
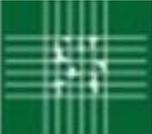
Figure 2.17 : Coupe transversale des cuivres revêtus par a) Sol-0, b) Sol-BTA-9, c) Sol-BTA-3 et d) Sol-BTA-1 [35]

Dans cette thèse, l'observation de la surface des revêtements par MEB a été effectuée à l'aide d'un microscope HITACHI S4700 couplé à un spectromètre EDS (Energy Dispersive Spectrometer) de type SiLi capable de détecter des éléments dont le numéro atomique Z est supérieur à 4 avec une résolution énergétique de l'ordre de 138 eV. La tension d'accélération est de 8 kV et le courant est de 15 μ A. Pour l'observation en coupe transversale les échantillons sont enrobés dans une résine, puis polis avec du papier abrasif SiC (80, 240, 400, 600, 1200, 2400, 4000). Avant d'être observés par MEB, les échantillons de revêtements hybrides doivent être métallisés.

II.2.5. Test d'adhérence (*cross-cut*)

L'adhérence des revêtements est testée par la méthode de scotch *cross-cut* selon la norme *ASTM D3359* qui est très souvent utilisée pour évaluer l'adhérence des revêtements sur un substrat métallique [36–38]. Ce test consiste à mesurer le pourcentage des zones écaillées du revêtement à cause de l'arrachement du scotch après des griffures. Les classifications des niveaux d'adhérence sont collectées dans le Tableau 2.8. D'après cette norme, il y a 5 niveaux : 0B (>65% du revêtement écaillé) ; 1B (35–65%) ; 2B (15–35%) ; 3B (5–15%) ; 4B (<5%) et 5B (0% ou aucun).

Tableau 2.8 : Classification des niveaux d'adhérence selon le standard ASTM D3359

CLASSE	DESCRIPTION	SURFACE
5B	Les bords des coupes sont complètement moelleux ; aucun carré du treillis n'est détaché.	
4B	Petit écaillage du revêtement est observé aux intersections ; moins de 5% de la surface est concernée.	
3B	Revêtement est écaillé le long des bords et sur les parties des carrés ; la zone concernée est entre 5% et 15% du treillis.	
2B	Revêtement est écaillé le long des bords et sur les parties des carrés ; la zone concernée est entre 15% et 35% du treillis.	
1B	Revêtement est écaillé le long des bords des coupes et des carrés entiers sont détachés ; la surface affectée est entre 35% et 65% du treillis.	
0B	Ecaillage et détachement sont pires que le niveau 1B.	

II.2.6. Mesures électrochimiques

Afin d'évaluer la performance anticorrosion des revêtements sol-gel hybrides, nous avons utilisé des techniques électrochimiques telles que le suivi du potentiel libre E_{OCP} (OCP-Open Circuit Potential) et la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).

Le suivi de l' E_{OCP} en fonction du temps permet d'avoir une première idée du comportement du revêtement en milieu corrosif (conducteur ou isolant, poreux ou dense,..) [39, 40].

La corrosion d'un métal protégé ou non-protégé fait intervenir plusieurs réactions intermédiaires, telles que des phénomènes de diffusion et de transfert de charges. Ces différentes composantes possèdent chacune leur propre cinétique et vitesse de réaction. La vitesse de la corrosion est déterminée par la vitesse du processus le plus lent. La Spectroscopie d'Impédance

Electrochimique (SIE) permet de décomposer les contributions des différents phénomènes chimiques ou électrochimiques se déroulant au sein du revêtement et à l'interface revêtement/acier. Cette méthode non-destructive est la méthode la plus utilisée pour l'étude des revêtements anticorrosion [28, 30, 33, 41–43].

En SIE, une faible variation sinusoïdale du potentiel autour de l' E_{OCP} est imposée au système lorsque le métal revêtu ou non est plongé dans une solution corrosive. Il en résulte un courant sinusoïdal déphasé avec un angle de déphasage φ . Après des calculs dont le détail est indiqué dans la partie I.2.3.2.3., deux représentations permettent de mettre en évidence les différentes contributions :

- Le diagramme de Nyquist, qui porte sur l'évolution de la partie imaginaire (Z'') en fonction de la partie réelle (Z') de l'impédance électrochimique complexe (Z). On observe alors la présence des demi-boucles d'impédance dont chacune peut-être attribuée à un phénomène électrochimique.
- Les diagrammes de Bode, qui porte sur l'évolution du module d'impédance électrochimique $|Z|$ et de l'angle de déphasage φ en fonction de la fréquence. Les processus sont alors directement associés à des constantes de temps caractéristiques.

Afin de faciliter le calcul des paramètres électrochimiques en SIE, des circuits électriques équivalents (CEE) sont utilisés. Ils consistent en une succession, qui commence toujours par la résistance de solution R_s , des résistances et des capacités associées à des propriétés spécifiques des revêtements ou aux processus de corrosion. Le nombre des résistances ou des capacités dépend du nombre de phénomènes électrochimiques se déroulant dans le système.

L'analyse en fréquence de l'impédance électrochimique permettra de différencier les divers phénomènes élémentaires en fonction de leur fréquence caractéristique (ou constante de temps), ensuite de faire correspondre un circuit électrique équivalent pour déterminer la valeur des paramètres électrochimiques (cf. I.2.3.2.3). Les phénomènes électrochimiques rapides (diffusion des électrolyte dans les pores du revêtement) apparaissent dans le domaine des hautes fréquences et sont caractéristiques par une résistance de revêtement R_{coat} (ou résistance des pores R_p) et une capacité de revêtement C_{coat} . Tandis que les phénomènes plus lents tels que le transfert de charge se manifestent à basses fréquences et sont caractéristiques par une résistance de transfert de charge R_{ct} et une capacité de double couche C_{dl} . Souvent, des CPE (Constant Phase Element) sont utilisés à la place des capacités pour prendre en compte la non-idéalité du système et l'aplatissement de la demi-boucle dans le diagramme de Nyquist. En outre, d'autres éléments

peuvent également contribuer aux circuits électriques équivalents, tels que l'impédance de diffusion de Warburg Z_w qui est liée à une ligne droite de 45° et attribuée à une diffusion illimitée d'électrolyte sur une surface plane, et une inductance L qui est liée à une demi-boucle inverse caractéristique de la rugosité de la surface ou de la relaxation des espèces dans une couche d'oxyde.

Dans cette thèse, les échantillons revêtus et non-revêtus sont introduits dans les cellules électrochimiques où une surface de l'échantillon équivalente à 7,55 cm² est exposée à la solution agressive. Les cellules sont maintenues à 30°C à l'aide d'un bain thermostaté (Figure 2.18). Les tests électrochimiques sont réalisés en utilisant un générateur-analyseur VERSASTAT 4 (Princeton Applied Research) avec un système standard de trois électrodes consistant en un échantillon d'acier (revêtu ou non-revêtu) comme électrode de travail, une électrode de calomel saturée (ECS) comme électrode de référence et une électrode de platine comme contre électrode. Une solution saline de NaCl 3% est utilisée comme électrolyte corrosif.

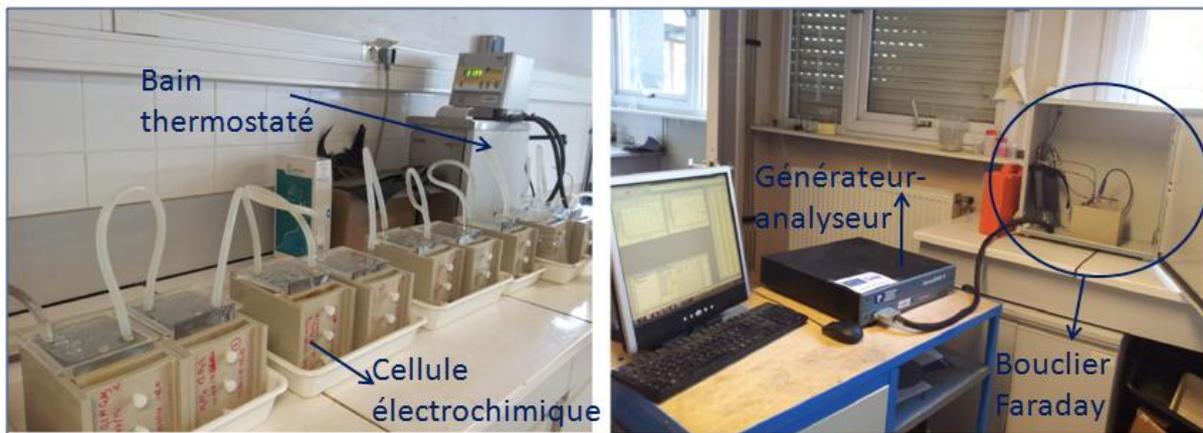


Figure 2.18 : Système des tests électrochimiques

L'évolution de l'OCP est tout d'abord suivie pour une durée d'une heure lors de l'immersion de l'échantillon à étudier dans NaCl 3%. Les échantillons sont par la suite soumis à une perturbation potentiostatique sinusoïdale d'amplitude 10 mV pour une mesure de Spectroscopie d'Impédance Electrochimique, sur une gamme de fréquence allant de 10⁵ à 10⁻² Hz avec 6 points par décade. Pour observer l'évolution de l'impédance au cours du temps d'immersion, les mesures SIE sont réalisées 1h après l'immersion et toutes les 24 heures. Les paramètres de barrière anticorrosion sont obtenus en ajustant les diagrammes de Nyquist et de Bodes avec différents circuits électriques équivalents (CEE) et à l'aide du logiciel ZView 2,80.

Références

- [1] Agnès Mayot, “Formation à température ambiante, caractérisation et application à la protection anticorrosion de revêtements adhérents de silice amorphe,” Université des sciences et techniques de lille flandres, Lille, 1990.
- [2] G. A. El-Mahdy, A. M. Atta, and H. A. Al-Lohedan, “Synthesis and characterizations of Fe₃O₄ nanogel composite for enhancement of the corrosion resistance of steel in HCl solutions,” *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 45, no. 4, pp. 1947–1953, Jul. 2014.
- [3] L. R. M. Miranda, L. Sathler, R. Nogueira, and S. L. D. . Brasil, “Atmospheric corrosion tests in Brazilian Legal Amazon–field and laboratory tests,” *Materials and Corrosion*, vol. 51, p. 182, 2000.
- [4] B. García, A. Lamzoudi, F. Pillier, H. Nguyen Thi Le, and C. Deslouis, “Oxide/Polypyrrole composite films for corrosion protection,” *Journal of Electrochemical Society*, vol. 149, pp. B560–B566, 2002.
- [5] J. S. Lee, E. J. Lee, and H. J. Hwang, “Synthesis of Fe₃O₄-coated silica aerogel nanocomposites,” *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 22, pp. s702–s706, Dec. 2012.
- [6] T. T. Baby and S. Ramaprabhu, “SiO₂ coated Fe₃O₄ magnetic nanoparticle dispersed multiwalled carbon nanotubes based amperometric glucose biosensor,” *Talanta*, vol. 80, no. 5, pp. 2016–2022, Mar. 2010.
- [7] M. H. R. Farimani, N. Shahtahmasebi, M. Rezaee Roknabadi, N. Ghows, and A. Kazemi, “Study of structural and magnetic properties of superparamagnetic Fe₃O₄/SiO₂ core–shell nanocomposites synthesized with hydrophilic citrate-modified Fe₃O₄ seeds via a sol–gel approach,” *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 53, pp. 207–216, Sep. 2013.
- [8] E. D. Mekeridis, I. A. Kartsonakis, and G. Kordas, “Electro-deposited sol–gel coatings containing ceramic nanocontainers loaded with inhibitors for the corrosion protection of AA2024–T3.”
- [9] R. Z. Zand, K. Verbeken, and A. Adriaens, “Influence of the cerium concentration on the corrosion performance of Ce-doped silica hybrid coatings on hot dip galvanized steel substrates,” *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 8, no. 1, p. 548, 2013.
- [10] S. . Medda, D. Kundu, and G. De, “Inorganic–organic hybrid coatings on polycarbonate. Spectroscopic studies on the simultaneous polymerizations of methacrylate and silica networks,” *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 318, pp. 149–156, 2003.
- [11] A. A. Hadad, D. Carbonell, V. Barranco, A. Jiménez–Morales, B. Casal, and J. C. Galván, “Preparation of sol–gel hybrid materials from γ -methacryloxypropyltrimethoxysilane and tetramethyl orthosilicate: study of the hydrolysis and condensation reactions,” *Colloid and Polymer Science*, vol. 289, no. 17–18, pp. 1875–1883, Sep. 2011.
- [12] U. Lavrencic Stangar, A. Sassi, A. Venzo, A. Zattin, B. Japelj, B. Orel, and S. Gross, “IR and NMR time-resolved studies on the hydrolysis and condensation of methacryloxyalkylsilanes,” *Journal of Sol–Gel Science and Technology*, vol. 49, no. 3, pp. 329–335, Jan. 2009.
- [13] Y.–H. Han, A. Taylor, M. D. Mantle, and K. M. Knowles, “Sol–gel–derived organic–inorganic hybrid materials,” *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 353, no. 3, pp. 313–320, Mar. 2007.

- [14] X. Zhang, Y. Wu, S. He, and D. Yang, "Structural characterization of sol-gel composites using TEOS/MEMO as precursors," *Surface and Coatings Technology*, vol. 201, no. 12, pp. 6051–6058, Mar. 2007.
- [15] A. G. Kannan, N. R. Choudhury, and N. K. Dutta, "Synthesis and characterization of methacrylate phospho-silicate hybrid for thin film applications," *Polymer*, vol. 48, no. 24, pp. 7078–7086, Nov. 2007.
- [16] S. V. Lamaka, M. F. Montemor, A. F. Galio, M. L. Zheludkevich, C. Trindade, L. F. Dick, and M. G. S. Ferreira, "Novel hybrid sol-gel coatings for corrosion protection of AZ31B magnesium alloy," *Electrochimica Acta*, vol. 53, no. 14, pp. 4773–4783, May 2008.
- [17] S. Rebeyrat, J. L. Grosseau-Poussard, J.-F. Silvain, B. Panicaud, and J. F. Dinhut, "Phosphating of bulk α -iron and its oxidation resistance at 400° C," *Applied surface science*, vol. 199, no. 1, pp. 11–21, 2002.
- [18] N. J. Clayden, P. Pernice, and A. Aronne, "Multinuclear NMR study of phosphosilicate gels derived from POCl₃ and Si(OC₂H₅)₄," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 351, no. 3, pp. 195–202, Feb. 2005.
- [19] N. J. Clayden, A. Aronne, S. Esposito, and P. Pernice, "Solid state NMR study of phosphosilicate gels," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 345–346, pp. 601–604, Oct. 2004.
- [20] R. Joseph, S. Zhang, and W. T. Ford, "Structure and dynamics of a colloidal silica-poly (methyl methacrylate) composite by ¹³C and ²⁹Si MAS NMR spectroscopy," *Macromolecules*, vol. 29, no. 4, pp. 1305–1312, 1996.
- [21] J.-C. Schrotter, A. Cardenas, M. Smaïhi, and N. Hovnanian, "Silicon and phosphorus alkoxide mixture: Sol-gel study by spectroscopic techniques," *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 4, no. 3, pp. 195–204, 1995.
- [22] B. A. Sava, M. Elisa, I. C. Vasiliu, F. Nastase, and S. Simon, "Investigations on sol-gel process and structural characterization of SiO₂-P₂O₅ powders," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 358, no. 21, pp. 2877–2885, Oct. 2012.
- [23] A. K. Ferchichi, "Etude des propriétés mécaniques de couches hybrides organiques-inorganiques en fonction de leur structure," Université Montpellier II- Sciences et Techniques du Languedoc, Montpellier, 2009.
- [24] U. Thanganathan and R. Bobba, "Enhanced conductivity and electrochemical properties for class of hybrid systems via sol-gel techniques," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 540, pp. 184–191, Nov. 2012.
- [25] W. Que, Z. Sun, Y. Zhou, Y. L. Lam, S. D. Cheng, Y. C. Chan, and C. H. Kam, "Preparation of hard optical coatings based on an organic/inorganic composite by sol-gel method.pdf," *Materials Letters*, vol. 42, p. 326, 2000.
- [26] S. Peng, Z. Zeng, W. Zhao, J. Chen, J. Han, and X. Wu, "Performance evaluation of mercapto functional hybrid silica sol-gel coating on copper surface," *Surface and Coatings Technology*, vol. 251, pp. 135–142, Jul. 2014.
- [27] M. Criado, I. Sobrados, and J. Sanz, "Polymerization of hybrid organic-inorganic materials from several silicon compounds followed by TGA/DTA, FTIR and NMR techniques," *Progress in Organic Coatings*, vol. 77, no. 4, pp. 880–891, Apr. 2014.
- [28] M. Qian, A. McIntosh Soutar, X. H. Tan, X. T. Zeng, and S. L. Wijesinghe, "Two-part epoxy-siloxane hybrid corrosion protection coatings for carbon steel," *Thin Solid Films*, vol. 517, no. 17, pp. 5237–5242, Jul. 2009.
- [29] Y. Liu, D. Sun, H. You, and J. S. Chung, "Corrosion resistance properties of organic-inorganic hybrid coatings on 2024 aluminum alloy," *Applied Surface Science*, vol. 246, no. 1–3, pp. 82–89, Jun. 2005.

- [30] I. Santana, A. Pepe, E. Jimenez-Pique, S. Pellice, and S. Ceré, “Silica-based hybrid coatings for corrosion protection of carbon steel. Part I: Effect of pretreatment with phosphoric acid,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 236, pp. 476–484, Dec. 2013.
- [31] E. Salahinejad, M. J. Hadianfard, D. D. Macdonald, M. Mozafari, D. Vashae, and L. Tayebi, “A new double-layer sol-gel coating to improve the corrosion resistance of a medical-grade stainless steel in a simulated body fluid,” *Materials Letters*, vol. 97, pp. 162–165, Apr. 2013.
- [32] S. Shen, S. Cai, G. Xu, H. Zhao, S. Niu, and R. Zhang, “Influence of heat treatment on bond strength and corrosion resistance of sol-gel derived bioglass-ceramic coatings on magnesium alloy,” *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, Feb. 2015.
- [33] Z. Feng, Y. Liu, G. E. Thompson, and P. Skeldon, “Sol-gel coatings for corrosion protection of 1050 aluminium alloy,” *Electrochimica Acta*, vol. 55, no. 10, pp. 3518–3527, Apr. 2010.
- [34] L. da Conceição and M. M. V. M. Souza, “Synthesis of La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ thin films supported on Fe-Cr alloy by sol-gel/dip-coating process: Evaluation of deposition parameters,” *Thin Solid Films*, vol. 534, pp. 218–225, May 2013.
- [35] S. Peng, W. Zhao, H. Li, Z. Zeng, Q. Xue, and X. Wu, “The enhancement of benzotriazole on epoxy functionalized silica sol-gel coating for copper protection,” *Applied Surface Science*, vol. 276, pp. 284–290, Jul. 2013.
- [36] F. Andreatta, L. Paussa, A. Lanzutti, N. C. Rosero Navarro, M. Aparicio, Y. Castro, A. Duran, D. Ondratschek, and L. Fedrizzi, “Development and industrial scale-up of ZrO₂ coatings and hybrid organic-inorganic coatings used as pre-treatments before painting aluminium alloys,” *Progress in Organic Coatings*, vol. 72, no. 1–2, pp. 3–14, Sep. 2011.
- [37] Y. Zhu, Q. Zhao, Y.-H. Zhang, and G. Wu, “Hydrothermal synthesis of protective coating on magnesium alloy using de-ionized water,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 206, no. 11–12, pp. 2961–2966, Feb. 2012.
- [38] S. Azoubel, R. Cohen, and S. Magdassi, “Wet deposition of carbon nanotube black coatings for stray light reduction in optical systems,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 262, pp. 21–25, Jan. 2015.
- [39] G. Ruhi, O. P. Modi, A. S. K. Sinha, and I. B. Singh, “Effect of sintering temperatures on corrosion and wear properties of sol-gel alumina coatings on surface pre-treated mild steel,” *Corrosion Science*, vol. 50, no. 3, pp. 639–649, Mar. 2008.
- [40] G. Ruhi, O. P. Modi, and I. B. Singh, “Pitting of AISI 304L stainless steel coated with nano structured sol-gel alumina coatings in chloride containing acidic environments,” *Corrosion Science*, vol. 51, no. 12, pp. 3057–3063, Dec. 2009.
- [41] B. V. Jegdić, J. B. Bajat, J. P. Popić, S. I. Stevanović, and V. B. Mišković-Stanković, “The EIS investigation of powder polyester coatings on phosphated low carbon steel: The effect of NaNO₂ in the phosphating bath,” *Corrosion Science*, vol. 53, no. 9, pp. 2872–2880, Sep. 2011.
- [42] L. Jianguo, G. Gaoping, and Y. Chuanwei, “EIS study of corrosion behaviour of organic coating/Dacromet composite systems,” *Electrochimica Acta*, vol. 50, no. 16–17, pp. 3320–3332, May 2005.
- [43] M. Mahdavian and M. M. Attar, “Another approach in analysis of paint coatings with EIS measurement: Phase angle at high frequencies,” *Corrosion Science*, vol. 48, no. 12, pp. 4152–4157, Dec. 2006.

**CHAPITRE III : INVESTIGATION DE
L'INFLUENCE DES PARAMETRES
EXPERIMENTAUX**

L'objectif de ce chapitre est de présenter les résultats concernant l'optimisation des paramètres expérimentaux pour l'élaboration de revêtements hybrides par voie sol-gel. L'influence des paramètres expérimentaux (temps d'hydrolyse, température et durée du traitement thermique, composition de la formulation, utilisation de catalyseurs et mode de séchage) sur la structure, la morphologie, l'épaisseur, l'adhérence et la performance anticorrosion des revêtements sera étudiée par plusieurs techniques de caractérisation.

III.1. Influence du temps de l'hydrolyse du 3-méthacryloyloxypropyle triméthoxysilane (MEMO)

En milieu aqueux, les réactions d'hydrolyse et de condensation se produisent par voie sol-gel entre les groupements de méthoxysilane dans les molécules 3-méthacryloyloxypropyle triméthoxysilane (MEMO) selon le schéma indiqué dans la Figure 3.1. Lors de l'hydrolyse, les groupements Si-OCH₃ réagissent avec les molécules d'eau et produisent des groupements silanols Si-OH et des molécules de méthanol (MeOH). Ensuite, la condensation a lieu d'une part entre les groupements silanols permettant la formation d'un réseau de polymère Si-O-Si et des molécules d'eau, et d'autre part entre les groupements Si-OH et Si-OCH₃ produisant des liaisons siloxanes Si-O-Si et du méthanol.

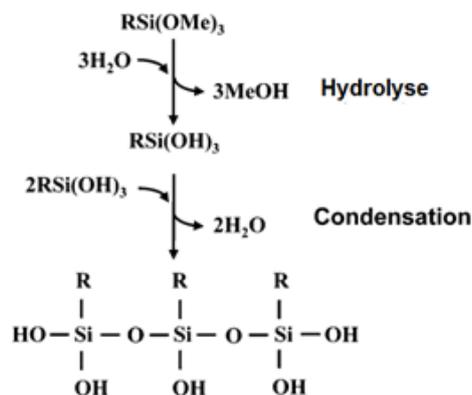


Figure 3.1 : Réactions d'hydrolyse et condensation du MEMO en milieu aqueux (R est le groupement propyleméthacrylate)

Dans cette étude, le bis-[2-(méthacryloyloxy) ethyl] phosphate (BMEP) est ajouté après la réaction d'hydrolyse et donc après la formation des silanols Si-OH afin de former un réseau hybride de phosphosilicate P-O-Si. Par ailleurs, les groupements Si-OH sont également nécessaires pour former des liaisons Si-O-Fe avec la surface d'acier lors de l'application des sols. Afin de déterminer le temps nécessaire pour une hydrolyse complète du MEMO, la réaction

d'hydrolyse est suivie par analyse FTIR-ATR (Fourier Transform Infrared-Attenuated Total Reflectance). Le mélange MEMO/éthanol/H₂O est agité, prélevé à différentes durées (1, 3, 6 et 24h) puis analysé. Les spectres infrarouges obtenus sont présentés dans la Figure 3.2. Le Tableau 3.1 représente les pics caractéristiques et leurs positions dans les spectres de la Figure 3.2.

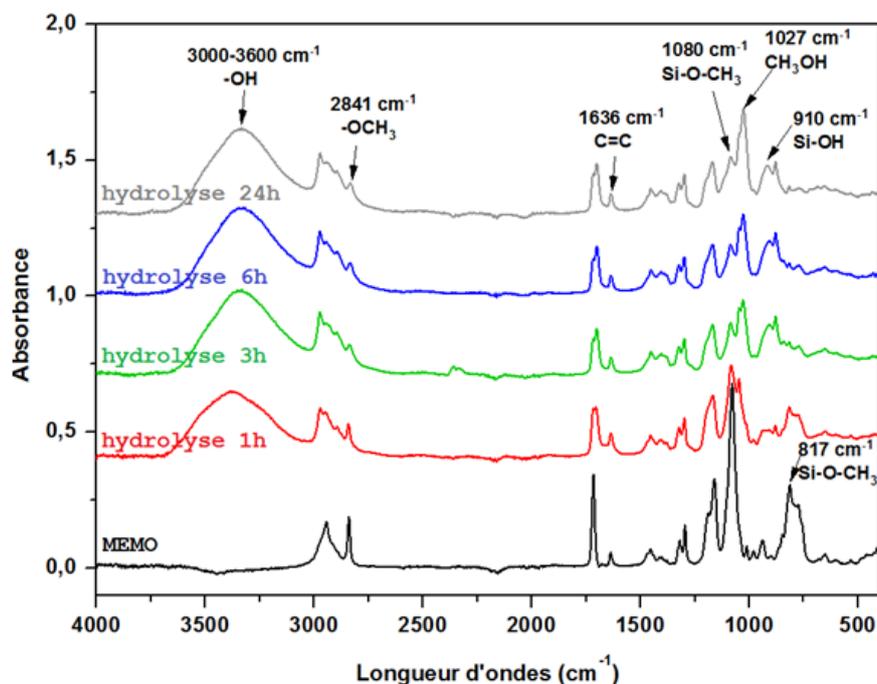


Figure 3.2 : Spectres infrarouges des mélanges MEMO/H₂O/Ethanol prélevés après 1, 3, 6 et 24h ainsi que le précurseur MEMO

Tableau 3.1 : Pics caractéristiques des spectres IR dans la Figure 3.2

Position du pic (cm ⁻¹)	Attribution	Référence
2800–3000	CH _x	[1–3]
2841	–OCH ₃	[1–3]
1719	C=O	[1–7]
1636	C=C	[1–3, 7]
1450–1460	Si–CH ₂	[5]
1296–1325	C–O	[1–3, 7]
1200	Si–CH ₂ –	[3, 4]
1170–1190	C–O–C	[1, 6]
1076–1088	Si–O–CH ₃	[6]
1000–1100	Si–O–Si	[1–7]
910	SiO–H	[2]
817	=CH ₂	[6]
773–817	Si–O–CH ₃	[5, 7]

Avant d'être hydrolysé, le MEMO présente les pics caractéristiques des groupements méthacrylate tels que C=O à 1719 cm^{-1} , C=C à 1636 cm^{-1} et C-O-C à $1296\text{--}1325\text{ cm}^{-1}$ [1–7], ainsi que des liaisons C-H dans les groupements d'alkyl à $2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ [1–3] et dans les groupements Si-CH₂- à 1450 cm^{-1} [5] et 1200 cm^{-1} [3, 4]. Ces bandes d'absorption sont liées aux groupements non-hydrolysables de la molécule MEMO. En outre ce spectre présente des groupements méthoxysilane Si-O-CH₃ hydrolysables à 2841 cm^{-1} , 1080 cm^{-1} et 817 cm^{-1} [1–3, 5–7]. Les spectres obtenus après 1, 3, 6 et 24 h d'hydrolyse montrent une diminution de l'intensité (I) des pics caractéristiques du groupement Si-O-CH₃ aux trois bandes d'absorption 2841 cm^{-1} , 1080 cm^{-1} et 817 cm^{-1} en comparaison avec le spectre du MEMO initial. Parallèlement, nous observons sur ces spectres une apparition d'une large bande entre $3000\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ attribuée au groupement hydroxyde -OH, ainsi que les bandes d'absorption à 910 cm^{-1} et 1027 cm^{-1} , attribuées respectivement à Si-OH et O-H (dans CH₃OH). Ces résultats sont en accord avec la réaction d'hydrolyse du MEMO présentées dans la Figure 3.1. Cela indique aussi que l'hydrolyse a bien eu lieu après 1 h de réaction et continue pour des temps plus longs.

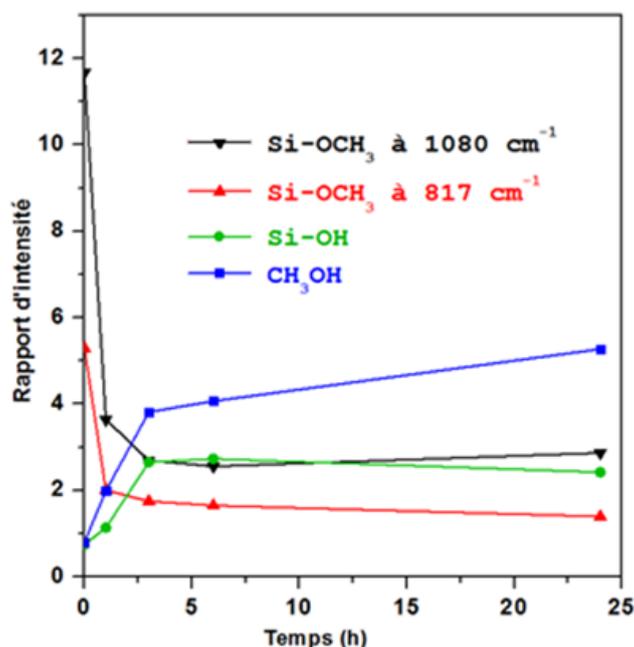
Afin de déterminer le temps nécessaire pour avoir une concentration maximale des groupements Si-OH dans le sol, l'évolution de l'hydrolyse du MEMO est suivie en traçant en fonction du temps le rapport d'intensité R d'une bande hydrolysable du MEMO par rapport à une autre bande non-hydrolysable. Les bandes caractéristiques de l'hydrolyse du MEMO sont celles de Si-O-CH₃, Si-OH et CH₃OH. Le rapport R est, à titre d'exemple pour R_{Si-OH}, calculé par l'équation Eq.3.1.

$$R_{\text{Si-OH}} = \frac{I_{\text{Si-OH}}}{I_{\text{C=C}}} \quad \text{Eq.3.1}$$

Le Tableau 3.2 présente les valeurs du rapport R obtenus pour les bandes Si-O-CH₃, Si-OH et CH₃OH et la Figure 3.3 présente les courbes d'évolution du rapport R en fonction du temps d'hydrolyse.

Tableau 3.2 : Valeurs du rapport d'intensité R pour les pics caractéristiques aux différents temps de réaction d'hydrolyse

Solution	R (Si-OCH ₃) 1080 cm ⁻¹	R (Si-OCH ₃) 817 cm ⁻¹	R (Si-OH) 910 cm ⁻¹	R (CH ₃ -OH) 1027 cm ⁻¹
MEMO	11,67	5,29	0,74	0,79
MEMO 1h	3,64	2,00	1,14	1,99
MEMO 3h	2,69	1,75	2,65	3,81
MEMO 6h	2,55	1,65	2,73	4,07
MEMO 24h	2,86	1,39	2,42	5,27

Figure 3.3 : Evolution des valeurs du rapport R pour les pics caractéristiques aux différents temps de réaction de réaction

On observe sur la Figure 3.3 une diminution de l'intensité du pic de Si-O-CH₃ à 817 cm⁻¹ au cours du temps de réaction. L'intensité de ce pic a considérablement diminué (62%) après 1 heure de réaction ce qui indique une réaction d'hydrolyse bien avancée. Ensuite, la réaction d'hydrolyse a lieu plus lentement, l'intensité du pic atteint une diminution de 67, 69, 74 % respectivement après 3, 6 et 24 heures d'hydrolyse. A l'inverse, l'intensité du pic méthanol CH₃OH augmente avec le temps. Le rapport R_{CH_3OH} passe de 0,79 à 1,99 ; 3,81 ; 4,07 et 5,27 respectivement après 1, 3, 6 et 24 heures d'hydrolyse. Cela montre que la concentration du méthanol augmente quelle que soit la durée de l'hydrolyse ; alors que pour le groupement Si-OH la concentration maximale est obtenue après 6 heures d'hydrolyse. Cela peut être expliqué par une condensation entre les groupements Si-OH et Si-OCH₃ entraînant ainsi la diminution du

nombre de Si-OH et l'augmentation du nombre du méthanol après 24 heures. L'évolution des bandes à 1080 cm^{-1} et à 817 cm^{-1} caractéristiques de Si-OCH₃ devrait être similaire et devrait diminuer. Cependant on constate que la bande à 1080 cm^{-1} augmente après 24 heures d'hydrolyse. Ceci pourrait être expliqué par la formation de Si-O-Si qui apparait entre $1000\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$.

En conclusion, il a été montré qu'une durée de 3 heures est suffisante pour une hydrolyse quasiment totale du groupement méthoxysilane du MEMO. Pour une durée plus longue (6 heures), l'intensité du pic de silanol Si-OH a légèrement augmenté en comparaison avec celle après 3 heures. Pour des durées plus longues (24 heures), la condensation entre les molécules hydrolysées et non-hydrolysées se produira et par conséquent le nombre des groupements de silanols diminuera.

Cette première étude par FTIR a permis de déterminer le temps nécessaire pour obtenir une hydrolyse optimale. Dans tout ce qui suivra et pour être sûr d'obtenir une solution complètement hydrolysée avec un nombre maximal des silanols réactifs, une durée d'hydrolyse du MEMO de 6 heures est choisie avant l'ajout du bis-[2-(methacryloyloxy) ethyl] phosphate (BMEP).

III.2. Influence de la température du séchage du revêtement

L'objectif de ce paragraphe est de déterminer la température optimale du séchage du revêtement. En effet, le séchage est indispensable pour éliminer le solvant et obtenir une structure hybride bien réticulée. Cependant au-delà d'une certaine température, des réactions de dégradation peuvent intervenir et entraîner une modification de la morphologie et de la microstructure notamment par l'apparition de fissures, de défauts, etc... ainsi qu'induire une baisse des performances anticorrosion du revêtement.

Pour cette étude, deux types de revêtements phosphosilicate MB-37 et MB-11 d'épaisseur $4\text{ }\mu\text{m}$ sont traités à différentes températures : 120, 200 et 300°C pendant 2 heures et leur performance anticorrosion est testée par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) dans NaCl 3%. Les diagrammes de Bode obtenus après 1 heure d'immersion dans NaCl 3% sont présentés dans les Figure 3.4 et Figure 3.5.

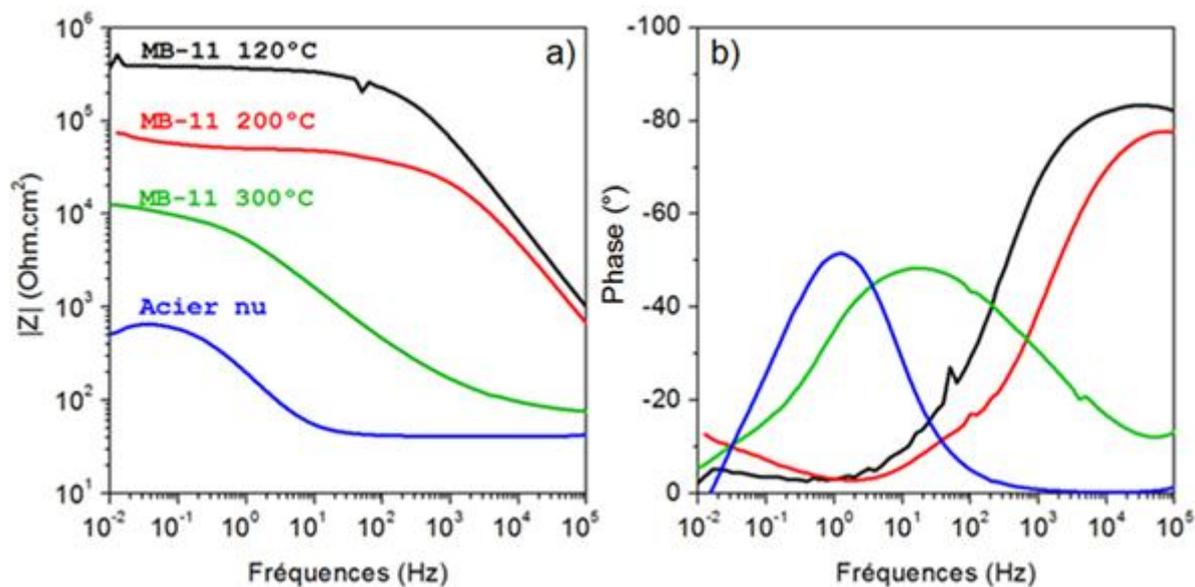


Figure 3.4 : Diagrammes a) de module d'impédance et b) de phase obtenus après 1 heure d'immersion dans NaCl 3% à 30°C pour des revêtements phosphosilicate MB-11 (~4 μm) traités à 120, 200 et 300°C

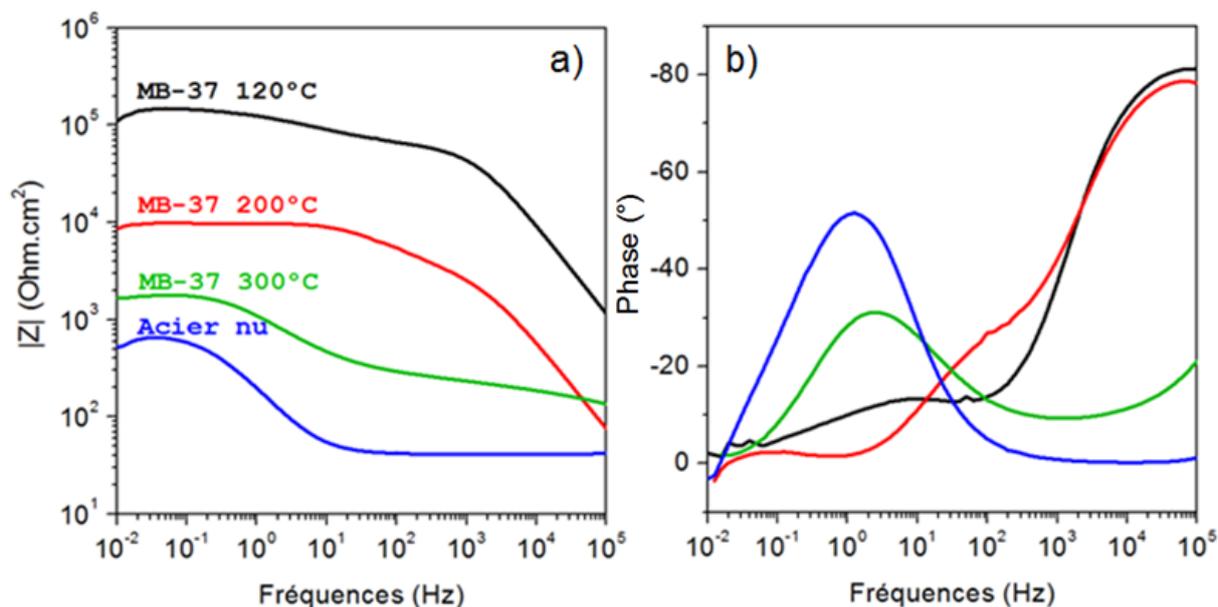


Figure 3.5 : Diagrammes a) de module d'impédance et b) de phase obtenus après 1 heure d'immersion dans NaCl 3% à 30°C pour des revêtements phosphosilicate MB-37 (~4 μm) traités à 120, 200 et 300°C

On peut observer sur les diagrammes des modules d'impédance en fonction de la fréquence (Figure 3.4a et Figure 3.5a) que la température a la même influence sur les deux revêtements. En effet, dans le cas du revêtement MB-37, la valeur du module à basse fréquence

(à 0,01 Hz) $|Z|_{BF}$ après 1h est $1,09 \times 10^5$; $9,8 \times 10^3$ et $3,77 \times 10^3 \Omega.cm^2$ respectivement pour les revêtements traités à 120, 200 et 300°C. Dans le cas du revêtement MB-11, le module d'impédance $|Z|_{BF}$ est $3,77 \times 10^5$; $7,42 \times 10^4$ et $1,25 \times 10^4 \Omega.cm^2$ respectivement pour les échantillons traités à 120, 200 et 300°C. Ainsi le module d'impédance à BF diminue lorsque la température du séchage augmente, et donc la performance anticorrosion est plus élevée lors de la température plus basse. De plus dans les diagrammes de phase (Figure 3.4b et Figure 3.5b), les revêtements traités à 120 et 200°C présentent une constante de temps à hautes fréquences attribuée à l'effet barrière du revêtement. Alors que le revêtement traité à 300°C, de façon similaire à l'acier nu, montre à basses fréquences une constante de temps due aux interactions entre l'électrolyte et la surface d'acier. Cela indique que le revêtement traité à 300°C ne présente aucune barrière et ce dès la première heure d'immersion dans la solution agressive. L'influence négative de l'augmentation de la température sur la performance anticorrosion des revêtements peut être due à la dégradation de la composante organique des revêtements hybrides.

L'observation en microscopie électronique à balayage (MEB) de la surface des revêtements MB-11 et MB-37 permet d'expliquer les résultats obtenus par SIE. Les images MEB pour les revêtements MB-11 (Figure 3.6) et MB-37 (Figure 3.7) traités à 120, 200 et 300°C montrent que les défauts présents à la surface des revêtements augmentent avec l'augmentation de la température du séchage. Pour les revêtements MB-11, la surface du revêtement traité à 120°C est lisse, homogène et exempte de fissures alors que celle du revêtement traité à 200°C présente des craquelures ; et celles-ci sont plus évidentes sur la surface du revêtement traité à 300°C. Dans le cas du revêtement MB-37, des « cavités » liées à la formation d'une structure cellulaire sont détectées ; la taille de ces cavités augmente avec l'augmentation de la température de traitement. L'absence de fissures pour ces revêtements peut-être due à la quantité plus importante de BMEP, c'est-à-dire il y a plus de composants organiques dans ces revêtements par rapport aux revêtements MB-11. La présence plus importante de défauts (craquelures, cavités) sur la surface des revêtements traités à une température plus élevée permet une diffusion plus facile de l'électrolyte jusqu'à la surface de l'acier et donc une corrosion plus rapide de l'échantillon revêtu. Une température de séchage à 120°C semble être la plus favorable pour obtenir une bonne barrière à la corrosion.

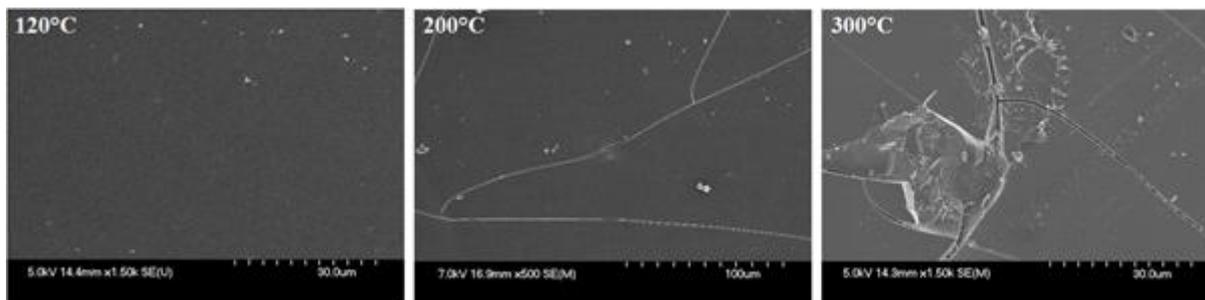


Figure 3.6: Images MEB des revêtements phosphosilicate MB-11 ($\sim 4 \mu\text{m}$) traités à 120, 200 et 300°C

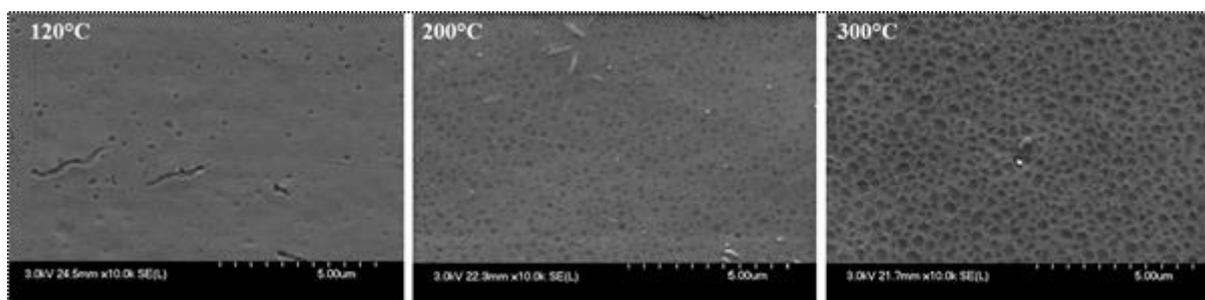


Figure 3.7: Images MEB des revêtements phosphosilicate MB-37 ($\sim 4 \mu\text{m}$) traités à 120, 200 et 300°C

Afin de préserver la microstructure hybride organique/inorganique des revêtements testés, des études par analyse thermogravimétrique (ATG) sont réalisées. Les analyses ATG permettront de mettre en évidence les éventuelles dégradations des matériaux sol-gel en fonction de la température et ensuite d'expliquer l'origine des défauts présents sur la surface des revêtements après le traitement thermique. L'ATG est réalisée sous air pour tous les sols hybrides (MB-101, MB-73, MB-11 et MB-37) ainsi que pour les deux précurseurs (MEMO et BMEP) avec une vitesse de chauffage de 10°C/min de 20°C à 550°C. Les courbes de thermogravimétrie (TG) obtenues sont présentées dans la Figure 3.8 et les caractéristiques des dégradations thermiques sont collectées dans le Tableau 3.3.

Pour tous les échantillons, on note une perte de masse dans le domaine de température de 50°C à 120°C, qui correspond à environ 3 wt.% pour MB-101 et MB-73, 6 wt% pour MB-11 et MB-37 et 7 wt% pour les deux précurseurs MEMO et BMEP. Cette perte de masse est attribuée à l'évaporation des solvants dans les sols et à la condensation des groupements P-OH et Si-OH pour former des liaisons P-O-P, P-O-Si et Si-O-Si [1].

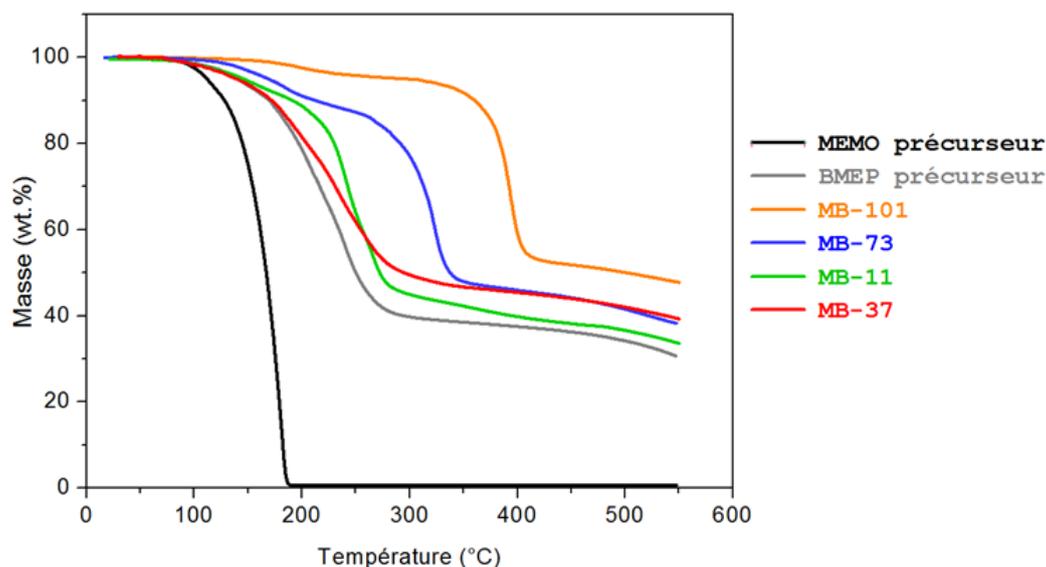


Figure 3.8 : Courbes de thermogravimétrie pour les sols hybrides MB-101, MB-73, MB-11, MB-37 et les deux précurseurs MEMO et BMEP

Tableau 3.3 : Caractéristiques des dégradations pour les précurseurs et les sols hybrides

		MEMO précurseur	MB-101	MB-73	MB-11	MB-37	BMEP précurseur
1^{ère}	T _{début} (°C)	50	59	45	43	42	47
étape	T _{fin} (°C)	121	150	146	151	136	149
% Masse résiduelle		92	97	97	94	94	93
2^{ème}	T _{début} (°C)	121	150	146	151	136	149
étape	T _{fin} (°C)	192	287	238	217	208	210
% Masse résiduelle		0.7	96	88	84	78	73
3^{ème}	T _{début} (°C)	–	287	238	217	208	210
étape	T _{fin} (°C)	–	445	366	310	280	283
% Masse résiduelle		–	52	47	44	48	40

Après cette perte de masse, une évaporation complète est remarquée pour le précurseur MEMO vers 192°C, ce qui est également observée dans les travaux de Kannan et al. [1]. Pour le précurseur BMEP et les sols contenant BMEP on observe deux étapes principales de dégradation. La première étape minoritaire qui commence à environ 140°C est due à la dégradation des liaisons P–O–C. La deuxième étape majoritaire est attribuée à la dégradation partielle des groupements alkyle et méthacrylate [8, 9]. Elle se situe entre 287–445°C pour MB-101, 238–366°C pour MB-73, 217–310°C pour MB-11 et 208–280°C pour MB-37. Ces résultats nous démontrent que la stabilité thermique des matériaux hybrides augmente lorsque la teneur du

(MEMO) augmente et que celle du (BMEP) diminue dans le matériau. On peut ainsi expliquer la présence de défauts sur la surface des revêtements traités à 200 et 300°C par la dégradation du réseau organique.

Les études par SIE, MEB et ATG ont permis de mettre en évidence que la température de séchage affecte de façon notable la performance anticorrosion des revêtements hybrides phosphosilicate. La température de 120°C est donc choisie pour le séchage des revêtements hybrides au cours de ces travaux de thèse.

III.3. Influence de la durée du séchage

L'étude de l'influence de la durée de séchage pour les revêtements hybrides est très importante. En effet, elle va nous permettre de déterminer la durée de séchage optimale (afin de ne pas gaspiller de l'énergie) pour obtenir un revêtement dont les performances anticorrosion sont maximales. Nous avons choisi de réaliser sur des revêtements MB-101, d'épaisseur 30 μm , quatre expériences avec des durées de séchage de 2, 6, 15 et 24 h. Pour chaque durée de traitement thermique, des mesures par SIE sont effectuées dans une solution de NaCl 3% après 1h et 24h d'immersion afin d'évaluer leur efficacité pour la protection contre la corrosion.

Les diagrammes d'impédance obtenus après 1h d'immersion (Figure 3.9) montrent que quelle que soit la durée de séchage tous les revêtements MB-101 présentent une constante de temps à hautes fréquences qui correspond à un effet barrière du revêtement. Toutefois, on remarque sur la Figure 3.9a que le module d'impédance à 0,01 Hz ($|Z|_{\text{BF}}$) est trois fois plus important pour le revêtement traité pendant 2h en comparaison avec les autres revêtements. Après 24h d'immersion, les diagrammes de Bode (Figure 3.10) permettent de mieux mettre en évidence l'effet du temps de séchage sur la performance anticorrosion des revêtements MB-101. On observe sur la Figure 3.10a que le module $|Z|_{\text{BF}}$ diminue lorsque la durée de séchage augmente ($|Z|_{\text{BF}} 2\text{h} > |Z|_{\text{BF}} 6\text{h} > |Z|_{\text{BF}} 15\text{h} \approx |Z|_{\text{BF}} 24\text{h}$). La Figure 3.10b montre que le revêtement traité pendant 2h et 6h ne présente qu'une seule constante de temps à hautes fréquences alors que pour les deux autres revêtements on observe en plus de celle-ci une autre constante de temps à basses fréquences. Cette constante de temps est due aux interactions et aux réactions à l'interface électrolyte/surface de l'acier.

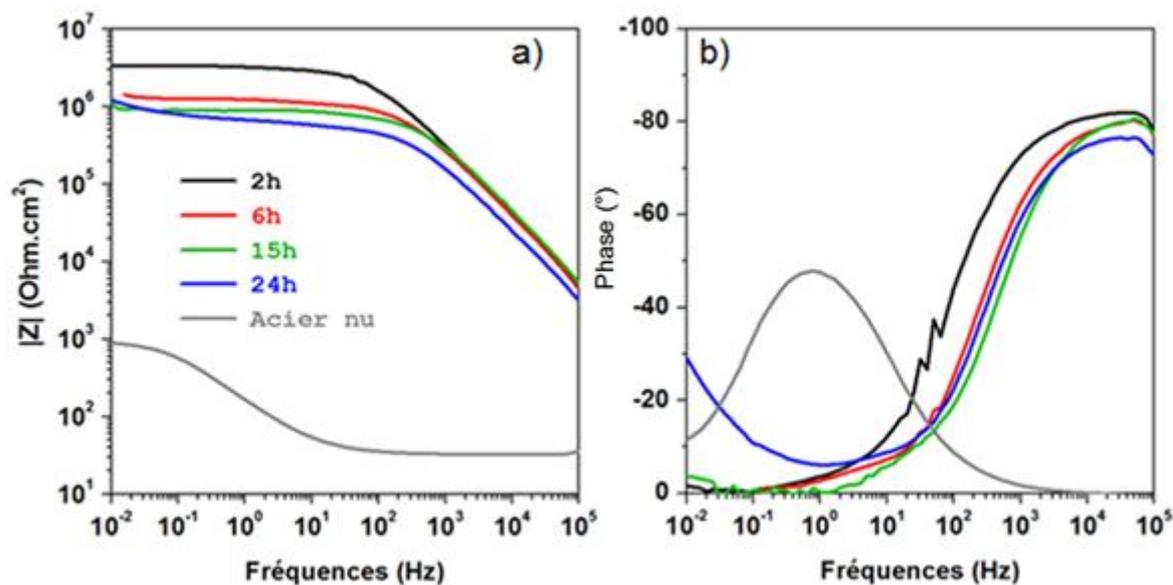


Figure 3.9 : Diagrammes a) de module d'impédance et b) de phase obtenus après 1h d'immersion dans NaCl 3% à 30°C pour des revêtements MB-101 ($\sim 30 \mu\text{m}$) traités à 120°C pendant 2, 6, 15 et 24h

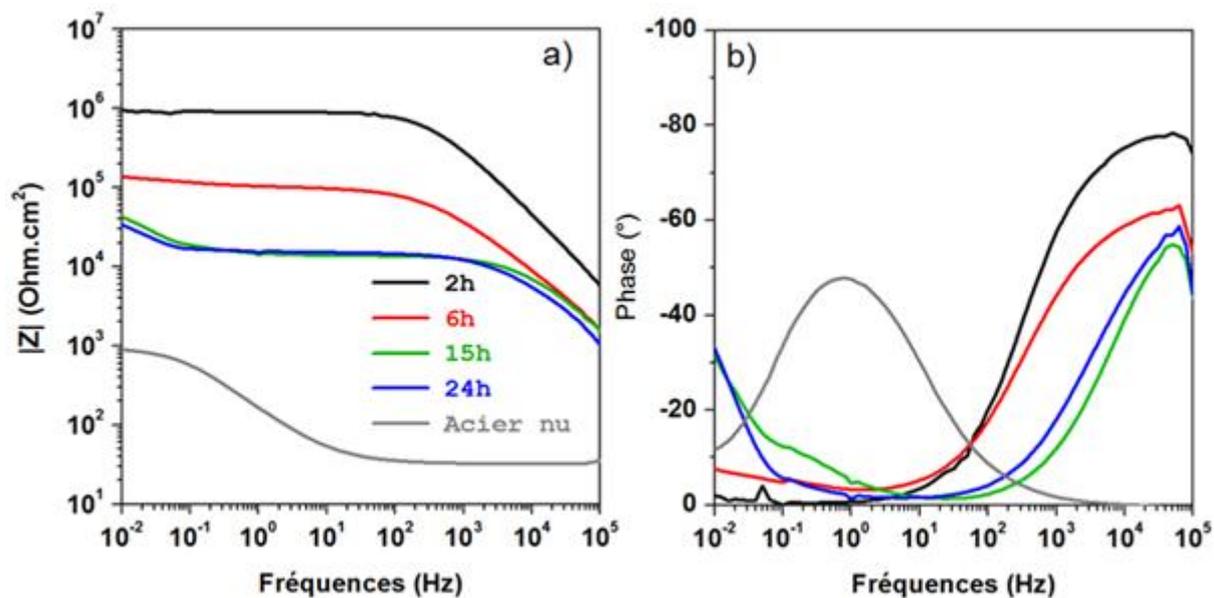


Figure 3.10 : Diagrammes a) de module d'impédance et b) de phase obtenus après 24h d'immersion dans NaCl 3% à 30°C pour des revêtements MB-101 ($\sim 30 \mu\text{m}$) traités à 120°C pendant 2, 6, 15 et 24h

Le module d'impédance $|Z|$ à hautes fréquences mesuré par SIE permet d'avoir une idée de la porosité des revêtements, plus la valeur de $|Z|$ est élevée, moins le revêtement est poreux. D'après les diagrammes de $|Z|$ présentés dans les Figure 3.9a et Figure 3.10a, on remarque que

les revêtements sont plus poreux lorsque la durée du séchage augmente. Cette conclusion est confirmée par les images des coupes transversales, obtenues par MEB, pour les échantillons séchés pendant 2, 6, 15 et 24h (Figure 3.11). En effet, elles montrent que tous les revêtements n'ont pas la même densité car ils présentent des pores en volume dont la taille semble augmenter avec la durée du séchage.

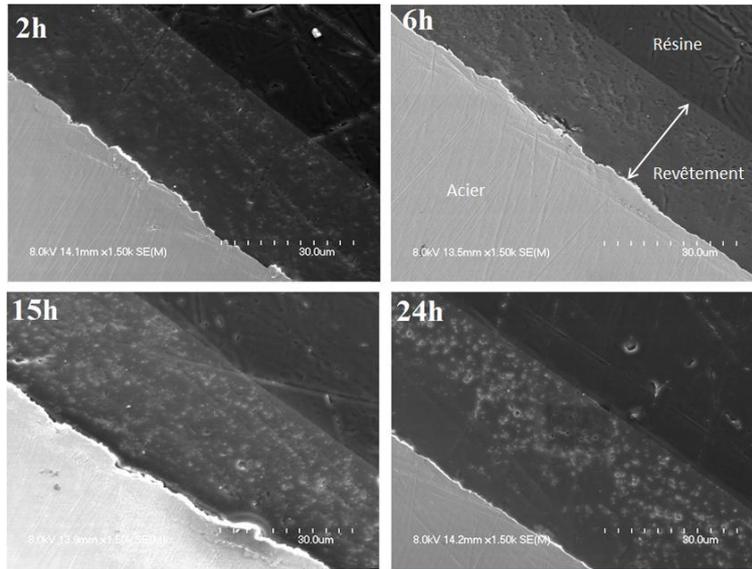


Figure 3.11 : Images MEB de la coupe transversale pour des aciers revêtus par les revêtements MB-101 ($\sim 30\ \mu\text{m}$) traités à 120°C pendant 2, 6, 15 et 24h

La Figure 3.12 résume le mécanisme de la formation des pores dans les couches sol-gel hybrides. Les pores présents dans le MB-101 peuvent être attribués aux espaces vides résultant de l'évaporation des molécules d'eau et d'alcools piégées au sein du film. Ce piégeage est dû à la formation de la charpente en priorité à la périphérie du revêtement lors du séchage thermique. Lorsque le revêtement est traité plus longtemps, la condensation continue à se produire entre les groupements $-\text{OH}$ non-condensés, ce qui engendre plus de pores au sein du revêtement.

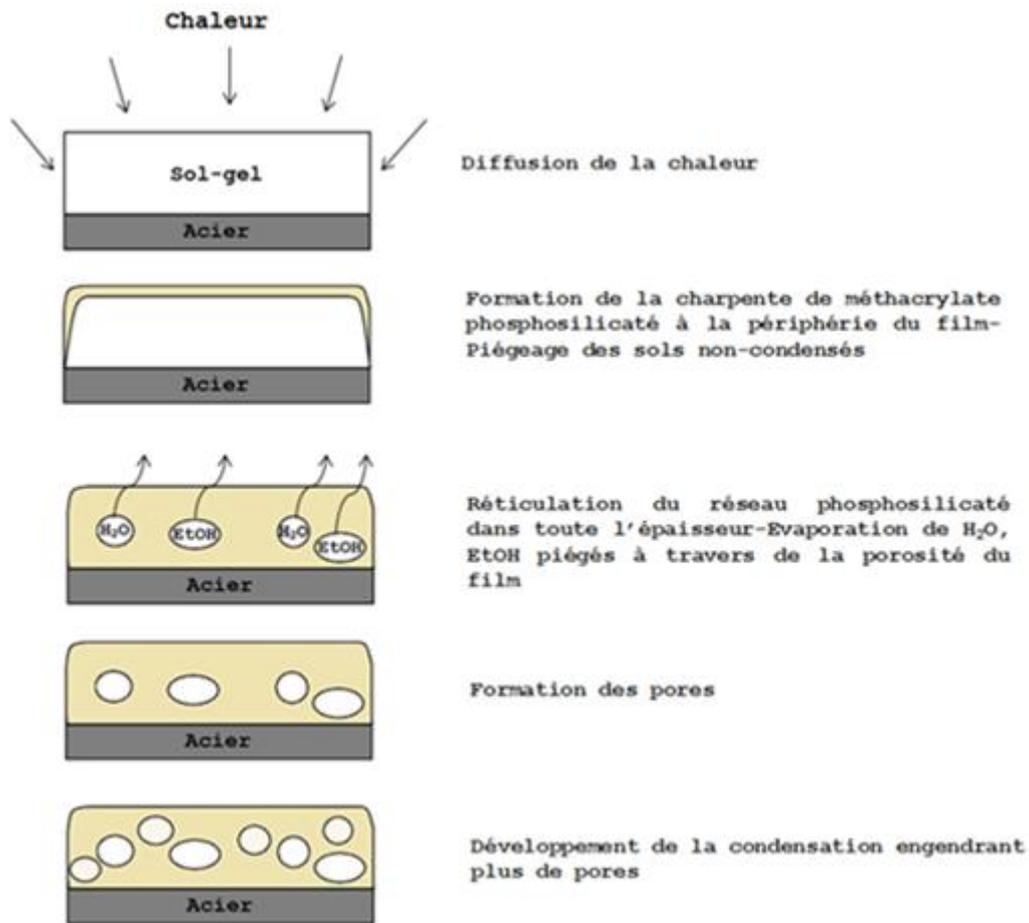


Figure 3.12 : Hypothèse du mécanisme de la formation des pores au sein d'un revêtement sol-gel hybride phosphosilicate-méthacrylate séché à 120°C

Les résultats obtenus montrent clairement que la durée de séchage est étroitement liée aux performances anticorrosion des revêtements hybrides. Pour la suite du travail, une durée de 2h a été choisie pour le séchage des revêtements hybrides.

III.4. Influence de la composition

III.4.1. Influence de la dilution des sols dans l'éthanol

III.4.1.1. Etat de surface des revêtements hybrides

Ces études sont réalisées sur des revêtements à partir des sols MEMO, MB-101, MB-73, MB-11, MB-37 à différentes dilutions dans l'éthanol : 20, 50, 80 et 100% selon l'équation suivante :

$$\frac{m_{\text{sol}}}{m_{\text{sol}} + m_{\text{éthanol ajouté}}} \times 100 = 20 ; 50 ; 80 \text{ et } 100\% \quad \text{Eq.3.2}$$

Les échantillons notés 100% sont donc obtenus à partir des sols non-dilués. Le Tableau 3.4 rassemble les résultats concernant la qualité après observation visuelle de la surface des revêtements sol-gel hybrides obtenus : les revêtements sont qualifiés acceptables (O) ou inacceptables (X). La surface d'un revêtement est notée acceptable lorsqu'elle ne présente pas de fissures visibles et qu'elle est bien sèche au toucher après 2h de traitement thermique à 120°C ; dans le cas contraire, elle sera qualifiée non-acceptable.

Tableau 3.4 : Qualité des revêtements sol-gel hybrides préparés

Echantillon	20%	50%	80%	100%
MEMO	O	O	O	X (sec, fissuré)
MB-101	O	O	O	O
MB-73	O	O	O	X (sec, fissuré, rugueux)
MB-11	O	O	X (non fissuré, rugueux, pas sec)	X (non fissuré, rugueux, pas sec)
MB-37	O	O	X (non fissuré, rugueux, pas sec)	X (non fissuré, rugueux, pas sec)

Ce test nous permet de conclure que la dilution des sols dans l'éthanol permet d'améliorer l'homogénéité des revêtements hybrides. En effet, pour MEMO, MB-73, MB-11 et MB-37, sans ajout d'éthanol, la qualité des revêtements est notée inacceptable à cause des craquelures et de la difficulté du séchage. Par ailleurs, sans ajout de BMEP, la qualité n'est acceptable pour le revêtement MEMO que lorsque le sol est dilué avec de l'éthanol. D'autre part il semblerait qu'un ajout de BMEP en excès dans le sol (MB-73, MB-11 et MB-37) augmente la viscosité de la solution, entraîne une rugosité plus importante de la surface des revêtements et ralenti la vitesse

de séchage. Pour le revêtement MB-101 qui contient une faible quantité de BMEP, on obtient toujours une qualité acceptable dans les différentes conditions testées. Ces résultats démontrent que la présence d'une faible quantité du BMEP a également une influence positive sur l'homogénéité des revêtements hybrides.

III.4.1.2. Epaisseur et adhérence

Les épaisseurs moyennes et les niveaux d'adhérence des revêtements hybrides sont également mesurés afin d'étudier l'influence de la dilution des sols par l'éthanol. Les résultats obtenus sont regroupés dans le Tableau 3.5. On remarque que l'épaisseur des revêtements hybrides diminue avec la quantité d'éthanol ajoutée lors de la dilution des sols. Par ailleurs, les niveaux d'adhérence présentés dans le Tableau 3.5 montrent que plus l'épaisseur du revêtement sol-gel hybride est faible, moins le revêtement s'écaille.

Tableau 3.5 : Epaisseurs moyennes et niveaux d'adhérence pour les revêtements sol-gel hybrides

Echantillon	20%		50%		80%		100%	
	Ep (μm)	Ad						
MEMO	4 \pm 2	5B	15 \pm 4	4B	27 \pm 7	1B	–	–
MB-101	4 \pm 1	5B	9 \pm 3	4B	28 \pm 5	2B	33 \pm 7	1B
MB-73	3 \pm 1	5B	11 \pm 3	4B	30 \pm 6	1B	–	–
MB-11	4 \pm 2	5B	10 \pm 3	3B	–	–	–	–
MB-37	4 \pm 2	5B	12 \pm 3	3B	–	–	–	–

Les images en microscopie optique présentées dans la Figure 3.13 représentent la surface des revêtements dont l'adhérence est évaluée de 5B à 1B. Le niveau 5B ne présente aucun décollement du revêtement, les autres niveaux montrent la présence d'écaillages plus ou moins importants aux coins ainsi que le long des arêtes qui sont formées dès le quadrillage et non pas après le retrait du ruban adhésif. Cette observation nous permet de conclure que la faible adhérence au substrat métallique n'est pas responsable du décollement du revêtement sol-gel hybride après le test de quadrillage, mais ce sont la fragilité et l'épaisseur importante qui en sont la cause.

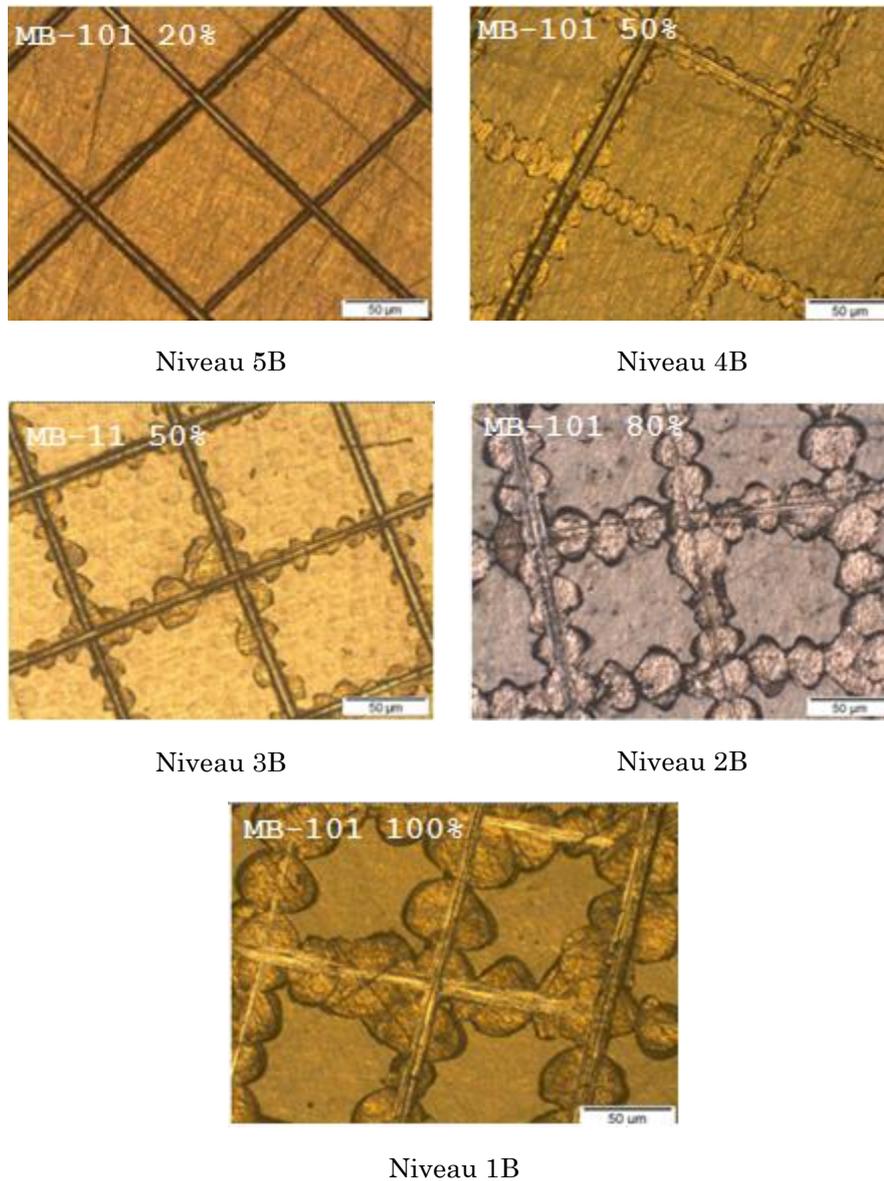


Figure 3.13 : Images en microscopie optique représentant les surfaces après le test de quadrillage pour différents niveaux de classification d'adhérence du revêtement sol-gel hybride

III.4.1.3. Performances anticorrosion

Les propriétés anticorrosion de tous les revêtements hybrides dont la qualité de surface a été qualifiée dans le Tableau 3.4 sont étudiées par les mesures du potentiel libre E_{OCP} (Open Circuit Potential–OCP) et par l'observation visuelle de la surface immergée dans NaCl 3% après 2h. Les courbes d'évolution de l' E_{OCP} en fonction du temps d'immersion pour des revêtements hybrides à différentes concentrations de dilution dans l'éthanol et pour l'acier nu sont rassemblées dans la Figure 3.14. Les valeurs de l' E_{OCP} mesurées après 1 heure d'immersion dans NaCl 3% sont collectées dans le Tableau 3.6.

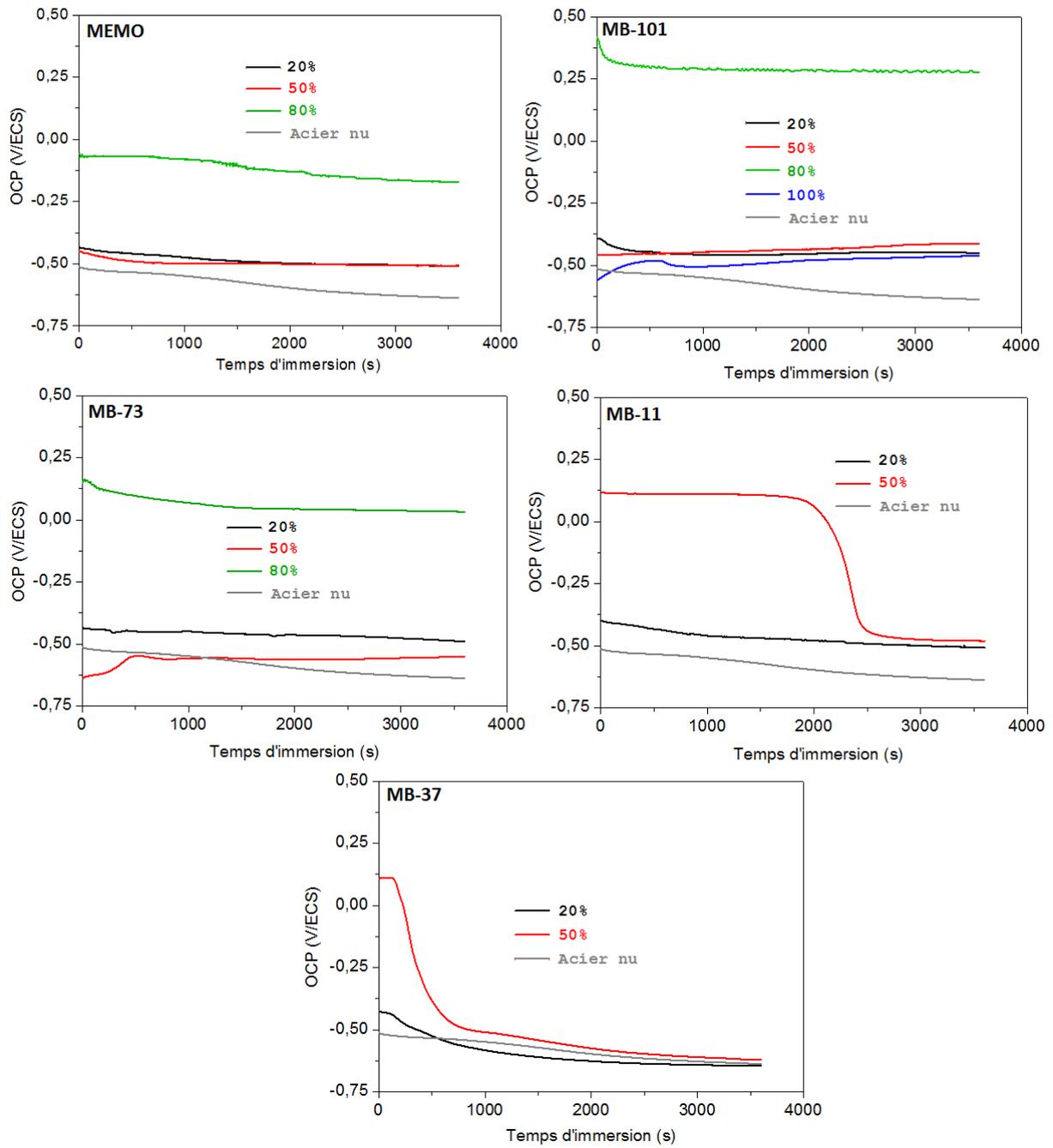


Figure 3.14 : Evolution de l' E_{OCP} en fonction du temps d'immersion dans NaCl 3% pour des revêtements hybrides à différentes concentrations de dilution dans l'éthanol

Tableau 3.6 : Valeurs de l' E_{OCP} (V/ECS) après 1h d'immersion dans NaCl 3% pour les échantillons revêtus par des revêtements sol-gel hybrides et l'acier nu

Echantillon	E_{OCP} (V/ECS)			
	20%	50%	80%	100%
Acier nu	-0,640	-	-	-
MEMO	-0,511	-0,507	-0,173	-
MB-101	-0,451	-0,415	0,276	-0,461
MB-73	-0,490	-0,552	0,033	-
MB-11	-0,507	-0,480	-	-
MB-37	-0,644	-0,622	-	-

On observe sur les courbes d'évolution de l' E_{OCP} que le potentiel se stabilise et que l'on atteint un état quasi-stationnaire après 1h d'immersion dans NaCl 3%. Les revêtements MEMO, MB-101 et MB-73 à 80% de dilution sont les seuls échantillons dont l' E_{OCP} est à un niveau beaucoup plus élevé que celui de l'acier nu. En effet, l' E_{OCP} est -0,640 ; -0,173 ; 0,033 et 0,276 V/ECS respectivement pour l'acier nu, MEMO 80%, MB-73 80% et MB-101 80%. Pour les autres dilutions (20 et 50%), l' E_{OCP} mesuré pour tous les revêtements après 1h d'immersion est proche de celui de l'acier nu. La faible différence entre l' E_{OCP} mesurée avec les revêtements et celui de l'acier nu indique que ces revêtements offrent peu de protection dans le milieu agressif NaCl 3% en comparaison avec les revêtements hybrides à 80%. De plus, après 24h dans NaCl 3%, la surface immergée des échantillons à 20% et 50% montre, de façon similaire à l'acier nu, l'apparition de rouille sur toute la surface alors que ce n'est pas le cas pour les sols dilués à 80% (MEMO 80%, MB-101 80% et MB-73 80%). La concentration de 80% des sols dans l'éthanol semble être la plus favorable pour obtenir de bonnes propriétés barrières des revêtements hybrides. Cette concentration sera donc utilisée lors de la dilution des sols hybrides avant l'application des sols.

III.4.2. Influence du rapport molaire entre les précurseurs

III.4.2.1. Structure moléculaire des xérogels

La structure moléculaire des gels après séchage est déterminée par les spectres de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) solide du ^{31}P , ^{29}Si et ^{13}C pour des sols placés dans des disques de pétris en aluminium et séchés à 120°C.

Les blocs solides obtenus après le séchage sont présentés dans la Figure 3.15. On voit que le bloc de MEMO est transparent, dense et jaunâtre, et que la couleur devient de plus en plus foncée avec l'augmentation de la quantité de BMEP dans le matériau. L'échantillon MB-11 est picoté avec des bulles d'air formées au sein du matériau alors que l'échantillon MB-37 présente un comportement particulier. Il semble que la présence de BMEP avec une quantité croissante affecte négativement la structure et la cohésion du matériau hybride. Par ailleurs, l'échantillon MB-37 n'est pas sec après le traitement thermique, il n'est donc pas utilisé pour l'analyse RMN solide.

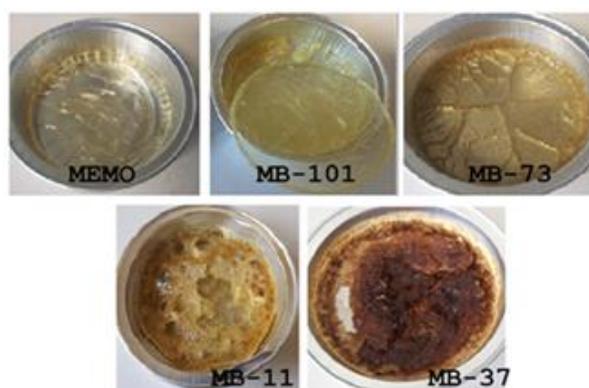


Figure 3.15 : Blocs solides obtenus après le séchage à 120°C pour les matériaux sol-gel hybrides

Les spectres RMN solide du ^{31}P et du ^{29}Si , les déplacements chimiques δ (ppm), ainsi que leurs attributions sont présentés dans la Figure 3.16 et le Tableau 3.7. L'environnement du ^{31}P et du ^{29}Si dans les spectres RMN peut être représenté par des structures T_n et Q_n où T_n indique $\text{R-Si}-(\text{OSi/OP})_n(\text{OH})_{3-n}$ et Q_n indique $\text{O}=\text{P}(\text{OSi/OP})_n(\text{OH/OC})_{3-n}$. Les différentes structures possibles sont schématisées dans la Figure 3.17.

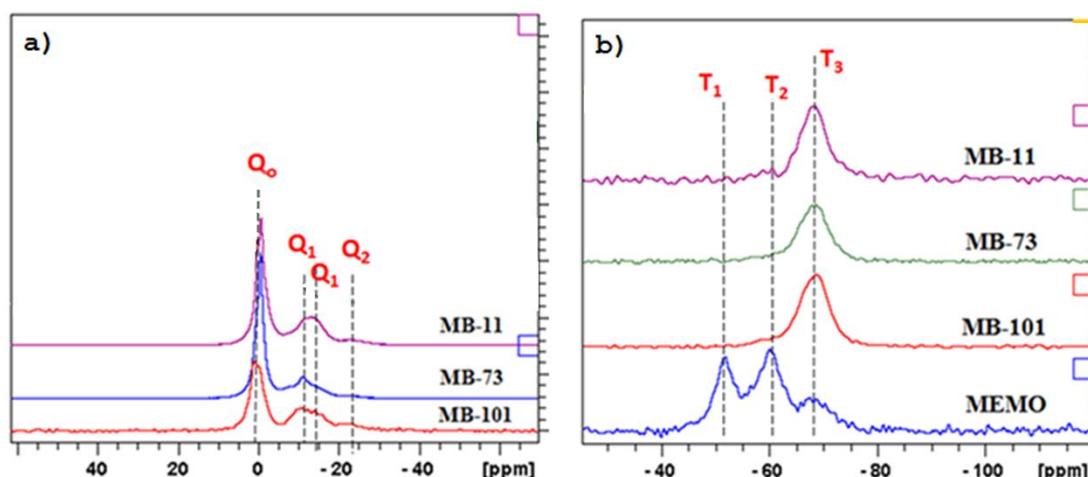


Figure 3.16 : Spectres RMN solide de (a) ^{31}P et (b) ^{29}Si pour les matériaux sol-gel hybrides

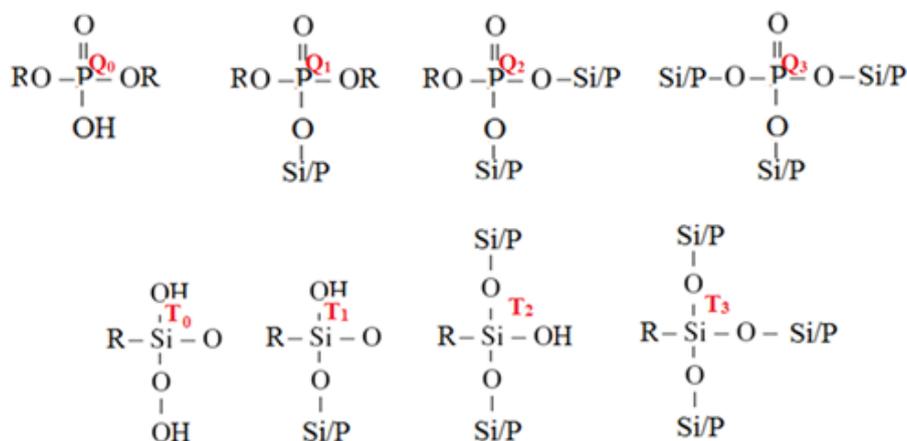


Figure 3.17 : Représentations schématiques des structures T_n et Q_n du Si et du P dans les spectres RMN solide

Tableau 3.7 : Déplacements chimiques et leurs attributions dans les spectres RMN solide de ^{31}P et ^{29}Si pour les matériaux sol-gel hybrides

Attributions	δ (ppm)				
	MEMO	MB-101	MB-73	MB-11	
^{31}P	Q_0	–	Doublet 1,2 ; 0,2	Doublet 0,2 ; -0,7	Doublet 0,5 ; -0,5
	$Q_{1(P-O-P)}$	–	-9,5	-10,9	-11,3
	$Q_{1(P-O-Si)}$	–	-14,3	-14,1	-13,9
	Q_2	–	-22,9	-22,9	-22,7
^{29}Si	T_1	-51,5	–	–	–
	T_2	-60,1	–	–	–
	T_3	-67,1	-68,7	-68,7	-68,7

Les spectres du ^{31}P acquis pour les matériaux contenant le BMEP (Figure 3.16a) montrent quasiment le même comportement. Le pic majoritaire à environ 0 ppm est attribué à Q_0 et indique la présence du groupe orthophosphate substitué avec 1 à 3 atomes d'hydrogène et/ou de 1 à 3 groupes alkyls [10]. La bande étendue de Q_1 de -6,0 à -18,5 ppm peut être déconvoluée en deux pics : un à environ -10 ppm qui est lié à la présence de liaisons P-O-P dans les pyrophosphates et un autre à environ -14 ppm qui peut être attribué à la formation des liaisons P-O-Si. Le déplacement de la bande Q_1 vers des valeurs plus négatives en présence des liaisons P-O-Si (de -10 ppm pour P-O-P à -14 ppm pour P-O-Si) a également été observé par d'autres auteurs [11]. Par ailleurs, on observe un petit pic à environ -23 ppm qui correspond à Q_2 . Normalement, ce pic n'est présent sur les spectres de ^{31}P parce qu'il n'y a qu'un seul groupe P-OH

dans la structure moléculaire de BMEP pour former une seule liaison P–O–P ou P–O–Si, i.e. Q₁. Néanmoins, il a été montré dans la littérature que le BMEP est un produit hydrolysable dans une solution aqueuse [12, 13]. Lors de l'hydrolyse, il est dissocié en hydroxyéthyl méthacrylate et acide phosphorique, ce qui entraîne donc la formation d'autres groupements –POH qui peuvent participer à la réticulation pour former le polyphosphate Q₂ observé dans les spectres de ³¹P.

Dans la Figure 3.16b, le spectre du ²⁹Si du matériau MEMO montre trois pics à environ –51, –60 et –67 ppm attribués respectivement aux T₁, T₂ et T₃ alors que les spectres des matériaux contenant le BMEP présentent intégralement le même comportement avec un seul pic à environ –69 ppm correspondant à T₃. L'absence de T₀ signifie que la réticulation s'est parfaitement produite entre toutes les molécules ; néanmoins, la présence des pics de T₁ et T₂ indique qu'il y a encore des groupes Si–OH non-condensés dans la structure moléculaire du gel de MEMO. Le pic de T₃ à environ –67 ppm dans le gel de MEMO est décalé vers une valeur plus négative (–68,7 ppm) avec la présence de phosphore dans les gels de MB–101, MB–73 et MB–11. Ce résultat est en accord avec les travaux de Clayden et al. [14, 15] qui ont indiqué que le remplacement du silicium par un atome de phosphore dans la structure décale le déplacement de ²⁹Si vers une valeur plus négative, et qu'une teneur plus importante en phosphore permet d'obtenir un réseau plus réticulé.

Les analyses RMN solide ³¹P et ²⁹Si montrent que le réseau de phosphate du précurseur BMEP est bien dispersé dans le réseau de silicium du MEMO formant des liaisons P–O–Si. Une structure plus réticulée (une seule structure T₃) a été observée pour les échantillons contenant le BMEP quelle que soit sa quantité dans le réseau hybride. La polymérisation des groupements méthacrylate a été étudiée par RMN solide du ¹³C pour les matériaux MB–11, MB–73, MB–101 et MEMO. Les spectres obtenus (Figure 3.18) présentent quasiment les mêmes déplacements chimiques pour tous les échantillons et sont en accord avec les résultats obtenus dans d'autres travaux [5, 16, 17]. Les pics sur les spectres du ¹³C des matériaux hybrides sont numérotés de 1 à 10, correspondant aux carbones présents dans la structure des deux précurseurs avant et après polymérisation de la fonction méthacrylate. Ces carbones avec leurs déplacements chimiques sont indiqués dans la Figure 3.19 et dans le Tableau 3.8.

Afin d'étudier la polymérisation des groupements méthacrylate, on observera l'évolution des pics 2, 4, 7, 8, 9 et 10 caractéristiques de ces groupements qui apparaissent aux différents déplacements chimiques (18 ppm, 45 ppm, 125 ppm, 137 ppm, 167 ppm et 176 ppm). Les pics 7 et 8 sont attribués aux carbones de la double liaison dans le groupement méthacrylate, et les pics 2

et 9 correspondent aux carbones voisins du carbone 7 de la double liaison. Les pics 4 et 10 sont associés aux carbones 2 et 9 après polymérisation.

Les pics 7 et 8 présentent des intensités très faibles dans le spectre du MEMO et des intensités élevées dans les spectres de MB-101, MB-73 et MB-11. En outre, la présence visible des pics 2 et 9 qui, sont respectivement attribués aux $-\underline{\text{C}}-\text{H}_3$ et $-\underline{\text{C}}=\text{O}$ liés directement aux carbones des doubles liaisons $\text{C}=\text{C}$, indique également qu'il y a toujours des liaisons $\text{C}=\text{C}$ non-polymérisés dans la structure des matériaux contenant le composant phosphate en accord avec la littérature [16]. Dans tous les spectres du ^{13}C , on observe les pics 4 et 10 qui correspondent respectivement aux carbones 2 et 9 après polymérisation. Leur présence est un témoin puissant de la présence d'un réseau de polyméthacrylate après le séchage thermique [17].

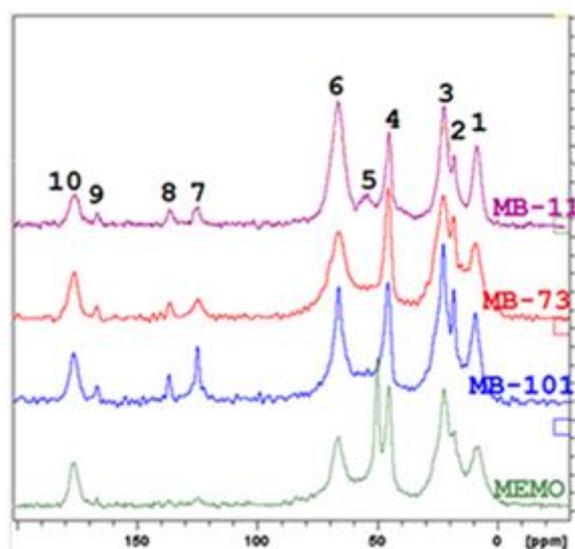


Figure 3.18 : Spectres RMN solide du ^{13}C pour les matériaux hybrides

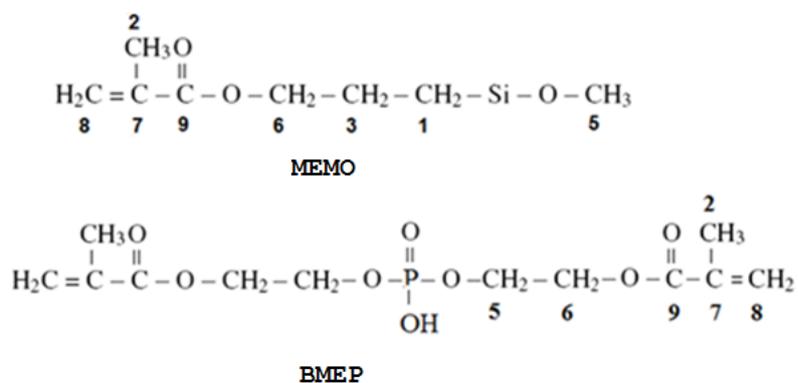


Figure 3.19 : Carbones correspondants aux pics numérotés dans les spectres du ^{13}C RMN solide

Tableau 3.8 : Déplacements chimiques et leurs attributions dans les spectres du ^{13}C en RMN solide pour différents matériaux hybrides

Pic	Attribution	δ (ppm)			
		MEMO	MB-101	MB-73	MB-11
1	$-\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-Si}$	8,6	9,2	9,2	8,6
2	$\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{-C}=\text{CH}_2$ (*)	18,1	18,4	18,4	18,4
3	$\text{CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_2$	22,5	22,8	22,8	22,2
4	$\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{-C-CH}_2\text{-}$ (après la polymérisation de (*))	45,3	45,6	45,6	45,3
5	$\text{P-O-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-}$	-	54,8	54,8	54,8
6	$\text{C-O-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-}$	66,7	66,1	66,1	66,4
7	$\text{CH}_2=\underline{\text{C}}\text{-CH}_3$	124,7	125,0	124,7	125,3
8	$\underline{\text{C}}\text{H}_2=\text{C-CH}_3$	137,2	136,9	136,6	136,6
9	$-\underline{\text{C}}\text{O-C}=\text{CH}_2$ (**)	166,8	166,8	166,8	166,8
10	$-\underline{\text{C}}\text{O-C-CH}_2$ (après la polymérisation de (**))	176,6	176,6	176,6	176,0

En conclusion, les spectres RMN solide pour le ^{13}C ont indiqué qu'après le traitement thermique à 120°C , un réseau de polyméthacrylate a été obtenu même si la polymérisation des groupements méthacrylate n'a pas été totale pour les échantillons contenant le BMEP. D'autre part, les spectres RMN solide de ^{31}P et ^{29}Si ont démontré que la condensation des groupements silanols est plus favorable avec la présence du groupement phosphate.

III.4.2.2. Morphologie des revêtements hybrides

La morphologie des revêtements MEMO, MB-101 et MB-73 obtenus avec des sols dilués à 80% dans l'éthanol (épaisseur $30\ \mu\text{m}$) est analysée par Microscopie Electronique à Balayage (MEB). Les images MEB de la surface de ces revêtements (Figure 3.20) ne montrent aucune fissure à l'échelle micro et nanométrique pour tous les échantillons. Cependant, la surface du revêtement MB-73 montre une morphologie plus rugueuse en comparaison avec les deux autres revêtements. Les analyses EDS pour une zone d'environ $40\ \mu\text{m} \times 60\ \mu\text{m}$ sont répétées plusieurs fois pour chaque revêtement et montrent une composition uniforme sur toute la surface des échantillons. Les éléments chimiques Si, C, O et P sont détectés et sont en accord avec la composition chimique des deux précurseurs. L'absence du pic de Fe indique que le substrat métallique est bien couvert par les revêtements hybrides.

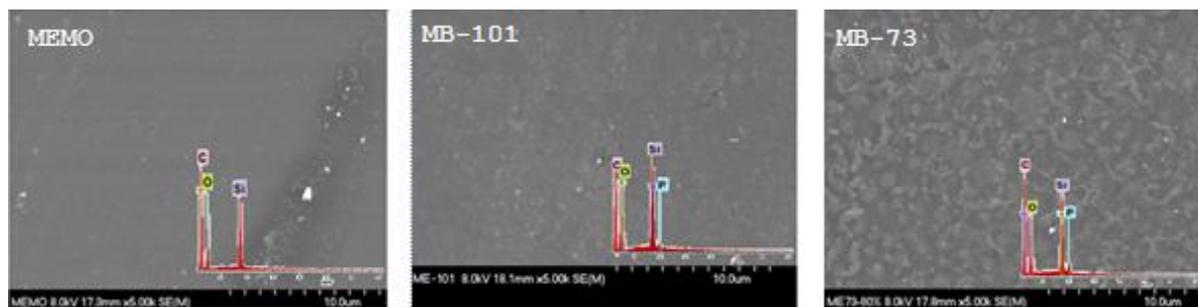


Figure 3.20 : Images MEB et analyses EDS effectuées sur la surface des revêtements sol-gel hybrides

La coupe transversale des aciers revêtus est également observée par MEB et présentée dans la Figure 3.21. On observe sur ces images la présence de micropores au sein du revêtement MB-101 et des pores reliés en caverne au sein du revêtement MB-73. En absence du BMEP dans la structure, le revêtement MEMO est plus compact en comparaison avec les autres revêtements. Ces résultats montrent que la présence du précurseur BMEP apporte une structure plus poreuse au revêtement hybride en comparaison avec le revêtement MEMO seul. Ceci peut être dû à la formation de produits volatils lors du séchage des sols (eau, alcools, acide phosphorique,..) et à leur piégeage à cause de la viscosité plus élevée des sols contenant le BMEP.

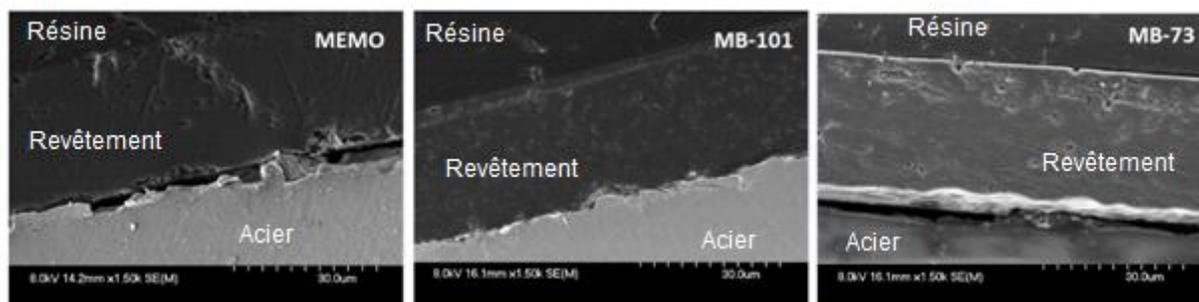


Figure 3.21 : Images MEB de la coupe transversale des aciers revêtus par des revêtements sol-gel hybrides

Par ailleurs, on peut également remarquer à partir de ces images que les revêtements MEMO et MB-73 sont décollés du substrat métallique ce qui n'est pas le cas pour l'échantillon MB-101. Cette délamination est probablement liée à leur faible adhérence et également à la force de rétraction de la résine d'enrobage lors du séchage. La faible adhérence d'un revêtement sol-gel d'épaisseur importante peut être expliquée par le fait que la force de cohésion Si-O-Si à travers l'épaisseur du revêtement est plus forte que la force d'adhérence Si-O-Fe à l'interface entre le revêtement et le substrat [18]. La meilleure adhérence observée pour le revêtement MB-101 par

rapport au revêtement MEMO, peut-être due à la forte interaction des groupements P-OH présents dans la structure avec le substrat d'acier en formant de fortes liaisons P-O-Fe. Cependant, le revêtement de MB-73 qui contient une plus grande quantité de BMEP, soit plus de P-OH que le revêtement MB-101, adhère moins bien au substrat que le revêtement MB-101. Cela est probablement imputable à la formation d'un grand nombre de liaisons P-O-P en volume au détriment de la liaison Fe-O-P à l'interface revêtement/acier responsable de la bonne adhérence du revêtement.

III.4.2.3. Performances anticorrosion des revêtements hybrides

Les propriétés anticorrosion des revêtements hybrides MEMO, MB-101 et MB-73 sont évaluées par les mesures de l' E_{OCP} et la Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE). L'évolution de l' E_{OCP} est enregistrée pendant une heure d'immersion dans NaCl 3% pour les revêtements hybrides MEMO, MB-101, MB-73 et l'acier non-revêtu. Les courbes obtenues sont présentées dans la Figure 3.22.

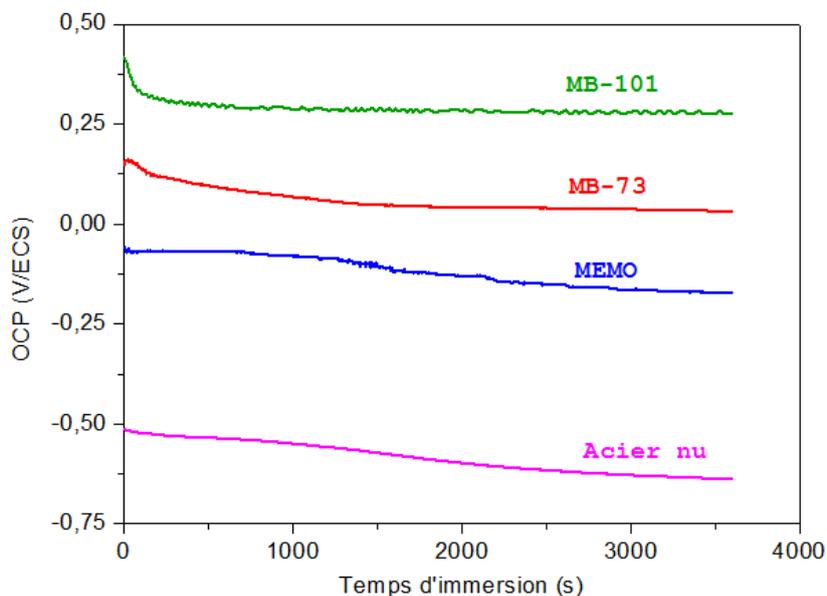


Figure 3.22 : Evolution de l' E_{OCP} en fonction de la première heure d'immersion dans NaCl 3% à 30°C pour les revêtements hybrides et l'acier nu

On observe que pour l'acier nu, l' E_{OCP} diminue progressivement de -0,51 à -0,64 V/ECS pendant une première heure d'immersion. Cette diminution est due à l'oxydation de Fe^0 en Fe^{2+} dans la solution NaCl 3%. Dans le cas des échantillons revêtus, l' E_{OCP} nous indique que le temps de stabilisation du potentiel est variable et dépend de la nature du revêtement appliqué. On

atteint l'état quasi-stationnaire après environ 200 secondes pour le revêtement MB-101 et après 1500 secondes pour le MB-73. L' E_{OCP} du revêtement MEMO évolue de façon similaire que celui de l'acier non-revêtu. Les valeurs d' E_{OCP} mesurées après 1h d'immersion sont collectées dans le Tableau 3.9.

Par ailleurs, on observe clairement qu'il y a une forte augmentation du potentiel abandon E_{OCP} des échantillons revêtus en comparaison avec celui de l'acier non-revêtu. L'augmentation d' E_{OCP} est respectivement de 0,48 ; 0,67 et 0,92 V pour les revêtements MEMO, MB-73 et MB-101. Bien que le revêtement MEMO présente la structure la plus compacte, la valeur d' E_{OCP} la plus élevée est obtenue pour MB-101. Cela peut être expliqué par la présence de phosphore et un réseau inorganique mieux réticulé du revêtement MB-101 (cf III.4.2.1). Une valeur d' E_{OCP} plus faible est observée pour le revêtement MB-73 par rapport au revêtement MB-101. Cela peut être expliqué par le fait que la porosité plus importante dans le revêtement MB-73 que dans le revêtement MB-101 conduit à une perméabilité plus élevée pour l'électrolyte et l'eau, et donc à un potentiel plus faible que MB-101 [20].

Tableau 3.9 : Valeurs d' E_{OCP} obtenues après 1h d'immersion dans NaCl 3% pour l'acier nu et les revêtements MEMO, MB-101 et MB-73

Echantillon	E_{OCP} (V/ECS)
Acier nu	-0,640
MEMO	-0,173
MB-101	0,276
MB-73	0,033

Ces informations nous indiquent que le revêtement MB-101 est capable de fournir les meilleures propriétés barrière contre la solution agressive parmi les revêtements sol-gel hybrides testés.

Le comportement anticorrosion des aciers revêtus et non-revêtu dans la solution de NaCl 3% à 30°C est également étudié par spectroscopie d'impédance électrochimique après 1h et 24h d'immersion. Les diagrammes de Bode obtenus sont présentés dans la Figure 3.23.

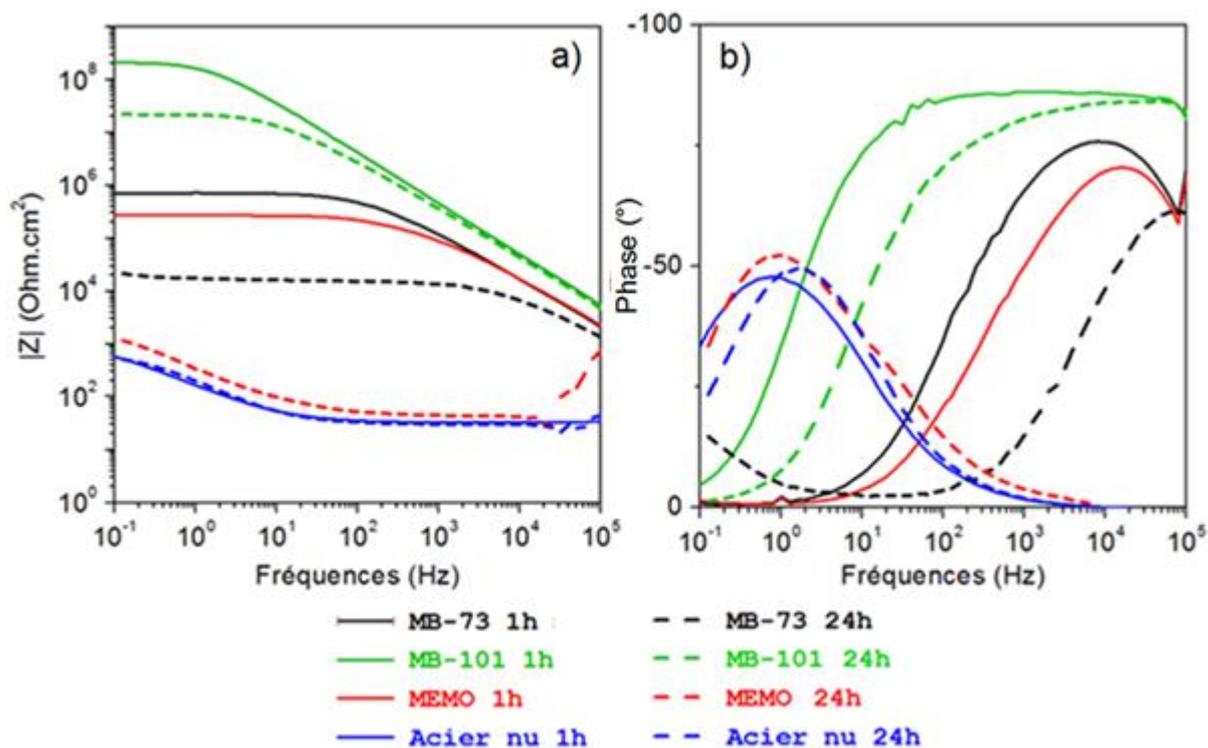


Figure 3.23 : Diagrammes a) de module d'impédance et b) de phase pour les revêtements hybrides comparés avec l'acier nu après 1 et 24h d'immersion dans NaCl 3% à 30°C

Après 1 heure d'immersion, nous distinguons sur le diagramme de phase (Figure 3.23b), la présence d'une constante de temps à hautes fréquences qui est caractéristique de l'effet barrière du revêtement pour les échantillons revêtus et d'une constante de temps à basses fréquences qui est attribuée au transfert de charges au niveau de la surface du substrat pour l'acier non-revêtu. L'angle de déphasage est situé respectivement à environ -87 , -70 et -75° pour MB-101, MEMO et MB-73. Par ailleurs, on observe nettement dans les diagrammes du module d'impédance $|Z|$ en fonction de la fréquence (Figure 3.23a) que le module à basses fréquences (à 0,1 Hz) $|Z|_{\text{BF}}$ le plus élevé est obtenu pour le revêtement MB-101 ($2,0 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$).

Par contre, pour une durée d'immersion plus longue (24 heures), on observe un changement considérable, notamment pour les échantillons MEMO et MB-73. Après 24h d'immersion, on note pour l'échantillon MEMO la disparition de la constante de temps à hautes fréquences, l'apparition d'une constante de temps à basses fréquences et le décalage du module à BF de $2,71 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ à une valeur presque identique à celle de l'acier nu, soit $1,3 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Cela indique la perte de la protection à la corrosion du dépôt MEMO après 24h d'immersion et l'apparition de la corrosion à la surface de cet échantillon. Quant à l'échantillon MB-73, après 24h d'immersion, le module $|Z|_{\text{BF}}$ diminue de $7,1 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ à $2,3 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ et la constante de

temps correspondante à son effet de barrière est décalée vers les hautes fréquences. En plus de la constante de temps à hautes fréquences, il y a l'apparition d'une autre constante de temps à basses fréquences correspondant à celle de l'acier non-revêtu. Ce qui signifie qu'après 24h d'immersion, l'électrolyte pénètre déjà dans le revêtement MB-73, atteint l'interface et réagit avec la surface de l'acier. Pour l'acier revêtu par MB-101, après 24h d'immersion on observe une diminution d'une décade du $|Z|_{BF}$ en comparaison avec celui après 1h d'immersion et un décalage de la constante de temps liée au dépôt vers les hautes fréquences. Aucun signal lié à la constante de temps à basses fréquences n'est détecté. Ceci démontre que le revêtement MB-101 est encore résistant à la diffusion de l'électrolyte et peut être donc considéré comme le revêtement le plus performant contre la corrosion parmi les revêtements préparés.

Afin d'évaluer la durée de protection maximale dans NaCl 3% pour le revêtement MB-101, une étude en fonction du temps d'immersion est réalisée. Les diagrammes de Bode pour l'échantillon MB-101 sont recueillis à différents temps d'immersion et collectés dans la Figure 3.24.

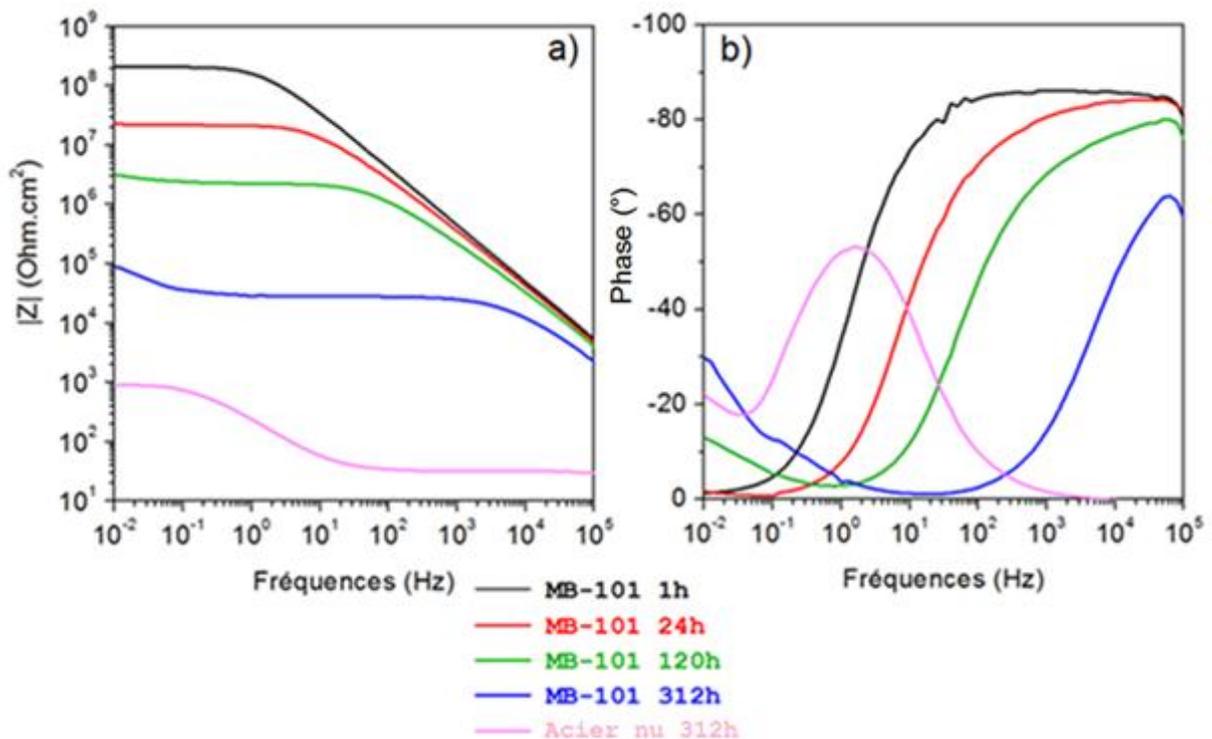


Figure 3.24 : Diagrammes a) de module d'impédance et b) de phase pour le revêtement MB-101 après 1, 24, 120 et 312h comparé avec l'acier nu après 120h d'immersion dans NaCl 3% à 30°C

On observe sur le graphique représentant le module d'impédance $|Z|$ en fonction de la fréquence (Figure 3.24a) une réduction rapide de la valeur de $|Z|_{BF}$ (à 0,01 Hz) au cours du temps pour le revêtement MB-101. Après 13 jours (312h) d'immersion, le module à BF diminue de $2,1 \times 10^8$ à une valeur de $9,0 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ qui est pourtant encore beaucoup plus élevée que celle du module de l'acier non-revêtu après 312h d'immersion ($9,2 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}^2$). On remarque également sur le diagramme de phase (Figure 3.24b) que la constante de temps à hautes fréquences, caractéristique de l'effet barrière du revêtement sol-gel, est encore présente mais se décale vers des fréquences plus hautes au cours du temps d'immersion. L'angle de déphasage diminue de -87° après 1h à -65° après 312h d'immersion, ce qui démontre une dégradation du dépôt protecteur ou une absorption de l'eau dans le revêtement [21]. Par ailleurs, à partir de 120h d'immersion, on observe l'apparition d'une autre constante de temps à basses fréquences attribuée aux réactions de corrosion de l'acier à l'interface entre le dépôt et le substrat. Cela signifie qu'après 120h d'immersion, l'électrolyte pénètre dans le revêtement et atteint le substrat pour réagir avec ce dernier.

Les paramètres électrochimiques caractéristiques de l'effet barrière d'un dépôt sont déterminés par ajustement paramétrique des diagrammes de Bode et de Nyquist en utilisant les circuits électriques équivalents (CEEs) présentés dans la Figure 3.25.

Le CEE dans la Figure 3.25a est utilisé pour ajuster les diagrammes de l'acier nu. Ce circuit comprend la résistance de l'électrolyte (R_s) dans la solution corrosive, la résistance de transfert de charges (R_{ct}) des réactions à la surface du substrat d'acier et une pseudo-capacité de double couche CPE_{dl} . Le CPE (Constant Phase Element) est utilisé à la place de la capacité pour prendre en compte l'hétérogénéité de la surface du système étudié. L'impédance du CPE est exprimée par l'équation suivante :

$$Z_{CPE} = A^{-1}(i\omega)^{-n} \quad \text{Eq.3.3}$$

où A est la constante du CPE (en $\Omega^{-1}\text{s}^n\text{cm}^{-2}$), ω est la pulsation (en rad/s^{-1}), $i^2 = -1$ et n est un paramètre qui varie entre 0 et 1 (quand $n = 1$, le CPE est considéré comme la capacité et $n = 0$ le CPE représente une résistance) [22].

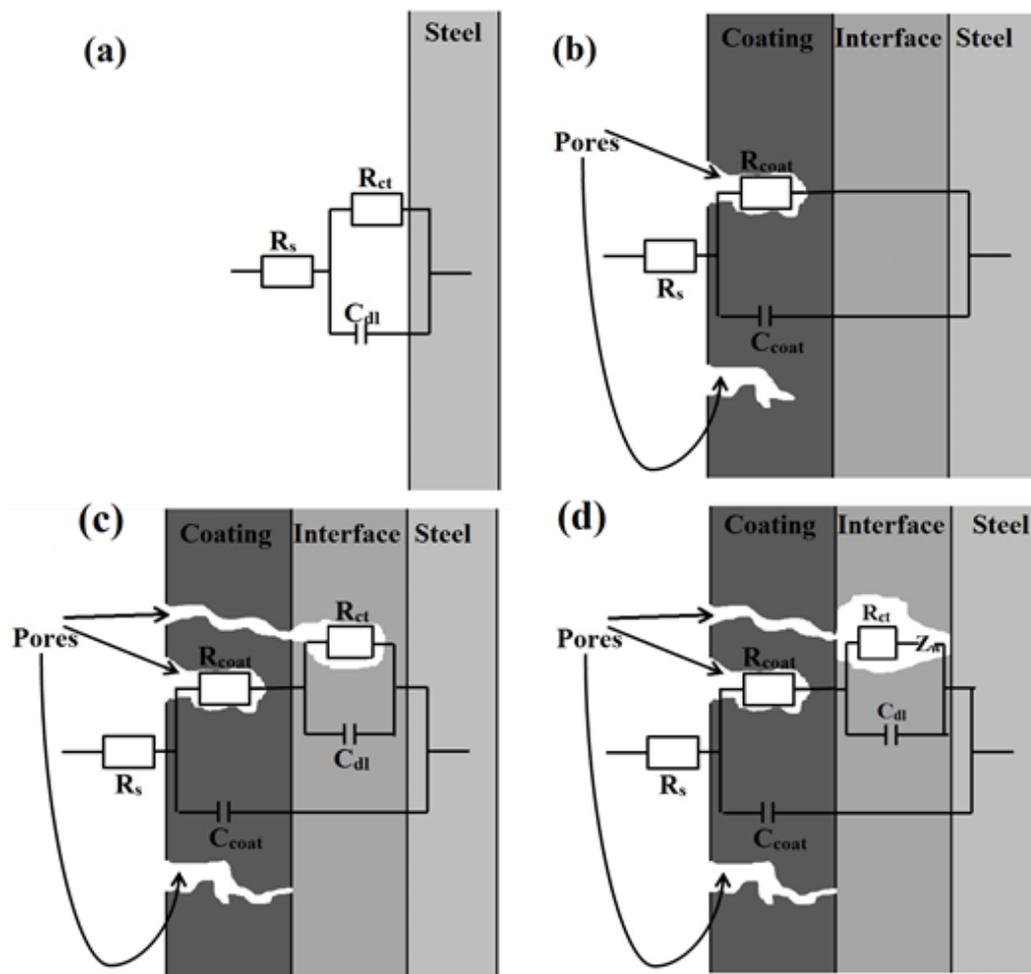


Figure 3.25 : Circuits électriques équivalents (CEE) utilisés pour ajustement des diagrammes de Bode et de Nyquist obtenus pour a) l'acier non-revêtu, b) MB-101 après 1h, c) MB-101 après 120h et d) MB-101 après 312h (NaCl 3% à 30°C)

Dans les cas où on voit une seule constante de temps à HF (revêtement sol-gel après 1h d'immersion dans notre cas), le CEE comme décrit dans la Figure 3.25b sera utilisé. Ce CEE comprend une résistance R_{coat} et une pseudo-capacité CPE_{coat} correspondant respectivement à la résistance et la pseudo-capacité du revêtement. Lorsque la deuxième constante de temps à BF apparaît (MB-101 après 120h d'immersion), le CEE présenté dans la Figure 3.25c sera employé. La R_{ct} dans ce CEE représente la résistance de transfert de charges des réactions à l'interface revêtement/acier, et CPE_{dl} représente la pseudo-capacité de la couche de passivation à cette interface. Dans le cas du revêtement MB-101 après 312h d'immersion, on observe dans le diagramme de Nyquist à BF une ligne droite additive après deux premières demi-boucles. Un élément de la diffusion de Warburg (Z_w) est donc ajouté dans le CEE comme indiqué dans la Figure 3.25d pour ajuster les données dans ce cas. Les résultats d'ajustement obtenus avec ces

CEEs pour MB-101 après 1, 120 et 312h d'immersion, comparés avec les diagrammes de Nyquist expérimentaux sont présentés dans la Figure 3.26. Les valeurs des paramètres électrochimiques obtenus par ces ajustements sont collectées dans le Tableau 3.10. Elles montrent que l'évolution de la résistance R_{coat} pour tous les revêtements est corrélée avec l'évolution du module $|Z|_{BF}$ et que le revêtement MB-101 possède des résistances R_{coat} les plus élevées parmi les revêtements étudiés. Toutefois, même si ce revêtement présente une résistance initiale très élevée ($\sim 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$), elle diminue rapidement avec le temps. Cette diminution rapide est due à la porosité présente dans le revêtement MB-101 qui a été observée par microscopie électronique à balayage (III.4.2.2).

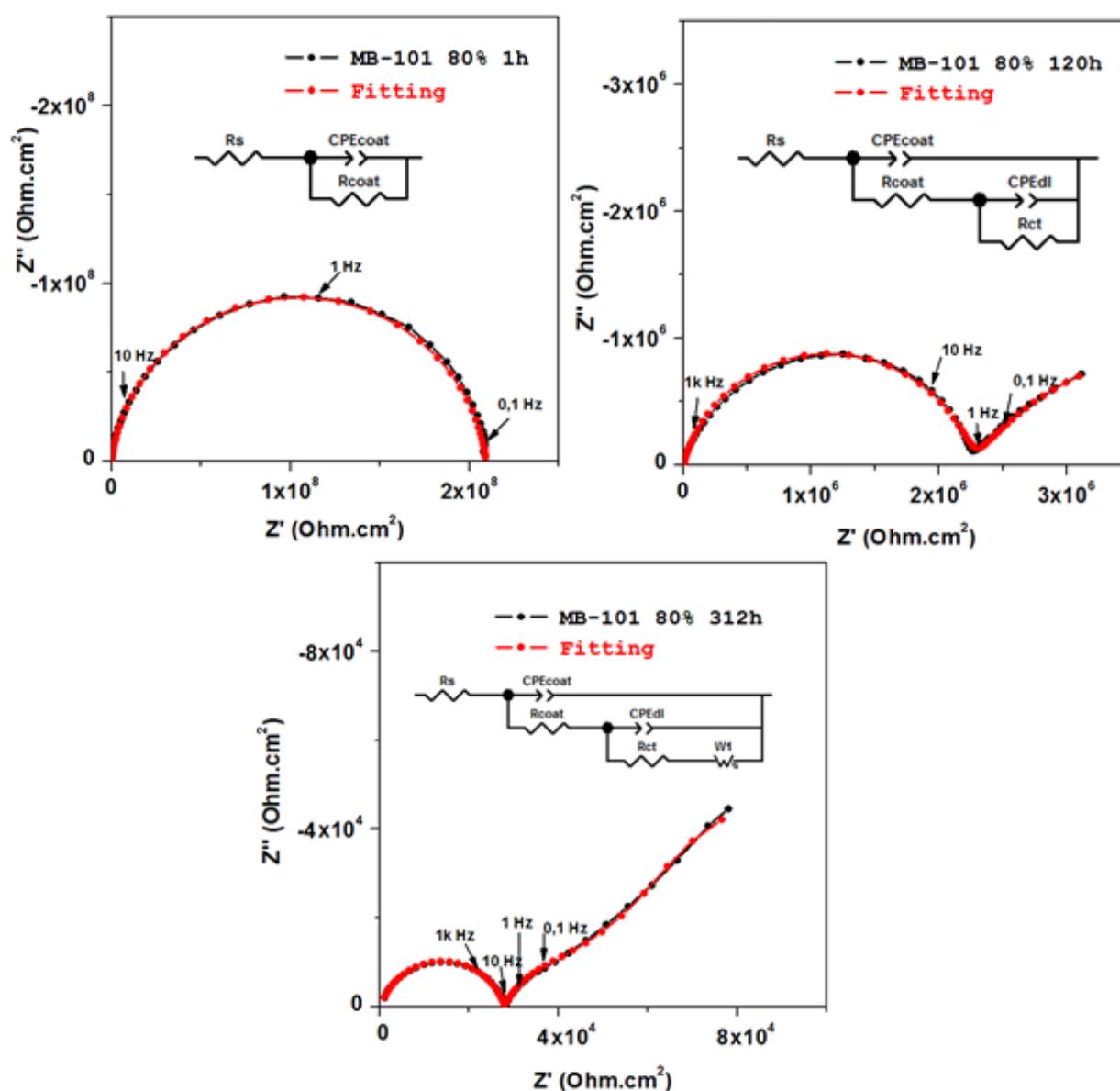


Figure 3.26 : Diagrammes de Nyquist pour MB-101 après 1, 120 et 312h d'immersion avec les courbes d'ajustement obtenus à partir de différents circuits électriques équivalents

Tableau 3.10 : Valeurs des paramètres électrochimiques déterminées par ajustement paramétrique des diagrammes de Bode et de Nyquist en utilisant des CEEs pour les échantillons revêtus et non-revêtu dans NaCl 3% à 30°C

Spécimen	Temps d'immersion (h)	R_{coat} Ωcm^2	CPE_{coat} $\Omega^{-1}\text{ s}^n\text{ cm}^{-2}$	R_{ct} $\Omega\text{ cm}^2$	CPE_{dl} $\Omega^{-1}\text{ s}^n\text{ cm}^{-2}$	$ Z $ à BF Ωcm^2
Acier nu	1	–	–	$6,56 \times 10^2$	$1,53 \times 10^{-3}$	$5,10 \times 10^2$
	24	–	–	$9,45 \times 10^2$	$1,77 \times 10^{-3}$	$8,93 \times 10^2$
	120	–	–	$9,74 \times 10^2$	$9,67 \times 10^{-4}$	$9,22 \times 10^2$
MEMO	1	$2,73 \times 10^5$	$1,97 \times 10^{-9}$	–	–	$2,75 \times 10^5$
	24	–	–	$1,69 \times 10^3$	$7,13 \times 10^{-4}$	$1,23 \times 10^3$
MB-73	1	$7,12 \times 10^5$	$2,08 \times 10^{-9}$	–	–	$7,09 \times 10^5$
	24	$1,54 \times 10^4$	$2,21 \times 10^{-8}$	$2,29 \times 10^4$	$1,50 \times 10^{-4}$	$2,26 \times 10^4$
MB-101	1	$2,10 \times 10^8$	$6,95 \times 10^{-10}$	–	–	$2,07 \times 10^8$
	24	$2,21 \times 10^7$	$8,39 \times 10^{-10}$	–	–	$2,23 \times 10^7$
	120	$2,29 \times 10^6$	$3,11 \times 10^{-9}$	$1,95 \times 10^6$	$5,47 \times 10^{-6}$	$3,20 \times 10^6$
	312	$2,79 \times 10^4$	$9,44 \times 10^{-9}$	$5,10 \times 10^4$	$8,91 \times 10^{-5}$	$8,98 \times 10^4$

Les résultats obtenus par les mesures électrochimiques ont montré que parmi les trois revêtements hybrides préparés, le revêtement MB-101 possède une meilleure performance anticorrosion avec le potentiel de corrosion et le module d'impédance à BF les plus élevés, ainsi que la densité de courant de corrosion la plus faible. De plus, ce revêtement a montré également un effet barrière important contre la diffusion d'électrolyte jusqu'après 312 heures d'immersion dans NaCl 3%.

III.5. Influence des catalyseurs acides et du séchage sous vide

Dans les travaux précédents, le revêtement obtenu à partir du sol MB-101 dilué à 80% dans l'éthanol semble être le plus performant contre la corrosion de l'acier dans NaCl 3%. Cependant, on a pu noter que la résistance à la corrosion diminue rapidement avec le temps d'immersion à cause de la porosité du revêtement. Dans ce qui suit, nous tenterons de mettre en œuvre une formulation permettant d'avoir des revêtements moins poreux pour obtenir une performance anticorrosion durable dans NaCl 3%.

Comme mentionné dans la partie I.2.3.3.3, le pH du sol influe sur plusieurs propriétés notamment sur la vitesse de l'hydrolyse et la structure du xérogel. L'utilisation des catalyseurs acides permet non seulement d'accélérer l'hydrolyse de l'alcoxysilane mais aussi d'obtenir une structure moins poreuse du film que lorsque le pH du sol est neutre ou basique [18, 23–26]. En effet, de nombreuses études ont abordé l'effet de la nature du catalyseur sur la structure des xérogels [25–29], du pH du sol sur la structure du film [24, 30, 31] et sur les propriétés protectrices de ce dernier [32]. Cependant, aucune étude n'a été faite, à notre connaissance, au sujet de l'influence de la nature du catalyseur acide sur les propriétés anticorrosion d'un film sol-gel sur un substrat métallique.

Par ailleurs, afin de limiter la formation des pores dans le film, nous comparerons les propriétés des films obtenus avec un séchage à l'air ambiant ou sous vide. En effet, les travaux de Zheng et al. [33] ont montré que le séchage sous vide permet de diminuer les fissures présentes sur la surface d'un moule céramique de silice. Les pores présents dans les revêtements épais peuvent être dus aux espaces vides résultant de l'évaporation des molécules d'eau et d'éthanol piégées au sein du film (cf III.3). La porosité du revêtement est d'autant plus faible qu'il y a moins de molécules d'eau et d'éthanol piégées au sein du revêtement.

Une première étude sera réalisée en utilisant l'acide nitrique HNO_3 , qui est un catalyseur acide très souvent utilisé dans le procédé sol-gel, et en présence ou non d'un séchage sous vide (SV). Ensuite, d'autres catalyseurs acides tels que l'acide phosphorique H_3PO_4 , l'acide sulfurique H_2SO_4 et l'acide chlorhydrique HCl à la même concentration (0,05 M) seront utilisés pour étudier l'influence de la nature de catalyseur acide sur les propriétés anticorrosion du revêtement.

III.5.1. Influence de l'ajout d'acide nitrique en présence ou non de séchage sous vide

Trois revêtements hybrides sont préparés, à savoir le premier sans ajout d' HNO_3 séché sous air (MB-101), le deuxième avec ajout d' HNO_3 séché sous air (MB-101 HNO_3) et le troisième avec ajout d' HNO_3 séché sous vide (MB-101 HNO_3 SV). Ensuite ils sont analysés par MEB, par les mesures de E_{OCP} et par SIE. La Figure 3.27 présente la coupe transversale des aciers revêtus par les revêtements MB-101, MB-101 HNO_3 et MB-101 HNO_3 SV. La coupe transversale des revêtements séchés sous air (MB-101 et MB-101 HNO_3) montrent la présence de micropores dans toute l'épaisseur de ces revêtements. La taille et le nombre de pores sont moins importants dans le revêtement avec ajout d' HNO_3 (Figure 3.27a et b) que dans celui sans ajout d' HNO_3 (Figure 3.27c et d). Pour le revêtement séché sous vide (Figure 3.27e et f), la coupe transversale

montre une morphologie assez compacte et une porosité beaucoup moins importante que celle des revêtements séchés sous air. Par ailleurs, en observant l'interface entre les revêtements et le substrat d'acier, on remarque que les deux revêtements avec ajout d' HNO_3 possèdent une meilleure adhérence que celui sans ajout d' HNO_3 . Ces résultats indiquent que la présence du catalyseur HNO_3 lors de l'hydrolyse du MEMO et l'utilisation du mode de séchage sous vide permettent d'obtenir un revêtement hybride beaucoup moins poreux et plus dense.

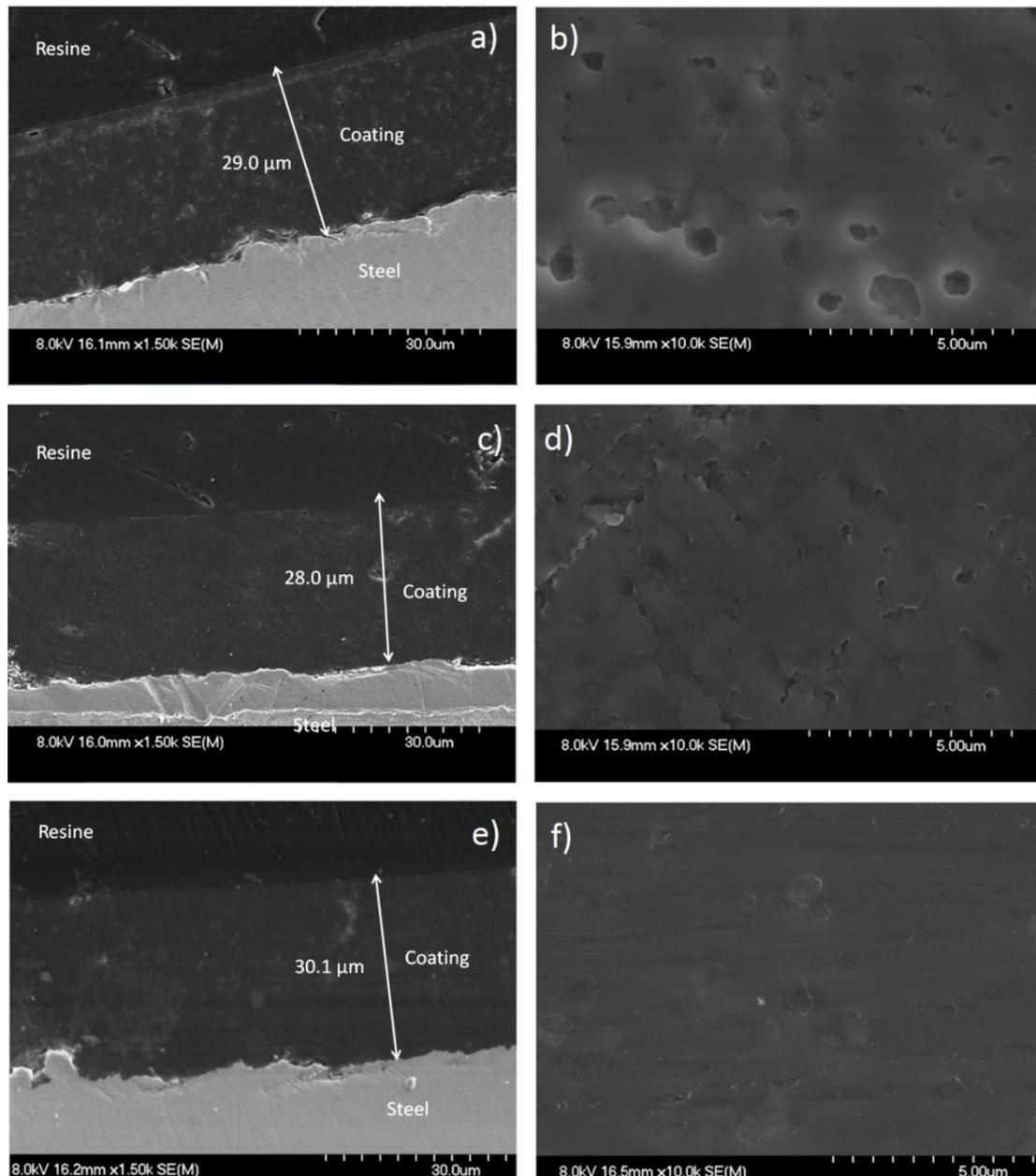


Figure 3.27 : Images MEB de la coupe transversale pour MB-101 (a, b), MB-101 HNO_3 (c, d) et MB-101 HNO_3 SV (e, f)

Les courbes d'évolution du potentiel d'abandon E_{OCP} pour l'acier non-revêtu et revêtus par MB-101, MB-101 HNO₃ et MB-101 HNO₃ SV pendant une heure d'immersion dans NaCl 3% à 30°C sont présentées dans la Figure 3.28. On remarque que l' E_{OCP} de tous les revêtements est à l'état stationnaire après environ 10 min d'immersion, et quasiment à la même valeur (environ +0,26 V/ECS), qui est nettement supérieure à celle obtenue pour l'acier non-revêtu (-0,64 V/ECS). Cette différence de potentiel importante signifie que tous les revêtements MB-101 avec ou sans ajout d'HNO₃, séchés sous air ou sous vide présentent une bonne barrière contre la diffusion de l'électrolyte pendant 1 heure.

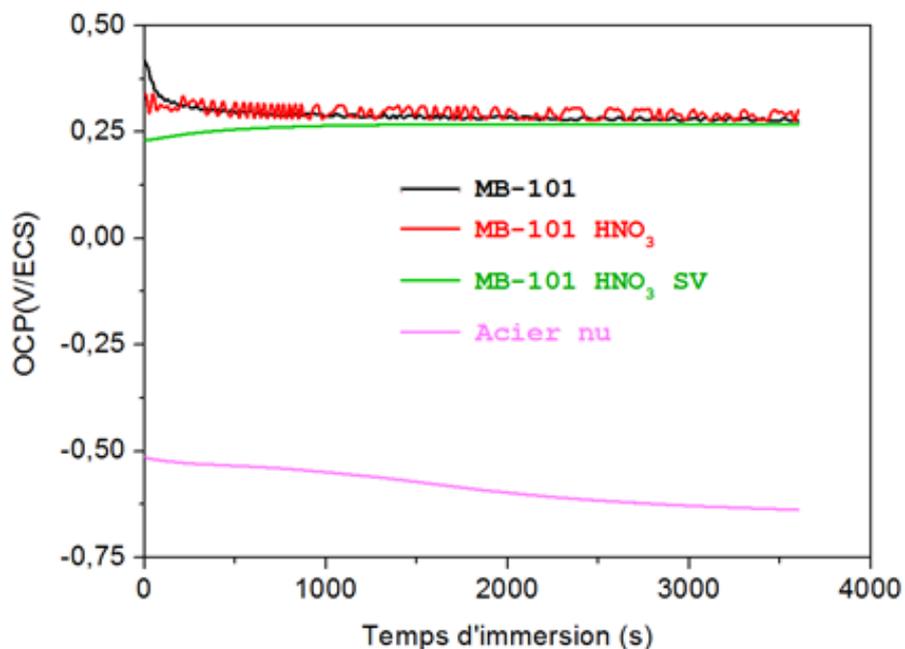


Figure 3.28 : Evolution de l' E_{OCP} pour l'acier nu et MB-101, MB-101 HNO₃ et MB-101 HNO₃ SV dans NaCl 3% à 30°C

Les mesures de SIE sont effectuées sur l'acier nu et les échantillons revêtus par MB-101, MB-101 HNO₃ et MB-101 HNO₃ SV après 1 et 312h d'immersion dans NaCl 3% à 30°C. Les diagrammes de Bode pour ces échantillons après 1h sont présentés dans la Figure 3.29.

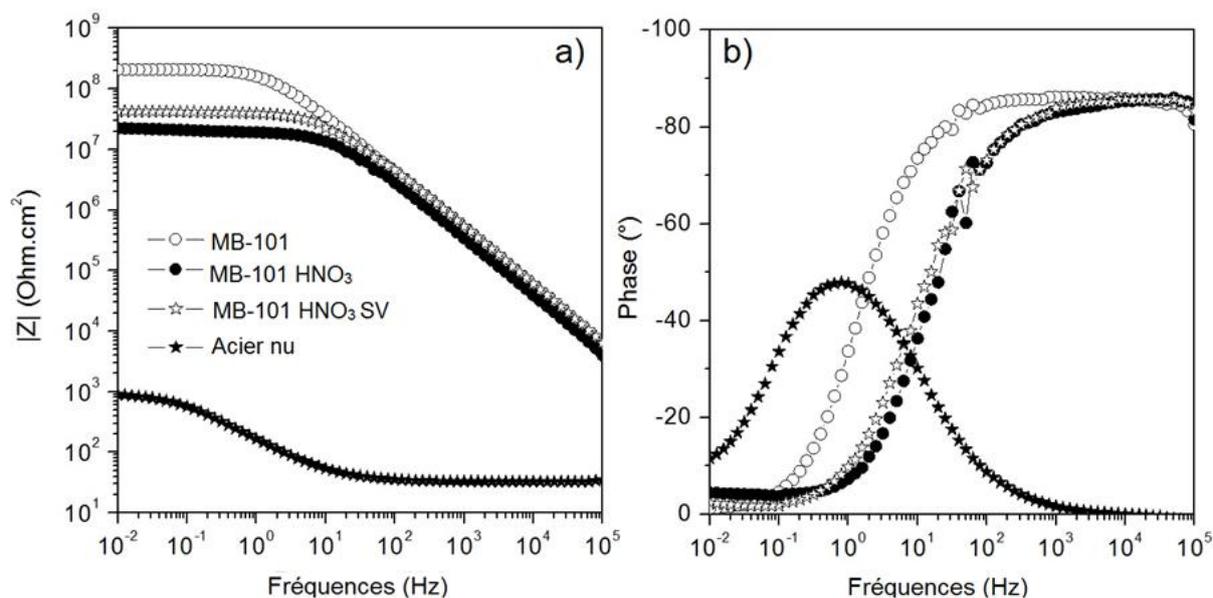


Figure 3.29 : Diagrammes a) de module d'impédance et b) de phase pour l'acier nu et MB-101, MB-101 HNO₃ et MB-101 HNO₃ SV après 1h d'immersion dans NaCl 3% à 30°C

On observe sur les diagrammes de phase (Figure 3.29b), une seule constante de temps à hautes fréquences représentant la diffusion de l'électrolyte dans le revêtement pour les échantillons revêtus et une seule constante de temps à basses fréquences correspondante aux réactions de corrosion à la surface de l'acier pour l'acier nu. Sur les diagrammes de module d'impédance $|Z|$ (Figure 3.29a), on note que le module $|Z|_{BF}$ (à 0,01 Hz) est $2,3 \times 10^8$; $2,2 \times 10^7$ et $4,2 \times 10^7 \Omega.cm^2$ respectivement pour MB-101, MB-101 HNO₃ et MB-101 HNO₃ SV après 1h d'immersion. Cependant, les diagrammes du module d'impédance en fonction de la fréquence, pour ces trois échantillons, obtenus après 312h (Figure 3.30a) montrent que le module $|Z|$ du revêtement MB-101 est le plus faible. En effet, après 312h, le module $|Z|_{BF}$ est $9,0 \times 10^4$; $5,1 \times 10^5$ et $9,3 \times 10^5 \Omega.cm^2$ respectivement pour MB-101, MB-101 HNO₃ et MB-101 HNO₃ SV, c'est-à-dire en ordre MB-101 < MB-101 HNO₃ < MB-101 HNO₃ SV. Par ailleurs, on observe également sur les diagrammes de phase après 312h (Figure 3.30b) l'apparition d'une constante de temps à basses fréquences pour les trois échantillons revêtus, ce qui indique la présence de l'électrolyte à l'interface revêtement/acier et l'apparition de la corrosion à cette interface.

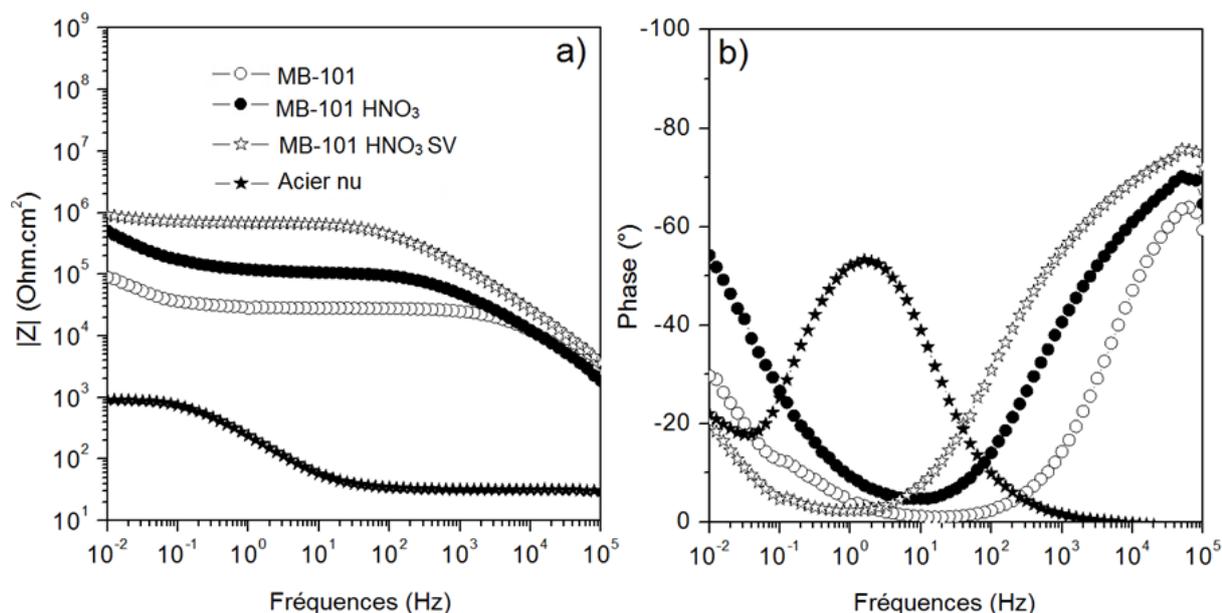


Figure 3.30 : Diagrammes a) de module d'impédance et b) de phase pour l'acier nu et MB-101, MB-101 HNO₃ et MB-101 HNO₃ SV après 312h d'immersion dans NaCl 3% à 30°C

Afin de suivre l'évolution du module $|Z|$ de façon plus détaillée en fonction du temps d'immersion, les mesures d'impédance sont effectuées tous les 24 heures pendant 21 jours pour les trois revêtements MB-101, MB-101 HNO₃ et MB-101 HNO₃ SV. Les courbes d'évolution du module $|Z|_{BF}$ (à 0,01 Hz) ainsi que de la résistance des pores R_p (R_{coat}) en fonction du temps d'immersion sont présentées dans la Figure 3.31.

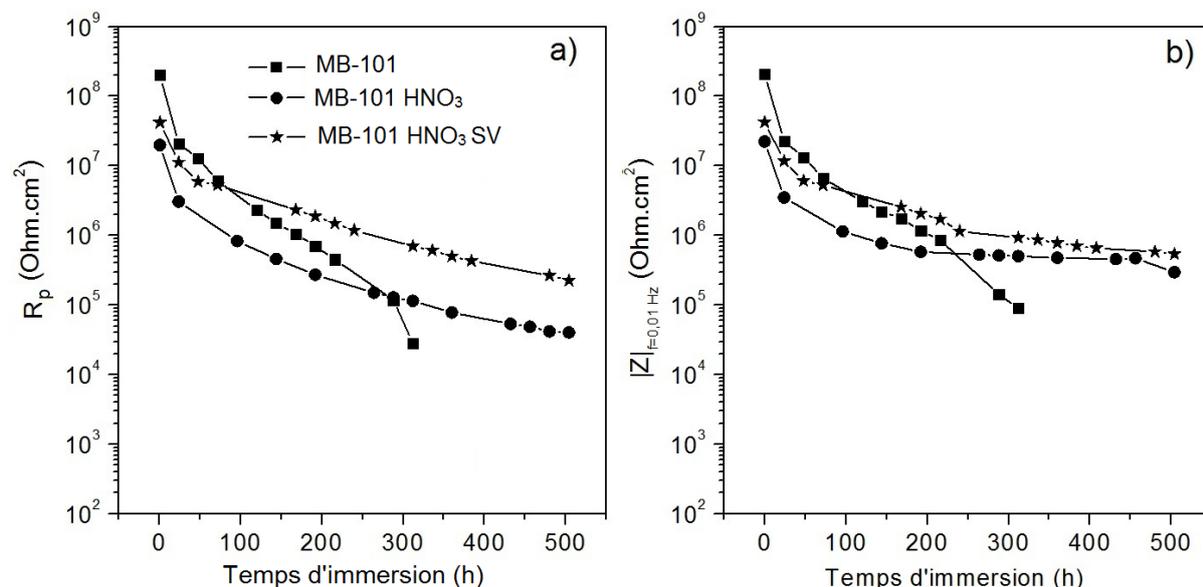


Figure 3.31 : Evolution des résistances des pores (a) et des modules d'impédance à 0.01 Hz (b) pour les revêtements MB-101, MB-101 HNO₃, MB-101 HNO₃ SV en fonction du temps d'immersion dans NaCl 3% à 30°C

On observe sur les courbes d'évolution du module $|Z|_{BF}$ en fonction du temps (Figure 3.31b) que le module $|Z|_{BF}$ est plus élevé pour le revêtement MB-101 en comparaison avec les deux autres échantillons pour les temps courts (inférieure à 100h), mais diminue plus rapidement lorsque le temps d'immersion augmente. Pour le revêtement MB-101 HNO₃, le module $|Z|$ décroît de façon plus lente en comparaison avec MB-101. La vitesse de diminution de $|Z|$ est encore plus faible pour le revêtement MB-101 HNO₃ SV. Par ailleurs, on observe que les modules $|Z|$ des revêtements MB-101 HNO₃ et MB-101 HNO₃ SV se stabilisent à des valeurs proches aux alentours de $5 \times 10^5 \Omega.cm^2$. Cela peut être expliqué par une bonne adhérence des deux revêtements au substrat d'acier due à la présence de l'acide HNO₃.

La résistance des pores R_p peut être reliée à la difficulté de la pénétration de l'électrolyte dans les pores du revêtement. L'évolution de la résistance des pores en fonction du temps nous renseigne sur la porosité et la diffusion de l'électrolyte dans le revêtement. Afin de comparer le comportement des revêtements en fonction du temps, il est intéressant de comparer les valeurs de la résistance R_p par rapport à une valeur R_p de référence pour chaque échantillon. En prenant la résistance R_p après 1h d'immersion comme référence, la Figure 3.32 présente les courbes d'évolution de la résistance R_p normalisée pour les revêtements MB-101, MB-101 HNO₃ et MB-101 HNO₃ SV en fonction du temps d'immersion. La résistance R_p normalisée est calculée par l'équation :

$$R_p \text{ (normalisée)} = (R_p / R_p \text{ à } 1h) \quad \text{Eq.3.4}$$

La Figure 3.32 montre clairement que la vitesse de diminution de la résistance R_p normalisée est plus élevée pour MB-101. Cela peut être dû à une dégradation plus rapide de ce revêtement à cause de la présence des pores. Ces résultats confirment ceux obtenus par l'observation de la coupe transversale des revêtements par MEB, c'est-à-dire que l'utilisation du catalyseur HNO₃ et du séchage sous vide a permis d'obtenir un revêtement avec une porosité plus faible et donc une meilleure performance anticorrosion. Le procédé de séchage sous vide sera donc employé lors de la préparation des revêtements hybrides.

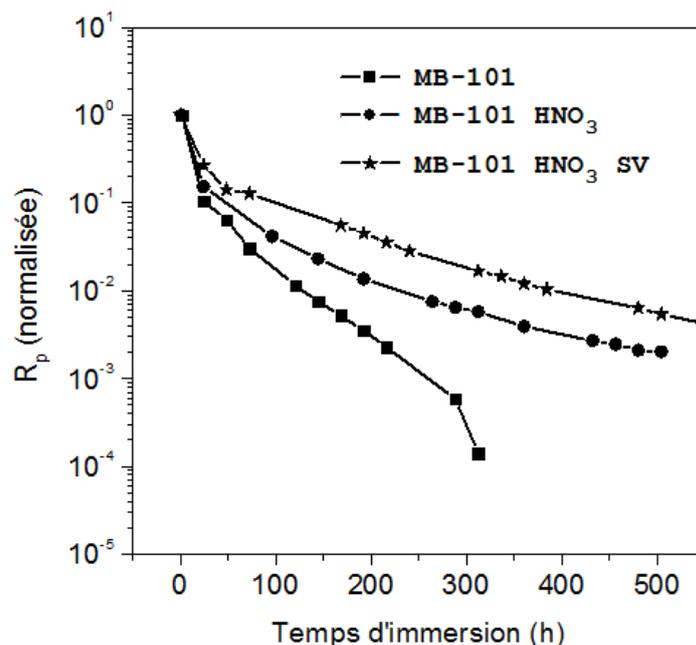


Figure 3.32 : Evolution de R_p normalisée pour les revêtements MB-101, MB-101 HNO₃ et MB-101 HNO₃ SV en fonction du temps d'immersion dans NaCl 3% à 30°C

III.5.2. Influence de la nature du catalyseur acide

Cette partie traite de l'étude de revêtements obtenus à partir des sols MB-101 catalysés par différents acides (HNO₃, H₂SO₄, H₃PO₄ et HCl), dilués à 80% dans l'éthanol et séchés sous vide. Ces revêtements sont analysés par MEB, par les mesures de l' E_{OCP} et par SIE.

La Figure 3.33 présente les images des coupes transversales des échantillons étudiés. Elles montrent une morphologie assez compacte pour tous les échantillons. Par ailleurs, on observe que le revêtement obtenu avec ajout d'HNO₃ (Figure 3.33a) adhère mieux au substrat d'acier. Par rapport aux autres revêtements, aucun défaut à l'interface ni décollement ne sont observés. Cela peut être expliqué par le fait que l'ajout d'HNO₃ dans le sol conduit à un meilleur décapage chimique de la surface d'acier.

Les courbes d'évolution de l' E_{OCP} obtenues pendant une heure d'immersion dans NaCl 3% à 30°C pour les aciers revêtus par les films avec ajout d'HNO₃, H₂SO₄, H₃PO₄ ou HCl comparées à l'acier nu sont présentées dans la Figure 3.34. Les diagrammes de Bode pour ces échantillons sont enregistrés après 1 heure d'immersion et rassemblés dans la Figure 3.35.

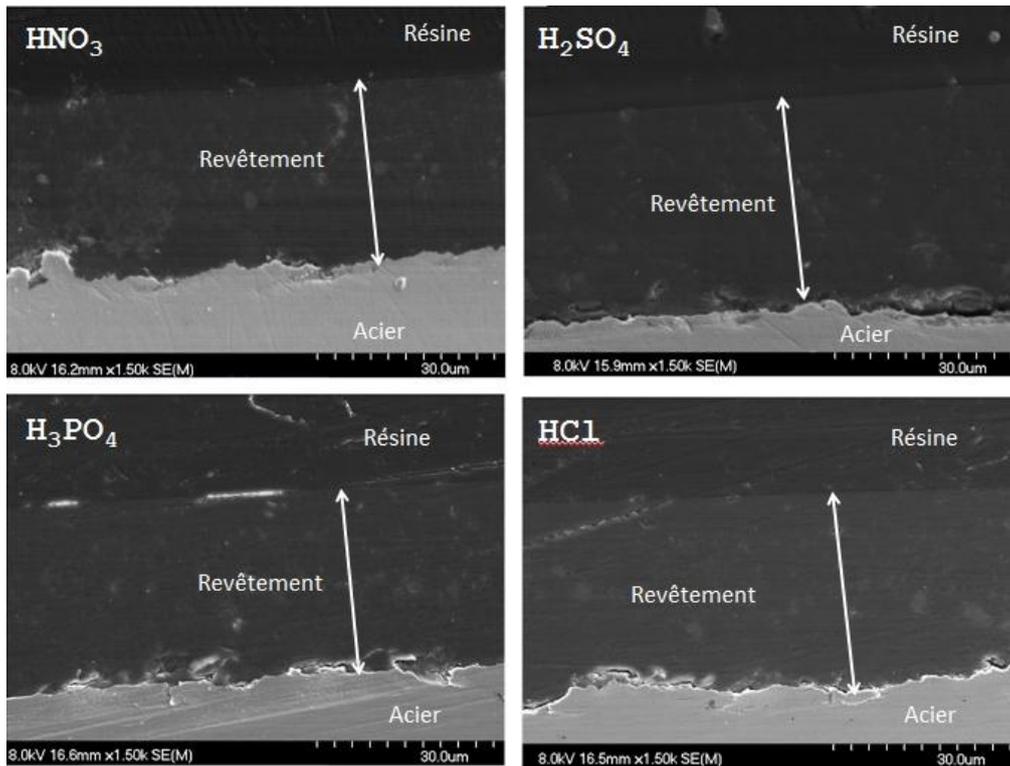


Figure 3.33 : Images MEB de la section pour les revêtements hybrides avec ajout d' HNO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4 ou HCl

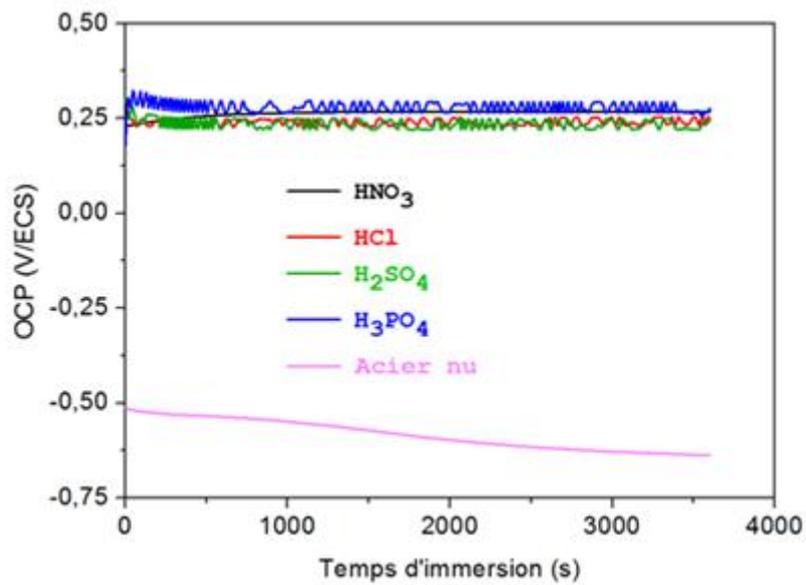


Figure 3.34 : Evolution de l' E_{ocp} pour l'acier nu et les revêtements hybrides avec ajout d' HNO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4 ou HCl en fonction du temps d'immersion dans $NaCl$ 3% à $30^\circ C$

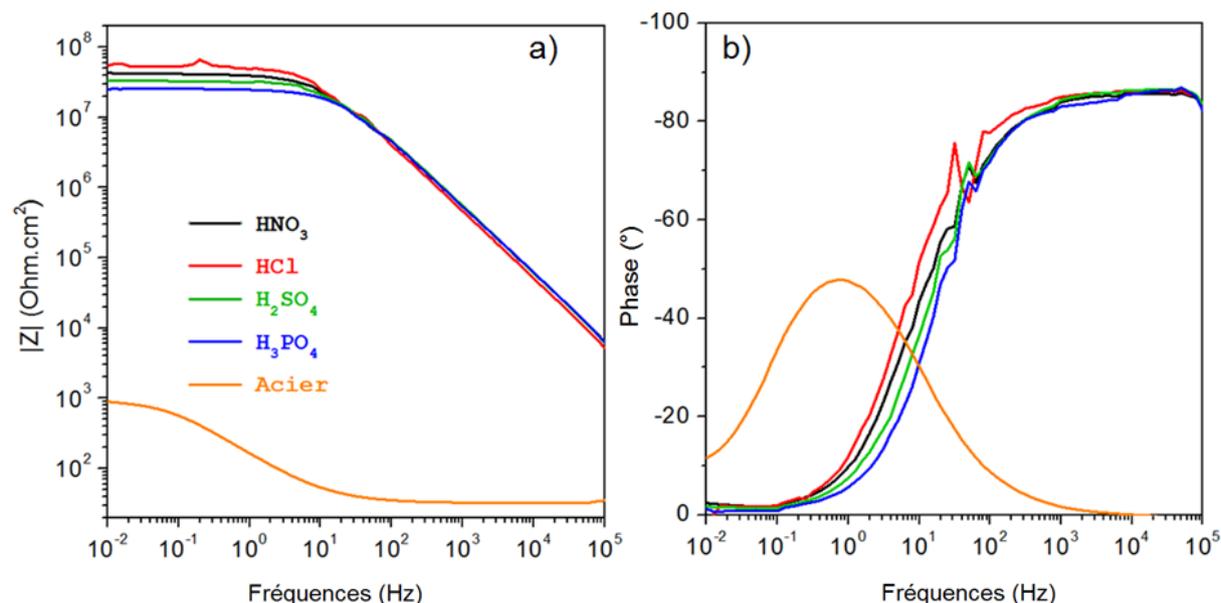


Figure 3.35 : Diagrammes a) de module d'impédance et b) de phase pour l'acier nu et les revêtements hybrides avec ajout d' HNO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4 ou HCl après 1h d'immersion dans $NaCl$ 3% à $30^\circ C$

On remarque à partir de ces diagrammes qu'il y a une différence négligeable entre les quatre revêtements étudiés, ce qui indique que la nature du catalyseur acide n'a pas d'influence sur les propriétés anticorrosion du revêtement pour des temps d'immersion inférieurs à 1 heure. Le comportement anticorrosion de ces revêtements doit donc être étudié pour des durées d'immersion plus longues. La Figure 3.36 présente les courbes d'évolution de la résistance des pores R_p et du module d'impédance $|Z|_{BF}$ pour ces revêtements en fonction du temps d'immersion dans $NaCl$ 3%. Les courbes d'évolution de la résistance R_p et du module $|Z|$ normalisés (Figure 3.37) sont tracées afin de mieux observer l'évolution de ces deux paramètres. Les valeurs normalisées sont obtenues par rapport aux valeurs de la résistance R_p et du module $|Z|_{BF}$ après 1h (considérées comme références). On observe des évolutions similaires en fonction du temps.

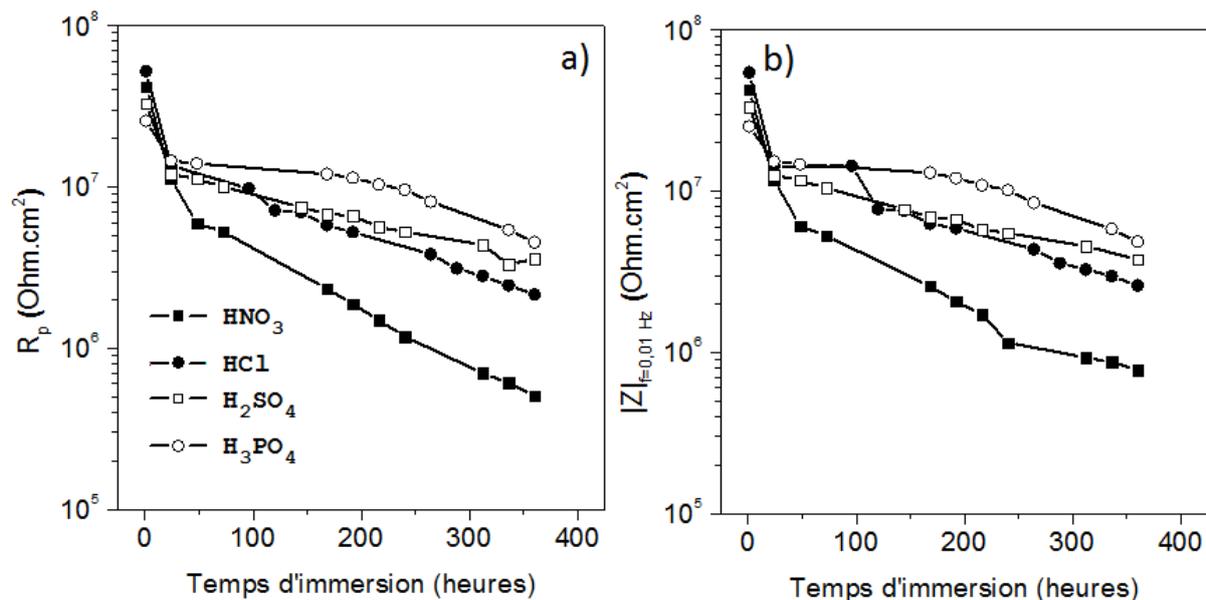


Figure 3.36 : Evolution a) de la résistance des pores et b) du module d'impédance à BF des revêtements hybrides avec ajout d'HNO₃, H₂SO₄, H₃PO₄ ou HCl en fonction du temps d'immersion dans NaCl 3% à 30°C

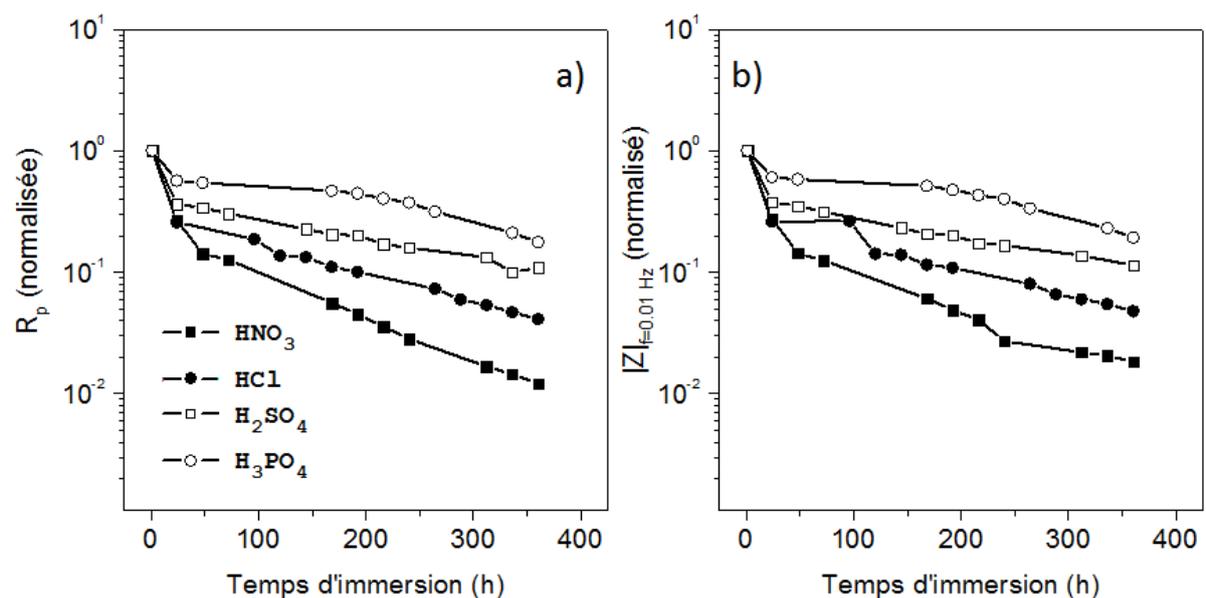


Figure 3.37 : Evolution a) de la résistance des pores normalisée et b) du module d'impédance à BF normalisé pour des revêtements hybrides avec ajout d'HNO₃, H₂SO₄, H₃PO₄ ou HCl en fonction du temps d'immersion dans NaCl 3% à 30°C

A partir de ces courbes, on peut classer les vitesses de diminution de la R_p et du module $|Z|_{BF}$ dans l'ordre suivant : HNO₃ > HCl > H₂SO₄ > H₃PO₄, ce qui indique que la performance anticorrosion augmente dans le sens: HNO₃ < HCl < H₂SO₄ < H₃PO₄. Le fait que la résistance R_p

et le module $|Z|_{BF}$ diminuent plus lentement pour le revêtement avec ajout d' H_3PO_4 peut être dû à la formation d'un réseau hybride moins poreux et plus dense. Ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus par Fardad [34] qui montrent que l'ajout d' H_3PO_4 dans le sol de tétraéthyle orthosilicate permet d'obtenir un revêtement moins poreux que l'ajout d'autres catalyseurs acides. Cet effet peut être également liée au fait qu'en présence d' H_3PO_4 on obtiendrait un réseau inorganique mieux réticulé capables de ralentir plus efficacement la diffusion de l'électrolyte corrosif.

III.6. Conclusions

Ce chapitre traite de l'influence des différents paramètres du procédé sol-gel pour l'élaboration de revêtements hybrides à base de 3-méthacryloyloxypropyle triméthoxysilane (MEMO) et bis-[2-(méthacryloyloxy) ethyl] phosphate (BMEP). Les effets sur l'hydrolyse du sol, la structure moléculaire, la morphologie, l'adhérence et les propriétés anticorrosion des revêtements sol-gel hybrides ont été étudiés afin de déterminer les paramètres optimaux pour l'élaboration de films performants contre la corrosion de l'acier dans NaCl 3%.

L'influence de la durée de l'hydrolyse du MEMO a été étudiée pour différents temps (1h, 3h, 6h et 24h). L'analyse FTIR des sols a été effectuée afin de déterminer la durée optimale pour laquelle le sol serait complètement hydrolysé entraînant ainsi la formation d'un nombre maximal de groupements Si-OH. Les résultats ont montré que la durée optimale de l'hydrolyse du MEMO, dans les conditions testées est de 6h. En effet, la concentration maximale de groupements Si-OH a été obtenue après 6h d'hydrolyse. Pour des durées plus longues (supérieures à 6h), la condensation des groupements Si-OH a eu lieu induisant la formation de liaisons Si-O-Si et ainsi une baisse de la concentration des groupements Si-OH.

Le séchage des revêtements hybrides a été effectué à différentes températures (120, 200 et 300°C) pour différentes durées (2, 6, 15 et 24h). Les résultats ont montré qu'un traitement thermique à 120°C pendant 2 heures permet d'obtenir un revêtement avec une meilleure performance anticorrosion limitant la formation de pores et de craquelures au sein du revêtement et la dégradation des composants organiques du dépôt hybride.

L'effet de la dilution des sols dans l'éthanol a été étudié à différentes concentrations massiques dans l'éthanol (20, 50, 80 et 100%) selon l'équation *Eq.3.2*. Il a été montré que la dilution des sols dans l'éthanol a permis d'obtenir des revêtements sans craquelures et a amélioré

l'homogénéité du film tout en réduisant le temps nécessaire pour le séchage. Par ailleurs, même si les revêtements à 20% et 50% possèdent les niveaux d'adhérence les plus élevés, les revêtements à 80% ont montré une meilleure propriété barrière grâce à leur épaisseur importante (environ 30 μm en comparaison avec 15 μm pour la concentration de 50% et 4 μm pour la concentration de 20%). La concentration de 80% des sols dans l'éthanol est la plus favorable pour obtenir de bonnes propriétés barrières des revêtements hybrides et donc a été utilisée pour l'élaboration de revêtements hybrides lors de la dilution des sols.

La présence du BMEP dans le sol influence grandement la morphologie, la microstructure et les propriétés anticorrosion du revêtement. Les résultats ont indiqué que la morphologie est plus poreuse en comparaison avec le revêtement MEMO seul et que la porosité augmente avec la quantité du BMEP dans le sol. Ceci peut être dû à la formation de produits volatils lors du séchage des sols (eau, alcools, acide phosphorique,..) et à leur piégeage à cause de la viscosité plus élevée des sols contenant le BMEP. Toutefois, les analyses par RMN solide du ^{29}Si ont permis de conclure qu'avec la présence du BMEP, le réseau inorganique formé est plus réticulé (une seule structure T_3 est présente) alors que sans BMEP les trois structures T_1 , T_2 et T_3 sont détectées. Ces résultats ont confirmé ceux observés par Clayden et al. [20, 21]. L'effet du rapport molaire entre le MEMO et le BMEP sur les propriétés anticorrosion du revêtement a été étudié pour trois revêtements par les mesures électrochimiques dans NaCl 3%. Les résultats ont montré qu'avec un ajout de BMEP à faible quantité, le revêtement MB-101 (1 mol du BMEP pour 10 mol du MEMO) présente des propriétés anticorrosion améliorées en comparaison avec le revêtement MEMO seul (un potentiel de corrosion élevé (+0,210 V/ECS), une densité du courant de corrosion faible ($1,36 \times 10^{-9} \text{ A.cm}^{-2}$) et un module d'impédance important ($2,07 \times 10^8 \Omega.\text{cm}^2$) après 1h d'immersion). Cette amélioration est due à la formation d'un réseau inorganique mieux réticulé en présence du BMEP. Cependant, l'ajout d'une quantité plus importante de BMEP a entraîné la formation d'une structure plus poreuse et des performances anticorrosion plus faibles.

Les mesures électrochimiques réalisées sur le revêtement ont montré que les performances anticorrosion du revêtement MB-101 se dégradent assez rapidement en fonction de la durée d'immersion dans NaCl 3%. En effet, les résultats obtenus par SIE sur ce revêtement après 312 heures d'immersion dans NaCl 3% ont montré que le module d'impédance passe de $\sim 10^8 \Omega.\text{cm}^2$ après 1h à $\sim 10^4 \Omega.\text{cm}^2$ après 312h. Les essais visant à améliorer la durabilité du revêtement hybride dans la solution agressive ont donc été effectués en utilisant des catalyseurs acides et un séchage sous vide. Les résultats ont mis en évidence que l'ajout d'une part d' HNO_3

lors de l'hydrolyse et le séchage sous vide d'autre part lors du traitement thermique permettent d'obtenir un revêtement plus dense avec une porosité plus faible entraînant un ralentissement de la vitesse de diminution, en fonction du temps, de la résistance des pores et du module d'impédance du revêtement (de $\sim 4 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ après 1h à $\sim 8 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ après 312h d'immersion). L'utilisation d'autres catalyseurs acides tels que HCl, H_3PO_4 et H_2SO_4 a également été testée et comparée à celle de l'ajout d' HNO_3 . La performance anticorrosion du revêtement hybride a augmenté dans le sens $\text{HNO}_3 < \text{HCl} < \text{H}_2\text{SO}_4 < \text{H}_3\text{PO}_4$. L'ajout d' H_3PO_4 permet donc d'obtenir le revêtement hybride le plus résistant. En effet, la résistance des pores et le module d'impédance ont diminué plus lentement, de $\sim 2 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ après 1h à $\sim 5 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ après 360h d'immersion. Les bonnes propriétés barrière de ce revêtement peuvent être expliquées par le fait qu'avec l'ajout d' H_3PO_4 , un réseau plus dense avec plus de liaisons Si-O-P serait formé, ralentissant donc la diffusion des anions Cl^- à travers le film et leur effet corrosif à la surface de l'acier.

Références

- [1] A. G. Kannan, N. R. Choudhury, and N. K. Dutta, "Synthesis and characterization of methacrylate phospho-silicate hybrid for thin film applications," *Polymer*, vol. 48, no. 24, pp. 7078–7086, Nov. 2007.
- [2] A. G. Kannan, N. R. Choudhury, and N. K. Dutta, "In situ modification of Nafion® membranes with phospho-silicate for improved water retention and proton conduction," *Journal of Membrane Science*, vol. 333, no. 1–2, pp. 50–58, May 2009.
- [3] X. Zhang, Y. Wu, S. He, and D. Yang, "Structural characterization of sol–gel composites using TEOS/MEMO as precursors," *Surface and Coatings Technology*, vol. 201, no. 12, pp. 6051–6058, Mar. 2007.
- [4] A. A. hadad, D. Carbonell, V. Barranco, A. Jiménez-Morales, B. Casal, and J. C. Galván, "Preparation of sol–gel hybrid materials from γ -methacryloxypropyltrimethoxysilane and tetramethyl orthosilicate: study of the hydrolysis and condensation reactions," *Colloid and Polymer Science*, vol. 289, no. 17–18, pp. 1875–1883, Sep. 2011.
- [5] Y.-H. Han, A. Taylor, M. D. Mantle, and K. M. Knowles, "Sol–gel-derived organic–inorganic hybrid materials," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 353, no. 3, pp. 313–320, Mar. 2007.
- [6] S. . Medda, D. Kundu, and G. De, "Inorganic-organic hybrid coatings on polycarbonate. Spectroscopic studies on the simultaneous polymerizations of methacrylate and silica networks," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 318, pp. 149–156, 2003.
- [7] U. Lavrencic Stangar, A. Sassi, A. Venzo, A. Zattin, B. Japelj, B. Orel, and S. Gross, "IR and NMR time-resolved studies on the hydrolysis and condensation of methacryloxyalkylsilanes," *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 49, no. 3, pp. 329–335, Jan. 2009.
- [8] S. Zhu and W. Shi, "Thermal degradation of a new flame retardant phosphate methacrylate polymer," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 80, no. 2, pp. 217–222, Jan. 2003.
- [9] C.-H. Lin and C.-S. Wang, "Novel phosphorus-containing epoxy resins Part I. Synthesis and properties," *Polymer*, vol. 42, no. 5, pp. 1869–1878, 2001.
- [10] F. Samyn and S. Bourbigot, "Thermal decomposition of flame retarded formulations PA6/aluminum phosphinate/melamine polyphosphate/organomodified clay: Interactions between the constituents?," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 97, no. 11, pp. 2217–2230, Nov. 2012.
- [11] J.-C. Schrotter, A. Cardenas, M. Smahih, and N. Hovnanian, "Silicon and phosphorus alkoxide mixture: Sol-gel study by spectroscopic technics," *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 4, no. 3, pp. 195–204, 1995.
- [12] K. L. Van Landuyt, J. Snauwaert, J. De Munck, M. Peumans, Y. Yoshida, A. Poitevin, E. Coutinho, K. Suzuki, P. Lambrechts, and B. Van Meerbeek, "Systematic review of the chemical composition of contemporary dental adhesives," *Biomaterials*, vol. 28, no. 26, pp. 3757–3785, Sep. 2007.
- [13] U. Salz, J. Zimmermann, F. Zeuner, and N. Moszner, "Hydrolytic stability of Self-etching adhesive systems," *Journal of Adhesive Dentistry*, vol. 7, pp. 107–116, 2005.
- [14] N. J. Clayden, P. Pernice, and A. Aronne, "Multinuclear NMR study of phosphosilicate gels derived from POCl_3 and $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 351, no. 3, pp. 195–202, Feb. 2005.
- [15] N. J. Clayden, A. Aronne, S. Esposito, and P. Pernice, "Solid state NMR study of phosphosilicate gels," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 345–346, pp. 601–604, Oct. 2004.

- [16] R. Joseph, S. Zhang, and W. T. Ford, "Structure and dynamics of a colloidal silica-poly (methyl methacrylate) composite by ^{13}C and ^{29}Si MAS NMR spectroscopy," *Macromolecules*, vol. 29, no. 4, pp. 1305–1312, 1996.
- [17] P. Lacan, C. Guizard, and L. Cot, "Chemical and rheological investigations of the sol-gel transition in organically-modified siloxanes," *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 4, no. 2, pp. 151–162, 1995.
- [18] S. Sakka, "Preparation and properties of sol-gel coating films," *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 2, no. 1–3, pp. 451–455, 1994.
- [19] B. A. Sava, M. Elisa, I. C. Vasiliu, F. Nastase, and S. Simon, "Investigations on sol-gel process and structural characterization of $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ powders," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 358, no. 21, pp. 2877–2885, Oct. 2012.
- [20] C. Zhou, X. Lu, Z. Xin, J. Liu, and Y. Zhang, "Polybenzoxazine/ SiO_2 nanocomposite coatings for corrosion protection of mild steel," *Corrosion Science*, vol. 80, pp. 269–275, Mar. 2014.
- [21] M. Mahdavian and M. M. Attar, "Another approach in analysis of paint coatings with EIS measurement: Phase angle at high frequencies," *Corrosion Science*, vol. 48, no. 12, pp. 4152–4157, Dec. 2006.
- [22] F. Z. Bouanis, C. Jama, M. Traisnel, and F. Bentiss, "Study of corrosion resistance properties of nitrated carbon steel using radiofrequency N_2/H_2 cold plasma process," *Corrosion Science*, vol. 52, no. 10, pp. 3180–3190, Oct. 2010.
- [23] E. J. Pope and J. D. Mackenzie, "Sol-gel processing of silica: II. The role of the catalyst," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 87, no. 1, pp. 185–198, 1986.
- [24] C. . Brinker and G. . Scherer, *Sol-gel science, the physics and chemistry of sol-gel processing*. Academic press, 1994.
- [25] C. J. Brinker, "Hydrolysis and condensation of silicates: effects on structure," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 100, no. 1, pp. 31–50, 1988.
- [26] R. Aelion, A. Loebel, and F. Eirich, "Hydrolysis of ethyl silicate*," *Journal of the American chemical society*, vol. 72, no. 12, pp. 5705–5712, 1950.
- [27] R. K. Iler, *The chemistry of Silica*. New York: Wiley, 1973.
- [28] T. W. Zerda, I. Artaki, and J. Jonas, "Study of polymerization processes in acid and base catalyzed silica sol-gels," *Journal of non-crystalline solids*, vol. 81, no. 3, pp. 365–379, 1986.
- [29] M. Nogami and Y. Moriya, "Glass formation through hydrolysis of $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ with NH_4OH and HCl solution," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 37, no. 2, pp. 191–201, 1980.
- [30] C. J. Brinker, A. J. Hurd, P. R. Schunk, G. C. Frye, and C. S. Ashley, "Review of sol-gel thin film formation," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 147, pp. 424–436, 1992.
- [31] C. J. Brinker, G. C. Frye, A. J. Hurd, K. J. Ward, and C. S. Ashley, *In "Ultrastructure processing of advanced materials", edited by D. R. Uhlmann and D. R. Ulrich*. New York [etc.]: J. Wiley and sons, 1992.
- [32] H. Adelhani, S. Nasoodi, and A. H. Jafari, "Corrosion protection properties of silica coatings formed by sol-gel method on Al: The effects of acidity, withdrawal speed, and annealing temperature," *Progress in Organic Coatings*, vol. 77, no. 1, pp. 142–145, Jan. 2014.
- [33] M. Zeng, X. Yuan, B. Shen, and Y. Zheng, "Application of vacuum drying to silica sol ceramic mold.pdf," *Journal of Materials Science and Technology*, vol. 24, p. 233, 2008.
- [34] M. A. Fardad, "Catalysts and the structure of SiO_2 sol-gel films," *Journal of materials science*, vol. 35, no. 7, pp. 1835–1841, 2000.

**CHAPITRE IV : OPTIMISATION DES PROPRIETES
D'ADHERENCE ET DE PROTECTION DU REVETEMENT
SOL-GEL HYBRIDE**

Dans ce qui suit, nous présenterons les résultats des études concernant l'amélioration de l'adhérence du revêtement sol-gel hybride MB-101 80% H₃PO₄ SV le plus performant par un prétraitement de phosphatation de la surface du substrat et par l'incorporation de nanoparticules de magnétite Fe₃O₄ dans le sol. Les résultats concernant l'ajout d'un inhibiteur à base de cérium seront également présentés.

IV.1. Effet de la phosphatation

La phosphatation est très souvent utilisée en vue d'augmenter l'adhérence des revêtements et également d'améliorer leur résistance à la corrosion [1–3]. Elle consiste à traiter la surface d'acier dans des bains d'acide phosphorique, ce qui entraîne la formation d'un dépôt phosphaté extrêmement adhérent constituant une base d'accrochage remarquable pour des revêtements de finition [4]. Il existe deux différents procédés de phosphatation selon leur nature de surface formée, nommés ***phosphatation cristalline*** et ***phosphatation amorphe***. La phosphatation cristalline consiste à former sur la surface d'acier des phosphates de métaux (Ca²⁺, Zn²⁺, Mn²⁺,...), qui sont des précipités insolubles fortement adhérents à l'acier et qui permettent d'isoler l'acier du milieu, donc d'améliorer sa résistance contre la corrosion. La phosphatation amorphe consiste à créer, sur la surface des aciers, une couche de phosphate de fer qui est uniquement utilisée pour l'accrochage des revêtements sus-jacents et permet, de par leur structure poreuse, une parfaite adhérence de ces derniers. La couche formée n'a en revanche que des propriétés médiocres d'anticorrosion. Pour être performante, elle doit souvent être suivie d'un traitement de passivation de type chromique.

Dans ces travaux, les échantillons d'aciers XC38 sont traités, après polissage, par différents procédés de phosphatation à différentes température (ambiante ou 40°C).

IV.1.1. Caractérisations des aciers phosphatés

Le détail des paramètres expérimentaux est indiqué dans le chapitre II paragraphe II.1.2. Les dénominations pour les aciers phosphatés et non-phosphatés sont collectées dans le Tableau 4.1, avec une description visuelle de l'état de surfaces obtenu après les prétraitements.

Tableau 4.1 : Dénomination des aciers avec les différents traitements de la surface

Dénomination	Traitement	Etat de surface
Acier	Polissage	Brillant
P _{am}	Phosphatation cristalline à T _{am}	Grisâtre et jaunâtre
P ₄₀	Phosphatation cristalline à 40°C	Grisâtre bleuté
P _a	Phosphatation amorphe	Grisâtre

IV.1.1.1. Analyse microstructurale

Les analyses par Spectroscopie de Photoélectrons X (XPS) de la surface des aciers phosphatés et non-phosphaté permettent de mettre en évidence l'influence des paramètres expérimentaux sur la composition chimique de la surface des aciers après ces prétraitements. Les spectres XPS obtenus sont présentés dans la Figure 4.1. En comparaison avec l'acier poli, les spectres des aciers phosphatés montrent en plus la présence du phosphore, ce qui indique la formation d'une couche de conversion de phosphate.

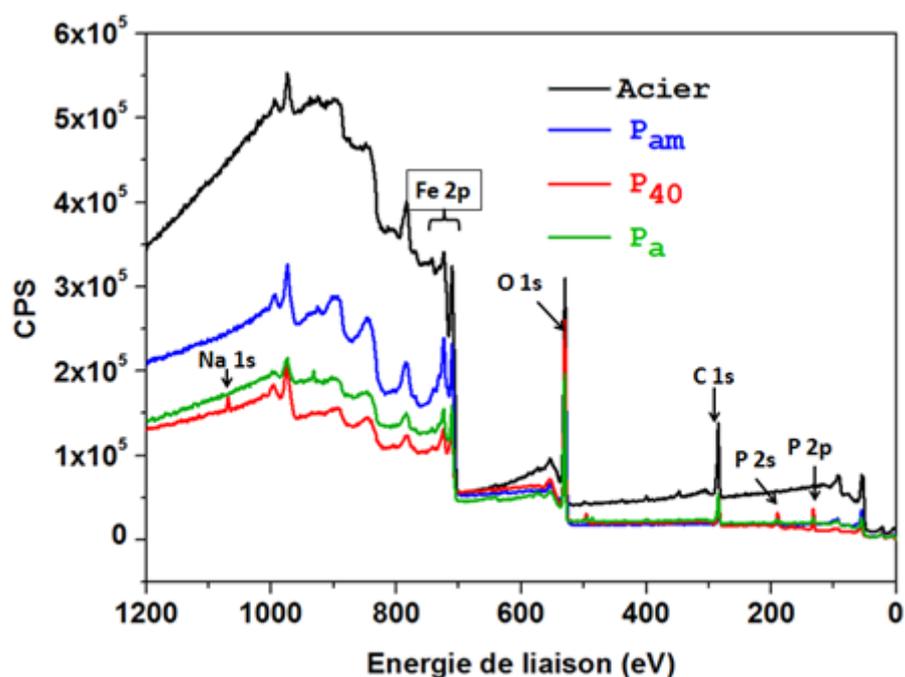


Figure 4.1 : Spectres XPS obtenus pour les aciers phosphatés et non-phosphatés

Après l'intégration des pics, la concentration atomique des éléments présents sur la surface pour tous les échantillons étudiés est déterminée et regroupée dans le Tableau 4.2. On observe que le pourcentage atomique du phosphore représente 8,47% pour l'échantillon P₄₀ ;

3,20% pour l'échantillon P_a et 2,69% pour l'échantillon P_{am}. C'est-à-dire que la présence du phosphore diminue en ordre P₄₀ > P_a > P_{am}.

Tableau 4.2 : Pourcentages atomiques (%) des éléments détectés à la surface des aciers phosphatés et non-phosphatés par XPS

Eléments	Acier	P _{am}	P ₄₀	P _a
Fe 2p	20,34	35,33	11,79	19,40
O 1s	42,06	54,04	53,88	48,21
C 1s	35,76	7,93	21,09	28,60
P 2p	–	1,06	8,47	3,20
P 2s	–	1,63	–	–
N 1s	1,28	–	1,90	–
Na 1s	–	–	1,85	–
S 2p	–	–	1,01	–
Ca 2p	0,56	–	–	–

La déconvolution des pics des éléments Fe2p, O1s et P2p est réalisée pour déterminer plus précisément les liaisons formées sur la surface des aciers phosphatés et non-phosphatés.

❖ Déconvolution du signal Fe2p du fer :

Les spectres XPS du Fe2p sont présentés dans la Figure 4.2. Pour tous les échantillons, ils comprennent deux zones principales : Fe2p 1/2 (du côté des énergies de liaison hautes) et Fe2p 3/2 (du côté des énergies de liaison faibles). Chaque environnement du fer donnera un signal qui apparaîtra dans les deux zones. Par simplicité, nous avons choisi d'effectuer la déconvolution des spectres du Fe2p uniquement sur la zone de Fe2p 3/2 (705–720 eV). Les différents environnements du fer ainsi que leur pourcentage sont collectés dans le Tableau 4.3.

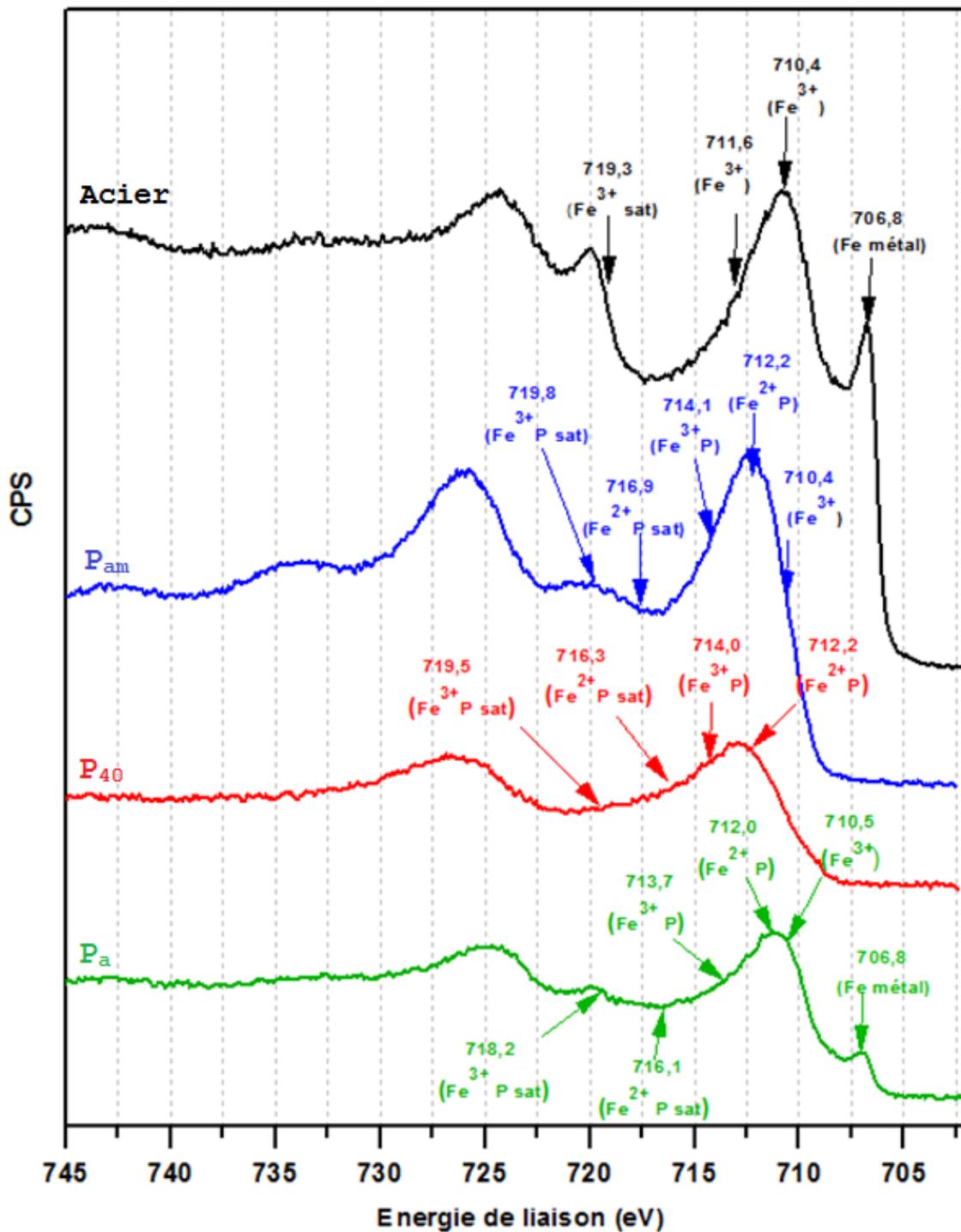


Figure 4.2 : Spectres XPS du Fe2p pour les aciers polis et phosphatés

Tableau 4.3 : Energie de liaison (EL) des différents environnements du fer et leur pourcentage dans les spectres du Fe2p 3/2 pour les aciers phosphatés et non-phosphatés

Attribution	Acier		P _{am}		P ₄₀		P _a	
	EL (eV)	%	EL (eV)	%	EL (eV)	%	EL (eV)	%
Fe ⁰	706,8	25,72	–	–	–	–	706,8	14,31
Fe ³⁺	710,4	60,60	710,4	21,11	–	–	710,5	36,76
(Fe ₂ O ₃ , FeOOH)	711,6							
Fe ²⁺ –P	–	–	712,2	21,15	712,2	47,26	712,0	23,34
Fe ³⁺ –P	–	–	714,1	29,98	714,0	24,62	713,7	12,32
Fe ²⁺ sat	–	–	716,9	16,72	716,4	15,97	716,1	5,18
Fe ³⁺ sat	719,3	13,68	719,8	11,04	719,5	12,15	718,2	8,09

Pour l'échantillon d'acier non-phosphaté, le signal Fe2p 3/2 peut être déconvolué en 4 pics : le premier à 706,8 eV est attribué au fer métallique [5, 6], le deuxième et le troisième pics à 710,4 eV et 711,6 eV sont caractéristiques aux Fe³⁺ dans Fe₂O₃ et FeOOH [6–10]. Le dernier pic à 719,3 eV est lié au satellite de Fe³⁺. Ce résultat montre qu'avant la phosphatation, la surface de l'acier XC38 est constituée du fer métallique et d'une quantité considérable d'oxyde de fer et d'hydroxyde de fer.

Dans le cas de la phosphatation cristalline (P₄₀ et P_{am}), on remarque que le pic du fer métallique n'est plus observé dans les spectres XPS, probablement à cause de l'épaisseur élevée de la couche de phosphate de fer formée sur la surface de l'acier. Pour l'échantillon P_{am}, le signal de Fe2p 3/2 est déconvolué en 5 pics à 710,4 ; 712,2 ; 714,1 ; 716,9 et 719,8 eV. Le pic à 710,4 eV est attribué aux Fe³⁺ dans Fe₂O₃ et FeOOH. Les deux pics à 712,2 eV et à 714,1 eV sont respectivement liés aux Fe²⁺ et Fe³⁺ dans des phosphates de fer [11, 12]. Les deux derniers pics à 716,9 eV et 719,8 eV sont des pics des satellites de Fe²⁺ et Fe³⁺. Quant à l'échantillon P₄₀, le signal Fe2p 3/2 est déconvolué en seulement 4 pics à 712,2 ; 714,0 ; 716,3 et 719,5 eV qui sont attribués respectivement aux Fe²⁺, Fe³⁺ dans des phosphates de fer et leurs satellites. Le pic de l'oxyde de fer n'est plus détecté. Ceci montre que l'augmentation de la température est plus favorable à la phosphatation ce qui permet d'éliminer la présence de l'oxyde de fer sur la surface d'acier.

Pour l'échantillon de phosphatation amorphe P_a, le signal de Fe2p 3/2 est déconvolué en six pics à 706,8 ; 710,5 ; 712,0 ; 713,7 ; 716,1 et 718,2 eV. Ces pics sont respectivement caractéristiques du fer métallique, Fe³⁺ dans Fe₂O₃ ou FeOOH, Fe²⁺ et Fe³⁺ dans des phosphates de fer, ainsi que des satellites de Fe²⁺ et Fe³⁺. Le pic du fer métallique est encore détecté dans le

spectre du Fe2p pour l'échantillon P_a à cause de la faible épaisseur de la couche de phosphatation amorphe.

❖ Déconvolution du signal O1s du fer :

Les spectres O1s pour des aciers phosphatés et non-phosphatés sont déconvolués et collectés dans la Figure 4.3. Les différents environnements de l'oxygène ainsi que leur pourcentage dans les spectres XPS du signal O1s pour tous les échantillons sont collectés dans le Tableau 4.4.

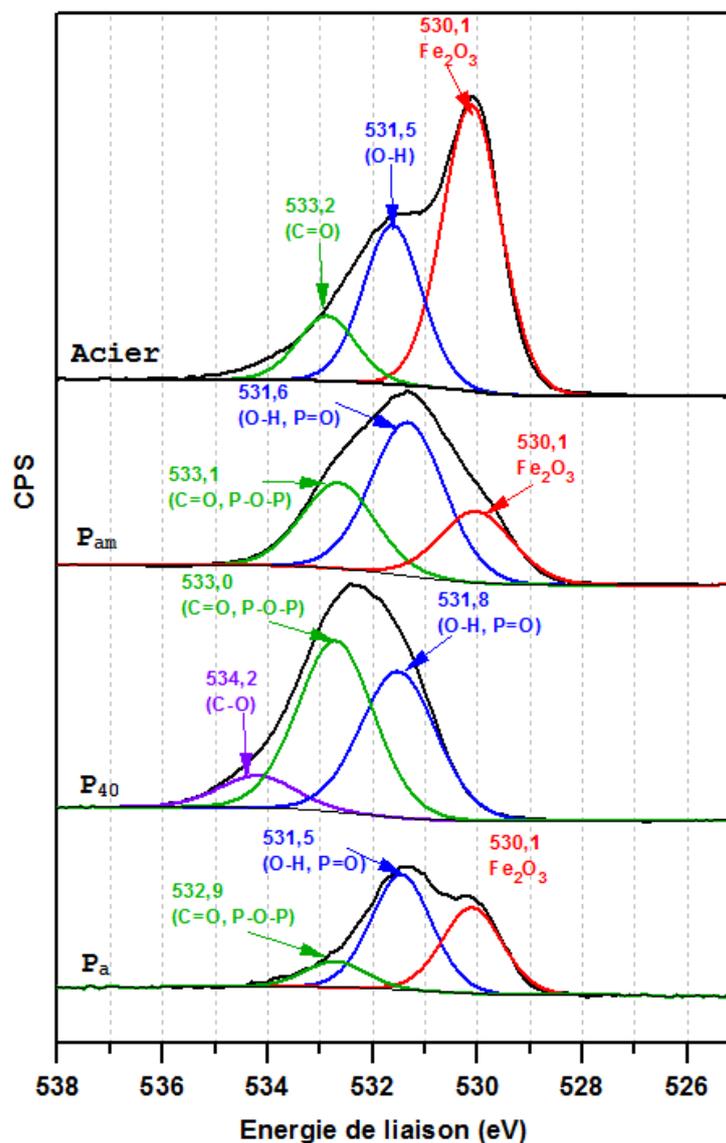


Figure 4.3 : Spectres XPS du signal O1s pour les aciers phosphatés et non-phosphatés

Tableau 4.4 : Energie de liaison (EL) des différents environnements de l'oxygène et leur pourcentage dans les spectres XPS du signal O1s pour les aciers phosphatés et non-phosphatés

Attribution	Acier		P _{am}		P ₄₀		P _a	
	EL (eV)	%	EL (eV)	%	EL (eV)	%	EL (eV)	%
Fe ₂ O ₃	530,1	42,69	530,1	20,18	–	–	530,1	37,82
O–H, P=O	531,5	49,90	531,6	51,07	531,8	41,80	531,5	50,93
C=O, P–O–P	533,2	7,41	533,1	28,75	533,0	48,85	532,9	11,25
C–O	–	–	–	–	534,2	9,35	–	–

Le spectre pour l'acier non-phosphaté comprend trois pics à 530,0 ; 531,5 et 533,2 eV. Le premier pic à 530,0 eV est caractéristique de l'oxygène dans l'oxyde de fer Fe₂O₃ [7]. Le deuxième pic à 531,5 eV est attribué à l'oxygène dans la liaison O–H [13], et le troisième pic à 533,2 eV correspond à l'oxygène en liaison avec le carbone contaminant.

Concernant les aciers phosphatés, les échantillons P_{am} et P_a présentent les spectres du signal O1s qui sont déconvolués en trois pics aux mêmes énergies de liaison que ceux de l'acier non-phosphaté. Le 1^{er} pic à environ 530,0 eV est caractéristique de l'oxygène dans Fe₂O₃. Le 2^{ème} pic à environ 531,5 eV est attribué à liaison –OH dans les hydroxydes de fer, tel que FeOOH [14] et/ou à de l'oxygène dans du phosphate de fer, tel que –P=O dans PO₄³⁻ [12, 15, 16]. Le troisième pic à environ 533,0 eV est probablement lié à l'oxygène dans –C=O et/ou P–O–P [15, 16].

Pour l'échantillon P₄₀, le signal O1s est déconvolué en trois pics à 531,8 ; 533,0 et 534,4 eV correspondants à l'oxygène respectivement dans des liaisons –OH/P=O, C=O/P–O–P et C–O. Il est intéressant de noter que le signal O1s ne présente pas de pic à 530 eV caractéristique de l'oxygène dans l'oxyde de fer. Ceci est cohérent avec les résultats obtenus à partir des spectres Fe2p.

❖ Déconvolution du signal P2p

Les spectres XPS du P2p pour les trois échantillons phosphatés (Figure 4.4) montrent un seul pic à environ 134 eV qui est attribué au phosphore dans les phosphates de fer. L'intensité du pic P2p pour ces trois échantillons est variable. Le phosphore apparaît en plus grande quantité sur la surface de l'échantillon P₄₀ et en plus faible quantité sur celle de l'échantillon P_{am}.

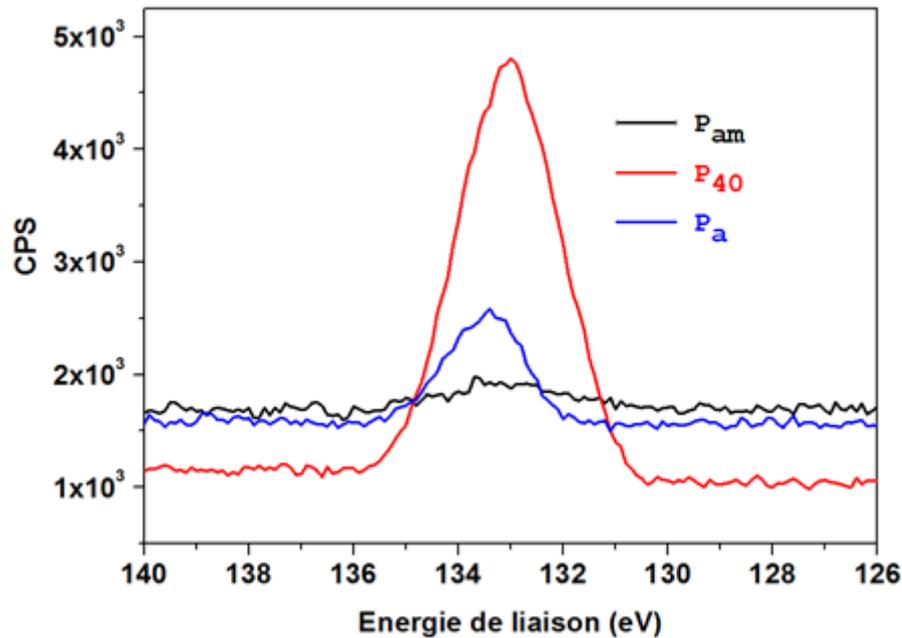


Figure 4.4 : Spectre XPS du P2p pour les échantillons P_{am} , P_{40} et P_a

A partir des résultats obtenus par XPS, on peut conclure que la phosphatation cristalline ou amorphe permet de créer sur la surface de l'acier une couche de phosphate de fer. La phosphatation à température élevée est plus favorable pour les réactions de phosphatation en formant plus de phosphates de fer en surface.

IV.1.1.2. Analyse morphologique

Les images obtenues par l'observation en MEB à deux grossissements différents (x500 et x10 000) sur la surface des aciers phosphatés et non-phosphatés sont collectées dans la Figure 4.5. Ces images nous montrent une surface granulaire pour les échantillons traités par la phosphatation cristalline (P_{40} et P_{am}), une surface rugueuse pour l'échantillon P_a et une surface régulière pour l'acier poli. La taille des grains observés sur les échantillons P_{40} et P_{am} est de 30 à 50 nm. En effet, l'échantillon P_{40} présente une densité de particules plus importante sur la surface que l'échantillon P_{am} . Si on considère que ces grains sont des cristaux de phosphate de fer, la présence de phosphate de fer en quantité plus importante sur la surface de l'acier phosphaté à 40°C par rapport à celui phosphaté à T_{am} est en bon accord avec le résultat précédemment obtenu par XPS.

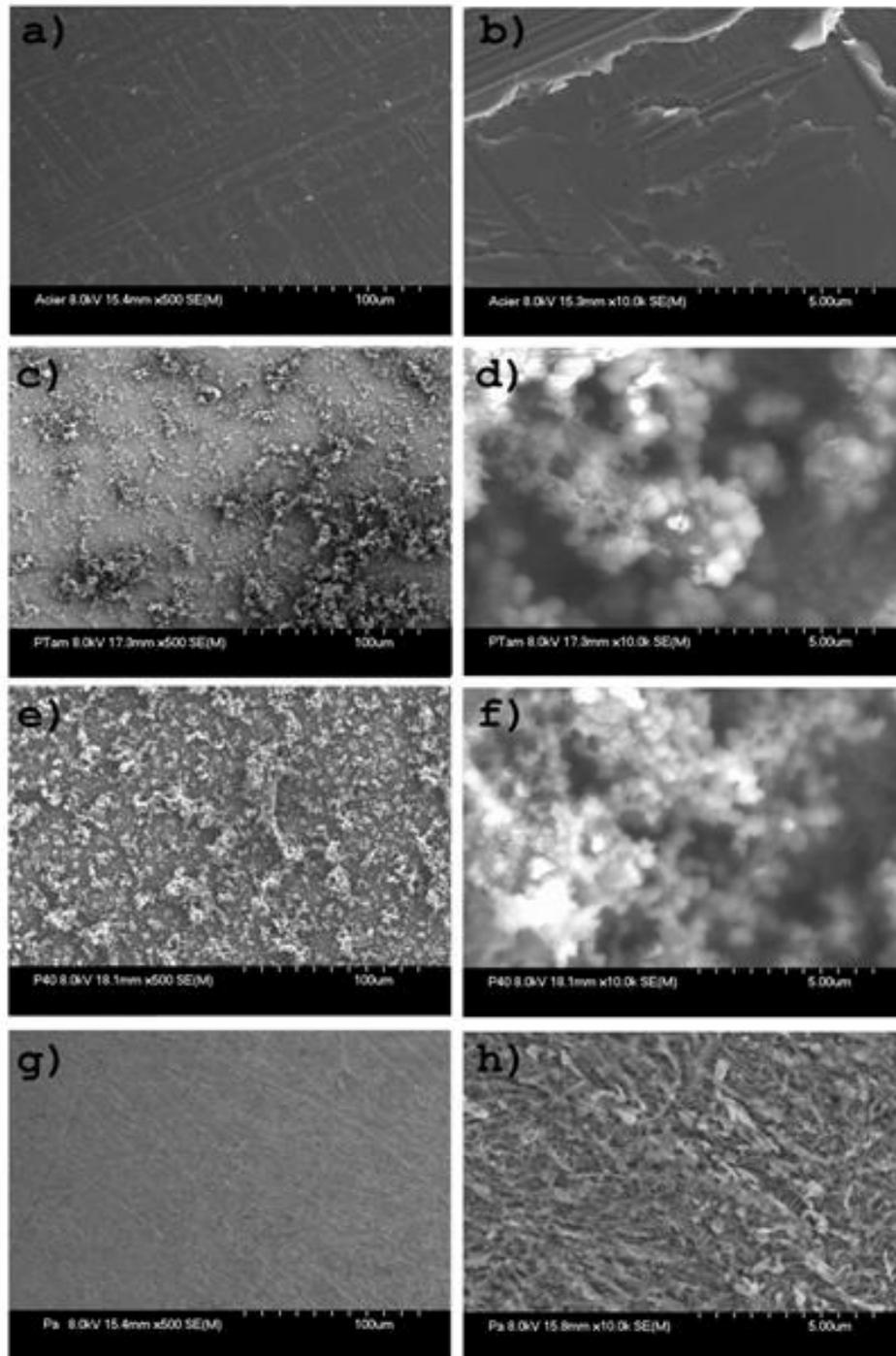


Figure 4.5 : Images MEB pour (a, b) l'acier non-phosphaté ; (c, d) P_{am} ; (e, f) P_{40} et (g, h) P_a à deux grossissements $\times 500$ (a, c, e, g) et $\times 10\,000$ (b, d, f, h)

IV.1.1.3. Mesures électrochimiques

Le comportement électrochimique des aciers phosphatés est étudié par les mesures du potentiel libre (E_{OCP}) et la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) dans NaCl 3% à 30°C. Les courbes d'évolution d' E_{OCP} pendant 1 heure pour les aciers phosphatés et non-phosphatés sont présentées dans la Figure 4.6.

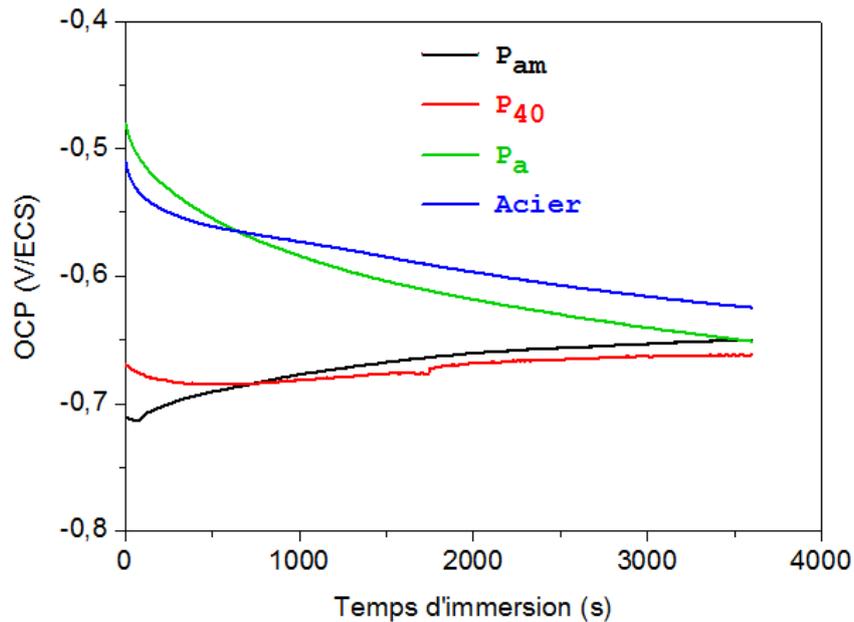


Figure 4.6 : Courbes d'évolution d' E_{OCP} en fonction du temps d'immersion pour les aciers phosphatés et non-phosphatés dans NaCl 3% à 30°C

On remarque à partir de ces courbes que l' E_{OCP} initial pour les échantillons traités par la phosphatation cristalline (P_{am} et P_{40}) est à un niveau plus faible que l' E_{OCP} pour l'acier non-phosphaté et pour l'acier traité par la phosphatation amorphe (P_a). En effet, l' E_{OCP} à l'état initial est $-0,67$; $-0,71$; $-0,48$ et $-0,52$ V/ECS respectivement pour P_{40} , P_{am} , P_a et l'acier non-phosphaté. Toutefois, au cours du temps d'immersion, le potentiel d'abandon des échantillons P_{40} et P_{am} augmente progressivement alors que celui des échantillons P_a et d'acier non-phosphaté diminue. Celui-ci peut être expliqué par le fait qu'après la phosphatation cristalline, la surface des échantillons P_{am} et P_{40} ne présente que des ions de fer et pas du fer métallique ; alors que sur la surface de l'acier non-phosphaté et de l'échantillon P_a (phosphatation amorphe), le fer métallique Fe^0 est encore détecté au niveau de la surface et peut être oxydé en Fe^{2+} et Fe^{3+} . Cette oxydation entraîne une dissolution du fer dans le milieu corrosif et explique la diminution du potentiel libre des échantillons P_a et de l'acier non-phosphaté. Après une heure

d'immersion, le potentiel d'abandon mesuré est d'environ $-0,65$ V/ECS pour les aciers phosphatés et $-0,62$ V pour l'acier non-phosphaté.

Les propriétés anticorrosion des aciers phosphatés et non-phosphatés sont ensuite examinées par SIE, jusqu'à après 24h d'immersion. Les diagrammes de Bode obtenus sont présentés dans la Figure 4.7 et Figure 4.8.

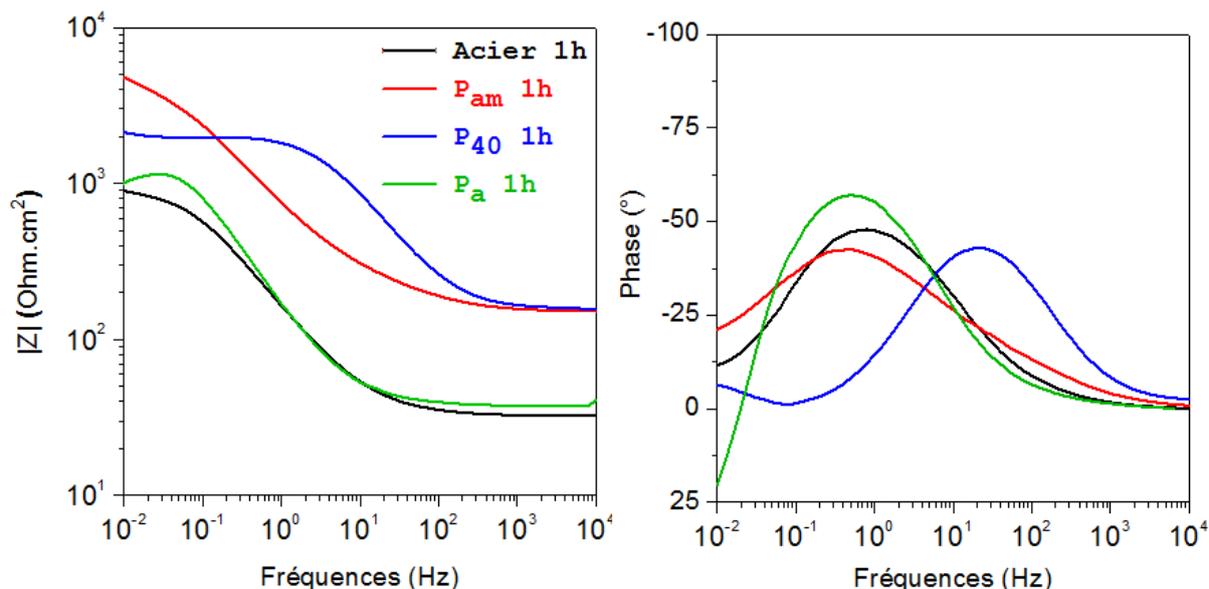


Figure 4.7 : Diagrammes de Bode a) de module d'impédance et b) de phase pour les aciers phosphatés et non-phosphatés après 1h d'immersion dans NaCl 3% à 30°C

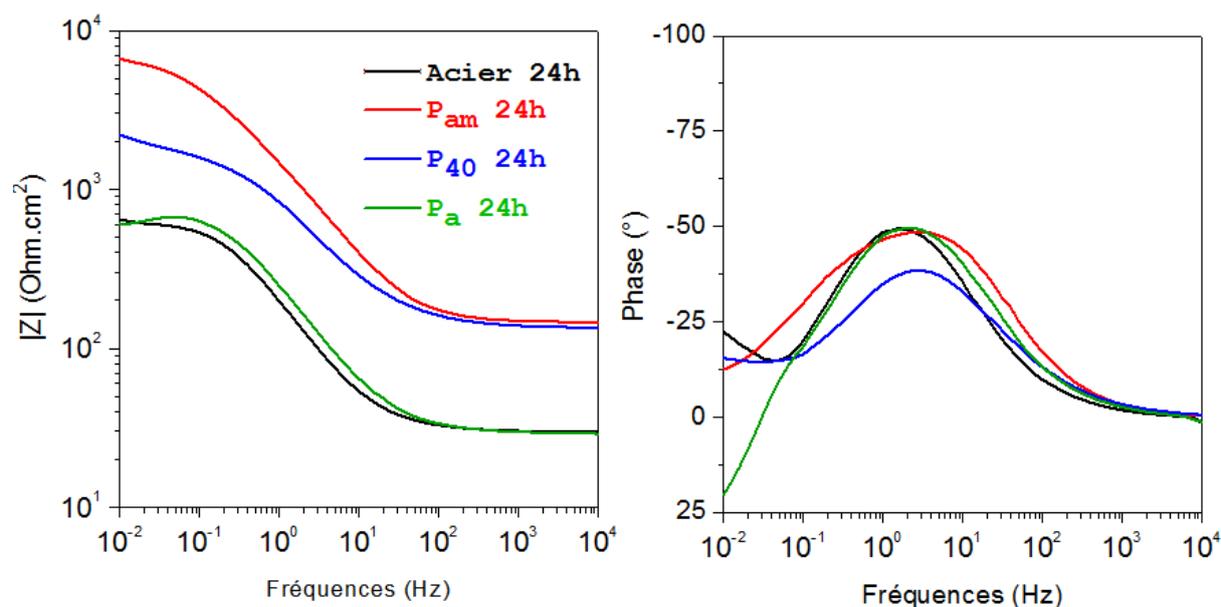


Figure 4.8 : Diagrammes de Bode a) de module d'impédance et b) de phase pour les aciers phosphatés et non-phosphatés après 24h d'immersion dans NaCl 3% à 30°C

On observe, sur les diagrammes de phase (Figure 4.7b et Figure 4.8b), que tous les échantillons phosphatés et non-phosphatés présentent une seule constante de temps à basses fréquences qui est caractéristique des réactions à la surface de l'acier. Les diagrammes du module d'impédance (Figure 4.7a et Figure 4.8a) montrent que le module à BF des deux échantillons après la phosphatation cristalline (P_{40} et P_{am}) est plus élevé que celui des autres échantillons (P_a et acier non-phosphaté). On observe également que le module d'impédance de l'échantillon P_a a quasiment la même valeur que celui de l'acier non-phosphaté. De plus, cet échantillon présente après 1 et 24 heures d'immersion, une constante de temps inductive à basses fréquences qui peut être due à la rugosité de la surface de l'acier [17]. Les résultats obtenus par SIE montrent que la couche de phosphate de fer formée par la phosphatation cristalline (à 40°C ou à température ambiante) permet d'obtenir une meilleure protection anticorrosion pour l'acier en comparaison avec la couche formée après la phosphatation amorphe.

IV.1.2. Caractérisation des revêtements hybrides déposés à la surface des aciers phosphatés

IV.1.2.1. Analyse morphologique

Après le dépôt des revêtements hybrides sur les aciers phosphatés et non-phosphatés, la surface est observée par MEB. Les images obtenues sont présentées dans la Figure 4.9. Elles montrent la présence des particules à la surface des revêtements qui sont appliqués sur les aciers traités par la phosphatation cristalline (Figure 4.9a et b). Ces particules pourraient être des cristaux de phosphate de fer observés à la surface des échantillons P_{40} et P_{am} avant l'application du revêtement. La présence des cristaux sur la surface du revêtement est également plus importante pour l'échantillon P_{40} (Figure 4.9b) que pour l'échantillon P_{am} (Figure 4.9a). De façon similaire au revêtement sur l'acier non-phosphaté (Figure 4.9d), le revêtement sur l'acier traité par la phosphatation amorphe P_a (Figure 4.9c) ne montre la présence d'aucune particule à la surface.

La coupe transversale de ces échantillons est également observée et présentée dans la Figure 4.10. Les images obtenues pour les échantillons P_{am} et P_{40} revêtus (Figure 4.10a et Figure 4.10b) montrent qu'il y a une dispersion des cristaux dans le dépôt. Pour l'échantillon P_a revêtu (Figure 4.10c), une couche de phosphate de fer est observée à l'interface entre le revêtement et l'acier. L'épaisseur de cette couche n'est par contre pas homogène sur toute la surface du substrat et varie de 1 à 4 μm .

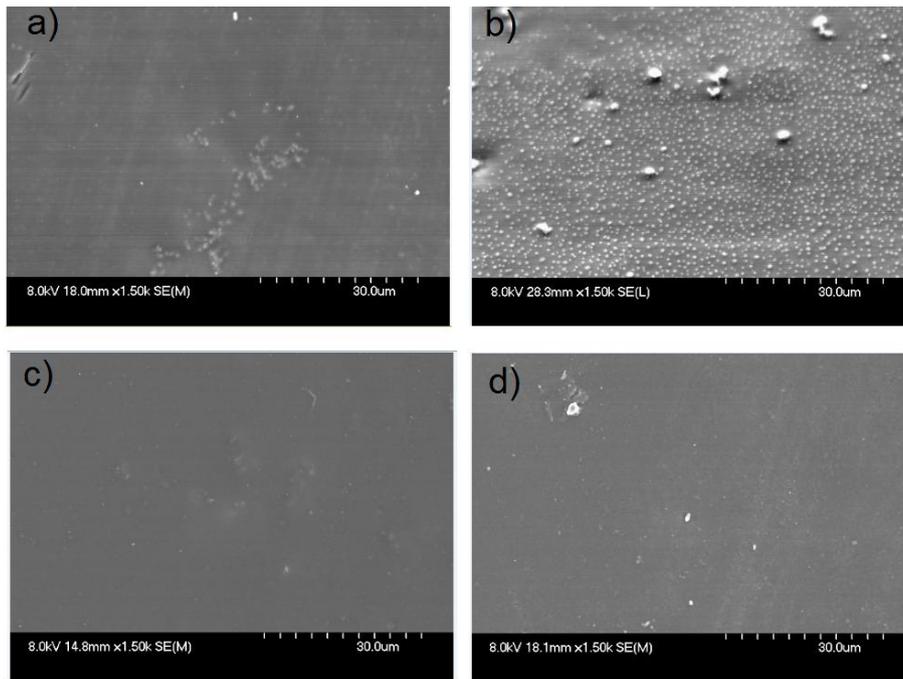


Figure 4.9 : Images MEB de la surface des revêtements hybrides sur a) P_{am} ; b) P_{40} ; c) P_a et d) l'acier non-phosphaté

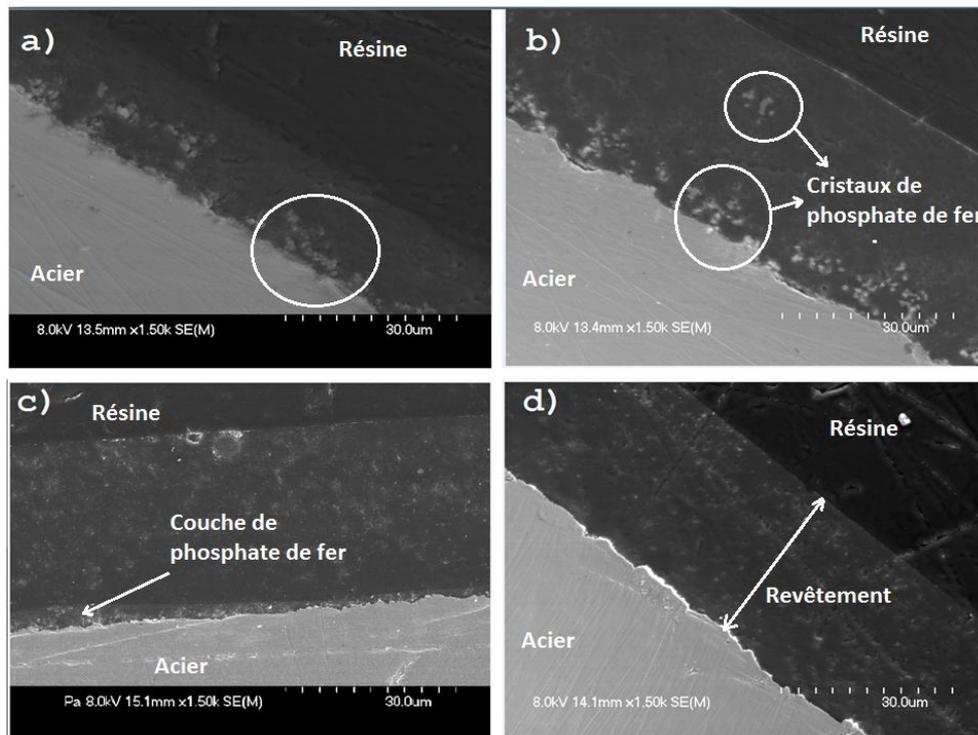


Figure 4.10 : Images MEB de la coupe transversale des revêtements hybrides sur a) P_{40} , b) P_{am} , c) P_a et d) l'acier poli

IV.1.2.2. Test d'adhérence

L'adhérence des revêtements appliqués sur les aciers phosphatés et non-phosphatés est examinée par la méthode cross-cut. Les images en microscopie optique après le quadrillage pour ces échantillons sont présentées dans la Figure 4.11.

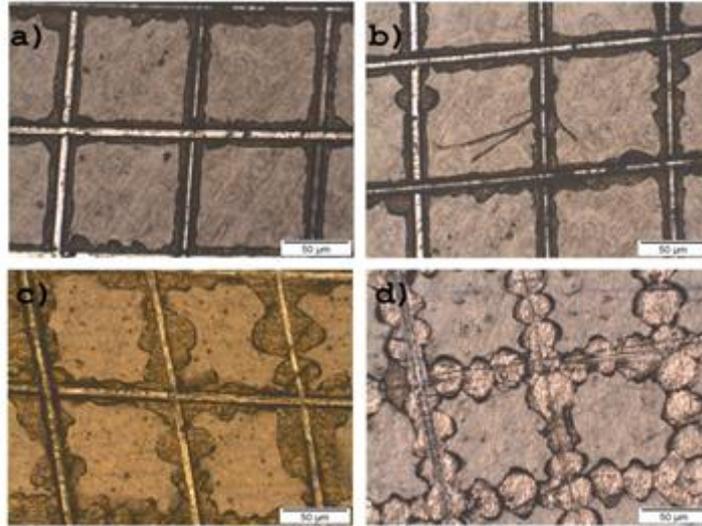


Figure 4.11 : Images de quadrillage après le test d'adhérence par cross-cut en microscopie optique pour les revêtements hybrides sur a) P_{40} , b) P_{40} , c) P_a et d) acier poli

En comparaison avec le revêtement hybride sur le substrat d'acier poli (Figure 4.11d), on remarque que la phosphatation cristalline (Figure 4.11a et b) permet de diminuer la surface écaillée et d'améliorer l'adhérence du revêtement au substrat d'acier. On passe d'un niveau d'adhérence de 2B à 4B. Alors que pour l'échantillon P_a (Figure 4.11c), le revêtement présente autant de zones décollées que le revêtement sur le substrat poli. Cependant, l'écaillage du revêtement sur l'acier poli se produit uniformément et le long des arêtes alors que celui du revêtement sur l'échantillon P_a est très hétérogène. Cela peut être dû à l'épaisseur non-uniforme de la couche de phosphate de fer formée à l'interface revêtement/acier.

Le fait qu'une meilleure adhérence soit obtenue pour les revêtements appliqués sur les échantillons traités par la phosphatation cristalline (P_{40} et P_{40}) peut être expliqué par la présence des particules de phosphate de fer au sein des revêtements obtenus sur les échantillons P_{40} et P_{40} . Ces particules peuvent renforcer le réseau hybride sur toute l'épaisseur du dépôt et donc de diminuer la fragilité observée après le test du quadrillage.

IV.1.2.3. Mesures électrochimiques

Le comportement électrochimique des revêtements appliqués sur les aciers phosphatés et non-phosphatés est étudié par les mesures du potentiel libre (E_{OCP}) et par SIE dans NaCl 3% à 30°C. Les courbes d'évolution d' E_{OCP} pendant 1h d'immersion pour ces échantillons ainsi que pour l'acier nu sont collectées dans la Figure 4.12 et les valeurs d' E_{OCP} obtenues après 1h d'immersion sont regroupées dans le Tableau 4.5.

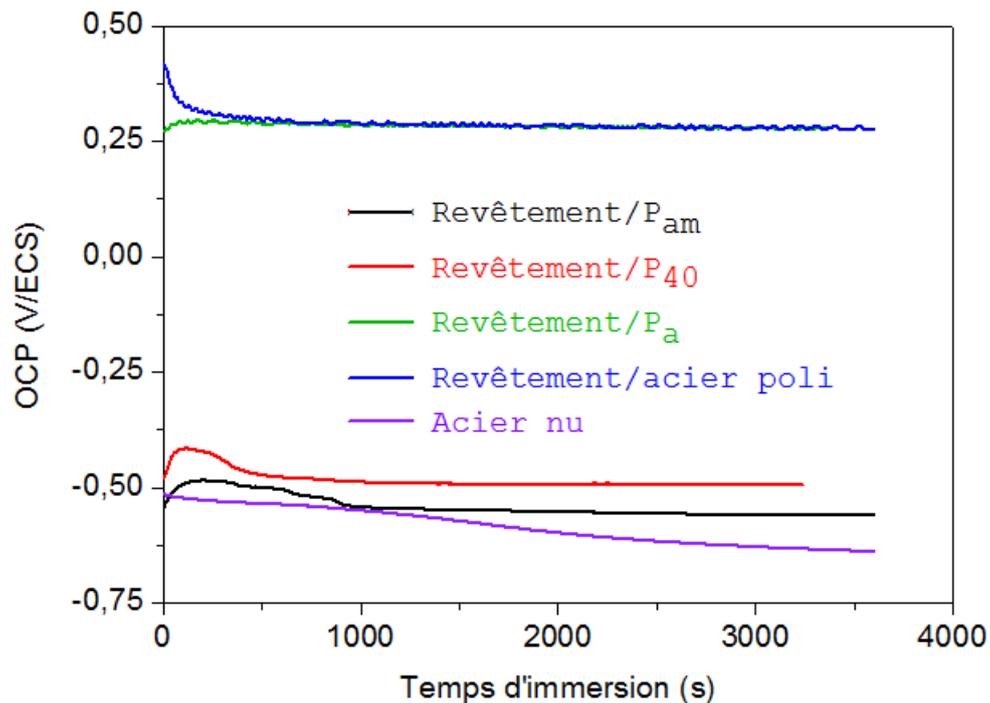


Figure 4.12 : Courbes d'évolution d' E_{OCP} pour l'acier nu et les revêtements sol-gel hybrides sur les aciers phosphatés et non-phosphatés dans NaCl 3% à 30°C

Tableau 4.5 : Valeurs d' E_{OCP} obtenues après 1h d'immersion dans NaCl 3% pour l'acier nu et les revêtements sol-gel hybrides sur les aciers phosphatés et non-phosphatés

Echantillons	E_{OCP} (V/ECS)
Acier nu	-0,64
Revêtement/acier poli	0,26
Revêtement/P _a	0,24
Revêtement/P _{am}	-0,56
Revêtement/P ₄₀	-0,49

On observe que sauf pour l'acier nu, l' E_{OCP} est à l'état quasiment stationnaire après 1000 secondes d'immersion. De plus, l' E_{OCP} des revêtements appliqués sur les échantillons P₄₀ et P_{am}

est proche de celui de l'acier nu ($-0,49$; $-0,50$ et $-0,64$ V/ECS respectivement) ; alors que l' E_{OCP} du revêtement sur l'échantillon P_a est quasiment le même que celui du revêtement sur l'acier non-phosphaté ($+0,25$ V/ECS). Le fait que l' E_{OCP} des deux revêtements hybrides sur P_{am} et P_{40} soit proche de celui de l'acier nu peut être expliqué par la présence des particules de phosphate de fer au sein et à la surface de ces deux revêtements. L'absence de particules dans le revêtement appliqué sur l'échantillon P_a explique donc le potentiel libre aussi élevé que celui du revêtement hybride appliqué sur l'acier non-phosphaté.

La performance anticorrosion de ces échantillons est ensuite étudiée par les mesures d'impédance électrochimique dans NaCl 3% à 30°C. Les diagrammes de Bode sont enregistrés après 1h et 24h d'immersion et rassemblés dans la Figure 4.13 et Figure 4.14.

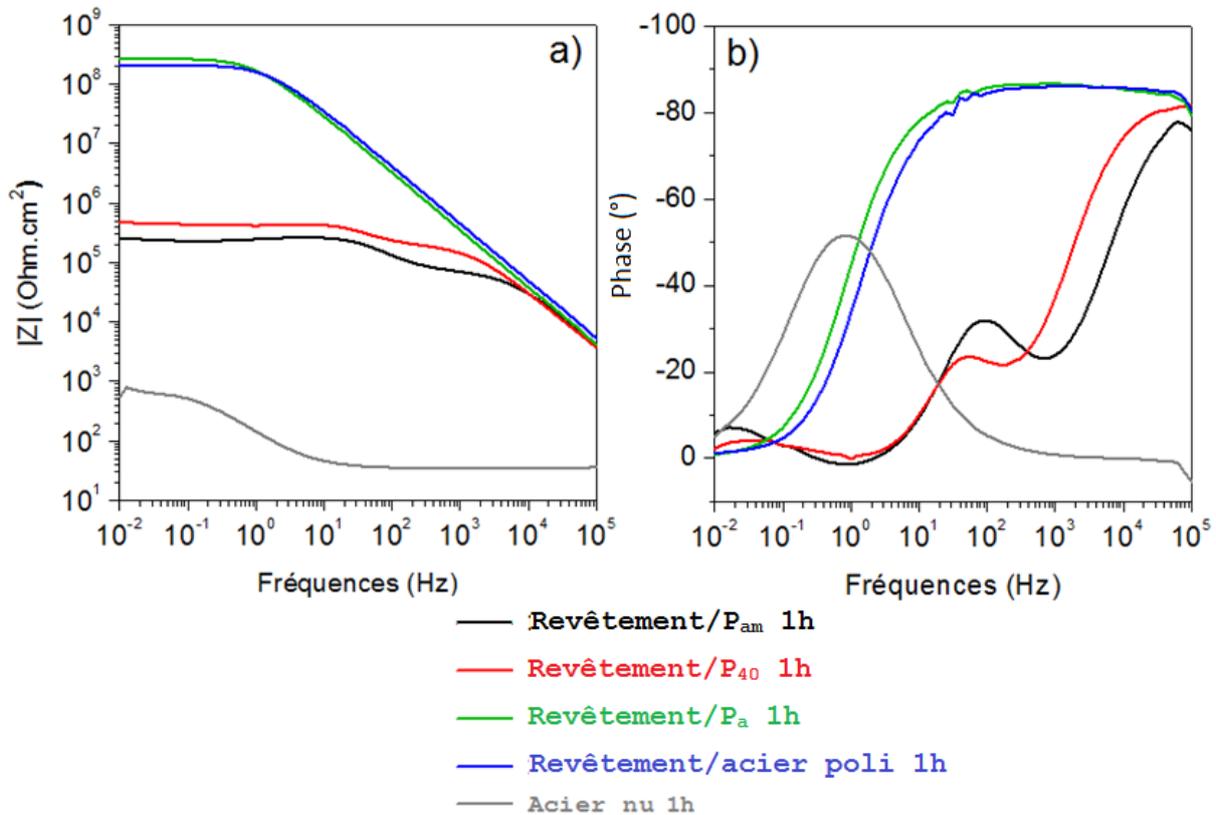


Figure 4.13 : Diagrammes de Bode a) de module d'impédance et b) de phase pour l'acier nu et les revêtements hybrides appliqués sur les aciers phosphatés et non-phosphatés après 1h d'immersion dans NaCl 3% à 30°C

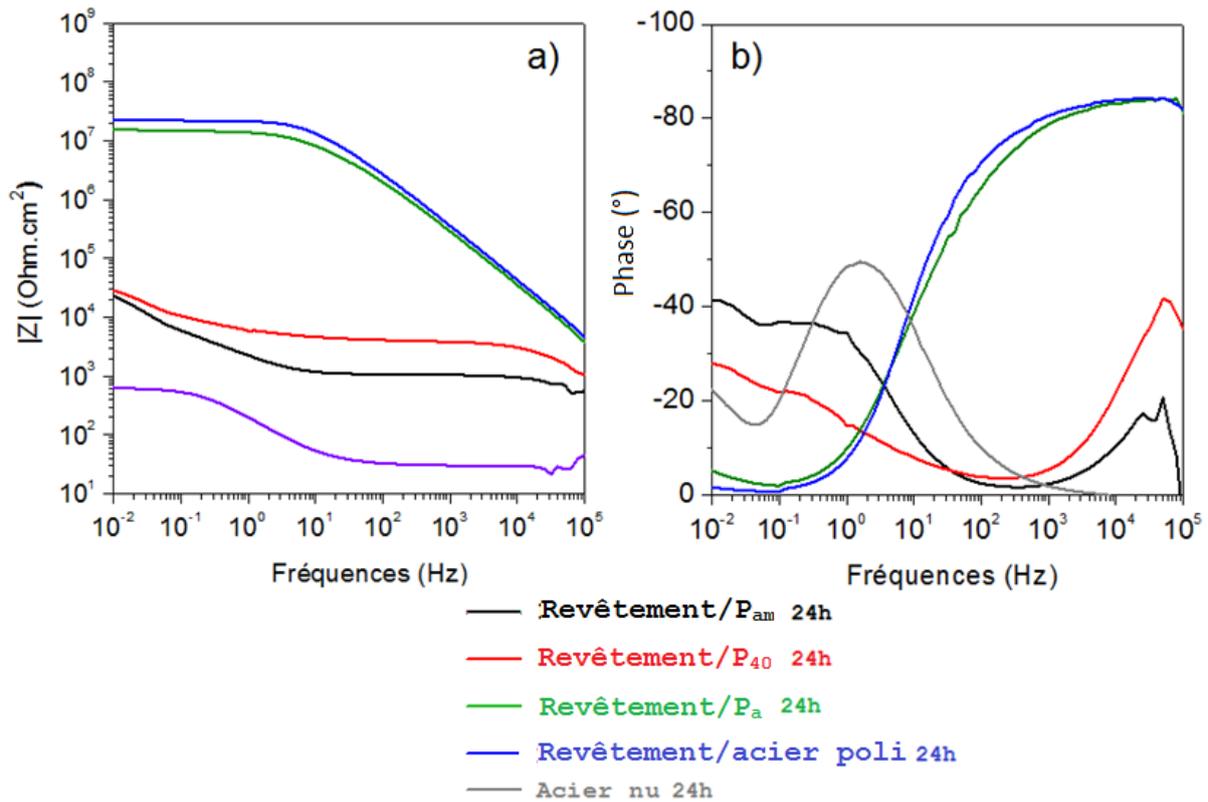


Figure 4.14 : Diagrammes de Bode a) de module d'impédance et b) phase pour l'acier nu et les revêtements hybrides appliqués sur les aciers phosphatés et non-phosphatés après 24h d'immersion dans NaCl 3% à 30°C

Après 1h d'immersion, on observe sur les diagrammes de phase (Figure 4.13b) une seule constante de temps à hautes fréquences correspondant à l'effet barrière dû au revêtement pour les deux revêtements appliqués sur l'échantillon P_a et l'acier non-phosphaté. Quant aux revêtements appliqués sur les aciers traités par la phosphatation cristalline (P₄₀ et P_{am}) trois constantes de temps sont observées : la première à hautes fréquences est attribuée à l'effet barrière dû au revêtement ; la deuxième à moyennes fréquences est liée aux réactions à l'interface revêtement/acier; et la troisième constante de temps à basses fréquences est caractéristique des phénomènes inductifs à l'interface. Cela indique qu'après 1h d'immersion, l'électrolyte diffuse et atteint déjà le substrat métallique pour ces deux échantillons revêtus. Les diagrammes du module d'impédance (Figure 4.13a) montrent qu'il y a peu de différence de module entre les deux revêtements appliqués sur l'échantillon P_a et l'acier non-phosphaté ($\sim 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$). Toutefois, le module d'impédance des revêtements appliqués sur les échantillons P_{am} et P₄₀ ($3 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$) est beaucoup plus faible que celui du revêtement appliqué sur l'acier non-phosphaté ($2 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$).

Après 24h d'immersion, on note que le module d'impédance des revêtements appliqués sur les échantillons P_{40} et P_{am} diminue de façon très rapide, ce qui indique la perte de propriétés barrières des revêtements (Figure 4.14). Tandis que les diagrammes de Bode obtenus pour le revêtement sur P_a restent toujours similaires à ceux obtenus pour le revêtement sur l'acier poli.

Les résultats électrochimiques obtenus pour les revêtements appliqués sur les aciers phosphatés et non-phosphaté montrent que la présence des particules formées lors de la phosphatation cristalline affecte de façon extrêmement négative les propriétés anticorrosion du revêtement. Il est tout de même intéressant de remarquer que ces particules permettent, grâce à leur surface réactive, de contribuer à améliorer l'adhérence du revêtement hybride en limitant l'écaillage lors du quadrillage. Il serait donc intéressant de trouver un autre type de particules capable de renforcer les liaisons dans le réseau hybride mais qui améliore ou n'affecte pas les propriétés protectrices du revêtement.

IV.2. Incorporation des nanoparticules Fe_3O_4 dans les revêtements sol-gel hybrides

Les nanoparticules de magnétite (Fe_3O_4) sont largement utilisées pour des revêtements anticorrosion de par leurs propriétés telles que la non-toxicité, la résistance élevée contre la corrosion et leur coût faible [18]. L'idée d'incorporer de la magnétite dans les revêtements pour la protection contre la corrosion peut être attribuée à Miranda et al. [19]. Dans leurs travaux, une meilleure performance protectrice du revêtement époxy contenant la magnétite a été observée en comparaison avec le revêtement époxy seul. García et al. [20] ont également effectué des études électrochimiques sur les revêtements de polypyrol (PPy) contenant les oxydes de fer Fe_2O_3 ou Fe_3O_4 . Les résultats obtenus ont montré que les propriétés anticorrosion sont améliorées en présence de ces oxydes de fer, et que le revêtement contenant Fe_3O_4 présente la meilleure performance.

Afin d'améliorer la dispersion des nanoparticules Fe_3O_4 dans une matrice non-magnétique, plusieurs études montrent que l'utilisation d'un système « noyau-coque » est efficace. Le système $SiO_2-Fe_3O_4$ est souvent utilisé (SiO_2 en tant que « coque » pour le « noyau » Fe_3O_4). En effet, la silice est le matériau le plus approprié grâce à sa non-toxicité, son inertie dans le champ magnétique et sa facilité à former un réseau réticulé. Le système « noyau-coque » $Fe_3O_4-SiO_2$ peut être préparé en ajoutant les particules Fe_3O_4 dans la solution sol-gel à base de tétraéthyle orthosilicate (TEOS) puis en traitant à haute température [21-23]. Les résultats de

caractérisation par infrarouge des particules Fe_3O_4 revêtues par SiO_2 ont montré qu'il y a des liaisons Fe-O-Si formées à l'interface des « noyau-coque ».

Dans ce qui suit, l'incorporation des nanoparticules Fe_3O_4 dans la matrice du revêtement hybride sera étudiée afin d'optimiser l'adhérence et les propriétés anticorrosion. Plusieurs concentrations massiques de nanoparticules Fe_3O_4 dans la solution du sol seront testées.

IV.2.1. Tests d'adhérence

L'adhérence des revêtements hybrides contenant les nanoparticules Fe_3O_4 à différentes concentrations massiques (0,2 ; 0,5 ; 1 ; 2 ; 5 et 10%) est examinée par la méthode cross-cut. Les images en microscopie optique après le test pour ces échantillons sont présentées dans la Figure 4.15.

En comparaison avec le revêtement sol-gel hybride seul (Figure 4.15a), les revêtements contenant 0,2% et 0,5% en masse ne présentent pas d'amélioration visible au niveau de l'adhérence. Pour les revêtements obtenus avec les concentrations de 1 et 2% en Fe_3O_4 , les images montrent beaucoup moins d'écaillage après le quadrillage. Le niveau d'adhérence du revêtement hybride passe de 2B à 4B lorsque les nanoparticules Fe_3O_4 sont incorporées à 1 ou 2% en masse. Ceci peut être expliqué par la formation des liaisons Fe-O-Si et Fe-O-P à la surface des nanoparticules dispersées au sein du revêtement, ce qui permet de renforcer le réseau hybride et de réduire l'écaillage du film. Cependant, lorsque la concentration massique dépasse 2% (5% et 10%) en masse, les revêtements présentent plus d'écaillage.

La zone griffée après le quadrillage est étudiée par la microsonde pour les trois échantillons contenant 0 ; 0,5 et 1% de Fe_3O_4 afin d'obtenir des cartographies de dispersion des éléments Si, Fe et P. Les images en microsonde (Figure 4.16) permettent de confirmer la bonne dispersion du silicium et du phosphore sur toute la surface des revêtements sol-gel hybrides. Par ailleurs, on observe sur les cartographies du silicium qu'il n'y a aucune présence de silicium dans la zone des revêtements écaillés, ce qui signifie que le revêtement est entièrement détaché du substrat d'acier après le quadrillage. Cependant, dans le cas de l'échantillon contenant 0% Fe_3O_4 , le phosphore est aussi absent dans la zone écaillée alors que dans le cas des échantillons contenant 0,5 et 1% Fe_3O_4 , le phosphore est toujours présent.

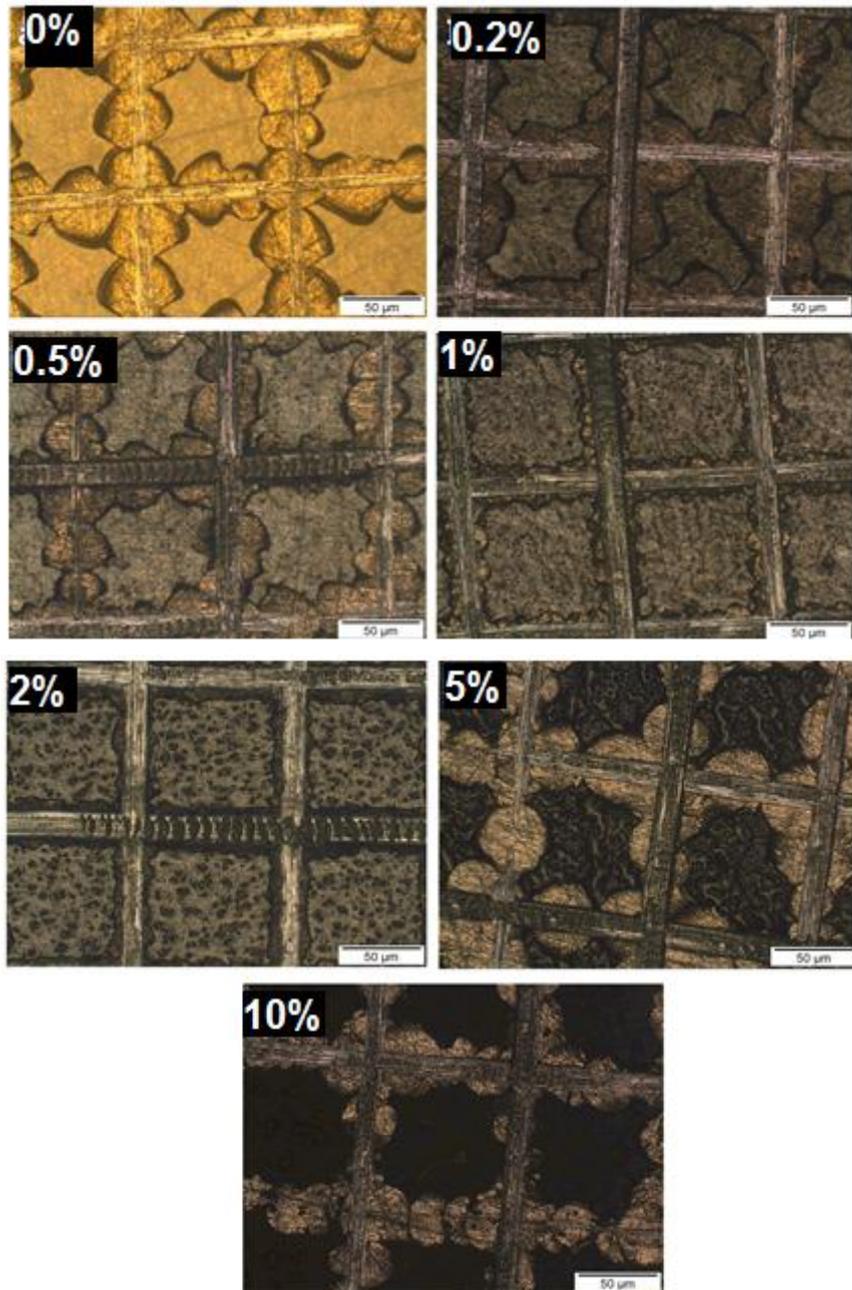


Figure 4.15 : Images en microscopie optique après le test d'adhérence par cross-cut pour le revêtement sol-gel hybride contenant différentes concentrations de Fe_3O_4

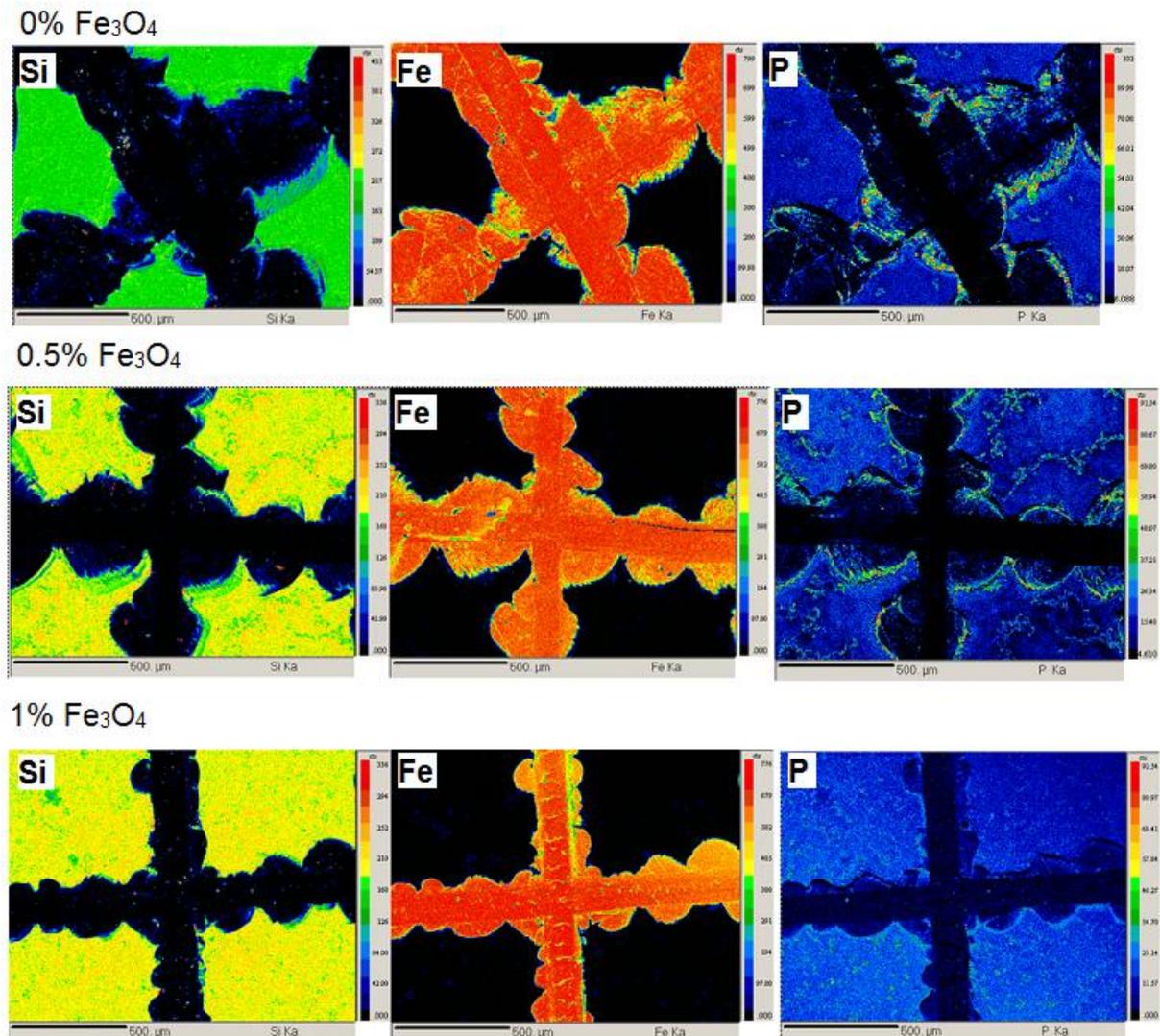


Figure 4.16 : Cartographies de dispersion des éléments Si, Fe et P sur la zone griffée pour les revêtements contenant 0 ; 0,5 et 1% de Fe₃O₄

Ces observations nous démontrent que l'adhérence du revêtement sol-gel hybride n'est améliorée qu'avec la présence de 1 et 2% en masse de nanoparticules Fe₃O₄. En dehors de ce domaine de concentrations, le revêtement est fragile et ne résiste pas au quadrillage.

IV.2.2. Analyse morphologique

La coupe transversale des échantillons revêtus par les revêtements contenant 0 ; 1 et 10% de Fe₃O₄ de nanoparticules Fe₃O₄ est observée par MEB. Les images obtenues (Figure 4.17) montrent que les nanoparticules Fe₃O₄ sont agglomérées et présentes partout dans le revêtement. Il est également intéressant de remarquer que l'interface substrat/revêtements chargés ne présente pas de défauts par rapport à l'interface substrat/revêtement non-chargé.

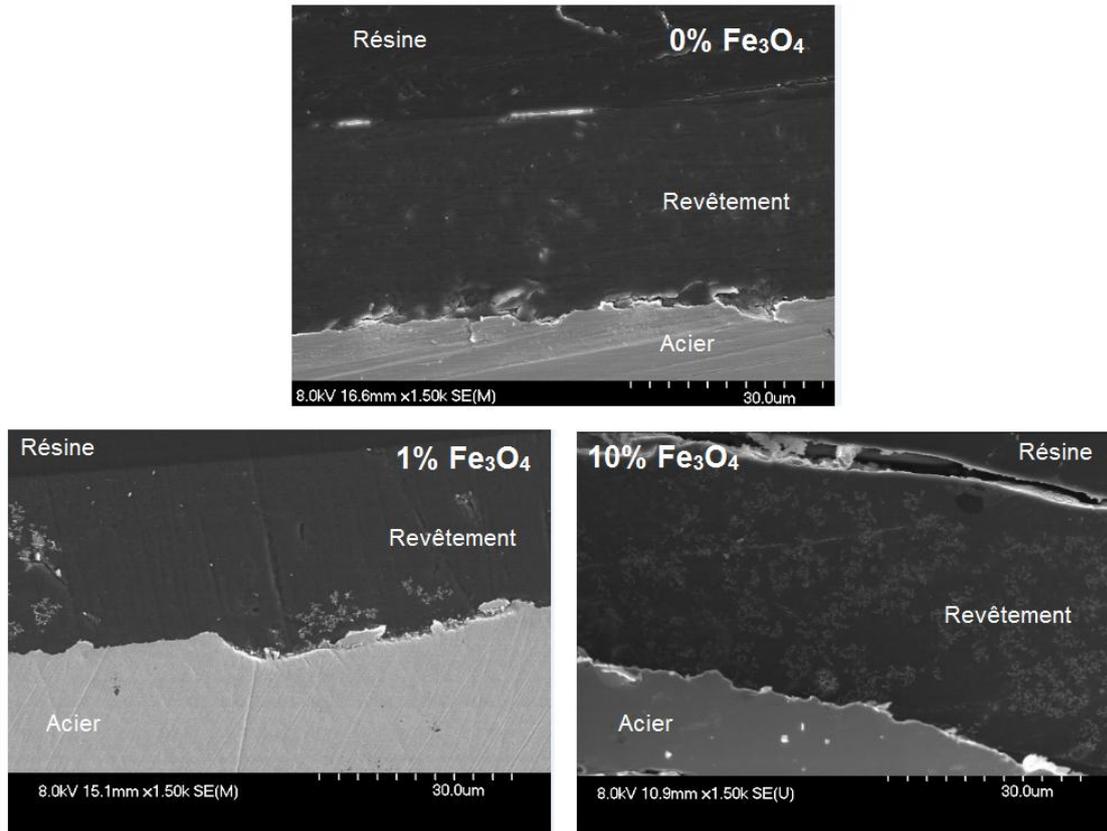


Figure 4.17 : Images MEB des coupes transversales des échantillons revêtus par les revêtements hybrides contenant 0 ; 1 et 10% de Fe_3O_4

IV.2.3. Analyse structurale

La caractérisation de l'adhérence par le test cross-cut a mis en évidence une amélioration de celle-ci par l'incorporation des nanoparticules Fe_3O_4 . Ceci peut être expliqué par la formation des liaisons Fe-O-Si à l'interface nanoparticules/revêtement au sein du revêtement qui renforcent le réseau hybride. Afin de confirmer cette hypothèse, une analyse structurale par FTIR a été effectuée sur les revêtements contenant 0 ; 1 et 10% de nanoparticules Fe_3O_4 . Les spectres FTIR obtenus sont collectés dans la Figure 4.18.

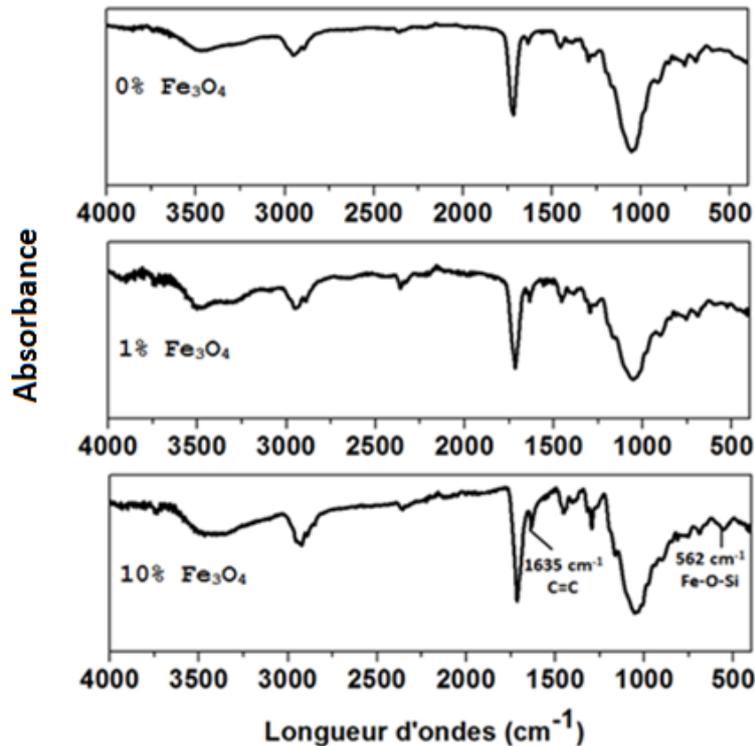


Figure 4.18 : Spectres FTIR pour les revêtements hybrides à différentes concentrations massiques de nanoparticules Fe_3O_4

Les spectres FTIR montrent des pics correspondant aux liaisons caractéristiques de la structure du revêtement sol-gel phosphosilicate-méthacrylate tels que C-H ($2800-3000 \text{ cm}^{-1}$), C=O (1719 cm^{-1}), C-O ($1296-1325 \text{ cm}^{-1}$), Si-O-P et Si-O-Si ($800-1250 \text{ cm}^{-1}$). Le pic à 562 cm^{-1} lié à la liaison Fe-O-Si [21] n'est pas très visible pour la concentration massique de 1% à cause de la faible concentration en nanoparticules. Pour des concentrations plus importantes de Fe_3O_4 (10% en masse), il y a plus de liaisons Fe-O-Si formées dans le réseau, le pic à 562 cm^{-1} est donc plus intense et visible dans le spectre FTIR de ce revêtement.

En outre, on remarque que l'intensité du pic à 1635 cm^{-1} , correspondant aux doubles liaisons C=C dans le groupement méthacrylate, augmente avec l'augmentation du taux de nanoparticules Fe_3O_4 dans le réseau ; ceci indique que la polymérisation des groupements méthacrylate diminue avec la présence d'une forte concentration de nanoparticules (10%). Ce qui peut entraîner une chute de performance des revêtements contenant un taux de charges trop élevé.

IV.2.4. Mesures électrochimiques par spectroscopie d'impédance électrochimique

La Figure 4.19 présente les diagrammes d'impédance en coordonnées de Bode obtenus après 1h d'immersion dans NaCl 3% pour les deux revêtements contenant 1% et 2% de Fe_3O_4 comparés avec le revêtement non-chargé. On note sur le diagramme du module d'impédance que le module à BF n'est pas très différent pour les trois revêtements avec ou sans Fe_3O_4 . Cependant, on remarque sur le diagramme de phase (Figure 4.19b) que le revêtement sans charge présente une seule constante de temps à haute fréquence, alors que les revêtements contenant Fe_3O_4 montrent en plus une petite constante de temps à basse fréquence. Celle-ci est attribuée au transfert de charge à l'interface revêtement/nanoparticules.

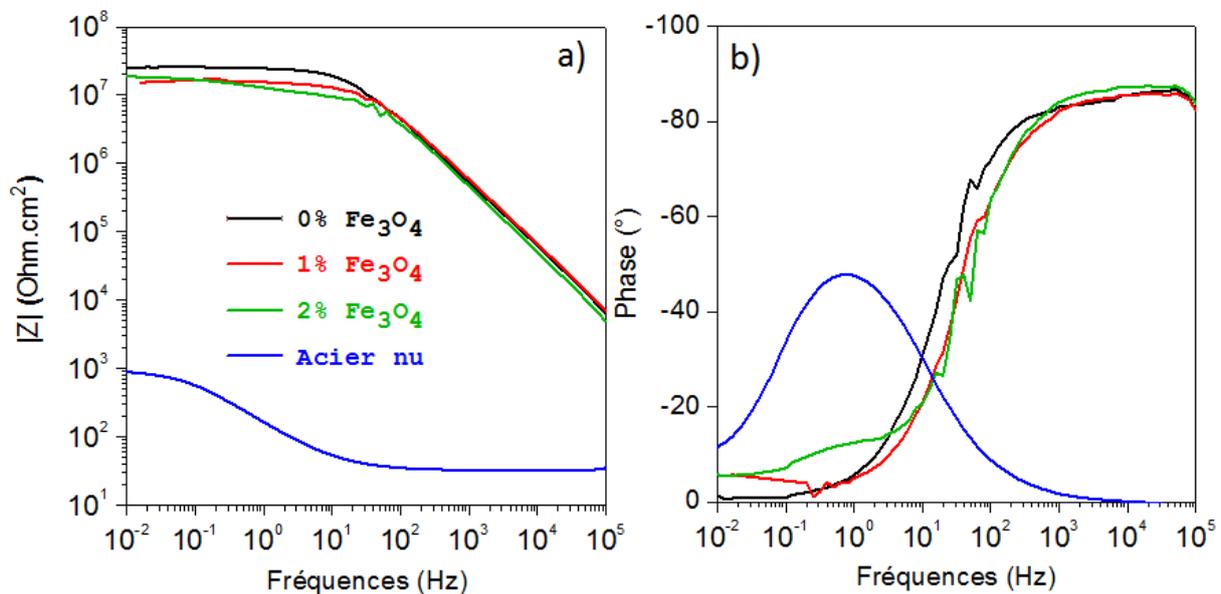


Figure 4.19 : Diagrammes de Bode a) du module d'impédance et b) de phase pour l'acier nu et les revêtements hybrides contenant 0, 1 et 2% de Fe_3O_4 après 1h d'immersion dans NaCl 3%

Les courbes d'évolution de la résistance des pores R_p et du module d'impédance à BF (à 0.01 Hz) sont tracées en fonction du temps d'immersion et sont rassemblées dans la Figure 4.20. Ces courbes nous démontrent qu'au début de l'immersion, la résistance R_p est la plus élevée pour le revêtement sans Fe_3O_4 et la plus faible pour le revêtement contenant 2% Fe_3O_4 . En effet, la résistance R_p est environ $2,56 \times 10^7$; $1,47 \times 10^7$ et $9,86 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ respectivement pour les échantillons 0, 1 et 2% Fe_3O_4 . Par ailleurs, à partir de 24h d'immersion, la résistance R_p et le module à BF diminuent de façon plus rapide pour l'échantillon contenant 2% de Fe_3O_4 et en comparaison avec les échantillons contenant 0 et 1% de Fe_3O_4 . Cette chute de performance anticorrosion est cohérente avec les résultats des analyses microstructurales (réseau moins bien

polymérisé en présence d'une concentration plus élevée de Fe_3O_4). D'autre part, on observe que les valeurs initiales de la R_p et du module à BF sont un peu plus faibles pour le revêtement contenant 1% de Fe_3O_4 comparées aux valeurs obtenues pour le revêtement sans Fe_3O_4 . Cependant, elles diminuent un peu plus lentement en fonction du temps d'immersion pour l'échantillon 1% Fe_3O_4 que pour l'échantillon 0% Fe_3O_4 . En effet, à partir d'environ 300 heures d'immersion, on observe une inversion du comportement, c'est-à-dire que les valeurs du module et de la R_p deviennent plus élevées pour l'échantillon contenant 1% de Fe_3O_4 .

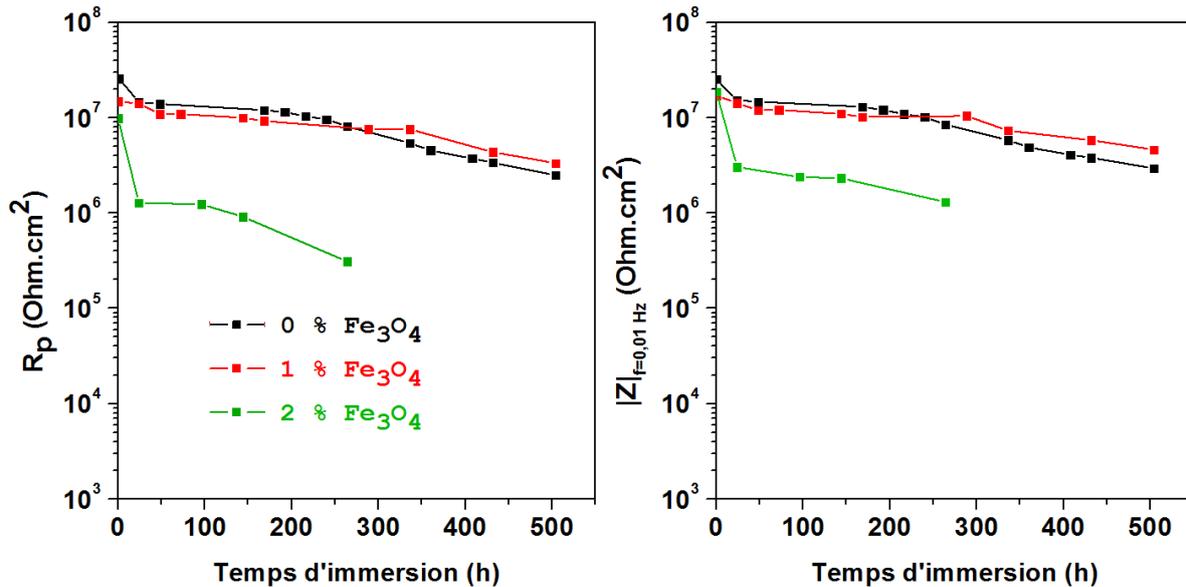


Figure 4.20 : Courbes d'évolution de R_p et du module $|Z|_{BF}$ des revêtements contenant 0, 1 et 2% de Fe_3O_4 en fonction du temps d'immersion dans NaCl 3% à 30°C

Ces résultats nous permettent de conclure que la présence de 1% en masse des nanoparticules de Fe_3O_4 au sein du revêtement sol-gel hybride est capable non seulement d'améliorer son adhérence au substrat d'acier, mais également de ralentir la vitesse de la diffusion de l'électrolyte. L'adhérence du revêtement est également améliorée avec l'ajout de 2% en masse de Fe_3O_4 mais la présence de cette quantité a diminué la réticulation et la polymérisation du réseau hybride permettant une diffusion plus rapide de l'électrolyte au travers du revêtement hybride.

IV.3. Incorporation de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ dans les revêtements sol-gel hybrides

Le cérium III (sous forme de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$) est un inhibiteur très connu et souvent incorporé dans les revêtements sol-gel pour les applications anticorrosion. Le mécanisme d'inhibition par

les sels de cérium est généralement associé à la formation et la précipitation des oxydes ou des hydroxydes de cérium sur la zone cathodique de la surface métallique. Ces précipités donnent lieu à un effet barrière et diminue la vitesse des réactions de réduction de l'oxygène [24, 25]. Le nitrate de cérium est incorporé dans le revêtement hybride. Différentes concentrations massiques du cérium dans le sol ont été testées afin de déterminer la concentration optimale permettant d'obtenir les propriétés anticorrosion maximales.

IV.3.1. Analyse de la surface par microscopie optique

Les images en microscopie optique pour le revêtement seul et les revêtements contenant différentes quantités de Ce III (Figure 4.21) nous renseignent sur la morphologie de la surface de ces revêtements. Des fissures sont observées pour les échantillons contenant 1,11 et 2,23 % en masse alors que la surface des échantillons contenant des quantités plus faibles (0,29 et 0,58%) est exempte de fissures. En augmentant la quantité de Ce III dans le réseau hybride, la topographie de la surface devient plus complexe et rugueuse. La concentration massique de 0,58% est donc la concentration seuil pour préserver les propriétés barrière du revêtement.

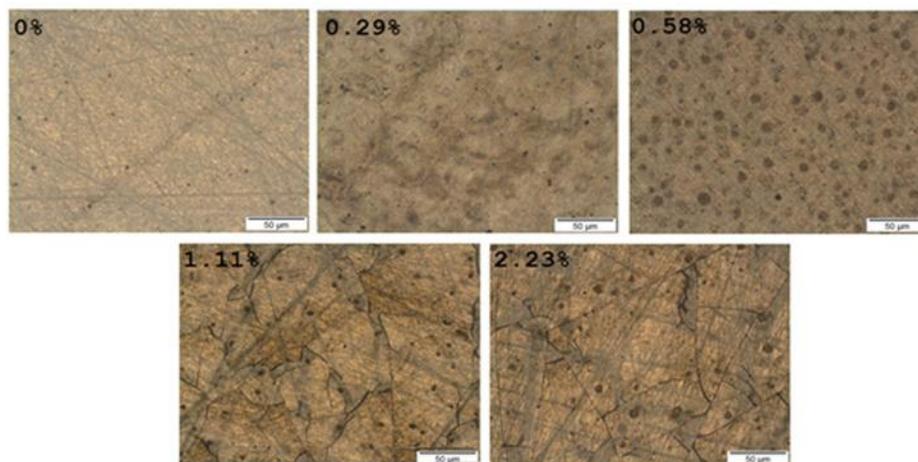


Figure 4.21 : Images en microscopie optique des revêtements hybrides contenant différentes concentrations massiques de Ce III

IV.3.2. Mesures électrochimiques par spectroscopie d'impédance électrochimique

Afin d'évaluer les effets de la concentration en inhibiteur de corrosion dans le sol, les mesures par SIE dans la solution de NaCl 3% à 30°C sont effectuées sur les revêtements contenant 0 ; 0,29 et 0,58% en masse de Ce III. Les diagrammes de Bode obtenus après 1 heure

d'immersion sont rassemblés dans la Figure 4.22. On remarque sur le diagramme du module d'impédance (Figure 4.22a) que le module $|Z|_{BF}$ est plus élevé pour l'échantillon contenant 0,58% de Ce III en comparaison avec ceux obtenus pour les échantillons contenant 0 et 0,29% qui sont quasiment similaires. En effet, le module $|Z|_{BF}$ est de $2,42 \times 10^7$; $2,52 \times 10^7$ et $4,56 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ respectivement pour les échantillons contenant 0 ; 0,29 et 0,58% de cérium. Par ailleurs, on observe sur les diagrammes de phase (Figure 4.22b) une seule constante de temps à haute fréquence correspondant à la réponse capacitive du revêtement pour le revêtement contenant 0 et 0,58% $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$. Cependant, une constante de temps supplémentaire à basse fréquence est observée pour l'échantillon contenant 0,29%. La présence de cette deuxième constante de temps est attribuable au transfert de charges résultant de la diffusion de l'électrolyte jusqu'à l'interface revêtement/substrat.

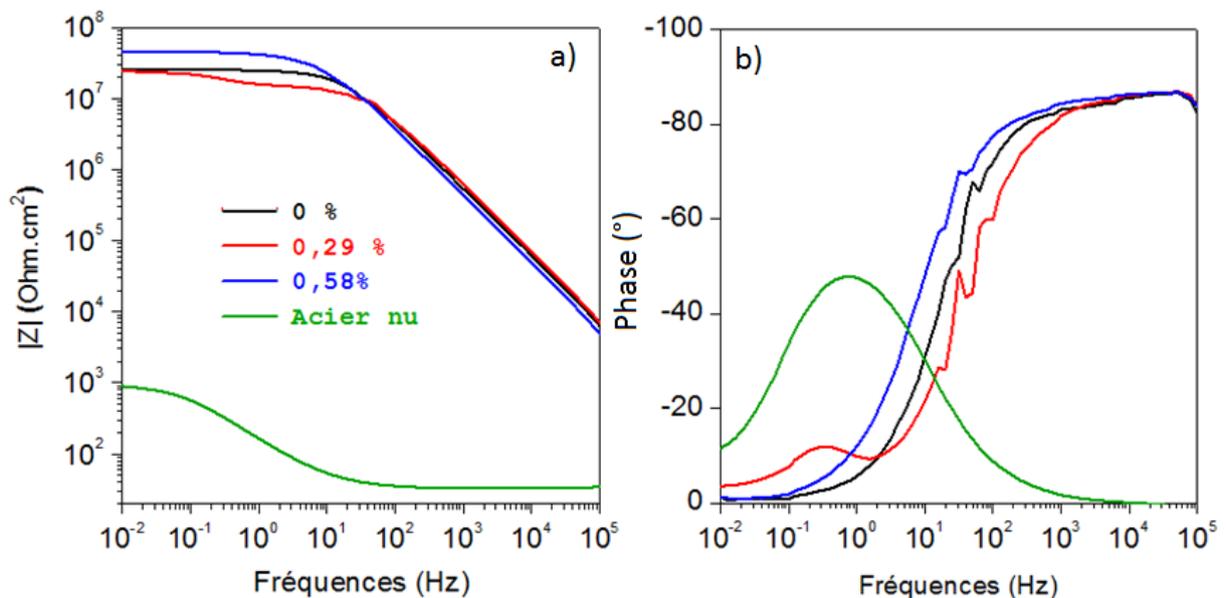


Figure 4.22 : Diagrammes de Bode a) du module d'impédance et b) de phase pour l'acier nu et pour les revêtements contenant différentes concentrations de Ce III après 1h d'immersion dans NaCl 3% à 30°C

Les évolutions de la résistance des pores R_p et du module d'impédance tracées en fonction du temps d'immersion (Figure 4.23) nous montrent de façon évidente l'effet inhibiteur de Ce III dans le réseau hybride. En effet, la résistance R_p et le module $|Z|_{BF}$ augmentent pour les deux échantillons contenant le cérium et diminue en fonction du temps d'immersion pour le revêtement sans cérium. On peut remarquer par comparaison au revêtement ne contenant pas de Ce III que la valeur initiale de la résistance des pores de l'échantillon 0,29% est plus faible. Cependant elle est deux fois plus élevée après 196h d'immersion. Il est intéressant de noter que l'augmentation

de la résistance R_p et du module $|Z|_{BF}$ est plus rapide lorsque la concentration de Ce III est plus élevée dans la matrice. Cela met en évidence l'efficacité du cérium III comme inhibiteur anticorrosion pour le revêtement sol-gel hybride étudié.

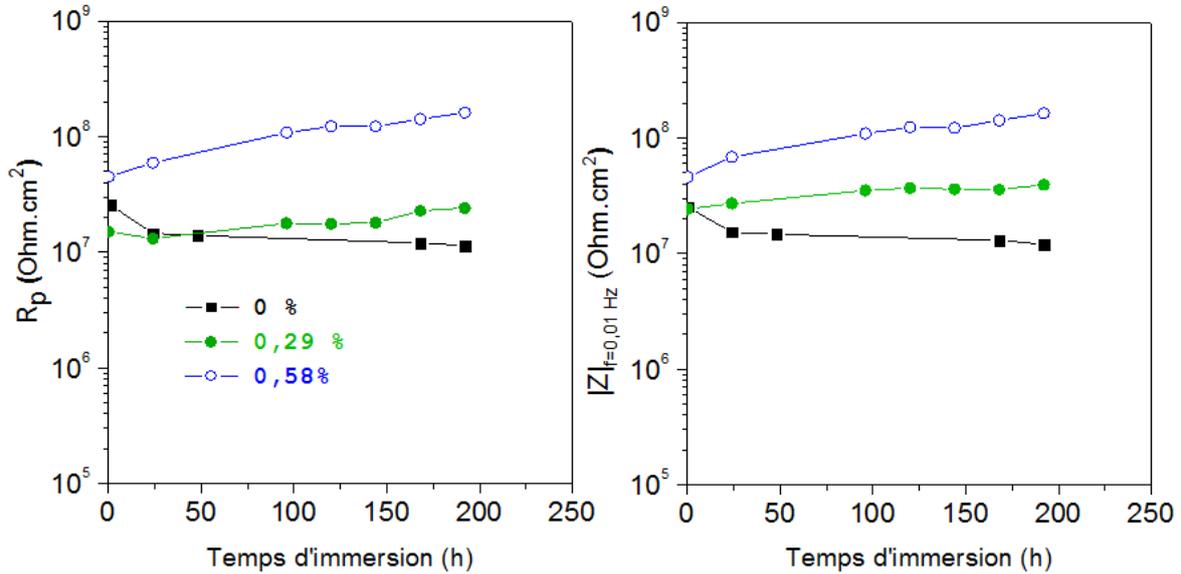


Figure 4.23 : Courbes d'évolution de la résistance R_p et du module à BF des revêtements contenant différentes concentrations de Ce III en fonction du temps d'immersion dans NaCl 3% à 30°C

En conclusion, il a été montré que le nitrate de cérium III $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ est un bon inhibiteur de corrosion lorsqu'il est incorporé dans le réseau hybride du revêtement sol-gel. Les résultats ont montré qu'en utilisant 0,58% en masse de Ce III dans le sol, le revêtement présente la meilleure protection. Au-delà de cette concentration seuil, des fissures apparaissent en surface et le revêtement perd son effet barrière.

IV.4. Incorporation de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ et Fe_3O_4 dans les revêtements sol-gel hybride

Dans ce qui suit, les résultats de caractérisation pour un revêtement hybride élaboré en incorporant à la fois $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ et les nanoparticules Fe_3O_4 dans la structure sont présentés.

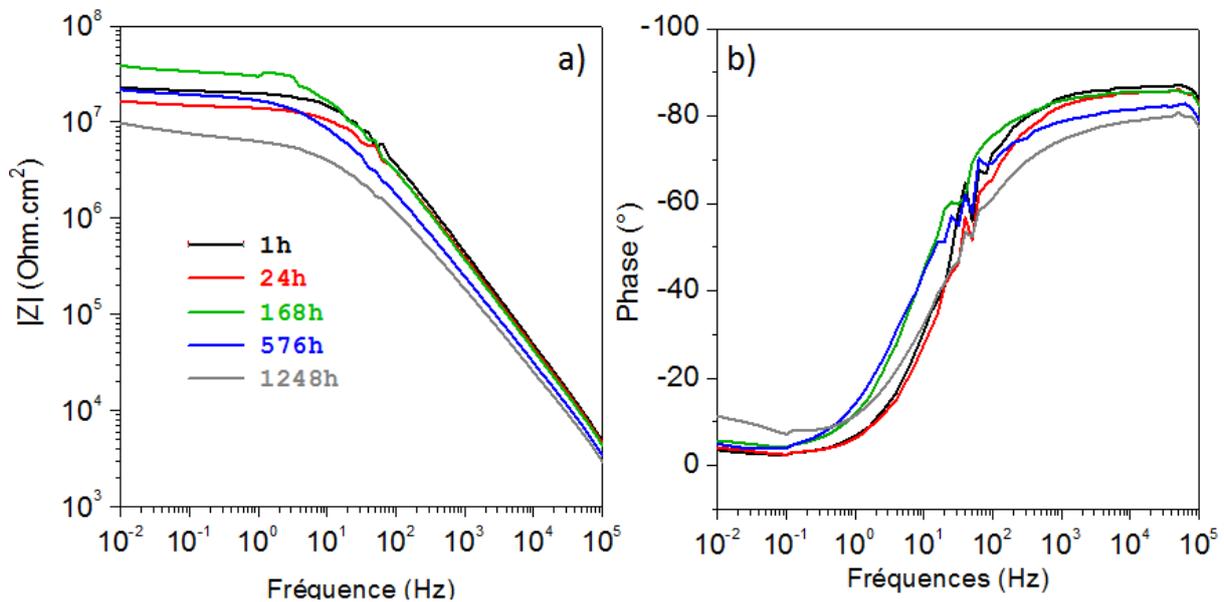
La Figure 4.24 présente les images en microscopie optique après le test cross-cut pour le revêtement contenant simultanément Fe_3O_4 et $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ comparé avec celui sans charges et celui contenant seulement les nanoparticules Fe_3O_4 . Il est important de noter que le revêtement avec Fe_3O_4 et $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ présente un niveau d'écaillage similaire à celui ne contenant que Fe_3O_4 . On

peut également remarquer que son niveau d'adhérence (4B) est plus élevé que celui du revêtement sol-gel non-chargé (2B).



Figure 4.24 : Images en microscopie optique après le test d'adhérence par cross-cut pour a) revêtement sol-gel hybride non-chargé et b) revêtement contenant 1% de Fe_3O_4 et c) revêtement contenant 0,58% de $Ce(NO_3)_3$ + 1% de Fe_3O_4

Les propriétés anticorrosion de ce revêtement sont étudiées par SIE dans la solution de NaCl 3% à 30°C jusqu'à environ 1200 heures d'immersion. Les diagrammes de Bode et de Nyquist obtenus sont présentés dans la Figure 4.25.



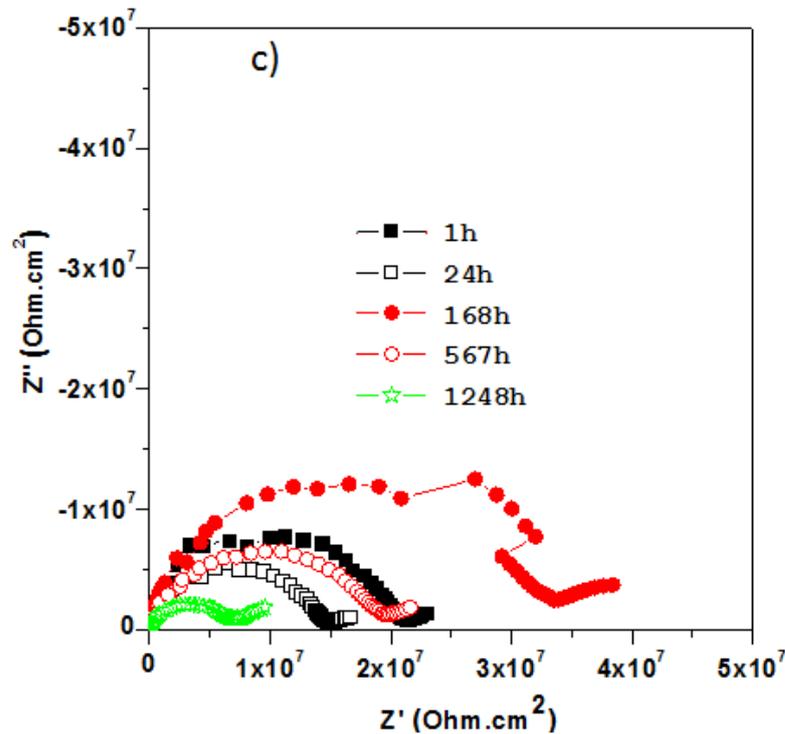


Figure 4.25 : Diagrammes du module d'impédance (a) et de phase (b) et diagrammes de Nyquist (c) en fonction du temps d'immersion dans NaCl 3% à 30°C pour le revêtement contenant 0,58% $Ce(NO_3)_3$ et 1% Fe_3O_4

On observe sur ces diagrammes que l'échantillon revêtu par le revêtement contenant 0,58% de $Ce(NO_3)_3$ et 1% de Fe_3O_4 présente dès le début de l'immersion deux constantes de temps, une à haute fréquence attribuée à l'effet barrière du revêtement, une autre très petite à basse fréquence correspondant aux transferts des charges résultant de la diffusion de l'électrolyte jusqu'à l'interface revêtement/pigments. En outre, on observe que le comportement électrochimique du revêtement ne change guère en fonction du temps d'immersion. Le module à BF varie entre 1×10^7 et $4 \times 10^7 \Omega.cm^2$ pendant toute la durée d'immersion (1248h). De la même manière, l'angle de phase de la constante de temps à haute fréquence diminue seulement de 7° (de -87° à -80°) pendant toute la durée d'immersion (1248h). Ces résultats montrent que le revêtement est très stable et présente de très bonne performance anticorrosion durant toute la durée d'immersion testée.

Les évolutions des valeurs de la résistance R_p et du module d'impédance à BF en fonction du temps d'immersion sont tracées pour le revêtement contenant Fe_3O_4 et $Ce(NO_3)_3$ et également pour le revêtement contenant seulement Fe_3O_4 (Figure 4.26).

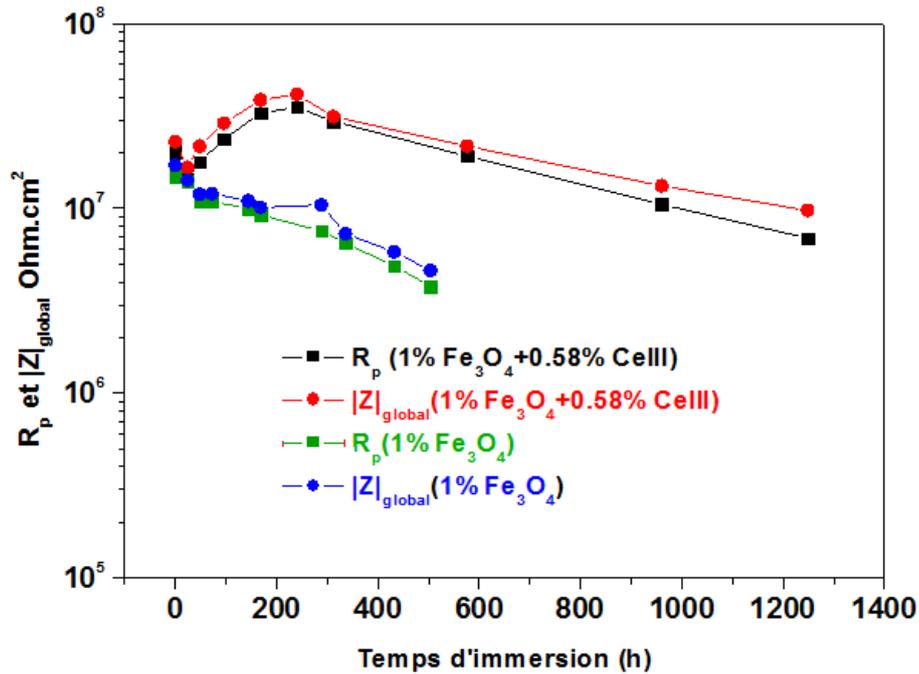


Figure 4.26 : Evolutions de la R_p et du $|Z|_{BF}$ pour le revêtement contenant 0.58 wt% $Ce(NO_3)_3$ et 1 wt% Fe_3O_4 , comparé avec celui contenant seulement 1% Fe_3O_4 en fonction du temps d'immersion dans NaCl 3% à 30°C

On observe que la résistance R_p et le module diminuent progressivement en fonction du temps pour l'échantillon avec Fe_3O_4 seul ; alors que pour le revêtement contenant Fe_3O_4 et $Ce(NO_3)_3$, on observe d'abord une augmentation suivie d'une diminution progressive. En effet, de 24h à 240h d'immersion, la résistance R_p et le module de ce revêtement augmente d'un facteur 3 (de $1,66 \times 10^7 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$ après 24h à $4,13 \times 10^7 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$ après 240h), puis diminue pour atteindre environ $8 \times 10^6 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$ après 1248 heures d'immersion. En fait, il y a également une première diminution de ces deux paramètres lorsque le temps d'immersion passe de 1h à 24h. Cette abaissement est attribuable à la pénétration de l'électrolyte dans la porosité du revêtement, l'accroissement suivant (de 24h à 240h) est lié à l'effet inhibiteur de Ce III présent dans la structure et la deuxième diminution (après 240h) peut être due au fait que l'agent inhibiteur ne joue plus son rôle.

IV.5. Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons présenté les essais visant à optimiser l'adhérence et les propriétés anticorrosion du revêtement sol-gel hybride MB-101 80% H_3PO_4 SV. Les études concernent l'effet du prétraitement de la surface par phosphatation (cristalline ou amorphe),

l'incorporation au sein du revêtement sol-gel hybride de nanoparticules Fe_3O_4 ainsi que d'un inhibiteur de corrosion $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$.

Différents procédés de phosphatation (cristalline ou amorphe) à différentes températures ont été étudiés pour mettre en évidence l'influence des paramètres expérimentaux sur l'adhérence du revêtement hybride sur la surface de l'acier. Les analyses XPS effectuées sur la surface des aciers phosphatés ont révélé la formation d'une couche de phosphates de fer et que la température semble être favorable à la phosphatation. En effet, la teneur en phosphore est d'autant plus grande que la température est élevée. Par ailleurs, la microscopie électronique à balayage a montré la présence de particules au niveau de la surface qui correspondent aux cristaux de phosphate de fer formés après le prétraitement par la phosphatation cristalline. L'observation de la surface et de la coupe transversale des revêtements appliqués sur les aciers phosphatés a montré une dispersion des particules au sein et à la surface du revêtement hybride dans le cas des phosphatations cristallines. Dans le cas de l'acier traité par la phosphatation amorphe, une surface rugueuse et exempte de particules a été observée. La coupe transversale de ces échantillons revêtus a montré la formation d'une couche de phosphate de fer à l'interface acier/revêtement.

Les tests d'adhérence ont montré que l'adhérence du revêtement n'est améliorée que dans le cas des phosphatations cristallines (niveau 4B). Cette amélioration peut être expliquée par la présence des cristaux à l'interface revêtement/substrat et au sein du revêtement. En effet, dans le cas de la phosphatation amorphe, le revêtement présente autant d'écaillage que le revêtement sur l'acier non-phosphaté (niveau 2B). Cependant, les mesures électrochimiques effectuées sur les échantillons phosphatés n'ont montré aucune amélioration significative des performances anticorrosion. Les prétraitements par les phosphatations n'ont donc pas été utilisés pour les étapes suivantes.

L'influence de l'incorporation de nanoparticules d'oxyde de fer Fe_3O_4 sur la morphologie, l'adhérence et les propriétés anticorrosion du revêtement a été étudiée à différentes concentrations massiques dans le sol (0,2 ; 0,5 ; 1 ; 2 ; 5 ; 10%). Les résultats obtenus ont montré que la présence de 1 et 2% en masse de ces nanoparticules permet d'améliorer l'adhérence du revêtement hybride (on passe d'un niveau 2B à 4B). Cette amélioration est due à la formation d'un réseau plus dense. En effet les analyses FTIR mettent en évidence des interactions entre la surface des nanoparticules Fe_3O_4 et le sol entraînant la formation des liaisons Fe-O-Si. Cependant pour des concentrations plus élevées, le revêtement se rigidifie, devient cassant et

donc présente autant d'écaillage que le revêtement seul. De plus, les spectres FTIR ont montré une diminution de la polymérisation du réseau organique (méthacrylate) pour les concentrations plus élevée de Fe_3O_4 , ce qui peut entraîner une diffusion plus rapide de l'électrolyte à travers le film. L'étude électrochimique des deux revêtements contenant 1 et 2% de Fe_3O_4 a montré que l'ajout d'1% de Fe_3O_4 permet d'obtenir une résistance des pores et un module à BF plus stables en fonction du temps d'immersion en comparaison avec le revêtement contenant 2% de Fe_3O_4 .

L'effet de l'addition du nitrate de cérium $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ à différentes concentrations massiques dans le sol (0 ; 0,29 ; 0,58 ; 1,11 et 2,23%) a été étudié. L'observation en microscopie optique a montré qu'un ajout supérieur à 0,58% (1,11 et 2,23%) entraîne la formation de fissures au niveau de la surface du revêtement. Les mesures électrochimiques dans NaCl 3% pour les revêtements contenant 0,29 et 0,58% de cérium III ont permis de confirmer l'effet bénéfique de l'incorporation de cet inhibiteur dans la structure. En effet, la résistance des pores et le module d'impédance à BF des revêtements contenant $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ ont augmenté en fonction du temps d'immersion alors que ceux du revêtement sans ajout d'inhibiteur ont diminué. Cet effet est plus marqué pour l'échantillon contenant plus de cérium dans la structure (0,58%).

La dernière étude a porté sur l'addition conjointe de nanoparticules Fe_3O_4 (1%) et de l'inhibiteur $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ (0,58%) dans la structure. Les résultats obtenus pour ce revêtement ont montré à la fois l'intérêt de l'incorporation des nanoparticules Fe_3O_4 (meilleure adhérence) et de l'inhibiteur $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ (meilleures propriétés anticorrosion) dans le revêtement. En effet, l'évaluation des propriétés électrochimiques a montré que la résistance des pores et le module d'impédance à BF de ce revêtement restent à des valeurs très élevées (environ $10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$) après une durée d'immersion de 1248 heures dans NaCl 3%.

Références

- [1] M. Sheng, Y. Wang, Q. Zhong, H. Wu, Q. Zhou, and H. Lin, "The effects of nano-SiO₂ additive on the zinc phosphating of carbon steel," *Surface and Coatings Technology*, vol. 205, no. 11, pp. 3455–3460, Feb. 2011.
- [2] M. Fouladi and A. Amadeh, "Effect of phosphating time and temperature on microstructure and corrosion behavior of magnesium phosphate coating," *Electrochimica Acta*, vol. 106, pp. 1–12, Sep. 2013.
- [3] B. V. Jegdić, J. B. Bajat, J. P. Popić, S. I. Stevanović, and V. B. Mišković–Stanković, "The EIS investigation of powder polyester coatings on phosphated low carbon steel: The effect of NaNO₂ in the phosphating bath," *Corrosion Science*, vol. 53, no. 9, pp. 2872–2880, Sep. 2011.
- [4] T. GUÉGUEN, *Phosphatation*. Ed. Techniques Ingénieur.
- [5] G. Panzner and B. Egert, "The bonding state of sulfur segregated to alpha-iron surfaces and on iron sulfide surface studied by XPS, AES and ELS.pdf," *Surface Science*, vol. 144, p. 651, 1984.
- [6] C. D. Wagner, J. F. Moulder, L. E. Davis, and W. M. Riggs, *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*. Perkin–Elmer Corporation, Physical Electronics Division.
- [7] T. L. Barr, "An ESCA Study of termination of the passivation of elemental metals," *Journal of Physical Chemistry*, vol. 82, p. 1801, 1978.
- [8] V. I. Nefedov, Y. V. Salyn, G. Leonhardt, and R. Scheibe, "A comparison of different spectrometers and charge corrections used in X-ray photoelectron spectroscopy," *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, vol. 10, no. 2, pp. 121–124, 1977.
- [9] D. W. Oscarson, P. M. Huang, C. Defosse, and A. Herbillon, "Oxidation power of Mn(IV) and Fe(III) oxides with respect to As(III) in terrestrial and aquatic environments," *Nature*, vol. 291, p. 50, 1981.
- [10] P. Mills and J. L. Sullivan, "A study of the core level electrons in iron and its three oxides by means of X-ray photoelectron spectroscopy," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 16, p. 723, 1983.
- [11] S. Rebeyrat, J. L. Grosseau–Poussard, J.–F. Silvain, B. Panicaud, and J. F. Dinhut, "Phosphating of bulk α -iron and its oxidation resistance at 400° C," *Applied surface science*, vol. 199, no. 1, pp. 11–21, 2002.
- [12] H. Zarrok, A. Zarrouk, B. Hammouti, R. Salghi, C. Jama, and F. Bentiss, "Corrosion control of carbon steel in phosphoric acid by purpald – Weight loss, electrochemical and XPS studies," *Corrosion Science*, vol. 64, pp. 243–252, Nov. 2012.
- [13] C. Poleunis, L. T. Weng, M. Sclavons, P. Bertrand, and P. Franquinet, "Sizing removal and functionalization of carbon fiber surface studied by combined TOF SIMS and XPS," *Journal of Adhesion Science and Technology*, vol. 9, p. 859, 1995.
- [14] D. Costa, P. Marcus, and W. P. Yant, "Resistance to pitting and chemical composition of passive films of a Fe–17% Cr alloy in chloride-containing acid solution," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 141, p. 2669, 1994.
- [15] G. D. Khattak, M. A. Salim, A. S. Al–Harthi, D. J. Thompson, and L. E. Wenger, "Structure of molybdenum–phosphate glasses by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)," *Journal of Non–Crystalline Solids*, vol. 212, p. 180, 1997.

- [16] P. Y. Shih, S. W. Yung, and T. S. Chin, "Thermal and corrosion behavior of $P2O_5$ - Na_2O - CuO glasses," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 224, p. 143, 1998.
- [17] F. Z. Bouanis, C. Jama, M. Traisnel, and F. Bentiss, "Study of corrosion resistance properties of nitrated carbon steel using radiofrequency N_2/H_2 cold plasma process," *Corrosion Science*, vol. 52, no. 10, pp. 3180–3190, Oct. 2010.
- [18] G. A. El-Mahdy, A. M. Atta, and H. A. Al-Lohedan, "Synthesis and characterizations of Fe_3O_4 nanogel composite for enhancement of the corrosion resistance of steel in HCl solutions," *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 45, no. 4, pp. 1947–1953, Jul. 2014.
- [19] L. R. M. Miranda, L. Sathler, R. Nogueira, and S. L. D. . Brasil, "Atmospheric corrosion tests in Brazilian Legal Amazon—field and laboratory tests," *Materials and Corrosion*, vol. 51, p. 182, 2000.
- [20] B. García, A. Lamzoudi, F. Pillier, H. Nguyen Thi Le, and C. Deslouis, "Oxide/Polypyrrole composite films for corrosion protection," *Journal of Electrochemical Society*, vol. 149, pp. B560–B566, 2002.
- [21] J. S. Lee, E. J. Lee, and H. J. Hwang, "Synthesis of Fe_3O_4 -coated silica aerogel nanocomposites," *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 22, pp. s702–s706, Dec. 2012.
- [22] T. T. Baby and S. Ramaprabhu, " SiO_2 coated Fe_3O_4 magnetic nanoparticle dispersed multiwalled carbon nanotubes based amperometric glucose biosensor," *Talanta*, vol. 80, no. 5, pp. 2016–2022, Mar. 2010.
- [23] M. H. R. Farimani, N. Shahtahmasebi, M. Rezaee Roknabadi, N. Ghows, and A. Kazemi, "Study of structural and magnetic properties of superparamagnetic Fe_3O_4/SiO_2 core-shell nanocomposites synthesized with hydrophilic citrate-modified Fe_3O_4 seeds via a sol-gel approach," *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 53, pp. 207–216, Sep. 2013.
- [24] E. D. Mekeridis, I. A. Kartsonakis, and G. Kordas, "Electro-deposited sol-gel coatings containing ceramic nanocontainers loaded with inhibitors for the corrosion protection of AA2024-T3."
- [25] R. Z. Zand, K. Verbeken, and A. Adriaens, "Influence of the cerium concentration on the corrosion performance of Ce-doped silica hybrid coatings on hot dip galvanized steel substrates," *Int. J. Electrochem. Sci*, vol. 8, no. 1, p. 548, 2013.

**CONCLUSIONS GENERALES ET
PERSPECTIVES**

Les motivations principales de ce travail de thèse portaient sur le développement d'un nouveau revêtement performant pour la protection contre la corrosion de l'acier au carbone XC38. Dans cette optique, nous avons choisi d'explorer les potentialités d'un revêtement hybride par voie sol-gel à partir du 3-méthacryloyloxypropyle triméthoxysilane (MEMO) et du bis-[2-(methacryloyloxy) ethyl] phosphate (BMEP).

L'influence de différents paramètres expérimentaux lors de la préparation des revêtements sol-gel hybrides (temps d'hydrolyse, température et durée de séchage, dilution du sol dans l'éthanol, rapport molaire entre les précurseurs, catalyseurs acides et séchage sous vide) a été étudiée afin d'optimiser ces paramètres et de mettre en évidence leurs conséquences sur les propriétés anticorrosion. Les résultats montrent que :

1. La durée optimale de l'hydrolyse du MEMO permettant d'obtenir une concentration maximale de groupements Si-OH est de 6 heures. Pour des durées plus longues, la condensation entre les groupements Si-OH a lieu entraînant la formation de liaisons Si-O-Si et ainsi un abaissement de la concentration de ces groupements.
2. Le séchage des revêtements à 120°C pendant 2h est le plus judicieux. En effet, un traitement thermique à 120°C pendant 2h permet de limiter la formation de pores et de fissures qui peuvent être générés par la dégradation des composants organiques.
3. La dilution des sols dans l'éthanol permet d'obtenir un revêtement sans fissures et d'améliorer l'homogénéité du film tout en réduisant le temps nécessaire pour le séchage. Les meilleures performances en termes de propriété anticorrosion sont obtenues avec une dilution du sol à 80% en masse dans l'éthanol.
4. L'ajout du BMEP influence grandement la morphologie, la microstructure et les propriétés anticorrosion du revêtement. Il a été montré que la surface du revêtement est plus poreuse en présence du BMEP et que la porosité augmente quand sa concentration dans le sol augmente. Cependant, en présence du BMEP, les analyses par RMN solide du silicium ont montré que le réseau inorganique est plus réticulé avec la formation de plus de liaisons P-O-Si et Si-O-Si (une seule structure T_3) ; alors que sans BMEP, des structures T_1 et T_2 sont détectées.
5. Le rapport molaire entre le MEMO et le BMEP joue un rôle important sur les propriétés anticorrosion du revêtement. Trois revêtements : MEMO (sans BMEP), MB-101 (10 mol du MEMO pour 1 mol du BMEP) et MB-73 (7 mol du MEMO pour 3 mol du BMEP) ont été étudiés. Les mesures électrochimiques dans NaCl 3% ont montré que le revêtement

MB-101 possède les meilleures propriétés anticorrosion. En effet, ce revêtement présente le potentiel de corrosion le plus élevé (+0,210 V/ECS), une densité du courant de corrosion la plus faible ($1,36 \times 10^{-9} \text{ A.cm}^{-2}$) et un module d'impédance le plus important ($2,07 \times 10^8 \Omega.\text{cm}^2$) après 1h d'immersion. Cette performance est expliquée par la présence du phosphore et par la formation d'un réseau inorganique mieux réticulé dans la structure du revêtement MB-101. Par contre, le revêtement MB-73, qui contient une quantité plus importante de BMEP, présente une morphologie plus poreuse et donc des propriétés anticorrosion plus faibles que le revêtement MB-101. L'évolution de la résistance des pores R_p et du module d'impédance à BF pour le revêtement MB-101 montre que malgré les valeurs initiales très élevées, une diminution assez rapide de la R_p et du module en fonction du temps d'immersion est détectée (de $10^8 \Omega.\text{cm}^2$ après 1h à $\sim 10^4 \Omega.\text{cm}^2$ après 312h).

6. Une étude plus approfondie s'est révélée nécessaire afin d'améliorer la résistance à la corrosion et la durabilité du revêtement dans la solution agressive par l'utilisation de catalyseurs acides lors de l'hydrolyse et du séchage sous vide lors du traitement thermique. Les résultats ont mis en évidence que l'ajout d'une part du catalyseur acide (HNO_3) et du séchage d'autre part permettent d'obtenir un revêtement moins poreux entraînant un ralentissement de la dégradation du revêtement dans le milieu corrosif (diminution de la R_p et du module à BF en fonction du temps). En effet, on note une diminution du module à BF pour ce revêtement de $4 \times 10^7 \Omega.\text{cm}^2$ après 1h à $\sim 8 \times 10^5 \Omega.\text{cm}^2$ après 312h, c'est-à-dire deux fois plus lentement en comparaison avec le revêtement MB-101 sans ajout d' HNO_3 et séché sous pression atmosphérique.
7. La nature du catalyseur acide utilisé est également importante. En comparaison avec les autres catalyseurs acides (HNO_3 , HCl et H_2SO_4) étudiés, les mesures électrochimiques ont montré que la résistance R_p et le module à BF diminuent plus lentement pour le revêtement avec l'ajout d' H_3PO_4 (la diminution du module global pour ce revêtement est de $\sim 2 \times 10^7 \Omega.\text{cm}^2$ après 1h à $\sim 5 \times 10^6 \Omega.\text{cm}^2$ après 360h). Cette amélioration est due au fait qu'avec l'ajout d' H_3PO_4 , un réseau plus dense est obtenu avec la formation de plus de liaison Si-O-P permettant de ralentir la diffusion des anions Cl^- corrosifs à travers le film.

Afin d'optimiser l'adhérence du revêtement sol-gel hybride développé, l'utilisation d'un procédé de prétraitement de la surface de l'acier par phosphatation a été effectuée. Les analyses XPS ont révélé la formation d'une couche de phosphate de fer sur la surface des aciers phosphatés

et que la teneur en phosphore est d'autant plus grande que la température est élevée. La MEB a mis en évidence la formation de cristaux de phosphate de fer sur la surface des aciers après les phosphatations cristallines. Dans le cas de l'acier traité par la phosphatation amorphe, une surface rugueuse et exempte de particules a été observée. Les tests d'adhérence ont montré, dans le cas des phosphatations cristallines, que le revêtement présente beaucoup moins d'écaillage et un niveau d'adhérence plus élevé (niveau 4B) en comparaison avec la phosphatation amorphe. Cette amélioration est liée à la présence des cristaux de phosphate de fer. Cependant, les mesures électrochimiques des échantillons phosphatés n'ont montré aucune amélioration significative des propriétés anticorrosion.

L'ajout de nanoparticules Fe_3O_4 dans le sol hybride a ensuite été envisagé. Différentes concentrations massiques de Fe_3O_4 (0,2 ; 0,5 ; 1 ; 2 ; 5 ; 10%) ont été incorporées dans le sol. Les tests d'adhérence ont montré que l'addition de 1 ou 2% en masse de Fe_3O_4 permet d'améliorer l'adhérence du revêtement (on passe du niveau 2B à 4B). Pour les concentrations plus élevées de Fe_3O_4 , le revêtement devient cassant et présente autant d'écaillage que le revêtement sans ajout de Fe_3O_4 . L'amélioration de l'adhérence par l'ajout de nanoparticules de Fe_3O_4 dans la matrice peut être attribuée à la formation des fortes liaisons Fe-O-Si à l'interface revêtement/particules permettant de renforcer le réseau hybride. La formation de ces liaisons a été confirmée par les analyses FTIR. Par ailleurs, les spectres FTIR ont également montré une diminution de la réticulation du réseau organique (polymérisation des groupements méthacrylate) pour des concentrations plus importantes de Fe_3O_4 . Cette diminution explique la dégradation plus rapide dans NaCl 3% du revêtement contenant 2% Fe_3O_4 par rapport à celui contenant 1% Fe_3O_4 . En comparaison avec le revêtement sans ajout de Fe_3O_4 , les mesures électrochimiques ont montré que l'ajout de 1% de Fe_3O_4 permet d'obtenir un revêtement un peu plus résistant en fonction du temps immersion dans NaCl 3%.

L'incorporation d'un inhibiteur de corrosion $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ dans le réseau hybride a également été effectuée à différentes concentrations massiques dans le sol (0 ; 0,29 ; 0,58 ; 1,11 et 2.23%). L'observation en microscopie optique a montré que la concentration de cérium III dans le sol ne doit pas dépasser 0,58% pour obtenir un revêtement exempt de fissures. Les résultats obtenus par SIE ont permis de confirmer l'effet bénéfique de l'ajout du cérium III dans le revêtement. Dans le cas des revêtements contenant 0,58% en masse de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, la résistance des pores et le module à BF ont augmenté en fonction du temps d'immersion.

Finalement, l'addition conjointe de nanoparticules d'oxyde de fer Fe_3O_4 (1%) et de nitrate de cérium $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ (0,58%) a été également étudiée. Ce revêtement présente à la fois une bonne adhérence de niveau 4B (effet de l'incorporation de Fe_3O_4) et de très bonnes propriétés anticorrosion après une longue durée d'immersion dans NaCl 3% (effet du cérium III). En effet, la résistance des pores et le module d'impédance à BF conservent des valeurs très élevées après de très longues durées d'immersion dans NaCl 3% (la valeur du module à BF pour ce revêtement est de $10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ après 1248h d'immersion).

En résumé, l'ensemble des travaux réalisés durant cette thèse nous a permis d'obtenir des résultats prometteurs, notamment pour le revêtement hybride contenant 1% en masse de Fe_3O_4 et 0,58% en masse de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ pour lequel les propriétés anticorrosion sont les plus stables en fonction du temps.

En perspective à ce travail, plusieurs directions peuvent être envisagées pour la poursuite et l'approfondissement de cette étude :

- Il serait intéressant d'effectuer une étude plus approfondie de l'influence de la nature du catalyseur acide sur la microstructure du film sol-gel. En effet, les mesures par spectroscopie d'impédance électrochimique nous ont permis de conclure que le revêtement préparé à partir du sol catalysé par l'acide phosphorique possède les propriétés anticorrosion les plus stables au cours du temps. Des analyses microstructurales complémentaires (RMN, IRTF et XPS) permettraient d'expliquer ce résultat.
- Des analyses microstructurales approfondies par RMN du réseau organique et inorganique en présence de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ expliqueront l'influence de cet agent au niveau des réactions de condensation et de polymérisation. De plus, une étude par XPS des revêtements contenant $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ avant et après immersion dans NaCl 3% peut également être envisagée pour mieux comprendre le mécanisme d'inhibition de la corrosion par le cérium III.
- Il a été mis en évidence que l'incorporation de nanoparticules de Fe_3O_4 permet de diminuer l'écaillage du revêtement lors du test cross-cut. Une étude complémentaire utilisant le test d'arrachement sur les revêtements avec et sans ajout de nanoparticules serait indispensable pour démontrer si la réduction de l'écaillage est due au renforcement des liaisons à l'interface revêtement/substrat et/ou au sein du revêtement.

- Il serait également utile d'envisager un autre procédé de traitement thermique tel que le séchage par rayonnement infrarouge (IR). Etant donnée la transparence du film humide, cette méthode permettrait aux rayonnements IR incidents de traverser le film, ainsi le séchage se ferait grâce aux rayonnements émis par réflexion sur la surface de l'acier et par la diffusion de la chaleur provenant du substrat. Par conséquent, le séchage du film aurait lieu à partir de l'interface substrat/revêtement vers la périphérie, ce qui favoriserait la libération rapide des solvants et permettrait de réduire la porosité du film.
- Finalement, l'ajout d'agents de réticulation organiques (méthyle méthacrylate, hydroxyle méthacrylate,..) visant à diminuer la porosité et à augmenter l'hydrophobie du film et le prétraitement de la surface de l'acier par des agents de couplages de type silanes pour renforcer l'adhérence entre le revêtement hybride et le substrat pourraient également être envisagés.

Liste de communications et publications

Communications :

- **T.T.Phan, C.Jama**, *Sol-gel phospho-silicate-methacrylate hybrid coatings for corrosion protection of carbon steel*, EUROCORR 2013, the European Corrosion Congress, Estoril, Portugal, Septembre 2013.
- **T.T.Phan, C.Jama**, *Développement de revêtements innovants pour la protection d'un acier au carbone contre la corrosion*, JNOEJC 2013, Journées Nord-Ouest Européennes des Jeunes Chercheurs, Le Havre, France, Juin 2013.
- **T.T.Phan, C.Jama**, *Elaboration of silica hybrid coatings for corrosion protection of carbon steel: electrochemical study*, EUROCOR 2014, the European Corrosion Congress, Pise, Italie, Septembre 2014.
- **T.T.Phan, C.Jama**, *Elaboration et caractérisation de revêtements sol-gel hybrides à base de phosphosilicate-méthacrylate pour l'application anticorrosion sur l'acier au carbone*, Journée des doctorants UGÉPE, Union du Génie des Procédés et de l'Energétique en Nord Pas-de-Calais, Mons, Belgique, Octobre 2014.
- **T.T.Phan, C.Jama, F.Bentiss**, *Adhesion and anticorrosion properties enhancement of a thick hybrid sol-gel coating on carbon steel*, EMCR 2015, 11th International Symposium on Electrochemical Methods in Corrosion Research, Troia, Portugal, May 2015.

Publications :

- **T.T.Phan, F.Bentiss, C.Jama**, Effect of sol-gel process parameters on anticorrosion performance of phosphosilicate hybrid coating, *Surface and Coating Technology*, **Soumis**.
- **T.T.Phan, F.Bentiss, C.Jama**, Structural and anticorrosion performance characterization of phosphosilicate sol-gel coatings prepared from 3-(trimethoxysilyl)propyl methacrylate and bis-[2-(methacryloyloxy)ethyl] phosphate, *Progress in Organic Coatings*, **Accepté**, DOI: 10.1016/j.porgcoat.2015.08.011.

Auteur : **Thi Trang PHAN**

Titre : Elaboration et caractérisation électrochimique de revêtements sol-gel hybrides pour la protection d'un acier au carbone contre la corrosion.

Directeur de thèse : Charafeddine JAMA

Résumé :

Le travail de thèse s'inscrit dans le cadre du projet FUI INNOVAXLES en collaboration avec la société MG-VALDUNES. L'objectif du projet consiste à élaborer une protection efficace de l'acier par revêtement contre la corrosion pour prolonger la durée de vie de nouveaux essieux-axes ferroviaires. Dans ce contexte, un procédé permettant d'obtenir, à partir du 3-triméthoxysilyl propyl méthacrylate (MEMO) et du bis-[2-(méthacryloyloxy) éthyle] phosphate (BMEP), un revêtement sol-gel hybride performant pour la protection contre la corrosion a été développé. Dans un premier temps, l'optimisation de plusieurs paramètres expérimentaux tels que le temps d'hydrolyse, la température et la durée de séchage, la dilution du sol dans l'éthanol, le rapport molaire entre les deux précurseurs, le mode de séchage et la nature du catalyseur acide a été réalisée afin d'obtenir les meilleures propriétés anticorrosion du revêtement. La microstructure, l'adhérence ainsi que les propriétés anticorrosion des revêtements hybrides sont caractérisées en associant différentes méthodes (FTIR, RMN solide, XPS, MEB, suivi du potentiel libre, SIE,...). La deuxième partie de l'étude concerne la mise en œuvre de procédés de prétraitements de la surface de l'acier par phosphatation, l'incorporation de nanoparticules d'oxyde de fer Fe_3O_4 ainsi que d'un inhibiteur de corrosion $Ce(NO_3)_3$ dans le sol hybride pour améliorer l'adhérence et la résistance à la corrosion. Un revêtement optimisé a été ainsi élaboré présentant une bonne adhérence et des propriétés anticorrosion très stables en fonctions du temps avec un module d'impédance à basse fréquence (à 0,01 Hz) très élevé ($10^7 \Omega.cm^2$ après 1248h d'immersion dans NaCl 3%).

Mots clés : Revêtement sol-gel, matériaux hybrides, phosphosilicate, corrosion, propriétés électrochimiques.

Author: Thi Trang PHAN

Title: Elaboration and electrochemical characterization of sol-gel hybrid coatings on carbon steel for corrosion protection.

Supervisor: Charafeddine JAMA

Abstract:

This thesis is realized within the framework of the FUI project INNOVAXLES in collaboration with MG-VALDUNES company. The objective of the project consists in developing efficient coatings for corrosion protection of new railway axles to extend their lifetime. In this context, a sol-gel process allowing to obtain hybrid coatings from 3-trimethoxysilyl propyl methacrylate (MEMO) and bis-[2-(methacryloyloxy) ethyle] phosphate (BMEP) on carbon steel with high resistance to corrosion is developed. At first, the optimization of several experimental parameters such as hydrolysis time, drying temperature, drying duration, sol dilution in ethanol, molar ratio between precursors, drying conditions and acid catalysts nature is realized in order to obtain a coating showing the best anticorrosion properties. The effect of these parameters on the microstructure and anticorrosion performance of the hybrid sol-gel coating is investigated using different characterization methods (FTIR, solid NMR, XPS, SEM, open circuit potential evolution, EIS,...). The second part of the study concerns the development of surface pretreatment processes of the steel by phosphatation, the incorporation of nanoparticles of iron oxide Fe_3O_4 as well as $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ as an inhibitor of corrosion in the hybrid sol in order to improve the adhesion and the corrosion resistance performance. An optimized coating presenting good adhesion and very stable anticorrosion properties during immersion in 3wt% NaCl and showing a high value of impedance modulus at low frequency ($10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ after 1248h of immersion) is obtained.

Key words: sol-gel coating, hybrid materials, phosphosilicate, corrosion, electrochemical properties.