

N° d'ordre : 1478

THESE



5037
1995
409

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES
DE LILLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Spécialité : Spectrochimie, Molécules, Solides, Réactivité

par

Christine PELEGRIS

**CARACTERISATION STRUCTURALE ET COMPORTEMENT
ELECTROCHIMIQUE DE REVETEMENTS ELABORES
PAR HYDROLYSE ET CONDENSATION DU
TETRAETHOXYSILANE**

Soutenu le 20 janvier 1995 devant la Commission d'Examen

MM. J. M. LEROY	Président
M. BARTHES - LABROUSSE	Rapporteur
G. DORANGE	Rapporteur
F. BIANCONI	Membre
P. DHAMELINCOURT	Membre
D. JACQUEAU	Membre
M. TRAISNEL	Membre

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Analytique et Physicochimie des Solides de l'E.N.S.C.L., avec la collaboration du Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman (UPR 2631) de l'Université des Sciences et Technologies de Lille.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur J. M. LEROY et Monsieur J. CORSET, Directeurs respectifs de ces deux Laboratoires, pour m'avoir accueillie au sein de leurs équipes de recherches.

La réalisation de ce travail est le résultat d'une étroite collaboration avec la Société P.P.G. Industries. Je remercie chaleureusement Monsieur D. JACQUEAU, Directeur Technique et Qualité, et Monsieur F. BIANCONI, Directeur Technique Europe Plastique, pour la confiance qu'ils m'ont accordée tout au long de ce travail. Je tiens également à leur exprimer toute ma reconnaissance pour m'avoir fait l'honneur de participer au jury.

Tous mes remerciements vont à Monsieur D. LE MAGUER, Ingénieur de Recherches à l'E.N.S.C.L., Monsieur M. TRAISNEL, Maître de Conférences à l'I.U.T. de Chimie de Lille, et Madame A. LE MAGUER, Maître de Conférences à l'U.S.T.L.. Je tiens à leur exprimer toute ma gratitude pour m'avoir proposé un sujet de recherche original, et m'avoir guidé dans l'élaboration de ce travail en me faisant bénéficier de leurs compétences scientifiques et pédagogiques.

Je suis très reconnaissante à Monsieur le Professeur P. DHAMELINCOURT pour sa précieuse collaboration dans le domaine de la microanalyse par sonde Raman. Ses qualités scientifiques m'ont permis de nombreuses discussions. Je le remercie d'avoir également accepté de juger ce travail.

Je remercie J. GNADO, Etudiant en thèse sous la direction du Professeur P. DHAMELINCOURT, pour avoir participé aux études et aux discussions en spectrométrie Raman.

J'apporte mes plus vifs remerciements à Madame M. BARTHES LABROUSSE, Directeur de Recherches C.N.R.S., et Monsieur le Professeur G. DORANGE à l'E.N.S.C. Rennes, pour l'honneur qu'ils me font de juger ce travail.

Je remercie bien cordialement tous mes camarades de Laboratoire qui à divers titres ont contribué à la réalisation de ce mémoire.

Mes remerciements vont également à Messieurs L. GENGEMBRE, B. MOUCHEL et B. SOMBRET, pour leur contribution respective à l'étude E.S.C.A., R.M.N. et Infrarouge par Réflexion Diffuse.

Enfin, je ne saurais oublier l'ensemble du personnel technique de l'E.N.S.C. de Lille et de PPG Industries Saultain, qui m'ont apporté une aide appréciable dans la réalisation de ce travail.

SOMMAIRE

Pages

INTRODUCTION

CHAPITRE I

ELABORATION DE REVETEMENTS SILICATES A PARTIR DES SILICATES D'ALKYLES (ALKOXYSILOXANES) – CAS PARTICULIER DU POLYSILICATE D'ETHYLE.

I) Polysilicate d'éthyle :	3
I 1) Description	3
I 2) Utilisation comme liant	3
II) Comment à pu être résolu le problème d'adhérence ?	
Procédé préconisé par le Laboratoire :	4
III) Amélioration du procédé en vue de répondre aux exigences industrielles :	5
III 1) Chauffage du polysilicate d'éthyle	6
III 2) Emploi d'hydroxyde ou de catalyseur acide de Lewis	7

Bibliographie

CHAPITRE

BANDES RAMAN DES ESPECES OLIGOMERIQUES FORMEES AU COURS DU PROCESSUS D'HYDROLYSE ET DE CONDENSATION DU TETRAETHOXYSILOXANE (TEOS).

I) Partie expérimentale :	13
I 1) Préparation des échantillons	13
I 2) Instruments utilisés	15
II) Résultats :	15
II 1) Attributions des bandes	18
II 2) Analyse des spectres des phases liquides	21
III) Discussion :	30
IV) Conclusion :	39

Bibliographie

CHAPITRE III

CARACTERISATION STRUCTURALE DES PHASES GELS FORMEES AU COURS DU PROCESSUS D'HYDROLYSE ET DE CONDENSATION DU TETRAETHOXYSILOXANE.

I) Analyse des spectres Raman des phases gels :	44
I 1) Bandes caractéristiques relevées sur les spectres des gels	44
I 2) Commentaire des spectres	46
II) Attributions des bandes :	49
II 1) Bande à 1090 cm^{-1}	49

II 2) Bande à 800 cm^{-1}	52
II 3) Bandes à $600, 490$ et 440 cm^{-1}	55
III) Discussion :	59
IV) Conclusion :	65

Bibliographie

CHAPITRE IV

ELABORATION DES REVETEMENTS A PARTIR DES PREHYDROLYSATS ISSUS DE L'HYDROLYSE ET DE LA CONDENSATION DU TEOS EN CATALYSE ACIDE (HCl ou HNO₃) : CARACTERISATION STRUCTURALE.

I) Conditions d'obtention :	67
I 1) Modes opératoires	67
I 2) Influence de la nature du préhydrolysat	67
I3) Discussion	68
II) Caractérisation structurale des revêtements :	71
II 1) Examens macroscopiques et microscopiques avant et après vieillissement naturel (16 mois en atmosphère ambiante 50 % HR) :	71
II 2) Discussion	74
II 3) Conclusion	101

Bibliographie

CHAPITRE V

REVETEMENTS SILICATES CHARGES – ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA CHARGE EN ZINC SUR LA TENUE A LA CORROSION

I) Evaluation de la résistance à la corrosion des PRZ – Techniques mises en oeuvre :	103
II) Impédancemétrie – Rappels généraux :	105
II 1) Réponse d'une électrode à une perturbation sinusoïdale du potentiel	105
II 2) Circuit électrique équivalent d'un système électrochimique	106
II 3) Mesures d'impédance d'un métal peint	109
III) Conditions expérimentales :	111
IV) Etude du potentiel de corrosion E_{COR} en fonction du temps d'immersion :	112
IV 1) Résultats	112
IV 2) Discussion	114
V) Etude par impédancemétrie de l'influence de la charge en zinc :	118
V 1) Signification des arcs apparaissant sur les diagrammes d'impédances	118
V 2) Résultats	120
V3) Discussion	127
VI) Conclusion :	138

Bibliographie

CHAPITRE VI

OPTIMISATION DU REVETEMENT – MISE EN EVIDENCE DE L'INFLUENCE PREPONDERANTE DU TRAITEMENT DE SURFACE – DISCUSSION

I) La phosphatation amorphe :	142
I 1) Composition des bains de phosphatation	142
I 2) Nature de la couche phosphatée	144
I 3) Etude du revêtement à base de TEOS sur les supports phosphatés de façon différente	146
I 4) Discussion	146
II) Formation d'une couche d'oxydes – Passivation de l'acier :	150
III) Couche homogène de vivianite – Phosphatation amorphe par aspersion :	152
III 1) pH = 4	152
III 2) pH = 2	153
IV) Nouveau traitement de l'acier :	153
IV 1) Composition du bain C et analyse de la couche formée	153
IV 2) Etude du revêtement silicaté	154
V) Discussion :	155
VI) Conclusion :	158
 Bibliographie	
 CONCLUSION	 159

INTRODUCTION

Le polysilicate d'éthyle seul ne présente après polymérisation ni adhérence, ni caractère filmogène sur acier grenailé ou non. Le film se libère très facilement du support sous forme d'écailles, par une légère sollicitation mécanique.

Bien que diverses nouvelles peintures "polysilicate d'éthyle-zinc" soient apparues sur le marché, elles exigent toujours d'une part un grenailage du support, et d'autre part une charge en zinc importante.

En effet, ces peintures sont exclusivement appliquées sur support grenailé avec un degré de soin SA 2,5-3. De plus, la charge en particules de zinc ne peut être inférieure à 90 % (en extrait sec dans le film). Ces deux conditions sont nécessaires pour obtenir une certaine adhérence (souvent mécanique) et un écaillage de la peinture relativement modéré dans le temps.

Grâce à une meilleure connaissance des phénomènes mis en jeu à l'interface "substrat ferreux-polysilicate d'éthyle", il a été prouvé au Laboratoire qu'un traitement chimique superficiel du substrat ferreux peut engendrer l'adhérence de ces systèmes, même sur un support poli. Le traitement dit de phosphatation amorphe permet ainsi d'obtenir, à température ambiante, un film adhérent au support ferreux poli, à partir d'une solution de polysilicate d'éthyle.

Cependant, 24 heures sont nécessaires pour que le revêtement ait un caractère filmogène et une adhérence acceptables. De plus, ses propriétés physicomécaniques restent insuffisantes pour envisager son application comme primaire anticorrosion ou comme revêtement intermédiaire entre le support ferreux et les diverses peintures d'apprêt et de finition devant le recouvrir.

En fait, nos travaux ont pour objectif d'améliorer ce procédé, en vue de répondre aux exigences industrielles. Dans un premier temps, des études sont entreprises pour améliorer la cinétique de formation de tels revêtements, afin que celle-ci soit compatible avec la vitesse d'une chaîne de peinture continue. Nous avons proposé une technique de chauffage Infra-Rouge et incorporé au polysilicate d'éthyle divers activateurs de polymérisation.

Cependant, ces modifications ne permettent pas de pallier la dégradation ultérieure du revêtement, observée lors d'une élévation de température ou d'un passage en atmosphère humide.

Pour comprendre ces évolutions macroscopiques et ensuite remédier au problème, nous avons cherché l'explication à l'échelle moléculaire. Au niveau analytique, nous faisons essentiellement appel à la spectrométrie Raman qui présente l'avantage de fournir des spectres bien spécifiques pour ce genre de matériaux. A partir de l'analyse vibrationnelle* du monomère tétraéthoxysilane (TEOS), il nous est possible de caractériser les phases liquides (préhydrolysats) et les phases gels issues du processus d'hydrolyse et de condensation du TEOS. L'utilisation de ces différents préhydrolysats, de composition en espèces oligomériques connue, a pour intérêt d'apprécier l'influence de chacune de ces espèces sur les propriétés des films formés. L'analyse Raman des phases gels permet quant à elle la caractérisation des structures polymériques élaborées au sein de ces différents films.

Des examens microscopiques et macroscopiques sont systématiquement effectués sur chacun de ces revêtements, dès leur élaboration et après une exposition prolongée en milieu ambiant. Ces études doivent nous conduire d'une part à modéliser la formulation d'un préhydrolysat apte à élaborer un film présentant des propriétés mécaniques et anticorrosion durables, et d'autre part au degré de polymérisation à atteindre dans ce genre de matériau.

Dans un premier temps, ces résultats sont obtenus sur acier ayant subi le traitement de surface initialement préconisé au Laboratoire. De façon à améliorer l'adhérence du nouveau préhydrolysat, nous étudions dans un deuxième temps les conditions d'une phosphatation de meilleure qualité et plus rapide.

Parallèlement notre travail consiste à examiner par des techniques d'impédancemétrie l'influence de la teneur en zinc sur les qualités de résistance à la corrosion des revêtements chargés. Ces études ont également pour intérêt de mieux cerner le comportement électrochimique du système "polysilicate d'éthyle - zinc" en milieu corrosif.

* étude réalisée en collaboration avec le LASIR (Laboratoire de Spectrochimie Infra rouge et Raman, UPR 2631)

CHAPITRE I

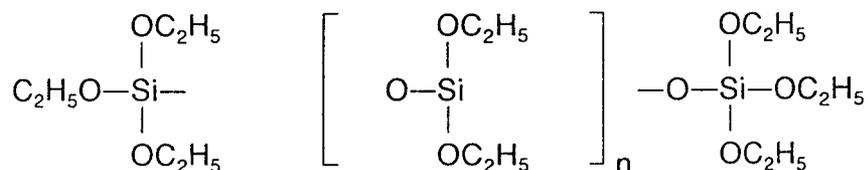
ELABORATION DE REVETEMENTS SILICATES
A PARTIR DES SILICATES D'ALKYLES
(ALKOXYSILOXANES)

CAS PARTICULIER DU POLYSILICATE D'ETHYLE

D) Le Polysilicate d'éthyle

I 1) Description :

Le polysilicate d'éthyle est un oligomère de nature organo-minérale, dont la structure est schématisée ci-dessous:



Il est issu de l'hydrolyse partielle en solution alcoolique du tétraéthoxysilane (TEOS).

Le préhydrolysat industriel, directement appliqué sur le support ferreux, contient initialement ces oligomères, en mélange avec de l'éthanol et du méthoxy propanol, ainsi que de l'acide chlorhydrique utilisé comme catalyseur d'hydrolyse (0,1 % en masse). La composition pondérale en solvants est de 60 %.

La masse moléculaire moyenne en nombre des oligomères dans le préhydrolysat est de l'ordre de 610, ce qui correspond à des chaînes siloxanes contenant en moyenne 4 à 5 atomes de silicium. L'équivalent en SiO₂ dans le préhydrolysat est de 20-22 %.

I 2) Utilisation comme liant :

Dans le domaine des peintures, le polysilicate d'éthyle est employé comme liant dans les Primaires Riches en Zinc (PRZ). Cette peinture primaire qui s'applique sur support ferreux préalablement grenailé, est destinée à apporter au substrat une protection contre la corrosion électrochimique du fer; le zinc jouant le rôle d'anode sacrificielle.

Les avantages d'un liant à base de polysilicate d'éthyle sont multiples:

- bonne résistance aux attaques chimiques,
- faible sensibilité aux solvants,
- bonne tenue en température, et en milieu immergé.

Malgré les avantages présentés ci-dessus, le domaine d'application des systèmes "polysilicate d'éthyle-zinc" est limité en raison de phénomènes de mauvaise adhésion et de faible cohésion dus à l'emploi de ce liant. En effet, des revêtements de qualité satisfaisante ne sont obtenus que sur substrat ferreux présentant une rugosité importante (grenailage de type SA:2,5-3); la profondeur moyenne des cavités étant alors de 60 μm . De plus, l'épaisseur du film sec ne peut excéder 100 μm , et la charge en zinc doit être supérieure à 90 % [1].

II) Comment a pu être résolu le problème d'adhérence ?

Procédé préconisé par le laboratoire

La solution préconisée [2] consiste à faire démarrer les réactions d'hydrolyse et de condensation (cf p: 13) à l'interface "subjectile ferreux – polysilicate d'éthyle" 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 suffit pour cela qu'un composé formé à la surface du support apporte l'eau nécessaire à ce démarrage des réactions tout en réagissant avec le polysilicate d'éthyle.

Dans le cas du support ferreux, cette eau peut être l'eau de cristallisation de la vivianite $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$; la vivianite étant créée à l'issue d'un traitement de phosphatation amorphe du substrat acier.

Le préhydrolysat à base de polysilicate d'éthyle est déposé par vaporisation à température ambiante sur le support ferreux traité par phosphatation amorphe. Il est ensuite laissé polymériser à température ambiante, en atmosphère d'humidité relative restreinte (20 %) de manière à favoriser la solidification du film dans le sens support ferreux / périphérie du revêtement. Les avantages de ceci sont doubles:

- libération plus aisée vers l'extérieur du film des solvants résiduels et de l'éthanol généré par les réactions d'hydrolyse et de condensation,
 - réaction de contraction en volume plutôt dirigée vers le support ferreux,
- ce qui permet d'obtenir un revêtement beaucoup plus homogène.

Des films chargés en zinc, d'excellente qualité, sont ainsi réalisés indifféremment sur support poli et grenailé. Les tests en brouillard salin indiquent par exemple qu'aucun phénomène de corrosion n'est à remarquer après 1000 heures d'exposition même avec des revêtements dont la charge en zinc n'excède pas 20 % en poids sec [2].

Cependant, bien que la réalisation de revêtements adhérents à température ambiante à partir d'un dépôt de polysilicate d'éthyle soit maintenant possible, il persiste toujours le problème de la cohésion de tels revêtements. En effet les images obtenues par Microscopie Electronique à balayage montrent clairement que ces revêtements n'ont pas l'aspect d'un "vernis", mais sont plutôt constitués d'un assemblage plus ou moins jointifs d'écailles parfaitement adhérentes au support. D'ailleurs, le poudrage noté pendant les tests à la rayure met clairement en évidence ce manque de cohésion.

Finalement, le procédé préconisé par le laboratoire convient parfaitement à des supports ferreux devant résister à la corrosion en atmosphères particulièrement agressives (urbaines, salines, industrielles), mais ne devant pas répondre à des sollicitations mécaniques trop importantes (pliages répétés, emboutissage,...). Les caractéristiques physicomécaniques sont alors dans ce dernier cas insuffisantes.

De plus la polymérisation du polysilicate d'éthyle est longue (24 heures), et ceci n'est donc pas compatible avec les exigences industrielles (vitesse de chaîne des procédés en continu par exemple). Il faut donc améliorer la cinétique de polymérisation.

III) Amélioration du procédé en vue de répondre aux exigences industrielles

Le préhydrolysat industriel que nous utilisons contient beaucoup de solvants. Nous avons décidé de distiller ce dernier car de toute évidence la suppression de l'étape d'évaporation des solvants ne peut à notre sens que favoriser l'obtention plus rapide d'un film.

A température ambiante, nos essais montrent qu'effectivement la polymérisation est plus rapide, et nous pouvons estimer que celle-ci est terminée en une dizaine d'heures ce qui, évidemment n'est pas encore satisfaisant.

Nous optons donc pour une technique de chauffage du film liquide.

III 1) Chauffage du polysilicate d'éthyle :

Plusieurs possibilités se présentent: chauffage conventionnel par convection, induction, chauffage par rayonnement infrarouge.

Le chauffage conventionnel en four ou en étuve engendre la formation d'un film présentant de nombreux défauts aléatoires (léger écaillage) et par ailleurs la température de séchage ne doit pas excéder une centaine de degrés sous peine d'obtention d'un revêtement peu adhérent et peu filmogène.

Le chauffage infrarouge (domaine des ondes courtes: 0,76 à 1,5 μm) conduit par contre à des résultats extrêmement intéressants à condition d'être réalisé par étapes (par tranches de 5 ou 10 secondes par exemple). Etant donnée la transparence du film humide, il est traversé par les rayonnements incidents en absorbant qu'une faible quantité de chaleur. Le film est donc séché par les rayonnements émis par réflexion sur le substrat acier, et par la restitution de chaleur provenant de ce substrat. Finalement, le réchauffement du film se fait de l'interface substrat - revêtement jusqu'à la périphérie, ce qui favorise d'autant mieux la libération des solvants, et la contraction en volume au niveau de l'interface. De plus, on peut estimer qu'un film humide de 15 μm d'épaisseur est mis "hors poussières" en moins d'une minute.

Malheureusement des études effectuées par spectrométrie Raman prouvent que le revêtement contient encore une grande part de groupements éthoxy n'ayant pas réagi, et que les réactions d'hydrolyse et de condensation sont incomplètes dans ces conditions. Ceci est certainement à l'origine de la dégradation ultérieure du revêtement observée lors d'une élévation en température ou d'un passage en atmosphère humide. Il faut donc faire en sorte que ces réactions soient plus complètes.

III 2) Emploi d'hydroxydes ou de catalyseurs acides de Lewis :

Des essais ont été entrepris en utilisant des catalyseurs minéraux tels que $ZnCl_2$, ou $Zn(OH)_2$ et $Al(OH)_3$ qui sont des hydroxydes amphotères. Ces composés sont peu solubles dans le polysilicate d'éthyle mais cette très faible solubilité suffit pour donner des résultats extrêmement différents lorsque l'on utilise l'un ou l'autre de ces catalyseurs.

Alors que $ZnCl_2$ perturbe complètement la polymérisation et conduit à l'obtention de films de très médiocre qualité, $Al(OH)_3$ est bénéfique pour la cinétique de formation des revêtements. A l'issue du séchage au four infrarouge, le revêtement obtenu de cette manière présente toutes les qualités de filmogénéité et d'adhérence requises. On peut le considérer comme un vernis qui résiste à des sollicitations mécaniques importantes.

L'influence d'un ajout d'hydroxyde de zinc, même s'il ne conduit pas à des résultats aussi satisfaisants, peut être comparée à celle de l'hydroxyde d'aluminium. Il faut dans tous les cas veiller à ne pas mettre en excès du catalyseur. En effet, la fraction solide non dissout provoque un éclatement du film.

Bien qu'il soit maintenant possible d'élaborer très rapidement (30 secondes) des revêtements silicatés ayant un caractère filmogène et une adhérence acceptable, nous sommes toujours confrontés au comportement de ces films lorsqu'ils sont soumis à un traitement thermique voisin de $200^\circ C$ pendant plusieurs heures, ou lorsqu'ils "vieillissent" en atmosphère ambiante. En effet, la formation initiale d'écailles peu jointives engendre ultérieurement une perte totale d'adhérence.

Tout se passe comme si à l'issue du séchage, le film formé bénéficie d'un ensemble de propriétés favorables, mais celles-ci n'étant pas permanentes, ce dernier devient techniquement inemployable.

Des études par spectrométrie Raman sont alors entreprises pour déterminer l'origine de cette altération. Mais la complexité des spectres enregistrés sur ces différents revêtements, optimisés ou non, nous empêche de définir les degrés de polymérisation qui sont atteints au sein de chacun de ces films. En effet, les bandes situées entre 1200 et 100 cm^{-1} , indicatives des

processus d'hydrolyse et de condensation des silicates d'éthyle, sont très corrélées avec d'autres mouvements du squelette éthyloxy. Ceci rend alors l'attribution de ces bandes peu évidente.

Les groupements organiques résiduels, en concentration importante au sein des revêtements, sont alors difficilement identifiables. Proviennent-ils du solvant éthanol (incorporé initialement, généré) ou des entités $\text{-Si-OC}_2\text{H}_5$?

Ce manque d'informations concernant l'attribution des bandes Raman propres aux silicates d'alkyles, aussi bien le tétraéthoxysilane (monomère) que les composés partiellement hydrolysés (oligomères) rend indispensable la modélisation de ces derniers.

Nous avons alors fait appel à des spécialistes en la matière afin de réaliser dans un premier temps l'analyse vibrationnelle du tétraéthoxysilane. Ces travaux ont été effectués au LASIR (Laboratoire d'Analyses de Spectrochimie Infrarouge et Raman) par J. Gnado sous la direction du Professeur P. Dhamecourt.

Les attributions des bandes Raman caractéristiques du tétraéthoxysilane sont donc maintenant appuyées par leurs calculs de champs de force.

Les études précédemment décrites sont en fait la continuation et l'amélioration des recherches déjà entreprises au laboratoire dans le domaine de la chimie des silicates d'alkyles et précisément du polysilicate d'éthyle, oligomère linéaire à 4-5 atomes de silicium. On s'aperçoit rapidement que la moindre modification de formulation de ce préhydrolysé ne permet pas de satisfaire réellement au cahier des charges, à savoir la réalisation d'un film offrant à la fois des qualités physicomécaniques et une protection du substrat acier.

En vue de trouver un tel compromis, nous jugeons intéressant d'apprécier l'influence d'espèces oligomériques d'ordre inférieur à celui du polysilicate d'éthyle. Malheureusement, ces composés n'étant pas commercialisés il nous faut les synthétiser.

Une étude poussée du processus d'hydrolyse et de condensation du tétraéthoxysilane s'avère alors indispensable. En jouant sur les conditions opératoires nous pouvons directement influencer sur le degré d'avancement des réactions mises en jeu, et par conséquent obtenir divers oligomères. L'application de ces espèces oligomériques sur acier traité est alors réalisée afin

d'apprécier leur influence sur les propriétés physicomécaniques des revêtements. Nous espérons ainsi formuler le préhydrolysate le plus approprié à l'élaboration d'un revêtement à la fois adhérent et filmogène.

Jusqu'à maintenant, nous n'avons pas remis en cause la qualité du traitement de surface de phosphatation sur l'origine de l'altération du film. A ce sujet, nous devons donc étudier parallèlement les conditions qui font que la phosphatation du support soit de meilleure qualité.

Dans un premier temps les études d'optimisation du préhydrolysate sont réalisées avec le support acier préalablement traité dans le bain de phosphatation initialement préconisé au Laboratoire.

Dans un deuxième temps, l'optimisation du traitement de surface est effectuée en appliquant le nouveau préhydrolysate sur des supports phosphatés différemment.

Références bibliographiques

- [1] E. Schmid, Double Liaison – Chimie des Peintures, N°332, mai (1983), 185–193

- [2] A. Mayot, Thèse, Lille I (1990)

CHAPITRE II

BANDES RAMAN DES ESPECES OLIGOMERIQUES FORMEES AU COURS DU PROCESSUS D'HYDROLYSE ET DE CONDENSATION DU TETRAETHOXYSILANE

Les processus sol-gel basés sur l'hydrolyse et la polycondensation d'alkoxysilanes $\text{Si}(\text{OR})_x$ présentent de nombreuses applications techniques et industrielles dont la fabrication de verres de silice, de revêtements minces sur verre, sur substrat métallique... . L'alkoxysilane le plus utilisé pour ce type d'applications est le tétraéthoxysilane (TEOS); bien que le tétraméthoxysilane (TMOS) réagisse plus facilement avec l'eau, ce dernier est moins souvent employé pour des raisons de toxicité.

Ainsi, au cours de ces dix dernières années, de nombreuses recherches relatives à ce procédé sol-gel ont été publiées [1-8]; les techniques d'analyse utilisées par la plupart des auteurs étant les spectroscopies de vibration Raman, infrarouge proche, souvent appuyées par des études de résonance magnétique nucléaire du silicium (RMN ^{29}Si).

Initialement, un mélange M_i (Alcoxysilane- H_2O -Alcool) est employé en présence d'un catalyseur acide minéral (e.g. HCl ou HNO_3) pour mener ces études.

Le rapport molaire $R = \text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$ représente l'un des paramètres expérimentaux fréquemment étudiés, influençant le plus les différentes réactions mises en jeu dans le procédé sol-gel à base du mélange M_i . En effet, en fonction de R , mais aussi de la température et de la nature du catalyseur employé, ces réactions permettent d'obtenir deux phases: l'une encore liquide et l'autre sous forme d'un gel. Certains chercheurs tels A. Bertoluzza *et al* [9,10,11] se sont attachés à l'évolution des gels, obtenus en milieu HCl et pour des valeurs élevées de R , vers des états proches de la silice amorphe en réalisant des traitements thermiques. Ceci leur a permis, entre autres, de proposer une interprétation raisonnable des bandes Raman dites de "défaut" et situées autour de 495 et 600 cm^{-1} dans la silice amorphe.

Par contre, d'autres auteurs comme C.A.M. Mulder *et al* [12] se sont intéressés au suivi des différentes étapes des réactions d'hydrolyse et de condensation en vue d'une meilleure caractérisation du point de vue espèces oligomériques présentes dans les phases liquides obtenues lors des transitions sol-gel. Ainsi, à partir du mélange M_i et pour un rapport molaire $R=0.5$, ils ont d'abord isolé par distillation fractionnée les différentes phases enrichies en chacune des espèces oligomériques existant dans le mélange M_i . Les analyses Raman et RMN

du ^{29}Si effectuées sur chacune des fractions leur ont permis de relever les bandes Raman caractéristiques des oligomères à chaîne $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ linéaire présentes dans ces fractions:

Dimère	$-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$	à $\sim 600 \text{ cm}^{-1}$
trimère	$-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$	à $\sim 576 \text{ cm}^{-1}$
téramère	$-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$	à $\sim 545 \text{ cm}^{-1}$.

Parallèlement, ils ont étudié à partir du mélange Mi de rapport molaire $R=1$, l'évolution des différentes réactions d'hydrolyse et de polycondensation en fonction du temps. Les spectres Raman enregistrés pour chaque étape ont également permis de mettre en évidence les bandes caractéristiques des espèces pré-citées.

En fait, l'intérêt de la caractérisation complète de ces phases liquides réside dans leur utilisation possible comme liant pour l'élaboration des primaires riches en zinc (PRZ) utilisées dans la protection des supports ferreux contre la corrosion [2].

Initialement, la solution commerciale employée dans l'industrie pour de telles applications est obtenue à partir du polysilicate d'éthyle. Cependant le revêtement non chargé en zinc obtenu à partir d'un tel préhydrolysat ne présente aucun caractère filmogène. En conséquence, les propriétés physicochimiques et mécaniques du revêtement final élaboré sont très certainement dépendantes de la nature du préhydrolysat initial. La réalisation d'un nouveau préhydrolysat est alors apparue indispensable.

L'étude qui va suivre concerne donc très précisément:

- l'identification des bandes Raman associées aux espèces oligomériques formées au cours du processus d'hydrolyse et de polycondensation du monomère TEOS.
- la détermination des conditions expérimentales favorables à leur formation.

Dans les conditions stoechiométriques, l'hydrolyse d'une mole de TEOS nécessite 2 moles d'eau ($R=2$). Cependant les spectres de vibration (Raman ou infrarouge) du préhydrolysat ($\text{TEOS}-\text{H}_2\text{O}-\text{EtOH}$) obtenu dans de telles conditions ne met en évidence que

les bandes caractéristiques du spectre de l'éthanol pur (cf figure 1). Ces spectres sont donc difficilement exploitables pour pouvoir déterminer la composition en espèces oligomériques du préhydrolysat. Pour éviter de tels inconvénients, la procédure expérimentale qui a été choisie consiste d'abord en l'étude de mélanges H₂O-TEOS pour des valeurs $0.5 \leq R \leq 2$. Parallèlement, de faibles quantités d'éthanol pur sont ajoutées à quelques uns de ces mélanges. Cette méthode de travail doit permettre:

- le suivi des réactions d'hydrolyse et de polycondensation du TEOS au bout de divers temps réactionnels T_R fixés,
- l'étude de l'influence du solvant éthanol sur l'évolution de ces mêmes réactions,
- l'identification par microspectrométrie Raman des bandes associées aux différentes espèces oligomériques formées.

L'attribution des bandes Raman aux différents vibrateurs est appuyée par les calculs de champ de force menés pour le TEOS [13] et pour des molécules proches [14-18]. Les spectres Raman de quelques composés organosiliciés sont également exploités pour éclairer ces attributions.

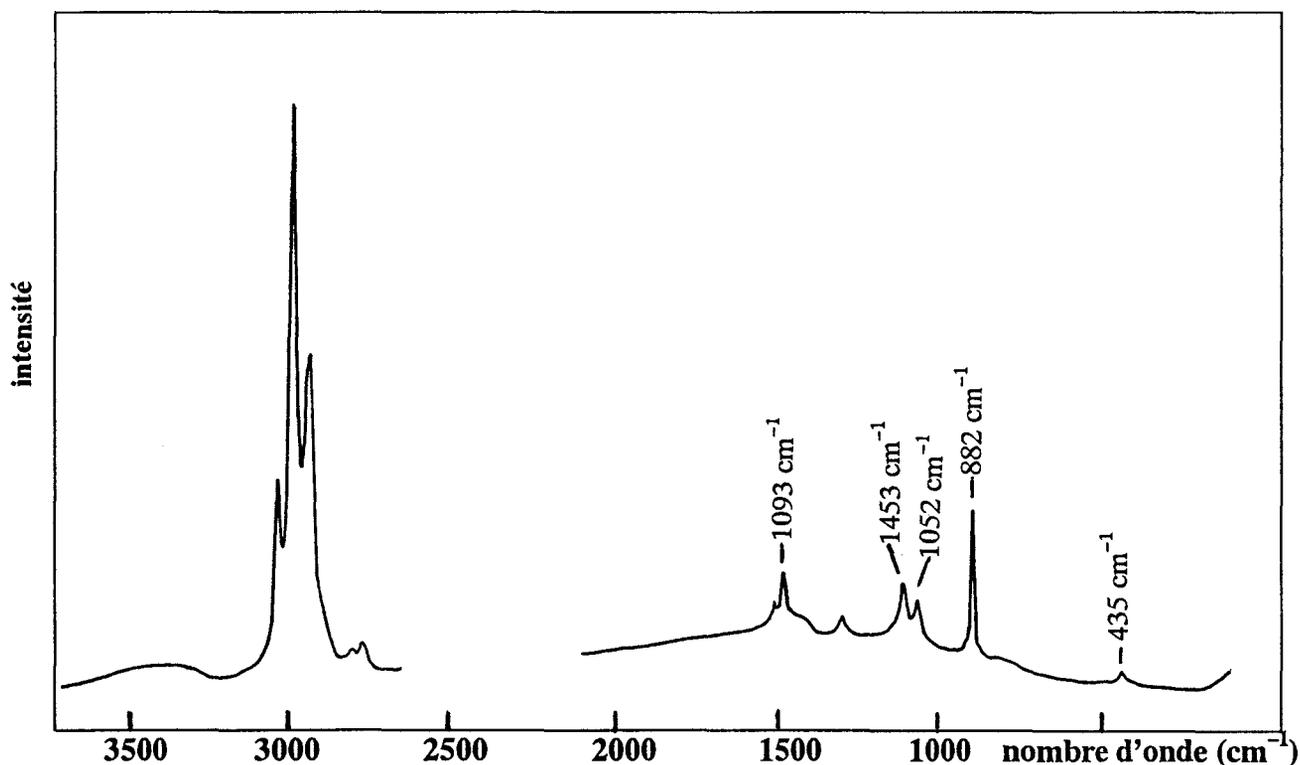


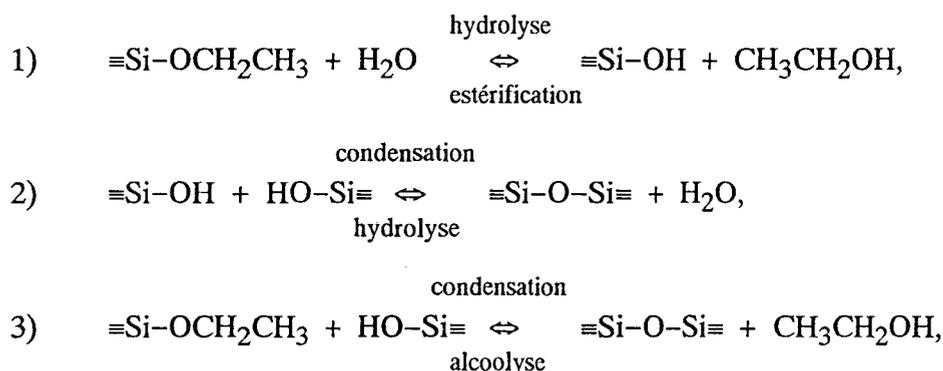
Figure 1: Spectre Raman du préhydrolysat TEOS-H₂O-EtOH obtenu dans les conditions stoechiométriques $R = \text{H}_2\text{O}/\text{TEOS} = 2$.

I) Partie expérimentale

I 1) Préparation des échantillons :

A partir de tétraéthoxysilane pur (Fluka), les mélanges TEOS–H₂O ont été préparés pour différentes valeurs de rapports molaires R (0.5 ≤ R ≤ 2).

Généralement, un co-solvant (ici l'éthanol) est employé afin d'obtenir une meilleure homogénéisation du système TEOS–H₂O; l'eau et le TEOS étant immiscibles. Etant donné que les réactions d'hydrolyse et de condensation mises en jeu génèrent de l'éthanol selon:



nous avons, dans une première partie de l'étude, utilisé des échantillons sans apport extérieur d'éthanol; l'éthanol généré provoquant une auto-homogénéisation plus ou moins importante. Ces échantillons sont désignés par A_X, et correspondent aux valeurs de rapport molaire comprises entre 0.5 et 2.

Parallèlement, pour apprécier l'effet de l'apport initial d'éthanol sur le degré d'avancement des réactions, quelques moles d'éthanol pur ont été incorporées dans certaines solutions A_X. Ces nouvelles solutions désignées par B_X ont été préparées seulement pour R=1 (avec 0.013 et 0.277 moles d'éthanol), et pour R=0.5 (0.137 moles d'éthanol).

Dans le cas des solutions A_X et B_X, la phase aqueuse est acidifiée par de l'acide chlorhydrique ([HCl]=0.03 M).

L'effet d'un autre catalyseur acide est également étudié en substituant HCl par HNO₃ ([HNO₃=0.03 M]) dans trois des solutions A_X renommées C_X.

Enfin, les différents systèmes expérimentés A_X, B_X et C_X (consignés dans les tableaux 1, 2 et 3) ont été mis sous reflux (T=85°C) pendant un temps réactionnels T_R.

Tableaux 1, 2 et 3: Formulations des différentes solutions A_x, B_x (catalyse HCl), et C_x (catalyse HNO₃).

Solution (HCl)	composition molaire TEOS-H ₂ O	R=H ₂ O/TEOS	T _R (heure)
A ₁	0.089-0.044	0.5	24
A ₂	0.089-0.044	0.5	65
A ₃	0.089-0.044	0.5	123
A ₄	0.089-0.067	0.75	24
A ₅	0.089-0.089	1	24
A ₆	0.089-0.011	1.25	24
A ₇	0.089-0.133	1.5	24
A ₈	0.089-0.155	1.75	24
A ₉	0.089-0.177	2	24

Tableau 1: Solutions A_x.

Solution (HCl)	composition molaire TEOS-H ₂ O-EtOH	R=H ₂ O/TEOS	T _R (heure)
B ₁	0.089-0.089-0.013	1	24
B ₂	0.089-0.089-0.277	1	24
B ₃	0.089-0.044-0.137	0.5	3

Tableau 2: Solutions B_x.

Solution (HNO ₃)	composition molaire TEOS-H ₂ O	R=H ₂ O/TEOS	T _R (heure)
C ₆	0.089-0.011	1.25	24
C ₈	0.089-0.155	1.75	24
C ₉	0.089-0.177	2	24

Tableau 3: Solutions C_x.

I 2) Instruments utilisés :

Raman:

Les différents échantillons liquides sont scellés dans des tubes en pyrex. Les spectres Raman sont enregistrés sur un spectromètre multicanal DILOR XY équipé d'un laser à argon ionisé; la radiation excitatrice étant la raie 514.53 nm. La largeur de fente souvent utilisée se situe entre 150 et 250 μm , autorisant une résolution spectrale d'environ 4 cm^{-1} . La précision sur la position des bandes est de $\pm 1\text{ cm}^{-1}$. La région spectrale $100 - 4000\text{ cm}^{-1}$ est analysée.

Infrarouge:

Les spectres infrarouge sont enregistrés dans la gamme $400 - 4000\text{ cm}^{-1}$ à l'aide d'un spectromètre BOMEM MB 100 à transformée de Fourier. Les solutions sont intriduites dans une cellule infrarouge à fenêtres de KBr. Seuls les spectres infrarouge des liquides purs TEOS et EtOH sont enregistrés. Pour l'analyse spectrale des autres solutions, les résultats obtenus à l'aide de la microspectrométrie Raman sont jugés suffisants; celle ci fournissant des spectres mieux résolus et moins complexes.

RMN liquide du ^{29}Si :

Les mesures de Résonance Magnétique Nucléaire du ^{29}Si (fréquence 79.49 MHz) sont effectuées grâce à un spectromètre BRUKER AM 400. Les échantillons liquides sont placés dans des tubes en verre de 10 mm de diamètre. Les déplacements chimiques observés ont été référencés par rapport au TMS. L'effet NOE est maintenu en vue de minimiser la perte de signal.

II) Résultats

Les spectres Raman et infrarouge du monomère TEOS et de l'éthanol absolu sont portés sur les figures 2 et 3 respectivement.

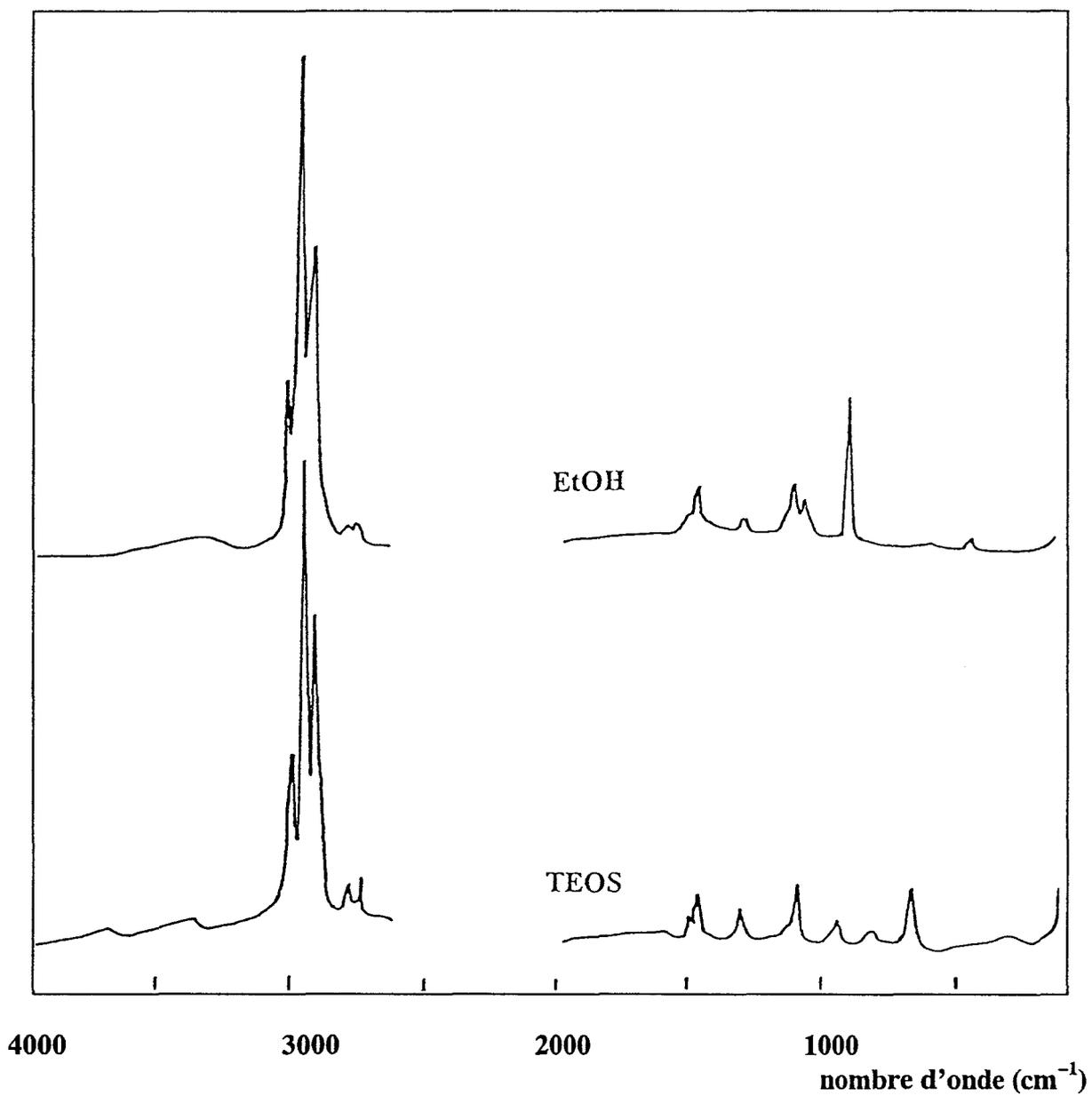


Figure 2: Spectres Raman du tétraéthoxysilane (TEOS) et de l'éthanol purs.

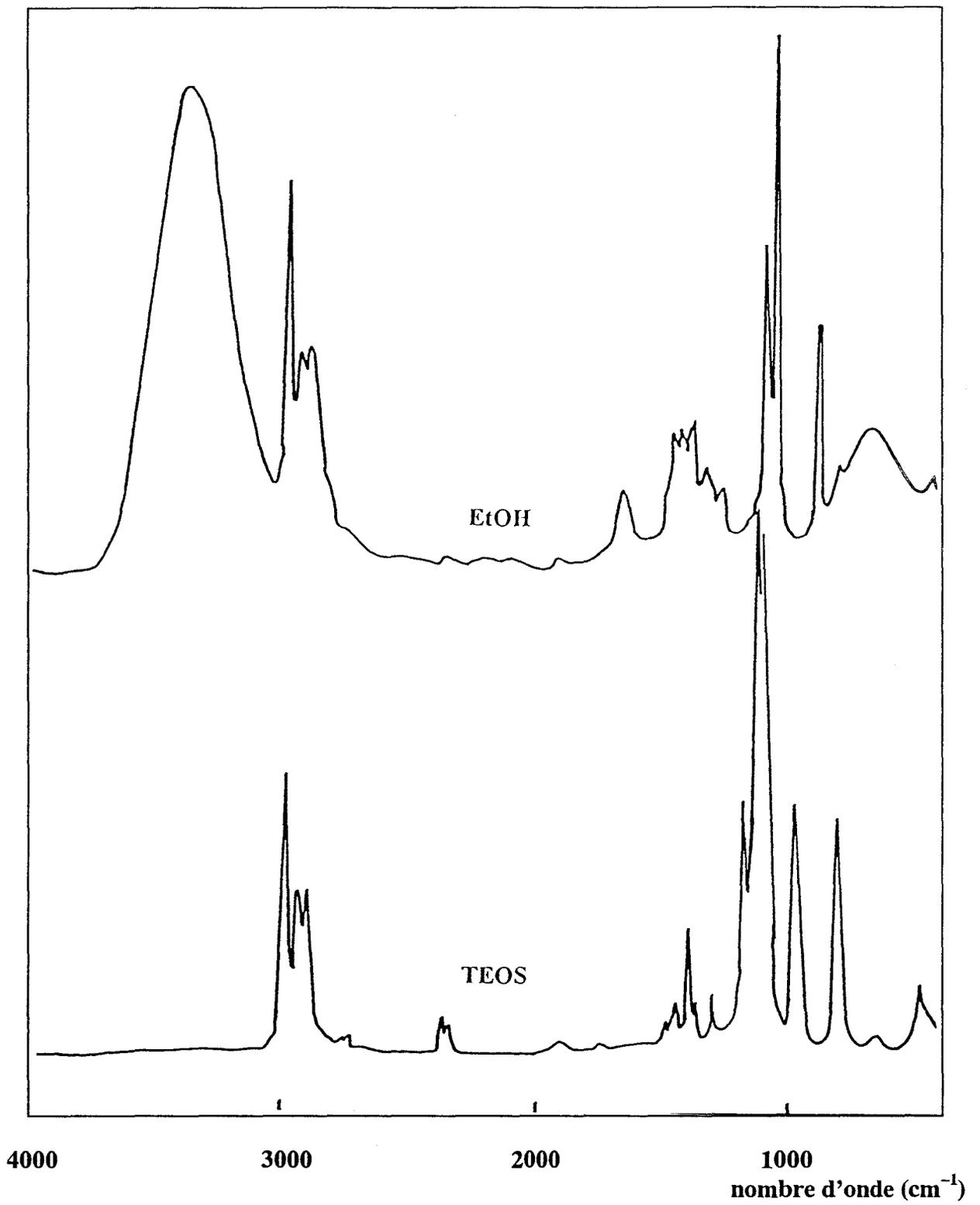


Figure 3: Spectres infrarouge du TEOS et de l'éthanol purs.

II 1) Attributions des bandes :

Les données de la littérature relatives aux spectres de vibration des alcanes [19] et de composés organosiliciés [15] permettent d'attribuer sans ambiguïté les bandes situées dans la région des hautes fréquences ($3500 - 2500 \text{ cm}^{-1}$), et celles des fréquences moyennes ($1800 - 1200 \text{ cm}^{-1}$), aux élongations de liaisons C-H et de déformations d'angles H-C-H du groupement alkyle $-\text{CH}_2\text{CH}_3$.

En revanche la littérature est moins riche en ce qui concerne l'attribution précise des bandes apparaissant dans la région spectrale $1200 - 100 \text{ cm}^{-1}$, d'une manière générale pour les composés organosiliciés et tout particulièrement pour le TEOS. Les attributions proposées pour nombre de bandes dans cette région ne sont effectuées que sur la base d'analyses en coordonnées normales développées pour des molécules comparables au TEOS tel le TMOS [18]. Or, la comparaison des spectres du TEOS et de l'éthanol (cf figures 2 et 3) montre clairement que les spectres ont des allures différentes dans la région $1200 - 100 \text{ cm}^{-1}$. Si ces différences permettent de mieux localiser les vibrations propres à l'alkoxy de l'éthanol, elles suggèrent également l'existence d'éventuels couplages vibrationnels entre les modes de groupements $-\text{OEt}$ et SiO_4 dans le TEOS pur. En conséquence, les modifications de structure moléculaire induites par les réactions d'hydrolyse et de polycondensation du TEOS sont plus particulièrement attendues dans cette zone spectrale. Ainsi, préalablement à cette étude, des calculs de champ de force de valence généralisée (CFVG) ont été développés pour le TEOS et l'éthanol liquide, et leurs isotopomères complètement deutérés $\text{Si}(\text{OC}_2\text{D}_5)_4$ et $\text{C}_2\text{D}_5\text{OD}$. Ces calculs ont ainsi permis de mettre en évidence les couplages existant entre les différents modes de vibration conduisant à une interprétation raisonnable des bandes situées entre $1200 - 100 \text{ cm}^{-1}$, tant pour le TEOS que pour l'éthanol. Ainsi, à partir de la DEP (Distribution d'Energie Potentielle) et des déplacements atomiques correspondants, les bandes caractéristiques des vibrations du squelette carboné C-C-O dans l'éthanol pur ont pu être localisées respectivement autour de 1090 , 882 et 432 cm^{-1} .

Les bandes situées autour de 1090 et 882 cm^{-1} décrivent les modes de vibration d'élongation assymétrique et symétrique des liaisons C-C fortement couplés avec les liaisons

C-O (ν C-C + ν C-O). La vibration de déformation de l'angle C-C-O (δ C-C-O) est quant à elle attribuée à la bande autour de 432 cm^{-1} .

La bande d'intensité moyenne apparaissant autour de 1050 cm^{-1} sous forme d'épaulement à la raie très intense à 1090 cm^{-1} couple quant à elle les vibrations de déformation d'angles des groupements méthyle et méthylène via les liaisons C-C et C-O (δ H-C-X; X=C ou O). Ce mode met en jeu le squelette C-C-O mais est surtout fonction de l'environnement des 2 atomes de carbone.

Le mode de fréquence 1090 cm^{-1} précédemment observé sur le spectre de l'éthanol est également présent, avec quasiment la même intensité sur les spectres Raman (1088 cm^{-1}) et infrarouge (1082 cm^{-1}) du TEOS pur. La forme de la vibration associée à ce nombre d'onde dans le TEOS montre qu'il s'agit de l'élongation asymétrique de la liaison C-O comme pour l'éthanol, mais cette fois faisant intervenir les élongations Si-O (ν Si-O + ν C-O) des unités tétraédriques SiO_4 apparaissant autour de 810 , 650 , et 310 cm^{-1} .

La bande autour de 810 cm^{-1} , d'intensité moyenne, correspond au mode d'élongation symétrique de Si-O encore couplé avec les mouvements de liaisons C-O de l'alkoxy. Quant aux bandes observées autour de 650 et 310 cm^{-1} , elles semblent décrire très spécifiquement les vibrations des tétraèdres SiO_4 tant ces fréquences glissent très peu en passant du spectre du TEOS à celui du composé complètement deutéré correspondant (cf figure 4).

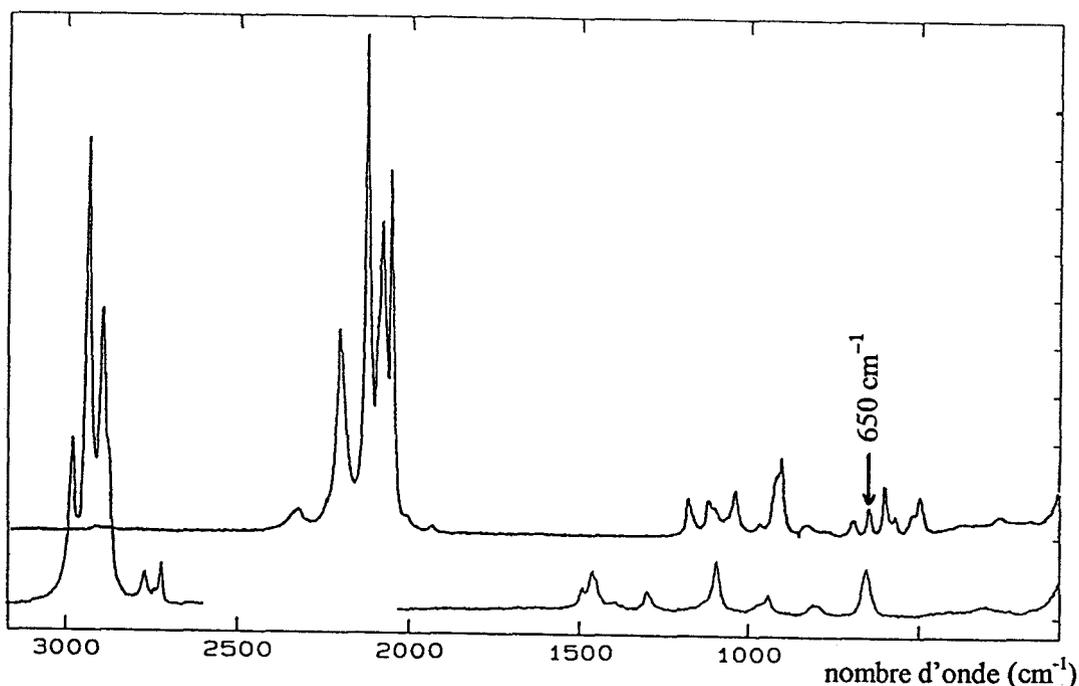


Figure 4: Spectres Raman du TEOS et de son isotopomère entièrement deutéré.

Les données de la DEP appuyés par les spectres Raman correspondant aux polarisations VV et VH confirment que le mode à 650 cm^{-1} décrit les élongations symétriques des liaisons Si-O, alors que la bande autour de 310 cm^{-1} de très faible intensité (très peu polarisée) correspond aux déformations d'angle OSiO des groupements SiO_4 . Enfin, la bande située autour de 930 cm^{-1} décrit quant à elle les vibrations d'élongation des liaisons C-C dans le TEOS pur.

Nous avons consigné dans le tableau 4 l'ensemble des bandes décrites ci-dessus et les attributions correspondantes.

Si(OEt) ₄ (TEOS)		EtOH		ATTRIBUTIONS
Raman	Infrarouge	Raman	Infrarouge	
—	—	—	—	ν OH libres
—	—	3273 (f, t)	3380	ν OH liés
2971 (ti)	2976	2969 (ti)	2975	ν_a CH ₃
2927 (ti)	2929	2926 (ti)	2926	ν_a CH ₂
2885 (ti)	2890	2875 (ti)	2894	ν_s CH ₃
1453 (m)	1365	1453 (m)	1457	δ_a HCH
1291 (m)	1296	1274 (f)	1274	CH ₂ balancement
—	1106	1096 (m)	1090	ν C-C + ν C-O + δ COH
1088 (i)	1082	—	—	ν_a SiO-CO
—	—	1050 (m, é)	1049	δ HCC + δ HCO
930 (m)	—	—	—	ν C-C (4 C-C on TEOS)
—	965	—	—	δ H ₃ CX (X=C or O)
—	—	882 (i)	880	ν_s C-C-O
808 (f)	793	—	—	ν (SiO + CO)
649 (i)	670	—	—	ν_s (SiO ₄)
—	481	432 (f)	442	δ C-C-O
311 (f, l)	—	—	—	δ SiO ₄

Tableau 4: Attributions des bandes Raman et Infrarouge observées pour le TEOS et l'éthanol liquides (300°K).
(t=très, f=faible, m=moyenne, i=intense, é=épaulement, l=large).

De cette étude, il ressort que:

- Les bandes situées autour de 1050, 882 et 432 cm^{-1} sont typiquement caractéristiques des vibrations C-C-O dans l'éthanol.
- Les bandes autour de 310, 650 et 930 cm^{-1} peuvent également être considérées comme la signature à la fois des unités SiO_4 et des 4 liaisons C-C dans le TEOS pur.
- La bande située autour de 1090 cm^{-1} a plutôt une double origine: elle décrit en partie les elongations des liaisons C-O de l'alkoxy à la fois dans l'éthanol et dans le TEOS.

II 2) Analyse des spectres des phases liquides :

Les différentes formulations élaborées (cf § I 1) ont permis l'obtention de 2 phases: liquide et solide; la phase solide apparaissant sous forme d'un gel très condensé et adhérent aux parois du ballon.

Nous nous attacherons pour l'instant uniquement à l'étude des spectres des phases liquides; le chapitre suivant étant consacré à l'étude des phases gels.

A) Influence du rapport molaire $R=\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$:

A1) Cas des phases liquides obtenues en catalyse HCl :

L'intensité de la bande située autour de 1090 cm^{-1} varie très peu sur les spectres de toutes les formulations avec ou sans apport initial d'éthanol. En effet, compte tenu des vibreurs associés à cette bande (cf § II 1), son évolution décrit à la fois la consommation progressive du TEOS et la formation simultanée d'éthanol par hydrolyse et condensation. Cette compensation du nombre de groupements alkoxy semble à l'origine du maintien de son intensité pour R compris entre 0.5 et 2. En conséquence, étant donné le taux d'éthanol encore important dans les phases liquides, nous tirerons peu d'informations quant à l'évolution des processus d'hydrolyse en suivant l'évolution de la bande autour de 1090 cm^{-1} pour les différentes solutions A_X et B_X .

En revanche, l'évolution des bandes situées autour de 650 et 930 cm^{-1} pour le TEOS, 430, 882 et 1050 cm^{-1} pour l'éthanol, sera d'un grand intérêt pour l'interprétation des différentes étapes atteintes après des temps réactionnels T_R d'hydrolyse et de condensation.

Nous avons fixé le paramètre T_R à 24 heures pour des valeurs de rapport molaire R comprises entre 0.5 et 1.75. Les spectres Raman correspondants sont portés sur les figures 5 (5A et 5B).

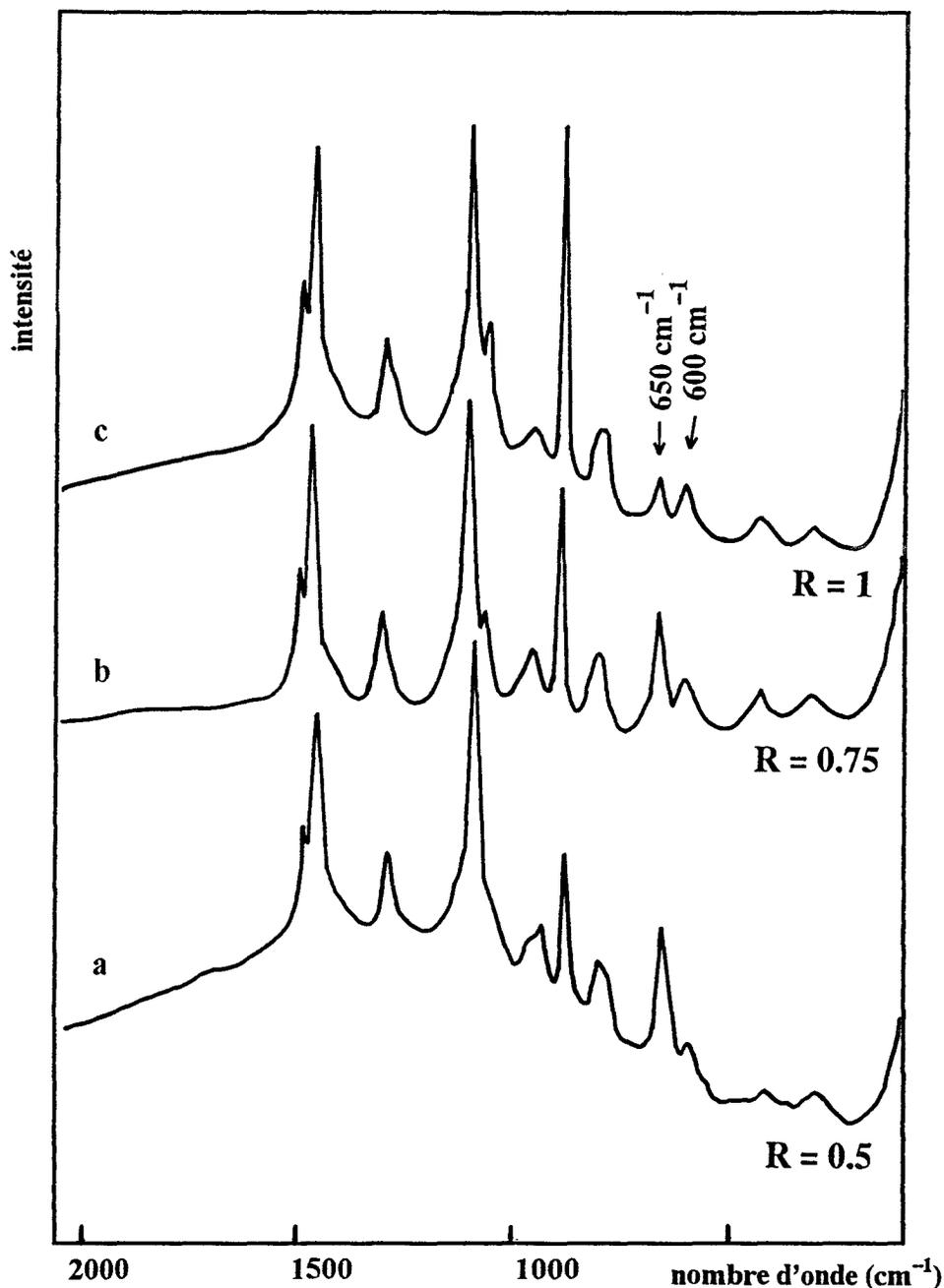


Figure 5A: Influence du rapport molaire $R = \text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$ sur l'hydrolyse et la polycondensation du TEOS en milieu acide ($\text{HCl} = 0.03 \text{ M}$). Spectres Raman des solutions A_X : a) A_1 : $R=0.5$; b) A_4 : $R=0.75$; c) A_5 : $R=1$.

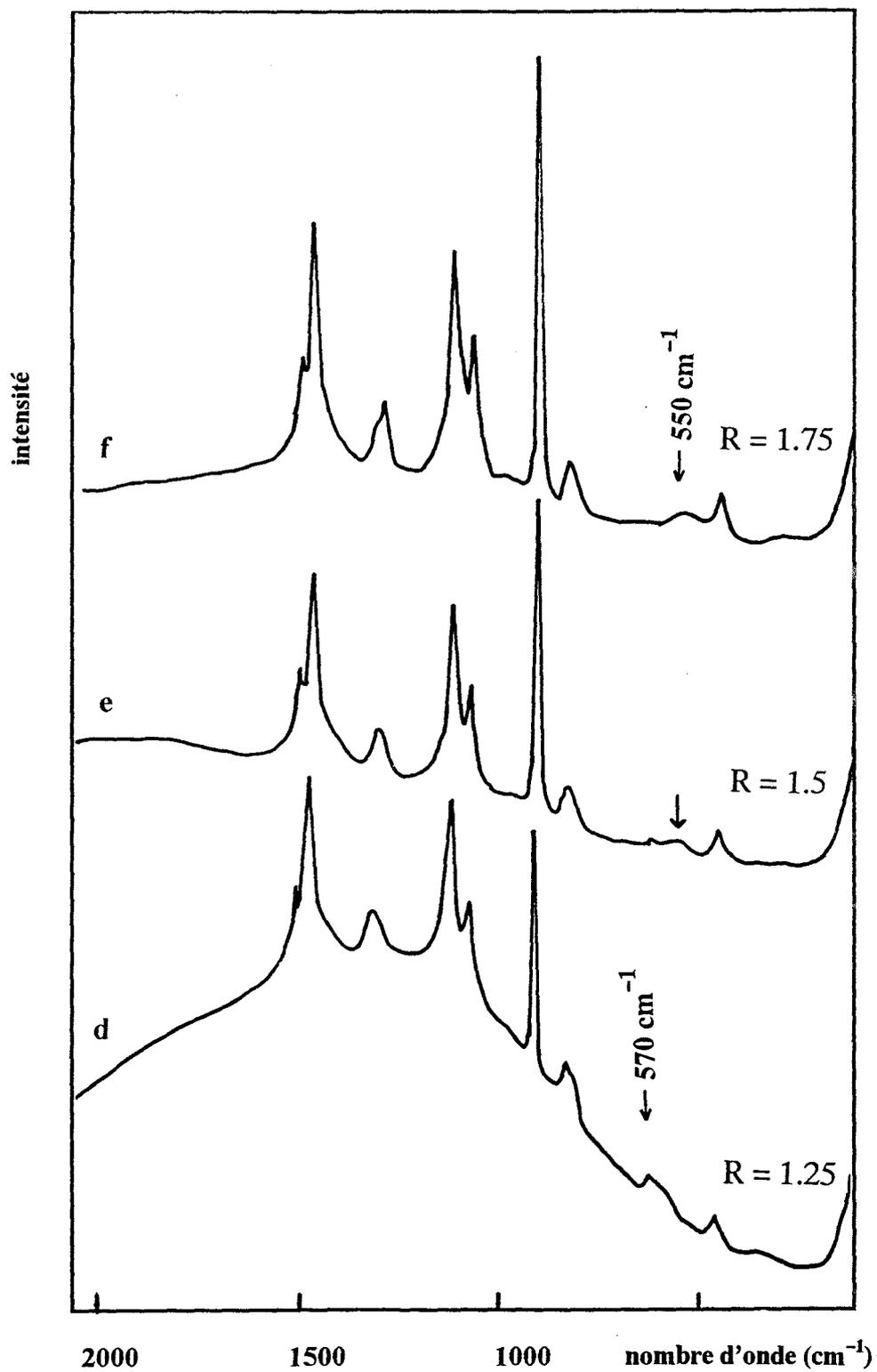


Figure 5B: Influence du rapport molaire $R = \text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$ sur l'hydrolyse et la polycondensation du TEOS en milieu acide ($\text{HCl} = 0.03 \text{ M}$).
Spectres Raman des solutions A_X : d) A_6 : $R=1.25$; e) A_7 : $R=1.5$; f) A_8 : $R=1.75$.

Ces spectres montrent que les bandes caractéristiques de la formation d'éthanol (882, 1050 cm^{-1}) deviennent très intenses avec l'augmentation de R.

Sur le spectre correspondant à la formulation A₁ (R=0.5), les bandes associées à la présence du TEOS sont encore clairement observées (650, 930 cm^{-1}) au fur et à mesure que R augmente. Cependant, ces bandes diminuent progressivement en intensité (cf les spectres 5a, 5b et 5c); en particulier, la diminution de l'intensité de la bande à 650 cm^{-1} est associée à la présence d'une nouvelle bande autour de 600 cm^{-1} . Cette bande apparaît d'abord en épaulement de celle à 650 cm^{-1} , et son intensité augmente progressivement lorsque R varie entre 0.5 et 0.75. Son intensité est quasiment comparable à celle de la bande à 650 cm^{-1} pour R=1 (cf figure 5A-c).

Pour R=1.25, seule la bande à 600 cm^{-1} est encore présente, celle à 650 cm^{-1} ayant totalement disparu. Comme le montre la figure 5B-d, la bande autour de 600 cm^{-1} apparaît sous forme d'une enveloppe très large et dissymétrique, centrée autour de 570 cm^{-1} . Cette bande large disparaît sur le spectre correspondant à la formulation R=1.5, et laisse place à une autre bande large autour de 550 cm^{-1} (cf figure 5B-e). Enfin, pour R=1.75 la bande autour de 550 cm^{-1} glisse vers les basses fréquences autour de 530 cm^{-1} (cf figure 5B-f).

L'évolution en fonction du temps des réactions d'hydrolyse et de polycondensation a été expérimentée pour R=0.5 avec les échantillons A_x. Les temps réactionnels ont été fixés respectivement à 65 et 123 h. Les spectres correspondants sont reportés sur la figure 6, et sont comparés avec le spectre précédemment enregistré pour la même valeur de R mais après un temps réactionnel de 24 h. On observe sur ces spectres que l'intensité de la bande autour de 650 cm^{-1} , caractéristique de la présence de TEOS dans le milieu réactionnel, est très peu modifiée lorsque l'on passe de R=24 h à 65 h, et n'évolue plus lorsque le temps réactionnel est prolongé à 123 h. De plus, la bande autour de 600 cm^{-1} précédemment observée pour R=0.5 sous forme d'épaulement de celle à 650 cm^{-1} , conserve strictement la même allure lorsque R varie de 24 jusque 123 h. Ces observations nous ont conduit à maintenir le temps réactionnel égal à 24 heures pour les autres formulations A_x, et d'une façon générale pour la suite de l'étude; ce qui permettra de faire des comparaisons raisonnables.

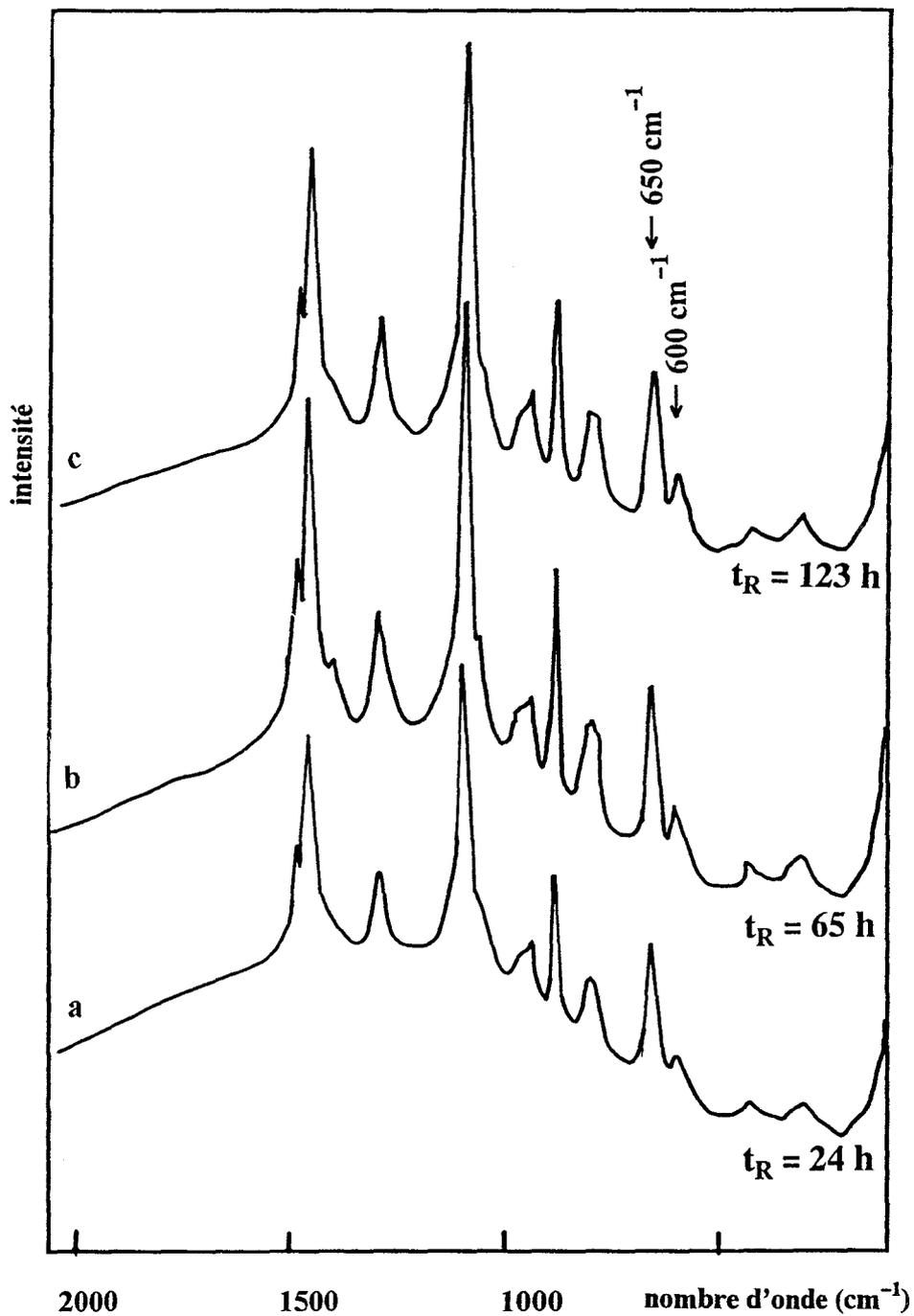


Figure 6: Evolution en fonction du temps des réactions d'hydrolyse et de polycondensation du TEOS. Spectres Raman des solutions A_X expérimentées avec $R = 0.5$ et différentes valeurs de T_R : a) $T_R = 24$ heures (A_1); b) $T_R = 65$ h (A_2); c) $T_R = 123$ h (A_3).

A2) Cas des phases liquides obtenues en catalyse HNO_3 :

Deux formulations A_x de rapports molaires $R=1.25$ et 1.75 ont été étudiées en catalyse HNO_3 ; le spectre correspondant à celle élaborée pour $R=2$ étant difficilement exploitable en raison du taux d'éthanol encore important dans cette phase comme dans le cas de HCl (cf figure 1).

Les spectres Raman correspondant à ces deux formulations, en comparaison avec celles obtenues avec HCl et ayant les mêmes rapports R , sont présentés sur les figures 7 et 8 respectivement.

Pour $R=1.25$ (cf figure 7), les deux spectres enregistrés tant en milieu HCl que HNO_3 ont des allures identiques. Cependant, une étude plus approfondie montre que cela n'est vrai que pour certaines bandes. En effet, la bande autour de 930 cm^{-1} est considérablement plus atténuée en milieu HCl que HNO_3 . De même, la bande située autour de 800 cm^{-1} apparaît bien plus intense en milieu HNO_3 , tout comme sur le spectre de la formulation $R=0.5$ en présence de HCl (cf figure 5A).

Enfin, le glissement vers les basses fréquences de la bande autour de 600 cm^{-1} , caractéristique de la formation d'espèces oligomériques linéaires plus condensées, est moins visible en présence de HNO_3 que HCl . Cette bande reste large comme cela fut observé en présence de HCl , mais est relativement intense.

Pour $R=1.75$, les différences notables entre les deux spectres (cf figure 8) concernent la région spectrale $1000 - 200 \text{ cm}^{-1}$. En effet, les bandes situées autour de 810 cm^{-1} présentent des allures totalement différentes. Sur le spectre de la solution obtenue en milieu HCl , cette bande apparaît symétrique avec une largeur à mi hauteur supérieure à celle de la bande correspondante en milieu HNO_3 . De plus, en milieu HCl , une faible bande très large apparaît autour de 600 cm^{-1} . En milieu HNO_3 , l'allure du spectre autour de 600 cm^{-1} est plutôt comparable à celle observée sur le spectre de l'éthanol pur.

D'ailleurs, les bandes situées autour de 1050 , 882 , et 432 cm^{-1} , devenues très intenses pour cette valeur de R , confirment davantage cette évolution vers le spectre Raman de l'éthanol.

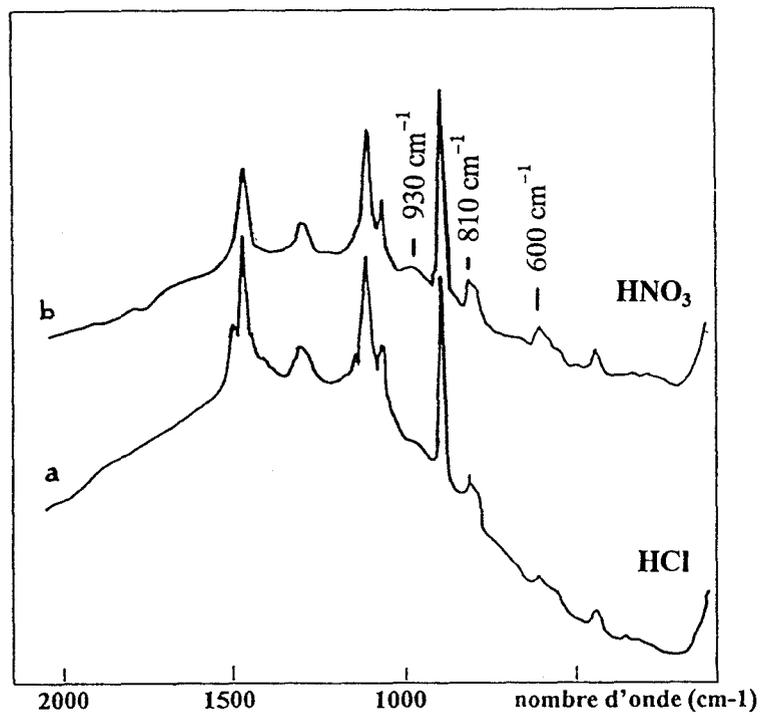


Figure 7: Influence de la nature du catalyseur acide (HCl et HNO₃) dans les systèmes TEOS-H₂O pour $R = \text{H}_2\text{O}/\text{TEOS} = 1.25$. Spectres Raman des solutions: a) A₆ (en milieu HCl) et b) C₆ (en milieu HNO₃).

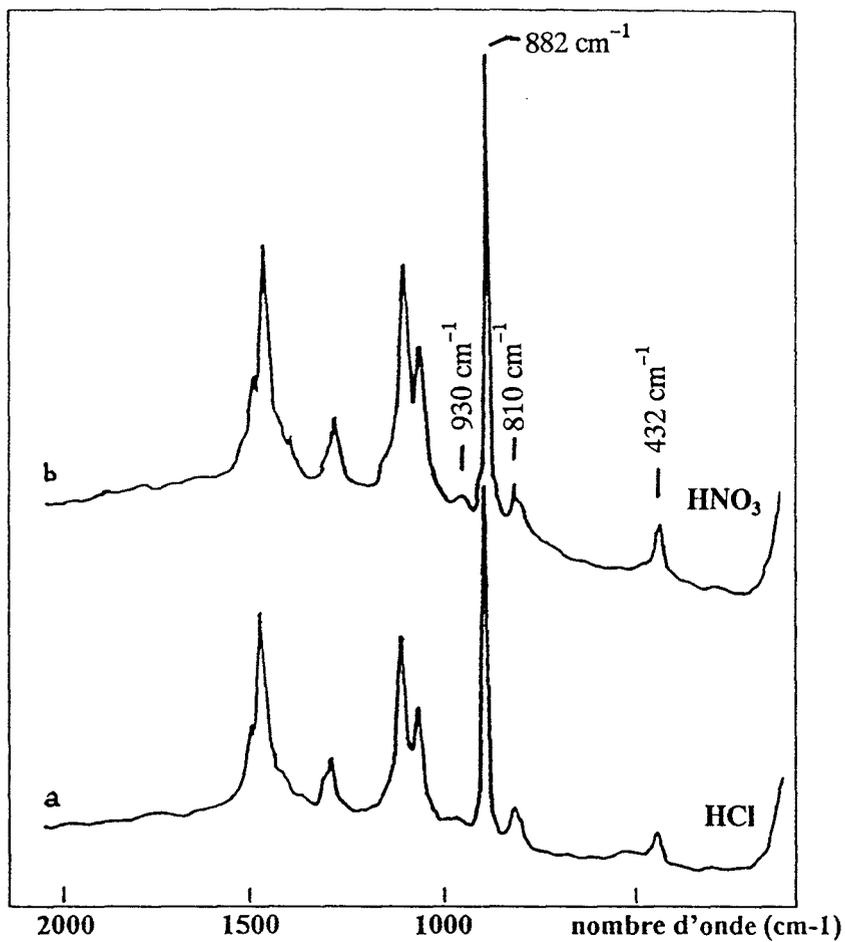


Figure 8: Influence de la nature du catalyseur acide (HCl et HNO₃) dans les systèmes TEOS-H₂O pour $R = \text{H}_2\text{O}/\text{TEOS} = 1.75$. Spectres Raman des solutions: a) A₈ (en milieu HCl) et b) C₈ (en milieu HNO₃).

B) Effet de l'apport d'éthanol aux mélanges initiaux TEOS-H₂O :

Les effets de l'apport initial d'éthanol sur les réactions d'hydrolyse et de polycondensation ont été étudiés à travers les paramètres expérimentaux suivants:

- la concentration en éthanol C_{et}
- le temps réactionnel T_R .

Nous avons d'abord examiné les effets de l'apport extérieur de quantités croissantes d'éthanol. Ainsi, deux échantillons B_1 et B_2 contenant respectivement 0.013 et 0.277 moles d'éthanol, ont été préparés à partir de la formulation initiale A_5 ($R=1$). Le temps T_R a été fixé à 24 h pour chacune des formulations B_1 et B_2 . Cette procédure permet ainsi de comparer directement les résultats obtenus avec ceux précédemment obtenus pour la formulation A_5 .

Les spectres Raman correspondant à ces solutions A_5 , B_1 et B_2 sont reportés sur la figure 9. Contrairement au spectre Raman de la solution A_5 pour lequel les bandes à 650 et 600 cm^{-1} présentent la même intensité, nous constatons que sur les spectres des solutions B_1 et B_2 la bande caractéristique du TEOS située autour de 650 cm^{-1} a totalement disparu; celle-ci laissant place à une large bande dissymétrique vers les basses fréquences autour de 597 cm^{-1} . L'allure de ces deux spectres, bien qu'obtenus à partir de solutions contenant des taux différents d'éthanol, est plutôt comparable à celle du spectre enregistré pour la formulation A_6 (figure 5B-d).

L'étude du second paramètre T_R a été effectuée en ajoutant 0.137 moles d'éthanol à la formulation initiale A_1 ($R=0.5$). Le spectre de la solution ainsi renommée B_3 et enregistré après seulement un temps réactionnel de 3 h, est présenté sur la figure 10. Il est surprenant de constater que sur ce spectre, les bandes apparaissant autour de 650 et 600 cm^{-1} présentent les mêmes allures et intensités, comme cela fut déjà observé sur le spectre de la formulation A_5 ($R=1$), enregistré après un temps réactionnel de 24 h.

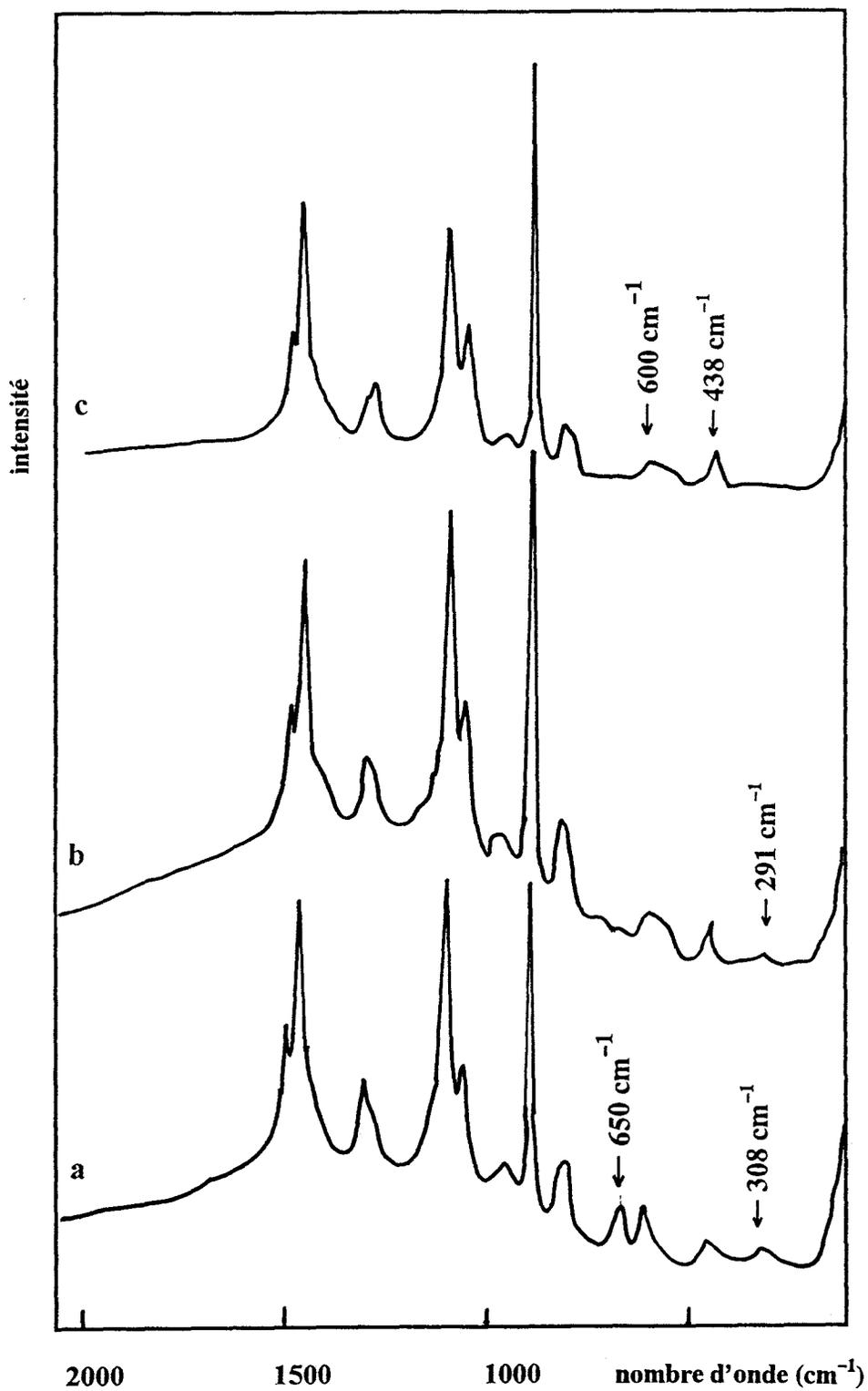


Figure 9: Effets d'une quantité croissante en EtOH dans les systèmes TEOS-H₂O (R = 1).
 Spectre Raman de a) A₅ comparé aux spectres des solutions B_x (TEOS-H₂O-EtOH):
 b) B₁ : 0.089-0.089-0.013; c) B₂ : 0.089-0.089-0.277.

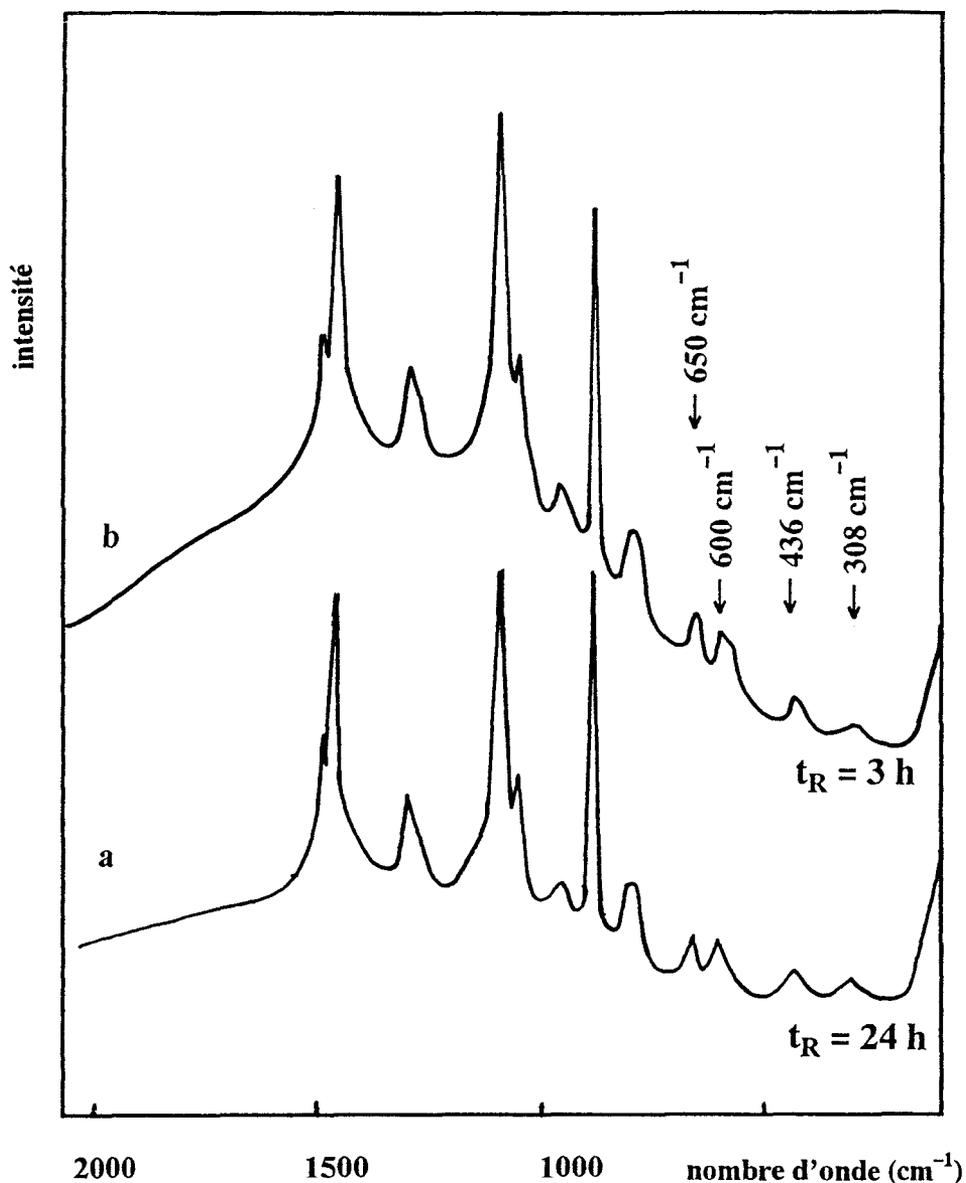


Figure 10: Influence de EtOH sur l'évolution des réactions d'hydrolyse et de condensation du TEOS. Spectres Raman des solutions:
 a) A₅ 0.089/0.089 (R=1), T_R = 24 h; b) B₃ 0.089/0.044/0.137 (R=0.5), T_R = 3 h.

III) Discussion

La première partie de la discussion ne concernera que les résultats relatifs aux formulations A_X élaborées sans apport du co-solvant éthanol.

L'interprétation des résultats obtenus avec les formulations B_X sera présentée dans la seconde partie, en comparaison avec ceux obtenus pour les solutions A_X.

Phases liquides A_X

Catalyse acide chlorhydrique :

Lorsque R varie de 0.5 à 1, la diminution progressive de l'intensité de la bande située autour de 650 cm⁻¹ (cf figure 5A) correspond naturellement à l'évolution des réactions d'hydrolyse et de condensation par l'apport de quantités croissantes de H₂O dans les différentes formulations.

L'absence de cette bande sur le spectre de la formulation A₆ (R=1.25) (cf figure 5B-d) est au moins indicative d'un processus très avancé mais non forcément achevé.

En effet, les valeurs croissantes du rapport molaire R entraînent nécessairement pour les solutions correspondantes une diminution des unités tétraédriques SiO₄ due à l'hydrolyse et caractérisée par l'évolution de la bande Raman située autour de 650 cm⁻¹ dans le monomère TEOS. Ces unités sont progressivement substituées par des espèces intermédiaires partiellement hydrolysées qui sont concomitamment impliquées dans les réactions de condensation. Ces dernières conduisent aux premières étapes à la formation d'oligomères comportant un pont -Si—O—Si- et ainsi appelés espèces dimériques. Ces hypothèses sont en parfait accord avec l'apparition d'une raie nouvelle autour de 600 cm⁻¹ dès R=0.5 (cf figure 5A-a) et dont l'intensité croît progressivement avec les valeurs de R. Elle devient quasiment identique à l'intensité de la bande située à 650 cm⁻¹ sur le spectre de la formulation correspondant aux conditions mi-stoechiométriques (R=1, cf figure 5A-c).

L'attribution de la bande située autour de 600 cm⁻¹ à la présence de composés à chaînes (-Si—O—Si-) linéaires dans le milieu réactionnel est à la fois appuyée par le spectre Raman de l'hexaéthoxydisiloxane et par plusieurs données bibliographiques [14,15,20].

L'hexaéthoxydisiloxane est un composé non commercialisé. Toutefois, à partir de la formulation R=0.5, nous avons réalisé une distillation fractionnée. D'après les résultats obtenus par spectrométrie de masse, l'une des fractions s'est avérée riche en ce composé. Le spectre Raman correspondant est présenté sur la figure 11. Il met bien en évidence la présence de la bande à 600 cm⁻¹ dont l'allure est comparable à celle observée dans les phases liquides A₁ à A₅.

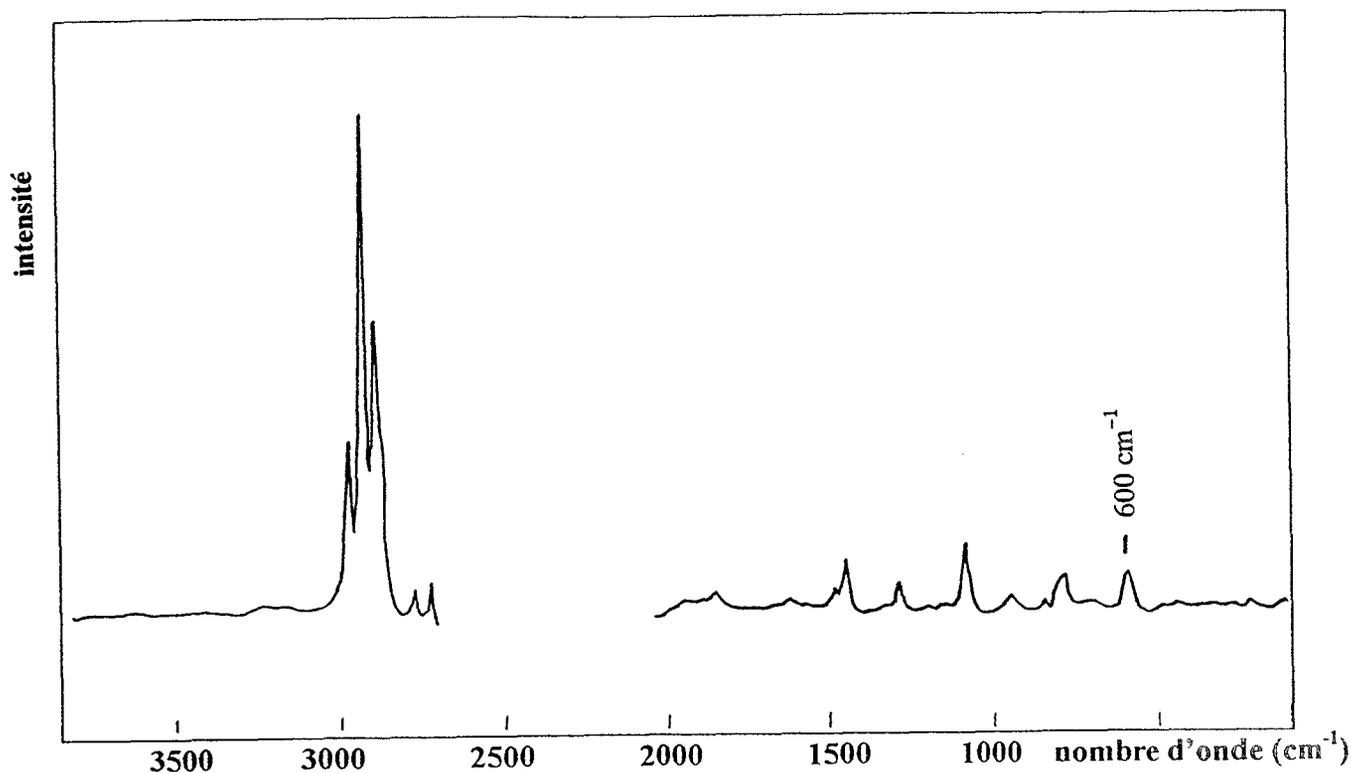


Figure 11: Spectre Raman de l'hexaéthoxydisiloxane.

Par ailleurs, les calculs de champ de force développés pour le disiloxane [20] montrent que la constante de force Si–O estimée à $6.1 \text{ m dyn}/\text{\AA}$, contribue à la distribution d'énergie potentielle de la bande à 600 cm^{-1} pour 76 %. Ce mode peut parfois subir un fort glissement (523 cm^{-1}) dans les composés comportant un pont $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ mais avec des alkyles terminaux tels que pour le tétraméthylidisiloxane [14].

Sur le spectre de la formulation A_6 ($R=1.25$), il ne subsiste que cette bande autour de 600 cm^{-1} . Cependant, elle tend à devenir large, dissymétrique, et centrée autour de 570 cm^{-1} (cf figure 5B–d). Ceci est indicatif d'une transition des espèces dimériques vers d'autres espèces plus condensées.

Les différents glissements observés pour la bande centrée sur 570 cm^{-1} , vers d'abord 550 cm^{-1} puis ensuite vers 535 cm^{-1} , pour R passant de 1.5 à 1.75, témoignent bien de la formation de ces espèces oligomériques plus condensées (cf figures 5B–e et 5B–f).

Comme nous l'avons mentionné dans l'introduction, C. A. M. Mulder *et al* [12] ont attribué ces bandes apparaissant autour de 550 et 530 cm^{-1} à des espèces oligomériques trimères et tétramères linéaires formées au cours des différentes étapes du processus de polycondensation. Bien que les procédures expérimentales utilisées dans cette étude soient

différentes de celles employées par ces chercheurs, nous pouvons nous appuyer sur leurs travaux pour attribuer ces bandes à la présence d'espèces oligomériques linéaires Si—O—Si ayant 2, 3 ou 4 atomes de silicium. Cependant les différentes réactions d'hydrolyse et de polycondensation étant encore susceptibles d'évoluer, il paraît fort difficile de déterminer très précisément la nature des groupements attachés aux atomes de silicium. En vue d'une meilleure approche de cet environnement de l'atome de silicium, nous avons entrepris une étude complémentaire en RMN du ^{29}Si ; celle-ci a plus précisément consisté en l'analyse des solutions A_5 , A_6 , A_7 et A_8 dont les spectres correspondants sont reportés sur la figure 12.

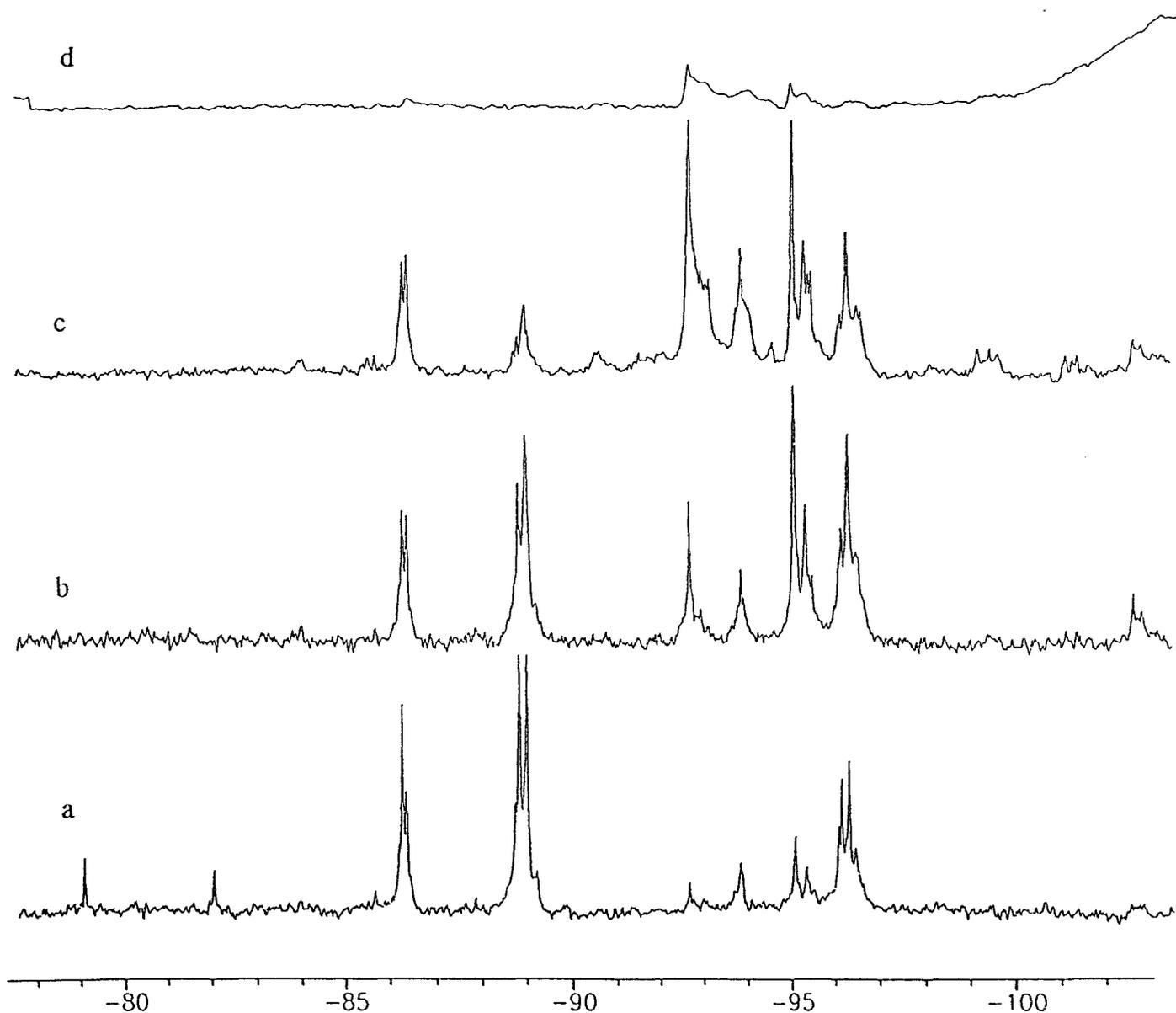


Figure 12: Spectres de RMN ^{29}Si des solutions A_X :
a) A_5 $R = 1$; b) A_6 $R = 1.25$; c) A_7 $R = 1.5$; d) A_8 $R = 1.75$

Toutes les données obtenues par RMN sont rassemblées dans le tableau 5, en parallèle avec les mesures Raman correspondantes et qui ont été précédemment discutées.

A ₅	A ₆	A ₇	A ₈	ATTRIBUTIONS STRUCTURALES	BANDES RAMAN
R = 1	R = 1.25	R = 1.5	R = 1.75		
-79.08	-	-	-	Si*(OEt) ₃ OH	} 650 cm ⁻¹
-82.03	-	-	-	Si*(OEt) ₄	
-86.30	-86.28	-86.30	-86.40	Si*(OEt) ₃ OSi(OEt) ₂ (OH)	} 600 cm ⁻¹
-88.87	-88.86	-88.87	-	Si*(OEt) ₃ OSi(OEt) ₃	
-89.04	-89.03	-89.02	-	Si*(OEt) ₃ OSi(OEt) ₂ OSi*(OEt) ₃	} 570 à 550 cm ⁻¹
-96.20	-96.21	-96.22	-	Si(OEt) ₃ OSi*(OEt) ₂ OSi(OEt) ₃	

Tableau 5: déplacements chimiques du ²⁹Si, en ppm par rapport au TMS, relevés sur les spectres des solutions A_x pour des rapports molaires R = H₂O/TEOS compris entre R = 1 et R = 1.75, par comparaison avec les mesures Raman correspondantes. Les attributions des déplacements chimiques concernent les atomes de silicium marqués par un astérisque.

Les déplacements chimiques égaux à -82.03 ppm et -79.08 ppm sur le spectre de la solution A₅ sont respectivement associés au monomère Si*(OEt)₄ et à son dérivé monohydroxylé Si*(OEt)₃OH. Ces espèces monomériques correspondent à une seule bande Raman située autour de 650 cm⁻¹. Cette bande diminue progressivement en intensité au profit de celle située à 600 cm⁻¹ et attribuée à la présence d'espèces dimériques (-Si-O-Si-).

Comme cela a été mis en évidence sur les spectres Raman, la dimérisation a lieu dès R=1 (solution A₅), et devient plus prononcée lorsque l'on passe de R=1.25 (A₆) à R=1.5 (A₇). Ainsi, le déplacement chimique égal à -86.30 ppm est indicatif de la présence des espèces intermédiaires (OEt)₃-Si*-O-Si-(OEt)₂(OH), alors que celui situé à -88.87 ppm est associé à ces mêmes espèces dimériques mais non hydroxylées (OEt)₃-Si*-O-Si-(OEt)₃. Un

Des quantités croissantes d'éthanol ont été ajoutées à certaines des formulations TEOS-H₂O étudiées ci-dessus. Les spectres Raman des phases liquides correspondantes révèlent que la présence de l'éthanol, même en très faible quantité, conduit à des réactions d'hydrolyse et de condensation plus avancées. Cela suggère une meilleure homogénéisation et à une optimisation des conditions initiales de la catalyse acide en présence d'éthanol.

La réduction du temps réactionnel d'un facteur 1/8 en présence d'éthanol est en accord avec cette hypothèse.

La composition en espèces oligomériques des différentes phases liquides étudiées et les conditions d'obtention sont résumées ci-dessous:

		CONDITIONS OPERATOIRES							
		R=0.5		R=0.75	R=1		R=1.25	R=1.5	R=1.75
		t _R =24h	t _R =3h	t _R =24h					
Position cm ⁻¹	Oligomères	Sans EtOH	Avec EtOH	Sans EtOH	Sans EtOH	Avec EtOH	Sans EtOH	Sans EtOH	Sans EtOH
650	monomère	651	654	653	655	-	-	-	-
600	dimère	600	594	596	593	de 600 à 550	-	-	-
570-550	trimère	-	-	-	-		570	-	-
550-530	tétramère	-	-	-	-	-	-	550	535

L'utilisation possible de ces phases liquides comme préhydrolysats est dès lors envisageable.

Nous avons à cet effet, essayé d'élaborer les revêtements correspondant à ces diverses formulations. Certaines ont permis l'obtention de revêtements présentant des qualités d'adhérence et de filmogénéité acceptables dans les conditions habituelles de séchage (exposition de fractions de plusieurs secondes au four infrarouge). Nous avons porté sur la figure 13 les spectres Raman correspondant à deux revêtements élaborés à partir de formulations différentes. L'un d'eux a été élaboré à partir de la phase liquide correspondant à R=1.75 et [HNO₃]=0.03 M, l'autre à partir du polysilicate d'éthyle. Quoique les deux spectres

soient à première vue approximativement identiques, le profil de certaines de ces bandes diffère d'un spectre à l'autre: nous noterons par exemple, sur le spectre B de la figure 13, le fort élargissement de la bande à 490 cm^{-1} du côté basses fréquences laissant apparaître une bande autour de 440 cm^{-1} , alors que cette bande est parfaitement symétrique sur le spectre A.

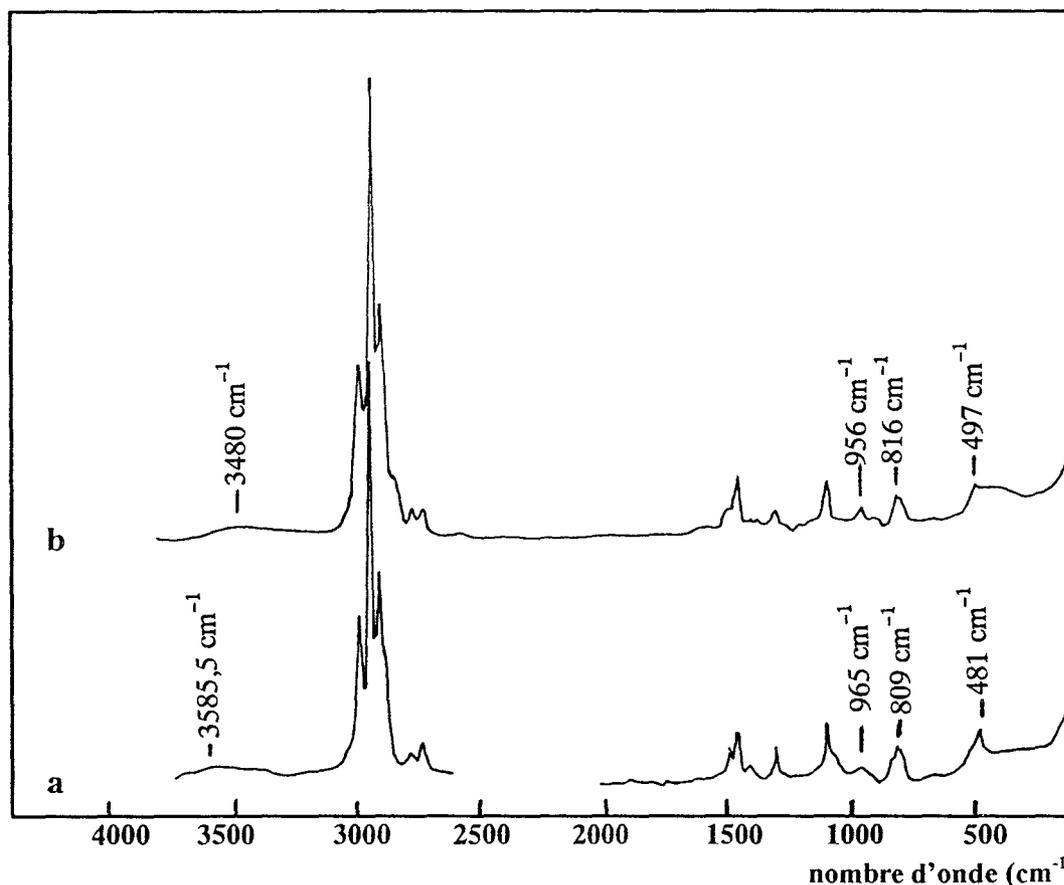


Figure 13: Spectres Raman de deux revêtements élaborés sur acier à partir des préhydrolysats:
a) phase liquide TEOS-H₂O avec R = 1.75 et [HNO₃] = 0.03 M ,
b) polysilicate d'éthyle.

Ces observations nous permettent d'émettre l'hypothèse selon laquelle les structures polymériques formées par condensation, responsables de l'adhérence et du caractère filmogène de chaque revêtement, seraient différentes selon la formulation initiale employée.

Les données bibliographiques relatives aux processus sol-gel permettent en partie d'attribuer les bandes observées sur ces deux spectres; en particulier celles associées aux groupements silanols Si—OH (980 cm^{-1}) et au réseau polymérique tridimensionnel de silice (440 cm^{-1}). Cependant, ces données ne peuvent que très partiellement servir de support pour la caractérisation complète de nos revêtements car pour ces derniers de tels états de polymérisation n'ont jamais fait l'objet d'études particulières. En effet, comme nous l'avons

glissement des déplacements chimiques est observé de -88.87 ppm vers -96.19 ppm avec l'augmentation du nombre d'oxygènes pontants. L'existence d'espèces trimères, précédemment caractérisées par la large bande Raman située entre 570 et 550 cm^{-1} est confirmée par la présence d'un pic à -89.00 ppm propre au trimère $(\text{OEt})_3\text{—Si}^*\text{—O—Si—(OEt)}_2\text{—O—Si—(OEt)}_3$ selon les données bibliographiques [21, 22].

Les déplacements chimiques autour de -102.72 ppm ne peuvent être attribués convenablement en raison du manque d'informations dans la littérature. Cependant, les espèces responsables de telles résonances correspondant probablement à des composés ayant au moins trois oxygènes pontants [23]. Dans la région des déplacements chimiques inférieurs à -102.72 ppm, les signaux indicatifs d'espèces plus condensées $(\equiv\text{Si—O—Si}\equiv)_n$ sont masqués par le signal du tube RMN.

Toutes les données RMN présentées ci-dessus sont en parfait accord avec les résultats fournis par la spectrométrie Raman. En particulier, la disparition du monomère, partiellement hydrolysé ou non, caractérisée par l'absence de la bande à 650 cm^{-1} sur les spectres Raman (cf figure 5B), est en parfait accord avec les résultats de la RMN pour les rapports molaires $R \geq 1.25$ (cf tableau 5). Les mesures RMN expliquent la dissymétrie du côté des basses fréquences de la bande Raman autour de 600 cm^{-1} , avec l'apparition progressive de composés à un ou deux oxygènes pontants (voir le tableau 5). Finalement, le degré de condensation atteint dans la solution A_8 ($R=1.75$) conduit à la formation d'espèces ayant au moins trois oxygènes pontants. On peut penser que des espèces oligomériques plus condensées, telles que des tétramères ramifiés ou des structures polymériques, sont présentes dans le système A_8 . Malheureusement, l'interprétation rigoureuse du spectre RMN dans cette région est rendue difficile par le signal du verre correspondant au tube RMN.

Catalyse acide nitrique:

L'absence de la bande située autour de 650 cm^{-1} dans le spectre de la formulation $R=1.25$, confirme comme pour la catalyse HCl une hydrolyse avancée du monomère. Cependant, les degrés d'avancement des réactions d'hydrolyse semblent différents pour l'un ou l'autre catalyseur. En effet, les espèces intermédiaires partiellement hydrolysées semblent exister en

concentration plus importante dans le milieu réactionnel catalysé par HNO_3 . Cette hypothèse est appuyée par l'intensité relativement forte des bandes autour de 930 et 810 cm^{-1} caractéristiques des vibrateurs associés à ces espèces (cf § II 1).

Pour cette même valeur de $R=1.25$, les espèces condensées formées en catalyse HNO_3 seraient principalement du type dimère car le glissement vers les basses fréquences ($\sim 570 \text{ cm}^{-1}$) de la bande autour de 600 cm^{-1} est moins prononcé (cf figure 7).

L'allure très comparable du spectre enregistré pour la formulation $R=1.75$ avec celui de l'éthanol pur, en particulier dans la région autour de 600 cm^{-1} par rapport aux raies situées à 1050, 882 et 432 cm^{-1} (cf figure 8), correspond très certainement à un appauvrissement en espèces oligomériques de cette phase liquide au profit de la phase gel correspondante. Cette hypothèse reste cependant à confirmer par l'étude proprement dite des phases gels (cf chapitre III).

Phases liquides B_X

La comparaison des spectres des solutions B_1 , B_2 et A_5 , montre qu'un apport initial d'éthanol dans les systèmes biphasés $\text{TEOS-H}_2\text{O}$ ($[\text{HCl}]=0.03 \text{ M}$) influe considérablement sur le processus d'hydrolyse et de polycondensation du TEOS .

D'après le mécanisme réactionnel impliqué dans ce processus (cf § I 1), la présence initiale d'éthanol peut engendrer les réactions d'estérification et d'alcoolyse qui ont tendance à diminuer la consommation des espèces monomériques partiellement hydrolysées ou non, et de ce fait la formation d'espèces condensées. Cependant, l'absence de la bande caractéristique du TEOS sur les spectres B_1 et B_2 , contrairement au spectre A_5 où les espèces monomères et dimères coexistent, montre que dans nos conditions expérimentales, l'éthanol ne réagirait pas fortement avec le système $\text{TEOS-H}_2\text{O}$ par estérification ou alcoolyse, mais favoriserait plutôt le processus d'hydrolyse et de condensation.

En fait, pour des temps réactionnels relativement courts pendant lesquels n'aurait lieu que l'hydrolyse, la présence initiale d'éthanol (à $T_R=0$) dans les milieux B_1 et B_2 permet une meilleure homogénéisation entre les espèces H_2O et TEOS . Il s'ensuit une hydrolyse suffisante

du monomère et parallèlement une production d'éthanol. Par conséquent, la formation d'espèces monomères partiellement hydrolysées $\text{Si}(\text{OEt})_{4-n}(\text{OH})_n$ est plus rapide dans les milieux réactionnels B_1 et B_2 que A_5 ; ce qui entraîne une consommation rapide de ces espèces par condensation. L'absence de la bande caractéristique du monomère (650 cm^{-1}), la présence de la bande attribuée aux espèces dimères (autour de 600 cm^{-1}) sur les spectres B_1 et B_2 , et d'allure comparable au spectre de la formulation A_6 , mettent en évidence l'importance de l'homogénéisation des systèmes TEOS-H₂O.

Les formulations B_1 et B_2 contenant des concentrations en éthanol C_{et} très différentes, on doit s'attendre à une homogénéisation différente dans les solutions B_1 et B_2 , et donc à des phases finales différentes. En effet, les compositions initiales en % volumique (TEOS-H₂O-EtOH) des solutions B_1 et B_2 sont respectivement égales à (90-7-3) et (53-4-43). Reportées sur le diagramme ternaire du système TEOS-H₂O-EtOH [24], ces valeurs montrent que B_2 se situe dans le domaine de miscibilité contrairement à B_1 . Or, l'allure quasiment identique des spectres B_1 et B_2 , plus spécialement autour de 600 cm^{-1} , suggère qu'un état de condensation proche aurait été atteint dans ces deux milieux. Ainsi, la présence initiale d'éthanol, même en quantité infime (cf B_1), peut conduire à des réactions plus avancées, comparables à celles mises en jeu dans la formulation A_6 comme le montrent les figures 5B-d, 9b et 9c.

Cependant, la bande supplémentaire de très faible intensité observée autour de 291 cm^{-1} sur le spectre B_1 , et accompagnée d'une intensification de la bande à 1090 cm^{-1} , correspondrait à la formation d'espèces monomères hydroxylées dont la nature exacte ne peut être déterminée par cette étude.

L'absence de cette bande (291 cm^{-1}) sur le spectre B_2 s'accompagne au contraire d'un changement du rapport des intensités des bandes à 1050 et 1090 cm^{-1} qui tend vers celui observé sur le spectre de l'éthanol pur. Les espèces, associées à la bande autour de 291 cm^{-1} , doivent contenir des vibrateurs Si-O et C-O, ce qui explique l'augmentation de l'intensité de la bande à 1090 cm^{-1} ($\nu\text{ SiO} + \nu\text{ CO}$). Ces observations montrent que, pour des temps réactionnels identiques de 24 h, le milieu B_1 (3% d'éthanol) n'aurait toutefois pas favorisé la condensation complète de toutes ces espèces.

Ainsi, pour comprendre ces différences observées qui semblent spécifiquement liées aux concentrations initiales d'éthanol qui sont différentes (3% et 43% respectivement dans B₁ et B₂), nous nous sommes intéressés au diagramme de variation du pKa de HCl en solvant hydroéthanolique [25]. Ce diagramme montre que la phase initiale B₁ recrée les conditions de solvant dans lesquelles HCl se comporte comme un acide fort, donc complètement dissocié. Alors que la phase B₂ (en % massique: 11% H₂O – 89% EtOH) a plutôt tendance à favoriser une dissociation moins complète de HCl ($0 < \text{pKa} < 2$).

Ainsi, pour une concentration en acide identique (0.03 M) dans les phases B₁ et B₂, la catalyse est optimale pour le milieu B₁ par rapport à B₂. En conséquence, pour un temps réactionnel très court, on doit s'attendre à une cinétique d'hydrolyse plus rapide dans le milieu B₁ et donc une formation d'espèces monomères hydrolysées du type Si(OEt)_{4-n}(OH)_n en concentration plus importante par rapport à B₂, et avec en parallèle une production plus importante d'éthanol.

Quand T_R augmente, la concentration en éthanol généré dans le milieu B₁ devient du même ordre de grandeur que celle présente dans la solution B₂, c'est à dire que pour les milieux B₁ et B₂, les conditions de catalyse sont comparables lors de la poursuite des réactions d'hydrolyse et de condensation. Cette tendance explique l'allure comparable des spectres B₁ et B₂ dans la région de 600 cm⁻¹, ainsi que la présence de la bande à 291 cm⁻¹ sur le spectre B₁ de la phase qui caractérise le surplus d'espèces monomères hydroxylées non condensées.

La comparaison des spectres Raman correspondants aux solutions B₃ et A₁ (R=0.5) (figures 10b et 5A-a) montre qu'en présence d'éthanol, le temps réactionnel peut non seulement être fortement réduit (facteur de 1/8 de A₁ à B₃), mais peut également conduire à un état final correspondant à une valeur du rapport molaire R plus élevée en milieu A_X; le spectre B₃ ayant la même allure que celle du spectre de la formulation A₅ (R=1) (cf figure 10).

Ce résultat souligne de nouveau tout l'intérêt d'incorporer de l'éthanol dans le système hétérogène TEOS-H₂O, permettant ainsi d'optimiser la catalyse acide et d'obtenir des réactions plus avancées et plus rapides.

Afin d'évaluer les conditions optimales de cette catalyse acide, on pourrait par exemple comparer les résultats obtenus pour les solutions A_X et B_X de même rapport molaire R, après

divers temps réactionnels T_R inférieurs à 24 heures. Cette étude permettrait d'évaluer le temps réactionnel minimal T_m pour lequel la solution finale B_X atteindrait un état d'hydrolyse et de condensation comparable à celui dans A_X après $T_R > T_m$. Ce temps T_m pourrait être par la suite optimisé en examinant l'influence de la variation de la concentration en éthanol dans les phases B_X .

IV) Conclusion

Différentes formulations TEOS-H₂O ont été élaborées aussi bien en catalyse HCl que HNO₃ pour des valeurs de rapports molaires $R = \text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$ comprises entre 0.5 et 1.75.

La caractérisation par spectrométrie Raman des phases liquides issues de ces formulations après un temps réactionnel d'hydrolyse - condensation fixé à 24 heures ($T_R=24$ h) a montré que la composition en espèces oligomériques de ces phases dépend tout particulièrement de la valeur du rapport molaire R initial de la formulation.

Ainsi, pour la phase liquide $R=1$, les bandes Raman situées autour de 650 et 600 cm^{-1} sont respectivement caractéristiques du TEOS et des espèces dimériques formées.

Pour les spectres correspondants aux phases $R \geq 1.25$, l'hydrolyse et la condensation du TEOS est quasiment totale. Seules sont observées les bandes Raman caractéristiques des espèces oligomériques situées à 600 cm^{-1} (dimère) et vers 570 - 550 et 550 - 530 cm^{-1} pour les oligomères d'ordre supérieur (trimère, tétramère...).

Par ailleurs, le degré d'avancement des réactions d'hydrolyse et de condensation est fonction de la nature du catalyseur acide employé (HCl ou HNO₃).

Pour $R=1.25$, on aurait principalement formé des espèces dimériques en milieu HNO₃, alors qu'en milieu HCl ces espèces coexisteraient avec des traces d'oligomères d'ordre supérieur. Ces derniers sont très clairement mis en évidence pour $R=1.75$ en milieu HCl. Le spectre correspondant à cette valeur de R en milieu HNO₃ est difficilement exploitable soit en raison des bandes très intenses de l'éthanol, soit à cause de l'appauvrissement de la phase liquide au profit de la phase gel formée.

mentionné dans l'introduction, la plupart des travaux effectués sur les processus sol-gel concernent l'évolution de phases gels vers des états filmogènes proches de la silice amorphe par traitements thermiques (800°C) [9,10,11], avec des formulations initiales de rapports molaires $R=H_2O / TEOS$ beaucoup plus élevés ($R=250$).

Compte tenu des conditions expérimentales utilisées pour l'obtention des revêtements dans notre étude:

- valeurs de rapport molaire R proches de celles des conditions stoechiométriques ($R = 2$),
 - film humide mis hors poussière en moins de 15 secondes à une température $T < 100^\circ C$,
- de tels travaux présentent en effet peu d'intérêt quant à la caractérisation des structures polymériques formées au sein des revêtements qui sont analysés dès leur élaboration, et au cours de leur vieillissement en milieu ambiant ($T = 25^\circ C$).

Par ailleurs, nous constatons que les spectres Raman enregistrés pour les phases gels sont proches de ceux obtenus à partir des revêtements (cf figure 14).

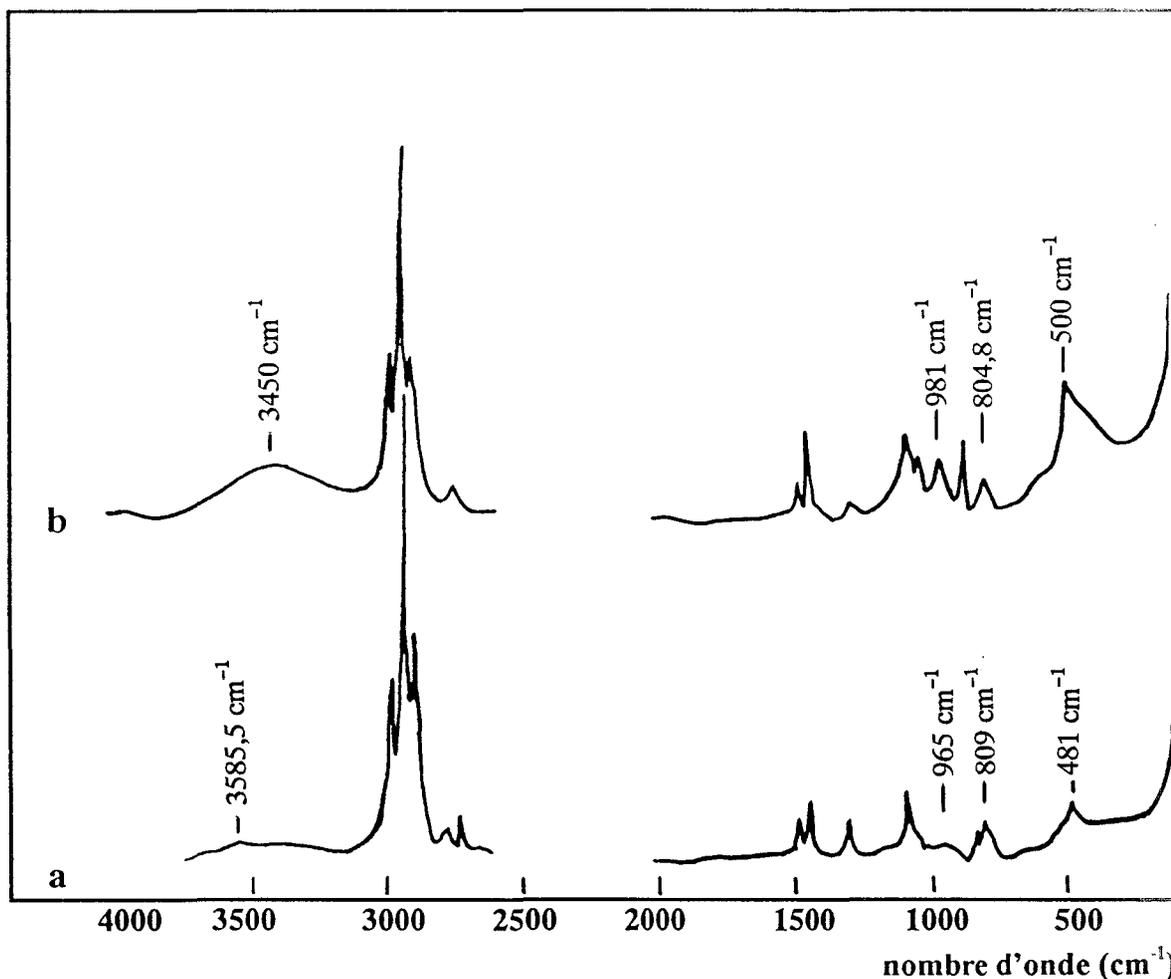


Figure 14: Spectres Raman:
a) du revêtement élaboré à partir du préhydrolysat correspondant à $R=1.75$ et $[HNO_3]=0.03$ M,
b) du gel correspondant.

Ainsi, le réseau polymérique formé au sein du revêtement doit être comparable à celui créé dans ces phases gels. Etant donné que les phases liquides, caractérisées précédemment, ont pour certaines permis à la fois d'obtenir les gels et d'élaborer des revêtements acceptables, l'analyse des spectres des phases gels s'avère être une étape supplémentaire indispensable pour la caractérisation des différents états de polymérisation atteints au sein des revêtements.

Références Bibliographiques

- [1] A. Mayot, D. Le Maguer, P. Dhamelincourt et D. Lalart, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **98** (1989) 787
- [2] A. Mayot, Thèse, Lille I (France), N° 499 (1990)
- [3] T.W. Zerda, I. Artaki et J. Jonas, *J. Non-Cryst. Solids*, **81** (1986) 365–379
- [4] R.H. Glaser et G.L. Wilkes, *ibid*, **113** (1989) 73–87
- [5] M. Toki, S. Miyashita, T. Takeuchi, S. Kanbe et A. Kochi, *ibid*, **100** (1988) 479–482
- [6] M. Gugliemi, P. Colombo et S. Zenezini, *Materials Chemistry and Physics*, **23** (1989) 453–463
- [7] B. Unger, U. Schade, M. Hahnert et K. Vogel, *SPIE Glasses for Optoelectronics*, **1128** (1989) 17–24
- [8] S. Randall Holmes–Farley et Lynn C. Yanyo, *J. Adhesion Sci. Technol.*, **5** N°2 (1991) 131–151
- [9] A. Bertoluzza, C. Fagnano, M. A. Morelli, V. Gottardi et M. Guglielmi, *J. Non-Cryst. Solids*, **48** (1982) 117–128
- [10] V. Gottardi, M. Guglielmi, A. Bertoluzza, C. Fagnano et M. A. Morelli, *ibid*, **63** (1984) 71–80
- [11] A. Bertoluzza, C. Fagnano, M. A. Morelli, V. Gottardi et M. Guglielmi, G. Scarinci et N. Maliavski, *J. Raman Spectrosc.*, Vol. **19** (1988) 297–300
- [12] C.A.M. Mulder et A. A. J. M. Damen, *ibid*, **93** (1987) 169–178

- [13] J. Gnado, C. Pélégris et P. Dhamelincourt, ICORS, Hong Kong (1994)
- [14] J. Gnado and P. Dhamelincourt, *J. Raman Spectrosc.*, **24** (1993) 63–68
- [15] A. Lee Smith, *Spectrochimica Acta*, **16** (1960) 87–105
- [16] A. Lee Smith et Dennis R. Anderson, *Applied Spectrosc.*, **38** N°6 (1984) 822–834
- [17] D. Fischer, K. Klostermann et K. L. Oehme, *J. Raman Spectrosc.*, **22** (1990) 19–39
- [18] I. S. Ignatyev, A. N. Lazarev, T. F. Tenisheva et B. F. Shchegolev, *J. Molecular Structure*, **244** (1991) 193–202
- [19] J. H. Schachtschneider et R. G. Snyder, *Spectrochimica Acta*, **19** (1963) 117–168
- [20] J. Koput et J. Konarski, *J. Molecular Structure*, **35A** (1979) 1107–1114
- [21] A. H. Boonstra et J.M.E. Baken, *J. Non-Cryst. Solids*, **122** (1990) 171–182
- [22] Chia-Cheng Lin et John D. Basil, *Better Ceramics Through Chemistry II*, Ed. C. J. Brinker, D. E. Clark et D. R. Ulrich (Mat. Res. Soc.), Pittsburgh, Pa. (1986) 585–590
- [23] B. E. Yoldas, *J. Non-Cryst. Solids*, **82** (1986) 11–23
- [24] C. Jeffrey Brinker, George W. Scherer, *Sol-Gel Science*, Ed. Academic Press, (1990) 109
- [25] B. Tremillon, *Electrochimie Analytique et Réactions en Solution*, Ed. Masson, Tome 1 (1993) 268

CHAPITRE III

CARACTERISATION DES PHASES GELS FORMEES AU COURS DU PROCESSUS D'HYDROLYSE ET DE CONDENSATION DU TETRAETHOXYSILANE

Tout comme pour l'étude des phases liquides, nous nous sommes attachés aux résultats fournis par la spectrométrie Raman pour caractériser les états de condensation des différents gels (A_X et C_X).

Rappelons que l'intérêt de l'étude des phases liquides a été de "modéliser" le mieux possible les différentes solutions (préhydrolysats) du point de vue composition en espèces oligomériques (dimère, trimère,...) en faisant varier les paramètres tels que: la nature du catalyseur acide, le temps réactionnel T_R , le rapport molaire $R...$. Ainsi pour cette étude nous nous sommes plus particulièrement attachés aux glissements des bandes situées entre 650 et 550 cm^{-1} qui, selon la littérature et confirmés par nos précédentes études (RMN...), sont caractéristiques de la présence dans le milieu réactionnel des différentes espèces oligomériques.

En conséquence nous avons accordé moins d'intérêt aux autres bandes, en particulier:

- celles situées autour de 3400 et 1090 cm^{-1} , caractéristiques de l'éthanol, en raison de sa forte concentration dans ces phases.

- et celle autour de 800 cm^{-1} que l'on retrouve systématiquement quelque soit les phases analysées.

Cependant, du fait de la présence de ces bandes à la fois sur le spectre des phases gels et des revêtements (cf les figures 13 et 14) qui décrivent des états très condensés, elles doivent être prises en compte pour décrire le processus de polycondensation.

I) Analyse des spectres Raman des phases gels

I 1) Bandes caractéristiques relevées sur les spectres des gels :

Nous avons répertorié ces bandes dans les tableaux 6 et 7 ci-dessous, en fonction des deux catalyseurs acides employés.

		POSITION DES BANDES					
Ech.	R	3200–3700 cm ⁻¹	1090 cm ⁻¹	965 cm ⁻¹	800 cm ⁻¹	600 cm ⁻¹	490 cm ⁻¹
A ₁	0.5	—	1091 (I)	965 (f)	801 (m)	597 (f)	—
A ₄	0.75	3470 (f)	1091 (I)	964 (f)	811 (m)	583 (f)	—
A ₅	1	3473 (m)	1093 (I)	964 (m)	803 (m)	—	490 (m)
A ₆	1.25	3482 (m)	1094 (I)	963 (m)	805 (m)	—	499 (m)
A ₇	1.5	3464 (m)	1094 (I)	961 (m)	807 (m)	—	491 (m)
A ₈	1.75	3415 (I)	1084 (m)	972 (m)	800 (f)	—	491 (I)
A ₉	2	3480 (m)	1082 (m)	977 (m)	801 (f)	—	484 (tI)

Tableau 6: gels obtenus en milieu HCl.

		POSITION DES BANDES					
Ech.	R	3200–3700 cm ⁻¹	1090 cm ⁻¹	965 cm ⁻¹	800 cm ⁻¹	600 cm ⁻¹	490 cm ⁻¹
C ₈	1.75	3446 (I)	1088 (I)	960 (m)	804 (f)	—	500 (I)
C ₉	2	3400 (m) 3680 (f)	1088 (m)	980 (m)	804 (tf)	—	492 (I)

Tableau 7: gels obtenus en milieu HNO₃.

Tableaux 6 et 7: Influence du rapport molaire R = H₂O/TEOS sur l'évolution des bandes Raman sélectionnées sur les spectres des phases gels A_X et C_X.

(f) : Faible, (m) : moyenne, (I) : Intense, (tI) : très intense.

Certaines bandes mentionnées dans les tableaux 6 et 7 sont clairement attribuées dans la littérature. Ainsi, les bandes situées autour de 3700 et 3400 cm⁻¹ sont respectivement associées aux vibrations des groupements OH libres et liés par liaison hydrogène.

De même les vibrations dues aux groupements silanols de surface Si—OH sont mises en évidence par une bande autour de 980 cm⁻¹. Cette bande est clairement observée sur le spectre de l'échantillon C₉ (HNO₃) mais subit un léger glissement pour se situer entre 977 et 960 cm⁻¹ sur les spectres des phases gels obtenues en milieu catalyse HCl. Nous reviendrons sur ces glissements lors des discussions relatives aux spectres des phases gels.

Par contre, aucune attribution définitive n'est encore proposée dans la littérature pour les bandes apparaissant respectivement autour de 800, 600 et 490 cm^{-1} .

Précisons que, contrairement à l'étude des phases liquides, l'intensité de la bande correspondant à l'élongation symétrique des liaisons C-C-O à 882 cm^{-1} , fonction du taux d'éthanol, n'a pas été prise en compte (cf tableaux 6 et 7). En effet, pour l'enregistrement des spectres Raman nous avons employé des techniques d'échantillonnage différentes pour les liquides et les solides. Les échantillons liquides sont placés dans une cellule Raman (tube pyrex) fermée hermétiquement, alors que les échantillons solides sont simplement déposés sur une lamelle en verre. En conséquence, l'alcool étant susceptible de s'évaporer au cours des différentes manipulations sur les phases gels, ceci explique l'absence de la bande à 882 cm^{-1} sur certains spectres.

I 2) Commentaires des spectres :

- Les spectres enregistrés correspondant à une catalyse par l'acide chlorhydrique, réportés sur les figures 15 (15A, 15B et 15C), montrent qu'autour de 3470 cm^{-1} la bande due aux OH liés par liaisons hydrogène est absente pour $R=0.5$. Elle n'apparaît à partir de $R=0.75$ que sous forme d'un massif large qui augmente d'intensité lorsque R s'accroît. L'intensité maximale pour cette bande est atteinte pour $R=1.75$ et diminue considérablement pour $R=2$. Les bandes caractéristiques des vibrations des groupements silanols de surface (ν Si—OH) apparaissant entre 960 et 980 cm^{-1} , conservent la même intensité lorsque R varie de 0.5 à 1.75. Le maximum d'intensité étant observé pour $R=2$.

- En présence d'acide nitrique (cf figure 16, $R=1.75$ et 2), la bande due aux silanols de surface est située à 980 cm^{-1} . Pour $R=2$, outre la bande due aux OH liés (3400 cm^{-1}), il apparaît clairement une bande autour de 3680 cm^{-1} qui est caractéristique des groupements OH libres ou très faiblement liés.

- En milieu HCl et pour $R < 1$ (cf figure 15A), nous observons clairement la bande autour de 600 cm^{-1} (597 cm^{-1}), celle à 490 cm^{-1} étant absente, et un faible massif à environ 3470 cm^{-1} (OH liés).

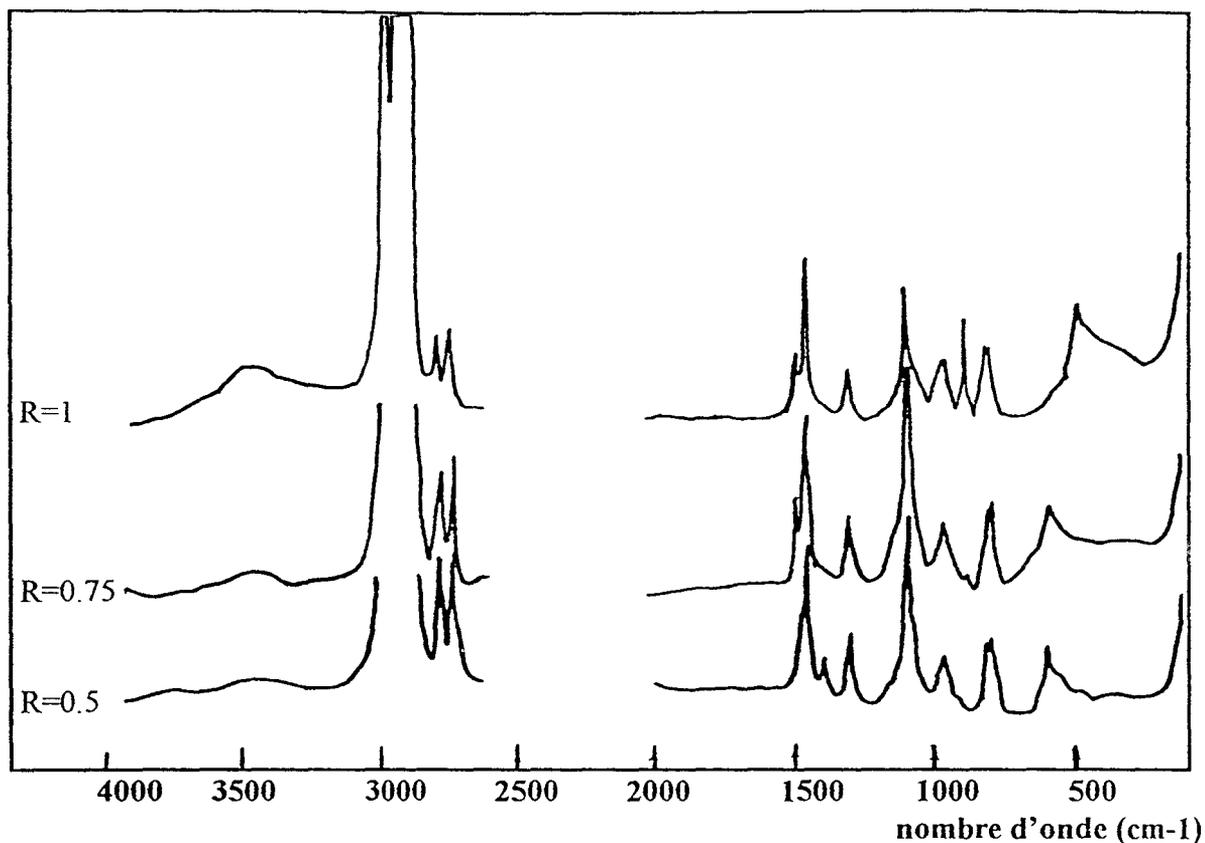


Figure 15A: Spectres Raman des gels obtenus en milieu catalyse acide chlorhydrique ($[\text{HCl}] = 0.03 \text{ M}$) après reflux (24 heures) des solutions A_x (TEOS- H_2O) correspondant à $R = 0.5$ (A_1); 0.75 (A_4) et 1 (A_5).

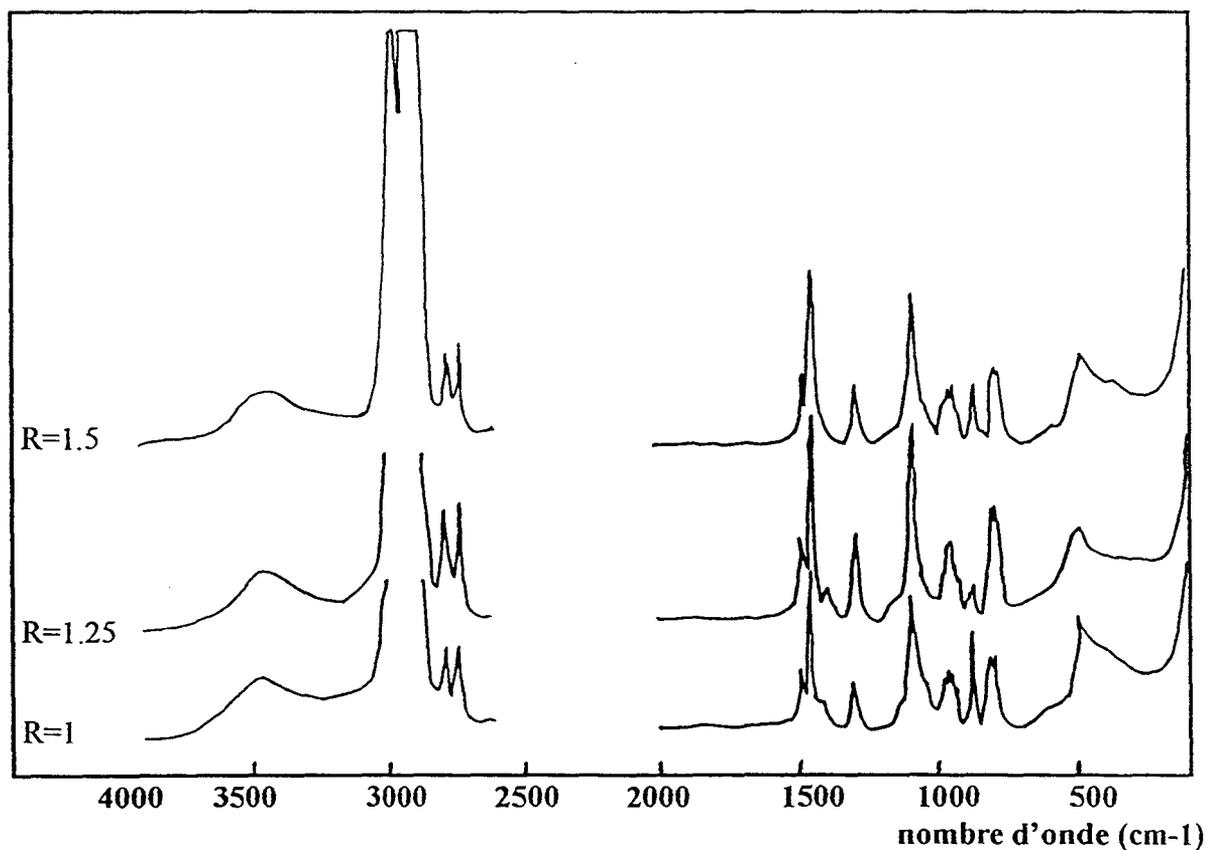


Figure 15B: Spectres Raman des gels obtenus en milieu catalyse acide chlorhydrique ($[\text{HCl}] = 0.03 \text{ M}$) après reflux (24 heures) des solutions A_x (TEOS- H_2O) correspondant à $R = 1$ (A_5); 1.25 (A_6) et 1.5 (A_7).

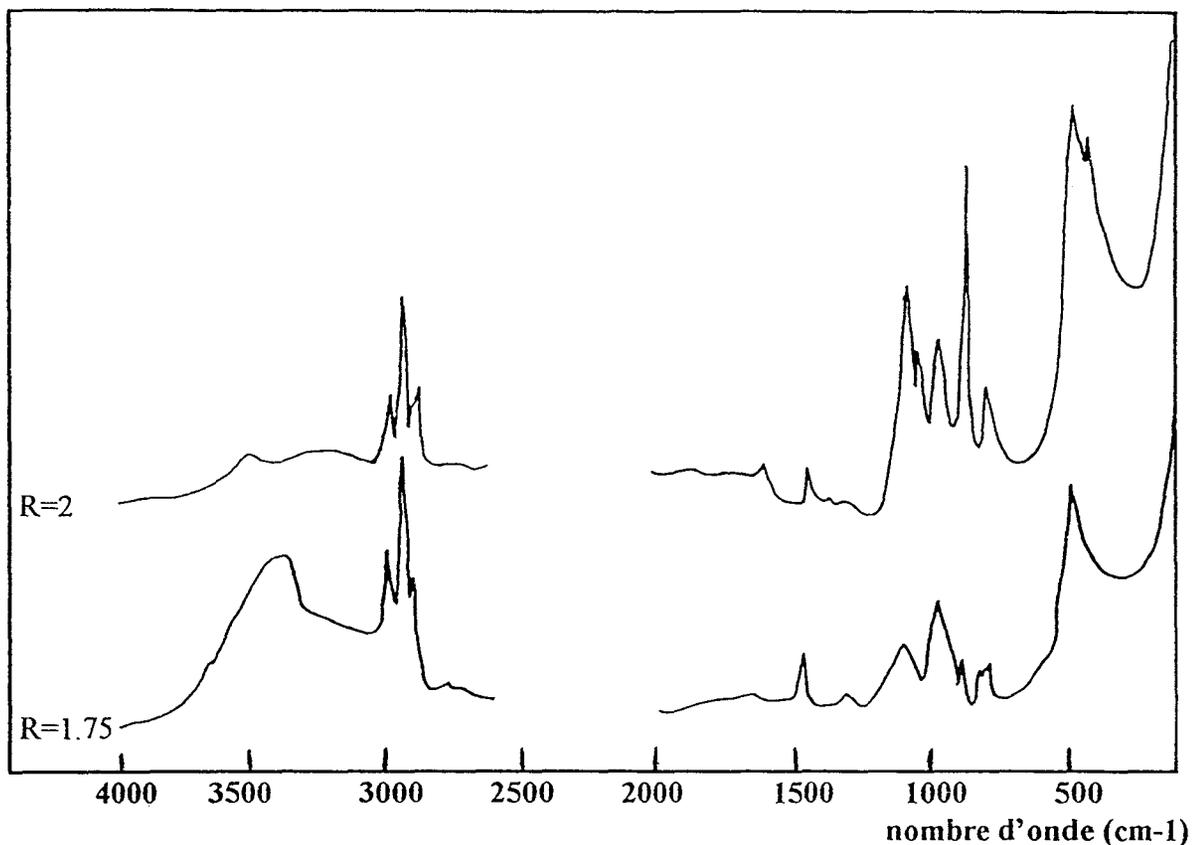


Figure 15C: Spectres Raman des gels obtenus en milieu catalyse acide chlorhydrique ($[\text{HCl}] = 0.03 \text{ M}$) après reflux (24 heures) des solutions A_x (TEOS- H_2O) correspondant à $R = 1.75$ (A_8) ; 2 (A_9).

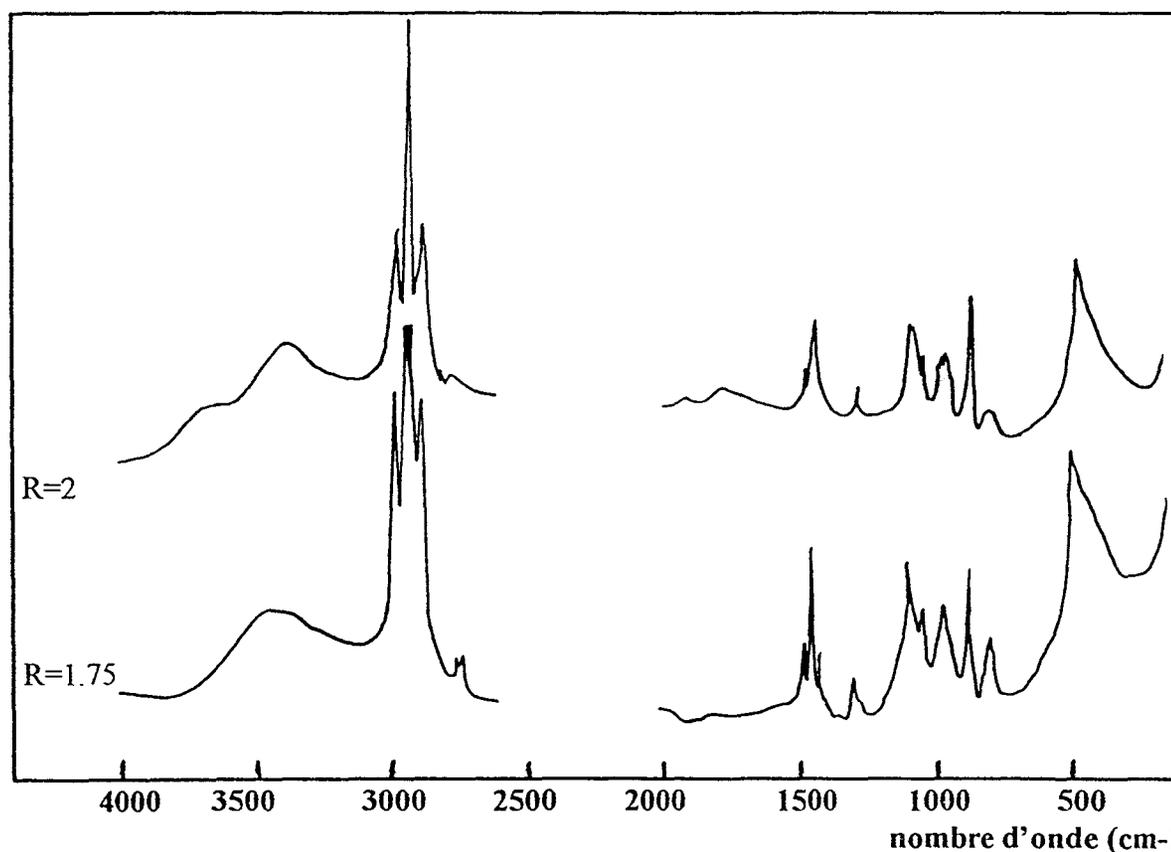


Figure 16: Spectres Raman des gels obtenus en milieu catalyse acide nitrique ($[\text{HNO}_3] = 0.03 \text{ M}$) après reflux (24 heures) des solutions (TEOS- H_2O) correspondant à $R = 1.75$ (C_8) ; 2 (C_9).

– Tant en milieu HCl qu'en milieu HNO₃ (cf figures 15B, 15C et 16), pour $1 \leq R \leq 2$, la bande à 600 cm^{-1} n'est plus observée, et laisse place à une bande située autour de 490 cm^{-1} . Cette dernière s'affine et devient intense quand R tend vers 2. Nous constatons par ailleurs que les bandes caractéristiques des OH liés et libres (3400 et 3700 cm^{-1}) évoluent concomitamment avec la bande située à 490 cm^{-1} .

– Pour $0.5 \leq R \leq 1.5$ (en milieu HCl, cf figures 15A et 15B), la bande à 800 cm^{-1} conserve la même allure contrairement à la bande à 490 cm^{-1} qui évolue différemment: elle est d'abord fine ($R=1$), puis s'élargit légèrement ($R=1.25$) pour devenir intense pour R croissant de 1.5 à 2 (cf figures 15B et 15C), cela aux dépens de la bande à 800 cm^{-1} . Pour $R=2$, l'écart d'intensité entre les bandes à 800 et 490 cm^{-1} est encore plus marqué. On remarque qu'en milieu HNO₃ ($R=2$) la bande à 800 cm^{-1} ne correspond plus qu'à un massif dont l'intensité est fortement atténuée (cf figure 16).

II) Attribution des bandes

II 1) Bande à 1090 cm^{-1} :

Dans l'éthanol pur, la bande autour de 1090 cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongation assymétrique des liaisons C–C–O. Selon la littérature, cette bande correspondrait également aux vibrations d'élongation Si–O–R dans les alkoxyloxyanes (R: alkyle). Elle n'avait pas été prise en compte au cours de l'étude des phases liquides étant donné le taux d'éthanol élevé dans ces phases. Par contre ce taux est nettement plus faible dans les phases gels compte tenu de l'échantillonnage adapté pour ces dernières. Il est donc nécessaire de préciser très clairement l'attribution de la bande située à 1090 cm^{-1} dans les composés organo-siliciés car son évolution va permettre d'estimer le taux de groupements éthoxy non encore hydrolysés au sein du gel.

Le calcul de champ de force mené pour le TEOS révèle que, conformément à la littérature, la bande située autour de 1090 cm^{-1} correspond à un mode complexe faisant intervenir essentiellement les élongations asymétriques des liaisons Si–O avec une

contribution due aux vibrations C–C–O (46% SiO, 8% CO, 3% CC) du groupement alkoxy (–O–C₂H₅). Cette attribution semble en parfait accord avec l’analyse complémentaire effectuée sur les spectres de vibration de quelques composés organosiliciés. Pour cela, nous nous sommes à la fois intéressés à des composés du type monomère et polymère linéaire. Ces composés sont consignés dans le tableau 8 ci-après.

COMPOSE	ABBREVIATION	SPECTRE
Triéthylsilane	TrES	B
Triéthoxysilane	TrEOS	C
Triéthoxyéthylsilane	TrEOES	D
Triéthoxyméthylsilane	TrEOMS	E
Diéthoxydiméthylsilane	DEODMS	F
Héxaméthylidisiloxane	HMDSi	G
Tétraméthylidisiloxane	TMDSi	I
Tétraméthyl-diéthoxydisiloxane	TMDEODSi	J
Octaméthyltrisiloxane	OMTrSi	K
Décaméthyltétrasiloxane	DMTSi	L

Tableau 8: Quelques composés organosiliciés (type monomère et polymère linéaire) et spectres Raman correspondants.

Cette étude montre que pour les composés à un seul atome de Si (monomère), la bande autour de 1090 cm⁻¹ n’est observée que lorsque le nombre de groupements Si–O–R (R: C₂H₅) atteint 2 ou 3. Sa position évolue très peu en fonction de la nature des autres substituants alkyles et du nombre de groupements alkoxy rattachés au silicium, comme l’indiquent les spectres des espèces monomères de la figure 17. Ainsi, sur les spectres C, D, E et F (cf tableau 8) cette bande de profil symétrique apparaît autour de 1088 cm⁻¹. Par contre, son absence sur le spectre B du triéthylsilane confirme bien son attribution à des unités Si–OR dans les composés monomères.

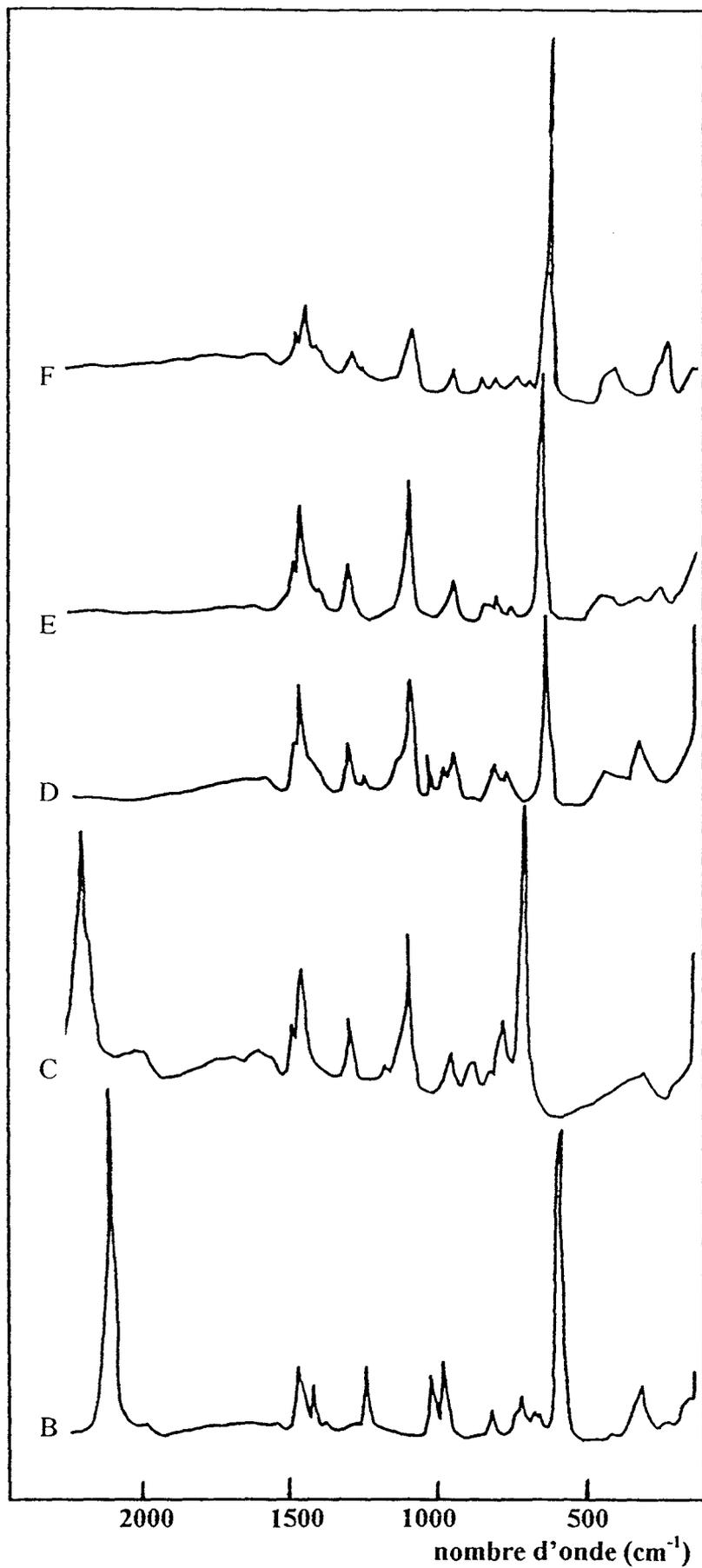


Figure 17: Spectres Raman de quelques composés organosiliciés de type monomère:
 B) triéthylsilane, C) triéthoxysilane, D) triéthoxyéthylsilane
 E) triéthoxyméthylsilane et F) diéthoxydiméthylsilane

Sur les spectres des polymères linéaires (présence de 1, 2 ou 3 ponts $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$) répertoriés sur la figure 18, on observe un massif très large de très faible intensité centré autour de 1090 cm^{-1} . Une intensité maximum n'est observée que pour le tétraméthylidisiloxane (TMDSi) et le tetraméthyl-diéthoxydisiloxane (TMDEODSi) (cf respectivement les spectres I et J de la figure 18). Le tableau 9 résume ces quelques observations:

		BANDE AUTOUR DE 1090 cm^{-1}	
COMPOSE	FORMULE	POSITION (cm^{-1})	PROFIL
HMDSi	$(\text{Me})_3\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{Me})_3$	1090	large, très faible
TMDSi	$\text{H}(\text{Me})_2\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{Me})_2\text{H}$	1090	large à la base, moyenne
TMDEODSi	$(\text{OEt})(\text{Me})_2\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{Me})_2(\text{OEt})$	1091	fine à la base, moyenne

Tableau 9: Influence de l'environnement du pont $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ sur l'allure de la bande autour de 1090 cm^{-1} dans trois composés organo disiloxanes.

Ce maximum d'intensité peut s'expliquer pour le TMDSi par un allègement stérique autour de Si (un atome d'hydrogène substituant un groupement méthyle), et pour TMDEODSi par la présence d'un groupement alkoxy sur chacun des atomes de silicium.

Dans ces composés ce mode correspondrait, comme pour les monomères, à l'élongation asymétrique de la liaison $\text{Si}-\text{O}$ très faiblement couplée avec les vibrations du type $\text{Si}-\text{C}$ comme l'a prouvé le calcul de champ de force développé pour le TMDSi (96% $\text{Si}-\text{O}$ + 3% $\text{Si}-\text{C}$). Il correspondrait donc essentiellement à la vibration de la chaîne $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ (va SiOSi).

II 2) Bande à 800 cm^{-1} :

Se référant toujours aux composés organosiliciés répertoriés dans le tableau 8, la bande située autour de 810 cm^{-1} est à la fois observée sur le spectre B du triéthylsilane (813 cm^{-1}) et le spectre C du triéthoxysilane (810 cm^{-1}). Ces deux bandes ayant des profils totalement différents (cf figure 17), on peut penser qu'elles ne sont pas associées au même type de vibreur.

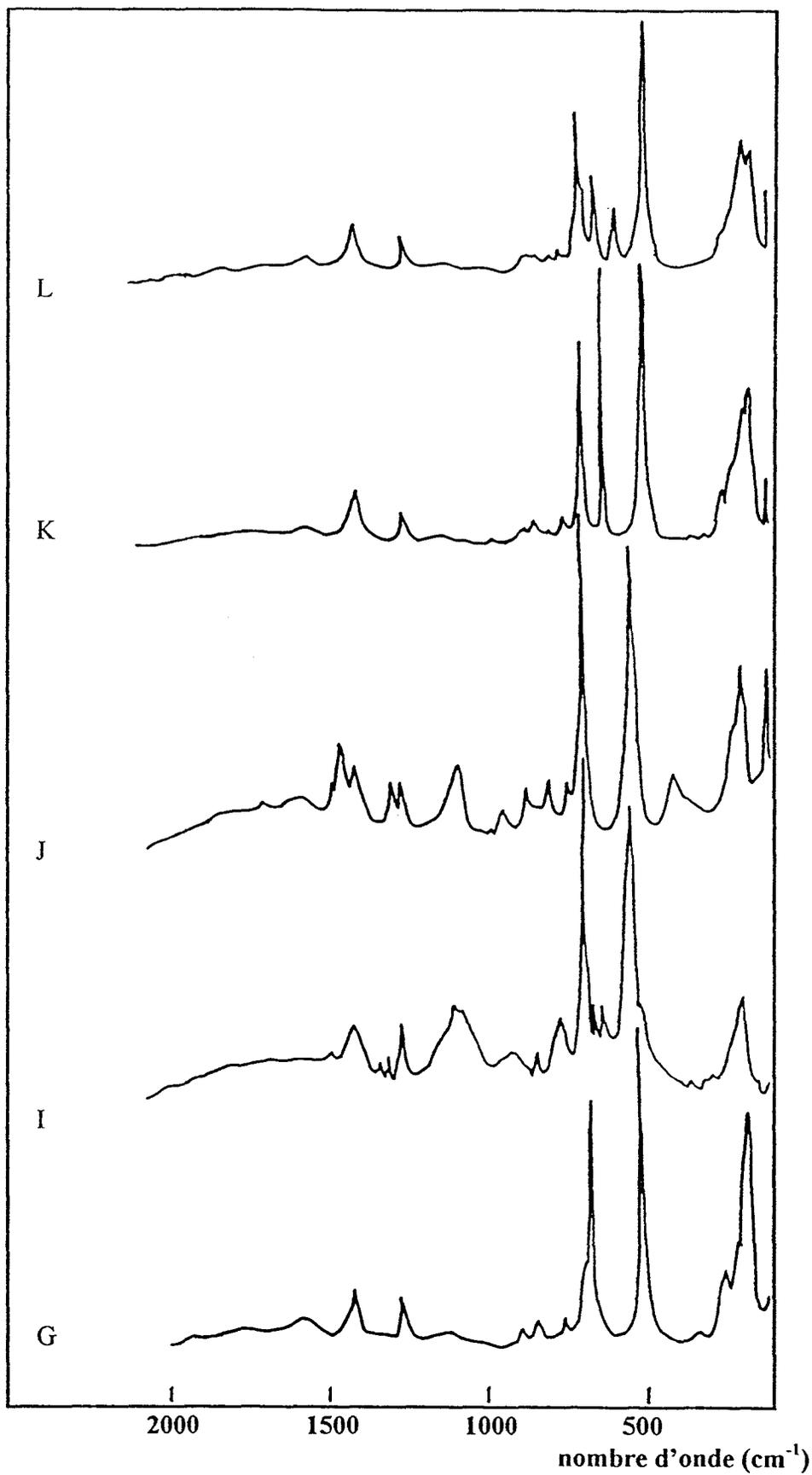


Figure 18: Spectres Raman de quelques composés organosiliciés de type polymère linéaire: G) hexaméthylsiloxane, I) tétraméthylsiloxane, J) tétraméthyl-diéthoxydisiloxane K) octaméthyltrisiloxane et L) décaméthyl-tétrasiloxane.

En effet, la bande à 813 cm^{-1} sur le spectre B (triéthylsilane) est bien plus intense et parfaitement symétrique comparée à celle apparaissant autour de 810 cm^{-1} , dans le spectre C du triéthoxysilane. Le profil de cette dernière est comparable à celui de la bande du TEOS située autour de 810 cm^{-1} . Sur les spectres des monomères C, D, E et F (cf tableau 8) n'ayant que deux ou trois groupements éthoxy, la bande autour de 800 cm^{-1} apparaît. Sa fréquence glisse très faiblement vers les basses fréquences, puis fait place à un doublet centré sur 810 et 790 cm^{-1} pour les composés D et E. Ces modifications de profil semblent spécifiquement liées au nombre de groupements éthoxy substitués par des alkyles ($-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$).

En ce qui concerne les spectres des composés à chaîne polymérique linéaire (figure 18), nous avons résumé dans le tableau 10 ci-dessous, les observations faites sur la bande autour de 800 cm^{-1} .

COMPOSE	SPECTRE	POSITION ET PROFIL DE LA BANDE A 800 cm^{-1}
HMDSi	G	non observée
TMDSi	I	non observée
TMDEODSi	J	788 cm^{-1} , moyenne et fine
OMTrSi	K	788 cm^{-1} , très faible et fine
DMTSi	L	788 cm^{-1} , très faible, même profil que celui de la bande du TEOS

Tableau 10: Etude la bande à 800 cm^{-1} sur les spectres Raman des composés organosiliciés de type polymère linéaire.

Ces observations suggèrent d'attribuer cette bande aux vibrations des liaisons Si—O couplées avec les vibreurs O—C de l'alkoxy. Cette attribution est en accord avec les résultats de l'analyse en coordonnées normales effectuée pour le TEOS. Cette analyse révèle en effet que la bande autour de 810 cm^{-1} correspond aux vibrations des unités tétraédriques SiO_4 fortement couplées aux mouvements des groupements alkoxy (16% SiO + 44% CO).

Sa très faible intensité observée sur les spectres K et L correspondant à des composés ayant respectivement 2 et 3 ponts Si—O—Si, avec uniquement des méthyles terminaux, confirme en

outre que cette bande est spécifique de vibrateurs Si-O-Si pour lesquels des atomes de silicium sont nécessairement liés à un ou plusieurs alkoxy ($-\text{OCH}_3$, $-\text{OC}_2\text{H}_5$).

La bande de fréquence voisine 813 cm^{-1} sur le spectre B (triéthylsilane) de la figure 17 est quant à elle attribuée aux vibrations de déformation du type H-C-Si ($\delta\text{ HCSi}$) en accord avec le calcul de champs de force développé pour le TMDSi.

II 3) Bandes à 600 , 490 et 440 cm^{-1} :

Deux autres bandes apparaissent également autour de 490 et 600 cm^{-1} sur les spectres des phases gels (cf figures 15 et 16).

La bande située autour de 600 cm^{-1} avait déjà été observée sur les spectres des phases liquides. Nous l'avons attribué à la présence d'espèces dimériques ($-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$) dans le milieu réactionnel. Plusieurs arguments ont été proposés pour appuyer cette attribution, en particulier sa présence dans le spectre de l'hexaéthoxydisiloxane liquide (cf figure 11). En revanche, la bande autour de 490 cm^{-1} n'a jamais été observée sur aucun des spectres des phases liquides analysées précédemment.

Notons cependant que deux bandes similaires autour de 600 et 495 cm^{-1} avaient été observées dans le spectre de la silice amorphe (cf figure 19) pour la première fois par Stolen *et al* [1] en 1970. Ils les avait attribuées à des bandes de "défaut" de polymérisation sans toutefois préciser l'origine de ces défauts, encore moins la nature des vibrateurs associés à ces bandes.

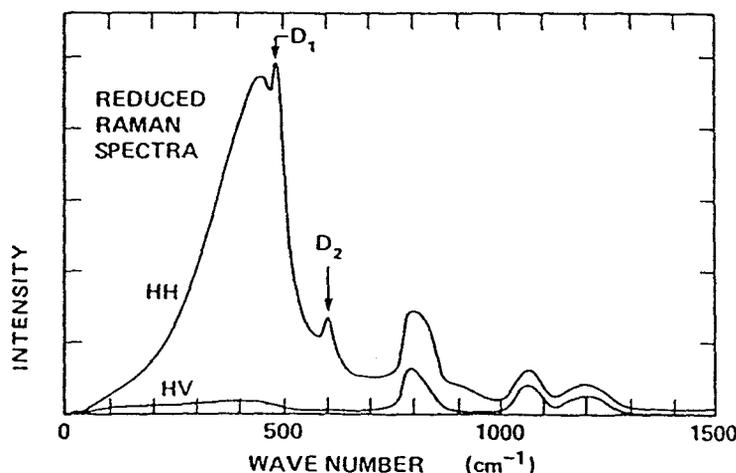


Figure 19: Spectre Raman de la silice amorphe, indiquant les deux bandes de défaut $D_1 = 495\text{ cm}^{-1}$ et $D_2 = 600\text{ cm}^{-1}$.

Sur la base de l'étude des spectres Raman de la silice amorphe, Galeener [2], Revesz et Walrafen [3] se sont plus particulièrement intéressés à l'attribution de ces modes. Selon leurs travaux, ces bandes autour de 600 et 495 cm^{-1} seraient associées à des vibrations localisées sur des cycles ayant des tailles différentes, et ou à des élongations de liaisons Si-O.

Yoldas [4] a quant à lui émis l'hypothèse selon laquelle des défauts de structure, donnant naissance à ces bandes dans les gels, seraient introduits lors de l'élaboration de ces derniers par variation du rapport molaire $R = \text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$; lesquels défauts persisteraient en dépit de traitements thermiques à des températures élevées.

Ainsi, au cours de ces dernières années plusieurs travaux ont été consacrés à ces bandes dites de "défaut" désignées par D_1 (495 cm^{-1}) et D_2 (600 cm^{-1}).

Dans une première étude, Bertoluzza *et al* [5] ont analysé les spectres Raman des gels de silice dérivés du TEOS pour un rapport molaire $R=250$, et traités thermiquement ($40 < T < 800^\circ\text{C}$). Ces analyses leur ont permis de mettre en évidence ces bandes de "défaut". Celle située autour de 600 cm^{-1} n'apparaît qu'à partir de $T=400^\circ\text{C}$; elle s'intensifie entre 400 et 700 $^\circ\text{C}$ et perd de son intensité à 800 $^\circ\text{C}$; température à laquelle le spectre du gel est quasiment celui de la silice amorphe (cf figure 4 de la référence [5]). Quant à la bande à 495 cm^{-1} , elle est présente dès $T=40^\circ\text{C}$. Pour des températures très élevées ($> 700^\circ\text{C}$) la bande située autour de 440 cm^{-1} , correspondant aux vibrations de déformation du réseau fortement polymérisé, est prédominante par rapport à celle située à 495 cm^{-1} . Bertoluzza *et al* ont ainsi pu mettre en évidence la sensibilité des bandes de "défaut" aux variations de température; plus particulièrement la bande à 600 cm^{-1} . La bande autour de 490 cm^{-1} serait plutôt corrélée avec les bandes décrivant les vibrations d'élongation de groupements -OH de surface (980 cm^{-1}), libres (autour de 3780 cm^{-1}) ou liés par liaisons hydrogène (autour de 3400 cm^{-1}). La suite des travaux de Bertoluzza *et al* [6, 7] a été consacrée à l'étude de gels obtenus pour différents rapports molaires ($3.5 < R < 20$) en vue d'une part d'appuyer l'hypothèse de Yoldas, et d'autre part d'effectuer différents traitements thermiques afin d'attribuer ces bandes de "défaut". Les principaux résultats de ces travaux peuvent se résumer en quelques lignes:

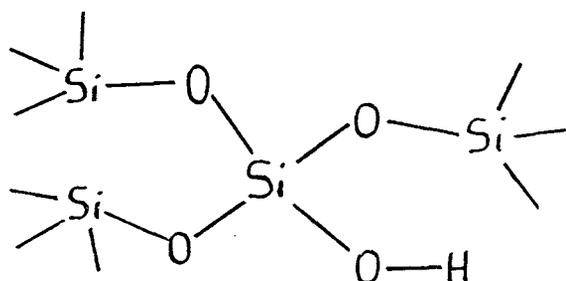
- les gels de silice traités thermiquement évoluent vers des états proches de la silice amorphe (800°C) par un processus de polycondensation (hydrolythique) de groupements silanols.

- les bandes de défaut persistent même après traitement thermique comme l'avait supposé Yoldas.

Bertoluzza et al attribuent finalement la bande à 600 cm^{-1} à des vibrations d'élongation de ponts $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ partiellement cassés donnant naissance à des groupements $\equiv\text{Si}-\text{O}^-$. Cette attribution est appuyée par des expériences d'adsorption de vapeur d'eau: cette bande à 600 cm^{-1} perdant considérablement en intensité car les groupements $\equiv\text{Si}-\text{O}^-$, très sensibles à H_2O , donnent des $\text{Si}-\text{OH}$ qui se condensent pour créer les $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ "normaux".

Selon eux, la bande à 490 cm^{-1} serait plutôt associée aux vibrations d'entités de tétramères cycliques isolées par des oxygènes non pontants préférentiellement liés à des hydrogènes. La diminution de son intensité à partir de 400°C et aux plus hautes températures au profit de celle à 440 cm^{-1} serait due à un processus de polycondensation - densification qui entrainerait la diminution de ces tétramères cycliques isolés; il s'ensuit corrélativement une diminution de l'intensité de la bande à 3740 cm^{-1} étant donné qu'il y a moins de $\text{Si}-\text{OH}$ libres.

Récemment Humbert *et al* [8] se sont à la fois intéressés à l'origine de ces bandes et à leurs attributions: selon leurs travaux, la bande de défaut dite D1 (495 cm^{-1}), apparaissant dans les gels à environ 490 cm^{-1} , est due aux vibrations d'élongation symétrique des liaisons $\text{Si}-\text{O}$ dans les espèces du type $\text{SiO}_3(\text{OH})$ découplées du réseau de silice:



Contrairement aux conclusions de Bertoluzza *et al*, cette bande ne serait pas associée aux vibrations de tétramères cycliques isolés avec préférentiellement des groupements hydroxyyles. En effet, son intensité croît fortement après exposition du gel en milieu 100% HR

(Humidité Relative) pendant 10 heures. Selon Humbert *et al* il n'y a aucune raison qu'une telle exposition engendre la formation de cycles tétramériques.

Concernant le mode de défaut D2 (à 600 cm^{-1}), Humbert *et al* constatent, tout comme Bertoluzza *et al* [6], que ce dernier n'apparaît que sur les spectres de gels ou de poudres de silice traités thermiquement (400°C pour les gels, et entre 1000 et 1100°C pour les poudres de silice). D'après les études effectuées en parallèle par spectroscopie FTIR dans les régions spectrales correspondant aux groupements hydroxyles, ils concluent que seule la polycondensation de groupements silanols de surface faiblement liés par liaisons hydrogène (entre 3560 et 3700 cm^{-1}) peut donner naissance à des cyclotrisiloxanes de surface dont les vibrations apparaîtraient autour de 600 cm^{-1} . En effet, l'intensité de cette bande est atténuée d'environ 50% par adsorption de vapeur d'eau qui casserait les liaisons Si-O pour créer des SiOH libres. Cette diminution d'intensité avait également été observée par Bertoluzza après adsorption et désorption de H_2O des gels de silice. Cependant n'ayant pas élucidé l'origine de trimères cycliques, il avait plutôt attribué ce mode (à 600 cm^{-1}) à la rupture par hydrolyse de liaisons Si-O-Si de surface.

En résumé, nous retiendrons de cette étude bibliographique que:

- la bande de défaut à 600 cm^{-1} n'apparaît que sur les spectres pour les gels de silice traités thermiquement au dessus d'une certaine gamme de température ($T > 150^\circ\text{C}$). Ce mode est associé aux vibrations de trimères cycliques obtenus par condensation de groupements silanols de surface faiblement liés par liaisons hydrogène.

- la bande à 490 cm^{-1} évolue quant à elle, de la même manière que celle correspondant aux vibrations des groupements hydroxyles -OH de surface, liés et libres. Elle correspond aux vibrations de tétraèdres SiO_4 ayant au moins un oxygène non pontant.

- l'apparition d'une bande à 440 cm^{-1} dans les gels traités à très haute température met en évidence un processus de polycondensation - densification qui tend vers un réseau de silice tridimensionnel.

Nous résumons dans le tableau 11 les attributions des différentes bandes citées dans les tableaux 6 et 7.

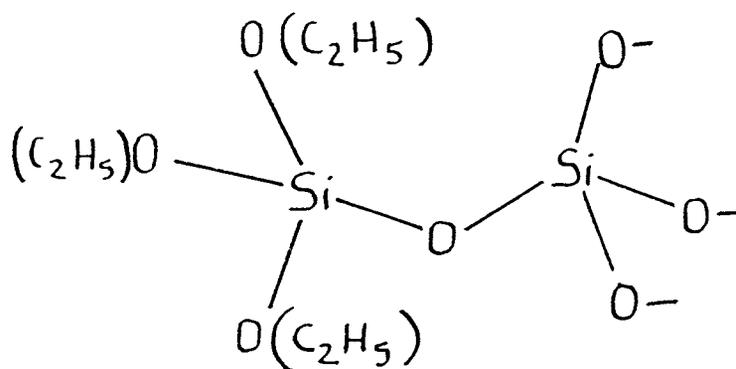
3700 cm ⁻¹	ν OH libres
3400 cm ⁻¹	ν OH liés par liaison hydrogène
1090 cm ⁻¹	ν Si—O—Et
970 cm ⁻¹	ν Si—OH (silanol de surface)
800 cm ⁻¹	ν SiO + CO
600 cm ⁻¹	bande de défaut D2 associée à des trimères cycliques
490 cm ⁻¹	bande de défaut D1 associée aux tétraèdres SiO ₄ avec au moins un oxygène non pontant
440 cm ⁻¹	bande indicative de la formation d'un réseau tridimensionnel.

Tableau 11: Attributions des bandes Raman sélectionnées pour l'étude des phases gels.

III) Discussion

L'ensemble des observations effectuées sur les spectres des phases gels montre que quelque soit la nature du catalyseur employé, les bandes apparaissant autour de 3700–3400, 980–960, 600 et enfin 490 cm⁻¹ évoluent de façon étroitement liée avec les valeurs du rapport molaire R=H₂O/TEOS.

Pour R=0.5 (HCl), il est évident que l'on se trouve encore aux premières étapes de l'hydrolyse et de la condensation (cf la figure 5A-a des phases liquides) conformément aux résultats fournis par le spectre de la phase liquide correspondante: bande du TEOS encore bien intense (autour de 654 cm⁻¹), bande attribuée aux espèces dimériques (autour de 600 cm⁻¹) apparaissant uniquement sous forme d'un épaulement, et absence de bandes autour de 3400 cm⁻¹. Dans les phases gels, pour cette même valeur de rapport molaire, la présence d'une bande autour de 597 cm⁻¹, associée à l'absence de bande autour de 3400 cm⁻¹, montre bien que l'on est en présence d'un gel dont la composition est très proche de celle de la phase liquide correspondante. Cette bande décrit les modes de vibration d'espèces polymériques linéaires du type:



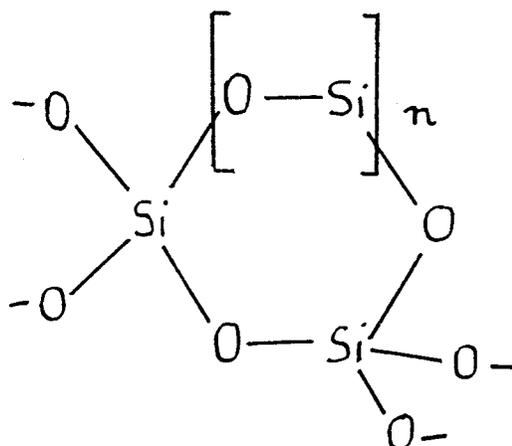
de tailles relativement moyennes. La plupart des atomes de silicium restant encore liés à des groupements éthoxy, ceci explique la très grande intensité observée pour la bande située autour de 1090 cm^{-1} . Les unités $-\text{Si}-\text{OC}_2\text{H}_5$ présentes dans ces espèces contribuent naturellement à l'apparition de la bande à 800 cm^{-1} qui est également observée sur les spectres Raman des phases liquides.

Dès que le rapport molaire R atteint 0.75 (milieu HCl), le processus d'hydrolyse et de condensation progresse légèrement dans les phases liquides (cf figure 5A-b). Dans les phases gels, l'influence d'une augmentation de R se traduit par l'apparition d'une bande autour de 3500 cm^{-1} qui est attribuée aux groupements $-\text{Si}-\text{OH}$ faiblement liés par liaisons hydrogène, ainsi qu'à l'eau adsorbée par le gel. Il s'ensuit un glissement de la bande à 597 cm^{-1} vers les basses fréquences; cette bande se situant désormais autour de 583 cm^{-1} . Ce glissement vers les basses fréquences pourrait laisser croire à une polymérisation linéaire, comme observée dans l'étude des phases liquides (cf § III). Cependant, les deux bandes autour de 600 cm^{-1} , ici observées dans les phases gels pour $R=0.5$ et 0.75 , et plus clairement pour $R=1$ dans les phases liquides, ont des allures tout à fait différentes. La bande observée dans les gels présente une largeur à mi hauteur bien supérieure à celle de la bande existant sur les spectres des phases liquides, et est légèrement dissymétrique du côté basses fréquences. De plus sa présence sur les spectres des phases gels s'accompagne de l'apparition d'une bande autour de 3500 cm^{-1} qui n'est pas observée pour la même valeur de R sur le spectre de la phase liquide correspondante.

Ces observations suggèrent que les bandes observées autour de 600 cm^{-1} (sur les spectres des phases liquides et gels) ne seraient pas associées aux mêmes vibreurs. L'environnement des atomes de silicium dans la structure du gel A_4 ($R=0.75$) serait considérablement modifié par rapport à celui existant dans les phases liquides. Nous proposons

l'hypothèse qu'avec l'augmentation de R, les espèces polymériques linéaires (au moins dimériques) précédemment observées dans le gel A₁ (R=0.5) et correspondant à la bande à 597 cm⁻¹, s'associent pour former des espèces cycliques dont le mode de respiration apparaît autour de 583 cm⁻¹.

Dans notre étude bibliographique (cf § I 3), la bande équivalente apparaissant à 600 cm⁻¹ (bande de "défaut" D₂), observée pour des structures gels proches de la silice amorphe, est attribuée aux vibrations de trimères cycliques dont les atomes de silicium sont liés à des hydroxyles. Il est évident que compte tenu du taux encore important de groupements organiques dans les gels (A₁ et A₄) nous sommes dans des états encore très éloignés de la silice amorphe. Nous ne pouvons par conséquent affirmer que la bande observée autour de 583 cm⁻¹ correspond bien à cette bande de "défaut" D₂ décrite dans la littérature. Toutefois, elle semble liée à la présence d'espèces cycliques du type:

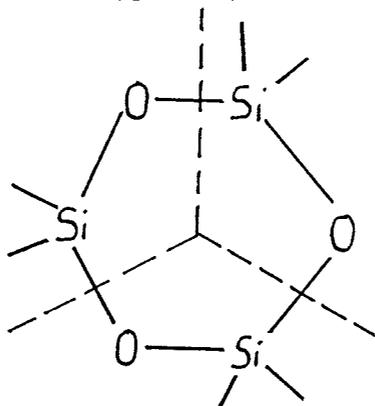


Seuls des traitements thermiques du gel correspondant nous permettrait de suivre l'évolution de cette bande qui toute somme devrait tendre vers la bande de "défaut" D₂. Corrélés avec d'autres études, ceci devrait nous permettre de conclure quant au nombre d'atomes de silicium constituant ces espèces cycliques dans les phases gels. Ces traitements n'ont pas été réalisés étant donné notre objectif qui vise essentiellement l'analyse de revêtements ayant évolué à température ambiante.

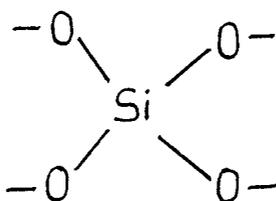
Les hypothèses émises sur les origines des espèces donnant naissance à la bande à 583 cm⁻¹ dans les gels sont appuyées par l'apparition aux basses fréquences de la bande autour de 490 cm⁻¹ pour les valeurs croissantes de R (1 ≤ R ≤ 2) tant en milieu HCl que HNO₃. En

effet, l'allure de cette bande est tout à fait comparable à celle associée aux vibrations de tétraèdres SiO_4 isolés par la présence d'oxygènes non pontants (cf § II 3).

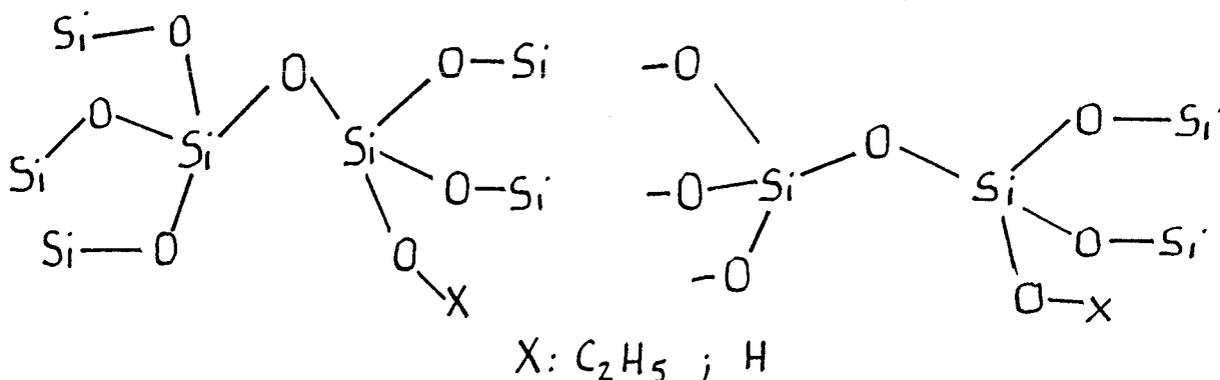
Bien que l'augmentation de R ne nous permette pas de suivre précisément l'évolution des espèces cycliques donnant naissance à la bande à 583 cm^{-1} , nous pouvons affirmer qu'elle est associée à un processus de polycondensation – densification dans les gels se traduisant également par l'intensification de la bande autour de 490 cm^{-1} . L'hydrolyse suivie de la polycondensation et de la densification provoque la rupture des liaisons $\text{Si}-\text{O}$ des espèces cycliques précédentes selon le schéma hypothétique suivant:



Il s'en suit l'isolation de tétraèdres SiO_4 avec des oxygènes non pontants



comme préconisés par Humbert et al [8]. Dans nos phases gels et pour $1 \leq R \leq 1.25$, la faible intensité de cette bande autour de 490 cm^{-1} laisse supposer que ces tétraèdres ont encore peu d'oxygènes non pontants. On aurait donc des espèces du type:



Les oxygènes non pontants sont soit liés à des hydrogènes, soit à des éthyles et non pas préférentiellement à des hydrogènes comme reportés dans les travaux de Humbert *et al.*

Plus précisément, les substituants seraient de nature éthoxy compte tenu de la très forte intensité de la bande autour de 1093 cm^{-1} associée aux vibreurs du type $-\text{Si}-\text{O}-\text{R}$. Les quelques groupements hydroxyles associés à ces tétraèdres sont naturellement liés par de faibles liaisons hydrogène étant donné que les bandes décrivant les $\text{Si}-\text{OH}$ correspondants se situe autour de 3500 cm^{-1} . Pour R croissant jusqu'à 2 (milieu HCl), le nombre d'oxygènes non pontants semble augmenter; entraînant une augmentation d'intensité de la bande autour de 490 cm^{-1} . Cependant, pour $1.75 \leq R \leq 2$, les oxygènes non pontants ne seraient plus préférentiellement liés à des éthoxy. On tendrait vers un équilibre entre le nombre de groupements éthoxy et hydroxyles car les intensités des bandes autour de 1082 et 977 cm^{-1} sont comparables en milieu HCl; la bande autour de 800 cm^{-1} s'affaiblissant légèrement au profit de celle à 484 cm^{-1} .

Pour les mêmes valeurs de R en catalyse HNO_3 , les tétraèdres isolés SiO_4 comportent apparemment un nombre équivalent d'oxygènes non pontants. Seulement, les hydrogènes associés à ces oxygènes donnent naissance à des hydroxyles encore plus faiblement liés que ceux présents dans les gels obtenus en présence de HCl. En effet, sur le spectre correspond à $R=2$ on observe la présence de la bande autour de 3700 cm^{-1} caractéristique des silanols libres. De plus, l'apparition d'une bande autour de 492 cm^{-1} (position proche de celle de la bande de défaut D1 dans les gels proches de la silice amorphe) qui s'intensifie au profit de la bande à 800 cm^{-1} montre la tendance plus marquée vers la formation de tétraèdres $\text{SiO}_3(\text{OH})$ en présence de HNO_3 .

Ces résultats montrent que pour $R=1.75$ et 2 le processus de polycondensation-densification est encore plus avancé en présence de HNO_3 que HCl. La présence systématique, et quasi constante du point de vue allure de la bande à 800 cm^{-1} s'explique par la présence de quelques tétraèdres SiO_4 isolés et pour lesquels l'oxygène non pontant serait encore lié à un groupement éthyle.

Pour estimer le taux des groupements éthoxy encore présents dans les gels avec l'un ou l'autre catalyseur, nous pouvons suivre l'évolution de la bande autour de 1088 cm^{-1} . Celle-ci est plus intense pour $R=1.75$ en milieu HNO_3 que HCl . En effet les bandes caractéristiques des groupements organiques sont situées:

- aux hautes fréquences entre $2980\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ ($\nu_a\text{ CH}_3$ et $\nu_a\text{ CH}_2$)
- aux fréquences moyennes entre $1450\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ ($\delta\text{ CH}_3$ et $\delta\text{ CH}_2$).
- aux basses fréquences autour de $1090, 1050, 882$ et 432 cm^{-1} .

Ces groupements organiques sont du type éthoxy ($-\text{OC}_2\text{H}_5$) provenant soit d'unités ($-\text{Si}-\text{OC}_2\text{H}_5$) ou de l'éthanol qui serait toujours présent dans la phase gel. Ainsi, par exemple l'augmentation de l'intensité des bandes caractéristiques des groupements alkyles ($-\text{CH}_3$ et $-\text{CH}_2-$) a une double origine. Or seuls les groupements organiques provenant des unités ($-\text{Si}-\text{OC}_2\text{H}_5$) sont susceptibles de nous informer sur le degré d'avancement des réactions d'hydrolyse et de condensation. Cela explique le choix de la bande autour de 1090 cm^{-1} qui décrit très spécifiquement dans les phases gels les vibrations $\text{C}-\text{C}-\text{O}$ des unités $-\text{Si}-\text{OC}_2\text{H}_5$ étant donné que ces phases contiennent moins d'éthanol.

Si nous nous intéressons à cette bande sur les spectres des phases gels A_8 et C_8 (cf tableau 6 et 7), nous constatons que pour les mêmes conditions expérimentales d'obtention des gels (rapport molaire R , temps réactionnel T_R et concentration en acide), le taux de groupements organiques semble plus important en milieu HNO_3 qu'en présence de HCl . En effet, la comparaison des spectres (cf figures 15C et 16) montre que la bande située autour de 1090 cm^{-1} a la même allure quelque soit le catalyseur employé, mais que son intensité se trouve diminuée de moitié lorsque l'on passe du milieu HNO_3 au milieu HCl . Ces observations confirment l'hypothèse selon laquelle le milieu catalysé par l'acide nitrique aurait tendance à favoriser la formation de réseaux silicatés encore riches en groupements éthoxy.

IV) Conclusion

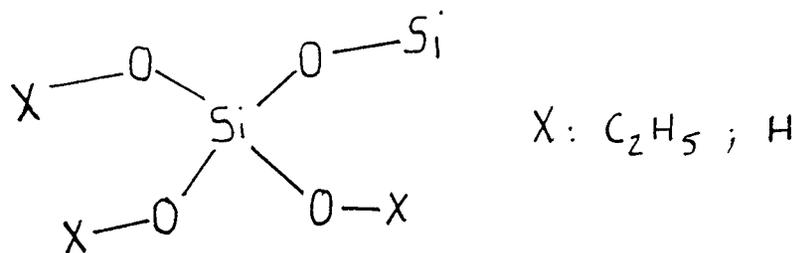
L'étude des spectres des phases gels nous a permis de mettre en évidence que:

- pour des valeurs de rapport molaire $R=H_2O/TEOS$ proches des conditions stoechiométriques ($1.75 \leq R \leq 2$), les réactions d'hydrolyse et de condensation évoluent différemment en fonction de la nature du catalyseur acide employé (HCl ou HNO_3).

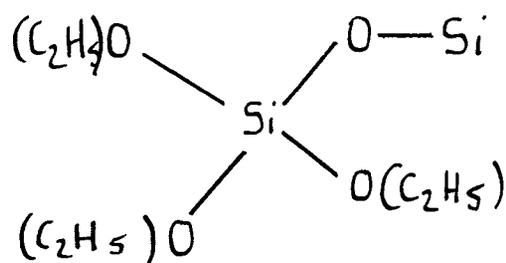
- pour $R=1.75$, l'apparition des bandes caractéristiques des silanols autour de 3415 et 3450 cm^{-1} respectivement en milieu HCl et HNO_3 , montre bien une tendance vers la formation de $-Si-OH$ de plus en plus libres. Il en résulte une intensification de la bande autour de 490 cm^{-1} .

- la forte intensité de la bande autour de 1088 cm^{-1} caractéristique des éthyloxy du réseau silicaté ($-Si-OC_2H_5$) et observée sur les spectres des gels réalisés en milieu HNO_3 , est indicative d'un processus d'hydrolyse moins avancé qu'en milieu HCl.

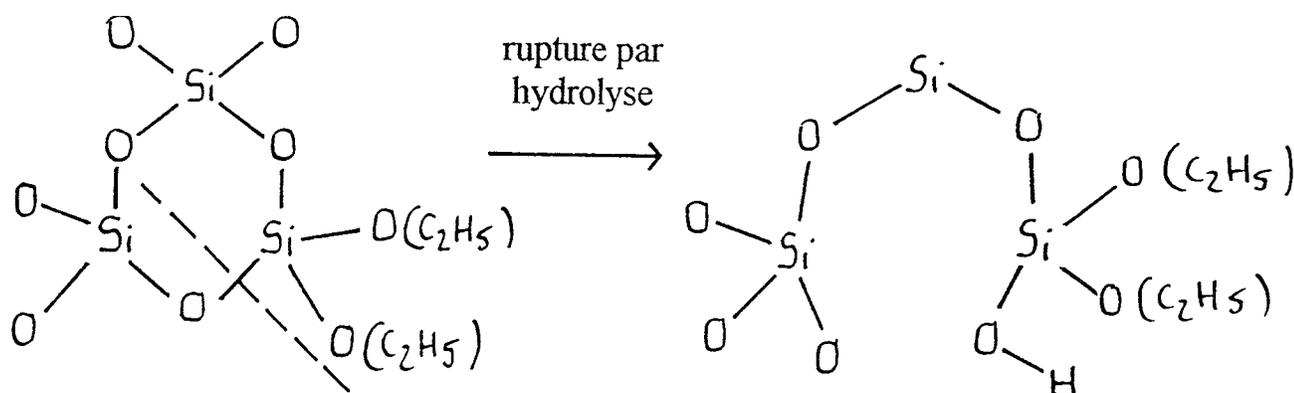
- l'existence de groupements $-OH$ libres, et l'intensification de la bande à 490 cm^{-1} , à l'inverse de la bande à 800 cm^{-1} , suggèrent une condensation beaucoup plus avancée en milieu HNO_3 . Cette bande autour de 490 cm^{-1} caractérise les espèces tétraédriques SiO_4 avec un nombre croissant d'oxygènes non pontants; ces derniers étant liés soit à des éthyloxy, soit à des hydrogènes.



En milieu HNO_3 , ces unités tétraédriques sont riches en éthyloxy:



Ces espèces sont générées par rupture de liaisons Si—O suite à l'hydrolyse d'espèces cycliques, caractérisées par la bande autour de 583 cm^{-1} , observées sur le spectre R=0.75 en catalyse HCl.



Ainsi, du point de vue cinétique, le milieu réactionnel en présence d'acide nitrique favorise davantage les réactions de condensation aux dépens des réactions d'hydrolyse, alors qu'en milieu acide chlorhydrique le phénomène inverse est observé.

En conclusion, l'étude des phases liquides nous a donc permis de mettre en évidence les bandes caractéristiques des différentes espèces oligomériques présentes dans les différentes phases obtenues, alors que celle des phases gels nous a plutôt permis de caractériser les processus réactionnels qui sont davantage favorisés selon la nature du catalyseur employé (HCl ou HNO₃).

L'ensemble de ces études devrait enfin permettre une meilleure interprétation des propriétés physico-mécaniques des revêtements élaborés à partir de certaines phases liquides ou préhydrolysats de composition en espèces oligomériques connue.

Références bibliographiques

- [1] R. H. Stolen, J. T. Krause and D. R. Kurkjian, *Disc. Faraday Soc.*, **50** (1970) 103

- [2] F. L. Galeener, *J. Non-Cryst. Solids*, **49** (1982) 53-62

- [3] A.G Revesz, G. E. Walrafen, *ibid*, **54** (1983) 323-333

- [4] B. E. Yoldas, *J. Non Crystalline Solids*, **51** (1982) 105

- [5] A. Bertoluzza, C. Fagnano, M. A. Morelli, V. Gottardi et M. Guglielmi, *J. Non-Cryst. Solids*, **48** (1982) 117-128

- [6] V. Gottardi, M. Guglielmi, A. Bertoluzza, C. Fagnano et M. A. Morelli, *ibid*, **63** (1984) 71-80

- [7] A. Bertoluzza, C. Fagnano, M. A. Morelli, V. Gottardi et M. Guglielmi, G. Scarinci et N. Maliavski, *J. Raman Spectrosc.*, Vol. **19** (1988) 297-300

- [8] B. Humbert, A. Burneau, J. P. Gallas et J. C. Lavalley, *J. Non-Cryst. Solids*, **143** (1992) 75-83

CHAPITRE IV

ELABORATION DES REVETEMENTS A PARTIR DES
PREHYDROLYSATS ISSUS DE L'HYDROLYSE ET
DE LA CONDENSATION DU TETRAETHOXYSILANE
EN CATALYSE ACIDE (HCL OU HNO₃)

CARACTERISATION STRUCTURALE

I) Conditions d'obtention

I 1) Mode opératoire :

- Chaque préhydrolysats est déposé sur acier préalablement dégraissé puis traité dans le bain de phosphatation amorphe (cf chapitre VI, § I1); l'application se faisant à température ambiante à l'aide d'une réglette.

- La polymérisation du film est aussitôt réalisée grâce à un traitement thermique ($\sim 100^{\circ}\text{C}$) par rayonnement infrarouge (3 étapes de 10 secondes).

- Chaque revêtement est ensuite exposé en milieu ambiant (50% HR) pendant 16 mois.

I 2) Influence de la nature du préhydrolysats :

- En présence de HCl, et pour les valeurs de rapports molaires R comprises entre 0.5 et 1.25, l'obtention d'un film n'a pu être possible à cause de l'évaporation immédiate des préhydrolysats au cours du séchage.

En revanche, les préhydrolysats A₇ et A₈ obtenus pour les valeurs de R=1.5 et 1.75 permettent la réalisation d'un film quoique les conditions habituelles de séchage (3 × 10 sec) soient nettement insuffisantes. En effet, même après une exposition prolongée au four infrarouge (3 × 30 sec), le film réalisé n'est toujours pas mis "hors poussière" et reste très poisseux. L'étape de séchage ne s'achève qu'après exposition du film à l'humidité ambiante pendant trois jours.

- En présence de HNO₃, le préhydrolysats C₆ obtenu pour R=1.25 permet d'élaborer un film qui reste long à sécher (3 × 30 sec) et dont l'épaisseur est extrêmement mince. La présence du film est mise en évidence après vieillissement en milieu ambiant où l'attaque du substrat acier est moins probante sur la face revêtue par rapport à celle simplement phosphatée.

Quant au préhydrolysat C₈ obtenu dans les mêmes conditions de catalyse pour R=1.75, il permet de réaliser un film avec des temps de séchage relativement courts (4 × 10 sec).

Ces premières observations soulignent l'influence directe du rapport molaire R et du catalyseur acide employé sur les conditions d'obtention de revêtements jugés acceptables; c'est à dire des revêtements ayant une épaisseur suffisante telle qu'une caractérisation à la fois macroscopique et microscopique soit envisageable.

L'étude précédemment menée (cf chapitre II) sur les phases liquides a montré qu'à chaque préhydrolysat correspond une composition en espèces oligomériques bien définie; cette dernière dépendant spécifiquement de la nature du catalyseur employé et de la valeur du rapport molaire R. Nous avons répertorié dans les tableaux 12 et 13 suivants la composition de chacun des préhydrolysats et les conditions d'obtention des revêtements correspondants.

I 3) Discussion :

Lorsque le rapport molaire R varie de 0.5 à 1.75 dans les systèmes TEOS-H₂O catalysés par HCl, il en résulte une augmentation progressive de la longueur de chaîne des oligomères formés par hydrolyse et condensation (cf tableaux 12 et 13), et donc parallèlement une modification des propriétés physiques de ces préhydrolysats; en particulier la viscosité. En effet, d'après les données bibliographiques [1], la viscosité η des liquides polymères est proportionnelle à la masse moléculaire moyenne M du polymère selon

$$(1) \quad \eta = k \cdot M^{\alpha};$$

le paramètre k étant fonction de la nature du polymère, du solvant employé et de la température; α ne dépendant que de la structure du polymère, il est compris entre 0.5 et 1 pour des polymères linéaires.

PREHYDROLYSAT			
$A_X - C_X$	R	CARACTERISATION RAMAN – RMN 29Si	ELABORATION DES REVETEMENTS – REMARQUES
A_1	0.5	- TEOS partiellement hydrolysé ou non - traces d'espèces dimériques	impossible évaporation du préhydrolysat
A_4	0.75	- TEOS partiellement hydrolysé ou non - espèces dimériques	
A_5	1	- TEOS partiellement hydrolysé ou non - espèces dimériques - traces d'espèces trimériques	
A_6	1.25	- espèces dimériques - espèces trimériques	
C_6	1.25	- espèces dimériques	très difficile film extrêmement long à sécher

Tableau 12: Elaboration des films à partir des préhydrolysats obtenus pour $0.5 \leq R \leq 1.25$ en catalyse HCl (solutions A_1 , A_4 , A_5 et A_6) et HNO_3 (C_6).

PREHYDROLYSAT			
$A_X - C_X$	R	CARACTERISATION RAMAN – RMN 29Si	ELABORATION DES REVETEMENTS – REMARQUES
A_7	1.5	- traces d'espèces dimériques - espèces trimériques traces d'espèces tétramères	difficile dans les conditions habituelles de séchage
A_8	1.75	- espèces à 3 oxygènes non pontants - tétramères linéaires	film polymérisé à température ambiante pendant 3 jours
C_8	1.75	- difficile due à l'éthanol	facile au four infrarouge (4×10 sec)

Tableau 13: Elaboration des films à partir des préhydrolysats obtenus pour $1.5 \leq R \leq 1.75$ en catalyse HCl (solutions A_7 et A_8) et HNO_3 (C_8).

Ainsi, en milieu HCl les viscosités atteintes dans les préhydrolysats correspondant aux valeurs de R variant de 0.5 à 1.25 et ne contenant au plus que des espèces dimères et des traces de trimères, seraient inférieures à celles des préhydrolysats A₇ et A₈ constitués d'oligomères d'ordre supérieur (trimère et tétramère).

Au regard des résultats relatifs aux conditions d'obtention de revêtements acceptables, les viscosités des préhydrolysats A₇ et A₈ semblent au moins suffisantes pour la réalisation d'un film bien que les conditions d'obtention soient extrêmement difficiles (cf tableau 13).

En catalyse HNO₃, le préhydrolysat C₆ de rapport molaire R=1.25 est censé avoir une valeur de viscosité comparable à celle de la solution A₆ (HCl), car cette solution ne contient qu'essentiellement des espèces dimères. Cependant, contrairement à la solution A₆, elle favorise la réalisation d'un revêtement bien que ce dernier soit long à mettre "hors poussière" et extrêmement mince.

Ces conditions apparemment différentes d'obtention de revêtements pour cette même valeur de rapport molaire R=1.25 résideraient dans la nature du catalyseur acide employé.

En effet, la comparaison des spectres Raman des phases liquides A₆ (HCl) et C₆ (HNO₃) pour cette même valeur de R (cf figure 7 p: 27) a révélé la présence en concentration importante d'unités -Si-O-C₂H₅ dans la phase C₆ qui est riche en espèces dimériques. L'existence de ces unités -Si-O-C₂H₅ favorisent manifestement un type de polymérisation appropriée pour l'élaboration d'une structure "film".

Quoique l'observation de ces espèces soit rendue plus difficile sur le spectre de la formulation C₈ (cf figure 8 p: 27) obtenue pour R=1.75 due à l'éthanol fortement généré, leur concentration semble plus importante en présence de HNO₃ par rapport à celle des groupements silanols. Cela contribue naturellement à l'amélioration des conditions d'obtention d'un revêtement acceptable. De plus, l'augmentation de la viscosité résultant de la valeur élevée de R contribue davantage à l'élaboration relativement aisée d'un revêtement d'épaisseur convenable.

L'ensemble de ces observations montre que l'emploi de l'acide nitrique comme catalyseur des systèmes TEOS-H₂O permet non seulement l'obtention de préhydrolysats appropriés pour l'élaboration de structures "films", mais également une cinétique très rapide de

polymérisation. L'amélioration considérable des conditions d'obtention d'un film avec le préhydrolysat A₈ après apport d'un mélange ETOH-HNO₃ concentré (97% - 3% massique) corrobore ces hypothèses. En effet, le film correspondant à ce nouveau préhydrolysat est réalisé après seulement 3 × 20 sec au four infrarouge.

Le rôle de HNO₃ dans l'élaboration de revêtements acceptables ayant été mis en évidence par nos précédents essais, l'idée de tester l'influence d'une concentration plus élevée en HNO₃ nous est alors apparue nécessaire. Ainsi, une nouvelle formulation C_{8'} a été élaborée pour R=1.75; la phase aqueuse ayant une concentration en HNO₃ de 0.3 M. Le préhydrolysat issu de cette formulation après 24 heures de reflux permet la réalisation d'un revêtement acceptable dans les mêmes conditions d'obtention que pour le préhydrolysat C₈. Les éventuelles influences de l'augmentation de la concentration en HNO₃ résident donc très certainement dans les structures polymériques formées au sein des films à base des préhydrolysats C₈ ([HNO₃] = 0.03 M) et C_{8'} (0.3 M). Cela devra être mis en évidence lors de la caractérisation des structures polymériques des revêtements.

II) Caractérisation structurale des revêtements*

II 1) Examens macroscopiques et microscopiques avant et après vieillissement naturel (16 mois en atmosphère ambiante 50 % HR) :

Pour les mêmes conditions d'application des films sur acier phosphaté amorphe, l'ensemble des résultats du tableau 14 confirme l'hypothèse selon laquelle les propriétés physicomécaniques et chimiques du revêtement final élaboré sur le substrat métallique sont dépendantes de la formulation initiale du préhydrolysat.

En effet, le préhydrolysat C₈ élaboré en catalyse HNO₃ pour un rapport molaire

* Dans ce qui va suivre, on désignera ces différents revêtements ou films par le nom des préhydrolysats dont ils sont issus, ex: film à base du préhydrolysat C₈ = film C₈.

PREHYDROLYSAT		CATALYSEUR		ETAT INITIAL DU REVETEMENT			EVOLUTION DU REVETEMENT APRES VIEILLISSEMENT (16 MOIS)	
A _x / C _x	R	nature	concentration en mol/l	examen macroscopique	examen microscopique	épaisseur *	Examen macroscopique	Examen microscopique
A ₈	1.75	HCl	0.03	-film poisseux	-surépaisseurs	< 5 μm	-film fortement altéré: -perte totale d'adhérence (poudrage par simple pression du doigt sur le substrat).	-impossible
C ₈	1.75	HNO ₃	0.03	-film adhérent -brillant -encore tendre	-non écaillé	~ 5 μm	-film reste adhérent -brillant -lisse au toucher -difficile à rayer: le substrat n'est pas mis à nu	-film non écaillé -surépaisseur par endroits
A ₈ modifiée+ (HNO ₃ - EtOH)	1.75	HCl + HNO ₃		-film peu brillant -lisse au toucher	-très mine -non écaillé	< 5 μm	-film reste adhérent -peu brillant -lisse au toucher -difficile à rayer	-film fortement écaillé: -petites écailles jointives et adhérentes
C ₈	1.75	HNO ₃	0.3	-film adhérent -brillant -encore tendre	-non écaillé	~ 5 μm	-film très adhérent -très brillant -très lisse au toucher -très difficile à rayer (légère marque sur le film due au test).	-film non écaillé
liant polysilicate d'éthyle		HCl		-film adhérent -très brillant -lisse au toucher -encore tendre	-non écaillé	20 μm	-film fortement altéré: -perte de sa brillance -rugueux au toucher -substrat acier attaqué -poudrage immédiat au cours du test de la rayure	-film très écaillé: -petites écailles très espacées
polysilicate d'éthyle / Zinc (20% Zn en masse dans la peinture)		HCl		-film adhérent -encore tendre	-non écaillé	25 μm	-film reste adhérent -difficile à rayer, peu de poudrage	-film très écaillé: -écailles plus grandes que précédemment et très espacées

Tableau 14: Comportement en milieu ambiant (16 mois) de films issus de différents préhydrolysats. Examens macroscopiques et microscopiques avant et après vieillissement. * épaisseur déterminée au permascope.

$R = \text{H}_2\text{O}/\text{TEOS} = 1.75$ permet l'obtention d'un film qui initialement est adhérent, brillant, tendre et non écaillé. Après 16 mois de vieillissement naturel, ce film conserve parfaitement son caractère filmogène et protecteur du substrat métallique. Cependant, le préhydrolysat A_8 obtenu en catalyse HCl pour la même valeur de R ne permet guère l'obtention d'un film protecteur. Le film A_8 est initialement très collant et hétérogène dû à la formation de cratères au moment de son application. Après vieillissement, ce film s'altère fortement, avec perte totale d'adhérence et de cohésion. Enfin, son épaisseur extrêmement mince (épaisseur $e < 5 \mu\text{m}$) ne permet pas d'envisager une analyse aisée en spectrométrie Raman.

En vue d'une meilleure compréhension des évolutions très contrastées des deux films A_8 et C_8 , nous nous sommes intéressés à la composition des préhydrolysats initiaux.

D'après l'étude menée sur les phases liquides (chapitre II) le préhydrolysat A_8 contient en majorité des espèces tétramères linéaires dont la bande Raman caractéristique se situe autour de 535 cm^{-1} . Quant au préhydrolysat C_8 , en dépit de l'analyse spectrale rendue difficile par la présence de l'éthanol généré, l'hypothèse de la présence d'espèces oligomères d'ordre inférieur semble la plus probable compte tenu des conditions d'hydrolyse moins favorables en milieu HNO_3 comme cela a été mis en évidence par l'étude des phases liquides et gels associées. Plus précisément, l'étude Raman des phases gels A_8 et C_8 a révélé l'existence d'espèces tétraédriques SiO_4 comportant des oxygènes non pontants (bande à 490 cm^{-1}) préférentiellement liés à des $-\text{H}$ et à des $-\text{Et}$. Ces espèces tétraédriques sont riches en groupements éthoxy dans le gel C_8 alors qu'une tendance vers un équilibre entre le nombre de groupements éthoxy et hydroxyles est plutôt observé sur le spectre du gel A_8 .

Compte tenu de la position des bandes Raman caractéristiques des groupements hydroxyles, ceux formés en milieu HNO_3 semblent moins liés (3446 cm^{-1}) qu'en milieu HCl (3415 cm^{-1}).

Ces quelques observations nous amènent à supposer que la formation d'oligomères d'ordre élevé dans le préhydrolysat initial, ne semble pas être une condition requise et suffisante pour l'élaboration d'une structure filmogène adéquate.

II 2) Discussion :

En vue de confirmer l'hypothèse selon laquelle un degré d'oligomérisation important dans le préhydrolysat initial n'est pas indispensable pour obtenir une meilleure qualité de film, nous nous sommes intéressés au film issu du préhydrolysat commercial, obtenu à partir du polysilicate d'éthyle.

En effet, le préhydrolysat utilisé industriellement est un mélange de polysilicate d'éthyle (oligomère linéaire à 4 - 5 atomes de silicium), d'eau acidifiée par HCl (1 % en masse) et de solvants organiques (éthanol absolu et méthoxy-1 propanol-2). Nous le désignerons préhydrolysat PSEt.

Le spectre Raman de ce préhydrolysat est porté sur la figure 20 en comparaison avec celui du méthoxy-1 propanol-2 pur.

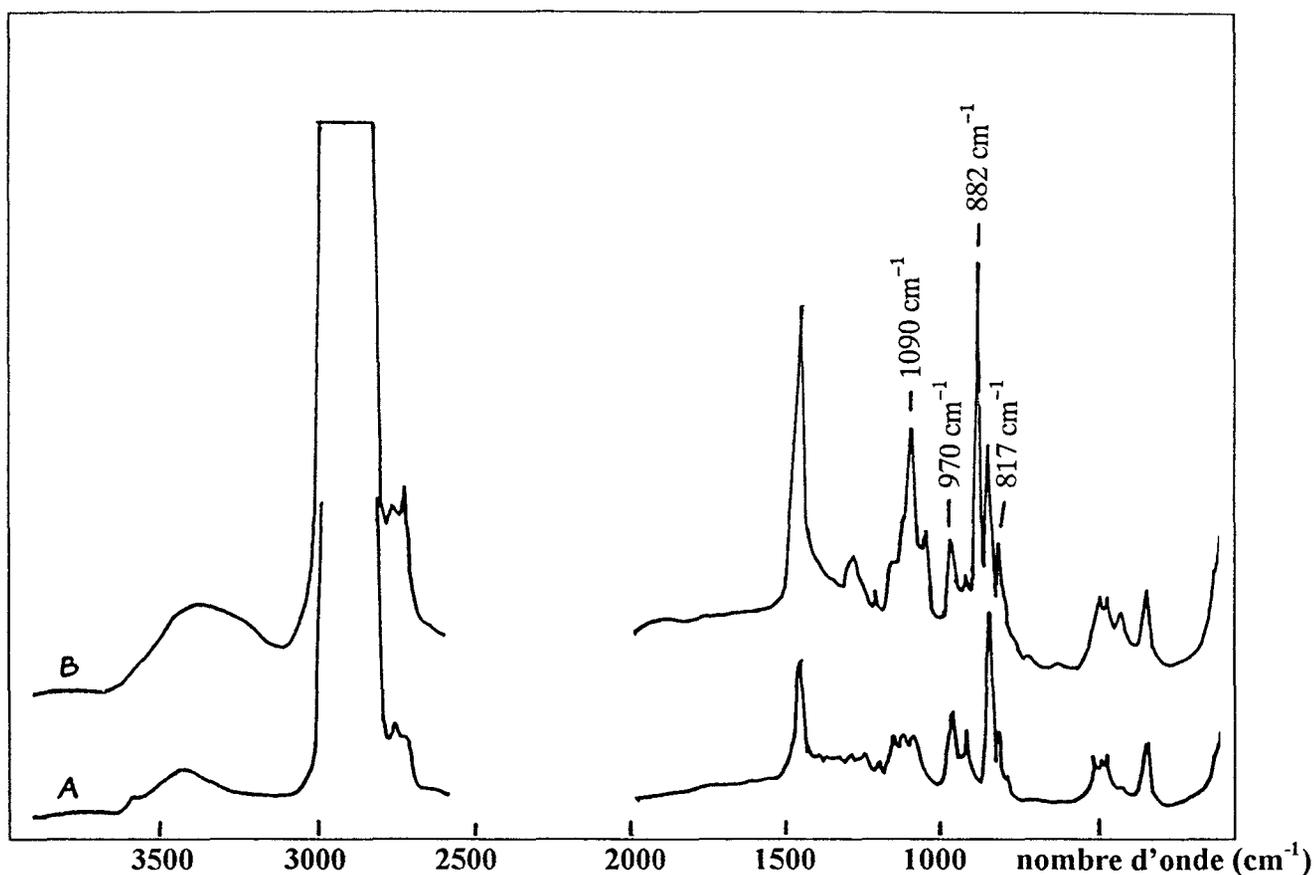


Figure 20: Spectres Raman expansés du solvant méthoxy-1, propanol -2 (spectre A) et du préhydrolysat commercial PSEt (spectre B), liant à base de polysilicate d'éthyle.

A) Analyse spectrale du préhydrolysat commercial (PSEt) :

Outre les bandes autour de 882 et 435 cm^{-1} propres au vibreur C–C–O dans l'éthanol pur, les autres bandes correspondent à la fois aux modes de vibration de la chaîne polysilicatée et des groupements organiques des solvants éthanol et méthoxy-1 propanol-2.

S'appuyant sur l'analyse des spectres de vibration des polymères organosiliciés (liquides purs), seules les bandes apparaissant autour de 1092 et 817 cm^{-1} pourraient être indicatives de la présence d'une chaîne polysilicatée dans le préhydrolysat initial. La bande autour de 817 cm^{-1} apparaissant à la fois sur les spectres du préhydrolysat et du méthoxypropanol pur, conserve quasiment la même allure; aucune information supplémentaire ne peut donc être tirée du profil de cette bande. En revanche, sur le spectre du méthoxypropanol (cf figure 20-a), il apparaît un triplet de faible intensité centré autour de 1090 cm^{-1} . Ce triplet caractéristique des vibrations alkoxy est apparemment présent sur le spectre du préhydrolysat mais est noyé dans une enveloppe centrée sur la raie située autour de 1092 cm^{-1} . Cette dernière étant devenue très intense par rapport aux deux bandes extrêmes qui sont ainsi réduites à des épaulements de très faible intensité. Le gain en intensité de cette bande est naturellement imputable à l'apport important de groupements alkoxy par le mélange solvant éthanol-méthoxypropanol, mais aussi des unités –SiOEt de la chaîne linéaire polysilicatée en concentration initialement élevée.

De même, aucune interprétation définitive ne peut être envisagée pour les bandes associées aux groupements hydroxyles –OH car ceux-ci sont présents dans les solvants et peuvent apparaître au cours de l'hydrolyse (Si–OH). Ces derniers devraient être mis en évidence par une bande autour de 970 cm^{-1} . Une telle bande est effectivement observée sur le spectre du préhydrolysat (968 cm^{-1}) mais son allure est très comparable à celle observée sur le spectre du méthoxypropanol pur. Il est donc difficile de l'attribuer à la formation de groupements –Si–OH. On peut cependant remarquer qu'aux hautes fréquences la présence de ces unités Si–OH liées par liaisons hydrogènes contribuent au renforcement de l'intensité de la large bande apparaissant autour de 3500 cm^{-1} et qui est attribuable aux vibrations d'élongations des liaisons O–H dans les solvants.

En définitive, quoique le spectre Raman du préhydrolysat commercial soit assez complexe en raison de la présence des solvants, il laisse supposer la présence en concentration importante de groupements -Si-OEt non encore hydrolysés, mais également des groupements -Si-OH faiblement liés par liaisons hydrogènes ($\sim 3500 \text{ cm}^{-1}$).

L'application du préhydrolysat commercial sur substrat acier phosphaté a permis l'obtention d'un film d'épaisseur relativement importante ($\sim 20 \mu\text{m}$). Les examens macroscopiques et microscopiques montrent qu'après l'étape de séchage au four infrarouge, ce film non seulement ne poisse plus, mais présente une certaine élasticité; l'adhérence est alors bonne parce que le film suit sans décollement les déformations du substrat acier. Cependant, une dégradation ultérieure est observée lors du passage en milieu ambiant avec apparition de petites écailles très espacées, parallèlement à l'attaque du substrat. Tout se passe comme si le film présentait dès son élaboration un optimum de qualités mécaniques, celles-ci disparaissant lorsque l'hydrolyse se poursuit dans l'épaisseur du film.

Le spectre Raman enregistré au sein du film PSEt est reporté sur la figure 21.

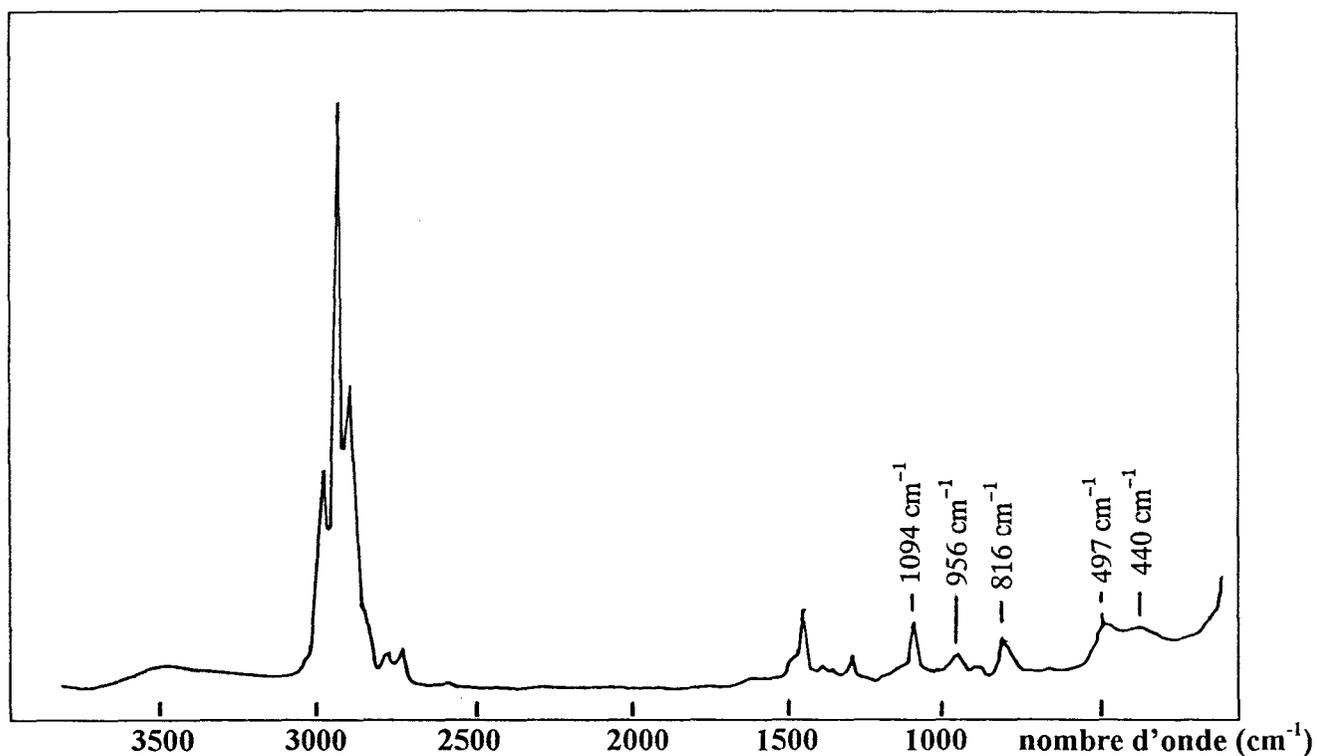


Figure 21: Spectre Raman du film PSEt élaboré à partir du préhydrolysat commercial (PSEt)

B) Analyse spectrale du film PSEt :

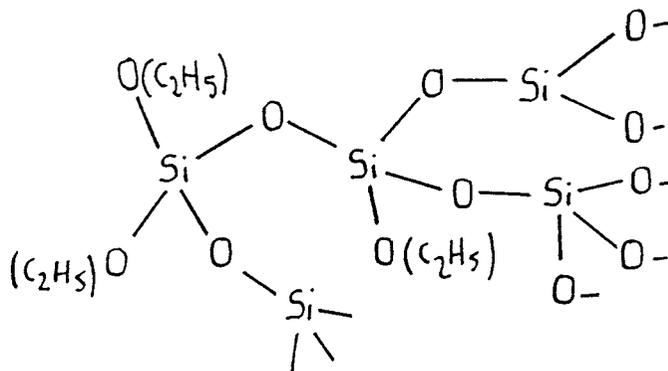
Ce spectre met clairement en évidence toutes les espèces caractéristiques apparaissant au cours d'un processus d'hydrolyse et de polycondensation encore incomplet; lesquelles espèces étaient précédemment masquées par la présence de solvant dans la phase liquide. Ainsi, on n'observe plus qu'une seule bande très intense autour de 1094 cm^{-1} ; les deux épaulements observés sur le spectre du préhydrolysate ayant totalement disparu. De même, les bandes situées à 956 cm^{-1} et 816 cm^{-1} précédemment inexploitable en raison des solvants ont également augmenté en intensité.

Ces trois bandes (956 , 816 et 1094 cm^{-1}) présentent désormais des allures comparables à celles observées dans les différentes phases gels obtenues par hydrolyse du TEOS. Dans ces dernières, leur existence avait été associée à la présence en concentration importante respectivement d'unités $-\text{SiOH}$ et $-\text{SiO}$ nécessairement couplées avec des éthyles $-\text{Et}$. Une telle interprétation peut également être envisagée dans le film obtenu à partir du préhydrolysate commercial. En particulier, la large bande relativement intense observée autour de 3500 cm^{-1} sur le spectre de ce film semble en faveur de l'existence en concentration importante de groupement hydroxyles $-\text{OH}$ faiblement liés.

L'étude des gels à base du TEOS permet également d'attribuer la bande observée autour de 497 cm^{-1} aux vibrations de tétraèdres SiO_4 présentant des oxygènes non pontants. La forte intensité des bandes autour de 816 et 1094 cm^{-1} sur le spectre du film suggère que les atomes de silicium sont préférentiellement liés aux groupements $-\text{OEt}$ comme cela avait déjà été mis en évidence lors de l'étude des spectres Raman de quelques monomères et polymères organosiliciés (cf chapitre III, § II1).

La dissymétrie vers les basses fréquences de la bande autour de 497 cm^{-1} implique l'existence d'une bande de très faible intensité autour de 400 cm^{-1} qui est significative d'un processus de polycondensation – densification encore peu avancé.

En effet, les espèces polymérisées présentes au sein du film à base du polysilicate d'éthyle pourraient être représentées par des unités du type:



Ces unités engendrent, au sein du film, des espèces polymériques plutôt linéaires comportant beaucoup de groupements éthoxy.

L'établissement d'une telle polymérisation est nécessairement la conséquence de réactions d'hydrolyse et de polycondensation très incomplètes. Le degré d'oligomérisation élevé du préhydrolysat commercial (chaîne silicatée à 4 – 5 atomes de silicium) est en partie à l'origine de ces réactions incomplètes puisqu'il donne un apport important en groupements éthoxy dans le film liquide; ces derniers en concentration élevée ne peuvent être hydrolysés totalement lors de l'élaboration du revêtement malgré l'apport de 5 % d'eau dans ce préhydrolysat.

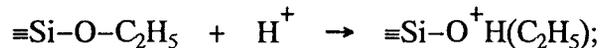
Ces conditions favorisent une polymérisation linéaire qui conduit en outre à la réalisation d'une structure présentant initialement un caractère filmogène et plastique acceptable.

C) Hypothèses sur la nature de la structure polymérique du film A₈ :

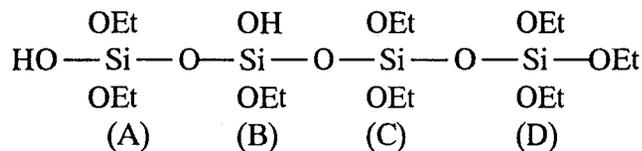
Etant donné le degré d'oligomérisation atteint dans le préhydrolysat A₈ (tétramère linéaire), et donc comparable au préhydrolysat commercial, ce dernier devrait conduire à l'élaboration d'une structure linéaire semblable à celle obtenue avec le préhydrolysat commercial. Cependant, la difficulté de réaliser un film acceptable dans les conditions habituelles de séchage (film encore poisseux) suggère que l'on obtient une structure polymérique différente (pouvant être également linéaire mais différemment constituée). Ceci confirme par ailleurs qu'un degré d'oligomérisation élevé dans le préhydrolysat ne semble pas être une condition suffisante pour élaborer un revêtement présentant des qualités filmogènes adéquates.

Comme cela fut déjà mis en évidence lors de la caractérisation des phases liquides, la catalyse par HCl favorise l'hydrolyse aux dépens de la condensation. Ainsi, en accord avec les résultats obtenus par spectrométrie Raman, le préhydrolysat A₈, bien que constitué de tétramères linéaires, est moins riche en unités -Si-OC₂H₅, mais plus riche en groupements silanols -Si-OH, en raison de l'hydrolyse plus poussée. Nous pensons que cet enrichissement en groupements silanols dans le préhydrolysat A₈ est à l'origine du caractère encore poisseux que présente le film après 3 × 10 secondes au four infrarouge.

En effet, une concentration élevée en silanols dans le préhydrolysat A₈ a pour conséquence de ralentir la cinétique de polycondensation. D'après les mécanismes réactionnels mis en jeu au cours de l'hydrolyse et de la condensation en milieu acide [2], le catalyseur acide sert à protoner les groupements éthoxy chargés négativement selon:



cette protonation permet d'améliorer la cinétique des réactions en rendant le groupement alcool plus partant ("leaving group"). Néanmoins, la facilité avec laquelle les groupements éthoxy se protonent peut influencer le type de condensation. Si nous considérons l'exemple d'un tétramère partiellement hydrolysé tel que:



la facilité de protonation au niveau des sites A, B, C et D étant fonction de l'environnement du silicium porteur du groupement éthoxy, elle peut être classée de la façon suivante D >> A > C >> B. Dans cet exemple, la condensation a donc lieu préférentiellement en bout de chaîne.

Dans le préhydrolysat A₈, on peut s'attendre à la présence d'espèces tétramères plus hydrolysées que celle schématisée ci-dessus étant donnée la concentration élevée en groupements silanols. De telles espèces rendent encore plus difficile la protonation des groupements éthoxy et donc une catalyse acide moins efficace. Dans ces conditions, la cinétique devient lente (ce qui explique le caractère encore poisseux du film), et la polymérisation est préférentiellement orientée de façon linéaire.

En comparaison avec le préhydrolysat commercial, la structure polymérique élaborée au sein du "film" issu de la solution A₈ présente plutôt un rapport éthoxy / hydroxyle bien inférieur. Une structure polymérique linéaire est appuyée par l'analyse de la phase gel A₈ qui met en évidence une tendance vers un rapport éthoxy / hydroxyle proche de l'unité.

Finalement, l'application d'un préhydrolysat riche en espèces oligomériques d'ordre élevé, qui permette l'élaboration rapide d'un revêtement d'épaisseur appréciable, n'est possible que si ces oligomères sont riches en groupements éthoxy. De telles conditions initiales impliquent l'élaboration de structures polymériques type linéaire, encore riches en groupements éthoxy résiduels. Cette structure confère au film des propriétés mécaniques acceptables. Cependant, comme cela a été mis en évidence avec le film PSEt, ces propriétés ne sont hélas pas permanentes, tant le film s'altère et devient inutilisable après son exposition en milieu ambiant (50 % HR).

Ces observations ont été appuyées par l'élaboration d'un nouveau préhydrolysat pour lequel ce type de polymérisation linéaire est favorisée. Ce nouveau préhydrolysat est issu de l'hydrolyse et de la condensation partielles d'un mélange TEOS (tétraéthoxysilane) et de TMEODSi (tétraméthyl-diéthoxydisiloxane) en milieu éthanolique acide ($[\text{HNO}_3] = 0.3 \text{ M}$). Outre l'apport important en groupements -OEt, l'utilisation du TMEODSi dans le préhydrolysat, qui comporte des liaisons Si-C difficilement hydrolysables, favorise très certainement une polymérisation en chaîne linéaire. Le spectre Raman du film issu de ce préhydrolysat est représenté sur la figure 22 (page suivante).

Outre les bandes caractéristiques des modes d'élongation et déformation de Si-CH₃ respectivement situées autour de 700 et 192 cm⁻¹, il apparaît sur ce spectre les fortes bandes caractéristiques des groupements Si-OEt comme pour le film commercial PSEt. En revanche, le profil de la bande située à 489 cm⁻¹, indicative de la densification-polycondensation, est très comparable à celui de la bande apparaissant autour de cette même valeur sur les spectres des composés à chaînes silicatées linéaires. Son allure confirme que l'on favorise bien une polymérisation en chaîne linéaire plus importante avec ce type de préhydrolysat. Les observations macroscopiques du film correspondant, montrent que ce dernier est lors de son élaboration adhérent et non écaillé. Après vieillissement naturel, le film conserve son

adhérence, mais présente des fissures. Les qualités filmogènes initiales de ce film sont très probablement dues à la présence de groupements -OEt en concentration initialement importante comme dans le cas du film PSEt.

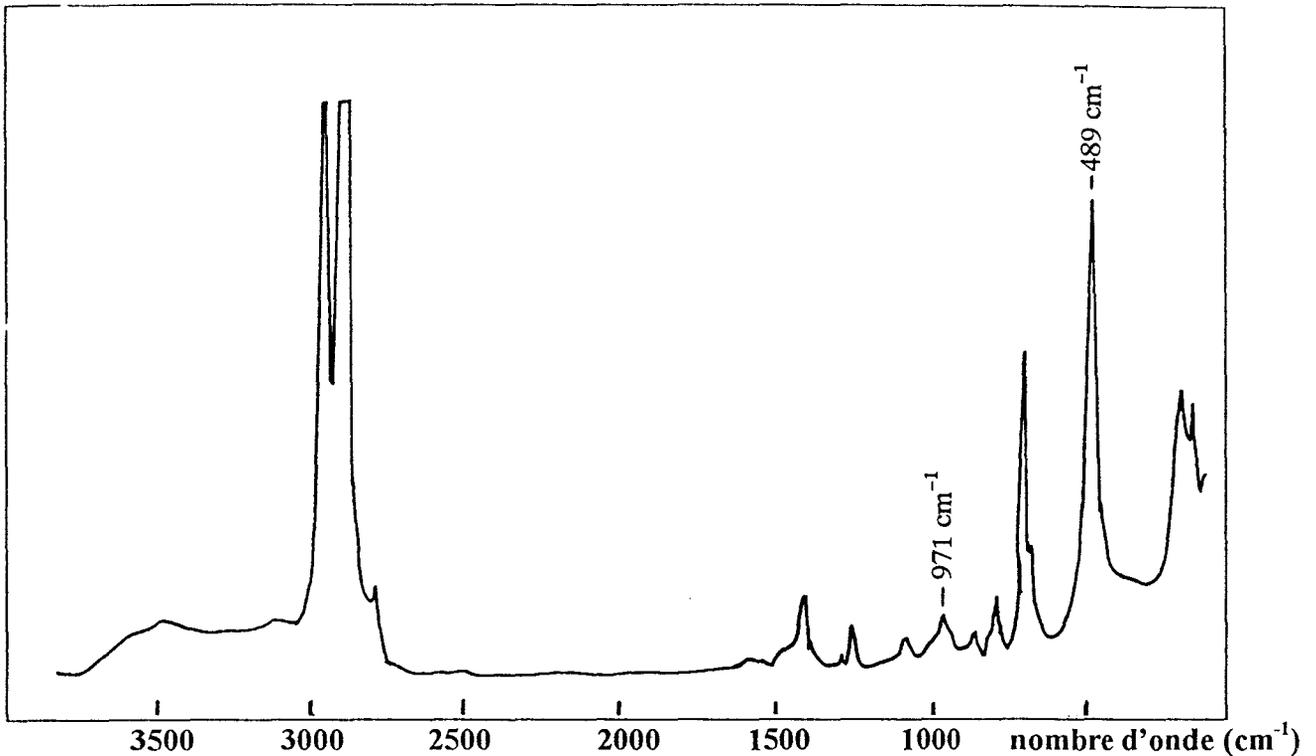


Figure 22: Caractérisation Raman d'une structure polymérique de type linéaire. Spectre Raman du film élaboré à partir du préhydrolysat issu de l'hydrolyse et de la condensation partielles d'un mélange TEOS (tétraéthoxysiloxane) et TMDEODSi (tétraméthyl-diéthoxydisiloxane) en milieu éthanolique acide ($[HNO_3] = 0.3 M$).

Ces résultats confirment qu'il est possible de réaliser des revêtements malgré une polymérisation en chaîne linéaire. Les fissurations qui apparaissent sur ce revêtement en atmosphère ambiante prouvent cependant que les qualités de ces films ne sont pas permanentes. Ces altérations sont-elles liées à cette concentration en groupements éthoxy ou alors à la polymérisation qui ne serait pas adaptée pour une exposition prolongée du film en milieu ambiant ?

L'analyse des mécanismes éventuellement responsables de la dégradation des différents revêtements ou structures silicatées devrait nous permettre d'expliquer ce comportement.

b) Exposition du film en milieu ambiant :

Après élaboration, le film laissé polymérisé à l'air ambiant (50 % HR) offre naturellement une surface d'échange importante avec H_2O atmosphérique non seulement à la périphérie mais également dans l'épaisseur. Il y a donc diffusion relativement rapide des molécules H_2O de la périphérie du film vers l'interface.

L'hydrolyse et la polycondensation des $-Si-OEt$ qui en résultent, créent en surface une charpente silicatée qui est finalement moins éthoxylée. Cependant, H_2O absorbée maintient les réactions d'hydrolyse et de condensation au sein du film.

Nous avons voulu décrire par la figure 24 cette différence de structure entre la périphérie et l'épaisseur du revêtement.

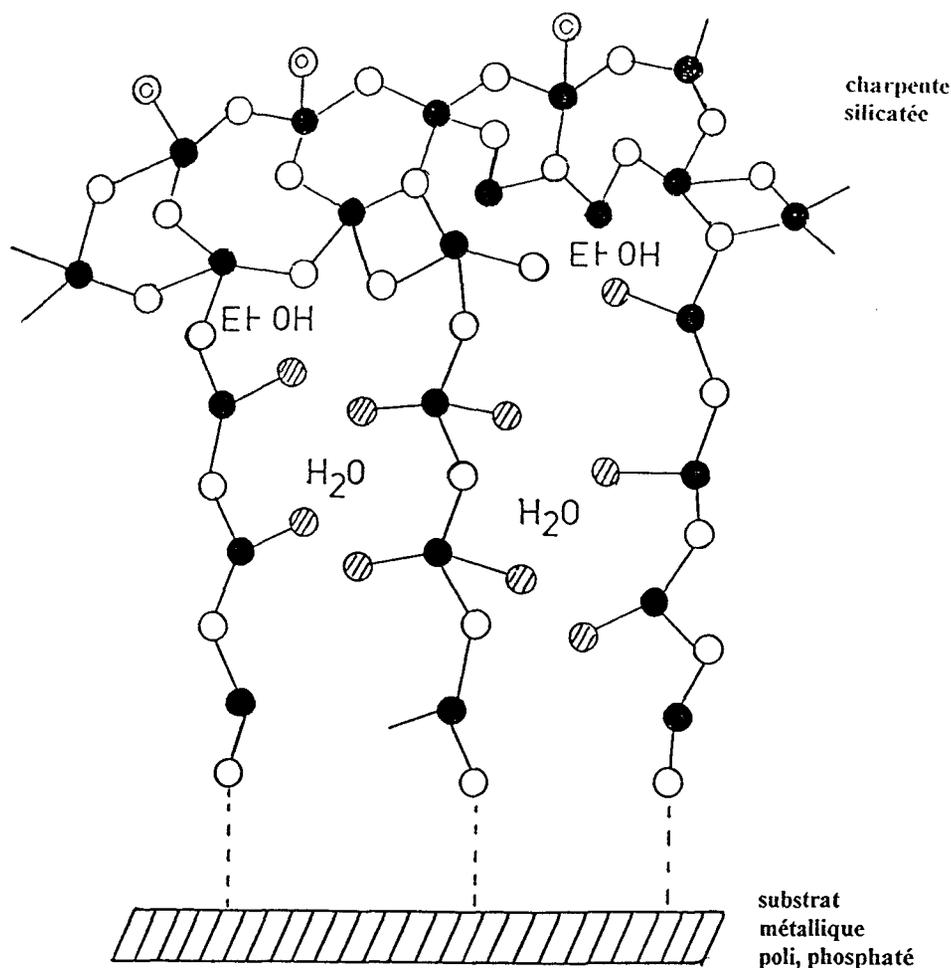


Figure 24: Coupe transversale de la structure issue du préhydrolysate commercial PSEt après quelques jours d'exposition en milieu ambiant, et caractérisée par le spectre Raman porté sur la figure 21. Mise en évidence d'une différence de structure entre la surface (charpente silicatée) et l'épaisseur du film. (●) Si; (○) O; (⊙) OH; (⊘) OC_2H_5

La formation de cette "charpente" silicatée est à l'origine de l'augmentation d'intensité mais surtout de l'élargissement de la bande localisée autour de 497 cm^{-1} . On voit apparaître également une bande de très faible intensité centrée sur 440 cm^{-1} qui, d'après la littérature, est caractéristique de l'établissement d'un réseau silicaté tridimensionnel (réseau très ramifié).

Quoique encore très différente d'une structure typiquement tridimensionnelle, cette "charpente" permet en outre d'expliquer les propriétés physicomécaniques initiales du film (film non écaillé). Cependant, étant donné qu'elle n'est que surfacique, il est probable que les propriétés du film ne soient pas permanentes.

Cependant, après 16 mois de vieillissement naturel, le film s'est fortement altéré; il a perdu de sa brillance et est devenu rugueux au toucher. De plus, le substrat acier est très attaqué et le film est constitué d'un assemblage de petites écailles espacées. L'ensemble de ces dégradations sont consignées dans le tableau 14 (p: 66). Certaines sont cependant mises en évidence sur la figure 25 qui représente la photographie en électrons secondaires de ce film après vieillissement en milieu ambiant.



Figure 25: Aspect du revêtement en surface.

G = 200 Barre = $100\ \mu\text{m}$

Ces dégradations semblent liées aux réactions d'hydrolyse et de condensation qui se poursuivent dans l'épaisseur du film, dues à la pénétration d'eau, alors qu'une charpente rigide s'établit suite à l'hydrolyse et à la condensation des premiers $-\text{Si}-\text{OEt}$ accessibles (c'est à dire en surface).

Cette charpente rigide, qui apparaît de façon privilégiée à la surface du film, emprisonne nécessairement des molécules de solvants résiduels, mais également générés au

sein du revêtement au cours de la poursuite des réactions d'hydrolyse et de condensation. Ce mélange liquide (EtOH-H₂O-solvants) se sépare progressivement de la charpente rigide silicatée qui elle, a plutôt tendance à se réticuler davantage: c'est le phénomène de synérèse. L'élimination de cette phase liquide devient de plus en plus difficile en raison de la densification du réseau silicaté à la périphérie, caractérisé d'ailleurs par l'apparition de la faible bande autour de 440 cm⁻¹. Il se développe alors des contraintes mécaniques internes importantes dans toute l'épaisseur du film, et plus particulièrement au voisinage de l'interface substrat-film.

Finalement, ces contraintes provoquent l'éclatement et le décollement du film, ainsi que l'évaporation des solvants.

L'hypothèse de l'établissement de ces contraintes responsables de l'altération de telles structures avait déjà été émise par A. Mayot *et al* [3] à l'issue de l'analyse des phénomènes liés à la transformation d'une solution de polysilicate d'éthyle en revêtement de silice amorphe sur support ferreux poli.

D'après leurs travaux, ces contraintes ne sont pas seules responsables de l'altération, en particulier de l'écaillage du revêtement. L'hydrolyse des -Si-OEt en -Si-OH suivie de leur condensation entraînent une forte contraction en volume. Il s'instaure en fin de densification une sorte de compétition entre des amas polymériques en vue de la poursuite de leur réticulation. Etant donné le caractère relativement isotrope de ces amas (quoique privilégiés à la périphérie du film), une telle compétition engendre la création d'entités réticulées séparées [3]. Ces hypothèses semblent en parfait accord avec les résultats obtenus après examens microscopique et macroscopique du film PSEt.

En conclusion, les causes de l'altération naturelle du film à base du préhydrolysat commercial peuvent se résumer ainsi:

- le préhydrolysat commercial étant initialement riche en groupements éthoxy, l'hydrolyse est nécessairement peu avancée avant l'application de ce dernier. En conséquence, la structure polymérique élaborée au sein du film réalisé à partir d'un tel préhydrolysat reste très riche en groupements éthoxy par rapport aux groupements hydroxyles. Ces sites d'attaque

privilegiés pour l'hydrolyse sont disposés sur des chaînons $-(Si-O-Si)-$ préférentiellement réticulés de façon linéaires et homogène dans toute l'épaisseur; ceci entraînant une certaine porosité du film. Un tel film ne présente aucune barrière à la diffusion de H_2O atmosphérique, et s'altère au cours de son vieillissement naturel selon le processus décrit ci-dessus.

Nous résumons à travers les schémas suivants (figure 26), les différentes étapes du processus de dégradation en milieu ambiant d'un film élaboré à partir du préhydrolysat commercial PSEt.

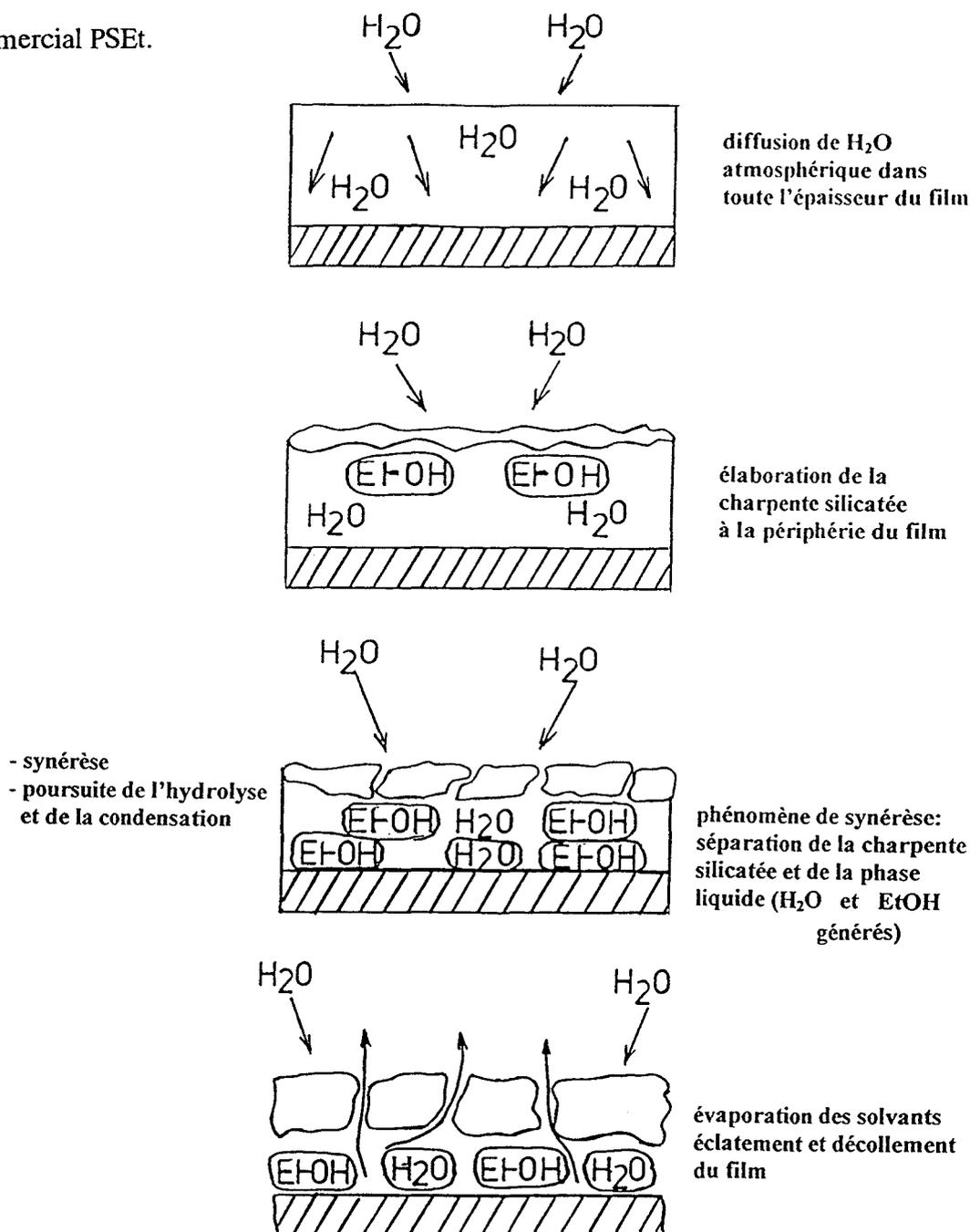


Figure 26: Mécanisme de dégradation du film PSEt (issu du préhydrolysat commercial) au cours de son exposition en milieu ambiant.

E) Hypothèse quant à l'utilisation d'un préhydrolysat de composition différente :

La substitution du préhydrolysat commercial par un préhydrolysat pour lequel l'hydrolyse serait initialement plus avancée, devrait conduire aux mêmes états d'altération du revêtement final, mais probablement selon des mécanismes différents.

Etant donnée la concentration importante en groupements silanols dans un tel préhydrolysat, le film élaboré à partir de ce dernier ne pourrait conduire qu'à une structure très partiellement densifiée et fortement hydroxylée [2]. Concrètement, ce revêtement serait difficilement mis hors poussière dans les conditions habituelles de séchage au four infrarouge (3×10 sec). De plus, ce revêtement exposé en milieu ambiant (50 % HR) laisserait pénétrer l'eau atmosphérique, créant ainsi des conditions optimales d'hydrolyse et par conséquent de destruction des ponts siloxane formés. On peut donc supposer qu'un tel préhydrolysat permettrait difficilement la réalisation d'un film protecteur; ce dernier présentant dès son dépôt les conditions requises pour une dégradation ultérieure.

Nous avons sur les figures 27 et 28 représenté respectivement la structure polymérique initiale du film qui serait issue d'un tel préhydrolysat, et son évolution en milieu ambiant.

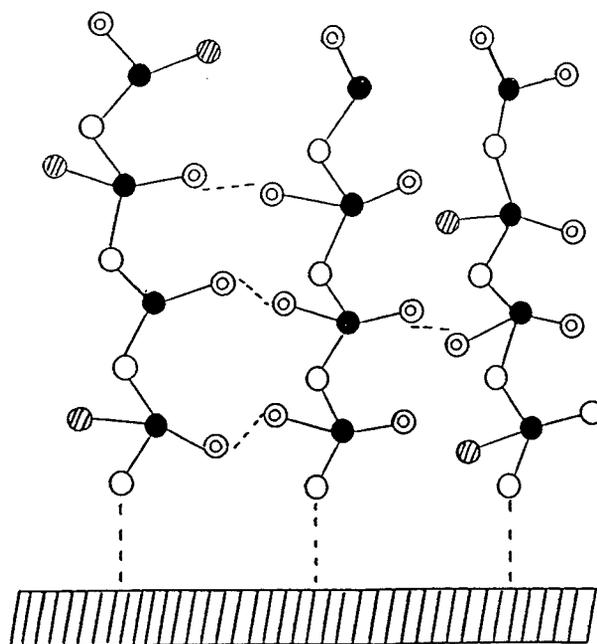


Figure 27: Structure polymérique issue du préhydrolysat hypothétique constitué d'espèces oligomériques fortement hydroxylées. (●) Si; (○) O; (⊙) OH; (⊘) OC_2H_5 .

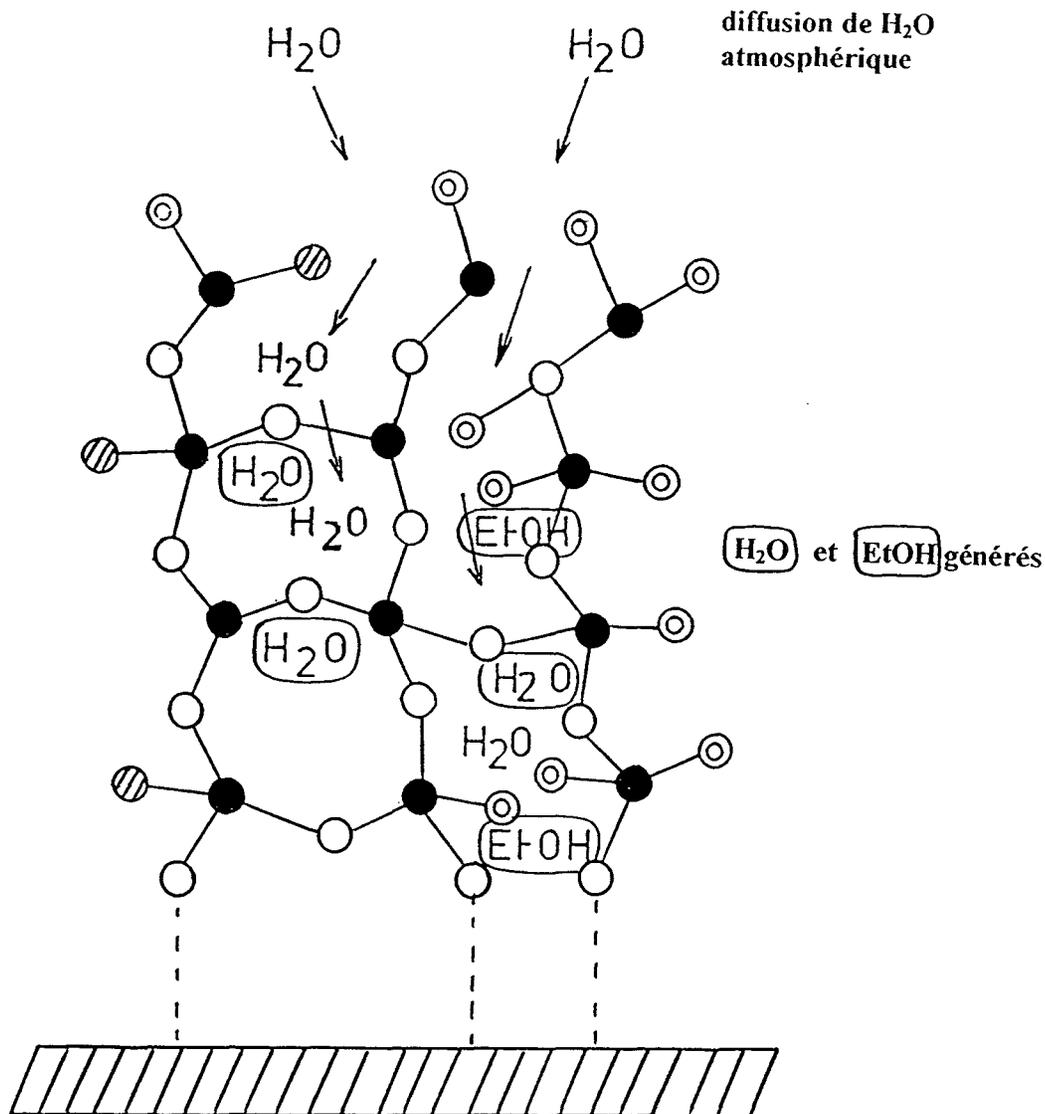


Figure 28: Mécanisme de dégradation de la structure polymérique hypothétique (cf figure 27) après quelques jours d'exposition en milieu ambiant.
 (●) Si; (○) O; (⊙) OH; (⊘) OC_2H_5

Les hypothèses avancées ci-dessus ont été vérifiées en utilisant la solution A_8 , obtenue en catalyse HCl pour un rapport molaire $R = \text{H}_2\text{O}/\text{TEOS} = 1.75$. En effet, cette solution est un bon modèle du préhydrolysate décrit plus haut.

Son analyse par spectrométrie Raman ayant révélé une hydrolyse très avancée, le film formé à partir de la solution A_8 s'est, comme prévu, très fortement altéré; cette altération ayant empêché son analyse par spectrométrie Raman.

Ainsi, quel que soit le processus initial, nous pouvons retenir que les deux mécanismes entraînant la dégradation des deux films PSEt et A_8 sont fonction de la dispersion et de la

concentration des groupements éthoxy et hydroxyles dans le réseau polymérique. Le maintien du caractère filmogène du revêtement en atmosphère ambiante semble fortement dépendre de ces deux paramètres.

Des solutions sont cependant envisageables: celles-ci consisteraient par exemple en l'emploi d'agents extérieurs (i.e. charge minérale, autre catalyseur) pour favoriser les conditions nécessaires soit à une réorganisation du réseau silicaté au sein du film, soit à un meilleur compromis entre les concentrations en groupements éthoxy et hydroxyles dans le réseau. Ces différentes possibilités sont proposées et discutées dans le paragraphe suivant.

F) Solutions préconisées pour inhiber l'altération des films en milieu ambiant :

a) Cas du film commercial :

En vue de pallier à la porosité responsable en partie de la dégradation naturelle du film commercial, nous avons voulu tester l'influence de l'addition d'une charge, telles que des particules de zinc, au préhydrolysat PSEt (20 % en masse de Zn dans le film liquide). Le film élaboré dans ces nouvelles conditions expérimentales, film PSEt-Zn, présente initialement les mêmes propriétés physicomécaniques que le film non chargé. Après vieillissement naturel, ce film présente certes des écailles. Elles sont cependant bien plus grandes que celles observées pour un film non chargé. Le film reste toutefois parfaitement adhérent et difficile à rayer.

Concrètement, un film enrichi en Zn présente des propriétés physicomécaniques acceptables et apparemment durables (cf tableau 14, p: 66). Son spectre Raman est porté sur la figure 29 en comparaison avec celui du film PSEt.

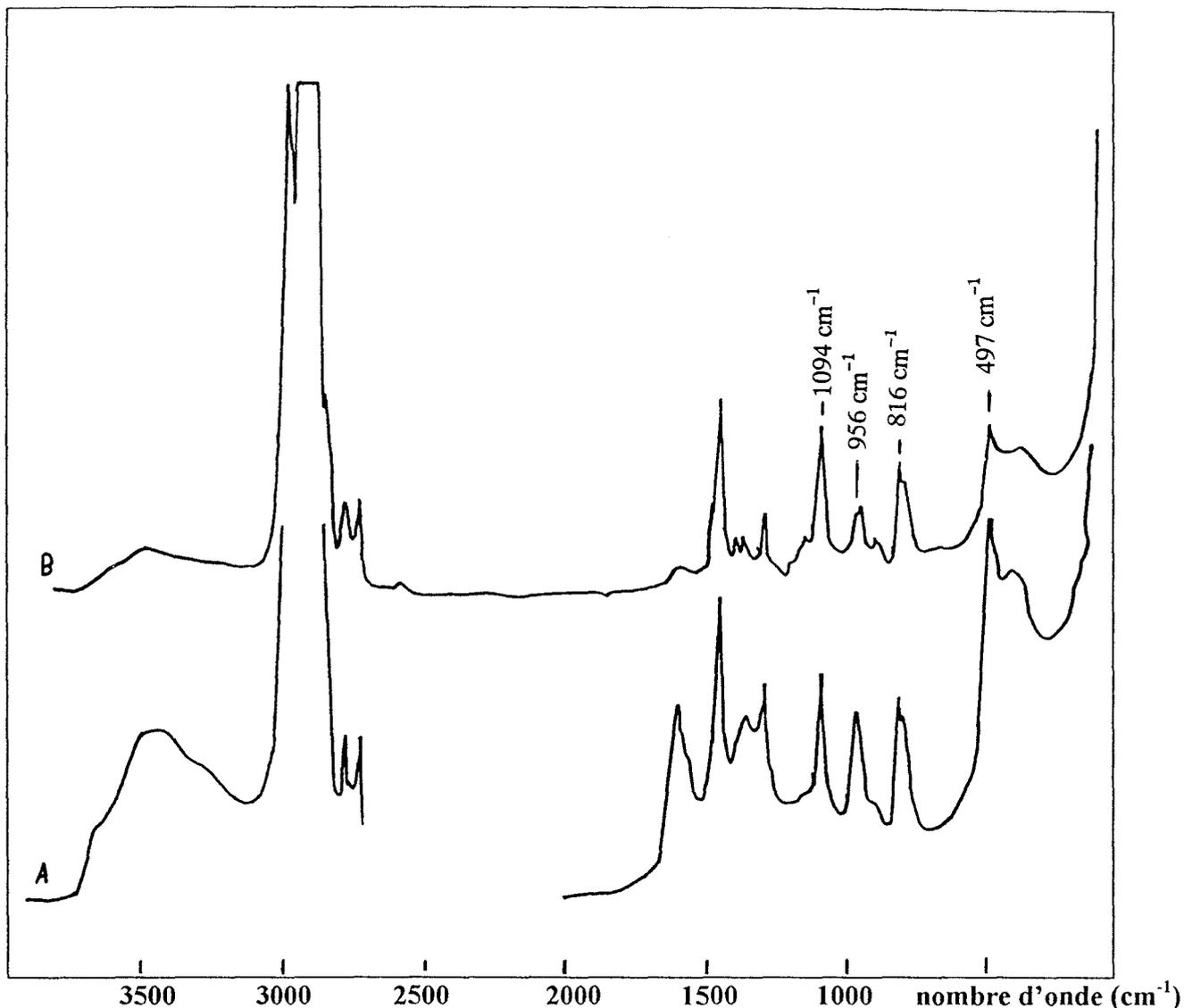


Figure 29: Influence du zinc sur le processus de polycondensation – densification du film issu du préhydrolysate commercial PSEt. Spectre Raman A du film PSEt chargé en zinc (20 % en masse dans le film liquide) comparé au spectre B du film PSEt non chargé.

Analyse spectrale du film PSEt-Zn (spectre A), et PSEt (spectre B):

La comparaison des deux spectres montre que, sur le spectre A il y a une forte intensification de la bande autour de 497 cm^{-1} par rapport à celle située autour de 810 cm^{-1} . La bande à 497 cm^{-1} subit un léger glissement et se situe désormais autour de 490 cm^{-1} . Une bande apparaissant sous forme d'une traînée autour de 400 cm^{-1} est plus mise en évidence par rapport au spectre B. De plus, la bande caractéristique des groupements OH apparaît autour de

3500 cm^{-1} . Dans le film chargé, la bande associée aux groupements silanols de surface a légèrement cru en fréquence et passe ainsi de 956 cm^{-1} (sur le spectre B) à 962 cm^{-1} . Enfin, la bande située autour de 1092 cm^{-1} conserve quasiment la même allure sur les deux spectres A et B.

b) Cas du film A₈:

Comme cela fut déjà discuté précédemment, la forte altération du film A₈ après seize mois d'exposition en milieu ambiant, est la conséquence de réactions d'hydrolyse trop initialement avancées dans le préhydrolysate. Comme solution à cet inconvénient, nous avons modifié la solution A₈ en y ajoutant un mélange HNO₃ – EtOH.

La caractérisation structurale menée sur les phases liquides et gels, catalysées par HCl et HNO₃, montre que les réactions d'hydrolyse sont moins avancées dans les formulations catalysées par HNO₃. C'est pourquoi nous avons pensé que l'addition d'un mélange (HCl + HNO₃) à la solution A₈ permettrait d'obtenir un meilleur équilibre entre les concentrations en groupements hydroxyles et éthoxy.

Toutefois, en raison de leur très faible épaisseur, les films réalisés à partir de ces deux préhydrolysats n'ont pas permis leur analyse par spectrométrie Raman. Cependant, les examens macroscopiques et les tests mécaniques réalisés sur ces deux films révèlent une nette amélioration des propriétés physicochimiques et mécaniques après addition du mélange (HCl + HNO₃). Le film correspondant est initialement peu brillant, mais est parfaitement adhérent au substrat, non écaillé et lisse au toucher. Après vieillissement, il conserve son adhérence, et se présente sous forme de petites écailles jointives (cf tableau 14).

c) Interprétations :

Cas des films PSEt :

D'après l'analyse spectrale effectuée sur les phases liquides et gels (cf chapitre II et III), les bandes caractéristiques des unités Si-O-R apparaissent autour de 1090 cm^{-1} et 800 cm^{-1} sur les spectres des films PSEt et PSEt-Zn (cf figure 30). La bande située autour de 1090 cm^{-1} conserve quasiment la même allure. En revanche, sur le spectre du film chargé en Zn, il y a une forte diminution de l'intensité de la bande à 800 cm^{-1} ; celle-ci s'accompagnant d'une augmentation de l'intensité de la raie observée autour de 490 cm^{-1} . Ce rapport d'intensité entre les deux bandes est d'ailleurs comparable à celui observé sur les spectres des phases gels ayant atteint un stade de densification relativement avancé. En plus de la bande caractéristique de la formation d'un réseau silicaté située autour de 430 cm^{-1} , on observe sur le spectre du film chargé une augmentation de l'intensité de la bande à 490 cm^{-1} . Ces observations nous amènent à conclure que le processus de densification – polycondensation est nettement plus avancé au sein du film chargé. L'analyse par spectrométrie Raman du préhydrolysate (PSEt – Zn) n'ayant pu être effectuée, il est à priori impossible de définir de façon spécifique le degré d'oligomérisation initial de ce dernier. Cependant, compte tenu de la taille des billes de Zn ($10\text{ }\mu\text{m}$), on peut supposer que la présence du Zn entraîne nécessairement des perturbations dans le processus d'hydrolyse et de condensation au sein du préhydrolysate. Plus précisément, ces processus seraient légèrement favorisés dans ce dernier. De telles observations avaient également été faites par A. Mayot [3] en utilisant ce préhydrolysate chargé en Zn. Cependant, les mécanismes à l'origine de l'avancement de ces réactions n'ont pu être déterminés. Ce point nécessite en effet une étude structurale plus approfondie des préhydrolysates commerciaux chargés.

Ainsi, le préhydrolysate PSEt-Zn contient certes des groupements –Si-O-Et, comme le PSEt seul, mais en concentration inférieure.

Les observations macroscopiques et microscopiques du film chargé sont corroborées sur le spectre Raman (figure 29-A). En effet la présence systématique de la bande autour de 1090 cm^{-1} met bien en évidence la présence des groupements –Si-O-Et dans les deux films PSEt et PSEt-Zn. La forte intensification de la raie autour de 490 cm^{-1} par rapport à celle à 800 cm^{-1} montre cependant que les oxygènes non pontants des unités tétraédriques SiO_4 sont préférentiellement liés à des groupements hydroxyles –OH dans le film chargé.

Compte tenu de l'élargissement et de l'augmentation d'intensité de la bande située à 962 cm^{-1} , ces derniers apparaissent de façon privilégiée à la surface du film. De plus, étant donné que dans la région des hautes fréquences la bande caractéristique des groupements -Si-OH apparaît autour de 3500 cm^{-1} , ces derniers sont plutôt faiblement liés.

Ce film chargé en Zn est donc initialement plus riche en silanols de surface que le film non chargé. En conséquence, immédiatement après son élaboration, il y a nécessairement condensation entre ces groupements -Si-OH , et formation d'une charpente rigide silicatée à la périphérie du film comme dans le film non chargé. Cependant, étant donné que les groupements -OEt sont relativement isolés, leur condensation dans l'épaisseur du film est moins favorisée.

La présence de zinc est aussi à l'origine d'un phénomène de colmatage des pores; la présence de ces pores étant la cause de l'altération du film non chargé en milieu ambiant. Le film chargé présente en effet une barrière plus efficace à la diffusion de H_2O atmosphérique dans toute son épaisseur. Ainsi, après 16 mois d'exposition en milieu ambiant, quoique très écaillé, le film reste encore adhérent et difficile à rayer.

En définitive, l'amélioration des propriétés physicochimiques du film chargé en zinc est liée aux facteurs suivants:

- Préhydrolysat initialement moins riche en -Si-O-Et
- Création d'une barrière à la diffusion au sein du film par un colmatage des pores due à la charge en zinc,
- Etablissement préférentiel d'une structure densifiée de type tridimensionnel à la périphérie du film.

Précisons également que l'idée d'ajouter une charge en zinc au préhydrolysat commercial n'est pas due au hasard. En effet, comme nous l'avons déjà mentionné, afin de conférer aux couches primaires à base du liant PSEt d'excellentes performances protectrices, on les enrichit en zinc. Les mesures réalisées par spectrométrie Raman sur le film PSEt-Zn montrent que le zinc n'est pas passif sur la cinétique de polymérisation, et qu'il initie une organisation spatiale du réseau silicaté de type tridimensionnel.

Cas du film A₈ :

L'amélioration des propriétés physicomécaniques et anticorrosion du film A₈ après addition d'un mélange (HNO₃+EtOH) au préhydrolysate, confirme de toute évidence qu'avec ce catalyseur l'hydrolyse est partiellement inhibée au profit de la condensation, en accord avec les analyses spectrales des phases liquides.

Ainsi, dans le préhydrolysate A₈ modifié, l'ajout de HNO₃ entraîne un meilleur équilibre entre les concentrations des groupements -OEt et -OH, et induit une réorganisation de ces groupements au sein du film.

Étant donnée son épaisseur extrêmement mince (< 5µm), qui par ailleurs n'a pas permis son analyse par spectrométrie Raman, le film réalisé dans ces nouvelles conditions ne répond toujours pas à nos critères d'acceptabilité d'un revêtement.

Malgré l'absence de ces analyses, les observations macroscopiques et microscopiques du film en atmosphère ambiante laissent penser que cette nouvelle répartition des -Si-O-Et et -Si-OH dans une structure qui n'est pas spécifiquement enrichie en l'une de ces unités, est à l'origine de l'élaboration d'un réseau silicaté relativement "ramifié". Compte tenu de l'apparition d'écailles après vieillissement, la tendance vers l'établissement d'un tel "réseau" ne semble pas uniforme dans toute l'épaisseur du film, bien qu'extrêmement mince. Elle aurait plutôt lieu à la périphérie du film.

La taille des écailles apparues dans ce film A₈ (cf tableau 14) en comparaison avec celles observées précédemment sur les films PSEt et PSEt-Zn, d'épaisseurs bien supérieures (e > 20µm), confirme à nouveau ce problème de différence de structuration entre la surface et l'épaisseur du film. Nous constatons en effet que, plus l'épaisseur du film déposé est importante, plus ces différences dues à une répartition initiale inadéquate des unités -Si-O-Et et -Si-OH sont davantage marquées. Les contraintes internes qui en découlent sont alors considérables et sont responsables de la fissuration importante du film. Le degré de fissuration dépend finalement de l'épaisseur du film déposé mais très certainement de la supportabilité de cette épaisseur par l'interphase qui s'établit entre le film et le substrat phosphaté; celle-ci n'étant à priori que de quelques nm [3].

Finalement, toutes les analyses structurales des films PSEt, PSEt-Zn, A₈ et A₈ modifié, ont permis de mettre en évidence d'une part l'intérêt de l'utilisation d'une charge telle que le zinc, et d'autre part l'importance d'un catalyseur acide adéquat comme HNO₃, pour l'élaboration de structures filmogènes présentant des qualités initiales acceptables et durables.

Si l'idée de l'apport de zinc au préhydrolysat commercial PSEt est fondée sur la procédure industrielle classique adoptée pour l'anticorrosion, celle de l'emploi de HNO₃ comme solution empêchant l'altération importante du film A₈ en atmosphère ambiante découle plutôt du comportement macroscopique du film C₈ dont le préhydrolysat correspondant est catalysé par HNO₃. Les conditions d'obtention aisées de ce film qui sont liées à la composition du préhydrolysat C₈, ont été largement discutées précédemment (cf § II1). De même, ses qualités apparemment durables consignées dans le tableau 14 ont également été présentées en comparaison avec l'état du "film A₈" réalisé avec la même valeur de rapport molaire.

Nous avons représenté ci-dessous (figure 30) le spectre Raman de ce film C₈ comparé avec celui du film PSEt.

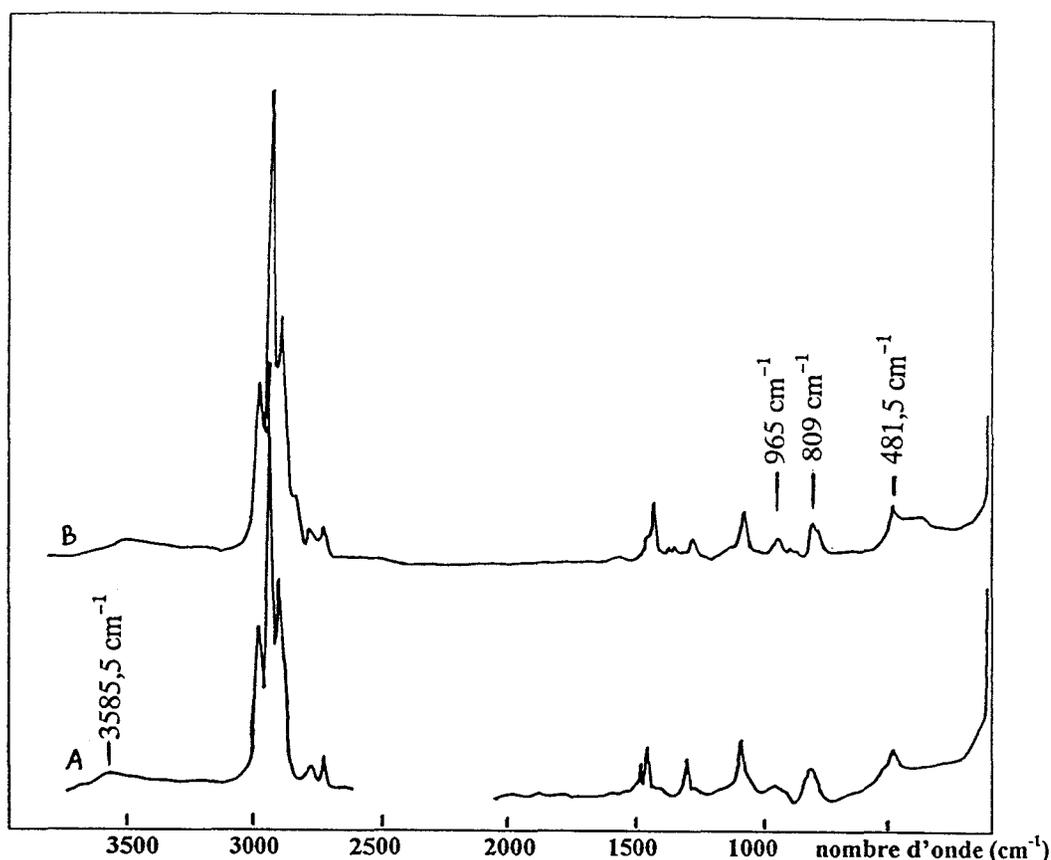


Figure 30: Comparaison des structures polymériques élaborées au sein des deux films issus des préhydrolysats C₈ (spectre Raman A) et PSEt (spectre B).

G) Analyse spectrale du film C₈ – Comparaison avec le film PSEt :

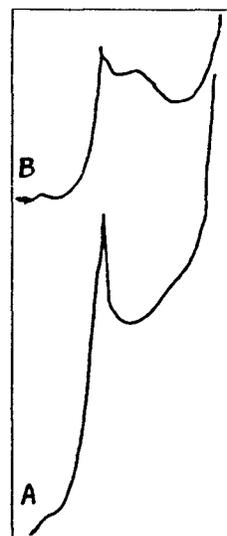
Si nous nous référons uniquement aux profils des bandes caractéristiques de la présence des groupements Si-O-R (~ 1090 et 800 cm^{-1}), les structures polymériques élaborées au sein de ces deux films contiennent apparemment des concentrations équivalentes en ces espèces. Ce résultat n'est pas tout à fait surprenant étant donné que le préhydrolysat commercial PSEt est initialement riche en unités Si-O-R qui ne peuvent pas être toutes hydrolysées à l'issue de l'étape de séchage. Quant au film C₈, il est obtenu à partir d'un préhydrolysat catalysé par HNO₃ dans lequel l'hydrolyse de ces unités est moins avancée que leur condensation.

La différence essentielle entre ces deux spectres se situe dans la région des basses fréquences autour de 500 cm^{-1} . Les modifications de profil des bandes situées dans cette région apparaissent en effet essentielles car elles sont caractéristiques de l'avancement des processus de densification et de polycondensation du réseau silicaté. Ces modifications nous permettent donc de mieux interpréter les évolutions différentes en atmosphère ambiante de ces deux films.

Sur le spectre du film PSEt (figure 30), la bande située à 497 cm^{-1} est très large, laissant apparaître vers les basses fréquences autour de 430 cm^{-1} la bande caractéristique d'un réseau fortement densifié. Concernant le film C₈, la même dissymétrie vers les basses fréquences est observée pour cette bande qui n'apparaît d'ailleurs plus qu'à 481 cm^{-1} . Par contre, aucune bande significative d'un réseau silicaté densifié n'est observée sur le spectre Raman du film C₈.

En vue de clarifier la discussion qui va suivre, nous avons représenté sur la figure 31 ci-dessous les profils de la bande apparaissant dans cette région spectrale.

Figure 31: Influence du préhydrolysat sur le réseau silicaté élaboré au sein du film. Spectres Raman enregistrés dans la région $500 - 100\text{ cm}^{-1}$. Profil de la bande autour de 490 cm^{-1} dans le cas des film C₈ (spectre A) et PSEt (spectre B).



a) Discussion :

Les données spectrales laissent apparaître l'existence d'une structure polymérique plus densifiée au sein du film PSEt comparé au film C₈; l'établissement d'une telle structure étant supposée responsable des meilleures qualités du film en atmosphère ambiante. Cependant, cette interprétation semble incohérente en raison de la forte altération du film PSEt au cours de son vieillissement naturel.

Les causes et mécanismes de l'altération en atmosphère ambiante du film PSEt ont déjà été suggérées et discutées (cf § II2 – D). Toutefois, rappelons brièvement que d'une part, le film PSEt est réalisé à partir d'un préhydrolysat contenant des oligomères à 4 ou 5 atomes de silicium et que d'autre part, la présence de sites privilégiés d'hydrolyse Si-OEt à la périphérie du film, directement en contact avec l'humidité ambiante, est responsable de la formation rapide d'un réseau silicaté uniquement surfacique, caractérisé par la bande autour de 430 cm⁻¹.

Le film C₈ est réalisé à partir d'un préhydrolysat dont les espèces oligomériques sont au maximum des trimères. Bien que la bande de réseau n'apparaisse pas clairement sur le spectre de ce film, les positions relatives des bandes caractéristiques des groupements silanols autour de ~3600 et ~964 cm⁻¹, indicatrices de l'existence de silanols peu liés d'une part, et la dissymétrie vers les basses fréquences de la bande autour de 481 cm⁻¹ d'autre part, sont des indications suffisantes pour supposer l'établissement d'un réseau silicaté au sein du film C₈. Dans l'hypothèse d'une densification qui s'effectue de façon progressive, ce réseau n'est sans doute pas suffisamment élaboré au moment de l'enregistrement du spectre Raman, ce qui explique l'absence de la bande correspondante.

Comme pour les autres films, nous avons proposé (figure 32) la structure polymérique silicatée au sein du film C₈.

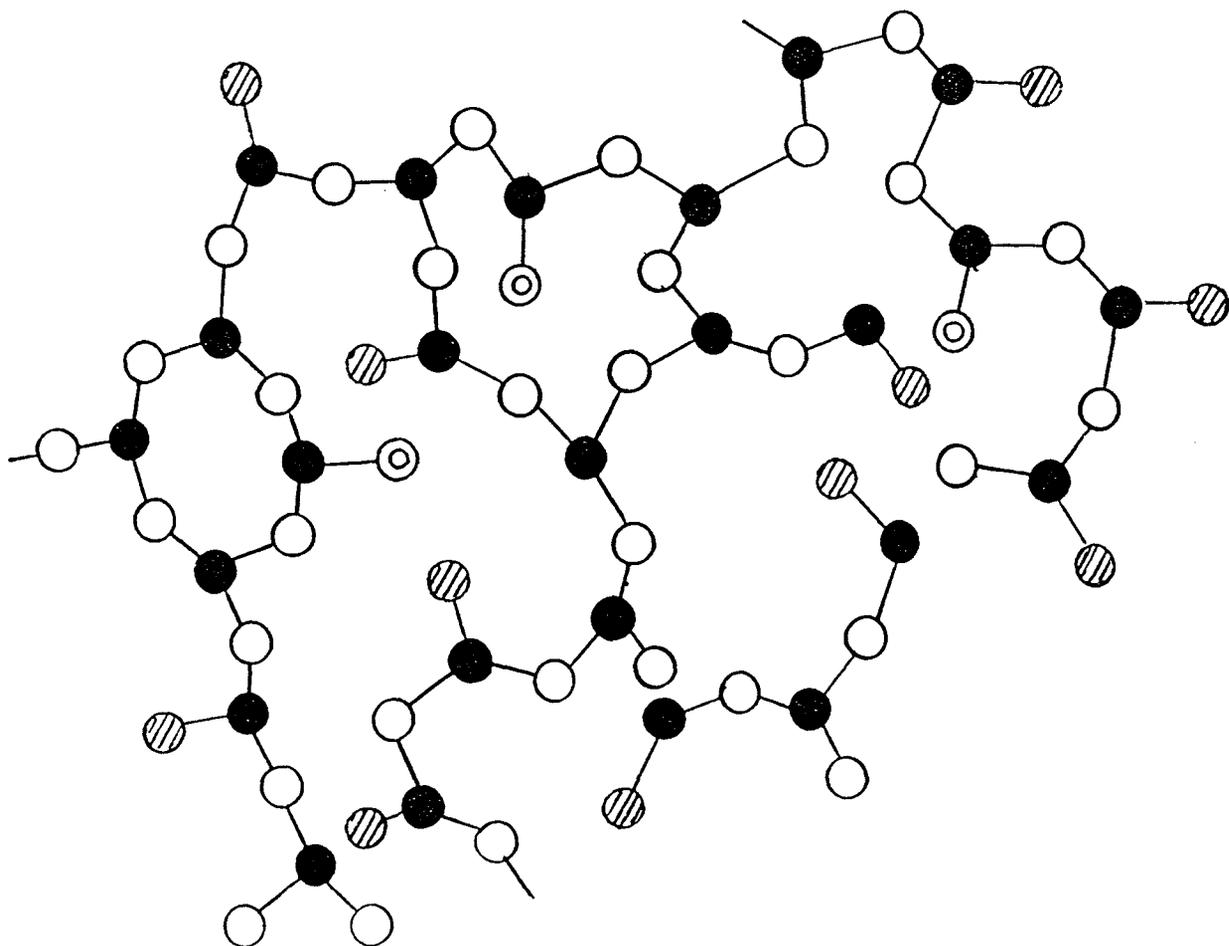
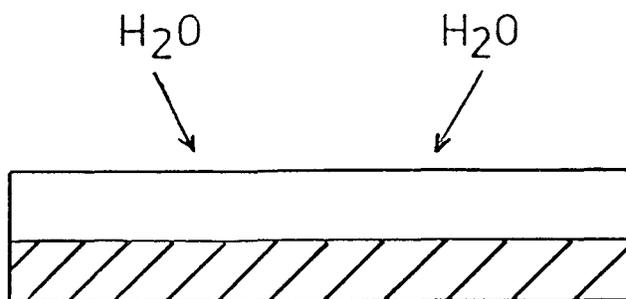


Figure 32: Structure polymérique (projection dans le plan) formée au sein du film C_8 ($R=1.75$, catalyse par HNO_3).
 ● Si; (○) O; (⊙) OH; (⊘) OC_2H_5 .

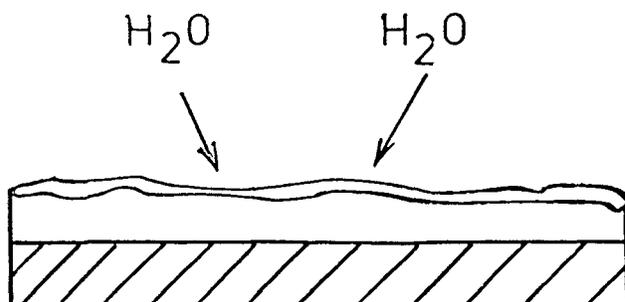
b) Description de la structure polymérique du film C_8 :

Comme le montre la figure 32, la structure du film C_8 est constituée d'amas polymériques relativement indépendants. Ce film est donc à priori perméable à H_2O atmosphérique comme le film PSEt. De même, ces amas sont plus riches en groupements éthoxy qu'en groupements hydroxyles. A la différence du film PSEt, les groupements éthoxy sont quasiment isolés les uns des autres, ce qui inhibe déjà en partie la porosité du film. L'existence de groupements hydroxyles faiblement liés, en concentration suffisante, et l'isolement relatif des groupements organiques, expliquent d'une part la plasticité du film C_8 , et d'autre part, l'établissement progressif d'une structure densifiée de façon tridimensionnelle. On peut supposer que cette structure s'établit à priori en surface suite aux premiers échanges avec

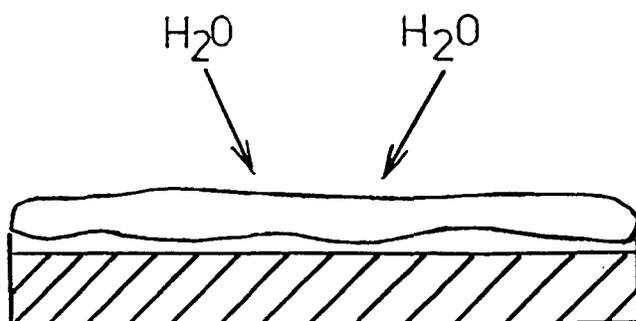
H_2O atmosphérique comme pour le film PSEt. Cependant, compte tenu de l'arrangement des sites $-OEt$ dans le réseau, l'hydrolyse et la condensation s'effectuent de façon progressive. De plus, étant donnée la très faible épaisseur ($\sim 5\mu m$), aucune différence de structuration entre la surface et l'épaisseur du film n'apparaît au cours de la cohésion naturelle de ce dernier. Ce mécanisme de densification est décrit par les schémas ci-dessous (figure 33).



Diffusion lente de H_2O atmosphérique dans l'épaisseur du film. Echange limité à la surface en raison de la structure silicatée.



Consolidation rapide de la charpente silicatée.



Structure finale quasi homogène due à l'épaisseur très mince du film déposé.

Figure 33: Comportement du film C_8 au cours de son exposition en milieu ambiant. Mécanisme de solidification du film.

Le film C_8 élaboré dans les mêmes conditions que le film C_8 à l'exception d'une concentration initiale en HNO_3 supérieure, présente des qualités mécaniques et physico-chimiques meilleures (cf tableau 15). Le spectre Raman correspondant à ce film est représenté sur la figure 34.

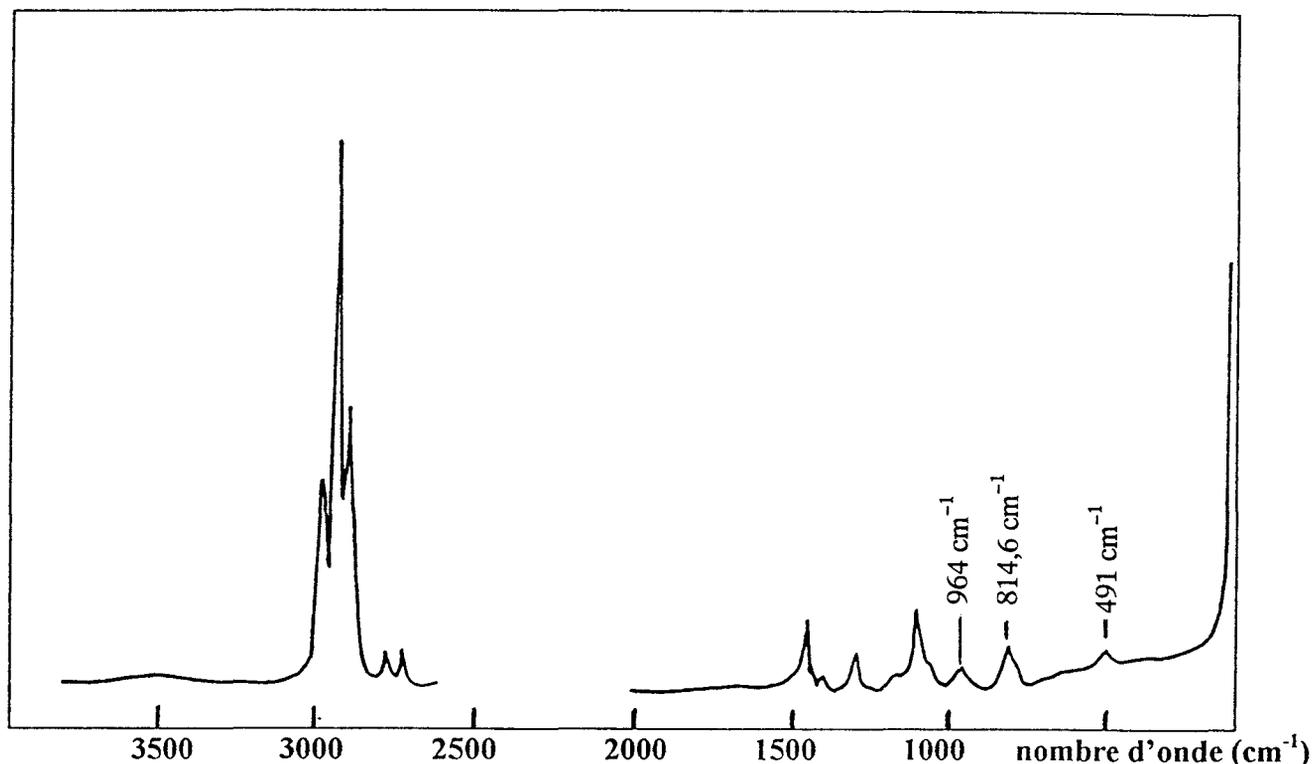


Figure 34: Influence de la concentration en HNO_3 sur le processus de polycondensation – densification au cours de l’élaboration d’un film.
Spectre Raman du film C_8 obtenu à partir de $R=H_2O/TEOS=1.75$, $[HNO_3]=0.3 M$,

Outre la bande caractéristique des groupements silanols de surface (964 cm^{-1}) plus intense et la présence de OH moins liés ($\sim 3680\text{ cm}^{-1}$), l'allure générale du spectre C_8 est fort comparable à celle du spectre du film C_8 .

En conséquence, la structure et le mécanisme de consolidation proposés pour le film C_8 peuvent s’appliquer au film C_8 . La concentration légèrement supérieure en groupements silanols de surface confère ultérieurement au film une bonne résistance au test à la rayure.

II 3) Conclusion :

L'étude comparative des différents films appliqués sur acier préalablement phosphaté a révélé que :

– La présence d'oligomères de rang élevé dans le préhydrolysate initial n'est pas une condition suffisante pour obtenir des films présentant un caractère filmogène adéquat. Une oligomérisation d'ordre trimère est à priori suffisante.

– La disposition mais aussi la concentration des groupements OH et OEt à l'intérieur de ces structures apparaissent essentielles quant au maintien du caractère filmogène du revêtement en atmosphère ambiante. Ces concentrations étant liées au catalyseur acide employé, le choix de ce dernier est également déterminant: l'acide nitrique apparaît le plus approprié.

– La structure silicatée adhérente assurant une protection substrat métallique dépend nécessairement de l'organisation spatiale du réseau densifié; celle-ci pouvant se faire de façon linéaire ou tridimensionnelle. Les qualités mécaniques et physico-chimiques les meilleures ne sont observées que lorsque le réseau est de type tridimensionnel. Une telle structuration est fonction de la répartition des groupements organiques (OEt et OH) au sein de ce réseau; ces derniers devant être relativement isolés les uns des autres.

Références bibliographiques

- [1] W. Noll, Chemistry and Technology of Silicones, Ed. Academic Press, New York and London (1968) 250

- [2] C. Jeffrey Brinker, George W. Scherer, Sol-Gel Science, Ed. Academic Press, (1990) 48

- [3] A. Mayot, Thèse, Lille I (France), N° 499 (1990)

CHAPITRE V

REVETEMENTS SILICATES CHARGES

ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA CHARGE EN ZINC SUR LA TENUE A LA CORROSION

Les peintures riches en zinc (PRZ) dont le liant (le préhydrolysat commercial étudié précédemment) est à base de silicate d'éthyle, sont utilisées pour l'excellente protection anticorrosion qu'elles procurent aux surfaces ferreuses grenillées quand celles-ci sont exposées en milieu industriel agressif ou en milieu marin.

Cependant, leur domaine d'application est limité en raison de phénomènes de mauvaise adhérence et de faible cohésion du revêtement, dus à l'emploi de ce liant [1]. Des revêtements adhérents ne sont obtenus que sur substrat présentant une rugosité superficielle importante (ancrage mécanique) [2]. De plus, la charge en zinc doit être supérieure à 90 % en masse (film sec).

Le procédé préconisé par le laboratoire, faisant appel à la phosphatation amorphe, permet une amélioration très nette de la qualité des peintures silicate d'éthyle – zinc, ainsi que l'extension de leur application sur tôles ferreuses non grenillées [3].

De plus, il a été remarqué que la diminution de la charge en zinc (tant que celle-ci reste supérieure à 11.2 % dans le film liquide) ne nuit pas aux propriétés anticorrosion des PRZ, et ce même avec des épaisseurs de revêtements secs que l'on peut qualifier de faibles (< 30 μm). En effet, des résistances à l'enrouillement quasi semblables sont observées à l'issue d'une exposition de 1000 heures en brouillard salin pour le système commercial (support acier grenillé; 90 % de zinc dans le film liquide), et le système laboratoire (support acier poli, phosphaté; 20 % de zinc) [3].

Finalement, selon ce procédé, des revêtements silicatés chargés et adhérents ont pu être obtenus avec des teneurs en zinc inférieures à celles habituellement préconisées.

D'après l'étude Raman menée sur les revêtements élaborés à partir de ce même préhydrolysat commercial, le zinc ne joue pas simplement le rôle de charge minérale, mais influence la cinétique du processus de polymérisation – densification mis en jeu. Ainsi, la présence de zinc dans le préhydrolysat, 20 % en masse, permet l'élaboration d'un revêtement qui d'une part ne s'altère pas au contact de l'air ambiant (50 % HR), et d'autre part offre des qualités physicomécaniques acceptables.

Il devient donc intéressant de connaître la charge en zinc qui certes, optimisera les propriétés protectrices de ces nouvelles peintures, mais qui également conduira à l'élaboration d'une structure film cohérente et adhérente. Pour trouver ce compromis, on se propose d'évaluer le pouvoir anticorrosion de revêtements chargés différemment en Zinc.

I) Evaluation de la résistance à la corrosion des PRZ Techniques mises en oeuvre

D'après la littérature, il semble bien établi que deux mécanismes d'action des PRZ sont à l'origine de leurs performances protectrices. Dans un premier temps, les particules de zinc agissent en tant qu'anodes sacrificielles pour protéger le substrat acier (cathode); on parle alors du mécanisme de protection cathodique par le zinc. Pour que ce mécanisme ait lieu, des teneurs élevées en zinc sont généralement requises pour favoriser une connexion électrique nécessaire entre les particules de zinc, ainsi qu'entre ces particules et le substrat acier. Cependant, la protection cathodique devient inactive au bout d'un temps relativement court [4, 5], en raison de l'enrobage des particules de zinc par des oxydes non conducteurs.

Un autre mécanisme de protection prend alors le relai: les sels de corrosion du zinc viennent colmater les pores du film, et lui confèrent progressivement la propriété de barrière aux agents corrosifs [6]. Ce deuxième mécanisme joue apparemment un rôle important puisqu'il contribue généralement à une phase de protection plus longue que la protection cathodique.

Il résulte de l'étude bibliographique réalisée sur les PRZ commerciaux [4,5,6] que la durée globale de la protection (phase de protection cathodique + effet barrière) diminue concomitamment avec la charge en zinc.

Or, la possibilité de diminuer la charge en zinc dans les nouveaux systèmes, sans nuire à leurs propriétés anticorrosion, nous amène à penser que des mécanismes différents de protection sont très certainement mis en jeu. Ainsi, la détermination de la charge en zinc qui optimise le caractère anticorrosion de ces systèmes, doit être menée en parallèle avec la caractérisation des mécanismes qui régissent cette protection optimale.

Plusieurs méthodes d'analyse sont à notre disposition pour apprécier la tenue à la corrosion des systèmes "métal – peinture".

Les expositions sur sites naturels (atmosphère marin, industriel), ainsi que les tests en laboratoire, sont couramment mis en oeuvre pour sélectionner les revêtements les plus appropriés à l'anticorrosion. Bien que l'exposition sur sites naturels permette d'évaluer le comportement réel des revêtements, les temps d'exposition requis sont extrêmement longs. C'est pourquoi, des tests accélérés de corrosion, réalisés en atmosphère synthétique, sont maintenant pratiques courantes. Par exemple, dans le cas précis de l'étude du comportement de l'échantillon en atmosphère marine, on effectue des expositions en brouillard salin (cf norme ASTM B117).

Cependant, il n'existe pas de corrélation entre le comportement des PRZ exposés en milieu naturel et en atmosphère synthétique [7,8].

En fait, la cinétique de formation des sels de corrosion, ainsi que leur morphologie diffèrent dans les deux types d'environnement considérés. Alors que la dégradation du zinc en milieu naturel conduit à la formation de couches de sels de corrosion de faible épaisseur, des couches de haute densité sont rapidement formées en atmosphère synthétique.

Finalement, ces différences favorisent dans un cas (atmosphère naturel) une phase de protection cathodique longue, dans l'autre, la formation de couches barrières conduisant à une polarisation anodique rapide du zinc.

Les tests réalisés en milieu synthétique affectent donc considérablement les mécanismes de protection développés en milieu naturel. Il en résulte qu'ils ne sont pas suffisamment fiables pour sélectionner les PRZ.

Outre les expositions réalisées en milieu atmosphérique, d'autres méthodes d'analyses consistent à étudier le comportement des PRZ en immersion dans des solutions salines.

Les méthodes électrochimiques telles que le suivi du potentiel, et plus particulièrement les mesures d'impédances s'avèrent être bien adaptées à notre étude [7,8], puisqu'elles permettent d'une part, de quantifier le pouvoir protecteur des revêtements et d'autre part, de distinguer les phénomènes électrochimiques impliqués à l'interface "acier revêtu – électrolyte". Ces mesures étant réalisées tout au long de l'immersion, il nous est possible de suivre

l'évolution des mécanismes de protection. De plus, il a été mis en évidence [8] que selon les conditions expérimentales, les mesures d'impédances permettent d'obtenir des résultats qui correspondent parfaitement à ceux obtenus après exposition en milieu naturel.

Comme il est possible d'extrapoler les résultats obtenus par impédancemétrie à ceux obtenus après exposition en milieu naturel, nous utiliserons ces méthodes électrochimiques pour estimer l'efficacité des PRZ.

Les mesures d'impédances, ainsi que le suivi du potentiel, ont été menées sur les systèmes PRZ chargés différemment en zinc, en contact avec une solution de chlorure de sodium (3% en masse). Nous espérons ainsi suivre l'évolution des mécanismes électrochimiques impliqués dans la protection contre la corrosion.

II) Impédancemétrie – Rappels généraux

La mesure d'impédance consiste à mesurer la réponse d'une électrode face à une modulation sinusoidale de faible amplitude du potentiel en fonction de la fréquence. L'intérêt essentiel d'un balayage en fréquence est qu'il permet de séparer les différents processus dont l'électrode étudiée est le siège. On peut superposer la modulation à un potentiel anodique ou cathodique, ou au potentiel de corrosion.

II 1) Réponse d'une électrode à une perturbation sinusoidale du potentiel :

Une modulation sinusoidale de faible amplitude $\Delta E = E - E_{st}$ est superposée au potentiel stationnaire E_{st} de l'électrode.

$$|\Delta E| = E \sin(\omega t) \quad \text{avec} \quad |\Delta E| \text{ amplitude,}$$

$$\omega = 2\pi f \text{ pulsation en rad/s, et } f \text{ la fréquence en Hz.}$$

La perturbation sinusoidale du potentiel induit un courant sinusoidale ΔI , superposé au courant stationnaire I et déphasé d'un angle ϕ par rapport au potentiel.

$$|\Delta I| = I \sin(\omega t - \phi)$$

L'impédance est définie par son argument (déphasage entre les deux signaux) et son module $Z = \Delta E / \Delta I$.

Mais les fonctions décrites s'expriment plus facilement en nombres complexes. Dans le plan complexe, l'impédance Z représente un vecteur, caractérisé par le module $|Z|$ et l'angle de déphasage ϕ . On peut représenter Z comme la somme vectorielle d'une partie réelle et imaginaire $Z = Z_{re} + Z_{im}$.

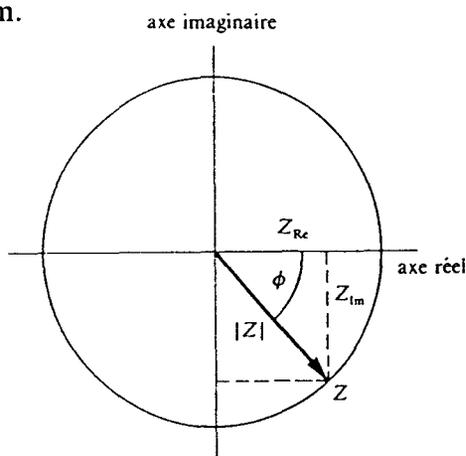


Figure 1 : Représentation vectorielle de l'impédance dans le plan complexe.

La représentation graphique de l'impédance complexe pour différentes fréquences est appelée diagramme de Nyquist.

II 2) Circuit électrique équivalent d'un système électrochimique :

L'interprétation théorique des mesures d'impédance électrochimiques s'appuie sur des modèles réactionnels. Les équations du modèle permettent alors de calculer l'impédance électrochimique en fonction de la fréquence. Une comparaison des impédances théoriques et expérimentales confirme ou infirme un modèle.

Etant donnée la faible excitation sinusoïdale, l'impédance d'un système électrochimique correspond à celle d'un circuit électrique équivalent composé d'éléments passifs.

Le circuit équivalent de Randles, porté sur la figure 2, décrit le comportement électrique de l'interface électrode – solution. Il est composé d'une capacité et d'une impédance complexe faradique ZF introduites en parallèle pour rendre compte du courant total traversant

l'interface de travail qui est la somme des contributions distinctes du processus faradique, i_F , et de la charge de la double couche, i_C .

La capacité de double couche électrochimique à l'interface électrode – électrolyte liée à l'adsorption d'ions et de molécules, correspond exactement à une capacité pure et est représentée par l'élément Cd.

Le processus faradique est considéré comme une impédance générale ZF.

il faut ajouter une résistance ohmique $R\Omega$ en série, qui représente la chute ohmique dans l'électrolyte, entre les électrodes de référence et de travail.

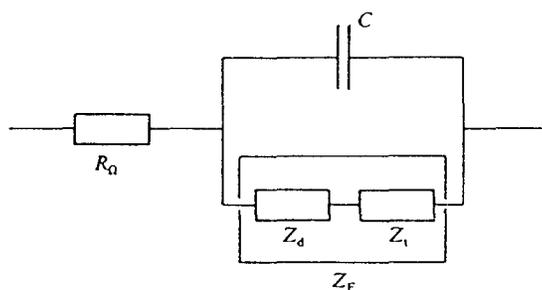


Figure 2 : Circuit équivalent de Randles.

Lorsque les phénomènes de transport interviennent, on sépare ZF en deux termes, l'impédance cinétique Zt, et l'impédance de diffusion Zd.

$$ZF = Zt + Zd.$$

La différence de concentration des réactifs et des produits entre la surface de l'électrode et le sein de l'électrolyte provoque une surtension qui dépend de la vitesse de transport des réactifs vers l'électrode et des produits vers l'électrolyte. L'impédance cinétique représente l'impédance faradique en l'absence de surtension de concentration. L'impédance de diffusion désigne la contribution de la surtension et dépend donc des phénomènes de transport dans la solution.

Une des représentations de ZF consiste à associer en série une résistance pure Rt, résistance de transfert de charges, et une autre impédance complexe, Zw, impédance de Warburg, considérée comme une résistance au transfert de masse.

Pour une réaction d'électrode du type



et en supposant que le transfert de charges est rapide, le potentiel stationnaire de l'électrode à chaque instant correspond à l'équation de Nernst:

$$E_{st} = E_0 + (RT/nF) \times \ln C_{st} \text{ où } C_{st} \text{ est la concentration en } M^{n+} \text{ à la surface de l'électrode.}$$

R, T, F sont respectivement la constante des gaz, la température absolue, et le Faraday.

Au potentiel E_{st} , on superpose une modulation sinusoidale de faible amplitude $\Delta E = |\Delta E| \exp(j\omega t)$, où $\Delta E = E - E_{st}$.

$$\text{L'équation } \Delta E = (RT/nF) \times \ln(C_s / C_{st}) = (RT/nF) \times \ln[(\Delta C_s / C_{st}) + 1]$$

exprime la surtension de concentration ΔC_s qui correspond à la modulation du potentiel.

Pour de faibles écarts de concentration, $\Delta C_s = C_s - C_{st}$, on peut linéariser cette équation:

$$\Delta E = (RT/nF) \times (\Delta C_s / C_{st})$$

La résolution de la seconde équation de Fick ($\partial \Delta C_s / \partial t = D \times (\partial^2 \Delta C_s / \partial y^2)$), aux conditions limites dites de diffusion semi infinie, fournit l'expression qui lie la variation du potentiel avec le courant.

$$C_{st} \cdot (nF / RT) \cdot \Delta E = \Delta I / [nFA \cdot (j\omega D)^{1/2}] \quad A \text{ étant la surface de l'électrode.}$$

D, le coefficient de diffusion.

l'impédance de Warburg vaut ainsi

$$Z_w = \Delta E / \Delta I = RT / [C_{st} n^2 F^2 A (j\omega D)^{1/2}]$$

Soit (1) $Z_w = \sigma / (\omega^{1/2}) - j\sigma / (\omega^{1/2})$ où le coefficient de Warburg, σ , est donné par

$$(2) \sigma = RT / [C_{st} n^2 F^2 A (2D)^{1/2}]$$

Avec la relation $\tan \phi = Z_{im} / Z_{re}$, on en déduit $\tan \phi = -1$. L'angle de déphasage vaut $\phi = -45^\circ$. Dans un diagramme de Nyquist, Z_w est donc représentée par une ligne droite à 45° .

La figure 3 représentant l'impédance du circuit équivalent de Randles, illustre ce comportement. En effet, aux basses fréquences, on observe une impédance de Warburg qui démontre qu'à ces fréquences les phénomènes liés à la diffusion dominant. Aux fréquences

élevées, l'apparition d'un demi cercle démontre que la résistance de transfert de charge R_t dicte l'impédance.

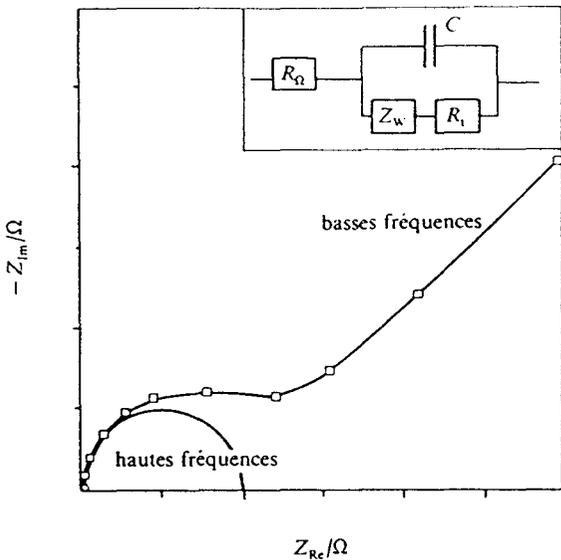


Figure 3 : Diagramme de Nyquist représentant l'impédance du circuit équivalent de Randles, calculée pour les valeurs indiquées des différents éléments passifs.

La résistance R_t est déterminée par le diamètre de ce demi cercle. La fréquence à laquelle l'impédance présente un maximum sur l'axe des imaginaires est donnée par $\omega = 1 / \tau$, où τ , la constante de temps, est exprimée par la relation $\tau = R_t.C_d$; C_d étant la capacité de double couche électrochimique.

II 3) Mesures d'impédance d'un métal peint :

La mesure de l'impédance d'interface permet de quantifier l'état de dégradation du film. Pour un système métal revêtu - milieu agressif donné, le diagramme de Nyquist est généralement du type:

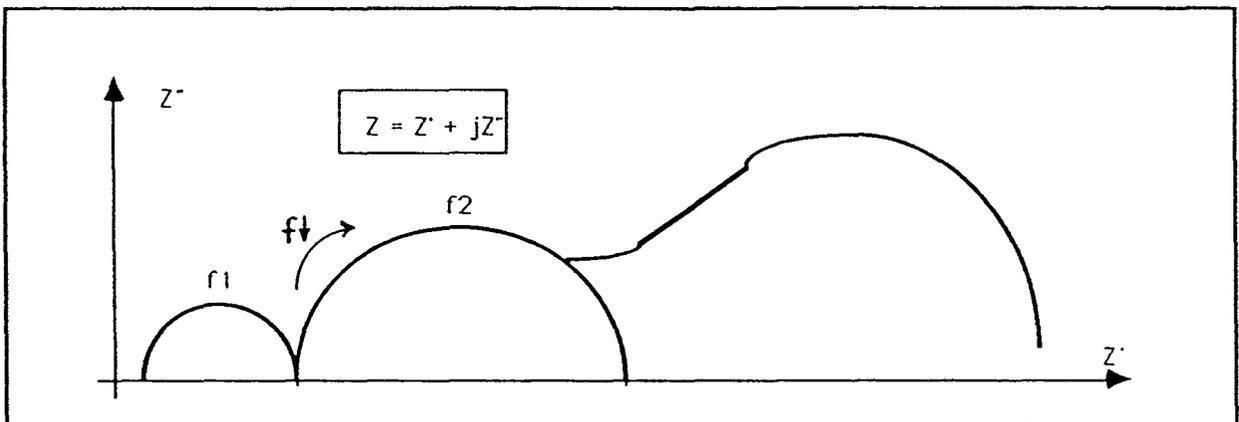


Figure 4 : Diagramme de Nyquist d'un système métal revêtu-milieu agressif.

Le demi cercle apparaissant aux très hautes fréquences est caractéristique du revêtement. Son diamètre donne la résistance R des pores (ou encore résistance ionique) de la peinture et la valeur de la fréquence f_{max} , correspondant au maximum de Z'' , permet de calculer la capacité C du revêtement grâce à la relation: $RC2\pi f = 1$.

Le demi cercle qui s'étend aux fréquences moyennes correspond à l'interface métal – électrolyte à la base des pores. Son diamètre donne la résistance R_t au transfert de charge à travers la surface métallique et la fréquence f_{max} permet de calculer la capacité de double couche de l'interface.

La branche linéaire apparaissant aux basses fréquences est caractéristique de la diffusion à travers le revêtement des espèces qui réagissent à l'électrode.

Un spectre d'impédance contenant plusieurs contributions n'est généralement obtenu qu'avec des revêtements détériorés ou n'ayant qu'un faible pouvoir protecteur.

Par contre, les revêtements ayant un pouvoir protecteur élevé, présente des spectres plus simples, généralement constitués d'une seule boucle, $R > 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$, ou d'un arc de cercle presque parallèle à l'axe des imaginaires, $R > 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}^2$.

Dans le cas particulier des primaires riches en zinc, la charge en zinc directement en contact avec l'électrolyte contribue à l'impédance globale du système:

– d'une part, au cours de sa dissolution, lorsqu'elle est connectée avec le substrat acier; c'est à dire pendant la phase de protection cathodique. Ce phénomène d'attaque est mis en évidence sur le spectre d'impédance par un demi cercle apparaissant aux fréquences moyennes, et permettant de déterminer la résistance de transfert de charges, et la capacité de double couche caractéristique de l'interface Zn–électrolyte.

– d'autre part, au cours du colmatage des pores du film par les sels de corrosion du zinc issus principalement de la protection cathodique. Un demi cercle apparaît alors aux hautes fréquences. Il est directement lié à la résistance ionique due à ces produits de corrosion.

Quand l'électrolyte vient à être au contact de l'acier, la nouvelle interface électrochimique qui en résulte contribue également à l'impédance globale.

Finalement, dans le cas d'un PRZ très poreux, le diagramme de Nyquist correspondant devient complexe, et difficilement exploitable puisque les contributions des deux interfaces précédemment citées peuvent être mises en jeu en même temps.

En vue de faciliter nos interprétations, nous avons réalisé parallèlement aux mesures d'impédances, un suivi régulier du potentiel de corrosion. En effet, dans le cas présent d'électrode recouverte d'un PRZ, le suivi du potentiel de corrosion E_{cor} en fonction du temps d'immersion a un sens physique précis [9].

D'après les valeurs prises par E_{cor} , on peut identifier l'interface métal – électrolyte où les processus électrochimiques ont lieu principalement.

III) Conditions expérimentales

Les échantillons étudiés, préparés selon le procédé préconisé (cf p: 67), ont été recouverts par des mélanges "préhydrolysats commerciaux – poussière de zinc" de Concentration Pigmentaire Massique CPM(Zn) différentes (90; 40 et 20 % en masse dans le film liquide).

Les éprouvettes correspondantes sont désignées comme suit:

PPA90 : support ferreux poli, phosphaté; CPM(Zn)=90 %

PPA40 : support ferreux poli, phosphaté; CPM(Zn)=40 %

PPA20 : support ferreux poli, phosphaté; CPM(Zn)=20 %.

Ainsi, l'échantillon PPA90 doit permettre une comparaison directe avec les systèmes commerciaux (support grenailé; CPM(Zn)=90 %) précédemment étudiés par impédancemétrie [3] et, plus précisément, l'étude de l'influence du traitement de surface sur les mécanismes électrochimiques mis en jeu à l'interface "acier revêtu – solution saline".

L'échantillon PPA20 dont la structure du revêtement a été caractérisée dans le chapitre IV doit quant à lui permettre d'approfondir la modélisation du système qui présentera à la fois de bonnes propriétés physicomécaniques et une résistance à la corrosion importante.

L'échantillon PPA40 est évidemment conçu pour étudier l'influence d'une charge en zinc intermédiaire.

La poussière de zinc utilisée a une granulométrie d'environ $10\ \mu\text{m}$.

Dans tous les cas, l'épaisseur des revêtements est voisine de $30\ \mu\text{m}$ ($\pm 5\ \mu\text{m}$).

Après exposition de plusieurs mois en milieu ambiant, les échantillons sont placés dans une cellule électrochimique contenant la solution de NaCl.

La cellule électrochimique est en polyméthyl-métacrylate. L'électrode de travail (l'échantillon PPA) s'applique sur l'une des parois. La surface de l'échantillon directement en contact avec l'électrolyte est de $5.75\ \text{cm}^2$. L'électrolyte, porté à 30°C , est une solution de NaCl à 3 %, dont le pH est ajusté à 7 pour favoriser la précipitation des sels de Zn formés. Toute l'étude est menée en milieu stagnant pour simuler les conditions naturelles d'utilisation des revêtements riches en zinc.

Les mesures sont effectuées grâce à un système à trois électrodes. Le potentiel de l'électrode de travail (connexion électrique réalisée sur le substrat acier) est mesuré par rapport à une électrode de référence au calomel saturé (ECS), la contre électrode étant une électrode de platine.

Pour conserver une réponse linéaire de l'électrode de travail, une tension sinusoïdale d'amplitude constante de 10 mV crête à crête, est superposée au potentiel de corrosion.

Les fréquences balayées lors des mesures vont de $10^5\ \text{Hz}$ à $10^{-2}\ \text{Hz}$.

Enfin, les diagrammes d'impédance sont régulièrement enregistrés (Z Processeur Tacussel) pendant toute la durée de l'immersion.

IV) Etude du potentiel de corrosion E_{cor} en fonction du temps d'immersion

IV 1) Résultats :

La mesure de E_{cor} a été réalisée sur les 3 échantillons PPA90, 40 et 20. Sa représentation graphique E_{cor} en fonction du temps (figure 5) révèle, comme cela avait déjà été

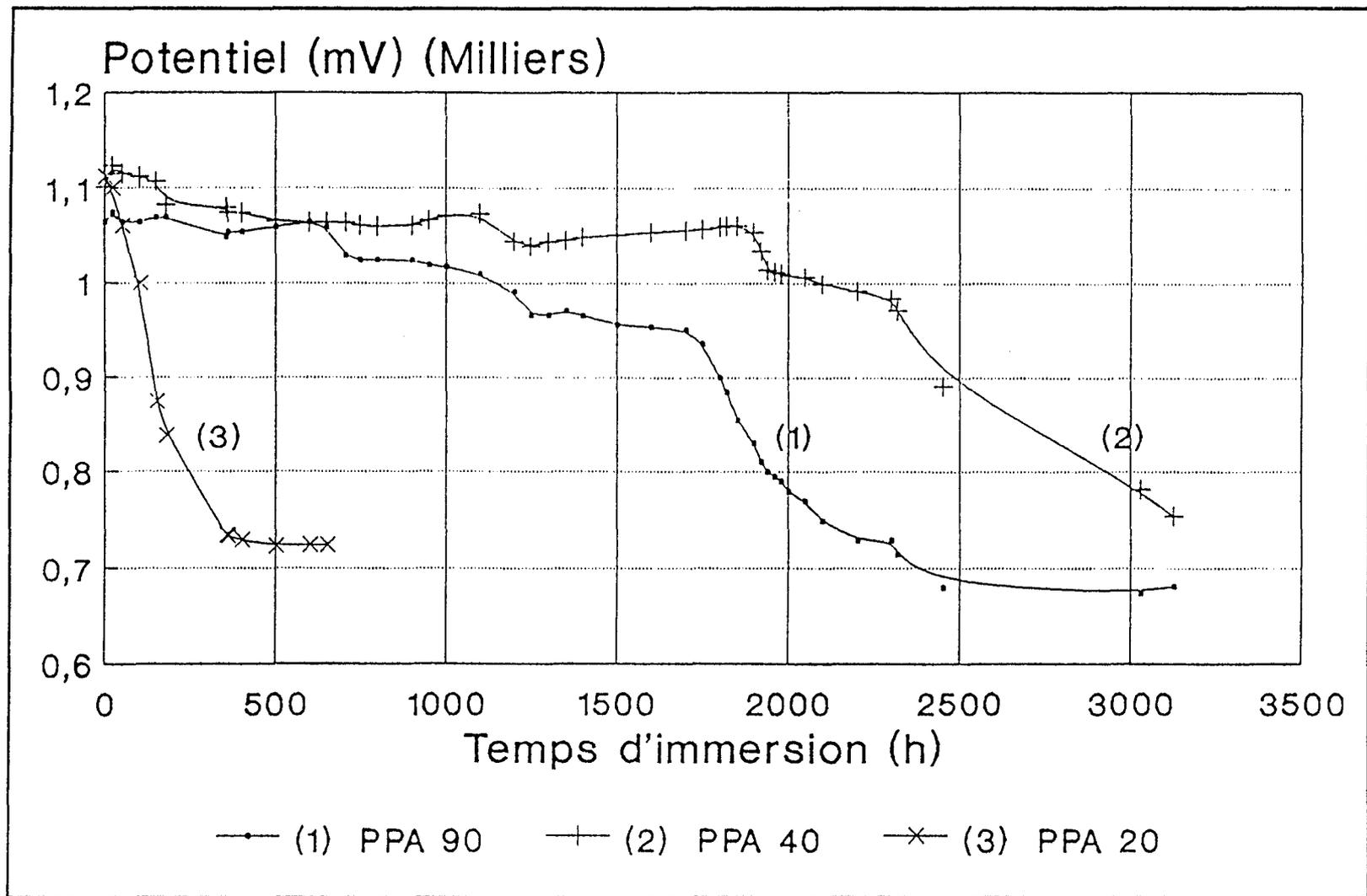


Figure 5 : Potentiel de corrosion en fonction du temps d'immersion dans NaCl 3 %.

mis en évidence par l'étude des systèmes commerciaux [10], que l'action protectrice des systèmes PRZ se scinde en deux phases, à condition que la CPM soit supérieure à 20%.

– La première phase est caractérisée par un potentiel de corrosion proche de celui d'une électrode de zinc, c'est à dire proche de -1100 mV/ECS [10].

En fait, pendant cette phase, il y a dissolution du zinc à l'anode des micropiles Zn – acier. On attribue cette première phase à la protection cathodique par le zinc. Il en résulte la formation des produits de corrosion du zinc, de faible conductivité électrique. Ces derniers sont à l'origine de l'isolement électrique des particules de zinc entre elles et avec l'acier.

– La deuxième phase caractérisée par l'évolution de Ecor vers des valeurs plus positives, de l'ordre de -650 mV/ECS (Ecor de l'acier), met en évidence la diminution de l'efficacité de la protection cathodique liée à la perte de contact électrique entre le zinc et l'acier.

Une étude plus approfondie de la figure 5 montre que pour PPA40 et PPA90, l'évolution de Ecor vers un potentiel d'environ -950 mV/ECS, se fait selon trois paliers qui apparaissent à des potentiels et des temps d'immersion différents pour les deux échantillons, et à l'issue desquels, Ecor chute brutalement pour se rapprocher de Ecor de l'acier (-650 mV/ECS).

Ces paliers de potentiel caractérisent très certainement trois types de sels de corrosion qui se forment progressivement au cours de l'immersion, principalement pendant la phase de protection cathodique.

Ces produits de corrosion enrobent les particules de zinc, et conduisent à une polarisation anodique de ces particules dont l'attaque est caractérisée par un Ecor plus positif.

IV 2) Discussion :

Cette première étude, réalisée sur les trois échantillons chargés différemment en zinc, montre que la concentration pigmentaire massique en zinc influe considérablement sur la durée de la protection cathodique.

En effet, si on définit cette durée comme le temps d'immersion pendant lequel l'échantillon présente un $E_{cor} \leq -1100$ mV/ECS, on a pour:

PPA90, une phase de protection cathodique de 1100 heures,

PPA40, une phase de 2200 heures,

PPA20, une phase de 70 heures.

Alors que l'on s'attendait à des résultats inverses concernant les 2 systèmes PPA90 et PPA40 puisqu'il a été souvent démontré [4,5] que la phase de protection cathodique était d'autant plus longue que la CPM(Zn) était élevée, la diminution de plus de la moitié de la charge en zinc dans le PPA90 conduit à une protection cathodique environ 1.3 fois plus longue. De tels comportements nous amènent à rappeler avant toute autre démarche de caractérisation électrochimique, dans quelles conditions une protection cathodique par le zinc est optimale.

La première condition est bien sûr une connexion électrique suffisante entre les particules de zinc et le substrat acier. De plus, le revêtement doit être suffisamment poreux pour permettre une pénétration de l'électrolyte jusqu'à l'interface Zn-acier; cette deuxième condition est nécessaire pour assurer la conduction ionique entre les zones anodiques (zinc) et cathodiques (acier).

Etant donnée la quantité de zinc importante dans le film sec du système PPA90 (95 % en masse), et le caractère d'agent pseudo-mouillant du liant employé [5], ce système semble parfaitement satisfaire aux 2 conditions précédentes. On peut en effet s'attendre à un rapport des surfaces connectées acier/zinc plus important dans le film PPA90, ainsi que la présence de capillaires dans toute l'épaisseur du revêtement donnant naissance à des chemins préférentiels au passage de l'électrolyte.

Afin de mettre en évidence ces conditions idéales dans le système PPA90, une étude en coupe au microanalyseur à sonde électronique (MSE) a été réalisée sur cet échantillon. Pour cela, il est d'abord enrobé dans une résine de type araldite de durcissement à froid, puis poli optique, et enfin métallisé au carbone (dépôt sous vide d'un film d'environ 25 nm). L'instrument utilisé est une microsonde CAMEBAX entièrement automatisée (version micro), fabriquée par la société CAMECA (France).

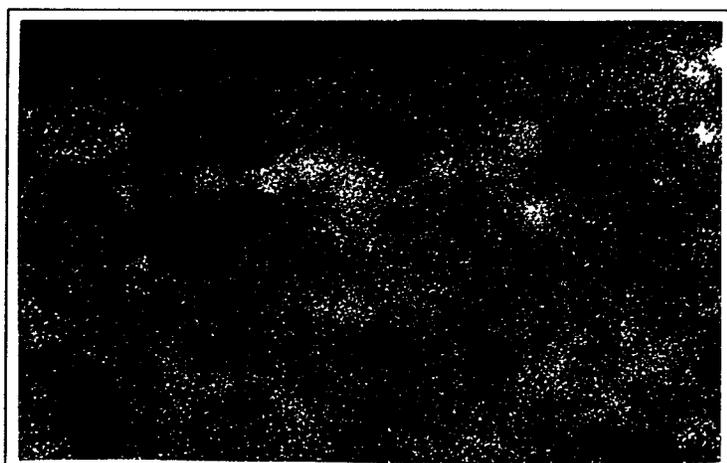
L'image en électrons secondaires présentée ci-dessous met en évidence la présence de zones enrichies en particules de zinc et de zones enrichies en liant, et traduit par conséquent la difficulté de réaliser une distribution uniforme du zinc étant donnée la CPM(Zn) élevée.



G = 2000

De plus, elle montre clairement l'importante connexion qui existe entre les billes de zinc dans toute l'épaisseur du film mais également entre le zinc et l'acier, et par endroits la présence d'interstices entre les billes de zinc. Ces caractéristiques représentent respectivement les chemins de conduction électronique et ionique, indispensables pour une protection cathodique optimale [5].

L'image X du chlore (cf photo ci-dessous) réalisée sur le même échantillon PPA90 après 24 heures d'immersion dans NaCl montre que l'électrolyte baigne rapidement toute l'épaisseur du film, ainsi que la surface de l'acier. Etant donnée la présence d'un grand nombre d'amas de billes de zinc directement en contact avec l'acier, la quasi totalité du zinc se comporte de la même manière, et protège cathodiquement l'acier



G = 1200

Par contre, un meilleur enrobage des billes de zinc par le liant dans les échantillons PPA40 et PPA20, conduit à une connexion partielle des billes de zinc entre elles. Seuls des segments de chaîne de zinc directement en contact avec l'acier fournissent la protection cathodique.

Plusieurs auteurs [11] ont tenté de simuler le comportement des PRZ en solution saline, en étudiant le couple galvanique Fe-Zn immergé dans NaCl 3%. Ils ont précisément étudié l'influence du rapport des surfaces Fe/Zn sur diverses réponses électrochimiques comme par exemple le potentiel mixte de la cellule galvanique, qui équivaut dans le cas présent des PRZ au potentiel de corrosion des échantillons PPA pendant la phase de protection cathodique.

De la même manière que pour les systèmes PPA, le potentiel évolue par paliers vers des valeurs proches du potentiel de l'acier. Ces paliers sont caractérisés par des potentiels d'autant plus positifs que le rapport Fe/Zn augmente. Ce même phénomène est observé lorsque l'on confronte les suivis de Ecor du PPA90 et PPA40.

De plus, si on compare l'étude menée sur PPA90 avec celle réalisée sur le système commercial G90 (acier grenailé; CPM(Zn) = 90%;) [3], cette même tendance dans l'évolution de Ecor est observée. Or, la différence importante entre ces deux systèmes réside dans la nature du traitement de surface préalable de l'acier, qui dans le cas du G90 consiste en un grenailage sévère ($SA = 2.5$ à 3), d'amplitude de plusieurs dizaines de μm (30 à $60 \mu\text{m}$). Il en résulte après l'application du PRZ un contact étroit entre les particules de zinc et l'acier, traduisant un rapport des surfaces acier/Zn important, voire bien supérieur à celui de l'échantillon PPA90. Ces différences influencent directement la phase de protection cathodique qui est écourtée dans le cas de G90, et ne dure que seulement 500 heures, soit 2 fois moins longtemps qu'avec PPA90.

Si on se réfère uniquement aux systèmes PPA, la protection cathodique est donc optimale dans PPA90. Cela engendre une cinétique de dissolution du zinc rapide, et par conséquent une formation de sels de zinc importante. On notera qu'au cours de la phase de protection cathodique, l'apparition de rouille blanche (sels de zinc) à la surface de l'échantillon n'est observée que sur le PPA 90. Ceci souligne davantage la formation excessive de sels de corrosion avec ce système. Ces couches de produits de corrosion du zinc sont à l'origine de la

polarisation anodique de ce dernier dont l'attaque se trouve rapidement inhibée au cours de l'immersion. Lorsque la dissolution du zinc a encore lieu, elle est caractérisée par des potentiels plus positifs. Dans le cas du G90 où les conditions favorisent une protection cathodique meilleure, celle-ci est encore plus rapidement inhibée.

En revanche, PPA40 offre une protection cathodique très longue, caractérisée par des potentiels plus négatifs. Etant données les conditions expérimentales identiques pour PPA40 et PPA90 (liant, particules de zinc, électrolyte), les sels de corrosion formés dans ces deux systèmes sont très certainement de même nature. Par contre, leur caractérisation par des potentiels plus ou moins positifs selon l'échantillon met en évidence des morphologies sûrement différentes (couches plus ou moins denses), ou une répartition différente au sein du film. En effet, la polarisation anodique sera moins prononcée si les produits de corrosion n'enrobent pas directement les particules de zinc, mais se forment loin de ces dernières.

Ce dernier point est d'autant plus important qu'il soulève l'influence directe qu'aurait la phase de protection cathodique, c'est à dire la dissolution du zinc, sur le mécanisme de colmatage des pores du revêtement. Puisqu'il semblerait que des mécanismes différents d'attaque du zinc seraient impliqués dans les systèmes PPA40 et PPA90, il devient primordial d'évaluer le pouvoir de barrière à la diffusion. Comme nous l'avons déjà mentionné dans le paragraphe § II 3, l'impédancemétrie permet d'apprécier cet effet. Ces informations devraient nous permettre de conclure pour quelles conditions la phase de protection cathodique engendre un effet barrière conséquent, et donc une protection globale suffisante.

V) Etude par impédancemétrie de l'influence de la charge en zinc

V 1) Signification des arcs apparaissant sur les diagrammes d'impédances :

Les diagrammes d'impédances obtenus avec les systèmes PPA décrivent bien souvent un ou deux arcs de cercle. Pour les diagrammes constitués d'un seul arc de cercle, ce dernier

peut ou non être accompagné de la droite de diffusion, et apparaît à des fréquences élevées ou moyennes. En fonction de la région fréquentielle dont il est question, cet arc peut être interprété comme l'effet combiné de la résistance ionique et de la capacité de la couche isolante (hautes fréquences), ou alors de la résistance de transfert de charges et la capacité de la double couche sur le métal (fréquences faibles ou intermédiaires). Pour les spectres présentant deux arcs, il n'y a aucun doute concernant la signification physique de chacun d'entre eux. L'arc apparaissant aux basses fréquences est directement associé à la réaction de transfert de charges. Cependant, il peut être également significatif du processus de diffusion; on parle alors de "boucle de diffusion".

Il peut arriver que l'état de surface de l'électrode induise des complications lorsque les sites de réaction ne sont pas uniformément distribués. Dans le cas présent des PRZ, le demi cercle représentant la résistance de transfert de charges et la capacité de double couche dans le diagramme de Nyquist est aplati. De nombreux auteurs ont d'ailleurs montré qu'il existait une relation entre ce phénomène et le degré de rugosité de la surface [12].

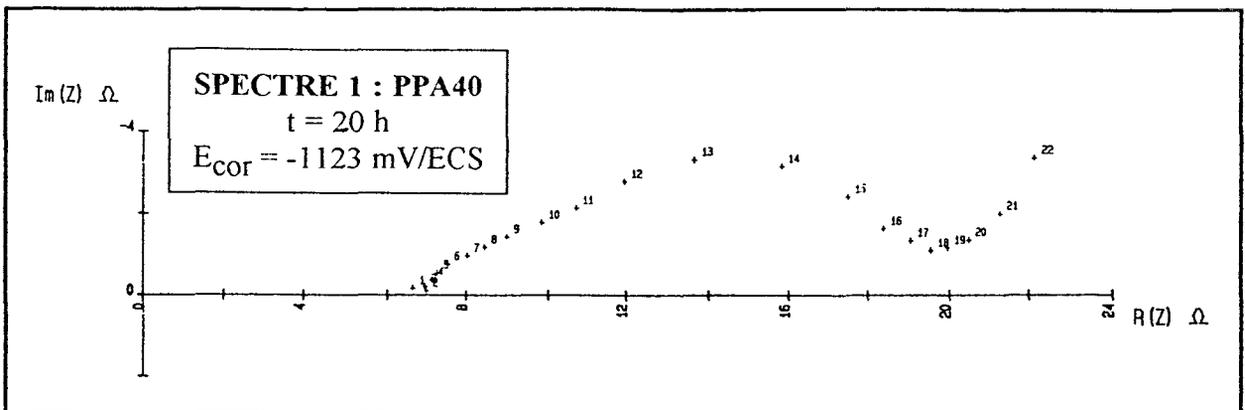
Etant données nos CPM(Zn) élevées, voire nettement supérieures aux CPM généralement recommandées dans les formulations types de peintures "antico", l'état de l'électrode (porosité, surface rugueuse) semble être à l'origine de cette dispersion de la constante de temps propre à l'impédance cinétique.

Le suivi de Ecor a permis de mettre en évidence les deux phases qui gouvernent le processus de protection contre la corrosion. Aussi bien pour PPA90 que PPA40, les spectres d'impédances présentent des allures quasi identiques, et sont spécifiques à la phase de protection considérée. Pour plus de clarté, nous avons préféré décomposer le texte qui suit en deux parties. Celles-ci traiteront respectivement de l'étude de la phase de protection cathodique, et de la barrière à la diffusion.

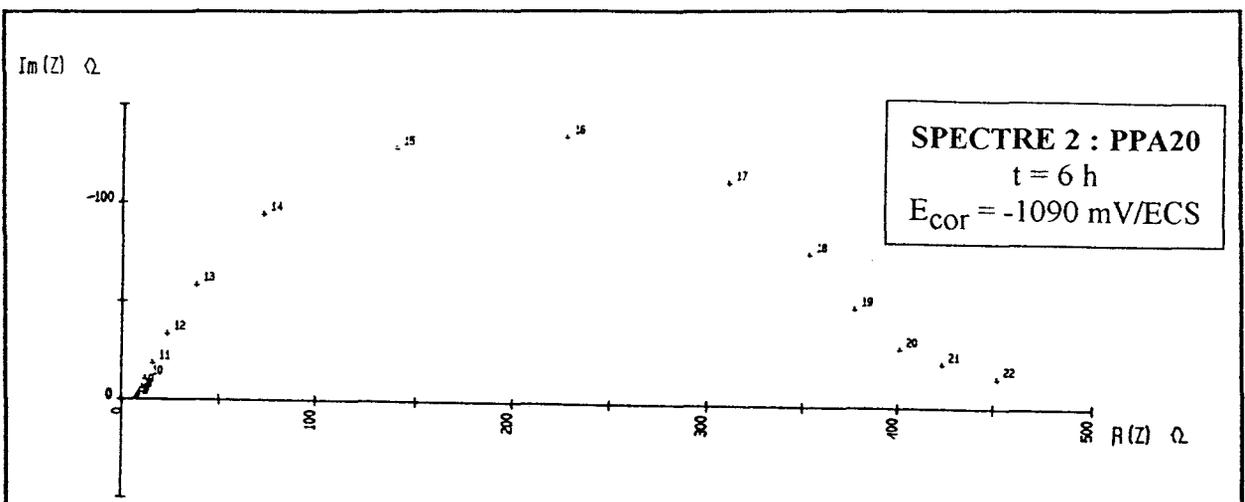
V 2) Résultats :

A) Phase de protection cathodique:

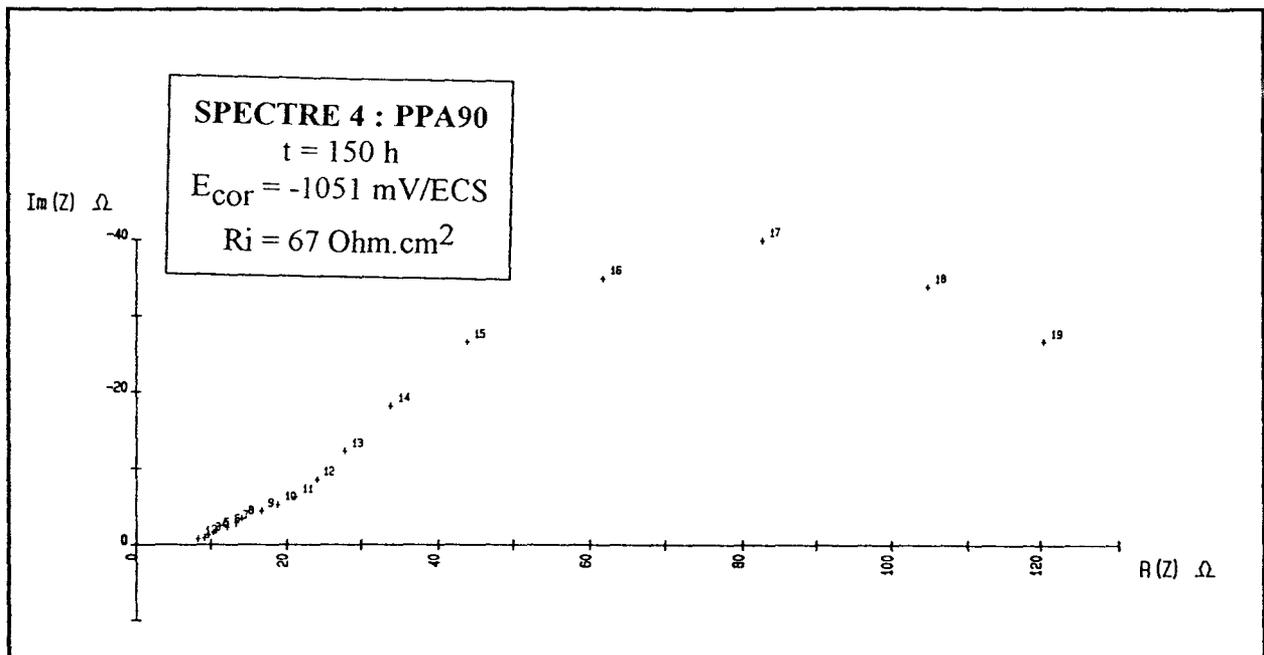
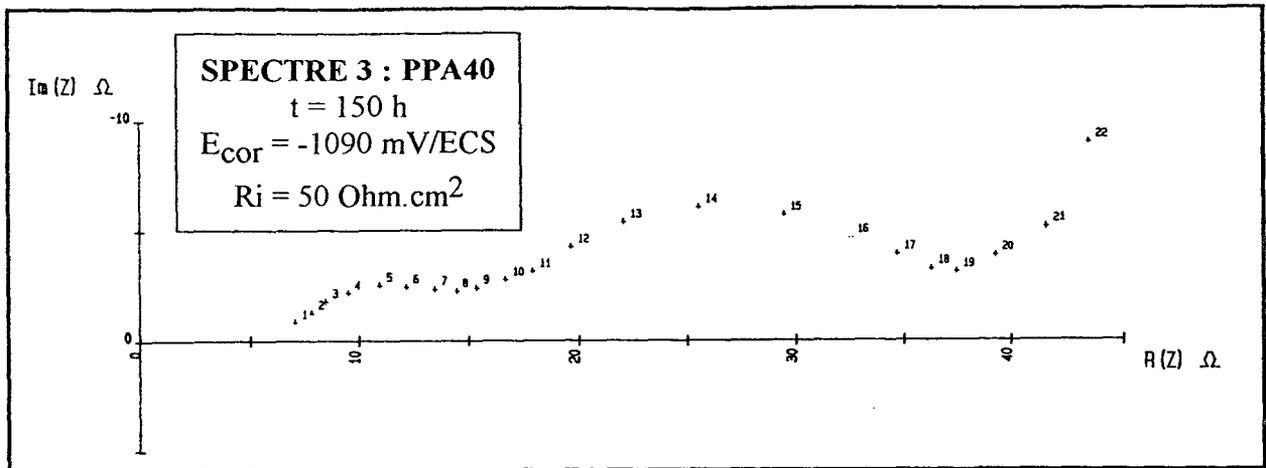
Le spectre 1 enregistré après quelques heures d'immersion (20 heures) résume l'allure quasi identique des spectres des systèmes PPA40 et PPA90. Il montre que dans un premier temps, le processus électrochimique est gouverné par des phénomènes de transfert de charges (arc dans le domaine des fréquences $2.15.10^1 - 2.15.10^{-1}$ Hz), puis de diffusion d'espèces réactives (basses fréquences: $4.64.10^{-2}$ Hz). On remarquera également sur ce spectre un arc de cercle, de circonférence encore très faible, apparaissant du côté des fréquences élevées ($2.15.10^3$ Hz).



En revanche, le spectre 2 correspondant au PPA20 n'indique que les phénomènes de transfert de charges.



Après 150 heures d'immersion (spectre 3 et 4), l'arc apparaissant aux plus hautes fréquences devient exploitable. L'extrapolation de ce demi cercle sur l'axe des réels donne la résistance ohmique (R_i) du liant et des produits de corrosion du zinc [4].



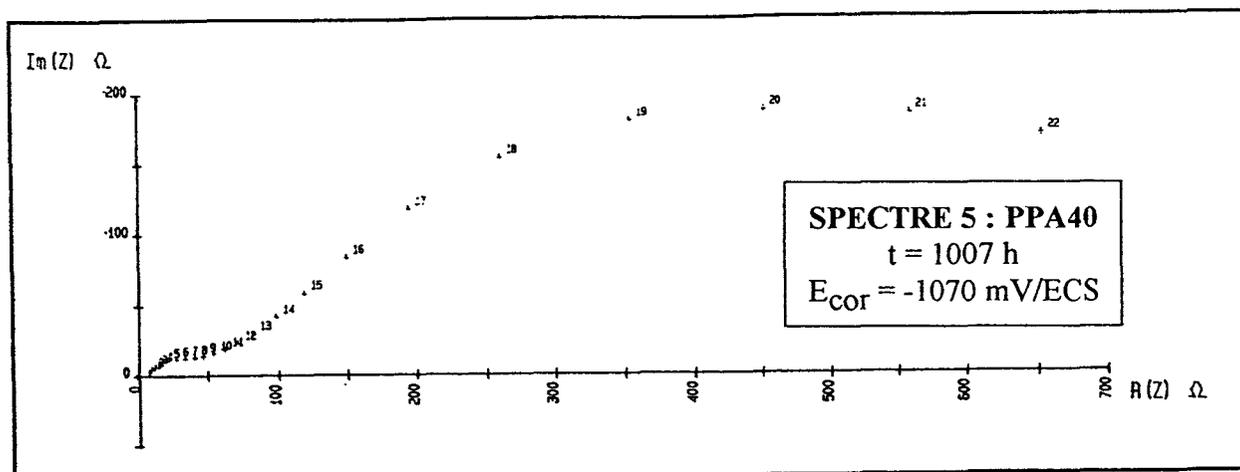
Ainsi, on évalue à partir des spectres 3 et 4, des R_i de l'ordre de 50 et 67 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ respectivement pour PPA40 et PPA90. Ce R_i , initialement du même ordre de grandeur pour les deux échantillons, augmente plus rapidement dans le cas de PPA90. Pour des temps d'immersion identiques, et un potentiel E_{cor} proche de celui d'une électrode de zinc, le R_i correspondant au PPA90 devient nettement plus élevé. Au bout de 335 heures d'exposition ($E_{\text{cor}}(\text{PPA40}) = -1075 \text{ mV}$ et $E_{\text{cor}}(\text{PPA90}) = -1054 \text{ mV/ECS}$), il atteint 300 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, c'est à dire le double du R_i correspondant au PPA40.

A l'issue de la protection cathodique, l'écart en R_i est moins important entre ces deux échantillons. En effet, PPA40 (à $t = 2300$ h) offre un R_i de $780 \Omega \cdot \text{cm}^2$, alors que PPA90 (à $t = 1050$ h) présente un R_i de $930 \Omega \cdot \text{cm}^2$.

La capacité C de la couche isolante issue des produits de corrosion est déterminée à partir du R_i et de la fréquence f_{max} (cf § II 3). Alors que C oscille entre 1 et $5 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$, et atteint $1 \cdot 10^{-5} \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ à l'issue des 1050 h d'immersion du PPA90, la capacité diminue constamment et de manière progressive avec PPA40: initialement de l'ordre de $10^{-5} \text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$, elle ne vaut plus que $2 \cdot 10^{-7} \text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ à $t = 2300$ h.

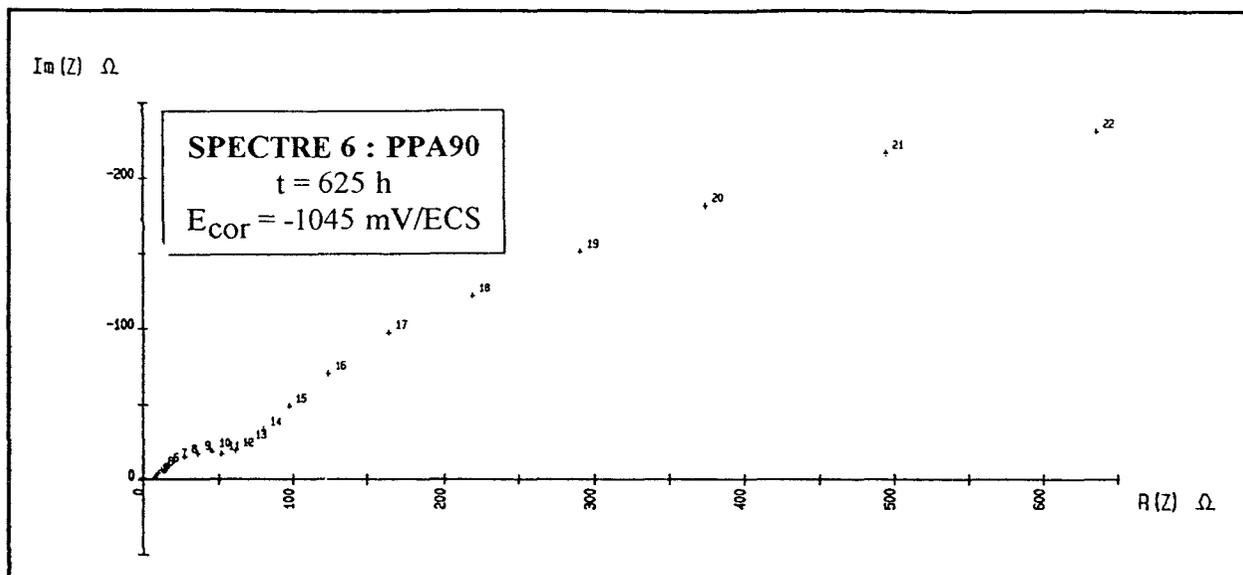
Les diagrammes de Nyquist correspondants au PPA40, et enregistrés pendant les 700 premières heures d'immersion (cf spectre 3), permettent d'évaluer facilement la résistance de transfert de charges R_t . Initialement R_t vaut $60 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ($t = 20$ h), puis atteint rapidement les $2\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ ($t = 670$ h). Parallèlement, la capacité de double couche C_d , est de l'ordre de $3 \cdot 10^{-4} \text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Cependant, au delà de 700 heures d'exposition, le spectre 5 décrit dans le domaine des fréquences $4.64 - 1 \cdot 10^{-2} \text{Hz}$, un seul arc de cercle de diamètre important. f_{max} qui en résulte est nettement plus faible, environ $2 \cdot 10^{-2} \text{Hz}$, alors que précédemment elle était de l'ordre de l'unité. En fait, cet arc de cercle n'est pas seulement significatif du transfert de charges, mais englobe la réponse au phénomène de diffusion. Ceci est dû aux effets de la couche de diffusion qui provoquent un retour de l'impédance de Warburg vers l'axe des réels aux basses fréquences [13]. Dans ces conditions, R_t n'est pas définissable, puisqu'il est masqué par cette "boucle" de diffusion.



Un tel phénomène est observé bien plus tôt sur les spectres du PPA90, dès les 335 heures d'immersion, et ce jusqu'à l'issue du premier palier de potentiel ($t = 650$ h).

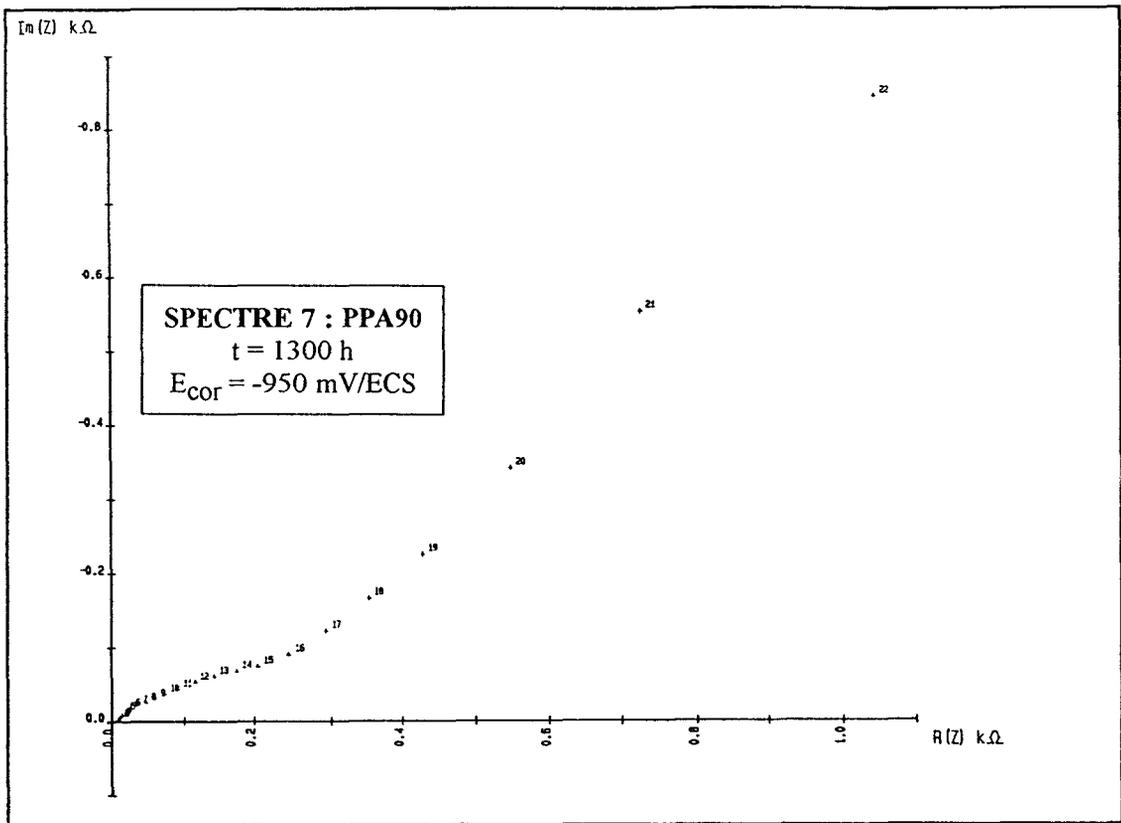
De même, étant donnée l'allure des spectres du PPA90 (cf spectre 6) à des temps supérieurs, R_t ne peut pas être défini de façon précise par l'intersection de la courbe avec l'axe des réels. Comme l'indique le spectre 6, le phénomène de diffusion peut introduire une distorsion de l'extrémité du demi cercle caractéristique du transfert de charges; cette distorsion, due à l'impédance de Warburg, étant d'autant plus marquée que l'importance relative de la diffusion vis à vis du transfert de charge augmente.



Les valeurs de R_t ne sont alors qu'indicatives de son évolution. R_t reste stable autour de $4 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$, puis diminue de moitié à l'approche des 1100 heures d'immersion, fin du deuxième palier de potentiel.

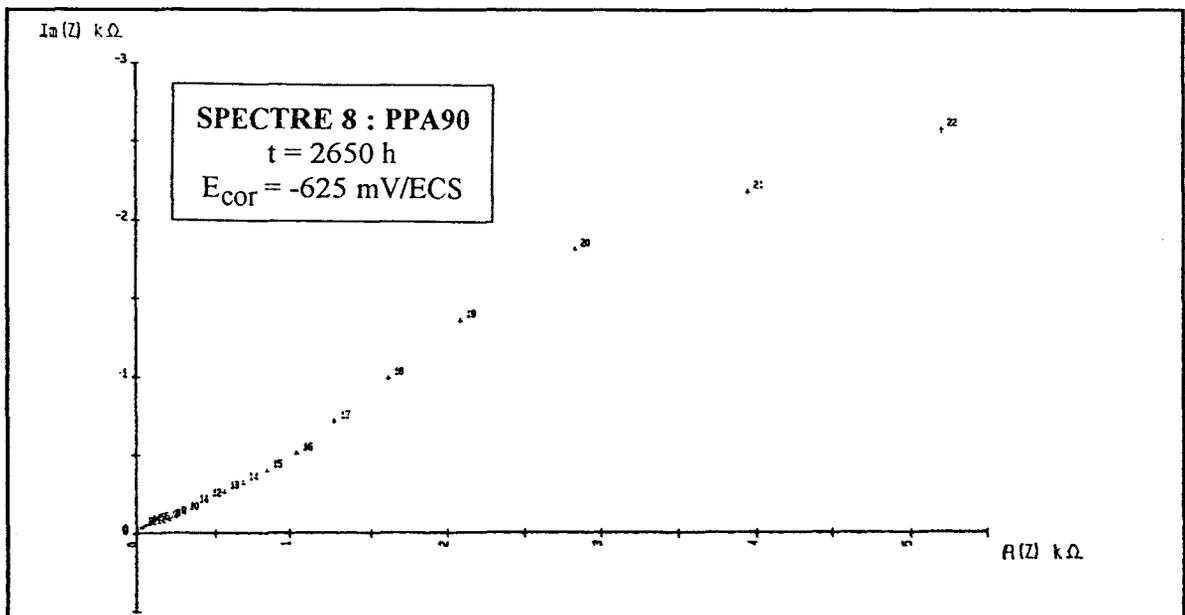
B) Phase de protection par colmatage :

Cette deuxième phase est caractérisée par un seul et même type de diagramme de Nyquist pour les deux échantillons PPA40 et PPA90. Le spectre 7 (PPA90 $t = 1300$ h) met clairement en évidence dès le début de cette phase, la disparition du transfert de charges. Le processus électrochimique est gouverné uniquement par le phénomène de diffusion des espèces chimiques réactives; apparition de la droite de diffusion aux basses fréquences. Le demi cercle aux fréquences élevées permet bien sûr d'évaluer R_i .



Les représentations graphiques du potentiel de corrosion et de la résistance ionique R_i en fonction du temps d'immersion pour les deux systèmes PPA40 et PPA90, sont portées respectivement sur les figures 6 et 7. Elles révèlent une "diminution" du potentiel de corrosion concomitamment à une augmentation progressive de R_i . La capacité de la couche isolante diminue parallèlement à cette augmentation de R_i .

La chute brutale de R_i qui s'en suit, apparaissant à des temps d'immersion de 4300 et 2500 h respectivement pour PPA40 et PPA90, est caractérisée par des diagrammes d'impédances différents.



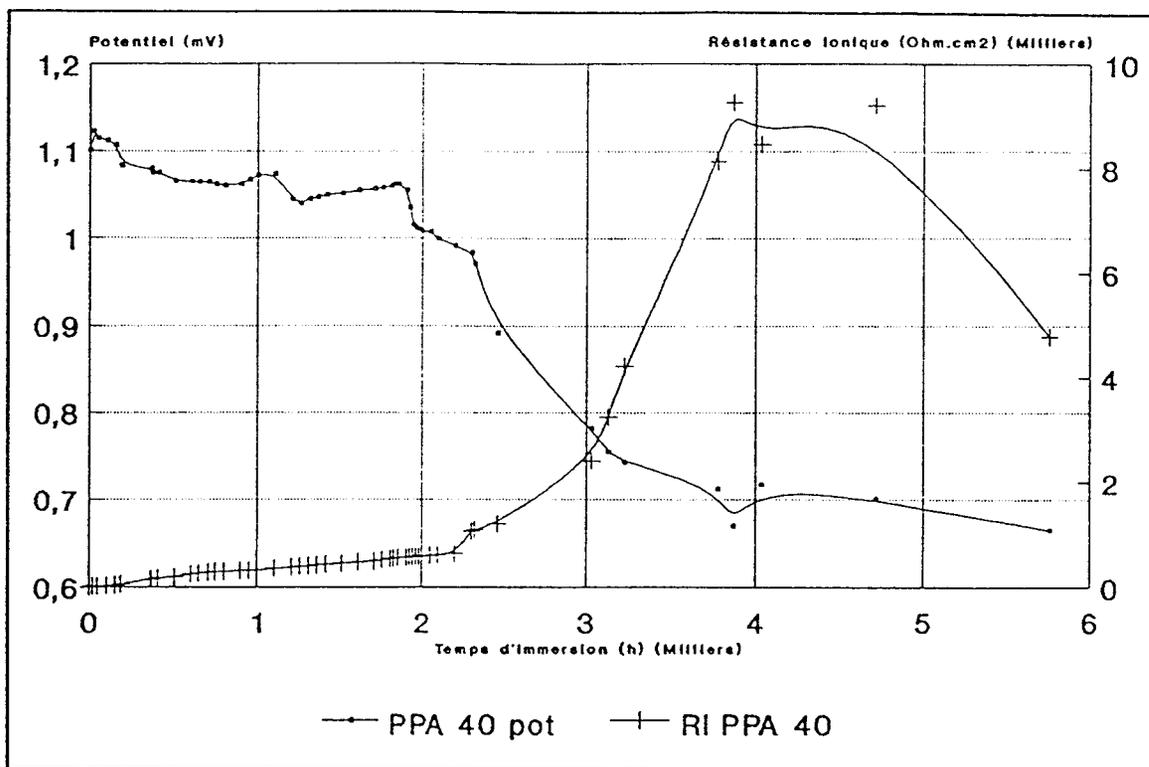


Figure 6 : Potentiel de corrosion et résistance ionique en fonction du temps d'immersion du système PPA40.

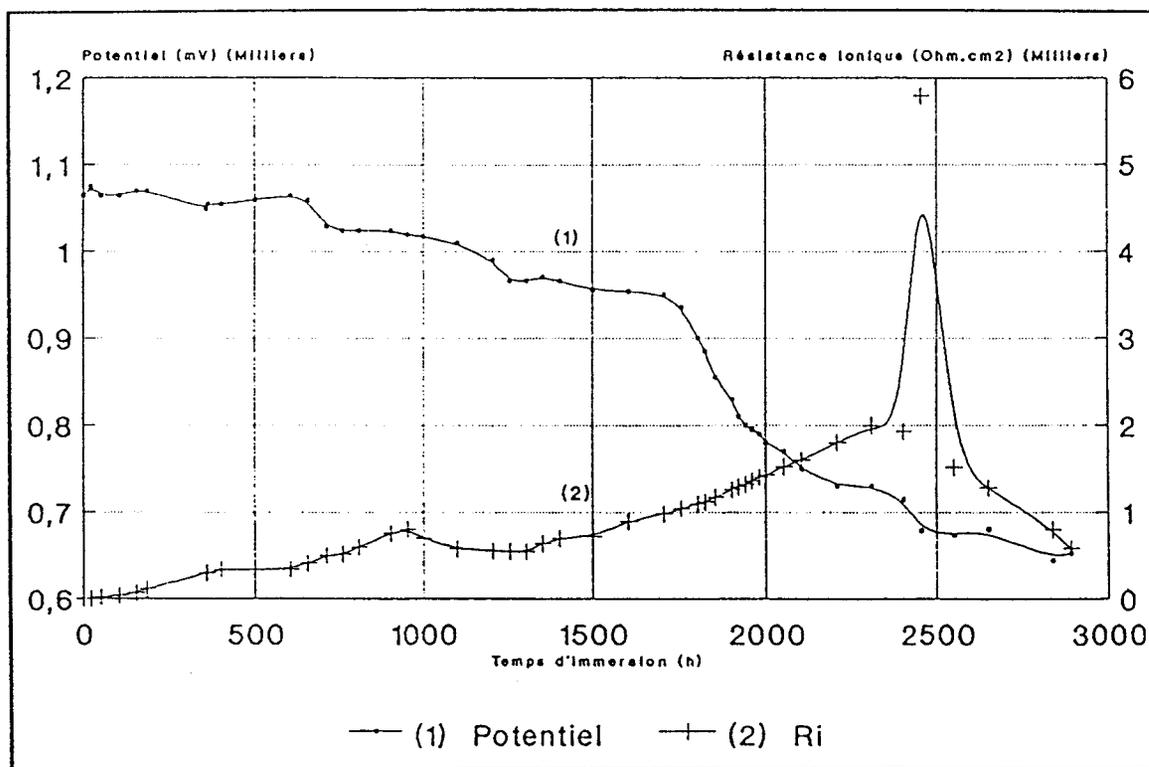
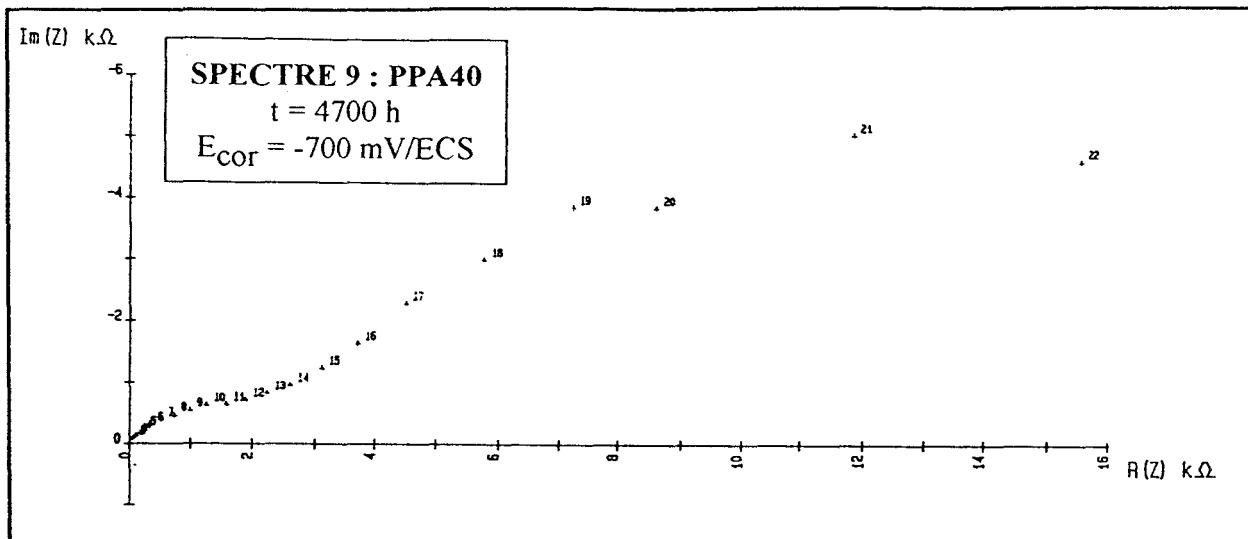
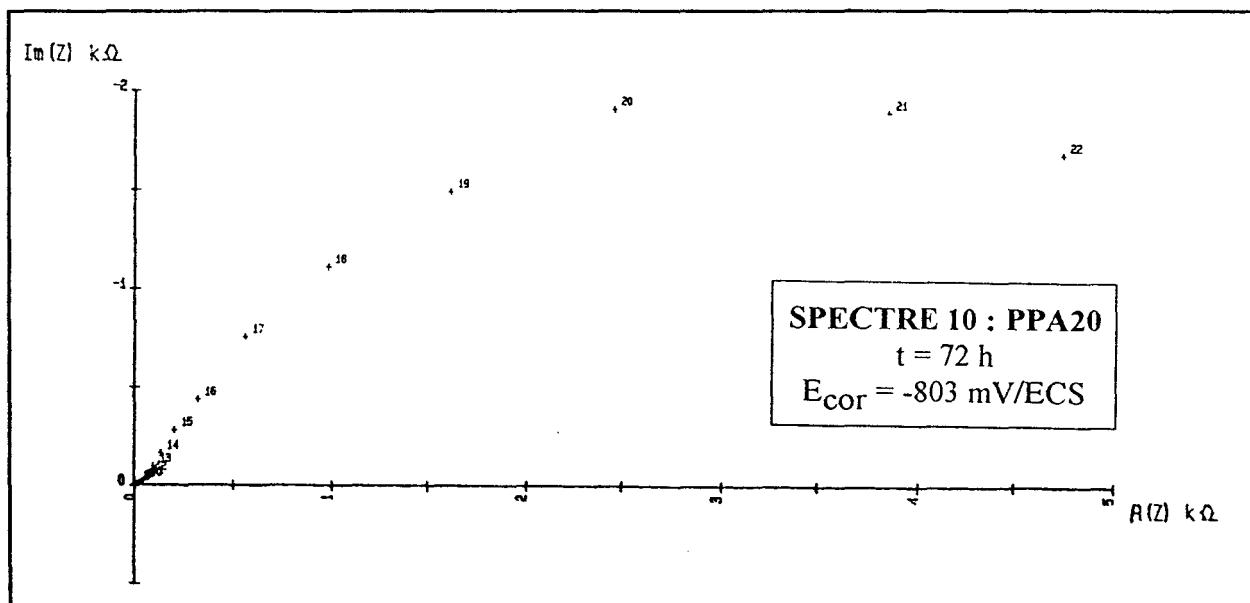


Figure 7 : Potentiel de corrosion et résistance ionique en fonction du temps d'immersion du système PPA90.

Alors que le spectre 8 (PPA90) met de nouveau en évidence les phénomènes de transfert de charges, le spectre 9 (PPA40) indique toujours une boucle de diffusion.

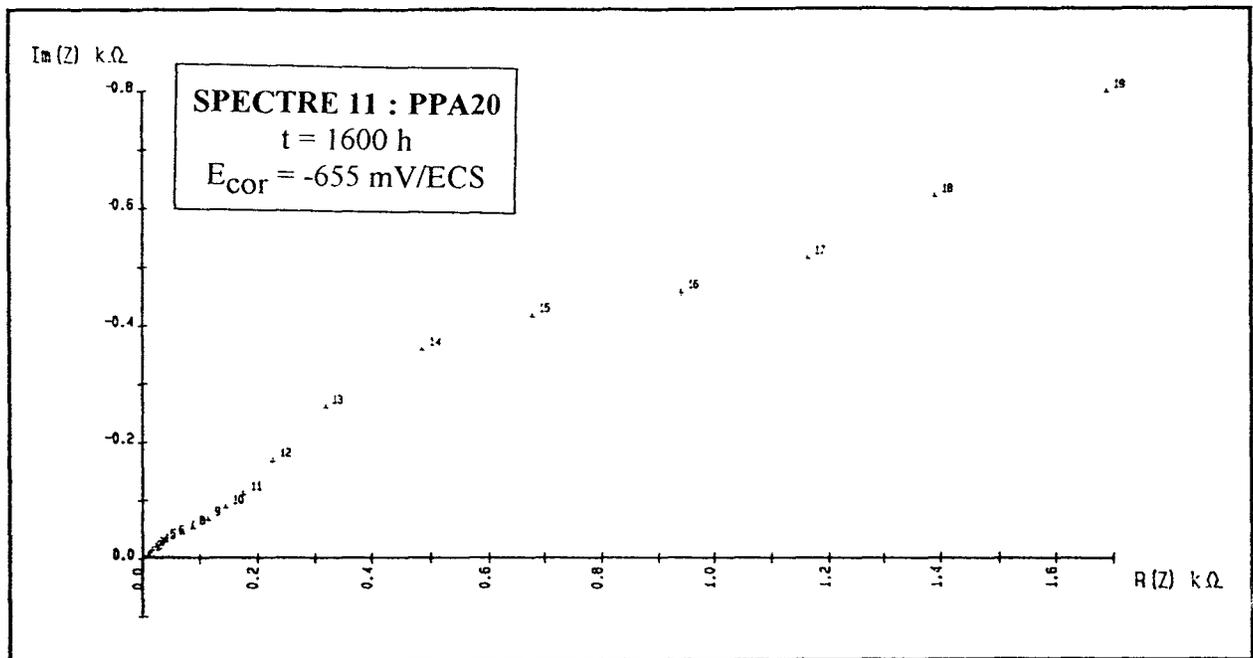


L'échantillon PPA20 a la particularité de présenter des spectres d'impédances de profil différent. Alors que pendant la phase de protection cathodique les spectre n'indiquent que les phénomènes de transferts de charges (cf spectre 2), au commencement de la deuxième phase ($t = 70$ heures) les diagrammes changent, et sont du type du spectre 10. La détermination de R_i est alors possible.



A partir de $t = 70 \text{ h}$ jusqu'à $t = 700 \text{ h}$, les valeurs de R_i correspondant au PPA20 sont plus élevées (d'un facteur 10) que les R_i déterminés sur les spectres de PPA40 et PPA90, au bout des mêmes temps d'immersion.

Le spectre 11 enregistré à $t = 1600$ h devient typique du spectre d'un métal peint (cf figure 4). Il est constitué de deux arcs de cercle aux hautes et moyennes fréquences, et d'une branche linéaire aux basses fréquences.



R_i est stabilisé à environ $2 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$, pendant les 1300 heures qui suivent (jusqu'à $t = 2900$ h). Il est du même ordre de grandeur que R_i correspondant au PPA90 mesuré lorsque l'échantillon présente un potentiel très proche de celui de l'acier (à $t = 2650$ h). A potentiel identique, le R_i correspondant au PPA40 est nettement supérieur (cf figure 6).

V 3) Discussion :

A) Phase de protection cathodique :

Etant donnée la CPM(Zn) élevée dans PPA90, on peut supposer la présence en surface d'une grande quantité de billes de zinc non protégées par le liant. Par contre, un meilleur enrobage par le liant des particules dans PPA40 et surtout PPA20, implique initialement la présence d'une couche silicatée isolante sur le zinc.

Au tout début de l'immersion, la couche supérieure du film PPA90 directement en contact avec l'électrolyte, s'identifie alors à une surface presque exclusivement constituée de zinc. D'après l'étude en coupe au MSE réalisée précédemment sur cet échantillon, la

conduction électronique est assurée dans toute l'épaisseur du film par des amas de billes de zinc connectés au substrat. Tout se passe comme si on étudiait électrochimiquement une barre de zinc en milieu NaCl. Au bout de 2 heures d'immersion le potentiel de corrosion E_{cor} , proche de -1100 mV/ECS, est d'ailleurs caractéristique du potentiel d'une électrode de zinc pur.

Le spectre 11 du PPA90, enregistré après 20 heures d'immersion, est significatif de l'interface "particule de zinc – électrolyte". En effet, les valeurs de E_{cor} et les fréquences de résonance coïncident avec celles d'une électrode de zinc. De même, la capacité C_d , traduisant l'accumulation de charge de la double couche électrochimique, est de l'ordre du $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ [10]. Le processus électrochimique est donc gouverné par des phénomènes de transferts de charges caractérisant l'oxydation du zinc. La résistance au transfert de charges est égale à $451 \Omega\cdot\text{cm}^2$.

Le spectre 1 équivalent au PPA40 est également significatif de ce processus de dissolution du zinc. Cependant, R_t est plus faible ($60 \Omega\cdot\text{cm}^2$), et la capacité C_d est nettement plus élevée ($3\cdot 10^{-4} \text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$). Ceci traduit par conséquent une aire de surface active en zinc plus importante dans PPA40 que PPA90. Si on prend en compte les paragraphes précédents, ce résultat semble totalement paradoxal. Or, l'apparition aux hautes fréquences d'un demi cercle, certes encore de faible intensité mais suffisante pour être exploitable (cf spectre 1), permet dès les 20 premières heures de l'immersion d'apprécier R_i , la résistance des pores du film due à la pénétration de l'électrolyte. R_i correspondant au PPA90 ($123 \Omega\cdot\text{cm}^2$) est nettement plus élevé que celui équivalent au PPA40 ($17 \Omega\cdot\text{cm}^2$). Etant donné que R_i est significatif de l'incorporation de produits de corrosion du zinc dans les pores du film, ces observations confirment ce qui avait été dit au cours de la discussion sur l'évolution de E_{cor} à savoir la formation plus rapide, et en quantité importante de sels de zinc dans le système PPA90 dès les 20 premières heures de l'immersion. Finalement, l'enrobage des particules de zinc par les produits de corrosion inhibe rapidement leur oxydation, et engendre une résistance au transfert de charges R_t non négligeable, ainsi qu'une capacité C_d plus faible pour le système PPA90.

le R_i correspondant au PPA40 est à la fois caractéristique des sels de zinc formés (en quantité moindre par rapport au PPA90), et du film silicaté qui recouvre initialement les billes de zinc. La couche résultante, à caractère isolant, est encore insuffisante pour freiner la dissolution du zinc.

Au fur et à mesure de l'exposition, l'accumulation des produits d'oxydation du zinc au sein du film est mise en évidence par l'augmentation de R_i , parallèlement à celle de R_t . Cependant, une augmentation graduelle de ces deux paramètres pendant la phase de protection cathodique du PPA40 (cf figure 6), caractérisée par des valeurs moins élevées par rapport au PPA90 (cf figure 7), montre que la cinétique de formation des produits de corrosion est plus lente dans le système PPA40, et que leur accumulation au sein de ce revêtement est progressive. Sachant que pour tout métal revêtu d'un film isolant, la capacité de ce film est inversement proportionnelle à son épaisseur [14], la diminution progressive de C concomitamment à l'augmentation de R_i observées dans le cas de PPA40 indique que l'épaisseur des couches de sels de zinc augmente lentement, et confirme donc la construction progressive d'une charpente de sels de zinc qui accentue au cours de l'exposition le frein à la conduction ionique. En revanche, la phase de protection cathodique du PPA90, caractérisée par des valeurs de C qui restent élevées et des valeurs de R_i supérieures, engendre la formation de couches d'épaisseur plus faible, mais qui confèrent au film PPA90 une résistance ionique importante. Selon la CPM(Zn) utilisée, les conduction électronique et ionique sont assurées différemment dans l'épaisseur du film. Une schématisation des chemins de conduction rencontrés respectivement dans les systèmes PPA40 et PPA90 est portée sur la figure 8 suivante:

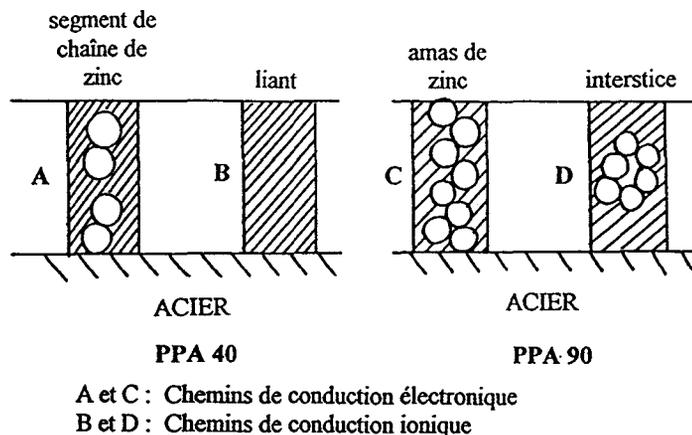


Figure 8 : Représentation schématique des différents chemins de conduction dans les systèmes PPA40 et PPA90.

La conduction électronique est assurée dans toute l'épaisseur du film PPA90 par des amas de billes de zinc directement connectés au substrat acier, et la conduction ionique par les interstices qui se créent entre ces billes de zinc. En ce qui concerne PPA40, les chemins de conduction électronique sont plutôt des segments de chaîne de zinc, voire même des particules de zinc isolées, situés à l'interface revêtement – acier. Les ponts ioniques se créent au travers des zones enrichies en liant, ce qui rend la conduction plus faible que dans PPA90.

La figure 9 ci-dessous schématise l'attaque du zinc au cours de la protection cathodique de l'acier. Le zinc connecté au substrat joue le rôle d'anode, alors que l'acier joue celui de cathode. Les produits de corrosion (ZnO , $Zn_5(OH)_8Cl_2...$ [5]) se forment à une certaine distance des billes de zinc, aux endroits où l'électrolyte est présent pour faciliter la conduction ionique entre les zones anodiques et cathodiques.

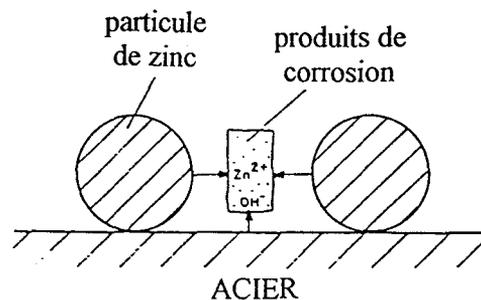


Figure 9 : Schématisation de l'attaque du zinc au cours de la protection cathodique de l'acier.

Dès que l'électrolyte atteint la surface de l'acier, des sels de zinc issus de la protection cathodique sont générés à la jonction zinc – acier.

Dans le système PPA40 la quantité de zinc agissant comme anode est moins importante en raison d'une part de la CPM(Zn) peu élevée, et d'autre part de la faible conductivité ionique au travers du film. Comme nous l'avions remarqué dans le chapitre précédent, le zinc favorise la cinétique d'hydrolyse et de polycondensation du silicate d'éthyle. Dans ce système, la distribution du zinc est uniforme, et le réseau silicaté densifié est homogène dans toute l'épaisseur. Dans ces conditions le frein à la diffusion des espèces oxydantes est important. Bennet et al [15] ont d'ailleurs montré qu'un film de silice, obtenu par vaporisation du silicate d'éthyle à haute température, offrait une excellente barrière à la diffusion, et était moins perméable que n'importe quel film d'oxyde.

L'accumulation de l'électrolyte à la jonction zinc – acier se fait donc plus lentement. La formation des couches de sels de zinc à proximité de cette jonction est progressive, et le zinc reste plus longtemps en contact ionique avec l'électrolyte et en contact électrique avec l'acier. La phase de protection cathodique offerte par PPA40 est donc caractérisée par des potentiels plus négatifs, et dure plus longtemps.

Par contre, dans le cas de PPA90, des produits de corrosion sont en même temps générés entre les billes des amas de zinc, à proximité des interstices qui se sont rapidement enrichis en électrolyte. Contrairement au zinc proche de l'acier, ces particules de zinc mouillées par l'électrolyte sont à la fois le siège des réactions anodiques et cathodiques. Les produits de corrosion enrobent alors ces particules.

Finalement, l'enrobage des amas de zinc provoque un colmatage conséquent des pores dans toute l'épaisseur du film. La dissolution du zinc se trouve rapidement inhibée, et la croissance des couches isolantes s'arrête. Parallèlement, les billes de zinc se trouvent rapidement piégées dans une enveloppe qui les isole de l'acier et de l'électrolyte.

En fait, ces sels donnent naissance à une couche de barrage qui assure une certaine protection physique du zinc sous jacent. La phase de protection cathodique offerte dans PPA90 est rapidement caractérisée par des potentiels plus positifs, et se termine après seulement 1100 heures d'exposition.

Avant d'entamer la discussion sur le deuxième mécanisme de protection, il est important de souligner que seules l'attaque des billes de zinc connectées à l'acier sont caractérisées pendant la première phase de protection par Ecor, Rt et Cd. En effet, le contact électrique entre le circuit extérieur de mesures et l'échantillon PPA est réalisé sur l'un des bords de ce dernier, préalablement poli pour mettre à nu l'acier. La dissolution des particules de zinc isolées électriquement n'est donc pas quantifiable. Etant donnée la CPM(Zn) moins élevée dans PPA40, la présence de ces billes n'est pas à négliger dans ce système.

Nous avons tenté de schématiser sur la figure 10 qui suit, la répartition différente des sels de corrosion au sein des films PPA90 et PPA40 pendant la phase de protection cathodique.

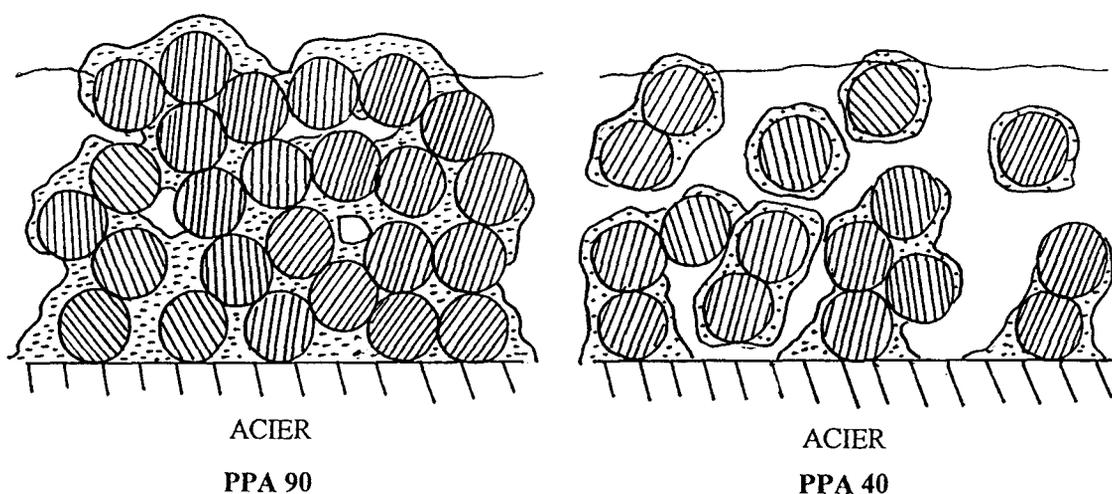


Figure 10 : Répartition des produits de corrosion au sein des films PPA40 et PPA90, à l'issue de la phase de protection cathodique.

La connexion initialement importante entre le zinc et l'acier dans le système PPA90, conduit à la formation, à l'interface acier – PRZ, d'une couche non conductrice de sels de zinc qui recouvre entièrement l'acier, et inhibe rapidement la protection cathodique. Parallèlement, la formation rapide de ces sels dans toute l'épaisseur du film PPA90 génère des contraintes internes importantes et provoque finalement une détérioration de la charpente de sels de zinc avec ouverture de chemins préférentiels au passage de l'électrolyte. Les billes de zinc qui avaient été rapidement piégées par l'enveloppe de sels de corrosion, se retrouvent baignées par l'électrolyte, s'oxydent et génèrent de nouveau des sels de zinc qui recolmatent les pores. Ceci est clairement mis en évidence par le suivi de R_i (cf figure C) pendant la phase de protection cathodique. R_i augmente rapidement pendant les cents premières heures de l'immersion puis chute, et enfin réaugmente jusqu'à l'issue de la protection cathodique. Parallèlement, R_t qui se stabilise autour de $4\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ dès 675 heures d'immersion, diminue de moitié à l'approche des 1100 heures d'immersion.

Par contre, la construction progressive de la charpente de sels de zinc dans toute l'épaisseur du film PPA40, ainsi qu'à l'interface confère ultérieurement au film un pouvoir de barrière à la diffusion considérable.

Au cours de la discussion, nous n'avons jamais confronté les résultats d'impédances relatifs au PPA20 avec ceux du PPA40 et PPA90. En règle générale, les valeurs de résistances

et capacités sont ramenées à la surface géométrique (5.75 cm²) à défaut de la surface réelle en zinc qui est difficile à estimer étant donnée la porosité des PRZ. Dans le cas de PPA20, une telle approximation induit forcément en erreur car ici la surface de zinc connecté à l'acier est infime. La phase de protection ne dure d'ailleurs que 70 heures. On peut tout de même préciser que peu de sels de zinc sont issus de la phase de protection cathodique du PPA20 puisque R_i n'est pas décelable.

En revanche, à l'issue de la deuxième phase de protection, lorsque Ecor tend vers des valeurs plus positives, les processus électrochimiques ont lieu à l'interface acier – électrolyte. La confrontation des résultats d'impédances devient alors possible.

B) Phase de barrière à la diffusion :

Durant cette période, le potentiel de corrosion tend vers des valeurs plus nobles jusqu'à atteindre le potentiel de l'acier. Les spectres d'impédances obtenus (cf spectre 7) sont donc caractéristiques des interfaces "acier revêtu – électrolyte" et "acier – électrolyte".

L'étude des spectres montre que seuls les phénomènes de diffusion des espèces chimiques réactives gouvernent le processus électrochimique. Il n'y a pas de phénomène de corrosion du support acier, le potentiel Ecor étant alors encore suffisamment négatif. L'incorporation au sein du film des produits de corrosion du zinc provoque une augmentation progressive de R_i jusqu'à une valeur maximale (cf les figures 6 et 7 respectivement pour PPA40 et PPA90).

Comme nous l'avons déjà mentionné, l'impédance de Warburg, qui représente les restrictions possibles au transport des espèces en provenance et en direction des zones de réactions, s'exprime par la relation (1) dans les conditions dites de diffusion semi infinie. Sa représentation graphique est une droite.

Lorsque l'on change les conditions aux limites, et que l'on se place dans le cas de la couche de diffusion de Nemst, diffusion finie, l'équation (1) devient:

(3) $Z_w = (1-j) \cdot \sigma \cdot \omega^{-1/2} \cdot \tanh\{\delta (j/D)^{1/2}\}$ [13], avec δ épaisseur de la couche de diffusion.

L'impédance passe alors par un maximum, et rejoint l'axe des réels aux basses fréquences. Le spectre 6 met en évidence ce phénomène.

Des relations ont été établies [13] entre la composante imaginaire de l'impédance de diffusion ($Z''_{w(max)}$) au maximum de la courbe de diffusion, la fréquence correspondante (ω_{max}), et les paramètres σ , δ et D :

$$(4) \quad Z''_{w(max)} = 0,590 \cdot \sigma \cdot \delta / D^{1/2}$$

$$(5) \quad \omega_{max} = 2,54 \cdot D / \delta^2$$

Si l'électrode est revêtue d'un film poreux, la diffusion des espèces électroactives au travers des pores du film affecte l'impédance de diffusion de la même manière que la diffusion qui a lieu à travers la solution [13]. Le coefficient de warburg est alors défini de la façon suivante:

$$(6) \quad \sigma_f = (RT / 2^{1/2} n^2 F^2)^{1/2} / C_f D_f^{1/2}$$

où D_f est le coefficient de diffusion au travers du film des espèces chimiques qui gouvernent le processus électrochimique, et C leur concentration. L'épaisseur δ de la couche de diffusion est alors remplacée par l'épaisseur du film. Puisque les PRZ agissent en tant qu'électrode poreuse, on peut directement estimer leur pouvoir de barrière à la diffusion à partir du signal apparaissant aux très basses fréquences sur le diagramme de Nyquist.

Finalement, le rapport $\delta / D_f^{1/2}$ permet rapidement de savoir si la diffusion a lieu dans les conditions de diffusion semi infinie ($\delta / D_f^{1/2} \rightarrow \infty$) ou finie ($\delta / D_f^{1/2} \rightarrow 0$) (cf figure 11), et par la même occasion précise si le revêtement est très poreux puisque D_f est directement relié à la porosité du film. Ainsi, l'allure des spectres relatifs au PPA90 (présence d'une boucle de diffusion) pendant la première moitié de la protection cathodique met clairement en évidence une porosité initialement importante dans le système fortement chargé en zinc. Bien évidemment, les sels de zinc colmatent les pores, et la diminution de D_f implique un changement du profil des spectres aux basses fréquences. Aussi bien pour PPA40 et PPA90, les spectres présentent alors une droite de diffusion (cf spectre 7).

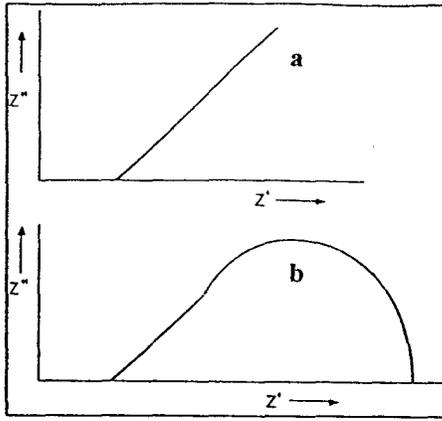


Figure 11 : Diagrammes de Nyquist pour une diffusion contrôlée dans une couche d'épaisseur infinie (a), et dans une couche d'épaisseur finie (b).

D'après les relations (3) et (6), plus la valeur du coefficient σ_f est élevée, plus le processus de diffusion des espèces vers l'acier est freiné, et par conséquent la corrosion du substrat est peu favorisée.

Dans le cas des spectres présentant une droite de diffusion, σ_f est évalué à partir de la composante réelle de l'expression (1):

$$(7) \quad \sigma_f = Z'_W \omega^{1/2} \quad \text{où } Z'_W \text{ est déterminé expérimentalement.}$$

Dans le cas d'une boucle de diffusion, σ_f est déterminée par la relation

$$(8) \quad \sigma_f = 1,06 Z''_{W(\max)} \omega_{\max}^{1/2}$$

après combinaison de (3) et (4). $Z''_{W(\max)}$ et ω_{\max} sont déterminés expérimentalement.

En appliquant les équations (7) et (8) selon l'allure des diagrammes, on peut suivre l'évolution de σ_f . Les suivis de σ_f en fonction du temps pour PPA90 et PPA40 sont portés sur la figure 12.

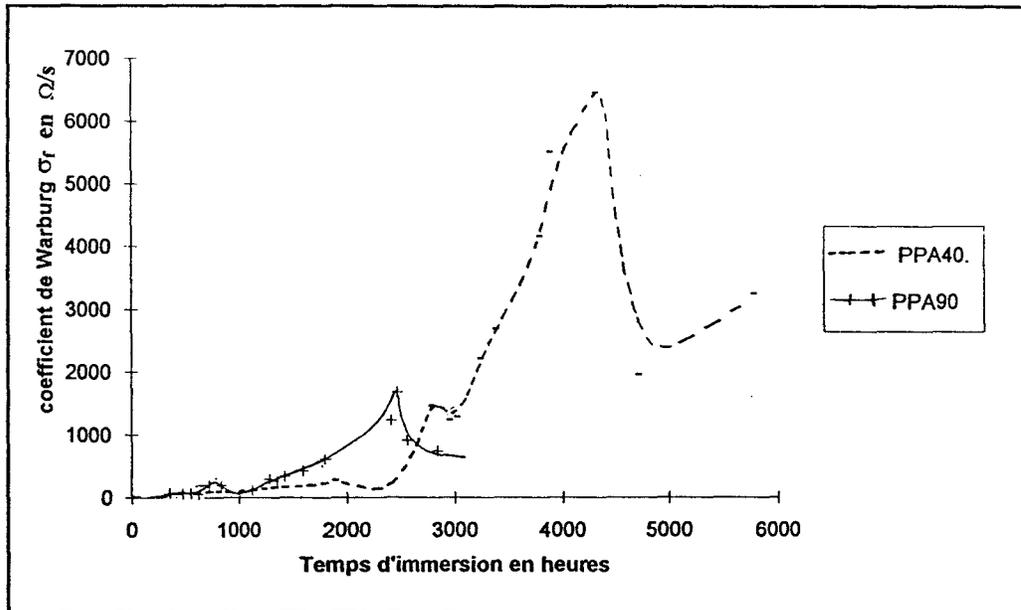
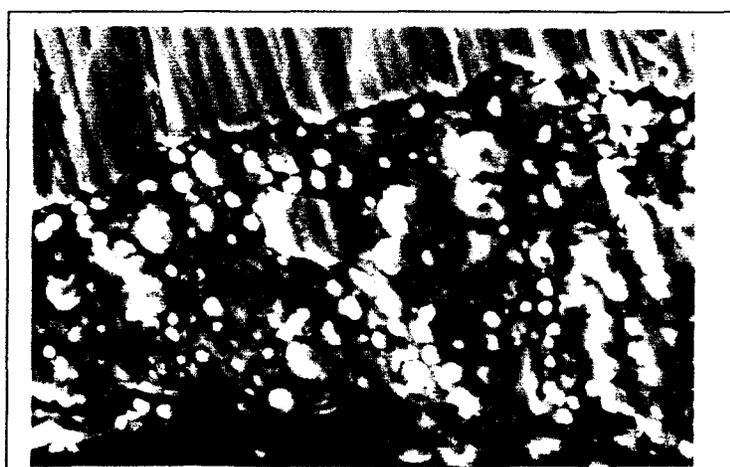


Figure 12 : Evolution du coefficient de Warburg en fonction du temps d'immersion pour les échantillons PPA40 et PPA90.

La superposition de ces courbes avec celles décrivant l'évolution de R_i (figures 6 et 7), montre que les données σ_f et R_i décrivent le même phénomène: la barrière à la diffusion. Ces résultats sont d'ailleurs en parfait accord avec l'étude de Feliu et al [6] réalisée sur les systèmes commerciaux (substrat grenailé), et confirment donc que l'effet de barrière peut être déterminé en impédancemétrie soit par l'arc apparaissant aux hautes fréquences, soit par la queue de diffusion aux basses fréquences.

Durant la deuxième phase de protection, il y a colmatage par cémentation de la couche supérieure du revêtement (enrobage des particules de zinc), et par un mode de blocage des sels qui se sont introduits dans les pores du film et les fissures du revêtement. Cela entraîne l'augmentation progressive de la barrière à la diffusion (cf figure 12). Après 2400 heures d'immersion, R_i et σ_f correspondants au PPA90 atteignent d'ailleurs leur valeur maximale respectivement égale à $6,5 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ et $1,67 \text{ k}\Omega\cdot\text{s}^{-1/2}$. Par contre, ces maxima apparaissent plus tardivement avec PPA40, et valent respectivement $19 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ et $6,4 \text{ k}\Omega\cdot\text{s}^{-1/2}$ au bout de 4000 heures d'exposition.

Les valeurs nettement plus faibles de ces paramètres dans le cas de PPA90 indiquent que pendant cette phase la diffusion est plus aisée au travers de la charpente de produits de corrosion, et l'électrolyte s'accumule rapidement à l'interface acier – PRZ. Cela provoque une dégradation ultérieure du revêtement avec ouverture de chemins préférentiels, et par conséquent la chute brutale de R_i et σ_f . En effet, l'image en électrons secondaires réalisée sur PPA90 après 3150 heures d'immersion, met clairement en évidence un décollement du film à cette interface.



G = 1200 Barre = $10 \mu\text{m}$

Rapidement le potentiel devient proche de celui de l'acier, et les spectres d'impédance deviennent significatifs du processus de dégradation du subjectile ferreux (cf spectre 8).

Par contre, les valeurs très élevées de R_i et σ_f pour PPA40 indiquent qu'au sein de ce film la charpente minérale est distribuée uniformément dans toute l'épaisseur et permet par conséquent de freiner considérablement la diffusion des agents oxydants vers le substrat. Pareillement au PPA90, une dégradation du film apparaît mais plus tardivement, à l'issue de 4300 heures d'exposition. Au delà de ce temps, malgré un Ecor très proche de celui de l'acier, les valeurs de R_i et σ_f sont encore suffisamment élevées pour maintenir la barrière à la diffusion. Le processus électrochimique reste alors gouverné par les phénomènes de transports (cf spectre 9).

En fait, tout se passe comme s'il s'était formée une couche de cémentation peu poreuse recouvrant la surface du support ferreux du PPA40. L'interphase ainsi créée est caractérisée par des potentiels proches de celui de l'acier, mais inhibe considérablement la corrosion du support.

Les spectres enregistrés à $t = 2650$ et 2900 heures respectivement pour PPA90 et PPA20 sont significatifs de l'attaque du support ferreux. Ils sont donc comparables, et indiquent un R_i du même ordre de grandeur dans les deux systèmes. Etant données les CPM(Zn) bien distinctes voire extrêmes, on aurait pu s'attendre à des valeurs de R_i nettement supérieures avec PPA90. Comme nous l'avons remarqué précédemment, dans le système PPA20 les sels de zinc sont principalement générés pendant la deuxième phase, et sont donc issus des billes de zinc initialement enrobées par le liant. Les couches isolantes qui en résultent, caractérisées par une capacité plus élevée que dans le cas de PPA90, offrent une barrière à la diffusion similaire malgré une épaisseur plus faible. Finalement, on peut supposer la formation de sels de zinc de nature, ou de morphologie différentes dans les systèmes PPA20 et PPA90. La présence initiale d'un film silicaté enrobant le zinc serait alors à l'origine de la création de cette interphase peu poreuse (plus dense) agissant en tant que barrière à la diffusion.

Ces observations soulignent de nouveau l'importance dans les systèmes PRZ de l'interaction zinc – silicate d'éthyle qui favorise dans le cas présent la formation d'une interphase protectrice du support ferreux.

VI) Conclusion

La caractérisation électrochimique des systèmes "polysilicate d'éthyle – zinc" appliqués sur support ferreux, nous a permis d'étudier l'évolution des mécanismes de protection impliqués lorsque ces systèmes sont exposés en milieu agressif (solution saline NaCl 3 %).

Les mesures d'impédances et du potentiel de corrosion ont d'ailleurs mis en évidence que la durée de la protection globale (protection cathodique par le zinc et colmatage des pores par les produits de corrosion) est directement fonction de la distribution initiale de la charge en zinc au sein du film.

Selon la répartition des particules de zinc, celles-ci jouent soit le rôle d'anode sacrificiée lorsqu'elles sont directement connectées à l'acier, soit à la fois anode et cathode quand elles sont situées loin de l'interface PRZ–acier.

Le traitement de surface préalable de l'acier, ainsi que la CPM(Zn) influent directement sur cette répartition, et par conséquent favorisent différemment ces mécanismes d'attaque du zinc au sein du film.

Dans le cas des systèmes commerciaux, un grenailage sévère du substrat acier (formation de cavités profondes), ainsi qu'une CPM(Zn) élevée de l'ordre de 90%, favorisent le comportement des particules de zinc en tant qu'anode sacrificiée dans toute l'épaisseur du film. La protection cathodique est rapidement inhibée en raison d'une importante surface cathodique provoquant une formation excessive de sels de zinc qui s'accumulent dans les pores. La dégradation ultérieure du film, avec ouverture de chemins préférentiels au passage de l'électrolyte, rend la barrière à la diffusion quasi inexistante.

La durée de la protection cathodique influe donc directement sur l'efficacité des PRZ en tant que barrière à la diffusion. Il faut donc faire en sorte que cette phase soit plus lente, et génère progressivement la charpente de sels de zinc au sein du revêtement.

Le procédé préconisé par le laboratoire, qui consiste en un traitement chimique superficiel de l'acier poli, implique une surface ferreuse à protéger nettement moins importante que celle grenillée, et rend possible la diminution de la CPM(Zn) jusqu'à 40% en masse.

La distribution plus uniforme de la charge en zinc dans le nouveau système PPA40 conduit d'une part à une concentration moins importante en zinc jouant le rôle d'anode sacrifiée, et d'autre part, à un réseau silicaté plus dense, donc moins poreux. Ces conditions favorisent une protection cathodique plus lente, et par conséquent la formation progressive de sels de zinc à l'interface PRZ-acier pendant plus de 2000 heures d'immersion. Les billes de zinc situées dans les couches supérieures du film, isolées électriquement par le liant, s'enrobent des sels de zinc.

Finalement, il se construit progressivement dans toute l'épaisseur du film PPA40, une charpente minérale qui lui confère ultérieurement un pouvoir de barrière à la diffusion considérable.

La possibilité de réduire notablement la charge en zinc a une incidence sur le coût de ces systèmes, et la faible production de sels de zinc en atmosphère corrosive ne peut être qu'un avantage pour une primaire (faible gonflement).

Références bibliographiques

- [1] M. Ecuyer, Thèse, Lyon I (1987)
- [2] V. SCHMIT, Double liaison – Chimie des Peintures, **332** (1983) 189
- [3] A. Mayot, Thèse, Lille I (1990)
- [4] S. Feliu, R. Barajas, J. M. Bastidas, M. Morcillo, J. Coatings Technology, **61**, N° 775 (1989) 63–69
- [5] M. Morcillo, R. Barajas, S. Feliu, J. M. Bastidas, J. Mater. Sci., **25** (1990) 2441–2446
- [6] S. Feliu, R. Barajas, J. M. Bastidas, M. Morcillo, J. Coatings Technology, Vol. **61**, N° 775 (1989) 71–76
- [7] E. M. Almeida, D. Pereira, O. Figueiredo, Progress in Organic Coatings, **17** (1989) 175–189
- [8] E. M. Almeida, D. Pereira, M. G. S. Ferreira, Proc. Electrochem. Soc. **89–13** (1989) 486–513
- [9] M. Piens, Double Liaison – Chimie des Peintures, N° 325 (1982)
- [10] T. Szauer, A. Brandt, J.O.C.C.A., **1** (1984) 13
- [11] X. R. Novoa, M. Izquierdo, P. Merino and L. Espada, Materials Science Forum, Vols. **44** et **45** (1989) 223–234.
- [12] U. Rammelt, G. Reinhard, Corrosion Science, **27** (1987) 373
- [13] J. L. Dawson, D. G. John, J. Electroanal. Chem., **110** (1980) 37–47

- [14] V. B. Miskovic–Stankovic, D. M. Drazic, N. M. Acamovic, *J. Coatings Technology*, Vol. **63**, No. 793 (1991) 25–29
- [15] M. J. Bennet, M. R. Houlton, R. W. M. Hawes, *Corrosion Science*, **22** (1982) 111

CHAPITRE VI

OPTIMISATION DU REVETEMENT
MISE EN EVIDENCE DE L'INFLUENCE
PREPONDERANTE DU TRAITEMENT DE SURFACE

DISCUSSION

Bien qu'elle soit connue dans son principe depuis plus de 70 ans, la phosphatation fait encore l'objet de nombreuses études. Il s'agit d'une méthode qui consiste à développer à la surface de matériaux ferreux ou non une couche de phosphates plus ou moins hydratée. Si celle-ci est formée dans de bonnes conditions, elle confère au support une meilleure résistance au milieu extérieur, et aussi une plus grande aptitude à recevoir un revêtement de par sa structure poreuse.

De récents travaux [1] montrent que la phosphatation dite "amorphe" a maintenant une application que l'on ne soupçonnait pas à l'origine de son utilisation: faire démarrer les réactions d'hydrolyse et de condensation à l'interface "substrat métallique – silicate d'éthyle" grâce aux molécules H_2O de cristallisation de la vivianite $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ disponible en surface. Il est alors possible d'obtenir sur support ferreux poli, des revêtements de "silice amorphe" relativement épais ($50 \mu m$) et suffisamment adhérents pour résister à des sollicitations mécaniques certaines (pliage, rayure...) mais non comparables quand même à celles que peuvent subir certains revêtements organiques spécialement destinés au recouvrement des supports ferreux. Il faut noter toutefois, dans ce dernier cas, qu'un traitement de surface superficiel préalable du support est toujours nécessaire.

Ainsi, ce traitement chimique superficiel peu onéreux, non toxique et simple a permis en grande partie de résoudre le problème: comment réaliser à partir d'un préhydrolysat d'éthyle ou d'alkyle silicate, à température ambiante ou modérée, le type de revêtement préalablement décrit.

Il a été démontré par microsonde moléculaire Raman l'existence d'une interphase de faible épaisseur (au maximum de 2 à 3 μm pour un revêtement de 50 μm d'épaisseur de "silice amorphe" [2]. Cette dernière influerait de façon importante sur l'adhérence ultérieure du revêtement.

Sans ce traitement préalable, le dépôt du préhydrolysat de polysilicate d'éthyle sur ce dernier conduit inévitablement à la formation d'écailles de silice amorphe ne possédant aucun caractère particulier d'adhérence. En fait, les écailles se libèrent d'elles mêmes du support.

Notre objectif initialement était donc double à savoir:

- optimiser le traitement superficiel préalable du support pour améliorer l'adhérence chimique des revêtements silicatés,
- augmenter le caractère filmogène et plastique de ces mêmes films pour que ces derniers puissent subir sans dommage des tests mécaniques ou physico-chimiques que l'on pourrait qualifier de sévères. Il est hors de propos de détailler ces tests dans ce mémoire, mais chacun peut imaginer, par exemple, ce qu'un ensemble de films protecteurs déposés sur acier et spécialement conçu pour l'industrie automobile doit subir.

Il s'avère qu'en grande partie ces deux objectifs sont étroitement liés et l'ensemble de ce travail tend à le prouver. Seulement, nous nous sommes très rapidement aperçus (indépendamment de l'amélioration du traitement de surface superficiel) qu'un changement radical de la formulation du préhydrolysat préconisé initialement était nécessaire.

Nous avons montré (cf chapitre IV) que l'application d'un nouveau préhydrolysat TEOS-H₂O-EtOH-HNO₃ permet l'obtention d'un revêtement silicaté qui ne s'altère pas, et qui de plus présente de bonnes propriétés mécaniques. L'épaisseur d'un tel film est comprise entre 1 et 10 μm selon la quantité de préhydrolysat déposée sur le support phosphaté. Pour des raisons de confidentialité, cette nouvelle formulation n'apparaît pas dans ce mémoire, mais est directement issue des différentes conclusions qui ont été établies tout au long de l'étude des différents revêtements répertoriés dans le tableau 14 (cf chapitre IV).

Ainsi, cette nouvelle formulation servira de base pour étudier les conditions qui font que la phosphatation du support acier soit de meilleure qualité, en modifiant la composition du bain de phosphatation initialement préconisé par le Laboratoire [2]. Parallèlement, nous analysons les paramètres qui font que cette phosphatation se réalise plus rapidement.

Comme précédemment, un examen microscopique et macroscopique est réalisé dès l'élaboration du revêtement sur les supports phosphatés différemment, et après vieillissement en milieu ambiant.

Nous espérons ainsi optimiser l'adhérence et par la même occasion, apporter de plus amples informations sur l'interphase créée entre le support phosphaté et le revêtement silicaté.

D) La phosphatation amorphe

La phosphatation "amorphe" consiste à créer à la surface du support ferreux une couche très mince ($< 1\mu\text{m}$) à structure poreuse et à cristaux non apparents de phosphate de fer. Notons que le terme de phosphatation amorphe est impropre mais l'usage de ce dernier est toutefois devenu courant. En fait, la couche est essentiellement constituée de $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, et contient également une grande partie d'oxyde de fer du type Fe_3O_4 et Fe_2O_3 .

I 1) Composition des bains de phosphatation :

A) Solution phosphatante préconisée [2] (bain A) :

La solution phosphatante préconisée par le laboratoire est une solution aqueuse diluée d'acide orthophosphorique (17,7 % en équivalent P_2O_5), portée à $60\text{ }^\circ\text{C}$, et dont le pH est proche de 1.

L'acier utilisé est un acier semi calmé au silicium, de coulée continue et laminé à froid. Le traitement de phosphatation amorphe est réalisée par immersion (pendant quelques minutes) de l'acier préalablement dégraissé. L'acier ainsi traité est rincé à l'eau déminéralisée.

La couche formée ($< 1\ \mu\text{m}$) est d'aspect grisâtre. Une pellicule noire, non adhérente au support, est éliminée au cours du rinçage par l'eau.

En vue d'optimiser ce traitement de surface, nous nous sommes inspirés de la composition des bains de phosphatation amorphe couramment employés dans l'industrie [3], à base de phosphate monosodique ou monoammonique.

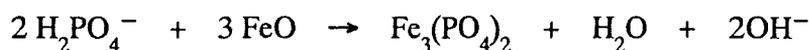
B) Solution de phosphate monosodique (bain B) :

La solution phosphatante est une solution aqueuse de phosphate monosodique $\text{NaH}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (pH = 4.5). Le traitement s'effectue à chaud (70°C) pendant 15 mn. Cette solution contient en outre un tensio-actif permettant le mouillage du métal et ayant en même temps une action détergente. On y adjoint un accélérateur oxydant tel que du nitrite de sodium.

Composition du bain:	$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	12	g/l
	NaNO_2	0.25	g/l
	tensio actif	0.1	g/l

Ce traitement crée à la surface du sujetile ferreux une couche très mince de teinte irisée par effets d'interférences de la lumière (bleutée-violacée).

D'après G.Lorin [4], Il y a formation transitoire d'une couche d'oxyde de fer FeO , laquelle est ensuite transformée en phosphate selon



L'apparition des ions OH^- explique la neutralisation progressive de la solution par formation de HPO_4^{2-} (par exemple le phosphate disodique). Il faut donc stabiliser le pH à l'aide d'acide orthophosphorique. L'efficacité du bain est définie et maintenue par des titres tels que l'acidité totale (AcT) liée à la concentration totale en produits acides (H_3PO_4 libre ou combiné).

Chaque solution phosphatante est alors dosée par de la soude 0,1 N pour une prise d'essai de 10 ml afin de contrôler l'AcT.

bain	constituants du bain	AcT	pH	couche phosphatée
A	H_3PO_4	46	<1	grisâtre
B	$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} / \text{NO}_2^-$	10	4-5	bleutée

I 2) Nature de la couche phosphatée :

A) Cas de la phosphatation A :

Etant donnée la faible épaisseur de la couche phosphatée, il nous est difficile par diffraction des rayons X de déterminer la nature chimique des composés en surface du subjectile ferreux phosphaté; la pénétration des rayons X dans l'acier étant inévitable. Même après une immersion prolongée de la tôle dans la solution phosphatante (plus de 24 h), le spectre RX ne révèle que la présence du fer.

Nous avons alors réalisé une étude électrochimique.

La tôle d'acier est immergée dans la solution A; son potentiel d'abandon E_C est de $-0,33 \text{ V / ENH}$ ($\text{pH} = 1$).

La partie anodique de la courbe globale de polarisation est déterminée expérimentalement. L'augmentation constante et rapide du courant montre qu'il y a une dissolution anodique continue dans le bain A. Cette dissolution est confirmée par les coordonnées tension-pH reportées sur le diagramme de Pourbaix du fer [5] (cf annexe), et lors de l'immersion au potentiel d'abandon E_C où l'attaque est constante; elle s'accompagne d'un dégagement gazeux important.

B) Cas de la phosphatation B :

Le spectre de diffraction X met en évidence la présence majoritaire de vivianite $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

Macroscopiquement, la surface de l'échantillon est bleu foncé et la couche phosphatée formée semble uniforme.

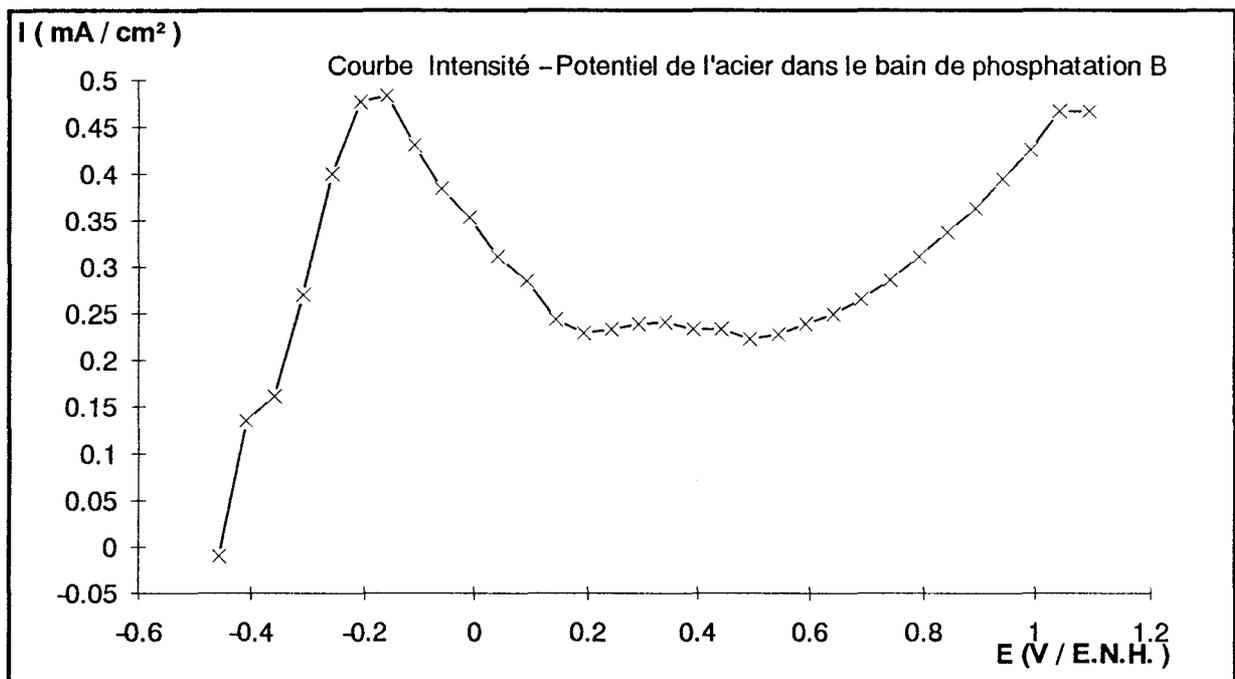
Une étude électrochimique est également entreprise:

$E_C = -0,452 \text{ V / ENH}$ (à $\text{pH} = 4-5$).

Compte tenues des coordonnées tension-pH, le diagramme de Pourbaix indique que l'attaque du métal a lieu. Par contre, il est possible de protéger l'acier de la corrosion en créant des conditions telles que ses coordonnées tension-pH soient en dehors des domaines d'existence d'espèces solubles.

L'état d'immunité peut alors être créé par polarisation cathodique, c'est à dire par abaissement de la tension de l'électrode. La protection anodique ou protection par passivation peut quant à elle, être réalisée par une augmentation du potentiel jusqu'au domaine de passivation; ces deux types de protection étant obtenues par une source de courant continu extérieur.

De façon à vérifier le comportement de l'éprouvette d'acier dans le bain B, la partie anodique de la courbe globale de polarisation $E = f(I)$ a été tracée expérimentalement:



Cette courbe montre que la densité de courant anodique diminue fortement à partir du potentiel $E = -0,16$ V / ENH, et traduit donc l'apparition de la passivité pour des potentiels supérieurs. Pour $0,14 < E < 0,7$ V, la vitesse de dissolution anodique de l'acier est limitée, et le courant est stabilisé autour de $0,24$ mA/cm².

I 3) Etude du revêtement à base de TEOS sur les supports phosphatés de façon différente :

le préhydrolysat $\text{TEOS-H}_2\text{O-EtOH-HNO}_3$ est appliqué simultanément sur les différents supports phosphatés à l'aide d'une réglette (type 25). Ces échantillons subissent un traitement thermique de 3×5 sec au four IR suivi d'un test d'emboutissage (type Erichsen) sur quadrillage. Ils sont ensuite exposés en milieu ambiant (humidité relative 50%) pendant deux mois.

Le tableau ci-dessous résume les caractéristiques de chacun des deux revêtements silicatés élaborés respectivement sur acier traité dans le bain A et B:

acier phosphaté dans bain :	ETAT INITIAL DU FILM		EVOLUTION DU FILM APRES VIEILLISSEMENT (2 MOIS)	
	examen microscopique	examen macroscopique	examen microscopique	examen macroscopique
A	non écaillé	<ul style="list-style-type: none"> - adhérent - résiste au test à la rayure - RXN* = 6 mm 	- non écaillé	- adhérent
B	fissuré	<ul style="list-style-type: none"> - adhérent - changement de teinte du support lors de l'application (passage de la teinte bleutée à grisâtre). - RXN = 6 mm 	- très écaillé	- perte totale d'adhérence par endroits (poudrage)

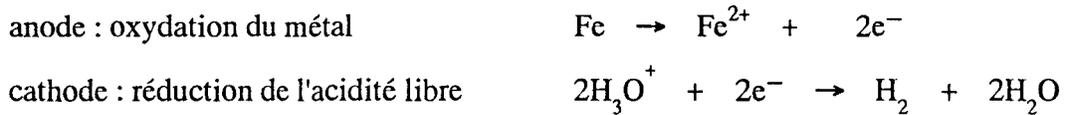
RXN*: Test d'emboutissage (type Erichsen) sur quadrillage.

I 4) Discussion

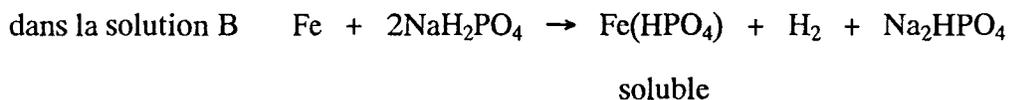
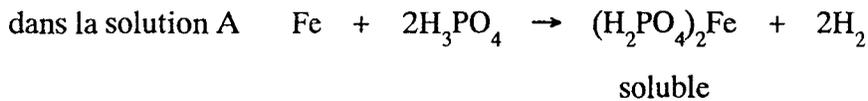
Les conditions d'acido-basité, et l'ajout d'oxydants dans les solutions préparées au laboratoire pour prétraiter l'acier, influencent directement la nature de la couche formée sur le

substrat ferreux. Alors que la solution phosphatante A, très acide (pH = 1), ne permet de synthétiser qu'une couche extrêmement mince qui n'a pu être identifiée, la solution B (pH = 5) enrichie en espèce NO_2^- , favorise en revanche l'élaboration d'une couche plus épaisse composée majoritairement de vivianite $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

Ces deux solutions phosphatantes conditionnent la dissolution du métal. Lors de l'attaque acide, le métal se comporte superficiellement comme un ensemble électrochimique composé de micropiles en court-circuit constituées de zones anodiques où s'effectuent la dissolution du métal et de zones cathodiques où apparaît le dégagement d'hydrogène:



D'où le bilan réactionnel :



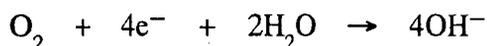
Cependant, un dégagement moins important d'hydrogène est observé à la surface de l'acier immergé dans la solution B. En fait, l'oxydant nitrite incorporé à cette solution freine le plus possible ce dégagement d'hydrogène [6].

En effet, l'échange électronique localisé au niveau de la surface métallique en cours d'attaque tend à réduire l'élément nitrite dont le terme ultime de réduction est l'ammonium. En fait, plusieurs étapes caractérisent cette réduction, et s'accompagnent du dégagement d'autres gaz en particulier l'oxygène et l'azote.

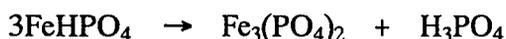
Cette réduction des nitrites est d'ailleurs rapide aux zones cathodiques du fait de la concentration en ions H^+ . Ce phénomène de réduction cathodique a pour conséquence importante la diminution d'acidité par consommation d'ions H^+ et un affaiblissement du degré de polarisation par capture d'électrons.

Finalement, l'agent nitrite dépoliarise les sites cathodiques en tant "qu'accepteur d'électrons".

La perte d'acidité du bain au niveau des microcathodes, accentuée par les deux réactions



conduit au pH de précipitation des phosphates. On assiste donc à leur insolubilisation par effet d'hydrolyse [4]:



Cependant, à l'opposé de cette théorie par dépôt cathodique, il en existe une autre qui accorde la préférence à un phénomène d'origine anodique [7]. Au niveau des zones à forte concentration en Fe^{2+} , le produit de solubilité $[\text{Fe}^{2+}][\text{PO}_4^{3-}]$ serait rapidement atteint, permettant la formation du phosphate.

Finalement, la solution phosphatante B permet la précipitation du phosphate ferreux (vivianite) à la surface de l'acier. Par contre, le dégagement d'hydrogène trop important sur l'acier traité dans le bain A gêne le dépôt de phosphate, et conduit à une couche extrêmement mince.

L'évolution macroscopique du revêtement appliqué sur ces deux supports phosphatés montre que le traitement préalable de l'acier influe considérablement sur la formation du film ainsi que sur son aspect final après une exposition prolongée en milieu ambiant.

En effet, le revêtement élaboré sur l'acier phosphaté B, initialement adhérent, s'altère alors que le film obtenu sur l'acier traité dans le bain A* offre des qualités mécaniques durables.

D'après ces observations, on peut supposer qu'une couche importante en vivianite n'est pas suffisante pour pallier les phénomènes de mauvaise adhésion et cohésion.

Le mécanisme de solidification du film A en milieu ambiant peut, comme pour le film C₈ précédemment étudié, être schématisé par la figure 33 (page 99). Aucune différence de structuration entre la périphérie du film (directement en contact avec le milieu ambiant) et son épaisseur n'apparaît à l'issue de plusieurs mois d'exposition. Pour le film B, il en est autrement: le mécanisme de dégradation observée lors de son passage en milieu ambiant est décrit par la figure 26 (page 86).

* Dans la suite du texte on désignera par film A et film B, les films obtenus respectivement sur acier phosphaté dans les bains A et B.

Or, le même préhydrolysat est appliqué sur les deux supports phosphatés, et les épaisseurs des films secs A et B sont identiques ($5 \mu\text{m}$). Finalement, la nature de la couche formée sur l'acier influence directement la structure silicatée du film.

Si on se réfère à l'analyse structurale précédemment menée par spectrométrie Raman, le traitement de surface A permet donc l'élaboration d'un réseau silicaté de type tridimensionnel, dans lequel les groupements organiques résiduels sont relativement isolés les uns des autres.

En fait, dès l'application du préhydrolysat et pendant le séchage au four infrarouge, le démarrage des réactions d'hydrolyse et de condensation est réalisé de façon différente à l'interface substrat–revêtement des systèmes A et B.

Alors que la construction d'une charpente silicatée rigide est supposée être élaborée uniformément à l'interface du système A, la construction de ce type de charpente dans le système B est soit plus longue, soit localisée uniquement aux endroits de plus grande réactivité du support. Ce dernier phénomène pourrait être à l'origine de l'adhérence observée initialement pour le film B, mais ne pallierait pas sa dégradation ultérieure.

Malheureusement, il est extrêmement difficile d'identifier la nature de la couche formée sur l'acier traité dans la solution A. Il n'existe pas de revêtement de vivianite homogène et d'épaisseur suffisamment importante pour que l'on puisse considérer que l'on est en présence d'un film de phosphate ferreux. En fait, bien que l'on ne puisse jamais le mettre en évidence de façon formelle sur nos échantillons étant données les très faibles épaisseurs concernées, nous sommes très certainement en présence d'un système complexe multiphasé où l'interpénétration des phosphates, oxydes et hydroxydes de fer est évidente. La complexité du système expliquerait d'ailleurs la difficulté rencontrée dans l'interprétation des résultats obtenus par analyse de surface ESCA.

La mise en évidence de ce système multiphasé n'a pu être possible que d'une façon indirecte, qui consiste à augmenter la surface géométrique d'échange entre le support ferreux et

la solution phosphatante; ceci ayant été réalisé par des procédés mécaniques contrôlés (réalisation de copeaux par exemple).

Par infrarouge en réflexion diffuse, dans les conditions préalablement définies, la présence de vivianite ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) ne peut être que sous entendue. En effet, nous remarquons une des bandes d'absorption caractéristique de ce type de phosphate (centrée sur 1050 cm^{-1}), qui n'est pas observée sur l'acier nu. Cependant, malgré les techniques opératoires employées, il semblerait que la quantité de matière concernée par la phosphatation sur ce type d'acier (acier semi calmé au silicium) soit encore trop faible. Par contre, dans les mêmes conditions, et en utilisant du fer pur l'existence de cette vivianite ne fait aucun doute [2]. D'après ces résultats l'influence de silicium en concentration non négligeable ($> 0,07 \%$) dans les aciers n'est plus à prouver sur l'aptitude de ces derniers à être phosphatés. Par exemple, il est illusoire d'espérer réaliser une phosphatation de ce type sur des aciers magnétiques à haute concentration en silicium.

De manière à confirmer ou infirmer l'hypothèse selon laquelle ce système multiphasé serait à l'origine de l'adhérence et de la cohésion permanentes du film, nous avons étudié l'influence de traitements favorisant soit la formation d'une couche d'oxydes sur l'acier, soit la formation d'une couche de vivianite homogène. L'évolution dans le temps des films élaborés sur ces deux types de support devrait alors nous renseigner sur la nécessité ou non de la présence concomitante de phosphate de fer ferreux et de fer sous forme oxyde ou hydroxyde (ferreux ou ferrique) à la surface du substrat.

II) Formation d'une couche d'oxydes – Passivation de l'acier

L'acier, soumis à l'action oxydante du nitrite dans la solution B, est transformé superficiellement en



Cet oxyde ferrique vraisemblablement sous la forme γ est dans une certaine mesure instable en milieu acide comme l'indique le diagramme de Pourbaix [5], et une évolution peut

se produire vers d'autres formes d'oxydes ou de sels de fer solubles ou non au niveau des zones cathodiques. On parle plutôt de passivation au niveau des zones microanodiques.

La formation d'hématite (Fe_2O_3) est donc inéluctable lors du traitement dans le bain B. Par contre, l'acidité du bain A rend cet oxyde instable.

D'après la courbe de polarisation de l'acier dans le bain B, il est possible de privilégier électrochimiquement la formation d'une couche d'oxydes (couche passivante), en imposant à l'acier un potentiel anodique de +0,16 V/ENH.

D'après la littérature, le film passif est essentiellement constitué de Fe_2O_3 , mais contient toutefois une proportion d'ions Fe^{2+} près de l'interface acier-oxyde [8]. Ainsi, on lui attribue bien souvent une structure duplex: une couche extérieure de $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ et une couche intérieure de Fe_3O_4 .

La passivation imposée est effectuée pendant 15, 20 et 45 mn. La couche obtenue change de teinte avec l'augmentation du temps d'immersion: grisâtre et légèrement bleutée à l'issue de 15 mn de traitement, elle devient noirâtre après une exposition plus prolongée. D'après U. R. Evans [9] l'augmentation de l'épaisseur de la couche en oxyde produit un changement de couleur par effet d'interférences avec la lumière.

Après vieillissement de deux mois, seul le film silicaté élaboré sur le support traité pendant seulement 15 mn conserve son caractère adhérent. On peut supposer que dans ce cas le prétraitement électrochimique engendre à la fois la formation d'oxydes et de vivianite, contrairement aux deux autres supports (20 et 45 mn de traitement) où les oxydes sont majoritaires. Etant données le pH du bain, et si on se réfère au diagramme de Pourbaix, la formation d'oxyde ferrique est la plus probable.

Finalement la présence d'hématite, fer III, est néfaste, alors que celle de fer au degré II (phosphate) influe positivement sur l'adhérence.

Or, la vivianite, fer II, majoritaire sur l'acier traité B, ne pallie pas l'altération du film. De manière à étudier l'interaction même "vivianite-préhydrolysats", et donc conclure sur le rôle de la vivianite, nous avons essayé d'obtenir des couches phosphatées les plus homogènes possibles. Nous avons pour cela augmenté les poids de couches en phosphate; cette

augmentation étant contrôlée par pesées de l'éprouvette après le traitement de phosphatation, et après dissolution chimique en milieu acide [10].

Cependant, des temps d'immersion prolongés dans la solution phosphatante B ne permettent pas d'augmenter notablement le poids de couche. En fait, le sel disodique Na_2HPO_4 précipitant à l'interface acier-solution inhibe la phosphatation par effet de colmatage. Etant donné que la phosphatation amorphe n'a sa pleine efficacité que dans la technique par aspersion, nous avons donc réalisé des phosphatations de ce type chez la société Parker Continental. La solution phosphatante est alors complètement renouvelée à la surface du métal pendant des temps extrêmement courts; les poids de couche atteignant jusqu'à 1 g/m^2 .

III) Couche homogène de vivianite Phosphatation amorphe par aspersion

Le nouveau bain de phosphatation amorphe utilisé est une solution aqueuse de la gamme commerciale Bonderite 901 dont nous avons fait varier les paramètres suivants:

- concentration en bonderite
- pH ($2 < \text{pH} < 4$). le pH acide a été obtenu en acidifiant le bain par HNO_3 .

III 1) pH = 4 :

La surface de l'acier prétraité à pH élevé (autour de 4) est de teinte bleutée.

Le revêtement silicaté élaboré sur ce support présente une certaine adhérence même après 2 ans. Il reste cependant légèrement collant, et l'examen microscopique indique la formation d'écailles plus ou moins jointives et adhérentes.

L'étude de l'interaction vivianite-préhydrolysat met donc en évidence l'importance du phosphate ferreux sur l'adhérence du film; la cohésion restant insuffisante.

III 2) pH = 2 :

L'acidification du bain de phosphatation Parker conduit à un dépôt grisâtre, de poids de couche plus faible, qui permet la réalisation d'un revêtement dont les caractéristiques se rapprochent de celles du film A: légèrement fissuré, lisse au toucher, et très brillant.

Or, si l'acidification du bain engendre l'inhibition de la formation d'hématite, elle rend tout de même plus difficile le dépôt de vivianite. Ce phosphate ne peut donc être que ponctuel à la surface du support. Ceci est vérifié lorsque l'acier ainsi traité est exposé à l'humidité ambiante: comme sur l'acier A, des points de rouille apparaissent localement. On notera qu'une telle attaque du substrat ferreux n'est pas observée sur l'acier B.

De telles observations soulignent donc l'existence à la fois de plages d'acier nu, plus ou moins hydroxylés et oxydés, et de vivianite à la surface de l'acier A. Cette coexistence apparaît nécessaire à la réalisation d'un film adhérent et cohérent.

Toute cette discussion nous amène à mettre au point un nouveau bain de traitement superficiel de l'acier, intermédiaire entre les bains A et B

IV) Nouveau traitement de surface de l'acier

IV 1) Composition du bain C et analyse de la couche formée :

Le nouveau bain C est une solution diluée d'acide orthophosphorique enrichie en espèces NO_3^- et NO_2^- , incorporés dans le bain sous forme de nitrate de fer et de nitrite de sodium. Le traitement de l'acier est réalisé par immersion pendant 5 mn à une température de 60 °C. Les caractéristiques du bain C sont résumées dans le tableau ci-dessous:

bain	constituants du bain	AcT	pH	couche phosphatée
C	$\text{H}_3\text{PO}_4 / \text{Fe}^{3+} / \text{NO}_3^- / \text{NO}_2^-$	9,5	2,5	verdâtre

La couche extrêmement mince n'a pu être identifiée par les techniques habituelles d'analyse chimique et de diffraction aux rayons X.

L'étude réalisée en ESCA a permis de déterminer les énergies de liaisons des électrons dans cette couche superficielle. En vue d'une meilleure interprétation de ces données, nous avons parallèlement entrepris la même étude de surface sur l'acier nu, et sur l'acier phosphaté B. Les différentes énergies de liaison (en eV) sont portées dans le tableau suivant:

pic	acier nu	acier phosphaté B	acier phosphaté C
Fe 2p _{3/2}	711,2	712,3	711,9
O 1s	530	531,5	531,8 530,4
Si 2s	152,4	–	154
P 2p	132,8	133,5	133,4

IV 2) Etude du revêtement silicaté :

Comme précédemment, le préhydrolysat à base de TEOS est appliqué immédiatement après le traitement de l'acier.

A l'issue d'une exposition de 3 × 5 sec au four infra rouge, le film offre des qualités très intéressantes, et surtout permanentes même après huit mois d'exposition à l'air ambiant.

Elles sont résumées dans le tableau suivant:

ETAT DU FILM APRES VIEILLISSEMENT (8 MOIS)		
	examen microscopique	examen macroscopique
acier phosphaté dans le bain C	– ni écaillé – ni fissuré	– parfaitement adhérent – RXN = 7 mm – résiste au test à la rayure

Une étude ESCA est réalisée sur le système revêtu. Pour tenter de recueillir le plus possible dans ce cas des informations sur l'interface créée après dépôt du préhydrolysat sur le substrat C et polymérisation, nous avons dilué ce dernier (dilution 1/20 et 1/40) dans l'éthanol. Le strict minimum des formulations ainsi réalisées a été déposé sur le support. Ce strict minimum a été conditionné par un paramètre important: comment réaliser un film liquide d'épaisseur la plus mince, recouvrant complètement une surface traitée en tenant compte d'une part des problèmes de mouillabilité de surface, et d'autre part des problèmes technologiques liés à nos diverses méthodes de dépôt (immersion, aspersion, pulvérisation sous pression, etc...). Dans les meilleures conditions, l'épaisseur des revêtements secs ainsi réalisés n'excède pas 10 nm. Tout ceci a pour but d'étudier un revêtement "tel quel" d'épaisseur la plus faible possible, sans utiliser l'artifice de décapage ionique en ESCA qui aurait pu engendrer des transformations des espèces constitutives des revêtements.

Les résultats sont présentés ci-dessous:

pic	acier revêtu	acier revêtu (1/20)	acier revêtu (1/40)
Fe 2p _{3/2}	–	712,1	712
O 1s	533,4	533,1 530,4	532,6 530,3
Si 2s	154,7	154,4	154
P 2p	–	–	134

V) Discussion

Le pH du nouveau bain C conditionne l'attaque acide du substrat et donc la production d'espèces solubles Fe²⁺. Mais, l'emploi du couple nitrate/nitrite dit "accélérateur de phosphatation" inhibe le dégagement d'hydrogène, et favorise donc le dépôt en surface de vivianite, mais également d'espèces oxyde et hydroxyde.

L'étude ESCA de l'acier phosphaté C met d'ailleurs en évidence la présence de vivianite: apparition des pics du phosphore P2p (133,4 eV), du fer Fe2p_{3/2} sous forme Fe²⁺ (711,9 eV) et de l'oxygène O1s sous forme hydroxyde (531,8 eV). En fait, comme nous l'avions déjà mentionné, le caractère multiphasé et la faible épaisseur de la couche ainsi formée rend difficile la caractérisation de toutes les espèces en surface. On peut cependant souligner que l'apparition d'un épaulement sur le pic de Fe II indique la présence de fer à l'état 0. Finalement, à l'issue du traitement de surface C, le support acier est localement oxydable. Par contre, l'absence de cet épaulement, la présence des pics intenses caractéristiques de la vivianite, et enfin l'absence du signal du silicium, précisent que le traitement B conduit à la formation d'une couche de vivianite homogène et d'épaisseur importante, offrant une meilleure protection à la corrosion.

Nous avons déjà remarqué que le préhydrolysat TEOS-H₂O-EtOH-HNO₃ peut être appliqué sur acier uniquement dégraissé. Le film reste parfaitement adhérent si l'épaisseur n'excède pas 1 μm. Le poudrage est alors immédiat si cette dernière condition n'est pas respectée. Ces résultats soulignent donc l'importance de l'interaction directe du préhydrolysat (milieu éthanolique acide) avec le substrat acier. En fait, la dilution de l'acide nitrique dans l'éthanol réduit le caractère acide de HNO₃ sans interférer sur son pouvoir oxydant; l'application d'un tel préhydrolysat recrée alors les conditions d'une attaque type "nital". Benedicks et Sederholm [11] ont d'ailleurs mis en évidence la formation d'une couche d'oxyde sur acier après immersion dans une solution à 95,9% en alcool, 4% en H₂O et 0,1% en HNO₃ (% volumique).

Or, le prétraitement de l'acier dans le bain C permet l'obtention d'un film d'épaisseur beaucoup plus importante (jusqu'à 10 μm).

Plusieurs auteurs ayant travaillé sur les systèmes PRZ avaient déjà souligné l'importance de la réactivité de la solution de polysilicate d'éthyle vis à vis du support sur l'adhérence. Ainsi, par exemple, le grenailage augmente la réactivité du substrat acier [15] par élimination des couches d'oxydes, et dislocation des réseaux cristallins aux grains du métal; ces derniers constituant des sites privilégiés de réaction entre la solution éthanolique de polysilicate d'éthyle et le substrat ferreux. Une analyse par microsonde électronique met

d'ailleurs en évidence la réaction entre le support et la solution qui induit une importante diffusion du fer III jusqu'à la surface externe du film. Cette diffusion est également observée dans les systèmes polysilicate d'éthyle – acier phosphaté [2].

L'étude ESCA menée sur les films silicatés très minces (épaisseur de 4 à 6 nm respectivement avec les dilutions 1/20 et 1/40) soulignent également l'importance de l'interaction du préhydrolysat avec le substrat. En effet, la présence d'espèces Fe^{3+} (détectée à 712 eV), de fer 0 (épaulement du pic Fe^{3+}) et la conversion des espèces hydroxydes (531,8 eV) en oxydes métalliques (530,4 eV) confirment qu'une dissolution du support a eu lieu.

Notons que la présence de ces ions ferriques, agissant vraisemblablement comme catalyseur d'hydrolyse souligne de nouveau la possibilité d'envisager l'existence à l'interface d'un composé silicium-fer de structure définie [2,15].

Etant donnée la protection contre la corrosion qu'offre la couche de vivianite issue du traitement B, une telle dissolution du support n'est pas envisageable lors de l'application du préhydrolysat. Or le film présente initialement une bonne adhérence. En fait, la vivianite serait considérée comme pôle de germination de la polymérisation du film silicaté. Mais, sur un tel support, étant donnée la répartition quasi homogène de ces pôles sur toute la surface, la polymérisation démarre rapidement et de manière isotrope. Il se crée rapidement au cours de la réticulation, une compétition entre plusieurs amas de polymères. De plus, la diminution de volume de la maille élémentaire pendant ces réactions (substitution de groupements éthoxy par des hydroxydes, puis formation des ponts siloxanes) engendre des contraintes internes énormes qui perturbent le réseau. Finalement, la cohésion ne peut être maintenue dans ces conditions, et le film se constitue d'un assemblage d'écailles plus ou moins jointives, mais adhérentes.

Par contre, sur l'acier type C, une meilleure dispersion de ces pôles de germination homogénéise la polymérisation du film. De plus, la présence d'une couche d'oxydes et hydroxydes de faible épaisseur, solubles dans le préhydrolysat, favorisent l'interaction directe du support avec ce dernier. Dans ces conditions, le film silicaté élaboré est parfaitement adhérent et cohérent.

Notons qu'à l'issue de cette phosphatation C et de l'application du préhydrolysat TEOS-H₂O-EtOH-HNO₃, la spectrométrie Raman met en évidence l'élaboration dans ces conditions de la structure polymérique idéale préalablement définie dans le chapitre IV.

VI) Conclusion

L'optimisation du traitement de surface de l'acier est basée principalement sur l'observation macroscopique; la complexité des systèmes multiphasés, ainsi que les très faibles épaisseurs impliquées ayant rendu difficiles toutes caractérisations spectroscopiques.

A l'issue d'une telle étude, nous pouvons déjà émettre quelques hypothèses concernant les mécanismes de formation du revêtement, élaboré à partir de tétraéthoxysilane, au niveau de la zone interfaciale support-revêtement.

L'action conjuguée du traitement chimique de surface du sujet ferreux et de la réactivité du préhydrolysat vis à vis de ce support modifie considérablement les paramètres physicochimiques qui sont à l'origine de l'adhérence.

En effet, trois conditions sont nécessaires à l'élaboration d'un film parfaitement adhérent et cohérent:

- 1) présence en surface de pôles de germination de type phosphate ferreux hydroxylé (vivianite),
- 2) présence de fer, ou hydroxyde, oxyde de fer, solubles en milieu éthanolique acide
- 3) préhydrolysat oxydant.

Ces conditions favorisent deux types d'interactions à l'interface:

- l'interaction "phosphate-préhydrolysat"
- l'interaction "préhydrolysat- sujet ferreux".



Références bibliographiques

- [1] A. Mayot, D. Le Maguer et P. Dhamelin court, Surface Modification Technologies IV, Paris, 1990, Ed. TMS, T. S. Sudarshan, D. G. Bhat et M. Jeandin (1991), 493–505
- [2] A. Mayot, Thèse, Lille I (1990)
- [3] T. Gueguen, Techniques de l'Ingénieur, Phosphatation, 7 (1980) M1575
- [4] G. Lorin, La Phosphatation des Métaux, Ed. Eyrolles, Paris (1993)
- [5] M. Pourbaix, N. De Zoubov, Atlas d'Equilibres Electrochimiques, Ed. Gauthier-Villars, Paris, (1993)
- [6] W. Machu, Interface Conversion for Polymer Coatings, P. Weiss Ed. Elsevier, New York, (1968) 128
- [7] W. J. Wulfson, Rabinovich Korroiya I Borbasnei, 3 (1937) 363
- [8] D. Landolt, Traité des Matériaux 12, Corrosion et Chimie des surfaces des Métaux, Ed. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne (1993) 222
- [9] U. R. Evans, The Corrosion and Oxydation of Metals, Ed. Edward Arnold, London, (1960) 56
- [10] G. Lorin, La Phosphatation des Métaux, Ed. Eyrolles, Paris (1993) 74
- [11] C. Benedicks, P. Sederholm, Zeitsch. Phys. Chem. A, 138, (1928)
- [12] M. Ecuyer, Thèse, Lyon, (1987)

CONCLUSION

En vue d'améliorer les propriétés physicomécaniques et protectrices des revêtements élaborés à partir du polysilicate d'éthyle, nous avons recherché d'une part à augmenter le caractère filmogène et plastique de ces revêtements, et d'autre part à optimiser par traitement superficiel du support l'adhérence chimique.

Il s'est avéré au cours du travail que ces deux objectifs sont étroitement liés.

Notre étude appuyée par des techniques d'analyse (spectrométrie Raman, impédancemétrie) adaptées à la chimie des alkoxyloxyanes, a permis de comprendre et de corriger les problèmes structuraux, qui engendrent l'altération du film à base de polysilicate d'éthyle et d'améliorer ses qualités protectrices.

Dans un premier temps, nous avons déterminé les conditions optimales d'un traitement thermique infrarouge (3×10 secondes), afin d'augmenter la cinétique de polymérisation et la rendre compatible avec la vitesse d'un processus industriel.

La caractérisation structurale menée par spectrométrie Raman a permis de décrire les mécanismes entraînant la dégradation ultérieure du revêtement lors d'une exposition prolongée en milieu ambiant. La disposition mais aussi la concentration des groupements résiduels éthoxy et hydroxyles, au sein de la structure polymérique, apparaissent essentiels quant au maintien du caractère filmogène. Ces concentrations étant liées au catalyseur acide employé, le choix de ce dernier est également déterminant: l'acide nitrique est le plus approprié.

Nous nous sommes rapidement aperçus qu'un changement radical de la formulation du préhydrolysat est nécessaire. En jouant sur le degré d'avancement des réactions d'hydrolyse et de condensation du tétraéthoxysilane, nous avons modélisé un système apte à former rapidement un film de plusieurs micromètres, cohérent, parfaitement adhérent et présentant des qualités mécaniques suffisantes, et surtout durables.

Cependant le manque de barrière à la diffusion dans ce nouveau système ne permet aucune protection du support lorsque ce dernier est immergé. L'incorporation de zinc est alors

indispensable. L'analyse par spectrométrie Raman, préalablement menée sur les systèmes "polysilicate d'éthyle-zinc", ayant montré le caractère non passif du zinc sur la cinétique de polymérisation des revêtements, nous avons diminué la charge en zinc, afin d'obtenir le meilleur compromis entre les qualités mécaniques et protectrices. Des études complémentaires menées par impédancemétrie, pour évaluer la résistance à la corrosion, ont souligné l'influence du traitement de surface. Nous avons ainsi optimisé la phosphatation dite amorphe du substrat, afin d'obtenir des caractéristiques physicomécaniques et un pouvoir anticorrosion améliorés avec une charge en zinc moitiée par rapport à celle habituellement préconisée (90 %).

A partir d'une étude macroscopique de l'évolution du film non chargé, nous pouvons émettre l'hypothèse que deux types d'interaction sont nécessaires à l'élaboration d'un film parfaitement adhérent et cohérent: une interaction "phosphate – préhydrolysate" et une interaction "support ferreux – préhydrolysate".

A l'issue de ce traitement est élaborée une structure silicatée de type tridimensionnel, dans laquelle les groupements organiques sont relativement isolés les uns des autres.

Les avantages de ce nouveau revêtement sont alors évidents, tant par la simplicité et la rapidité de mise en oeuvre, que par le coût nettement réduit de fabrication. Rappelons également ses innombrables avantages: adhérence, résistance à des chocs thermiques, inertie chimique, isolant électrique...

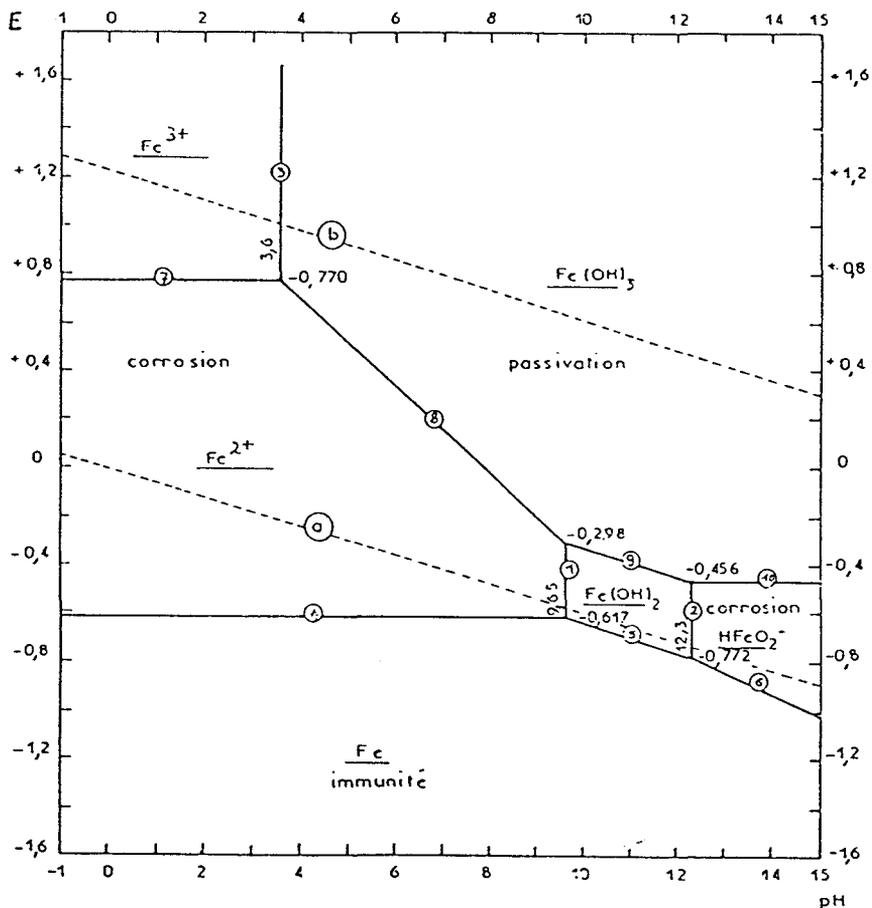
Gageons que la compréhension des phénomènes régissant l'élaboration du revêtement au stade Laboratoire, permettra très rapidement son développement au stade industriel.

ANNEXE

ANNEXE : DIAGRAMME D'EQUILIBRE TENSION-pH DU SYSTEME FER-EAU

M. Pourbaix et N. de Zoubov. Atlas d'équilibre Electrochimiques. Gauthier-Villars, Paris,
1963

Le diagramme tension-pH représente de façon théorique les divers équilibres chimiques et électrochimiques mis en jeu dans la corrosion métallique. Le diagramme de Pourbaix de l'électrode Fer montre l'existence des domaines où sont susceptibles de prédominer la corrosion, l'immunité ou la passivation.



Dans les domaines où la corrosion est thermodynamiquement impossible, il faut distinguer ceux où la surface du métal est constituée par le métal seul, de ceux où elle est constituée par une forme solide stable, comme un oxyde, un hydroxyde.

Le premier cas correspond à un état d'immunité; la corrosion sous l'action du milieu environnant est impossible : c'est le domaine du Fe.

Dans le second cas, on obtient une zone de passivation. Si le film formé isole le métal du milieu, la protection est parfaite. Si le métal n'est que partiellement soustrait à l'influence de ce milieu, la protection est imparfaite; c'est notamment le cas des hydroxydes : $\text{Fe}(\text{OH})_2$ et $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

De manière à vérifier expérimentalement l'existence de ces trois domaines, des travaux ont été mis en oeuvre pour examiner le comportement du Fer en présence de diverses solutions aqueuses, dans des conditions de pH et de potentiel d'électrode variées.

Des courbes de polarisation (M. POURBAIX. rapport technique RT. I of CEBELCOR, 1952) du Fer ont été déterminées dans différentes solutions tampons mises sous agitation, et de pH compris entre 1 et 15.

Si l'on admet que la passivité est due à un film d'oxyde (ou d'hydroxyde), on délimite ainsi les domaines de passivité possible.

Les diagrammes ne doivent pas être considérés comme rigoureux, à cause des conventions présidant à leur établissement. Il faut garder à l'esprit leurs limitations inhérentes aux données thermodynamiques, qui se bornent à indiquer des possibilités et des impossibilités, sans pouvoir prédire si une réaction possible se développera réellement, ni surtout à quelle vitesse.