

CONFIDENTIEL

50 376
1 995
481

N° d'ordre : 1520

THESE

présentée à

**L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES
DE LILLE**

pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Spécialité : Spectrochimie, Molécules, Solides, Réactivités

par

Marc THIBAUT

Ingénieur E.N.S.C.L.

**ELABORATION ET CARACTERISATION DE
REVÊTEMENTS FORMES PAR HYDROLYSE
ET CONDENSATION D'ALCOXYSILANES
SUR TÔLES MAGNETIQUES A GRAINS ORIENTES
ET NON ORIENTES**

Soutenance prévue le 30 mai 1995 devant la Commission d'Examen :

Président :

J.-M. LEROY

Rapporteurs :

J. PHALIPPOU

J.-C. BAVAY

Membres :

P. VAST

J. HERNANDEZ

D. LE MAGUER



Ce travail a été effectué dans le cadre d'une collaboration entre le Groupe UGINE s.a. et le Laboratoire de Physico-chimie des Solides de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille.

Je remercie Monsieur le Professeur J.-M. LEROY de me faire l'honneur de présider ce jury.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Messieurs J.-C. BAVAY, Directeur du Centre de Recherche d'Isbergues, et G. LIGI, qui ont initié cette étude.

Monsieur le Professeur J. PHALIPPOU a bien voulu me faire l'honneur d'être Rapporteur de ce travail. Qu'il en soit ici remercié.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur J. HERNANDEZ sans qui cette étude ne serait pas ce qu'elle est.

Je remercie vivement Madame A. LE MAGUER, Mademoiselle C. PELEGRIS et Monsieur D. LE MAGUER, qui a accepté de participer à ce jury, pour leurs nombreuses idées et conseils.

Je remercie également Monsieur le Professeur P. VAST pour sa présence dans ce jury.

J'exprime ma plus profonde sympathie au personnel du C.R.I. et de l'antenne de Saint-Chély, ainsi qu'au personnel du Laboratoire de Physico-chimie des Solides de l'E.N.S.C.L. pour l'aide inestimable qui m'a été apportée tout au long de cette étude.

A ma femme,

A Sarah

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
--------------	---

Chapitre 1 : LE PROCEDE SOL-GEL : CAS DES ALCOXYSILANES

1-MECANISMES DE FORMATION DE GELS SILICIQUES	10
1-a-Précurseurs des gels siliciques	10
1-b-Mécanismes de polymérisation	11
2-LES ORMOSILS ET LES RESINES SILICONES	13
2-a-Principaux radicaux organiques	14
2-b-Radicaux méthyl et phényl	15
3-AUTRES TYPES DE POLYMERISATIONS	17

Chapitre 2 : ELABORATION D'UN REVÊTEMENT MINERAL DE SILICE

1-DESCRIPTION DU SUPPORT	20
2-FORMULATION DU PREHYDROLYSAT	22
2-a-Choix du précurseur	23
2-b-Addition d'eau	25
2-c-Choix du solvant	26
2-d-Choix du catalyseur - Mouillabilité de la surface	27
2-e-Mode opératoire	30
3-ENDUCTION ET TRAITEMENT THERMIQUE DES REVÊTEMENTS	31
3-a-Enduction	31
3-b-Choix du mode de séchage - "Effet Solvant"	32
3-c-Traitement thermique	36

Chapitre 3 : ETUDE DU TRAITEMENT THERMIQUE DE REVÊTEMENTS DE SILICE

1-REVÊTEMENT APRES SECHAGE SOUS CASSETTE INFRAROUGE	42
1-a-Propriétés physiques du dépôt	43
1-b-Variation de la teneur en H ₂ O dans le préhydrolysate	46
1-c-Analyse par spectrophotométrie IRTF	48
2-REVÊTEMENT APRES TRAITEMENT THERMIQUE RAPIDE A HAUTE TEMPERATURE SOUS AIR	52
3-INFLUENCE DE L'ATMOSPHERE ET DE LA CINETIQUE DE TRAITEMENT THERMIQUE	60
4-CONCLUSION	73

Chapitre 4 : ELABORATION D'UN REVÊTEMENT ORGANO-MINERAL POLYSILOXANE

1-DESCRIPTION DU SUPPORT	74
2-FORMULATION DU PREHYDROLYSAT	76
2-a-Type de silanes employés	76
2-b-Préparation du préhydrolysate - Cuisson des vernis	77
3-RESULTATS	79
3-a-Vernis polyphénylsiloxane	79
3-b-Vernis polyméthylphénylsiloxane	82
3-c-Vernis polyméthylsiloxane	84
4-ADDITION DE POLYMERES ORGANIQUES AU PREHYDROLYSAT	88
5-ETUDE PAR SPECTROPHOTOMETRIE IRTF	100
5-a-Suivi de polymérisation	100
5-b-Evolution de la composition chimique en fonction de l'épaisseur du revêtement	103
6-LIAISON Fe-O-Si	109
7-ADDITION DE PARTICULES DE SILICE PYROGENEE	112
8-CONCLUSION	118

Chapitre 5 : RECUIT A HAUTE TEMPERATURE DE REVÊTEMENTS POLYSILOXANES

1-ETUDE PAR ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE (ATG)	119
2-TRAITEMENT THERMIQUE EN UNE ETAPE	123
2-a-Recuit sous air	124
2-b-Recuits sous atmosphère contrôlée	127
3-TRAITEMENT THERMIQUE EN DEUX ETAPES	134
4-APPLICATION DU PROCEDE SUR TÔLES MAGNETIQUES A GRAINS ORIENTES APRES RECUIT VASE CLOS	140
5-CONCLUSION	145
 CONCLUSION GENERALE	 147
 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	 150
 ANNEXE 1 : TÔLES MAGNETIQUES A GRAINS ORIENTES	 155
 ANNEXE 2 : TÔLES MAGNETIQUES A GRAINS NON ORIENTES	 157
 ANNEXE 3 : TECHNIQUES USUELLES DE CONTRÔLE DE REVÊTEMENTS	 159
 ANNEXE 4 : INFLUENCE DU MODE D'ANALYSE PAR SPECTROMETRIE IRTF	 169
 ANNEXE 5 : NOMENCLATURE DES ATOMES DE SILICIUM DANS UNE STRUCTURE DE TYPE POLYSILOXANE	 173

INTRODUCTION

INTRODUCTION

LES TÔLES MAGNETIQUES

Le développement du courant alternatif dans le transport de l'énergie électrique a posé, entre autres, le problème des dissipations d'énergie dans les circuits magnétiques. Les circuits magnétiques massifs ont été délaissés en raison des importantes pertes énergétiques dues à l'apparition de courants parasites, les courants de FOUCAULT. L'emploi d'un empilement de tôles isolées électriquement permet de réduire les pertes par courant de Foucault et ce d'autant plus que l'épaisseur de la tôle est faible.

La tôle fer-silicium est devenue aujourd'hui un matériau essentiel pour la production, la transmission et l'utilisation de l'énergie électrique à de basses fréquences [1].

Il existe deux familles de tôles magnétiques pour fabriquer les divers types de circuits magnétiques des équipements électriques :

- les tôles magnétiques à grains orientés ou GO, qui servent presque exclusivement à la construction de transformateurs électriques. Ces tôles n'ont jamais cessé, depuis leur découverte dans les années 1930, de progresser sur le plan des performances magnétiques et font partie des produits sidérurgiques dont l'élaboration est la plus complexe (figure 1). Ce sont, comme leur nom l'indique, des tôles anisotropes dont les propriétés magnétiques sont conférées par leur texture particulière dite texture de GOSS (110) [001] du nom de son inventeur [2]. Ces propriétés magnétiques sont exceptionnelles lorsque les lignes d'induction sont parallèles à la direction de facile aimantation, qui est la direction de laminage. Les tôles magnétiques à haute perméabilité (HiB) se distinguent de celles à grains orientés conventionnelles (CGO) par une perméabilité magnétique plus élevée et des pertes énergétiques plus faibles.

- les tôles magnétiques à grains non orientés (NonO), qui sont considérées, à tort, comme des produits de bas de gamme. En réalité, les deux types de tôles magnétiques sont complémentaires dans leurs utilisations et les tôles à grains non orientés sont employées principalement dans les machines tournantes et les petits moteurs électriques, ce qui se justifie par le fait que leurs propriétés magnétiques sont isotropes.

Dans les tôles à grains orientés, la teneur en silicium est de l'ordre de 3,2 %, dans celles à grains non orientés, elle varie entre 0,05 à 3,2 %. Cette teneur maximum en silicium dans les tôles magnétiques industrielles permet le meilleur compromis entre les performances magnétiques

et la fragilité. En effet, les performances magnétiques de l'acier sont accrues par une augmentation de la teneur en silicium, mais en même temps la fragilité des tôles augmente et il est difficile de les laminer.

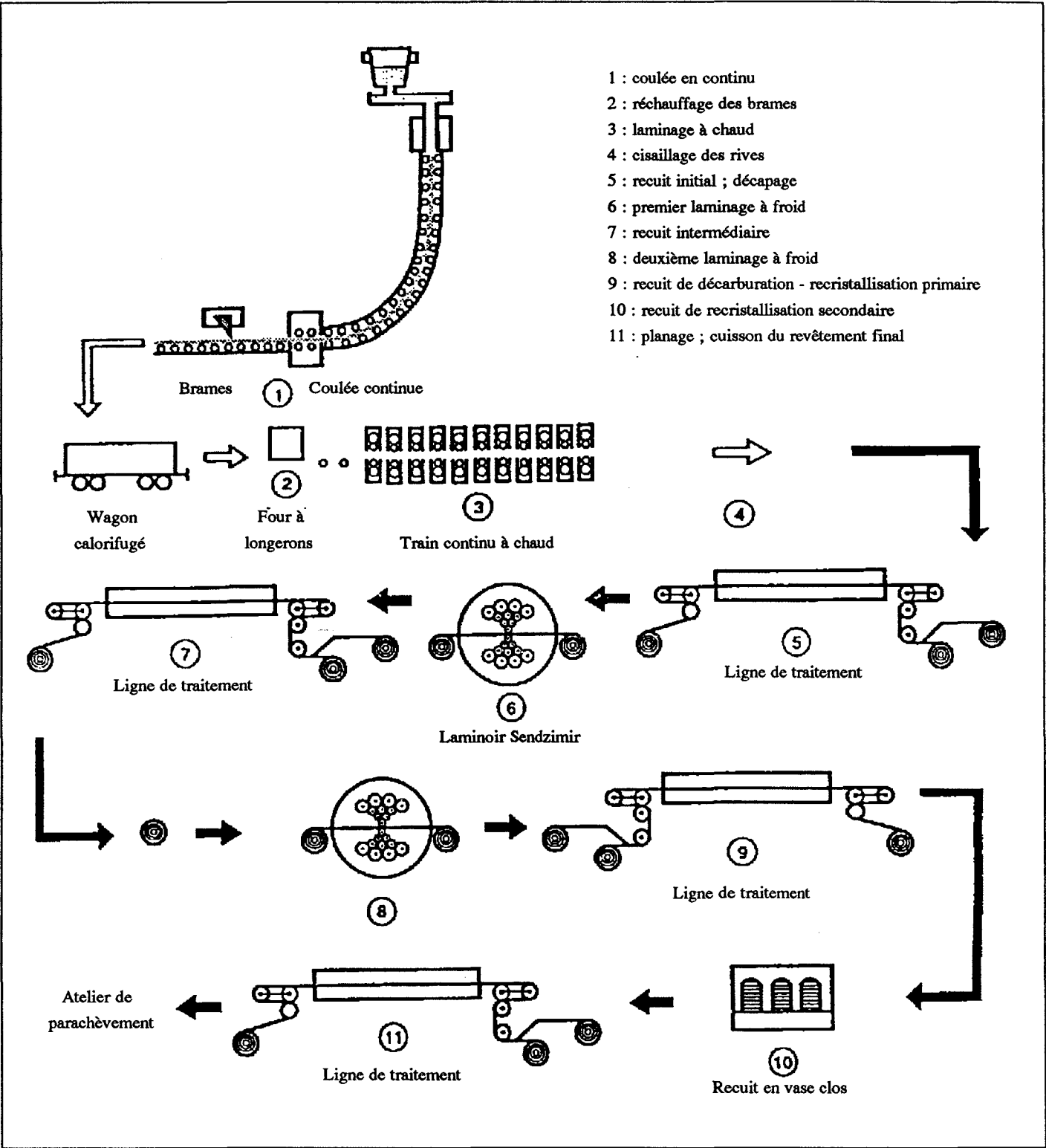


Figure 1 : Schéma de principe du procédé de fabrication des tôles magnétiques à grains orientés classiques [1].

Le procédé de fabrication des tôles magnétiques à grains non orientés livrées après recuit final (tôles fully process) est relativement complexe (figures 2 et 3), mais dans une moindre mesure que celui des tôles magnétiques à grains orientés.

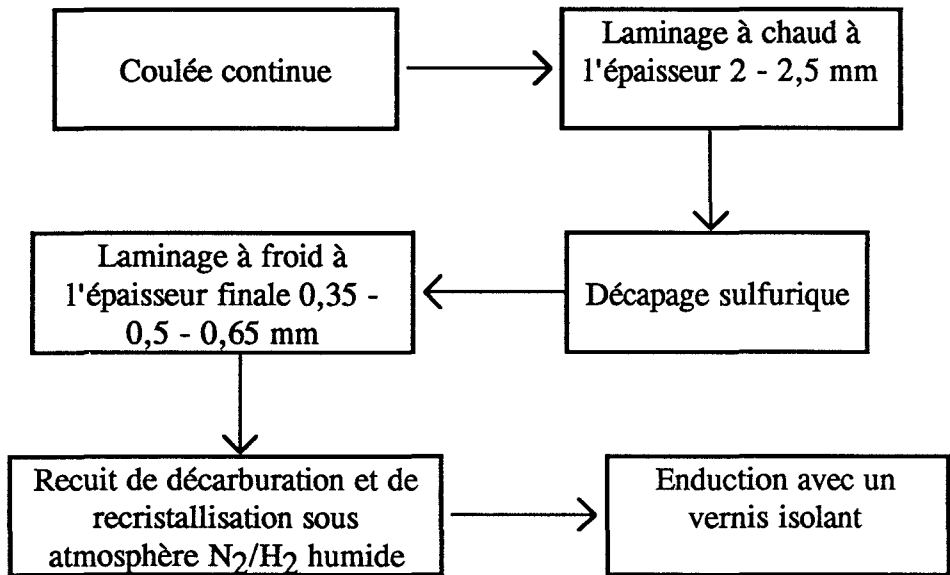


Figure 2 : Processus de fabrication des tôles magnétiques à grains non orientés fully process.

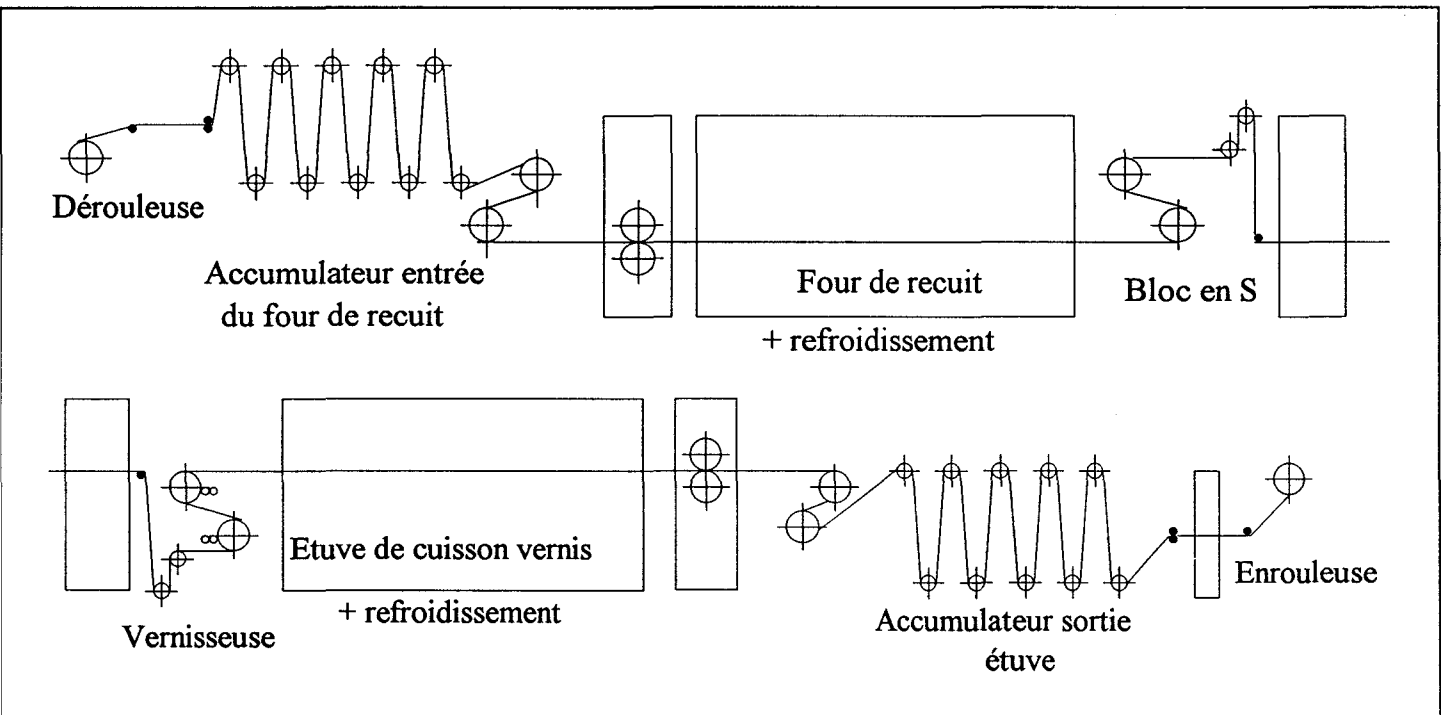


Figure 3 : Synoptique d'une ligne de recuit et de revêtement en continu.

REVÊTEMENTS DES TÔLES MAGNETIQUES

Le revêtement joue un rôle extrêmement important sur les caractéristiques finales des tôles magnétiques et les revêtements actuels doivent répondre à de nombreux critères.

Dans le cadre de notre étude, nous avons étudié la possibilité de déposer des revêtements isolants, soit purement minéral dans le cas des tôles magnétiques à grains orientés, soit organo-minéral sur le support tôles magnétiques à grains non orientés, aux performances supérieures à celles des revêtements existant actuellement.

Tôles magnétiques à grains orientés :

Dans le cas des tôles magnétiques à grains orientés, le revêtement a deux rôles : d'une part, il sert d'isolant électrique entre les tôles et, d'autre part, il impose une forte contrainte de traction sur le métal. Cette contrainte, parallèle à la direction de laminage, entraîne un affinement des domaines magnétiques, ce qui contribue à diminuer les pertes d'énergie lorsqu'une induction est appliquée [3]. Le revêtement doit obligatoirement être de nature purement minérale et de stabilité thermique élevée, mais au détriment de son adhérence et de sa découabilité. Actuellement, ce revêtement est un métaphosphate de magnésium dont l'élaboration correspond à un processus en deux étapes (cf. Annexe 1). La première étape de ce processus est la formation d'un "glass-film" de forstérite Mg_2SiO_4 qui présente l'inconvénient de diminuer les performances magnétiques des tôles. En effet, une adhérence correcte n'est obtenue qu'avec création de points d'ancrage profond entre le dépôt et le substrat. Ces points d'ancrage gênent le mouvement des parois des domaines magnétiques lorsqu'une induction est appliquée, donc entraînent une diminution des performances des tôles. Le glass-film est à son tour recouvert d'un dépôt à base de phosphates qui, après traitement thermique, devient le revêtement final des tôles [3].

L'un des buts de cette étude est l'élaboration de tôles HiB sans glass-film. Nous avons donc cherché à mettre au point un revêtement purement minéral aux propriétés d'isolation électrique élevées, exerçant en outre une forte contrainte sur le substrat de façon à en améliorer les caractéristiques magnétiques, mais présentant une adhérence suffisante.

Tôles magnétiques à grains non orientés :

Actuellement, les tôles magnétiques à grains non orientés sont généralement revêtues avec des vernis à base de chromates ou de phosphates. Ces vernis ont principalement un rôle d'isolant électrique. Du fait de leur nature organo-minérale, ils présentent une adhérence parfaite et une

excellente découpassabilité et forment une protection non négligeable contre la corrosion. Leur tenue en température est de l'ordre de 250 - 300°C.

Notre but a été d'élaborer un revêtement organo-minéral répondant à ces caractéristiques, mais aux propriétés d'isolation électrique supérieures à celles qui existent actuellement. En outre, ce film isolant doit se transformer, après recuit de détensionnement à 800°C, en un revêtement purement minéral isolant.

La technique envisagée pour effectuer le dépôt de ces revêtements doit être utilisable dans des conditions industrielles et pour des tonnages importants, ce qui écarte les procédés onéreux tels que le traitement par plasma ou les matières premières de coût élevé. De plus, le procédé ne doit présenter aucun rejet toxique susceptible de le rendre inexploitable, en raison des coûts élevés des installations de dépollution. Notre choix s'est porté sur le PROCÉDE SOL-GEL, déjà utilisé au Laboratoire de Physico-Chimie des Solides de l'E.N.S.C.L. pour la "Formation à Température Ambiante, Caractérisation et Application à la Protection Anticorrosion de Revêtements Adhérents de Silice Amorphe sur Substrats Ferreux" par MAYOT [4] et la "Caractérisation Structurale et Comportement Electrochimique de Revêtements Elaborés par Hydrolyse et Condensation du Tétrahéoxysilane" par PELEGRIS [5].

Plan du mémoire :

Le début du premier chapitre de cette étude consiste en des rappels bibliographiques sur le procédé sol-gel et, plus particulièrement, sur la polymérisation des alcoxyxilanes. La seconde partie de ce chapitre est consacrée aux résines silicones obtenues par polymérisation de silanes possédant des radicaux organiques non hydrolysables. Les différents processus de réticulation ainsi que les composés intermédiaires (xérogel, aérogel et sonogel) sont également décrits dans ce chapitre.

Le second chapitre décrit dans un premier temps les différentes étapes conduisant à la formulation d'un préhydrolysate dont l'utilisation permet la formation d'un revêtement de silice sur tôles magnétiques à grains orientés. Dans un deuxième temps, le choix du mode de traitement thermique est explicité.

Dans le chapitre suivant, l'influence de l'atmosphère et de la vitesse de chauffe sur les propriétés d'un revêtement de silice, formé sur tôles magnétiques à grains orientés, après traitement thermique est décrite. Cependant, quels qu'en soient les paramètres, le recuit d'un xérogel de silice obtenu par séchage d'un préhydrolysate à base d'alcoxyxilanes entraîne la formation d'un dépôt fissuré dont les propriétés sont insuffisantes pour notre cahier des charges.

Dans le quatrième chapitre, l'élaboration d'un revêtement polyméthylsiloxane sur tôles magnétiques à grains non orientés est présentée. Ce dépôt peut être modifié par addition de polymères organiques (amélioration de la flexibilité donc de l'adhérence) ou de charges minérales (amélioration de l'isolation électrique, de la dureté et de la rugosité). L'intérêt de l'analyse par spectrophotométrie IRTF de ce type de vernis est également détaillé.

Dans le cinquième chapitre, l'influence de l'atmosphère et de la vitesse de chauffe sur un revêtement polyméthylsiloxane lors d'un recuit de détensionnement est étudiée. La mise au point d'un traitement thermique permettant la transformation complète d'un vernis organo-minéral en un dépôt de silice non fissuré sur tôles magnétiques à grains non orientés est présentée. L'application de ce procédé sur un support différent montre l'importance de la nature du substrat sur l'adhérence.

Enfin, en conclusion de cette étude, les principaux résultats obtenus sur les différents supports sont récapitulés.

Chapitre 1 :

LE PROCEDE SOL-GEL :

CAS DES ALCOXYSILANES

HISTORIQUE

Selon SUGITA [6], le procédé sol-gel résulte des essais d'élaboration de gels à partir d'esters de silicates effectués en Allemagne en 1946. Le procédé s'est par la suite développé au cours des années 50, notamment avec les gels d'alumine, puis a été utilisé pour la synthèse de verres multicomposants à partir d'alcoxydes. En 1955, ILER [7] a énoncé une théorie sur la formation des gels siliciques. L'intérêt du procédé sol-gel a par la suite été mis en évidence lors de la synthèse à basse température de BaTiO_3 .

Un nombre considérable de brevets sont parus ces dernières années, la plupart concernant l'élaboration de fibres, membranes, revêtements ou monolithes extrêmement purs aux propriétés diverses (isolants électriques, céramiques supra conductrices, fibres optiques, composites métal/céramique, composites polymère organique/céramique, catalyseurs à grande surface spécifique de type zéolithe, etc.). D'après SUGITA, 60 % du marché des produits obtenus par le procédé sol-gel correspondraient à des revêtements.

PROCEDE SOL-GEL : DEFINITIONS

Rappelons certains termes propres au procédé sol-gel.

Un colloïde est une suspension, dans laquelle la phase dispersée est si fine que les forces d'attraction gravitationnelle sont négligeables. Seules les forces à courte distance interviennent (forces de VAN DER WAALS notamment).

Un sol est une suspension colloïdale de particules solides dans un liquide. Dans un sol se forment des micelles. Lorsque des liaisons se créent entre ces micelles et les molécules en suspension, il se forme un réseau lacunaire qui finit par enrober tout le liquide inter micellaire. Ce phénomène est appelé gélification et ce système est dit former un gel plus ou moins cohérent.

La dénomination sol-gel se réfère donc à une dispersion très fine de particules dans un solvant, le sol, cette dispersion tendant à devenir un corps solide au fur et à mesure que se forme le réseau lacunaire ou gel. Cette transformation est une polymérisation dans laquelle les molécules en suspension constituent le monomère ou des oligomères.

La plupart des gels sont amorphes, même après séchage, mais beaucoup cristallisent lorsqu'ils sont chauffés [8].

Il est ainsi possible de fabriquer des verres à partir de gels par simple déshydratation, à température relativement modérée par rapport à celle nécessitée pour la synthèse de verres traditionnels. Il faut cependant signaler que la synthèse de silice à partir de gels siliciques nécessite une température de traitement de l'ordre de 800°C pour obtenir une déshydratation totale [8]. Le procédé sol-gel permet donc l'élaboration de composés fondamentalement différents des produits synthétisés par des procédés plus classiques (tableau 1).

Avantages :	Inconvénients :
- grande pureté des produits synthétisés - structure contrôlée à l'échelle microscopique -meilleure homogénéité des systèmes multicomposants - possibilité d'élaboration de microcomposites - possibilité d'élaboration de compositions nouvelles pouvant être hors-équilibre - température d'élaboration moins élevée - large gamme de produits synthétisables - possibilité de production de gros tonnages	- prix élevé des matières premières - grande perte de volume au cours du séchage - impuretés résiduelles dans les pores - durée d'élaboration plus longue

Tableau 1 : Avantages et inconvénients du procédé sol-gel par rapport aux procédés classiques [6].

Dans le cadre de l'étude, nous nous intéressons à la chimie des alcoxydes de silicium, mais les résultats restent valables pour les alcoxydes d'aluminium, de titane et de zirconium, pour ne citer que les principaux. Toutefois, le coût extrêmement élevé de la plupart de ces composés en rend l'exploitation industrielle pratiquement impossible, à l'exception de produits de très haute technicité : céramiques supra conductrices ou membranes aux propriétés modulables (variation de l'indice de réfraction ou de la perméabilité en fonction de la composition [9]).

Les précurseurs d'un gel ne sont pas obligatoirement des alcoxydes. L'acide silicique, Si(OH)₄, peut lui aussi être employé pour la formation de gels siliciques par modification du pH du milieu, mais ces systèmes sont extrêmement instables.

La figure 1 illustre les diverses étapes du procédé sol-gel, depuis l'état liquide du sol jusqu'à celui de la céramique dense en passant par les intermédiaires aérogel, sonogel ou xérogel.

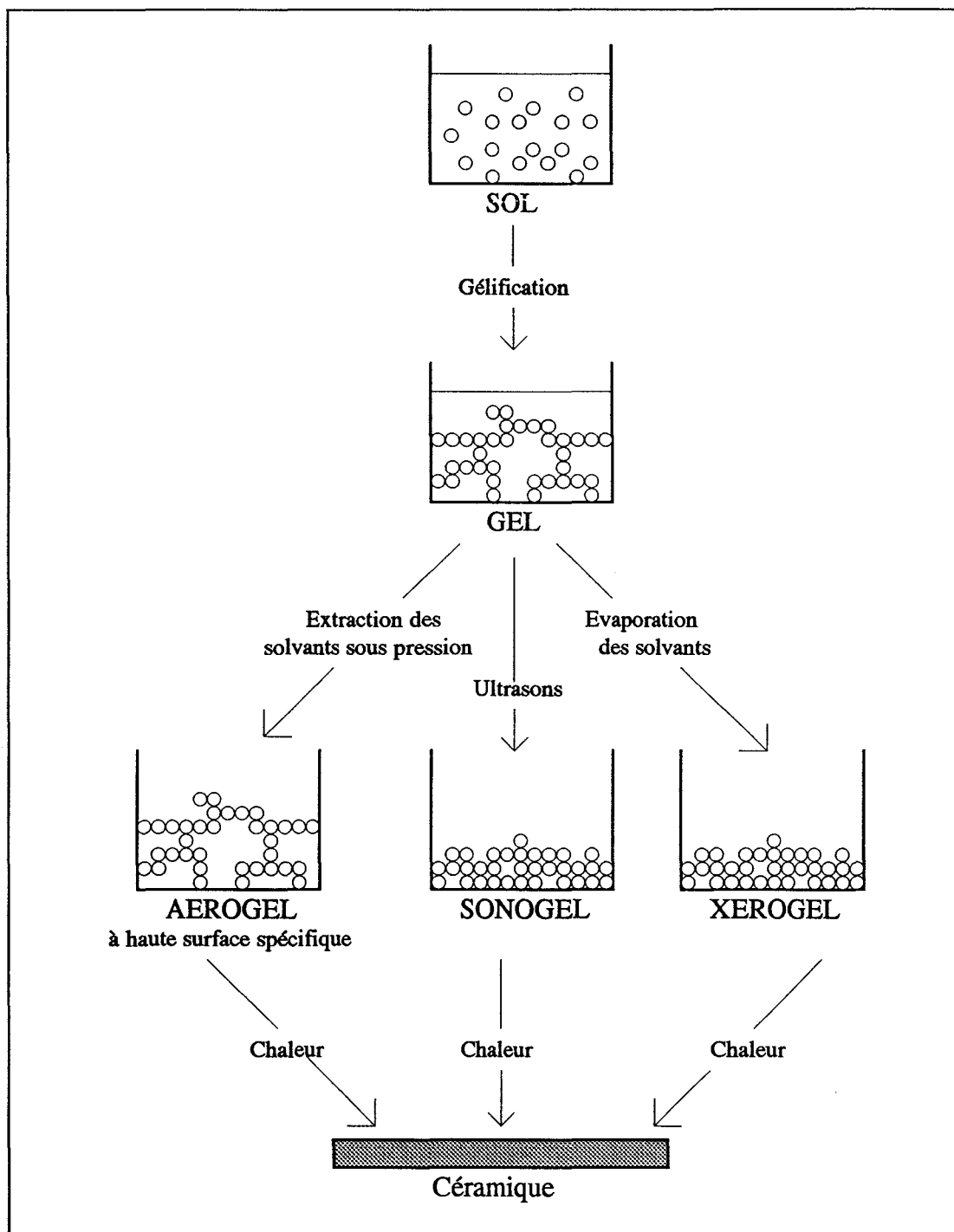
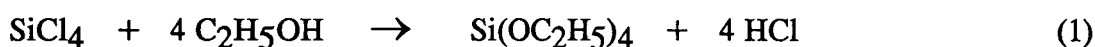


Figure 1 : Les diverses étapes du procédé sol-gel.

1-MECANISMES DE FORMATION DE GELS SILICIQUES

1-a-Précurseurs des gels siliciques

Le terme silane s'applique aux composés hydrogénés du silicium analogues aux alcanes. Les tétraalcoxysilanes, Si(OR)_4 , sont synthétisés industriellement par réaction du tétrachlorure de silicium avec un alcool. Le tétraéthoxysilane (TEOS) ou silicate d'éthyle ou encore tétraéthylorthosilicate est obtenu par la réaction du tétrachlorure de silicium avec l'éthanol :



Ce type de réaction permet d'accéder à un grand nombre d'esters siliciques suivant la nature du groupement aliphatique. Ces composés, très sensibles à l'hydrolyse, sont utilisés industriellement pour la création de radicaux silanols, $\equiv\text{Si-OH}$, dont la condensation permet l'obtention d'espèces inorganiques polymérisées en solution ou gélifiées, de formule générale :

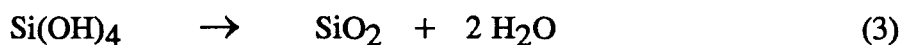


Les alcoxysilanes, produits présentant le plus grand intérêt, sont extrêmement sensibles à l'hydrolyse, notamment ceux dont le groupement alcoxy est de faible masse molaire. En effet, la réactivité de la liaison Si-O augmente lorsque la taille des groupements alcoxy liés à l'atome de silicium diminue [10]. Le plus réactif des alcoxysilanes est donc le tétraméthoxysilane, $\text{Si(OCH}_3)_4$ (TMOS). Cependant, au cours de la réaction de formation d'un gel, l'alcool correspondant au groupement alcoxy fixé sur le silicium est libéré. Ainsi, l'hydrolyse du tétraméthoxysilane entraîne la formation de méthanol dont la toxicité est bien connue. Pour cette raison le TEOS présente un plus grand intérêt, car il ne présente aucun danger (uniquement libération d'alcool éthylique au cours de l'hydrolyse) et sa réactivité, inférieure à celle du TMOS, reste néanmoins importante.

1-b-Mécanismes de polymérisation

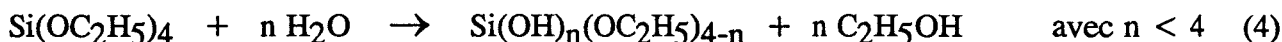
Les mécanismes de polymérisation sont présentés dans le cas du TEOS. Il va de soi que ces mécanismes sont valables pour d'autres types d'alcoxysilanes.

En présence d'une quantité stoechiométrique d'eau, le TEOS s'hydrolyse et se condense de manière à former un réseau de silice pure selon :

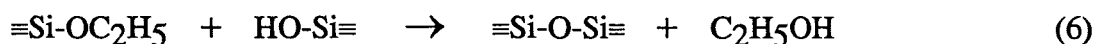
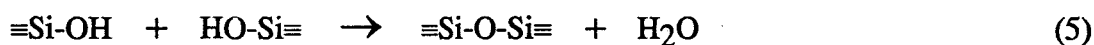


Dans le cas où la quantité d'eau est inférieure à la stoechiométrie par rapport au TEOS, il se produit une réaction d'hydrolyse partielle, suivie d'une condensation.

Hydrolyse partielle:



Condensation :

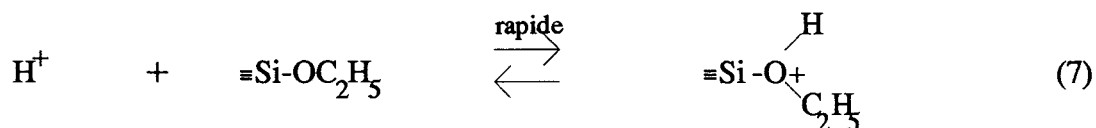


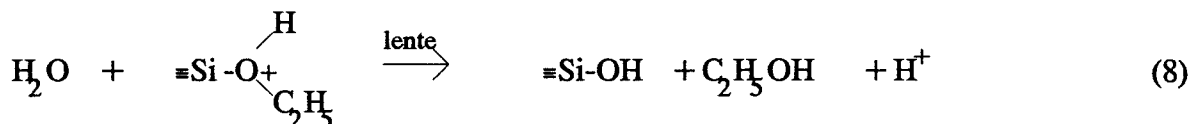
Ce schéma réactionnel est très simplifié et ne tient pas compte de réactions plus complexes comme, par exemple, les cyclisations. La polymérisation du TEOS peut être catalysée soit par les acides, soit par les bases.

Catalyse acide

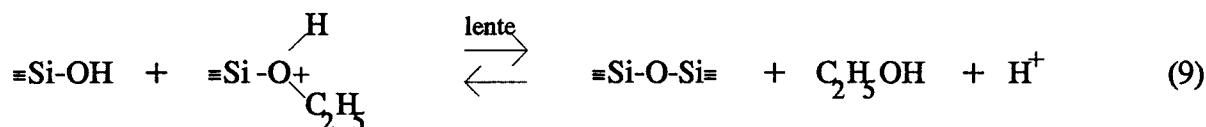
Dans le cas d'une catalyse acide, le mécanisme réactionnel est le suivant [11] :

Hydrolyse :





Condensation :



Le mécanisme de polymérisation comporte deux étapes et, dans le cas d'une catalyse acide, l'hydrolyse a une cinétique rapide. La teneur en monomères contenant des liaisons silanols ($\equiv\text{Si}-\text{OH}$) augmentant très vite, l'étape de polymérisation est plus lente.

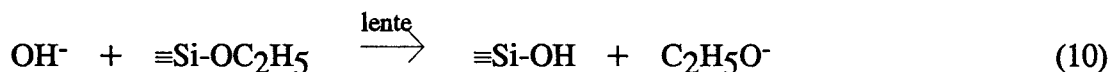
Les oligomères formés sont faiblement ramifiés. En effet, la charge partielle des groupements OR augmente avec le potentiel de donneurs d'électrons des ligands alcoxy ou hydroxy. La facilité de protonation des groupements OR décroît donc au fur et à mesure que les atomes de silicium voisins sont reliés par des ponts siloxanes au reste du réseau. Par conséquent, l'intermédiaire $\equiv\text{Si}-\text{OHR}^+$ réagit préférentiellement sur les groupements silanols situés à l'extrémité des oligomères, donc en bout de chaîne [10].

Le gel silicique résultant d'une catalyse acide a une structure linéaire. Ce type de gel est généralement appelé gel polymérique en raison de sa ressemblance avec les polymères organiques classiques.

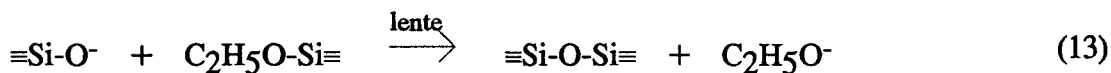
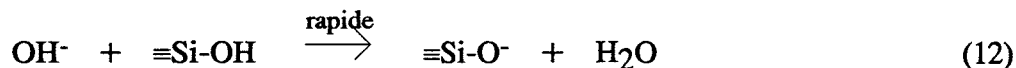
Catalyse basique

Dans le cas d'une catalyse basique, le mécanisme réactionnel passe par des intermédiaires différents de ceux observés lors d'une catalyse acide. Le mécanisme réactionnel d'une catalyse basique est le suivant [11] :

Hydrolyse :



Condensation :



Dans ce mécanisme réactionnel, la réaction d'hydrolyse a une cinétique plus lente que la réaction de polycondensation. La conséquence en est une rapide condensation des groupements $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ produits et la formation d'oligomères très ramifiés, ce processus aboutissant à la formation de "clusters" ou amas. Dans ce cas, la charge partielle du silicium augmente avec la polymérisation et par conséquent, le groupement nucléophile $\equiv\text{Si}-\text{O}^-$ est attiré par les atomes de silicium plus ramifiés situés au centre des oligomères [10].

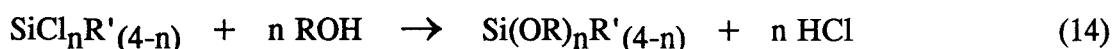
Une catalyse basique de la formation de gels siliciques est à l'origine de réseaux tridimensionnels. Ces réseaux sont appelés gels colloïdaux.

2-LES ORMOSILS ET LES RESINES SILICONES

Les **ORMOSILS** (organically modified silicates) sont, comme leur nom l'indique, des silicates, caractérisés par la présence d'un ou plusieurs groupements organiques fixés sur l'atome de silicium par une liaison Si-C. Les Ormosils sont les précurseurs des résines silicones, c'est à dire des polymères organo-minéraux formés de molécules liées entre elles par des ponts siloxanes $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$. Cet enchaînement inorganique garantit une stabilité thermique élevée et une excellente inertie chimique au réseau. La partie organique de ces polymères est constituée par des groupements dont les plus courants conduisent à des alcoxysilanes de formule $\text{Si}(\text{OR})_n\text{R}'_{(4-n)}$ avec : R = groupement alkyl

R' = groupement alkyl ou aryl

Les Ormosils sont synthétisés industriellement par réaction des chlorosilanes de type $\text{SiCl}_n\text{R}'_{(4-n)}$ avec des alcools selon la réaction (14) :



La stabilité de la liaison Si-R' dépend de la nature du groupement R'. La liaison Si-C, quant à elle, présente un grand intérêt car elle n'est pas hydrolysable (au contraire de la liaison Si-O-C) et possède une stabilité thermique relativement élevée (jusqu'à 450°C selon notre étude,

alors que VAN BOMMEL *et al.* [12] affirment que la liaison Si-C n'est rompue qu'à 600°C avec formation de liaison Si-O en atmosphère oxydante).

2-a-Principaux radicaux organiques

Les groupements organiques que l'on emploie le plus fréquemment sont :

- le groupement méthyl (-R' = -CH₃),
- le groupement phényl (-R' = -C₆H₅),
- le groupement éthyl (-R' = -C₂H₅),
- le groupement vinyl (-R' = -CH=CH₂).

La stabilité thermique de la liaison Si-C diminue avec l'augmentation de la taille du radical alkyl [13]. Ainsi, le radical éthyl a une mauvaise tenue à la température, de même que le radical vinyl, tandis que le radical méthyl est stable thermiquement [14]. Le radical phényl, quant à lui, présente une stabilité thermique comparable à celle du groupement méthyl, ce qui peut paraître étonnant compte tenu de sa taille ; cette stabilité est vraisemblablement due aux électrons délocalisés présents dans ce radical. Le radical vinyl est généralement utilisé pour former des liaisons avec un autre groupement organique par l'intermédiaire de la double liaison C=C.

Les durées de demi-vie à 250°C (temps nécessaire pour que la moitié des liaisons Si-C de la résine soient remplacés par des liaisons Si-O) des principaux radicaux alkyl ou aryl fixés sur le silicium sont présentées dans le tableau 2 [13].

Groupement fixé sur le silicium :	Durée de demi-vie approximative à 250°C en heures :
phényl (-C ₆ H ₅)	> 100.000
méthyl (-CH ₃)	> 100.000
éthyl (-C ₂ H ₅)	6
propyl (-C ₃ H ₇)	2
butyl (-C ₄ H ₉)	42
pentyl (-C ₅ H ₁₁)	4
décyl (-C ₁₀ H ₂₁)	12
octadécyl (-C ₁₈ H ₃₇)	26
vinyl (-CH=CH ₂)	101

Tableau 2 : Durées de demi-vie à 250°C des principaux radicaux alkyl ou aryl [13].

2-b-Radicaux méthyl et phényl

En raison de leur stabilité thermique, les radicaux méthyl et phényl sont les plus souvent employés pour l'élaboration de résines silicones. Ces radicaux donnent aux molécules les propriétés décrites dans le tableau 3 [13 & 14].

Radical méthyl :	Radical phényl :
- hydrophobie	- thermoplasticité
-bonne résistance aux agents climatiques (stabilité aux UV et aux IR)	- résistance à l'oxydation
- incombustibilité	- combustibilité
- bonne stabilité thermique jusqu'à 300-350°C	- très bonne stabilité thermique jusqu'à 400-450°C
- souplesse (à basse température)	- conservation de la souplesse durant le vieillissement thermique
- cuisson rapide	- cuisson moyennement rapide
- résistance aux chocs thermiques	- dureté
- faible perte de poids	

Tableau 3 : Propriétés apportées aux résines par les radicaux méthyl et phényl [13 & 14].

Il est à remarquer que GRANDOU et PASTOUR [14] indiquent que le radical méthyl résiste mal aux huiles et aux solvants. SWARAJ [13] prétend au contraire que le radical méthyl a une meilleure résistance chimique que le radical phényl et attribue cette résistance au fait que la cuisson des résines riches en groupements phényl est plus lente que celle des résines riches en groupements méthyl.

Nous avons pu constater au cours de nos études que le radical méthyl a effectivement une stabilité chimique plus élevée que celle du radical phényl et qu'il résiste bien aux solvants organiques, en particulier à la méthyléthylcétone.

Remarque :

Les résines silicones classiques utilisées dans l'industrie sont généralement constituées de mélanges de silicates phényliques et méthyliques reliés entre eux par des ponts siloxanes et dont les propriétés sont fonctions des teneurs respectives en chacun des radicaux méthyl et phényl.

A titre d'exemple, nous présentons dans la figure 2 l'évolution des propriétés de ces résines en fonction de leurs teneurs en radicaux méthyl et phényl [14].

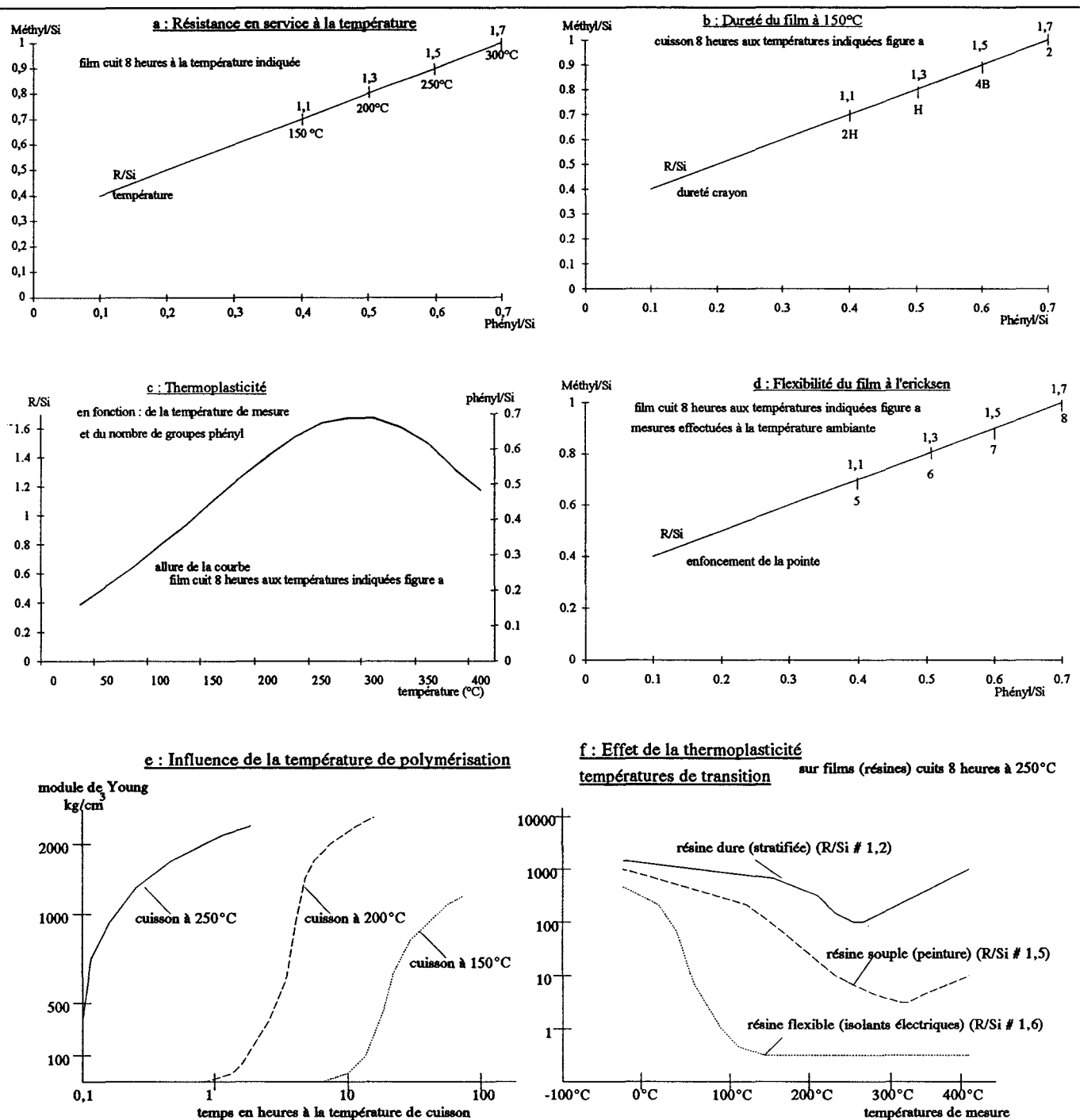


Figure 2 : Propriétés des résines silicones pour peintures industrielles pour un rapport méthyl/phényl = 1,42 dans la résine [14].

3-AUTRES TYPES DE POLYMERISATIONS

La formation d'un gel silicique résulte du mélange d'au moins quatre composés :

- un précurseur, dans notre cas un tétraalcoxysilane,
- de l'eau, devant servir à hydrolyser le tétraalcoxysilane,
- un solvant dans lequel le silane et l'eau sont miscibles, car un mélange d'eau et de silane sans solvant est obligatoirement biphasé,
- un catalyseur acide ou basique.

Formation des SONOGELS

Les SONOGELS sont des gels obtenus par une technique de pulvérisation ultrasonique d'un préhydrolysant contenant ou ne contenant pas de solvant. Ce procédé a notamment été employé dans l'élaboration de revêtements purement minéraux (SiO_2 et TiO_2) sur un substrat ferreux [15]. Sous l'action d'un faisceau d'ultrasons, un aérosol contenant les réactifs se forme. Ce nébulisat est dirigé jusqu'à la surface à recouvrir par un courant gazeux. La polymérisation débute dans l'aérosol et se poursuit sur la surface du substrat. Un traitement thermique permet alors d'obtenir un revêtement purement minéral aux propriétés d'adhérence particulièrement élevées. Selon DAVIERO *et al.* [16], la nébulisation ultrasonique produit des gouttelettes de taille plus homogène que la pulvérisation pneumatique et conduit donc à la formation de couches plus régulières.

Ce procédé de dépôt est appelé aérosol-gel. Lorsqu'il s'accompagne d'un chauffage du substrat, il porte le nom de pyrosol-gel. L'activation de la formation des SONOGELS siliciques par action des ultrasons a fait l'objet de plusieurs études [15, 17-19].

Formation des AEROGELS

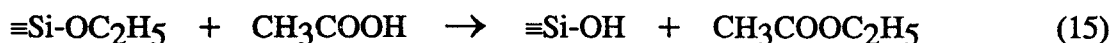
Les AEROGELS sont des gels obtenus par extraction des solvants sous pression dans un autoclave et non par évaporation. Une forte quantité initiale de solvant est nécessaire. Au cours de la réaction, les solvants sont extraits à pression élevée par augmentation lente de température, afin d'éviter une formation de fissures dues aux forces capillaires dans les pores du réseau. Par ce moyen, le gel conserve sa structure poreuse, sans contraction volumique résultant de la densification du réseau et ne se fissure pas.

Ce mode de séchage, appelé séchage hypercritique, demande un contrôle parfait des conditions opératoires. A l'heure actuelle, ce procédé intéresse de nombreux chercheurs car il permet d'élaborer des matériaux ultra-légers à très haute surface spécifique présentant un grand intérêt en raison de leur important pouvoir d'isolation thermique (ils sont 5 fois moins conducteurs de la chaleur que l'air) [20-23].

Ce processus d'obtention d'un gel est plus rapide que par les autres techniques, mais nous ignorons s'il permet d'aboutir à une céramique pure (non hydroxylée) sans formation de fissures dans le réseau.

Formation de microsphères de silice dans une matrice organique

KARMAKAR *et al.* [24] ont étudié la formation de microsphères de silice au cours d'une hydrolyse acide du TEOS. Le système considéré est une émulsion de TEOS/H₂O/CH₃COOH. Il n'y a donc pas de solvant et, du fait de l'agitation, l'eau est sous forme de gouttes sphériques en suspension dans le TEOS. Le TEOS réagit donc à l'interface des gouttes. La silice formée reste dans le volume des gouttes et adopte leur forme sphérique. Ce type de réaction est évidemment exceptionnel et le fait que le gel de silice formé ait une structure tridimensionnelle plutôt que linéaire ne dépend que des conditions opératoires. Il est à remarquer qu'au cours de la réaction d'hydrolyse, l'acétate d'éthyle se forme selon la réaction (15) :



Formation de CERAMERS

Les **CERAMERS** sont des composites céramique/polymère organique obtenus par le procédé sol-gel. Le monomère organo-minéral (de type alcoxysilane) est mélangé en phase liquide avec un polymère purement organique. **Il y a donc formation de particules purement minérales emprisonnées dans une structure organique.** Ce procédé permet à la fois d'améliorer les propriétés du polymère organique (augmentation de sa dureté et de sa résistance à la combustion) et celles du produit minéral (nette amélioration de son élasticité). Enfin, un autre intérêt est qu'une combustion à température relativement basse (entre 300 et 500°C) de ce composite en dégrade uniquement la partie organique et en laisse intacte la partie minérale. On peut, par cette technique, élaborer de façon simple et en phase liquide, des composites dont les propriétés varient en fonction de la nature et de la teneur en chacun des composants, pouvant servir à de multiples usages (revêtements, fluides électrorhéologiques [6], etc.).

De nombreuses équipes travaillent sur ce sujet actuellement. NAKANISHI et SOGA [25-29] par exemple, ont étudié des mélanges silice/acide polyacrylique obtenus par polymérisation du TEOS emprisonné dans une matrice organique. LANDRY *et al.* [30-32] se sont intéressés à la polymérisation *in situ* du TEOS dans des polymères organiques tels que le polyméthacrylate de méthyle, le polyacétate de vinyle ou la polyvinylpyrrolidone. Ces auteurs n'observent pas la formation de liaisons Si-C, mais pensent que des interactions de type liaisons par pont hydrogène se créent entre les particules de silice et le polymère organique (par exemple entre les groupements $>C=O$ et les silanols $\equiv Si-OH$).

CONCLUSION

Connus et employés depuis longtemps dans les résines silicones, les Ormosils présentent de vastes possibilités d'emploi. D'utilisation plus récente, les tétraalcoxysilanes (et surtout le TEOS) sont des substances intermédiaires entre les chimies organique et minérale et dont l'emploi tend à se développer actuellement dans de nombreux domaines d'application.

Les Ormosils et les tétraalcoxysilanes sont des produits apparemment similaires, puisque leurs formules chimiques sont très proches, mais les réseaux polymérisés sont différents. En effet, la structure est purement minérale dans le cas des tétraalcoxysilanes et organo-minérale dans le cas des Ormosils. Nous constatons pour notre part que la présence d'un ou de plusieurs groupements organiques fixés sur l'atome de silicium a une nette influence sur les propriétés à la fois de l'oligomère et du polymère final. Cet effet est particulièrement évident du point de vue de la réactivité, de l'hydrophobie et de la flexibilité du réseau formé.

Cette différence exprime parfaitement les nombreuses sources d'intérêt du procédé sol-gel, car la nature variée des précurseurs conduit à une multiplicité des caractéristiques des polymères élaborés.

Chapitre 2 :

ELABORATION D'UN REVÊTEMENT

MINERAL DE SILICE

INTRODUCTION

Nous présentons dans cette partie le mode opératoire suivi en vue de l'élaboration d'un revêtement de silice déposé sur tôles magnétiques. Les qualités visées pour ce revêtement sont les suivantes :

- isolation électrique parfaite de la surface pour une épaisseur comprise entre 1 et 2 μm ,
- durée d'élaboration compatible avec les exigences d'une ligne industrielle (inférieure à 5 mn),
- vieillissement sans altération sur une longue durée (20 ans), ce qui implique une polymérisation complète après formation du film isolant,
- adhérence suffisante pour les applications envisagées.

1-DESCRIPTION DU SUPPORT

Nature du support

Les échantillons employés pour l'étude du dépôt d'un revêtement de silice amorphe sont des tôles magnétiques à grains orientés à haute perméabilité (tôles HiB), prélevées après recuit de décarburation (figure 1). A l'issue de ce recuit sous atmosphère N_2/H_2 humide (cf. Annexe 1), les tôles sont recouvertes d'une couche d'oxydes FeO , SiO_2 et fayalite Fe_2SiO_4 , produits par la réaction du fer et du silicium avec l'eau.

Il est à remarquer que l'adhérence de la couche constituée de ces divers oxydes est médiocre (test classique d'arrachage au papier adhésif) ; toutefois cette couche d'oxydes résiste parfaitement à un pliage de la tôle. La composition surfacique et chimique des tôles HiB à l'issue du recuit de décarburation est indiquée dans les tableaux 1 et 2. L'analyse des phases oxydées présentes à la surface des tôles est effectuée sur produit industriel par un Analyseur Spécifique LECO TC 336 permettant de doser les éléments oxygène et azote. La séparation des phases oxydées est réalisée par montée en température programmée.

O_2 adsorbé :	SiO_2 :	FeO :
environ 1,1 g/m ²	80 à 90 %	3 à 6 %

Tableau 1 : Phases oxydées présentes à la surface des tôles HiB après recuit de décarburation.

Si :	Al :	Mn :	P :	C :	S :
3,0 - 3,4 %	0,02 - 0,03 %	0,07 - 0,09 %	< 0,02 %	< 30 ppm	0,02-0,025 %

Tableau 2 : Composition chimique des tôles HiB après recuit de décarburation.

Rugosité surfacique

La rugosité du substrat est l'un des plus importants paramètres à prendre en compte dans l'étude du dépôt d'un revêtement, notamment du point de vue de l'adhérence, en particulier s'il se produit un ancrage mécanique du film. Il existe plusieurs valeurs de rugosité mesurables, R_a , R_t , R_z et R_p , chacune de ces valeurs permettant de caractériser différemment la rugosité réelle du support. Les différentes grandeurs permettant d'exprimer la rugosité d'une surface sont détaillées dans l'Annexe 3.

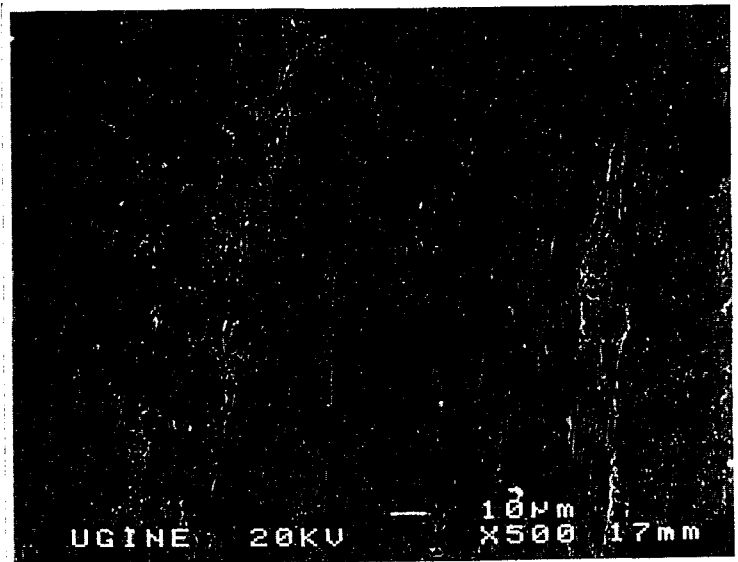


Figure 1 : Surface de tôle magnétique HiB après recuit de décarburation ; image obtenue par microscopie à balayage (électrons secondaires), grandissement 500.

L'appareil utilisé pour effectuer les mesures de rugosité est un rugosimètre T8D commercialisé par la société HOMMEL (tableau 3).

Rugosité moyenne R_a :	Rugosité maximale $R_t = R_{max}$:	Rugosité moyenne R_z :	Capacité d'aplanissement R_p :
0,29 μm	1,58 μm	2,12 μm	3,28 μm

Tableau 3 : Rugosité des tôles HiB après recuit de décarburation.

Préparation des échantillons

Sur lignes industrielles, les tôles magnétiques à grains orientés HiB sont, à l'issue du recuit de décarburation, recouvertes avec un lait de magnésie MgO , puis séchées pendant une minute à $800^{\circ}C$. Les échantillons prélevés - tôles magnétiques HiB de 0,27 mm d'épaisseur - sont brossés puis nettoyés à l'éthanol afin d'éliminer la poussière de magnésie résiduelle. Ils sont découpés aux dimensions 100 x 220 mm² puis ébavurés. Ces dimensions permettent une bonne reproductibilité des résultats à plus grande échelle. Les tôles sont par la suite conservées sous atmosphère non oxydante (N_2).

2-FORMULATION DU PREHYDROLYSAT

Introduction

Une première approche du procédé sol-gel montre que les divers facteurs influant sur la formation de revêtements polysiloxanes (caractérisés par des liaisons par ponts Si-O-Si) déposés sur tôles magnétiques sont :

- la composition du préhydrolysat,
- l'épaisseur du revêtement qui dépend à la fois de la composition du préhydrolysat et de l'épaisseur du film humide déposé,
- le type de traitement thermique du revêtement,
- l'état de surface et la nature du substrat.

La nature du substrat étant imposée par le cahier des charges, l'objet de notre étude consiste donc à optimiser les conditions opératoires, c'est à dire la nature et la teneur de chaque constituant du préhydrolysat, parallèlement à la recherche des modes de séchage et de traitement thermique donnant les meilleurs résultats.

Le préhydrolysat employé pour l'élaboration d'un revêtement de silice contient au moins trois constituants :

- le précurseur, un alcoxyasilane ou un oligomère polysiloxane contenant des groupements $\equiv\text{Si-OH}$ ou $\equiv\text{Si-OR}$, formant, après polymérisation complète, un réseau entièrement lié par des ponts siloxanes $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$,
- le solvant, dans lequel le précurseur silane, l'eau et le catalyseur doivent être miscibles,
- le catalyseur d'hydrolyse, un acide ou une base.

De l'eau peut éventuellement être adjointe au préhydrolysat bien qu'existent des techniques de dépôt de revêtements de silice avec hydrolyse du précurseur polysiloxane par l'humidité de l'air ambiant [4]. Il est, en premier lieu, nécessaire de sélectionner les produits permettant d'élaborer le revêtement recherché.

Le point de départ de notre étude est le brevet américain de PAVLIK et SEFKO de la WESTINGHOUSE [33]. Dans ce brevet, un mélange en quantités stoechiométriques d'eau, de tétraéthoxysilane, d'éthanol et d'acide nitrique est déposé sur un support métallique amorphe (metglas) puis traité thermiquement de manière à activer la polymérisation du TEOS. Le revêtement déposé est de très faible épaisseur, cuit à moins de 200°C en ligne et, selon les auteurs, totalement polymérisé en quelques minutes. La composition du préhydrolysat décrit dans ce brevet (tableau 4) est reprise de manière à l'adapter à nos critères.

	Masse (g) :	Concentration :	Pourcentage pondéral :
TEOS	208	1 mole	20,65
H ₂ O	72	4 moles	7,15
EtOH	727	15,8 moles	72,18
HNO ₃	0,18	0,003 mole	0,018

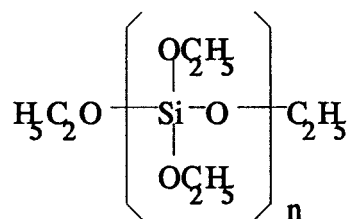
Tableau 4 : Composition du préhydrolysate utilisé par PAVLIK et SEFKO [33].

2-a-Choix du précurseur

Dans le cas des tôles HiB, le revêtement recherché doit être de nature purement minérale donc constitué de silice. Les seuls précurseurs de la silice envisageables sont, par conséquent, des tétraalcoxysilanes, des oligomères de type silicate d'éthyle ou enfin, des composés siliciques tels que des gels.

Dans des conditions industrielles, l'emploi d'un gel silicique n'est pas possible compte tenu de la faible stabilité de ces produits. En effet, la durabilité de ces gels n'est que de quelques heures alors qu'il est nécessaire que le préhydrolysate soit stable durant plusieurs jours. Pour cette raison, l'emploi d'un tel précurseur est à éviter.

La nature du précurseur silicique dépend en fait du type de dépôt envisagé et, plus particulièrement, de l'épaisseur de revêtement final visée. Pour des couches de silice épaisses (> 10 µm), les silicates d'éthyle (qui sont des oligomères du tétraéthoxysilane) de formule :

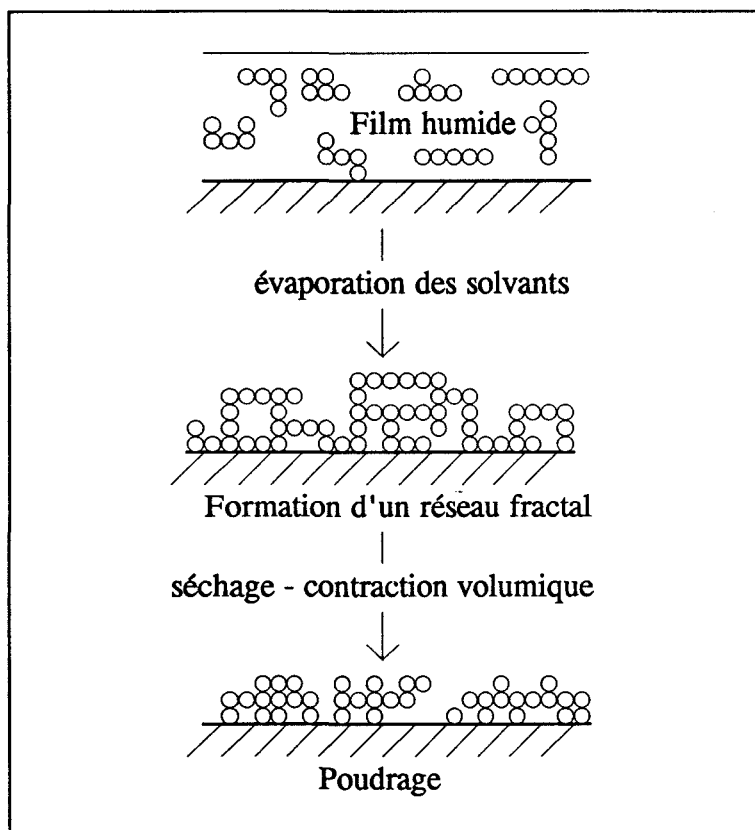


sont généralement employés. Dans ce cas, la valeur de n, relativement faible, est comprise entre 3 et 10. Déjà partiellement réticulés, les silicates d'éthyle permettent la formation lente d'un réseau relativement épais de silice amorphe. Après traitement de conversion (de type phosphatation) du support ferreux, ils forment un revêtement particulièrement adhérent [4].

Pour des couches plus minces (de l'ordre de 1 µm) les monomères tétraalcoxysilanes sont employés. De plus, des essais de dépôt de films de silice à partir de silicate d'éthyle (oligomères du TEOS) montrent qu'un prétraitement de la surface du substrat est nécessaire afin de garantir l'adhérence du film [4]. Sans prétraitement, un poudrage complet du revêtement est observable après un séchage à une température de l'ordre de 300°C. Ce poudrage est également constaté après vieillissement du préhydrolysate préconisé par PAVLIK et SEFKO [33]. En effet, dans ce préhydrolysate acide, l'hydrolyse du TEOS entraîne la formation d'oligomères linéaires identiques

aux silicates d'éthyle cités plus haut et donnant des résultats analogues lors du séchage. La raison pour laquelle le poudrage se produit est certainement un manque de mobilité de ces composés dans le film humide, ceci se traduisant par un figeage trop rapide du réseau dans une structure fractale puis un poudrage lorsque la contraction volumique et la rétraction des solvants ont lieu.

Le schéma réactionnel est donc le suivant :



Mécanisme de poudrage de revêtements de silice.

D'autre part, la nature des groupements alcoxy fixés sur le silicium influe sur la réactivité du préhydrolysant. Comme indiqué plus haut (*cf.* Chapitre 1), plus le groupement alcoxy est petit, plus la réactivité de la liaison Si-OC est grande. C'est pourquoi les tétraalcoxysilanes de masses molaires les plus basses, tétraméthoxysilane (TMOS), tétraéthoxysilane (TEOS) et tétrapropoxysilane (TPOS) sont les plus fréquemment utilisés. La réactivité de ces silanes au cours de l'hydrolyse décroît dans l'ordre $\text{TMOS} > \text{TEOS} > \text{TPOS}$ [34]. Pour des raisons de cinétique et de non toxicité des produits libérés au cours du processus d'hydrolyse/condensation (éthanol et eau plutôt que méthanol et eau), le TEOS est le produit le plus approprié.

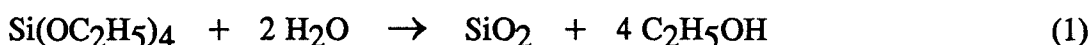
Le tétraéthoxysilane ou tétraéthylorthosilicate, de formule $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ a une masse molaire de 208 g et une densité de 0,93. Il se présente sous la forme d'un liquide translucide de viscosité identique à celle de l'eau et de point d'ébullition 169°C . Le TEOS utilisé pour notre étude est commercialisé par la société MERCK.

2-b-Addition d'eau

Notre but étant de former un revêtement dans des conditions industrielles, la présence d'eau est obligatoire dans le préhydrolysate. En effet, une hydrolyse par l'humidité de l'air est un processus lent nécessitant, soit une atmosphère humide, soit une gélification partielle préalable du dépôt. D'autre part, des études préliminaires montrent que le revêtement recherché doit être traité thermiquement et non formé à température ambiante. L'atmosphère d'un four ou d'une étuve étant pauvre en humidité, l'eau nécessaire pour l'hydrolyse des liaisons Si-O-C doit obligatoirement être présente dans le préhydrolysate.

Il est évident que la présence d'eau pose des problèmes, en particulier du point de vue de la durabilité du préhydrolysate. En effet, une fois initiée, la réaction de réticulation se poursuit sans qu'il soit nécessaire d'ajouter d'eau au gel formé, puisque l'eau est l'un des produits de la réaction de condensation. Toutefois, une teneur élevée en solvant alcoolique inerte du point de vue de la réticulation est le plus sûr moyen de retarder une gélification par ailleurs inévitable. D'autre part, une agitation du préhydrolysate permet d'en resolubiliser partiellement les composants et évite une gélification prématurée.

En théorie, 2 moles d'eau par mole de TEOS sont nécessaires pour que la polymérisation du TEOS soit complète selon la réaction :



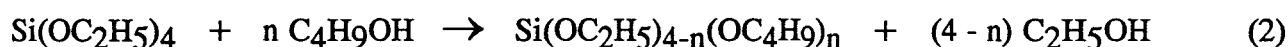
Toutefois, ce schéma simplifié ne tient pas compte du fait que ce processus a lieu en deux étapes. La première étape, l'hydrolyse, nécessite un rapport molaire théorique $R = \frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{TEOS}} = 4$ puisque le TEOS a 4 groupements éthoxy hydrolysables. Une hydrolyse complète ne peut qu'accélérer la cinétique de cette réaction. De plus, la formation de silanols a une cinétique rapide accrue par un excès d'eau [11]. Cependant, la température d'ébullition de l'eau étant inférieure à celle du TEOS, au cours du séchage une partie de l'eau s'évapore sans réagir avec le TEOS. Pour cette raison, un excès d'eau est nécessaire dans le film humide. Il en va différemment dans l'étude de la gélification du TEOS car dans ce cas, le rapport R revêt une grande importance. En effet, la gélification n'est étudiable que dans une enceinte fermée où il ne se produit pas d'évaporation de l'eau ou de l'éthanol, ce qui maintient constant le rapport $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$ et permet d'étudier l'évolution de ce rapport au cours du temps.

Dans le Chapitre 3 sont présentés les résultats de l'étude menée afin de déterminer le rapport molaire optimum permettant la formation d'un xérogel de silice peu - voire pas - fissuré avec une courte durée de séchage.

2-c-Choix du solvant

Le solvant convenant le mieux à notre étude est l'éthanol. L'alcool éthylique est un solvant organique non toxique ne présentant aucun danger, dans lequel le TEOS et l'eau sont miscibles, ce qui permet de mélanger ces deux produits. De faible densité (0,79), de basse température d'ébullition (78°C), l'éthanol a toutefois un point d'inflammation relativement élevé (425°C).

Lorsqu'un alcoxy silane est en présence d'un alcool, des changements de radical alcoxy peuvent avoir lieu si l'alcool et le radical alcoxy sont de nature différente. Ces changements dépendent de la réactivité du groupement fixé sur le silicium et de la nature de l'alcool. Si les groupements alcoxy du silane sont très réactifs, une diminution de la réactivité de la liaison Si-OR a forcément lieu après échange du groupement. BERNARDS *et al.* [34 & 35] ont étudié la transformation partielle du TEOS en présence de butanol selon la réaction :



Les liaisons Si-OC₂H₅ sont donc remplacées par des liaisons Si-OC₄H₉ moins réactives, puisque la réactivité des groupements Si-OR diminue lorsque la taille du radical alcoxy augmente. Les résultats de ces échanges sont l'obtention d'alcoxy silanes de stabilité plus élevée donc une diminution de la cinétique de réticulation du silane. L'éthanol est par conséquent le solvant le plus approprié pour l'utilisation du TEOS, puisque les échanges de radicaux susceptibles de se produire n'entraînent pas de perte de réactivité lorsque l'alcool correspondant au groupement alcoxy du silane (EtOH pour le radical Si-OEt) et le solvant alcoolique sont identiques.

Ces propriétés de miscibilité de l'éthanol avec l'eau et le TEOS se retrouvent avec les divers Ormosils sélectionnés, à savoir méthyltriéthoxysilane (MTES), diméthyl-diéthoxysilane (M₂DES) et phényltriéthoxysilane (PhTES) dont l'hydrophobie est supérieure à celle du TEOS. L'éthanol convient donc pour les diverses applications envisagées.

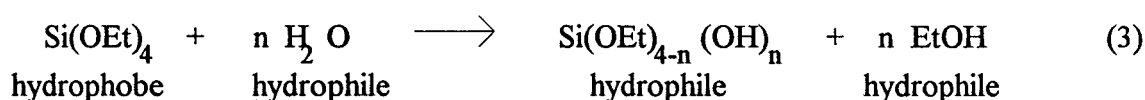
Une teneur élevée en éthanol dans le préhydrolysat permet d'accroître la durabilité de ce dernier. Un tel préhydrolysat peut être conservé durant plusieurs semaines en enceinte fermée sans dégradation des propriétés du revêtement formé. En enceinte non hermétique en revanche, une telle solution ne se conserve pas plus de quelques heures et la coagulation ne peut être empêchée.

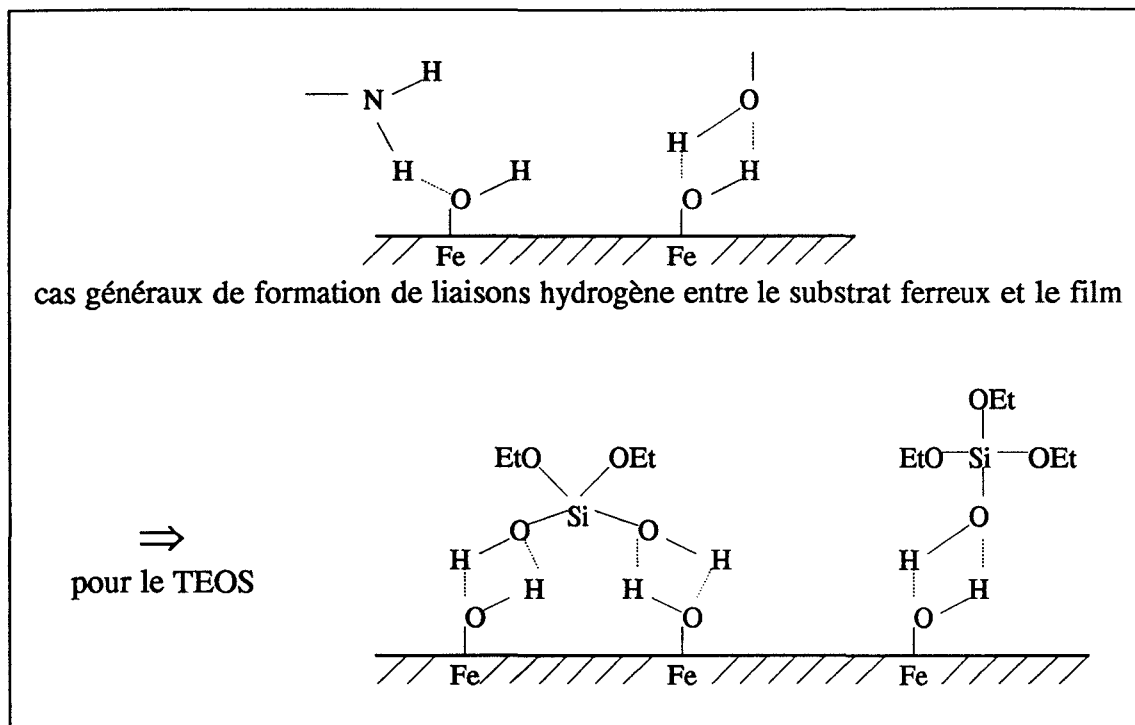
2-d-Choix du catalyseur - Mouillabilité de la surface

Deux types de catalyse sont possibles dans le cadre du procédé sol-gel : la catalyse acide et la catalyse basique. Le choix du pH du préhydrolysate avant enduction des tôles répond à des exigences de durabilité de celui-ci. Le dépôt du revêtement est impossible si le préhydrolysate gélifie en quelques heures ; le préhydrolysate doit réagir seulement lorsqu'il est étalé sur la surface des tôles et subir un traitement thermique. Une première possibilité est donc de ne pas additionner de catalyseur acide ou basique au préhydrolysate, ce dernier ayant un pH proche de 7. Cependant, il est nécessaire que le film humide puisse être appliqué sur la surface des tôles. Des essais d'enduction de tôles avec un préhydrolysate sans catalyseur, donc ne contenant que le mélange TEOS/eau/éthanol, indiquent qu'il se produit une résistance à l'étalement du film humide avec formation immédiate de gouttelettes à la surface du substrat. En outre, lors du séchage du film, tous les composants d'un tel préhydrolysate s'évaporent sans réagir.

Une diminution du pH du préhydrolysate permet d'améliorer la mouillabilité des tôles et celle-ci est satisfaisante pour un pH inférieur à 4. Ce défaut d'étalement est beaucoup plus évident lorsque le précurseur est un éthoxysilane méthyl ou phényl substitué. En effet, la surface d'un acier est constituée d'oxydes de diverses natures. Or, sur une surface métallique oxydée sont présents des hydroxydes [36-38]. Ces hydroxydes peuvent former des liaisons par ponts hydrogène avec des composés contenant des groupements polaires tels que les groupements hydroxy -OH, ou amino -NH₂. Ceci est avéré par le fait que la surface des tôles HiB au stade où nous les prélevons est mouillable.

La présence de groupements organiques fixés sur le silicium augmente l'hydrophobie du préhydrolysate. Cette hydrophobie est particulièrement importante lorsque l'éthoxysilane employé est le diméthyl-diéthoxysilane dont l'atome de silicium est lié à deux groupements méthyl -CH₃. En fait, l'addition d'acide au préhydrolysate entraîne la formation de groupements silanols et d'éthanol par hydrolyse partielle du TEOS. L'éthanol est un produit miscible en toutes proportions avec l'eau, tandis que les groupements silanols, Si-OH, sont parfaitement hydrophiles, ce qui explique pourquoi l'application d'un film humide acide est plus aisée que l'application d'un film humide de pH 7. On augmente donc le caractère hydrophile du préhydrolysate en transformant une partie des groupements organiques Si-OC₂H₅ hydrophobes en groupements minéraux Si-OH hydrophiles. La présence d'acide permet de catalyser cette transformation tandis que le solvant rend possible la réaction du TEOS avec l'eau. La réaction qui se produit est donc :





Formation de liaisons hydrogène entre le substrat et le film humide.

Par ailleurs, le traitement thermique d'un tel film est impossible. En effet, lorsque le préhydrolysat ne contient pas de catalyseur, tous les constituants s'évaporent sans réagir les uns avec les autres, à une température inférieure à 150°C car la tension de vapeur saturante du mélange est très faible, le film humide n'étant épais que de quelques dizaines de μm .

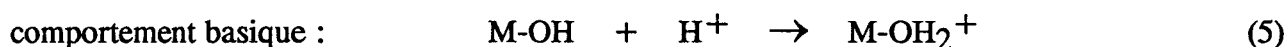
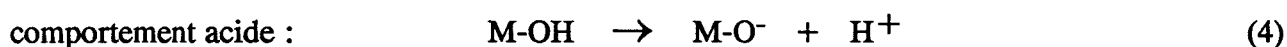
Pour la même raison, une augmentation de pH par addition de NH_3 permet elle aussi d'améliorer l'étalement du préhydrolysat mais dans ce cas, la valeur du pH doit être comprise entre 11 et 12. Or, à pH supérieur à 12, une gélification extrêmement rapide de la solution se produit, rendant très étroite la gamme de pH où le préhydrolysat est utilisable. Par ailleurs, un préhydrolysat de pH compris entre 11 et 12 gélifie en 1/2 heure rendant difficile voire impossible l'emploi d'un préhydrolysat catalysé par une base de manière industrielle. Pour cette raison, la catalyse acide est un procédé beaucoup plus facile à maîtriser puisque la stabilité d'une solution de pH inférieur à 4 est relativement grande (plusieurs semaines en enceinte hermétique).

La nature de l'acide employé comme catalyseur influe sur l'attaque de la surface se produisant lors de la formation du film de silice. Dans le cas de tôles magnétiques sortant du recuit de décarburation et dont la surface est constituée de nodules de silice emprisonnés dans une matrice de fer et d'oxydes de fer une attaque oxydante est nécessaire. A cet effet, un acide minéral est plus oxydant qu'un acide carboxylique et l'acide nitrique HNO_3 est le plus efficace des acides minéraux. On remarque que dans un préhydrolysat contenant le mélange $\text{TEOS}/\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}/\text{HNO}_3$ est présent le nital, mélange acide nitrique/éthanol utilisé comme réactif métallographique car il permet une excellente attaque des surfaces métalliques.

Des enductions avec d'autres acides minéraux moins oxydants (HCl, H₃PO₄, H₂SO₄) confirment le fait que l'adhérence du revêtement formé est le résultat d'une attaque oxydante de la surface du substrat. L'inconvénient majeur posé par l'attaque acide est, paradoxalement, ce qui fait son intérêt, c'est à dire son action corrosive sur le substrat, provoquant une oxydation de la surface des tôles, donc à l'interface substrat/revêtement. Afin de pallier ce défaut, il convient de contrôler parfaitement les conditions de séchage du revêtement, de manière à éviter une oxydation excessive.

Nous interprétons la mouillabilité des échantillons en terme d'hydrophilie de la surface. Un autre critère important est le caractère acido-basique de la surface qui est à rattacher à d'autres types d'études telles que la mesure de l'énergie de surface du substrat. De nombreuses recherches fondamentales sont menées en vue de l'explication des phénomènes d'adhérence par les propriétés acido-basiques des oxydes de surface [36 & 37], mais force est de reconnaître que ces études théoriques ne permettent pas toujours la compréhension des résultats pratiques. Le facteur le plus important selon ces études est le taux en groupements hydroxydes à la surface des substrats qui permet de définir un type d'acidité de surface. Lorsque le film humide étalé sur la surface est riche en groupements polaires (de type hydroxy), il se forme des liaisons par ponts hydrogène voire des liaisons chimiques (avec libération d'eau au cours de la réaction). Ce phénomène d'accrochage a été mis en évidence dans le cas de revêtements époxy déposés sur acier.

Cependant, une explication en terme d'acidité de surface ne permet pas d'interpréter nos résultats. En effet, un préhydrolysate de pH neutre ne mouille pas la surface des tôles alors que l'eau se répand sur leur surface. Cette surface a un caractère acide puisque les sites Fe-OH sont amphotères tandis que les sites Si-OH sont acides [38]. Les groupements Fe-OH sont susceptibles de réagir selon les réactions suivantes [36] :



Il serait logique qu'un préhydrolysate basique se répande mieux sur ce type de surface qu'un préhydrolysate acide or ce n'est pas le cas. Une interprétation à partir de l'hydrophilie nous semble plus appropriée qu'une interprétation en terme d'acidité de surface puisque l'étude de ce phénomène ne semble pas encore permettre la compréhension de tous les phénomènes d'accrochage.

2-e-Mode opératoire

Formulation et caractéristiques du préhydrolysat :

La formulation du préhydrolysat employé est pratiquement identique à celle qu'ont mis au point PAVLIK et SEFKO [33]. Le préhydrolysat consiste donc en un mélange TEOS/EtOH/H₂O/HNO₃. La composition pondérale de cette solution est le résultat d'une étude

sur l'influence du rapport $R = \frac{H_2O}{TEOS}$ (cf. Chapitre 3). Les teneurs massiques en chacun des constituants évoluent donc en fonction de cette variation de R, cependant la teneur en EtOH dans la solution est toujours de l'ordre de 50 %, pour des raisons d'immiscibilité de l'eau et du TEOS.

Par ailleurs, la teneur en TEOS dans le préhydrolysat doit être ajustée en fonction de l'épaisseur de revêtement visée et de la quantité de solvant présente dans le mélange (risque de gélification prématurée si les teneurs en TEOS et eau sont excessives).

A titre d'exemple, nous indiquons la valeur de la viscosité d'un préhydrolysat contenant :

- 72 g d'éthanol (densité 0,79),
- 38 g de TEOS (densité 0,93),
- 7,5 g d'eau (densité 1),
- 0,2 g d'HNO₃.

Cette solution a une viscosité de 11 s (Coupe AFNOR N°4) ou de 7 s (Coupe LCH) à température ambiante, c'est à dire que sa viscosité est celle de l'eau. Ce résultat n'est pas surprenant dans la mesure où le préhydrolysat décrit a une teneur en éthanol d'environ 60 %, ce solvant ayant la même viscosité que l'eau.

La densité de cette solution est de 0,87, valeur intermédiaire entre la densité de l'éthanol et celle de l'eau. Un calcul de densité (en négligeant la contraction volumique observable dans un mélange eau/éthanol et le volume d'acide nitrique) donne :

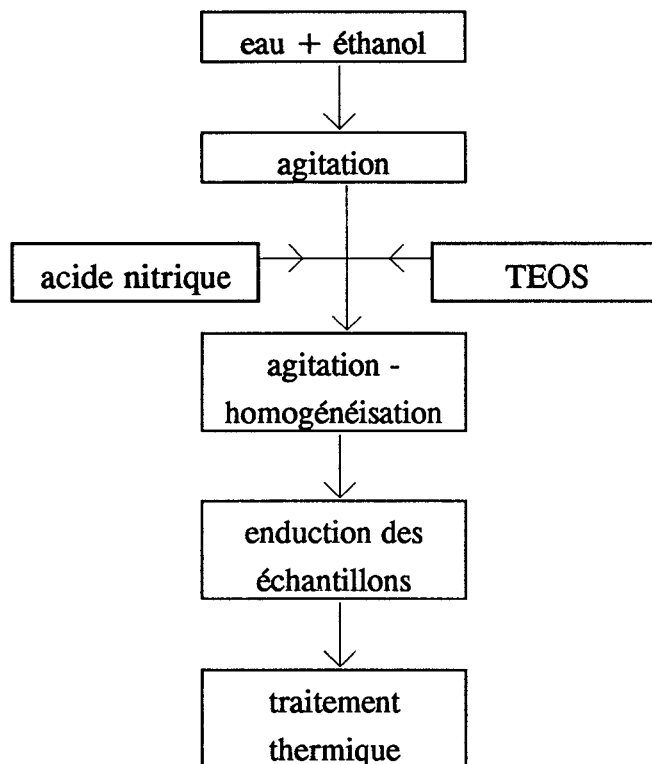
$$\frac{\frac{72}{0,79} + \frac{38}{0,93} + \frac{7,5}{1}}{72 + 38 + 7,5} = 0,85$$

Il y a donc une relativement bonne corrélation entre la mesure et le calcul de la densité du préhydrolysat.

Préparation du préhydrolysat

La préparation du préhydrolysat est effectuée selon la procédure suivante :

- mélange sous agitation de l'eau et de l'éthanol,
- ajout sous agitation du TEOS puis de l'acide nitrique, ce dernier étant additionné goutte à goutte jusqu'à ce que le pH de la solution soit compris entre 2 et 3.



Procédure opératoire de dépôt de revêtements de silice sur tôles HiB.

3-ENDUCTION ET TRAITEMENT THERMIQUE DES REVÊTEMENTS

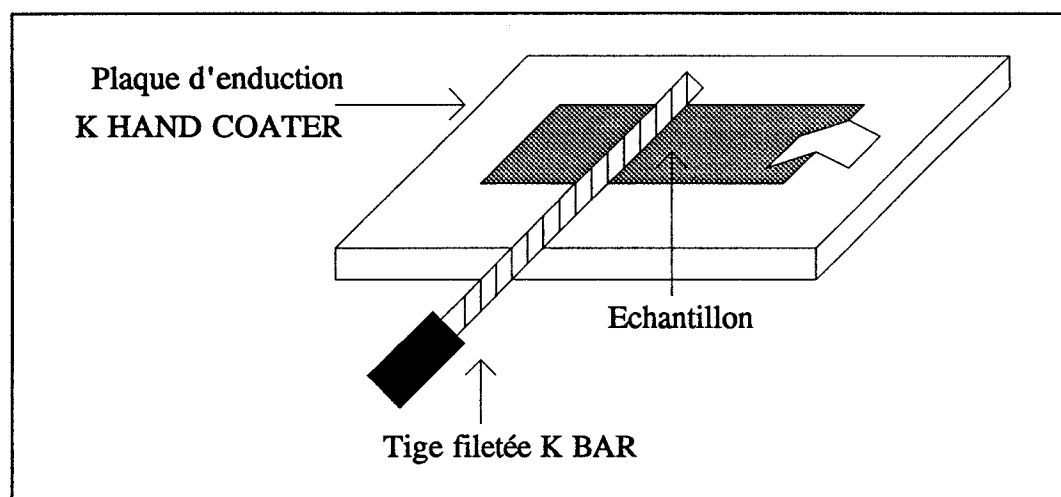
3-a-Enduction

Le dépôt d'un revêtement sur des tôles est possible de plusieurs façons : immersion, aspersion, enduction sous rouleaux (roll coat), etc.

L'immersion et l'aspersion sont des procédés d'enduction employés pour le dépôt de revêtements par le procédé sol-gel [39]. Ces méthodes ne permettent toutefois pas de contrôler parfaitement l'épaisseur du dépôt.

L'enduction sous rouleaux consiste à faire passer les bandes entre deux cylindres dont l'écartement délimite exactement l'épaisseur du film humide. Afin de contrôler la totalité des

conditions opératoires, nous optons pour cette dernière méthode. Pour des essais de laboratoire, la taille des échantillons est relativement faible, c'est pourquoi nous utilisons pour nos enductions un appareil K HAND COATER et des tiges filetées K BAR, commercialisés par la société ERICHSEN. Cet équipement permet l'application de films liquides en déposant quelques gouttes de préhydrolysât sur le support et en "tirant" le film d'épaisseur constante sur toute la surface de la tôle. L'épaisseur du film humide dépend du type de tige filetée employé : N°1 (film humide déposé d'épaisseur 6 μm), N°2 (12 μm), N°3 (24 μm) et N°4 (36 μm).



Appareillage utilisé pour l'enduction des échantillons.

3-b-Choix du mode de séchage - "Effet Solvant"

Séchage à température ambiante

Le procédé sol-gel permettant la formation de réseaux de type polysiloxane à température modérée, il semble à priori possible de former un revêtement de silice sur tôles magnétiques à température ambiante à partir d'un film humide composé de TEOS/eau/éthanol/acide nitrique. Après enduction, des échantillons sont disposés en enceinte non hermétique. Un poudrage du revêtement est constaté sur toute la surface des tôles après une dizaine de minutes de séchage, le film étant alors pratiquement hors-poussières. De même, un poudrage du revêtement se produit lorsque le film est exposé 30 secondes à température ambiante puis est porté à 200-300°C. D'autre part, le revêtement ne poudre pas lorsque le film humide est séché immédiatement après enduction des échantillons.

Ce phénomène de poudrage est attribué à un "Effet Solvant" dû au caractère particulièrement volatil de l'éthanol. En effet, dans un film humide à forte teneur en éthanol, cet alcool s'évapore rapidement à température ambiante, compte tenu de la faible pression de vapeur

saturante d'une couche mince. La teneur en éthanol diminuant rapidement, les concentrations en TEOS, eau et HNO_3 augmentent, permettant une interaction rapide de ces produits. Cela entraîne une formation immédiate de silice poudreuse sans accrochage sur la surface du substrat (réaction sans solvant). Il est ainsi observé qu'un film humide d'une épaisseur de $36\ \mu\text{m}$ contenant environ 50 % d'éthanol poudre en moins de 10 mn.

Remplacement du solvant

Pour vérifier que ce phénomène est dû à un Effet Solvant, un remplacement partiel de l'éthanol par d'autres solvants dans lesquels tous les composés sont solubles et dont les températures d'évaporation sont plus élevées que celle de l'éthanol et de l'eau est effectué. Les solvants sélectionnés sont les suivants :

- la formamide (FA), HCONH_2 , miscible avec l'eau et l'éthanol et de température d'évaporation 111°C ,
- le glycérol (ou glycérine, Gly), $\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$, miscible avec l'eau et l'éthanol et de température d'évaporation 182°C ,
- l'éthylène glycol (EG), $\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$, miscible en toutes proportions avec l'eau et l'éthanol, de température d'évaporation 198°C .

Ces solvants sont considérés comme des DCCA (Drying Control Chemical Additives) par divers auteurs [29, 40-42]. Additionnés à un préhydrolysate contenant le mélange TEOS/alcool/eau, ils permettent la formation d'un réseau de silice sans apparition de fissures dans le gel. L'évaporation de ces solvants crée une porosité contrôlée de la structure permettant l'élimination des produits des réactions d'hydrolyse et de condensation.

Plusieurs préhydrolysats sont étudiés, leur composition pondérale étant la suivante :

- 25 % d'éthanol,
- 25 % d'un des solvants sélectionnés (EtOH, EG, FA ou Gly),
- 17 % d'eau,
- 33 % de TEOS,
- de l'acide nitrique additionné goutte à goutte pour se placer à pH 2-3.

Lors de la préparation des solutions, deux phases apparaissent, l'une constituée du TEOS, l'autre du mélange $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}/\text{solvant}$. Ces deux phases s'homogénéisent puis disparaissent après agitation et addition d'acide. La présence d'éthanol dans le préhydrolysate est obligatoire, en raison de l'immiscibilité du TEOS avec les solvants cités. Des préhydrolysats sans éthanol sont toujours hétérogènes même avec un fort ajout d'acide nitrique au mélange.

Dès l'enduction des échantillons (film humide de $36\ \mu\text{m}$), les durées nécessaires pour l'obtention d'un film hors-poussières, le début de la fissuration et le poudrage complet du

revêtement sont mesurées. Une comparaison est faite avec les résultats obtenus avec une solution ne contenant que le solvant EtOH (tableau 5).

Solvant additionné :	Film hors poussières :	Début de fissuration :	Poudrage complet :
EtOH	une dizaine de minutes		
FA	20 mn	1 h	1 h 30
Gly	30 mn	1 h 30	5 h
EG	30 mn	2 h	2 h 30

Tableau 5 : Evolution des dépôts au cours du temps.

La figure 2 présente l'évolution des dépôts en fonction de la nature du solvant. On remarque que cette évolution est régulière, à l'exception du temps nécessaire à l'observation du poudrage complet du revêtement avec Gly. Le fait que cette durée soit plus élevée est certainement dû à la viscosité plus élevée du préhydrolysate contenant ce solvant. Une forte viscosité permet à la fois un meilleur accrochage de la couche et le dépôt d'une plus grande quantité de matière dont le poudrage complet prend plus de temps. Globalement, les temps de réaction des dépôts augmentent avec la température d'évaporation des solvants.

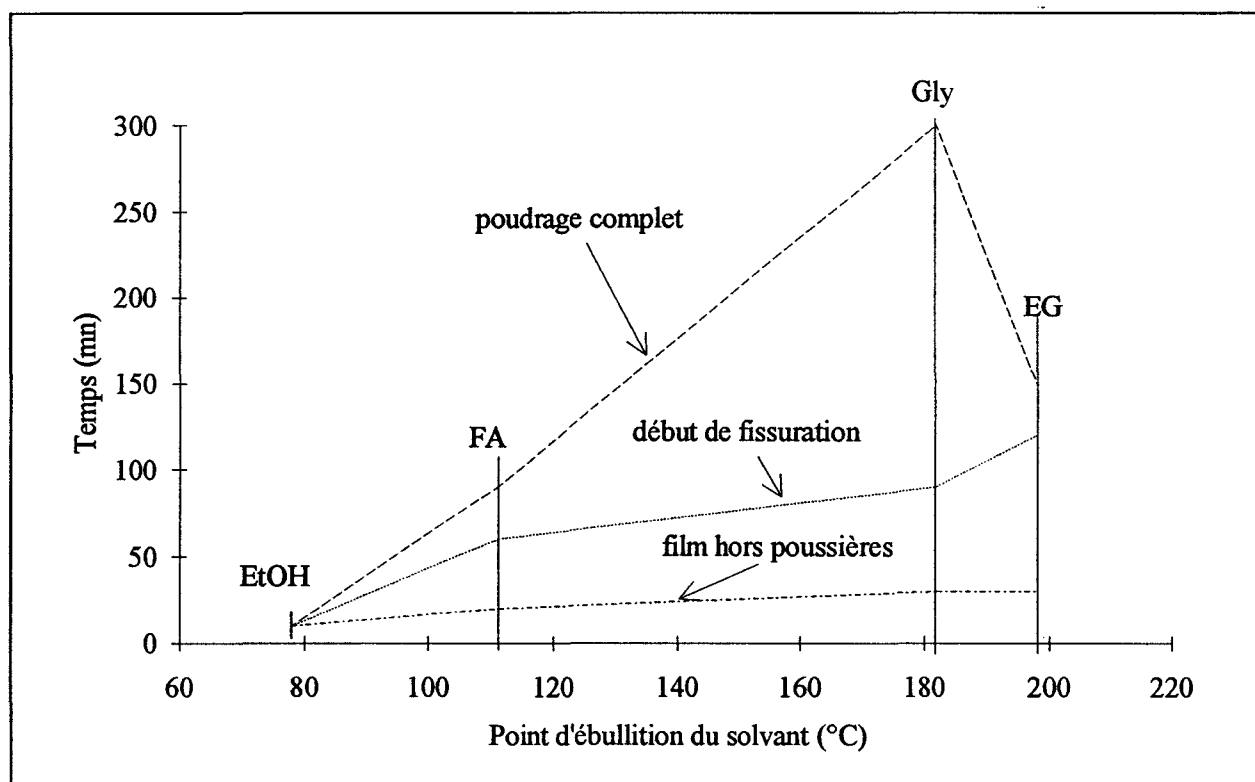


Figure 2 : Evolution des dépôts en fonction du point d'ébullition du solvant.

Les divers échantillons revêtus subissent deux types de séchage à température moyenne. Dans le premier cas, ils sont séchés immédiatement après enduction. Dans le second cas, ils sont exposés durant une minute à température ambiante puis traités à 300°C jusqu'à observation du poudrage avec une durée maximum de traitement thermique de 30 s.

Solvant additionné :	Poudrage après séchage immédiat :	Poudrage après séchage différé de 1 mn :
EtOH	non	après 15 s (séchage différé de 30 s)
FA	après 15 s	après 15 s
Gly	après 20-25 s	après 20-25 s
EG	après 20 s	après 20 s

Tableau 6 : Tenue des dépôts au cours du traitement thermique à 300°C.

On constate que seul le préhydrolysate ne contenant que de l'éthanol permet la formation d'un film non poudreux (tableau 6). Il est à remarquer qu'aucun de ces revêtements n'est totalement polymérisé, puisqu'un traitement thermique à 300°C ne permet pas la polymérisation complète de la silice obtenue par le procédé sol-gel [8].

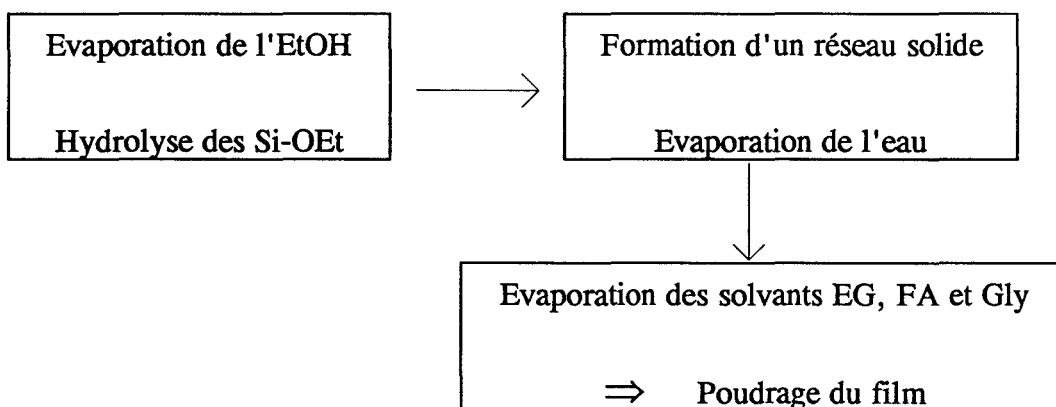
Le phénomène de poudrage est immédiat après traitement thermique. Nous constatons cela avec le séchage du revêtement avec Gly. Au cours de l'essai, le séchage de ce revêtement est interrompu avant poudrage complet du film. L'observation du film montre que l'échantillon comporte deux parties, l'une poudreuse, l'autre non totalement sèche. On peut donc dire que ce film poudre dès qu'il est figé par le traitement thermique.

Discussion et conclusion

L'action des solvants EG, FA et Gly est évidente dans le cas d'un séchage à température ambiante. Le revêtement poudre mais après une durée plus grande que lorsque l'éthanol est le seul solvant du préhydrolysate ; cette durée augmente avec la température d'évaporation des solvants. Il est à remarquer que le séchage à température ambiante de gels et même de revêtements de silice a été étudié sans que soit observé ce phénomène de poudrage. Ainsi, PARRILL [43] observe la formation à température ambiante de revêtements de silice sur silicium mais ses échantillons sont conservés en enceinte hermétique durant le vieillissement. Par ce moyen, le problème posé par l'évaporation de l'EtOH est évité puisque l'atmosphère de l'enceinte est saturée en éthanol. De même, KATAGIRI et MAEKAWA [44] ont étudié l'influence de la nature du solvant sur la structure de la silice formée par polymérisation du tétraméthoxysilane (TMOS). Les solvants considérés au cours de cette étude sont : la N,N-diméthylformamide (DMF), l'EG, la FA et l'éthylèneglycolmonométhyléther (EGM). Leurs effets sur la surface spécifique, la porosité et la densité du gel formé sont examinés. Ces auteurs n'observent aucun poudrage car les gels sont conservés en cylindre étanche, ceci évitant une évaporation prématurée des solvants. Le poudrage du revêtement lors d'un séchage à température ambiante résulte donc bien de l'évaporation des solvants.

Le poudrage des films lors du séchage à 300°C est en revanche plus difficile à interpréter. En fait, seul le revêtement n'ayant pour solvant que l'éthanol ne poudre pas. Nous pensons que cela résulte du mécanisme de formation du film lors du traitement thermique. En effet, lors d'un séchage à température moyenne, l'évaporation de l'éthanol présent initialement (ou formé par hydrolyse des groupements Si-OEt) et de l'eau se produit conjointement à la formation du réseau polysiloxane. L'hydrolyse des Si-OEt, étant catalysée, est aussi rapide que l'évaporation de l'éthanol. Lorsque tout l'éthanol s'est évaporé, le réseau a une structure solide et a pour formule $\text{Si}(\text{OH})_x\text{O}_y$ avec $x + 2y = 4$: c'est un xérogel. A ce stade, le seul produit de la condensation est de l'eau. Il ne se produit pas de poudrage du revêtement dans ce cas.

Lorsque le revêtement contient des composés tels que EG, FA ou Gly, la réaction d'hydrolyse des Si-OEt, catalysée par l'acide nitrique, se produit très rapidement. Cependant, l'évaporation du solvant est moins rapide que dans le cas de l'éthanol. On aboutit donc à un réseau partiellement solidifié dans lequel sont emprisonnées des molécules organiques de point d'ébullition élevé et de plus grande taille que l'eau. C'est alors seulement que les solvants commencent à s'évaporer et ils "cassent" le réseau formé.



Processus de poudrage des revêtements.

Un séchage du revêtement à température moyenne est donc nécessaire afin d'éviter l'Effet Solvant qui se produit lors d'un séchage à température ambiante. Le solvant le plus approprié est l'éthanol, l'emploi d'un autre solvant organique pouvant provoquer un poudrage du dépôt.

3-c-Traitement thermique

Séchage du revêtement

Des essais de traitement thermique en une étape de revêtements de silice dans un four à convection avec introduction directe à la température de traitement montrent qu'au delà de 500-600°C une inflammation du film humide se produit. Ceci est normal car le point

d'inflammation de l'éthanol est de 425°C. Nous optons donc pour un traitement thermique en deux étapes du film isolant, la première étape étant un séchage du film humide.

Plusieurs possibilités de séchage du revêtement existent : chauffage conventionnel par convection, par induction, par rayonnement infrarouge ou ultraviolet (photo catalyse), par conduction ou enfin sous l'action d'ultrasons (formation de sonogel).

Selon GRANDOU et PASTOUR [14], le chauffage d'un revêtement silicone par rayonnement infrarouge (longueur d'onde 3,5 à 6 μm , c'est à dire dans le domaine des ondes longues) est préférable à un traitement thermique conventionnel car son action est quatre fois plus rapide, toutes choses égales par ailleurs. D'après eux, néanmoins, un apport de chaleur est le moyen le plus rapide de former un gel de silice.

On ne remarque pas de différence entre un séchage à température ambiante et la polymérisation par action d'ultrasons à la fréquence de 50 kHz à température ambiante. Les ultrasons n'ont donc aucun effet sur le préhydrolysat dans de telles conditions.

Un séchage sous rayonnement ultraviolet ne donne pas davantage de résultats, si ce n'est une accélération de l'effet solvant, conséquence d'une légère augmentation de la température des échantillons provoquant une évaporation plus rapide de l'éthanol.

Un séchage en four à convection donne des résultats similaires à ceux obtenus avec un traitement thermique sous cassette infrarouge. En four à convection, le revêtement est hors-poussières en moins d'une minute à 200°C, tandis qu'il l'est en moins de 20 s sous cassette infrarouge. Nous choisissons ce dernier mode de séchage car il permet une montée en température régulière plutôt qu'une mise directe à la température de traitement thermique.

Les courbes de montée en température de substrats métalliques sont différentes en fonction de la distance entre le substrat et les lampes infrarouge. On constate que la température croît régulièrement dans un premier temps, puis atteint un palier. A une distance de 50 cm des lampes, un palier à 300-350°C est atteint après environ 2 mn de séchage tandis qu'à une distance de 15 cm, un palier à 450-500°C est atteint après seulement 40 s (figure 3).

L'émetteur de rayonnement utilisé est commercialisé par la société INFRA ROUGE SYSTEM. Il émet un rayonnement dans les ondes ultra courtes (moins de 1 μm) produisant une densité de puissance pouvant dépasser 250 kW/m².

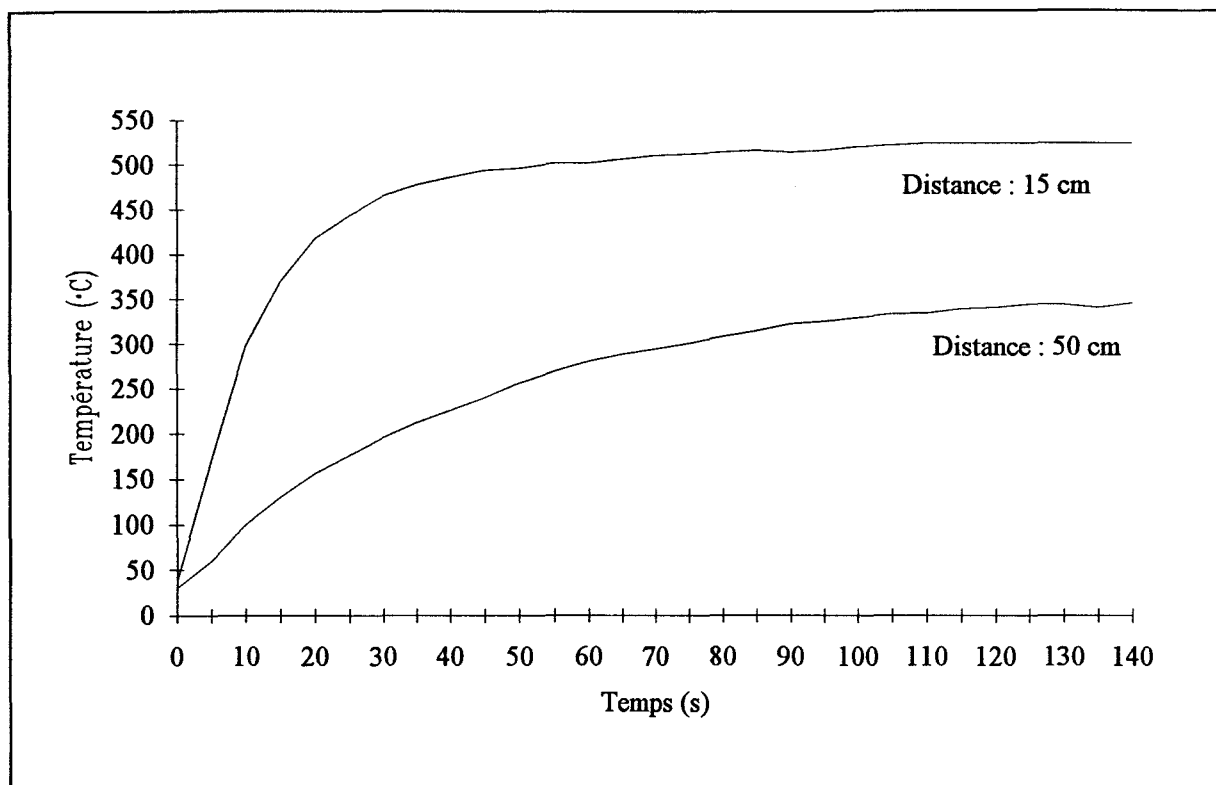
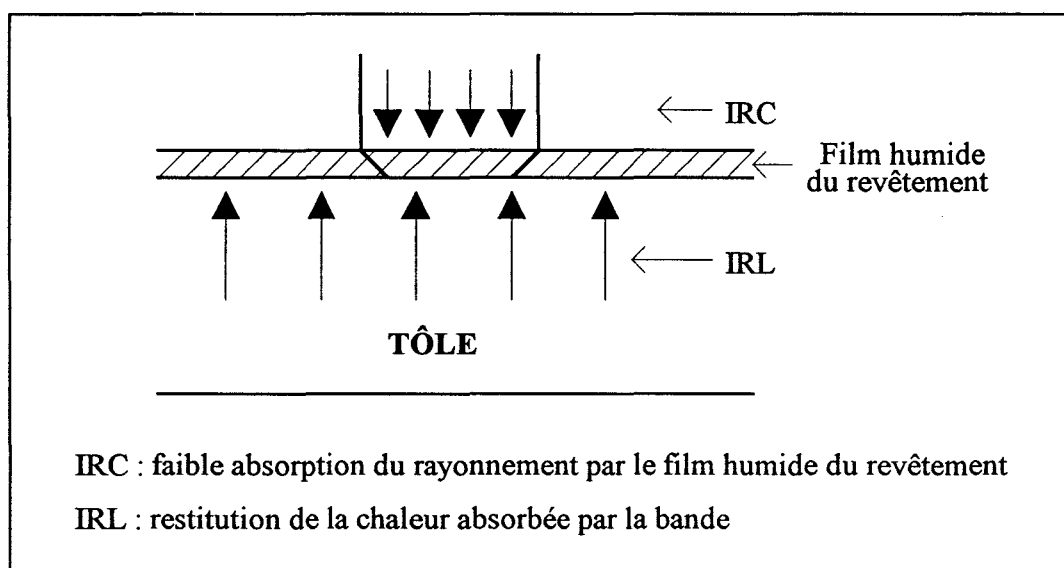


Figure 3 : Courbes de montée en température à des distances de 15 et 50 cm des lampes infrarouge.

Lors du séchage sous cassette infrarouge, le film humide étant transparent à ce type de rayonnement est traversé par les rayons incidents en n'absorbant qu'une faible quantité de chaleur. Il est donc séché à la fois par les rayons réfléchis par la surface du substrat mais surtout par la restitution de la chaleur provenant du substrat. Le chauffage du revêtement se fait donc essentiellement de l'interface métal/revêtement jusqu'à la surface extérieure du revêtement, l'énergie restituée par le substrat étant émise sous forme de rayons infrarouge longs.



Principe de traitement thermique de revêtements par rayonnement infrarouge court.

Il est à noter que des variations de quelques dizaines de degrés au cours de la montée en température peuvent se produire. Deux paramètres, dépendant de la nature de l'acier, ont un effet sur la montée en température :

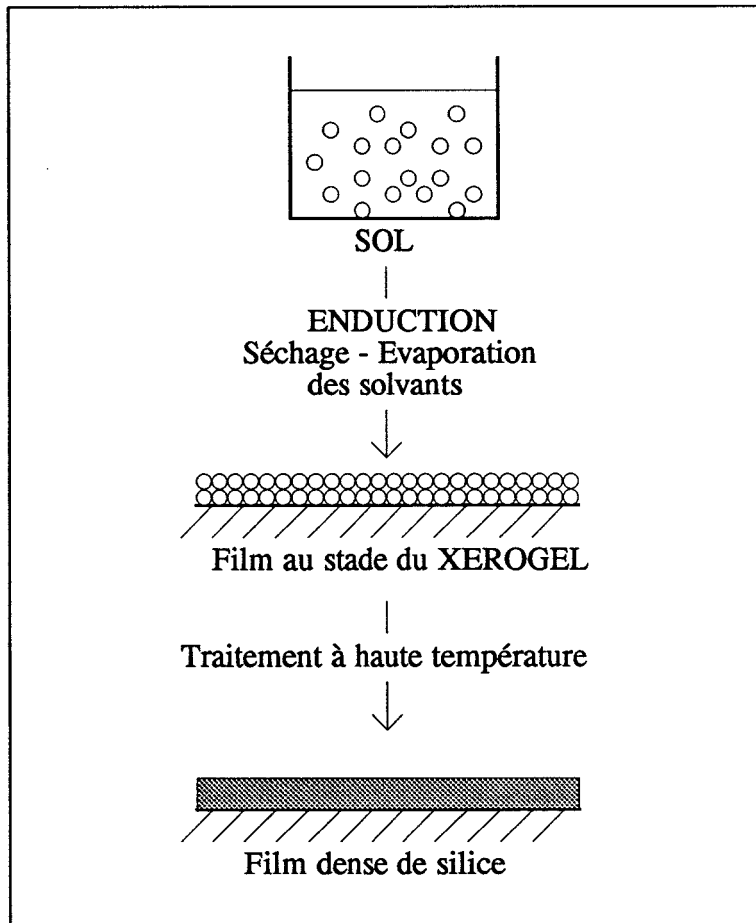
- l'épaisseur de la tôle,
- la brillance de la tôle, qui est inversement proportionnelle à l'absorption du rayonnement.

Les divers facteurs influant sur la brillance des tôles sont les suivants :

- la rugosité, qui dépend du laminage (moins la tôle est rugueuse, plus elle brille),
- la teneur en silicium des tôles magnétiques (moins la teneur en silicium est élevée, plus la tôle brille),
- le traitement thermique (conditions du recuit de décarburation), qui provoque la diffusion du silicium vers la surface de l'acier où il s'oxyde en silice.

Traitement thermique du revêtement

La phase de séchage du revêtement doit être suivie par une phase de traitement à haute température. RABINOVICH *et al.* [45-47], WHITE et NAIR [48], DE *et al.* [49] ainsi que MATOS *et al.* [50] ont étudié la déshydroxylation de la silice. Ces auteurs constatent qu'à température inférieure à 800°C, la silice contient toujours une grande quantité de groupements silanols et donc, elle est susceptible de se réhydroxyler après refroidissement. Un traitement à température élevée en four à convection est donc nécessaire pour parvenir à une silice amorphe exempte de groupements silanols.



SCHEMA RECAPITULATIF DU TRAITEMENT DES ECHANTILLONS.

Chapitre 3 :

***ETUDE DU TRAITEMENT THERMIQUE
DE REVÊTEMENTS DE SILICE***

Caractérisation des revêtements

Les propriétés physiques des revêtements sont déterminées dans le but de préciser leurs caractéristiques. Dans notre cas, les revêtements étant déposés sur aciers magnétiques afin d'isoler électriquement leur surface, des mesures de résistance d'isolation sur Banc de FRANKLIN sont indispensables. Par ailleurs, les déterminations d'adhérence par essai de pliage et d'épaisseur au permascopie FISCHER constituent des mesures classiques effectuées sur des dépôts. Des examens au Microscope Electronique à Balayage (MEB) JEOL 6400 complètent ces mesures dont le principe est détaillé dans l'Annexe 3.

Etude par spectrométrie de vibration

Dispositifs d'analyse par spectrophotométrie IRTF

La spectrométrie infrarouge, très employée dans les années 60 et 70 pour l'étude de composés organiques, a par la suite été beaucoup moins utilisée car elle ne permettait pas une analyse détaillée des produits. On constate actuellement un regain d'intérêt pour cette technique d'investigation. Les causes de ce regain sont les améliorations techniques de l'appareillage, grâce notamment à l'utilisation de la transformée de FOURIER dans le traitement des spectres, et l'informatisation des spectromètres. Grâce à ces améliorations, la spectrométrie IRTF possède de vastes possibilités d'analyse.

Une multiplication des méthodes d'analyse par Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) a eu lieu ces dernières années, chacune de ces méthodes étant adaptée à un type d'échantillon particulier. Les deux grandes familles de méthodes sont les mesures par transmission et par réflexion. Dans le cas de revêtements, les mesures par réflexion spéculaire présentent un intérêt exceptionnel du point de vue de la simplicité de mise en oeuvre et de la valeur de l'information recueillie.

L'appareillage utilisé au cours de notre étude est constitué d'un spectromètre IRTF NICOLET 205 et des divers supports permettant l'analyse par réflexion spéculaire (avec angle d'incidence de 30° ou sous incidence rasante) dans le cas de revêtements, par transmission (pastille de KBr) dans le cas de poudres et enfin par réflexion diffuse. Ce dernier appareillage permet l'analyse de dépôts par abrasion de leur surface et examen direct de la poudre présente sur le papier abrasif.

Application aux gels de silice

La spectrométrie IRTF est une technique particulièrement intéressante pour l'étude de la silice. En effet, les signaux de réponse dans l'infrarouge de ce composé sont extrêmement intenses, permettant une analyse très détaillée de ces dépôts.

Pour l'étude de revêtements, l'analyse par réflexion spéculaire donne de nombreuses informations sur la nature du dépôt. Avec un angle d'incidence de 30° du rayon incident par rapport à la surface, une étude jusqu'à une profondeur de couche supérieure à $1\text{ }\mu\text{m}$ est possible.

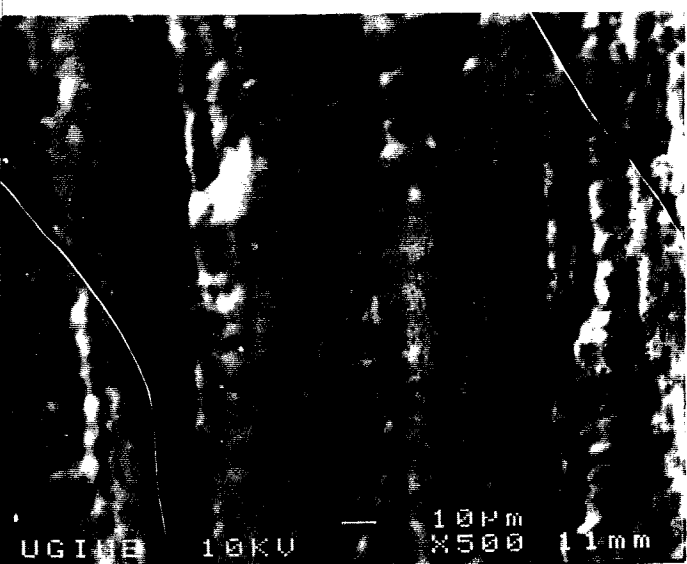
Pour des investigations sur des épaisseurs de dépôts plus élevées, la microspectrométrie RAMAN est plus adaptée puisque cette technique permet des observations jusqu'à des profondeurs d'étude de plusieurs μm .

1-REVETEMENT APRES SECHAGE SOUS CASSETTE INFRAROUGE

Aspect du revêtement

Après séchage sous cassette infrarouge à une distance de 50 cm des lampes, le film est hors-poussières en une dizaine de secondes. Cependant, bien que sec, il réagit lorsque sa surface est frottée avec un tissu imprégné d'eau (test au solvant). Cela prouve que sa polymérisation n'est pas complète après un traitement de 10 s, puisqu'il possède encore des groupements $\equiv\text{Si-OEt}$ ou $\equiv\text{Si-OH}$ susceptibles de réagir. La durée de séchage sous cassette infrarouge doit donc être supérieure à 10 s pour éviter une réaction du dépôt avec l'humidité ambiante.

Visuellement, le revêtement après un séchage de durée supérieure à 10 s a un aspect très esthétique : il est transparent et ne présente aucune des hétérogénéités classiques (yeux de poissons, cratères). Il ne semble pas fissuré, cependant une étude au Microscope Electronique à Balayage indique qu'une faible fissuration du revêtement se produit au cours du séchage (figure 1)



a) : Revêtement après séchage de 20 s sous cassette infrarouge.



b) : Revêtement après séchage de 30 s sous cassette infrarouge.

Figure 1 : Images obtenues en microscopie électronique à balayage (électrons secondaires), grandissement 500.

Un test au papier poroscope permet de déterminer si la fissuration observable sur les échantillons est une simple fissuration dans la structure du revêtement ou si cette fissuration atteint la surface du substrat. Ce test est employé en général pour contrôler la continuité de revêtements. La coloration du papier poroscope, imbibé d'une solution de ferri-ferro-cyanure de potassium, est à l'origine jaune. La détection de points bleus sur le papier, après application sur un échantillon, révèle les discontinuités du revêtement, en particulier les fissures dont la profondeur atteint la surface du substrat ferreux. Après séchage sous cassette infrarouge, aucune tache bleue n'est visible sur le papier poroscope. Ceci indique que la fissuration observable au MEB sur les échantillons après séchage n'atteint pas la surface des tôles.

Cette fissuration est due à un important retrait des solvants. En effet, la teneur en TEOS dans le préhydrolysat est relativement faible (de l'ordre de 30 %) et de plus, le TEOS libère de l'EtOH, augmentant ainsi la teneur en solvant alcoolique. La fissuration du dépôt est donc pratiquement inévitable.

La durée de séchage choisie est de 30 s car après ce traitement, le revêtement ne réagit plus au test de cuisson au solvant, ce qui montre que la majeure partie des groupements organiques (radicaux éthoxy et solvant éthanol) est éliminée. Au cours de ce type de séchage, la température atteinte par la surface du substrat est de l'ordre de 200-250°C et ne produit pas de choc thermique trop sévère pour le dépôt.

1-a-Propriétés physiques du dépôt

Les mesures d'épaisseur sont réalisées avec un permascopie Fischer. Cet appareil mesure la distance entre l'extrémité du plot de mesure et un corps magnétique, en l'occurrence la surface

des tôles magnétiques. Les épaisseurs sont exprimées avec une incertitude de $0,1 \mu\text{m}$, ce qui implique une excellente précision des mesures (tableau 2).

L'adhérence du dépôt est déterminée par essai de pliage sur mandrin de diamètre 10, 20, 30 et 50 mm. La détermination de l'adhérence se fait par un premier pliage de l'échantillon sur le mandrin de diamètre 10 mm puis, si une fissuration du revêtement est observable à l'oeil nu, sur un mandrin de diamètre plus important et ce jusqu'à ce qu'aucune fissuration ne soit visible. Ainsi, écrire que le revêtement n'est pas fissuré après pliage sur mandrin de diamètre 30 mm implique qu'il est fissuré après pliage sur un mandrin de diamètre inférieur. L'adhérence du revêtement peut être exprimée en fonction d'un barème (tableau 1). Cet examen est entièrement réalisé à l'oeil nu.

Pas de fissuration sur mandrin de diamètre :	Notation :
10 mm	TB (très bien)
20 mm	B (bien)
30 mm	M (moyen)
50 mm	m (mauvais)

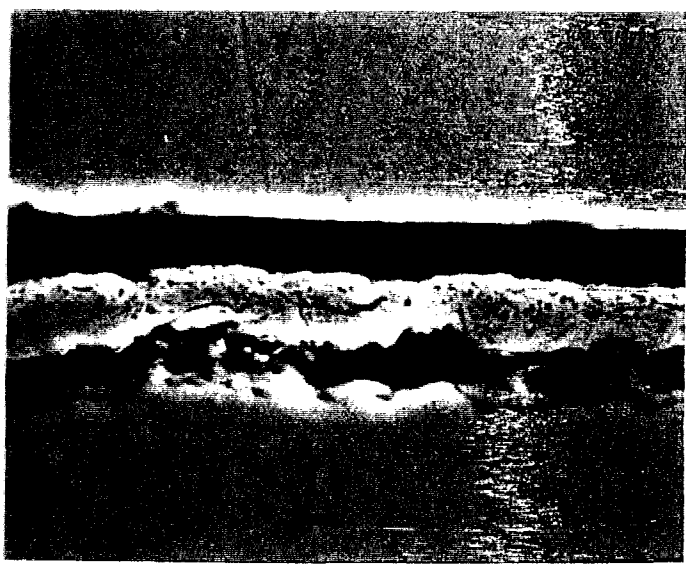
Tableau 1 : Barème d'appréciation de l'adhérence des revêtements.

L'isolation électrique du revêtement est déterminée par mesure sur Banc de Franklin. Elle est exprimée en $\Omega.\text{cm}^2/\text{surface}$, pour une surface des plots de mesure de 640 mm^2 , imposée par la norme NFC 28-920. La mesure est répétée trois fois en déplaçant l'échantillon sur le banc. Le résultat indiqué est la valeur de résistance d'isolation électrique calculée à partir de la moyenne arithmétique des intensités de courant mesurées (tableau 2). L'isolation électrique du revêtement sera toujours exprimé en $\Omega.\text{cm}^2$ dans la suite de l'étude.

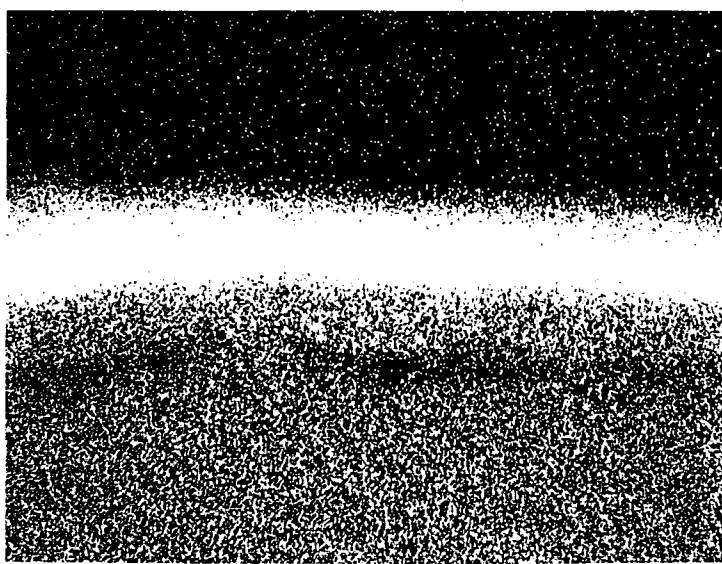
Epaisseur moyenne :	Isolation électrique :		Adhérence :	Apparition de fissuration :
	minimum :	maximum :		
inférieure à $0,2 \mu\text{m}$	inférieure à $4 \Omega.\text{cm}^2$		invérifiable	non
$0,2 \mu\text{m}$	inférieure à $4 \Omega.\text{cm}^2$		TB	non
$0,4 \mu\text{m}$	de l'ordre de $4 \Omega.\text{cm}^2$		TB	pas après 180 s de séchage
$0,5 \mu\text{m}$	$14 \Omega.\text{cm}^2$	$50 \Omega.\text{cm}^2$	B	après 90 s de séchage
$0,7 \mu\text{m}$	$10 \Omega.\text{cm}^2$	$60 \Omega.\text{cm}^2$	B	après 70 s de séchage
$1 \mu\text{m}$	$15 \Omega.\text{cm}^2$	environ $100 \Omega.\text{cm}^2$	M	après 60 s de séchage
$1,2 \mu\text{m}$	$20 \Omega.\text{cm}^2$	environ $100 \Omega.\text{cm}^2$	M	après 45 s de séchage
$1,5 \mu\text{m}$	$20 \Omega.\text{cm}^2$	environ $100 \Omega.\text{cm}^2$	M	après 20 s de séchage

Tableau 2 : Evolution des caractéristiques des revêtements en fonction de l'épaisseur.

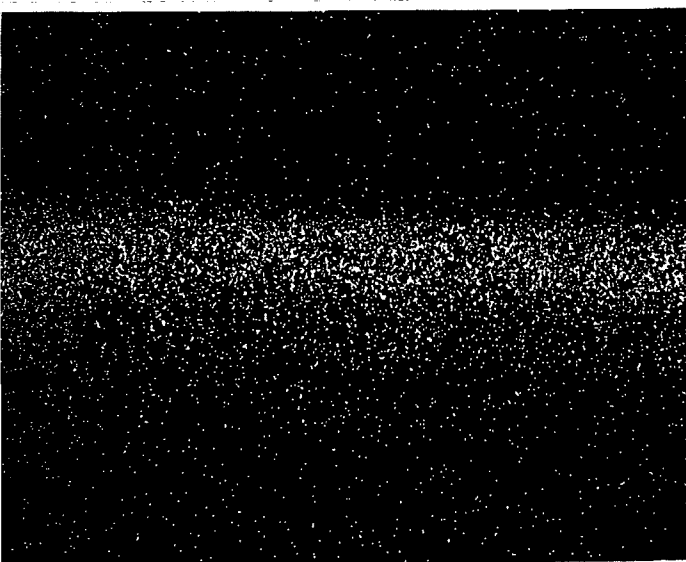
Afin de vérifier les mesures effectuées au Permascope Fischer, des examens par Microsonde Electronique d'échantillons sur la tranche sont effectués. L'image d'un revêtement (figure 2-a), dont l'épaisseur déterminée au permascope est de l'ordre de 2 μm , confirme ces résultats. Nous présentons en outre les images X du silicium, du fer et de l'oxygène dans ce film (figures 2-b, 2-c et 2-d), l'interface entre le revêtement et le substrat étant ici bien précise.



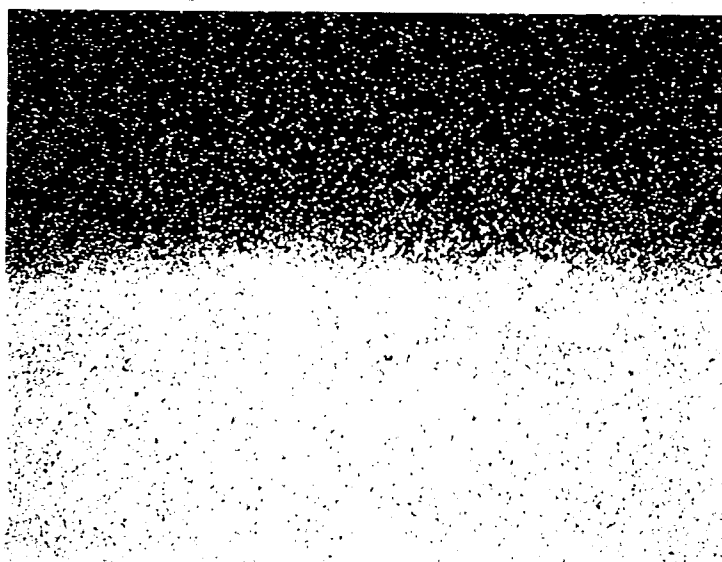
a) : Image en électrons secondaires.



b) : Image X du silicium.



c) : Image X de l'oxygène.



d) : Image X du fer.

Figure 2 : Examen au microscope électronique à balayage de l'épaisseur du revêtement après séchage de 30 s sous cassette infrarouge, grandissement 4000.

1-b-Variation de la teneur en H₂O dans le préhydrolysats

Le rapport R correspond au nombre de moles d'eau présentes dans le préhydrolysats par rapport au nombre de moles de TEOS. La variation de ce rapport est étudiée lors du séchage sous cassette infrarouge, afin de déterminer la teneur optimale en eau dans la solution.

Pour une hydrolyse complète du TEOS, le rapport molaire théorique est égal à 4. Dans notre cas, il est nécessaire que ce rapport soit supérieur à 4, l'eau étant plus volatile que le TEOS. Ceci a pour conséquence de diminuer le rapport H₂O/TEOS dans le film humide au cours du traitement thermique et de donner à R une valeur inférieure au rapport stoechiométrique en cours de réaction.

Par ailleurs, R influe sur la fissuration du revêtement après séchage (tableau 3). Pour $R < 4$ ou $R > >4$, un poudrage partiel voire complet du revêtement est observable (figure 3).

$R = \frac{H_2O}{TEOS}$	Remarques :	Epaisseur (μm) :
2	poudrage partiel du revêtement (environ 20 % de la surface de l'échantillon)	2,0
4	fissuration modérée	1,5
6	fissuration modérée	1,7
8	poudrage partiel du revêtement (environ 20 % de la surface de l'échantillon)	1,8
10	poudrage complet du revêtement (plus de 70 % de la surface de l'échantillon)	non mesurable

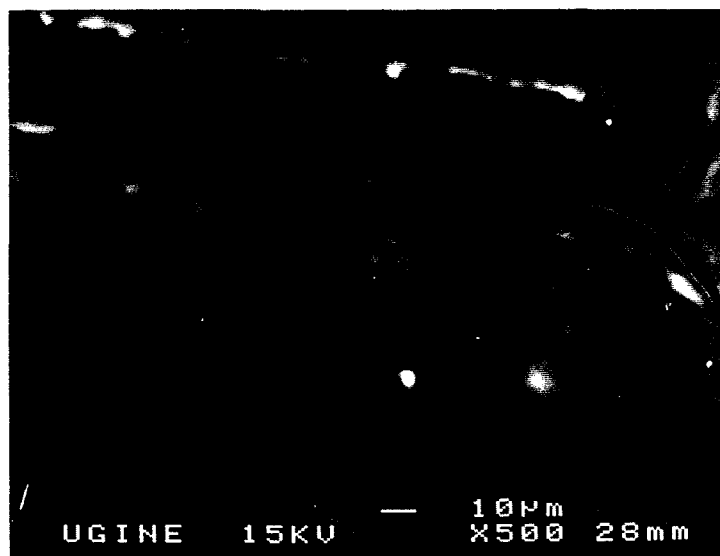
Tableau 3 : Evolution du revêtement en fonction de R.

Lorsque $R < 4$, toutes les molécules de TEOS ne sont pas hydrolysées et certaines ne le sont que partiellement (figure 3-a). Au cours d'un séchage sous cassette infrarouge, les molécules non hydrolysées de TEOS s'évaporent et, comme ce sont des molécules relativement volumineuses, provoquent une fissuration suivie d'un poudrage du réseau formé.

Lorsque $R > >4$, une grande partie du TEOS subit une hydrolyse conduisant à la formation d'oligomères de type silicates d'éthyle. La réaction de poudrage est analogue à celle décrite dans le Chapitre 2 (figure 3-d).



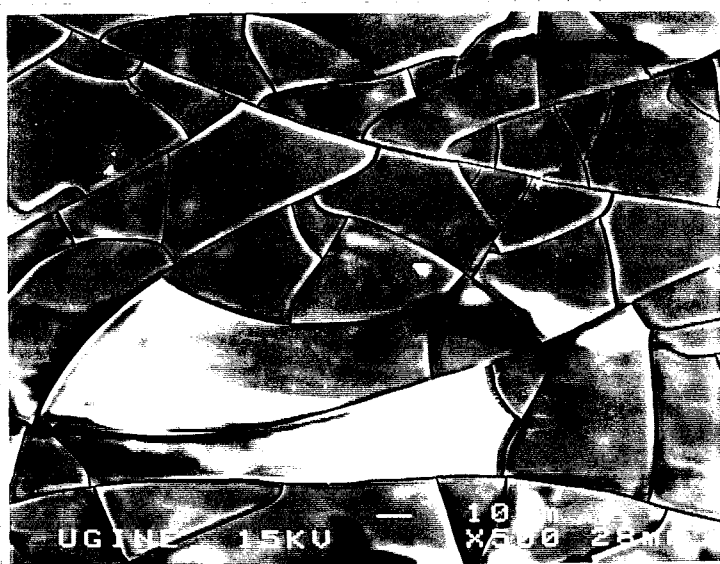
a) : $R = 2$.



b) : $R = 4$.



c) : $R = 6$.



d) : $R = 8$.

Figure 3 : Revêtement après séchage de 30 s sous cassette infrarouge ; images obtenues en microscopie électronique à balayage (électrons secondaires), grandissement 500.

1-c-Analyse par spectrophotométrie IRTF

Les spectres IRTF de revêtements de silice ayant subi un séchage de 30 s sous cassette infrarouge sont présentés à la figure 4. Ces revêtements ne présentent pas la même épaisseur (0,5 μm pour un film humide de 12 μm , 1 μm pour un film humide de 24 μm).

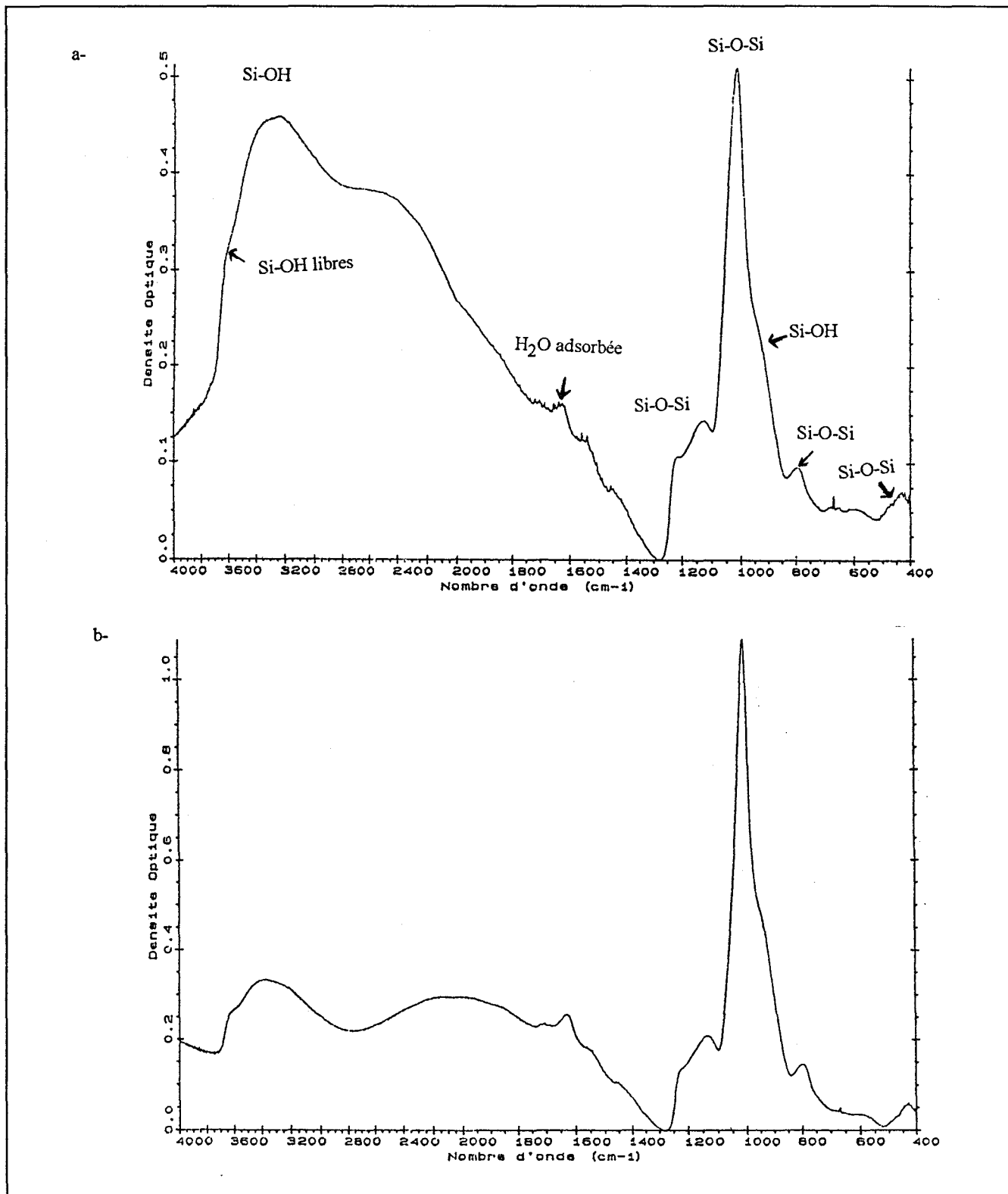


Figure 4 : Spectres IRTF de revêtements de silice après séchage (a : épaisseur 0,5 μm ; b : épaisseur 1 μm) ; analyse par réflexion spéculaire sous angle d'incidence de 30°.

La présence d'un composé organique se traduit par un pic vers $3000-2900\text{ cm}^{-1}$ caractéristique des liaisons C-H [51]. Ce pic n'est pas apparent sur les spectres présentés. En revanche, on observe un épaulement sur le pic proche de 1200 cm^{-1} (1168 cm^{-1}), attribuable à la vibration de balancement des liaisons C-H dans les groupements CH_3 [50] tandis qu'un pic, proche de 1100 cm^{-1} , est dû à la vibration d'élongation des liaisons C-O [50]. En outre, un pic de faible intensité, dû à la vibration de déformation des liaisons C-H [51], est observable vers 1490 cm^{-1} . La faible intensité de ces pics, attribuables à des groupements organiques, permet de déduire que le séchage par rayonnement infrarouge entraîne une élimination pratiquement complète de tous les composants organiques du film humide, le dépôt est alors presque exclusivement composé de groupements minéraux. La spectrométrie IRTF confirme bien le test au solvant effectué sur le dépôt après un séchage de 30 s sous cassette infrarouge. Le film peut donc être considéré comme étant un xérogel de silice de formule $\text{Si}(\text{OH})_x(\text{O})_y$ avec $x + 2y = 4$.

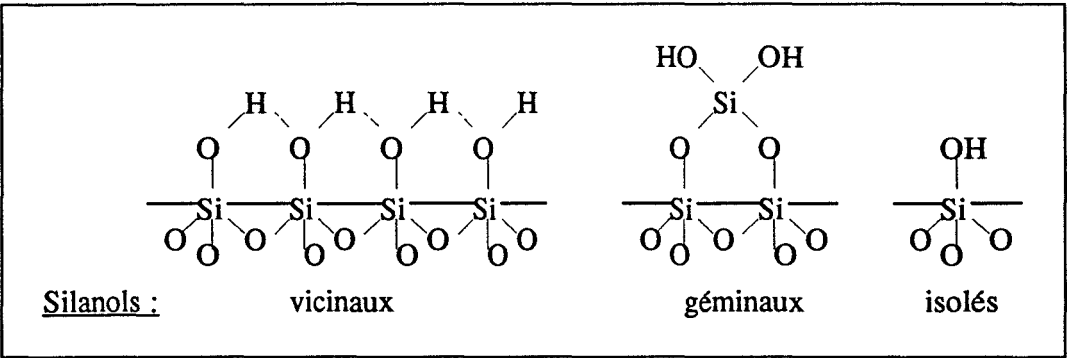
Les spectres IRTF de la figure 4 comportent plusieurs pics caractéristiques de xérogels de silice. Les divers pics observables sur ces spectres sont répertoriés à l'aide de la littérature (tableau 4). Il est à remarquer que les attributions varient selon les auteurs.

Nombre d'onde :	Forme du pic :	Attribution du pic :
3650 cm^{-1}	épaulement sur la bande large entre 3700 et 3000 cm^{-1}	vibration des liaisons (SiO)-H des groupements silanols libres [52 & 53]
entre 3700 et 3000 cm^{-1}	bande large d'intensité variant en fonction du taux de réticulation du dépôt	vibration d'élongation des liaisons (SiO)-H [53 & 54]
$1640-1630\text{ cm}^{-1}$	pic de faible intensité	vibration de l'eau adsorbée par liaison hydrogène sur les groupements silanols [52 & 55]
entre 1300 et 1100 cm^{-1}	plusieurs pics de faible intensité	vibrations d'élongation antisymétrique et symétrique des ponts Si-O-Si
1000 cm^{-1}	pic fin de forte intensité	vibration d'élongation des liaisons Si-O [56] ou vibration d'élongation antisymétrique des ponts Si-O-Si [54 & 57]
950 cm^{-1}	épaulement sur la bande proche de 1000 cm^{-1} due aux liaisons Si-O-Si	vibration d'élongation [54] ou de déformation [56] des liaisons Si-(OH)
810 cm^{-1}	pic de faible intensité	vibration de torsion des liaisons Si-O [56 & 57] ou d'élongation symétrique des ponts Si-O-Si [54]
435 cm^{-1}	pic de faible intensité	vibration de rotation des liaisons Si-O [56 & 57]

Tableau 4 : Indexation des pics IRTF d'un xérogel de silice [52-57].

Il est à remarquer que MIHAILOVA *et al.* [58] constatent la présence d'un pic proche de 625 cm^{-1} attribué à la vibration de torsion des ponts Si-O-Si. Ce pic supplémentaire n'est pas observé sur la figure 4.

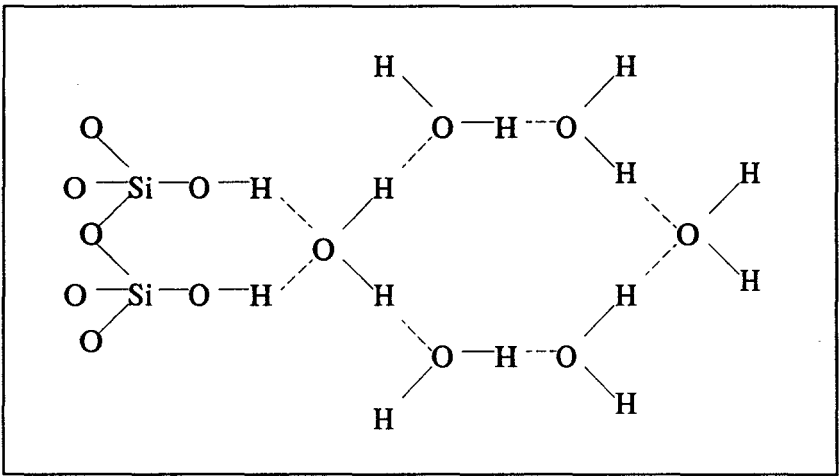
Il existe plusieurs types de groupements silanols : vicinaux, géminaux ou isolés :



Les différents types de groupements silanols [8].

Les groupements silanols sont aussi répartis en silanols libres et liés, les silanols liés formant des liaisons hydrogène avec d'autres silanols ou avec des molécules d'eau.

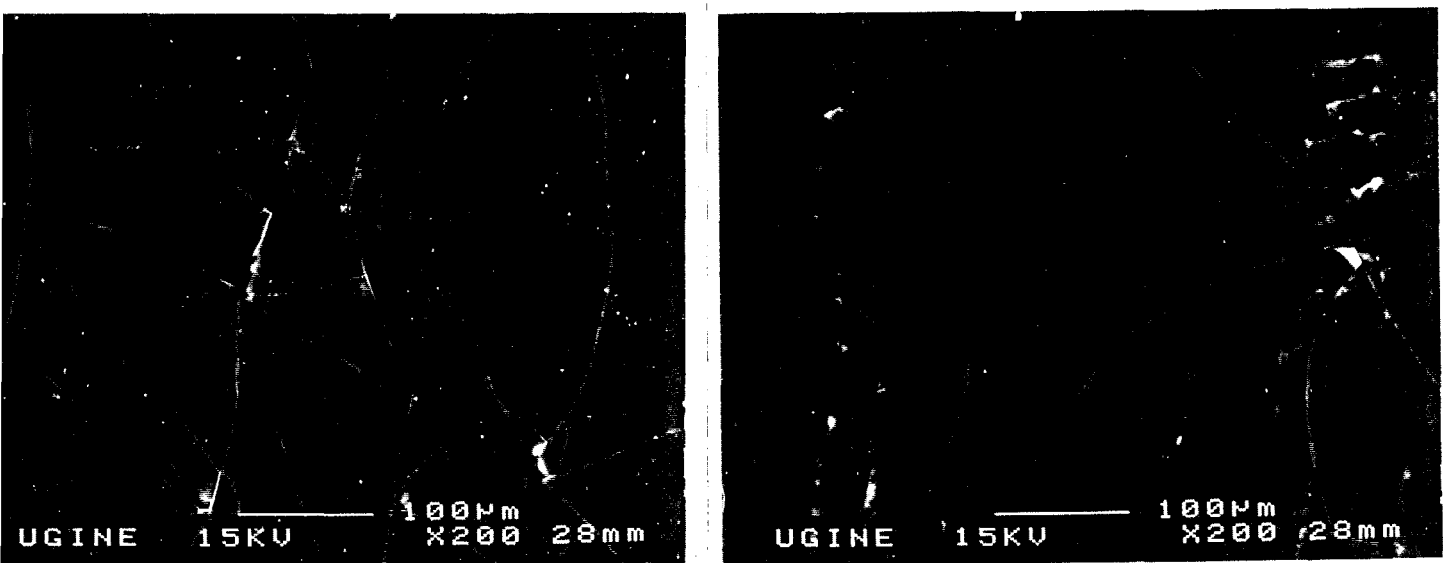
Le pic situé à $1640\text{--}1630\text{ cm}^{-1}$ est attribué à la vibration de déformation de l'eau adsorbée par liaison hydrogène sur les groupements silanols situés à la surface de la silice. En fait, deux groupements silanols vicinaux peuvent adsorber plusieurs molécules d'eau [8] :



Adsorption de l'eau par les silanols vicinaux [8].

L'eau adsorbée par liaison hydrogène est libérée par un traitement thermique à température élevée. Selon WOOD *et al.* [47], seule une température supérieure à 500°C permet la désorption de toutes les molécules d'eau.

Le fait que le revêtement, après un séchage de 30 s sous cassette infrarouge, contienne des groupements $\equiv\text{Si-OH}$ implique qu'il peut encore réagir au cours du vieillissement, en particulier dans le cas d'un stockage en atmosphère humide. La figure 5 est une image de la surface de deux échantillons de revêtement avant et après séjour en humidificateur (24 h dans une atmosphère saturée en eau).

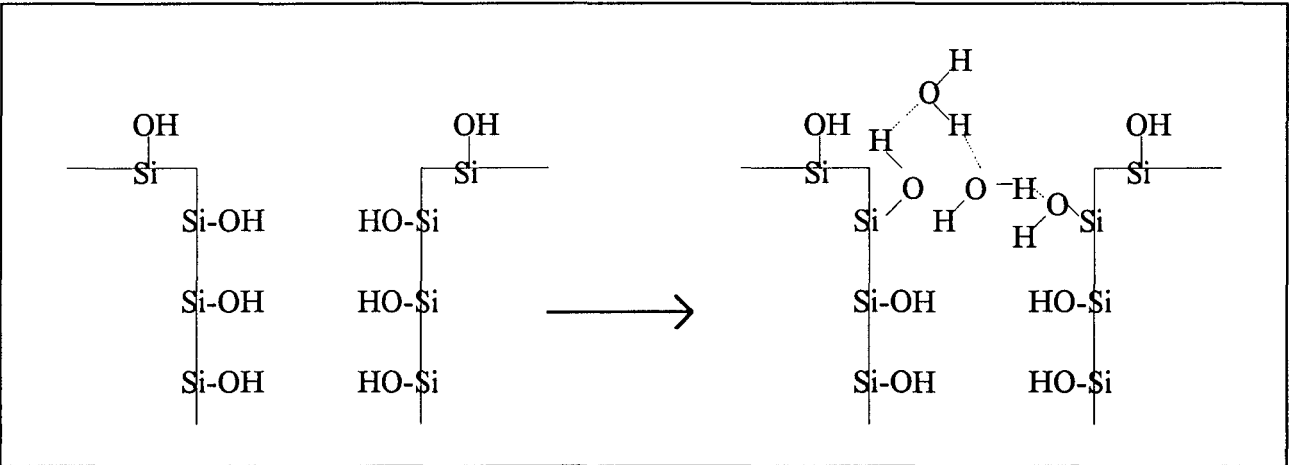


a) : Non exposé.

b) : Exposé 24 h.

Figure 5 : Effet sur un xérogel de silice de l'exposition à un séjour en humidificateur ; images obtenues en microscopie électronique à balayage (électrons secondaires), grandissement 500.

La fissuration est moins nette sur l'échantillon ayant séjourné en humidificateur. Une réaction se produit donc en présence d'eau dans les fissures du dépôt. En fait, les groupements silanols surfaciques adsorbent l'eau, ce qui tend à "refermer" les fissures. La spectrométrie IRTF ne permet cependant pas de détecter de différence entre les deux échantillons (figure 6), car la réaction est surfacique et ne concerne pas l'intégralité du dépôt.



Adsorption d'eau par formation de liaisons hydrogène dans les fissures du revêtement.

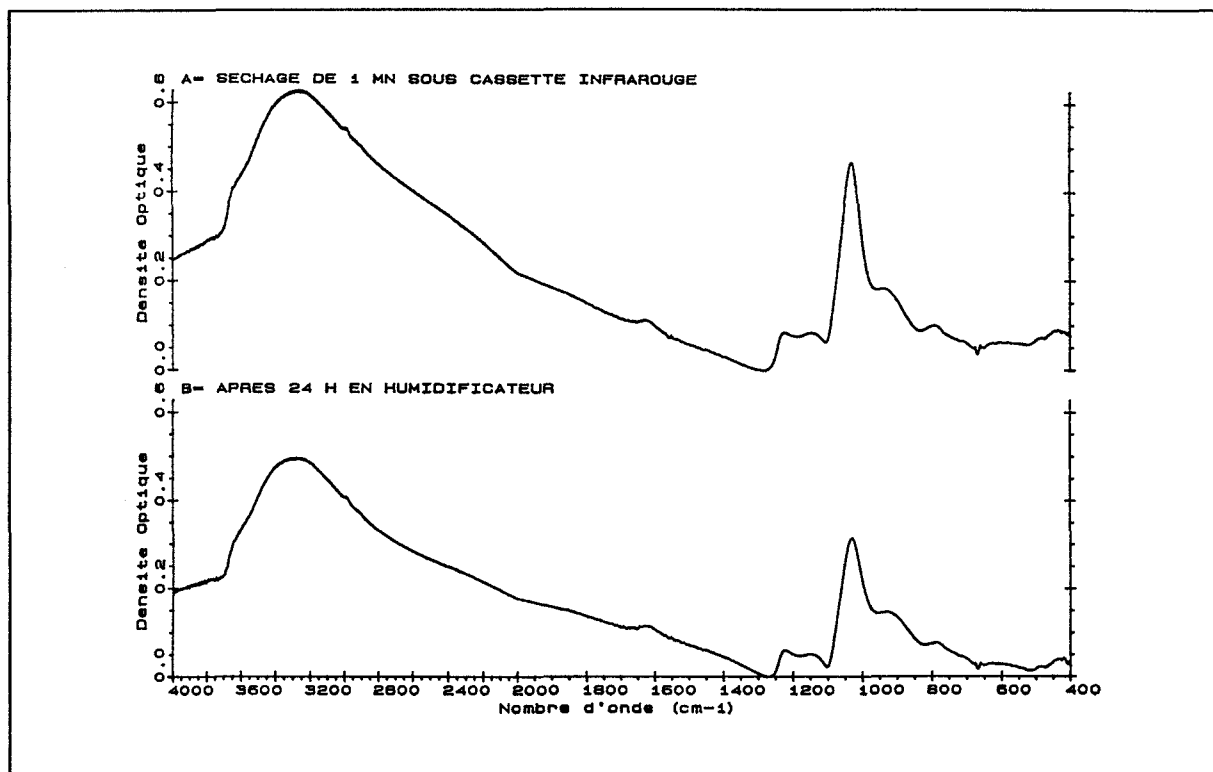


Figure 6 : Spectres IRTF de revêtements de silice non exposé (A) et exposé (B) à un séjour en humidificateur ; analyse par réflexion spéculaire sous angle d'incidence de 30°.

2-REVETEMENT APRES TRAITEMENT THERMIQUE RAPIDE A HAUTE TEMPERATURE SOUS AIR

Introduction

Le séchage du revêtement sous cassette infrarouge est très insuffisant pour que la polymérisation du revêtement de silice soit complète. Un traitement thermique à température plus élevée doit suivre le séchage afin de garantir une déshydroxylation totale de la silice. Par ailleurs, le but de l'étude étant l'élaboration d'un dépôt dans des conditions industrielles, ce traitement thermique doit être de durée réduite : c'est une cuisson flash.

Cuisson flash sous air

Une cuisson flash est un traitement thermique de faible durée (moins de 1 mn) avec mise directe du produit à température de traitement. L'éthanol étant le principal constituant du préhydrolysat, il est impossible d'effectuer directement un tel traitement thermique du film

humide sans inflammation spontanée vers 500-600°C. Le film subissant le traitement thermique à haute température doit être un xérogel de silice. Un prétraitement sous cassette infrarouge est donc nécessaire afin d'éliminer le solvant éthanolique et les groupements éthoxy présents dans le film humide.

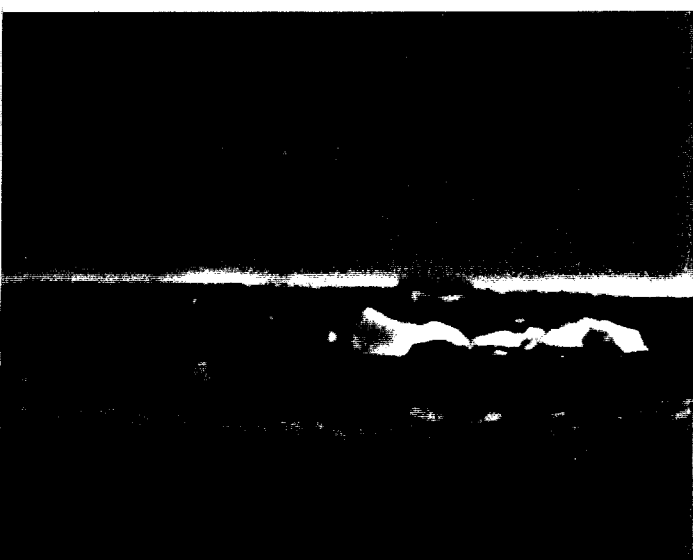
La cuisson flash est envisagée pendant 1 mn. Dans un premier temps, il est nécessaire de déterminer à partir de quelle température le revêtement est uniquement constitué de silice amorphe. Divers échantillons sont traités entre 100 et 1000°C et leurs propriétés sont déterminées avant et après traitement thermique (tableau 5).

Echantillon :	Epaisseur après séchage de 30 s sous cassette infrarouge :	Traitement thermique :	Epaisseur après traitement thermique :	Résistance d'isolation moyenne ($\Omega.cm^2$) :
1	0,5 μm	non	inchangée	24
2	0,6 μm	1 mn à 100°C	0,6 μm	16
3	0,6 μm	1 mn à 200°C	0,4 μm	23
4	0,5 μm	1 mn à 300°C	0,5 μm	20
5	0,6 μm	1 mn à 400°C	0,5 μm	16
6	0,6 μm	1 mn à 500°C	0,5 μm	15
7	0,6 μm	1 mn à 600°C	0,4 μm	24
8	0,5 μm	1 mn à 700°C	0,3 μm	29
9	0,7 μm	1 mn à 800°C	0,3 μm	11
10	0,6 μm	1 mn à 900°C	0,2 μm	12
11	0,7 μm	1 mn à 1000°C	0,4 μm	22

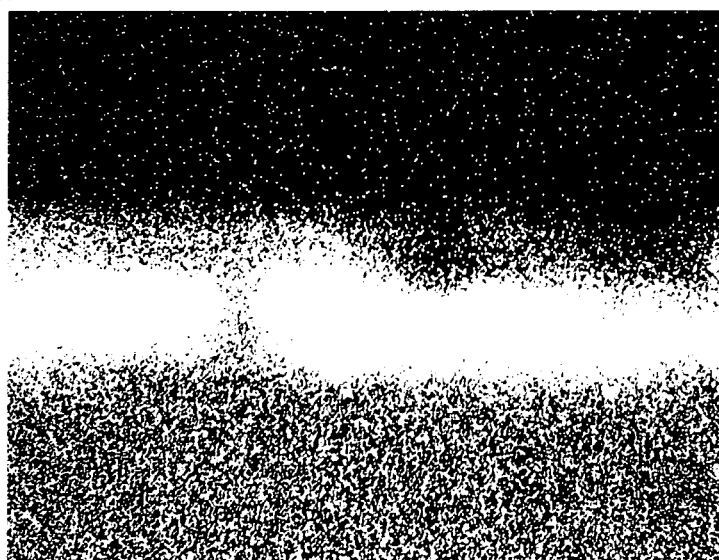
Tableau 5 : Caractéristiques des revêtements avant et après traitement thermique.

Pour un revêtement isolant de silice, les valeurs des résistances sont relativement faibles (entre 10 et 30 $\Omega.cm^2$), mais les épaisseurs sont elles aussi relativement basses ($\leq 0,7 \mu m$) et en fait inférieures à la rugosité maximale de la surface des tôles non revêtues. Les tôles ne sont donc pas parfaitement recouvertes.

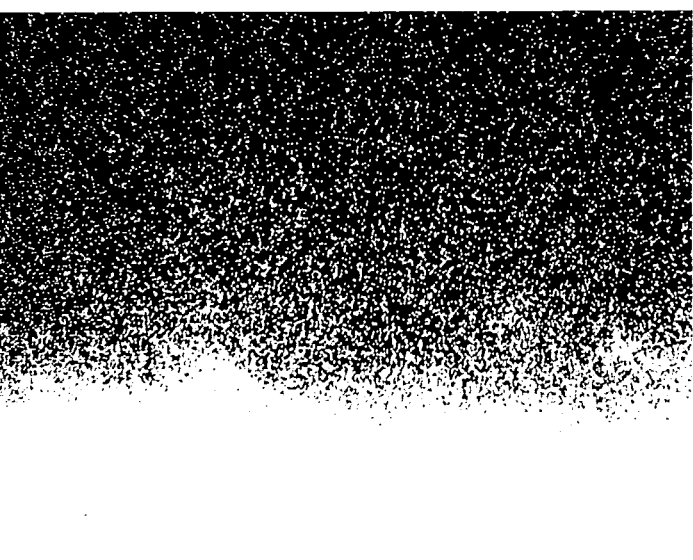
Afin de vérifier si les mesures effectuées au Permascope Fischer indiquent l'épaisseur réelle des dépôts, des examens par Microsonde Electronique d'échantillons sur la tranche sont effectués (figure 7). L'image d'un revêtement dont l'épaisseur déterminée au permascope est de l'ordre de 0,8 μm confirme ces résultats car l'épaisseur visible est du même ordre de grandeur.



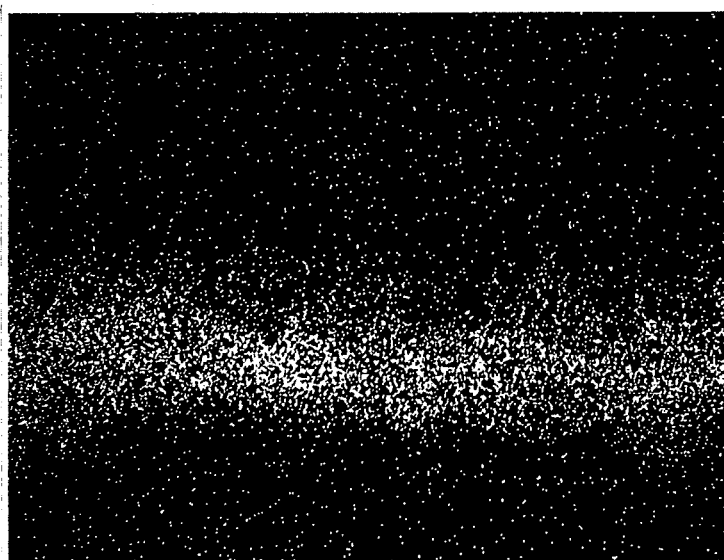
a) : Image en électrons secondaires.



b) : Image X du silicium.



c) : Image X du fer.



d) : Image X de l'oxygène.

Figure 7 : Epaisseur du revêtement après cuisson flash de 1 mn à 800°C sous air ; images obtenues à la microsonde électronique, grandissement 4000.

Le dépôt présente une fissuration, observable surtout sur l'image X du silicium (figure 7-b). Le dépôt est en fait constitué d'écailles de silice adhérentes.

Par ailleurs, le calcul de l'épaisseur du revêtement, compte tenu de la composition, de la densité et de l'épaisseur déposée est présenté.

EXEMPLE :

Le préhydrolysat (de densité voisine de 0,86) contient :

- 38 g de TEOS,
- 72 g d'EtOH,
- 20 g d'H₂O,
- 0,03 g d'HNO₃ (quantité négligeable).

Pour une masse totale du préhydrolysat de 130 g (en négligeant dans ce calcul la masse d'acide nitrique), le volume est de :

$$\frac{130 \text{ g}}{0,86 \text{ g/cm}^3} = 151,1 \text{ cm}^3 \cong 150 \text{ cm}^3.$$

38 g de TEOS (masse molaire de 208 g) se transforment après polymérisation en $38/208 = 0,183$ mole de silice soit environ 11 g de SiO₂.

La silice a une densité de 2,2, le volume de silice formé est égal à :

$$\frac{11 \text{ g}}{2,2 \text{ g/cm}^3} = 5.10^{-6} \text{ m}^3 \text{ de SiO}_2.$$

Le film humide déposé a une épaisseur de 24 μm (utilisation d'une tige filetée K Bar N°3), ainsi un préhydrolysat de 150 cm³ permet de recouvrir : $\frac{150 \text{ cm}^3}{24 \text{ cm}^3 / \text{m}^2 \text{ revêtu}} = 6,25 \text{ m}^2.$

L'épaisseur de film sec est donc de :

$$\frac{5.10^{-6} \text{ m}^3 \text{ de SiO}_2}{6,25 \text{ m}^2 \text{ de revêtement}} = 8.10^{-7} \text{ m} = 0,8 \mu\text{m}.$$

La corrélation entre les mesures au Permascope Fischer (0,8 μm) et le calcul est donc excellente.

L'analyse par spectrométrie IRTF (figure 8) indique une évolution du dépôt en fonction de la température de traitement thermique.

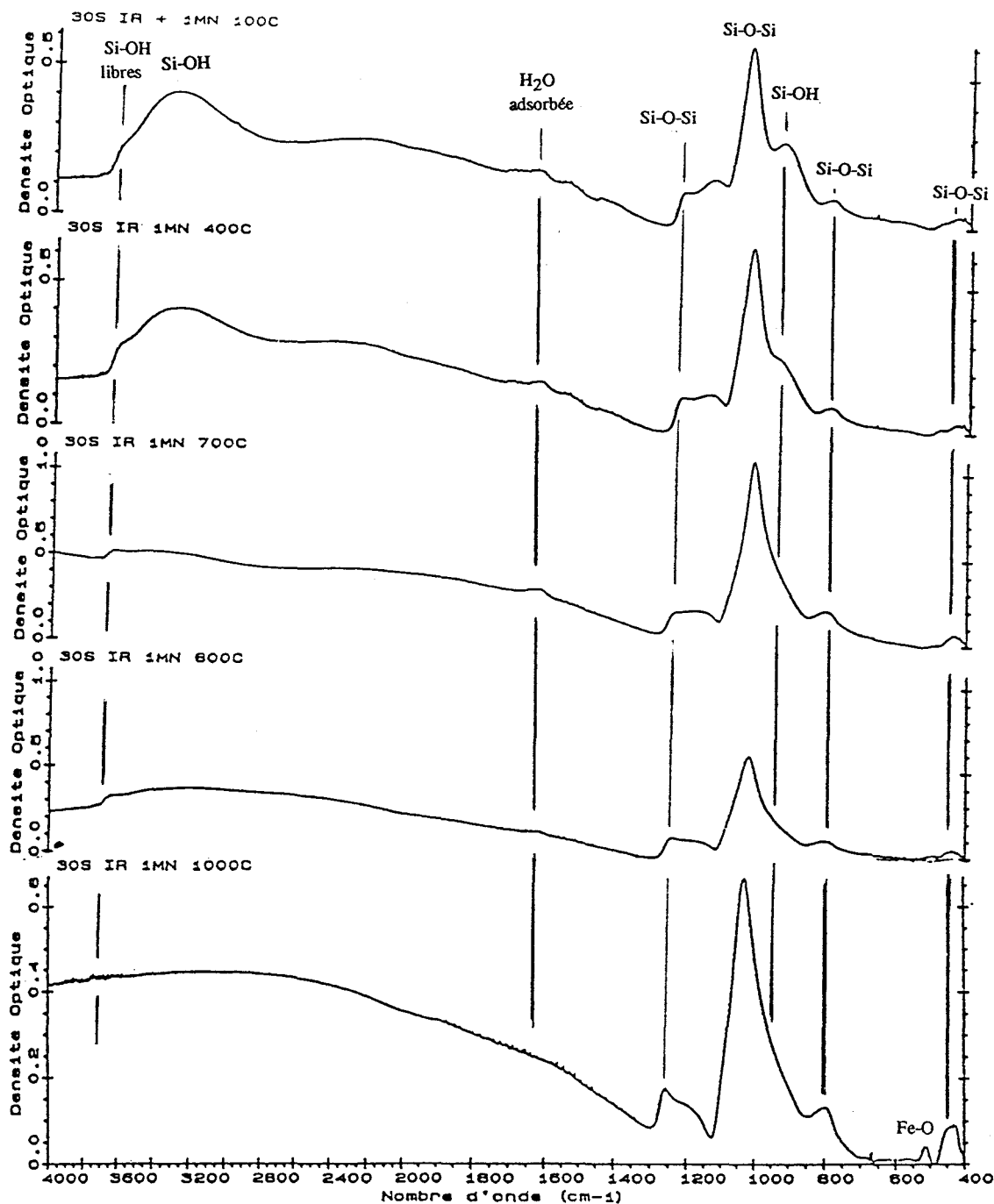
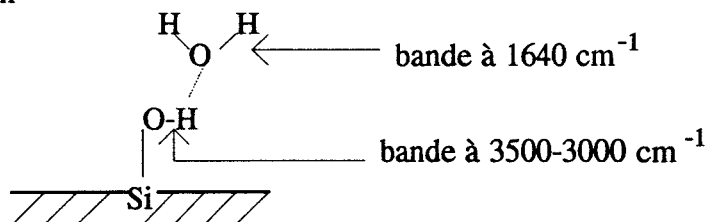


Figure 8 : Spectres IRTF de revêtements de silice après traitement thermique ; analyse par réflexion spéculaire sous angle d'incidence de 30°.

Les pics de faible intensité aux environs de 3000-2900 cm⁻¹ correspondant aux liaisons C-H ne sont visibles que sur le spectre de l'échantillon traité à 100°C après séchage sous cassette infrarouge. Ces pics ne sont pas visibles sur le spectre de l'échantillon traité à 400°C.

Les pics caractéristiques des liaisons Si-OH, quant à eux, sont présents jusqu'à une température de traitement égale à 700°C. Pour une température de 800°C, les bandes vers 1640 et 3500-3000 cm⁻¹



ne sont plus visibles, ce qui indique une déshydroxylation complète de la silice.

D'autre part, on remarque sur le spectre de l'échantillon ayant subi un traitement thermique à 1000°C, un pic de faible intensité aux environs de 512 cm⁻¹. Ce pic révèle la présence d'oxydes de fer (liaisons Fe-O) à la surface de la tôle, créés par un traitement thermique sous air à température élevée. Il est donc possible d'affirmer que la surface de l'acier subit une oxydation modérée au cours du traitement thermique, cette oxydation étant attestée par les taches rouges (présence de Fe₂O₃) sur le dépôt.

Afin de vérifier si l'oxydation subie par les échantillons au cours d'un traitement thermique à 800°C sous air peut s'aggraver lors du stockage ultérieur des tôles, des essais en humidificateur sont effectués. La figure 9 présente les spectres IRTF en réflexion spéculaire de deux échantillons placés respectivement 48 et 60 heures en humidificateur. Ces spectres sont parfaitement identiques à celui obtenu immédiatement après traitement thermique. Il n'y a donc aucun accroissement détectable de l'oxydation des tôles après traitement thermique, ni absorption d'eau par le dépôt.

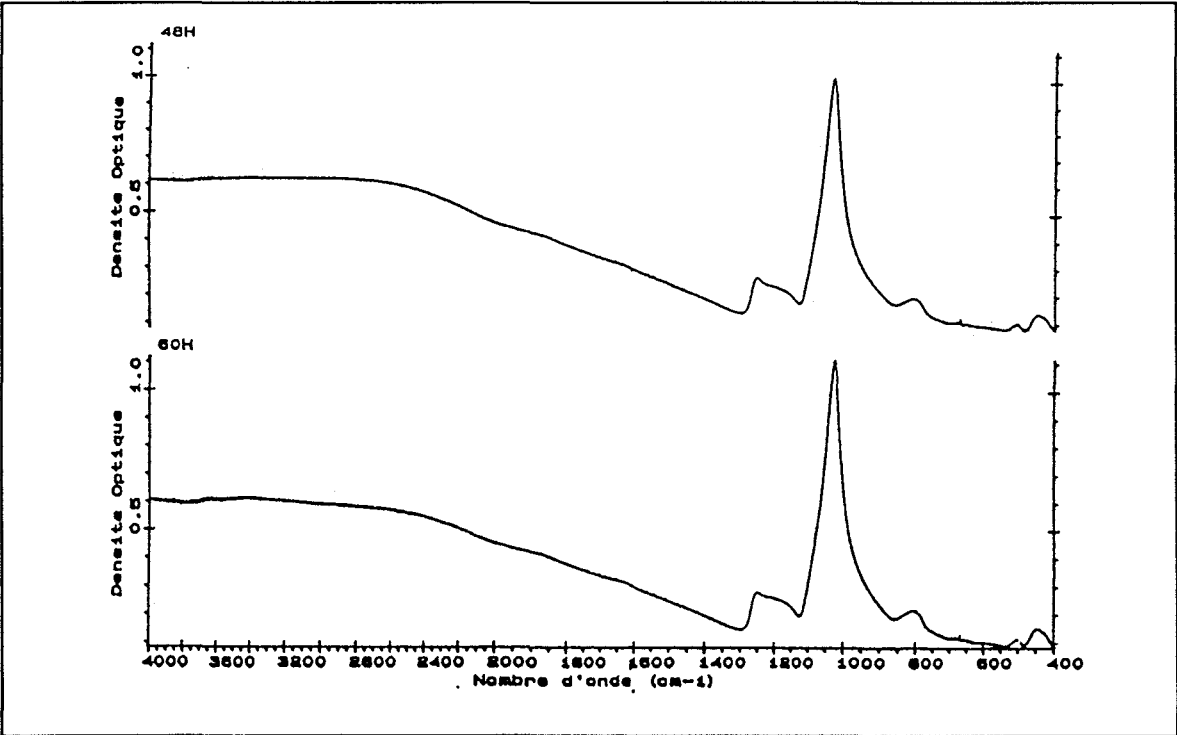


Figure 9 : Spectre IRTF du revêtement de silice après maintien de 24 h en humidificateur ; analyse par réflexion spéculaire sous angle d'incidence de 30°.

Discussion

La cuisson flash sur des échantillons revêtus avec un xérogel de silice permet la transformation du film en silice amorphe non hydroxylée, ceci garantissant la stabilité du dépôt. En effet, celui-ci n'évolue pas lors d'un maintien en humidificateur. Un séjour de 1 mn en four à 800°C est nécessaire pour que le revêtement soit totalement réticulé, c'est à dire exempt de tout groupement silanol. Un traitement à température supérieure à 800°C entraîne la formation d'une grande quantité d'oxydes de fer. Cette oxydation à l'air du substrat est induite par la nette fissuration du revêtement apparaissant lors du traitement.

La figure 10 présente la surface d'un échantillon après cuisson flash de 1 mn à 800°C sous air. On constate une fissuration complète de toute la surface du dépôt constitué d'écailles de silice adhérant à la surface des tôles.

Le test au papier poroscope montre que les fissures observables dans le dépôt atteignent la surface du substrat puisque des taches bleues sont visibles sur le papier poroscope. Les conditions de traitement produisent un choc thermique dont la conséquence directe est la fissuration du film isolant.

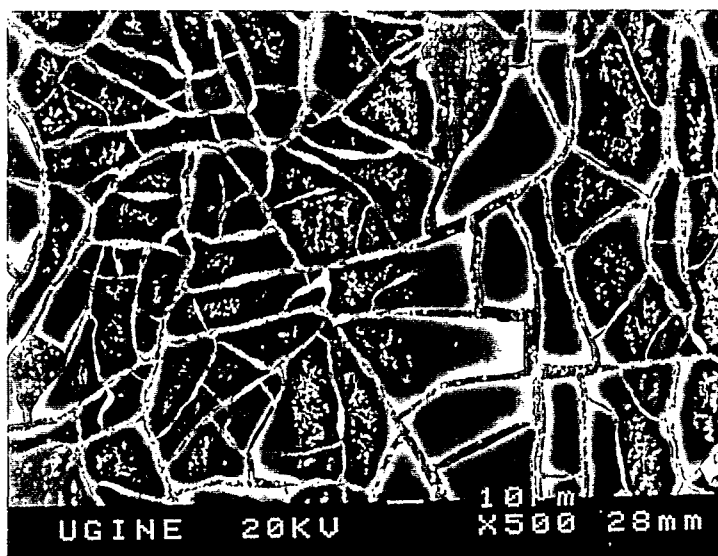


Figure 10 : Image obtenue en microscopie électronique à balayage (électrons secondaires), grandissement 500.

Cependant, cette fissuration est déjà initiée par le séchage infrarouge. Toutefois, en dépit de sa fissuration, le revêtement présente une adhérence relativement bonne, puisqu'il résiste à un essai de pliage sur mandrin de diamètre 20 mm.

Les mesures de résistance d'isolation indiquent des valeurs relativement faibles dues à l'épaisseur réduite du dépôt. Par ailleurs, on remarque que l'épaisseur moyenne de revêtement après traitement thermique est toujours inférieure à la valeur mesurée après séchage sous cassette infrarouge. La densification du réseau est une conséquence directe du traitement thermique à haute température. La diminution d'épaisseur avant et après traitement thermique s'accroît en fonction de la température de la cuisson flash, ce qui est normal puisque la densification de la silice est fonction de la température de traitement thermique (figure 11).

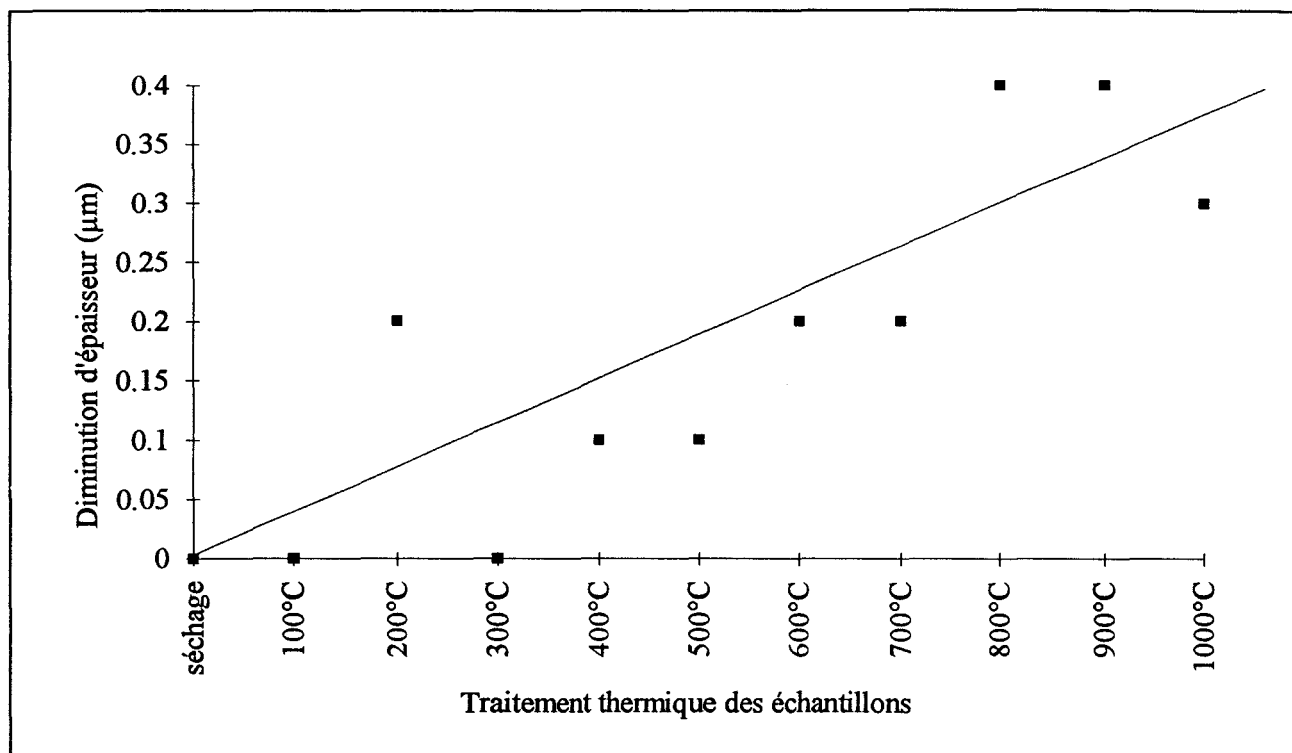


Figure 11 : Evolution de la diminution d'épaisseur avant et après traitement thermique des échantillons en fonction de la température de cuisson flash.

Conclusion

Une cuisson flash permet la transformation complète à 800°C en 1 mn d'un xérogel de silice en un revêtement de silice pure. Toutefois, un tel traitement thermique entraîne une fissuration complète du dépôt. Cette fissuration, amorcée par le séchage sous cassette infrarouge, est due au retrait des solvants. Elle s'accroît en de fortes proportions lors de la cuisson flash à haute température en raison de la densification du réseau silicique.

En outre, une oxydation du substrat se produit à température supérieure à 800°C sous air, aussi il convient d'effectuer le traitement à 800°C.

Ces essais montrent l'impossibilité de former un revêtement de silice non fissuré à partir d'une cuisson flash à 800°C sous air. Un traitement thermique sous atmosphère contrôlée, avec une vitesse de montée en température plus lente, doit être effectué afin d'éviter une fissuration dont l'influence est néfaste sur la résistance d'isolation et l'adhérence du dépôt.

3-INFLUENCE DE L'ATMOSPHERE ET DE LA CINETIQUE DE TRAITEMENT THERMIQUE

Méthode des essais

Les échantillons sont enduits puis séchés 30 s sous cassette infrarouge comme décrit précédemment, de façon à ce que le film déposé soit un xérogel de silice ne contenant pratiquement plus de groupements organiques (radicaux éthoxy et éthanol non évaporé lors du séchage). Le revêtement obtenu à l'issue de ce chauffage a une épaisseur de $0,8 \pm 0,1 \mu\text{m}$. Les échantillons sont placés dans une enceinte réfractaire qui est introduite dans un four à température relativement basse (inférieure à 300°C). Elle est portée à 800°C , avec maintien de 10 mn à cette température. Un palier d'une telle durée est nécessaire afin de garantir que les échantillons atteignent la température de 800°C . L'enceinte est ensuite retirée du four et refroidit lentement jusqu'à la température ambiante, avec ou sans passage de gaz à l'intérieur.

Deux vitesses de chauffe (135 et 300°C/h) et trois types d'atmosphère de traitement thermique sont expérimentées : air, azote et mélange $80\% \text{ N}_2/20\% \text{ H}_2$. Ces atmosphères de traitement thermique sont des atmosphères classiques, fréquemment utilisées dans la sidérurgie.

Résultats

Après refroidissement, les échantillons sont observés en spectrométrie IRTF (figures 12 et 13) et en microscopie à balayage (figures 14 et 15) et leurs caractéristiques sont déterminées (tableau 6).

Repère échantillon :	Epaisseur avant traitement thermique (μm) :	Atmosphère de traitement thermique :	Montée en température :	Epaisseur après traitement thermique (μm) :	Résistance d'isolation moyenne ($\Omega.\text{cm}^2$) :
1	0,8	—	—	—	46
2	0,8	air	mise à 800°C directe	1,2	30
3	0,8	air	rapide	1,5	55
4	0,8	air	lente	1,1	25
5	0,7	N_2	rapide	0,9	155
6	0,9	N_2	lente	1,5	81
7	0,9	N_2/H_2	rapide	0,9	6,2
8	0,8	N_2/H_2	lente	0,8	3,4

Tableau 6 : Caractéristiques des revêtements avant et après traitement thermique.

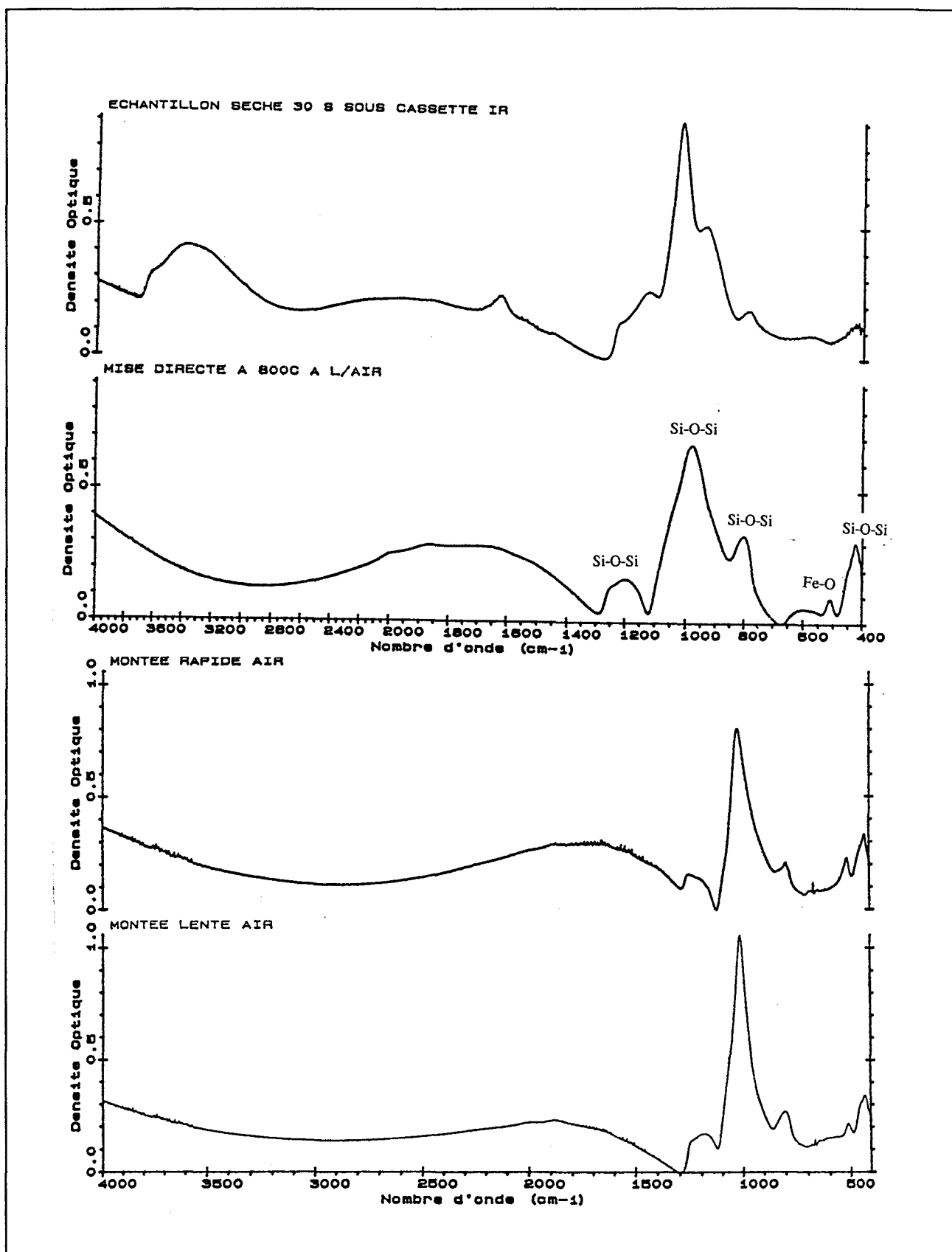


Figure 12 : Spectres IRTF des échantillons repères 1 à 4 ; analyse par réflexion spéculaire sous angle d'incidence de 30°.

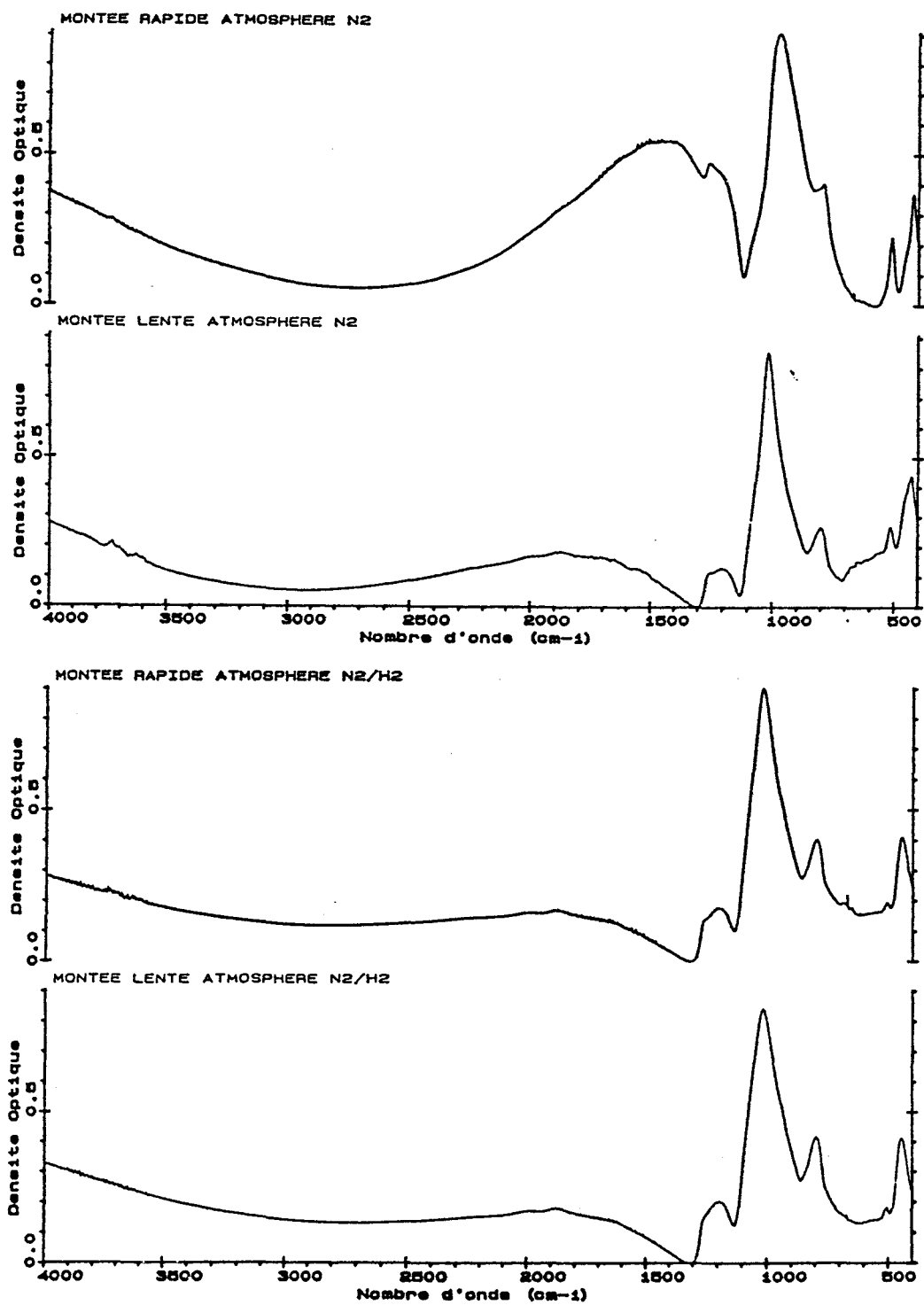
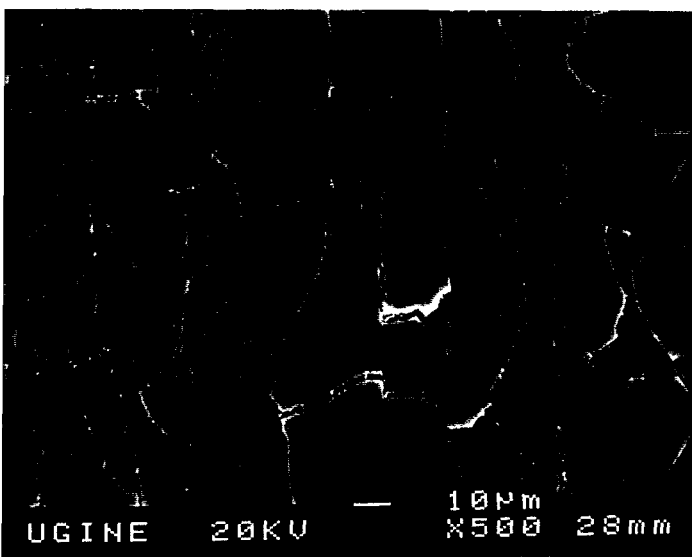
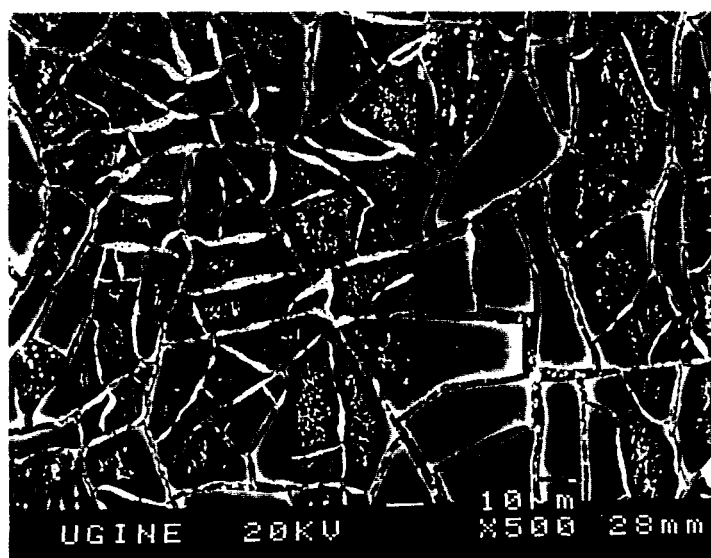


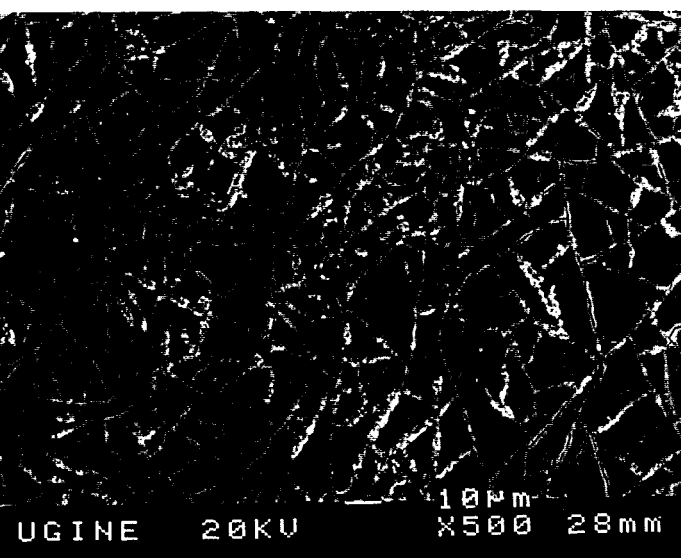
Figure 13 : Spectres IRTF des échantillons repères 5 à 8 ; analyse par réflexion spéculaire sous angle d'incidence de 30°.



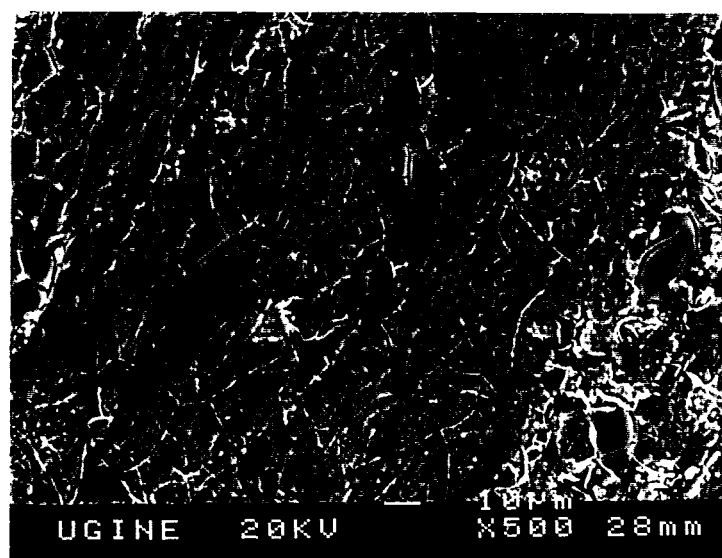
a) : Séchage de 30 s sous cassette infrarouge (échantillon N°1).



b) : Introduction directe en étuve à 800°C à l'air (échantillon N°2).

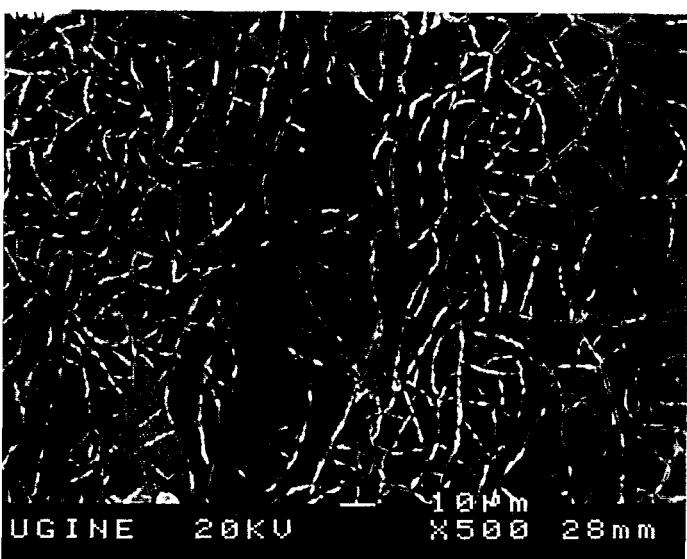


c) : Montée en température rapide sous air (échantillon N°3).

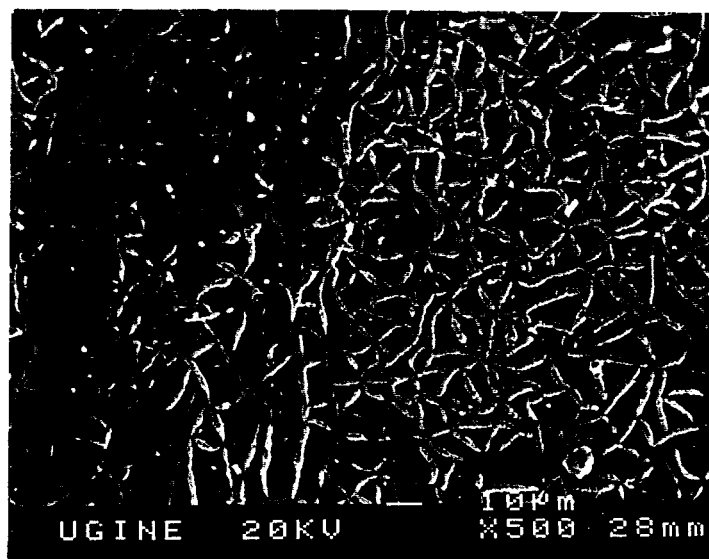


d) : Montée en température lente sous air (échantillon N°4).

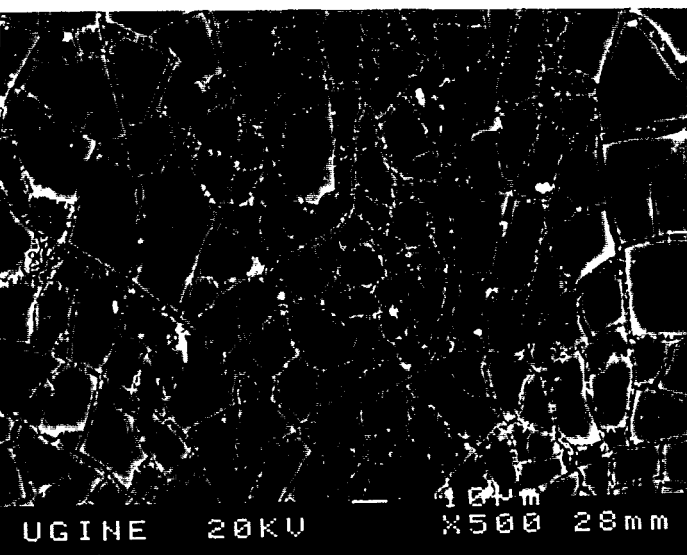
Figure 14 : Revêtements après traitement thermique ; images obtenues en microscopie électronique à balayage (électrons secondaires), grandissement 500.



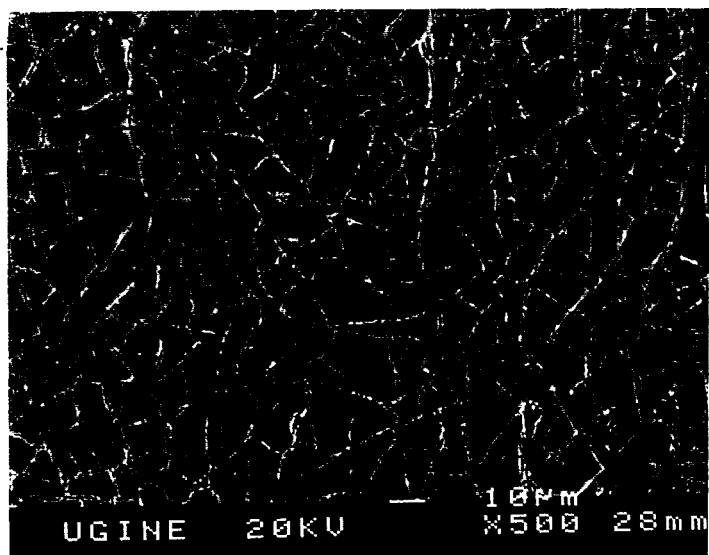
a) : Montée en température rapide sous atmosphère N_2 (échantillon N°5).



b) : Montée en température lente sous atmosphère N_2 (échantillon N°6).



c) : Montée en température rapide sous atmosphère N_2/H_2 (échantillon N°7).



d) : Montée en température lente sous atmosphère N_2/H_2 (échantillon N°8).

Figure 15 : Revêtements après traitement thermique ; images obtenues en microscopie électronique à balayage (électrons secondaires), grandissement 500.

Discussion

Tous les échantillons ayant subi un traitement thermique sous air présentent une oxydation plus ou moins marquée, au contraire des échantillons traités sous atmosphère contrôlée. Les modifications d'épaisseur avant et après traitement thermique sont dues à l'oxydation apparue au cours de la montée en température.

Dans le cas du traitement sous atmosphère N_2/H_2 , l'aspect du revêtement est transparent mat et il ne se produit aucun changement de l'épaisseur du dépôt, ce qui atteste qu'une atmosphère réductrice protège plus efficacement de l'oxydation. En revanche, cette atmosphère de traitement dégrade de manière importante les propriétés d'isolation électrique du dépôt.

Du point de vue de l'isolation électrique, le traitement thermique sous azote donne les meilleurs résultats, alors que les traitements thermiques sous air donnent des résultats moyens. Ceci s'explique par le fait que le dépôt obtenu à l'issue du traitement sous air est partiellement constitué d'oxydes de fer.

La présence d'un pic important proche de 512 cm^{-1} , correspondant aux liaisons Fe-O, sur les spectres IRTF des échantillons N°2, 3 et 4, traités sous air, atteste de la présence d'oxydes de fer.

Les traitements thermiques sous atmosphère N_2/H_2 ne conduisent pas à une modification du spectre IRTF du revêtement. La présence de liaisons Si-O est attestée par la présence d'un pic de forte intensité vers 1000 cm^{-1} . Les mesures d'isolation électrique indiquent pourtant qu'une réaction chimique s'est produite et que le revêtement n'est pas uniquement constitué de silice, car sa résistance d'isolation est particulièrement faible. La présence du pic proche de 512 cm^{-1} (liaisons Fe-O) ne peut pas s'expliquer par une oxydation du substrat, en raison de l'aspect, de l'épaisseur et de la mauvaise résistance d'isolation du film.

A 800°C une réaction de réduction de la silice ne peut avoir lieu avec l'hydrogène et la formation de monoxyde de silicium, SiO, n'est pas possible dans de telles conditions de température et d'atmosphère.

Une analyse par diffraction X permet d'identifier le composé présent à la surface des échantillons N°7 et 8 car elle indique la présence en faible quantité de fayalite Fe_2SiO_4 dans le revêtement (figure 16). La fayalite se forme selon la réaction :



Les échantillons de tôles magnétiques sont prélevés après recuit de décarburation. A l'issue de ce recuit sous atmosphère N_2/H_2 humide, la surface des tôles est composée d'oxydes de fer et de silicium, FeO et SiO_2 . Les oxydes de fer réagissent au cours du traitement thermique avec le xérogel de silice pour former de la fayalite. Ce composé présente des propriétés d'isolation électrique beaucoup moins élevées que celles de la silice, ce qui explique les faibles valeurs de résistance d'isolation mesurées. De plus, la fayalite est incolore et sur les échantillons traités sous atmosphère N_2/H_2 , le revêtement final a un aspect transparent mat.

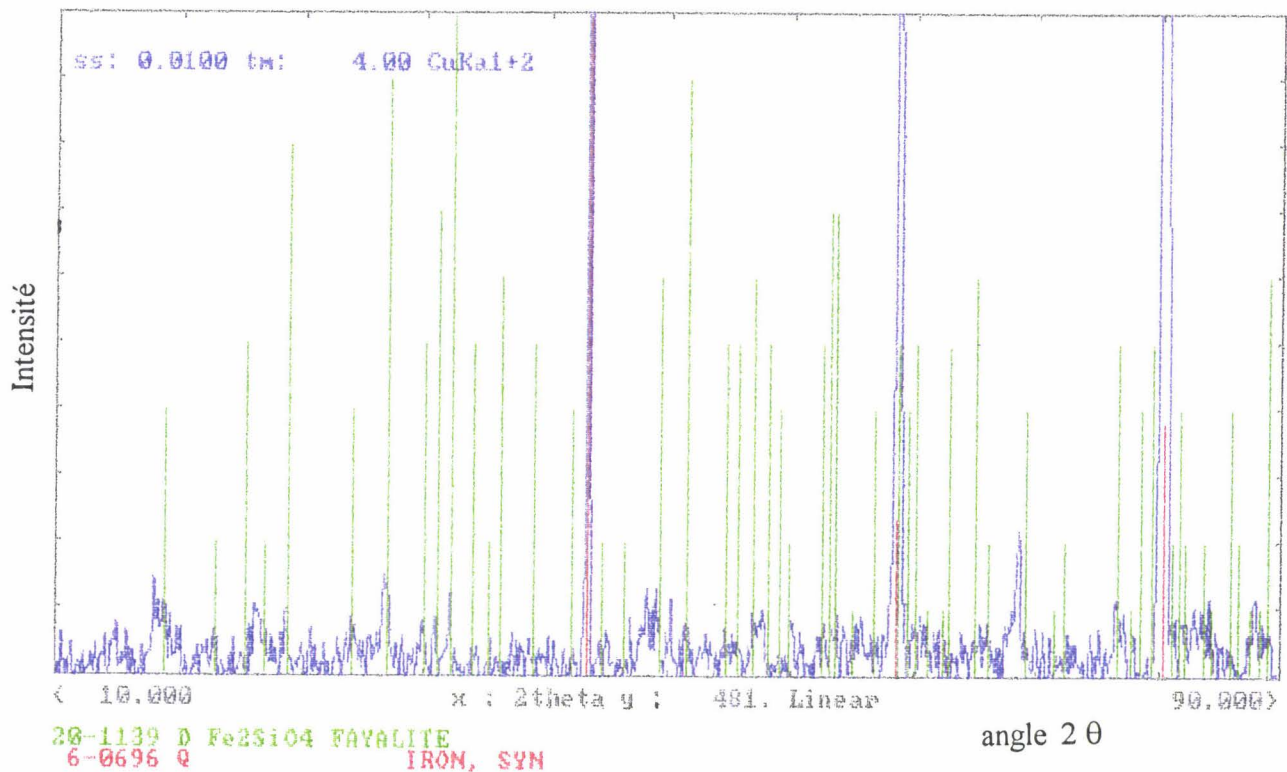


Figure 16 : Spectre de diffraction X du revêtement obtenu après traitement thermique sous atmosphère N_2/H_2 (80%/20%), montée en température lente.

Les images de la surface des échantillons (figures 14 et 15) montrent que tous les dépôts sont fissurés, y compris le revêtement de silice n'ayant subi qu'un séchage de 30 s sous cassette infrarouge (échantillon N°1), mais dont la surface est recouverte d'écailles de relativement grandes dimensions par rapport à celles des autres échantillons. La fissuration étant amorcée par le séchage infrarouge, le traitement thermique à haute température ne peut que l'accroître : il est impossible d'élaborer un revêtement de silice non fissuré dans de telles conditions.

Le type de montée en température influe sur la structure du revêtement formé, puisque les figures 14-b, 14-c et 14-d, présentant les images en microscopie à balayage des revêtements ayant subi un traitement thermique sous air, sont assez dissemblables. Un choc thermique (échantillon N°2) entraîne une fissuration profonde du revêtement, à la limite de l'écaillage, tandis qu'une élévation régulière de température (échantillon N°3) provoque une fissuration moins profonde du film. Inversement, une élévation lente de température (échantillon N°4) ne semble pas induire d'écaillage du revêtement bien que sa fissuration soit extrêmement nette.

Un traitement sous azote entraîne une profonde fissuration du film de silice (échantillons N°5 et 6), mais sous cette atmosphère, le type de montée en température ne semble pas avoir d'influence sur la fissuration. Ce type de traitement permet d'obtenir les meilleurs résultats car, d'une part, l'oxydation du substrat est faible (pic à 512 cm^{-1} d'intensité modérée) et, d'autre part, l'isolation électrique du revêtement est très élevée.

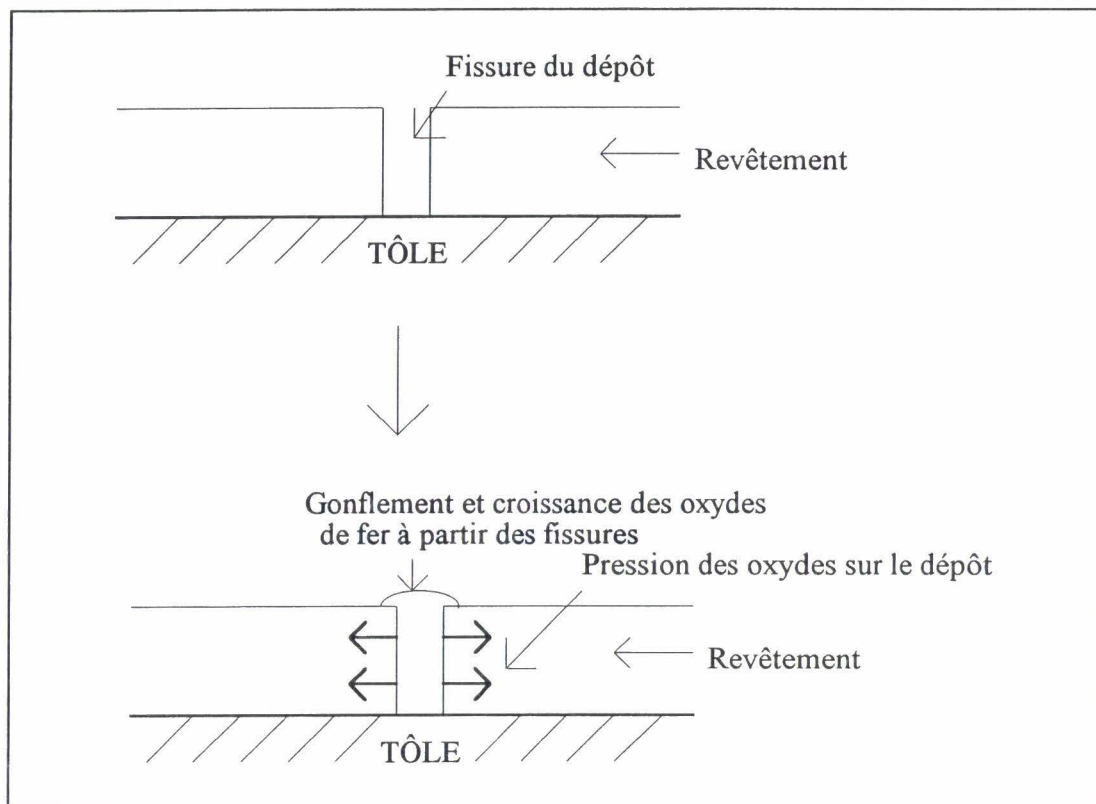
Avec le mélange gazeux N_2/H_2 (échantillons N°7 et 8), la fissuration, bien que nette, n'est pas très profonde et s'apparente à celle observée dans le cas du traitement sous air avec élévation lente de température. On remarque toutefois que les fissures sont plus larges sur l'échantillon ayant subi une montée en température rapide (figure 15-c) que sur l'échantillon ayant subi une montée en température lente (figure 15-d).

Sur la figure 17, un gonflement, dû aux oxydes de fer formés au cours du traitement thermique, apparaît entre les écailles du revêtement. L'adhérence du revêtement est moins bonne après traitement thermique sous air, car le gonflement a pour conséquence d'induire des contraintes sur les écailles, donc a tendance à les décoller de la surface.

En fait, la formation de fissures semble inévitable dans ce type de revêtement, l'éthanol et l'eau libérés au cours de la réaction induisant la rétraction du dépôt. A cause de cette fissuration, la perméabilité à l'air du revêtement est accrue, provoquant une oxydation au cours du traitement thermique et cette oxydation accroît la fissuration.



Figure 17 : Fissures du revêtement après introduction directe en étuve à 800°C sous air (échantillon N°2) ; image obtenue en microscopie électronique à balayage (électrons secondaires), grandissement 5000.



Principe de formation des oxydes à partir des fissures du revêtement de silice.

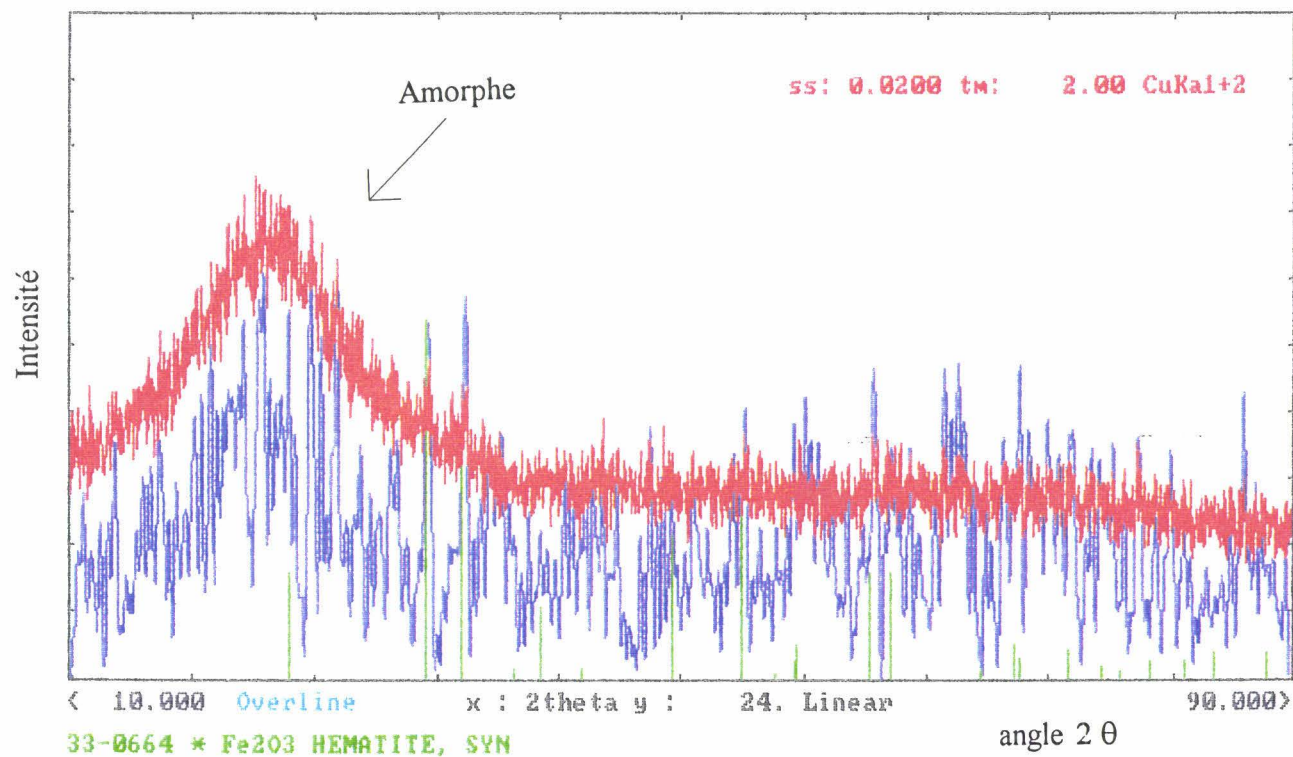


Figure 18 : Spectre de diffraction X du revêtement obtenu après traitement thermique sous air, montée en température lente.

Il est nécessaire d'éviter au maximum l'oxydation du substrat lors de la formation du revêtement, car elle a pour conséquence une diminution de l'adhérence. Sur le spectre de diffraction X des échantillons ayant subi un traitement thermique sous air, on remarque la présence d'hématite Fe_2O_3 ainsi que la présence d'un pic large vers les petits angles, indiquant que le dépôt de silice est amorphe (figure 18).

Les fissures dans le revêtement des échantillons traités sous azote (figure 19-a) et sous atmosphère N_2/H_2 (figure 19-b) sont examinées avec un grandissement de 5000. Sur la figure 19-a, la présence du gonflement des fissures est beaucoup moins nette que sur celle relative aux revêtements traités sous air (figure 14). Ce gonflement n'existe pas sur la figure 19-b. Cet examen montre qu'un traitement thermique sous azote peut entraîner une légère oxydation du substrat. Il convient d'ajouter quelques pourcents d'hydrogène à l'atmosphère de traitement thermique pour limiter l'oxydation du substrat. Toutefois, une teneur trop élevée en hydrogène entraîne la transformation partielle du revêtement en fayalite peu isolante.



a) : Montée en température rapide sous atmosphère N_2 (échantillon N°5).



b) : Montée en température rapide sous atmosphère N_2/H_2 (80%/20%) (échantillon N°7).

Figure 19 : Fissures dans les revêtements de silice après traitement thermique à 800°C sous atmosphère contrôlée ; image obtenue en microscopie électronique à balayage (électrons secondaires), grandissement 5000.

Les mesures d'adhérence sont réalisées pour confirmer les observations et analyses précédentes (tableau 7).

Repère de l'échantillon :	Traitement thermique de l'échantillon :	Adhérence :
1	séchage sous cassette infrarouge	B
2	mise directe à 800°C (air)	B
3	montée en température rapide (air)	M
4	montée en température lente (air)	B
5	montée en température rapide (N ₂)	B
6	montée en température lente (N ₂)	B
7	montée en température rapide (N ₂ /H ₂)	TB
8	montée en température lente (N ₂ /H ₂)	TB

Tableau 7 : Mesures d'adhérence sur les échantillons traités thermiquement.

Dans le cas du traitement thermique sous atmosphère N₂/H₂, le revêtement obtenu est beaucoup plus adhérent que ceux obtenus sous d'autres atmosphères, ceci prouve bien que le film présent à la surface des tôles n'est pas alors uniquement constitué de silice. En effet, la présence de fayalite augmente la flexibilité du dépôt, mais n'empêche pas sa fissuration.

En revanche, sur les spectres IRTF des échantillons traités sous atmosphère N₂/H₂ (figure 15), les pics caractéristiques de la fayalite sont présents vers 940 et 600 cm⁻¹ [59] mais sont de faible intensité, donc masqués par les pics de la silice.

En général, à l'exception de l'échantillon N°3, les propriétés mécaniques de la silice semblent suffisantes pour permettre au dépôt de résister à un test de pliage sur mandrin de diamètre 20 mm. Nous avons vérifié si ce test classique convient pour ce type de film transparent.

Il faut rappeler que la mesure d'adhérence par pliage est effectuée par examen à l'oeil nu de la surface du dépôt.

Les figures 20 et 21 représentent le revêtement de silice (traitement identique à celui de l'échantillon N°2) respectivement avant et après pliage sur mandrin de diamètre 20 mm.

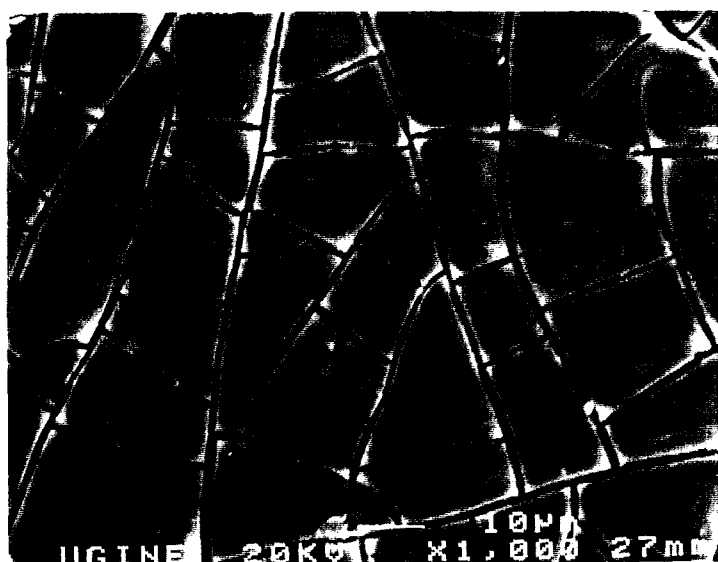


Figure 20 : Revêtement de silice avant essai de pliage ; image obtenue en microscopie électronique à balayage (électrons secondaires), grandissement 1000.

On constate sur la figure 21 que les écailles du revêtement sont décollées par endroit, ceci n'étant pas visible à l'oeil nu. Une microanalyse (diode silicium/lithium) complète les observations. Dans la zone décollée, le substrat est apparent, ce qui se traduit par une forte intensité du fer (raies K_{α} , K_{β} et L_{α} du fer, respectivement à 6,398 kV ; 7,057 kV et 0,705 kV). Sur une écaille du dépôt, on observe une forte intensité du silicium (raie K_{α} du silicium à 1,739 kV) et de l'oxygène (raie K_{α} de l'oxygène à 0,525 kV).

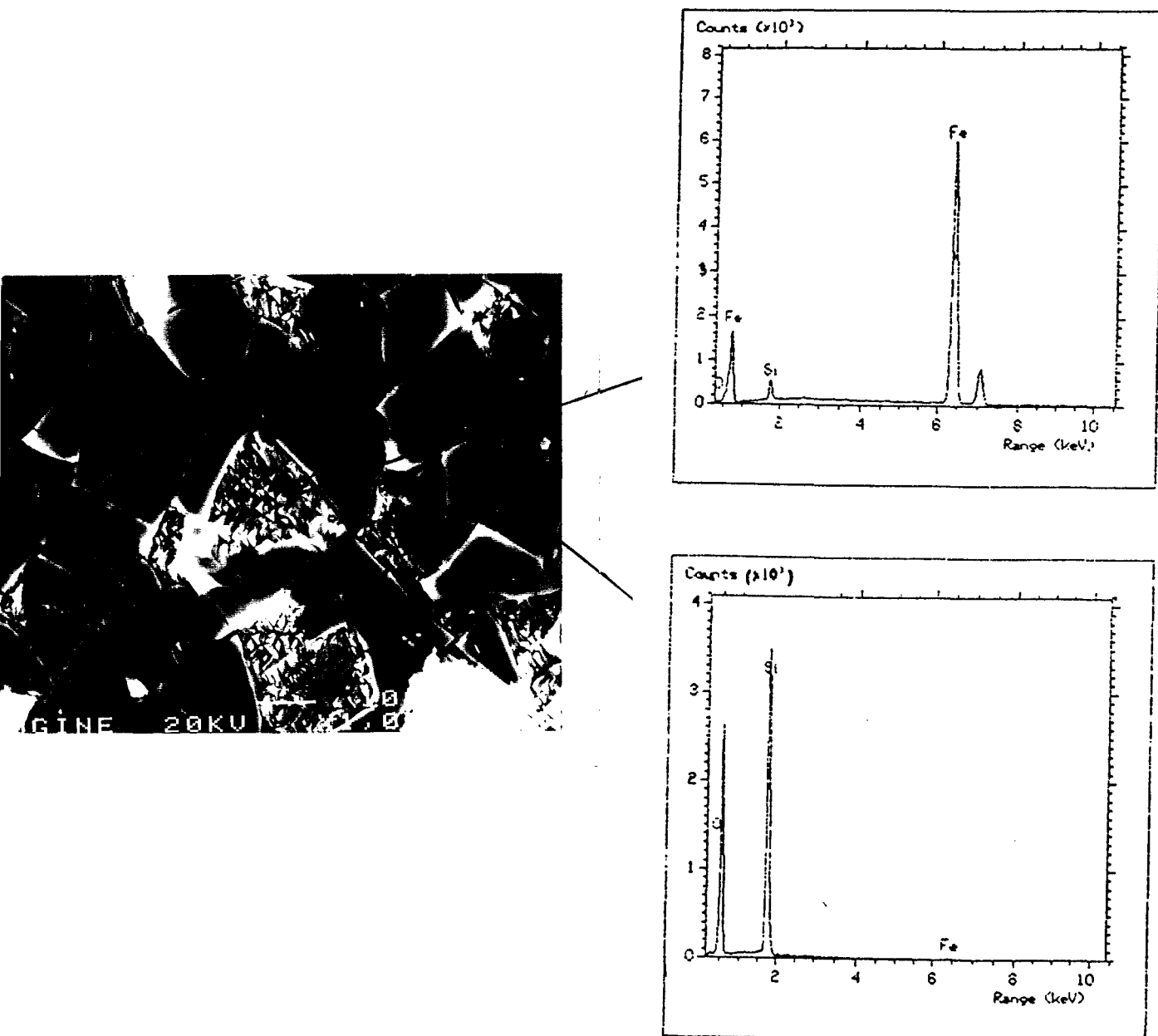


Figure 21 : Revêtement de silice après essai de pliage sur mandrin de diamètre 20 mm ; image obtenue en microscopie électronique à balayage (électrons secondaires), grandissement 1000 et analyses élémentaires par diode silicium/lithium.

Par contre, le même examen de la surface d'un échantillon ayant subi un test de pliage sur mandrin de diamètre 30 mm montre l'absence d'écaillage du film (figure 22)

Cette étude prouve que les mesures d'adhérence (test d'observation à l'oeil nu) ne donnent qu'une indication partielle. Le revêtement de silice amorphe, bien que paraissant résister à un essai de pliage sur mandrin de diamètre 20 mm, présente un écaillage de sa surface après ce test d'adhérence. Il résiste néanmoins à un essai de pliage sur mandrin de diamètre 30 mm.

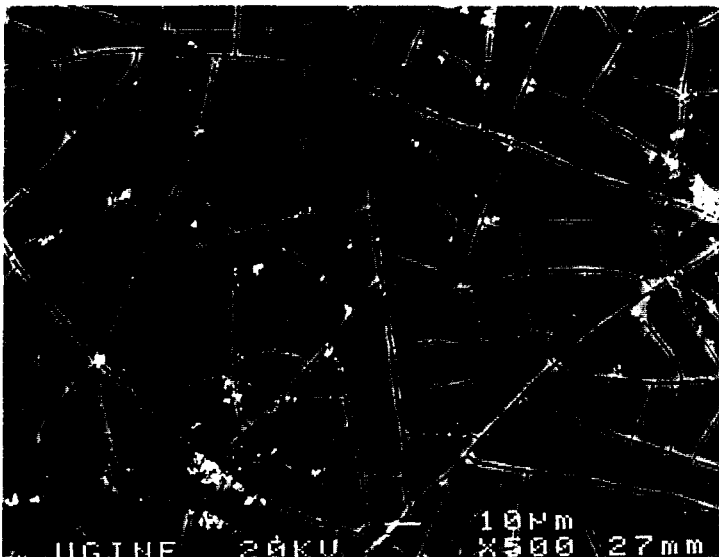


Figure 22 : Revêtement de silice après essai de pliage sur mandrin de diamètre 30 mm ; image obtenue en microscopie électronique à balayage (électrons secondaires), grandissement 500.

Les tôles magnétiques à grains orientés sont principalement employées en empilage dans les transformateurs électriques. L'un des rôles du revêtement est d'éviter la formation d'arcs électriques entre deux tôles. Le test de mesure de la tension de claquage du revêtement (cf. Annexe 3) permet d'évaluer ce risque (tableau 8).

Traitement thermique du revêtement :	Tensions de claquage :
séchage de 30 s sous cassette infrarouge à 50 cm des lampes	130 V
séchage de 30 s sous cassette infrarouge à 15 cm des lampes	95 V
traitement thermique sous air	35 V
traitement thermique sous N ₂	35 V

Tableau 8 : Tensions de claquage mesurées.

Le revêtement de silice possède une tension de claquage nettement inférieure à celle des revêtements minéraux à base de phosphates employés actuellement sur les tôles magnétiques HiB. En effet, dans le cas de ces revêtements, la tension de claquage est de l'ordre de 200 V, voire supérieure à cette valeur.

La tension de claquage est fonction de la fissuration du revêtement, puisqu'elle varie en fonction du traitement thermique subi. Plus la température de traitement thermique est élevée, plus la fissuration du dépôt est forte, donc plus sa tension de claquage est basse.

Les résultats du test indiquent qu'il est impossible d'utiliser un tel revêtement pour des tôles magnétiques empilées dans des transformateurs électriques.

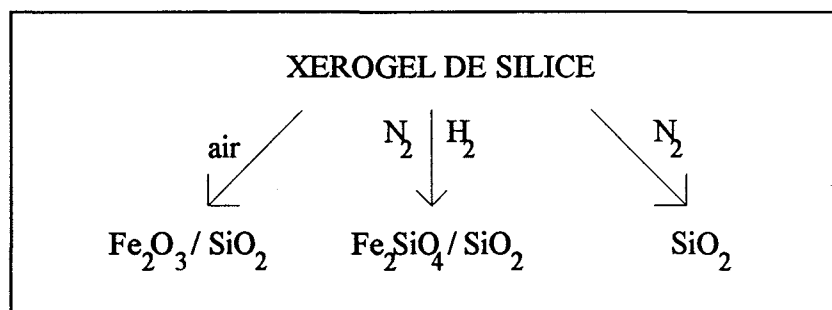
4-CONCLUSION

Cette étude montre que l'élaboration d'un revêtement de silice amorphe est possible par le procédé sol-gel. La température nécessaire pour la formation de silice à partir d'un alcoxysilane est relativement modérée (800°C) par rapport aux procédés classiques d'élaboration de la silice. Le film obtenu après traitement thermique présente de bonnes caractéristiques (isolation électrique importante pour une faible épaisseur de couche, possibilité d'élaboration avec une faible durée de traitement thermique).

Cependant, la fissuration du revêtement est inévitable, quelle que soit la cinétique de montée en température ou l'atmosphère de traitement thermique, car elle est initiée par le séchage sous cassette infrarouge. Cette fissuration est liée à la nature du préhydrolysat. En effet, l'emploi d'un précurseur tel que le TEOS entraîne un retrait extrêmement important lors de la polymérisation. L'importante différence d'épaisseur entre le film humide et le film sec (passage de 24 μm à moins de 1 μm) est due à la teneur élevée en solvant dans le préhydrolysat (plus de 60 %). Cette différence rend impossible la formation d'un revêtement de silice non fissuré pour de telles épaisseurs.

L'atmosphère de traitement thermique a toutefois une forte influence sur la structure et les propriétés du dépôt de silice amorphe. Un traitement thermique sous atmosphère contrôlée N_2/H_2 entraîne la formation de fayalite, qui diminue notablement les propriétés d'isolation électrique du revêtement, mais améliore ses propriétés mécaniques. Un traitement thermique sous air provoque une forte oxydation du substrat, contribuant à dégrader l'adhérence du film isolant.

Un traitement thermique sous atmosphère contrôlée N_2 présente l'avantage d'aboutir à un revêtement uniquement constitué de silice amorphe, donc ayant une résistance d'isolation très importante.



Conséquences des divers traitements thermiques sur les revêtements.

Les mesures de tension de claquage montrent l'impossibilité d'utiliser un tel dépôt pour l'isolation électrique de tôles magnétiques, car la fissuration du revêtement entraîne la formation d'arcs électriques dans un empilage de tôles. La formation d'un film purement minéral de silice conforme à notre cahier des charges, à partir d'un préhydrolysat de TEOS, n'est donc pas possible dans des conditions industrielles d'enduction au défilé.

Chapitre 4 :

ELABORATION D'UN REVÊTEMENT

ORGANO-MINERAL POLYSILOXANE

L'objectif de l'étude est la mise au point d'un revêtement organo-minéral de type silicone sur tôles magnétiques à grains non orientés (tôles NonO).

Les contraintes industrielles pour le revêtement sont : faible épaisseur (inférieure à 3 μm), isolation électrique élevée, excellente adhérence, inertie vis à vis des solvants organiques et stabilité thermique élevée (résistance en service à 150-200°C). De plus, la durée d'élaboration du revêtement doit être compatible avec les exigences d'une ligne d'enduction au défilé (moins de 2 mn pour déposer et cuire un vernis). Enfin, les matières premières doivent être de coût réduit afin d'autoriser un développement industriel du procédé.

1-DESCRIPTION DU SUPPORT

Nature du support

Pour l'étude du dépôt d'un vernis organo-minéral, les échantillons employés sont des tôles magnétiques à grains non orientés prélevées après recuit de décarburation et de recristallisation. A l'issue de ce recuit, la surface des tôles est constituée d'oxydes de fer et de silicium, FeO et SiO₂. Les analyses de surface et compositions chimiques des diverses nuances de tôles NonO sont détaillées dans l'Annexe 2.

Les échantillons sont prélevés puis découpés aux dimensions 100 x 220 mm² et ébavurés.

Rugosité surfacique

L'importance de la rugosité de surface du substrat sur les caractéristiques finales d'un revêtement a été exposée au Chapitre 2. La rugosité finale des tôles est principalement due aux conditions de laminage (rugosité des cylindres de laminage). On peut toutefois distinguer une tendance générale à la réduction lorsque la teneur en silicium augmente (tableau 1).

Teneur en silicium :	Rugosité moyenne R _a (μm) :	Rugosité maximale R _t = R _{max} (μm) :	Rugosité moyenne R _z (μm) :	Capacité d'aplanissement R _p (μm) :
0 % - 0,5 %	0,48	6,71	4,54	2,07
1,4 %	0,33	5,00	3,38	1,57
2,1 %	0,46	6,06	4,11	1,93
2,9 %	0,45	5,35	3,78	1,90
3,2 %	0,39	4,20	2,80	1,58

Tableau 1 : Rugosité des diverses nuances de tôles NonO à l'issue du recuit de décarburation et de recristallisation.

Dans le cas des tôles magnétiques à grains non orientés, la rugosité revêt un caractère particulier, dans la mesure où elle dépend également de la teneur en silicium de l'alliage. En effet, outre une augmentation de la fragilité, la présence de silicium a pour conséquence d'accroître la dureté (tableau 2).

Teneur en silicium :	Dureté Vickers		
	minimum :	moyenne :	maximum :
0 % - 0,5 %	120	121,5	123
1,4 %	123	133	146
2,1 %	146,5	149	152,5
2,9 %	176,5	182,5	188
3,2 %	192	202	210,5

Tableau 2 : Dureté Vickers des diverses nuances de tôles NonO (50 N).

La comparaison des tableaux 1 et 2 montre la décroissance de la rugosité des tôles avec l'augmentation de la teneur en silicium, par l'influence de la dureté sur le comportement au laminage. La rugosité anormalement plus faible des tôles à 1,4 % de silicium est due au fait qu'elles ne sont pas laminées sur le même laminoir que les autres nuances.

La teneur en silicium choisie pour effectuer des enductions sur tôles magnétiques à grains non orientés est de 2,9 % car ces tôles NonO à forte teneur en silicium ont des performances magnétiques élevées, qui en font une nuance "haut de gamme". La figure 1 présente l'image de la surface de ce type de tôles.

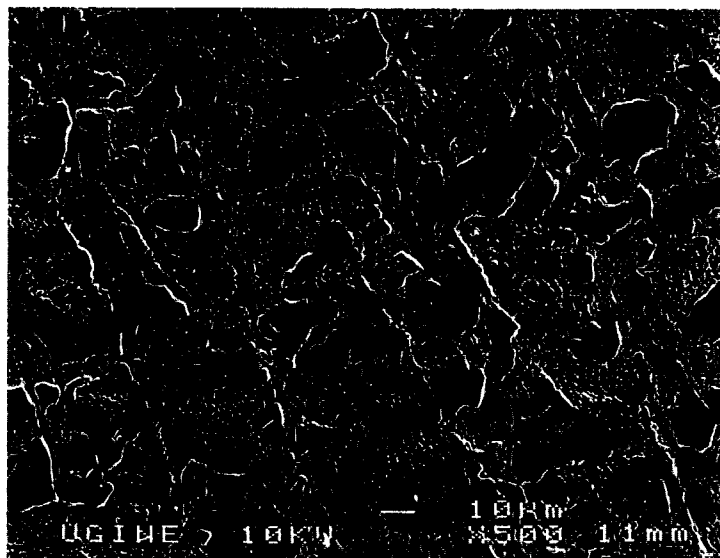


Figure 1 : Surface d'une tôle magnétique à grains non orientés 2,9 % Si, sortie recuit de décarburation et de recristallisation ; image obtenue en microscopie électronique à balayage (électrons secondaires), grandissement 500.

2-FORMULATION DU PREHYDROLYSAT

Les tôles NonO revêtues sont poinçonnées avec des vitesses de découpe très élevées, aussi le revêtement doit parfaitement adhérer à leur surface. Pour cette raison, ces tôles sont obligatoirement recouvertes avec des vernis organiques très adhérents. L'addition de charges minérales augmente les résistances thermique et d'isolation électrique de ces vernis, mais augmente l'usure des outils de découpe.

Le revêtement étudié est de type silicone et les précurseurs envisagés sont des éthoxysilanes, pour des raisons de non toxicité et de réactivité importante. A la différence du TEOS, les éthoxysilanes sélectionnés doivent posséder des radicaux organiques fixés sur le silicium par des liaisons Si-C non hydrolysables, donc être des ORMOSILS. Ces groupements organiques garantissent une flexibilité améliorée de la structure par rapport à la silice obtenue par polymérisation du TEOS.

2-a-Type de silanes employés

Les radicaux organiques méthyl et phényl offrent le plus d'intérêt en raison de leur excellente stabilité thermique, nettement plus élevée que celle des autres radicaux (cf. Chapitre 1). En effet, la dissipation d'énergie dans un moteur électrique entraîne une augmentation de température en cours de fonctionnement et les températures en service peuvent atteindre 150-200°C. La présence des radicaux méthyl ou phényl garantit à la fois la flexibilité et la durabilité d'une structure polysiloxane non constituée de silice pure.

Les groupements méthyl et phényl présentent cependant l'inconvénient de ne pas pouvoir réagir entre eux et former un polymère organique linéaire qui améliore la flexibilité de la structure.

L'hydrophobie consécutive à la présence de radicaux organiques non hydrolysables s'accroît avec le nombre de groupements fixés sur l'atome de silicium. Le préhydrolysat doit néanmoins présenter un caractère hydrophile, en raison des difficultés d'enduction posées par le non étalement d'un film humide hydrophobe sur les tôles magnétiques. Afin de pallier cet inconvénient, notre étude se limite au cas d'éthoxysilanes à un ou deux radicaux organiques non hydrolysables :

- méthyltriéthoxysilane (MTES), $(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ (masse molaire 178 g, $T_{\text{éb}}$: 143°C, densité 0,89),
- diméthyl-diéthoxysilane (M_2DES), $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ (masse molaire 148 g, $T_{\text{éb}}$: 114°C, densité 0,84),
- phényltriéthoxysilane (PhTES), $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ (masse molaire 240 g, $T_{\text{éb}}$: 235°C, densité 0,996).

La formulation du préhydrolysate servant à l'élaboration d'un revêtement silicone par le procédé sol-gel est pratiquement identique à celle d'un préhydrolysate à base de TEOS : la présence d'alcool, d'eau, du précurseur éthoxysilane et d'un catalyseur est nécessaire et seule la nature du précurseur silane est modifiée. La réactivité des alcoxysilanes alkyl ou phényl substitués étant plus élevée que celle du TEOS [12], la teneur en EtOH dans la solution est toujours de l'ordre de 50 %. De plus, ces silanes étant immiscibles avec l'eau, la présence d'éthanol permet de mélanger les différents constituants du préhydrolysate.

Pour les raisons décrites dans le Chapitre 2 (Effet Solvant), le solvant choisi est l'éthanol. Le préhydrolysate est donc un mélange Ormosil/EtOH/H₂O/HNO₃. L'eau est additionnée à raison de 1,5 mole d'eau par mole de groupements Si-OEt, comme dans un préhydrolysate à base de TEOS. L'acide nitrique est ajouté au préhydrolysate de façon à obtenir un pH de film humide compris entre 2 et 3. Cette addition d'acide est nécessaire pour permettre un étalement correct du film humide. En effet, les silanes présents dans le préhydrolysate possédant des propriétés hydrophobes marquées, l'addition d'acide produit l'hydrolyse partielle des radicaux éthoxy (hydrophobes) en radicaux silanols (hydrophiles).

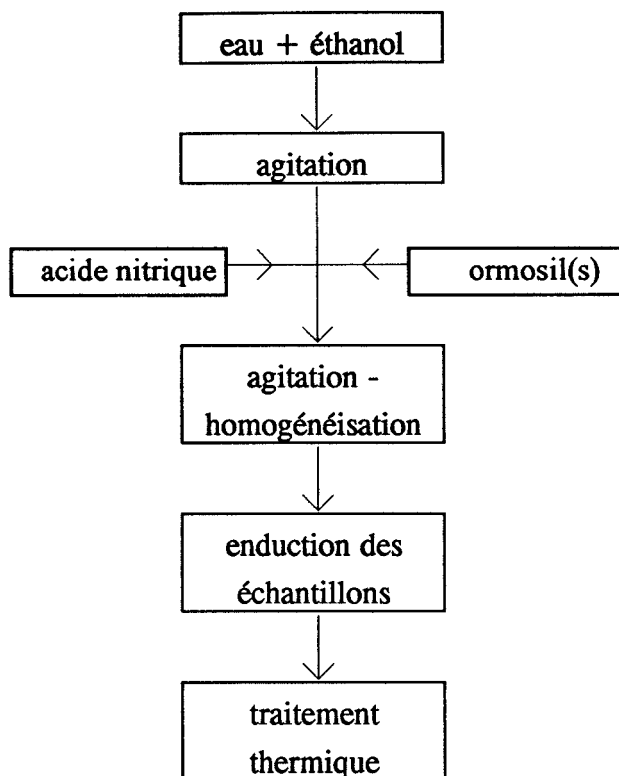
La teneur en silane dans le préhydrolysate est ajustée en fonction de l'épaisseur visée de vernis et de la quantité de solvant présente dans le mélange (risque de gélification prématurée si les teneurs en silane et eau sont excessives).

Par ailleurs, les réseaux polyphénylsiloxane et polyméthylsiloxane possèdent des propriétés différentes qui peuvent, dans certains cas, être complémentaires. La possibilité d'effectuer des mélanges de silanes est un atout important, car elle offre l'opportunité d'améliorer certaines caractéristiques du dépôt.

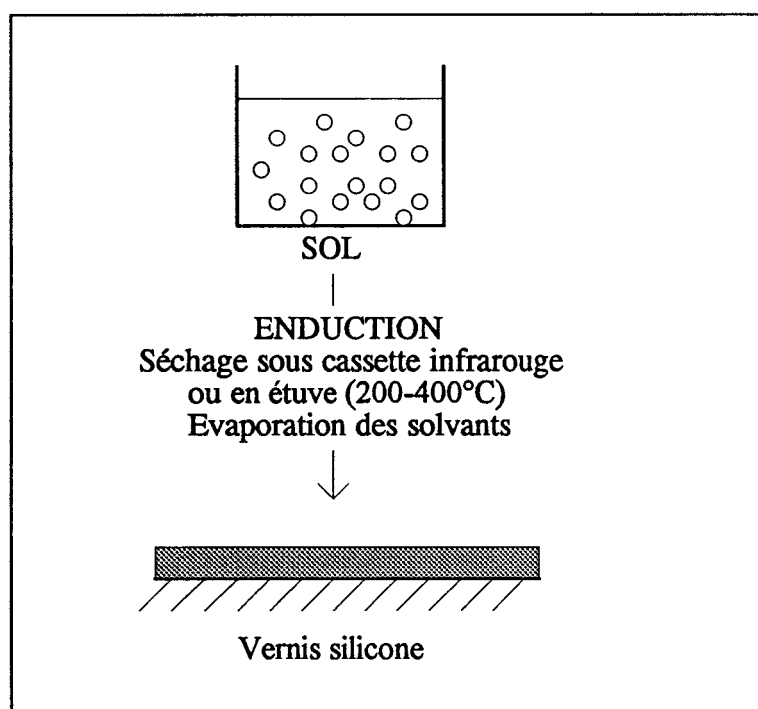
2-b-Préparation du préhydrolysate - Cuisson des vernis

La préparation du préhydrolysate est effectuée selon la procédure suivante :

- mélange sous agitation de l'eau et de l'éthanol,
- ajout sous agitation du silane (ou des silanes), puis de l'acide nitrique, ce dernier étant additionné goutte à goutte jusqu'à ce que le pH de la solution soit compris entre 2 et 3.



Procédure opératoire de dépôts de revêtements silicones sur tôles NonO.



SCHEMA RECAPITULATIF DU TRAITEMENT DES ECHANTILLONS.

Les échantillons sont enduits avec un appareil K Hand Coater et des tiges filetées K Bar (cf. Chapitre 2). Selon GRANDOU et PASTOUR [14], la cuisson par rayonnement infrarouge est le plus efficace mode de traitement thermique des résines silicones. Nous optons donc pour ce mode de cuisson mais le comparons également avec la cuisson en étuve à température modérée (200-400°C).

3-RESULTATS

3-a-Vernis polyphénylsiloxane

Le vernis polyphénylsiloxane est formé à partir du mélange PhTES/EtOH/H₂O/HNO₃ dans les proportions indiquées dans le tableau 3 :

	Teneur minimum :	Teneur maximum :
PhTES	25 %	45 %
EtOH	45 %	65 %
H ₂ O	5 %	15 %

Tableau 3 : Proportions des divers constituants du préhydrolysat.

Le film humide est déposé sur la surface des échantillons dégraissés qui sont ensuite placés environ 45 s sous cassette infrarouge. A l'issue de ce séchage, le revêtement n'est pas fissuré et présente une résistance d'isolation d'environ 50 Ω.cm² pour une épaisseur moyenne de 1,5 μm. Il a un aspect très esthétique : c'est un vernis transparent brillant. Le revêtement est parfaitement adhérent. En effet, il ne se révèle fissuré qu'à l'issue, soit d'un test d'adhérence par pliage répété sur cylindre de diamètre 5 mm, soit de résistance au choc par chute d'une masse de 1 kg d'une hauteur de 20 cm. Ces tests de mesure d'adhérence sont décrits à l'Annexe 3.

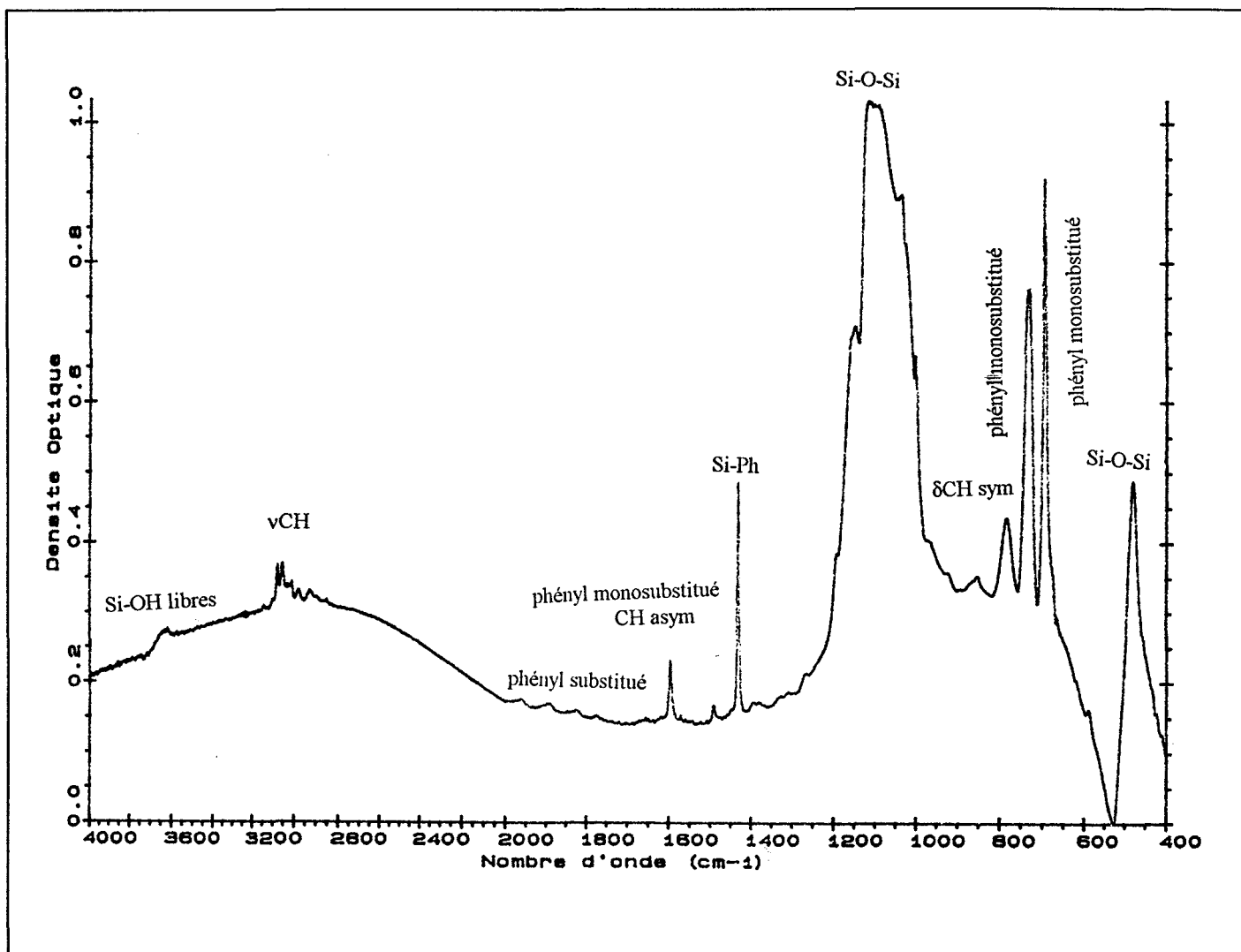


Figure 2 : Spectre IRTF du revêtement polyphénylsiloxane après séchage sous cassette infrarouge ; analyse par réflexion spéculaire sous angle d'incidence de 30°.

L'analyse par spectrométrie IRTF du dépôt (figure 2) indique la présence de nombreux pics infrarouge que les tables d'analyse qualitative permettent d'interpréter (tableau 4).

Nombre d'onde :	Attribution :
vers 3620 cm^{-1}	liaisons Si-OH libres
entre 3150 et 2800 cm^{-1}	vibration de valence des liaisons CH
entre 2000 et 1750 cm^{-1}	plusieurs pics dus au groupements aromatiques substitués
vers 1600 cm^{-1}	groupements aromatiques monosubstitués (vibration de valence asymétrique des liaisons CH)
vers 1430 cm^{-1}	vibration de déformation symétrique des liaisons CH
entre 1300 et 1000 cm^{-1}	plusieurs bandes dues aux liaisons Si-O-Si et aux groupements aromatiques substitués
vers 735 cm^{-1}	groupements aromatiques monosubstitués = liaisons Si-  (vibration de valence des liaisons Si-C)
vers 695 cm^{-1}	groupements aromatiques monosubstitués = liaisons Si-  (vibration de valence des liaisons Si-C)
vers 480 cm^{-1}	liaisons Si-O

Tableau 4 : Attribution des pics du spectre IRTF du revêtement polyphénylsiloxane [60].

Une attribution rigoureuse des divers pics situés dans la bande très large entre 1300 et 1000 cm^{-1} est pratiquement impossible, compte tenu des trop nombreuses possibilités :

- vers 1270 cm^{-1} : liaisons Si-,
- vers 1070 cm^{-1} : noyaux aromatiques monosubstitués,
- vers 1040 cm^{-1} : noyaux aromatiques monosubstitués,
- vers 1200 et 1000 cm^{-1} : liaisons Si-O-Si.

Le pic dû aux groupements silanols libres (3620 cm^{-1}) est de faible intensité, donc la réaction de polycondensation est pratiquement complète. Cependant, une réaction se produit lors d'un test de cuisson au solvant méthyléthylcétone (MEC, solvant utilisé pour les tests de cuisson, car son action sur la stabilité du dépôt est plus intense que celle des dégraissants classiques). Cela signifie donc, soit que la cuisson du vernis est incomplète, soit que le vernis est soluble dans certains solvants organiques. Un traitement thermique de plus longue durée ne permet pas d'éliminer cette réactivité du dépôt. Cette réactivité s'atténue lorsque la durée du traitement thermique s'accroît dans de fortes proportions mais on constate qu'elle ne disparaît que lorsqu'un début de combustion du revêtement a lieu.

Selon GRANDOU et PASTOUR [14], le radical méthyl résiste moins bien que le radical phényl aux solvants. D'après SWARAJ [13], c'est le contraire, et la mauvaise résistance aux solvants du radical phényl serait due au fait que la cuisson des résines riches en groupement

phényl est plus lente que celle des résines riches en groupements méthyl. Cette dernière affirmation est en accord avec VAN BOMMEL *et al.* [12] qui indiquent que le taux d'hydrolyse du PhTES est plus lent que celui du MTES pour des raisons d'encombrement stérique.

L'hydrolyse et la condensation du PhTES étant pratiquement complètes, la réactivité du vernis polyphénylsiloxane avec la MEC est due à la solubilité des groupements phényl dans le solvant et non à une sous-cuisson du dépôt. Il est donc impossible d'utiliser un tel dépôt dans des conditions industrielles.

3-b-Vernis polyméthylphénylsiloxane

Le vernis élaboré à partir d'un préhydrolysate de PhTES présente deux défauts :

- solubilité du dépôt dans la méthyléthylcétone, solvant utilisé pour dégraisser la surface des tôles,
- adhérence limitée du revêtement lors d'un test de pliages répétés sur cylindre de diamètre 5 mm (test sévère).

L'ajout au préhydrolysate d'un alcoxysilane méthylsubstitué doit permettre dans une certaine mesure de pallier ces inconvénients. Le mélange MTES/PhTES est possible, mais il est préférable d'ajouter au préhydrolysate du M₂DES qui, en raison de la présence de deux groupements méthyl liés au silicium, doit apporter au film une meilleure flexibilité [61]. L'ajout de M₂DES a pour conséquence immédiate de modifier le rapport Me/Ph, donc d'influer sur les caractéristiques du vernis (*cf.* Chapitre 1, figure 2). De plus, l'ajout d'un alcoxysilane méthylsubstitué ne peut qu'influer favorablement sur la cinétique de formation du réseau polysiloxane, puisque selon VAN BOMMEL *et al.* [12], entre le PhTES, le M₂DES et le MTES, la cinétique d'hydrolyse/condensation est plus rapide avec le M₂DES, puis avec le MTES, le PhTES ayant la cinétique d'hydrolyse la plus lente (pour des raisons d'encombrement stérique).

	Teneur minimum :	Teneur maximum :
PhTES	25 %	35 %
M ₂ DES	-	10 %
EtOH	45 %	65 %
H ₂ O	5 %	15 %

Tableau 5 : Proportions pondérales limites des divers constituants du préhydrolysate.

Le préhydrolysate de PhTES/M₂DES/EtOH/H₂O/HNO₃ (tableau 5) est préparé de la même façon que celui du vernis polyphénylsiloxane. Le film humide est déposé à la surface des échantillons dégraissés au trichloroéthane. Le dépôt, séché 45 s sous cassette infrarouge, se présente comme un vernis transparent très esthétique, dont l'isolation électrique est légèrement

inférieure à celle obtenue avec le PhTES seul (environ 30 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ pour une épaisseur moyenne de 1,5 μm).

Ce revêtement résiste parfaitement à un test d'adhérence par pliage sur cylindre de diamètre 10 mm mais se révèle fissuré à l'issue d'un test d'adhérence par pliages répétés ou par essai de résistance au choc (masse de 1 kg d'une hauteur de 20 cm). Cependant, la fissuration est très inférieure à celle observée dans le cas du vernis polyphénylsiloxane.

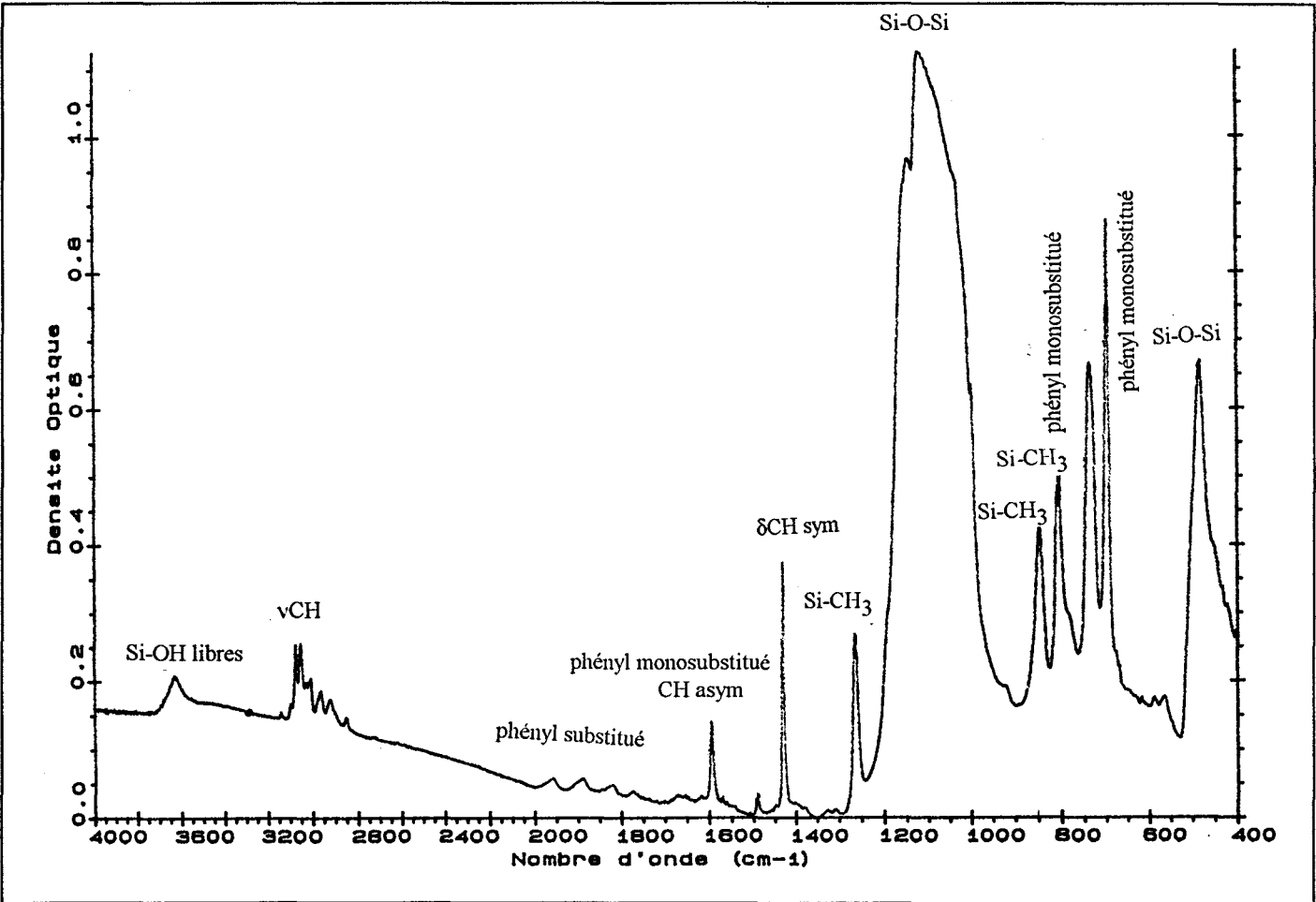


Figure 3 : Spectre IRTF du revêtement polyméthylphénylsiloxane après séchage sous cassette infrarouge ; analyse par réflexion spéculaire sous angle d'incidence de 30°.

Le revêtement à base de PhTES/M₂DES contient des groupements Si-CH₃ en plus des groupements Si-C₆H₅, ce qui entraîne la présence de pics supplémentaires sur la figure 3 (tableau 6) :

Nombre d'onde :	Attribution :
vers 1260 cm^{-1}	liaisons Si-CH ₃
vers 850 cm^{-1}	
vers 780 cm^{-1}	

Tableau 6 : Pics dus aux groupements Si-CH₃.

On observe une réaction au test de cuisson au solvant MEC, mais cette réactivité s'atténue lorsque la teneur en M₂DES est accrue dans le préhydrolysate, donc lorsque le rapport Me/Ph augmente dans le vernis. La diminution de la solubilité du vernis lorsque le rapport Me/Ph augmente confirme le fait que les groupements Si-C₆H₅ sont solubles dans les solvants organiques.

L'addition de M₂DES au préhydrolysate conduit à une légère amélioration de l'adhérence du dépôt et à une diminution de sa solubilité dans les solvants organiques, mais les propriétés d'adhérence restent toutefois peu satisfaisantes.

3-c-Vernis polyméthylsiloxane

Le PhTES ayant un rôle néfaste, le choix se limite donc au méthyltriéthoxysilane (MTES) et au diméthyl-diéthoxysilane (M₂DES). L'utilisation de M₂DES seul est impossible, en raison de l'hydrophobie excessive de ce composé. Le silane utilisé pour former un vernis polyméthylsiloxane est donc obligatoirement le MTES. La composition du préhydrolysate correspond aux teneurs indiquées dans le tableau 7.

	Teneur minimum :	Teneur maximum :
MTES	25 %	35 %
EtOH	45 %	65 %
H ₂ O	10 %	20 %

Tableau 7 : Proportions pondérales limites des divers constituants du préhydrolysate.

La préparation du préhydrolysate de MTES/EtOH/H₂O/HNO₃, le dépôt du film humide et le séchage s'effectuent comme pour les vernis précédents.

Le revêtement se présente comme un vernis transparent brillant (figure 4), dont l'isolation électrique est inférieure à $10 \Omega \cdot \text{cm}^2$ pour une épaisseur moyenne de l'ordre de $1 \mu\text{m}$. Il résiste à un test d'adhérence par pliage sur mandrin de diamètre 10 mm, mais est légèrement fissuré à l'issue d'un test d'adhérence par pliages répétés sur cylindre de diamètre 5 mm. Il supporte un essai de résistance au choc (chute d'une masse de 1 kg d'une hauteur de 20 cm), mais pas d'une hauteur de 50 cm. Il est insensible au solvant MEC, ce qui indique une non-réactivité aux solvants organiques ainsi qu'une polymérisation pratiquement complète.

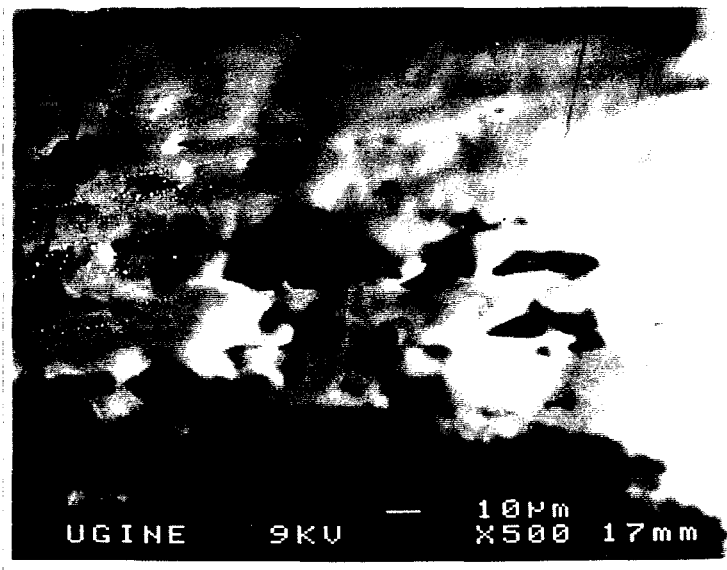


Figure 4 : Revêtement à base de MTES ; image obtenue en microscopie électronique à balayage (électrons secondaires), grandissement 500.

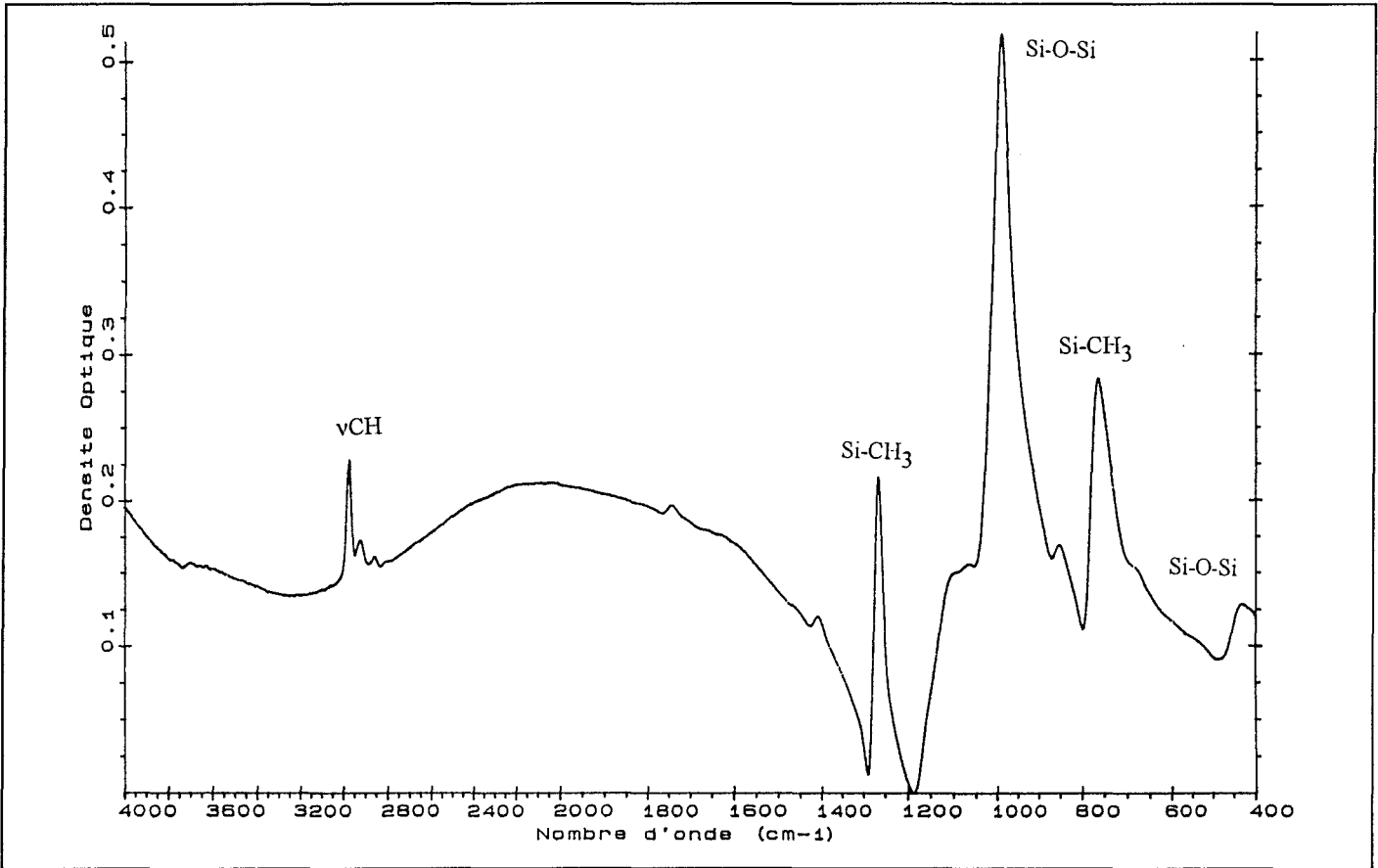


Figure 5 : Spectre IRTF du revêtement polyméthylsiloxane après séchage sous cassette infrarouge ; analyse par réflexion spéculaire sous angle d'incidence de 30° .

Les tables d'analyse qualitative [60] donnent les résultats suivants pour l'observation par spectrométrie infrarouge des groupements Si-CH₃ (tableau 8) sur le spectre de la figure 5 :

Nombre d'onde :	Attribution :	Intensité :
entre 2900 et 2850 cm ⁻¹	vibration de valence antisymétrique de CH ₃	moyenne
entre 2900 et 2800 cm ⁻¹	2 pics dus au CH ₃ aliphatique	forte et moyenne
entre 2860 et 2800 cm ⁻¹	vibration de valence symétrique de CH ₃	moyenne
entre 1500 et 1450 cm ⁻¹	CH ₃ aliphatique	moyenne
entre 1500 et 1400 cm ⁻¹	vibration de déformation asymétrique de CH ₃	moyenne
entre 1450 et 1400 cm ⁻¹	liaison Si-CH ₃	faible
entre 1450 et 1270 cm ⁻¹	vibration de déformation symétrique de CH ₃	forte
vers 1270 cm ⁻¹	CH ₃ aliphatique	moyenne
vers 1250 cm ⁻¹	liaison Si-CH ₃	forte
vers 800 cm ⁻¹	liaison Si-CH ₃	forte

Tableau 8 : Attribution d'après les tables d'analyse qualitative [60].

SOKOLL *et al.* [54] ont étudié par spectrométrie infrarouge des revêtements à base d'alcoxysilanes méthylsubstitués. En plus des pics attribuables aux liaisons Si-O-Si et Si-OH caractéristiques de la silice, ils observent les pics suivants sur un revêtement à base de M₂DES :

- 2964 cm⁻¹ : vibration de valence asymétrique de CH₃,
- 1257 cm⁻¹ : vibration de déformation symétrique de la liaison Si-CH₃.

Nos résultats, présentés dans le tableau 9, sont en concordance avec ces observations et les tables d'analyse qualitative :

Nombre d'onde :	Attribution :
vers 3620 cm ⁻¹	liaisons Si-OH libres
entre 3150 et 2800 cm ⁻¹	vibration de valence des liaisons CH
vers 1430 cm ⁻¹	vibration de déformation symétrique des liaisons CH
vers 1260 cm ⁻¹	liaisons Si-CH ₃
vers 1000 cm ⁻¹	liaisons Si-O-Si
vers 850 cm ⁻¹	liaisons Si-CH ₃
vers 780 cm ⁻¹	liaisons Si-CH ₃
vers 480 cm ⁻¹	liaisons Si-O

Tableau 9 : Attribution des pics infrarouge observés sur la figure 5.

Comme dans le cas du vernis polyphénylsiloxane, l'absence de pic à 1640 cm⁻¹ correspondant à la vibration de l'eau adsorbée sur les groupements silanols libres résiduels (dont la présence en faible quantité est attestée vers 3650 cm⁻¹), est due à l'hydrophobie importante d'un revêtement contenant des radicaux organiques [62 & 63].

Afin d'améliorer la flexibilité du dépôt, l'addition dans de faibles proportions de M₂DES au préhydrolysate est possible. La présence de deux groupements méthyl fixés sur le silicium garantit la flexibilité plus élevée d'une structure polydiméthylsiloxane par rapport à un réseau polymonométhylsiloxane. En effet, le M₂DES n'ayant que deux groupements alcoxy -OEt, le polydiméthylsiloxane formé lors de sa polymérisation est un polymère linéaire. Au contraire, le MTES ayant trois groupements alcoxy, le polymère résultant est un réseau tridimensionnel. HU et MACKENZIE [64] ont étudié la polymérisation du TEOS en présence de polydiméthylsiloxane (PDMS, polymère de masse molaire 1700 correspondant à des chaînes contenant une vingtaine d'atomes de silicium). Ils observent une nette amélioration de flexibilité de la structure formée par des particules de silice reliées entre elles par des chaînes de PDMS :

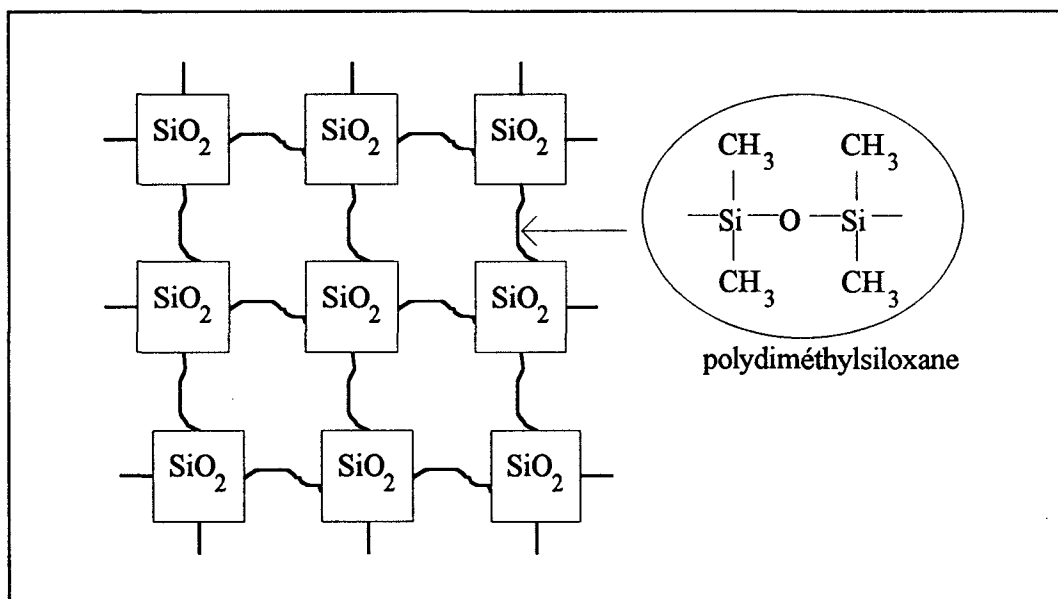


Illustration schématique de la structure du système TEOS/PDMS [64].

Les échantillons sont enduits avec un préhydrolysate à base de M₂DES et MTES. Au cours de nos essais, le rapport (nombre de moles d'eau)/(nombre de moles de liaisons Si-OC₂H₅) est maintenu égal à 1,5. La quantité d'eau additionnée au préhydrolysate est donc calculée en fonction de la teneur en (CH₃)₂SiO dans le revêtement, dont la formule générale est (CH₃)_xSiO_y avec (x + 2 y) = 4.

Par exemple, pour une masse de 4,5 g de MTES, il faut dans le préhydrolysate :

Teneur en (CH ₃) ₂ SiO dans le revêtement :	Masse de M ₂ DES additionnée au préhydrolysate :	Masse d'eau additionnée au préhydrolysate :
10 %	0,38 g	2,15 g
20 %	0,85 g	2,3 g
30 %	1,46 g	2,5 g
40 %	2,27 g	2,8 g

Tableau 10 : Masses d'eau et de M₂DES additionnées au préhydrolysate.

Teneur en $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ dans le revêtement :	Epaisseur moyenne :	Résistance d'isolation moyenne :
10 %	1,5 μm	< 10 $\Omega.\text{cm}^2$
20 %	1,7 μm	< 10 $\Omega.\text{cm}^2$
30 %	1,5 μm	12 $\Omega.\text{cm}^2$
40 %	1,6 μm	< 10 $\Omega.\text{cm}^2$

Tableau 11 : Propriétés des revêtements formés.

Pour une faible teneur en M_2DES dans le préhydrolysat, le film humide se répand bien sur la surface des échantillons. En revanche, lorsque cette teneur est augmentée, il se produit un défaut de mouillage dont la conséquence est une formation de cratères dans le revêtement. Pour un film sec à 40 % de $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$, la présence de cratères est extrêmement marquée, ce qui rend impossible toute formation d'un revêtement homogène à partir d'un préhydrolysat à plus forte teneur en M_2DES . Il est indiqué dans le tableau 11 que l'épaisseur moyenne du revêtement à 40 % de $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ est de 1,6 μm ; en fait, dans les cratères, l'épaisseur du revêtement n'est que de 0,5 μm ce qui donne une différence de plus d'1 μm entre les cratères et l'épaisseur moyenne du revêtement. Ceci explique les faibles valeurs d'isolation électrique mesurées sur ces revêtements.

Ces hétérogénéités sont la conséquence de l'hydrophobie du préhydrolysat et plus particulièrement du M_2DES .

L'adhérence du copolymère obtenu par le mélange MTES/ M_2DES est insuffisante pour permettre au revêtement de conserver son intégrité après test par pliages répétés sur cylindre de diamètre 5 mm. L'addition de diméthyl-diéthoxysilane au préhydrolysat montre qu'un réseau polyméthylsiloxane formé à partir d'éthoxysilanes méthylsubstitués ne possède pas une flexibilité suffisante pour garantir une adhérence parfaite du vernis. Les principales caractéristiques du revêtement formé sont une cuisson rapide, une bonne résistance aux solvants organiques, une faible résistance d'isolation et surtout une hydrophobie élevée.

4-ADDITION DE POLYMERES ORGANIQUES AU PREHYDROLYSAT

L'adhérence d'un vernis polyméthylsiloxane pur étant insuffisante, on tente d'augmenter la flexibilité du revêtement par addition au préhydrolysat d'un polymère organique. De nombreux auteurs ont étudié la copolymérisation d'alcoxysilanes (généralement le TEOS) avec des monomères organiques. Ainsi, NAKANISHI *et al.* [25-29] ont étudié la polymérisation de particules de silice à partir de TEOS dans des polymères organiques (polysodium styrènesulfonate ou acide polyacrylique) afin de former des hybrides organique/minéral. LANDRY *et al.* [30 & 31] ont eux aussi étudié la polymérisation du TEOS en présence de divers polymères organiques

(polyméthacrylate de méthyle, polyacétate de vinyle, polyvinylpyrrolidone et poly N,N-diméthylacrylamide). MORIKAWA *et al.* [65], WEI *et al.* [66] et YANO [67] ont, quant à eux, synthétisé des hybrides silice/polymère organique, respectivement à partir de TEOS/polyvinylpyrrolidone, de TEOS/polyacrylonitrile et de TEOS/hydroxypropyl cellulose. KIOUL et MASCIA [68] ont mis au point des Ceramers à base de TEOS/MTES/acide polyamique.

L'addition au préhydrolysate à base de MTES de divers polymères organiques hydrosolubles est testée :

- polyéthylène glycol,
- alcool polyvinylique,
- acide polyacrylique,
- polyvinylpyrrolidone.

Les quantités de polymère ajoutées sont calculées pour obtenir différentes teneurs en polymère dans le film sec.

Par exemple, un préhydrolysate contenant 4,5 g de MTES contient 4,5/178 mole de MTES (masse molaire du MTES : 178 g), soit après polymérisation 4,5/178 mole de $(\text{CH}_3)\text{SiO}_{3/2}$ (en supposant que la polymérisation du MTES est totale). La masse molaire du polymère $(\text{CH}_3)\text{SiO}_{3/2}$ étant de 67 g, les 4,5 g de MTES initiaux deviennent donc :

$$\frac{4,5 \text{ g} \cdot 67 \text{ g/mol}}{178 \text{ g/mol}} = 1,7 \text{ g de } (\text{CH}_3)\text{SiO}_{3/2}.$$

Nous supposons que le polymère organique additionné au préhydrolysate se dépose en totalité sur le substrat sans perte de groupements réactifs, c'est à dire sans perte de poids. Les masses de polymère à additionner à un préhydrolysate contenant 4,5 g de méthyltriéthoxysilane sont de :

Teneur en polymère dans le film sec :	Masse de polymère additionnée au préhydrolysate :
10 %	0,19 g
20 %	0,42 g
30 %	0,73 g
40 %	1,13 g
50 %	1,7 g

Tableau 12 : Masses de polymère additionnées.

L'addition d'une quantité variable de polymère organique à une quantité fixe de préhydrolysate se traduit par une augmentation de la teneur en polymère dans le film sec, par une augmentation d'épaisseur de revêtement ainsi que par un accroissement de la teneur en groupements organiques dans le film.

Les polymères considérés étant sous forme de solides solubles dans l'eau, les préhydrolysats employés sont préparés par dissolution préalable des polymères dans l'eau puis ajout en milieu aqueux sous agitation d'éthanol, MTES et acide.

Addition de polyéthylène glycol

Le polyéthylène glycol employé ($\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{H}$, commercialisé par la Société FLUKA sous la dénomination PEG 6000 (masse molaire moyenne : 6000) se présente sous la forme d'écailles blanches friables.

L'adjonction de ce polymère ayant pour but d'améliorer l'adhérence du revêtement, des quantités variables de PEG 6000 sont dissoutes dans le préhydrolysats à une température de 50°C , de manière à former un vernis final contenant 10, 20 ou 30 % en poids de PEG. La viscosité du préhydrolysats est fortement augmentée par l'addition du PEG.

Après traitement thermique de 45 s sous cassette infrarouge, le vernis obtenu est parfaitement polymérisé, ne réagit plus au test au solvant MEC et ne présente aucune fissuration. L'épaisseur du dépôt augmente avec la teneur en PEG dans le préhydrolysats (tableau 13).

Teneur en PEG dans le film sec :	Epaisseur moyenne :
0 %	1,1 μm
10 %	1,3 μm
20 %	1,6 μm
30 %	2 μm

Tableau 13 : Caractéristiques des revêtements hybrides MTES/PEG.

Cette augmentation d'épaisseur est à la fois due à l'accroissement de la masse de polymère dans le film humide, mais aussi à l'augmentation de la viscosité du préhydrolysats. L'isolation électrique du dépôt augmente en fonction de son épaisseur, mais les valeurs obtenues sont relativement faibles (moins de $20 \Omega.\text{cm}^2$).

L'adhérence du revêtement n'est pas modifiée par l'addition de polymère organique et le revêtement est immanquablement fissuré après un test de résistance au choc (chute d'une masse de 1 kg d'une hauteur de 20 cm). En outre, un poudrage du revêtement sur certaines parties de la surface des échantillons (généralement sur les bords), traduit un défaut d'homogénéité du préhydrolysats, car il augmente avec la teneur en PEG.

Les spectres IRTF du revêtement en fonction de la teneur en PEG dans le film sec sont présentés à la figure 6. Les pics présents sont répertoriés et attribués dans le tableau 14.

Bandes et pics observés (intensité) :	Attribution :
3000 - 2850 cm^{-1} (faible)	élongation des liaisons CH
1460 cm^{-1} (faible)	déformation des groupements CH_2
1410 cm^{-1} (faible)	liaisons Si-CH ₃
1350 cm^{-1} (faible)	balancement des groupements CH_2
1260 cm^{-1} (forte)	liaisons Si-CH ₃
980 cm^{-1} (forte)	ponts Si-O-Si
750 cm^{-1} (forte)	liaisons Si-CH ₃

Tableau 14 : Attribution des pics présents sur les spectres IRTF de la figure 6.

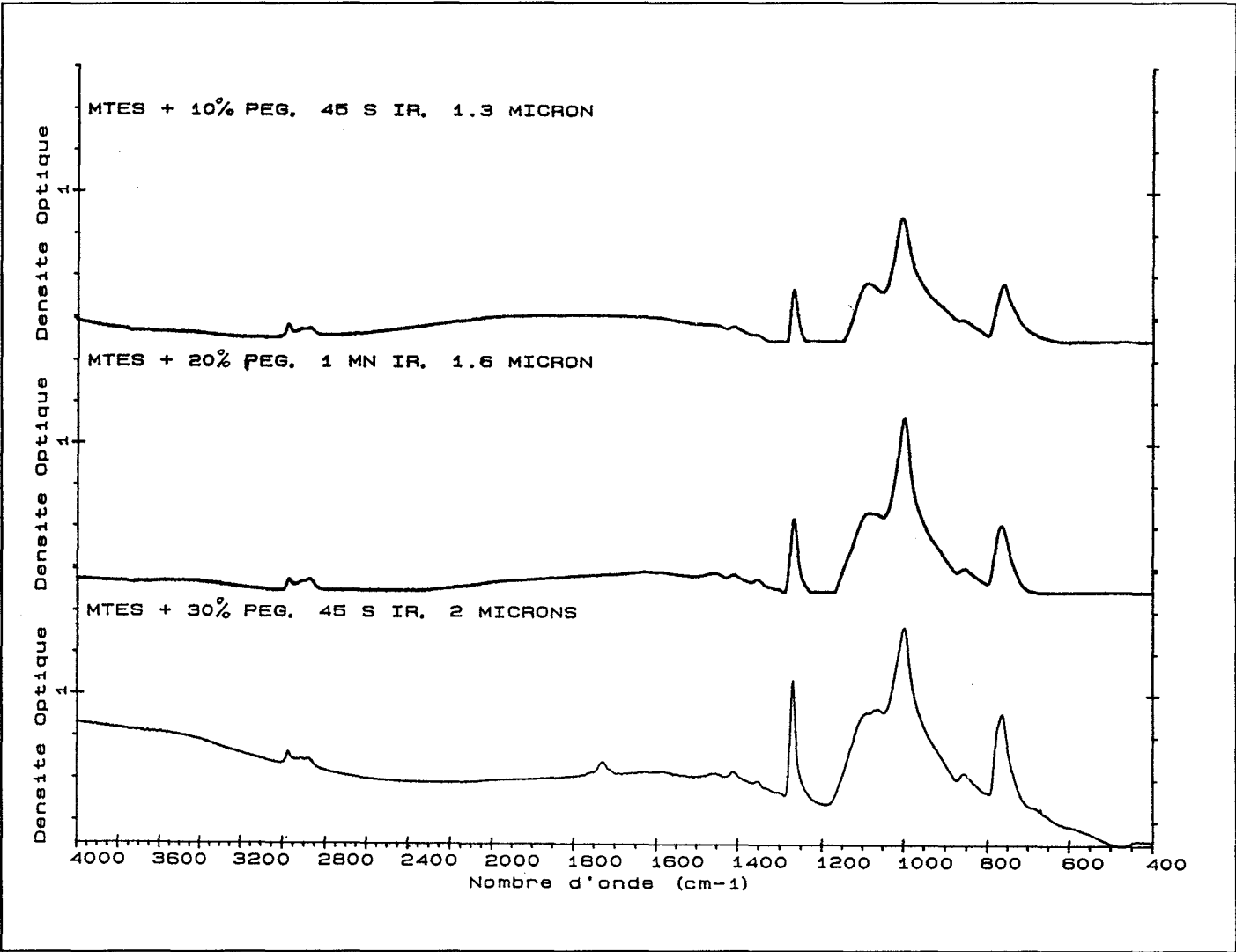


Figure 6 : Spectres IRTF du revêtement hybride MTES/PEG après séchage sous cassette infrarouge ; analyse par réflexion spéculaire sous angle d'incidence de 30°.

Les pics proches de 1460 et 1350 cm^{-1} , correspondant à la vibration des liaisons CH_2 dans le PEG, ne sont présents que sur les spectres des revêtements à 20 et 30 % de PEG. Les spectres infrarouge indiquent que la polymérisation des revêtements est totale, puisque le pic correspondant aux groupements silanols libres (à 3620 cm^{-1}) est absent. Par ailleurs, aucun pic n'est observable à 1640 cm^{-1} , ce qui montre que le revêtement, même avec une forte teneur en polymère organique hydrophile, conserve son caractère hydrophobe.

En conclusion, l'addition de PEG au préhydrolysat n'a aucune influence sur l'adhérence du vernis, en revanche, sa présence donne au revêtement une brillance exceptionnelle.

Addition d'alcool polyvinylique

L'alcool polyvinylique (PVA) de formule $-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH}))_n-$, se présente sous forme d'un solide blanc poudreux. Il forme moins de 2 % de cendres lors de sa combustion. Sa dissolution dans l'eau nécessite une forte agitation et une température de $40\text{-}50^\circ\text{C}$. La viscosité du préhydrolysat est pratiquement inchangée, quelle que soit la teneur en PVA.

L'enduction et le séchage sont effectués comme précédemment. Le revêtement a un aspect brillant, ne présente pas de fissuration et ne réagit pas avec le solvant MEC. La figure 7 présente le spectre IRTF de ce dépôt. Les différents tests ne montrent aucune amélioration de son adhérence (tableau 15).

Teneur en PVA dans le film sec :	Epaisseur moyenne :	Résistance d'isolation moyenne :
0 %	$1,1\text{ }\mu\text{m}$	$5\text{ }\Omega.\text{cm}^2$
10 %	$1\text{ }\mu\text{m}$	$5\text{ }\Omega.\text{cm}^2$
20 %	$1,7\text{ }\mu\text{m}$	$16\text{ }\Omega.\text{cm}^2$
30 %	$1,3\text{ }\mu\text{m}$	$5\text{ }\Omega.\text{cm}^2$

Tableau 15 : Caractéristiques des revêtements hybrides MTES/PVA.

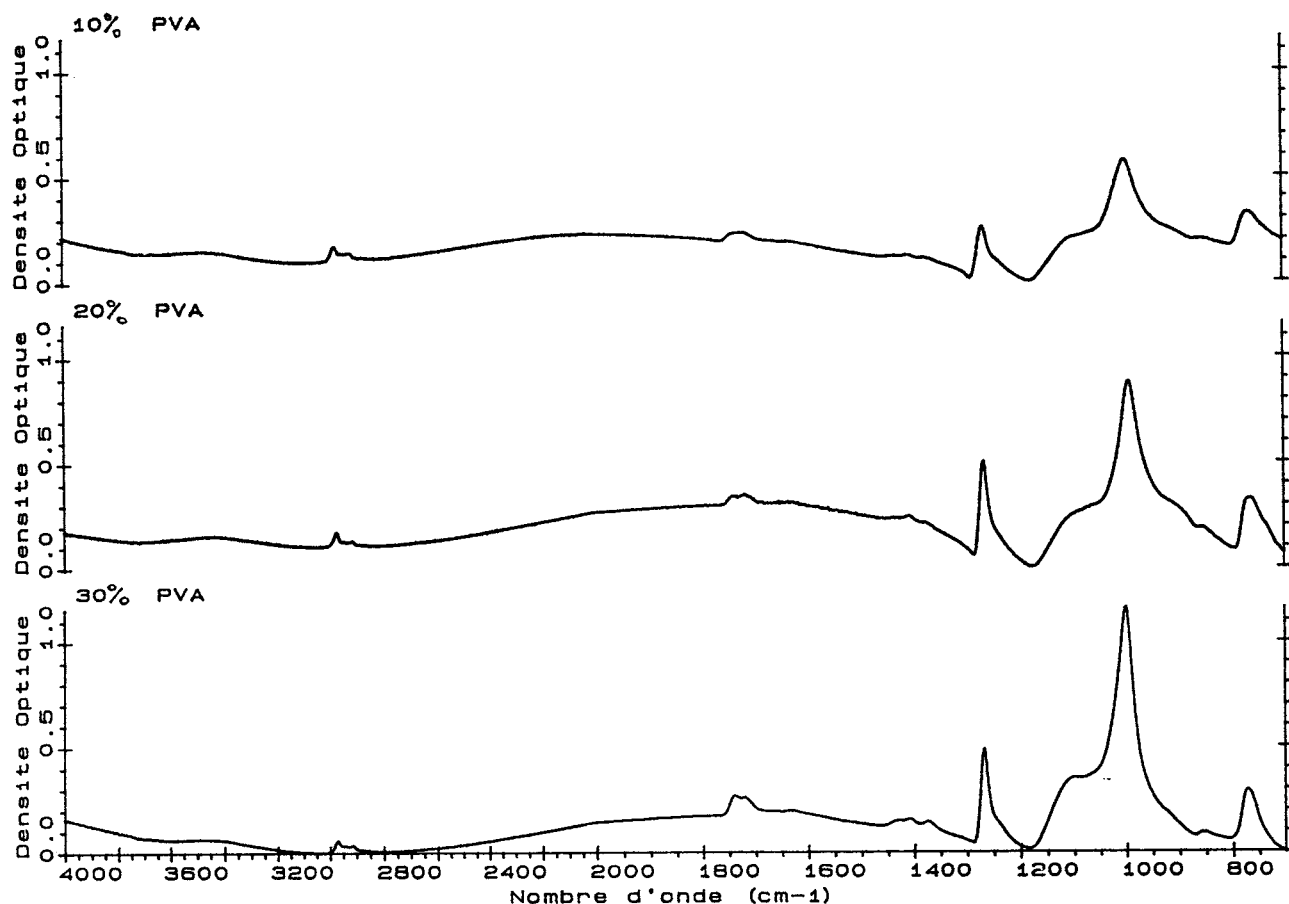


Figure 7 : Spectres IRTF du revêtement hybride MTES/PVA après séchage sous cassette infrarouge ; analyse par réflexion spéculaire sous angle d'incidence de 30°.

En conclusion, l'addition de PVA ne permet pas d'améliorer l'adhérence du dépôt et n'influe pratiquement pas sur l'épaisseur et la résistance d'isolation du vernis. L'addition de PVA n'apporte aucune modification significative.

Addition d'acide polyacrylique

L'acide polyacrylique (PAA) employé est un solide blanc poudreux de masse molaire comprise entre 500.000 et 1.000.000. C'est un copolymère de l'acide méthacrylique $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOH}$ et du méthacrylate de méthyle $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOCH}_3$. La solution aqueuse obtenue est faiblement visqueuse mais lorsque l'éthanol est ajouté, la viscosité de la solution est fortement accrue.

Plus la teneur en PAA augmente, plus la viscosité du préhydrolysats final est élevée. Une forte agitation durant au moins une 1/2 heure est nécessaire pour que le mélange soit totalement homogène, car il se produit une précipitation du PAA avec le MTES, puis une redissolution avec l'agitation.

Les échantillons sont enduits dans les mêmes conditions que précédemment. Après séchage, le revêtement a un aspect mat et ne présente pas de fissuration. Sa porosité est élevée mais régulière (figure 8).



Figure 8 : Revêtement hybride MTES/PAA (30 %) après séchage sous cassette infrarouge ; image obtenue en microscopie électronique à balayage (électrons secondaires), grandissement 500.

Il faut atteindre une teneur de 30 % de PAA dans le film sec pour que le dépôt résiste aux tests d'adhérence (tableau 16) et présente une résistance d'isolation électrique satisfaisante (tableau 17).

Teneur en polymère dans le film sec :	Test au ruban adhésif normalisé :	Test par pliages répétés :	Test par pliages répétés accentué :
0 %	T	T	M
10 %	B	T	M
20 %	B	B	T
30 %	B	B	B

Tableau 16 : Evolution de l'adhérence du revêtement hybride MTES/PAA en fonction de la teneur en polymère dans le film sec (B : pas de délaminage du revêtement ; T : délaminage partiel du revêtement ; M : délaminage très important du revêtement).

Il est impossible d'atteindre une teneur de 40 % d'acide polyacrylique dans le film sec. En effet, la solution est d'une viscosité excessive et très hétérogène, elle contient des précipités du MTES avec l'acide polyacrylique, non redissouts par agitation.

Teneur en polymère dans le film sec :	Epaisseur moyenne :	Résistance d'isolation moyenne :
0 %	1,1 µm	5 Ω.cm²
10 %	1,5 µm	15 Ω.cm²
20 %	1,7 µm	30 Ω.cm²
30 %	2,1 µm	60 Ω.cm²

Tableau 17 : Caractéristiques des revêtements hybrides MTES/PAA.

Il est à noter que dans le cas d'un revêtement particulièrement épais (environ 6 μm), la résistance d'isolation est infinie. Ce résultat est similaire à ceux obtenus avec les produits industriels actuels.

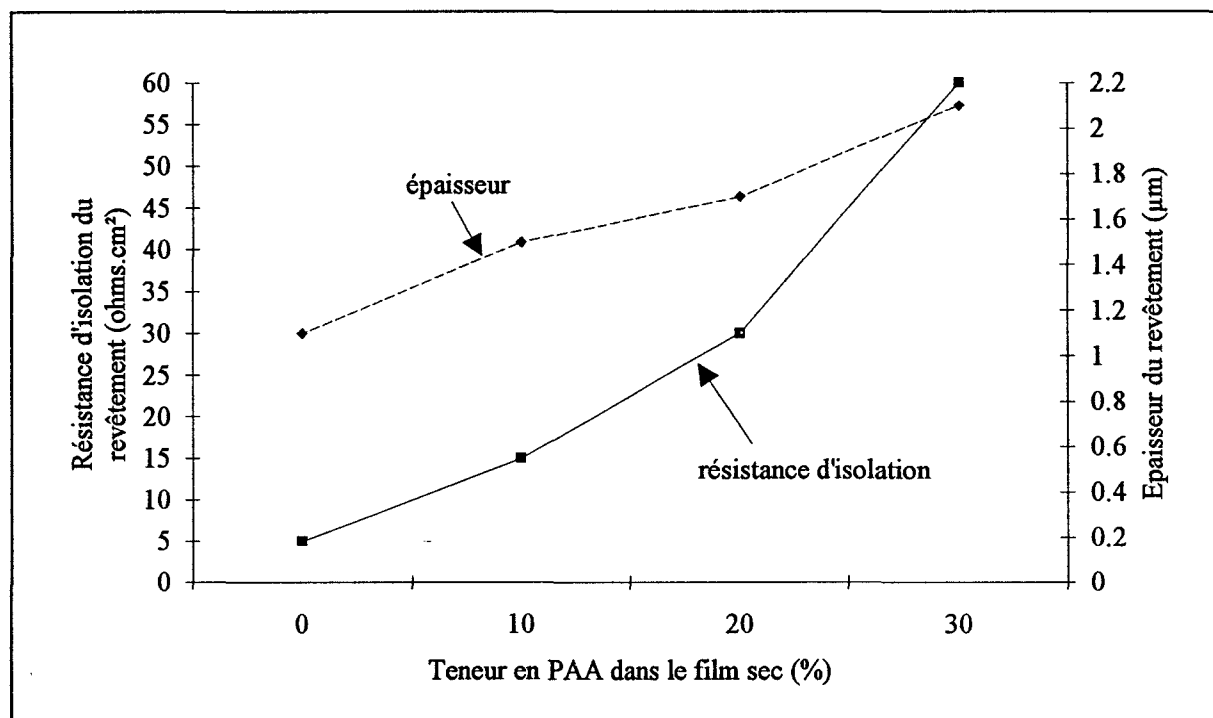


Figure 9 : Evolution du revêtement hybride MTES/PAA en fonction de la teneur en PAA dans le film sec.

La résistance d'isolation ne semble pas dépendre de la nature organique ou minérale du dépôt. En effet, elle croît régulièrement dans le film (figure 9) avec la teneur en produits organiques, alors que c'est essentiellement la fraction minérale du revêtement qui assure l'isolation électrique. L'accroissement d'isolation est plus un effet de l'épaisseur que de la nature du dépôt.

Les spectres IRTF des revêtements à 10, 20 et 30 % de PAA sont présentés à la figure 10. L'évolution de l'intensité du pic proche de 1740 cm^{-1} (vibration des liaisons $\text{C}=\text{O}$) est en corrélation avec l'augmentation de la teneur en PAA du revêtement, par contre, les variations d'intensité des autres pics (en particulier les pics correspondant aux liaisons $\text{Si}-\text{CH}_3$ à 1260 et 760 cm^{-1}) sont aléatoires.

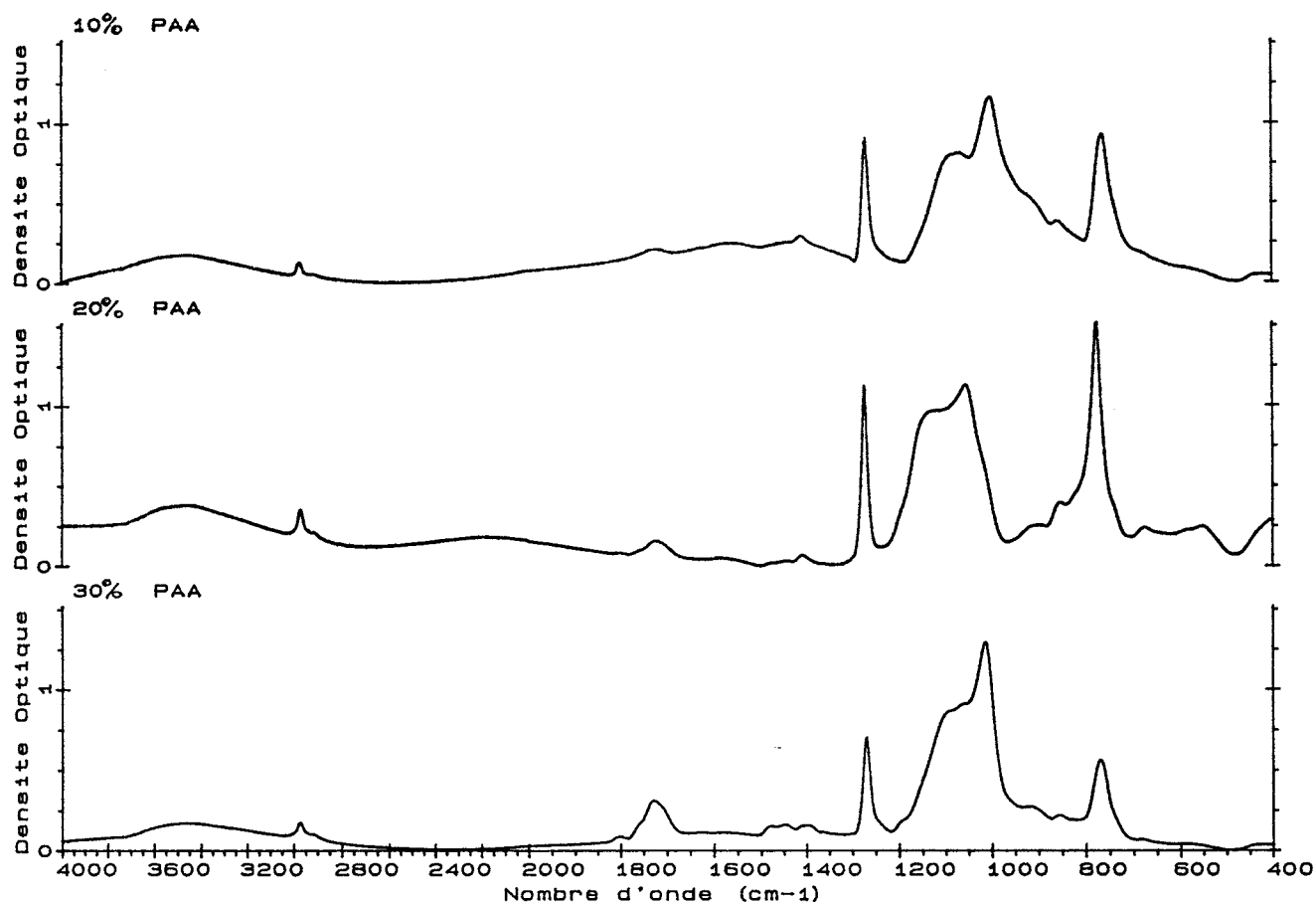


Figure 10 : Spectres IRTF du revêtement hybride MTES/PAA après séchage sous cassette infrarouge ; analyse par réflexion spéculaire sous angle d'incidence de 30°.

La présence du PAA joue sur la stabilité thermique du revêtement. En effet, un revêtement polyméthylsiloxane peut résister à un maintien à température relativement élevée (température de séchage stabilisée vers 350°C durant environ 2 mn) avant d'observer un début de fissuration du dépôt. Au contraire, après 2 mn sous cassette infrarouge (température atteinte : environ 300°C), le revêtement hybride MTES/PAA présente un aspect de début de brûlage. L'addition de PAA permet d'accroître l'adhérence du revêtement, mais diminue sa stabilité thermique.

En conclusion, l'addition de PAA au préhydrolysat améliore l'adhérence du vernis polyméthylsiloxane. Pour une teneur de 30 % d'acide polyacrylique dans le film sec, le revêtement est intact à l'issue des essais de pliages répétés et de résistance au choc. Par ailleurs, le PAA augmente fortement la viscosité du dépôt, permettant ainsi de former des revêtements d'épaisseur et d'isolation électrique élevées.

En revanche, la présence de ce polymère organique diminue la stabilité thermique du dépôt, néanmoins, le revêtement peut supporter des températures de l'ordre de 200-250°C sans subir de dégradation.

Addition de polyvinylpyrrolidone

La polyvinylpyrrolidone (PVP) est un solide blanc poudreux de masse molaire moyenne 24.000 dont la dissolution dans l'eau est relativement facile. L'augmentation de viscosité, résultant de l'addition de ce polymère au préhydrolysate, est faible mais rend les enductions plus aisées.

Le revêtement obtenu après enduction et séchage sous cassette infrarouge se présente sous forme d'un vernis brillant non fissuré (figure 11) dont l'adhérence est identique à celle du vernis obtenu avec addition de PAA (tableau 18).



Figure 11 : Revêtement hybride MTES/PVP (30 %) après séchage sous cassette infrarouge ; image obtenue en microscopie électronique à balayage (électrons secondaires), grandissement 500.

Teneur en polymère dans le film sec :	Epaisseur moyenne :	Résistance d'isolation moyenne :
0 %	1,1 μm	5 $\Omega.\text{cm}^2$
10 %	1,5 μm	20 $\Omega.\text{cm}^2$
20 %	1,7 μm	28 $\Omega.\text{cm}^2$
30 %	1,9 μm	35 $\Omega.\text{cm}^2$

Tableau 18 : Caractéristiques des revêtements hybrides MTES/PVP.

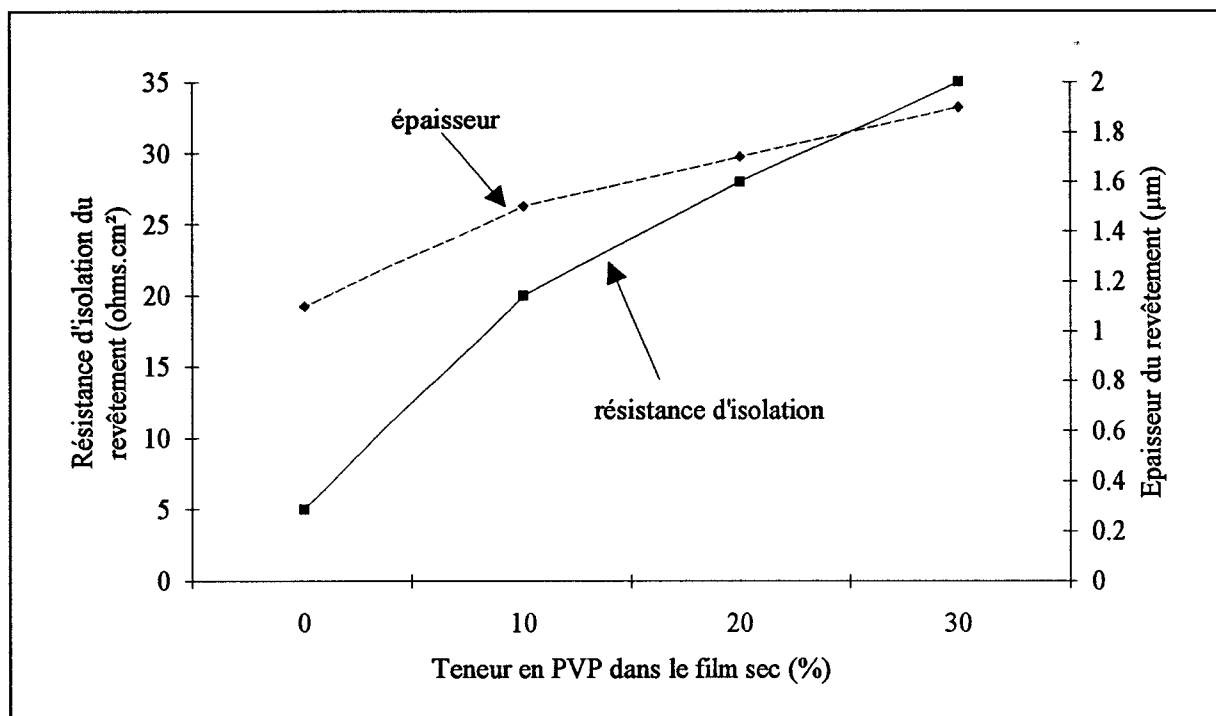


Figure 12 : Evolution du revêtement hybride MTES/PVP en fonction de la teneur en PVP dans le film sec.

L'augmentation de l'épaisseur du revêtement entraîne un accroissement de la résistance d'isolation (figure 12). On constate que l'accroissement d'épaisseur est moins important qu'avec le PAA, en raison de la viscosité moins élevée d'un préhydrolysat contenant du PVP. Par ailleurs, à épaisseur égale, la résistance d'isolation du dépôt est légèrement plus élevée avec addition de PAA qu'avec addition de PVP.

Les spectres IRTF des revêtements à 10, 20 et 30 % de PVP sont présentés à la figure 13. Comme dans le cas du PAA, on observe une augmentation de l'intensité des pics supplémentaires correspondant aux groupements organiques de la polyvinylpyrrolidone. Ces pics ont été attribués comme indiqué dans le tableau 19 [60].

Nombre d'onde :	Attribution :
vers 1660 cm ⁻¹	liaison N-H
vers 1500 cm ⁻¹	liaison (C=O)-(NH)
vers 1460 cm ⁻¹	groupements -CH ₂ -
vers 1430 cm ⁻¹	déformation des groupements CH ₂

Tableau 19 : Pics dus à la présence de PVP [60].

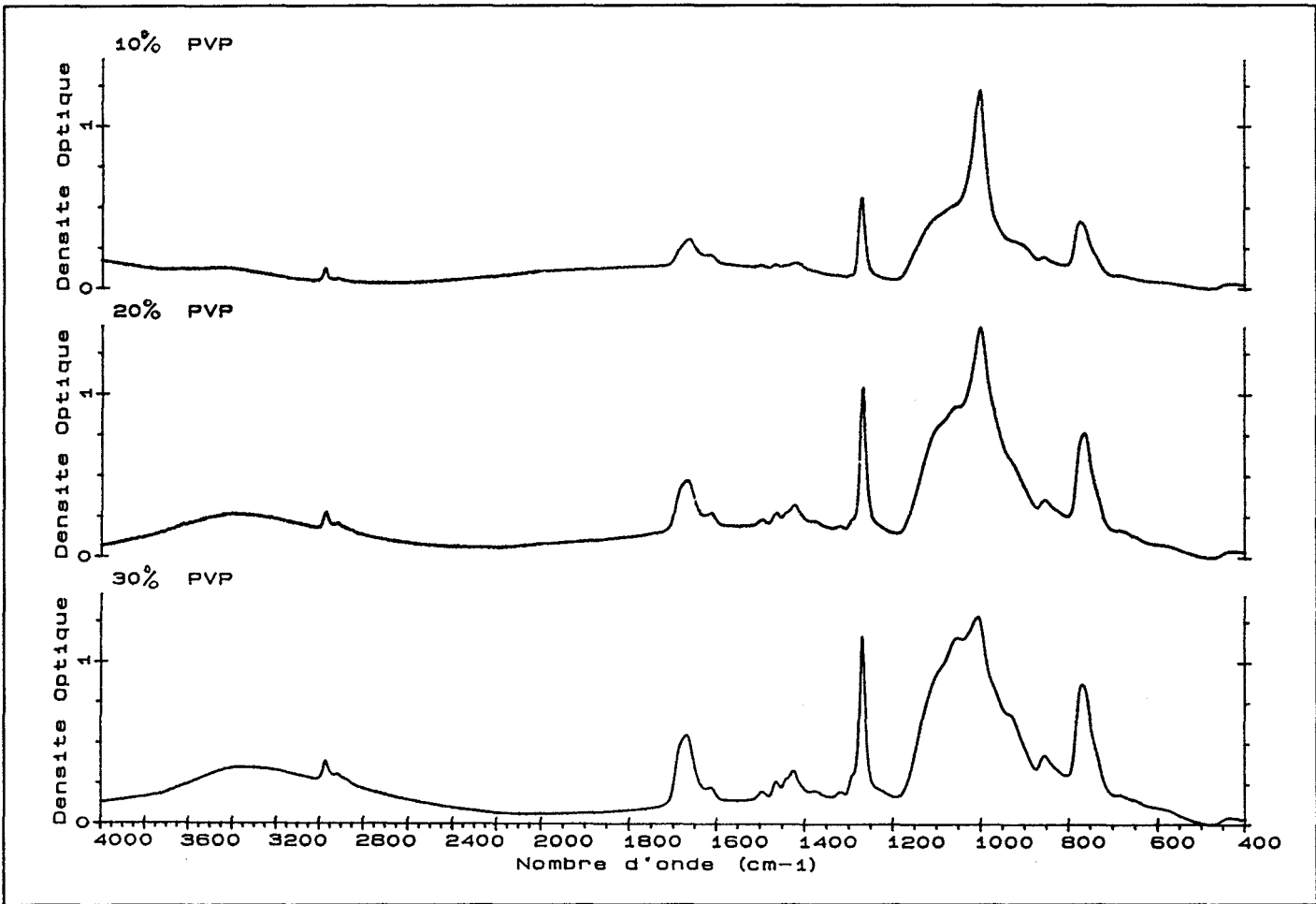


Figure 13 : Spectres IRTF du revêtement hybride MTES/PVP après séchage sous cassette infrarouge ; analyse par réflexion spéculaire sous angle d'incidence de 30°.

Les résultats obtenus avec la PVP sont proches de ceux obtenus avec le PAA. Un mélange de ces deux polymères, additionnés conjointement au préhydrolysats, est impossible. En effet, lorsque de l'eau est additionnée au mélange des deux polymères, ceux-ci précipitent, rendant l'enduction impossible.

En conclusion, les résultats obtenus avec la PVP sont très proches de ceux obtenus avec le PAA du point de vue de l'adhérence. L'acide polyacrylique présente cependant l'avantage d'augmenter fortement la viscosité du préhydrolysate, ce qui rend possible l'élaboration de vernis de forte épaisseur et donc de résistance d'isolation plus élevée.

5-ETUDE PAR SPECTROPHOTOMETRIE IRTF

5-a-Suivi de polymérisation

La spectrométrie IRTF est souvent utilisée pour la détermination du taux de réticulation de polymères. Cette technique permet ainsi d'effectuer le suivi de la polymérisation du vernis. Le vernis étudié est le revêtement polyméthylsiloxane formé à partir d'un préhydrolysate à base de MTES. Pour conserver à cette étude un caractère comparatif, tous les échantillons sont revêtus d'un dépôt d'épaisseur identique : $1,5 \pm 0,1 \mu\text{m}$.

Après enduction, les échantillons subissent un séchage par rayonnement sous cassette infrarouge de durée variable, mais supérieure à 15 s (temps de séchage nécessaire pour que le film soit hors-poussières). Après 90 s sous cassette infrarouge, le revêtement présente un aspect de début de brûlage indiquant une dégradation thermique, mais n'est pas fissuré. Les revêtements ne réagissent plus au solvant MEC pour une durée de séchage supérieure à 35 s.

Le suivi de cuisson est réalisé par spectrométrie IRTF en réflexion spéculaire sous incidence de 30° (tableau 20). Il est basé sur l'évolution des pics à 1260 cm^{-1} (pic correspondant à la liaison Si-CH₃) et à 1015 cm^{-1} (pic correspondant à la liaison Si-O-Si). L'intensité du pic Si-CH₃ n'évolue théoriquement pas au cours du traitement thermique, car la quantité de groupements Si-CH₃ reste inchangée, par contre, l'intensité du pic Si-O-Si s'accroît avec la formation de ponts siloxanes caractéristiques de la réticulation.

La principale transformation observable sur les spectres est un changement de la position du pic correspondant aux liaisons Si-O-Si situé vers 1015 cm^{-1} . Pour un séchage de courte durée, ce pic est situé vers 1020 cm^{-1} . Lorsque la durée du séchage augmente, sa position évolue avec un déplacement vers les nombres d'onde plus faibles (figure 14).

Temps de séchage :	Intensité du pic à 1270 cm^{-1} :	Intensité du pic à 1015 cm^{-1} :	Position exacte du pic à 1015 cm^{-1} :
15	0,67	0,80	1020,5
20	0,46	0,94	1014,67
25	0,39	0,77	1014,67
30	0,50	1,05	1014,08
35	0,43	0,90	1011,89
40	0,49	0,94	1012,96
45	0,41	0,85	1012,96
50	0,73	0,82	1015,84
55	0,43	0,90	1010,56
60	0,47	0,71	1011,86
65	0,81	1,02	1013,24
70	0,52	0,94	1009,98
75	0,49	0,59	1013,24
80	0,52	0,66	1014,03
85	0,41	0,79	1009,13
90	0,35	0,72	1009,15

Tableau 20 : Intensité et position des pics correspondant aux liaisons Si-CH₃ et Si-O-Si.

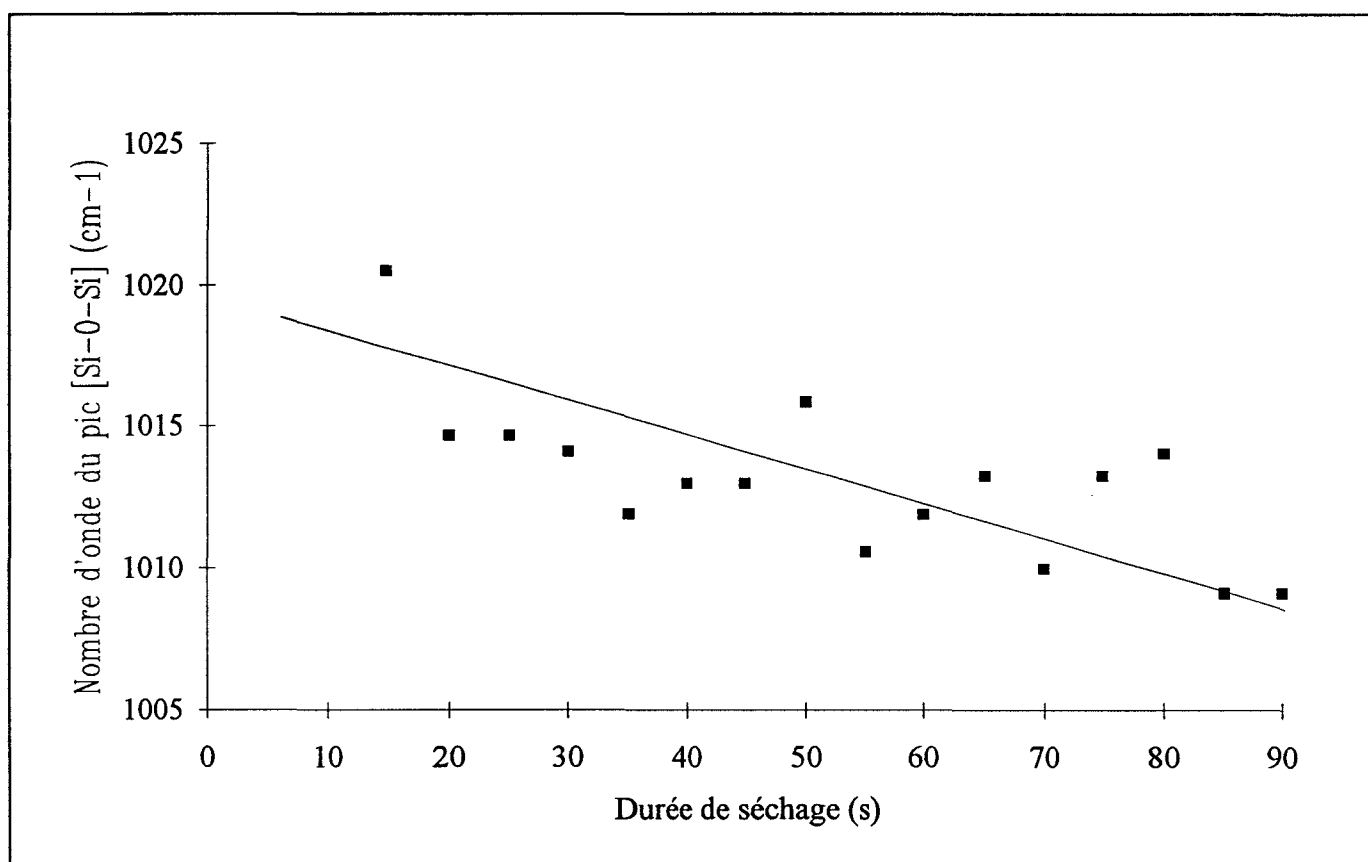


Figure 14 : Evolution de la position du pic correspondant à la liaison Si-O-Si en fonction de la durée de traitement thermique.

SOKOLL *et al.* [54] ont observé et interprété une telle évolution. Selon eux, les groupements organiques fixés sur le silicium (méthyl dans ce cas précis) provoquent un empêchement stérique gênant la formation des ponts siloxanes. La conséquence en est une distance Si-O plus importante et une fréquence de vibration plus basse que dans la silice pure. Au fur et à mesure que la température s'accroît, les liaisons Si-O-Si continuent à se former et subissent davantage cet empêchement stérique, ce qui tend à diminuer le nombre d'onde de cette liaison. Nous observons ce type d'évolution (figure 14).

SOKOLL *et al.* constatent en outre, que lorsque les groupements organiques sont dégradés par oxydation à haute température (excès de cuisson par exemple), un réarrangement de la structure silicique et une densification du réseau tendent à diminuer les distances Si-O dans le réseau. Il en résulte une augmentation du nombre d'onde de la liaison Si-O-Si. Cette croissance n'est pas observée au cours de nos essais, nous vérifions ainsi que les températures atteintes par un traitement sous cassette infrarouge sont insuffisantes pour provoquer une dégradation des liaisons Si-C du revêtement.

Par ailleurs, le rapport de l'intensité des pics [Si-O-Si] et [Si-CH₃] en fonction de la durée du séchage est examiné mais n'est absolument pas interprétable (figure 15). Pour une analyse quantitative, la spectrométrie IRTF en réflexion spéculaire sous angle d'incidence de 30° n'est pas une méthode d'investigation appropriée.

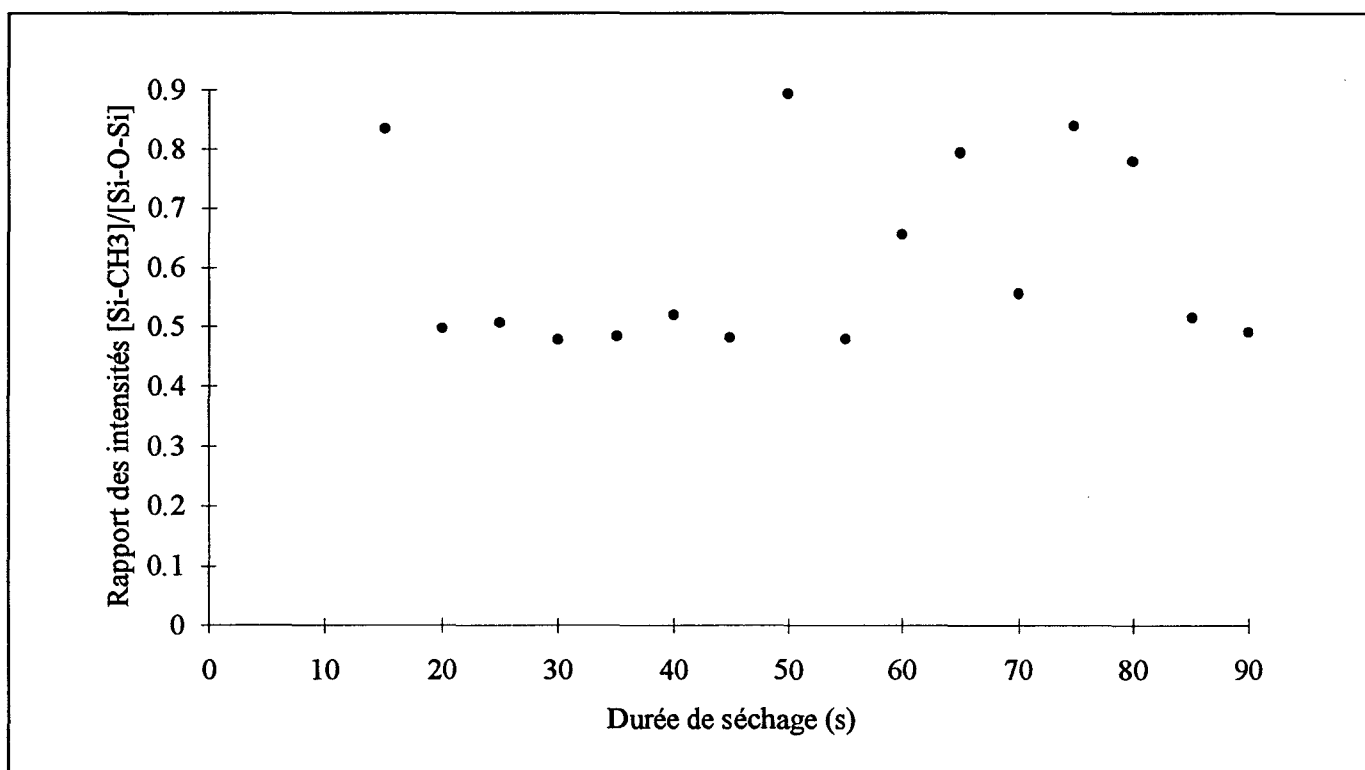


Figure 15 : Evolution du rapport des intensités des pics [Si-CH₃]/[Si-O-Si] en fonction de la durée de traitement thermique.

5-b-Evolution de la composition chimique en fonction de l'épaisseur du revêtement

Le revêtement analysé dans ce paragraphe est formé à partir d'un préhydrolysate de MTES et de PAA à 30 % d'acide polyacrylique dans le film sec. Après un séchage de 45 s sous cassette infrarouge, le vernis hybride MTES/PAA présente une bonne adhérence et une isolation électrique de $60 \Omega \cdot \text{cm}^2$ pour une épaisseur de l'ordre de $2 \mu\text{m}$. Ce revêtement est totalement cuit et ne réagit pas au test au solvant méthyléthylcétone (MEC).

Mode opératoire

Une analyse par spectrophotométrie IRTF de ce vernis est effectuée selon le mode opératoire suivant :

- une zone précise de 5 cm de longueur sur la surface de l'échantillon est dégraissée et repérée avec précision.
- cette zone est surfacée, dans le sens perpendiculaire à la direction de laminage de la tôle, avec un papier abrasif de grain 400, chaque abrasion comprenant un aller-retour et correspondant à une épaisseur d'environ $0,2\text{-}0,3 \mu\text{m}$.
- la surface abrasée est analysée par réflexion spéculaire sous angle d'incidence de 30° et sous incidence rasante, tandis que la poudre résiduelle restant sur le papier abrasif est analysée par réflexion diffuse (réflexion du faisceau lumineux sur la surface du papier abrasif).

L'évolution de la composition chimique de la couche dans son épaisseur peut donc être observée par la complémentarité des deux techniques. En effet, la réflexion spéculaire sous incidence rasante permet d'examiner une épaisseur extrêmement fine de revêtement (moins de $0,1 \mu\text{m}$) et la réflexion diffuse, l'étude du dépôt arraché à la surface.

Résultats et discussion

Deux importantes transformations sont observables au fur et à mesure de l'abrasion :

- en réflexion spéculaire sous incidence de 30° et sous incidence rasante, une diminution du rapport $[\text{CH}]/[\text{Si-O-Si}]$. Ce résultat est confirmé par la réflexion diffuse puisqu'au premier passage, le rapport $[\text{CH}]/[\text{Si-O-Si}]$ est très important (1,14) puis chute à 0,2 lors des passages suivants.
- en réflexion spéculaire sous incidence rasante, un déplacement du pic caractéristique des ponts siloxanes Si-O-Si proche de 1000 cm^{-1} .

Evolution du rapport [CH]/[Si-O-Si]

Un pic vers 2900 cm^{-1} (liaisons C-H) est le meilleur indicateur de la présence de groupements hydrocarbonés. La bande proche de 1000 cm^{-1} (ponts Si-O-Si) est spécifique des réseaux polysiloxanes. Le rapport de l'intensité de ces deux pics est rassemblé dans les tableaux 21, 22 et 23.

	Intensité du pic des [CH] à 2900 cm^{-1} :	Intensité du pic des [Si-O-Si] à 1000 cm^{-1} :	Rapport d'intensité [CH]/[Si-O-Si] :
avant abrasion	4,8	30,65	0,16
1 ^{er} passage	2,72	34,84	0,08
2 ^{ème} passage	1,39	24,34	0,06
3 ^{ème} passage	0,86	17,28	0,05
4 ^{ème} passage	0,25	5,27	0,05
5 ^{ème} passage	0,08	2,19	0,04

Tableau 21 : Mesure de l'intensité des pics [CH] et [Si-O-Si] en réflexion spéculaire sous incidence de 30° .

	Intensité du pic des [CH] à 2900 cm^{-1} :	Intensité du pic des [Si-O-Si] à 1000 cm^{-1} :	Rapport d'intensité [CH]/[Si-O-Si] :
avant abrasion	0,98	8,46	0,12
1 ^{er} passage	0,60	17,79	0,03
2 ^{ème} passage	0,33	12	0,03
3 ^{ème} passage	0,16	7,23	0,02
4 ^{ème} passage	0	2,81	0
5 ^{ème} passage	0	0,72	0

Tableau 22 : Mesure de l'intensité des pics [CH] et [Si-O-Si] en réflexion spéculaire sous incidence rasante.

	Intensité du pic des [CH] à 2900 cm^{-1} :	Intensité du pic des [Si-O-Si] à 1000 cm^{-1} :	Rapport d'intensité [CH]/[Si-O-Si] :
1 ^{er} passage	4,74	4,16	1,14
2 ^{ème} passage	0,70	3,40	0,21
3 ^{ème} passage	1,24	6,59	0,19
4 ^{ème} passage	2,12	7,78	0,27
5 ^{ème} passage	0	8,8	0

Tableau 23 : Mesure de l'intensité des pics [CH] et [Si-O-Si] en réflexion diffuse.

Les figures 16 et 17 montrent que la partie organique du revêtement est plus importante à la surface du vernis qu'à l'interface revêtement/tôle.

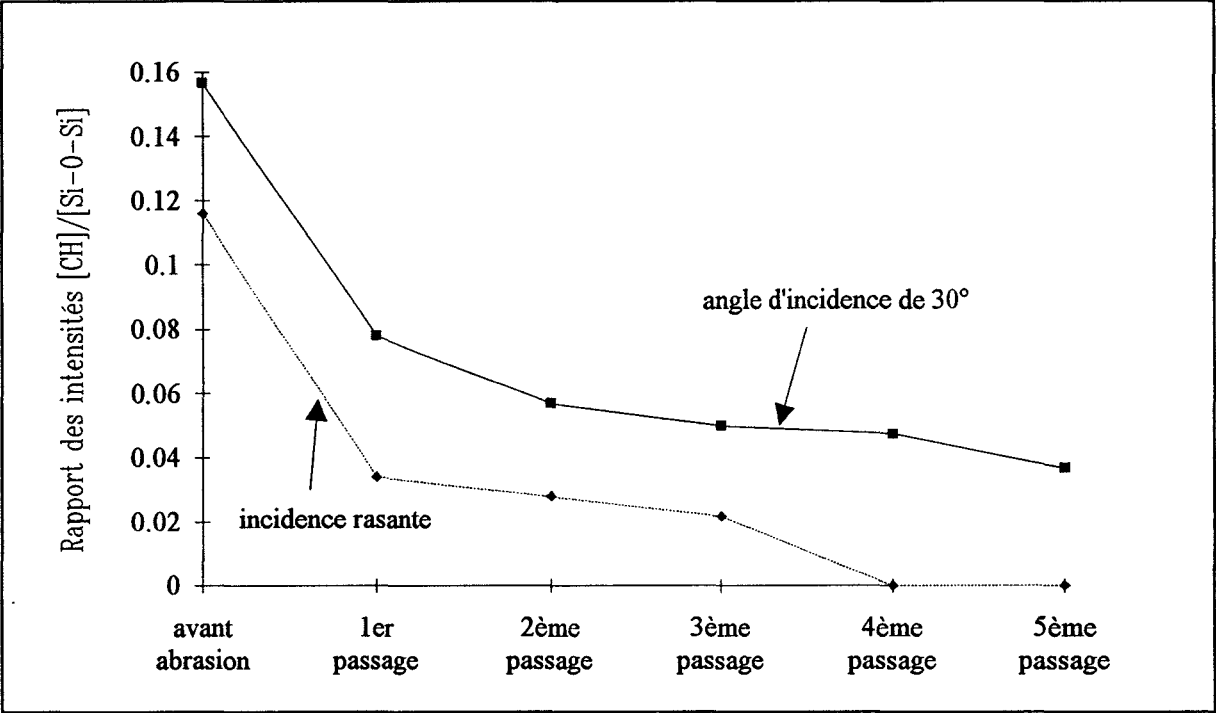


Figure 16 : Evolution du rapport $[CH]/[Si-O-Si]$ en réflexion spéculaire.

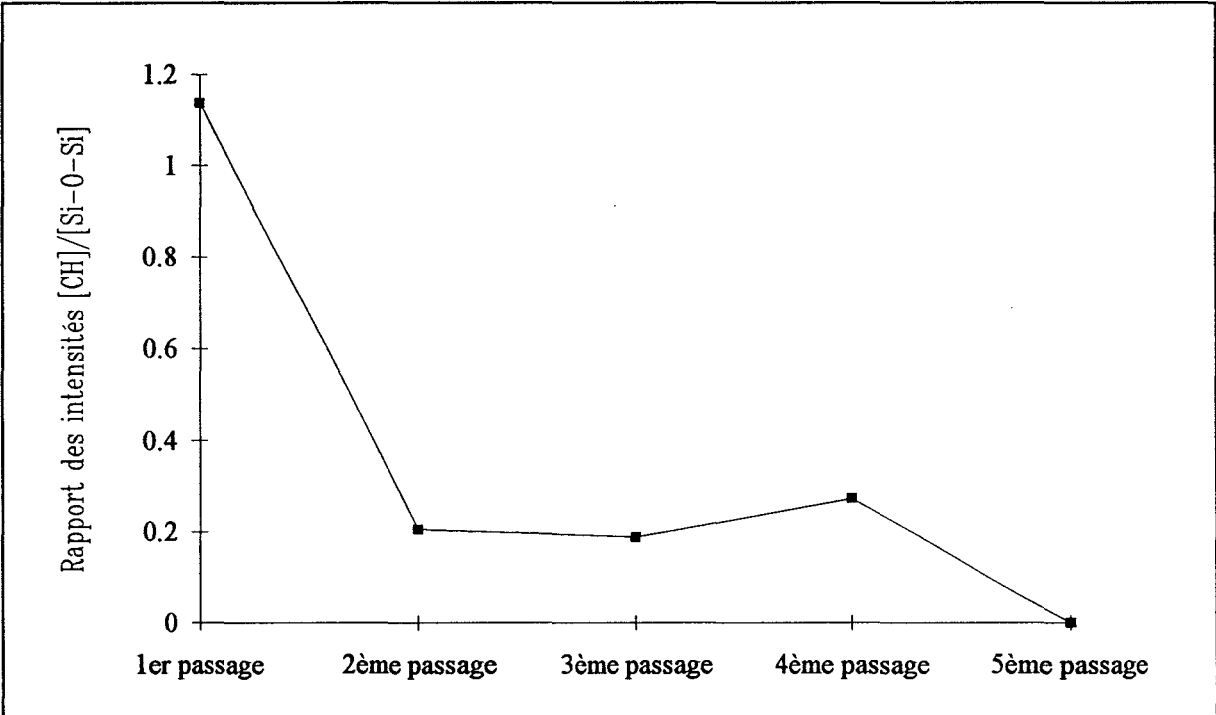
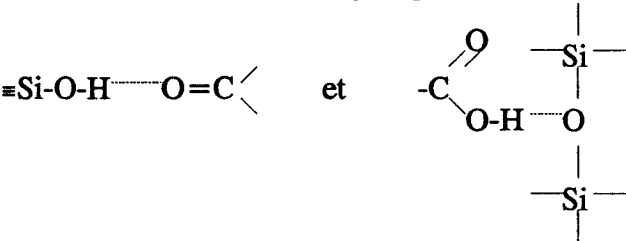


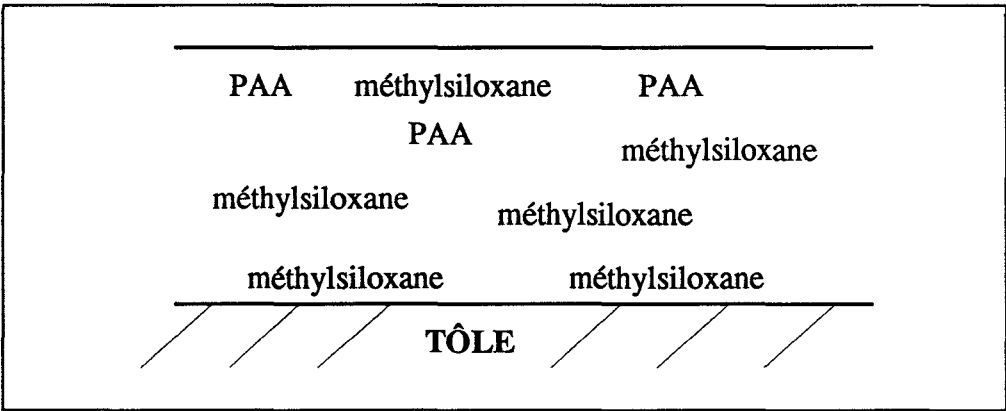
Figure 17 : Evolution du rapport $[CH]/[Si-O-Si]$ en réflexion diffuse.

L'accrochage du revêtement sur le substrat se fait par l'intermédiaire du réseau organo-minéral du vernis méthylsiloxane. Le PAA n'est pas présent à l'interface substrat/revêtement, cette étude montre que l'ajout de polymère n'améliore pas l'adhérence, mais la flexibilité du revêtement polyméthylsiloxane [69].

L'accrochage entre le vernis méthylsiloxane et le PAA (contenant des groupements carbonyles) est vraisemblablement dû aux liaisons hydrogène suivantes [30, 31 & 70] :



Les groupements $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ résiduels sont majoritairement présents à la surface du revêtement, ce qui est une preuve supplémentaire de la présence du PAA à la surface du revêtement, puisqu'il y a attraction entre les groupements carbonyles $>\text{C}=\text{O}$ du PAA et les silanols. Ce type d'accrochage est mis en évidence par IKUTA *et al.* [71], qui ont étudié par spectrométrie IRTF l'interphase entre des fibres de verre à terminaisons silanes et une résine vinylester. Ces auteurs observent un déplacement des pics caractéristiques de la résine (pic proche de 1720 cm^{-1} notamment, correspondant aux groupements carbonyles) en fonction du nombre de fibres présentes, indiquant une physisorption du silane sur la résine.



Répartition des composants du revêtement.

Le mode d'accrochage mis en évidence entre le PAA et la résine polyméthylsiloxane est sans doute identique dans le cas de la PVP qui contient elle aussi des groupements carbonyles.

D'un point de vue pratique, le fait que la partie organique soit essentiellement située à la surface du revêtement organo-minéral présente un avantage pour la découpe des tôles. En effet, les groupements organiques surfaciques jouent un rôle de lubrifiant et limitent l'usure des outils [72 & 73]. Il y a donc un avantage certain à ce que la structure du revêtement soit celle qui est déterminée par spectrométrie IRTF.

Déplacement de pic caractéristique

Le pic caractéristique des ponts Si-O-Si est situé vers 1000 cm^{-1} . Le nombre d'onde de ce pic évolue au cours du traitement thermique du revêtement, une cuisson plus importante du dépôt provoquant une diminution de nombre d'onde.

Aucun changement n'est constaté en analyse par réflexion spéculaire sous angle d'incidence de 30° mais en revanche, un suivi de la position de ce pic par réflexion spéculaire sous incidence rasante montre une évolution identique à celle qui est signalée plus haut (tableau 24 et figure 18). Il faut rappeler qu'avec cette dernière technique d'investigation, seule une très fine épaisseur de la surface est analysée (de l'ordre de 0,1 μm). Ceci permet une étude du revêtement couche par couche, tandis que la réflexion spéculaire sous incidence de 30° ne permet qu'une analyse sur toute l'épaisseur de revêtement restant après abrasion.

	Position du pic [Si-O-Si] (cm^{-1}) :
avant abrasion	1015
1 ^{er} passage	1015
2 ^{ème} passage	1015
3 ^{ème} passage	1008
4 ^{ème} passage	1008
5 ^{ème} passage	995

Tableau 24 : Position de la bande correspondant à la liaison Si-O-Si ; analyse par spectrométrie IRTF en réflexion spéculaire sous incidence rasante.

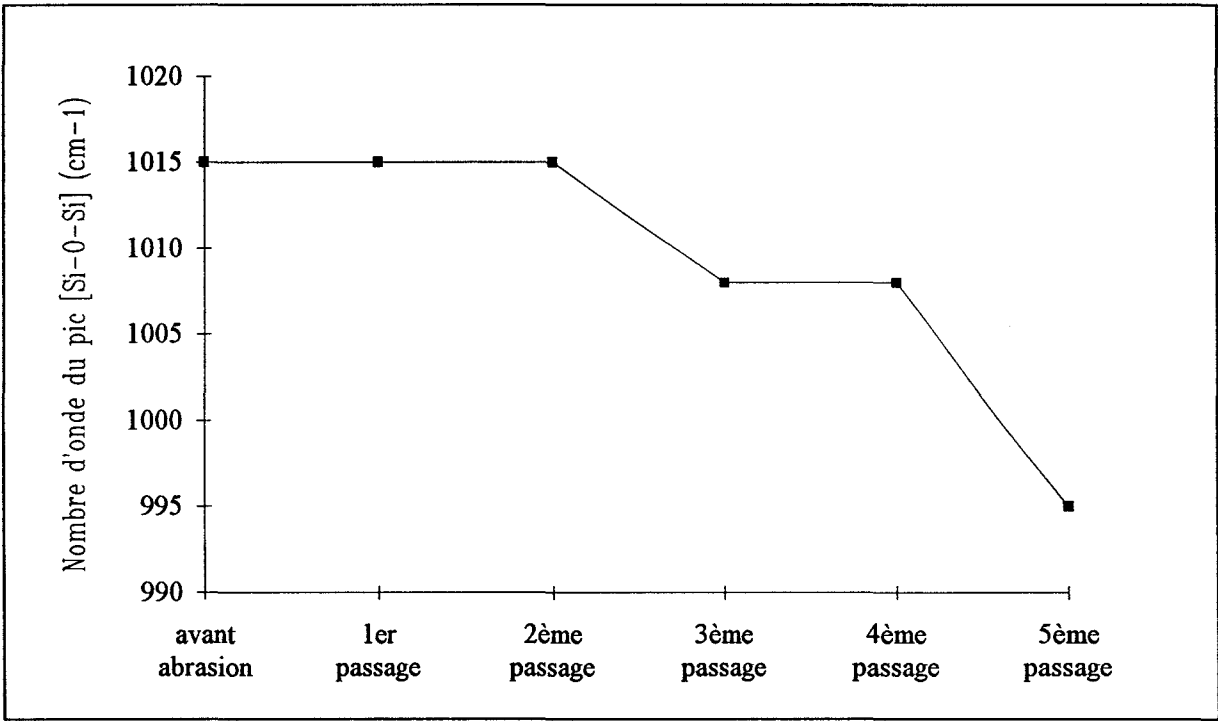
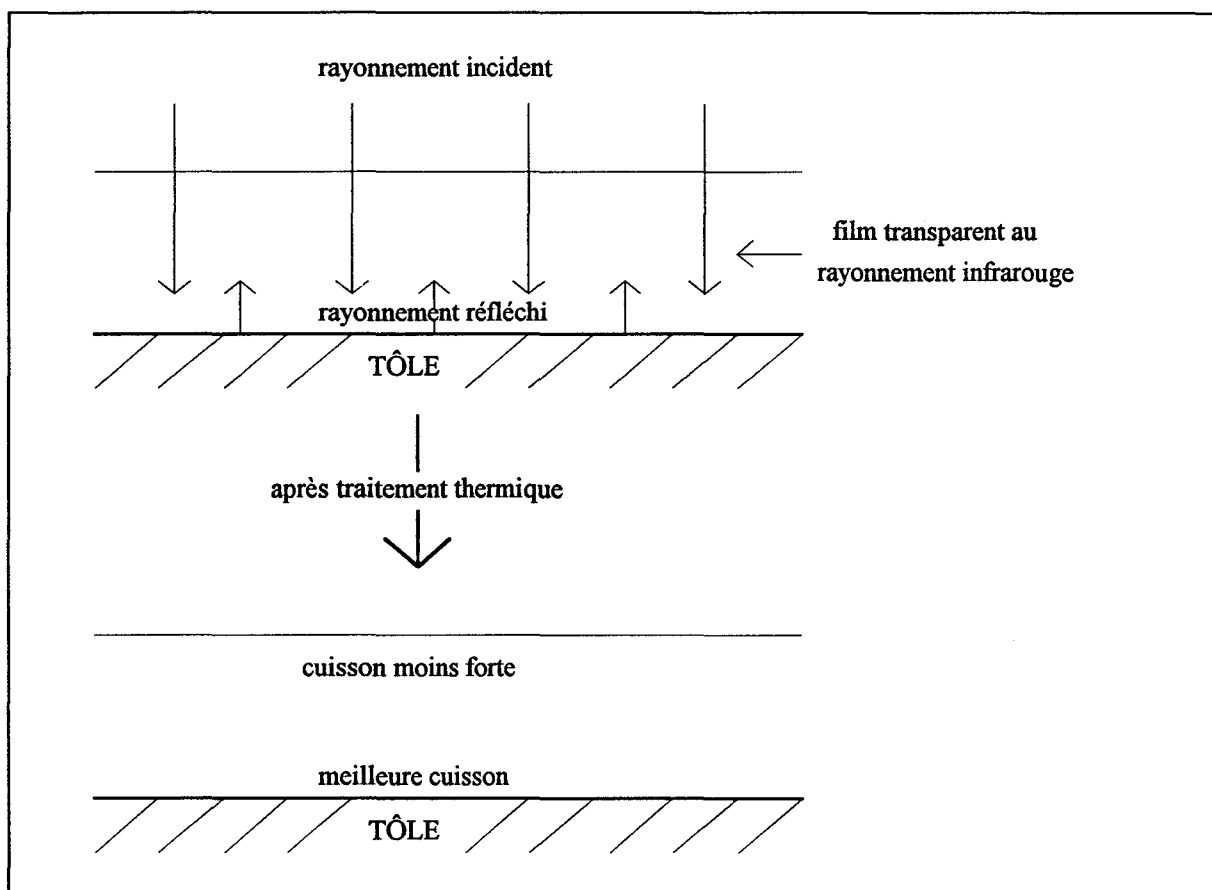


Figure 18 : Position de la bande correspondant à la liaison Si-O-Si ; analyse par spectrométrie IRTF en réflexion spéculaire sous incidence rasante.

La bande proche de 1000 cm^{-1} subit une diminution de son nombre d'onde au fur et à mesure de l'abrasion du revêtement, ce qui indique une augmentation de la longueur de la liaison Si-O [54] en fonction de l'épaisseur de revêtement abrasée.

Comme précédemment, la diminution du nombre d'onde correspondant aux ponts siloxanes indique une augmentation de l'empêchement stérique induit par la présence de groupements organiques dans le dépôt. Dans le cas du revêtement polyméthylsiloxane, cette évolution a été interprétée comme un accroissement de l'empêchement stérique provoqué par un accroissement de la quantité de ponts Si-O-Si avec la durée du séchage. Dans le cas présent, cette évolution peut aussi être interprétée comme un taux de polymérisation plus important d'une partie du revêtement. En effet, le principe du chauffage par rayonnement infrarouge implique que la chaleur va du support vers le film et non l'inverse, puisque le rayonnement traversant le film transparent est réfléchi par la surface métallique. La partie du vernis la plus proche de la surface du substrat subit par conséquent une cuisson plus forte que la surface du film. Cela explique la différence entre la structure de la surface du revêtement et celle de l'interface substrat/revêtement.



Différence entre la cuisson de l'interface substrat/revêtement et celle de la surface du revêtement.

Conclusion

La spectrophotométrie IRTF permet de suivre la cuisson du vernis polyméthylsiloxane par observation de l'évolution décroissante du nombre d'onde du pic. Cette évolution traduit une augmentation de l'empêchement stérique résultant de la présence de groupements organiques dans le réseau polysiloxane. Elle est observable lors des études de la durée du séchage du vernis ou de la structure chimique du dépôt et exprime dans les deux cas une différence de cuisson.

D'autre part, l'analyse de la structure du revêtement indique que les groupements organiques (groupements méthyl du MTES ou polymère organique additionné au préhydrolysate) sont majoritairement présents à la surface du revêtement et pratiquement indétectables à l'interface substrat/revêtement. Ceci prouve que l'accrochage entre le vernis et la tôle se fait à partir du polyméthylsiloxane et que l'addition d'un polymère influe sur la flexibilité et non sur l'adhérence du revêtement. De plus, la présence de groupements organiques surfaciques diminue l'usure des outils de découpe des tôles.

6-LIAISON Fe-O-Si

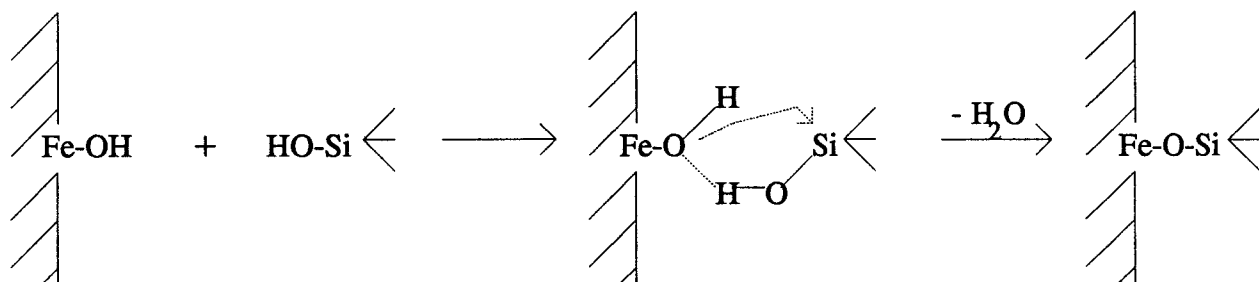
L'adhérence des vernis polysiloxanes s'améliore avec la teneur en polymère organique additionné au préhydrolysate. Cependant, l'étude du vernis hybride MTES/PAA par spectrométrie IRTF indique que le polymère organique est présent majoritairement à la surface du film, plutôt qu'à l'interface substrat/revêtement. Ceci traduit une augmentation de la flexibilité du dépôt et non la création d'un accrochage d'une nature différente entre le substrat et le revêtement.

La non-adhérence des revêtements polysiloxanes paraît donc être davantage la conséquence d'un manque de flexibilité de la structure que d'une absence de liaison avec le substrat. Ainsi, la faible adhérence du revêtement de silice est due à sa fissuration résultant du retrait des solvants au cours du séchage (cf. Chapitre 3).

L'adhérence des réseaux siloxanes a fait l'objet de nombreuses études visant à expliquer la nature des interactions entre le substrat métallique et le polymère. KINLOCH [74] a étudié par SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy) des dépôts de silanes servant de primaires d'adhérence sur support ferreux. Il a observé un pic attribué à un groupement FeSiO^+ justifiant l'existence d'une liaison chimique $-\text{Fe}-\text{O}-\text{Si}-$. Ce pic n'étant observé que dans le cas des primaires très adhérents, l'hypothèse de la liaison chimique semble justifiée. L'interprétation de KINLOCH a été contestée, la SIMS entraînant une modification de la surface étudiée, notamment du point de vue du degré d'oxydation. MUNGER [38] considère toutefois certaine la formation de liaisons Fe-O-Si.

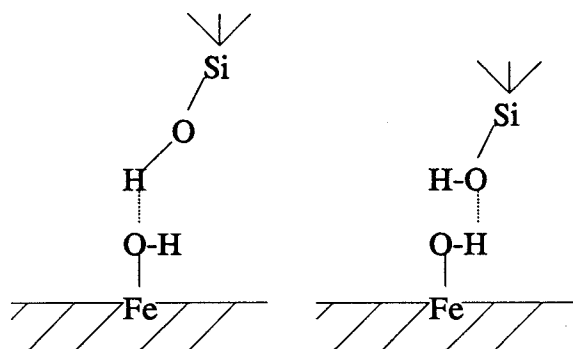
L'adhérence a par la suite été interprétée en terme d'acido-basicité de surface mais, comme nous l'avons vu au Chapitre 2, cette interprétation n'est pas suffisante pour expliquer toutes les interactions métal/revêtement.

Récemment, CHOVELON *et al.* [75 & 76] ont analysé par LEEIXS (Low-Energy Electron Induced X-ray Spectrometry) et spectrométrie IRTF des dépôts de γ -aminopropyltriéthoxysilane sur la surface d'aciers inoxydables. Pour ces auteurs, ce silane est un excellent primaire d'adhérence. WITUCKI [77] et URBAN [78] ont attribué l'adhérence des vernis polysiloxanes à la formation de liaisons Fe-O-Si selon le processus suivant :

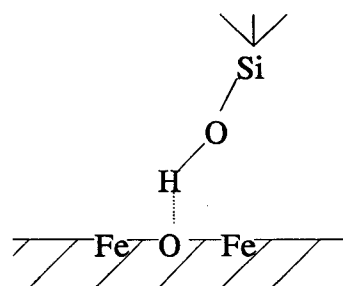


La présence de groupements silanols dans le revêtement (même après traitement thermique à haute température) est attestée par la spectrométrie IRTF, ce qui permet d'envisager une interaction de type liaisons par ponts hydrogène entre le substrat et le revêtement. Par ailleurs, l'action de l'acide nitrique présent dans le préhydrolysate entraîne la formation d'oxydes (donc d'hydroxydes) de fer sur la surface des tôles [39 & 41]. Ces composés réagiraient donc avec les silanols afin de créer une liaison entre les deux phases.

Les silanols interagiraient donc avec les oxydes et hydroxydes de fer de façon à former des ponts hydrogène :



Interactions avec les hydroxydes de fer



Interactions avec les oxydes de fer

Par ailleurs, la surface de notre support est constituée d'oxydes et d'hydroxydes de fer et de silicium. La possibilité de réaction entre les hydroxydes de silicium (silanols) surfaciques et les silanols présents dans le film humide, avec création de liaisons Si-O-Si, est évidente.

Différentes techniques d'analyse permettent d'identifier une liaison chimique Fe-O-Si.

La RMN ^{29}Si permet de déterminer la nature des atomes liés au silicium. Cependant, cette technique ne convient pas à notre étude, car la présence de fer entraîne une saturation du spectre de RMN qui le rend inexploitable.

L'emploi de spectrométries d'électrons telles que l'XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy), l'AES (AUGER Electron Spectroscopy) ou d'ions (SIMS), risque d'entraîner une modification du degré d'oxydation du substrat, ces techniques sont donc à éviter.

La spectrométrie IRTF est particulièrement adaptée à l'étude de revêtements de fines épaisseurs. Elle n'est toutefois pas assez précise pour déterminer l'existence entre l'acier et le réseau siloxane d'une interface, dont l'épaisseur ne dépasse vraisemblablement pas quelques couches atomiques. Les essais d'étude par abrasions successives ont montré que cette méthode est trop grossière, les spectres IRTF obtenus ne révélant pas d'évolution notable.

Les essais de réalisation d'une lame mince pour examen en Microscopie en Transmission n'ont donné aucun résultat. En effet, l'action d'une attaque acide en milieu sulfurique pour dissoudre la phase ferreuse ou fluorhydrique pour dissoudre la phase siloxane est extrêmement difficile à contrôler. Elle est soit trop poussée, soit incomplète, car l'interface est une couche extrêmement fine.

Le traitement à haute température de xérogels de silice sous atmosphère contrôlée N_2/H_2 entraîne la formation de fayalite Fe_2SiO_4 (cf. Chapitre 3). Le dépôt est de ce fait plus adhérent, mais deux critères peuvent influencer sur cette amélioration. D'une part, la création d'une liaison Fe-O-Si entre le support et le dépôt peut résulter de la formation de ce composé, puisque le fer provient des oxydes de fer surfaciques, tandis que le silicium provient des radicaux silanols du revêtement. Mais d'autre part, les propriétés mécaniques de la fayalite, notamment la flexibilité, sont plus élevées que celles de la silice. Chacun de ces paramètres peut justifier l'amélioration d'adhérence apportée par la formation de la fayalite, mais il n'est pas possible de les distinguer et d'affirmer qu'une liaison chimique Fe-O-Si est créée.

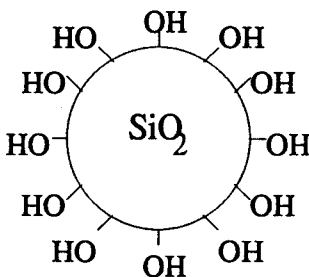
Il nous est donc impossible de prouver ou de réfuter l'existence de la liaison Fe-O-Si.

7-ADDITION DE PARTICULES DE SILICE PYROGENEE

Types d'AEROSIL utilisés

Il est possible augmenter la stabilité thermique et la résistance d'isolation d'un revêtement par addition de charges minérales. Dans le cas de revêtements polysiloxanes, les charges minérales les plus adaptées sont des particules de silice. La silice pyrogénée AEROSIL, commercialisée par la Société DEGUSSA correspond à cet objectif.

L'Aérosil est formée par hydrolyse à haute température de composés chlorés du silicium. Elle est composée de particules sphériques de diamètre et de surface spécifique variables selon le type d'Aérosil. A la surface des particules se trouvent des groupements silanols Si-OH et siloxanes, ces derniers étant les plus nombreux. La présence de groupements silanols confère certains types d'Aérosil un caractère hydrophile que ne possèdent pas les variantes hydrophobes obtenues par modification chimique de la surface des particules à l'aide de silanes (remplacement des groupements Si-OH par des groupements Si-CH₃). Les particules d'Aérosil hydrophile peuvent donc être schématisées par :



L'Aérosil est généralement utilisée comme épaississant de solutions aqueuses, en raison de ses propriétés thixotropes, ou comme fluidifiant de substances pulvérulentes.

Les deux types d'Aérosil employés au cours de cette étude sont :

- l'Aérosil 200,
- l'Aérosil OX50,

dont les caractéristiques sont présentées dans le tableau 25.

	Taille des particules :	Surface spécifique :	Masse volumique tassée :
Aérosil 200	12 nm	200 m ² /g	50 g/l
Aérosil OX50	40 nm	50 m ² /g	130 g/l

Tableau 25 : Caractéristiques des deux types d'Aérosil employés.

La taille des particules et leur surface spécifique sont inversement proportionnelles. Si on suppose que les particules sont parfaitement sphériques, on peut établir la relation entre leur surface spécifique et leur rayon :

$$S' = \frac{4 \cdot \Pi \cdot R^2}{\frac{4}{3} \cdot \Pi \cdot R^3} \cdot \frac{1}{d} = \frac{3}{(d \cdot R)}$$

Avec d = masse volumique de la silice = $2,2 \text{ kg/l} = 2,2 \cdot 10^6 \text{ g/m}^3$, l'application numérique donne : $S' = 227,3 \text{ m}^2/\text{g}$ pour l'Aérosil 200

$S' = 68,2 \text{ m}^2/\text{g}$ pour l'Aérosil OX50

Ces valeurs, proches de celles obtenues par la méthode B.E.T. et indiquées par DEGUSSA, montrent que les particules d'Aérosil peuvent être considérées comme sphériques.

La différence entre les valeurs de surfaces spécifiques a une influence sur la teneur massique en groupements silanols de chacun des deux types de silice pyrogénée. En effet, la teneur en groupements silanols est généralement indiquée en nombre de groupements par unité de surface. Elle est pratiquement constante, quel que soit le type d'Aérosil considéré [79]. Plus la surface spécifique (c'est à dire la surface par unité de masse) du composé est élevée, plus sa teneur massique en groupements silanols est grande. La conséquence de ce fait est une tendance des particules d'Aérosil 200 à s'agglomérer davantage que les particules d'Aérosil OX50. En effet, l'agglomération des particules est due à la formation de liaisons hydrogène entre elles à partir des radicaux silanols. L'agglomération est donc plus faible dans un préhydrolysat contenant de l'Aérosil OX50 que dans un préhydrolysat contenant de l'Aérosil 200.

Conséquences de l'addition d'Aérosil au préhydrolysat

Le vernis polyméthylsiloxane présente une rugosité relativement faible or, pour certaines utilisations (dégazage lors du soudage notamment) une rugosité minimum est demandée. L'addition d'Aérosil au préhydrolysat permet d'augmenter la rugosité du revêtement et, dans une certaine mesure de la contrôler, puisqu'elle est fonction de la quantité de silice pyrogénée ajoutée.

Lors de la préparation d'un préhydrolysat contenant de l'Aérosil 200, la formation d'agglomérats est pratiquement inévitable, quelle que soit l'agitation de la solution. L'Aérosil OX50 se mélange beaucoup mieux à la solution que l'Aérosil 200, mais il faut toutefois travailler sous agitation. L'addition d'Aérosil OX50 aboutit à des préhydrolysats relativement homogènes et avec ce type de silice pyrogénée, un contrôle de la rugosité est possible.

Plusieurs types de préhydrolysats sont préparés et les caractéristiques des vernis formés après enduction et séchage sous cassette infrarouge sont déterminées (tableau 26).

Teneur en Aérosil OX50 dans le film sec :	R _a :	R _{max} :	Epaisseur moyenne :	Résistance d'isolation moyenne :
0 %	0,18 µm	1,7 µm	1,4 µm	15 Ω.cm ²
7 %	0,32 µm	3,9 µm	1,7 µm	30 Ω.cm ²
10,5 %	0,48 µm	4,5 µm	2,0 µm	50 Ω.cm ²
13,5 %	0,43 µm	3,5 µm	2,3 µm	70 Ω.cm ²
16 %	0,44 µm	3,3 µm	1,9 µm	80 Ω.cm ²
21 %	0,37 µm	2,8 µm	1,9 µm	50 Ω.cm ²

Tableau 26 : Caractéristiques des vernis contenant de l'Aérosil OX50.

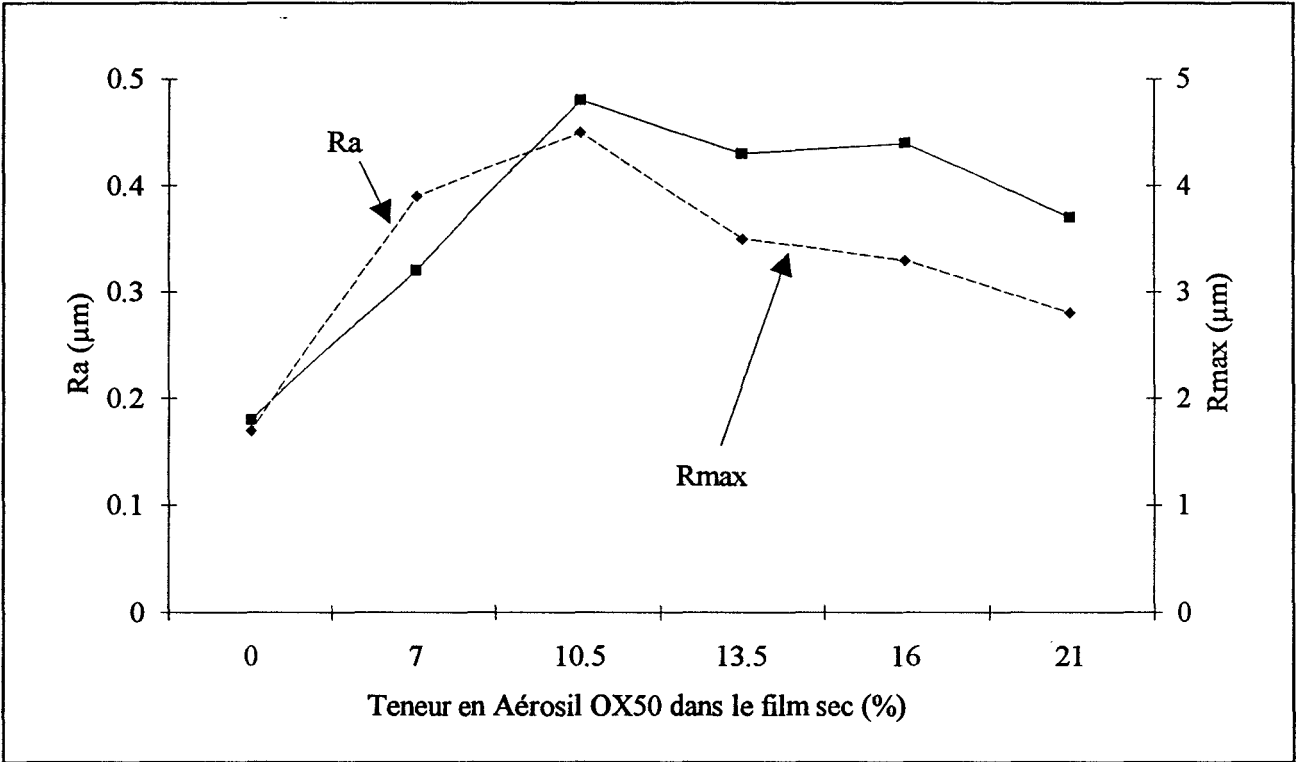


Figure 19 : Evolution de R_a et R_{max} en fonction de la teneur en Aérosil dans le film sec.

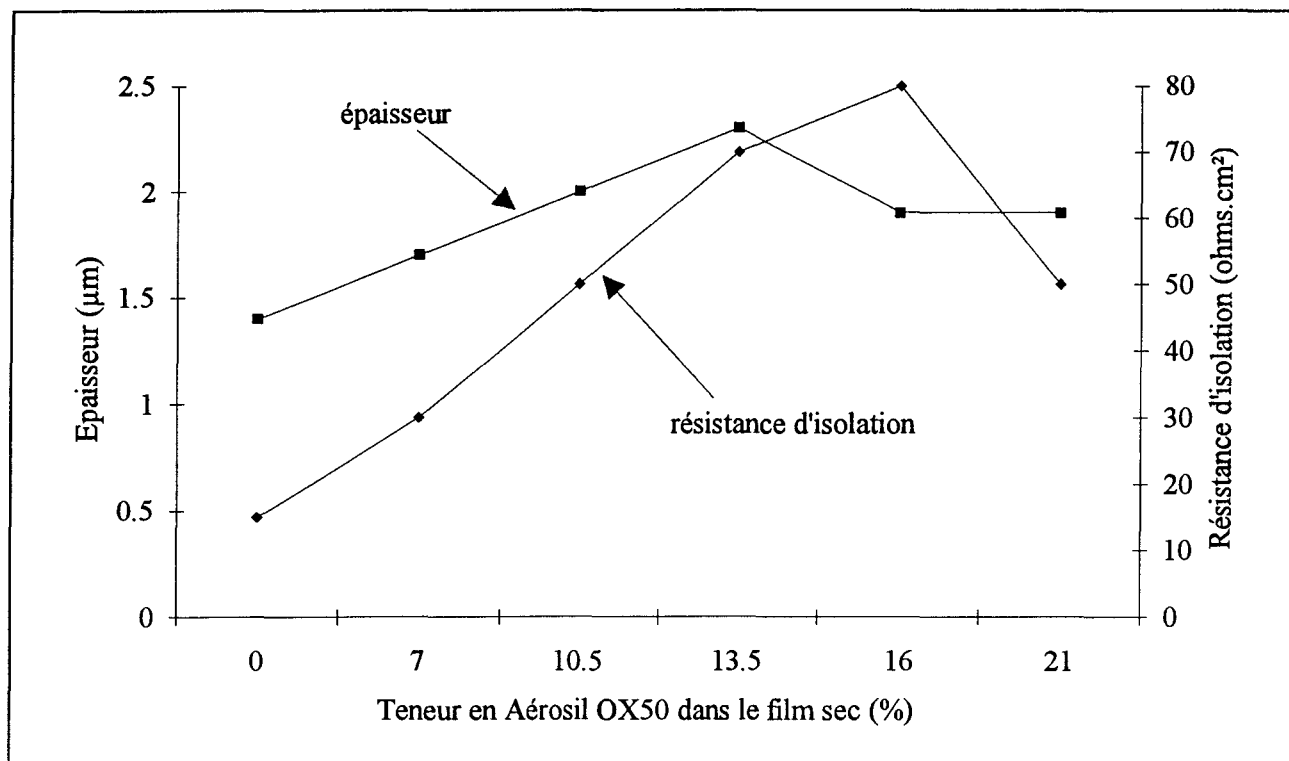


Figure 20 : Evolution de l'épaisseur et de la résistance d'isolation du vernis en fonction de la teneur en Aérosil dans le film sec.

Les figures 19 et 20 montrent que lorsque la teneur en Aérosil augmente, la rugosité, l'épaisseur et la résistance d'isolation du film sec augmentent. Cependant, au delà d'une valeur limite (environ 10 % d'Aérosil OX50 dans le film sec), une diminution de toutes ces grandeurs a lieu.

La figure 21 présente la surface du dépôt dont la rugosité est fortement accrue par la présence des particules de silice pyrogénée. Une légère fissuration est parfois observable, pour ce type de revêtement, à la périphérie des agglomérats d'Aérosil. La phase de décroissance, qui suit l'augmentation de rugosité, d'épaisseur et de résistance d'isolation, traduit le fait qu'une teneur excessive en Aérosil fait croître l'hétérogénéité du dépôt et nuit à ses caractéristiques. De plus, la rugosité est trop élevée et entraîne des erreurs sur les mesures au permascopie Fischer (cf. Annexe 3). Les mesures d'adhérence indiquent que la présence de particules de

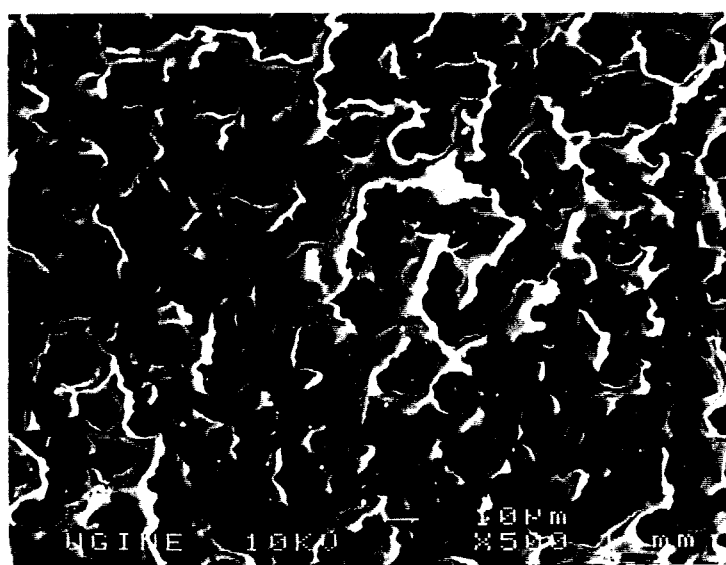


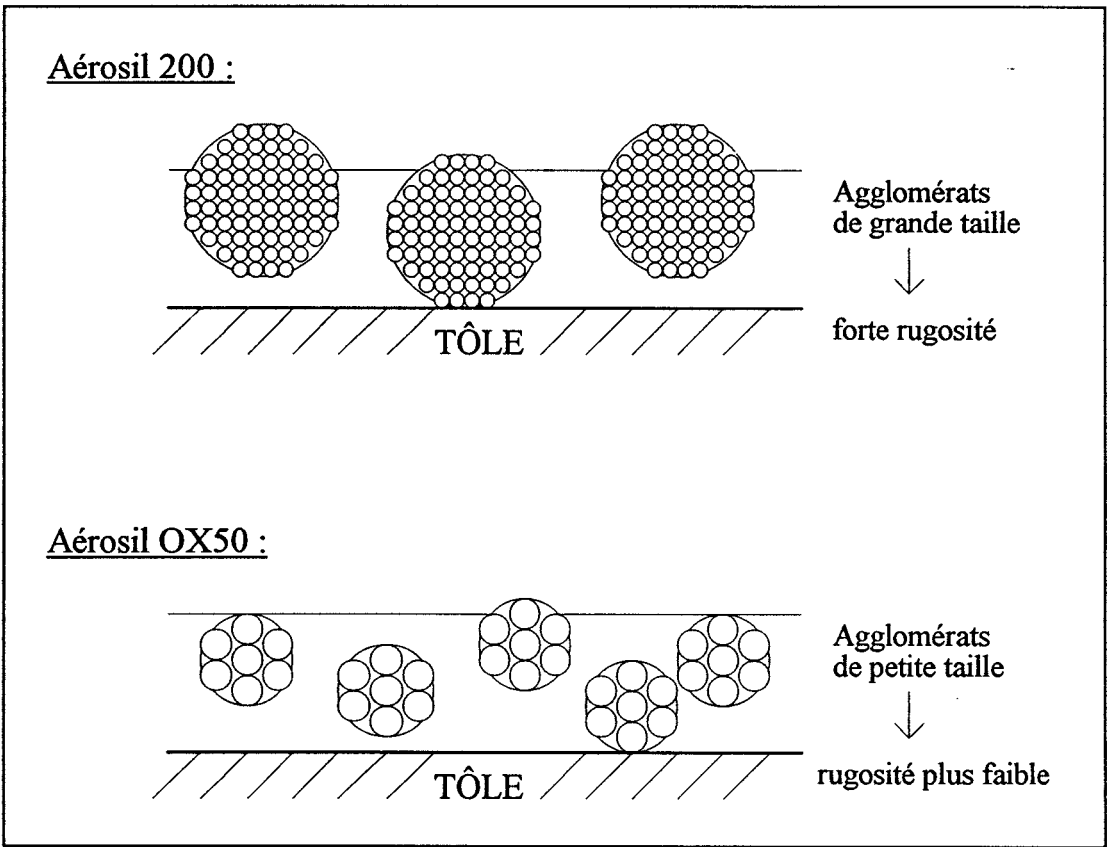
Figure 21 : Revêtement polyméthylsiloxane contenant des particules d'Aérosil ; image obtenue en microscopie électronique à balayage (électrons secondaires), grandissement 500.

silice pyrogénée diminue la flexibilité du réseau polysiloxane. Les particules d'Aérosil sont constituées de silice pure et ne présentent pas la flexibilité d'une résine polyméthylsiloxane, c'est pourquoi leur présence diminue l'adhérence du revêtement.

La rugosité et l'épaisseur d'un dépôt contenant environ 5 % d'Aérosil 200 sont mesurées :

R_a :	R_{max} :	Epaisseur moyenne :
0,52 μm	5,1 μm	2,5 μm

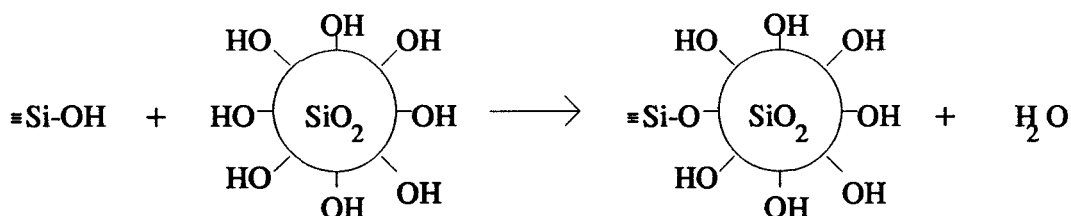
Nous vérifions que l'utilisation d'Aérosil 200 entraîne une augmentation de la rugosité du vernis très supérieure à celle observée avec l'Aérosil OX50. Les agglomérats d'Aérosil 200 contiennent beaucoup plus de particules que les agglomérats d'Aérosil OX50, ils sont de tailles plus importantes, donc conduisent à une rugosité plus élevée :



Evolution de la rugosité en fonction du type de silice pyrogénée dans le film sec.

Quel qu'en soit le type, une teneur très élevée en silice pyrogénée nuit à l'homogénéité du dépôt et conduit à une fissuration voire à un poudrage du revêtement. PIERS *et al.* [80] ont étudié le dépôt de triméthylméthoxysilane sur des particules d'Aérosil 200 et ont observé la formation de liaisons Si-O-Si entre l'Ormosil et la silice pyrogénée. La présence de groupements

silanols permet la formation de ponts siloxanes entre les particules et le vernis polyméthylsiloxane par la réaction :



cependant, la présence des particules provoque une légère dégradation des caractéristiques du vernis. Néanmoins, pour une teneur limitée en Aérosil, les particules sont solidaires du réseau polysiloxane et la perte d'adhérence due à leur présence est négligeable.

Selon HASHIMOTO *et al.* [81], l'incorporation de particules de silice permet de durcir un système silicique obtenu par le procédé sol-gel. MIZUTANI *et al.* [82] ont étudié le durcissement du polyméthylméthacrylate par un dépôt surfacique de silice formée par hydrolyse et condensation du TEOS. L'addition d'Aérosil a un effet identique sur un revêtement silicone.

La dureté du dépôt à base de MTES ne contenant pas de particules de silice pyrogénée, déterminée avec un Microduromètre HVM2000 (Société SHIMADZU), est de l'ordre d'une centaine de Hv (force de pénétrateur de 0,1 N). La dureté peut atteindre plusieurs centaines de Hv (valeur maximum mesurée : 630 Hv, pour une force de pénétrateur de 1 N nécessaire pour marquer le dépôt) pour un revêtement contenant de l'Aérosil. Il est à noter que la dureté du dépôt, quel que soit le type d'Aérosil introduit, est extrêmement variable et dépend de la présence d'agglomérats de particules.

Conclusion

L'addition de particules d'Aérosil OX50 produit un accroissement de la rugosité du dépôt, parfois nécessaire pour certaines utilisations telles que le soudage. Parallèlement à cet accroissement de rugosité, l'épaisseur et la résistance d'isolation du vernis sont augmentées, de même que sa dureté.

En revanche, une addition excessive de silice pyrogénée, quel qu'en soit le type, entraîne la formation d'agglomérats de silice, qui nuisent à l'homogénéité du revêtement, diminuent son adhérence et peuvent provoquer une fissuration voire un poudrage du dépôt. La teneur en Aérosil dans le film sec ne doit donc pas être supérieure à environ 10 %.

8-CONCLUSION

Cette étude montre la possibilité, à partir d'un préhydrolysat à base de MTES, de déposer un revêtement polyméthylsiloxane sur tôles magnétiques à grains non orientés dans des conditions compatibles avec les exigences d'une ligne d'enduction au défilé. Il est en outre possible de modifier les propriétés de ce vernis de façon à les amener à un niveau comparable à celui des vernis utilisés actuellement. Ainsi, l'addition de polymères organiques tels que le PAA ou la PVP au préhydrolysat amène un accroissement de la flexibilité donc de l'adhérence du dépôt. De plus, l'addition de particules de silice pyrogénée entraîne un accroissement de la rugosité, de la résistance d'isolation électrique et de la dureté du vernis.

Par ailleurs, la spectrophotométrie IRTF est un mode d'investigation particulièrement intéressant, puisqu'elle permet de déterminer la structure du dépôt ainsi que d'effectuer un suivi de cuisson par examen du déplacement du pic caractéristique des ponts Si-O-Si vers les nombres d'onde plus faibles. L'examen du dépôt, en pratiquant une abrasion successive de son épaisseur, indique que les groupements organiques sont majoritaires à la surface du revêtement plutôt qu'à l'interface substrat/revêtement. Ceci est particulièrement intéressant du point de vue de la découpe, car les radicaux organiques ont un rôle de lubrifiant vis à vis des outils de découpe.

Chapitre 5 :

ETUDE DU RÉCUI

A HAUTE TEMPERATURE

DE REVÊTEMENTS ORGANO-MINÉRAUX

INTRODUCTION

Après enduction, les tôles magnétiques à grains non orientés sont découpées puis empilées afin d'être utilisées dans des moteurs électriques. Cependant, la découpe induit dans la structure des contraintes qui dégradent les performances magnétiques des tôles. Afin de régénérer les performances magnétiques du matériau, un recuit dit recuit de relaxation des contraintes est effectué sur les empilages de tôles. Ce recuit peut être réalisé sous atmosphère protectrice ou non, la vitesse de chauffe étant inférieure à 150°C/h, jusqu'à un palier de 2 h minimum à 800°C, suivi d'un refroidissement lent. La norme de ce type de recuit ne spécifie, ni une atmosphère, ni une cinétique de montée en température particulières. Actuellement, le recuit de relaxation des contraintes est effectué sous atmosphère non oxydante/décarburante humide (N₂/H₂ avec un point de rosée élevé, supérieur à + 35) et, à l'issue de ce traitement thermique, le revêtement des tôles présente de faibles propriétés d'isolation électrique (quelques $\Omega \cdot \text{cm}^2$).

Le revêtement polyméthylsiloxane déposé par le procédé sol-gel présente l'avantage d'une structure par ponts Si-O-Si très stable thermiquement, mais l'étude de la stabilité thermique du revêtement hybride MTES/PAA présente un intérêt considérable. En effet, ce dépôt possède des caractéristiques d'isolation électrique et d'adhérence comparables à celles des vernis industriels.

Il est particulièrement important de connaître le comportement de ce revêtement au cours d'un traitement thermique à température élevée de type recuit de relaxation sous diverses atmosphères. En premier lieu, il convient toutefois de connaître les températures de dégradation des groupements organiques présents dans le vernis, ce qui est déterminé par une étude par Analyse Thermogravimétrique.

1-ETUDE PAR ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE (ATG)

Les conditions opératoires choisies sont : montée en température de 4°C/mn jusqu'à 800°C sous un courant d'air de $2 \cdot 10^4$ Pa. La masse initiale de l'échantillon est comprise entre 10 et 18 mg.

Les échantillons utilisés pour cette étude sont revêtus avec le dépôt polyméthylsiloxane contenant du PAA (revêtement hybride MTES/PAA à 30 % de PAA). Deux types d'échantillons sont étudiés :

- échantillon massif (tôle revêtue),
- poudre de revêtement après grattage de la surface.

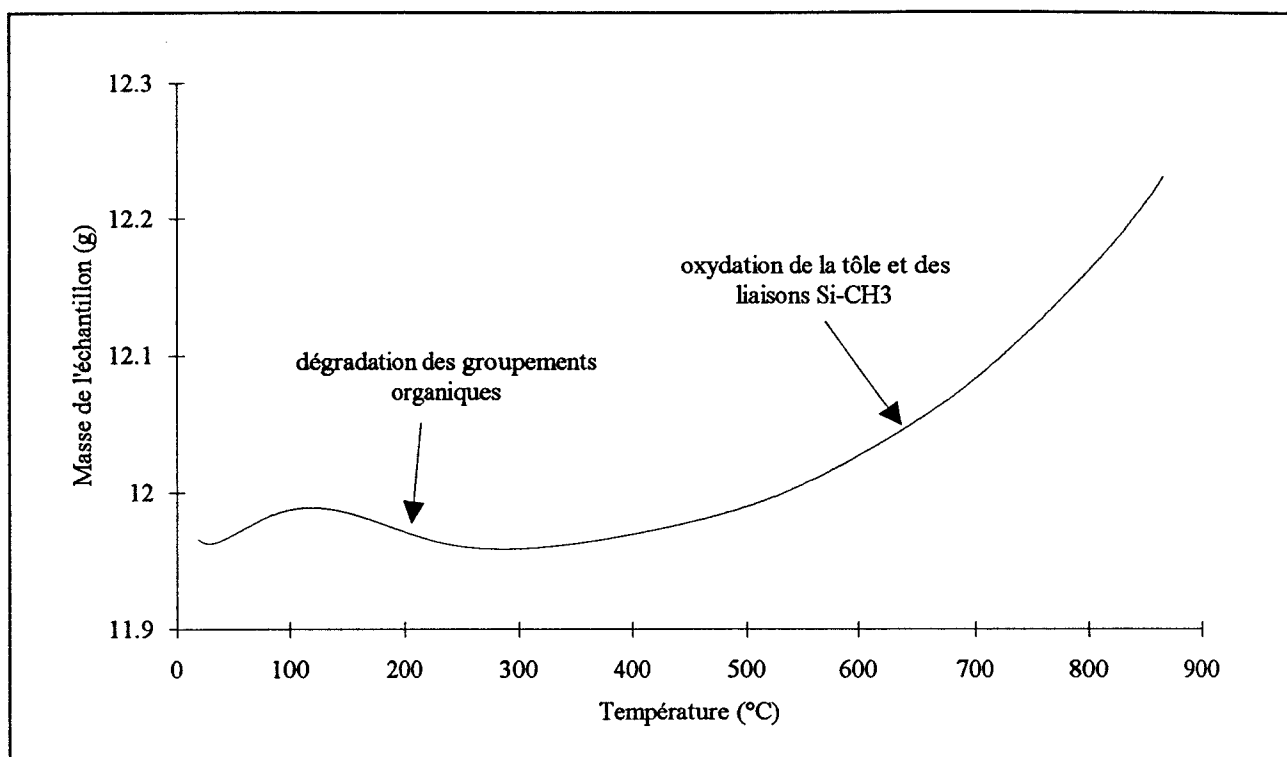


Figure 1 : Etude par ATG de l'échantillon massif (tôle revêtue).

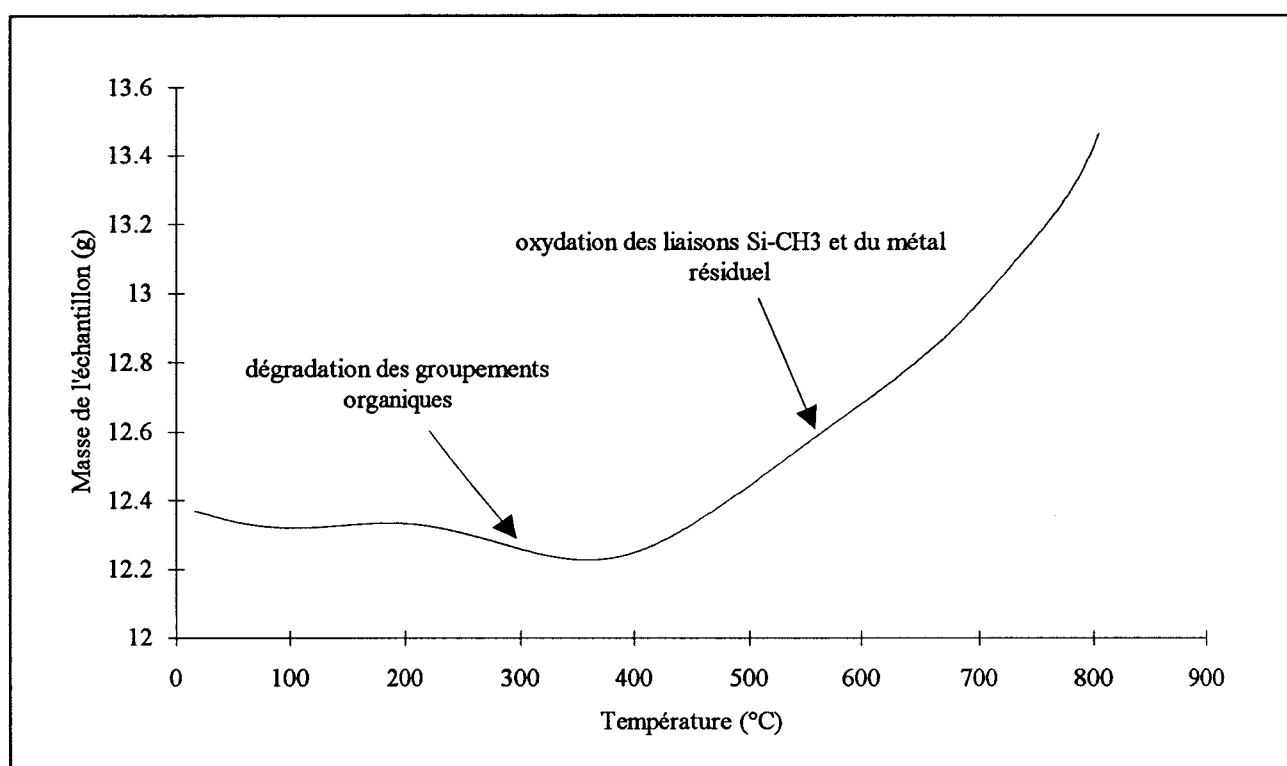


Figure 2 : Etude par ATG de la poudre de revêtement après grattage de la surface.

Discussion et conclusion :

Sur les deux courbes d'ATG, on observe une première phase, au cours de laquelle la masse de l'échantillon ne varie pratiquement pas, suivie d'une seconde étape (vers 300°C), où une diminution de la masse de l'échantillon se produit. A cette décroissance succède une phase d'augmentation de la masse des échantillons jusqu'à des températures supérieures à 800°C.

Le revêtement est stable jusqu'à 200-250°C, puis la dégradation de la partie purement organique du revêtement a lieu, c'est à dire la combustion de la résine acrylique qui constitue 30 % en poids du dépôt. En effet, la résine acrylique a une stabilité thermique moins importante que celle du vernis polyméthylsiloxane.

La phase d'accroissement de la masse de l'échantillon résulte de l'oxydation de la tôle (dans le cas d'un échantillon massif) ou de la poudre ferreuse résiduelle (dans le cas d'un échantillon pulvérulent). Au cours de cette étape, les radicaux $\equiv\text{Si}-\text{CH}_3$ subissent une oxydation en groupements $\equiv\text{Si}-\text{O}_{1/2}$, puisque chaque atome d'oxygène forme un pont entre 2 atomes de silicium. Il y a donc remplacement d'un groupement de masse molaire 15 g (CH_3) par un groupement de masse molaire $16/2 = 8$ g, c'est à dire une perte pondérale de 7 g par mole de silicium présente dans le revêtement. L'oxydation des groupements méthyl induit donc une diminution de la masse de l'échantillon, mais cette perte ne compense pas l'accroissement provoqué par l'oxydation du fer.

IZUMI *et al.* [83] ont étudié la combustion sous air de revêtements polyméthylsiloxanes à base de MTES déposés sur tôles d'acier inoxydable. Ils notent que les groupements méthyl sont toujours présents dans le revêtement à 400°C. Selon eux, ces groupements commencent à se consumer à 500°C pour disparaître totalement à 600°C, avec remplacement des liaisons Si-C par des liaisons Si-O. Ceci est en accord avec les observations de VAN BOMMEL *et al.* [12] selon lesquels les liaisons Si-C sont stables jusqu'à 600°C. Nous constatons qu'un traitement à température plus modérée permet une destruction totale des liaisons Si-C et des groupements organiques présents dans un revêtement polyméthylsiloxane à base de MTES. La figure 3 présente le spectre IRTF d'un tel revêtement après maintien de 2 h à 450°C. Sur ce spectre, seuls les pics dus aux groupements Si-O-Si (à 1020, 810 et 450 cm^{-1}) ou Si-OH (à 3600-3000, 1640 et 960 cm^{-1}) sont observables.

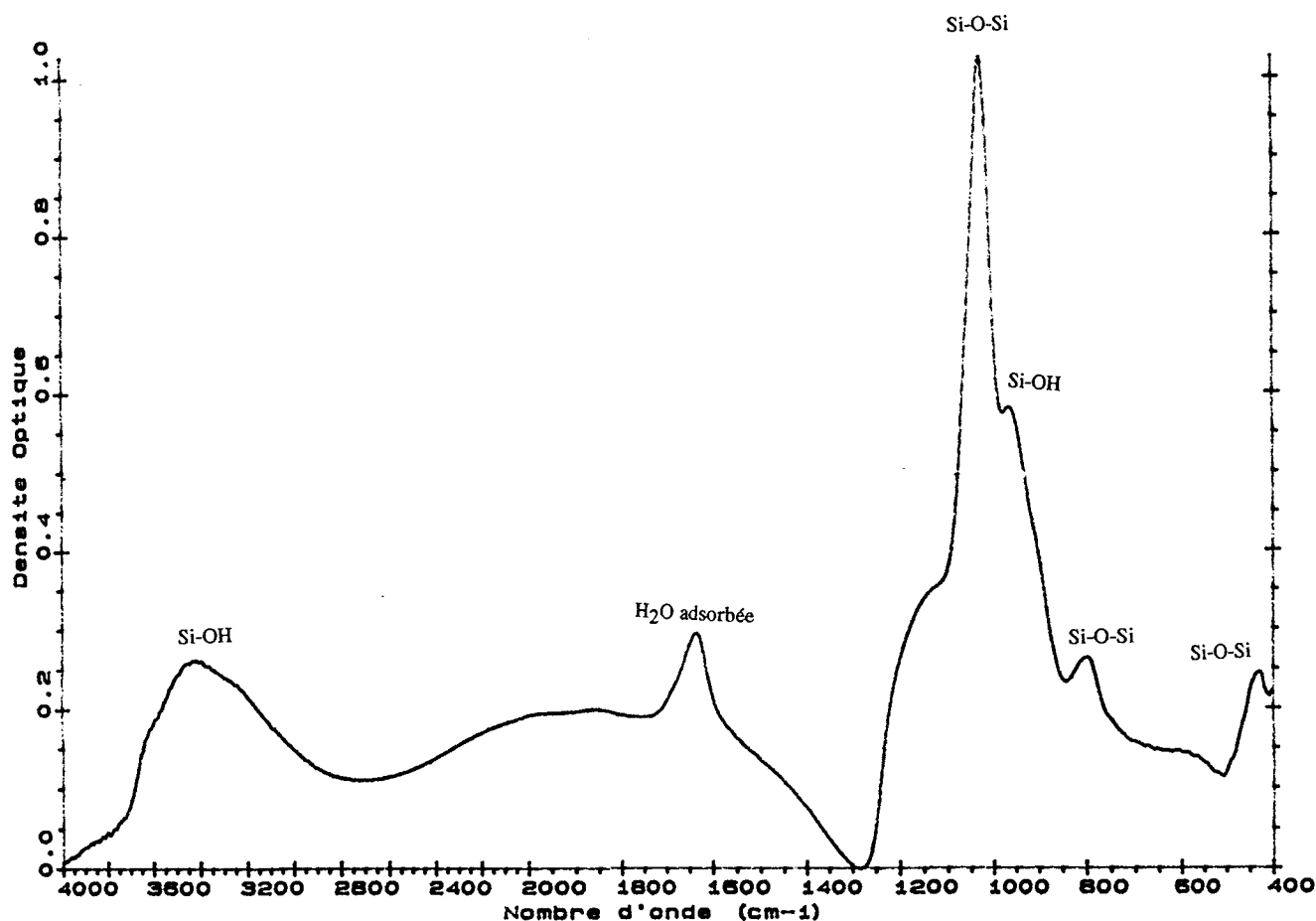


Figure 3 : Spectre IRTF du revêtement à base de MTES après maintien de 2 h à 450°C sous air ; analyse par réflexion spéculaire sous angle d'incidence de 30°.

Les groupements organiques fixés sur le silicium dans un revêtement polyméthylsiloxane ne présentent donc pas une stabilité thermique aussi élevée que le prétendent ces auteurs. Il est à remarquer que les études par ATG d'IZUMI *et al.* sont menées avec une vitesse de chauffe de 10°C/mn, alors qu'elle est de 4°C/mn dans notre cas.

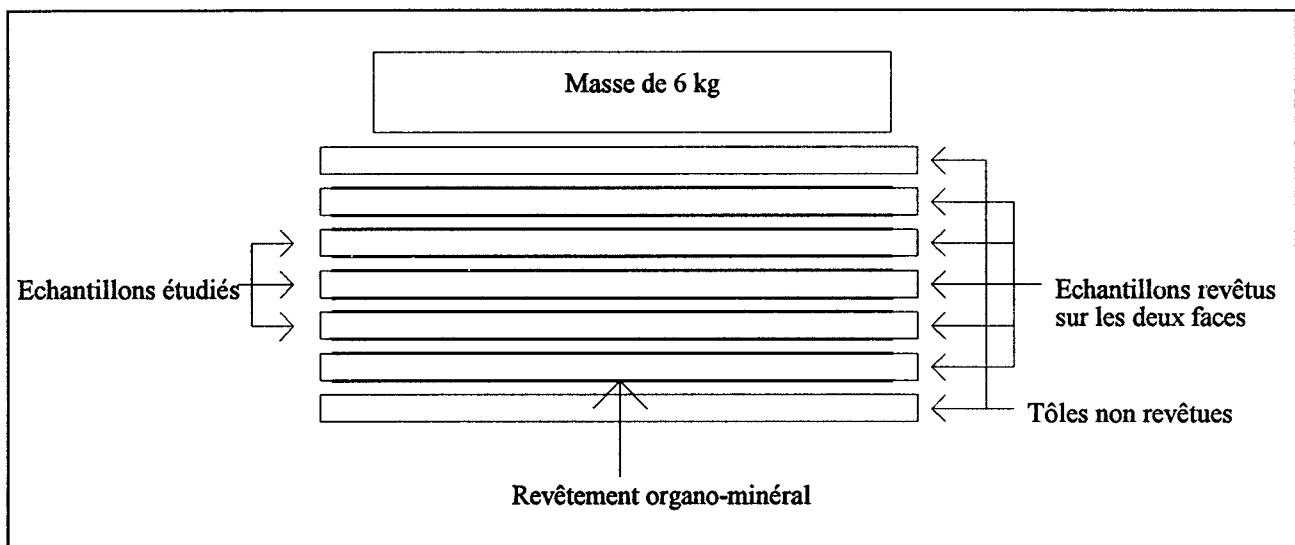
Par ailleurs, les essais de combustion de revêtements en ATG ne permettent pas d'effectuer une comparaison exacte avec les conditions d'un recuit de tôles en empilage. En effet, la pression sur le revêtement produite par l'empilage influe sur la dégradation des groupements organiques et l'oxydation du fer. L'élimination des produits de la combustion est partiellement empêchée par cette compression, aussi les températures de traitement thermique déterminées par ATG sont en général inférieures aux températures qu'il faut appliquer pour effectuer le même traitement de transformation du revêtement sur un empilage de tôles.

2-TRAITEMENT THERMIQUE EN UNE ETAPE

Méthode des essais

Les échantillons utilisés au cours de cette étude sont enduits sur leurs deux faces avec le revêtement hybride MTES/PAA à 30 % de PAA. Pour cela, une première face est enduite, puis subit un séchage de 20 s sous cassette infrarouge, de façon à ce que le film soit hors-poussières. Après refroidissement de la tôle, la deuxième face est enduite et l'échantillon subit un second séchage de 45 s sous cassette infrarouge.

Pour chaque type de recuit, cinq plaques recouvertes sur chaque face sont empilées et seules les trois plaques intermédiaires sont prises en considération.



Configuration de l'empilage des échantillons au cours des essais.

Pour chaque essai, l'épaisseur et la résistance d'isolation de chaque revêtement sont mesurées avant et après traitement thermique. L'épaisseur correspond à la moyenne sur 60 mesures, à raison de 10 mesures par face et ceci sur les trois échantillons considérés.

La valeur de résistance d'isolation déterminée sur Banc de Franklin (cf. Annexe 3) correspond à la moyenne calculée à partir de 30 mesures d'intensité, à raison de 5 mesures par face.

Il est à noter que pour chaque plaque, la face préparée la première (face ayant subi un double séchage sous cassette infrarouge) présente toujours une valeur de résistance d'isolation moyenne avant et après recuit plus élevée que celle de l'autre face.

La mesure de la teneur en carbone par Analyseur Spécifique LECO CS 444 d'une plaque non revêtue indique une valeur inférieure à 20 ppm de C dans l'acier, ce qui est la teneur normale pour des tôles magnétiques NonO à 2,9 % de Si à l'issue du recuit de décarburation et de recristallisation. La teneur en carbone d'une plaque revêtue sur ses deux faces indique une valeur de l'ordre de 110 ppm.

Les diverses atmosphères de recuit considérées sont :

- air,
- atmosphère non oxydante/décarburante (N₂ 80%/H₂ 20 %),
- atmosphère non oxydante/décarburante humide (N₂ 80 %/H₂ 20 % et point de rosée de + 35),
- atmosphère non oxydante/décarburante humide (N₂ 80 %/H₂ 20 % et point de rosée élevé de + 65-70).

Le mode opératoire des recuits est le suivant :

- mise en étuve à température ambiante des échantillons,
- montée en température de 135°C/heure jusqu'à 800°C,
- maintien à 800°C pendant 2 heures, puis refroidissement lent dans le four jusqu'à température ambiante.

2-a-Recuit sous air

Les échantillons après recuit présentent une oxydation importante, particulièrement les tôles de la face supérieure et de la face inférieure de l'empilage (plaques repères 1 et 3). Le revêtement est très peu adhérent et ne résiste pas à un test d'adhérence par pliage sur mandrin de diamètre 30 mm. En revanche, il ne se délamine pas lors d'un essai d'arrachement au ruban adhésif normalisé.

Repère de l'échantillon :	Epaisseur moyenne avant recuit :	Epaisseur moyenne après recuit :	Résistance d'isolation moyenne avant recuit :	Résistance d'isolation moyenne après recuit :
1	2,8 μm	2,7 μm	60 $\Omega.\text{cm}^2$	80 $\Omega.\text{cm}^2$
2	2,2 μm	2,4 μm	55 $\Omega.\text{cm}^2$	105 $\Omega.\text{cm}^2$
3	4,2 μm	4,1 μm	130 $\Omega.\text{cm}^2$	1320 $\Omega.\text{cm}^2$

Tableau 1 : Caractéristiques des échantillons avant et après traitement thermique sous air.

L'épaisseur du dépôt est faiblement modifiée par le traitement thermique, car la perte d'épaisseur due à la dégradation des groupements organiques est compensée par la formation

d'oxydes de fer. La surface du dépôt est totalement fissurée, permettant ainsi la croissance d'oxydes. Les valeurs de résistance d'isolation après recuit sont particulièrement élevées, mais cette isolation électrique est due en partie à la présence des oxydes de fer isolants.

La fissuration induite par la dégradation des groupements organiques est plus importante que celle observée après le recuit sous air d'un xérogel de silice. En effet, dans le cas du xérogel de silice, la fissuration, initiée durant le séchage sous cassette infrarouge, est produite par l'important retrait des solvants et la densification du réseau. Dans le cas du vernis hybride MTES/PAA, la fissuration est produite par la dégradation lors du traitement thermique à haute température des groupements organiques représentant plus de 30 % de la structure du dépôt, c'est pourquoi elle est plus marquée.

Le recuit sous air est un recuit partiellement décarburant puisque le carbone formé par dégradation des groupements organiques réagit avec l'oxygène de l'air selon la réaction :



La teneur en carbone totale des échantillons après recuit est de l'ordre de 60 ppm, mais elle n'est que de 20 ppm après surfaçage des échantillons. Après vieillissement accéléré normalisé des échantillons (24 heures à 225 °C en étuve sous air équivalent à plusieurs mois de stockage ou d'utilisation), la teneur en carbone dans les tôles après surfaçage est toujours de 20 ppm. Après un second vieillissement accéléré des échantillons, la teneur en carbone dans les tôles après surfaçage est de 30 ppm, indiquant qu'il se produit une diffusion très modérée du carbone dans la tôle.

La surface des tôles magnétiques NonO après recuit de décarburation et de recristallisation est constituée de wüstite FeO et de silice produite par la réaction avec l'eau du silicium ayant migré vers la surface des tôles durant ce recuit (cf. Annexe 1). Au cours du recuit de relaxation sous air, les oxydes de fer et de silicium forment une barrière à la diffusion du carbone dans l'épaisseur de la tôle puisqu'il n'y a pas migration du carbone dans l'acier au cours du recuit. Cependant, une diffusion de carbone se produit après vieillissement, mais dans des proportions toutefois peu importantes.

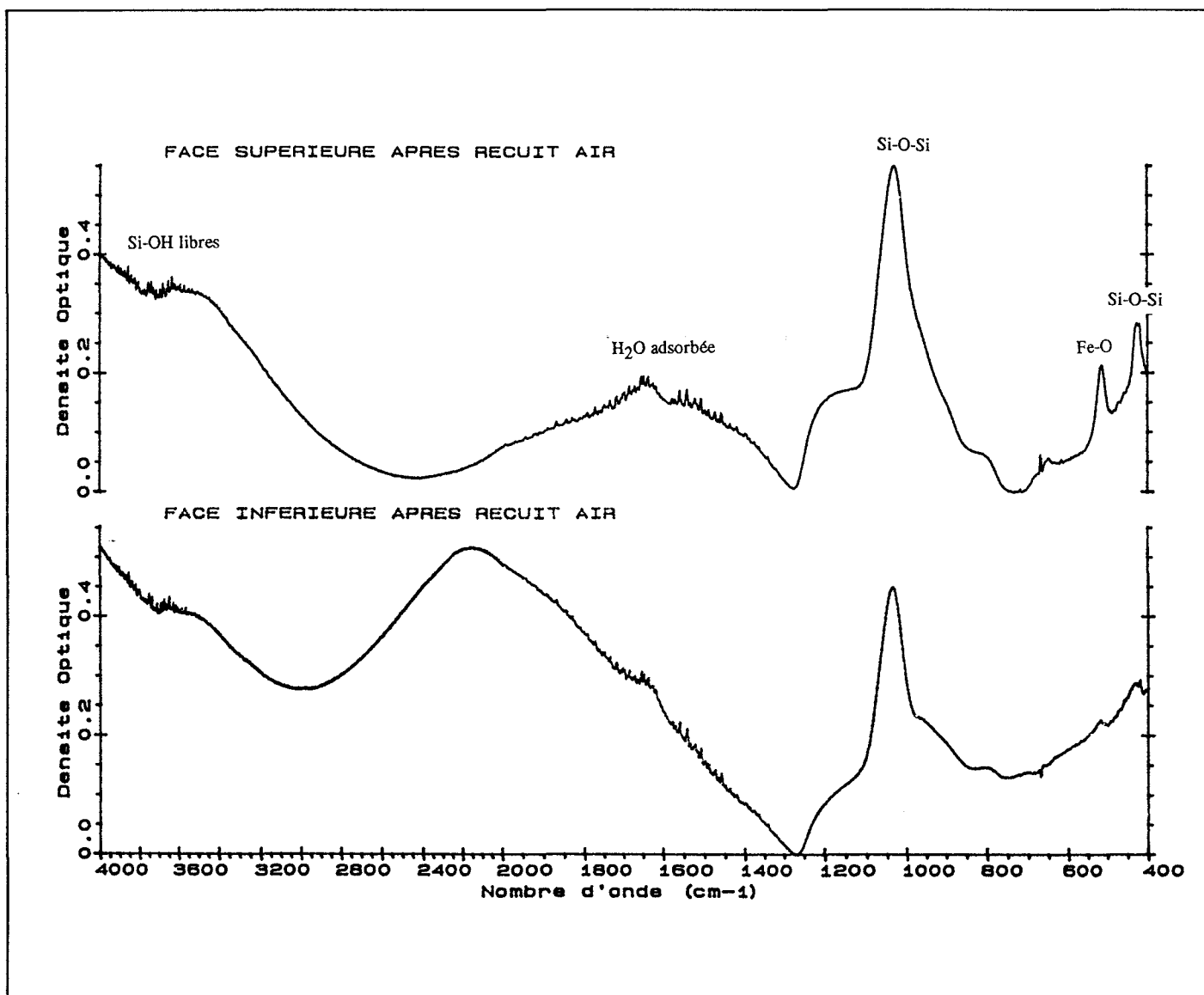


Figure 4 : Spectres IRTF du revêtement hybride MTES/PAA après recuit sous air sur la plaque centrale de l'empilage (échantillon repère 2) ; analyse par réflexion spéculaire sous angle d'incidence de 30°.

Le revêtement final est constitué d'un mélange de silice, formée par oxydation des groupements Si-CH₃ et d'oxydes de fer. En effet, on constate sur ces spectres infrarouge la présence de nombreux pics dus aux oxydes de fer (vers 512 cm⁻¹ en particulier) en plus des pics attribuables aux liaisons Si-O-Si (vers 1020 et 435 cm⁻¹) de la silice. Il est à noter que l'oxydation est plus importante sur la face supérieure de l'échantillon, car l'intensité des pics caractéristiques est nettement plus élevée sur le spectre de la face supérieure que sur celui de la face inférieure.

2-b-Recuits sous atmosphère contrôlée

Recuit non oxydant/décarburant (N₂ 80 %/H₂ 20 %)

L'atmosphère de ce recuit permet une protection particulièrement efficace contre l'oxydation puisqu'elle ne contient pas d'oxygène et que la présence d'hydrogène en fait une atmosphère réductrice (formation d'eau par réaction des oxydes de fer avec l'hydrogène).

Les échantillons après recuit sont couverts en leur centre d'une fine poudre noire, tandis que le reste de la surface des plaques est clair. Il n'y a aucune trace d'oxydation sur les plaques. Le revêtement final est extrêmement fragile et il suffit de le frotter pour l'enlever totalement.

Repère de l'échantillon :	Epaisseur moyenne avant recuit :	Epaisseur moyenne après recuit :	Résistance d'isolation moyenne avant recuit :	Résistance d'isolation moyenne après recuit :
1	2,4 μm	1,6 μm	65 $\Omega.\text{cm}^2$	2 $\Omega.\text{cm}^2$
2	2,5 μm	1,5 μm	65 $\Omega.\text{cm}^2$	1 $\Omega.\text{cm}^2$
3	3 μm	1,6 μm	110 $\Omega.\text{cm}^2$	2 $\Omega.\text{cm}^2$

Tableau 2 : Caractéristiques des échantillons avant et après traitement thermique sous atmosphère N₂/H₂.

Après frottement de la surface des plaques afin d'ôter le résidu charbonneux, la teneur en carbone dans la partie claire de la plaque centrale de l'empilage (échantillon repère 2) est de l'ordre de 50 ppm, tandis qu'elle est d'environ 200 à 300 ppm dans la zone sombre. Ceci montre la nécessité d'une décarburation importante au cours du recuit, car une forte migration de carbone dans la tôle a lieu au cours du traitement thermique. La présence d'hydrogène limite la graphitisation du revêtement car l'H₂ réagit avec le carbone selon :



mais cette réaction ne permet pas une décarburation aussi complète qu'un recuit sous air ou sous atmosphère contrôlée humide.

En fait, on peut considérer que le revêtement formé n'est pas constitué de silice, bien que les spectres IRTF de la figure 5 indiquent la présence de liaisons Si-O-Si dans le revêtement (pics à 815 et 435 cm^{-1} notamment). Ces spectres IRFT sont respectivement celui de la partie claire et de la partie noire (après élimination de la poussière de carbone) de la surface de la plaque centrale de l'empilage. Il est à noter qu'avant recuit, des liaisons Si-O-Si sont présentes dans le

revêtement polyméthylsiloxane et ne se dégradent théoriquement pas durant le traitement thermique.

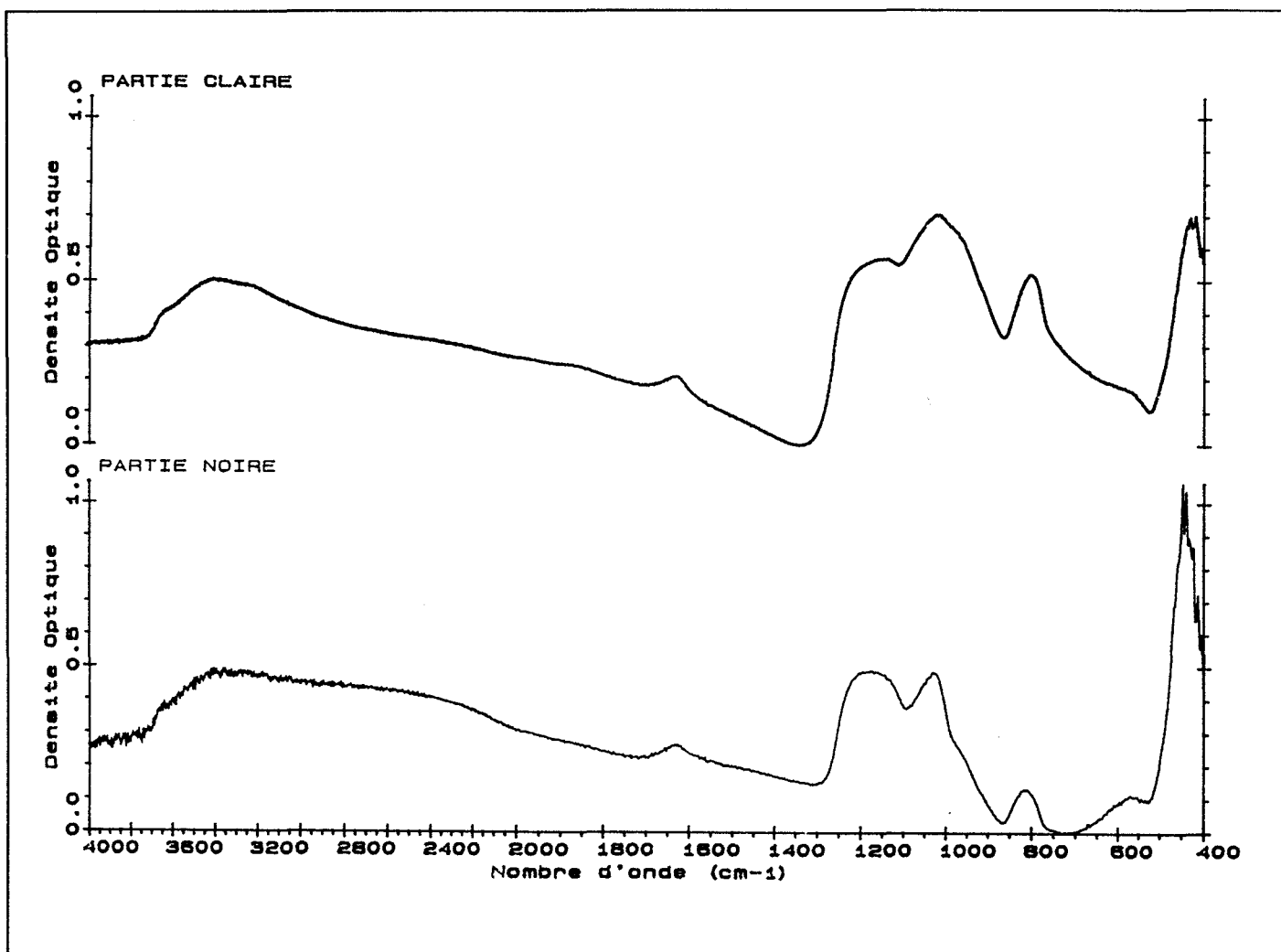


Figure 5 : Spectres IRTF du revêtement hybride MTES/PAA après recuit sous atmosphère N_2/H_2 sur la plaque centrale de l'empilage (échantillon repère 2) ; analyse par réflexion spéculaire sous angle d'incidence de 30° .

Ces spectres ne sont pas caractéristiques de la silice. Les déformations observables sont dues à la présence de carbone en forte quantité dans le dépôt. On remarque la présence d'une bande large vers $3500-3000\text{ cm}^{-1}$, caractéristique des liaisons OH et un pic vers 1640 cm^{-1} indiquant la présence d'eau adsorbée dans le revêtement. Il y a donc eu formation de groupements silanols après dégradation des groupements $Si-CH_3$ et adsorption d'eau au cours du refroidissement des échantillons dans le four.

Les pics dus aux groupements silanols sur ces spectres montrent que l'élimination des groupements silanols $Si-OH$ est incomplète et que la dégradation des groupements $Si-CH_3$ ne conduit pas directement à la formation de ponts siloxanes mais qu'une étape intermédiaire a lieu.

Recuit non oxydant/décarburant humide (N₂ 80 %/H₂ 20 % et point de rosée de + 35)

L'addition d'eau à l'atmosphère du recuit permet d'éliminer une partie du carbone produit par la dégradation des groupements organiques selon :



De fait, à l'issue du recuit, les plaques sont recouvertes d'un revêtement transparent, d'apparence extrêmement ténue et fragile. Il n'y a donc pas graphitisation complète du dépôt comme c'est le cas sous atmosphère N₂/H₂ sèche. Ce revêtement n'est pas adhérent et ne résiste pas à un test d'adhérence par pliage sur mandrin de diamètre 30 mm. L'essai de recuit est effectué avec des échantillons recouverts d'un dépôt peu épais, afin que la quantité de carbone à éliminer soit peu importante, car la propriété décarburante de cette atmosphère est moins performante que celle de l'air.

Repère de l'échantillon :	Epaisseur moyenne avant recuit :	Epaisseur moyenne après recuit :	Résistance d'isolation moyenne avant recuit :	Résistance d'isolation moyenne après recuit :
1	1 μm	0,7 μm	7 $\Omega.\text{cm}^2$	1 $\Omega.\text{cm}^2$
2	1 μm	0,9 μm	7 $\Omega.\text{cm}^2$	1 $\Omega.\text{cm}^2$
3	1,2 μm	0,8 μm	10 $\Omega.\text{cm}^2$	1,5 $\Omega.\text{cm}^2$

Tableau 3 : Caractéristiques des échantillons avant et après traitement thermique sous atmosphère N₂/H₂ humide (point de rosée de + 35).

La teneur en carbone est de 15 ppm après surfaçage des échantillons. Sans surfaçage, la teneur en carbone est de 20 ppm sur les extrémités des échantillons et de 30 ppm au centre des plaques. La décarburation est donc légèrement moins bonne au centre des échantillons que sur les rives, ce qui est normal compte tenu du fait qu'une masse de 6 kg est posée sur l'empilage pour le mettre sous pression mécanique.

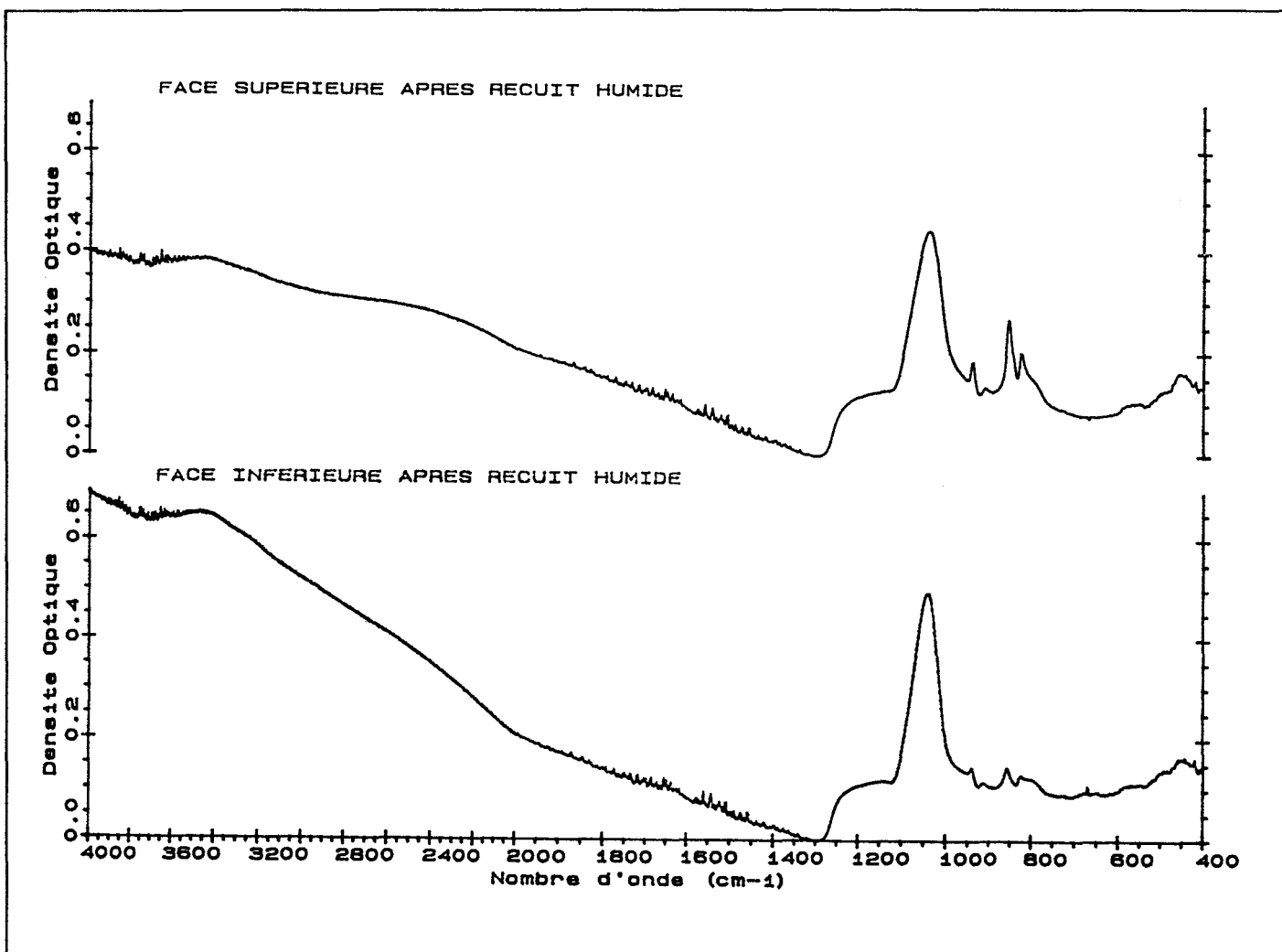


Figure 6 : Spectres IRTF du revêtement hybride MTES/PAA après recuit sous atmosphère N_2/H_2 humide (point de rosée de + 35) sur la plaque centrale de l'empilage (échantillon repère 2) ; analyse par réflexion spéculaire sous angle d'incidence de 30° .

Recuit non oxydant décarburant humide (N_2 80 %/ H_2 20 % et point de rosée élevé de + 65-70)

Après traitement thermique, le revêtement des échantillons présente un aspect translucide et un résidu charbonneux est présent sur les extrémités. La présence de ce résidu montre que la décarburation est incomplète et qu'une graphitisation partielle se produit. Le dépôt est relativement adhérent, car il ne se délamine pas lors d'un test d'adhérence par arrachage au ruban adhésif normalisé.

Repère de l'échantillon :	Epaisseur moyenne avant recuit :	Epaisseur moyenne après recuit :	Résistance d'isolation moyenne avant recuit :	Résistance d'isolation moyenne après recuit :
1	1,2 μm	1,3 μm	11 $\Omega.\text{cm}^2$	1 $\Omega.\text{cm}^2$
2	1,3 μm	1,4 μm	12 $\Omega.\text{cm}^2$	3 $\Omega.\text{cm}^2$
3	1,4 μm	1,4 μm	11 $\Omega.\text{cm}^2$	2 $\Omega.\text{cm}^2$

Tableau 4 : Caractéristiques des échantillons avant et après traitement thermique sous atmosphère N_2/H_2 humide (point de rosée élevé de + 65-70).

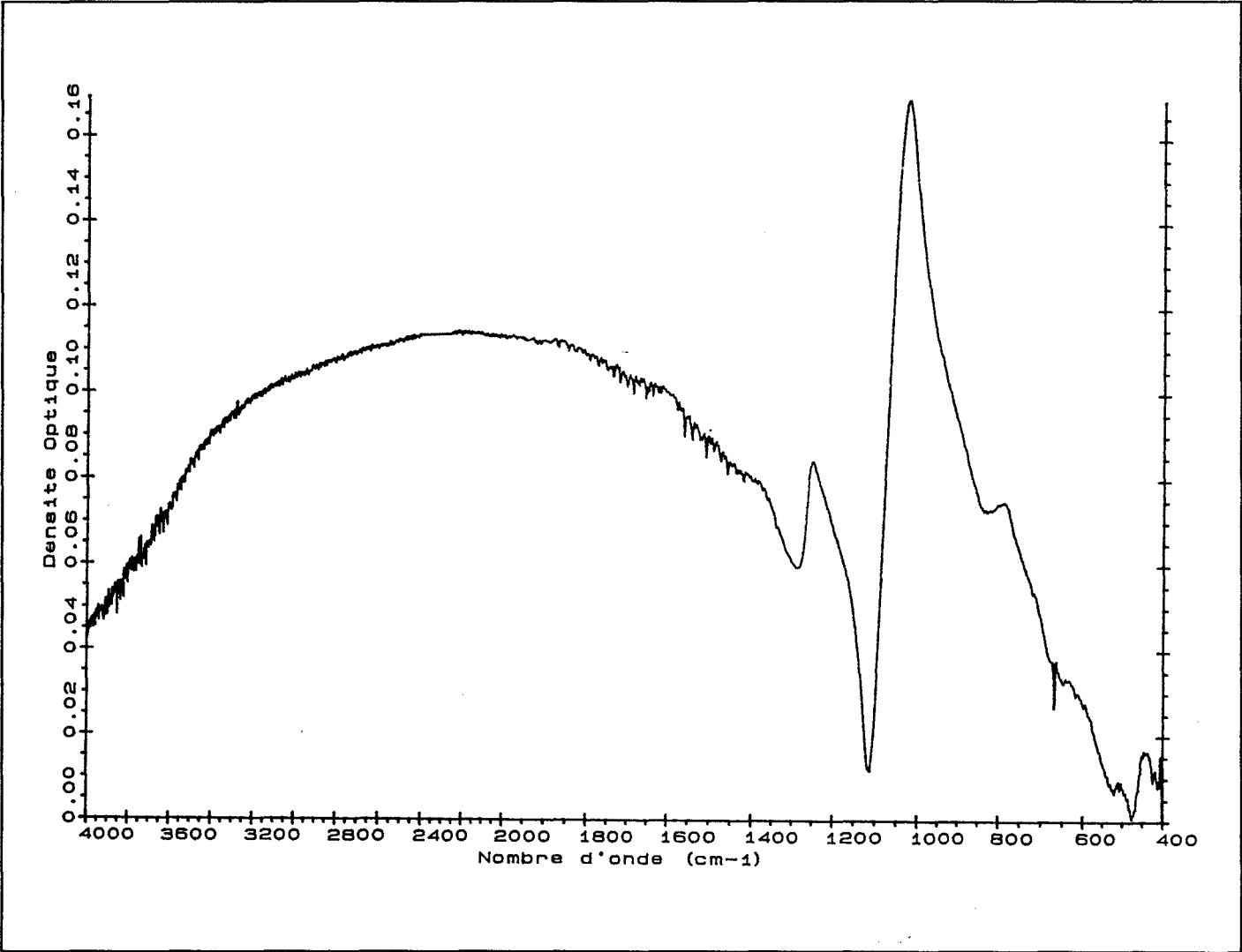


Figure 7 : Spectres IRTF du revêtement hybride MTES/PAA après recuit sous atmosphère N_2/H_2 humide (point de rosée élevé de + 65-70) sur la plaque centrale de l'empilage (échantillon repère 2) ; analyse par réflexion spéculaire sous angle d'incidence de 30°.

L'échantillon revêtu ne présente aucune oxydation. Les pics correspondant aux liaisons Si-O-Si sont les seuls présents sur les spectres IRTF du dépôt. Cependant, une bande vers 3500-3000 cm^{-1} indique la présence de groupements silanols. La dégradation des groupements Si-CH₃ en atmosphère humide conduit donc à la formation de liaisons Si-OH susceptibles de se recombinaison par condensation.

La teneur en carbone dans les échantillons surfacés est de l'ordre de 20 ppm, tandis qu'elle est d'environ 30 ppm dans les échantillons non surfacés.

L'analyse par diffraction X de la surface des échantillons indique la présence en faible quantité de fayalite dans le revêtement (figure 8).

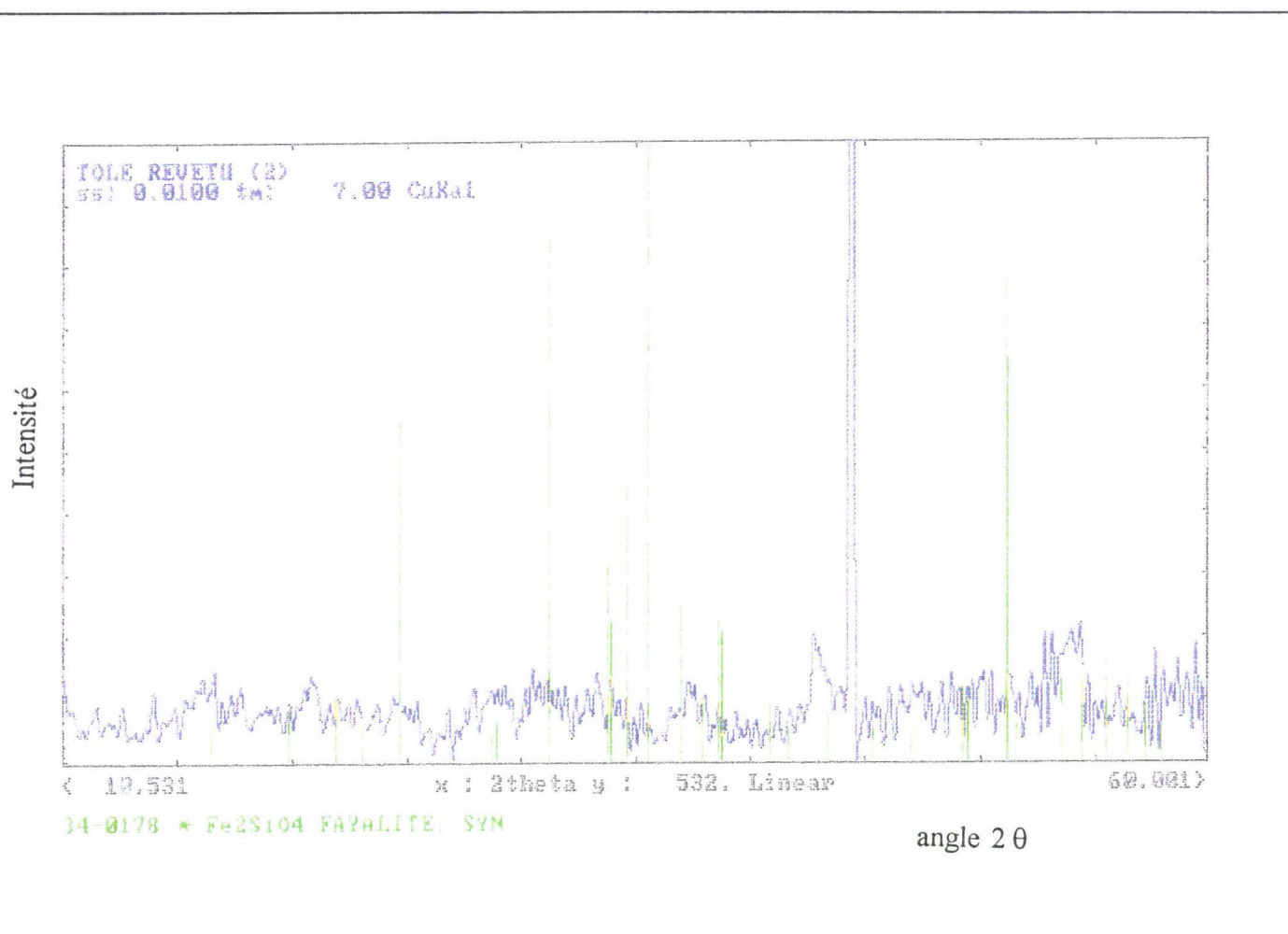


Figure 8 : Spectre de diffraction X du revêtement hybride MTES/PAA après recuit sous atmosphère N_2/H_2 humide (point de rosée élevé de + 65-70).

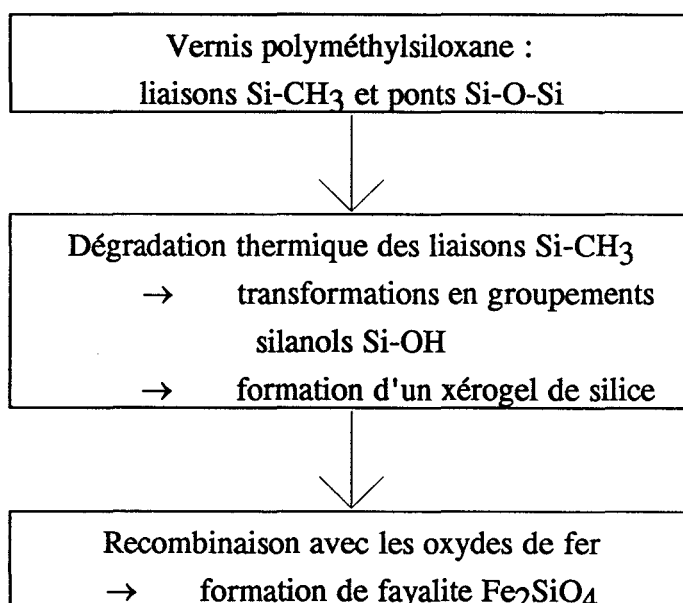
Ces résultats sont semblables à ceux obtenus avec un point de rosée plus bas.

Discussion

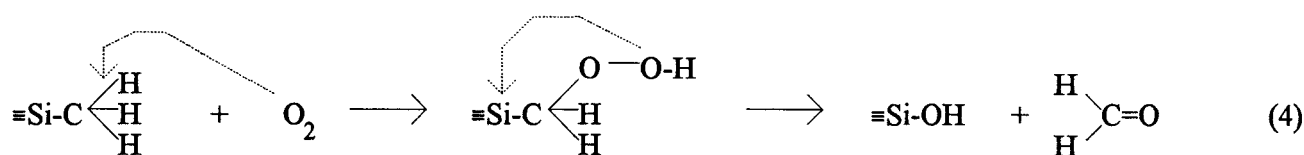
Les résultats du recuit sous air sont très proches de ceux obtenus par traitement thermique sous air d'un xérogel de silice (*cf.* Chapitre 3) mais l'oxydation du substrat est beaucoup plus marquée dans le cas du recuit du vernis organo-minéral. Ceci est normal, dans la mesure où la porosité induite par la dégradation des groupements organiques du vernis est plus importante que

la fissuration apparaissant durant le traitement thermique du xérogel. Cette porosité induit un net écaillage du revêtement.

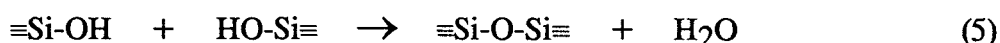
Les recuits sous atmosphère contrôlée ne permettent pas la transformation du vernis polyméthylsiloxane en silice amorphe et la formation d'un résidu charbonneux traduit la graphitisation du dépôt. En revanche, ce type d'atmosphère protège la surface des tôles de l'oxydation. La faible résistance d'isolation des dépôts après recuit sous atmosphère protectrice indique que même si une décarburation se produit, le revêtement n'est pas uniquement constitué de silice amorphe. En fait, ce recuit est très similaire au traitement thermique lent d'un xérogel de silice sous atmosphère contrôlée N_2/H_2 (cf. Chapitre 3) au cours duquel se produit la formation de fayalite. L'obtention de fayalite à partir d'un revêtement polyméthylsiloxane lors d'un traitement thermique se fait selon le schéma suivant :



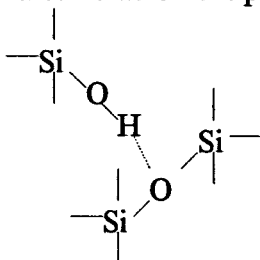
SOHONI et MARK [84] proposent un mécanisme faisant intervenir la réaction d'eau ou d'oxygène avec les groupements terminaux Si-CH₃. En présence d'oxygène, les groupements méthyl sont oxydés en groupements hydroperoxydes, puis se transforment en silanols avec libération de formaldéhyde (méthanal) :



La condensation des silanols peut aussi se produire selon la réaction classique :



Toujours selon SOHONI et MARK, les groupements silanols sont désactivés par physi et chimisorption sur les ponts siloxanes, vraisemblablement par les liaisons hydrogène suivantes :



et de ce fait ne peuvent pas se recombina en ponts siloxanes.

En réalité, deux effets peuvent contribuer au maintien des groupements Si-OH dans le revêtement : la désactivation des silanols mais aussi le fait que les échantillons soient disposés en empilage avec une masse de 6 kg sur le sommet de l'empilage. Toutefois, la pression sur l'empilage a un effet relativement modéré par rapport au phénomène d'adsorption, qui joue un rôle prépondérant.

3-TRAITEMENT THERMIQUE EN DEUX ETAPES

Introduction

Les essais de recuit en une étape montrent qu'une atmosphère oxydante est nécessaire pour que la transformation des liaisons Si-C en Si-O (entre 400 et 500°C), conduisant à la formation de silice soit complète. Cette atmosphère permet en outre l'élimination du PAA présent dans le dépôt pour en améliorer la flexibilité. L'inconvénient d'un recuit oxydant est la dégradation de la tôle par oxydation.

Un traitement thermique en deux étapes permet de combiner l'avantage du recuit en atmosphère oxydante avec celui sous atmosphère protectrice, afin que le substrat ne subisse pas d'oxydation [85]. Divers cycles de recuit sont à envisager.

Les échantillons sont identiques à ceux utilisés pour les recuits en une étape et les empilages sont effectués de la même façon, mais avec seulement trois échantillons revêtus au lieu de cinq. Seul l'échantillon situé au centre de l'empilage est pris en compte dans cette étude.

Résultats des essais

Les trois premiers cycles de recuit testés sont les suivants :

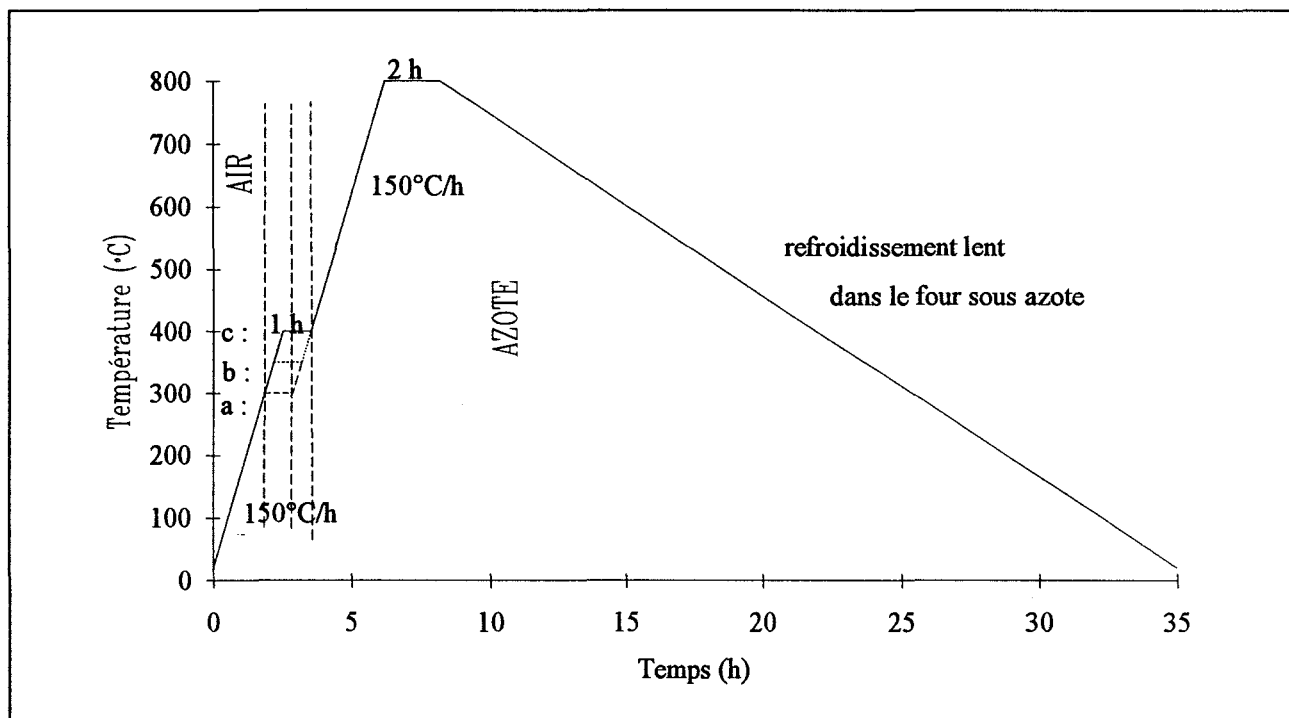
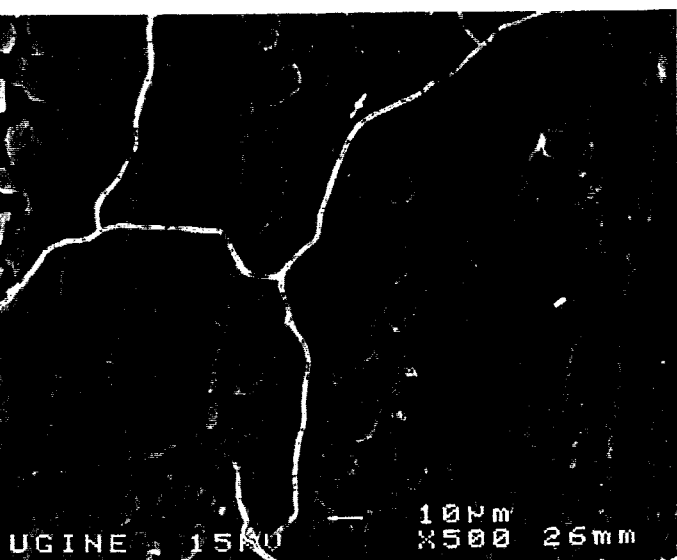


Figure 9 : Cycles de recuit - a : palier intermédiaire à 300°C (-----)
- b : palier intermédiaire à 350°C (.....)
- c : palier intermédiaire à 400°C (———).

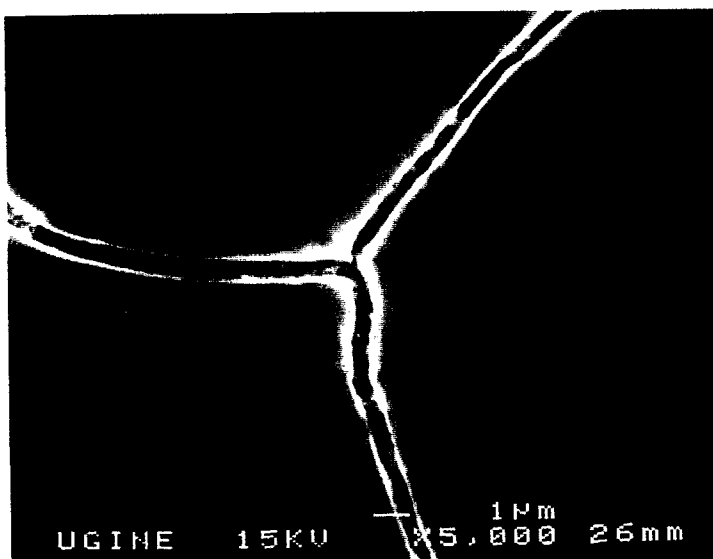
La seconde étape du recuit est réalisée sous atmosphère d'azote et non sous mélange N_2/H_2 , afin d'éviter la formation de fayalite Fe_2SiO_4 néfaste aux propriétés d'isolation électrique du revêtement.

Après recuit, la partie centrale de la surface du revêtement est noire, indiquant une élimination incomplète du carbone. Au contraire, les rives sont exemptes de carbone, car c'est là que la pression sur l'empilage est la plus faible.

La résistance d'isolation du revêtement est pratiquement nulle (inférieure à $2 \Omega.cm^2$), même pour le cycle avec une température de 400°C pour le premier palier. L'élimination de tout le carbone résultant de la dégradation des groupements organiques n'a pas eu lieu.

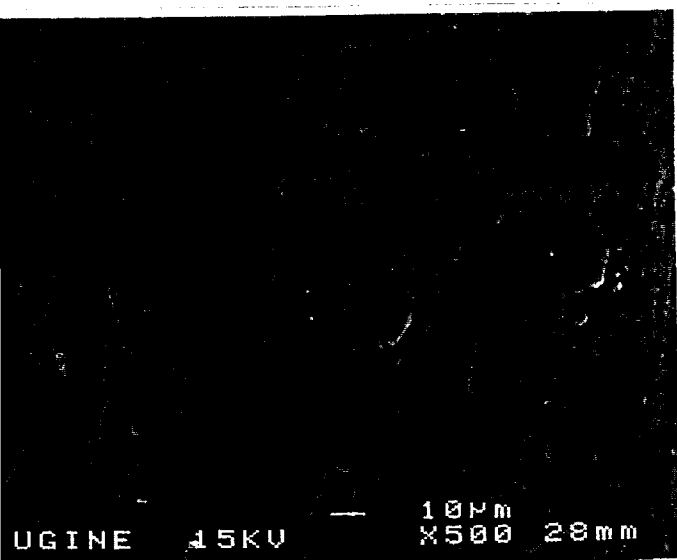


a) : Grandissement 500.

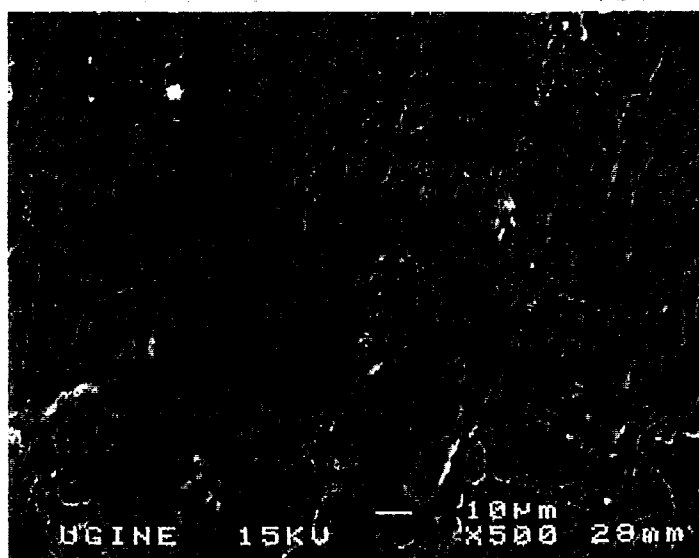


b) : Grandissement 5000.

Figure 10 : Revêtement après traitement thermique comprenant un palier à 300°C, images obtenues en microscopie électronique à balayage (électrons secondaires).



a) : Palier à 350°C.



b) : Palier à 400°C.

Figure 11 : Revêtement après traitement thermique, images obtenues en microscopie électronique à balayage (électrons secondaires), grandissement 500.

On remarque sur les figures 10 et 11 que seul le revêtement ayant subi un cycle de recuit comportant un palier à 300°C est fissuré. Un examen de la surface avec un grandissement plus important (5000) montre qu'en dépit de la fissuration du revêtement, l'atmosphère protectrice du recuit empêche le gonflement des oxydes à partir des fissures. Le fait que seul le revêtement

ayant subi un palier à 300°C soit fissuré est dû à la thermoplasticité de la partie silicone du revêtement. Cette thermoplasticité permet de compenser la dégradation du polymère organique. A un palier de 300°C, le PAA est dégradé mais la température de haute plasticité de la silicone n'est pas atteinte. Au contraire, lorsque la température du palier est de 350 ou de 400°C, la plasticité de la résine silicone évite la fissuration du revêtement lors la combustion de l'acide polyacrylique. Il est nécessaire que la dégradation de tous les groupements organiques, qu'ils proviennent du PAA ou de la silicone, soit totale avant changement de l'atmosphère de recuit. Le premier palier doit donc être réalisé à une température de l'ordre de 500°C.

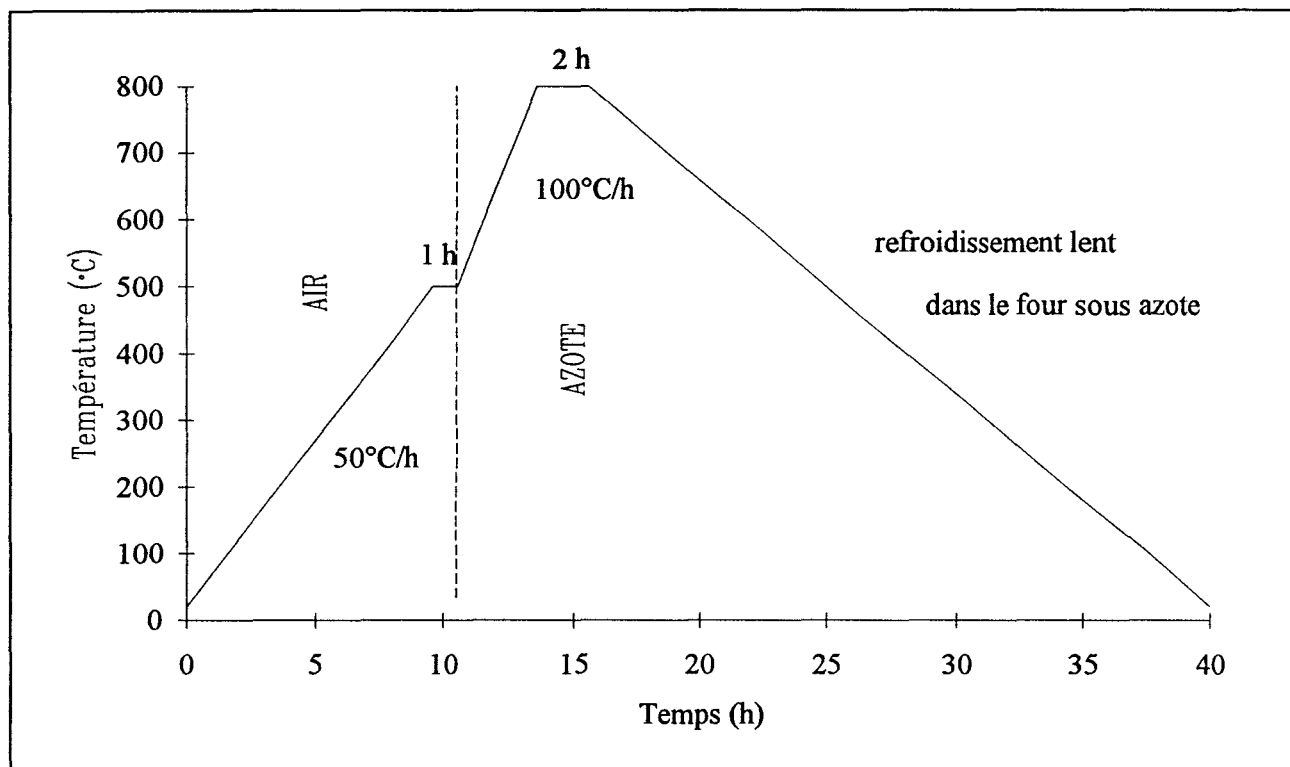
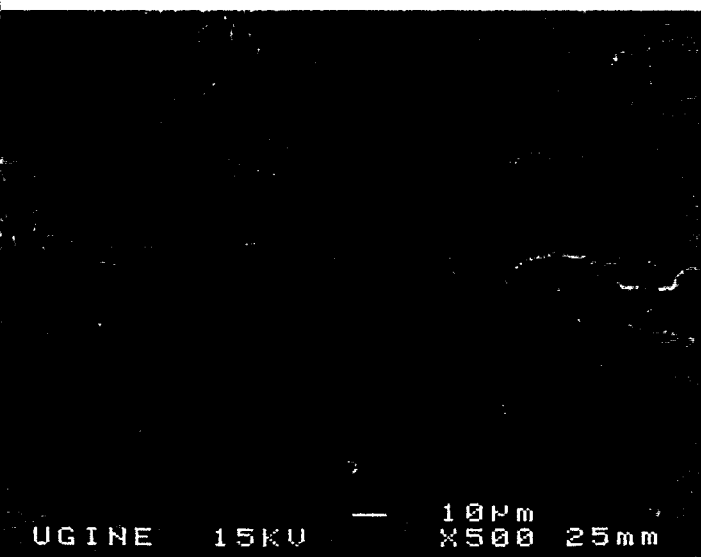


Figure 12 : Cycle de recuit comportant un palier intermédiaire à 500°C.

Le cycle de recuit comprend une montée lente en température sous air, afin de permettre la dégradation complète des groupements organiques durant la première étape du recuit. Une montée en température lente ne peut qu'influer favorablement sur la non fissuration du revêtement.

A l'issue de ce traitement thermique, l'échantillon central de l'empilage est examiné. Le revêtement n'est pas fissuré (figure 13). Une oxydation est observable sur les extrémités de l'échantillon (jusqu'à une distance de 1 à 2 cm des rives), mais le centre n'est pas oxydé. Le revêtement présente une mauvaise résistance d'isolation (une dizaine d' $\Omega \cdot \text{cm}^2$), mais elle est essentiellement due à la faible épaisseur finale d'environ 0,5 μm .

Une élimination plus complète du carbone est possible, par ajout d'un point de rosée élevé à l'azote durant la seconde phase du recuit et lors du refroidissement. En présence d'eau, une oxydation préférentielle du carbone et du silicium a lieu, alors que l'oxydation du fer est modérée.



a) : Grandissement 500.



b) : Grandissement 2000.

Figure 13 : Revêtement après traitement thermique comprenant un palier à 500°C, images obtenues par microscopie électronique à balayage (électrons secondaires).

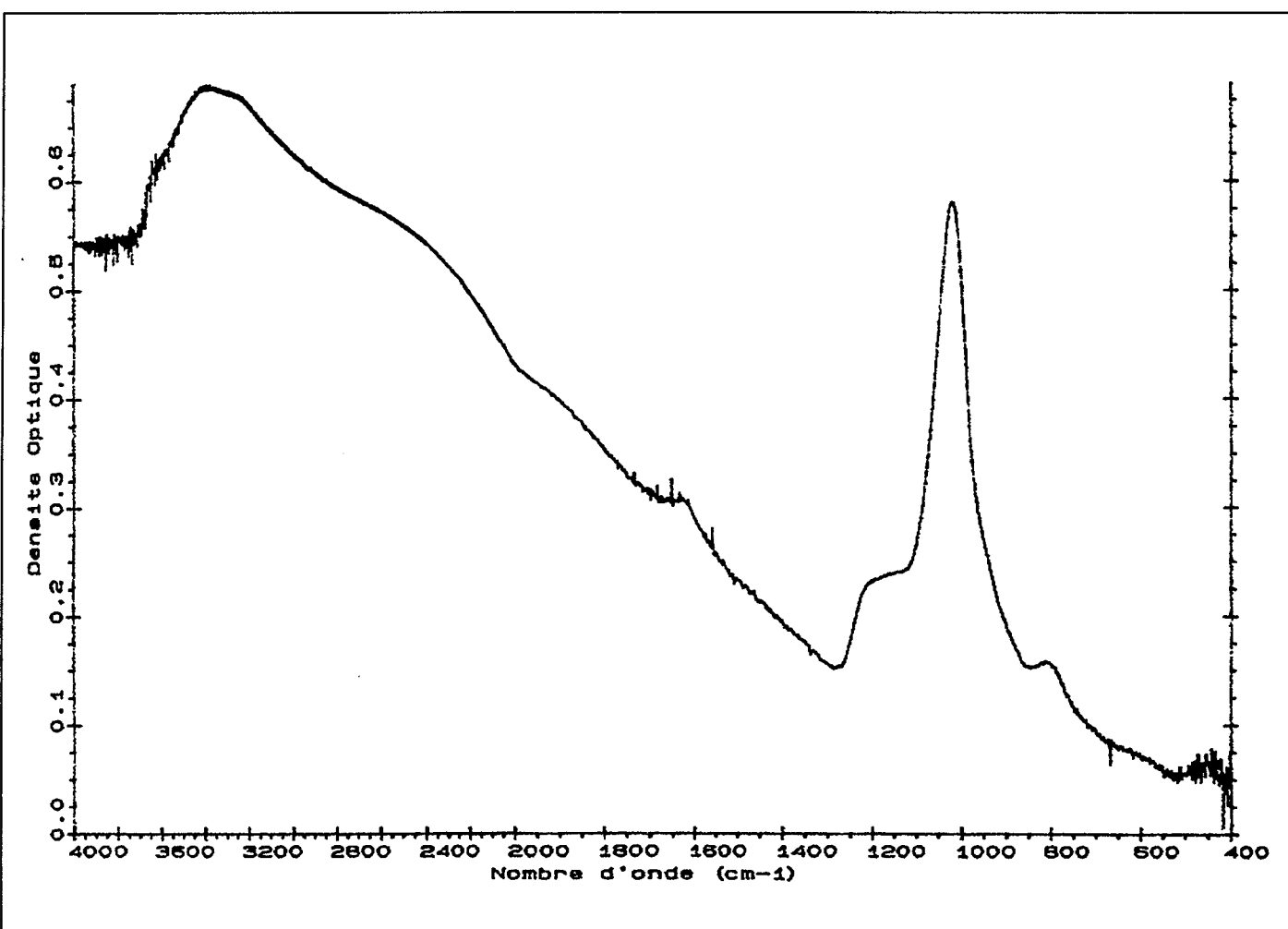


Figure 14 : Spectre IRTF du revêtement hybride MTES/PAA après recuit avec palier intermédiaire à 500°C ; analyse par réflexion spéculaire sous angle d'incidence de 30°.

Le spectre IRTF du revêtement après recuit (figure 14) indique la présence de groupements silanols dans le revêtement (bande à $3500\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ et épaulement sur cette bande à 3650 cm^{-1} dû aux silanols libres) et même d'eau adsorbée sur les groupements silanols (pic à 1640 cm^{-1}). Les groupements silanols, qui disparaissent normalement à une température de l'ordre de 600°C , sont donc toujours présents après un traitement thermique à 800°C . L'interprétation de SOHONI et MARK [84] est donc vérifiée et la dégradation des groupements Si-CH_3 produit effectivement des groupements silanols désactivés par adsorption sur les ponts siloxanes.

Une étude par diffraction X confirme que le revêtement de silice est amorphe (figure 15). La partie de l'échantillon examinée est le centre de la tôle où la présence d'oxydes de fer n'est pas détectée. Ceci prouve que le recuit ne provoque pas d'oxydation au centre des échantillons, seules les rives sont affectées par l'étape sous air du traitement thermique.

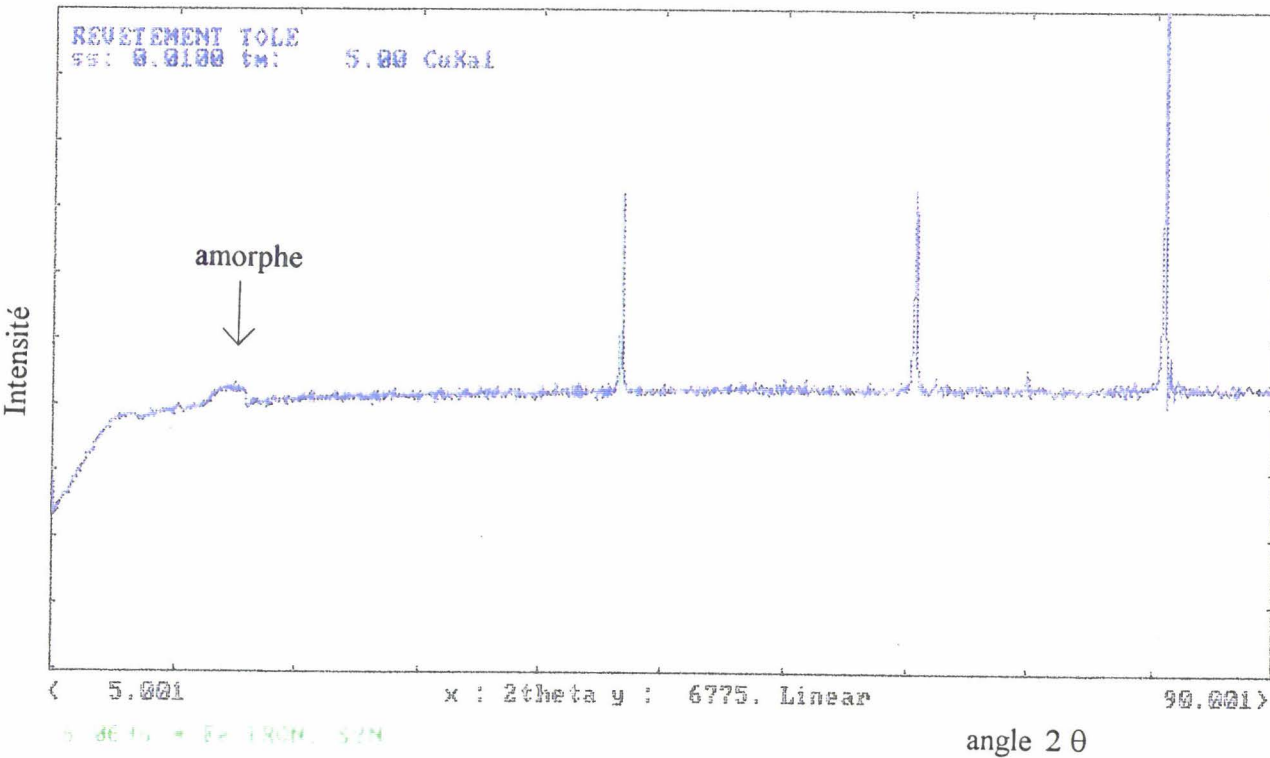


Figure 15 : spectre de diffraction X du revêtement après traitement thermique.

Discussion

Il est possible de transformer un vernis polysiloxane déposé sur tôle magnétiques NonO en un film de silice amorphe non fissuré, sans provoquer d'oxydation de la surface des tôles, mais les conditions du recuit doivent être parfaitement maîtrisées.

La nature du polymère organique est très importante car elle influe sur la décarburation du revêtement. En effet, le polymère organique doit à la fois apporter la flexibilité au dépôt, posséder une relative stabilité thermique, mais se dégrader à température inférieure à 400°C.

L'énergie des liaisons C-C étant inférieure à celle des liaisons C=C, il est préférable d'employer des polymères saturés. Par ailleurs, si dans le polymère le rapport du nombre d'atomes d'oxygène à celui d'atomes de carbone est trop faible, l'apport d'oxygène nécessaire pour la décarburation par oxydation du polymère organique est élevé. Il est donc préférable que le rapport [O]/[C] dans le polymère soit élevé. Dans le cas du PAA, ce rapport est compris entre 0,4 et 0,5, ce qui en fait un polymère organique adéquat, dont le choix est confirmé [85].

Par ailleurs, selon SEN *et al.* [86], la présence d'un silane augmente la stabilité thermique d'un polymère organique. Ainsi, le polyéthylène et le copolymère polyéthylène/polypropylène voient leur température de dégradation sous air ou sous azote augmenter en fonction de la teneur en vinyltriméthoysilane $(CH_2=CH)Si(OCH_3)_3$ dans le système [86]. La stabilité du PAA est donc augmentée, vraisemblablement à cause des liaisons hydrogène formées entre le polymère organique et la structure polysiloxane, mais elle n'excède pas une température de l'ordre de 300-350°C.

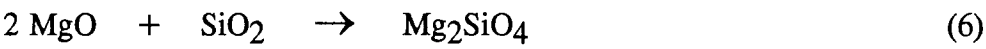
4-APPLICATION DU PROCEDE SUR TÔLES MAGNETIQUES A GRAINS ORIENTES APRES RECUIT VASE CLOS

Introduction

L'étude précédente montre la possibilité de former un revêtement de silice non fissuré sur tôles magnétiques NonO issues du recuit de décarburation et de recristallisation. Dans ce cas, le dépôt du revêtement hybride MTES/PAA se fait sur une surface constituée d'oxydes de fer et de silice. Il est nécessaire d'examiner la possibilité de revêtir une surface constituée d'autres composés, l'acier magnétique à grains orientés à haute perméabilité (HiB) après recuit vase clos.

Description du support

Le revêtement des tôles magnétiques à grains orientés est décrit dans l'Annexe 1. Après recuit de décarburation, les tôles sont recouvertes d'un lait de magnésie puis séchées. Elles subissent alors un recuit sous cloche ou recuit vase clos. Au cours de ce recuit, la magnésie présente à la surface des tôles réagit avec les nodules de silice formés durant le recuit de décarburation selon la réaction :



Après le recuit vase clos, les tôles sont donc revêtues de forstérite Mg_2SiO_4 . Ce revêtement est improprement appelé glass-film, car il est en fait totalement cristallin. La rugosité du glass-film est relativement élevée :

$R_a :$	$R_t = R_{\text{max}} :$	$R_p :$
$0,46 \mu\text{m}$	$6,07 \mu\text{m}$	$3,05 \mu\text{m}$

Tableau 5 : Rugosité du glass-film de forstérite sur tôles magnétiques à grains orientés après recuit vase clos

Nos échantillons, prélevés à l'issue du recuit vase clos, doivent être décapés entre 5 et 10 mn à l'acide sulfurique à 5 % à température ambiante, afin d'éliminer la magnésie résiduelle n'ayant pas réagi au cours du recuit.

Les essais ont pour but de contrôler si le revêtement de silice, formé après traitement thermique à haute température, impose aux tôles une contrainte de traction comparable à celle du deuxième revêtement phosphatant déposé actuellement sur les tôles magnétiques HiB.

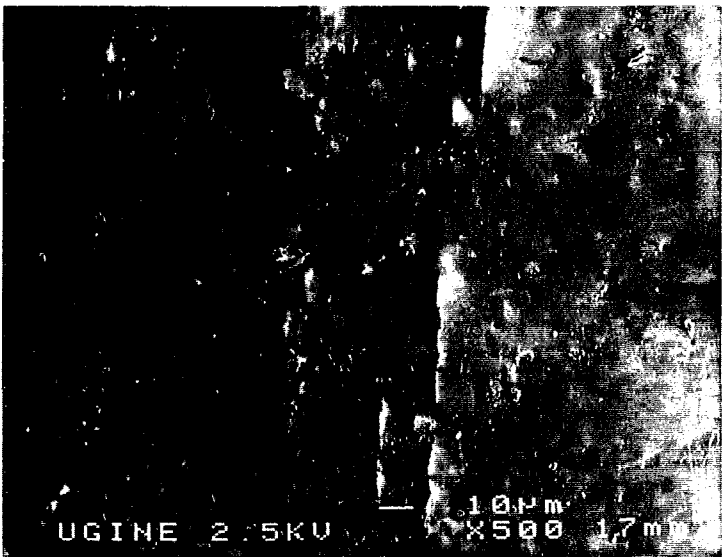


Figure 16 : Surface d'une tôle magnétique à grains orientés après recuit vase clos ; image obtenue en microscopie électronique à balayage (électrons secondaires), grandissement 500.

Résultats

Les échantillons sont recouverts avec le revêtement hybride MTES/PAA, puis séchés sous cassette infrarouge. La surface du vernis n'est pas fissurée après séchage. Les mesures d'adhérence effectuées sont des essais de pliage car les tests par pliages répétés ne sont pas adaptés. En effet, le vernis hybride MTES/PAA est organo-minéral, mais le glass-film est purement minéral donc beaucoup moins flexible. Le revêtement résiste à un essai de pliage sur mandrin de diamètre 20 mm, mais se fissure après pliage sur mandrin de diamètre 10 mm, mais c'est le glass-film de forstérite qui se fissure et non le vernis.

Pour les essais de traitement thermique à haute température, les deux faces des échantillons sont revêtues : enduction de la première face, séchage de 10 s sous cassette infrarouge, enduction de la deuxième face, séchage de 45 s, à l'issue duquel le vernis ne réagit plus au test au solvant MEC.

Le traitement thermique à haute température est identique à celui réalisé pour les tôles NonO (figure 12). A l'issue de ce cycle de recuit, le revêtement présente une graphitisation et une fissuration marquée. Afin de pallier ces inconvénients, un autre type de recuit est envisagé. Le cycle comporte une température de premier palier plus élevée (600°C) et un balayage à l'air du four durant la première phase de montée en température (figure 17).

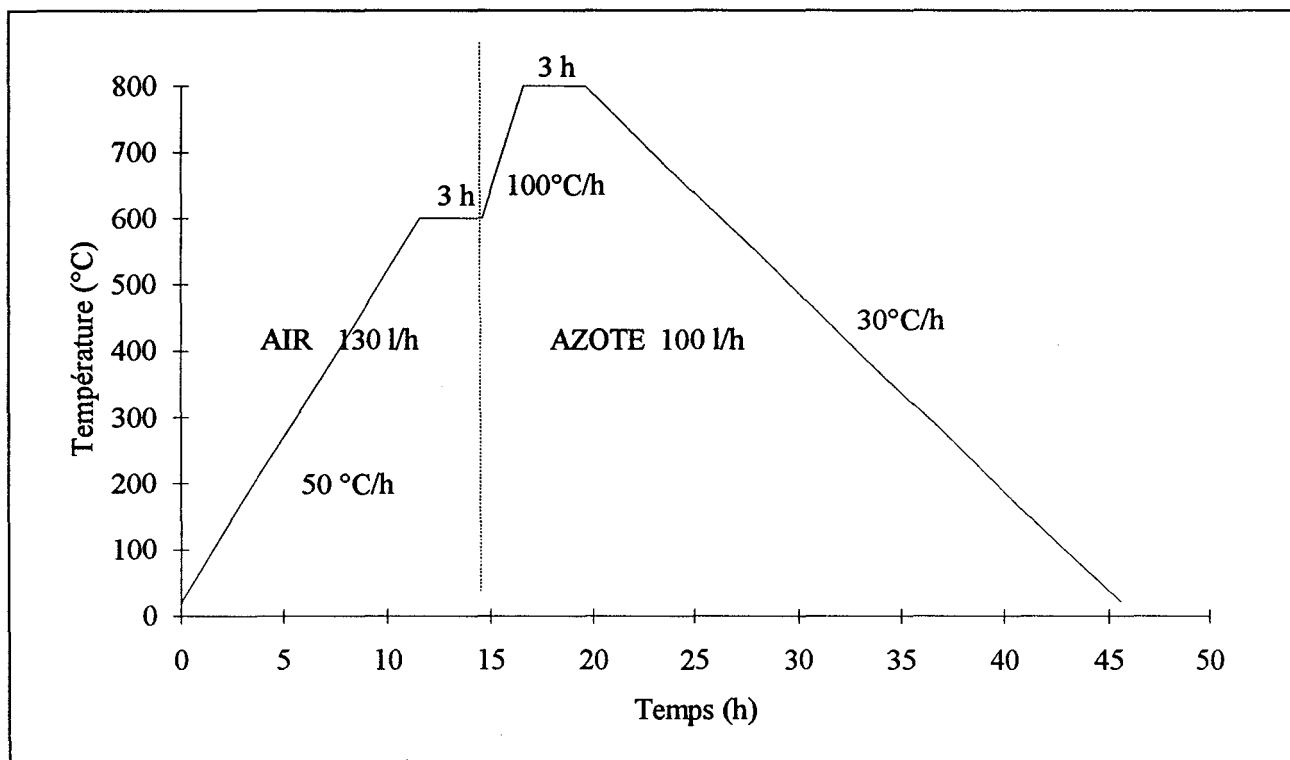


Figure 17 : Cycle de recuit comportant un palier intermédiaire à 600°C.

Après un tel traitement thermique, le revêtement ne présente pas de graphitisation, mais en revanche, il est fissuré (figure 18). L'analyse par Spectrométrie à Dispersion d'Energie des écaïlles indique que le dépôt est entièrement constitué de silice (pas de détection de carbone ou d'un autre élément).

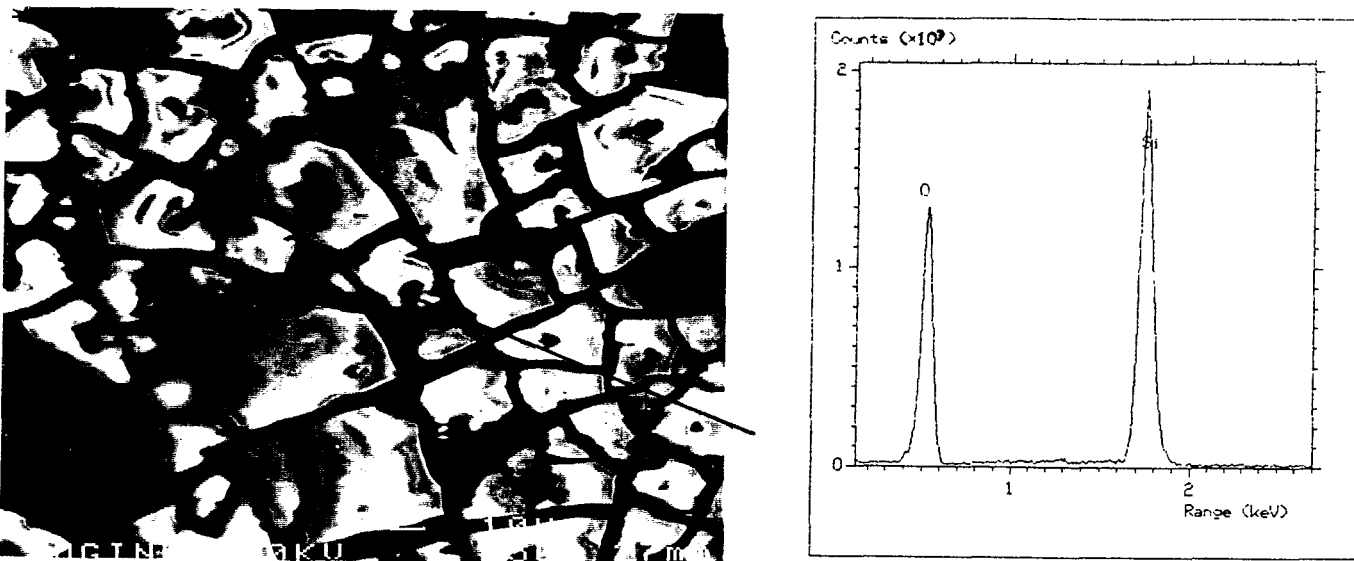


Figure 18 : Revêtement après traitement thermique comprenant un palier à 600°C ; image obtenue en microscopie électronique à balayage (électrons secondaires), grandissement 500.

Analyse élémentaire obtenue en microscopie électronique à balayage (diode silicium/lithium).

	Résistance d'isolation moyenne de la face supérieure ($\Omega.cm^2$) :	Résistance d'isolation moyenne de la face inférieure ($\Omega.cm^2$) :
Revêtement glass-film	28	5
Revêtement glass-film + silice	137	13,5

Tableau 6 : Résistance d'isolation avec et sans revêtement de silice.

L'addition d'un second revêtement au glass-film de forstérite entraîne une amélioration de la résistance d'isolation du dépôt final, comme le montre le tableau 6. L'épaisseur du revêtement final est la somme de celle du glass-film (environ 2 μm) et de celle du film de silice comprise entre 1 et 2 μm , selon l'épaisseur du film humide (24 ou 36 μm). Les valeurs de résistance d'isolation sont donc relativement faibles, en regard de l'épaisseur de revêtement isolant. En fait, le film de forstérite est extrêmement inégal et certaines parties de la tôle ne sont pas recouvertes.

Le second revêtement ne permet pas de pallier totalement ces défauts, ce qui explique les valeurs mesurées. Le revêtement phosphatant actuel déposé sur le glass-film, permet une meilleure isolation électrique des tôles (supérieure à 200 Ω .cm² voire infinie).

Le deuxième intérêt d'un second recouvrement est d'imposer une forte contrainte de traction aux tôles industrielles. Cette contrainte produit un affinement des parois des domaines magnétiques des tôles et par conséquent augmente leurs performances en diminuant les pertes énergétiques. La contrainte de traction induite par le revêtement est mesurée selon la méthode indiquée dans l'Annexe 3.

Epaisseur du revêtement de silice :	Contrainte de traction induite (kg/mm ²)		
	minimum :	moyenne :	maximum :
environ 1 μ m	0,42	0,47	0,49
entre 1,5 et 2 μ m	0,53	0,56	0,66

Tableau 7 : Contrainte de traction induite par le revêtement de silice.

Les valeurs de contrainte induite par le revêtement de silice (tableau 7) sont légèrement inférieures à celles obtenues avec un double revêtement glass-film/phosphatant (0,63 kg/mm²). Le film de forstérite seul induit une contrainte de l'ordre de 0,3 kg/mm², le film de silice induit donc une contrainte de traction supplémentaire.

Par ailleurs, les essais d'adhérence indiquent que le revêtement de silice résiste à un test de pliage sur mandrin de diamètre 20 mm pour un film d'environ 1 μ m d'épaisseur, ou sur mandrin de diamètre 30 mm pour un film d'épaisseur comprise entre 1,5 et 2 μ m. Cette adhérence est comparable à celle du revêtement industriel.

Conclusion

Les résultats obtenus sur les supports tôles NonO après recuit de décarburation et de recristallisation et tôles HiB après recuit vase clos sont différents. Dans le cas des tôles NonO, la présence en surface d'oxydes de fer et de silice permet un accrochage relativement cohérent entre la tôle et le revêtement. Il n'y a pas d'accrochage du revêtement sur la surface des tôles HiB constituée de forstérite, ce qui provoque une fissuration du dépôt au cours du traitement thermique à haute température.

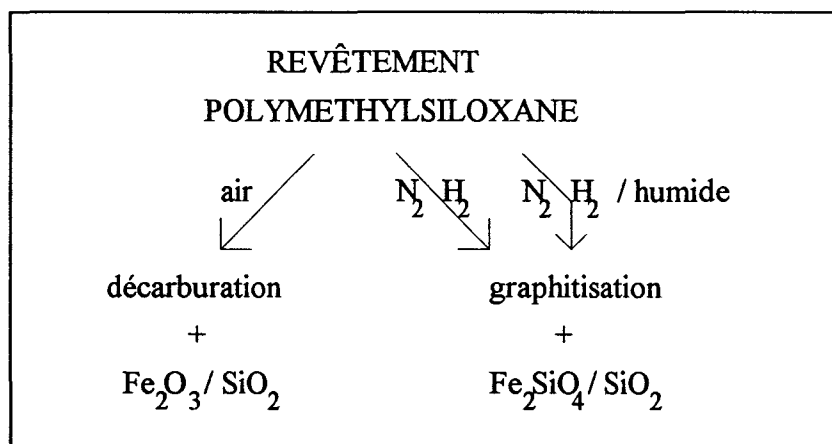
Même fissuré, le revêtement de silice impose une contrainte de traction aux tôles et donc améliore leurs performances magnétiques. Cependant, les valeurs d'isolation électrique sont inférieures à celles des tôles industrielles actuelles. Ce revêtement présente donc un intérêt limité pour l'application sur tôles HiB après recuit vase clos.

5-CONCLUSION

Après découpe et empilage du circuit magnétique, les tôles magnétiques à grains non orientés subissent parfois un recuit d'élimination des contraintes internes en vue de restaurer la qualité magnétique. Un recuit en une seule étape ne permet pas la transformation d'un dépôt organo-minéral polyméthylsiloxane en un revêtement de silice amorphe :

- sous air, les groupements Si-CH₃ sont dégradés en Si-OH et la décarburation du revêtement se produit mais la surface du substrat est fortement dégradée par oxydation.
- sous atmosphère N₂/H₂, le substrat n'est pas oxydé mais une graphitisation du revêtement et une transformation partielle en fayalite Fe₂SiO₄ ont lieu. L'addition d'un point de rosée élevé ne suffit pas à décarburer le dépôt.

Le schéma suivant illustre les conséquences des divers traitements thermiques en une étape sur le revêtement polyméthylsiloxane :



Un traitement thermique approprié, en deux étapes, permet de combiner les effets de chacun des deux recuits précédents :

- la première étape est effectuée sous air, de façon à oxyder les liaisons Si-CH₃ et à dégrader le polymère organique.
- la seconde étape est effectuée sous atmosphère non oxydante d'azote, de façon à protéger le substrat de l'oxydation, jusqu'à la température de détensionnement (800°C).

La non-fissuration du revêtement de silice amorphe obtenu après traitement de tôles NonO empilées résulte du contrôle précis des paramètres du recuit (vitesse de chauffe, température de palier, etc.). Le revêtement présente des propriétés extrêmement intéressantes puisque sa résistance d'isolation électrique est nettement supérieure (quelques dizaines d' $\Omega \cdot \text{cm}^2$) à celle que l'on mesure après recuit de relaxation des revêtements actuels (quelques $\Omega \cdot \text{cm}^2$).

L'application des résultats obtenus sur tôles à grains non orientés sur le support tôles magnétiques HiB revêtues d'un glass-film de forstérite n'est pas possible. En effet, la nature du substrat influe notablement sur l'adhérence du dépôt final et il ne se crée pas d'accrochage entre un film de silice et la forstérite.

CONCLUSION GENERALE

Les divers éthoxysilanes employés au cours de cette étude ont des formules chimiques relativement proches, cependant, les polymères formés ont des structures et des propriétés radicalement différentes, conférées uniquement par la présence et la nature d'un groupement organique fixé sur l'atome de silicium.

Ceci illustre l'un des aspects les plus intéressants du procédé sol-gel, à savoir la diversité des produits finals résultant de l'emploi d'un ou de plusieurs précurseurs, ces derniers pouvant être variés à l'infini.

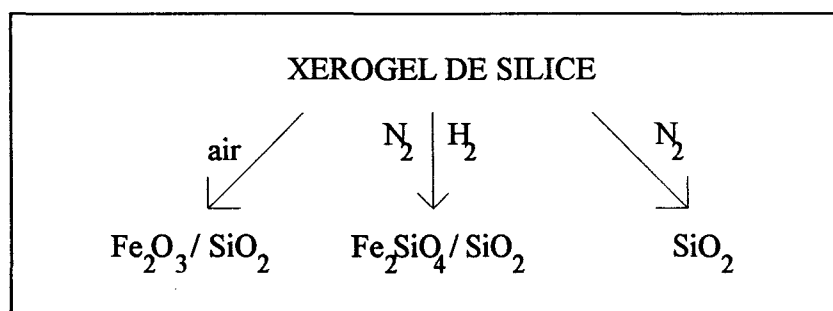
Notre étude ne s'est toutefois attachée qu'à l'un des aspects du procédé, la possibilité de former des dépôts polysiloxanes sur la surface de tôles magnétiques.

Dans le cas des tôles magnétiques à grains orientés, cette étude montre que l'élaboration d'un revêtement de silice amorphe est possible par le procédé sol-gel. La température nécessaire pour la formation de silice à partir d'un alcoxyasilane est relativement modérée (800°C) par rapport aux procédés classiques.

L'analyse par spectrophotométrie IRTF du dépôt formé après séchage par rayonnement infrarouge, ne fait apparaître que les bandes caractéristiques de la silice à 1200, 1000, 810 et 435 cm^{-1} et des radicaux silanols à 3650, 3500 et 950 cm^{-1} : c'est donc un xérogel de silice ne contenant pratiquement plus de groupements organiques. Ce revêtement doit subir un traitement thermique à température élevée de façon à ne plus contenir de groupements hydroxylés susceptibles de réagir par formation de liaisons hydrogène avec l'humidité ambiante. L'atmosphère du traitement thermique influe fortement sur la structure du dépôt :

- sous air, le revêtement se transforme en silice fissurée, ce qui provoque une forte oxydation du substrat et dégrade son adhérence.
- sous atmosphère contrôlée N_2/H_2 , la silice est fissurée et partiellement transformée en fayalite Fe_2SiO_4 , par réaction du xérogel avec les oxydes de fer. Cette formation de fayalite améliore les propriétés mécaniques du dépôt mais diminue notablement son isolation électrique.
- sous atmosphère contrôlée N_2 , le xérogel est transformé en silice amorphe fissurée, mais sans apparition d'oxydes de fer. La résistance d'isolation électrique du dépôt est très élevée.

Le schéma suivant illustre les conséquences des divers traitements thermiques sur le xérogel de silice :



La fissuration du revêtement est inévitable, quelle que soit la cinétique de montée en température ou l'atmosphère de traitement thermique, car elle est initiée lors du séchage. Cette fissuration est liée à la nature du préhydrolysate. En effet, l'emploi d'un précurseur tel que le TEOS entraîne un retrait extrêmement important lors de la polymérisation. L'importante différence d'épaisseur entre le film humide et le film sec (passage de 24 μm à moins de 1 μm) est due à la teneur élevée en solvant dans le préhydrolysate (plus de 60 %). Cette différence rend impossible la formation d'un revêtement de silice non fissuré pour de telles épaisseurs.

Les mesures de tension de claquage montrent l'impossibilité d'utiliser un tel dépôt pour l'isolation électrique de tôles magnétiques à grains orientés, car la fissuration du revêtement peut entraîner la formation d'arcs électriques dans un empilage de tôles. La formation d'un film purement minéral de silice conforme à notre cahier des charges, à partir d'un préhydrolysate de TEOS, n'est donc pas possible dans des conditions industrielles d'enduction au défilé.

Dans le cas des tôles magnétiques à grains non orientés, cette étude montre la possibilité, à partir d'un préhydrolysate à base de MTES, de déposer un revêtement polyméthylsiloxane dans des conditions compatibles avec les exigences d'une ligne d'enduction au défilé. Le dépôt est de nature organo-minérale, afin de posséder de bonnes propriétés d'adhérence et une aptitude à la découpe satisfaisante. La solubilité dans les solvants organiques des silicones phényl substitués rend impossible l'emploi du phényltriéthoxysilane. Le MTES permet le dépôt d'un vernis polyméthylsiloxane isolant dont les propriétés physiques, notamment l'adhérence, ne sont pas satisfaisantes. L'addition de polymères organiques (acide polyacrylique PAA ou polyvinylpyrrolidone PVP) améliore la flexibilité du dépôt et par là même, son adhérence. Le revêtement hybride MTES/PAA possède des propriétés d'adhérence et d'isolation électrique comparables à celles des vernis industriels actuels.

L'analyse du revêtement par spectrophotométrie IRTF en pratiquant une abrasion successive montre la présence majoritaire de radicaux organiques à la surface du film plutôt qu'à l'interface substrat/revêtement. Ceci présente un intérêt du point de vue de la diminution de l'usure des outils de découpe, les groupements organiques ayant un rôle de lubrifiant. La spectrophotométrie IRTF permet en outre d'effectuer un suivi de polymérisation, par examen du déplacement du pic caractéristique des ponts Si-O-Si vers les nombres d'onde plus faibles.

L'addition de particules de silice pyrogénée augmente la rugosité (favorisant la soudabilité), la résistance d'isolation et la dureté du vernis. Les valeurs de ces caractéristiques s'accroissent avec la teneur en silice pyrogénée jusqu'à environ 10 %.

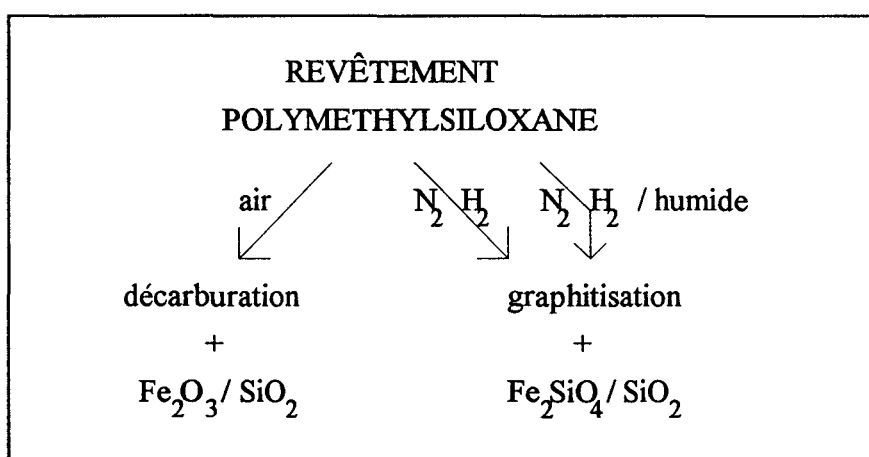
Après découpe et empilage du circuit magnétique, les tôles magnétiques à grains non orientés subissent parfois un recuit de relaxation des contraintes. Un recuit de détensionnement en

une seule étape ne permet pas la transformation d'un dépôt organo-minéral polyméthylsiloxane en un revêtement de silice amorphe :

- sous air, les liaisons Si-CH₃ sont dégradées en groupements silanols Si-OH et le revêtement se transforme en silice fissurée mais contient une grande quantité d'oxydes de fer.

- sous atmosphère N₂/H₂, on observe une graphitisation du dépôt, qui peut être diminuée mais non évitée par l'ajout d'eau dans l'atmosphère de recuit. La dégradation des groupements organiques Si-CH₃, qui passe par un intermédiaire Si-OH, conduit à la transformation partielle du dépôt en fayalite Fe₂SiO₄. Ce phénomène est identique à celui observé au cours du recuit du xérogel de silice issu du préhydrolysat à base de TEOS.

Le schéma suivant illustre les conséquences des divers traitements thermiques en une étape sur le revêtement polyméthylsiloxane :



Un traitement thermique en deux étapes permet de combiner les avantages de chacun de ces recuits, afin d'obtenir la transformation du dépôt organo-minéral en silice amorphe non fissurée :

- la première étape est effectuée sous air, de façon à oxyder les liaisons Si-CH₃ et à dégrader le polymère organique.

- la seconde étape est effectuée sous atmosphère non oxydante d'azote, de façon à protéger le substrat de l'oxydation, jusqu'à la température de palier de détensionnement à 800°C.

La non-fissuration du revêtement de silice amorphe obtenu après traitement de tôles NonO empilées résulte du contrôle précis des paramètres du recuit (vitesse de chauffe, température de palier, etc.).

Ce procédé d'élaboration d'un revêtement pour tôles magnétiques à grains non orientés conduit à un dépôt de silice amorphe aux propriétés intéressantes puisqu'il présente une résistance d'isolation électrique nettement supérieure (quelques dizaines d' $\Omega \cdot \text{cm}^2$) à celle que l'on mesure après recuit de relaxation sur les revêtements actuels (quelques $\Omega \cdot \text{cm}^2$). Par contre, ce procédé se révèle inutilisable sur les tôles magnétiques à grains orientés après recuit vase clos, car il ne se crée pas d'accrochage entre le revêtement et la surface du substrat constituée de forstérite Mg₂SiO₄.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] : **J.-C. BAVAY & J. VERDUN**, "Alliages Fer - Silicium", Techniques de l'Ingénieur, D2110-D2113, 1992.
- [2] : **N. P. GOSS**, U. S. Patent N° 1.965.559, 1934.
- [3] : **G. LIGI**, Thèse, Lille, 1987.
- [4] : **A. MAYOT**, Thèse, Lille, 1990.
- [5] : **C. PELEGRIS**, Thèse, Lille, 1995.
- [6] : **K. SUGITA**, Advanced Materials, **4** [9], 1992, p. 582-586.
- [7] : **A. K. ILER**, "The Colloid Chemistry of Silica and Silicates", Ed. Cornell University Press, New York, 1955.
- [8] : **C. J. BRINKER & G. W. SCHERER**, "Sol-Gel Science", Ed. Academic Press, San Diego, 1990.
- [9] : **Q. XU & M. A. ANDERSON**, J. Am. Ceram. Soc., **77** [7], 1994, p. 1939-1945.
- [10] : **J. LIVAGE & C. SANCHEZ**, J. Non-Cryst. Solids, **145**, 1992, p. 11-19.
- [11] : **S. Y. CHANG & T. A. RING**, J. Non-Cryst. Solids, **147 & 148**, 1992, p. 56-61.
- [12] : **M. J. VAN BOMMEL, T. N. M. BERNARDS & A. H. BOONSTRA**, J. Non-Cryst. Solids, **128**, 1991, p. 231-242.
- [13] : **P. SWARAJ**, "Surface Coatings Science and Technology", Ed. J. Wiley, Part I, Chap. 2, 1985, p. 200-216.
- [14] : **P. GRANDOU & P. PASTOUR**, "Peintures et Vernis", Ed. Hermann, Paris, 1966, rééd. 1988, p. 517-544.
- [15] : **M. LANGLET, D. WALZ, P. MARAGE & J.-C. JOUBERT**, Thin Solid Films, **221**, 1991, p. 44-54.
- [16] : **S. DAVIERO, C. AVINENS, A. IBANEZ, C. CAMBIE, M. MAURIN & E. PHILLIPOT**, Le Vide, Les Couches Minces, **250**, 1990, p. 23-32.
- [17] : **M. LANGLET, D. WALZ, P. MARAGE & J.-C. JOUBERT**, J. Non-Cryst. Solids, **147 & 148**, 1992, p. 488-492.
- [18] : **M. C. BARRERA-SOLANO, N. DE LA ROSA-FOX & L. ESQUIVIAS**, J. Non-Cryst. Solids, **147 & 148**, 1992, p. 194-200.
- [19] : **E. BLANCO, N. DE LA ROSA-FOX, L. ESQUIVIAS & A. F. CRAIEVICH**, J. Non-Cryst. Solids, **147 & 148**, 1992, p. 296-302.

- [20] : **J. ZARZYCKI, M. PRASSAS & J. PHALIPPOU**, J. Mater. Sci., **17**, 1982, p. 3371-3379.
- [21] : **J. PHALIPPOU, T. WOIGNIER & M. PRASSAS**, J. Mater. Sci., **25** [7], 1990, p. 3111-3117.
- [22] : **M. PAUTHE, J. F. QUINSON, H. HDACH, T. WOIGNIER, J. PHALIPPOU & G. W. SCHERER**, J. Non-Cryst. Solids, **130**, 1991, p. 1-7.
- [23] : **A. M. BUCKLEY & M. GREENBLATT**, J. Non-Cryst. Solids, **143**, 1992, p. 1-13.
- [24] : **B. KARMAKAR, G. DE, D. KUNDU & D. GANGULI**, J. Non-Cryst. Solids, **135**, 1991, p. 29-36.
- [25] : **K. NAKANISHI, N. SOGA, H. MATSUOKA & N. ISE**, J. Am. Ceram. Soc., **75** [4], 1992, p. 971-975.
- [26] : **K. NAKANISHI & N. SOGA**, J. Non-Cryst. Solids, **139**, 1992, p. 1-13.
- [27] : **K. NAKANISHI & N. SOGA**, J. Non-Cryst. Solids, **139**, 1992, p. 14-24.
- [28] : **K. NAKANISHI & N. SOGA**, J. Non-Cryst. Solids, **142**, 1992, p. 36-44.
- [29] : **K. NAKANISHI & N. SOGA**, J. Non-Cryst. Solids, **142**, 1992, p. 45-54.
- [30] : **C. J. T. LANDRY, B. K. COLTRAIN & B. K. BRADY**, Polymer **33** [7], 1992, p. 1486-1495.
- [31] : **C. J. T. LANDRY, B. K. COLTRAIN, J. A. WESSON, N. ZUMBULYADIS & J. L. LIPPERT**, Polymer **33** [7], 1992, p. 1496-1506.
- [32] : **C. J. T. LANDRY & B. K. COLTRAIN**, J. Macromol. Sci.-Pure Appl. Chem., **A31** [12] 1994, p. 1965-1973.
- [33] : **N. M. PAVLIK & J. SEFKO**, U.S. Patent N° 4.808.464, février 1989.
- [34] : **T. N. M. BERNARDS, M. J. VAN BOMMEL & A. H. BOONSTRA**, J. Non-Cryst. Solids, **134**, 1991, p. 1-13.
- [35] : **T. N. M. BERNARDS, M. J. C. H. JANSSEN & M. J. VAN BOMMEL**, J. Non-Cryst. Solids, **168**, 1994, p. 201-212.
- [36] : **G. W. SIMMONS & B. C. BEARD**, J. Phys. Chem., **91** [5], 1987, p. 1143-1148.
- [37] : **Y. C. HUANG, F. M. FOWKES & T. B. LLOYD**, J. Adhesion Sci. Technol., **5** [1], 1991, p. 39-56.
- [38] : **C. G. MUNGER**, Materials Performance, Juillet 1983, p. 33-37.

- [39] : **C. J. BRINKER, A. J. HURD, P. R. SCHUNK, G. C. FRYE & C. S. ASHLEY**, J. Non-Cryst. Solids, **147 & 148**, 1992, p. 424-436.
- [40] : **L. L. HENCH & G. F. ORCEL**, U. S. Patent N° 4.851.150, juillet 1989.
- [41] : **T. HORIUCHI**, J. Non-Cryst. Solids, **144**, 1992, p. 277-286.
- [42] : **E. BLANCO, M. RAMIREZ-DEL-SOLAR, N. DE LA ROSA-FOX & A. F. CRAIEVICH**, J. Non-Cryst. Solids, **147 & 148**, 1992, p. 238-244.
- [43] : **T. M. PARRILL**, J. Mater. Res., **7**, 1992, p. 2230-2239.
- [44] : **T. KATAGIRI & T. MAEKAWA**, J. Non-Cryst. Solids, **134**, 1991, p. 183-190.
- [45] : **E. M. RABINOVICH, D. W. JOHNSON, JR., J. B. Mac CHESNEY & E. M. VOGEL**, J. Am. Ceram. Soc., **66** [10], 1983, p. 683-688.
- [46] : **D. W. JOHNSON, JR., E. M. RABINOVICH, J. B. Mac CHESNEY & E. M. VOGEL**, J. Am. Ceram. Soc., **66** [10], 1983, p. 688-693.
- [47] : **D. L. WOOD, E. M. RABINOVICH, D. W. JOHNSON, JR., J. B. Mac CHESNEY & E. M. VOGEL**, J. Am. Ceram. Soc., **66** [10], 1983, p. 693-699.
- [48] : **R. L. WHITE & A. NAIR**, Appl. Spectroscopy, **44** [1], 1990, p. 69-75
- [49] : **G. DE, D. KUNDU, B. KARMAKAR & D. GANGULI**, J. Non-Cryst. Solids, **155**, 1993, p. 253-258.
- [50] : **M. C. MATOS, L. M. ILHARCO & R. M. ALMEIDA**, J. Non-Cryst. Solids, **147 & 148**, 1992, p. 232-237.
- [51] : **J. Y. YING & J. B. BENZIGER**, J. Non-Cryst. Solids, **147 & 148**, 1992, p. 222-231.
- [52] : **A. M. ELIAS, M. E. ELIAS & M. M. NUNES**, Mat. Sci. Eng., **B5**, 1990, p. 339-343.
- [53] : **P. HOFFMANN & E. KNÖZINGER**, Surf. Sci., **188**, 1987, p. 181-198.
- [54] : **R. SOKOLL, H.-J. TILLER & T. HOYER**, J. Electrochem. Soc., **138** [7], 1991, p. 2150-2153.
- [55] : **T. SUGAMA, L. E. KUKACKA & N. CARCIELLO**, Progress in Organic Coatings, **18**, 1990, p. 173-196.
- [56] : **R. K. BHAN & R. ASHOKAN**, J. Appl. Phys., **71**, 1992, p. 2387-2391.
- [57] : **M. KLANJSEK GUNDE & B. ALEKSANDROV**, Appl. Spectroscopy, **44**, 1990, p. 970-974
- [58] : **B. D. MIHAILOVA, M. S. MARINOV & L. L. KONSTANTINOV**, J. Non-Cryst. Solids, **176**, 1994, p. 127-132.

- [59] : **N. MORITO & T. ICHIDA**, Corrosion Sci., **17**, 1977, p. 961-970.
- [60] : **N. B. COLTHUP, L. H. DALY & S. E. WIBERLY**, "Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy", Ed. Academic Press, New York, 1964.
- [61] : **J. D. MACKENZIE, Y. J. CHUNG & Y. HU**, J. Non-Cryst. Solids, **147 & 148**, 1992, p. 271-279.
- [62] : **W. G. FAHRENHOLTZ, D. M. SMITH & D.-W. HUA**, J. Non-Cryst. Solids, **144**, 1992, p. 45-52.
- [63] : **F. SCHWERTFEGER, W. GLAUBITT & U. SCHUBERT**, J. Non-Cryst. Solids, **145**, 1992, p. 85-89.
- [64] : **Y. HU & J. D. MACKENZIE**, J. Mater. Sci., **27**, 1992, p. 4415-4420.
- [65] : **A. MORIKAWA, Y. IYOKU, M. KAKIMOTO & Y. IMAI**, Polym. J., **24** [7], 1992, p. 689-692.
- [66] : **Y. WEI, D. YANG & L. TANG**, Makromol. Chem., **14**, 1993, p. 273-278.
- [67] : **S. YANO**, Polymer, **35** [25], 1994, p. 5565-5570.
- [68] : **A. KIOUL & L. MASCIA**, J. Non-Cryst. Solids, **175**, 1994, p. 169-186.
- [69] : **J.-C. BAVAY, J. HERNANDEZ, J.-M. LEROY & M. THIBAUT**, in "SMMC 12", Cracovie, à paraître, 1995.
- [70] : **X. LI, T. A. KING & F. PALLIKARI-VIRAS**, J. Non-Cryst. Solids, **170**, 1994, p. 243-249.
- [71] : **N. IKUTA, Y. SUZUKI, Z. MAEKAWA & H. HAMADA**, Polymer **34** [11], 1993, p. 2445-2446.
- [72] : **H. KATO & K. NAKAMURA**, U. S. Patent N°3.909.313, septembre 1975.
- [73] : **A. SHIMANAKA, T. IRIE, T. TANDA & T. ICHI**, U. S. Patent N°3.666.568, mai 1972.
- [74] : **A. J. KINLOCH**, "The Use of Modern Surface Techniques in Adhesion" in Adhesion 6, Chap. 7, Ed. Applied Science, Londres, 1982, p. 95-109.
- [75] : **J. M. CHOVELON, L. EL AARCH, M. CHARBONNIER & M. ROMAND**, The Adhesion Society, 1994, p. 119-122.
- [76] : **J. M. CHOVELON, L. EL AARCH & M. ROMAND**, Le Vide, Les couches Minces, Supplément au N° 268, 1993, p. 185-188.

- [77] : **G. L. WITUCKI**, J. Coatings Technol., **65** [822], 1993, p. 57-60.
- [78] : **M. W. URBAN**, J. Adhesion Sci. Technol., **7** [1], 1993, p. 1-47.
- [79] : **A. P. LEGRAND, H HOMMEL, A. TUEL & L. FACCHINI**, "Comportement de Polymères et Chaînes Moléculaires sur Silice. Etude par Résonance Magnétique " in Journées "Surfaces - Matériaux - Technologie ", Volume II, 1988, p. 1-26.
- [80] : **A. PIERS & C. H. ROCHESTER**, J. Chem. Soc. Faraday Trans., **91** [1], 1995, p. 105-112.
- [81] : **T. HASHIMOTO, K. KAMIYA & H. NASU**, J. Non-Cryst. Solids, **143**, 1992, p. 31-39.
- [82] : **R. MIZUTANI, Y. OONO, J. MATSUOKA, H. NASU & K. KAMIYA**, J. Mater. Sci., **29**, 1994, p. 5773-5778.
- [83] : **K. IZUMI, H. TANAKA, Y. UCHIDA, N. TOHGE & T. MINAMI**, J. Non-Cryst. Solids, **147 & 148**, 1992, p. 483-487.
- [84] : **G. B. SOHONI & J. E. MARK**, J. Appl. Polym. Sci., **45** [10], 1992, p. 1763-1775.
- [85] : **J.-C. BAVAY, J. HERNANDEZ & M. THIBAUT**, Brevet N° 95.02746, mars 1995.
- [86] : **A. K. SEN, B. MUKHERJEE, A. S. BHATTACHARYYA, P. P. DE & A. K. BHOWMICK**, Polym. Degradation and Stability, **36** [3], 1992, p. 281-289.
- [87] : **G. ENGELHARDT, H. JANCKE, D. HOEBBEL & W. WIEKER**, Z. Chem., **14**, 1974, p. 109-110.
- [88] : **B. D. KAY & R. A. ASSINK**, J. Non-Cryst. Solids, **104**, 1988, p. 112-122.
- [89] : **T. IWAMOTO, K. MORITA & J. D. MACKENZIE**, J. Non-Cryst. Solids, **159**, 1993, p. 65-72.

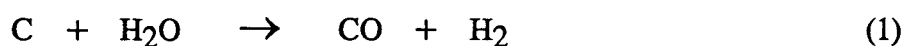
ANNEXES

Annexe 1 :

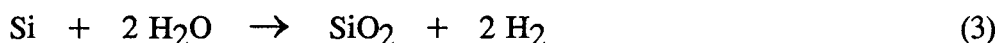
TÔLES MAGNETIQUES A GRAINS ORIENTES

RECUIT DE DECARBURATION

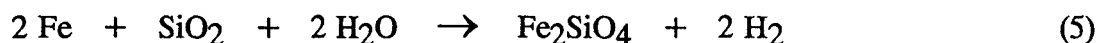
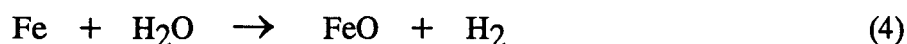
Cette annexe décrit les diverses phases du procédé de fabrication industriel des tôles magnétiques à grains orientés, notamment les dernières étapes au cours desquelles le revêtement est formé. L'alliage fer-silicium, après élaboration en coulée continue subit un laminage à chaud, suivi de deux laminages à froid qui réduisent les bandes jusqu'à leur épaisseur finale de 0,23 ; 0,27 ; 0,30 et 0,35 mm (cette dernière épaisseur n'existant que pour les tôles magnétiques à grains orientés classiques) ainsi que deux recuits. Les tôles sont alors recuites sous atmosphère N₂/H₂ humide, le but de ce traitement thermique de courte durée étant leur décarburation. La teneur extrêmement basse en carbone est une des caractéristiques des tôles magnétiques. En effet, cet élément jouant un rôle particulièrement néfaste sur les performances magnétiques du produit final, la teneur maximale tolérée en carbone est de 30 ppm. Le processus de décarburation se produit selon les réactions (1) et (2) :



L'atmosphère du four est contrôlée par la variation du rapport H₂/H₂O qui permet une oxydation modérée. Au cours du recuit, une diffusion du silicium se produit, du centre de la tôle vers sa surface. Ce silicium s'oxyde également, selon la réaction :



De même, une oxydation du fer intervient selon les réactions :



A l'issue du recuit de décarburation, la surface des tôles est donc constituée d'une matrice de fer dans laquelle sont incluses des particules de silice, de wüstite et de fayalite Fe_2SiO_4 , ce dernier composé étant nettement minoritaire. Parallèlement à la décarburation une recristallisation primaire a lieu, donnant à la tôle une structure à grains fins mais sans apparition d'une texture privilégiée.

Dureté Vickers		
minimum	moyenne	maximum
185	190	195

Dureté Vickers des tôles magnétiques à grains orientés à haute perméabilité après recuit de décarburation (50 N).

REVÊTEMENT INDUSTRIEL DES TÔLES MAGNETIQUES A GRAINS ORIENTES

A l'issue du recuit de décarburation, les tôles sont recouvertes d'un lait de magnésie MgO , par voie humide puis sont séchées de façon à déshydrater totalement la magnésie. Elles subissent alors un recuit sous cloche ou recuit vase clos à haute température (environ 1200°C), sous hydrogène. Au cours de ce recuit se forme la texture particulière dite texture de Goss qui caractérise les tôles magnétiques à grains orientés. En effet, à partir de $950 - 1000^\circ\text{C}$ s'opère le phénomène de recristallisation secondaire, se traduisant par une croissance des grains possédant l'orientation de Goss qui englobent finalement tous les autres.

Lors du recuit vase clos, la magnésie déposée sur la surface des tôles sert de séparateur inerte car elle évite un collage des spires. D'autre part, elle réagit avec les nodules de silice formés au cours du recuit de décarburation selon la réaction :



La forstérite Mg_2SiO_4 forme un revêtement mince adhérent à la surface appelé improprement glass film, puisqu'il est totalement cristallin. Ce revêtement présente une bonne résistance d'isolation (suffisante pour certaines utilisations) mais celle-ci est encore améliorée par le dépôt d'un second revêtement à base de phosphates. Le revêtement final est constitué de métaphosphate de magnésium cristallisé. L'épaisseur du glass-film est très variable mais en moyenne, elle est de l'ordre de $2 \mu\text{m}$ tandis que l'épaisseur du second revêtement est comprise entre 2 et $4 \mu\text{m}$.

L'accrochage du glass-film sur la surface des tôles résulte de l'ancrage des nodules de silice. Il est à remarquer que cet ancrage profond a pour conséquence de bloquer partiellement le mouvement des parois des domaines magnétiques, donc de gêner la réorientation des domaines magnétiques et ainsi, de diminuer les performances magnétiques des tôles.

Annexe 2 :

TÔLES MAGNETIQUES A GRAINS NON ORIENTES

RECUIT DE DECARBURATION ET DE RECRISTALLISATION

Le recuit de décarburation des tôles magnétiques à grains non orientés (NonO) est identique à celui des tôles magnétiques à grains orientés. Ce recuit de quelques minutes se fait en atmosphère N_2/H_2 humide et les tôles après traitement ont une teneur en carbone inférieure à 30 ppm. Au cours de ce recuit, une recristallisation des grains se produit. Les performances magnétiques des tôles NonO sont nettement inférieures à celles des tôles à grains orientés. Cependant, les performances magnétiques des tôles à grains orientés ne sont élevées que dans une direction, la direction de laminage tandis que les propriétés magnétiques des tôles NonO sont isotropes dans le plan du laminage. Elles dépendent principalement de la teneur en silicium et de l'épaisseur des tôles. Les tôles magnétiques à grains non orientés subissent deux laminages à froid qui les amènent à des épaisseurs de 0,35 ; 0,5 et 0,65 mm.

Si :	Al :	Mn :	P :	C :	S :
0,275-0,375 %	< 0,05 %	0,3 - 0,45 %	0,15 - 0,19 %	< 10 ppm	< 0,01 %
1,2 - 1,4 %	0,25 - 0,35 %	0,2 - 0,45 %	< 0,03 %	< 20 ppm	< 0,01 %
1,9 - 2,2 %	0,25 - 0,35 %	0,2 - 0,45 %	< 0,03 %	< 30 ppm	< 0,01 %
2,7 - 3 %	0,35 - 0,45 %	0,1 - 0,25 %	< 0,02 %	< 35 ppm	< 0,05 %
3,1 - 3,3 %	0,7 - 0,9 %	0,1 - 0,25 %	< 0,02 %	< 40 ppm	< 0,05 %

Tableau 1 : Composition chimique des diverses nuances de tôles NonO après recuit de décarburation et de recristallisation.

Après recuit, la surface des tôles est composée d'une matrice de fer et d'une phase oxydée de FeO et SiO_2 provenant de la diffusion du silicium de l'intérieur de la tôle vers la surface. La teneur en silice dans cette phase dépend de la teneur en silicium de l'alliage et théoriquement, plus l'alliage est riche en silicium, plus elle devrait être élevée. Cependant, les analyses de phases oxydées donnent des résultats en désaccord avec cette théorie puisqu'elles indiquent que la teneur en silice surfacique diminue lorsque la teneur en silicium dans la tôle augmente (tableau 2).

Teneur en silicium :	FeO :	SiO ₂ surfacique:
0 % - 0,5 %	11 %	70 %
1,4 %	12 %	64 %
2,1 %	7,5 %	55 %
2,9 %	8 %	42 %
3,2 %	9 %	

Tableau 2 : Analyse des phases oxydées présentes à la surface de tôles NonO à l'issue du recuit de décarburation et de recristallisation.

L'explication de cette évolution opposée à ce qu'on peut attendre réside dans le fait que pour les nuances à faible teneur en silicium, la teneur en carbone revêt un caractère particulièrement important, aussi le point de rosée de l'atmosphère de recuit est plus élevé pour ces nuances. Ceci a pour conséquence une augmentation de la teneur en silice surfacique et justifie donc le fait que plus la teneur en silicium est élevée dans la tôle, plus la teneur en silice surfacique est faible.

Les tôles magnétiques NonO sont cisailées avec des vitesses de découpe très élevées (800 coups/mn) et souvent sans lubrification, ce qui nécessite une parfaite adhérence de leur revêtement. Pour cette raison, seuls des vernis organiques ou organo-minéraux sont envisageables pour ce type de produit. Actuellement, les revêtements généralement déposés sur les tôles NonO sont des vernis à base de chromates ou de phosphates contenant parfois des charges minérales. Ce type de revêtement recouvre 40 % des tôles vendues mais le pourcentage de tôles recouvertes d'un vernis à base de phosphates est en hausse. L'épaisseur du dépôt dépend de l'isolation électrique visée ; elle varie entre des couches inférieures à 1 μm jusqu'à plus de 6 μm .

Annexe 3 :

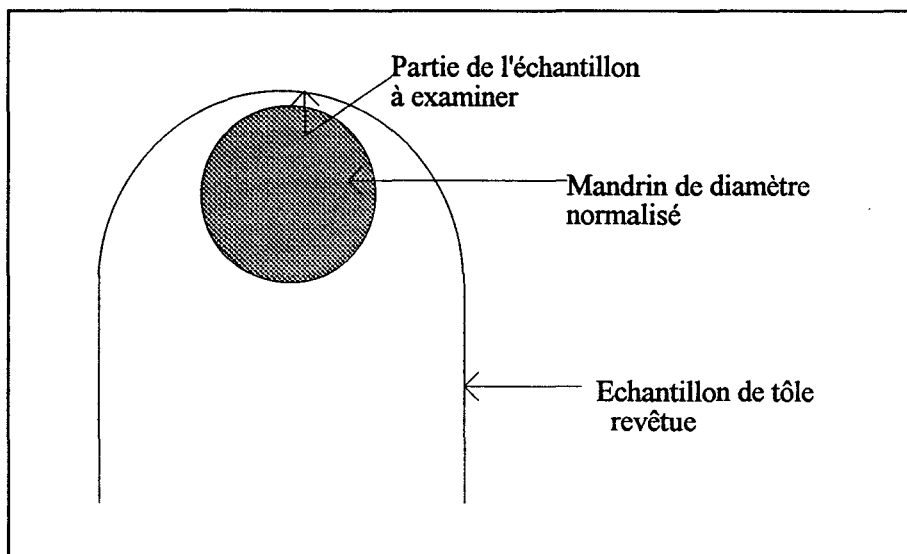
TECHNIQUES USUELLES DE CONTRÔLE DE REVÊTEMENTS

Il existe une multiplicité d'essais industriels permettant le contrôle des propriétés de revêtements déposés sur tôles magnétiques. Nous présentons ici les tests employés au cours de notre étude et il va de soi que cette présentation n'est pas du tout exhaustive.

DETERMINATION DE L'ADHERENCE

L'adhérence est la première propriété évaluée sur un revêtement. Il existe divers tests permettant la mesure de l'adhérence d'un revêtement déposé sur la surface d'une tôle.

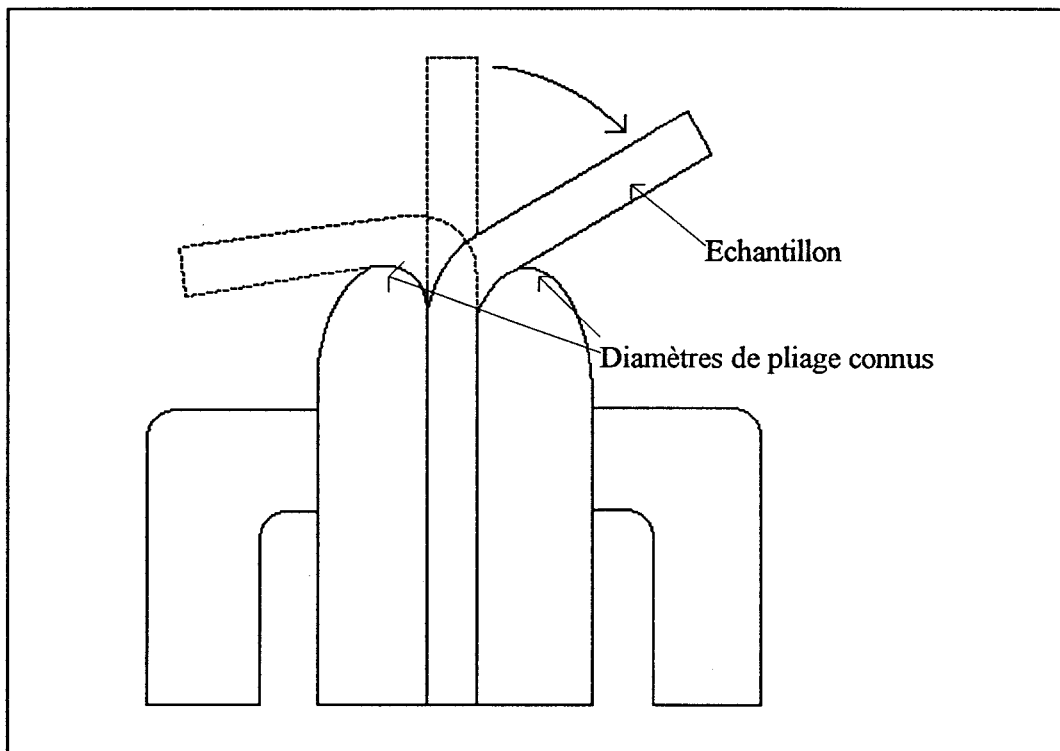
Le test le plus classique est la mesure par pliage sur mandrin de diamètre connu. Cet essai, généralement employé dans le cas de revêtements minéraux présentant une flexibilité modérée, est appliqué dans les conditions suivantes :



Principe de la détermination d'adhérence d'un revêtement par pliage.

Les diamètres des mandrins utilisés dans l'étude sont de 10, 20, 30 et 50 mm. La détermination de l'adhérence se fait par un premier pliage de l'échantillon sur le mandrin de diamètre 10 mm puis, si une fissuration du revêtement est observable à l'œil nu, sur un mandrin de diamètre plus important et ce, jusqu'à ce qu'aucune fissuration ne soit visible après dépliage de la tôle. Ainsi, écrire qu'un revêtement n'est pas fissuré après pliage sur mandrin de diamètre 30 mm implique qu'il est fissuré après pliage sur un mandrin de diamètre inférieur.

L'adhérence peut également être mesurée avec un essai par pliages répétés. Ce test, plus sévère que le précédent, est utilisé pour des revêtements organo-minéraux ou organiques dont les propriétés d'adhérence sont plus élevées que celles d'un dépôt minéral.

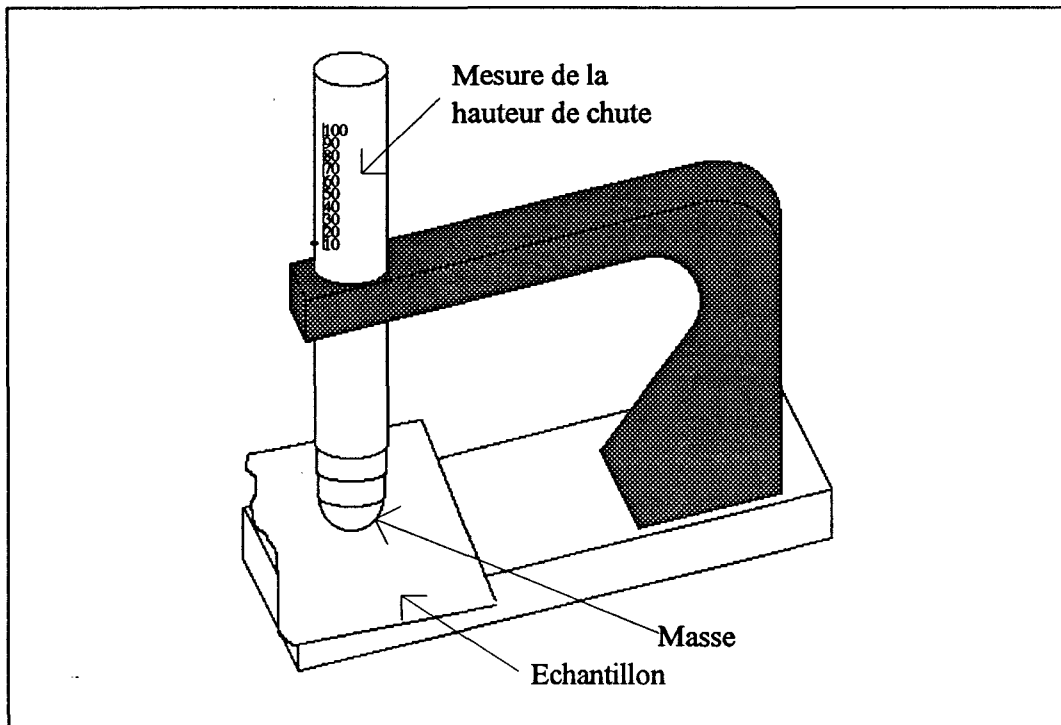


Principe de la détermination d'adhérence d'un revêtement par pliage répété.

Ce test peut être complété par un arrachage au ruban adhésif. Cet essai consiste à coller un ruban adhésif normalisé, ayant une adhésivité comprise entre 6 et 7,5 N/cm, sur une tôle revêtue puis à décoller le ruban de la tôle. Le délaminage du revêtement sur la tôle est alors examiné. Le test au ruban adhésif peut être effectué seul ou à la suite d'un autre test d'adhérence. Ainsi, le test d'adhérence par pliages répétés accentué consiste à observer le délaminage du film après application et décollement d'un ruban adhésif normalisé sur la partie de l'échantillon ayant subi le pliage répété. Le test d'adhérence par pliages répétés accentué est l'un des plus sévères existant actuellement.

Enfin, l'adhérence peut être déterminée à l'aide d'un test au choc normalisé. Une masse de 1 kg de forme cylindrique dont l'extrémité est une demi-sphère de diamètre 10 mm est levée à une hauteur précise puis tombe sur l'échantillon. Le choc provoque un emboutissage de la tôle et

du revêtement à l'endroit de l'impact. La zone de l'impact est ensuite examinée afin d'observer si un décollement du revêtement s'y produit.



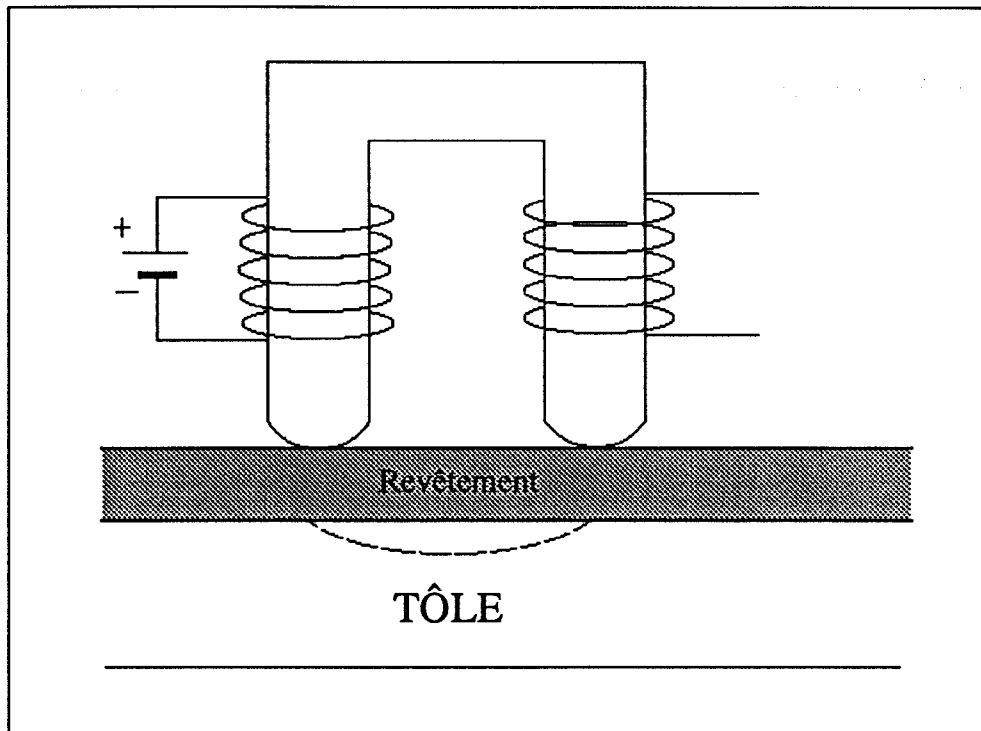
Principe de l'essai de résistance au choc par chute d'une masse.

DETERMINATION DE L'ÉPAISSEUR

L'épaisseur d'un revêtement déposé sur tôles magnétiques peut être mesurée par diverses méthodes :

- décapage du revêtement et détermination de la masse déposée par unité de surface. On détermine dans ce cas une masse, permettant de calculer l'ordre de grandeur de l'épaisseur en connaissant la densité du revêtement. Cette méthode est employée pour la détermination de la masse de produit déposé dans le cas des tôles magnétiques HiB. Elle présente l'inconvénient d'une mise en œuvre peu aisée.

- utilisation d'un permascopie indiquant la distance entre le plot de mesure et un corps magnétique, en l'occurrence la surface de la tôle magnétique. Les épaisseurs sont exprimées avec une incertitude de $0,1 \mu\text{m}$ impliquant une excellente précision des mesures.

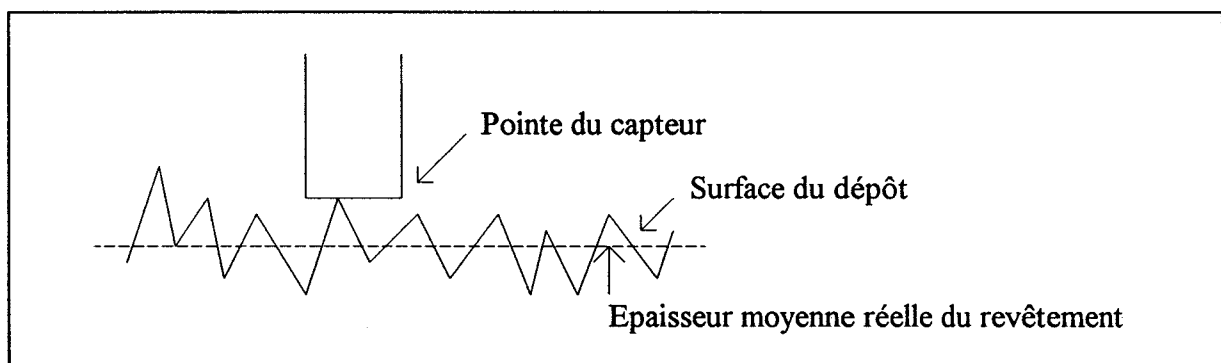


Principe de la mesure au permascop Fischer.

Il s'agit d'une mesure par les courants de Foucault. Le plot de mesure est un solénoïde assimilable à un capteur placé à proximité d'un matériau magnétique. L'impédance du capteur varie en fonction de la profondeur de pénétration des courants de Foucault dans ce matériau, car le flux magnétique circulant dans le circuit est inversement proportionnel à la distance entre le capteur et le matériau magnétique. Dans ce cas précis, cette distance est égale à l'épaisseur du revêtement.

Un étalonnage exact sur la surface de tôles non revêtues doit être effectué avant chaque mesure et pour chaque type de tôles magnétiques, puisque la perméabilité du matériau magnétique dépend essentiellement de la nuance des tôles.

Le défaut de cette technique est le fait qu'il n'est pas tenu compte de la rugosité de surface dans la mesure d'épaisseur du revêtement. La "tête" du capteur est un cylindre, aussi on mesure toujours la plus grande distance entre la pointe du capteur et le matériau magnétique. Dans le cas d'un dépôt présentant une forte rugosité, le capteur mesure la distance entre les pics de rugosité et la surface de la tôle, ce qui entraîne une majoration de l'épaisseur réelle du revêtement.



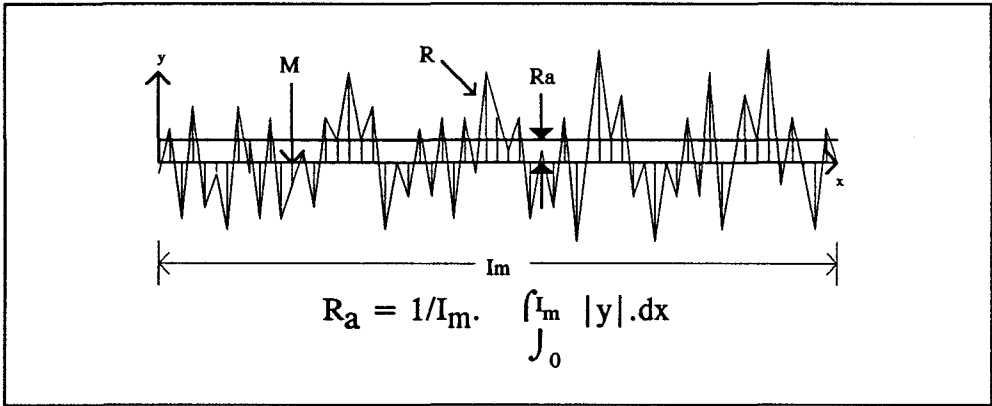
Surestimation d'épaisseur lors de la mesure d'épaisseur au permascop.

La mesure au permascope n'a donc une valeur exacte que dans le cas d'un revêtement présentant une rugosité modérée.

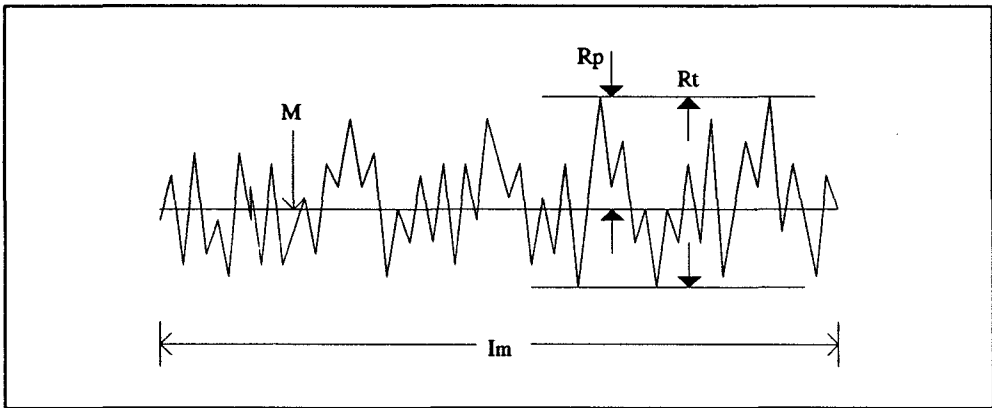
DETERMINATION DE LA RUGOSITE

La rugosité d'une surface peut être énoncée à l'aide de plusieurs grandeurs exprimant toutes une caractéristique différente du relief du revêtement ou du support. Ces grandeurs sont :

- R_a : la rugosité moyenne est la moyenne arithmétique de tous les écarts du profil de rugosité R par rapport à la ligne moyenne M sur la longueur d'évaluation I_m . La valeur normalisée de rugosité est $R_{a0,8}$, valeur de R_a mesurée sur une longueur d'évaluation de 0,8 mm.

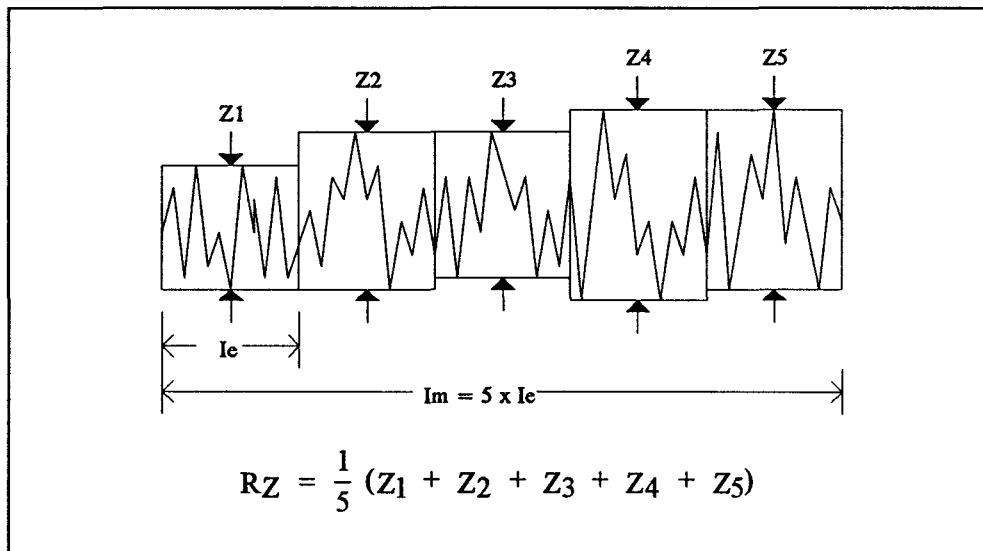


- R_p : la capacité d'aplanissement est l'écart vertical entre le point le plus haut et la ligne moyenne M du profil de rugosité R .



- R_t ou R_{max} : la rugosité maximale est la profondeur maximale de rugosité détectée sur I_m c'est à dire la différence entre le pic le plus haut et le creux le plus profond du profil de rugosité R .

- R_Z : la rugosité moyenne est la moyenne des profondeurs de rugosité de cinq zones d'évaluation successives I_e . En fait, R_Z est la moyenne des R_t déterminées en scindant I_m en 5 zones d'égale longueur.



La rugosité d'une tôle industrielle dépend essentiellement de la rugosité des cylindres de laminage. Pour cette raison, elle est mesurée dans le sens perpendiculaire à la direction de laminage, car c'est dans cette direction que sa valeur est la plus élevée et a le plus de signification. La rugosité dépend aussi d'autres facteurs tels que la dureté de la tôle ou son état d'oxydation, la présence d'oxydes ayant pour conséquence de créer des hétérogénéités dans la surface.

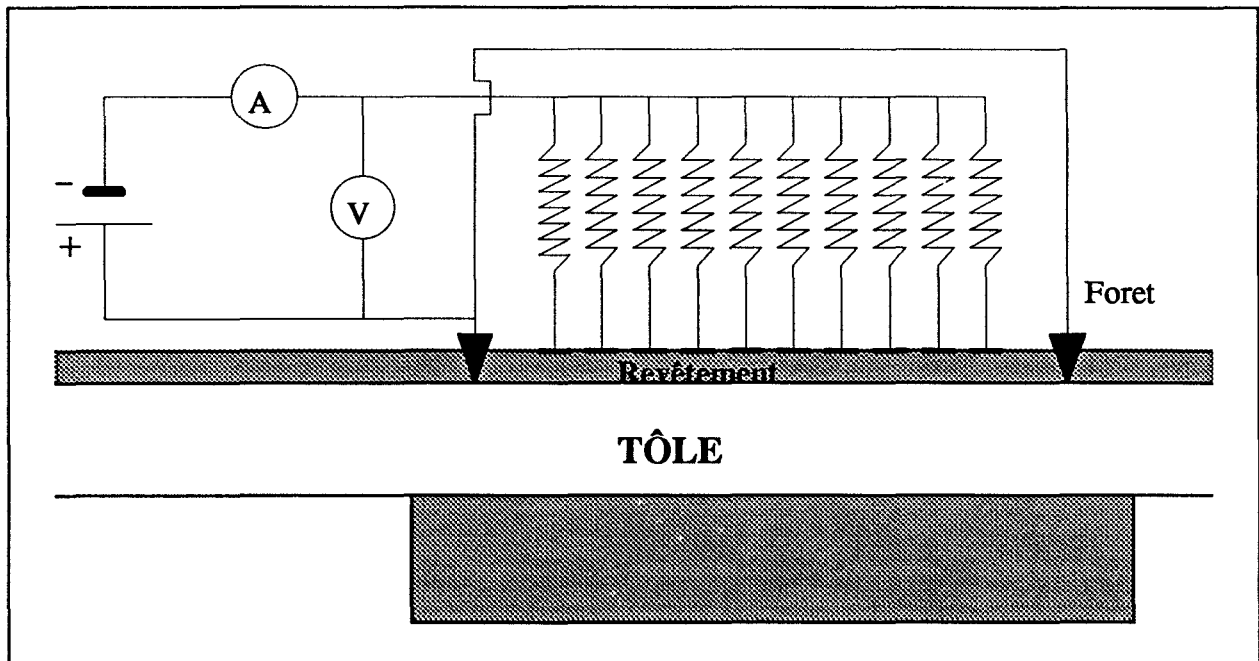
DETERMINATION DE LA RESISTANCE D'ISOLATION

La résistance d'isolation d'un revêtement est déterminée industriellement par mesure sur Banc de Franklin.

Le banc de Franklin est une application directe de la loi d'Ohm. Dix plots sont mis sous une pression de 2 N/mm² (surface totale des 10 plots : 640 mm²) et créent une tension de 0,5 V à travers le revêtement. Les plots de perçage traversent le revêtement et permettent la mesure par un ampèremètre de l'intensité du courant résultant qui circule dans la tôle. Cette intensité indique la valeur de résistance d'isolation du revêtement, la résistance électrique de l'acier étant supposée négligeable par rapport à celle du film. La résistance d'isolation du revêtement est calculée en utilisant la formule empirique suivante :

$$R = \left(\frac{6,45}{I} \right) - 6,45$$

R est exprimée en $\Omega \cdot \text{cm}^2 / \text{surface}$, I étant en A.



Principe de la mesure de résistance d'isolation sur banc de Franklin.

Cette mesure est extrêmement sévère, car elle nécessite un recouvrement parfaitement homogène de la surface de la bande. En effet, si la surface de l'échantillon n'est pas entièrement recouverte sous un seul des dix plots, il se produit une forte baisse de la valeur de résistance car le courant circule librement entre le substrat et ce plot. Cette chute de valeur a lieu lorsque le substrat est rayé ou lorsque l'épaisseur du revêtement est moins importante par endroits (recouvrement hétérogène).

La résistance d'isolation moyenne d'un revêtement n'est pas la moyenne de plusieurs résistances calculées, mais la valeur de résistance d'isolation calculée à partir de la moyenne des intensités mesurées. Cette détermination est extrêmement contraignante, car le calcul à partir de la moyenne des mesures d'intensités donne toujours un résultat inférieur à celui obtenu en effectuant la moyenne de résistances calculées.

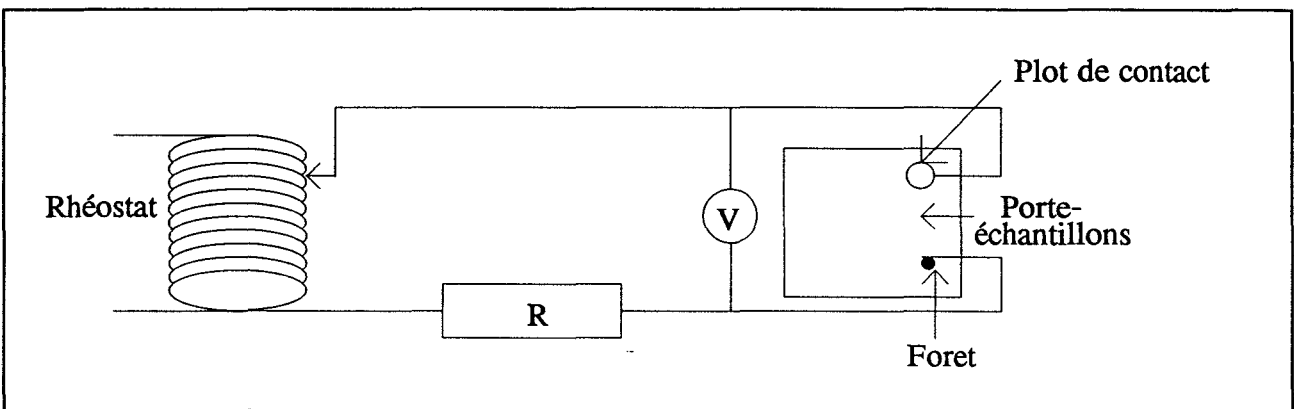
DETERMINATION DE LA TENSION DE CLAQUAGE

Les tôles magnétiques à grains orientés sont essentiellement utilisées en empilage dans les transformateurs électriques. La présence d'un revêtement isolant électriquement les tôles permet la diminution des pertes d'énergie, par les courants de Foucault en particulier. Par ailleurs, la formation d'arcs électriques peut se produire entre deux tôles placées l'une contre l'autre mais la présence du revêtement isolant empêche cela. La mesure de la tension de claquage du film isolant

permet de connaître la tension à partir de laquelle le revêtement n'empêche plus la circulation du courant entre les tôles. Cet essai n'est pas réalisé industriellement.

Pour cet essai, un appareillage électrique relativement simple est nécessaire :

- un rhéostat,
- un voltmètre,
- une résistance électrique d'environ 200 Ω ,
- un support d'échantillon comprenant un plot de contact cylindrique parfaitement plat, de diamètre et de masse normalisés.



Montage utilisé pour mesurer la tension de claquage d'un revêtement.

L'échantillon est placé sur le porte-échantillons et son revêtement est percé avec le foret. L'essai consiste à faire passer un courant électrique dans la tôle à travers le foret. La tension est progressivement augmentée à l'aide du rhéostat, jusqu'à une valeur limite au delà de laquelle elle chute brusquement. Dans ce cas, le courant circule librement dans la tôle à travers le foret et le plot, car le revêtement est dit "claqué" et ne possède plus d'isolation électrique dans la zone située sous le plot en contact avec la surface de l'échantillon.

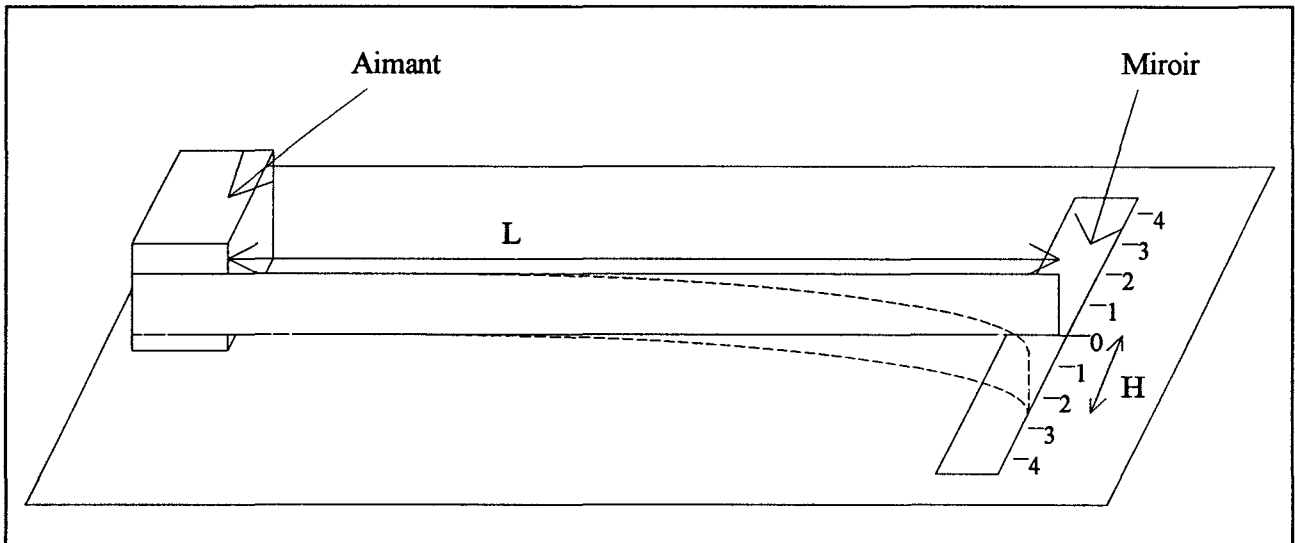
Les résultats de cette mesure dépendent de deux facteurs, l'épaisseur du revêtement et son éventuelle fissuration. Plus le revêtement est épais, plus sa résistance électrique est élevée, par conséquent, sa tension de claquage est elle aussi élevée. Si le revêtement présente une fissuration, des arcs électriques se créent sous le plot de contact et dans ce cas, la tension de claquage du film est particulièrement faible, le courant pouvant circuler librement dans la tôle.

Les mesures de tension de claquage ne corroborent pas les mesures de résistance d'isolation sur Banc de Franklin. En effet, les mesures de résistance d'isolation sont effectuées à tension constante (0,5 V) et seule la variation de l'intensité du courant est mesurée. La mesure de la tension de claquage se fait au contraire avec une augmentation progressive de la tension du courant et il arrive qu'une tension supérieure à 300 V soit nécessaire pour observer un "claquage" du revêtement. Ces deux mesures sont donc complémentaires.

DETERMINATION DE LA CONTRAINTE INDUITE PAR LE REVÊTEMENT

Le revêtement recouvrant un substrat induit une contrainte de traction présentant un intérêt du point de vue des performances magnétiques dans le cas des tôles magnétiques. Cette contrainte peut être mesurée par la méthode suivante.

L'échantillon est découpé aux dimensions voulues (305 mm x 30 mm) et son épaisseur totale est mesurée. L'éprouvette est mise en place dans l'appareil de mesure pour le repérage du zéro. Une des faces de l'échantillon est protégée par un adhésif résistant à un décapage à l'acide fluorhydrique. L'éprouvette est décapée dans un mélange HF/HCl mais seule la face non protégée est attaquée. L'adhésif est retiré délicatement de manière à ne pas déformer l'échantillon puis ce dernier est placé dans l'appareil de mesure et le déplacement par rapport à la position initiale est mesuré.



Appareil de mesure de la contrainte induite par le revêtement.

Après mesure du déplacement, la face décapée de l'éprouvette est protégée par l'adhésif et la seconde face est décapée à son tour. L'adhésif est alors retiré et l'épaisseur du métal nu est déterminée avec précision. La contrainte B est calculée par :

$$B = \frac{E}{1 - \nu} \cdot \frac{T^2}{3 \cdot t} \cdot \frac{2 \cdot H}{L^2}$$

avec : - B : valeur de la contrainte (g/mm²)

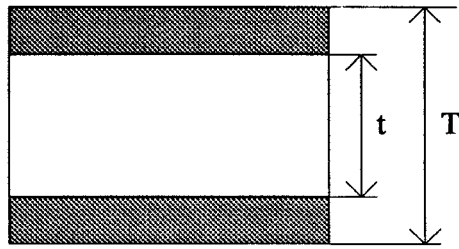
- E : module d'Young (g/mm²)

- ν : coefficient de Poisson (= 0,3)

- t : épaisseur de la tôle sans revêtement, revêtement enlevé sur les deux faces (mm)

- T : épaisseur de l'échantillon avec revêtement (mm)

c'est à dire :



Section transversale de l'éprouvette

- H : longueur du déplacement de l'extrémité de l'éprouvette par rapport à sa position initiale (mm)

Cette méthode permet donc de mesurer avec une précision relativement élevée la contrainte induite sur la tôle par le revêtement.

Annexe 4 :

INFLUENCE DU MODE D'ANALYSE PAR SPECTROMETRIE IRTF

INFLUENCE DU MODE D'ANALYSE

Dans la littérature, les techniques d'analyse employées pour l'étude par spectrométrie infrarouge de la silice sont diverses : réflexion spéculaire [57] ou transmission (pastille de KBr) [52 & 55], échantillon entre deux plaques de silicium [54 & 56].

La méthode utilisée influe de façon nette sur la forme du spectre obtenu et on constate que le spectre d'un revêtement de silice obtenu par analyse en réflexion spéculaire diffère nettement du spectre de ce même revêtement sous forme de poudre avec une pastille de KBr. La poudre obtenue après grattage de la surface d'un échantillon peut être analysée en transmission dans une pastille de KBr (figure 1).

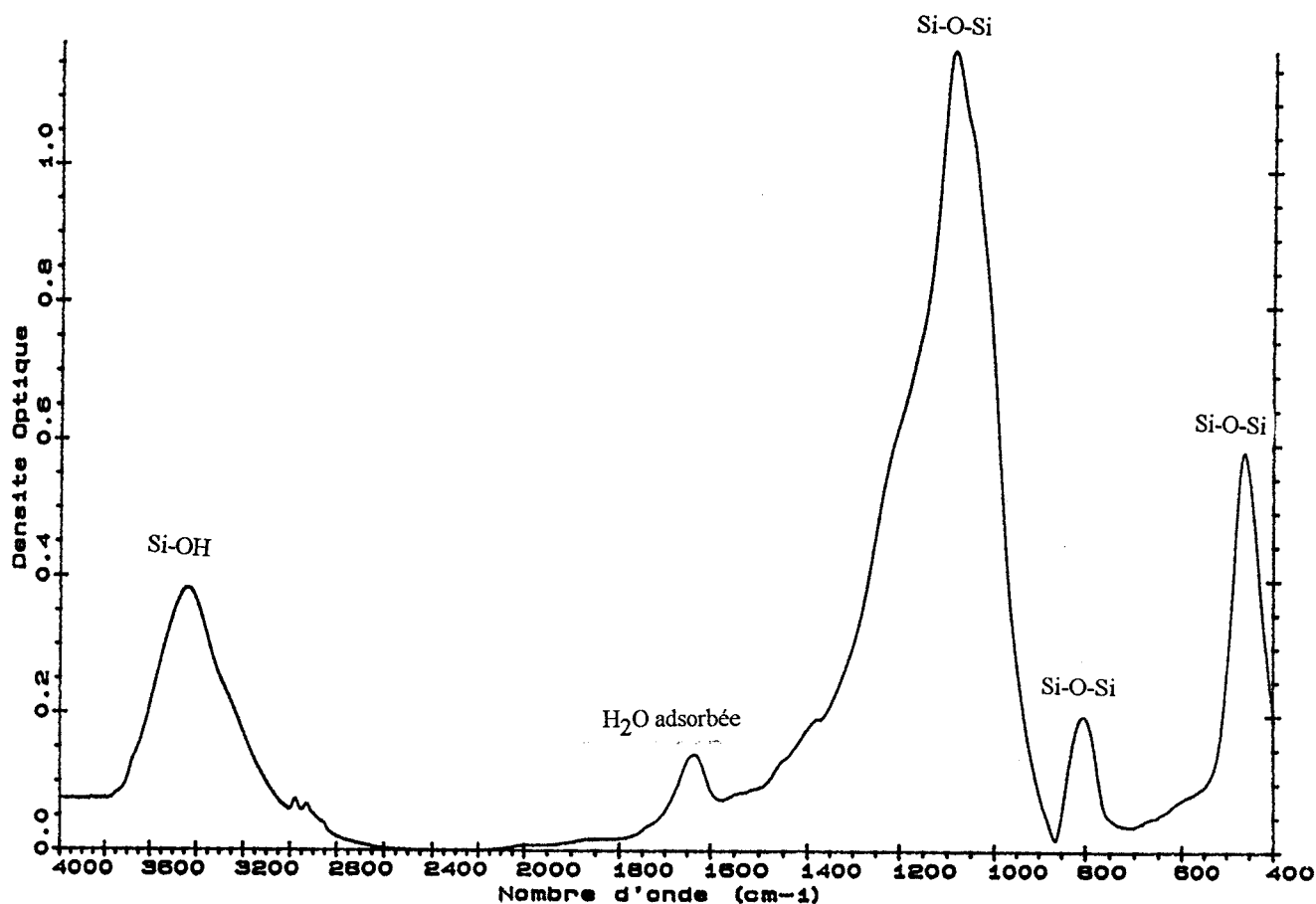


Figure 1 : Spectre IRTF de silice pulvérulente obtenue par grattage de revêtement ; analyse en transmission (pastille de KBr).

Ce spectre montre un léger déplacement du nombre d'onde de son pic principal. Alors qu'en analyse par réflexion spéculaire le pic principal est vers 1000 cm^{-1} , en analyse par transmission le pic principal est vers 1080 cm^{-1} . Ces résultats sont en accord avec la littérature, puisque la bande infrarouge principale de la silice est généralement décrite à $1100\text{-}1080\text{ cm}^{-1}$.

Nous présentons en outre le spectre IRTF en transmission d'une poudre de silice pyrogénée (figure 2). Ce spectre est rigoureusement identique à celui de la silice pulvérulente obtenue par grattage de revêtement.

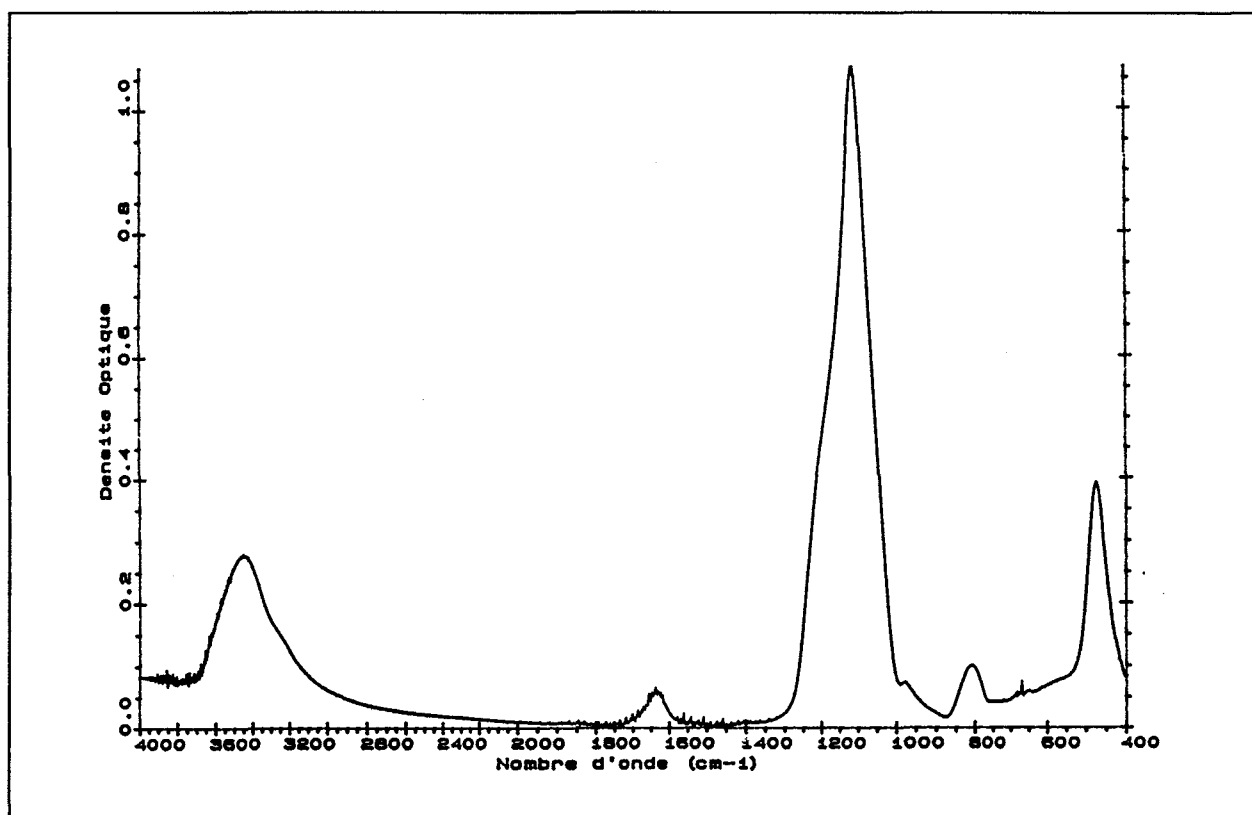


Figure 2 : Spectre IRTF de poudre de silice pyrogénée ; analyse en transmission (pastille de KBr).

L'analyse en transmission et l'analyse en réflexion spéculaire de dépôts de silice donnent des spectres de formes légèrement différentes.

MODIFICATION DE LA FORME DES SPECTRES INFRAROUGE

Pour l'analyse d'un revêtement de silice déposé sur substrat ferreux, la spectrométrie IRTF par réflexion spéculaire est une technique particulièrement performante. Cependant, certaines limitations apparaissent quand l'épaisseur du dépôt est trop importante.

On constate sur la figure 3 que le pic principal du spectre évolue tandis que des bandes secondaires deviennent plus intenses lorsque l'épaisseur du revêtement croît. Les pics caractéristiques de la silice sont présents tout au long de cette évolution, notamment les bandes proches de 810 et 435 cm^{-1} qui deviennent les pics principaux des spectres des dépôts d'épaisseur élevée. Par ailleurs, on remarque que la bande large entre 1400 et 1200 cm^{-1} augmente en intensité quand l'épaisseur de revêtement s'accroît.

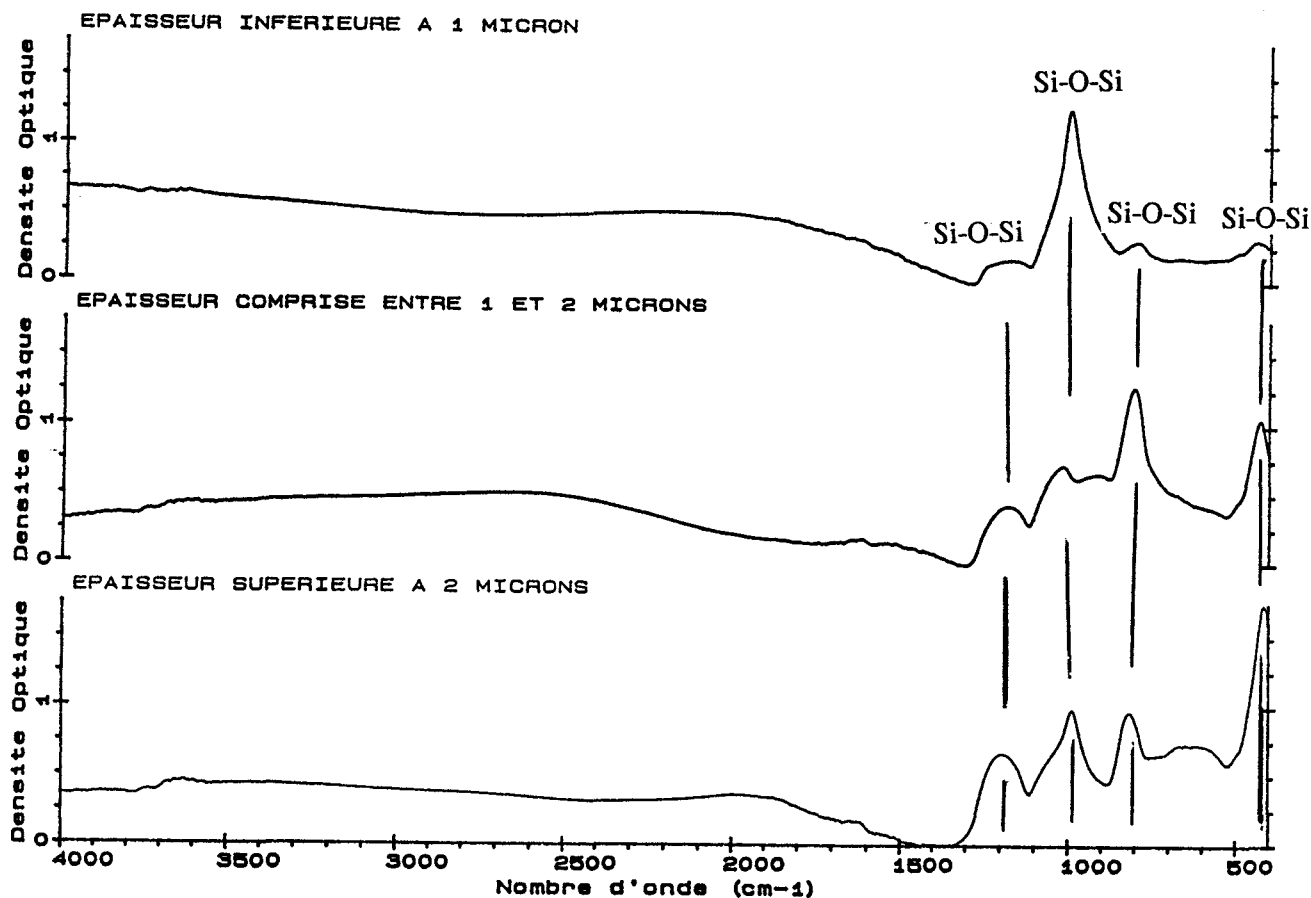


Figure 3 : Spectres IRTF de dépôts de silice d'épaisseur variable ; analyse par réflexion spéculaire sous angle d'incidence de 30°.

Lorsque l'épaisseur du revêtement est inférieure à 1 μm , l'analyse se fait uniquement par réflexion du faisceau incident sur la surface de l'acier (ligne de fond continu du spectromètre effectuée sur la surface de l'acier non revêtu). Lorsque l'épaisseur est plus importante, l'analyse ne se fait plus uniquement par réflexion mais aussi par transmission, car l'intensité des pics caractéristiques de la silice est très élevée dans l'infrarouge. Il en résulte des déformations de spectre par des courbes de type dérivée qui en rendent l'interprétation impossible.

Ces déformations présentent un inconvénient majeur. C'est la principale limitation à l'emploi de la spectrométrie IRTF par réflexion spéculaire pour l'analyse de dépôts de silice d'épaisseur élevée, car cette technique permet uniquement l'étude de revêtements de silice de faible épaisseur.

CONCLUSION

La spectrométrie IRTF en réflexion spéculaire permet l'analyse de dépôts de silice de faible épaisseur (inférieure à $1,5\ \mu\text{m}$), mais l'étude de revêtements d'épaisseur plus importante n'est pas possible par cette technique.

Il faut par ailleurs distinguer les résultats obtenus en fonction de la technique employée. En effet, l'analyse en transmission d'une poudre de silice pyrogénée donne un spectre identique à celui d'une poudre de silice obtenue par grattage d'un revêtement élaboré à partir d'un préhydrolysate de TEOS. En revanche, il y a des différences dans la forme des spectres infrarouge obtenus par une analyse en réflexion spéculaire et ceux obtenus par une analyse en transmission.

Annexe 5 :

NOMENCLATURE DES ATOMES DE SILICIUM DANS UNE STRUCTURE DE TYPE POLYSILOXANE

Il existe principalement deux classifications des atomes de silicium. Elles permettent de définir des structures polysiloxanes en identifiant chaque type d'environnement de l'atome de silicium. La notation d'ENGELHARDT *et al.* [87] date de 1974 et a été améliorée par les nombreux auteurs qui l'ont utilisée, tandis que celle de KAY et ASSINK [88], plus récente, a été mise au point en 1988.

La notation d'ENGELHARDT *et al.* est plus complète que celle de KAY et ASSINK. La majorité des auteurs l'utilisent, car elle est très pratique et permet de rendre parfaitement compte de la structure de gels polysiloxanes et non simplement siliciques.

Dans cette notation, un atome de silicium peut être noté M, D, T ou Q, selon qu'il est monofonctionnel (une seule liaison Si-O), difonctionnel (deux liaisons Si-O), trifonctionnel (trois liaisons Si-O) ou quadrifonctionnel (quatre liaisons Si-O). Dans le cas d'un gel silicique, tous les atomes de silicium sont de type Q. Lorsque le silicium est lié à un, deux ou trois radicaux organiques (cas des Ormosils) ou groupements minéraux (cas des halogénosilanes par exemple), le silicium est de type M, D ou T.

Dans un gel silicique, les atomes sont notés Q_i^n où :

- n : nombre de ponts siloxanes Si-O-Si (donc le nombre de groupements silanols $\equiv\text{Si-OH}$ ou alcoxy $\equiv\text{Si-OR}$ peut être déterminé),

- i : nombre d'atomes de silicium dans l'oligomère considéré.

Lorsque les atomes de silicium font partie de cycles, on ajoute la lettre c en indice.

$$\begin{array}{ccccccc}
 & | & & R & & | & \\
 & O & & & & O & \\
 -O- & Si & -O- & Si & -O- & Si & -O- \\
 & | & & | & & | & \\
 & O & & O & & O & \\
 -O- & Si & -O- & Si & -O- & Si & -R \\
 & | & & | & & | & \\
 & O & & R & & O & \\
 R-Si-R & & & & & R-Si-R & \\
 & | & & & & | & \\
 & R & & & & O &
 \end{array}$$
$$\begin{array}{ccccc} & | & & | & \\ - & Q & - & T & - & Q & - \\ & | & & | & & | & \\ - & Q & - & T & - & T & - \\ & | & & & & | & \\ & M & & & & D & \\ & & & & & | & \end{array}$$

- X : nombre de groupements fonctionnels alcoxy (-OR) fixés sur le silicium,
- Y : nombre de groupements fonctionnels hydroxy (-OH) fixés sur le silicium,
- Z : nombre de groupements fonctionnels siloxy (-O-Si≡) fixés sur le silicium,

Pour un oligomère cyclique, on note en indice "m c" où m désigne le nombre d'atomes de silicium dans le cycle, c indiquant simplement la nature cyclique de cet oligomère.

