

50376
1990
257

N° d'ordre : 499

50376
1990
257

THESE

présentée à

**L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES
DE LILLE FLANDRES - ARTOIS**

pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Spécialité : Spectrochimie

par

Agnès MAYOT

Ingénieur E.N.S.C.L.



**FORMATION A TEMPERATURE AMBIANTE, CARACTERISATION
ET APPLICATION A LA PROTECTION ANTICORROSION DE
REVETEMENTS ADHERENTS DE SILICE AMORPHE
SUR SUBSTRATS FERREUX**

Soutenu le 14 février 1990 devant la Commission d'Examen

MM.	M. DELHAYE	Président
	J. SCHULTZ	Rapporteur
	J.M. LEROY	Rapporteur
	D. BRUNEAU	Examineur
	D. LALART	Examineur
	P. DHAMELINCOURT	Examineur

SCD LILLE 1



D 030 318258 1

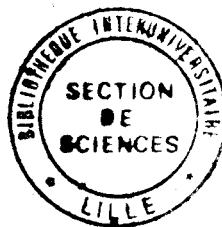
50376
1990
257

50376
1990
257

A MES PARENTS,

A MON FRERE,

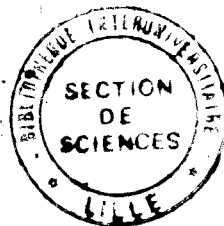
En témoignage de toute mon affection.



A MON "GRAND MAITRE",

"Jeunes hommes avides, croyez moi. Il n'existe que deux manières de gagner la partie : jouer cœur ou tricher. Tricher est difficile; un tricheur pris est battu. Jouer cœur est simple. Il faut en avoir, voilà tout. Vous vous croyez sans cœur. Vous regardez mal vos cartes."

Jean COCTEAU.



Ce travail a été effectué simultanément dans le Laboratoire de Spectrochimie Infra-Rouge et Raman (L.P. 2641) de l'Université des Sciences et Techniques de Lille et dans le Laboratoire de Physicochimie des Solides de l'E.N.S.C.L.. Qu'il me soit permis de remercier Monsieur J. CORSET, Directeur de Recherches au C.N.R.S. et Monsieur le Professeur J.M. LEROY, directeurs respectifs de ces laboratoires, pour m'avoir accueillie d'une part et pour l'intérêt soutenu qu'ils ont toujours manifesté à l'égard de ce travail d'autre part.

La réalisation de ce travail est le résultat d'une étroite collaboration avec la société NORSOLOR du groupe ORKEM. Je remercie chaleureusement Monsieur D. LALART, responsable du groupe Caractérisation des Matériaux dans cette société, de m'avoir donné l'occasion de prendre une part active dans cette collaboration et je lui exprime ma profonde reconnaissance pour cette marque de confiance et aussi pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Ce travail n'aurait pu être mené à terme si je n'avais bénéficié de l'encadrement scientifique de Monsieur P. DHAMELINCOURT, Professeur à l'U.S.T.L.F.A., qui l'a dirigé et de Monsieur D. LE MAGUER, Ingénieur de Recherches à l'E.N.S.C.L.. Je tiens à leur exprimer ici toute ma gratitude non seulement pour m'avoir proposé un sujet de recherche original et passionnant, mais aussi pour m'avoir initiée à la Recherche dans des conditions exceptionnelles et surtout pour avoir continuellement suivi ce travail.

Mes plus vifs remerciements vont à Monsieur M. DELHAYE, Directeur d'Institut au C.N.R.S., pour le grand honneur qu'il me fait en acceptant de présider ce jury.

Monsieur J. SCHULTZ, Professeur à l'Université de Mulhouse, a bien voulu juger ce travail. Je n'osais espérer un tel honneur et je l'en remercie.

Je ne peux que réitérer mes plus vifs remerciements à Monsieur J.M. LEROY, Professeur à l'E.N.S.C.L., pour avoir également accepté de juger ce travail.

Je tiens tout particulièrement à remercier Monsieur D. BRUNEAU, Responsable du secteur peintures dans le groupe ORKEM, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant d'examiner ce travail.

Je prie Messieurs ECUYER, Ingénieur-Docteur de la société COFIDEP, et RAVINET, Directeur technique de la société FREITAG, qui m'ont toujours fait bénéficier de leur aide et de leurs précieux conseils, de trouver ici l'expression de mes sincères et respectueux remerciements.

Je remercie Monsieur M. TRAISNEL, Maître de Conférences à l'I.U.T. de Chimie de Lille, qui m'a initiée notamment aux techniques d'impédancemétrie, pour l'expérience et les conseils dont il m'a fait bénéficier.

Je remercie également Monsieur L. GENGEMBRE, Ingénieur de Recherches au C.N.R.S., pour sa contribution à l'étude E.S.C.A..

J'associe à ces remerciements mes camarades des deux laboratoires et notamment Messieurs M. LE BRAS et R. DELOBEL pour leurs encouragements.

Enfin, je ne saurais oublier l'ensemble du personnel technique de l'E.N.S.C.L. et particulièrement Messieurs O. DRUON et R. MOREAU, qui m'a apporté une aide appréciable dans la réalisation de ce travail.

SOMMAIRE

SOMMAIRE

	Pages
<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>CHAPITRE I :</u> La chimie des Alkyl-silicates. Cas particulier du polysilicate d'éthyle.....	3
<u>CHAPITRE II :</u> Caractérisation du revêtement silicaté sur support ferreux grenailé.....	8
<u>CHAPITRE III :</u> Approche macroscopique de la formation d'un revêtement de silice amorphe sur support ferreux.....	21
<u>CHAPITRE IV :</u> Non adhésion et faible cohésion des revêtements : hypothèses concernant leurs origines.....	23
<u>CHAPITRE V :</u> La phosphatation du support : but et intérêts.....	37
<u>CHAPITRE VI :</u> Etude du revêtement de polysilicate d'éthyle sur des supports phosphatés de façon différente.....	43
<u>CHAPITRE VII :</u> Evolution en fonction de la température des revêtements silicatés formés sur support ferreux traité par phosphatation amorphe.....	57
<u>CHAPITRE VIII :</u> Adhésion du revêtement silicaté sur support traité par phosphatation amorphe. Etude de l'interface "subjectile-polymère".....	68

CHAPITRE IX :

Etude de revêtements chargés à la poussière de zinc. Application à la protection contre la corrosion des tôles ferreuses.....	78
<u>DISCUSSION</u>	93
<u>CONCLUSION</u>	96
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	98
<u>ANNEXES</u>	100

INTRODUCTION

INTRODUCTION

La protection des métaux contre la corrosion est un problème important et de plus en plus d'actualité. Dans le domaine des alliages ferreux ce problème est particulièrement évident, notamment lorsque ces derniers doivent séjourner en milieu agressif. Dans ce cas les peintures primaires riches en Zinc (PRZ) sont couramment utilisées. Celles-ci sont principalement constituées d'un liant organique ou inorganique -monocomposant ou bicomposant- (polystyrol, chlorure de polyvinyle, ester d'époxy, résine de silicone, époxy/polyamide, alkyl-silicate, silicate alcalin...) et de poussière de zinc de granulométrie variable.

Le pouvoir anticorrosion de ce type de peintures est généralement attribué à plusieurs phénomènes: particules de zinc fonctionnant comme anode sacrificielle pour protéger le fer, colmatage par cémentation de la couche supérieure du revêtement (enrobage des particules de zinc par des oxydes, hydroxydes, carbonates ... de zinc). Cependant le choix du liant est particulièrement important car c'est lui qui détermine en grande partie les propriétés ultérieures du système riche en zinc.

C'est la volonté d'une meilleure connaissance de l'interaction d'un certain type de ces peintures primaires riches en zinc (éthyl-silicate/zinc) avec un substrat ferreux qui a été à l'origine de cette étude. Cette peinture possède d'excellentes caractéristiques anticorrosion et les avantages d'un liant à base de silicate d'alkyle sont multiples: bonne résistance aux attaques chimiques, faible sensibilité aux solvants, bonne tenue en température et en milieu marin immergé, conductibilité électrique proche de celle d'une métallisation au zinc...Les alkyl-silicates les plus hydrolysables (donc les plus réactifs) sont les méthyl et éthyl-silicates. Pour des raisons de toxicité les éthyl-silicates sont les plus couramment employés et l'étude présentée concerne uniquement ce dernier composé.

Malgré les avantages présentés précédemment, le domaine d'application des "éthyl-silicate/zinc" est limité en raison principalement de phénomènes de mauvaise adhésion et de faible cohérence du revêtement dus à l'emploi de ce type de liant. Constituées d'un préhydrolysate de polysilicate d'éthyle en solution alcoolique et de poussière de zinc en proportion volumique 40/60 ces peintures s'appliquent exclusivement sur tôles

ferreuses préalablement grenillées ($R_a = 7$ et $R_t = 60$ par exemple). L'épaisseur du revêtement sec oscille entre 35 et 100 micromètres.

Le polysilicate d'éthyle qui est donc le constituant macromoléculaire ne présente aucun caractère filmogène dans les conditions normales d'utilisation en couche mince. Aucune adhésion ne peut être observée si le subjectile ferreux ne présente pas une rugosité superficielle importante et même dans ce cas la cohérence est très faible.

Une meilleure connaissance des phénomènes mis en jeu à l'interface "support ferreux/polymère" et dans l'ensemble du film est donc apparue fondamentale. Ainsi, le but de notre étude a été dans un premier temps une meilleure compréhension des phénomènes responsables des défauts d'adhésion et de cohérence de tels revêtements afin de tenter d'y remédier. Etant donné l'importance du rôle du liant sur la qualité d'une peinture, puisque c'est lui qui assure la cohésion de l'ensemble des constituants, l'adhésion au support, les propriétés mécanique du feuil..., la majeure partie de ce mémoire est consacré à l'étude des interactions "silicate d'éthyle/support ferreux". Les conclusions obtenues nous ont ensuite conduits à proposer un procédé permettant d'améliorer grandement les caractéristiques précédemment citées et aussi d'élargir le domaine d'utilisation des composés étudiés. Enfin, une étude particulière des revêtements chargés à la poussière de zinc est présentée dans un chapitre particulier.

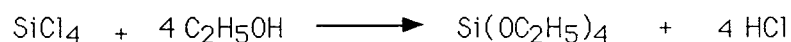
CHAPITRE I

LA CHIMIE DES ALKYL-SILICATES

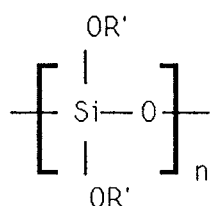
CAS PARTICULIER DU POLYSILICATE D'ETHYLE

1) LES POLYSILICATES D'ALKYLE :

Les tétraalcoxysilanes $\text{Si}(\text{OR})_4$ sont généralement synthétisés par réaction du tétrachlorure de silicium SiCl_4 avec un alcool. Ainsi par exemple, dès 1846, EBELMEN obtint le tétraéthoxysilane encore appelé silicate d'éthyle :



Ce type de réaction permet d'accéder à un nombre important d'esters siliciques obtenus en faisant varier principalement la nature du groupement aliphatique R. La grande sensibilité de ces composés à l'hydrolyse est utilisée industriellement pour la fabrication de silanols dont la condensation permet l'obtention d'espèces inorganiques polymérisées en solution ou gélifiées, de formule très générale



où R' représente soit un atome d'hydrogène soit un groupement alkyle. Il est important de souligner que, si la chimie des alkyl-silicates est basée presque uniquement sur leur grande réactivité vis à vis de l'eau, les produits auxquels ils conduisent sont en fait extrêmement variés et dépendent pour l'essentiel des conditions opératoires imposées lors de leur synthèse. Ainsi la structure chimique des espèces obtenues à partir des silicates d'alkyle est dépendante de nombreux paramètres tels que l'encombrement stérique du groupement alkyle, la nature du milieu solvant, le rapport r des concentrations molaires eau/monomère, la dilution des espèces réactives, la nature du catalyseur, le pH et la température.

Les esters siliciques les plus réactifs donc les plus facilement hydrolysables sont ceux dont le groupement R' correspond aux premiers termes de la série aliphatique i.e. essentiellement les esters méthyliques et éthyliques. Pour des raisons de toxicité évidentes, les seconds sont les plus couramment utilisés {01}.

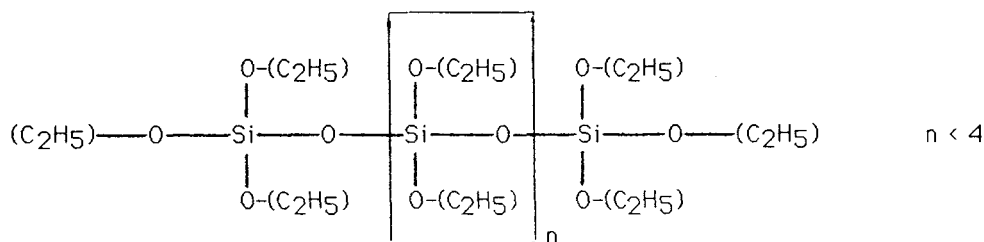
La condensation du silicate d'éthyle est à la base de la production de solutions colloïdales de silice dont les utilisations sont nombreuses dans l'industrie: liants résistant à haute température en mélange avec des charges minérales, agents dispersants ou floculants...La gélification des solutions aqueuses ou organiques de polysilicate d'éthyle dans des conditions de pH et de teneur en eau appropriées conduit à des gels dont la dessiccation permet l'obtention de silices poreuses utilisées comme desséchants ou comme agents épaississants. Les gels traités à haute température sont à l'origine de la production de verres par la technique sol/gel {02}.

Dans le domaine des peintures le polysilicate d'éthyle en solution alcoolique est employé comme liant de produits connus sous l'appellation industrielle de "peintures primaires riches en Zinc" (PRZ). Ces peintures contiennent en volume, à l'état de revêtement sec, environ 40% de polysilicate d'éthyle et 60% de poussière de Zinc métallique. Une telle concentration pigmentaire implique que l'alkyl-silicate joue plus un rôle d'adhésif entre les particules de Zinc et le support que celui d'une matrice solide dans laquelle les particules de pigment sont dispersées. Cette peinture primaire qui s'applique exclusivement sur tôle ferreuse ayant subi préalablement un traitement de surface mécanique par grenailage et dans la limite où l'on n'excède pas une épaisseur de revêtement de 100 µm au delà de laquelle des problèmes de décohésion apparaissent, est destinée à apporter au substrat une protection contre la corrosion électrochimique du Fer, le Zinc jouant le rôle d'anode sacrificielle {03}.

L'hétérogénéité de ce type de peinture et la spécificité du support font que les phénomènes mis en jeu sont complexes et n'ont que peu suscité l'intérêt de recherches approfondies comme l'indiquent les rares références bibliographiques hormis dans le domaine électrochimique. La nature organo-minérale du polysilicate d'éthyle et sa particularité à ne présenter aucun caractère filmogène dans les conditions normales d'utilisation en couche mince méritent donc que l'on tente de mieux comprendre ses transformations au cours du temps par réaction avec l'humidité ambiante.

II) PRESENTATION GENERALE DU POLYSILICATE D'ETHYLE :

Le polysilicate d'éthyle est un polymère de nature organo-minérale qui présente une structure dont la forme générale très schématisée est représentée à la page suivante.



POLYSILICATE D'ETHYLE

Ce préhydrolysat en solution alcoolique est obtenu par hydrolyse acide partielle du tétraéthoxysilane $\text{Si}(\text{OEt})_4$; il est ensuite stabilisé par l'acide chlorhydrique ou phosphorique.

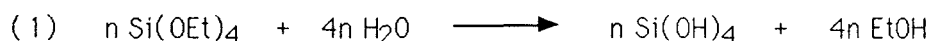
Celui que nous utilisons est un produit industriel qui contient initialement des oligomères du silicate d'éthyle en mélange avec de l'éthanol et de l'éthylglycol (éther monoéthylrique de l'éthylène glycol) ainsi que de l'acide chlorhydrique -ou phosphorique- utilisé comme catalyseur d'hydrolyse (0,1% en poids). La composition pondérale moyenne de la solution en solvants, déterminée par chromatographie en phase gazeuse, est de 34% en éthanol et de 26% en éthylglycol. Le pH de la solution est voisin de 3. La tonométrie a permis de déterminer une masse moléculaire moyenne en nombre de l'ordre de 470 pour le polymère.

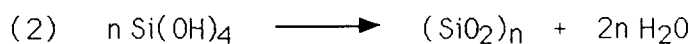
Les silicates d'alkyle en solution ont fait l'objet de nombreux travaux mais en vue d'un traitement thermique ultérieur, soit de dessiccation, soit à haute température pour la fabrication de verres ou de fibres ne présentant pas de défauts dûs au retrait lors de la transition sol-gel puis gel-verre [04]. Or il apparaît que les propriétés finales sont très différentes selon les caractéristiques dimensionnelles des produits i.e. selon qu'ils se présentent sous la forme de gels ou de films. Il est alors raisonnable de penser que les mécanismes de réticulation des polysilicates d'éthyle en solution sont très différents de ceux conduisant à la formation de revêtements minces.

Toutefois, l'ensemble des réactions chimiques de base reste identique à température ambiante et peut être résumé schématiquement comme suit :

a) Réaction théorique :

En présence d'une quantité d'eau stoechiométrique, le silicate d'éthyle s'hydrolyse et se condense de manière à former un réseau de silice pure selon les réactions (1) et (2) suivantes

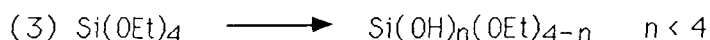




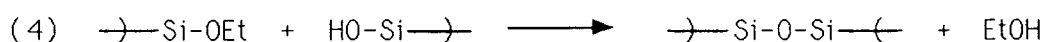
b) Réaction en milieu éthanolique :

Dans le cas où la quantité d'eau n'est pas stoechiométrique par rapport au tétraéthoxysilane, il y a une réaction d'hydrolyse partielle suivie d'une condensation. Les équations (1) et (2) deviennent alors:

b1) Hydrolyse acide partielle :

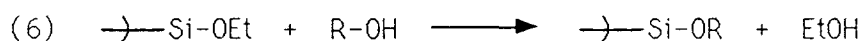


b2) Condensation :



c) Réaction en milieu alcoolique autre que éthanolique :

Lorsque le milieu réactionnel contient un solvant alcoolique autre que éthanolique, une réaction d'échange de radicaux entre l'éthoxysilane et le solvant R-OH apparait. Cette réaction connue sous le nom de transestérification se trouve plus ou moins favorisée selon l'encombrement stérique du groupement R.



Cet échange de radicaux est important dans le cas où le solvant est un alcool primaire: 45,9% d'échange pour l'éthylglycol; il est nul quand il s'agit d'un alcool tertiaire {05}.

D'après ce schéma réactionnel, on constate qu'il existe un échange permanent de molécules entre le revêtement et le milieu ambiant, il y a absorption d'humidité atmosphérique par hydrolyse (3) ainsi qu'un dégagement d'eau et d'éthanol par condensation (4-5). Il est à noter que ce schéma très simplifié ne tient pas compte de réactions plus complexes comme par exemple les cyclisations.

Au niveau macroscopique ces réactions conduisent à la formation d'une structure de gels très variable, difficile à maîtriser sans une meilleure compréhension des mécanismes mis en jeu. Ainsi selon la nature du catalyseur utilisé, le pH et le rapport molaire eau/monomère...trois types principaux de structures ont été différenciés {06}. La spectrométrie de rayons X aux petits angles et la microscopie électronique à

transmission ont montré que l'on pouvait distinguer soit un réseau polymérique compact, soit de la silice colloïdale, soit des agrégats ou "clusters".

Ceci montre combien la compréhension du mécanisme de formation d'un revêtement de silice à partir d'un préhydrolysat d'éthyl-silicate s'avère difficile, d'autant plus que compte tenu de la singularité du polysilicate d'éthyle, les techniques classiques d'étude des polymères (spectrophotométrie I.R., calorimétrie différentielle, analyse thermomécanique...) n'ont pas permis d'apporter de résultats significatifs quant à la compréhension des mécanismes mis en jeu ou de différencier les nombreux phénomènes apparaissant dans les conditions expérimentales qui nous sont imposées.

Les analyses faites dans ce domaine sont nombreuses {07} et seules celles faisant appel à la chromatographie en phase vapeur, à la dynamométrie et aux mesures en champ micro-onde ont permis de mieux cerner l'évolution au cours du temps d'un revêtement obtenu à partir de silicate d'éthyle. Trois phases principales apparaissent :

- Phase I : $0 < t \text{ (mn)} < 80$

Phase d'évaporation des solvants contenus initialement dans le préhydrolysat d'éthyl-silicate (éthanol et éthylglycol), l'éthanol s'étant évaporé totalement durant les dix premières minutes.

- Phase II : $80 < t \text{ (mn)} < 270$

Phase d'hydrolyse des groupements éthoxy et de leur évaporation sous forme d'éthanol.

- Phase III : $t \text{ (mn)} > 270$

Phase de densification du revêtement par condensation interne entre groupes éthoxy et silanols ou entre groupes silanols avec libération d'une molécule d'eau qui réagit à son tour avec un groupe éthoxy non encore hydrolysé.

CHAPITRE II

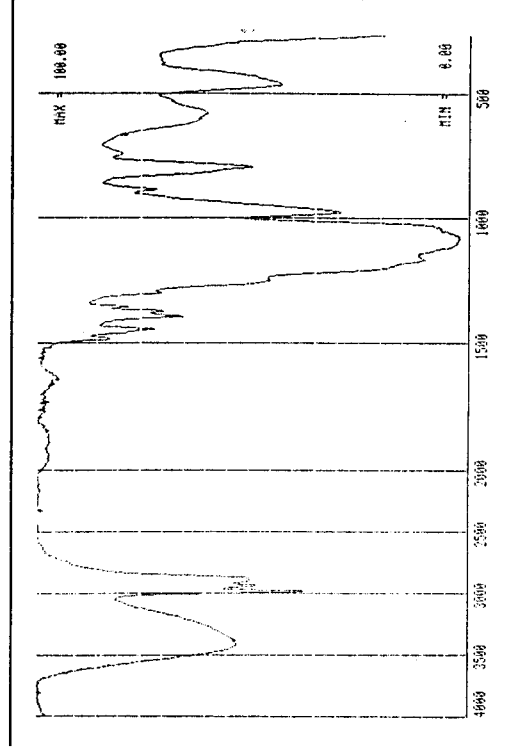
CARACTERISATION DU REVETEMENT SILICATE SUR SUPPORT FERREUX GRENAILLE

1) ETUDE PHYSICOCHIMIQUE DU REVETEMENT SEC : MISE EN EVIDENCE DE LA FORMATION DE SILICE AMORPHE

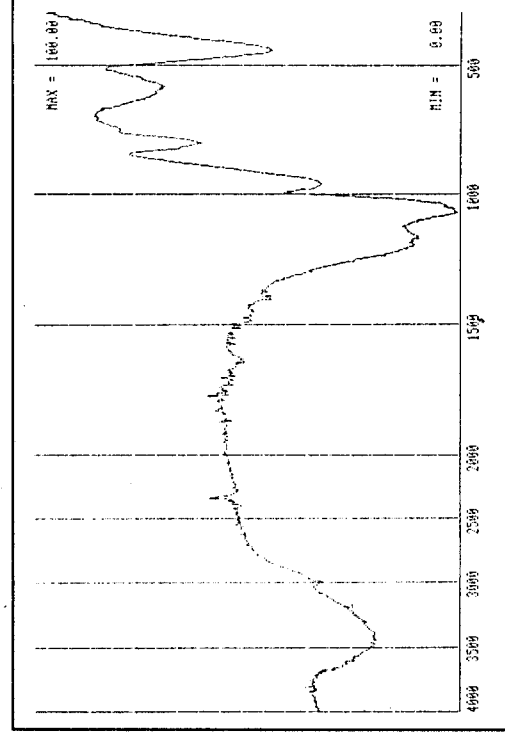
Si sur un subjectile ferreux poli l'on essaie de former un film mince de silice amorphe à partir d'un préhydrolysate d'éthyl-silicate on obtient après polymérisation de ce dernier un dépôt discontinu de petites écailles qui s'éliminent très facilement de leur support. Cette particularité constitue un des principaux obstacles rencontrés au cours de notre travail puisque les dimensions insuffisantes des échantillons obtenus (écailles de 1 mm^2 à quelques cm^2 selon l'épaisseur) ne nous ont pas permis d'utiliser les techniques classiques d'étude des polymères. Ainsi, seules quelques techniques physicochimiques d'analyse moyenne qui ne nécessitent pas une dimension d'échantillon bien spécifique nous ont fourni quelques résultats intéressants.

Les résultats que nous présentons ici concernent des écailles de polysilicate d'éthyle polymérisé sur support ferreux poli et "vieillies" six mois en milieu atmosphérique normal. Il s'est avéré que ceux-ci sont très proches de ceux que nous avons obtenus dans le cas d'un revêtement adhérent formé dans les mêmes conditions sur un subjectile ferreux préalablement grenailé

La spectrophotométrie I.R. nous a permis de conclure que nous étions bien en présence de silice amorphe plus ou moins hydroxylée selon l'âge de l'échantillon. Les deux spectres ci-après, en accord avec ceux de la littérature, mettent bien en évidence les différences qui existent entre le préhydrolysate d'éthyl-silicate initial {08-09} et le produit obtenu après hydrolyse et polycondensation de celui-ci. Il y a disparition des bandes d'absorption caractéristiques des solvants (domaines spectraux $2800-3000 \text{ cm}^{-1}$ et $1300-1500 \text{ cm}^{-1}$ bande à 885 cm^{-1}) et évolution du spectre vers celui d'un réseau de silice amorphe partiellement hydroxylée (3420 cm^{-1} ; 1630 cm^{-1} ; 980 cm^{-1}) et dans lequel on trouve encore des traces de groupements alcoxy (1160 cm^{-1}).



PREHYDROLYSAT D'ETHYL-SILICATE

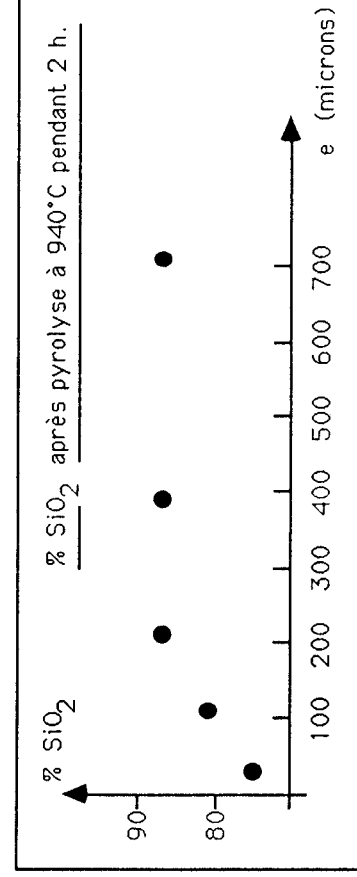


POLYSILICATE D'ETHYLE POLYMERISE SUR FER

On peut également remarquer une modification du profil de la bande vers 1100 cm^{-1} due à la réaction de polycondensation du préhydrolysat (remplacement de Si-O-C₂H₅ par Si-O-Si).

La diffraction X confirme que nous sommes bien en présence de composés amorphes et une étude menée en E.S.C.A. a montré que les énergies de liaison des niveaux Si_{2p} et O_{1s} sont respectivement égales à 103,8 eV et 533,9 eV et correspondent à celles observées avec SiO₂. Cette étude en E.S.C.A. a de plus mis en évidence la présence de Fer de type Fe³⁺ (énergie de liaison de Fe_{2p_{3/2}} égale à 711,3 eV) à l'intérieur des écailles.

Par ailleurs, la pyrolyse à 940 °C d'échantillons polymérisés et libérés des solvants résiduels par un traitement thermique à 200 °C pendant deux heures indique que la teneur en SiO₂ varie entre 75% et 88% lorsque l'épaisseur des échantillons passe de 20 à 200 μm puis se stabilise à cette valeur (Cf. courbe ci-dessous) {07}.



De plus il apparaît que les écailles de silice sont très peu poreuses. En effet des mesures effectuées par la méthode B.E.T. ainsi que par thermoporosimétrie dans l'eau

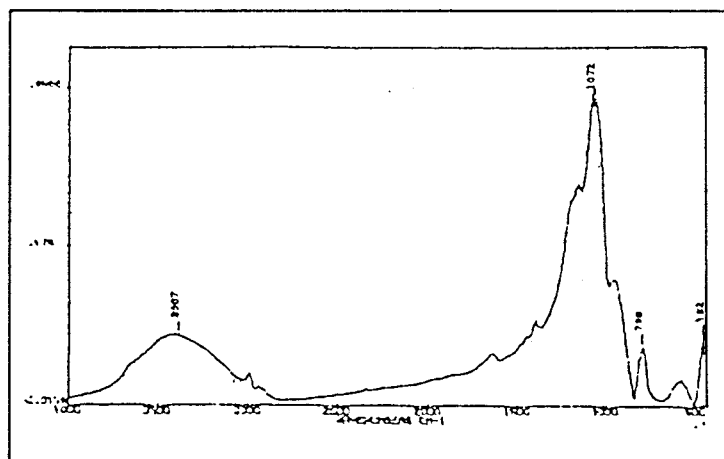
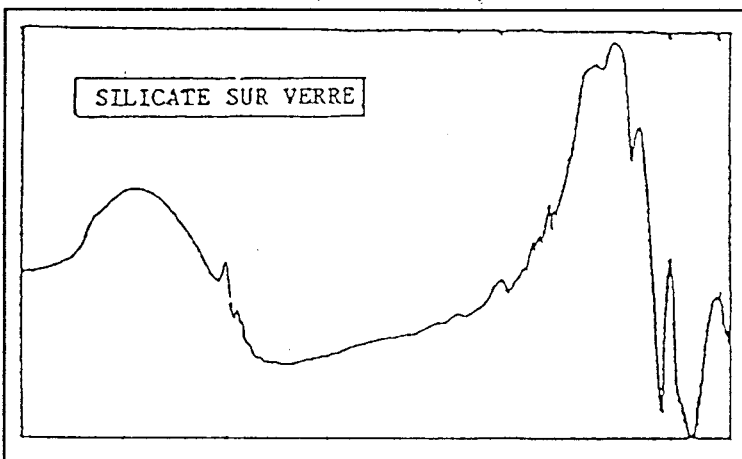
nous ont permis d'évaluer une surface spécifique voisine de $1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et un diamètre de pores inférieur à 2 nm.

A l'issue de cette étude, il apparaît donc que les écailles obtenues par polymérisation du préhydrolysate de silicate d'éthyle sur support ferreux sont bien constituées de silice amorphe plus ou moins hydroxylée.

La présence de fer sous forme Fe^{3+} détecté par E.S.C.A. semble cependant surprenante car elle ne modifie en rien la formation d'un réseau de silice. Elle prouve en outre qu'il y a une dissolution superficielle du substrat ferreux lorsque ce dernier est en contact avec le préhydrolysate d'éthyl-silicate (milieu alcoolique acide). Dès lors, il nous est apparu intéressant d'étudier plus précisément l'incidence de cette dissolution du Fer du substrat sur la cinétique et le degré de réticulation du polymère afin de savoir si le grenailage qui, en augmentant la réactivité du support (substrat libéré de la plupart de ses oxydes et création de dislocations cristallines) ne serait pas ainsi responsable de l'adhésion ultérieure du revêtement de silice amorphe.

Pour cela nous avons comparé les spectres I.R. de dépôts d'éthyl-silicate polymérisés sur fer et sur support neutre (verre), ces échantillons ayant "vieilli" dans les mêmes conditions. Il est alors remarquable de constater que l'intensité des pics relatifs aux solvants et aux groupements éthyle résiduels (marqueurs du degré de polycondensation) est toujours plus grande lors d'une polymérisation sur verre que sur fer, ce qui nous a mené à penser à une nette influence du support ferreux sur la polycondensation du silicate d'éthyle.

N.B. : les spectres I.R. ci-dessous sont donnés en absorbance



POLYSILICATE POLYMERISE SUR VERRE

POLYSILICATE POLYMERISE SUR SUPPORT FERREUX

Finalement en règle générale, ces techniques usuelles d'analyse moyenne n'ont fourni que peu d'informations originales, la plus importante étant celle apportée par la spectrophotométrie I.R. qui a mis en évidence un rôle plus que probable du support ferreux sur les mécanismes de formation du revêtement de silice amorphe.

Une meilleure connaissance des phénomènes mis en jeu à l'interface "support ferreux/polymère" s'avère donc fondamentale, ce qui nous a conduit à utiliser des techniques d'analyse plus adaptées à l'étude des interfaces et des revêtements minces telles que les microsondes électronique et moléculaire à effet Raman, l'E.S.C.A., l'analyseur Auger ainsi que la microscopie électronique à transmission (TEM et STEM analytiques).

II) ETUDE DE L'INFLUENCE DU SUPPORT FERREUX GRENAILLE SUR LA RETICULATION DU REVETEMENT D'ETHYL-SILICATE

Les différentes études ont été réalisées sur des revêtements d'épaisseurs différentes polymérisés sur support ferreux grenailé. En effet, le polysilicate d'éthyle ne présentant aucun caractère filmogène dans les conditions normales d'utilisation en couche mince (peu d'adhésion et de cohésion), lorsque le subjectile n'a pas été préalablement grenailé, il n'a pas été possible sauf dans ce cas précis, d'étudier dans son épaisseur le revêtement formé.

Pour éviter l'oxydation superficielle du subjectile ferreux après grenailage, la solution de polysilicate d'éthyle est appliquée immédiatement après le traitement mécanique à l'aide d'un pistolet pneumatique. Un nombre défini de pulvérisations successives permet de régler approximativement l'épaisseur du revêtement sec entre 50 et 100 μm . Le "séchage" des revêtements s'effectue dans une enceinte fermée à humidité relative (H.R.) contrôlée par une solution saline saturée. Des solutions de nitrate de magnésium hexahydraté et de chlorure d'ammonium permettent d'obtenir à 25°C des pourcentages d'humidité relative respectivement voisins de 52% et 80%. Les différents échantillons étudiés sont dès à présent répertoriés comme suit :

- Echantillon A : Revêtement sec forte épaisseur (100 μm)
Hydrolysé et condensé sous 50% H.R.
- Echantillon B : Revêtement sec forte épaisseur (100 μm)
Hydrolysé et condensé sous 80% H.R.
- Echantillon C : Revêtement sec faible épaisseur (80 μm)
Hydrolysé et condensé sous 50% H.R.

Les résultats obtenus par la spectrophotométrie I.R. (Cf. S I) nous ont incité à analyser au microanalyseur à sonde électronique (M.S.E.) la distribution du fer présent dans l'épaisseur des revêtements. De la même façon et comme nous le démontrons ultérieurement, nous avons essayé d'étudier par microspectrométrie Raman la "nature" du polysilicate formé en fonction de la distance à l'interface (présence de groupements Si-OH libres ou liés, d'oligomères résiduels, de groupements éthoxy...)

II-1) ETUDE AU MICROANALYSEUR A SONDE ELECTRONIQUE :

Les trois échantillons A, B et C ont été analysés en surface et en coupe. Pour l'étude en surface, les échantillons ont été métallisés au carbone (dépôt sous vide d'un film d'environ 25 nm). Pour l'étude en coupe, ils ont été enrobés dans une résine de type araldite de durcissement à froid puis polis au micron (poli "optique") et enfin métallisés au carbone. Toutes les analyses réalisées en "Step Scanning" par pas de 1 μm (sonde focalisée au maximum) ont été effectuées dans les conditions expérimentales suivantes:

- Tension d'accélération : $E_0 = 15 \text{ KV}$
- Intensité absorbée : $i_0 = 30 \text{ nA}$ (Fe pur)
- Temps de comptage : $t = 10 \text{ s.}$ (pic et bruit de fond)

Les raies $K_{\alpha}(\text{Fe})$ et $K_{\alpha}(\text{Si})$ sont analysées en dispersion de longueur d'onde respectivement sur les cristaux analyseurs LIF et TAP. L'instrument utilisé est une microsonde CAMEBAX entièrement automatisée (version micro), fabriquée par la société CAMECA (France).

II-1.1) ANALYSE DU REVETEMENT EN SURFACE :

L'image en électrons secondaires présentée ci-dessous permet de mieux saisir l'aspect incohérent superficiel de ce type de revêtement.

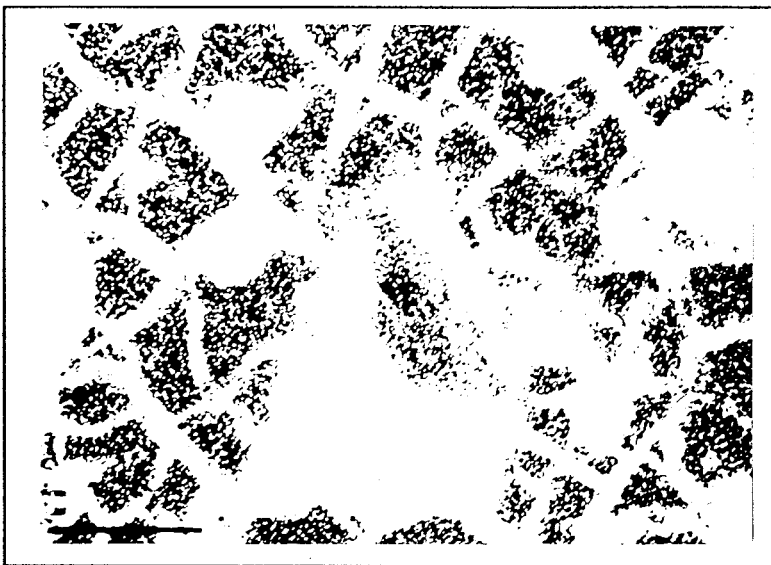
Aspect du Revêtement en Surface



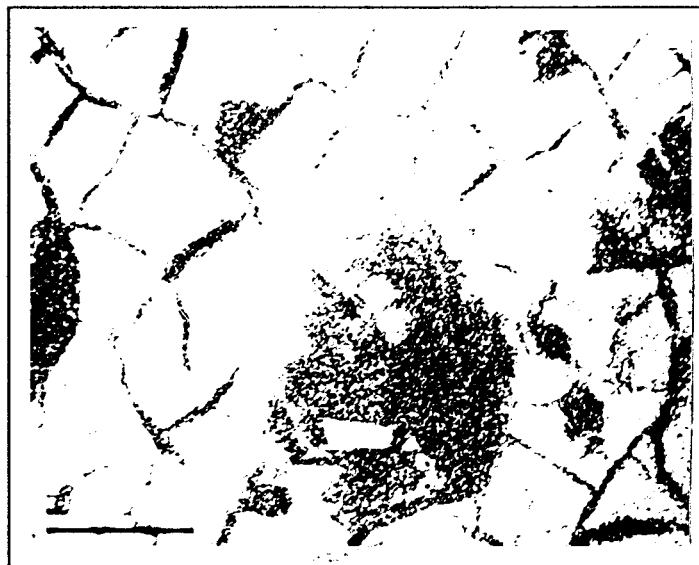
G = 200 Barre = 100 μm

Les images X donnent la distribution topographique des éléments Fe et Si, les plages blanches étant synonymes de la présence de l'élément.

Distribution Topographique de Fe et Si en Surface du Revêtement



Fe



Si

Ces images nous ont permis de constater une répartition quasi homogène du Fer dans les zones à haute teneur en Silicium, ce qui a été confirmé par l'analyse quantitative: elle a indiqué des concentrations massiques en Fe et Si voisines respectivement de 3% et 30%. En outre, sur plusieurs micromètres et ce quelque soit l'échantillon, le rapport des concentrations massiques $m(\text{Si})/m(\text{Fe})$ reste constant et égal à 10.

II-1.2) ANALYSE DU REVETEMENT EN COUPE :

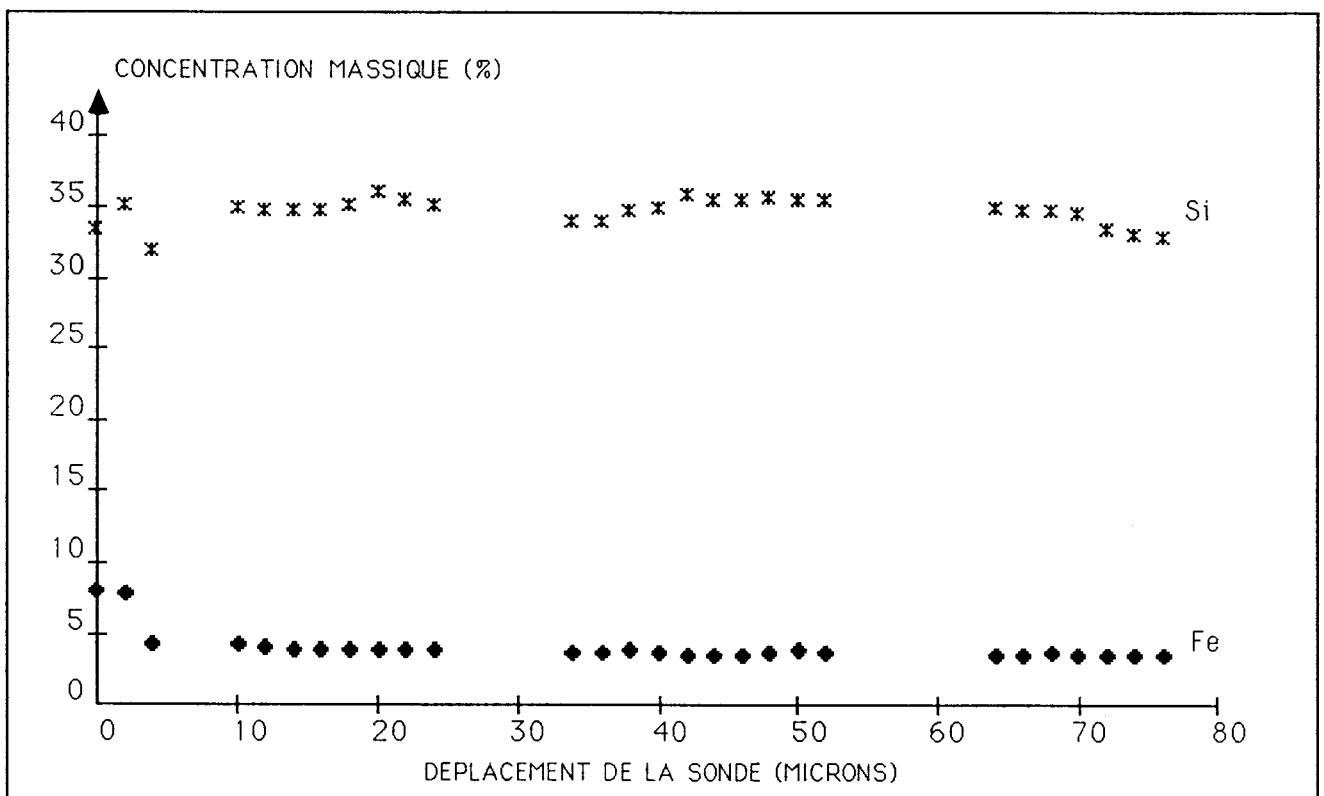
L'étude en coupe résumée sur la planche photo A page 18 indique bien le caractère très peu filmogène du revêtement et l'importance du grenailage qui, par les cavités qu'il crée à la surface du support, favorise un "ancrage mécanique" du polymère. En fait, ce terme "ancrage mécanique" est impropre car il sous-entend adhésion mécanique qui résulte d'un phénomène d'"ancrage du polymère" dans les pores et les aspérités du métal. La théorie mécanique ne suffit pas en elle-même à expliquer cette adhésion et comme nous en discuterons ultérieurement, d'autres facteurs notamment liés à la dissolution superficielle du métal doivent être pris en compte. Ce terme "ancrage mécanique" signifie en résumé que l'absence de rugosité et de porosité superficielles créées par le grenailage est nécessairement synonyme d'absence d'adhésion.

Les analyses des variations des concentrations en Fe et Si détectées dans l'épaisseur du revêtement depuis l'interface "support ferreux/polymère" à la périphérie montrent

que, pour un même échantillon, le rapport des concentrations massiques $m(\text{Si})/m(\text{Fe})$ est constant et voisin de 10 dans l'ensemble du revêtement, même si la teneur en Fer croît légèrement à l'interface et diminue à la périphérie (Cf. graphe ci-après).

Il est apparu que la concentration moyenne en Fe au sein du revêtement est toujours plus importante dans le cas des échantillons épais A et B, la teneur moyenne en Si étant pratiquement la même pour les trois spécimen A, B et C. Ceci révèle donc une dissolution du fer du support et une diffusion de cet élément au sein du revêtement plus importante dans le cas d'un dépôt important de préhydrolysate, ce qui est parfaitement concevable puisque dans un tel cas, le temps d'hydrolyse et de condensation de la totalité de l'éthyl-silicate initial étant plus long, la viscosité du film n'augmente que très lentement et favorise ainsi une dissolution du fer du support plus importante et une migration plus aisée de celui-ci dans l'ensemble du revêtement.

MICROANALYSE PAR SONDE ELECTRONIQUE
ANALYSE QUANTITATIVE EN COUPE DU REVETEMENT A



A la résolution près de l'analyse en M.S.E. ($\pm 1 \mu^3$), Fe et Si apparaissent donc comme distribués de façon relativement homogène dans toute l'épaisseur des revêtements. Il existe donc une interaction très nette entre le support ferreux et le polymère. Des

études antérieures ont montré que la présence de fer sous forme Fe^{3+} modifiait la texture du réseau polymérique final {07} mais les résultats obtenus par I.R. que nous avons présentés précédemment (SI) nous incitent à penser également à l'existence d'une interaction très nette entre le subjectile ferreux et le polymère et, l'étude poursuivie par microspectrométrie Raman nous le confirme.

II-2) ETUDE A LA MICROSONDE MOLECULAIRE A EFFET RAMAN :

L'effet Raman est un phénomène de changement de longueur d'onde qui accompagne la diffusion d'un faisceau lumineux monochromatique par un milieu matériel. Ces écarts de longueur d'onde sont caractéristiques des molécules constituant le milieu diffusant et ne dépendent pas du choix de la radiation excitatrice, ces écarts de longueur d'onde représentant les fréquences de vibration des édifices polyatomiques contenus dans le milieu éclairé. Les applications de l'effet Raman sont donc nombreuses tant dans le domaine de l'analyse chimique que dans celui de la détermination de structures moléculaires ou ioniques.

Comme nous l'avons déjà précisé dans l'introduction de ce paragraphe II la microspectrométrie Raman nous a permis, en fonction de la nature du support et surtout pour un support ferreux en fonction de la distance par rapport à l'interface, de préciser schématiquement comment la réticulation donc la construction de la charpente solide pouvait s'être développée.

Les échantillons, analysés ici uniquement en coupe, sont les mêmes que ceux qui ont été étudiés par M.S.E., la fine couche de carbone ayant été éliminée par un polissage mécanique à la pâte diamantée (1 μ m).

II-2.1) INFLUENCE DE LA NATURE DU SUPPORT SUR L'HYDROLYSE ET LA CONDENSATION DU PREHYDROLYSAT

(se référer aux spectres pages 19A et 19B)

Afin de mettre en évidence l'influence de la nature du support sur la polymérisation de l'éthyl-silicate, nous avons étudié les quantités de groupements éthyle détectables au coeur de revêtements polymérisés durant 3 mois et dans les mêmes conditions sur verre et sur substrat ferreux. Les informations apportées par ces spectres ont confirmé celles obtenues par spectrophotométrie I.R., l'avantage de la spectrométrie Raman étant de fournir des spectres beaucoup plus spécifiques.

Du point de vue spectral, il est clair que la polycondensation de l'éthyl-silicate est plus poussée sur le support ferreux que sur un support neutre tel que le verre. En effet, si l'on considère les raies à 2974, 2929, 2890 et 2874 cm^{-1} correspondant aux modes de vibrations d'élongation symétrique (γ_s) et antisymétrique (γ_a) des groupements CH_3 et CH_2 , les raies à 1482 et 1455 cm^{-1} correspondant à la fois aux déformations asymétrique de CH_3 et de cisaillement de CH_2 et enfin la bande à 1293 cm^{-1} qui est attribuée aux mouvements de balancement et de torsion de CH_2 hors de son plan, toutes ces raies restent beaucoup plus intenses lors d'une polymérisation sur verre.

Ces groupements alkyle ne peuvent pas être attribués à des solvants résiduels mais appartiennent plutôt à des groupes éthoxy n'ayant pas réagi i.e. non hydrolysés, puisque d'une part les raies caractéristiques de l'éthanol ne sont pas décelables, d'autre part la spectrométrie Raman permet de mettre en évidence la présence de groupement du type $\text{Si-O-C}_2\text{H}_5$. En effet, les raies caractéristiques correspondant aux mouvements d'élongation symétrique et de déformation de l'entité Si-O-C sont situées à 1094, 821 et 732 cm^{-1} . La présence de ces mêmes raies sur le spectre d'un revêtement polymérisé sur verre et l'absence d'une bande large asymétrique centrée sur 450 cm^{-1} caractéristique d'un taux de polymérisation élevé (structures silicatées à trois dimensions) prouvent donc qu'il reste encore au sein d'un tel film un grand nombre de groupements éthoxy qui n'ont pas réagi ainsi que des oligomères du silicate d'éthyle qui sont non condensés; ce qui n'est pas le cas de l'échantillon obtenu sur support ferreux. Cette observation prouve donc bien que la dissolution du fer du substrat et sa diffusion dans le préhydrolysat favorisent l'hydrolyse et la condensation de ce dernier.

II-2.2) INFLUENCE DU SUPPORT FERREUX SUR LE MODE DE FORMATION DU REVETEMENT :

(se reporter aux spectres page 20)

Afin de pouvoir juger de l'interaction qui semble exister entre le support ferreux et le polymère, des analyses en coupe ont été effectuées pour chaque échantillon en deux points du revêtement, l'un proche de l'interface "support ferreux/polymère", l'autre à la périphérie du revêtement directement en contact avec le milieu environnant. Les spectres présentés sont ceux résultant de l'étude réalisée sur l'échantillon A, les informations apportées par les spécimens B et C étant identiques.

On constate alors que les bandes caractéristiques des groupements CH_3 et CH_2 n'apparaissent que sur les spectres relatifs aux analyses effectuées à la périphérie du revêtement i.e. loin du substrat ferreux, ces bandes disparaissant totalement lorsque l'on se rapproche de l'interface "support/polymère". Comme nous l'avons précisé précédemment, ces raies sont imputables aux groupements éthoxy non encore

hydrolysés; par conséquent nous pouvons considérer que l'hydrolyse est très avancée mais très certainement incomplète (la sensibilité de détection de l'instrument utilisé lors de ces premières mesures étant moins bonne que celle des microspectromètres plus récents employés ultérieurement) dans les parties du revêtement voisines de l'interface. Ce résultat est particulièrement surprenant puisque l'eau nécessaire à la réaction d'hydrolyse provient nécessairement du milieu environnant et l'on aurait pu s'attendre à un comportement inverse. Il y aurait donc un effet "catalytique" du support sur la réticulation du préhydrolysate de polysilicate d'éthyle, effet limité cependant aux zones les plus proches de l'interface "substrat/polymère".

Finalemment, cette étude par M.S.E. et par spectrométrie Raman a permis de confirmer l'influence de la nature du support et plus particulièrement celle du support ferreux sur la polymérisation du silicate d'éthyle.

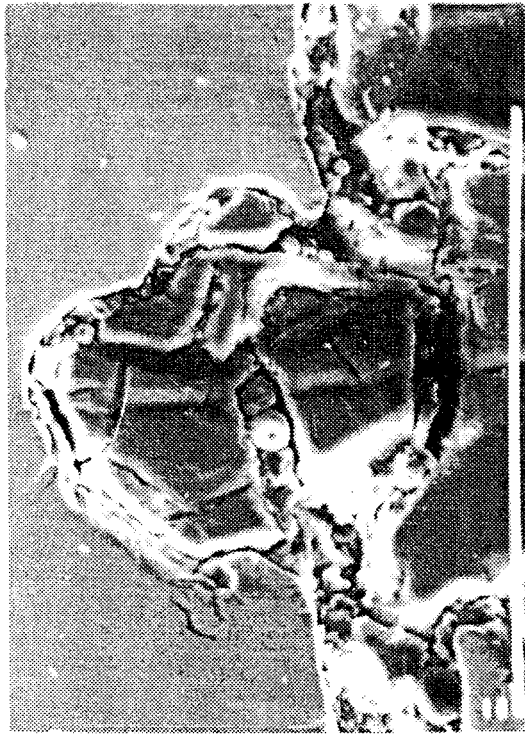
II-3) COMPARAISON AVEC UN SUPPORT FERREUX POLI - CONCLUSION :

Suite aux études précédemment décrites et qui ont permis de bien mettre en évidence l'influence favorable du support ferreux grenillé sur la formation du revêtement de silice amorphe nous avons dosé par M.S.E. le fer présent dans des écailles polymérisées sur support ferreux poli. Malgré les grandes différences qui existent notamment au niveau de la cohésion et de l'adhésion, entre les revêtements de silice amorphe obtenus sur support ferreux poli et grenillé il s'est avéré que les teneurs en fer sont semblables dans les deux cas. Par conséquent, il apparaît que la quantité de fer dissous dans le préhydrolysate n'influe pas sur l'adhésion ultérieure du revêtement; ceci nous a alors amenés à considérer que le grenillage, par les cavités qu'il crée à la surface du support engendre un "accrochage mécanique" du polymère (avec les réserves que nous avons déjà formulées); ceci est d'autant plus probable que les liaisons Fe-O-Si envisagées dans la littérature sont en fait très hydrolysables et ne peuvent donc expliquer à elles seules le phénomène d'adhésion observé.

C'est pourquoi nous avons pensé qu'une véritable adhésion entre ce type de revêtement et un support ferreux ne pourra être obtenue qu'en créant à l'interface un autre type de liaison (covalente si possible). Ce "greffage" chimique ne peut évidemment être créé qu'après, notamment, une modification de la composition chimique superficielle du support ferreux.

ANALYSE EN COUPE

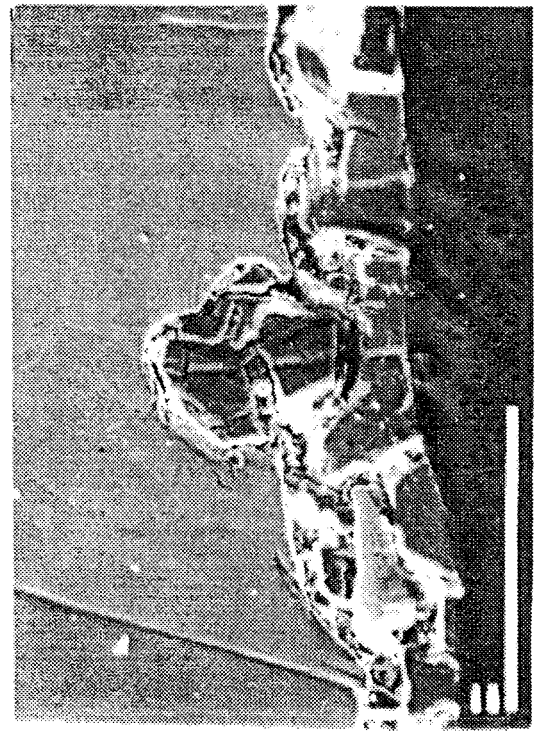
ECHANTILLON FORTE EPAISSEUR (100 micromètres) ; BARRE = 100 micromètres



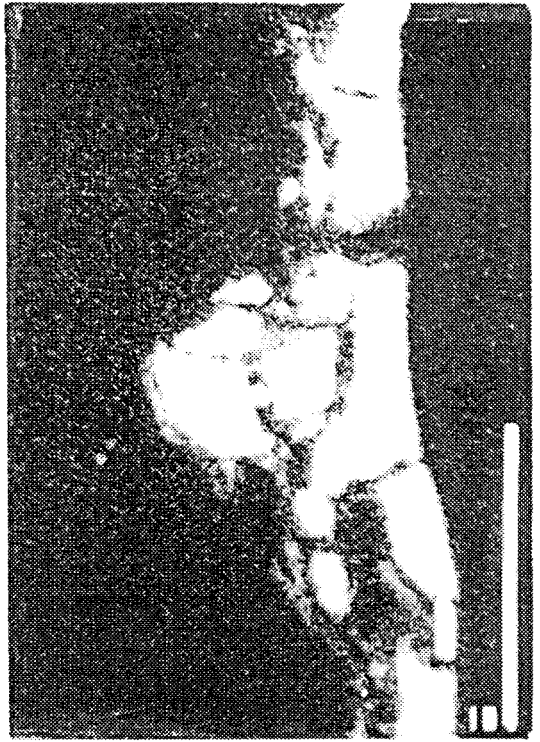
G = 800



Fe



G = 400

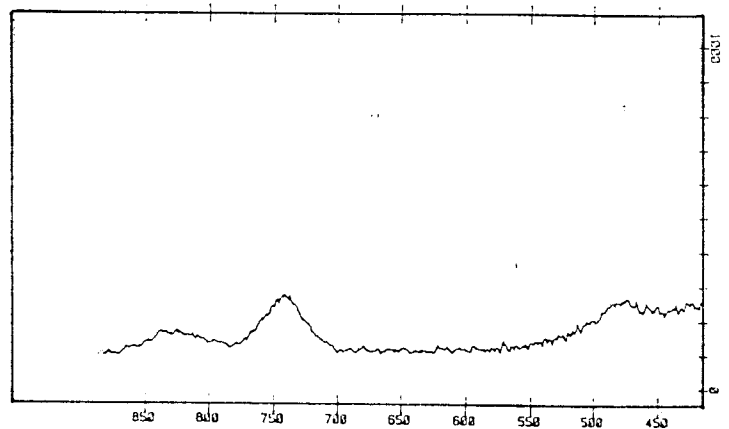
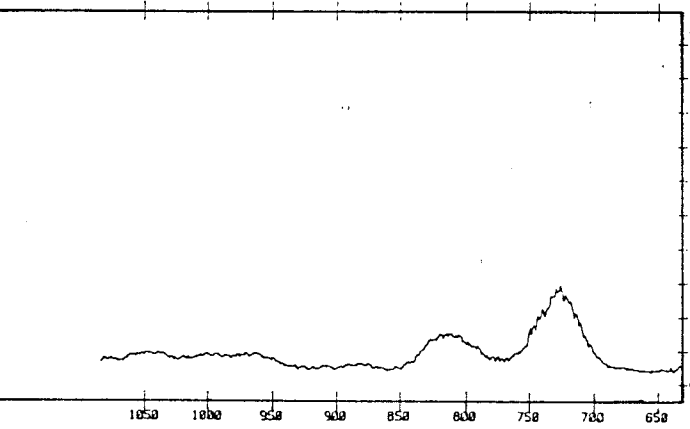
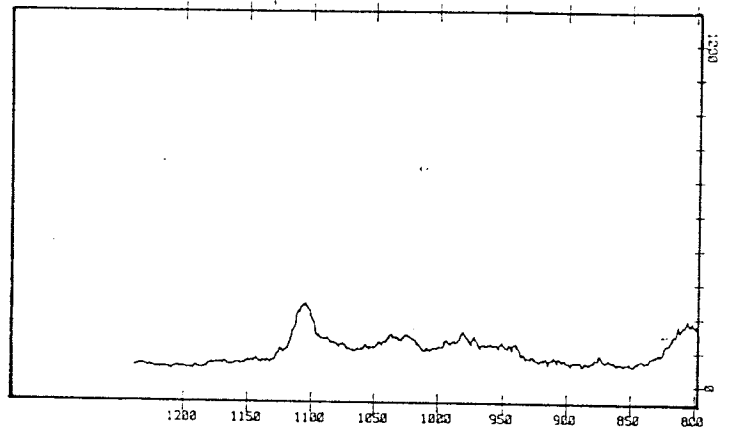
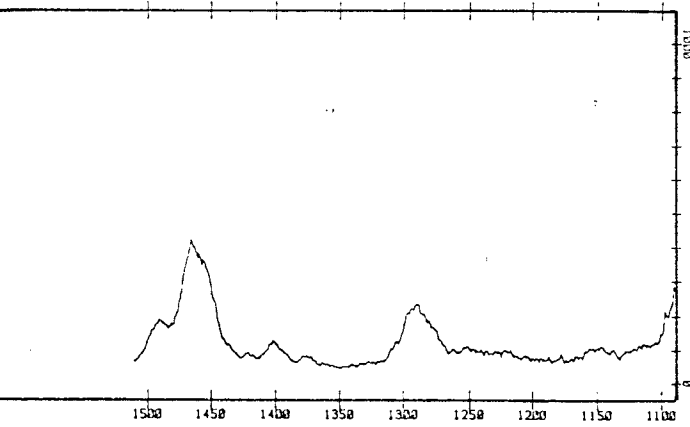
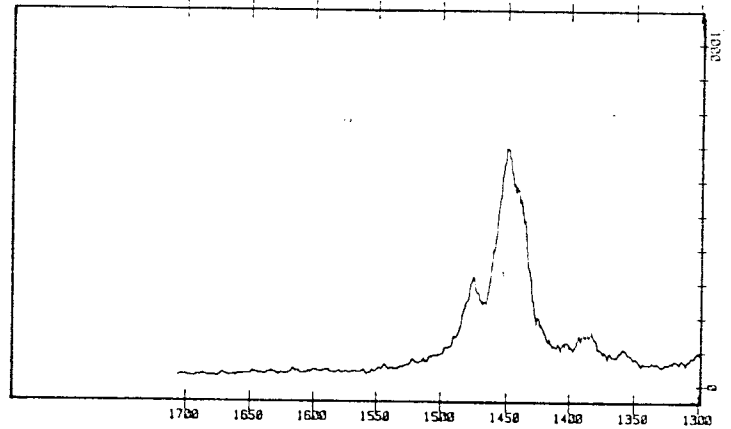
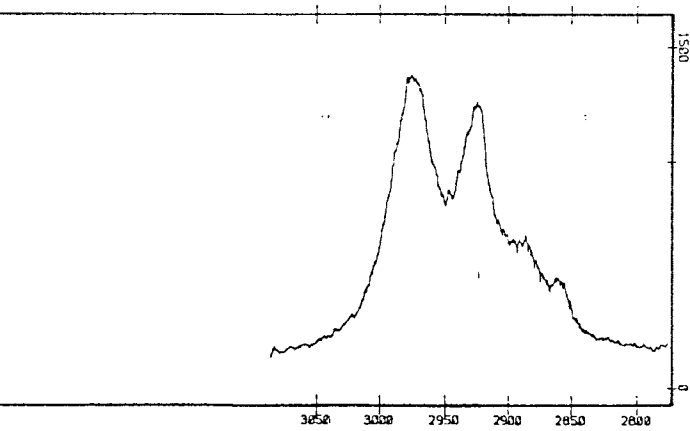


Si

ETUDE EN COUPE PAR MICROSPECTROMETRIE RAMAN

POLYSILICATE POLYMERISE SUR VERRE

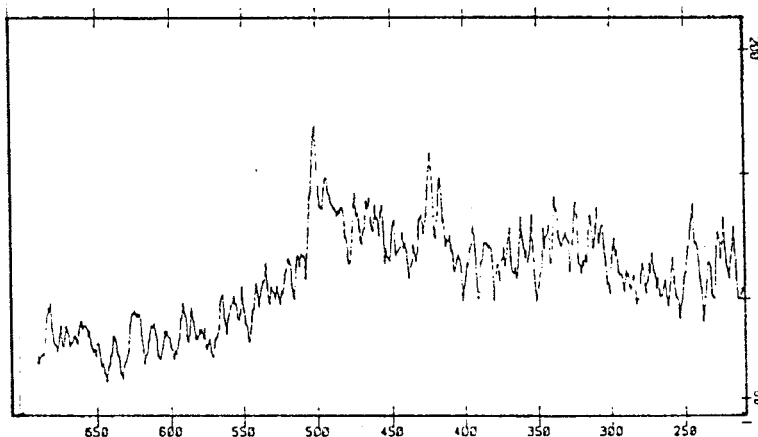
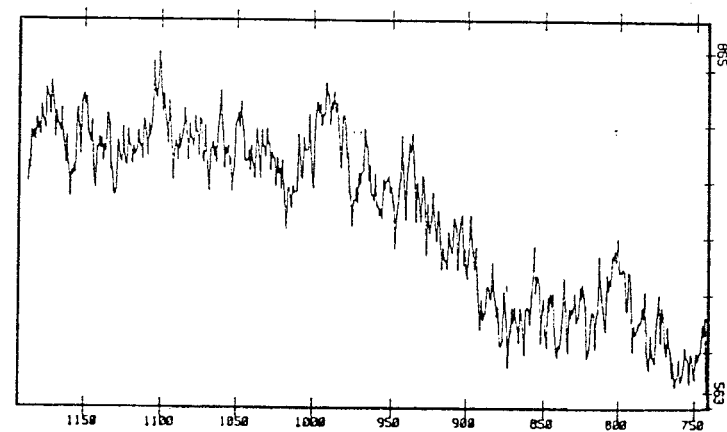
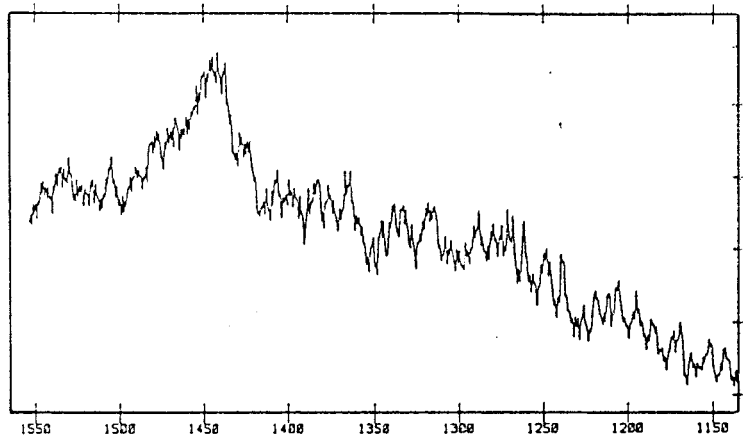
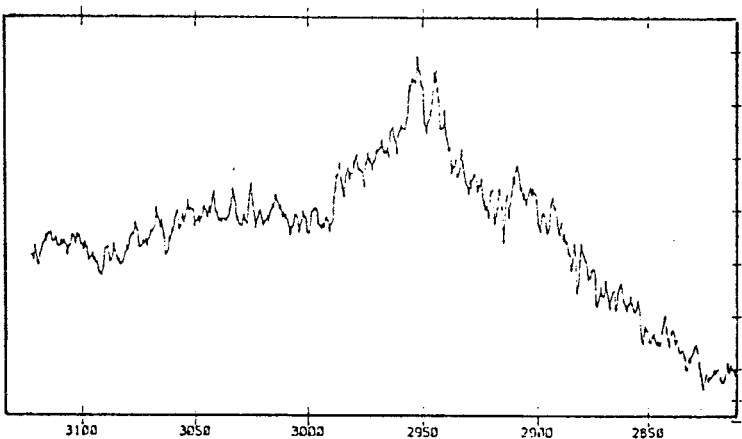
L.A.S.I.R. C.N.R.S. U.P. 2641	SAMPLE SILICATE NUMBER 1006 MODE MULTICHANNEL	EXCIT. LINE (nm) 514.5 LASER POW. (mW) 000 FOREMONO. (cm ⁻¹) 16508 SPECTRO. (cm ⁻¹) 16503 SLIT WIDTH (μm) 250	SPECT. SLIT WIDTH (cm ⁻¹) 5.74 DETECTOR (Nbr of diodes) 512 FILTER N INTEGRATION TIME (s) 20 NUMBER OF ACCUMULATIONS 10
DILOR OMARS-89			



ETUDE EN COUPE PAR MICROSPECTROMETRIE RAMAN

POLYSICATE POLYMERISE SUR SUPPORT FERREUX

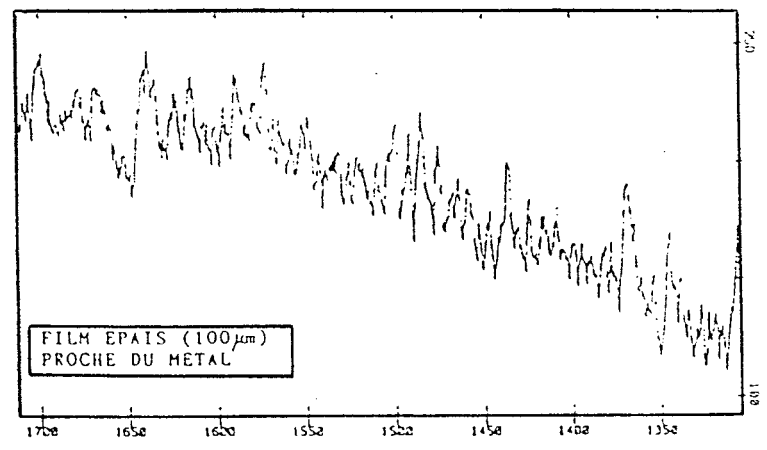
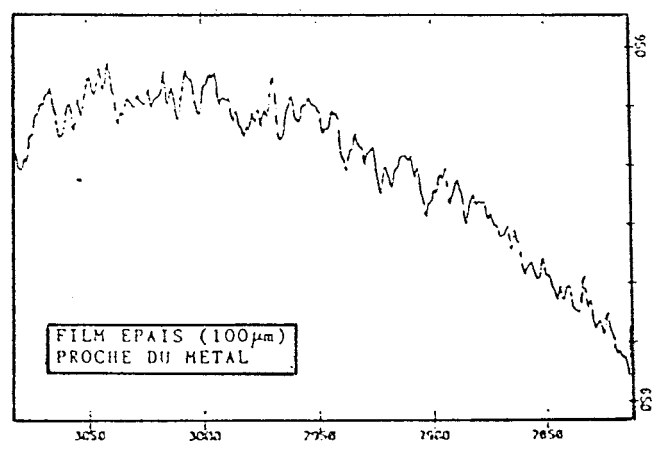
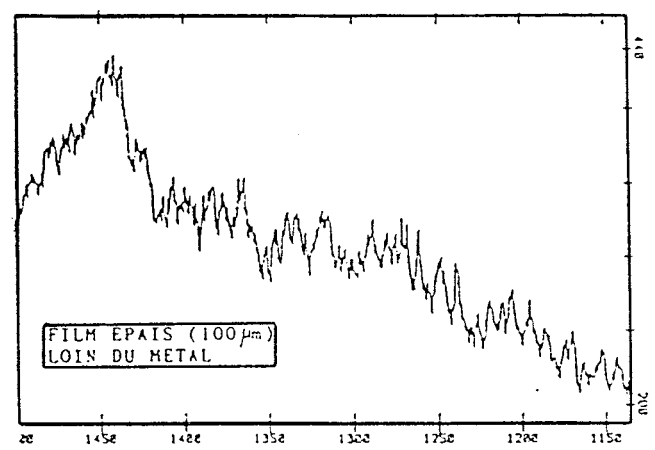
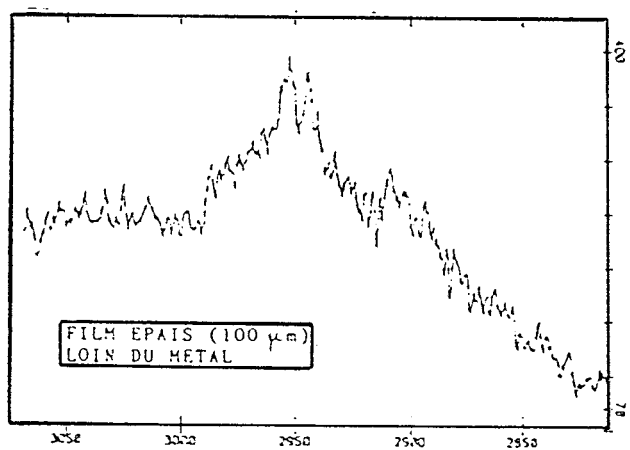
L.A.S.I.R. C.N.R.S. U.P. 2641	SAMPLE METAL A	EXCIT.LINE(nm) 514.5	SPECT.SLIT WIDTH(cm-1) 8.18
DILOR OMARS-89	NUMBER 7	LASER POW.(mW) 800 L	DETECTOR(Nbr of diodes) 512
	MODE MULTICHANNEL	FOREMONO.(cm-1) 18117	FILTER N
		SPECTRO.(cm-1) 18086	INTEGRATION TIME(s) 60
		SLIT WIDTH(μm) 250	NUMBER OF ACCUMULATIONS 5



ETUDE EN COUPE PAR MICROSPECTROMETRIE RAMAN

INFLUENCE DU SUPPORT SUR LE MODE DE FORMATION DU REVETEMENT

L.A.S.I.R. C.N.R.S. U.P. 2641	SAMPLE METAL A NUMBER 3 MODE MULTICHANIEL	EXCIT.LINE(nm) 514.5 LASER POW.(mW) 800 L FOREMOND.(cm ⁻¹) 16499 SPECTRO.(cm ⁻¹) 16455 SLIT WIDTH(μm) 250	SPECT.SLIT WIDTH(cm ⁻¹) 6.87 DETECTOR(Nbr of diodes) 512 FILTER N INTEGRATION TIME(s) 40 NUMBER OF ACCUMULATIONS 5
DILOR OMARS-89			



CHAPITRE III

APPROCHE MACROSCOPIQUE DE LA FORMATION D'UN REVETEMENT DE SILICE AMORPHE SUR SUPPORT FERREUX

Il nous a semblé intéressant de rassembler dans un même chapitre les observations que nous avons pu faire concernant l'évolution d'un film de polysilicate d'éthyle déposé sur support ferreux poli et mis à polymériser dans diverses conditions. En effet, ce sont elles qui ont guidé la suite de notre travail en nous amenant à formuler certaines hypothèses (détaillées dans le chapitre suivant) quant aux phénomènes responsables de la non adhésion et de la faible cohésion de tels revêtements minces formés dans les conditions habituelles d'utilisation.

Etant donné que de nombreux facteurs sont susceptibles d'agir sur la formation d'un tel revêtement, il nous est apparu préférable dans un premier temps de les identifier et de déterminer leur importance relative.

Dans le cas de revêtements polymérisés sur support ferreux grenailé, une planification d'expériences du type 2ⁿ basée sur des mesures de densité du revêtement a déjà été effectuée [07]. Cette étude a pris en compte plusieurs paramètres et elle a montré que les facteurs les plus importants sont, par ordre décroissant : la vitesse d'échange "film/atmosphère", le temps, l'humidité relative du milieu environnant, l'interaction "humidité relative/épaisseur de film". De plus tous les facteurs contrôlés apparaissent significatifs ainsi que la plupart de leurs interactions de premier ordre.

Cet examen macroscopique nous a montré que la cohésion et l'adhésion du revêtement final de silice amorphe dépendent de nombreux facteurs propres au subjectile et au milieu ambiant. La cinétique d'échange de molécules entre le milieu environnant et le film est effectivement un paramètre important. En règle générale, lorsque le support n'a pas été préalablement grenailé, la cohésion et l'adhésion du revêtement augmentent quand, pendant la phase d'évaporation des solvants, l'humidité relative du milieu ambiant est faible (<20%). De la même façon, une diminution de l'épaisseur du revêtement et un accroissement de la rugosité du support favorisent cette adhésion et cette cohésion.

Enfin, nous avons pu remarquer que le décollement et l'éclatement du film sous forme d'écaillés sont des phénomènes brutaux, tout particulièrement lorsque l'on passe d'un

milieu confiné restreint (enceinte fermée dans laquelle les solvants évaporés sont emprisonnés et dont le % H.R. est contrôlé par une solution saline saturée) au milieu atmosphérique normal.

CHAPITRE IV

NON ADHESION ET FAIBLE COHESION DES REVETEMENTS: HYPOTHESES CONCERNANT LEURS ORIGINES

1) GRENAILLAGE ET REACTIVITE DU SUPPORT :

L'absence d'adhésion et de cohésion a toujours été remarquée lorsque l'on sort des conditions d'utilisation très strictes des P.R.Z. dont le liant est un éthylo-silicate (support ferreux grenailé et charge en Zinc dans le revêtement sec supérieure à 85% en poids).

Lorsque la charge en Zinc du système "alkyl-silicate / Zinc" est supérieure à 80% en poids dans le revêtement sec, il est envisagé dans la littérature d'expliquer l'adhésion de ce dernier au support ferreux grenailé par la formation de liaisons de type Fe-O-Si à l'interface "subjectile ferreux / film sec".

Mais comment expliquer qu'aucun phénomène d'adhésion ne peut être observé pour des revêtements formés sur supports ferreux polis et immédiatement recouverts par le préhydrolysat de silicate d'éthyle chargé ou non? Nous avons vérifié que les teneurs en fer au sein de revêtements réalisés sur substrats ferreux polis (revêtements évidemment complètement décollés de leur support après polymérisation) sont pratiquement identiques à celles enregistrées sur des subjectiles grenailés. De plus, en E.S.C.A. seul l'ion Fe^{3+} a été détecté. Ceci est parfaitement concevable car, même si certaines de ces liaisons de type Fe-O-Si ont pu être créées à un certain moment, celles-ci sont reconnues comme étant très facilement hydrolysables.

Ceci nous a amené à considérer que le grenailage, par les cavités qu'il crée à la surface du support, favorise principalement un "ancrage mécanique" du polymère. De plus, en libérant la surface du subjectile de la plupart de ses oxydes et en créant des dislocations cristallines, le traitement par grenailage accroît aussi évidemment la réactivité du support. En effet, il a été démontré {07} que la présence d'ions Fe^{3+} dans le préhydrolysat pouvait accroître la cinétique de formation de silice amorphe.

Cet "ancrage mécanique" est surtout important lorsque la charge en Zinc introduite est elle même élevée. En effet, et ceci sera détaillé par la suite, le Zinc métallique en se dissolvant légèrement dans le préhydrolysate, permet également de catalyser la transformation silicate d'éthyle-silice amorphe. Cet ensemble de phénomènes a pour conséquence une solidification du liant suffisamment rapide à l'interface pour favoriser cet "ancrage mécanique" du revêtement dans les cavités créées par le grenailage.

Comme nous l'avons déjà souligné, lorsque le support ferreux est poli et que la charge en poussière de Zinc est insuffisante (< 85% en poids dans le revêtement sec) on a toujours observé une absence presque totale d'adhésion et de caractère filmogène. Nous examinons çl-après les phénomènes qui pourraient être responsables de ces caractéristiques.

II) PHENOMENES RESPONSABLES DE LA MAUVAISE QUALITE D'UN REVETEMENT

L'analyse des résultats obtenus précédemment ainsi que l'observation macroscopique de la transformation d'un film d'éthyl-silicate en revêtement sec de silice amorphe sur support poli (chapitre précédent) nous ont conduit à formuler certaines hypothèses quant aux phénomènes responsables de la mauvaise adhésion et de la faible cohésion du revêtement final {14-15-16}.

Lorsque le préhydrolysate de polysilicate d'éthyle est déposé sur un support ferreux grenailé ou non, il s'ensuit une phase d'évaporation des solvants relativement rapide. L'étape d'hydrolyse et de polycondensation débute ensuite et, dans un milieu où une pression partielle de vapeur d'eau est imposée (50% H.R., par exemple), ces réactions s'effectuent préférentiellement dans un premier temps à la surface du film directement en contact avec le milieu environnant.

A température ambiante, ce processus de réticulation tridimensionnelle est suffisamment lent pour que le phénomène de diffusion des molécules d'eau, de la périphérie du revêtement vers l'interface, puisse être considéré en comparaison comme rapide. De ce fait, au départ et sur un substrat ferreux poli, on peut imaginer que ce phénomène de réticulation s'effectue de manière quasi isotrope dans l'épaisseur du revêtement. Contrairement au murissement des gels de silice en milieu aqueux, la formation du silicate s'effectue, dans notre cas, alors que la majeure partie des solvants s'est évaporée. Toutefois, la polycondensation conduisant à la formation d'une charpente silicatée solide emprisonne nécessairement, au tout début du processus, des molécules de solvants.

Les problèmes commencent à se poser dès que la contraction suffisante de la charpente solide engendre le phénomène de synérèse, i.e. de séparation entre une phase solide et une phase liquide (éthanol provenant de la poursuite de la réaction d'hydrolyse et solvants résiduels). L'élimination de cette phase devient de plus en plus difficile au fur et à mesure de la poursuite de la densification. Les contraintes internes deviennent très importantes, particulièrement au voisinage de l'interface, et provoquent finalement un éclatement du film avec libération des composés précédents.

Il semble, que cet éclatement ne soit pas uniquement dû à ce phénomène. En effet, la transformation "silicate d'éthyle-polysilicate" s'accompagne d'une réaction de contraction importante en volume du motif élémentaire, donc de la charpente solide. En fin de solidification une "compétition" entre les amas de polymère solidifié s'instaure nécessairement en vue d'une poursuite de leur réticulation. Etant donné le caractère relativement isotrope de la construction de ces charpentes solides (quoique privilégiée à la périphérie du revêtement), ceci ne peut se traduire que par la création d'entités réticulées séparées.

L'éclatement et le décollement d'un revêtement de son support lorsque ce dernier n'est pas grenailé sont des phénomènes brutaux qui peuvent apparaître en l'espace de quelques minutes. Ces phénomènes apparaissent en fin de solidification du revêtement. Lorsque le substrat ferreux est grenailé, une faible adhésion du revêtement de silice peut être observée. Encore faut il que ce grenailage soit important ($R_a = 7$; $R_t = 60$, par exemple) et que le subjectile soit immédiatement recouvert par le préhydrolysate. Lorsque l'on étudie ce revêtement en coupe, celui-ci se présente sous la forme de grains ou plutôt de "pavés" séparés les uns des autres par des "vides" d'épaisseur pouvant atteindre plusieurs dizaines de micromètres. Nous avons toujours remarqué que la concentration massique en fer dissous dans le revêtement est légèrement supérieure à l'interface. Sous forme Fe^{3+} , ce cation, étant donné les teneurs enregistrées, ne peut plus être complètement neutralisé par les anions phosphates et chlorure contenus dans le préhydrolysate et qui proviennent du catalyseur d'hydrolyse acide utilisé. Fe^{3+} , acide de Lewis, favorise très certainement la réaction d'hydrolyse. Sa localisation peut se discuter mais, par analogie avec ce qui peut être observé lors de la transformation des sols en gels siliciques dans des systèmes aqueux sous l'influence d'une base $\{10\}$, ce cation en excès pourrait neutraliser des sites >Si-O^- créés au niveau de cet interface.

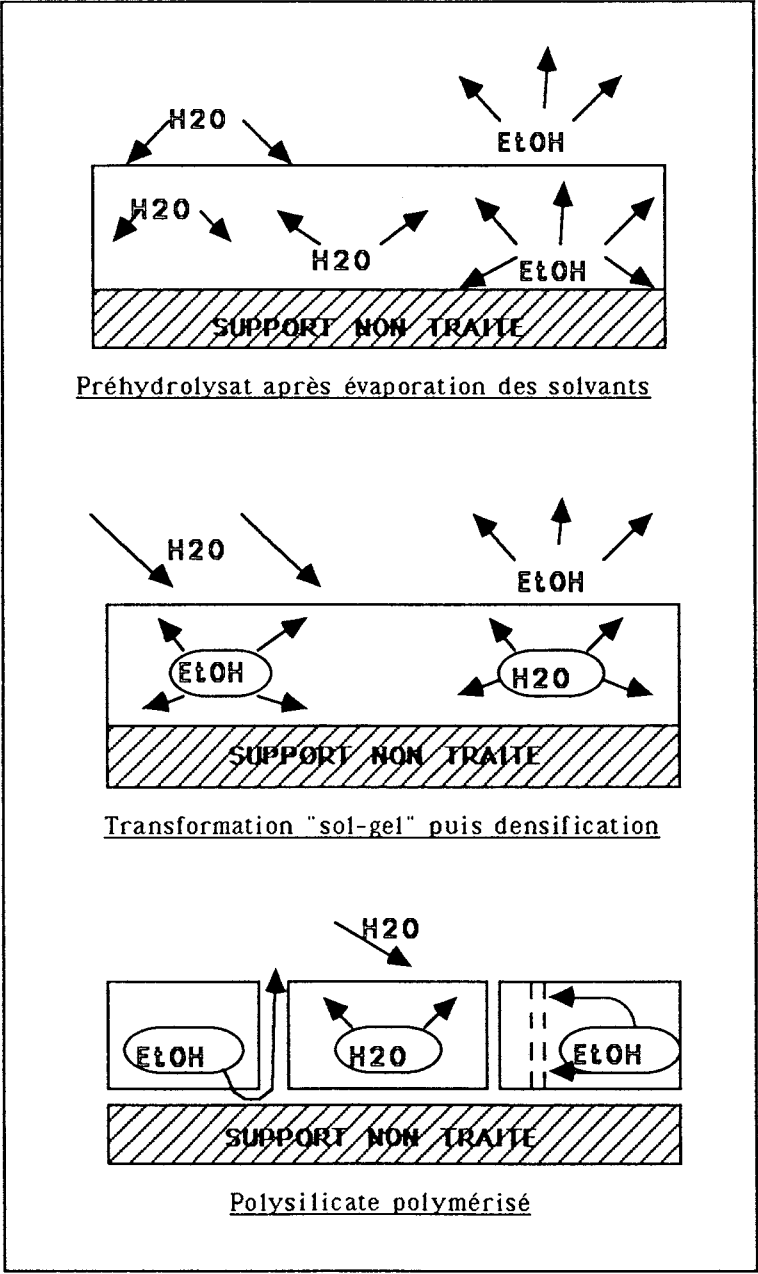
En microspectrométrie Raman, le fait de ne plus trouver véritablement de groupements éthyle à ce niveau, confirmerait ce type d'interaction.

En fait, le grenailage qui engendre une très grande réactivité superficielle du support, peut favoriser une construction plus rapide de la charpente solide à l'interface que dans

l'épaisseur du film. Ce dernier phénomène pourrait être à l'origine de l'adhésion, quoique très faible, observée dans les cavités.

Les schémas ci-après illustrent "grossièrement" nos propos précédents :

MODE DE FORMATION DU REVETEMENT SUR SUPPORT NON TRAITÉ



III) SOLUTION PROPOSEE :

Pour pallier les phénomènes évoqués précédemment, une première solution pourrait consister en la modification du préhydrolysat de silicate d'éthyle. Cependant, il faut

savoir que les seules liaisons que l'on puisse éventuellement créer entre le support et le revêtement sont des liaisons du type Fe-O-Si. Or ces liaisons, reconnues comme étant très hydrolysables, ne peuvent garantir dans notre cas l'adhésion recherchée. La deuxième solution que nous proposons consiste en un traitement chimique superficiel du subjectile ferreux et en une régulation de la cinétique des réactions qui conduisent à la formation de silice amorphe {11-12-13}

III-1) DESCRIPTION DU PROCEDE PRECONISE

La solution que nous préconisons pour pallier ces phénomènes responsables de la mauvaise qualité d'un revêtement consiste à faire démarrer les réactions d'hydrolyse et d'autocondensation à l'interface "subjectile ferreux / polysilicate" tout en freinant pendant un certain temps la vitesse de ces mêmes réactions à la périphérie du film directement en contact avec le milieu environnant.

Il faut donc créer à la surface du substrat métallique un composé qui, en réagissant avec le préhydrolysate d'éthyl-silicate, puisse apporter l'eau nécessaire au démarrage des réactions de réticulation. Il n'est pas nécessaire que le nombre de molécules d'H₂O ainsi apportées soit extrêmement important car celles-ci sont restituées en partie grâce à la réaction d'autocondensation et permettent donc la poursuite de la réticulation. De plus, en plaçant l'échantillon préalablement traité chimiquement et recouvert d'éthyl-silicate en milieu confiné, l'augmentation rapide des pressions partielles en solvants et en composés résiduels des diverses réactions limite la tension de vapeur d'eau dans le milieu environnant. Il s'ensuit un ralentissement des réactions d'hydrolyse et de polycondensation à la périphérie du film.

La réaction de solidification devrait ainsi normalement s'effectuer dans le sens "support ferreux / périphérie du revêtement". Les avantages de ceci sont doubles:

- 1) Libération beaucoup plus aisée vers l'extérieur du film des solvants et de l'éthanol issu de la réaction d'hydrolyse.
- 2) Dans les premiers instants qui suivent le dépôt du préhydrolysate, une réaction de contraction en volume de la charpente du gel plutôt dirigée vers le support ferreux, ce qui devrait nous permettre d'obtenir un revêtement beaucoup plus homogène.

Il est à signaler que ces réactions de transformation "Sol - Hydrogel - Xerogel - Aérogel",..., sont très complexes {10} et ce qui précède ne peut être qu'une description très schématique des conséquences physicochimiques et physicomécaniques du procédé.

Si, de plus, le composé que nous formons à la surface du subjectile ferreux est fortement lié à ce dernier et si en se solubilisant dans le préhydrolysate il ne perturbe pas la formation de silice amorphe, il pourra jouer le rôle d'interphase entre le support et le revêtement, nous aurons ainsi créé un revêtement parfaitement adhérent et cohérent.

En effet, la réaction d'attaque de ce composé par la solution de préhydrolysate ne peut être vraiment totale car la solidification du réseau polysilicaté tend à la stopper en limitant la migration des ions H^+ vers la surface du support. Pour ce composé parfaitement adhérent au substrat, une épaisseur de quelques nanomètres devrait suffire à l'issue de la polymérisation pour assurer une bonne interphase entre le revêtement de silice amorphe et le subjectile ferreux.

Il va sans dire que la réalisation de ce type de composé à la surface de la tôle doit être si possible simple et ne présenter un quelconque caractère de toxicité.

Tout ce qui précède représente évidemment ce qui devrait être idéalement obtenu. Il s'agit à présent d'examiner expérimentalement si de tels revêtements sont réalisables et également si leur formation s'est déroulée comme nous l'avons imaginé.

III-2) APPLICATION A UN SUPPORT FERREUX POLI :

En ce qui concerne un support ferreux, il nous a semblé qu'une phosphatation dite "amorphe" de ce dernier pouvait permettre de réunir toutes les caractéristiques précédemment citées. Appelée également phosphatation au fer amorphe par opposition à la phosphatation cristalline au Zn, elle consiste à créer à la surface du subjectile une couche très mince ($<1\mu m$) de teinte irisée à structure poreuse et à cristaux non apparents de phosphate de fer. En fait, la couche finale qui est essentiellement constituée de $Fe_3(PO_4)_2$ (phosphate de fer hydraté à huit molécules d'eau appelé aussi Vivianite) contient également une grande partie d'oxyde de fer de type Fe_3O_4 ou Fe_2O_3 . Le grand intérêt de ce genre de phosphatation est d'obtenir en surface du support ferreux un phosphate de fer hydraté et soluble en milieu alcoolique acide, ce qui permet, contrairement à un substrat non traité, d'avoir disponibles en surface non seulement du fer mais aussi de l'eau.

La solubilité de ce type de phosphate dans le préhydrolysate de silicate d'éthyle a été vérifiée et nous avons constaté que en milieu sec, donc sans apport d'eau par le milieu environnant, que le polysilicate déposé sur un support ferreux ainsi phosphaté pouvait se transformer en un revêtement de silice amorphe particulièrement cohérent et très adhérent au support.

Ce premier résultat positif qui semble confirmer nos hypothèses nous a conduit à envisager d'autres traitements chimiques superficiels du substrat ferreux et ce, afin de tester le bien fondé de l'ensemble de notre approche du problème.

Cependant, il nous a semblé intéressant d'étudier dans un premier temps, le ou les matériaux issus de l'interaction du préhydrolysat avec des échantillons, que l'on peut qualifier de massique, de vivianite, bien que a priori la comparaison des résultats obtenus à ce niveau avec ceux relatifs à la formation de films ou de revêtements minces puisse s'avérer difficile.

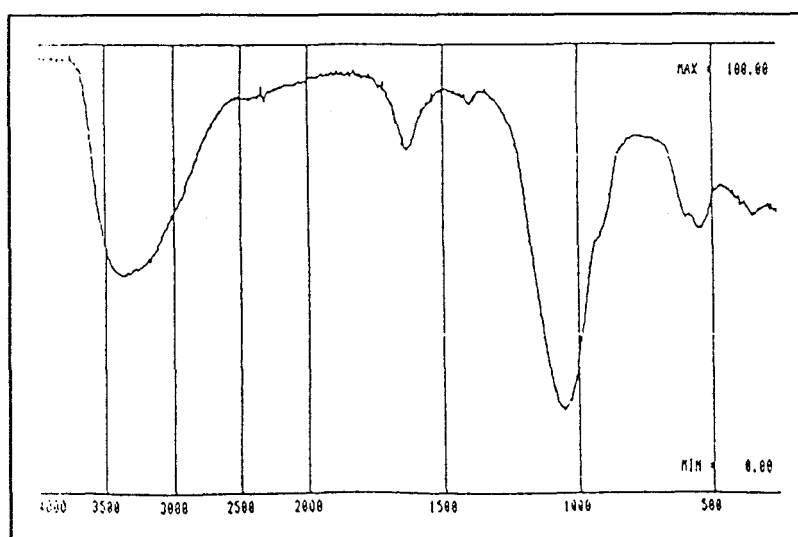
IV) INTERACTION "PREHYDROLYSAT-VIVIANITE" :

IV-1) PREPARATION DE L'ECHANTILLON :

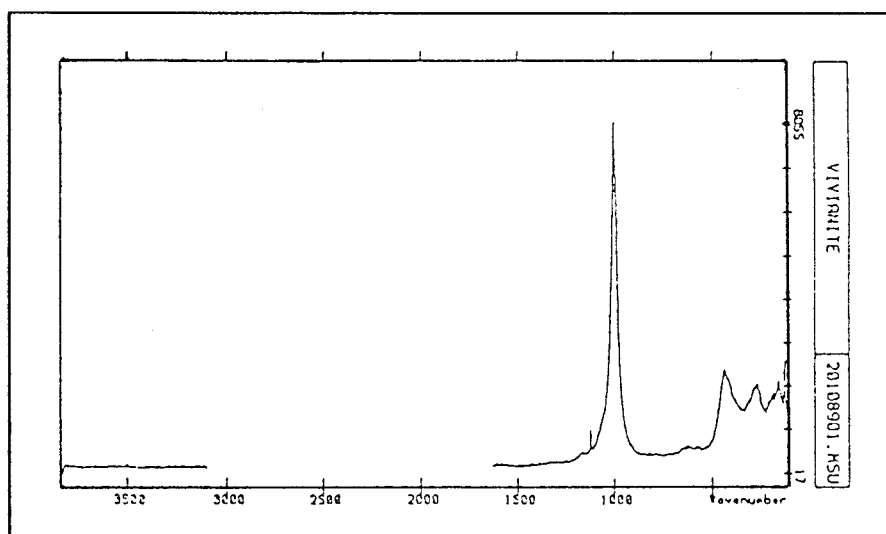
Le phosphate "amorphe" $Fe_3(PO_4)_2$ nécessaire à cette étude a été synthétisée en plongeant de la limaille de Fer pur (diamètre moyen des particules voisin de $100 \mu m$) dans une solution aqueuse très diluée d'acide orthophosphorique ($pH = 4$). Le fer ayant totalement réagi, la phase solide obtenue a été filtrée, rincée et séchée en étuve à $45^\circ C$. Les spectres Raman et I.R effectués sur cette dernière ont prouvé, en accord avec ceux de la littérature, que nous étions bien en présence de vivianite pure.

SPECTRES I.R. ET RAMAN DE LA VIVIANITE OBTENUE

SPECTRE INFRA ROUGE



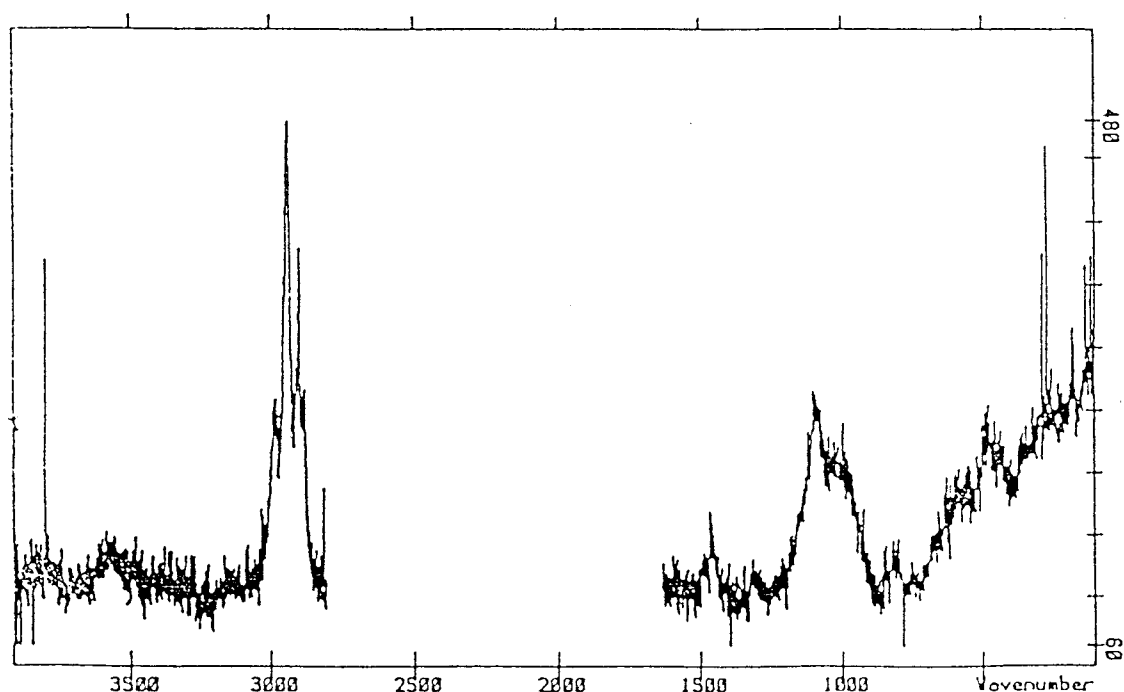
SPECTRE RAMAN



Cette vivianite a ensuite été introduite à température ambiante dans une éprouvette contenant le préhydrolysat de silicate d'éthyle. La quantité introduite a été choisie de façon à ce que la teneur en silice amorphe normalement obtenue après polymérisation soit nettement supérieure à celle du phosphate, ceci afin de nous rapprocher le plus possible des conditions qui prévalent lors du dépôt du préhydrolysat sur le substrat ferreux traité. L'éprouvette a ensuite été scellée et placée (température ambiante) en dessiccateur dans le but de laisser évoluer le mélange sans apport d'eau du milieu extérieur.

Pendant ce laps de temps il a été manifeste qu'un processus de gélification relativement poussé s'était instauré. Le spectre Raman caractéristique de ce gel est le suivant.

SPECTRE RAMAN DU GEL OBTENU EN MILIEU SEC



Il apparaît que ce spectre est la superposition du spectre de la vivianite (raies à 426 cm^{-1} et 1000 cm^{-1}) et de celui d'oligomères résiduels (raies dans la région $2850\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$) avec en plus deux bandes larges centrées sur 1050 cm^{-1} et 500 cm^{-1} .

Nous n'avons pu déterminer si à partir du sol initial, il y a eu formation, par analogie avec ce que l'on peut obtenir en solution aqueuse, d'"hydrogels" (phénomène de réticulation tridimensionnelle de micelles) ou de flocculats (agglomération de micelles) {10}. Le gel ainsi obtenu en milieu sec a ensuite été placé en milieu atmosphérique normal afin de parfaire sa densification. Après solidification complète l'échantillon se présente sous forme d'écailles translucides et d'agglomérats sans formes particulières au cœur desquels on peut distinguer des amas foncés qui rappellent les particules de vivianite initialement introduites dans le préhydrolysat.

Afin d'essayer de rendre compte du mode de formation et de la nature du ou des composés obtenus, ces écailles et ces agglomérats ont été analysés en surface et en coupe par microspectrométrie Raman ainsi qu'au microanalyseur à sonde électronique.

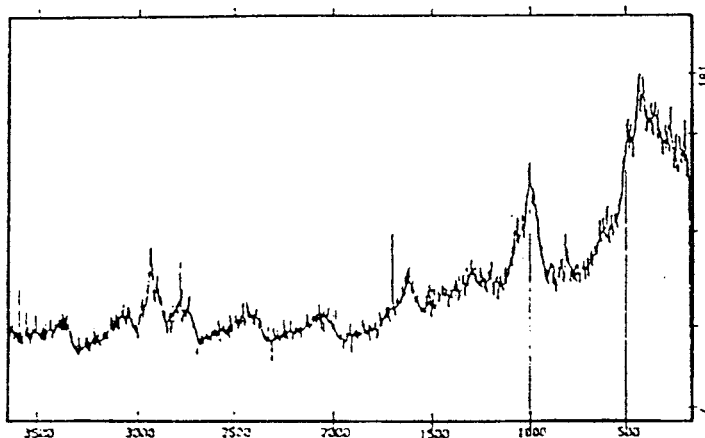
L'étude des écailles s'est révélée être sans grand intérêt, celles-ci étant de nature identique au silicate obtenu après polymérisation du préhydrolysat. Nous ne présentons dans ce qui suit que les résultats issus des analyses entreprises sur les agglomérats.

IV-2) ETUDE DES COMPOSÉS OBTENUS :

Nous ne caractériserons pas en détail dans cet exposé l'attribution des différentes bandes observables sur les spectres Raman. Pour plus de précisions, une étude détaillée de ces raies est présentée aux pages 60 à 63

L'étude par spectrométrie Raman de la surface des agglomérats (spectre ci-dessous) révèle tout d'abord que nous sommes en présence d'un composé dont la périphérie a une structure polymérique très proche de celle de la silice amorphe (spectre page 63). Le processus de polycondensation-densification est presque total ce qui prouve dès à présent que le phosphate de fer introduit dans le préhydrolysat n'est pas passif sur le mode de transformation préhydrolysat/silice amorphe.

SPECTRE RAMAN EN SURFACE D'UN AGGLOMERAT DENSIFIE



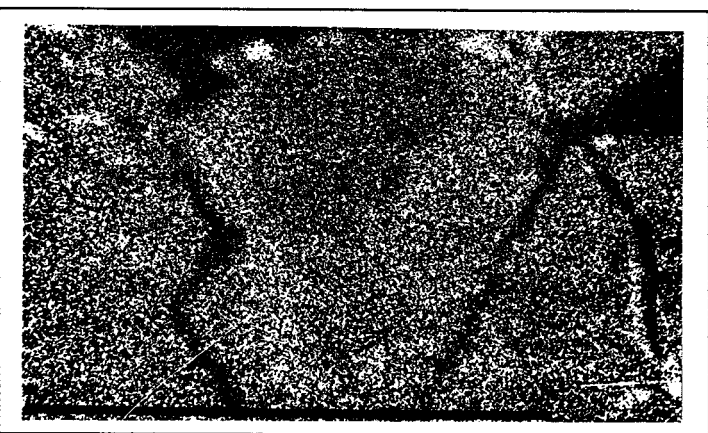
Cependant, contrairement à ce que l'on peut observer sur le spectre de la silice amorphe il apparait sur ce spectre une large bande au voisinage de 1050 cm^{-1} de forte intensité par rapport à celle détectée aux basses fréquences ($250\text{--}500\text{ cm}^{-1}$). La raie fine à 1000 cm^{-1} peut être attribuée à la vivianite, mais l'épaule présent du côté des hautes fréquences et qui rend cette bande complexe est révélateur de l'existence d'un composé spécifique, à moins que nous ne soyons en présence d'un verre de structure particulière. De plus, il est apparu que, contrairement au silicate obtenu sur support ferreux, que la surface de cet amas est relativement fragile et se détériore sous l'impact d'un faisceau Laser de puissance comparable à celle utilisée pour l'analyse des écailles et des revêtements en coupe (loin du projectile).

Ce résultat surprenant nous a incité à étudier ces agglomérats en coupe (M.S.E. et spectrométrie Raman). Les échantillons ont été préparés de la même façon que celle décrite au chapitre II (page 12, S II-1). L'image en électrons secondaires et les images X (réalisées à 5KV) présentées ci-dessous sont représentatives de l'aspect textural en coupe et de la distribution topographique des éléments Si, Fe et P des agglomérats étudiés.

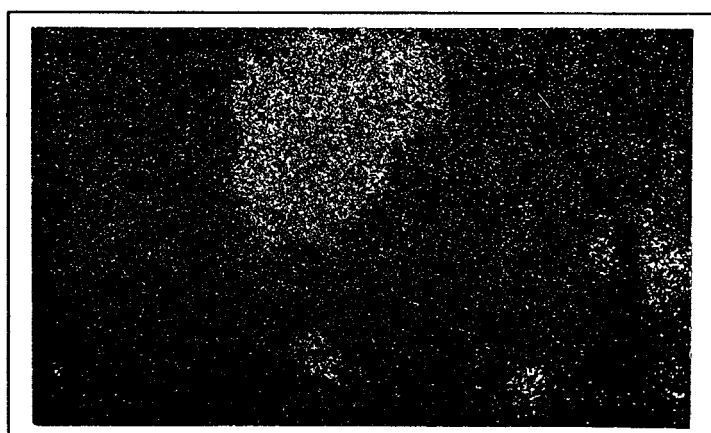


G = 640

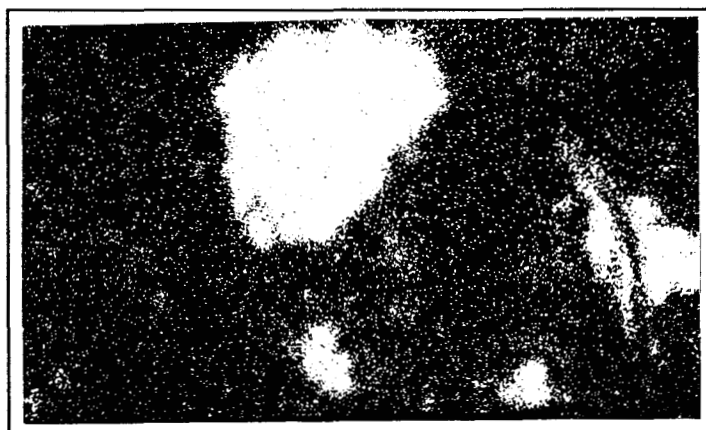
BARRE = 100 μm



Si



Fe

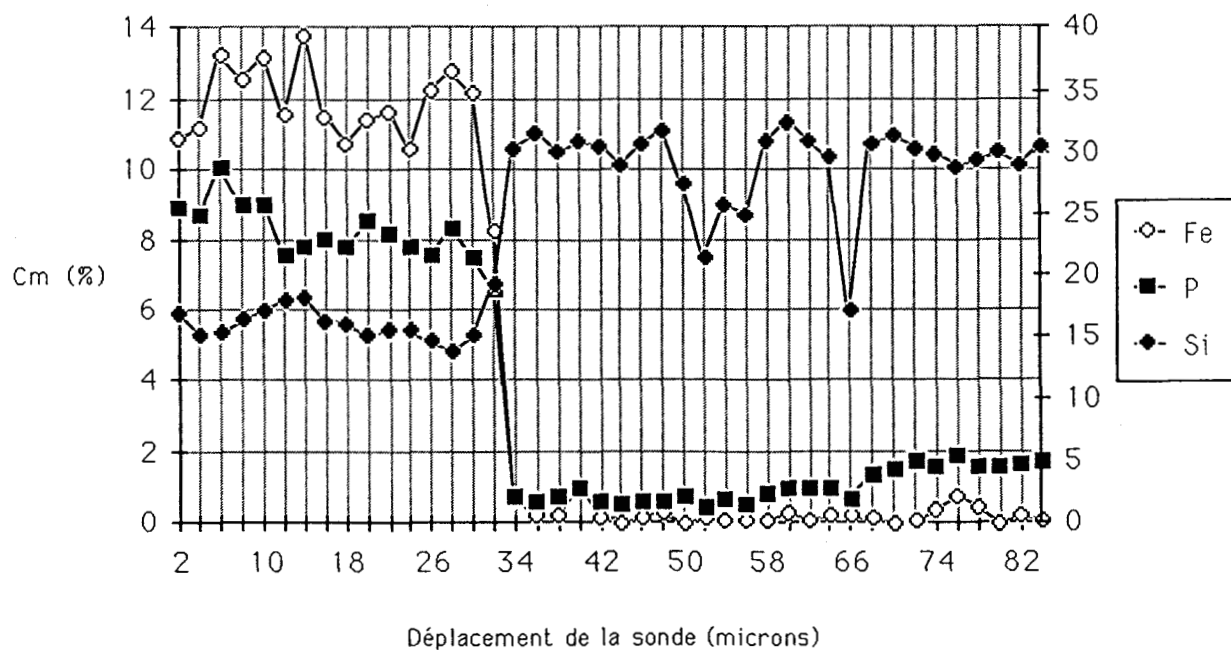


P

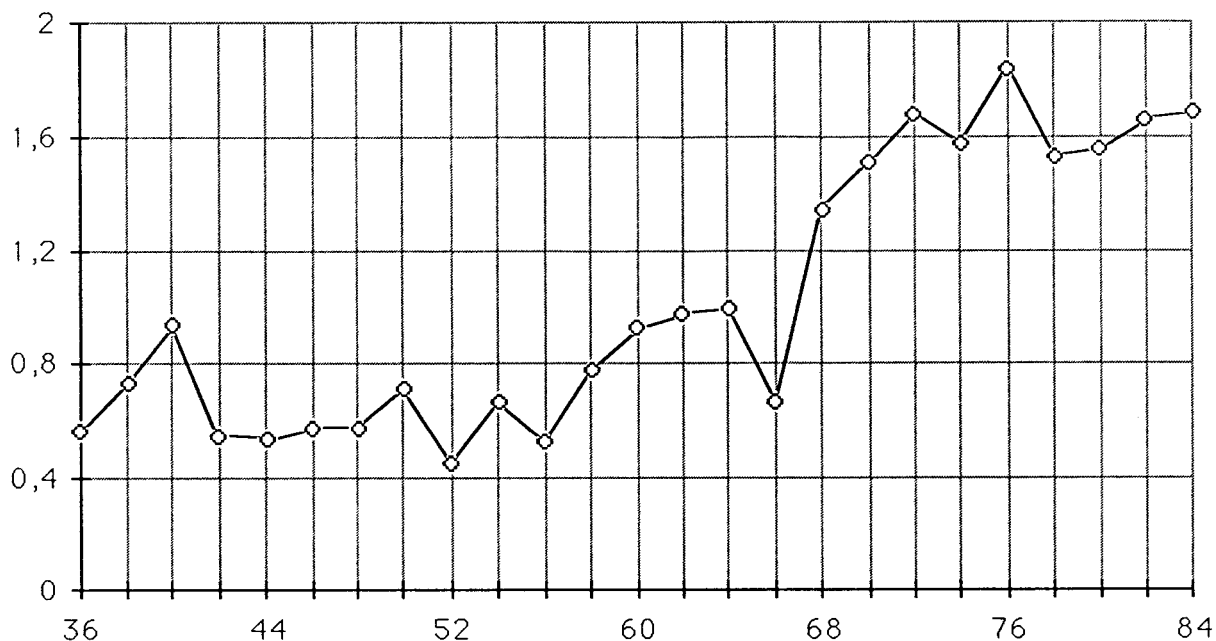
Au centre de l'image en électrons secondaires, on distingue nettement la présence de l'amas foncé auquel nous faisons référence précédemment. D'autre part, les images X révèlent que cet amas ne correspond pas à la vivianite initialement introduite dans le préhydrolysats. En effet l'image X du silicium permet de constater une répartition quasi homogène de Si dans toute l'épaisseur de cet amas particulièrement riche en phosphore et en fer. Ceci a été confirmé par l'analyse quantitative effectuée en "step scanning" et à 10 KV selon le trajet indiqué sur l'image en électrons secondaires.

MICROANALYSE PAR SONDE ELECTRONIQUE

Profil des concentrations massiques Cm en % des éléments Si, Fe et P détectés selon la ligne AB



Distribution du Phosphore à l'extérieur de l'amas central selon le trajet CB



Cette analyse quantitative révèle donc que l'amas central essentiellement constitué de phosphore et de fer selon des concentrations massiques moyennes respectives de 8% et 11,5% contient également du silicium en quantité non négligeable (15,5% en poids). De plus ces éléments y apparaissent distribués de façon homogène. Ceci porte donc à penser que cet amas ne correspond pas à un grain de vivianite qui n'aurait pas été dissous dans le préhydrolysat.

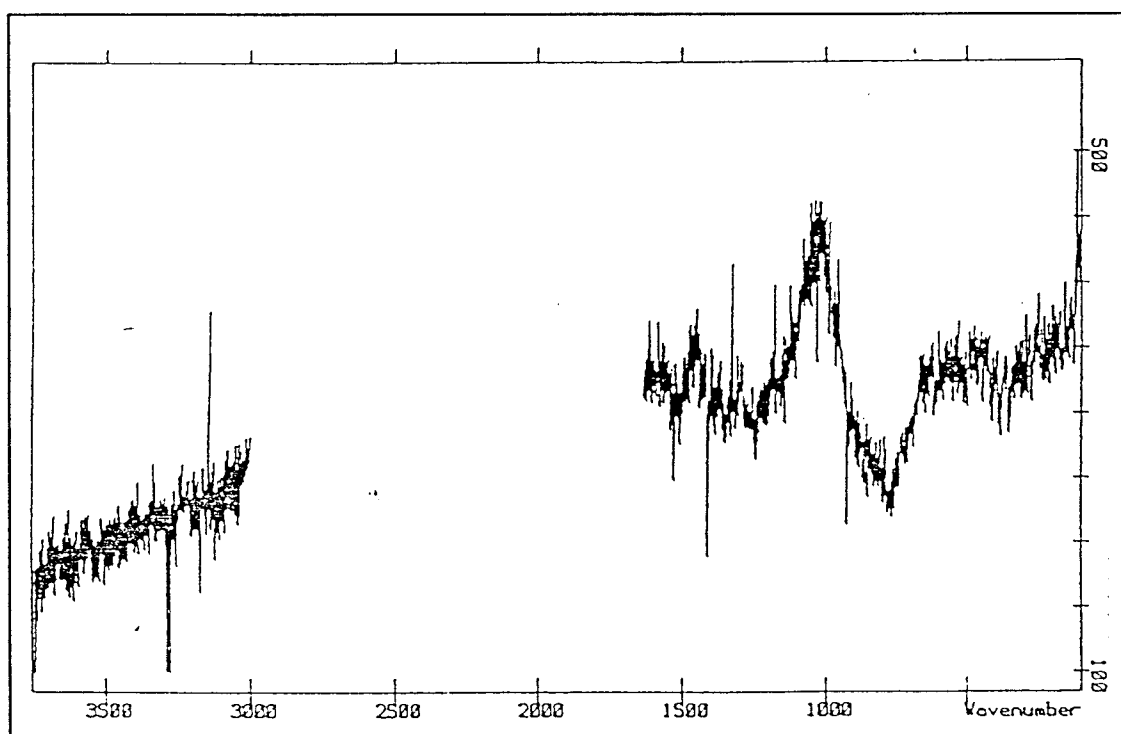
On peut également constater que cet amas central est enrobé par un composé de composition chimique très voisine de celle du silicate obtenu normalement après polymérisation du préhydrolysat ($Cm\langle Si \rangle = 31\%$; $Cm\langle P \rangle = 1,5\%$). Il existe cependant, une zone silicatée intermédiaire de plusieurs microns d'épaisseur, parfaitement solidaire de l'amas central au sein de laquelle la concentration massique en P est "anormalement" faible (voisine de 0,5%), par rapport au phosphore initialement contenu dans le préhydrolysat.

A l'issue de cette étude en coupe au microanalyseur à sonde électronique, répétée sur plusieurs amas différents, il apparaîtrait donc que nous sommes en présence de trois phases parfaitement imbriquées les une dans les autres selon la séquence "amas riche en phosphore-zone silicatée intermédiaire-silicate". Cette constatation a été confirmée par l'analyse par spectrométrie Raman de ces mêmes échantillons.

Pour l'étude en microspectrométrie Raman, le faisceau Laser a été focalisé au cœur de l'amas et sur plusieurs domaines silicatés plus ou moins proches de celui-ci. Le spectre obtenu pour une zone éloignée de l'amas riche en phosphore est identique à

celui obtenu après polymérisation complète du préhydrolysat déposé sur un support ferreux. Par contre, lorsque l'on se rapproche du "grain", une structure différente apparaît, le spectre étant très proche de celui présenté au début de ce paragraphe IV-2. L'analyse effectuée au coeur de l'amas (voir spectre ci-dessous) confirme que nous ne sommes pas en présence de vivianite, la fine bande caractéristique des groupements PO_4 à 1000 cm^{-1} n'étant plus observable. En effet seules deux bandes larges apparaissent centrées sur 1050 cm^{-1} et 500 cm^{-1} qui laissent à penser que nous serions en présence d'un composé défini dont la structure reste à définir.

SPECTRE RAMAN D'UN GRAIN EN COUPE



Le but de cette étude n'est pas de chercher à déterminer la nature précise du composé riche en phosphore qui s'est ainsi formé. Cependant il nous a paru intéressant de l'étudier de façon plus fine afin d'essayer de saisir son mode de formation. Ceci nous a alors permis d'affirmer que la formation de ce type de matériau ne pouvait se faire sans une dissolution totale de la vivianite initiale, les groupements PO_4 ayant totalement disparu. De plus une série d'analyses quantitatives effectuées au microanalyseur à sonde électronique dans toute l'épaisseur de ces grains a révélé un rapport moyen P/Fe qui oscille entre 1,27 et 1,43, différent de celui caractéristique de la vivianite (0,66), le fer qui a disparu étant présent dans le silicate environnant. Le tableau suivant résume les analyses réalisées sur plusieurs de ces grains.

ANALYSE QUANTITATIVE EN COUPE PAR M.S.E. D'AMAS RICHES EN PHOSPHORE

Analyse sur 50 points (conditions de focalisation maximale) suivant des itinéraires rectilignes choisis de façon aléatoire (par pas de deux microns)

	GRAIN 1 (10KV)		GRAIN 2 (10KV)		GRAIN 3 (15 KV)	
	m	s	m	s	m	s
Si/P	2,22	0,130	2,20	0,227	2,183	0,123
P/Fe	1,43	0,0483	1,27	0,111	1,393	0,0475

m: moyenne s: écart type expérimental

Ces résultats ne peuvent s'interpréter que si l'on envisage un phénomène de coprécipitation du phosphate et de la silice. L'absence de système multiphasé et la texture particulière révélée par l'image en électrons secondaires à fort grandissement présentée ci-dessous confirmeraient ce phénomène.

G = 4400 BARRE = 10 μ m E = 25KV i = 0,1 nA



CHAPITRE V

LA PHOSPHATATION DU SUPPORT : BUT ET INTERETS

Si l'on considère la qualité du revêtement silicaté obtenu sur un support ferreux ayant préalablement subi un traitement chimique superficiel par phosphatation amorphe, nos hypothèses relatives aux phénomènes responsables de la non adhésion et de la faible cohésion des revêtements obtenus dans les conditions habituelles semblent être confirmées. Dès lors, afin de rendre compte du bien fondé de notre approche du problème, nous avons voulu étudier, sur des subjectiles traités chimiquement de façon différente, l'influence des variations de la teneur en eau et de la solubilité des composés formés en surface du substrat sur le mode de formation et la qualité finale d'un revêtement de silice amorphe.

Pour cette étude, la phosphatation cristalline, traitement de surface des aciers couramment utilisé avant l'application de vernis, de peintures ou de revêtements plastiques {18}, présente toutes les caractéristiques nécessaires.

1) LA PHOSPHATATION CRISTALLINE :

Ce type de phosphatation permet de précipiter à la surface du support ferreux des cristaux de phosphates de formule généralement voisine de $Me_3(PO_4)_2$, où $Me = Zn^{2+}$, Ca^{2+} ; Fe^{2+} ... (Cf. Annexe).

Selon le type de cations divalents utilisés dans le bain phosphatant, la couche de phosphate formée sera plus ou moins hydratée, mais la grande particularité de ces phosphates cristallins est d'être peu solubles voire insolubles en milieu alcoolique acide. Ceci permet donc de pouvoir faire varier à la fois les quantités d'eau et de fer "disponibles" à la surface du support ferreux. De plus selon la variété de phosphate formé (fonction du type de cations utilisés), la texture donc la porosité de la couche superficielle varie et nous avons pu alors également étudier l'influence de l'état de surface du subjectile traité sur l'adhésion et la cohésion du polymère.

En résumé, l'étude systématique de ces différents modes de phosphatation peut conduire à mieux cerner l'influence sur la formation et la qualité du revêtement final.:

- 1) de la composition chimique du support
- 2) des quantités d'eau et de fer disponibles à l'interface "support ferreux/polymère"

II) LES DIFFERENTS TYPES DE PHOSPHATATION MIS EN OEUVRE :

Nous avons réalisé plusieurs modes de phosphatation en fonction des paramètres que nous voulions étudier. Notre choix s'est arrêté sur :

- a) Une phosphatation amorphe
- b) Une phosphatation cristalline au Zn
- c) Une phosphatation cristalline au Zn et au Ca

La difficulté majeure que nous avons rencontrée a été de déterminer avec précision la composition des solutions phosphatantes qui permettent d'obtenir de bons résultats quant à la qualité de la couche de phosphates formée à la surface du support métallique traité. Les différentes phosphatations ont été réalisées par immersion dans les conditions opératoires décrites ci-après.

II-1) LES BAINS DE PHOSPHATATION: COMPOSITIONS :

Le paramètre le plus important à maîtriser pour une solution phosphatante est non seulement le pH mais surtout le rapport:

$$\boxed{\frac{\text{Acidité totale}}{\text{Acidité libre}} = \frac{\text{ACT}}{\text{ACL}}}$$

où l'acidité libre (AcL) est liée à la concentration en acide phosphorique libre du bain et l'acidité totale (AcT) à la concentration totale en produits acides (H_3PO_4 libre et combiné) {18}. Ce rapport à lui seul permet de rendre compte de la qualité d'un bain (Cf. Annexe)

II-1.1) LA PHOSPHATATION AMORPHE :

La solution phosphatante est une solution aqueuse très diluée d'acide orthophosphorique dont le pH est compris entre 3,5 et 5,0.

II-1.2) LES PHOSPHATATIONS CRISTALLINES :

Les solutions phosphatantes sont là encore des solutions aqueuses très diluées d'acide orthophosphorique mais dans lesquelles ont été ajoutés sous forme de sels les cations divalents correspondants au type de phosphate que l'on désire obtenir. La composition moyenne des différents bains est résumée dans le tableau ci-après (les compositions sont données en g.l^{-1}).

	P2O5	Zn(2+)	Ca(2+)	Fe(2+)	NO3(1-)	NO2(1-)
Phos.Crist. au Zn	10	9	---	---	20	---
Phos.Crist. au Zn-Ca	8	6	6	---	30	0,2

Ce qui pour chaque phosphatation -et par litre de solution- correspond à:

	Phosph. Crist. au Zn	Phosph. Crist. au Zn-Ca
H_3PO_4	8,15 ml	6,50 ml
HNO_3	2,20 ml	-----
$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	41,00 g	27,30 g
$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	-----	35,35 g
$NaNO_2$	-----	0,30 g

Les acides orthophosphorique et nitrique utilisés ont pour densité répective 1,70 et 1,30. La solution de soude est de titre 1N.

Ces trois solutions phosphatantes ont été dosées par de la soude 0,1N pour une prise d'essai de 0,1 ml afin de contrôler les teneurs en acidités libre et totale. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau ci-contre.

	Phos. Crist. au Zn	Phos. Crist. au Zn-Ca
ACT	37,05	29,75
ACL	12,50	8,50
ACT/ACL	2,96	3,50

Les normes industrielles préconisent pour les phosphatations cristallines en général - et effectuées par immersion - un rapport ACT/ACL voisin de 5 {18}. Cependant, nous avons remarqué que pour un rapport légèrement plus faible, la formation du phosphate cristallin est plus rapide sans pour autant que cela nuise à sa qualité.

III) PREPARATION DES ECHANTILLONS :

Avant d'être phosphatés, les supports ferreux sont polis mécaniquement au grain 1200, rincés à l'eau distillée à température ambiante puis séchés. Ils sont ensuite phosphatés par immersion. Les temps d'immersion ainsi que les températures de bains sont les suivants :

	Phos. amorphe	Phos.Crist. Zn	Phos.Crist. Zn-Ca
t (mn)	4	10	5
T (°C)	60	65	65

Après phosphatation, les échantillons sont rincés une première fois à l'eau courante (température ambiante) puis une seconde fois à l'eau distillée (50°C). Ils sont ensuite séchés en étuve à 50°C.

IV) ETUDE PAR M.S.E. DES COUCHES DE PHOSPHATES FORMEES :

Les différents échantillons ont été analysés "tel-quel" au microanalyseur à sonde électronique. Toutes les études ont été effectuées dans les mêmes conditions expérimentales qu'au chapitre II (Cf. page 12).

IV-1) LA PHOSPHATATION CRISTALLINE AU ZN ET AU CA :

Macroscopiquement, la surface de l'échantillon est gris opaque et la couche de phosphate formée semble uniforme et parfaitement recouvrante. Les images en électrons secondaires (Planche A page 42A) mettent en évidence la présence de petits cristaux ronds fortement poreux ainsi que d'entités à croissance orientée de texture différente, ces dernières étant cependant peu nombreuses. D'autre part le recouvrement du subjectile par la couche de phosphate est total.

L'analyse quantitative effectuée en M.S.E. des éléments P, Fe, Ca et Zn a permis de mettre en évidence la formation de deux types de phosphates. Le constituant essentiel de la couche (petits cristaux ronds et poreux) est un phosphate mixte de zinc et de calcium dont la formule est très proche de $Zn_{5/2} Ca_{1/2} (PO_4)_2$ (Tableau I). L'autre constituant (entités à croissance orientée) est un phosphate de zinc secondaire monohydraté du type $Zn(HPO_4)$ (Tableau II).

TABLEAU I : Concentrations massiques en % (Cm) et équivalence en nombre d'atomes (Na) des éléments Zn, Ca et P d'une zone à petits cristaux ronds et poreux

Zn	Cm	33,72	31,80	36,14	32,97	32,79
	Na	0,52	0,48	0,55	0,50	0,50
Ca	Cm	4,36	2,96	4,03	3,75	4,51
	Na	0,11	0,07	0,10	0,09	0,11
P	Cm	13,17	11,70	13,51	12,38	13,02
	Na	0,42	0,38	0,44	0,40	0,42

TABLEAU II : Concentrations massiques en % (Cm) et équivalence en nombre d'atomes (Na) des éléments Zn, Fe et P d'entités à croissance orientée.

Zn	Cm	36,63	38,15	10,87	16,91	10,73
	Na	0,56	0,58	0,17	0,26	0,16
P	Cm	17,36	18,64	4,98	7,29	4,93
	Na	0,56	0,60	0,16	0,23	0,16
Fe	Cm	4,07	2,51	48,40	44,98	50,10
	Na	0,07	0,05	0,87	0,81	0,89
			CENTRE	PERIPHERIE		

IV-2) LA PHOSPHATATION CRISTALLINE AU ZN :

Macroscopiquement la couche de phosphatation formée est uniforme, d'apparence épaisse et de coloration bleu foncé. Les images en électrons secondaires (planche B, page 42B) mettent en évidence la présence de longs cristaux à croissance orientée ainsi qu'un aspect généralement poreux de la couche formée. Ces images montrent en outre l'excellent recouvrement de cette dernière.

L'analyse quantitative effectuée en M.S.E. des éléments P, Fe et Zn a permis de conclure à la présence d'au moins trois composés. Le composé essentiel que l'on trouve en surface est un orthophosphate trizincique tétrahydraté encore appelé hopéite et de formule $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ (Tableau III), y est également présent, mais en quantité moindre, un orthophosphate mixte de zinc et de fer lui aussi tétrahydraté et de formule $Zn_{5/2}Fe_{1/2}(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ (Tableau IV). Il apparaît également que cette couche contient en certains endroits et plus particulièrement dans les creux, un autre phosphate mixte de zinc et de fer, $Zn_2Fe(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$, connu sous le nom de phosphophyllite (Tableau V).

TABLEAU III : Concentrations massiques en % (Cm) et équivalence en nombre d'atomes (Na) des éléments Zn et P de cristaux d'hopéite détectés en surface

Zn	Cm	31,13	27,01	36,68	35,13	20,04
	Na	0,48	0,41	0,56	0,54	0,31
P	Cm	9,92	8,15	12,00	11,93	6,24
	Na	0,32	0,26	0,39	0,38	0,20

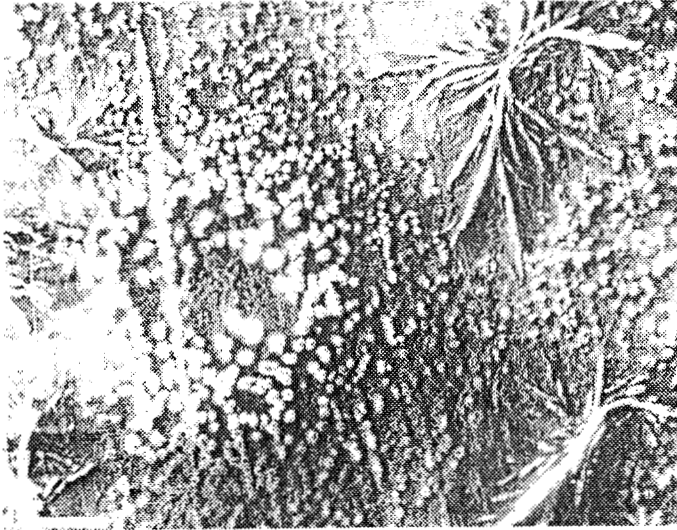
TABLEAU IV : Concentrations massiques en % (Cm) et équivalence en nombre d'atomes (Na) des éléments Zn, Fe et P de cristaux d'orthophosphate mixte détectés en surface.

Zn	Cm	14,71	15,38	16,12	15,69	16,40
	Na	0,23	0,24	0,25	0,24	0,25
Fe	Cm	2,51	2,62	2,76	2,68	2,80
	Na	0,045	0,047	0,049	0,048	0,050
P	Cm	5,49	5,89	6,17	5,89	6,54
	Na	0,18	0,19	0,20	0,19	0,21

TABLEAU V : Concentrations massiques en % (Cm) et équivalence en nombre d'atomes (Na) des éléments Zn,Fe et P de cristaux de phosphophyllite

Zn	Cm	11,12	19,38	19,62	15,38	14,65
	Na	0,17	0,29	0,30	0,23	0,22
Fe	Cm	4,74	8,26	8,37	6,56	6,25
	Na	0,08	0,14	0,15	0,12	0,11
P	Cm	4,90	9,11	10,22	6,82	6,60
	Na	0,16	0,29	0,33	0,22	0,21

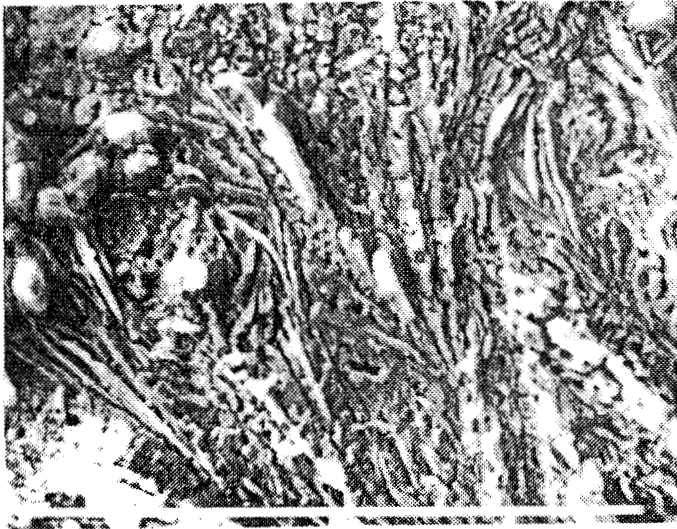
PHOSPHATATION CRISTALLINE AU ZINC ET AU CALCIUM : ASPECT DE LA COUCHE DE PHOSPHATES FORMEE



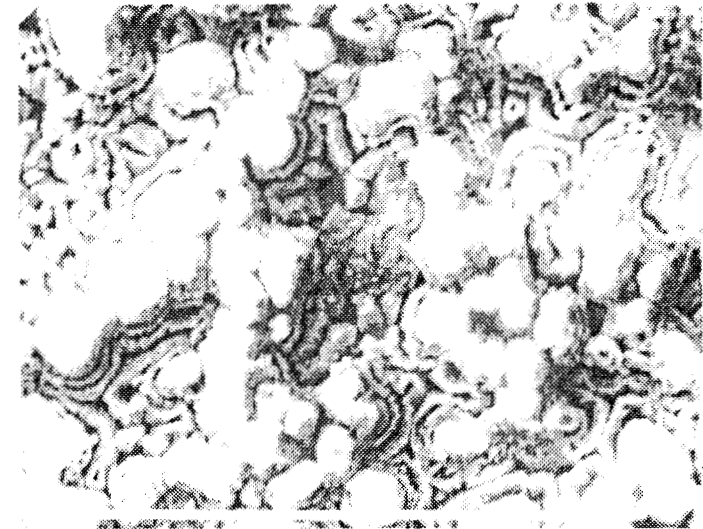
G = 100 BARRE = 100 micromètres



G = 800 Barre = 100 micromètres



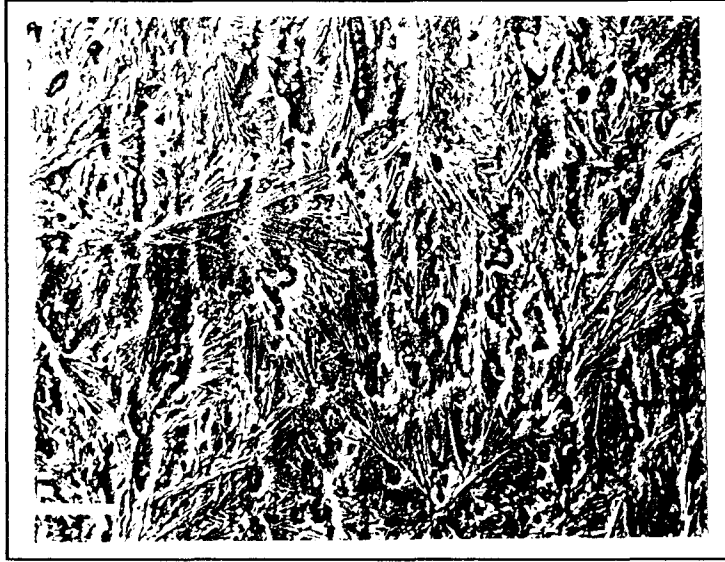
G = 800 Barre = 100 micromètres



G = 800 Barre = 100 micromètres

PLANCHE B :

PHOSPHATATION CRISTALLINE AU ZN
ASPECT DE LA COUCHE DE PHOSPHATES FORMEE



G = 100

Barre = 100 micromètres



G = 800

Barre = 100 micromètres

CHAPITRE VI

ETUDE DU REVETEMENT DE POLYSILICATE D'ETHYLE SUR DES SUPPORTS PHOSPHATES DE FACON DIFFERENTE

Le préhydrolysate utilisé en solution alcoolique est stabilisé dans cette étude à l'acide phosphorique, son pH étant voisin de 3,5. Il a été vaporisé simultanément sur les trois supports phosphatés ainsi que sur un support témoin de fer doux afin d'obtenir une épaisseur de film liquide proche de 100 microns. Les échantillons ont ensuite été mis ensemble à température ambiante en milieu confiné à humidité relative contrôlée ($\% \text{ H.R.} < 50$) pendant 48 heures. Les références des échantillons étudiés sont dès à présent les suivantes :

- A : Phosphatation amorphe du support ferreux
- Z : Phosphatation cristalline au Zn du support ferreux
- ZC: Phosphatation cristalline au Zn-Ca du support ferreux
- T : Témoin de fer doux poli 120

1) EVOLUTION MACROSCOPIQUE DU REVETEMENT SUR LES DIFFERENTS SUPPORTS :

Les échantillons ayant été préparés simultanément, il nous a été possible de comparer leur évolution tout au long de la formation du revêtement de silice amorphe.

Au cours des 36 premières heures, les trois échantillons phosphatés ont évolué de façon similaire: aucun phénomène d'oxydation des supports traités n'apparaît et le film qui commence à se durcir est translucide et parfaitement cohérent. Le support de l'échantillon T est quant à lui légèrement oxydé. C'est au cours des 24 heures suivantes que les échantillons évoluent de manière différente:

- t = 36 h. : Le témoin T se craquelle rapidement et commence à se décoller; les écailles formées sont grandes (de 3 à 5 mm²) et fortement colorées (brunes). Les revêtements des échantillons Z, ZC et A se sont fortement durcis. Les films sont toujours cohérents adhérents et translucides.
- t = 48 h. : Le revêtement formé sur le support ZC se craquelle brutalement; il est resté transparent.

- t = 50 h. : Le film formé sur ZC est complètement décollé de son support. Les écailles sont grandes (3 mm²) et translucides.

- t > 56 h. : Le revêtement formé sur Z est craquellé, les écailles sont très petites (< 1 mm²) et adhérentes. Celui du support A est légèrement fissuré et particulièrement adhérent.

Il est donc clair que le traitement chimique de surface préalable du support ferreux influe considérablement sur la formation du film ainsi que sur l'aspect final de celui-ci (caractère filmogène et adhésion au subjectile).

Afin d'étudier l'influence de ce traitement de surface du support sur l'adhésion du revêtement ainsi que sur sa cohésion, les différents échantillons ont été analysés en surface et en coupe par M.S.E.. Ces analyses nous ont en outre permis de connaître la composition chimique du revêtement dans toute son épaisseur et de pouvoir ainsi chercher s'il existe ou pas une relation entre cette composition chimique et la cohésion finale du film.

Avant d'exposer et de discuter des résultats obtenus par ces différentes études, nous rappelons dans le tableau suivant les caractéristiques majeures de la surface des supports traités utilisés.

	Composé majoritaire	Taux d'hydratation (molécule d'eau)	Epaisseur moyenne de la couche (microns)
T	Fe ^o	0	-----
ZC	Zn _{5/2} Ca _{1/2} (PO ₄) ₂	2	2
Z	Zn ₃ (PO ₄) ₂	4	8
A	Fe ₃ (PO ₄) ₂	8	< 1

Adhésion et cohésion croissantes ↓

II)RELATION "COHESION-ADHESION / COMPOSITION CHIMIQUE MOYENNE DU REVETEMENT" :

A ce stade des travaux nous avons essayé d'établir s'il pouvait exister de telles relations; nous disposons en effet de films dont le comportement est extrêmement différent de ce point de vue. Nous avons ainsi déterminé par M.S.E. les teneurs en éléments constitutifs des revêtements silicatés. Cette analyse a été réalisée en coupe i.e.

dans toute l'épaisseur du film et également en de nombreux domaines de la surface, ceci afin de vérifier l'homogénéité de cette dernière.

II-1) RESULTATS :

Les résultats obtenus sont rassemblés dans les tableaux I, II et III (pages 45,47,48). Il est à noter que lorsque ceci a été possible nous avons déterminé les différences qui pouvaient exister entre les écailles libérées d'elles-mêmes du support et celles restées éventuellement adhérentes au support. Pour des raisons de mise en oeuvre des échantillons, l'analyse en coupe sur de telles écailles non adhérentes n'a pas pu être réalisée.

Il est à signaler que le préhydrolysate de polysilicate d'éthyle que nous utilisons est stabilisé à l'acide phosphorique (comme l'indique la teneur en phosphore détectée dans l'échantillon témoin) et non plus à l'acide chlorhydrique (cas de l'échantillon grenailé)

II-2) DISCUSSION :

Il apparaît à la lecture des résultats réunis dans le tableau I ci-dessous qu'il n'existe aucune relation entre la composition chimique moyenne du revêtement sec et sa cohésion ou son adhésion au substrat. Ainsi par exemple lorsque l'on réalise dans un cas une phosphatation amorphe du support et dans un autre cas une phosphatation cristalline au zinc et au calcium, on observe après polymérisation que les teneurs en éléments constitutifs (Fe, Si et P) sont tout à fait comparables. Or, nous obtenons dans le premier cas un revêtement cohérent et adhérent, et dans le second cas de larges écailles qui s'éliminent très facilement du support (si l'on souffle dessus par exemple).

TABLEAU I

ANALYSE EN COUPE : CONCENTRATIONS MASSIQUES MOYENNES (%) CALCULEES SUR AU MINIMUM 50 POINTS CHOISIS DE FACON ALEATOIRE DANS L'ÉPAISSEUR DU REVETEMENT

	Si	P	Fe	Zn	Ca	Ef
TEMOIN DE FER DOUX	30,76	1,45	2,75	---	---	20
ACIER GRENAILLE	34,52	---	3,10	---	---	50
PHOSPHATATION AMORPHE	30,25	1,50	0,84	---	---	30
PHOSPHATATION CRIST. ZN	32,90	2,00	0,57	0,17	---	20
PHOSPHATATION CRIST. ZN/CA	31,65	1,48	0,52	---	0,05	20

Ef : Epaisseur du revêtement (microns)

D'autre part, contrairement à ce que l'on pouvait penser à l'issue des travaux réalisés par M.ECUYER {7}, ces résultats font apparaître que l'augmentation de la teneur en fer dans l'ensemble du film n'a guère d'influence sur la cohésion de ce dernier. Par contre, il apparaîtrait que les gradients de concentration en Fe, P et Si dans l'épaisseur du revêtement puissent être mis en relation avec les caractères précédemment cités.

III) RELATION "ADHESION - DISTRIBUTION TOPOGRAPHIQUE DES ELEMENTS CONSTITUTIFS DANS L'ÉPAISSEUR DU REVÊTEMENT":

Dans ce but, nous avons comparé dans un premier temps les profils des concentrations massiques des éléments Fe, Si, P, Zn et Ca dans l'épaisseur des revêtements polymérisés sur les différents supports A, Z et ZC (planches I, II, III pages 54 à 56). Il nous a ensuite paru intéressant d'étudier de plus près les résultats issus d'une série d'analyses quantitatives effectuées sur la face externe de plusieurs écailles adhérentes à un même support afin de rendre compte du degré d'hétérogénéité dans la composition chimique des divers revêtements. Une étude semblable a été faite sur des écailles non adhérentes.

III-1) ETUDE EN COUPE DES REVÊTEMENTS PAR M.S.E. (se référer aux planches I, II et III , pages 54, 55, 56)

Pour les revêtements adhérents (A et Z) l'étude des profils de concentration dans toute l'épaisseur de ceux-ci a permis de remarquer qu'entre le subjectile ferreux et le polymère il existe une zone intermédiaire d'épaisseur variable selon le type de traitement du support effectué.

Au sein de cette zone, lorsque l'on se déplace du métal vers le polymère silicaté, les teneurs en P et Si augmentent simultanément et régulièrement pour atteindre une valeur maximale qui ensuite reste constante dans l'épaisseur du revêtement de silice amorphe. La teneur en Fe quant à elle décroît rapidement du support au milieu de cette zone intermédiaire pour diminuer ensuite très lentement jusqu'à prendre une valeur minimale qui restera, elle aussi, pratiquement constante dans l'épaisseur du film.

Par contre, en ce qui concerne le revêtement incohérent et peu adhérent formé sur le support phosphaté au Zn et au Ca, on peut remarquer que même s'il existe à nouveau une zone intermédiaire entre le support métallique et le polymère les variations des teneurs en éléments P, Fe et Si y sont totalement différentes de celles observées dans les deux cas ci-dessus. En effet, d'une part les teneurs en P et Si n'évoluent plus de façon simultanée dans le même sens, d'autre part on note dans cette zone de très fortes concentrations en P, Ca et Zn , éléments constitutifs du phosphate initialement formé sur le subjectile ferreux avant application du préhydrolysate d'éthyl-silicate. En ce qui concerne la concentration en Fe, même si ses variations dans cette zone intermédiaire

sont sensiblement identiques à celles décrites dans le cas de revêtements adhérents, on peut remarquer cependant une chute brutale de la teneur en cet élément lorsque l'on pénètre dans le polymère.

D'autre part, il est clair que pour les revêtements formés sur des supports non phosphatés préalablement (échantillon témoin et support grenailé par exemple), que cette zone intermédiaire n'existe pas et dans ces cas, le revêtement silicaté n'est ni adhérent ni cohérent.

Ceci confirme donc dès à présent que la nature chimique des composés formés à la surface du support avant dépôt du préhydrolysate ainsi que la façon dont ils évoluent pendant la phase d'hydrolyse et de polycondensation de ce dernier influent de façon importante sur l'adhérence ultérieure du revêtement. L'étude détaillée de ces phénomènes est exposée au paragraphe IV de ce chapitre.

III-2) "ADHESION/DEGRE D'HETEROGENEITE DANS LA COMPOSITION CHIMIQUE DU REVETEMENT"

Pour cela, nous avons étudié les résultats issus d'une série d'analyses quantitatives effectuées sur la face externe de plusieurs écailles adhérentes (tableau II, page 47) et non adhérentes (tableau III, page 48) des divers échantillons.

Pour chaque type de traitement de surface (A, Z, ZC) une analyse quantitative a été réalisée de la façon suivante: nous avons dans un premier temps déterminé la valeur moyenne des teneurs en éléments constitutifs pour une écaille donnée (10 domaines carrés de 2 μm x 2 μm choisis de manière aléatoire), puis nous avons répété cette étude sur plusieurs écailles.

Les valeurs indiquées dans ces deux tableaux sont les valeurs moyennes des concentrations massiques (m), exprimées en %, enregistrées sur toutes les écailles. L'écart type (s) reporté est l'écart type expérimental calculé sur les moyennes obtenues sur chaque écaille.

TABLEAU II

ANALYSE EN SURFACE (FACE EXTERNE) D'ECAILLES ADHERENTES AU SUPPORT

		Si	Fe	P	Zn	Ca
PHOSPHATATION AMORPHE	m	29,670	0,645	1,480	---	---
	s	0,570	0,049	0,020	---	---
PHOSPHATATION CRISTALLINE AU ZN	m	32,2	0,605	2,915	0,178	---
	s	0,89	0,078	0,021	0,012	---
PHOSPHATATION CRISTALLINE AU ZN/CA	m	31,280	0,600	2,080	---	0,015
	s	1,710	0,090	0,250	---	0,002

TABLEAU III

ANALYSE EN SURFACE (FACE EXTERNE) D'ÉCAILLES NON ADHÉRENTES AU SUPPORT

		Si	Fe	P	Zn	Ca
PHOSPHATATION CRISTALLINE AU ZN	m	28,877	0,041	2,423	0,070	---
	s	0,660	0,007	0,215	0,018	---
PHOSPHATATION CRISTALLINE AU ZN/CA	m	30,930	0,220	1,980	---	---
	s	2,610	0,210	0,230	---	---

Cette étude a permis d' aboutir à plusieurs constatations:

a) Il apparaît de manière systématique que, pour un même type de support et selon les traitements effectués que les teneurs moyennes superficielles en éléments Si, Fe, P, Zn et Ca sont toujours plus élevées dans le cas des écailles adhérentes.

b) L'écart type expérimental calculé sur les concentrations moyennes obtenues sur chaque écaille est plus important dans le cas des écailles non adhérentes.

Il faudrait donc penser dans ce cas à un type de formation non isotrope du revêtement silicaté. Ceci ne peut s'envisager que si l'on imagine au début de la phase de transformation "gel - solide" un comportement déjà indépendant des futures écailles.

IV) INFLUENCE DE LA NATURE DES COUCHES DE PHOSPHATES FORMÉES SUR LE MODE DE FORMATION ET LA QUALITÉ FINALE DU REVÊTEMENT DE SILICE.

Comme nous l'avons précisé au paragraphe III-1, il apparaît que la nature chimique des composés formés à la surface du subjectile ferreux avant dépôt du préhydrolysat de silicate d'éthyle influe de façon importante sur la qualité ultérieure du revêtement silicaté.

Ceci nous a amené à étudier plus précisément la composition et le mode de formation de cette zone intermédiaire située entre le substrat et le polymère afin de mieux comprendre pourquoi elle influe tant sur l'adhésion et la cohésion du revêtement.

A cette fin, quand ceci a été possible, nous avons analysé quantitativement par M.S.E. les supports après élimination de quelques écailles non particulièrement adhérentes. Ce décollement, obtenu en utilisant l'écart important qui existe entre les coefficients de dilatation du support ferreux et de la silice amorphe, a été provoqué par une trempe des échantillons dans l'azote liquide. Il s'est ainsi avéré que seuls les revêtements formés sur les substrats Z et ZC pouvaient être décollés par cette méthode, le

revêtement obtenu sur le support A est quant à lui trop adhérent et résiste aux contraintes engendrées par ce type de choc thermique.

C'est pourquoi, dans ce paragraphe, seuls les résultats concernant les échantillons Z et ZC sont détaillés. Ceux relatifs à l'échantillon A sont présentés succinctement – l'étude de ce dernier faisant l'objet d'un chapitre particulier – afin de mettre en évidence les différences importantes qui existent entre les trois spécimen A, Z et ZC.

IV-1) ETUDE SUR LE SUPPORT ZC (RETEMENT NON ADHERENT)

L'analyse quantitative effectuée pour le support de l'échantillon ZC nous a montré que la couche de phosphates initialement formée sur le substrat ferreux reste inchangée tant par sa composition chimique que par son aspect textural (Cf. tableaux I, II et images ci-après).

TABLEAU I : Concentrations massiques en % (Cm) et équivalence en nombre d'atomes (Na) des éléments Zn, Ca et Fe d'une zone à petits cristaux ronds et poreux

Zn	Cm	36,67	31,82	29,38	31,32	30,26
	Na	0,56	0,49	0,449	0,48	0,46
Ca	Cm	4,47	3,68	3,15	3,99	3,71
	Na	0,11	0,09	0,08	0,10	0,84
P	Cm	14,39	11,96	11,35	12,0	11,39
	Na	0,46	0,39	0,37	0,39	0,37

TABLEAU II : Concentrations massiques en % (Cm) et équivalence en nombre d'atomes (Na) des éléments Zn et P d'une entité à croissance orientée

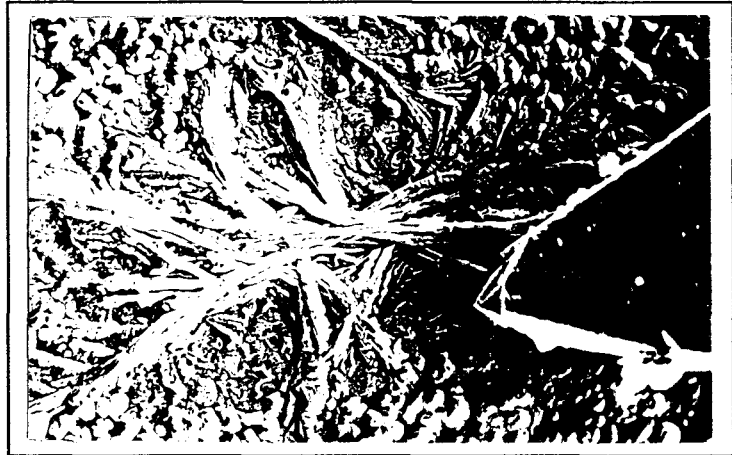
Zn	37,19	36,03	37,94	38,07
	0,57	0,55	0,58	0,58
P	17,48	17,07	16,90	18,26
	0,56	0,55	0,55	0,59

Les images réalisées en électrons secondaires montrent clairement que l'aspect de la couche de phosphates initiale (i.e. avant dépôt du préhydrolysate) et finale (i.e. sous le revêtement silicaté) est le même; l'image réalisée sur la face interne d'une écaille de polymère – donc en regard de la couche de phosphates – montre bien que nous sommes

Il est donc clair que la phosphatation cristalline au Zn et au Ca a permis de créer en surface du support métallique une couche de phosphates insoluble dans le préhydrolysat de polysilicate d'éthyle et qui n'a pu évoluer pendant les phases d'hydrolyse et d'autocondensation de celui-ci. Ainsi, cette couche est restée neutre vis à vis de la formation du polymère, ce qui expliquerait la non adhérence de ce dernier au support, et confirmerait le bien fondé de nos hypothèses (Chapitre IV). L'importance de l'interaction "phosphate / polysilicate" serait ainsi une nouvelle fois soulignée.

De la même façon, les images X et les images en électrons secondaires réalisées en coupe sur un tel échantillon, mettent bien en évidence l'absence d'adhérence du

ASPECT DU PHOSPHATE SOUS
LE FILM DE POLYSILICATE



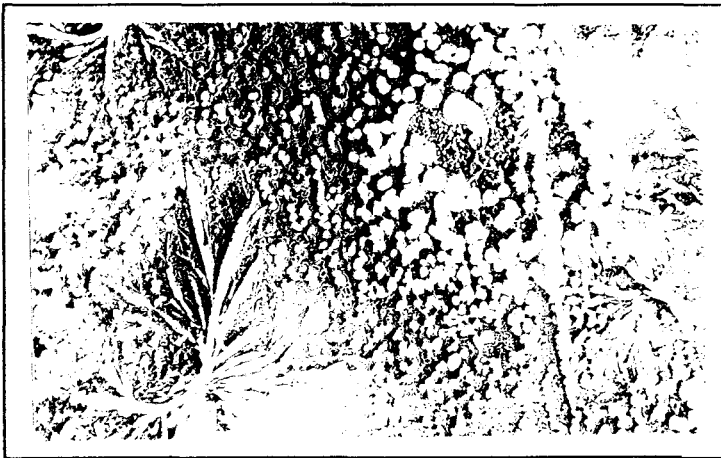
ASPECT DE LA FACE "INTERNE"
D'UNE ECAILLE DE POLYSILICATE



ASPECT GÉNÉRAL DU SUPPORT PHOSPHATE

BARRE = 100 µm

G = 100

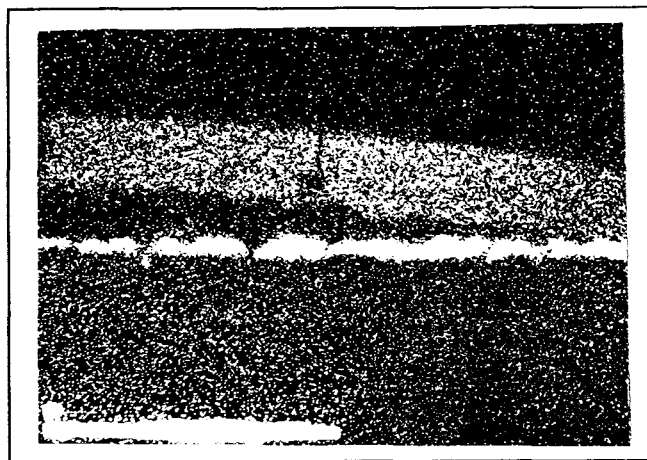
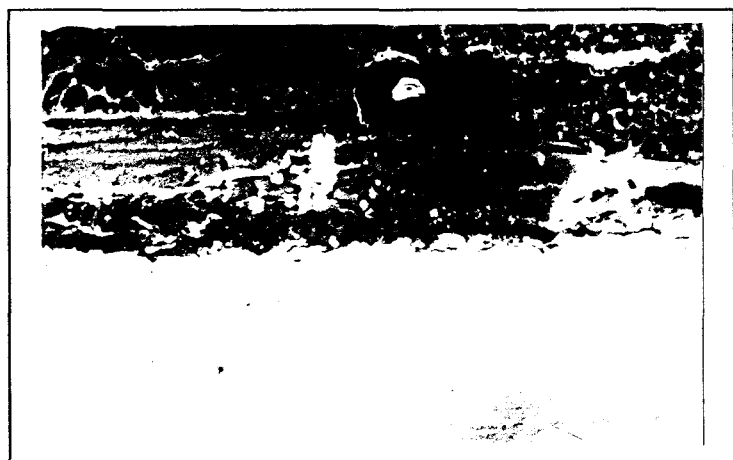


en présence de la "réplique" de la couche de phosphates sous-jacente. Par ailleurs, il est remarquable de noter l'absence d'adhérence malgré la présence d'une couche de phosphates présentant de nombreux reliefs qui pourraient favoriser un "ancrage mécanique" du revêtement.

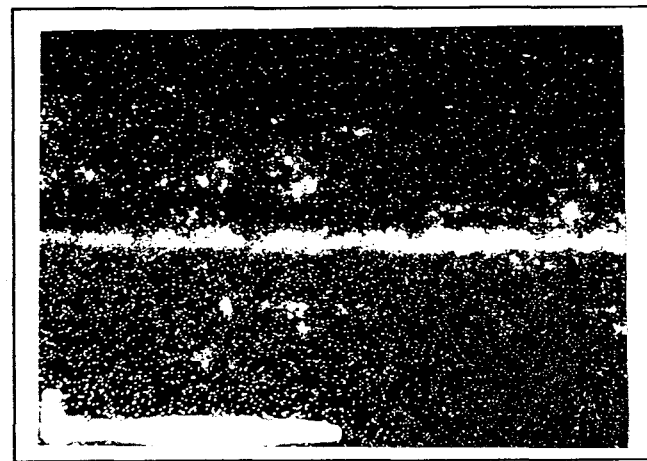
revêtement ainsi que la présence en surface du subjectile ferreux de la couche non altérée de phosphates mixtes Zn-Fe-Ca. Rappelons que les images X sont représentatives de la distribution topographique des éléments, les plages blanches étant synonymes de la présence de l'élément et que les variations de brillance sont proportionnelles, en première approximation, aux variations de concentration massique.

MICROANALYSE PAR SONDE ELECTRONIQUE
ETUDE EN COUPE DE LA PHOSPHATATION CRISTALLINE AU Zn ET AU Ca

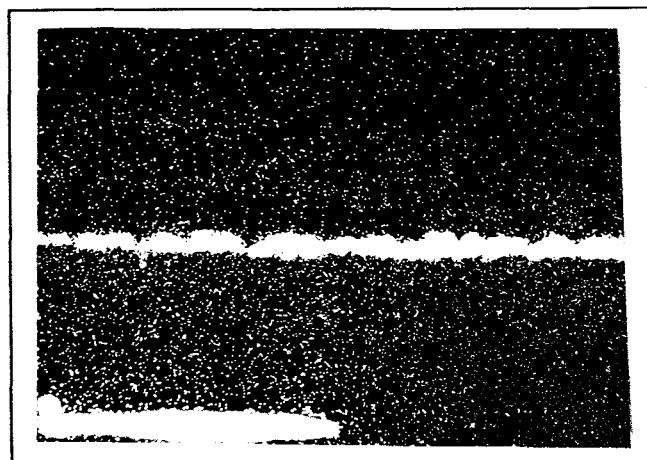
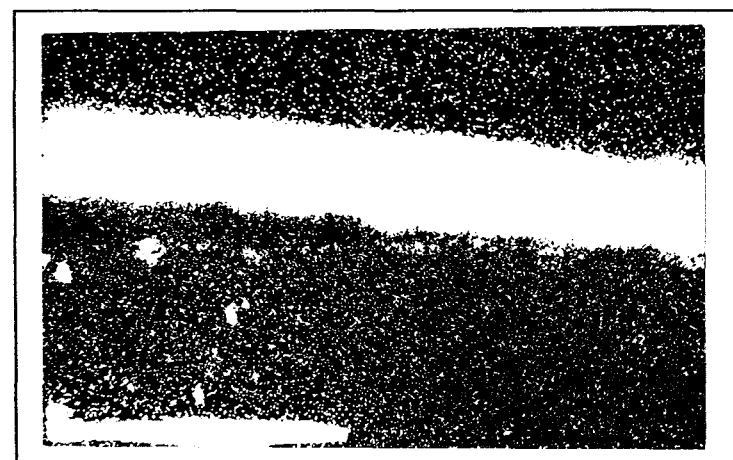
G = 400 - Barre = 100 μ m



P



FE ZN

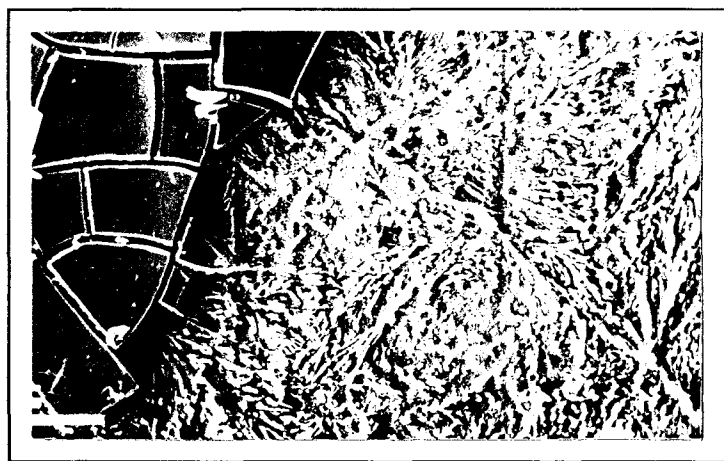
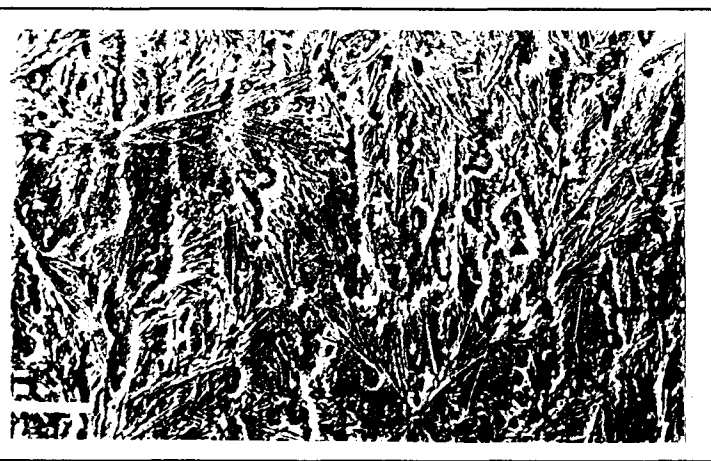


SI CA

IV-2) ETUDE SUR LE SUPPORT Z (REVETEMENT PARTIELLEMENT ADHERENT) :

La même étude réalisée sur l' échantillon Z montre au contraire que la couche de phosphates initialement formée à la surface du subjectile ferreux s'est partiellement dissoute dans le préhydrolysat d'éthyl-silicate durant la formation du revêtement polymérique : seuls les phosphates mixtes $Zn_3(P0_4)_2$ et $Zn_{5/2}Fe_{1/2}(P0_4)_2$ restent intacts, le troisième i.e. $Zn_2Fe(P0_4)_2$ a été dissous pendant les phases d'hydrolyse et d'autocondensation du préhydrolysat.

Les images en électrons secondaires présentées çï-dessous montrent bien l'altération de la texture de la couche de phosphates préalablement formée.



G = 100 - Barre = 100 μ m

ASPECT DE LA COUCHE DE PHOSPHATES
AVANT DEPOT DE L'ETHYL-SILICATE

ASPECT DE LA COUCHE RESTANT SOUS
LE REVETEMENT POLYMERISE

Par conséquent, il apparaît de façon nette que dans le cas d'une telle phosphatation du support il y a eu une dissolution partielle de la couche de phosphates initialement formée. Cette dissolution correspondant à celle du phosphate mixte $Zn_2Fe(P0_4)_2$ présent uniquement en certains endroits de la couche de phosphates expliquerait alors l'adhésion particulière de certaines écailles du revêtement de silice amorphe. Les teneurs plus élevées en éléments Zn et Fe détectées au sein de telles écailles (tableaux II, III pages 47 et 48) confirment cette hypothèse.

IV-3) ETUDE SUR LE SUPPORT A (REVETEMENT TRES ADHERENT) :

Nous rappelons qu'un chapitre particulier concerne l'étude détaillée des phénomènes responsables de l'adhésion du revêtement formé sur un tel support. En effet comme il n'a pas été possible de séparer le film de silice amorphe du subjectile par une trempe dans l'azote liquide, l'étude a dû être poursuivie de façon différente.

Cette étude a en outre montré que, sous le revêtement de silice, le phosphate de fer amorphe initialement formé à la surface du substrat ferreux n'est plus détectable, à la limite de détection près des techniques d'analyse utilisées. Ainsi, par exemple, même lorsque l'étude en coupe de l'interface "support-revêtement" a été effectuée par M.S.E. en utilisant une très faible tension d'accélération (5 KV) afin de limiter le parcours efficace (environ 300 nm pour ce type de matériau), il nous a été impossible d'y mettre en évidence une quelconque ségrégation en P.

Il y a donc bien eu dissolution (totale?) du phosphate de fer dans le préhydrolysat d'éthyle silicate, ce qui là encore confirme les hypothèses que nous avons formulées au chapitre précédent.

PLANCHE I : PHOSPHATATION CRISTALLINE AU Zn

Profils des concentrations massiques en % des éléments Fe, Si, P et Zn dans l'épaisseur du revêtement polymérisé

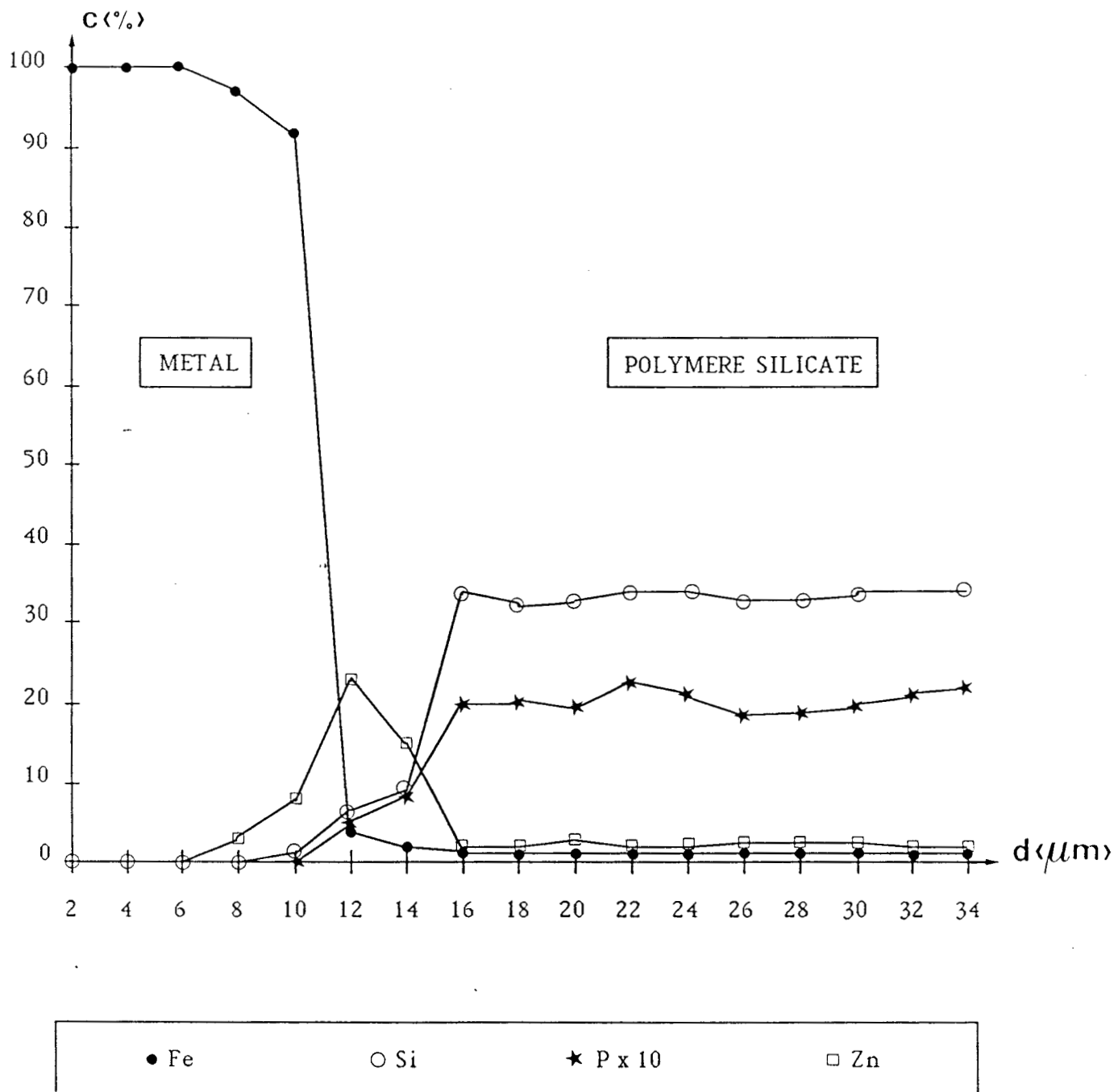


PLANCHE II : PHOSPHATATION CRISTALLINE AU Zn ET AU Ca

Profils des concentrations massiques en % des éléments Fe, Si, P et Zn dans l'épaisseur du revêtement polymérisé

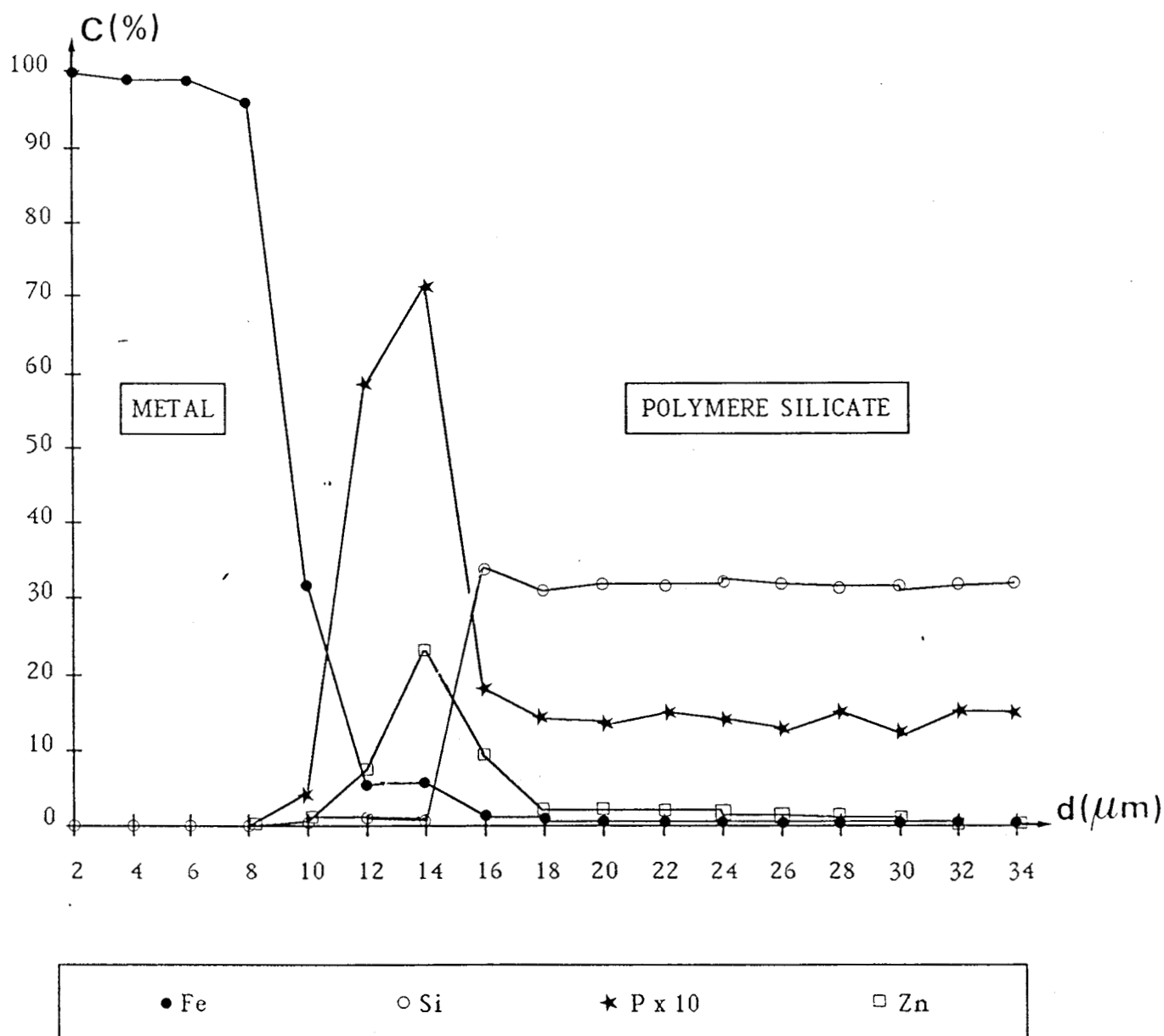
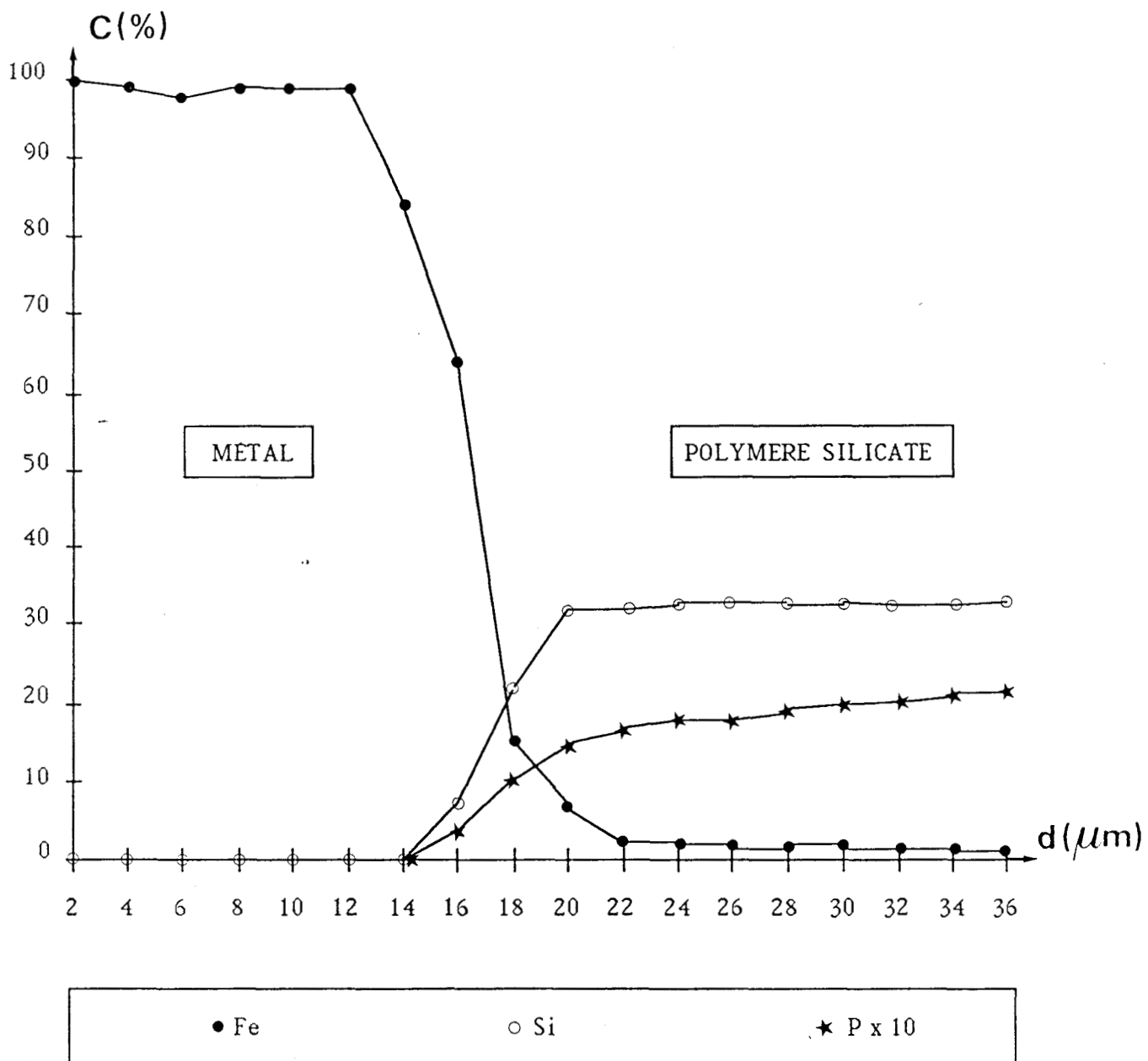


PLANCHE III : PHOSPHATATION AMORPHE

Profils des concentrations massiques en % des éléments Fe, Si et P dans l'épaisseur du revêtement polymérisé



CHAPITRE VII

EVOLUTION DES REVETEMENTS SILICATES FORMES SUR SUPPORT FERREUX TRAITE PAR PHOSPHATATION AMORPHE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

Comme nous l'avons précisé précédemment, le revêtement silicaté adhérent formé sur un support ferreux préalablement phosphaté (phosphatation amorphe) et dans les conditions préconisées par notre procédé résiste à des chocs thermiques importants. Il nous a alors paru intéressant d'étudier dès à présent l'influence d'une élévation de la température sur la structure du réseau polymérique obtenu à température ambiante.

Cette étude a été poursuivie uniquement par spectrométrie Raman qui présente l'avantage de fournir des spectres bien spécifiques lorsque l'on s'intéresse à ce genre de matériaux. Les instruments utilisés sont les microspectromètres "OMARS 89" et "XY" commercialisés par la société D.I.L.O.R.

1) RESULTATS OBTENUS :

Plusieurs échantillons identiques, "vieillis" un mois en milieu atmosphérique normal, ont ensuite été traités thermiquement à des températures différentes par passage dans un four durant 24 heures. Seuls les résultats obtenus pour des traitements à 100°C et 400°C sont présentés, des problèmes de décohésion et de non adhésion partielles du revêtement étant apparus pour des températures supérieures à 450°C. Ces échantillons ont été analysés uniquement en surface et les spectres Raman obtenus sont donc relatifs aux parties du revêtement silicaté les plus proches du milieu environnant. Afin de mieux pouvoir suivre l'évolution des différentes raies Raman en fonction de la température, nous avons tenu à présenter tout d'abord en détail le spectre Raman caractéristique du préhydrolysat d'éthyl-silicate. Les conditions opératoires relatives aux différents spectres sont résumées ci-dessous:

Spectre 1: Préhydrolysat d'éthyl-silicate

excitation (nm): 514,5 - laser pdw (mw): 2 - slit width (fm): 100 - detector (nbr of diodes): 1024
integration time (s): 2 - nb accumulations: 25 - Résolution spectrale: 8 cm⁻¹
-Platine pour macroéchantillons en géométrie de rétrodiffusion-

Spectre 2: Echantillon non traité thermiquement

excitation (nm): 514,5 - laser pdw (mw): 1 - slit width (fm): 250 - detector (nbr of diodes): 1024
integration time (s): 5 - nb accumulations: 10 - Résolution spectrale: 8,5 cm⁻¹

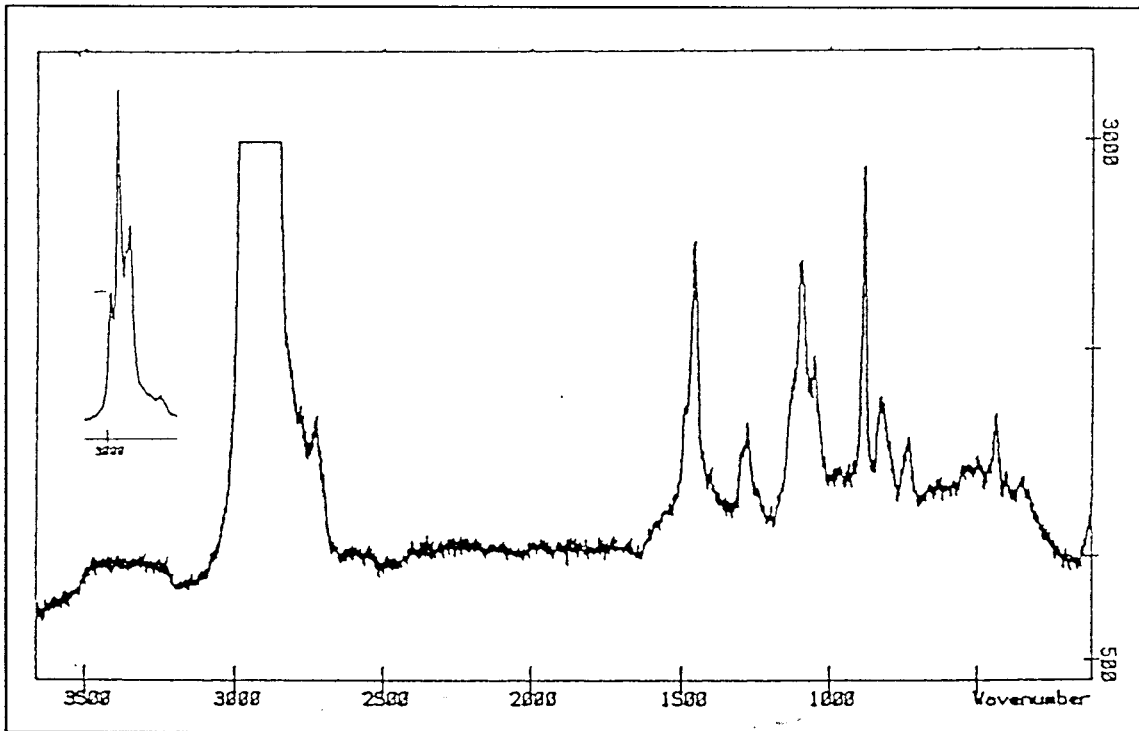
Spectre 3: Echantillon traité à 100°C pendant 24 heures

excitation (nm): 514,5 - laser pdw (mw): 1 - slit width (fm): 200 - detector (nbr of diodes): 1024
integration time (s): 5 - nb accumulations: 20 - Résolution spectrale: 8 cm^{-1}

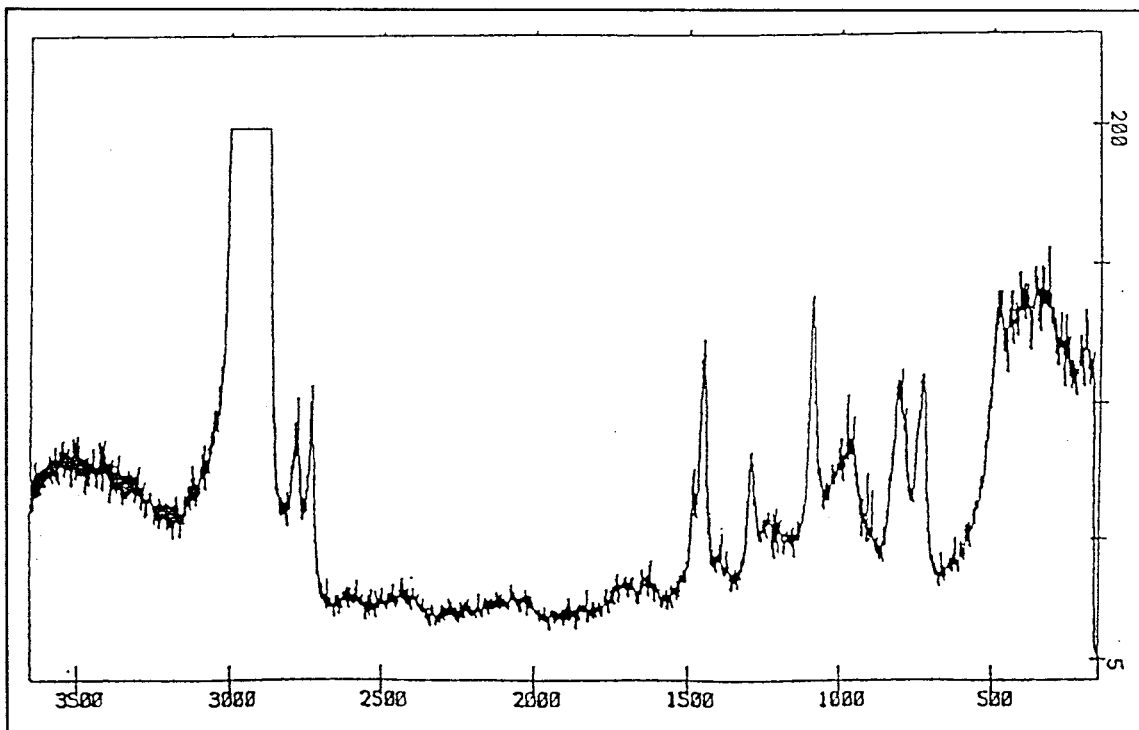
Spectre 4: Echantillon traité à 400°C pendant 24 heures

excitation (nm): 514,5 - laser pdw (mw): 1 - slit width (fm): 200 - detector (nbr of diodes): 1024
integration time (s): 5 - nb accumulations: 10 - Résolution spectrale: 8 cm^{-1}

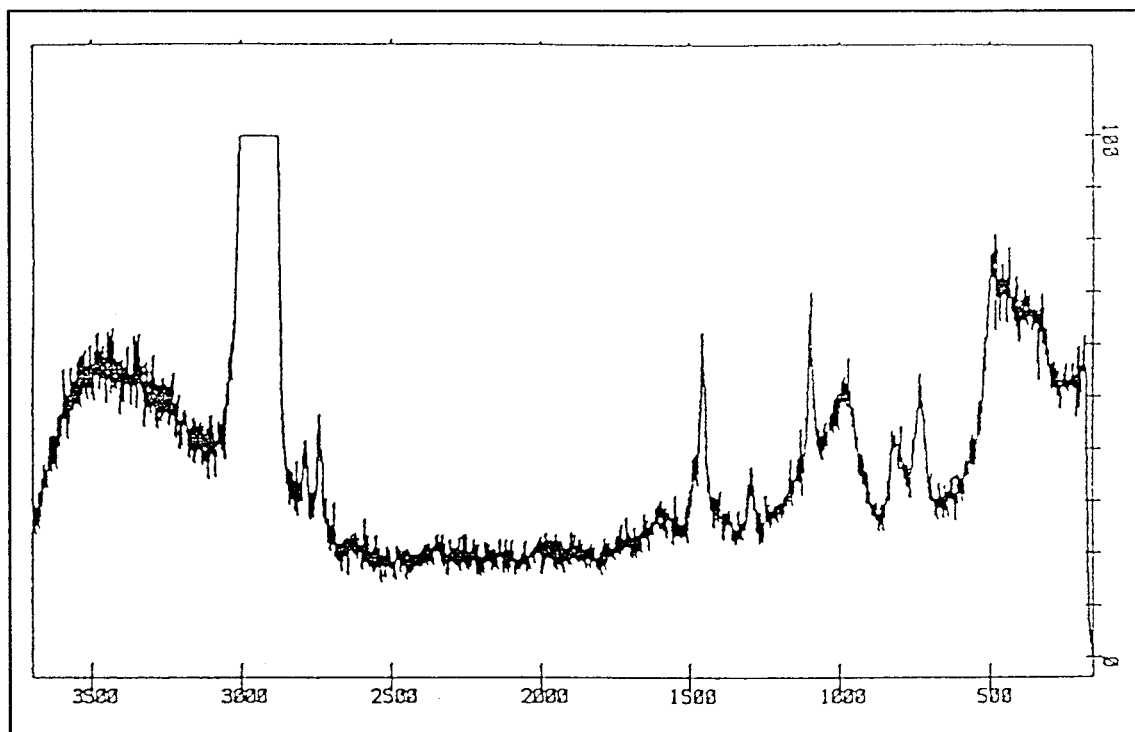
SPECTRE 1: PRÉHYDROLYSAT D'ÉTHYL-SILICATE



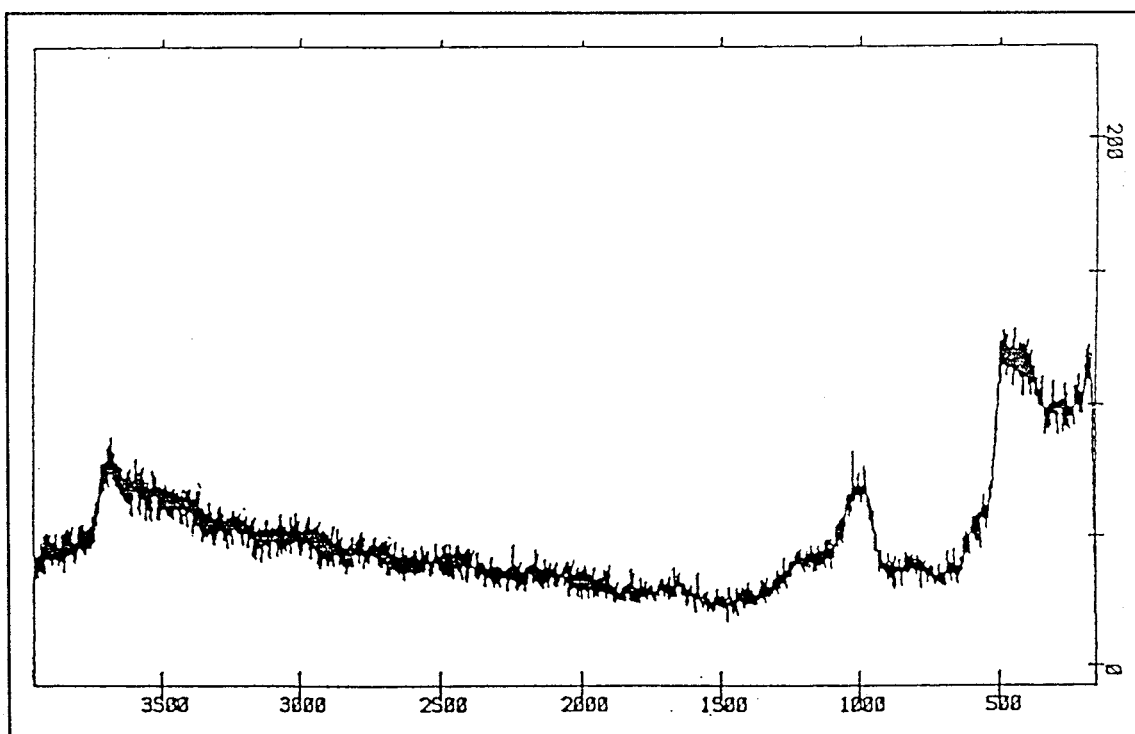
SPECTRE 2: ECHANTILLON NON TRAITÉ THERMIQUEMENT



SPECTRE 3: ECHANTILLON TRAITÉ À 100°C PENDANT 24 HEURES



SPECTRE 4: ECHANTILLON TRAITÉ À 400°C PENDANT 24 HEURES



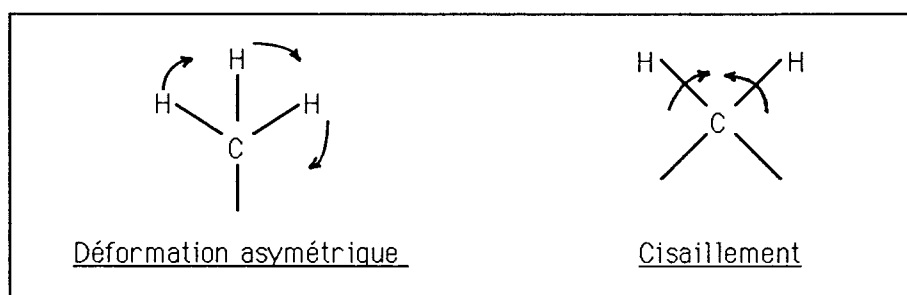
II) INTERPRETATION DES SPECTRES RAMAN :

II-1) SPECTRE DU PREHYDROLYSAT D'ETHYL-SISLICATE (SPECTRE PAGE 58)

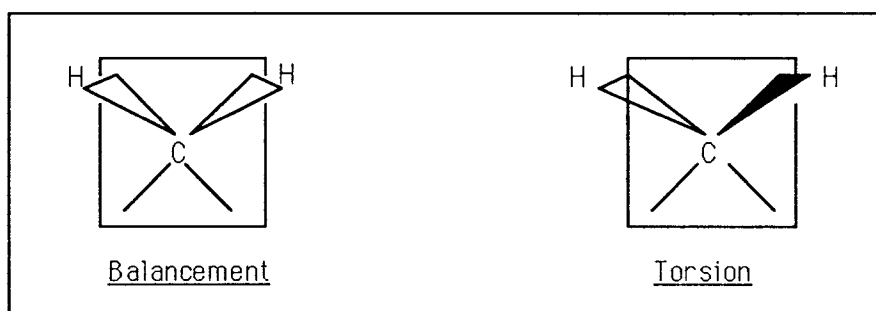
Le spectre obtenu est essentiellement la superposition des spectres de l'éthanol et des oligomères du tétraéthylsilicate. Les attributions des différentes raies observées sont les suivantes:

- 2974, 2929, 2890 et 2874 cm^{-1} : Ces raies correspondent aux modes de vibration d'élongation symétrique (ν_s) et antisymétrique (ν_a) des groupements CH_3 et CH_2 .

- 1482 et 1455 cm^{-1} : elles sont caractéristiques à la fois des mouvements de déformation asymétrique (δ_s) de CH_3 et de cisaillement (δ) de CH_2 .



- 1293 cm^{-1} : Cette bande correspond à l'ensemble (δ_b) de CH_2 et (δ_t) de CH_2 , c'est à dire aux mouvements de balancement et de torsion de CH_2 . Ce sont des mouvements de déformation hors du plan du groupement CH_2 .



- 1122, 1094, 1049 cm^{-1} : Ce triplet est attribué aux raies de l'éthanol, la raie à 1094 cm^{-1} correspondant aussi aux mouvements d'élongation symétrique (Si-O-C) des oligomères.

- 882 cm^{-1} : Caractéristique de l'éthanol (élongation C-C)

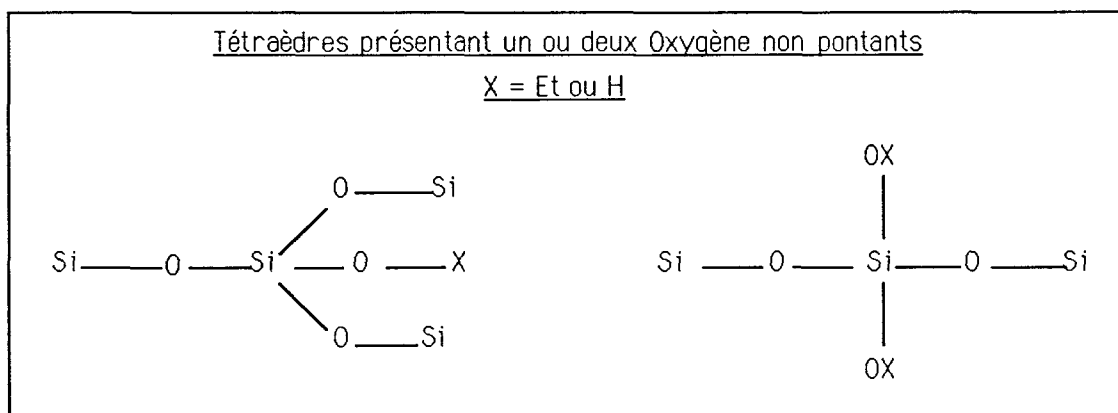
- 821, 732 cm^{-1} : Doublet représentatif des oligomères du silicate d'éthyle: la raie à 652 cm^{-1} (mouvement de déformation des groupements Si-O-Eth) du tétraéthoxysilane est remplacée par un doublet dû à une condensation partielle.

II-2) ECHANTILLON NON TRAITE THERMIQUEMENT (SPECTRE PAGE 58) :

Le spectre obtenu met clairement en évidence la disparition de l'éthanol, mais il reste cependant au sein du film des oligomères du silicate d'éthyle non condensés (raies 1094 cm^{-1} et doublet 821-732 cm^{-1}).

La présence d'une large bande aux basses fréquences (200 à 500 cm^{-1}) attribuée au mouvement de déformation des entités Si-O-Si est indicative de l'apparition d'une structure silicatée fortement polymérisée (structure tridimensionnelle) {19}.

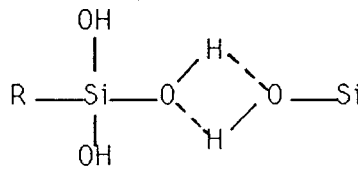
La large bande très asymétrique centrée sur 980 cm^{-1} correspond aux mouvements d'élongation symétrique des tétraèdres SiO_4 . La largeur de cette bande indique la présence de tétraèdres ayant un ou deux atome(s) d'oxygène non pontant(s) (Cf. çï-dessous) {19}.



Le sommet de cette bande centrée sur 980 cm^{-1} est indicatif de la présence de groupements SiOH (mouvements de vibration d'élongation de Si-OH). De plus, la dissymétrie de cette bande du côté des hautes fréquences est caractéristique selon la littérature de l'existence de silicate polymérisé selon une structure en feuillets {19}.

Enfin, la large raie asymétrique centrée sur 3500 cm^{-1} est attribuée à de l'eau adsorbée et/ou aux entités OH de groupements silanol liés par liaisons hydrogène {20}.

Groupes OH liés par liaison hydrogène



En résumé, le spectre Raman de cet échantillon non traité thermiquement révèle la présence de structures de silicate fortement polymérisé: il y présence simultanée de structures en feuillets et de domaines à structure tridimensionnelle.

Cependant, les réaction d'hydrolyse et de condensation ne sont pas achevées comme en témoigne la présence au sein du film d'oligomères non condensés du silicate d'éthyle ainsi que de tétraèdres SiO_4 ayant un ou deux atomes d'oxygène non pontants.

II-3) ECHANTILLON TRAITE A 100°C PENDANT 24 HEURES (SPECTRE PAGE 59) :

Le spectre obtenu dans ce cas est presque identique au précédent. On constate cependant une nette diminution du taux d'oligomères résiduels (diminution des raies à 1094, 821-732 cm^{-1}). De plus la modification du profil de la bande aux basses fréquences est indicative d'une condensation plus poussée.

La raie fine à 490 cm^{-1} est caractéristique de l'apparition de "défauts" au sein du réseau polymérique du type tétramère cyclique (cycles à quatre tétraèdres SiO_4 possédant des groupements OH localisés); ces défauts apparaissant lors de la formation de structures silicatées essentiellement tridimensionnelles {21,22,23}.

Enfin, la large bande au voisinage de 3500 cm^{-1} est indicative de la présence à la périphérie du revêtement d'eau adsorbée ainsi que de groupes OH liés (liaisons hydrogène).

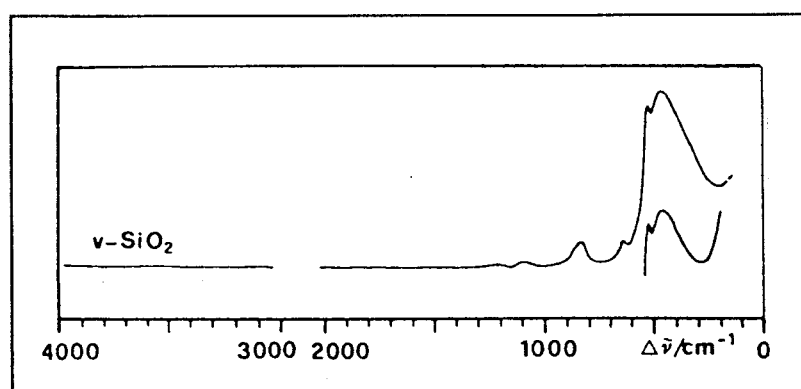
II-4) ECHANTILLON TRAITE A 400°C PENDANT 24 HEURES (SPECTRE PAGE 59) :

On peut d'emblée remarquer la disparition totale des oligomères initiaux, ainsi que l'absence totale de résidus éthyle résiduels au sein du revêtement. Il apparaît donc maintenant que la réaction d'hydrolyse est totale.

La modification du profil de la bande centrée sur 980 cm^{-1} indique que la condensation du réseau est plus poussée, les structures silicatées en feuillets ayant disparu. Il en est de même des défauts de type tétramères cycliques: ceux ci n'existent plus ou bien sont très atténués (raie fine à 490 cm^{-1} non détectée).

En fait, le spectre obtenu est très proche de celui de la silice amorphe: toutes les bandes caractéristiques de la silice amorphe et de ses défauts sont présentes mais on observe toujours une bande intense centrée sur 980 cm^{-1} (vibration d'élongation Si-OH) et une bande plus faible à 3685 cm^{-1} (vibration d'élongation de groupes SiO-H non associés) qui révèlent que l'on est en présence de silice partiellement hydroxylée. Il faut préciser que la modification du profil et le déplacement de cette dernière raie apparaissant aux hautes fréquences témoignent de la disparition de l'eau adsorbée par le réseau et de la présence uniquement d'atomes d'oxygène non pontants liés à des atomes d'hydrogène.

A titre de comparaison, le spectre Raman de la silice amorphe ainsi que l'attribution des différentes bandes sont donnés ci-dessous [20].



$1070-1180\text{ cm}^{-1}$: mouvement d'élongation de vibration asymétrique de Si-O-Si

800 cm^{-1} : mouvement d'élongation de vibration symétrique de Si-O-Si du réseau tridimensionnel

$400-500\text{ cm}^{-1}$: déformation de Si-O-Si du réseau

490 cm^{-1} : associée à des défauts de type tétramère cyclique

600 cm^{-1} : associée à des défauts de structure du réseau de type silice. Cependant, aucune interprétation définitive n'en est encore donnée dans la littérature.

III) DISCUSSION :

Les spectres Raman obtenus sur des échantillons traités thermiquement révèlent qu'une augmentation de la température induit des modifications dans la structure de la charpente solide du réseau polymérique. Le silicate formé à température ambiante évolue progressivement vers une structure tridimensionnelle type silice amorphe. L'analyse Raman effectuée sur l'échantillon chauffé à 400°C pendant 48 heures montre que le processus de polycondensation-densification est presque total (groupements OH libres encore décelables).

Il faut préciser que ces revêtements formés sur support ferreux préalablement traité par phosphatation amorphe résistent particulièrement bien aux chocs thermiques. En effet, malgré des traitements thermiques effectués sans précautions particulières, c'est à dire sans montée progressive en température, aucun phénomène de décohésion ou de décollement du revêtement n'est apparu en deçà de 450 °C. Au delà de cette température, ces derniers phénomènes apparaissent localement et peuvent s'expliquer par une transition trop brutale d'une structure de silice amorphe encore partiellement hydroxylée à un réseau densifié de silice amorphe.

IV) APPLICATION AUX REVETEMENTS CHARGES A LA POUSSIERE DE ZINC :

Comme nous le précisons dans l'introduction générale de notre exposé, cette étude a été initiée par la volonté d'une meilleure compréhension de l'interaction d'un subjectile ferreux avec des peintures primaires riches en Zinc dont le liant est un alkyl-silicate. Au cours de nos différents travaux, nous avons toujours pu observer une polymérisation plus rapide des revêtements chargés à la poussière de Zinc. Ainsi, afin d'étudier l'influence de la charge sur la formation de tels revêtements, une étude de l'évolution de ces derniers en fonction de la température a été poursuivie parallèlement et de façon similaire à celle présentée ci-dessus.

IV-1) RESULTATS OBTENUS :

Les échantillons analysés ont été préparés de façon analogue à celle décrite au début de ce chapitre et "vieillis" également un mois en milieu atmosphérique normal. Le préhydrolysate de silicate d'éthyle appliqué par pulvérisation sur le support ferreux phosphaté contient 10% en poids de poussière de Zinc.

Les conditions opératoires utilisées pour chacun des spectres sont résumées ci-dessous:

Spectre 1: Revêtement chargé sans traitement thermique

excitation (nm): 514,5 - laser pdw (mw): 1 - slit width (fm): 200 - detector (nbr of diodes): 1024
integration time (s): 5 - nb accumulations: 20.- Résolution spectrale: 4 cm⁻¹

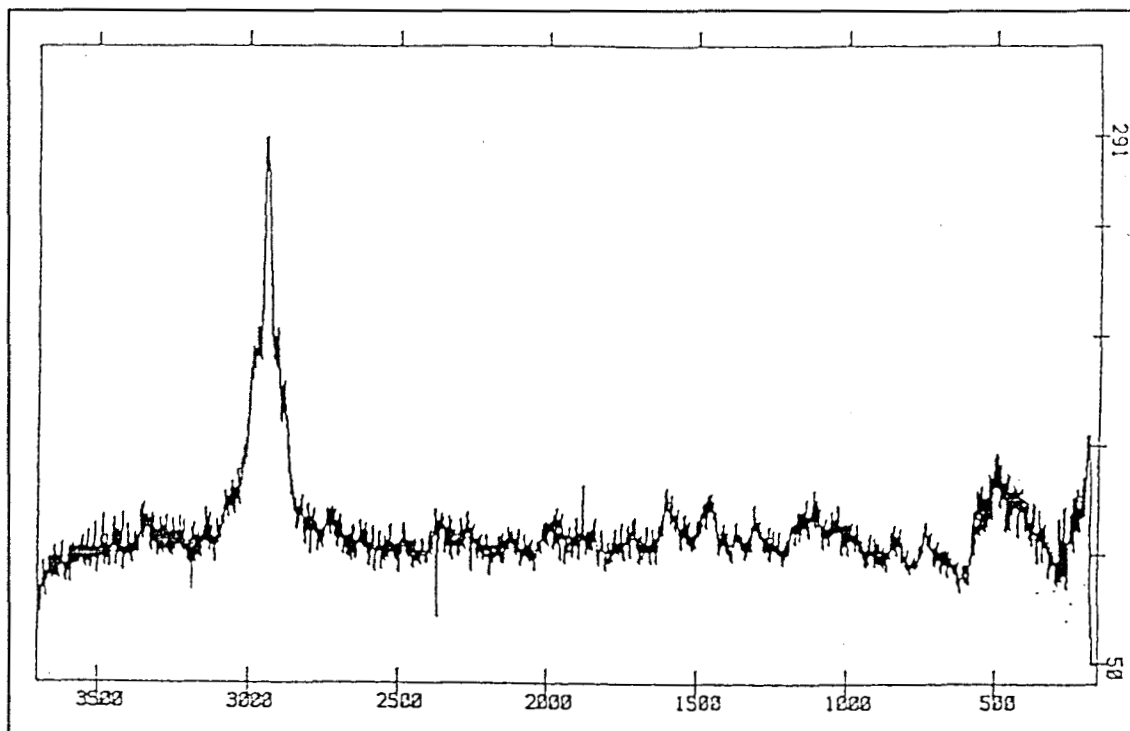
Spectre 2: Revêtement chargé traité thermiquement à 100°C pendant 24 heures

excitation (nm): 514,5 - laser pdw (mw): 1 - slit width (fm): 200 - detector (nbr of diodes): 1024
integration time (s): 5 - nb accumulations: 20.- Résolution spectrale: 8 cm⁻¹

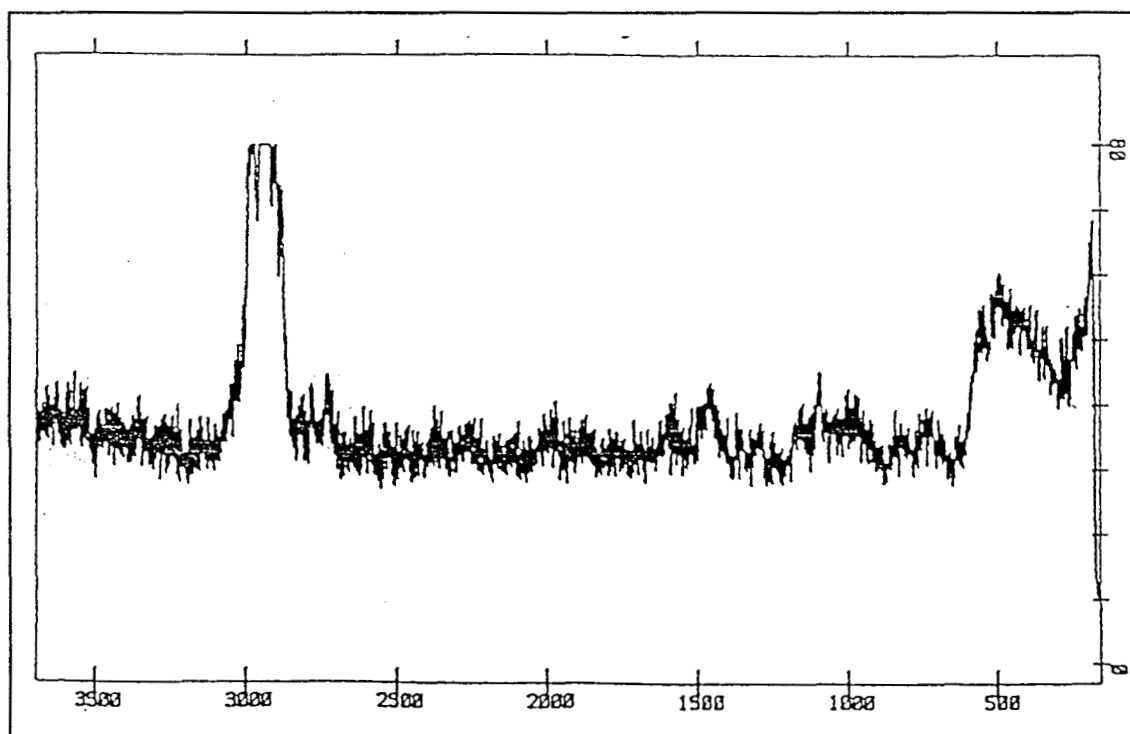
Spectre 3: Revêtement chargé traité thermiquement à 400°C pendant 24 heures

excitation (nm): 514,5 - laser pdw (mw): 2 - slit width (fm): 200 - detector (nbr of diodes): 1024
integration time (s): 5 - nb accumulations: 10.- Résolution spectrale: 8 cm⁻¹

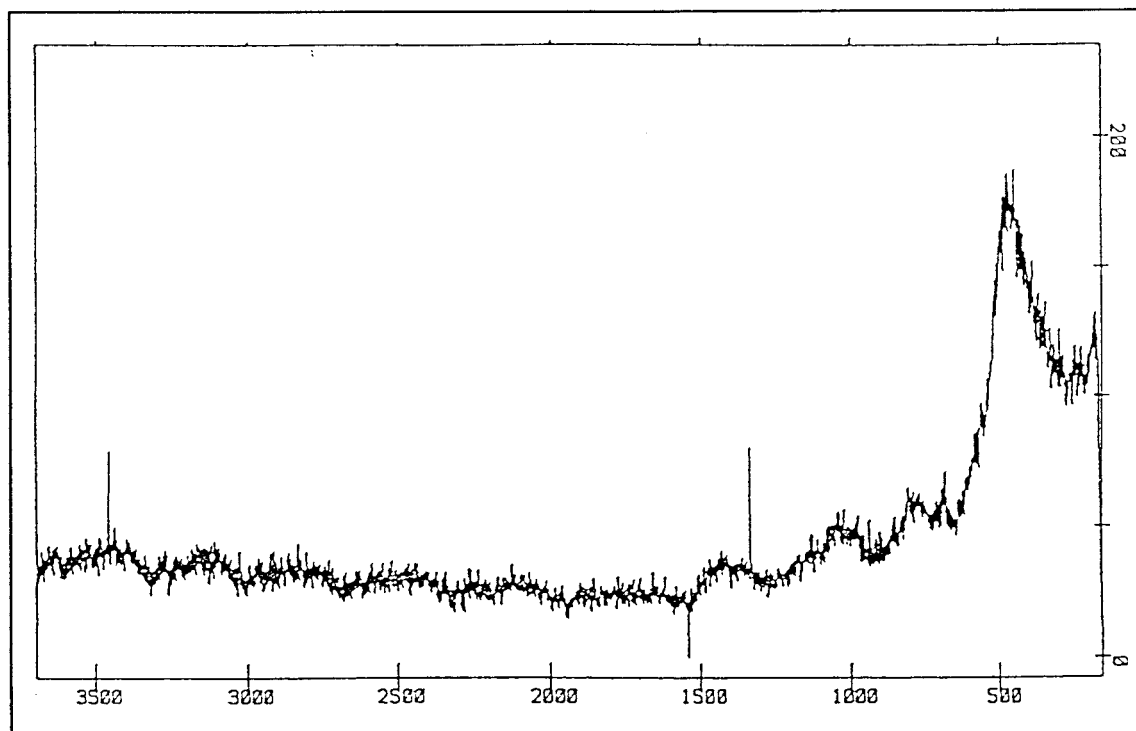
SPECTRE 1: ECHANTILLON CHARGE NON TRAITÉ THERMIQUEMENT



SPECTRE 2: REVETEMENT CHARGE TRAITÉ À 100°C PENDANT 24 HEURES



SPECTRE 3: REVETEMENT CHARGE TRAITÉ À 400°C PENDANT 24 HEURES



IV-2) DISCUSSION :

Il apparaît nettement que la charge en Zinc n'est pas passive sur la cinétique des réactions d'hydrolyse et de polycondensation du silicate d'éthyle.

En effet, même dans le cas du revêtement chargé n'ayant pas subi de traitement thermique on peut remarquer que le taux d'oligomères résiduels est bien inférieur à celui observé au sein d'un revêtement non chargé et ayant été chauffé à 100°C durant 24 heures. De plus, comme le révèle tout d'abord le taux quasiment nul de groupements OH au sein d'un tel revêtement chargé (très faible bande vers 3500 cm^{-1}) le processus de densification du réseau polymérique est déjà très avancé à température ambiante. Cette densification poussée est confirmée par le profil de la large bande détectée dans le domaine 200-500 cm^{-1} qui indique que l'on est très proche d'un réseau polymérique de type silice (bande asymétrique et fine bande au voisinage de 600 cm^{-1}).

Enfin, après un traitement thermique de 24 heures à 400°C, le spectre Raman obtenu est celui de la silice amorphe.

V) CONCLUSION :

En résumé, ces différentes études ont permis tout d'abord de montrer que les revêtements, chargés ou non à la poussière de Zinc, obtenus selon notre procédé sont

particulièrement adhérents au support ferreux et résistent à des chocs thermiques importants.

Le traitement thermique des divers échantillons provoque une évolution de la charpente solide du polymère silicaté vers une structure de type silice amorphe. En particulier, le spectre Raman d'un revêtement chargé à la poussière de Zinc et traité à 400 °C pendant 24 heures, coïncide avec celui de la silice amorphe. Les bandes caractéristiques de celle-ci sont présentes et les bandes $\nu(\text{SiO-H})$ (libres ou liés par liaison hydrogène), $\nu(\text{OH})$ (eau adsorbée) et $\nu(\text{Si-OH})$ ne sont pas détectées. Ceci confirme que le processus de polycondensation-densification est complet.

Il apparaît également que la charge en Zinc n'est pas passive sur la cinétique d'hydrolyse et de polycondensation du silicate. Ceci peut s'expliquer soit par une réactivité chimique du Zinc avec le préhydrolysate (milieu alcoolique acide) soit par un "effet de surface" engendré par la présence de billes de Zinc qui favoriserait la diffusion des espèces chimiques dans le revêtement et plus particulièrement la libération des composés résiduels des réactions d'hydrolyse et de condensation.

Afin de juger de l'importance relative de ces deux phénomènes, nous avons réalisé dans les mêmes conditions un revêtement chargé à 10% en silice pure (exempte de carbone) que nous avons analysé par microspectrométrie Raman. Il est alors apparu que cette charge de silice n'avait aucune influence sur la cinétique de formation du revêtement, les résultats obtenus étant comparables à ceux relatifs au silicate non chargé. Il est donc clair que c'est le Zinc en temps qu'entité chimique qui favorise la cinétique de formation d'un réseau polymérique de type silice amorphe. Ceci est confirmé par des analyses réalisées au microanalyseur à sonde électronique qui ont révélé la présence de Zinc sous forme Zn^{2+} dans le réseau silicaté des revêtements chargés.

CHAPITRE VIII

**ADHESION DU REVETEMENT SILICATE SUR SUPPORT TRAITE
PAR PHOSPHATATION AMORPHE
ETUDE DE L'INTERFACE "SUBJECTILE - POLYMER"**

La détermination de structures d'interfaces a fait l'objet de nombreux travaux, particulièrement pour les systèmes métal-semi conducteurs et métal-polymères. Cependant, très peu de cas concrets ont été véritablement résolus. En effet, aucune méthode expérimentale ne permet de déterminer de façon précise une structure d'interface et l'on est très loin de la détermination de la structure de monocristaux par rayons X [17]. L'approche actuelle de ce type de problème est encore une modélisation tentant de rendre compte de plusieurs expériences et tel est donc le but principal de cette étude.

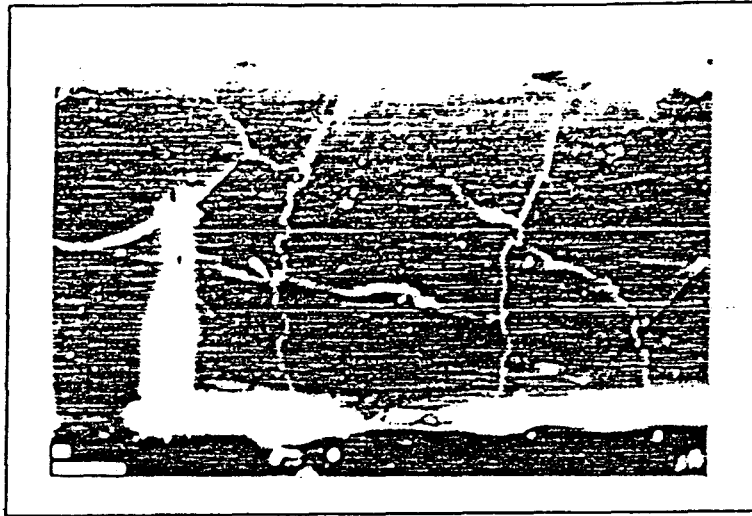
Compte tenu de l'adhésion importante de revêtement de silice amorphe formé sur un support ferreux préalablement traité superficiellement par phosphatation amorphe, il s'est avéré fondamental d'étudier plus précisément les phénomènes mis en jeu à l'interface "support ferreux/polymère". Comme il a été impossible de séparer le revêtement de son support par trempage de l'ensemble dans l'azote liquide, la difficulté majeure que nous avons rencontrée a été de mettre en oeuvre un protocole de préparation de l'échantillon, la préparation de l'échantillon dépendant également de chaque technique d'analyse mise en oeuvre. Cette préparation d'échantillon est d'autant plus contraignante que l'interface étudiée doit être celle correspondant à un revêtement déposé ayant une épaisseur comprise entre 5 μm et 100 μm , car il n'est pas exclu que des résultats différents au niveau de l'interface ou de l'interphase puissent être obtenus avec des épaisseurs très inférieures.

Comme on le constatera, nous avons fait appel principalement au microanalysesur à sonde électronique et à la microsonde moléculaire Raman. Il est certain que d'autres techniques d'analyse en relation avec la microstructure auraient pu être envisagées (spectroscopie Auger, analyseur ionique...). Il faut toutefois avouer que de tels revêtements sont très difficiles à étudier et l'interprétation des résultats obtenus est délicate.

1) PREPARATION DES ECHANTILLONS :

Afin d'accéder à l'interface "subjectile-revêtement silicaté" les échantillons ont été préparés de deux manières différentes.

La première, effectuée afin de pouvoir procéder à une analyse en coupe, a consisté à enrober les supports traités et recouverts du film de silice dans une résine de type araldite de durcissement à froid. Après polymérisation de cette résine, les échantillons ont été polis mécaniquement (polissage final à la pâte diamantée $1\ \mu\text{m}$). L'image ci dessous montre l'aspect de l'échantillon ainsi préparé.

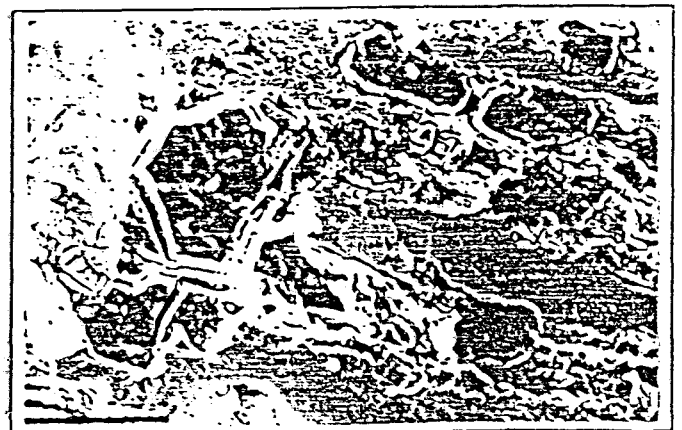
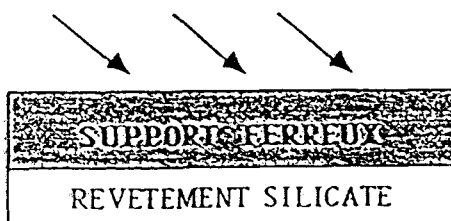


ASPECT DE L'ECHANTILLON PRÉPARÉ POUR L'ANALYSE EN COUPE BARRE - $10\ \mu\text{m}$

La seconde a consisté à polir mécaniquement l'échantillon du côté support ferreux (polissage final à la pâte diamantée $1\ \mu\text{m}$). Ce polissage est stoppé dès que le revêtement de silice sous-jacent apparaît. Ainsi, il subsiste nécessairement dans ce cas de grandes plages de support ferreux coexistant sur un même plan avec les zones du revêtement silicaté les plus proches du substrat métallique (voir photo ci-dessous). Cette technique de préparation nous permet d'observer un grand nombre d'interfaces (examen statistique) avec la possibilité d'augmenter grandement la résolution spatiale analytique.

Barre = $100\ \mu\text{m}$

POLISSAGE MECANIQUE



II) ETUDE EN COUPE :

L'échantillon enrobé et poli a été étudié au microanalyseur à sonde électronique ainsi qu'à la microsonde moléculaire Raman. Ces échantillons, polymérisés dans les conditions préconisées par notre procédé (cf. page 27), ont "vieilli" un mois en milieu atmosphérique normal. Les résultats obtenus ne sont par conséquent pas comparables, notamment en spectrométrie Raman, à ceux présentés au chapitre II qui concernait des échantillons beaucoup plus anciens.

II-1) ETUDE AU MICROANALYSEUR A SONDE ELECTRONIQUE :

Les analyses quantitatives ont été effectuées par dispersion de longueur d'onde et dans les mêmes conditions expérimentales que celles décrites au chapitre II (page 12). La raie $K_{\alpha}(P)$ a été analysée sur le cristal analyseur TAP.

Les résultats concernant l'étude en coupe du revêtement ont été présentés au chapitre VI (pages 45 et 56) et seuls ceux relatifs à l'interface support/polymère nous intéressent ici.

Aucune augmentation de la concentration en P n'a pu être mise en évidence à l'interface. La concentration massique en P dans l'épaisseur du revêtement est voisine de 1,5%. Il est à signaler que le préhydrolysate d'éthyl-silicate contient initialement de l'acide phosphorique (catalyseur d'hydrolyse).

Cette technique d'étude en coupe ne permet cependant pas d'affirmer avec certitude qu'une interphase d'une épaisseur voisine de 100 nm existe ou n'existe pas. En effet, le polissage de ce type d'échantillon engendre toujours d'une part un léger retrait du revêtement (contraintes mécaniques très importantes) et d'autre part la création d'une "marque" entre le support ferreux et le revêtement (grande différence de dureté), ce dernier phénomène étant particulièrement gênant pour une analyse fine en M.S.E..

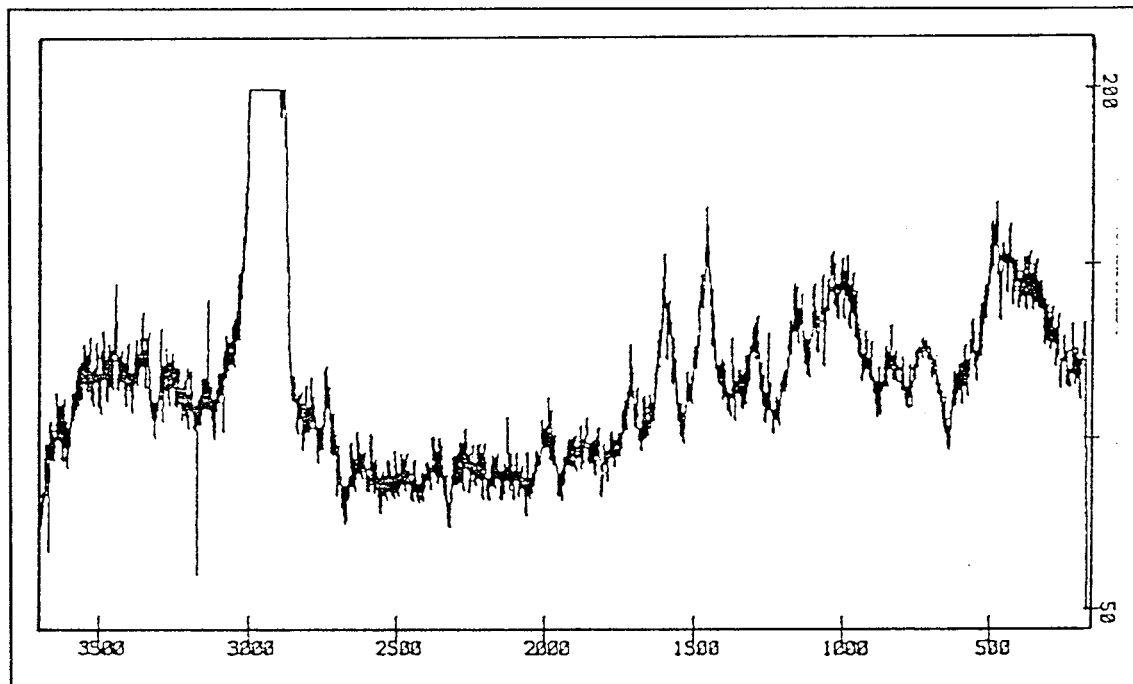
Un phénomène très gênant qui intervient sur ce type de préparation perturbe également les analyses et nuit à leur interprétation. En effet, nous sommes en présence de deux matériaux massiques, l'un parfaitement conducteur et ferromagnétique, l'autre nettement isolant et faiblement paramagnétique. Lorsque le faisceau électronique bombarde ce dernier au niveau de l'interface, celui-ci est "attiré" par le métal et ce, bien que la surface du revêtement analysé en coupe soit rendue conductrice superficiellement (dépôt de carbone par évaporation sous vide). C'est lorsqu'une analyse pas à pas est programmée en partant du métal support en vue de l'étude du revêtement dans son épaisseur, que ce phénomène est le plus marqué.

Ainsi, afin de pouvoir mener une étude plus précise de cette interface par M.S.E., il s'est avéré nécessaire d'utiliser un échantillon préparé de façon différente (S III-1)

II-2) ETUDE PAR MICROSPECTROMETRIE RAMAN :

Les microspectromètres utilisés pour cette étude sont à nouveau l'"OMARS 89" et le "XY", deux instruments ayant une sensibilité de détection et une résolution spatiale équivalentes. Le spectre Raman obtenu en focalisant le faisceau Laser le plus près possible du support (environ un micromètre) est présenté ci-après.

SPECTRE RAMAN : INTERFACE EN COUPE "SUPPORT-REVETEMENT"



EXCITATION (nm): 514,5 - LASER PDW (mW): 0,5 - SLIT WIDTH (fm): 200 - DETECTOR (nbr of diodes): 1024
INTEGRATION TIME (s): 10 - NB ACCUMULATIONS: 20 - RÉOLUTION SPECTRALE: 8 cm^{-1}

Les bandes comprises entre 2874 et 2974 cm^{-1} ainsi que celle à 1455 cm^{-1} prouvent qu'il y a présence de groupements éthyle au niveau de l'interface. La majeure partie de ces groupements éthyle n'appartient cependant pas aux oligomères de départ (raie à 1094 cm^{-1} et doublet à 821-732 cm^{-1} à peine détectés) mais plutôt à un réseau silicaté dont la polycondensation est bien avancée (profil de la bande dans le domaine 200-500 cm^{-1}). Ce réseau présente cependant des défauts de structure du type tétramère cyclique (raie à 490 cm^{-1}) identiques à ceux mentionnés au chapitre VII (page 62). De plus la large bande asymétrique centrée sur 3425 cm^{-1} est indicative des groupements OH liés (liaison hydrogène). Si l'on considère les intensités relatives de ces différentes raies il est alors remarquable de constater que ce spectre caractéristique de l'interface "support/polymère" est très proche de celui obtenu à la surface du revêtement d'un échantillon ayant polymérisé dans les mêmes conditions mais ayant subi un traitement thermique (100°C pendant 24 heures).

De plus, ce spectre présente un caractère commun avec celui obtenu à la périphérie d'un grain de phosphate de fer enrobé de silicate et que nous avons étudié au chapitre IV

(page 31)). D'une part il y a présence sur ces deux spectres uniquement, de deux raies centrées vers 1300 et 1600 cm^{-1} , celles-ci n'ayant en effet jamais pu être détectées autrement que dans ces deux cas précis. Ces deux bandes sont attribuées à la présence de carbone amorphe résultant de la dégradation thermique locale des "résidus éthyle" sous l'impact du faisceau Laser. Contrairement à ce que l'on peut observer dans l'épaisseur du revêtement, il apparaît ainsi que le matériau situé à l'interface possède un coefficient d'extinction élevé à la longueur d'onde d'excitation (dans le domaine du visible). D'autre part, il y a présence sur ces deux spectres d'une bande large centrée sur 1050 cm^{-1} et de forte intensité par rapport à celle située à $200-500\text{ cm}^{-1}$.

Il apparaît donc que cette interface, tout comme le grain de phosphate enrobé, est très fragile sous le faisceau Laser. C'est pourquoi, la puissance utilisée à l'échantillon ($0,5\text{ mW}$) est nettement inférieure à celle employée pour l'étude en surface ou en coupe, loin du support, des revêtements.

Cette première étude effectuée par microspectrométrie Raman de l'interface "subjectile/polymère" s'avère donc être tout particulièrement intéressante puisqu'elle révèle une influence plus que probable du phosphate de fer initialement formé à la surface du support sur le mode de formation du revêtement de silice amorphe.

Elle indique en outre qu'il y a formation, à proximité du support ferreux, d'une charpente solide de structure différente de celle que l'on peut observer dans l'épaisseur du revêtement. Il semblerait donc qu'il y ait certaines similitudes entre le ou les composés formés au voisinage du support ferreux initialement phosphaté et ceux obtenus à la périphérie de grains de vivianite (échantillons massifs) enrobés de silicate).

Enfin, il apparaît à nouveau que le processus de condensation est plus avancé à l'interface support/polymère qu'à la périphérie du revêtement.

III) ETUDE DE L'INTERFACE APRES ELIMINATION PARTIELLE DU SUPPORT FERREUX

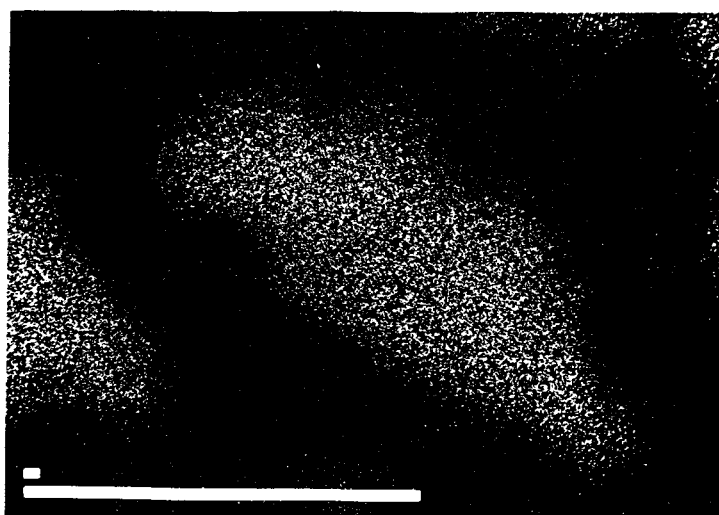
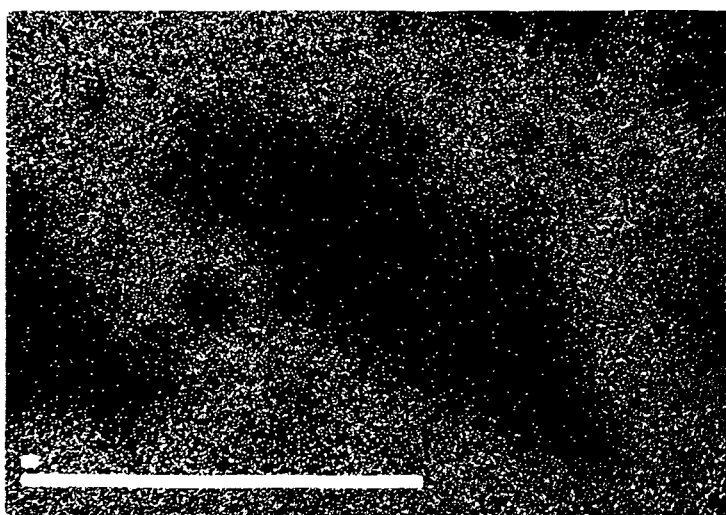
Comme nous l'avons précisé, les effets de relief engendrés par le polissage mécanique et la tendance du faisceau électronique à "revenir" vers la matrice conductrice (Fe) ont rendu particulièrement délicate voire impossible l'interprétation des résultats obtenus lors de l'analyse en coupe de l'interface par M.S.E.. C'est pourquoi nous avons procédé à une seconde étude sur un échantillon que nous avons aminci "côté fer" (méthode décrite au § I).

III-1) ETUDE PAR M.S.E. :

Comme le montrent l'image en électrons secondaires et les images X (Fe et Si) ci-dessous, il existe tout d'abord une continuité parfaite entre le revêtement de silice amorphe et le substrat ferreux.



G = 5200 - Barre = 10 μm - $E_0 = 10 \text{ KV}$ - $I_0 = 0,7 \text{ nA}$



Images X de Fe (gauche) et Si (droite) - $E_0 = 10 \text{ KV}$ - $I_0 = 1,3 \text{ nA}$

Une série d'analyses quantitatives à faible tension a été effectuée sur plusieurs zones identiques à celle représentée ci-dessus. Nous avons travaillé à faible tension d'accélération (5 et 10 KV) afin de réduire au maximum, sans pour autant nuire à la précision des analyses, le volume concerné par l'émission X primaire (ce volume dépend évidemment de l'élément analysé).

Nous n'avons pu mettre en évidence une quelconque augmentation de la teneur en P au voisinage de l'interface et la concentration massique moyenne en P apparaît constante dans toute les plages de silicate analysées. Le phosphate initial semble donc avoir presque totalement disparu de la surface du substrat. On ne peut certifier toutefois qu'il a été complètement dissous dans le préhydrolysat acide de silicate d'éthyle (épaisseur restante de quelques nm?).

Lorsque le faisceau électronique est focalisé à la jonction support-revêtement ces analyses quantitatives ont révélé la présence de domaines constitués très probablement d'hématite (Fe_2O_3) et de silice amorphe (Tableau I). Ce dernier résultat, comme nous

le détaillons au paragraphe suivant a été confirmé par la microspectrométrie Raman et sera discuté ultérieurement.

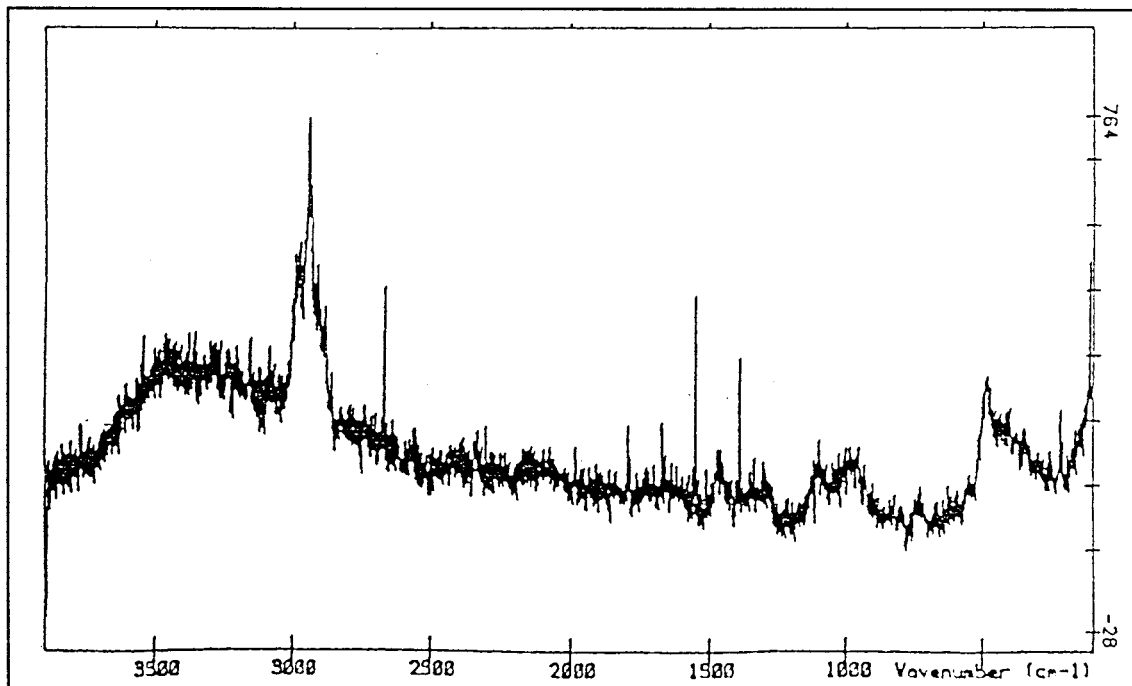
TABLEAU I : Analyse quantitative de domaines situés à la jonction métal-polymère. Les concentrations massiques C_m sont données en % (g. pour 100g.)

C_m (Si)	C_m (Fe)	SiO_2	Fe_2O_3	$SiO_2 + Fe_2O_3$
13,173	51,050	28,17	72,6	100,7
14,669	48,293	31,37	69,06	100,4
14,289	49,102	30,56	70,22	100,7

III-2) ETUDE A LA MICROSONDE MOLECULAIRE A EFFET RAMAN :

L'échantillon préparé de cette manière est particulièrement adapté à une analyse précise par microspectrométrie Raman car il permet de focaliser facilement le faisceau Laser sur des microdomaines situés juste en bordure des zones de support ferreux directement en contact avec le revêtement silicaté. Il suffit en effet de focaliser au départ le faisceau Laser sur une zone où le support ferreux subsiste et de déplacer l'échantillon jusqu'à ce qu'une légère transmission du faisceau soit observable au travers du revêtement. On peut être certain à ce moment que l'analyse s'effectuera bien dans la zone interfaciale.

SPECTRE RAMAN : INTERFACE "SUPPORT-REVETEMENT "COTE FER

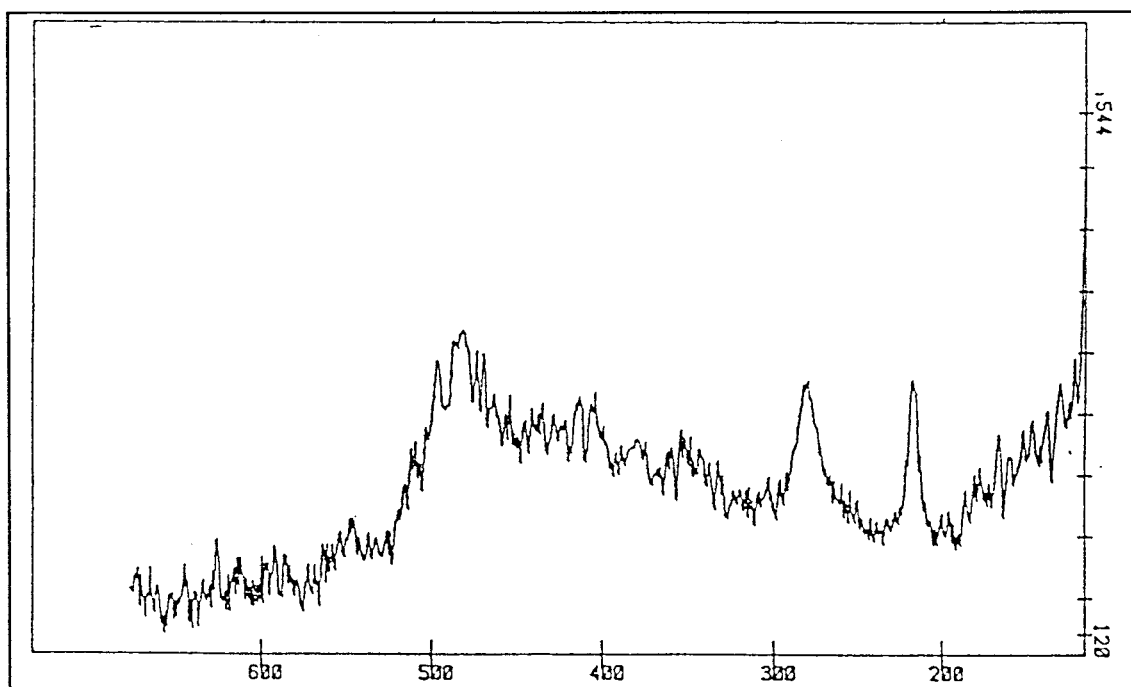


EXCITATION (nm): 514,5 - LASER PDW (mw): 1 - SLIT WIDTH (fm): 100 - DETECTOR (nbr of diodes): 1024
 INTEGRATION TIME (s): 5 - NB ACCUMULATIONS: 10 -RESOLUTION SPECTRALE: $4cm^{-1}$

Du point de vue spectral, il apparaît que le taux de groupements éthyle résiduels est très faible et que les oligomères de silicate d'éthyle ne sont plus du tout détectés. Seules la large bande centrée sur 1050 cm^{-1} ainsi que celle consécutive à la condensation poussée du réseau polymérique ($500 - 200\text{ cm}^{-1}$) sont observables. Il reste cependant encore des groupement OH liés (liaisons hydrogène) comme l'indique la large bande au voisinage de 3500 cm^{-1}

Cette étude à la microsonde moléculaire à effet Raman a de plus confirmé l'observation issue des analyses quantitatives par M.S.E.. Elle met effectivement en évidence, à la jonction support-polymère, des domaines où il y a présence d'hématite qui coexiste avec le réseau silicaté (cf. spectre ci-dessous).

INTERFACE "SUPPORT-REVETEMENT "COTE FER": MISE EN EVIDENCE DE LA PRESENCE D'HEMATITE



EXCITATION (nm): 514,5 - LASER PDW (mW): 1 - SLIT WIDTH (fm): 100 - DETECTOR (nbr of diodes): 1024
INTEGRATION TIME (s): 5 - NB ACCUMULATIONS: 10 - RESOLUTION SPECTRALE: 4 cm^{-1}

IV) CONCLUSION :

Cette étude de l'interface "support ferreux/revêtement silicaté" a tout d'abord montré qu'il existe une continuité parfaite entre le subjectile et le polymère. Toutefois il nous a été impossible de mettre en évidence l'existence de liaisons chimiques particulières,

notamment de liaisons du type silane-métal auxquelles il est fait référence dans la littérature mais qui cependant sont souvent controversées.

Cette première conclusion est plutôt négative. En effet, nous n'avons pu mettre en évidence la nature des liaisons qui doivent exister entre le substrat conducteur constitué de fer pur et les différentes interphases. Nous sommes obligés d'employer ce dernier terme au pluriel car, même si nous avons pu démontrer que les zones voisines de l'interface sont constituées d'un matériau différent de celui que l'on rencontre dans l'épaisseur du revêtement, rien ne prouve que cette interphase soit unique. Pour l'instant, il nous est extrêmement difficile de mettre en évidence la présence éventuelles de films très minces jouant un rôle d'interphase dont l'épaisseur serait de l'ordre de quelques nanomètres. Les informations que nous avons pu obtenir sont des informations moyennes sur le matériau directement en contact avec le projectile et ce, sur une épaisseur minimale de l'ordre du micromètre.

Par rapport à la silice amorphe constituant la majeure partie du revêtement, nous pouvons affirmer que cette interphase possède un degré de réticulation tridimensionnel beaucoup plus important (modification du profil de la raie Raman aux basses fréquences). La présence de tétramères cycliques qui n'est qu'une étape vers une réticulation tridimensionnelle parfaite est symptomatique de ce phénomène. La modification du profil de la bande enregistrée au voisinage de 1000 cm^{-1} montre que celle-ci ne peut être unique mais constituée d'au moins deux composantes dont l'une correspond au mouvement des groupes Si-OH et l'autre, qui est proche de celle observée lors de l'interaction massive "vivianite-préhydrolysate". En fait, le degré de condensation de la silice amorphe dans cette interphase peut être comparé à celui obtenu à la périphérie d'un revêtement ayant subi un traitement thermique à 100°C pendant 24 heures.

La présence d'oxyde de fer, sous la forme d'hématite, n'est pas surprenante. Nous savons que le traitement de phosphatation amorphe engendre sa formation. Ce qui est plus étonnant c'est de retrouver cette hématite si souvent intimement mêlée au réseau de silice. Dans la majeure partie du revêtement, les teneurs massiques en fer sont voisines de 0,8%. Ainsi, même à l'issue du traitement de phosphatation, un phénomène de dissolution superficielle du support ferreux intervient après le dépôt du préhydrolysate. A l'interface, il faudrait peut être envisager un phénomène de dissolution suivi d'une re-précipitation du fer au sein du réseau silicaté.

Le matériau constituant l'interphase possède un coefficient d'extinction élevé à la longueur d'onde d'excitation du faisceau Laser. Sous cette excitation, il apparaît donc beaucoup plus fragile que l'ensemble du revêtement. Lors de l'étude de l'interaction entre des échantillons massiques de vivianite et le préhydrolysate ce même phénomène a pu être observé dans les domaines silicatés attenants aux grains riches en phosphore.

Par ailleurs les spectres Raman obtenus dans ces zones sont tout à fait identiques à ceux enregistrés au niveau de l'interphase. Dans celle-ci, la concentration massique en P est voisine de 0,5% contrairement aux teneurs voisines de 1,5% mesurées dans la majeure partie du revêtement. Cette diminution de concentration qui peut être enregistrée par ailleurs plusieurs micromètres après l'interface dans le revêtement a été également observée dans les domaines silicatés enrobant les grains riches en phosphore précédemment décrits.

Il apparaît manifestement que l'interphase qui a été créée au voisinage du support ferreux, s'est formée sous l'influence du phosphate de fer initialement présent à la surface de ce même support. A l'issue de la formation complète du revêtement, ce phosphate est indétectable à l'interface tant en microanalyse par sonde électronique qu'en microspectrométrie Raman.

Il faut préciser, qu'une autre solution d'étude de l'interface aurait du normalement constituer en l'étude par microscopie électronique à transmission analytique (ou en S.T.E.M.) d'un échantillon du même type que précédemment (2° solution) mais suffisamment aminci ($\ll 1 \mu\text{m}$) pour permettre un accroissement important de la résolution spatiale d'observation et d'analyse. Malheureusement l'amincissement final par bombardement ionique de ce type de matériau multiphasé est toujours très délicat et nos tentatives à ce jour pour observer réellement la jonction "substrat - revêtement" se sont révélées infructueuses.

CHAPITRE IX

**ETUDE DE REVETEMENTS CHARGES A LA POUSSIÈRE DE ZINC
APPLICATION A LA PROTECTION CONTRE LA CORROSION
DES TOLES FERREUSES**

Les peintures riches en Zinc (PRZ) dont le liant est un alkyl-silicate sont tout particulièrement utilisées en milieu industriel agressif ou en milieu marin pour l'excellente protection anticorrosion des surfaces ferreuses grenillées qu'elles procurent, notamment en cas de blessure du revêtement protecteur. Le caractère anticorrosion de ce type de peintures est généralement attribué à une protection cathodique due à la présence d'une quantité importante de poudre de Zinc métallique au sein du revêtement (>85% en poids dans le film sec). Cette forte concentration pigmentaire est nécessaire d'une part pour assurer un contact entre les particules de Zinc ainsi qu'entre ces particules et le substrat ferreux, d'autre part pour favoriser l'adhésion et la cohésion du feuillet de peinture sec. En effet, lorsque la charge en Zinc n'est pas suffisamment importante et que le support n'a pas été préalablement grenillé, d'importants défauts de cohésion et d'adhésion du revêtement apparaissent {24}.

Cependant, selon le procédé que nous avons préconisé, il s'est avéré que la quantité de poudre de Zinc dans la peinture initiale, pouvait être diminuée d'un facteur huit sans pour autant nuire aux qualités d'adhésion des films siccités secs formés, que le sujet soit grenaillé ou non (bonne résistance à des chocs thermiques importants, comme par exemple une trempe dans l'azote liquide immédiatement suivie d'un passage en étuve à 100°C).

Etant donné la forte diminution de la charge en Zinc qui est maintenant rendue possible, même sur support poli, il est impératif de vérifier si cela n'est pas sans conséquences sur les propriétés inhibitrices de la corrosion des revêtements formés.

**I) TECHNIQUES MISES EN OEUVRE POUR L'EVALUATION DU CARACTÈRE
ANTICORROSION D'UNE PEINTURE :**

L'agressivité de l'atmosphère naturelle est directement liée aux conditions géographiques: milieu rural, marin ou industriel. Les essais d'étude de la corrosion sur

des sites naturels ont l'avantage d'évaluer le comportement réel des éprouvettes, mais ils exigent des temps d'exposition très longs incompatibles avec les impératifs de développement et de contrôle à l'échelon industriel. C'est pourquoi la pratique courante consiste à qualifier les matériaux par la mise en oeuvre de tests accélérés de corrosion en atmosphère synthétique (brouillard salin, utilisation de pâtes corrosives, chambres à atmosphère contrôlée...). Cependant, l'interprétation des résultats en termes de tenue de résistance à la corrosion atmosphérique doit être faite avec une extrême prudence. C'est pourquoi, ces essais en atmosphère synthétique sont utilisés plutôt pour contrôler la qualité des matériaux et des revêtements par rapport à des spécifications bien établies et selon des normes particulières à chaque système étudié.

Cependant, ces différentes techniques en atmosphère synthétique ne permettent pas de préciser les différents phénomènes impliqués dans les processus électrochimiques régissant la protection du substrat ferreux par le feuillet de peinture "électronégatif" qui le recouvre. Par contre, les méthodes de mesures électrochimiques et plus particulièrement les mesures effectuées par impédancemétrie, s'avèrent bien adaptées et permettent notamment de distinguer les différents phénomènes qui régissent le comportement des systèmes "métaux-peinture".

C'est pourquoi, après avoir tout d'abord constaté l'efficacité de la protection anticorrosion de revêtements chargés différemment (tests en brouillard salin), il nous a paru intéressant d'effectuer certaines mesures par impédancemétrie afin de juger des phénomènes éventuellement mis en jeu au sein de tels films de peinture.

II) TESTS EN BROUILLARD SALIN :

Le but de ces essais a été d'évaluer selon des normes précises et en comparaison avec les résultats couramment obtenus pour plusieurs types de PRZ, la résistance à la corrosion de nos revêtements silicatés plus ou moins chargés à la poussière de Zinc

Le test en brouillard salin a été réalisé selon la norme NF X 41-002 et consiste à pulvériser sous forme de brouillard une solution aqueuse à 5% en poids de chlorure de sodium en maintenant une température de 35°C, la géométrie des éprouvettes répondant aux critères définis par la norme. Ces éprouvettes soumises à une telle atmosphère sont examinées régulièrement et les résultats sont exprimés en fonction du nombre d'heures d'exposition. L'examen comparatif du comportement de ces éprouvettes porte à la fois sur la présence éventuelle de points de corrosion et sur la formation de sels de Zinc.

II-1) DESCRIPTION DES SYSTEMES TESTES :

Les éprouvettes d'acier testées sont au nombre de neuf et présentent des caractéristiques de traitement de surface et de nature de revêtement variables.

Les traitements de surfaces effectués sont les suivants:

- Acier poli mécaniquement au grain 1200
- Acier grenailé (DS 2,5)
- Acier poli (1200) et traité par phosphatation amorphe
- Acier grenailé et traité par phosphatation amorphe

Pour chacun de ces traitements de surface, les éprouvettes d'acier ont été recouvertes par des mélanges "préhydrolysats-poussière de Zinc" de concentration pigmentaire massique différente (90%; 22,5%; 11,2%). Seuls les films de peinture appliqués sur les échantillons initialement phosphatés ont polymérisé dans les conditions préconisées par notre procédé. L'épaisseur des différents revêtements est reportée avec le tableau récapitulatif des résultats obtenus.

II-2) RESULTATS :

Ils sont exprimés en fonction de deux critères :

- Le degré d'enrouillement: il est traditionnellement exprimé selon l'échelle européenne de degré d'enrouillement: Re0 à Re9 (Re0 = pas de rouille, Re9 = surface totalement rouillée).

- La quantité de sels de Zinc: Ce critère, particulièrement important dans le cas des peintures riches en poussière de Zinc, a été apprécié visuellement et traduit selon la nomenclature suivante :

- : pas de sels de Zinc
- + : traces de sels de Zinc
- ++ : formation de sels de Zinc
- +++ : formation abondante de sels de Zinc

Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant.

		TENEUR EN ZINC (%)					90					22,5					11,2				
		TEMPS D'EXPOSITION (h.)					67	142	336	504	912	67	142	336	504	912	67	142	336	504	912
Traitement De Surface	POLI	Re0	Re0	Re0	Re0	Re0															
	GRENAILLE	Re0	Re0	Re0	Re0	Re0	Re0	Re0	Re0	Re0	Re1										
	POLI PHOSPHATE	Re0	Re0	Re0	Re0	Re0	Re0	Re0	Re0	Re0	Re0	Re0	Re0	Re3	Re3	Re3					
	GRENAILLE PHOSPHATE	Re0	Re0	Re0	Re0	Re0	Re0	Re0	Re0	Re0	Re0	Re1	Re1	Re1	Re1	Re1					

EPAISSEUR DE FILM (micromètres)

TENEUR EN ZINC (%)	90	22,5	11,2
ACIER POLI	80		
ACIER GRENAILLE	70	30	
ACIER POLI PHOSPHATE	90	30	45
ACIER GRENAILLE PHOSPHATE	90	40	45

Dans ces deux tableaux, les zones hachurées correspondent à l'obtention de revêtements non adhérents au support ferreux.

II-3) DISCUSSION :

Globalement, on peut constater que la résistance à l'enrouillement est très satisfaisante sauf dans le cas de l'échantillon poli phosphaté dont la charge initiale en poussière de Zinc est voisine de 11% en poids. L'image ci dessous met bien en évidence l'apparition de la rouille due à l'attaque du support ferreux.



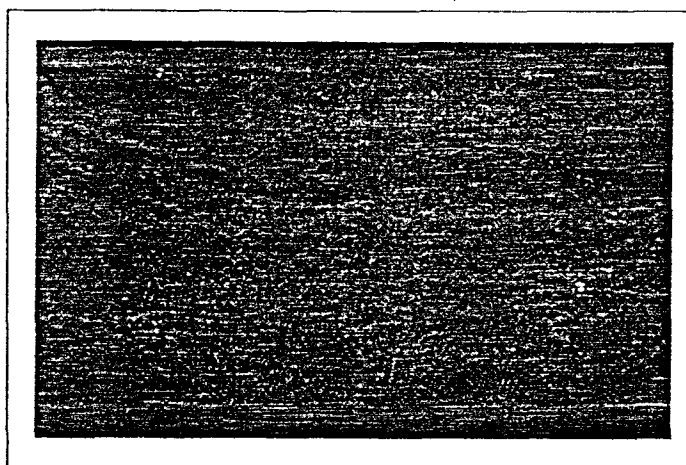
ASPECT SUPERFICIEL D'UNE PLAQUE D'ACIER POLIE, PHOSPHATÉE ET RECOUVERTE DU PRIMAIRE À 11,2% Zn APRES
1000 H. D'EXPOSITION EN BROUILLARD SALIN

Les résultats présentés dans le tableau précédent montrent clairement que la diminution de la charge en Zinc (tant que celle-ci reste supérieure à 11,2% dans la peinture initiale) ne nuit pas à la résistance à l'enrouillement caractéristique des PRZ couramment utilisées (concentration massique en Zinc > 85%), et ce même si l'épaisseur du revêtement sec est plus faible. Il s'avère même que cette résistance est supérieure à celle observée pour des systèmes riches en Zinc dont le liant n'est pas un éthyl-silicate pur.

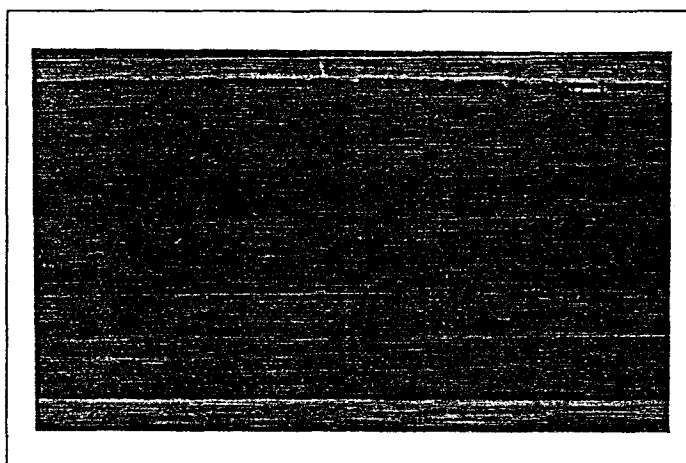
De plus, dans le cas des revêtements les moins chargés, il apparaît que la formation de sels de Zinc est quasi inexistante, phénomène particulièrement important puisqu'il

permet l'application de couches de finition sans risques de cloquage ultérieurs. Cette formation de rouille blanche (sels de Zinc) est apparemment proportionnelle à la concentration pigmentaire.

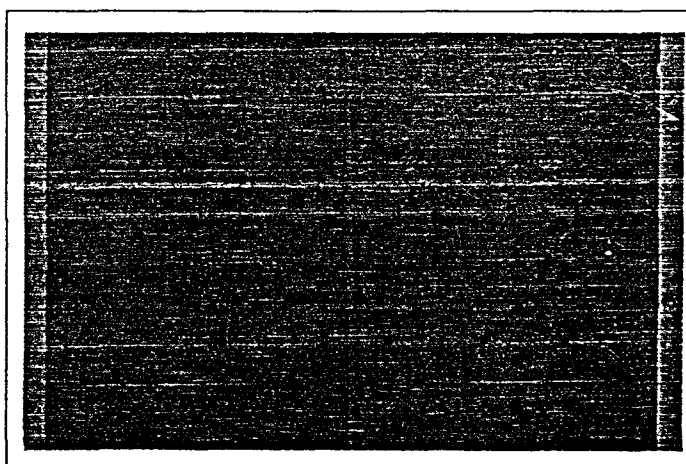
Les images ci-dessous résument bien les constatations qui viennent d'être décrites.



ASPECT SUPERFICIEL D'UNE PLAQUE D'ACIER GRENAILLÉE ET RECOUVERTE DU PRIMAIRE À 90% ZN APRES 1000 H. D'EXPOSITION EN BROUILLARD SALIN



ASPECT SUPERFICIEL D'UNE PLAQUE D'ACIER GRENAILLÉE, PHOSPHATÉE ET RECOUVERTE DU PRIMAIRE À 22,5% ZN APRES 1000 H. D'EXPOSITION EN BROUILLARD SALIN



ASPECT SUPERFICIEL D'UNE PLAQUE D'ACIER POLIE, PHOSPHATÉE ET RECOUVERTE DU PRIMAIRE À 22,5% ZN APRES 1000 H. D'EXPOSITION EN BROUILLARD SALIN

Finalement, il s'avère que l'on peut obtenir, selon le procédé que nous avons préconisé, des revêtements silicatés adhérents chargés à la poussière de Zinc dans des proportions moindres que celles habituellement utilisées, tout en préservant une bonne résistance à la corrosion du subjectile ferreux.

Afin de compléter ces tests en brouillard salin, nous avons procédé à une étude semi-quantitative par analyse à la microsonde électronique. Pour cela nous avons étudié en coupe deux revêtements chargés différemment à la poussière de Zinc (22,5% et 90%) après une exposition de 1000 heures en brouillard salin, ces deux revêtements fort dissemblables offrant une résistance à l'enrouillement quasi identique. Les planches photo récapitulatives de cette étude sont présentées aux pages 92A et 92B.

Par ailleurs, ces mêmes revêtements ont fait l'objet d'une étude en M.S.E. avant leur passage en enceinte saline. Il apparaît de manière générale dans ce cas, qu'il y a une légère dissolution du Zinc métallique dans le liant. La teneur massique en Zn^{2+} est voisine de 2% (contre 0,5% en fer) et dépend peu de la charge en Zinc introduite.

Après 1000 heures en brouillard salin, les résultats obtenus en microanalyse à sonde électronique sont difficilement exploitables car la charge et le liant apparaissent nettement moins différenciés. Les particules de Zinc ont joué leur rôle d'anode sacrificielle mais il apparaît toutefois que ce rôle sacrificiel a été beaucoup moins important dans le cas du revêtement faiblement chargé.

Enfin, on peut constater d'après les images X du chlore que la diffusion de cet élément sous forme Cl^- au sein du revêtement est moins importante lorsque ce dernier est moins chargé. Ceci laisse supposer que, lorsque le feuil de peinture réalisé selon notre procédé contient une quantité moindre de pigment, que ce feuil demeure sans trop d'imperfections ou de fissures et sa résistance au passage d'ions est importante.

III) APPRECIATION DE L'ETAT DE DEGRADATION DES ECHANTILLONS PAR MESURE DE L'IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE :

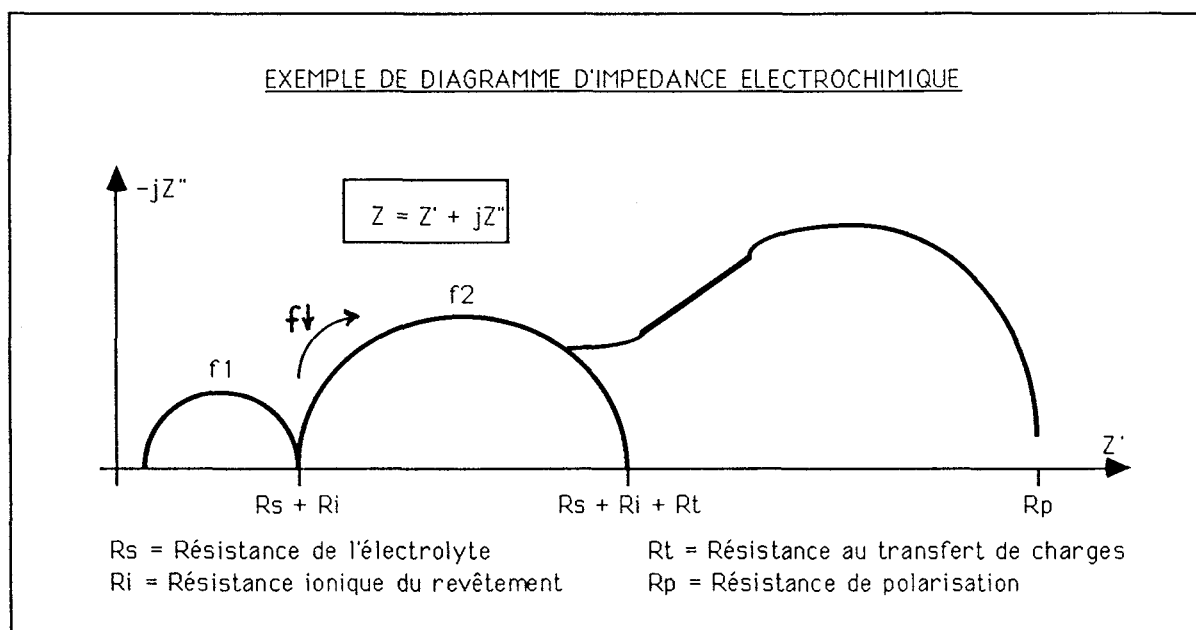
Il est maintenant couramment admis que la corrosion des métaux en contact avec une solution aqueuse contenant un électrolyte et par conséquent conductrice relève de mécanismes électrochimiques, le potentiel de l'électrode sur laquelle s'effectue "l'attaque" jouant un rôle prépondérant. Ces mécanismes électrochimiques résultent d'un ensemble de phénomènes qui interviennent simultanément à la surface du métal. Dans le cas de tôles revêtues par un film protecteur, la mesure de l'impédance de l'interface électrode-solution permet d'une part de préciser la contribution ds différents phénomènes impliqués dans le processus électrochimique, d'autre part, de quantifier l'efficacité protectrice du revêtement.

III-1) MESURES D'IMPEDANCE : RAPPELS GENERAUX :

Le principe de la mesure de l'impédance électrochimique consiste à superposer une faible perturbation sinusoidale de potentiel dE au potentiel E imposé à l'échantillon, puis de mesurer la réponse de celui-ci au signal alternatif dont la fréquence peut varier de 10^{-3} à 10^5 Hz.

On peut alors distinguer les différents mécanismes du processus global de corrosion sur la base de leur temps de relaxation, pour peu bien sûr qu'ils ne soient pas trop voisins. Avec des signaux de très basse fréquence, tous les processus sont sollicités, les plus lents comme les plus rapides. La contribution des processus lents disparaît dans le domaine des hautes fréquences, ceux-ci n'ayant plus le temps de se dérouler avant le changement de polarité du signal alternatif. La réponse induite en courant alternatif di , de même fréquence que dE , est généralement déphasée par rapport à dE . L'impédance est définie par son argument Φ (déphasage entre les deux signaux) et son module $|Z|=dE/di$. La représentation dans le plan complexe de Z en fonction de la fréquence f (Hz) se traduit par l'obtention d'un diagramme couramment appelé diagramme ou spectre d'impédance.

Pour un système "métal revêtu-milieu agressif" donné, ce diagramme est généralement constitué de boucles capacitives ou inductives qui caractérisent les réactions électrochimiques qui se déroulent à l'interface "métal revêtu-électrolyte" ainsi que l'évolution du revêtement en fonction du temps d'immersion [25].



Le premier demi cercle s'étendant dans le domaine des hautes fréquences est caractéristique du revêtement. Son diamètre donne sa résistance ionique R_i , cette composante correspondant à la résistance que le revêtement oppose au passage d'un courant continu. La fréquence f_1 correspondant au sommet de ce demi cercle permet de calculer la capacité C_i du revêtement par la relation

$$R_i \cdot C_i \cdot 2\pi \cdot f_1 = 1$$

Le demi cercle suivant concerne l'interface "support ferreux-électrolyte". Son diamètre donne la résistance au transfert de charges électriques R_t à travers la surface métallique. La fréquence f_2 permet de calculer la capacité de la double couche électrochimique à l'interface "métal-électrolyte" résultant de l'adsorption d'ions et de molécules dans les pores du revêtement. Il est à noter que la résistance au transfert de charges est directement liée à la vitesse de la réaction de corrosion, $i(\text{corrosion})$, selon une relation du type

$$i(\text{corrosion}) = R_t^{-1} \cdot \text{cte}$$

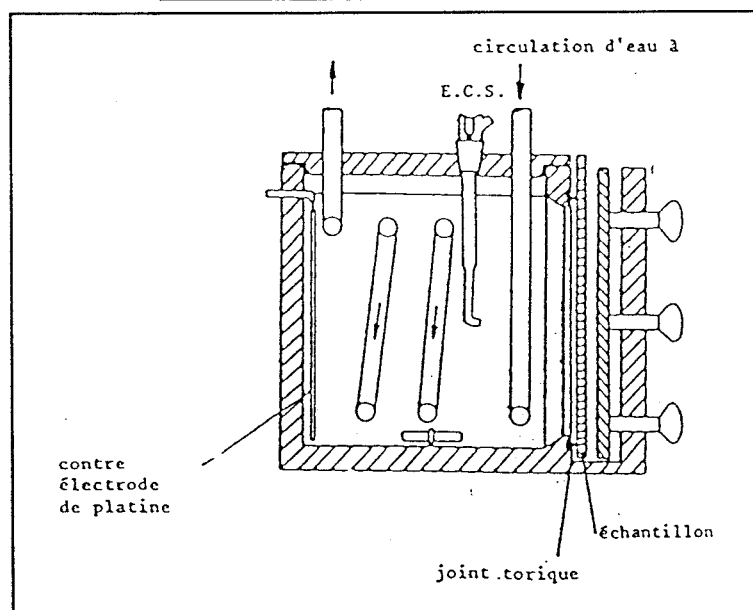
Enfin, le troisième arc de cercle déformé apparaissant aux très basses fréquences, est caractéristique de l'existence d'un phénomène de diffusion à travers les pores du revêtement. Sa présence sur un diagramme d'impédance révèle que l'étape déterminante de la cinétique de corrosion est le transport de matière par diffusion.

III-2) CONDITIONS EXPERIMENTALES :

La cellule électrochimique est en polyméthyl-métacrylate et contient un litre de solution électrolytique. L'électrode de travail (échantillon à étudier) s'applique sur l'une des parois qui contient un évidement. L'étanchéité est obtenue par un joint torique. Dans le cadre de cette étude, la surface de l'échantillon en contact avec l'électrolyte est de $5,75 \text{ cm}^2$. Les mesures ont été effectuées en immersion à 30°C dans une solution aqueuse désaérée de chlorure de sodium à 3% (en poids) et de pH voisin de 7, ceci afin d'éviter la dissolution des sels de Zinc formés. Bien que le renouvellement de la solution au voisinage de la surface de l'échantillon soit possible, toute l'étude à été menée en milieu stagnant, celui-ci simulant davantage les conditions naturelles d'utilisation actuelle des revêtements à base de poussière de Zinc.

Les mesures sont obtenues grâce à un système à trois électrodes (Cf. schéma ci-après). Le potentiel de corrosion est mesuré par rapport à une électrode de référence (électrode au calomel saturé: E.C.S.), la contre électrode étant une feuille de platine.

CELLULE ELECTROCHIMIQUE UTILISEE



Une tension sinusoïdale d'amplitude constante (10mV crête à crête) est appliquée à l'électrode de travail (échantillon) dans un large domaine de fréquence (10^5 à 10^{-3} Hz). Enfin, les diagrammes d'impédances ont été tracés automatiquement (Z.Processeur-TACUSSEL) toutes les 24 heures et ce, durant un mois.

Les échantillons étudiés sont du même type que ceux ayant subi les tests en brouillard salin. Dans tous les cas, l'épaisseur des revêtements silicatés chargés à la poussière de Zinc est voisine de $40 \mu\text{m}$. Seuls les résultats de deux échantillons préparés selon notre procédé mais pour lesquels la charge en zinc dans la peinture initiale est différente (22,5% et 90% en poids) sont présentés plus en détail. En effet, il s'agit essentiellement de mettre en évidence le pourquoi de l'excellente tenue à la corrosion de ces revêtements, même lorsque la concentration pigmentaire est fortement diminuée, ces deux échantillons étant de plus représentatifs des études réalisées sur les autres spécimens (à charge en zinc équivalente bien sûr).

III-3) RESULTATS ET DISCUSSION :

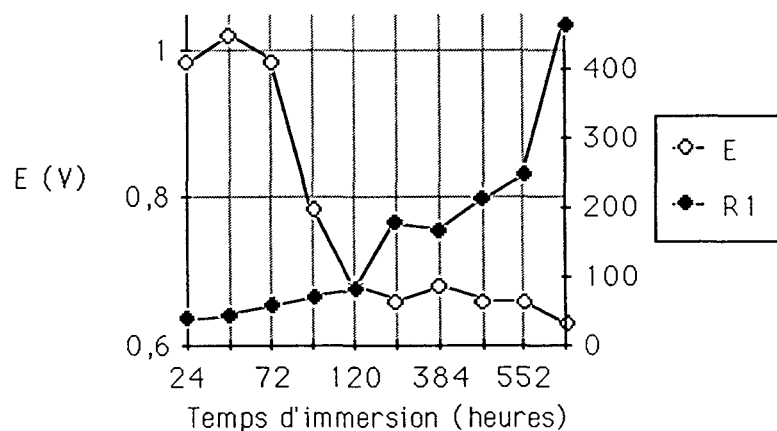
Les deux échantillons pour lesquels nous présentons ci-après les résultats sont désignés comme suit:

GPA 90: Support ferreux grenailé phosphaté; 90% Zn dans la peinture initiale

PPA 20: Support ferreux poli phosphaté; 22,5% Zn dans la peinture initiale

La représentation sur un même graphe du potentiel de corrosion E et de la partie réelle de l'impédance R_1 correspondant à une fréquence de 1kHz, en fonction du temps d'immersion, révèle que l'action protectrice des revêtements silicatés chargés à la poussière de Zinc se scinde essentiellement en deux phases, à condition cependant que la concentration pigmentaire massique dans la peinture initiale ne soit pas inférieure à 10%.

Résistance et Potentiel de Corrosion en Fonction du Temps d'Immersion (PPA-20)



R_1 est donnée en ohms.cm²

La première phase, qui est la plus courte, est attribuée à la protection cathodique du Zinc. En accord avec la littérature {26}, elle se caractérise par un potentiel de corrosion proche de celui d'une électrode de Zinc et par des valeurs de R_1 voisines de celles du Zinc non oxydé. Il y a un phénomène de dissolution du zinc à l'anode des micropiles "zinc-acier" qui s'accompagne d'une protection de l'acier à la cathode.

La diminution de l'efficacité de la protection cathodique qui suit provient de la perte de contact progressive entre le substrat et les particules de Zinc ou encore entre les particules de Zinc elles-mêmes. Cette perte de contact est due à la formation de produits de corrosion du Zinc de faible conductivité.

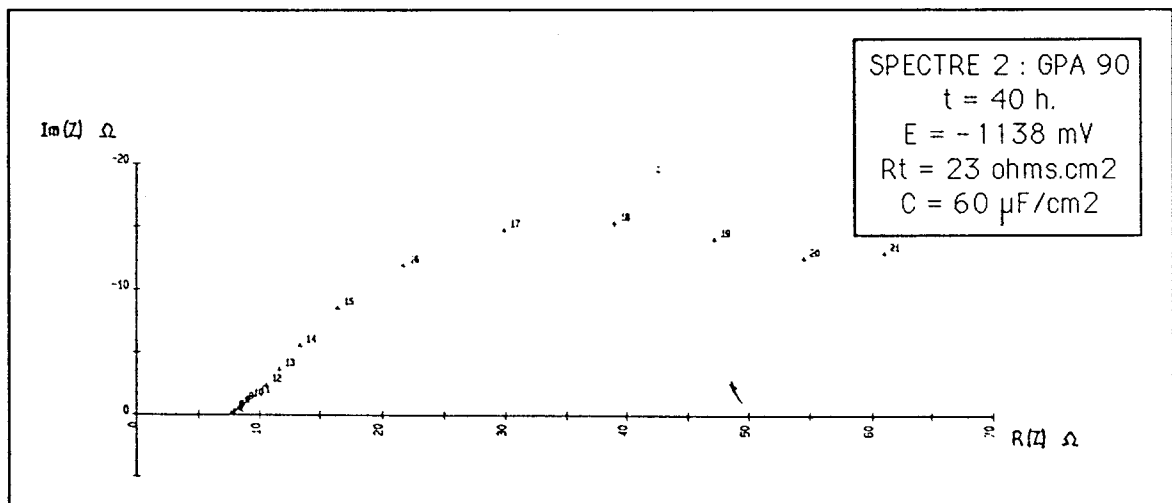
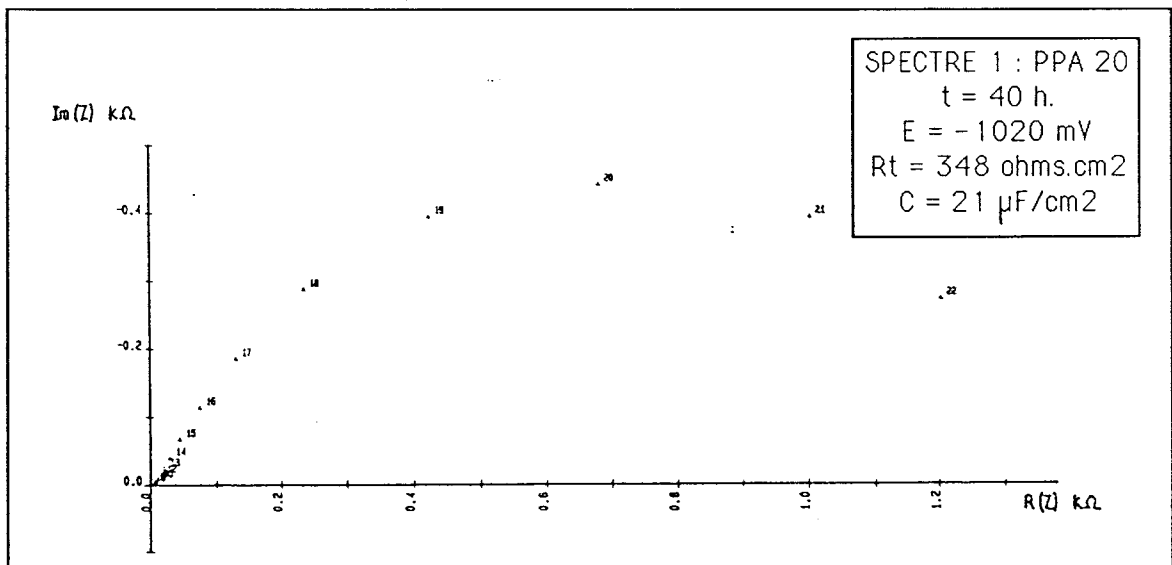
La deuxième période, qui est la plus longue est associée à un mode de "blocage" des sels de Zinc formés qui se sont introduits dans les pores ou les fissures du revêtement. Durant cette période, R_1 augmente rapidement alors que le potentiel de corrosion tend vers des valeurs plus nobles jusqu'à atteindre le potentiel de corrosion du fer.

Cette première étude (E et $R_1 = f(t_i)$) a été réalisée pour plusieurs échantillons chargés différemment. D'une manière générale, elle a montré que la durée de la phase de protection cathodique est directement liée à la quantité de la charge en Zinc, cette phase étant nettement plus longue dans le cas des revêtements fortement chargés (environ 500 heures). Paradoxalement, ceci n'explique pas pourquoi les revêtements faiblement

l'enrouillement tout à fait comparable au bout de 1000 heures d'exposition à celle des revêtements de concentration en poussière de zinc élevée.

L'analyse des diagrammes d'impédance obtenus nous a alors permis de compléter cette première étude et de préciser les phénomènes mis en jeu au cours des différentes périodes de protection.

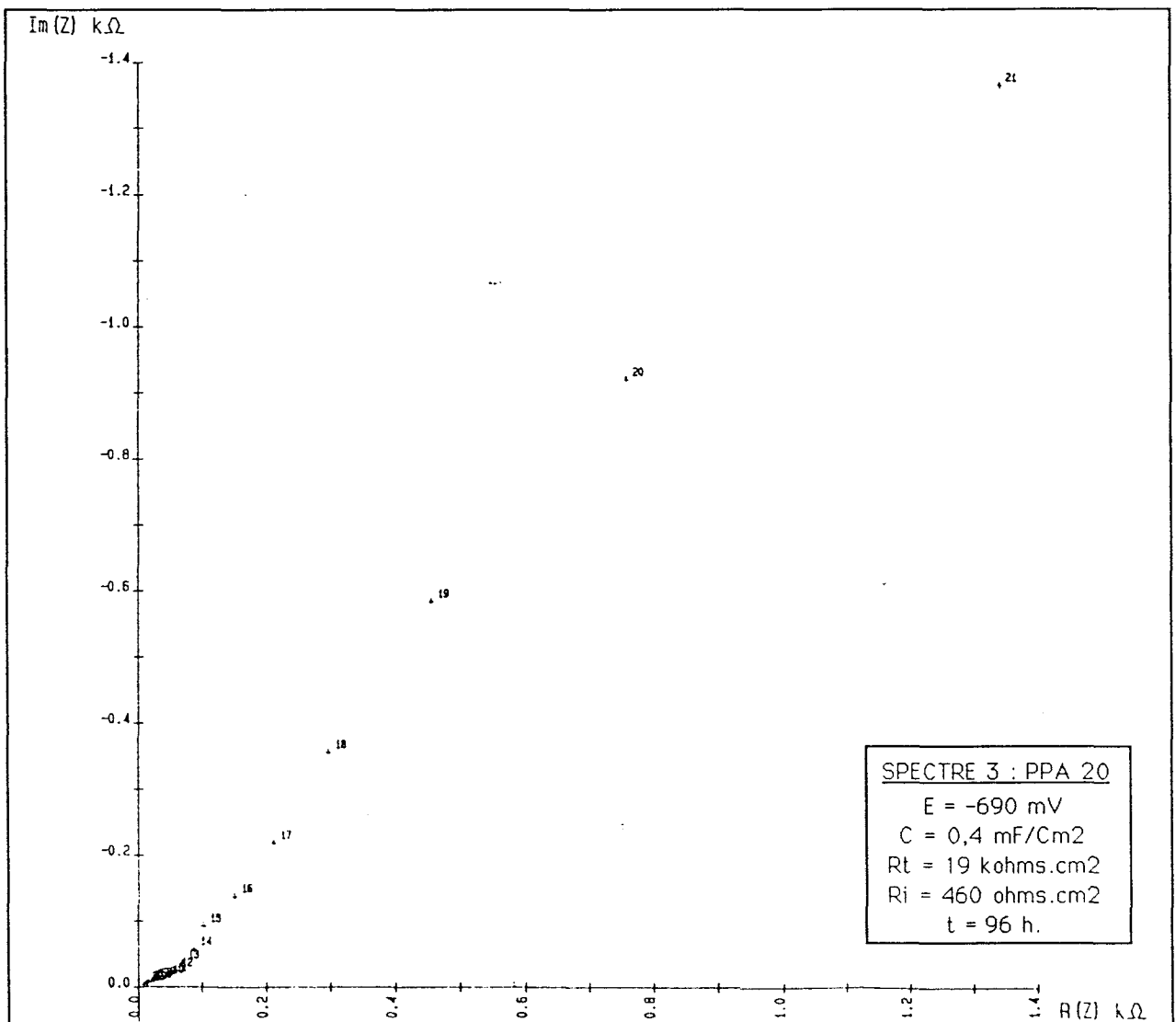
Les spectres et 1 et 2 obtenus après 40 heures d'immersion, montrent que le processus électrochimique et tout d'abord gouverné simultanément par des phénomènes de transfert de charges et de diffusion d'espèces que l'on peut attribuer à la dissolution du Zinc.

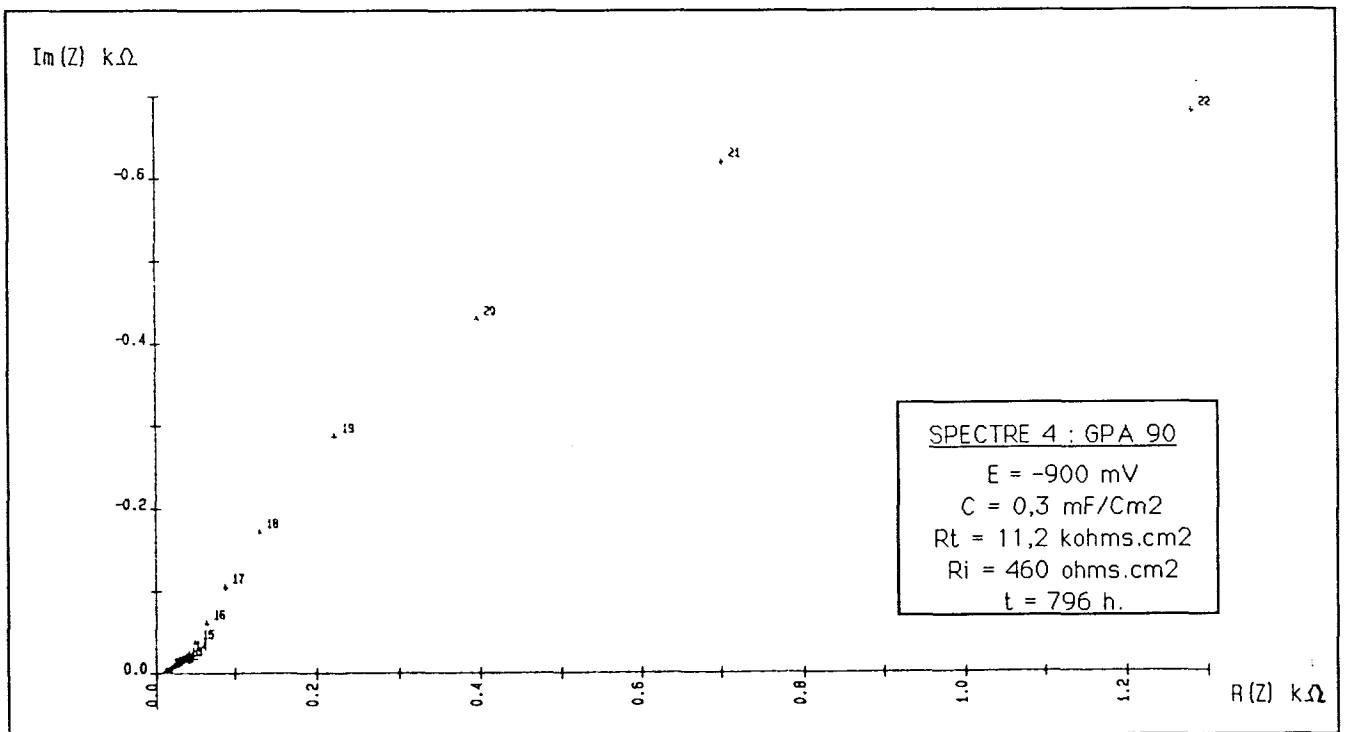


Ces réactions sont mises en évidence par des valeurs du potentiel de corrosion et des fréquences de résonance caractéristiques de celles d'une électrode de Zinc, ainsi que par une capacité de double couche de quelques dizaines de microfarads {26}. L'extrapolation à l'axe des réels du demi cercle détectable aux hautes fréquences donne la valeur de la résistance au transfert de charges. Le transfert de charges tend ensuite à disparaître et le processus électrochimique est peu à peu gouverné uniquement par un phénomène de diffusion et ce, jusqu'à l'issue de la première phase de protection cathodique. Cette période, comme nous l'avons précisé précédemment, est plus longue dans le cas des

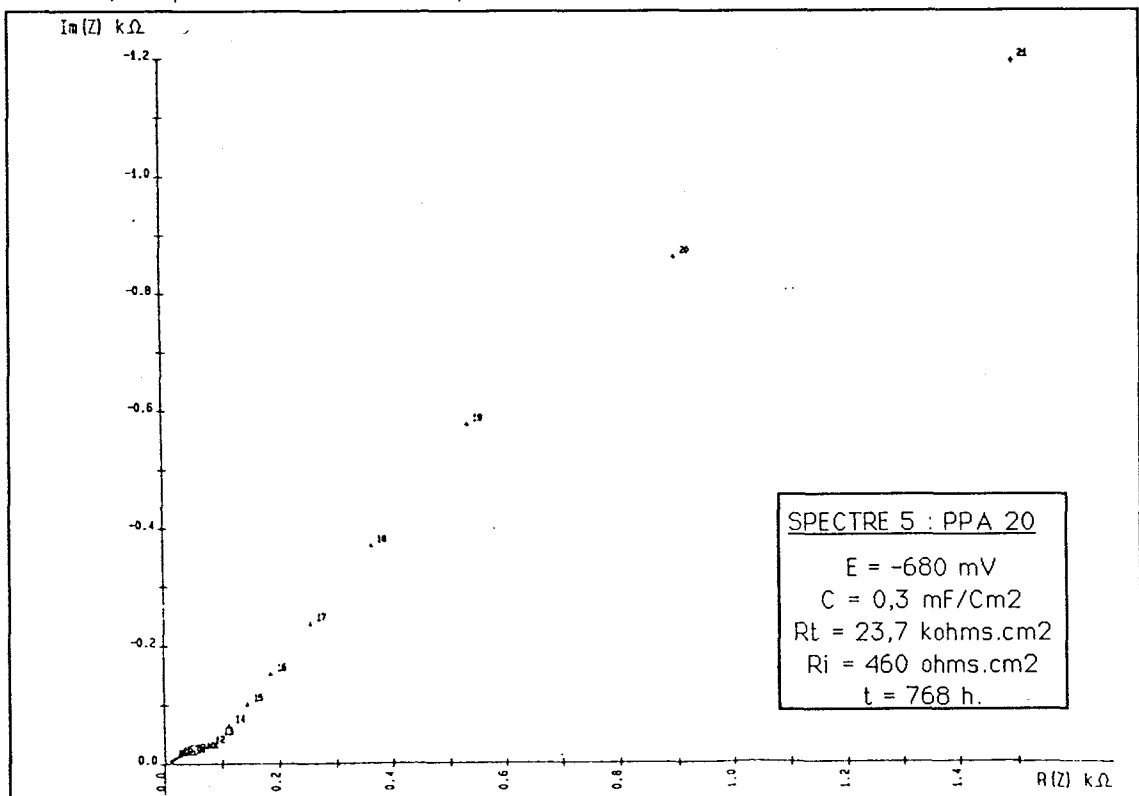
revêtements fortement chargés (500 heures pour l'échantillon GPA90 au lieu de 100 heures pour le PPA20). Cependant, les spectres d'impédance révèlent que la résistance à la diffusion des espèces réduites et oxydées au voisinage des particules de Zinc est toujours plus importante lorsque la concentration pigmentaire est plus faible. Ceci traduit, dans ce cas, un colmatage du revêtement plus important provoqué par un piégage plus rapide des sels de Zinc formés. D'autre part, durant toute cette première phase, la résistance ionique des revêtements est indécélable.

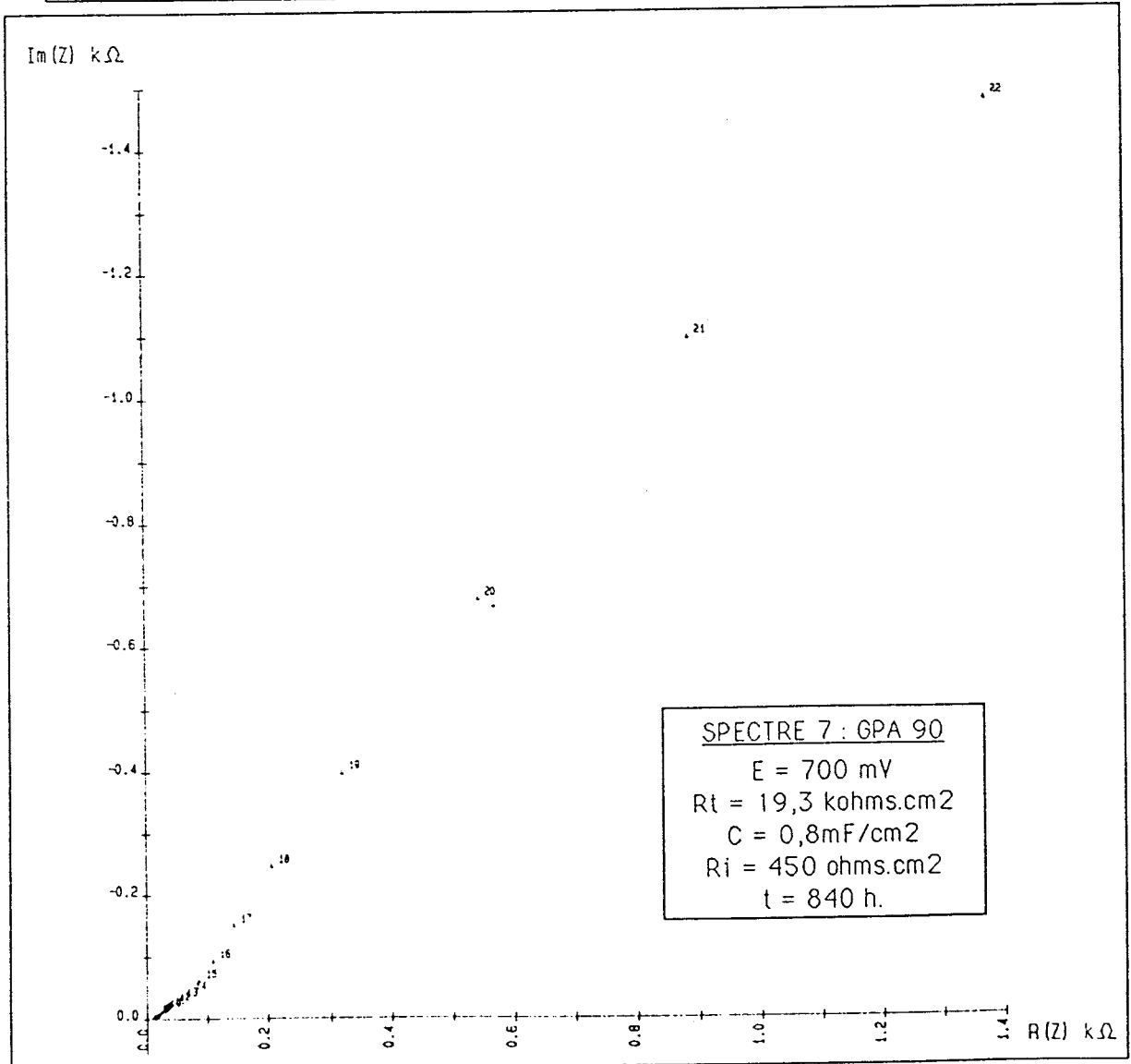
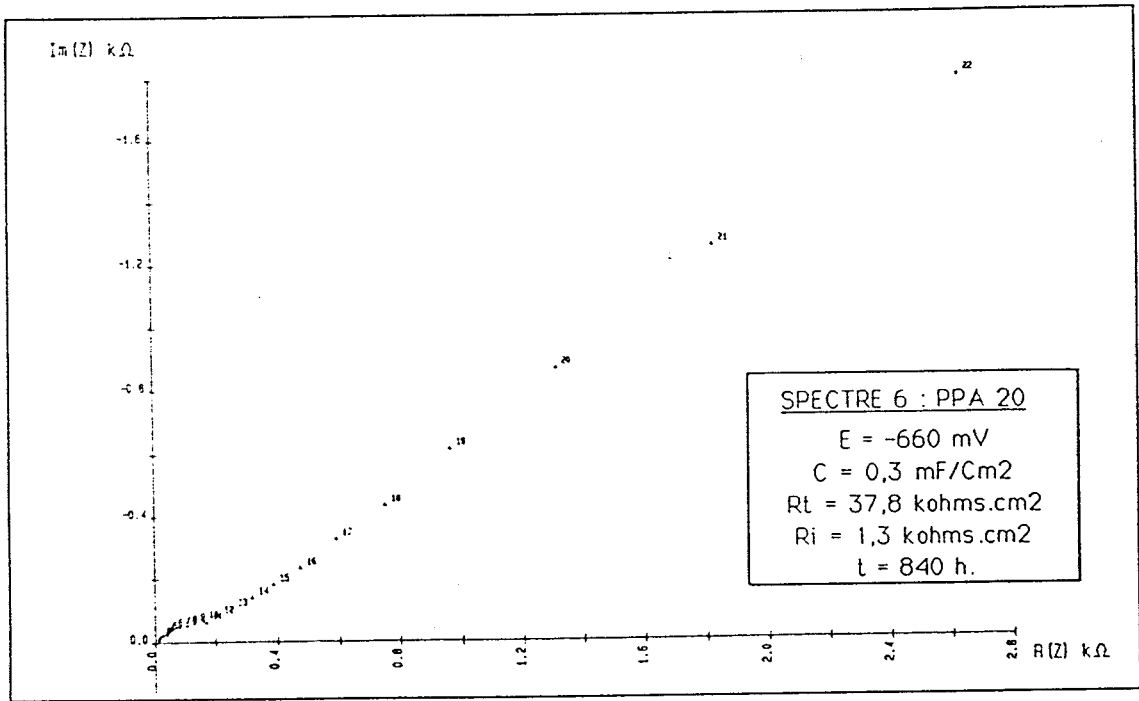
Cette résistance ionique apparaît (spectres 3 et 4) concomitamment à la diminution du potentiel de corrosion qui tend vers des valeurs plus nobles (potentiel mixte "fer phosphaté-zinc"). Malgré une apparition plus tardive de la résistance ionique dans le cas d'un revêtement fortement chargé (796 heures pour le GPA 90) il apparaît que le comportement des échantillons dont la charge est moins importante est en tout point similaire. En effet, les valeurs des résistances ioniques et de transfert de charges sont dans les deux cas respectivement très proches.





Les diagrammes obtenus au delà de 350 heures d'immersion d'échantillons faiblement chargés ont montré que ces deux résistances augmentent en fonction du temps. Par conséquent le revêtement continue lentement à se colmater protégeant ainsi la surface de l'acier de l'arrivée d'espèces oxydantes. Même après 840 heures d'exposition (spectre 6), le processus de protection électrochimique n'est pas gouverné par un phénomène de diffusion, ce qui traduit une bonne qualité de ces revêtements faiblement chargés en zinc.





Enfin, il apparaît que l'ajout de poussière de Zinc en quantité moindre dans la peinture initiale ne nuit pas aux caractéristiques anticorrosion des revêtements protecteurs. Il faut cependant que la concentration pigmentaire reste supérieure à 11,2% en poids afin d'assurer dès le départ une phase de protection cathodique suffisante, et permettre ainsi un début de colmatage du revêtement.

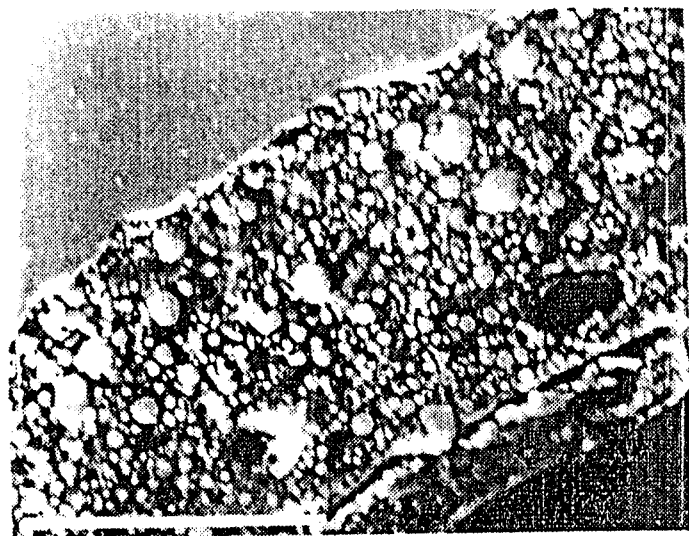
Les spectres d'impédance précédents permettent de plus d'affirmer que les phénomènes mis en jeu sont identiques quelque soit la quantité de poussière de Zinc introduite. Il apparaît de plus que le colmatage des revêtements faiblement chargés s'effectue très lentement, particulièrement à l'issue de la première période de protection cathodique, et qu'à potentiel de corrosion équivalent, les résistances ioniques et de transfert de charges relatives à des revêtements contenant peu de poussière de Zinc sont toujours supérieures à celles des films fortement chargés (spectres 1-2 et 3-7). Ceci expliquerait alors les résistances à l'enrouillement quasi semblables que l'on a pu observer à l'issue d'une exposition de 1000 heures en brouillard salin.

REVETEMENT FORTEMENT CHARGE EN ZINC SUR ACIER PHOSPHATE

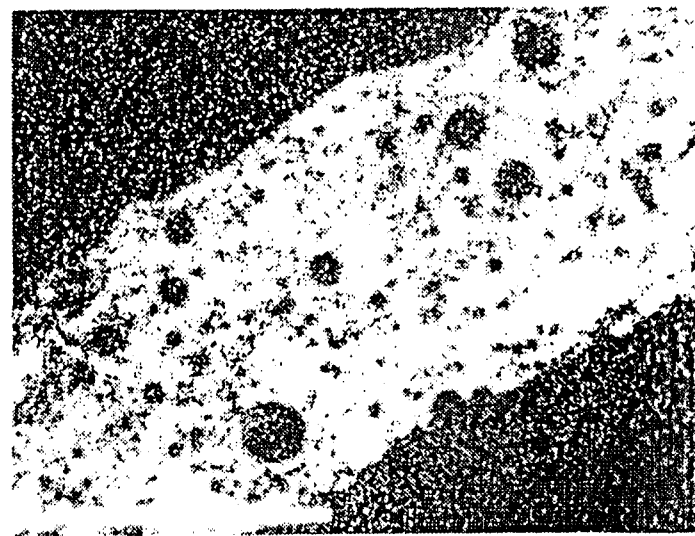
APRES 1000 HEURES D'EXPOSITION EN BROUILLARD SALIN

-ETUDE EN COUPE-

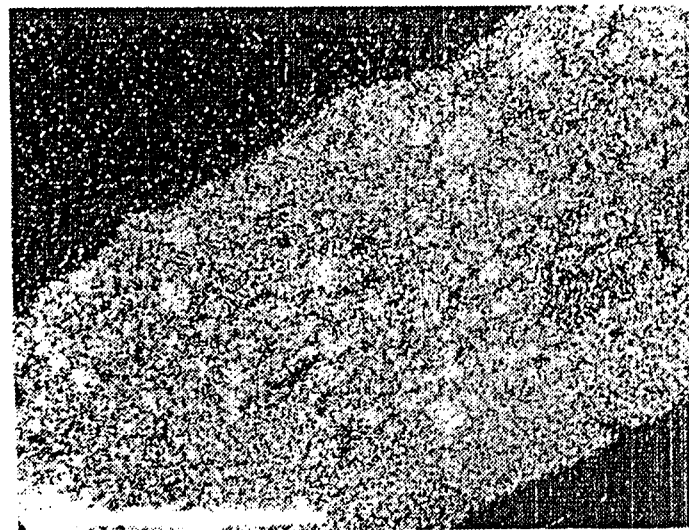
92A



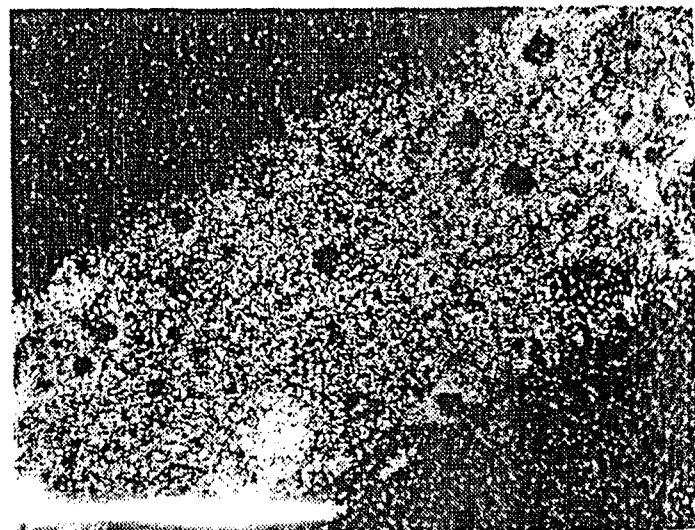
G = 800 - Barre = 100 micromètres



Si



Zn



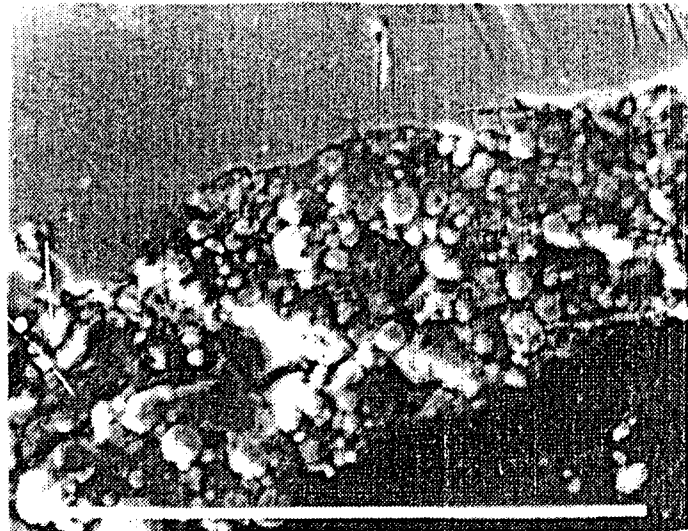
Cl

REVETEMENT FAIBLEMENT CHARGE SUR ACIER PHOSPHATE

APRES EXPOSITION DE MILLE HEURES EN BROUILLARD SALIN

-ETUDE EN COUPE-

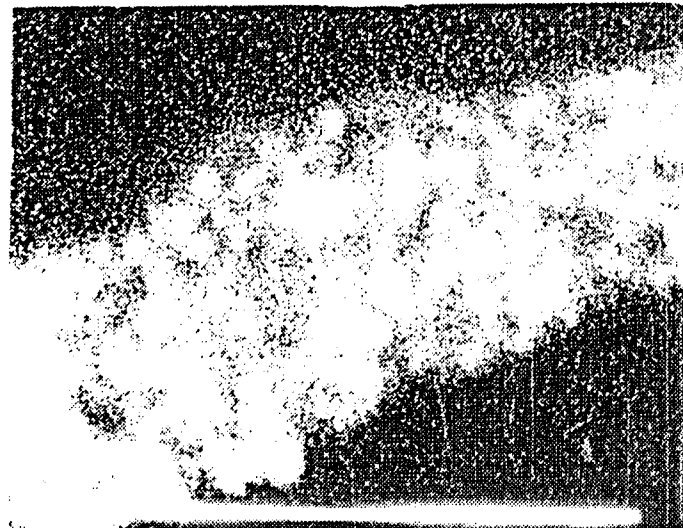
928



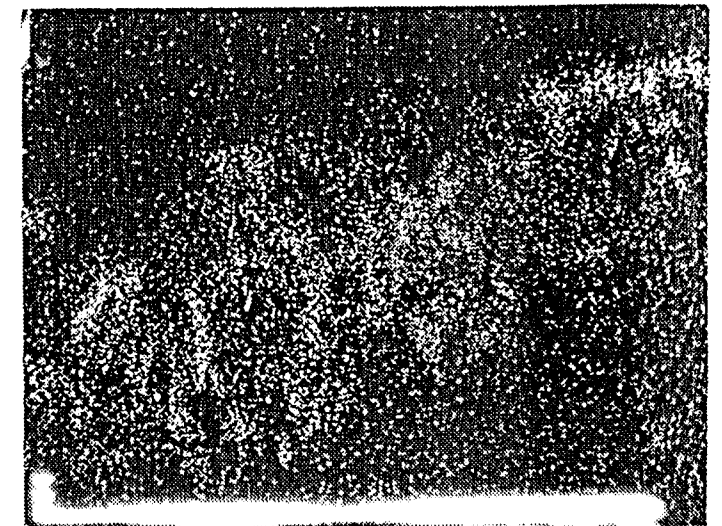
G = 800 - Barre = 100 micromètres



Si



Zn



Cl

DISCUSSION

DISCUSSION

Le besoin se fait sentir à l'heure actuelle d'une caractérisation poussée des matériaux. Mais le problème est de définir ce que l'on sous-entend par caractérisation poussée. Celle-ci doit être nécessairement synonyme de la définition de certaines propriétés à l'échelle microscopique. Cependant, même à ce niveau, il existe plusieurs échelles microscopiques et cette caractérisation doit comporter par exemple la définition de la structure cristalline (maille, défauts cristallins, ordre à courte ou longue distance, sites interstitiels,...), de la microstructure (granulométrie, texture morphologique et cristallographique, structures multiphasées,...).

Cette caractérisation doit évidemment comporter la composition chimique aussi exhaustive et aussi fine que possible du matériau en relation avec sa microstructure (ségrégations, profils de concentration, analyse quantitative de toutes les phases,...), les différents types de liaison chimique existant dans ce même matériau (états de valence, édifices polyatomiques...) et la structure électronique de ce dernier (bandes d'énergie, libre parcours moyen des porteurs de charge,...).

Lorsque nous devons analyser, comme dans cette étude, les interactions entre un revêtement relativement mince avec un substrat et lorsque que l'on sait de plus que ce revêtement peut être qualifié "d'organique" au départ, de "minéral" à l'arrivée, et que le support est métallique, chacun peut imaginer que la caractérisation évoquée précédemment ne sera pas aisée.

Dans cette étude nous avons toutefois tenté de définir de façon aussi complète que possible le revêtement (chargé ou non) en cours de formation (ce qui s'est avéré très difficile) et surtout lorsque celui-ci était complètement formé sur le substrat ferreux. Dans ce dernier cas, la caractérisation de l'interface ou de l'interphase s'est avérée délicate et, nous ne pouvons que le constater, incomplète.

Dans un premier temps nous avons poursuivi les travaux de Monsieur ECUYER qui concernaient l'interaction d'un support ferreux grenailé avec le préhydrolysat de silicate d'éthyle. Nous pouvons ainsi affirmer que le substrat réagit avec le préhydrolysat. La dissolution superficielle du subjectile est prouvée et, étant donné le caractère relativement homogène de la distribution du fer dans l'épaisseur du revêtement, cette dissolution intervient tant que le film reste suffisamment liquide. Principalement sous forme Fe^{3+} cet élément doit se trouver sous forme de phosphate ou de chlorure selon le catalyseur d'hydrolyse acide employé.

Nous avons défini également en fonction des résultats obtenus sur des supports ferreux grenillés ou non et en fonction de multiples observations notamment sur la cinétique de formation de ces revêtements, les raisons qui font que de tels films de silice amorphe ne peuvent ni adhérer ni présenter un réel caractère filmogène. Nous avons détaillé ces raisons dans un chapitre particulier et nous pensons pouvoir les résumer de la façon suivante : les réactions d'hydrolyse et de condensation qui sont à l'origine de la construction de la charpente solide s'accompagnent d'une contraction en volume très importante de "l'hydrogel" (par analogie avec les systèmes aqueux) et ces réactions qui démarrent à la périphérie du film se poursuivent de manière quasi isotrope dans l'ensemble du revêtement. La formation brutale d'écailles qui se libèrent d'elles-mêmes d'un support ferreux poli est un phénomène qui est toujours observé et ceci peut être entièrement expliqué, à notre avis, par les deux réalités précédentes. Il est manifeste par ailleurs, qu'au niveau de l'interface aucune liaison de type Fe-O-Si (souvent mentionnée dans la littérature) n'existe à l'issue de la solidification du revêtement.

La solution que nous préconisons et qui a donné d'excellents résultats, a consisté à pallier dans la mesure du possible les deux phénomènes précédents, tout au moins au début de la construction de la charpente solide. Il nous semble qu'il n'est pas nécessaire de revenir à ce niveau sur la description du procédé détaillé précédemment dans ce mémoire. Les résultats obtenus sont convaincants. En effet les tests d'arrachement classiques au plot indiquent par exemple des valeurs de la constante critique mesurée voisine de 1,2 MPa sur support ferreux poli (épaisseur de film voisine de 50 μm), alors que l'adhésion est nulle en l'absence de traitement chimique superficiel du même support. Le revêtement obtenu possède une texture assez particulière en ce sens qu'il est constitué d'un ensemble de grains de taille variable parfaitement jointifs. Nous avons mis en évidence la présence d'une interphase peu étendue (au maximum 2 à 3 μm pour un revêtement de 50 μm) à la jonction "support ferreux - revêtement".

A ce stade des travaux il est difficile d'affirmer que celle-ci soit responsable de l'adhésion. La structure particulière de cette interphase (décrite dans le chapitre consacré à son étude) pourrait peut être expliquer la remarquable résistance aux chocs thermiques (trempe dans l'azote liquide suivie d'un passage à l'étuve à 100°C par exemple) que possède ce revêtement.

Néanmoins il faut bien avouer que, malgré nos efforts de caractérisation de ces zones interfaciales, nous n'avons jamais pu accéder aux domaines les plus proches du fer métallique. La disparition de la vivianite est elle complète à l'interface ou subsiste t'elle sous la forme d'une interphase de quelques nm d'épaisseur assurant ainsi l'adhésion avec création de liaison du type Si-O-P-Ofé ? Nous avons montré que la

création de ce type de liaison était vraisemblable à température ambiante mais ceci n'a pu être démontré que lors de l'interaction entre des échantillons que l'on peut qualifier de massiques. La poursuite de nos travaux doit comporter nécessairement cette caractérisation.

Ces revêtements de silice peuvent contenir un grand nombre de charges, particulièrement minérales. Lorsqu'ils sont chargés en particules de zinc ces revêtements assurent une excellente protection contre la corrosion. La charge ne modifie en aucune manière la qualité du revêtement. Comme nous l'avons démontré, la légère dissolution du zinc dans le préhydrolysat favorise même plutôt la formation du réseau de silice amorphe.

CONCLUSION

CONCLUSION

Initiée par la volonté d'une meilleure connaissance des systèmes "éthyl-silicate-Zinc", destinés à la protection contre la corrosion des tôles ferreuses, cette étude a très rapidement eu pour thème principal: comment réaliser à température ambiante sur de tels supports, à partir d'un préhydrolysate de silicate d'éthyle, des revêtements adhérents de silice amorphe et présentant un bon caractère filmogène? En effet, les problèmes rencontrés avec les systèmes riches en Zinc précédemment décrits, ne peuvent être résolus sans qu'une réponse soit apportée à cette question.

Dans un premier temps, nous avons tenté de définir les raisons qui font que, lorsque le préhydrolysate est déposé sur un support ferreux poli, le revêtement de silice amorphe (plus ou moins hydroxylée) obtenu après polycondensation, se présente systématiquement sous forme d'écaillés se libérant très facilement du support.

Le polymère solidifié a tout d'abord été caractérisé par différentes techniques physicochimiques d'analyse. Cette caractérisation complétée par d'autres études, concernant notamment la cinétique de formation de tels revêtements, nous a conduit à formuler certaines hypothèses sur l'origine de leur éclatement et de leur décollement. En résumé, dans les conditions habituelles d'utilisation où le pourcentage d'humidité relative du milieu environnant est généralement supérieur à 20%, la construction de la charpente solide à partir du gel initial s'accompagne d'une réaction de contraction en volume et cette construction qui est peut être privilégiée à la périphérie du film, s'effectue quoiqu'il en soit de manière quasi isotrope dans les autres parties du revêtement. Ceci nous a conduit à considérer qu'un certain type de traitement chimique superficiel préalable du support ferreux, complété, à l'issue du dépôt du préhydrolysate, par un contrôle de la pression partielle en vapeur d'eau dans le milieu environnant, pouvait dans une certaine mesure et, en début de polymérisation pallier les phénomènes évoqués précédemment.

Les résultats obtenus en soumettant le support ferreux à un traitement superficiel de phosphatation dite "amorphe" sont extrêmement convaincants. Ce traitement engendre la création d'un film de faible épaisseur ($<1\mu\text{m}$) constitué principalement de vivianite de formule $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. La présence de ce phosphate devait, selon ce que nous avons pu imaginer, grâce à sa dissolution dans le préhydrolysate qui libérerait l'eau de

cristallisation, favoriser le démarrage des réactions d'hydrolyse et de condensation à l'interface "substrat-revêtement" d'une part et créer une interphase (si minime soit elle) source éventuelle d'adhésion d'autre part.

Divers résultats obtenus principalement en microanalyse par sonde électronique ainsi qu'en microspectrométrie Raman, nous ont permis d'apporter quelques éléments de réponse et nous en discutons dans ce mémoire. Certains de ces résultats, notamment ceux relatifs aux études réalisées sur l'interface, nous autorisent à conclure à une influence très marquée du traitement chimique superficiel préalable du projectile sur le mode de formation du revêtement (dissolution de la vivianite, création d'interphase,...). Ce dernier se serait peut être ainsi formé comme nous l'espérons au départ. Pour pouvoir être certains de ce que nous avançons, plusieurs informations nous manquent encore à ce stade des travaux, en raison principalement de problèmes de résolution spatiale, analytique et d'observation, mais aussi de sensibilité de détection des techniques utilisées.

Quoiqu'il en soit, et comme cela a déjà été précisé, il est possible grâce à notre procédé, d'obtenir sur support ferreux poli (même poli optiquement) des revêtements relativement épais (50 micromètres par exemple) de silice amorphe, particulièrement adhérents (les tests classiques d'arrachement au plot indiquent des valeurs de la contrainte critique mesurée supérieures à 1 MPa) et très cohérents. Ce revêtement, isolant électrique (des résistances d'isolement voisines de $7M\Omega$ peuvent être enregistrées sur des films de 5 μm d'épaisseur, pour une surface d'électrode de 50 cm^2 sous 15 bars de pression) résiste à des chocs thermiques importants (trempe dans l'azote liquide suivie d'un passage en étuve à 100°C par exemple).

A l'heure actuelle, ce procédé pourrait être utilisé lorsque l'on envisage l'application d'un système "silicate d'éthyle-Zinc" sur des tôles ferreuses en vue de leur protection contre la corrosion. Nous avons démontré par des études en impédancemétrie et par des tests réalisés en brouillard salin que les conséquences de l'utilisation de ce procédé pouvaient être multiples: amélioration très nette de la qualité des films formés sur support grenailé, possibilité de réduire considérablement la charge en Zinc et par conséquent la formation ultérieure de sels de Zinc (rouille blanche) sans pour autant nuire aux caractéristiques anticorrosion assez exceptionnelles du système, et enfin possibilité d'étendre l'utilisation de ce type de PRZ par leur application sur tôles ferreuses polies.

Ce type de revêtement qui peut être encore amélioré, peut contenir un grand nombre de charges, particulièrement minérales. Les caractéristiques physicomécaniques du système obtenu dépendent évidemment de la nature de la ou des charges employées.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 01- B. ARKLES, "Kirk - Othmer Encyclopedia of Chemical Technology", **20**, Wiley Intersci. pub., New York, 1982, 919.
- 02- H. DISLICH, J. Non-Crystall. Solids., **73** (1985), 599-612.
- 03- T. GINSBERG, J. Coating Technol., **93** (1981), 23-32.
- 04- S. SAKKA, J. Non-Crystall. Solids, **73** (1985), 651-660.
- 05- B.W. PEACE, K.G. MAYHAN, J.F. MONTLE, Polymer, **141** (1973), 420-422.
- 06- C.J. BRINKER, G.W. SCHERER, J. Non-Cristall. Solids, **70** (1985) 301-322.
- 07- M. ECUYER , Thèse, Lyon (1987).
- 08- R. OKAWARA, Bull. Chem. Soc. Japn, **31** (1958), 154.
- 09- R. OKAWARA, S. IMAEDA, Bull. Chem. Soc. Japn, **31** (1958), 194.
- 10- J.F. LEPAGE, "Catalyse de Contact- Conception, Préparation et Mise en Oeuvre des Catalyseurs Industriels", Chap. V, I.F.P. Ed., Technip, Paris, 1978, 98.
- 11- A MAYOT, P. DHAMELINCOURT, D. LE MAGUER, M. ECUYER et D. LALART, "Procédé de Greffage de Silice Amorphe sur Substrat Ferreux", Fr. Demande, N° 89/08510, 27 Juin 1989.
- 12- D. LALART, J. CORSET, P. DHAMELINCOURT, A. MAYOT, M. ECUYER, D. LE MAGUER et J.-M. LEROY, "Matériaux-Science et Industrie", Colloque National I. D. Mat., Paris, 1989, J. Castaing ed., M.R.T. pub., Paris, 1989, 426.
- 13- A MAYOT, P. DHAMELINCOURT, D. LE MAGUER, M. ECUYER et D. LALART, "Eurocoat 89- XVIII Congrès A. F. T. P. V. Peintures", Nice, 1989, EREC ed., Puteaux, 1989, 257.

A. MAYOT et al., Double Liaison-Chim. des Peintures, **XXXVI(405-406)**,(1989), 198-38.



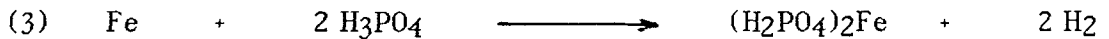
- 14- A. MAYOT, D. LE MAGUER, P. DHAMELINCOURT et J.-M. LEROY, "Metal Behaviour and Surface Engineering", S. CURIONI, B. WATERHOUSE et D. KIRK ed., I.I.T.T. International (A. NIKU-LARI) pub., Gournay sur Marne, 1989, 361.
- 15- A. MAYOT, P. DHAMELINCOURT, D. LE MAGUER, M. ECUYER, D. LALART et J.-M. LEROY, "Actes Congrès Int. Surfatech. Space", Paris, 1989.
- 16- A. MAYOT, D. LE MAGUER, P. DHAMELINCOURT et D. LALART, Bull. Soc. Chim. Belges, **98(9-10)**, (1989), 787-793.
- 17- C. A. SEBENNE, "5e Ecole d'Eté Méditerranéenne", Pise, 1983 - "Adsorption et Adhésion", M. BOURG ed., les Editions de Physique, Les Ulis, 1984, 317.
- 18- T. GUEGUEN, "Techniques de l'Ingénieur", "Phosphatation", **7**, (1980), M 1575.
- 19- L. C. KLEIN, C. NELSON et L. HIGGINS, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **32**, (1984), 293.
- 20- A. BERTOLUZZA, C. FAGNANO, M. A. MORELLI, V. GOTTARDI et M. GUGLIEMI, J. Non-Crystall. Solids, **48**, (1982), 117.
- 21- A. BERTOLUZZA, C. FAGNANO, M. A. MORELLI, M. GUGLIELMI, S. SCARINCI et N. MALIAVSKI, J. Raman Spectrosc., **19**, (1988), 297.
- 22- A. BERTOLUZZA, C. FAGNANO, M. A. MORELLI, V. GOTTARDI et M. GUGLIEMI, J. Non-Crystall. Solids, **63**, (1984), 71.
- 23- A. BERTOLUZZA, C. FAGNANO, M. A. MORELLI, V. GOTTARDI et M. GUGLIEMI, J. Non-Crystall. Solids, **82**, (1986), 127.
- 24- V. SCHMID, Double Liaison-Chim. des Peintures, **332**, (1983), 185.
- 25- J. PAGETTI, M. ROCHE et J. TUAILLON, Matériaux et Techniques, **7-8**, (1986), 377.
- 26- T. SZAUER et A. BRANDT, J.O.C.C.A., **1**, (1984), 13.

ANNEXE

- Le phosphate secondaire $(\text{HPO}_4)\text{Me}$ est très peu soluble
- Le phosphate tertiaire $(\text{PO}_4)_2\text{Me}_3$ est insoluble

Un tel milieu représente un bain de phosphatation sous sa forme élémentaire.

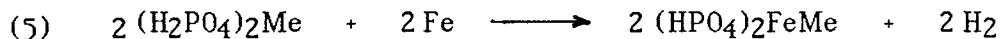
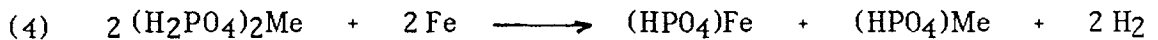
L'immersion dans un tel bain d'une plaquette de fer doux provoque une légère attaque du métal par l'acide libre présent :



Ceci provoque alors l'apparition de phosphates secondaires et tertiaires (réactions 1 et 2) afin de pallier la consommation de l'acide libre lors de la réaction 3.

On peut remarquer que la diminution de l'acidité de la solution a tout d'abord lieu au voisinage de la surface métallique. La précipitation des phosphates insolubles aura donc lieu préférentiellement au contact de celle-ci. Il faut cependant pour observer un tel phénomène que le rapport "acide phosphorique libre / acide phosphorique total" soit convenable. En effet, la perte de métal étant liée à l'acidité libre (AcL) et la formation du matelas cristallin à l'acidité totale (AcT), il y aura une attaque excessive du support si AcT/acL est trop faible, une attaque insuffisante si ce même rapport est trop élevé.

Il est d'autre part admis que d'autres réactions ont lieu entre le phosphate primaire dissous initialement dans le bain et le fer immergé :



Finalement, ce dépôt de phosphates insolubles à la surface du métal, isole cette dernière et stoppe l'attaque acide initiale du milieu phosphatant.

I-2) INTERET DES "ACCELERATEURS" DE PHOSPHATATION

Lors de l'attaque initiale de la surface de la plaquette de fer immergée, on a vu qu'il y a formation d'un phosphate ferreux soluble $(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\text{Fe}$ accompagnée d'un dégagement d'hydrogène (réaction 3).

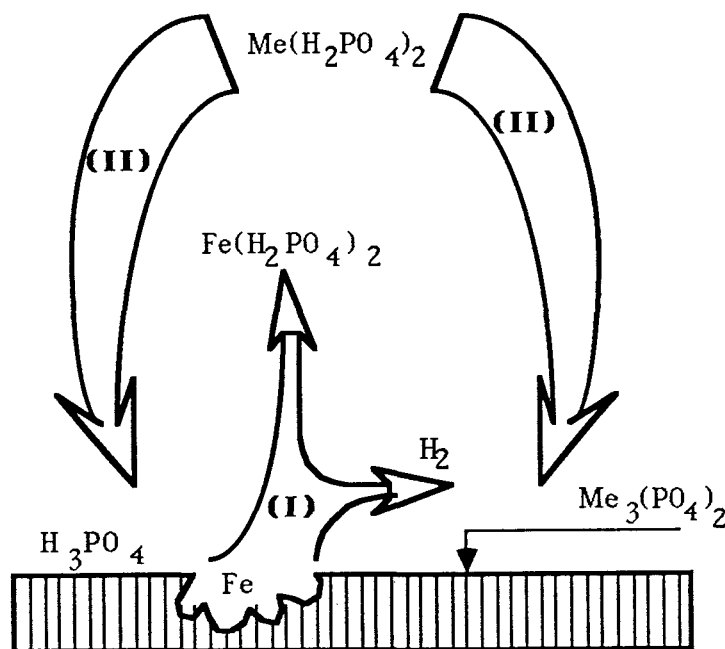
Le rôle des oxydants (NO_3^- , NO_2^- , ClO_3^-) ajoutés à la solution phosphatante est de favoriser la précipitation de ce phosphate ferreux en FePO_4 insoluble.

Le pH de la surface métallique augmente ce qui provoque la précipitation des cristaux de phosphate insolubles de type $\text{Me}_3(\text{PO}_4)_2$.

I-3) SCHEMATISATION DES PHENOMENES :

Les principales étapes qui ont lieu lors d'une phosphatation cristalline sont résumées sur la figure suivante. Il y a successivement :

- (I) - Attaque de la surface du métal (Fe°) par l'acide libre H_3PO_4
 - Formation de phosphate ferreux $(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\text{Fe}$
 - Précipitation de $(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\text{Fe}$ en FePO_4 due à la présence d'oxydants
- (II) - Précipitation de cristaux de $\text{Me}_3(\text{PO}_4)_2$ par élévation du pH à la surface du métal



Principales Étapes De La Phosphatation Cristalline

Il faut en outre préciser que lors de l'attaque initiale du métal par l'acide libre du bain il y a apparition de réactions d'oxydo-réduction .

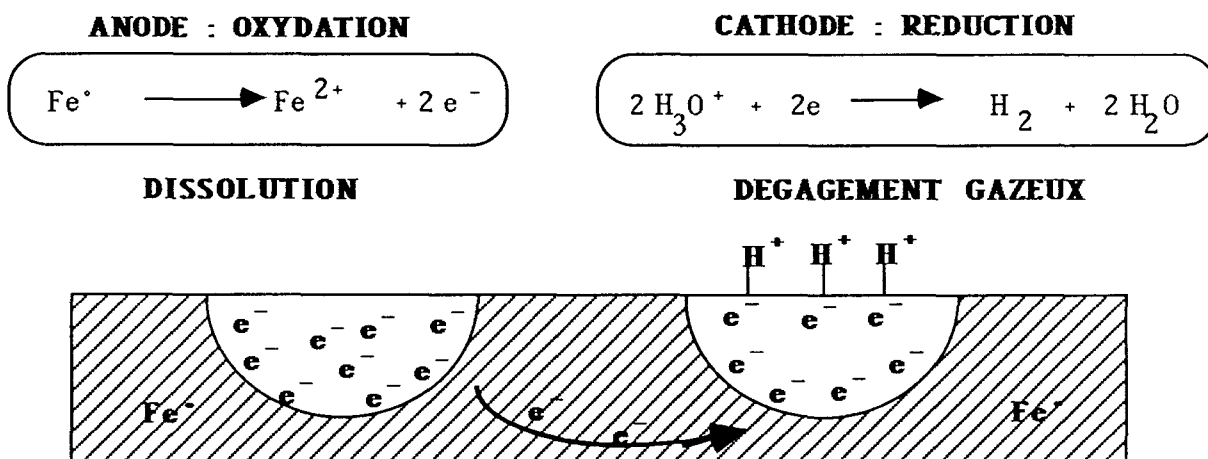
En effet, lorsque le métal est mis au contact de la solution phosphatante, celui-ci se comporte comme un système électrochimique constitué d'un ensemble de "micropiles" . Ces "micropiles" sont formées d'une zone anodique où a lieu la dissolution du métal et d'une zone cathodique où a lieu le dégagement gazeux. Il y a transfert d'électrons entre ces zones polarisées.

ANODE : Oxydation du métal \longrightarrow Dissolution du métal
 $\text{Fe}^{\circ} \longrightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^{-}$

CATHODE : Réduction de l'acide libre \longrightarrow Dégagement d' H_2
 $2\text{H}_3\text{O}^{+} + 2\text{e}^{-} \longrightarrow \text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

D'où le bilan réactionnel : $\text{Fe}^{\circ} + 2\text{H}_3\text{O}^{+} \longrightarrow \text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{Fe}^{2+}$

Ces phénomènes électrochimiques peuvent être résumés de la façon suivante :



044024649

ABSTRACT

FORMATION AT ROOM TEMPERATURE OF AMORPHOUS SILICA COATING ON FERROUS SUPPORTS AND INVESTIGATION OF ANTICORROSION PROTECTION BY IMPEDANCE MEASUREMENT STUDIES.

Initiated by the will of a better knowledge of "ethyl-silicate, Zinc" systems, used for the protection of steel against corrosion, the main objective of this study quickly became the realisation, at room temperature, from an ethyl-silicate solution, of adherent amorphous silica coatings having good filming properties.

At the beginning, we tried to define the reasons why these coatings were systematically non adherent and flaking. The solid polymer was first characterised by different techniques. This characterisation, completed by other studies which mainly concerned the kinetic of the coating formation, led us to understand the mechanisms explaining all the above phenomena and to propose a superficial amorphous phosphatation treatment of the support, prior to the deposit of the ethyl-silicate solution. The results obtained in this case were very conclusive.

The study realized at the interface both by electron microprobe and Raman microspectrometry, allowed us on the one hand to conclude to a real influence of the chemical pretreatment on the coating formation and on the other hand, to propose a mechanism for it : Vivianite dissolution, sol-gel transformation starting at the interface, interphase creation,...

So, it is now possible, using our process, to obtain an adherent and thick coating (for exemple 50 micromillimeters) on polished ferrous substrates. This electrical insulating coating has strong shock resistance.

Electrochemical measurements of the impedances bring out significant contributions to the corrosion studies. By this technic we have established that this process could be very useful for anticorrosion purpose on steel, when an "ethyl-silicate, Zinc" system is employed.

KEYWORDS

Ethyl-silicate - Amorphous Silica - Room temperature - Adhesion - Ferrous substrates - Chemical pretreatment - Anticorrosion -

FORMATION A TEMPERATURE AMBIANTE, CARACTERISATION ET APPLICATION A
LA PROTECTION ANTICORROSION DE REVETEMENTS ADHERENTS DE SILICE
AMORPHE SUR SUBSTRATS FERREUX

RESUME

Initiée par la volonté d'une meilleure connaissance des systèmes "éthyl-silicate Zinc", destinés à la protection contre la corrosion des tôles ferreuses, cette étude a très rapidement eu pour thème principal: comment réaliser à température ambiante sur de tels supports, à partir d'un préhydrolysate de silicate d'éthyle, des revêtements adhérents de silice amorphe et présentant un bon caractère filmogène? Dans un premier temps, nous avons tenté de définir les raisons qui font que, lorsque le préhydrolysate est déposé sur un support ferreux poli, le revêtement de silice amorphe obtenu après polycondensation, se présente systématiquement sous forme d'écaillés non adhérentes au support.

Le polymère solidifié a tout d'abord été caractérisé par différentes techniques physicochimiques d'analyse. Cette caractérisation, complétée par d'autres études concernant notamment la cinétique de formation de tels revêtements, nous a conduit à formuler certaines hypothèses sur l'origine de leur éclatement et de leur décollement puis, à proposer un traitement chimique superficiel du support ferreux par phosphatation amorphe pour pallier les phénomènes évoqués précédemment. Les résultats obtenus sont alors extrêmement convaincants.

Les études réalisées sur l'interface, notamment par microsonde électronique et par microspectrométrie Raman, nous autorisent à conclure à une influence très marquée du traitement chimique précédent et à proposer un mécanisme de formation de tels revêtements. Il est ainsi possible grâce à notre procédé d'obtenir sur support ferreux poli des revêtements relativement épais (50 micromètres par exemple) de silice amorphe. Ce revêtement, isolant électrique, résiste à des chocs thermiques importants. Par ailleurs, le procédé s'est avéré particulièrement performant en vue de la protection anticorrosion lorsqu'il est utilisé pour l'application d'un système "éthyl-silicate, Zinc" sur des tôles ferreuses.

MOTS CLES

- Silicate d'éthyle - Silice amorphe - Température ambiante - Adhésion -
- Supports ferreux - Traitement chimique superficiel - Anticorrosion -