

N° d'ordre : 808

THESE

présentée à

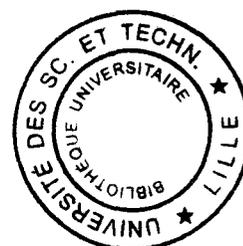
L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

pour obtenir

Le grade de Docteur ès Sciences Physiques

par

Michel TRAISNEL
Maître de Conférences à l' USTL



AMELIORATION DE LA TENUE A LA CORROSION
DE MATERIAUX METALLIQUES
PAR AJOUT D' ELEMENTS D'ALLIAGE
OU PAR REVETEMENTS

Soutenue le 17 décembre 1999 devant la Commission d'Examen

<i>Président</i>	R. DELOBEL	Professeur – ENSC Lille
<i>Rapporteurs</i>	J.C. BAVAY J. BREME	Professeur – Directeur de Recherche Usinor Professeur – Université de Saarbrüchem
<i>Membres</i>	H.F. HILDEBRAND J.M. LEROY J. LESAGE	Directeur de Recherche INSERM Professeur Professeur – UST Lille

Les travaux qui ont fait l'objet de ce mémoire ont été effectués au Laboratoire de Génie des Procédés d'Interactions Fluides Réactifs- Matériaux de l' Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, qui a été créé et dirigé par Monsieur le Professeur J. M. Leroy. Je voudrais lui exprimer ma très vive reconnaissance, non seulement pour ses très nombreux conseils pendant toute ma carrière universitaire, mais aussi pour m'avoir laissé l'initiative de développer de nouvelles thématiques de recherche dans le groupe " Traitement chimique de surface ", et surtout d'avoir accepté de faire partie du jury.

Monsieur R. Delobel Professeur à l' Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille m'a fait l'honneur de bien vouloir rapporter mes Travaux et de faire partie du jury de ce mémoire ; qu'il soit assuré de ma gratitude.

Monsieur J. C. Bavay directeur du centre de recherche Uguine à Isberques, ex Professeur de l'université d'Amiens, me fait un honneur d'avoir accepté de rapporter le présent mémoire et de faire partie du jury. Je le prie d'accepter l'expression de ma respectueuse reconnaissance.

Je remercie Monsieur le Professeur J. Breme, Directeur de l'institut des Sciences et Matériaux à l'Universität des Saarlandes à Saarbrückem pour l'honneur qu'il me fait de rapporter ce Mémoire et de faire partie du Jury.

Je tiens à associer à ces remerciements H. F. Hildebrand directeur du Groupe de Recherche sur les Biomatériaux qui m'a fait l'honneur de faire partie du Jury.

Les remerciements vont également à Monsieur le Professeur G. Mesmaque , Directeur du laboratoire du Génie Mécanique de l'Institut Universitaire de Technologie de Lille pour avoir accepté de faire partie du jury.

Ayant commencé ma carrière universitaire en 1969 à l'Ecole Nationale de Chimie de Lille, je ne pourrais pas citer tous mes collègues. Qu'ils en soient tous remerciés pour la bonne ambiance qu'ils ont réussi à créer et qu'ils trouvent ici mention du plaisir que nous avons à travailler avec eux.

Je tiens à associer à ces remerciements mes collègues de l'Institut de Technologie de Lille ainsi que du Laboratoire du Groupement de Recherche sur le Biomatériaux, de même que les collègues universitaires.

Enfin , je remercie tout le personnel administratif et technique de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille avec qui nous avons entretenu d'excellentes relations depuis trente ans .

SOMMAIRE

	Page
INTRODUCTION GÉNÉRALE	9
Liste des Thèses codirigées	11
Liste des Diplômes d'Etudes Approfondies dirigés	12

1^{ère} PARTIE

LA PROTECTION DES SUBSTRATS METALLIQUES PAR AJOUT D'ELEMENTS D'ALLIAGES

INTRODUCTION	15
AJ LES ACIERS INOXYDABLES EN MILIEU SULFURIQUE.....	16
Introduction	16

CHAPITRE I : NOTION ELECTROCHIMIQUES ET DONNEES STRUCTURALES SUR LES MATERIAUX

1) Utilisation des courbes intensité potentiel pour l'étude des problèmes industriels	17
1-1) Métal non passivable	17
1-2) Métal passivable	18
1-2-1) Courbe individuelle de polarisation anodique d'un métal passivable	19
1-2-2) Courbe globale de polarisation	20
1-2-3) Aptitude à la passivation	22
1-3) Application à la sélection des aciers inoxydables	22
2) Structures des aciers inoxydables	23

CHAPITRE II : APTITUDE A LA PASSIVATION DES ACIERS INOXYDABLES

1) Conditions expérimentales	24
1-1) Composition chimique des alliages	24
1-2) Etude électrochimique	24
2) Influence de la composition chimique de l'alliage sur l'aptitude à la passivation à 30°C	26
2-1) Alliage à base de fer	26
2-1-1) Aciers ferritiques Fe-Cr-Mo	26
2-1-2) Aciers austénitiques	27

a) <i>Alliage Fe-Cr-Ni</i>	27
b) <i>Alliage Fe-Cr-Ni-Mo</i>	28
2-1-3) Aciers austénite ferritiques	29
2-2) Alliage à base de Nickel	30
2-2-1) Alliage Nickel – Cuivre	30
2-2-2) Alliage Nickel - Molybdène	33
2-2-3) Alliage Nickel - Chrome – Fer	34
2-2-4) Alliage Nickel – Chrome – Fer – Molybdène	34
2-2-5) Alliage Ni-Cr-Fe-Mo-Cu.....	36
2-3) Effet des éléments d’alliages	36
3) Influence de la température sur l’aptitude à la passivation.....	39

CHAPITRE III : RESISTANCE A LA CORROSION A L'ETAT ACTIF

1) Conditions expérimentales d'évaluation de la vitesse de corrosion à l'état actif par la méthode pondérale.....	49
2) Résultats.....	50
3) Discussion.....	60
BIBLIOGRAPHIE.....	62

B] AMELIORATION DE LA TENUE A LA CORROSION ELECTROCHIMIQUE DES ACIERS FERRITIQUES A 13 % DE CHROME ET SUPER FERRITIQUE A 29 % DE CHROME EN MILIEU CHLORURE OU SULFURIQUE.....63

Introduction	64
--------------------	----

CHAPITRE I : ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA SUBSTITUTION PARTIELLE DU CHROME PAR L'ALUMINIUM, LE SILICIUM ET DES METAUX DE TERRES RARES SUR LA CORROSION DE L'ACIER INOXYDABLE FERRITIQUE A 13 % EN Cr

1) Introduction.....	65
2) Etude de la tenue à la corrosion localisée en milieu chloruré.....	66
2-1) Résistance à la corrosion par piqûres.....	66
2-2) Résistance à la corrosion caverneuse.....	67
2-3) Vitesse de propagation de la corrosion caverneuse.....	69
3) Etude de la tenue de la corrosion en milieu sulfurique.....	70
3-1) Aptitude à la passivation.....	70
3-2) Résistance à la corrosion à l'état actif.....	71
4) Conclusion.....	71

CHAPITRE II : ETUDE DE L'INFLUENCE DE L'ADDITION DU NICKEL SUR LA CORROSION ELECTROCHIMIQUE DES ACIERS INOXYDABLES SUPER FERRITQUES 29 % Cr 4 % Mo, Ti

Introduction.....	93
1) Aptitude à la passivation des aciers inoxydables « super ferritiques » (Fe -29Cr - 4 Mo – 0 à 4 Ni).....	94
1-1) Influence des éléments d'alliages sur l'aptitude à la passivation.....	94
1-1-1) En milieu sulfurique.....	98
1-1-2) En milieu chlorhydrique.....	101
2) Cinétique de réduction des protons.....	106
2-1) Résultats expérimentaux en milieu sulfurique.....	112
2-2) Résultats expérimentaux en milieu chlorhydrique.....	118
3) Etude de la résistance à la corrosion caverneuse.....	118
4) Conclusion.....	118
BIBLIOGRAPHIE.....	120
C] LES BIOMATERIAUX.....	121
Introduction.....	122

CHAPITRE I : ETUDE DU COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DES BIOMATERIAUX

1) Les biomatériaux.....	124
2) Conditions opératoires.....	125
3) Résultats et discussion.....	126

CHAPITRE II : ETUDE DU COMPORTEMENT BIOLOGIQUE DES BIOMATERIAUX

1) Les cellules utilisées.....	130
2) Résultats et discussion.....	132
3) Conclusion.....	133
BIBLIOGRAPHIE.....	134

2^{ème} PARTIE

LA PROTECTION CONTRE LA CORROSION DES SUBSTRATS METALLIQUES PAR LES REVETEMENTS

INTRODUCTION	2
A) LA GALVANISATION	3
Introduction	3

CHAPITRE I : MATERIAUX ET CONDITIONS DE GALVANISATION

1) Composition des aciers	5
2) Nature des bains de galvanisation	5
3) Préparation chimique des surfaces	6
4) Paramètres de galvanisation	7

CHAPITRE II : CARACTERISATION DES REVETEMENTS

1) Aspect de surface	8
2) Contrôle de l'épaisseur des revêtements	11

CHAPITRE III : ETUDE DE LA RESISTANCE A LA CORROSION DES REVETEMENTS GALVANISES

1) Problèmes posés par l'évaluation de la corrosion des revêtements galvanisés	14
1-1) Etude de la corrélation entre durabilité en atmosphère naturelle et synthétique	14
1-2) Difficultés des mesures électrochimiques	15
2) Etude électrochimique	20
2-1) Techniques expérimentales	20
2-1-1) Cellule d'électrolyse	20

2-1-2) Conditions de polarisation	20
2-2) Milieux favorisant la solubilité des produits de corrosion du zinc	21
2-2-1) Milieu tampon de pH 5,5	21
2-2-1-1) Courbe de polarisation	21
2-2-1-2) Diagramme d'impédance	22
2-2-1-3) Dosage de la concentration en zinc dissous	23
2-2-1-4) Evolution du potentiel de dissolution en fonction du temps	24
2-2-1-5) Couplage galvanique	25
2-2-2) Milieu tamponné de pH = 4,1	26
2-3) Milieux neutres favorisant la précipitation des produits de corrosion du zinc	27
2-3-1) Courbes de polarisation cathodique	27
2-3-2) Courbes de polarisation anodique	30
2-3-3) Couplage galvanique acier/acier galvanisé	32
3) Essais accélérés en atmosphère synthétique	33
3-1) Conditions expérimentales	33
3-1-1) Introduction	33
3-1-2) Définition de l'atmosphère synthétique	33
3-1-3) description du dispositif d'essai	34
3-1-4) Programme d'essai	35
3-1-5) Détermination de la vitesse de corrosion	35
3-2) Résultats	36
3-2-1) Examen des éprouvettes corrodées	36
3-2-2) Vitesse de corrosion	36
3-2-3) Caractérisation des produits de corrosion	39
4) Essai en atmosphère naturelle	41
5) Conclusion.....	44
BIBLIOGRAPHIE.....	46
B] LES REVETEMENTS SILICATES AVEC OU SANS CHARGES DE ZINC SUR SUBSTRAT FERREUX.....	47
 Introduction	 48
 CHAPITRE I : ELABORATION DE REVETEMENTS SILICATES A PARTIR DES SILICATES D'ALKYLES (ALKOXYSILOXANES)	
1) Le polysilicate d'éthyle	49
1-1) Description	49
1-2) Utilisation comme liant	49

2) Comment a pu être résolu le problème d'adhérence	50
3) Amélioration du procédé en vue de répondre aux exigences industrielles	51
3-1) Chauffage du polysilicate d'éthyle	51
3-2) Emploi d'hydroxydes ou de catalyseurs acides de Lewis	52

**CHAPITRE II : CARACTERISATION DES ESPECES OLIGOMERIQUES
FORMEES AU COURS DU PROCESSUS D'HYDROLYSE ET DE
CONDENSATION DU TETRAETHOXYSILANE
PAR SPECTROMETRIE RAMAN**

1) Introduction	54
2) Partie expérimentale	56
2-1) Préparation des échantillons	56
2-2) Instruments utilisés	58
3) Résultats	58
3-1) Attributions des bandes	58
3-2) Analyse des spectres des phases liquides	62
3-2-1) Influence du rapport molaire $R = \frac{H_2O}{EtOH}$	62
3-2-1-1) Cas des phases liquides obtenus en catalyse HCl.....	62
3-2-1-2) Cas des phases liquides obtenus en catalyse HNO ₃	67
3-2-2) Effet de l'apport d'éthanol aux mélanges initiaux TEOS-H ₂ O	68
4) Discussion	69
5) Conclusion.....	78

**CHAPITRE III : ELABORATION ET CARACTERISATION DES
RETEMENTS A PARTIR DES PREHYDROLYSATS ISSUS DE
L'HYDROLYSE ET DE LA CONDENSATION DU TETRAETHOXYSILANE EN
CATALYSE ACIDE (HCl ou HNO₃)**

1) Conditions d'obtention du revêtement	82
1-1) Mode opératoire	82
1-2) Influence de la nature du préhydrolysat.....	82
1-3) Discussion	83

2) Caractérisation structurale des revêtements	85
2-1) Examens macroscopiques et microscopiques avant et après vieillissement naturel (16 mois en atmosphère ambiante 50 % HR).....	85
2-2) Discussion.....	87
2-2-1) Analyse spectrale du préhydrolysate commercial (PSEt).....	88
2-2-2) Analyse spectrale du film PSEt.....	90
2-2-3) Hypothèses sur la nature de la structure polymérique du film A ₈	91
2-2-4) Altération du film PSEt.....	93
2-2-5) Hypothèse quant à l'utilisation d'un préhydrolysate de composition différente.....	98
2-2-6) Solutions préconisées pour inhiber l'altération des films en milieu ambiant.....	100
2-2-7) Analyse spectrale du film C8 Comparaison avec le film PSEt.....	104
2-3) Conclusion.....	108

CHAPITRE IV : OPTIMISATION DU TRAITEMENT DE SURFACE

1) Introduction	109
2) La phosphatation amorphe	110
2-1) Composition du bain de phosphatation	110
2-1-1) Solution phosphatante préconisée.....	110
2-1-2) Optimisation des bains de phosphatation (bain B et C).....	111
2-2) Etude du revêtement à base de TEOS sur les supports phosphatés de façon différente	112
3) Discussion	113
4) Conclusion	115

CHAPITRE V : ETUDE ELECTROCHIMIQUE DU REVETEMENT SILICATE

1) Introduction	116
2) Etude du liant éthylsilicate commercial	116
2-1) Techniques expérimentales.....	116
2-2) Etude du potentiel E _{corr} en fonction du temps d'immersion.....	117
2-3) Etude de l'influence de la charge en zinc par impédancemétrie.....	118

3) Etude du liant TEOS	118
4) Conclusion	120
BIBLIOGRAPHIE	121
C] ETUDE DE REVETEMENT SILICATE SUR LES BIOMATERIAUX	123
1) Introduction	123
2) Technique d'obtention de revêtement	123
2-1) Le traitement de surface du titane	123
2-2) Le revêtement de silice sur titane	124
3) Caractérisation électrochimique et biologique du revêtement de silice sur Ti40	124
3-1) Caractérisation électrochimique	124
3-2) Caractérisation biologique	126
4) Conclusion	128
BIBLIOGRAPHIE	129
CONCLUSION GENERALE	130
PERSPECTIVES	132
PUBLICATIONS	134
COMMUNICATIONS	139

INTRODUCTION GENERALE

L'importance de la corrosion dans notre Société, n'est plus à démontrer. Les derniers rapports font état d'un coût en France de 3 à 4 % du PIB, pratiquement du même ordre de prix que les dégâts provoqués par le feu et comparativement bien plus élevés que les causes engendrées par les catastrophes naturelles en France.

Bien évidemment, l'impact médiatique de la corrosion est inexistant par rapport aux autres catastrophes, quelles soient naturelles ou provoquées par les incendies.

C'est peut être le caractère insidieux qui limite sa médiatisation.

Les Japonais n'ont même pas trouvé de terme propre pour la corrosion, ils utilisent le mot « grignotage ».

Par ailleurs, la corrosion est encore acceptée comme une fatalité, ce qui limite bien sûr les remboursements par les Sociétés d'Assurances, entraînant inmanquablement la modicité des dotations attribuées pour développer les recherches sur ce sujet.

Il est bien évident que malgré l'absence d'impact médiatique, plusieurs voies ont été proposées pour lutter contre la corrosion des métaux ferreux ; les deux voies principales étant l'ajout d'éléments d'additions, tel que le chrome, le nickel, le molybdène, le cuivre, le titane, l'aluminium, le silicium, etc ... ou les revêtements qu'ils soient métalliques, minéraux ou polymériques ; bien d'autres solutions peuvent être adoptées comme la modification de la géométrie des pièces, ou la protection électrochimique.

Dans ce mémoire, seules l'addition d'éléments d'alliages et l'étude de revêtements seront développées.

Dans la première partie, nous nous intéressons à l'étude exhaustive des alliages d'aciers inoxydables en milieu acide, leur comportement vis-à-vis de la corrosion servira de base à l'amélioration de la qualité des aciers ferritiques.

Pour la famille des ferritiques à 17 % de chrome, l'ajout à « doses homéopathiques » d'éléments tel que le silicium, l'aluminium, le lanthane et le cérium, permet de substituer une partie du chrome et de baisser sa concentration massique de 17 % à 13 % sans altérer ses qualités.

Pour les aciers ferritiques 29 Cr – 4 Mo, l'ajout de 2 à 4 % de Ni permet de garder le caractère ferritique de ces aciers, mais améliore la tenue à la corrosion par modification de l'interface grâce à l'apparition de composé Ni – Mo.

La grande connaissance des techniques de qualification de la corrosion des aciers inoxydables, a permis d'appliquer nos compétences à l'étude du comportement des biomatériaux.

La seconde partie, sera consacrée à l'amélioration de la tenue à la corrosion par les revêtements.

Une première approche sera faite sur les revêtements métalliques : *la galvanisation*, et nous proposerons ensuite la substitution de cette galvanisation par des peintures riches en zinc (PRZ) mais à liant purement minéral : *la silice*.

La maîtrise parfaite de l'interface Fer - Silice a permis d'élargir le concept à d'autres substrats, tel que le titane sur lequel l'application de silice nous laisse espérer une utilisation biomédicale très intéressante.

Ce présent mémoire rapporte, outre des résultats personnels, ceux des étudiants que j'ai dirigés ou que j'ai encadrés sous la Direction du Professeur J.-M. LEROY et ou en collaboration avec H-F. HILDEBRAND – Directeur du Groupement de Recherche sur les biomatériaux (G.R.B.) de l'Université de Lille 2.

Je tiens à remercier tous les étudiants que j'ai encadrés ou coencadrés pour l'excellence de leurs travaux et pour la qualité de nos discussions.

LISTE DES THESES DE DOCTORATS

INFLUENCE DE L'ADDITION DU NICKEL AUX ACIERS INOXYDABLES 29Cr-4Mo-(Ti)- SUR LA STABILITE MICROSTRUCTURALE ET LA TENUE A LA CORROSION ELECTROCHIMIQUE.

Par ELACHAB M. - 1987

CONTRIBUTION A L'OPTIMISATION DU PROCEDE D'ELECTRODEPOSITION DU ZINC EN MILIEU SULFATE.

Par EUSEBE Claude - 1990

BIOCOMPATIBILITE ET COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DU TITANE ET DE SES ALLIAGES.

En collaboration avec l'institut de médecine du travail.

Par ELAGLI Khalid - 1993

CARACTERISATION STRUCTURALE ET COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DE REVETEMENTS ELABORES PAR HYDOLYSE ET CONDENSATION DU TETRAETHOXYSILANE.

Par PELEGRIS Christine - 1995

ETUDE D'UN TRAITEMENT DE SURFACE CONDUCTEUR A BASE DE POLYPYRROLE POUR UN ALLIAGE DE POLYMERES – APPLICATION A L'ELECTRODEPOSITION D'UNE PEINTURE.

Par LABOUCHE Didier – 1997

EVALUATION PHYSICO-CHIMIQUE ET BIOLOGIQUE D'ALLIAGES DENTAIRE A BASE DE PALLADIUM.

Par HORNEZ Jean Christophe - 1999

En collaboration avec le groupe de recherche sur les biomatériaux-Faculté de médecine de Lille II (Dr. H. F. HILDEBRAND)

SYNTHESE ET CARACTERISATION ELECTROCHIMIQUE D'UNE NOUVELLE CLASSE D'INHIBITEURS DE CORROSION A BASE DE TRIAZOLE ET D'OXADIAZOLES.

Par BENTISS Foued - 1999

En collaboration avec le LCPS

LISTE DES D.E.A.

INFLUENCE DES ELEMENTS D'ADDITION SUR LA TENUE A LA CORROSION DES ACIERS INOXYDABLES FERRITIQUES A 13 % Cr.

Par ELACHAB M. - 1984

ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA GELATINE ET DE L'ANTIMOINE SUR L'ELECTRODEPOSITION DU ZINC.

Par SEGUY Rémi - 1989

ETUDE DE LA COUCHE DE PASSIVATION DES ACIERS INOXYDABLES Fe-29Cr-4Mo ET Fe-29Cr-4Mo-4Ni PAR SPECTROSCOPIE AUGER.

Par LIMBERT Corinne - 1989

En collaboration avec le Laboratoire de Catalyse Hétérogène et Homogène U.R.A. C.N.R.S. D 0402 0.

CARACTERISATION ELECTROCHIMIQUE DU POUVOIR ANTICORROSION D'UN SYSTEME "ETHYL-SILICATE-ZINC". APPLICATION SUR SUPPORTS FERREUX AVANT OU APRES GALVANISATION.

Par PELEGRIS Christine - 1991

ETUDE DU COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE ET DE LA BIOCAMPATIBILITE *IN VITRO* DE NOUVEAUX ALLIAGES DE TITANE POUR L'IMPLANTOLOGIE : TiTa30 ET TiNb30. EFFET DE REVETEMENTS D'HYDROXYAPATITE.

Par RALISON Alexandra - 1994

En collaboration avec le Groupe de Recherche sur les Biomatériaux - Faculté de Médecine de Lille.

HARMONISATION DES ETUDES *IN VITRO* DU COMPORTEMENT BIOLOGIQUE DES BIOMATERIAUX METALLIQUES.

Par ROCHER Philippe - 1995

En collaboration avec le Groupe de Recherche sur les Biomatériaux - Faculté de Médecine de Lille (Dr. H.-F. HILDEBRAND)

SYNTHESE ET ETUDE DES TRIAZOLES INHIBITEURS DE CORROSION

Par BENTISS Foued - 1997

En collaboration avec le LCPS.

CARACTERISATIONS ELECTROCHIMIQUES ET BIOLOGIQUES D'UN REVETEMENT DE SILICE ELABORE PAR HYDROLYSE ET CONDENSATION DE TETRAETHOXSILANE SUR DU TITANE PUR.

Par BENNANI Karim - 1998

En collaboration avec le Groupe de Recherche sur les Biomatériaux - Faculté de Médecine de Lille (Dr. H.-F. HILDEBRAND)

Je tiens également à associer à ce travail, les Stagiaires du Laboratoire dont les résultats, rapportés dans ce présent travail, se sont révélés précieux pour le démarrage de certaines études et pour la progression du Groupe.

Ce travail n'aurait pu être réalisé sans la collaboration d'autres équipes de Recherches de l'Université de Lille ou d'autres Universités Française ou Etrangères.

Je tiens particulièrement à remercier le Professeur P. DHAMELINCOURT du Lasir pour son aide dans la caractérisation des revêtements par technique Raman.

1^{er} PARTIE

LA PROTECTION DES SUBSTRATS METALLIQUES PAR AJOUTS D'ELEMENTS D'ALLIAGES

Introduction

Le développement de nouveaux procédés de synthèse, la lutte antipollution et les économies indispensables de matières premières, présentent avec plus d'acuité le problème de la tenue à la corrosion des matériaux métalliques.

Les limites de la résistance à la corrosion d'un matériau par rapport à un milieu agressif, ont été définies à l'aide de diagramme d'isocorrosion à deux dimensions : température et concentration.

Cependant, ces paramètres ne permettent pas toujours de prévoir l'influence bénéfique ou néfaste des impuretés oxydo-réductrices, dans la solution. Pour les matériaux passivables, la probabilité d'un risque de corrosion généralisé à l'état actif peut être apprécié, à partir de la densité de courant critique de passivation mesurée par des techniques électrochimiques.

Une nuance d'alliage donnée, résiste à la corrosion généralisée lorsque la densité de courant critique est faible, car il est alors passivable par un grand nombre de milieux. [1]

Dans le chapitre A nous étudierons l'influence de l'ajout d'éléments dit d'additions sur la tenue à la corrosion des différentes familles d'aciers inoxydables (ferritique, austenite-ferritique, et austénitiques) en milieu acide sulfurique 20 %.

Le chapitre B traitera de la tenue à la corrosion en milieu sulfurique et chlorhydrique de la famille des aciers ferritiques ; nous montrons que l'ajout d'éléments tel que le titane, le silicium, l'aluminium et de terres rares (Cérium, Lanthane) à très faible doses, permet de diminuer la concentration de chrome de 17 % à 13 % sans altérer leur qualités anticorrosion. Quant au superferritique (29Cr-4 %) ; l'ajout de nickel permet la ségrégation de nickel molybdène en surface qui améliore leur tenue à la corrosion en milieu sulfurique.

Dans le chapitre C, nous avons adapté nos techniques électrochimiques d'analyse de la corrosion au sein d'un bioréacteur pour étudier des biomatériaux.

A] LES ACIERS INOXYDABLES EN MILIEU SULFURIQUE

(travaux de mémoire d'ingénieur CNAM)

Introduction

Cette étude détermine pour les alliages à base de fer et de nickel contenant des additions éventuelles de chrome, molybdène, cuivre, l'aptitude à la passivation dans l'acide sulfurique 20 %, concentration au-dessus de laquelle, les aciers inoxydables usuels donnent rarement satisfaction surtout à chaud. En effet la majorité des alliages cessent d'être auto-passivables dès que la température s'élève.

En conséquence, l'estimation par la méthode pondérale de la vitesse de dissolution à l'état actif, est effectuée en vue de la prévision de la résistance intrinsèque des différentes nuances en milieu non passivant. Les phénomènes de corrosion dépendent étroitement de la composition chimique de l'alliage et de la température de l'acide. Le rôle de ces deux facteurs se manifeste dans l'expression de l'énergie d'activation apparente des processus de dissolution, aux potentiels de Flade et de corrosion libre.

CHAPITRE I

NOTIONS ELECTROCHIMIQUES ET DONNEES STRUCTURALES SUR LES MATERIAUX.

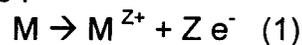
1) Utilisation des courbes intensité potentiel pour l'étude des problèmes industriels

La corrosion en milieu aqueux est un phénomène électrochimique. Deux partenaires sont en présence : le métal et l'électrolyte. Mais nous proposons de montrer l'intérêt que présentent les conceptions électrochimiques du mécanisme de la corrosion, pour comprendre et dans une certaine mesure, prévoir le comportement souvent complexe des matériaux métalliques utilisés dans l'industrie.

1-1) Métal non passivable

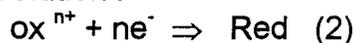
La surface d'un métal M de valeur Z qui se corrode, est le siège de deux réactions simultanées :

- la réaction anodique d'oxydation qui correspond à la dissolution du métal dans la solution avec libération d'électrons :



Quand un alliage se corrode, il peut y avoir autant de réactions anodiques que de composants métalliques.

- la réaction cathodique de réduction d'un oxydant dissous dans la solution :



En milieu H_2SO_4 désaéré, la réaction cathodique de réduction est la suivante :



La corrosion d'un métal nécessite donc la présence d'un oxydant dans la solution, la réaction devant utiliser les électrons produit par la réaction de dissolution du métal.

Comme toute réaction électrochimique, les réactions (1) et (2) admettent un potentiel d'équilibre :

- E_A pour la réaction anodique d'oxydation (1)
- E_K pour la réaction cathodique de réduction (2)

Les débits d'électrons mis en jeu par la réaction (1) et (2) sont représentés par les intensités électriques i_A (courant anodique positif par convention) et i_K (courant cathodique négatif par convention) par unité de

surface. En corrosion naturelle (c'est-à-dire sans apport de courant extérieur) le courant i_A et i_K sont égaux en valeur absolue : $i_A = -i_K$ ou encore $i_A + i_K = 0$.

Les courbes de polarisation individuelles de la réaction anodique, $i_A = f(E)$ et de la réaction cathodique $i_K = f(E)$ qui se déroulent à la surface d'un métal qui se corrode, ne sont pas accessibles. Par contre, la courbe globale, résultante de deux courbes individuelles, peut être tracée expérimentalement (Fig. 1).

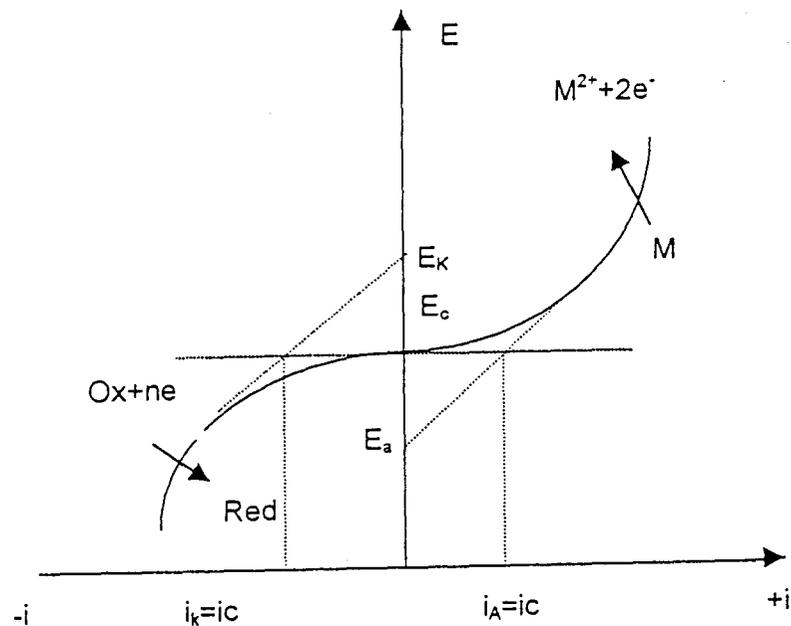


Fig. 1 : Courbe globale de polarisation d'un métal corrodable plongé dans un milieu corrosif.

Le point E_c pour lequel l'intensité totale est nulle ($i_A = -i_K$) est le potentiel de corrosion (ou de dissolution) du métal dans le milieu corrosif considéré. Ce potentiel dépend :

- de la nature et de la concentration des espèces chimiques oxydables contenues dans le milieu corrosif.
- de la nature et de l'état de surface du métal.

L'intensité du courant de corrosion $i_c = i_A = |i_K|$ au potentiel de corrosion, traduit l'agressivité du milieu vis à vis du métal considéré, qui sera d'autant plus résistant à la corrosion que l'intensité i_c est faible.

Lorsque plusieurs réactions cathodiques de réduction ont lieu simultanément, les courants cathodiques s'additionnent et il en résulte une augmentation de la corrosion.

1-2) Métal passivable

Le phénomène de passivité présente une grande importance dans la pratique industrielle, car la résistance à la corrosion des métaux et alliages repose souvent sur l'existence d'une couche passive stable : pellicule

protectrice d'oxyde d'épaisseur 2 à 3 nm se formant spontanément à la surface du matériau qui entraîne une diminution considérable de la corrosion. Les oxydes de Fe, Sn, Sb, Nb, Bi, W sont des semi-conducteurs de type n, alors que les oxydes de Cu, Ni, Cr sont des semi-conducteurs de type p avec une bande interdite de 2 à 3 eV. Les oxydes de Ta, Al sont des isolants.

1-2-1) Courbe individuelle de polarisation anodique d'un métal passivable.

L'apparition de la passivité se traduit par l'existence d'une discontinuité sur la courbe de polarisation anodique du métal ou de l'alliage (Fig. 2). Pour une certaine valeur du potentiel appelée potentiel de Flade E_F , l'intensité du courant anodique subit une chute brutale et reste ensuite constante ($i=i_p$) quand le potentiel continue à croître. Le palier d'intensité est appelé palier de passivation.

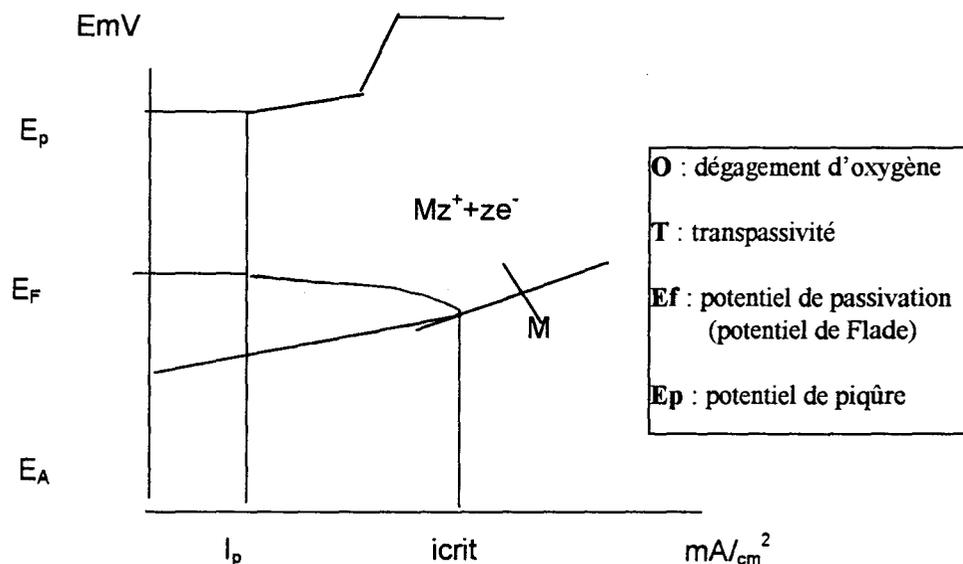


Fig. 2 : Courbe de polarisation anodique d'un métal passivable.

Pour des valeurs élevées du potentiel ($E > E_p$) on peut avoir une nouvelle augmentation de l'intensité du courant due aux phénomènes suivants :

- la dissolution du métal à l'état transpassif, avec éventuellement un palier de passivité secondaire.
- Le dégagement d'oxygène sur le métal par électrolyse de l'eau



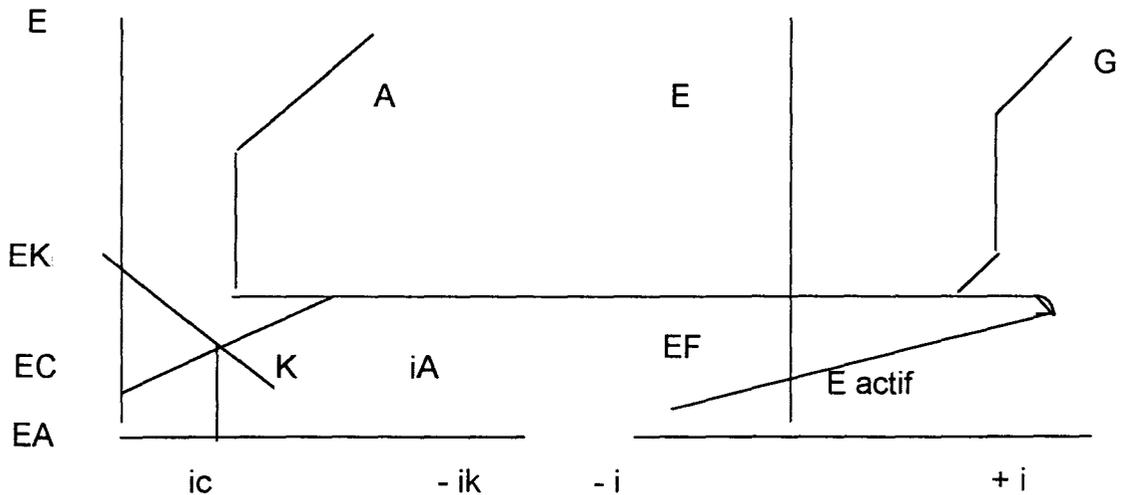
C'est le cas des aciers inoxydables, par contre le courant peut rester faible pour des potentiels de quelques dizaines de volts par exemple le Tantale, Titane.

1-2-2) Courbe globale de polarisation.

Selon la position relative des courbes individuelles de polarisation des réactions anodiques et cathodiques, trois cas sont à envisager :

a) L'intersection de la courbe élémentaire anodique et du symétrique de la courbe élémentaire cathodique se fait avant le maximum de la courbe élémentaire anodique (fig. 3) ; le potentiel de corrosion E_c défini par l'intersection de la courbe globale avec l'axe des potentiels, est le potentiel du métal à l'état actif.

Si le métal est plongé dans l'électrolyte en l'absence de tout courant imposé, l'intensité du courant est i_c . Tout film de passivité existant sur le métal lors de son immersion (film d'oxyde naturel ou créé) est détruit après un temps plus ou moins long.



A : Courbe élémentaire
K : Symétrique de la courbe élémentaire
G : Courbe globale expérimentale (A + K)

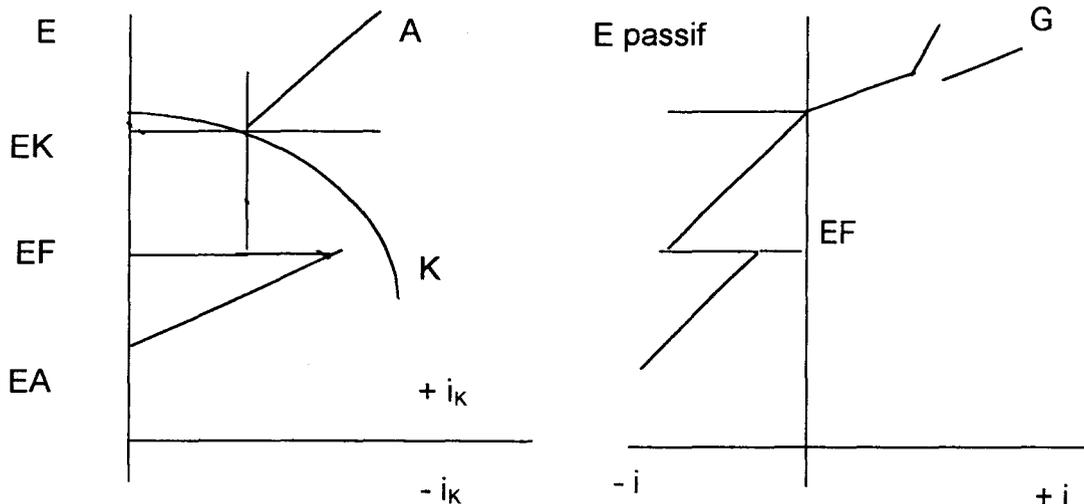
Fig. 3 : Activité stable

L'état passif ne sera obtenu qu'en portant le métal à un potentiel compris entre les valeurs correspondants aux deux extrémités du palier (technique de protection anodique).

b) La symétrique de la courbe élémentaire cathodique coupe la courbe élémentaire anodique en un seul point situé sur le palier de passivation (fig. 4).

Au potentiel de Flade E_f , le courant de réduction de l'oxydant est supérieur au courant critique de passivation (i_{crit}). Le potentiel de dissolution du métal E_{pass} correspond à un état passif stable.

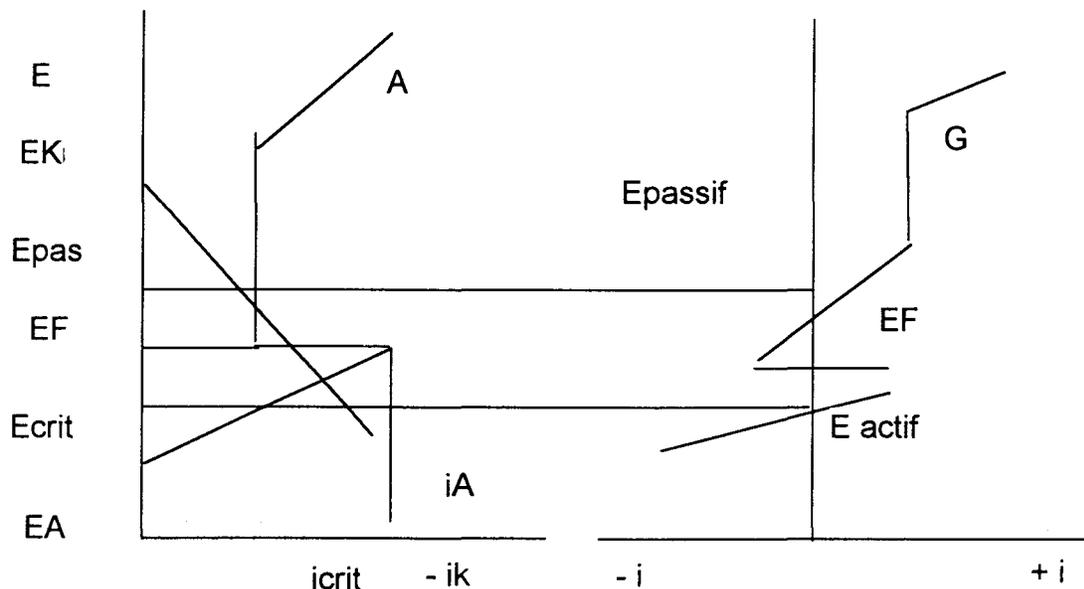
Le métal se passif naturellement (spontanément) dans le milieu considéré. Le métal passif possède un potentiel de corrosion plus élevé que le métal actif et la vitesse de corrosion est considérablement plus faible, voire négligeable.



A : Courbe élémentaire de polarisation anodique
K : Symétrique de la courbe élémentaire cathodique
G : Courbe globale expérimentale A + K

Fig. 4 : Passivité stable

c) Le symétrique de la courbe élémentaire cathodique coupe la courbe élémentaire anodique en trois points (fig. 5). Le potentiel E_{act} correspond à un état actif et le potentiel E_{pass} à un état passif. La passivité est métastable : le métal immergé à l'état actif reste actif ; le métal immergé peut rester passif, mais une dépassivation accidentelle du métal restera permanente.



A : Courbe élémentaire de polarisation anodique
B : Symétrique de la courbe élémentaire cathodique
C : Courbe globale expérimentale (A + K)

Fig. 5 : Passivité métastable.

1-2-3) Aptitude à la passivation.

Le courant critique de passivation qui exprime la plus ou moins grande facilité d'un alliage à se passiver, constituera un critère de qualité.

La situation et l'étendue du domaine d'activité sont des paramètres importants pour la tenue à la corrosion, car la position relative du potentiel d'équilibre des réactions de réduction, détermine l'efficacité des courants cathodiques et les possibilités éventuelles de passivation.

1-3) Application à la sélection d'un matériau

Pour que la résistance à la corrosion soit satisfaisante, il faut utiliser un alliage :

- non passivable, mais attaqué avec une faible vitesse, l'état actif correspondant a une corrosion lente.
- ou passivable, l'état passif s'établissant spontanément dans le milieu corrosif.

2) Structure des aciers inoxydables

La dénomination “ aciers inoxydables ” s’est imposée au début du développement de ces aciers, une de leurs propriétés les plus évidentes étant la résistance à la corrosion atmosphérique ; elle se rapporte aujourd’hui aux aciers alliés présentant par rapport à des milieux liquides, dans des limites de températures étendues, des propriétés de résistance à la corrosion électrochimique hors de proportion avec celles des aciers non alliés (alliages fer – carbone).

Le chrome, à une teneur supérieure à 12 % [2], est un facteur nécessaire mais pas toujours suffisant pour assurer une résistance efficace à la corrosion.

Les aciers inoxydables peuvent être classés, soit suivant la composition chimique, soit suivant la structure micrographique conférée par les traitements thermiques. Nous adopterons cette dernière classification : [3]

- Les aciers ferritiques
- Les aciers austénitiques
- Les aciers austénito-ferritiques

CHAPITRE II

APTITUDE A LA PASSIVATION DES ACIERS INOXYDABLES

1) Conditions expérimentales

1-1) Composition chimique des alliages

L'étude porte sur des échantillons d'épaisseur 0,8 mm et de diamètre 15 mm ; la surface utile est de 1 cm². Leur analyse moyenne est rappelée dans le tableau 1 (composition des échantillons).

1-2) Etude électrochimique

Le tracé des courbes « intensité potentiel » est effectué à l'aide du montage potentiocinétique classique à trois électrodes. La cellule à jaquette thermostatique possède un volume utile de 500 ml environ (fig. 6).

L'électrode auxiliaire de platine étant isolée du compartiment de travail par une paroi frittée, afin d'éviter la diffusion de l'oxygène qui se forme à sa surface et la contamination de l'électrolyte préalablement désaéré par barbotage d'azote (qualité 99,998 %) pendant une heure avant l'expérience.

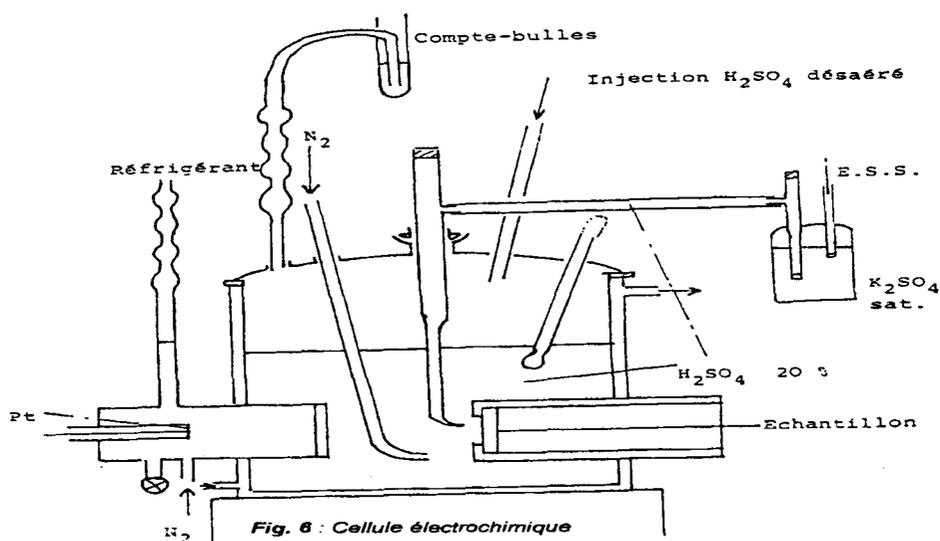


Fig. 6 : Cellule électrochimique

% Pondéral :	Fe	Ni	Cr	Mo	Cu	Co	C	W	Ta + Nb	Ti	Mn
ORION (1)	76		26	1			0,002				
FERRALUM (7)	65	5	25	2	3						
CARPENTER (9)		2,5-5	23-23	1,5-2,5			≤ 0,2				
U 50 (1) Uranus 50	65	7-9	20-22	2,2-2,8	1-2		≤ 0,05				
NS 22 S (2)	71	10	18				≤ 0,03				
ICL 164 BC (1)	72	12	17	2,2			0,03				
NSCD (2)	60	16	17,5	≥ 5	3		≤ 0,03				
URANUS 65 (1)		20	25				≤ 0,03		0,20		0,40
MULTINET (3)	29	19-21	20-22,5	2,5-3,5		20	0,03-0,16	2-3	0,75-1,25		1-2
URANUS 66 (1)	52	24-27	19-22	4-4,8	1-2		≤ 0,02				≤ 3
MIO 20 (3)	44	28-30	19-21	2	3						
INCOLOY 300 (4)	45	30-35	19-23			≤ 0,75	≤ 0,1			0,15-0,60	≤ 1,5
INCOLOY 325 (4)	30	33-46	19,5-23,5	2,5-3,5	1,5-3		≤ 0,05			0,6-1,2	≤ 1
HASTELLOY G (3)	18-21	44	22,2	6,5	2	≤ 2,5	≤ 0,05	≤ 1	2,1		
AP 4 (5)		45				53,5					
HASTELLOY F (3)	20	46	22	6,5		≤ 2,5	≤ 0,5	≤ 1	2,1		
HASTELLOY X (3)	18,5	47	22	9		1,5	0,1	0,6			
HASTELLOY C (3)	5	54	16	16		≤ 2,5	≤ 0,08	4			
HASTELLOY C 276 (3)	5	54	16	16			0,01	4			
INCONEL 625 (4)	2,5	60,5	21,5	9		≤ 1	≤ 0,1		3,15-4,15		
HASTELLOY B (3)	5	61	≤ 1	28		≤ 2,5	≤ 0,05				
HASTELLOY B 2 (3)	≤ 2	> 51	≤ 1	28		≤ 1	≤ 0,02				
MONEL 400 (4)	1,5	65			32		0,12				1
HASTELLOY N (3)	5	69,5	7	16,5			0,06				≤ 0,3
INCONEL 600 (4)	8	75	15,5				0,05				
NICKEL 200 (4)	0,2	99,2			0,13		0,08				0,13
MOBYDENE (6)				99,9							

MARQUES COMMERCIALES

- (1) Creusot Loire (France)
- (2) Ugine (France)
- (3) Cabot (U.S.A.)
- (4) Wiggin (Grande-Bretagne)
- (5) Arcap (France)
- (6) Cime Bourne (France)
- (7) Langley Alloys limited (Grande-Bretagne)
- (8) Metaux inoxydables ouvrés (France)
- (9) Carpenter Stainless No-7Mo type 329 (Belgique)

Tableau 1

Tableau 1 : Composition massique des alliages

Au cours des essais, un jet d'azote de fort débit au voisinage immédiat de l'électrode de travail, empêche l'accumulation des produits de corrosion et garantit un renouvellement suffisamment rapide de l'électrolyte à l'interface métal-solution. L'agitation magnétique, bien que plus efficace, a été abandonnée en raison des oscillations incontrôlables qu'elle introduit parfois lors du tracé des courbes de polarisation.

La surface de l'échantillon au contact du milieu corrosif, 1 cm^2 , est délimitée par un joint PTFE. Les valeurs de potentiel sont repérées par rapport à l'électrode de sulfate mercurieux dans K_2SO_4 saturé (E.S.S) disposé dans un compartiment à température ambiante, qui est relié à la cellule par l'intermédiaire d'un pont rempli d'acide sulfurique 20 %. L'utilisation d'une électrode de référence E.S.S permet d'avoir un anion commun dans l'électrode et la solution, le potentiel de l'électrode E.S.S est de $0,658 \text{ V/ENH}$

La courbe globale de polarisation est tracée dans le sens des potentiels croissants avec une vitesse de 450 m V/h^{-1} à partir d'un potentiel cathodique correspondant à un courant de 100 m A/cm^2 .

Les densités de courant critique de passivation relevées sur la courbe n'ont pas subi de correction, la vitesse de réduction des protons au potentiel de Flade E_F étant :

- Soit nulle : $E_F > E_K$ (potentiel d'équilibre de la réaction de dégagement de l'hydrogène),
- Soit négligeable,
- Soit impossible à apprécier avec précision étant donné les anomalies de la courbe de polarisation dans le domaine cathodique.

2) Influence de la composition chimique de l'alliage sur l'aptitude à la passivation à 30°C

2-1) Alliages à base de Fer

2-2-1) Aciers ferritiques Fe-Cr-Mo

En milieu H_2SO_4 , la résistance à la corrosion des aciers inoxydables ferritiques est liée aux fortes teneurs en chrome [4,5]. L'addition de molybdène renforce la tendance à la passivation [6]. L'action du molybdène est supérieure à celle du nickel sur l'aptitude à la passivation. Pour l'Orion 26-1 l'addition de 1 % de molybdène paraît insuffisante et le potentiel de corrosion de cet alliage est comparativement très négatif par rapport à celui du NS22S.

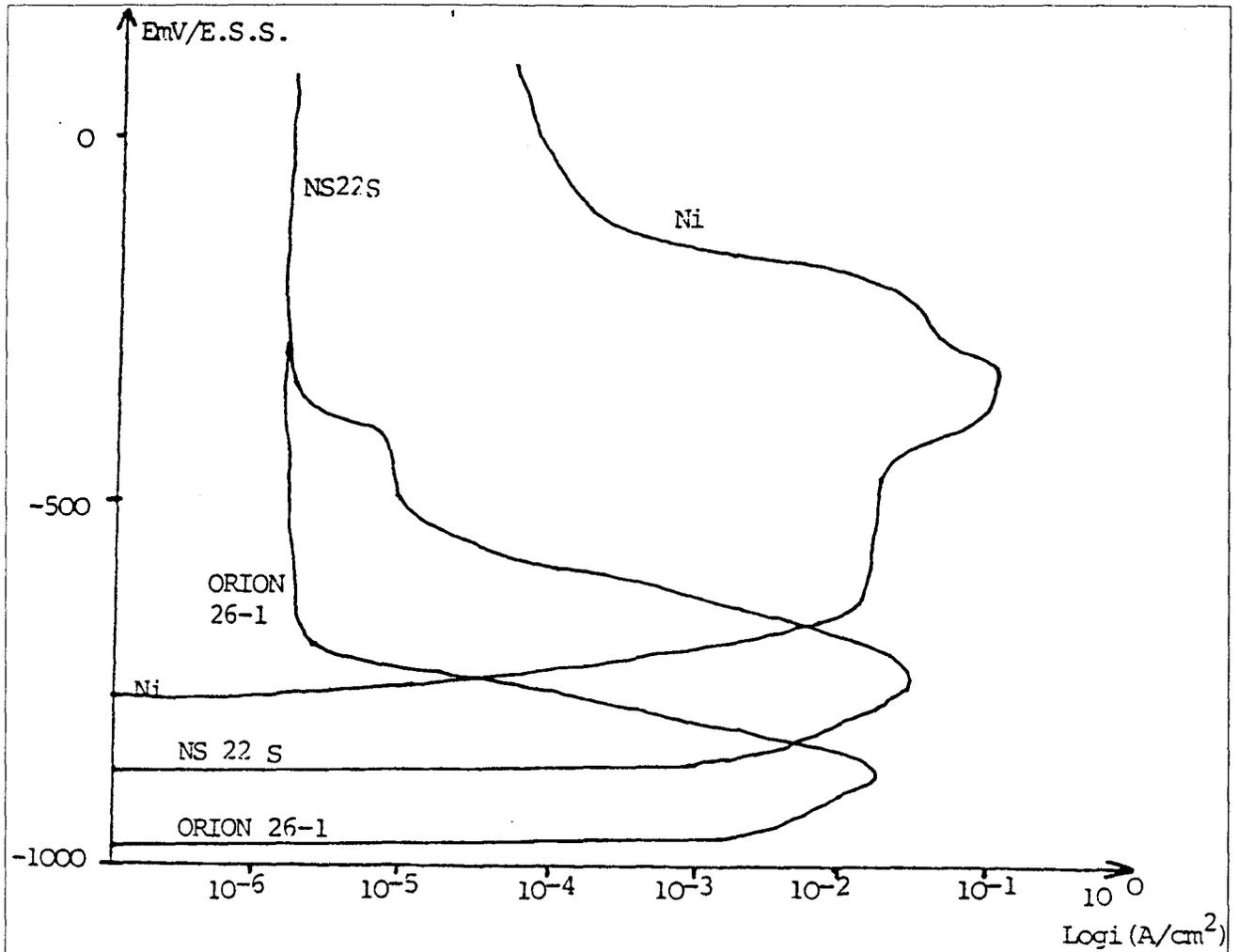


Fig. 7 : Courbes anodiques du Ni, NS22S et ORION 26 - 1

2-1-2) Aciers austénitiques

a) Alliages Fe-Cr-Ni

L'addition de nickel diminue le courant critique de passivation des aciers inoxydables au chrome et rend plus aisée l'obtention de l'état passif en milieu acide. [8] Néanmoins l'acier austénitique Z2 CN18-10(NS22S) acquiert plus difficilement l'état passif que l'Orion, en raison de l'absence de molybdène. Ce fait est en accord avec les valeurs respectives du pH de dépassivation en milieu NaCl. [7]

L'incoloy 800 (45 Fe - 23 Cr - 35 Ni), plus riche en chrome et en nickel, que l'alliage Z2 CN 18- 10 (NS22S) se distingue par diminution du courant critique de passivation (Fig. 18). L'élévation de la teneur en chrome en est la cause essentielle : en effet le transfert à l'état passif de l'alliage Z2 CN 25 - 20 (Uranus 65) se révèle encore plus facile. Le potentiel de corrosion croît avec le pourcentage de nickel. (fig. 9).

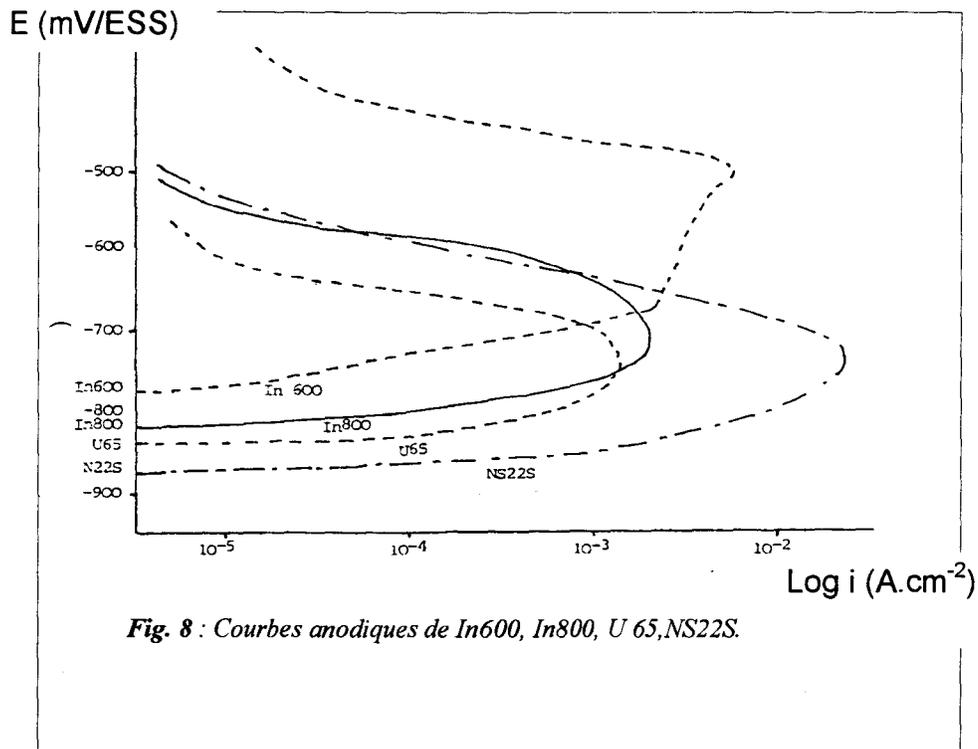


Fig. 8 : Courbes anodiques de In600, In800, U 65, NS22S.

b) Alliage Fe-Cr-Ni-Mo

L'addition de molybdène aux aciers Fe-Cr-Ni provoque en milieu H_2SO_4 comme en milieu HCl , un effet analogue à celui signalé pour les aciers inoxydables ferritiques, à savoir une meilleure disposition à la passivation [6, 7, 9, 10]. Ainsi, l'établissement de la passivité de l'alliage Z2 CND 17-12 requiert une densité de courant nettement plus faible que pour les alliages Fe-Cr-Ni et en particulier la nuance Z2 CN 18-10 (Fig. 9).

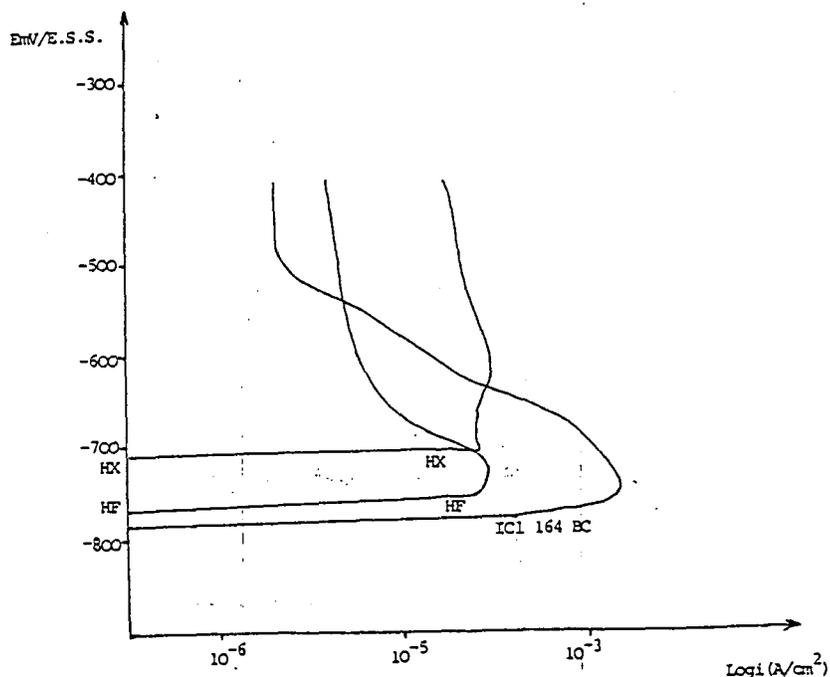


Fig. 9 : Courbes anodiques du HX, HF, Icl 164BC

2-1-3) Aciers austénito-ferritiques

L'acier Z5 CNDU 21-08 (URANUS 50) à prédominance austénitique se passive plus facilement que les aciers monophasés austénitiques Z2 CN 18-10 et ferritiques Orion 26-1 (Fig. 10). La propension à se passer apparaît cependant moins bonne que celle de l'acier au Cr-Ni-Mo Z2 CND 17-12.

Plus riche en chrome, élément alphasène, l'alliage à prédominance ferritique Carpenter 7 Mo (23-28 Cr, 2,5-5 Ni, 2 Mo) manifeste par contre une excellente aptitude à la passivation (Fig. 11). Il en est sensiblement de même pour le Ferralium - 50 % ferrite, 50 % austénite, dont la composition chimique se distingue de celle du Carpenter par la présence de cuivre (3 %).

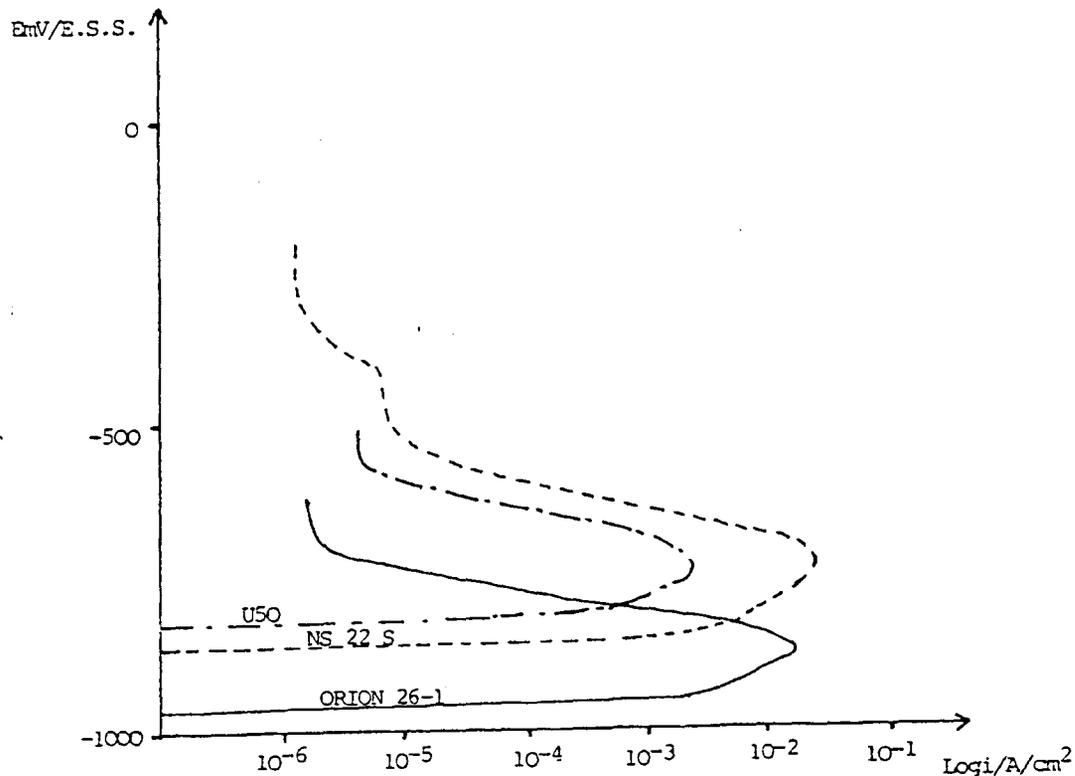


Fig. 10 Courbes anodiques de l'U50 - NS22S et ORION 26-1

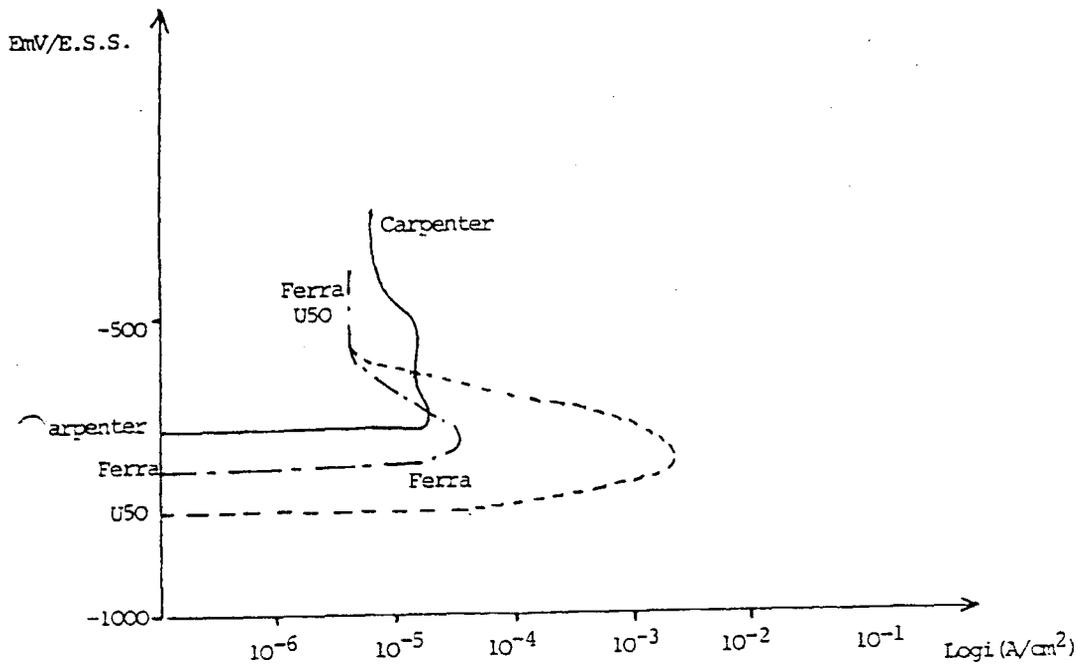


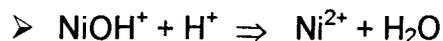
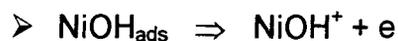
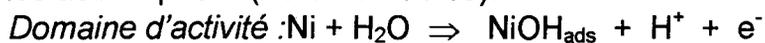
Fig. 11 Couches anodiques du ferralium, de l'U50 et du Carpenter

2-2) Alliages à base de Nickel

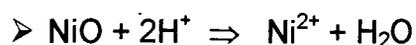
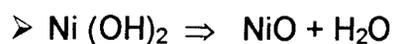
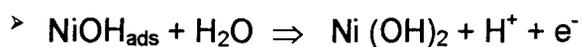
2-2-1) Alliages Nickel-Cuivre

Le nickel, contrairement au cuivre est susceptible de se passiver en milieu acide non chloruré comme l'indiquent les diagrammes potentiels pH (Fig. 12).

Les mécanismes suivants ont été proposés pour la dissolution du nickel dans les domaines actif et passif (11-12-13-14-15).



Domaine de passivité :

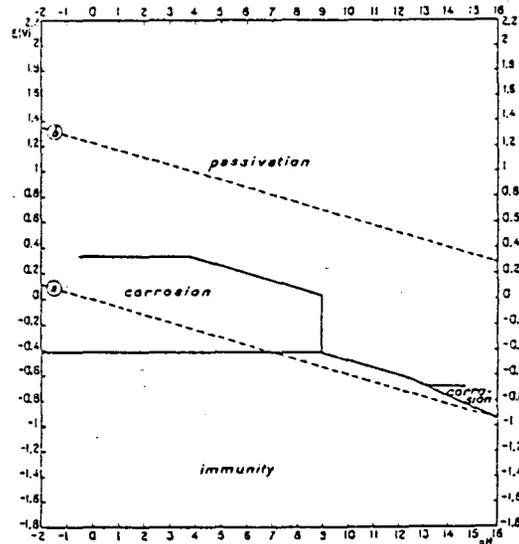


La propension à se passiver des alliages Ni-Cu diminue quand le pourcentage pondéral en cuivre croît (16).

L'ampleur du pic d'activité, l'étroitesse et la hauteur du palier de passivation du Monel 400 (32 % Cu) enlèvent tout intérêt pratique à cet alliage en milieu non réducteur (Fig. 13).

L'alliage ARCAP AP4 apparaît non passivable, ce qui est en accord avec sa teneur élevée en cuivre (53,5 %).

Domaines de corrosion, d'immunité et de passivation à 25°C du Nickel [17]



Domaines de corrosion, d'immunité de passivation à 25° C du cuivre [17]

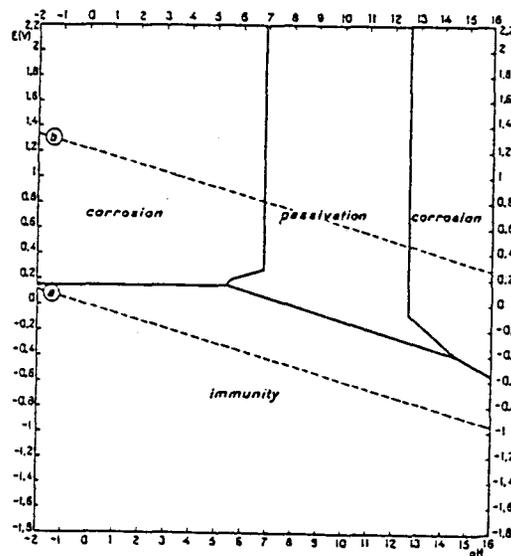


Fig. 12 Diagramme Potentiel-pH



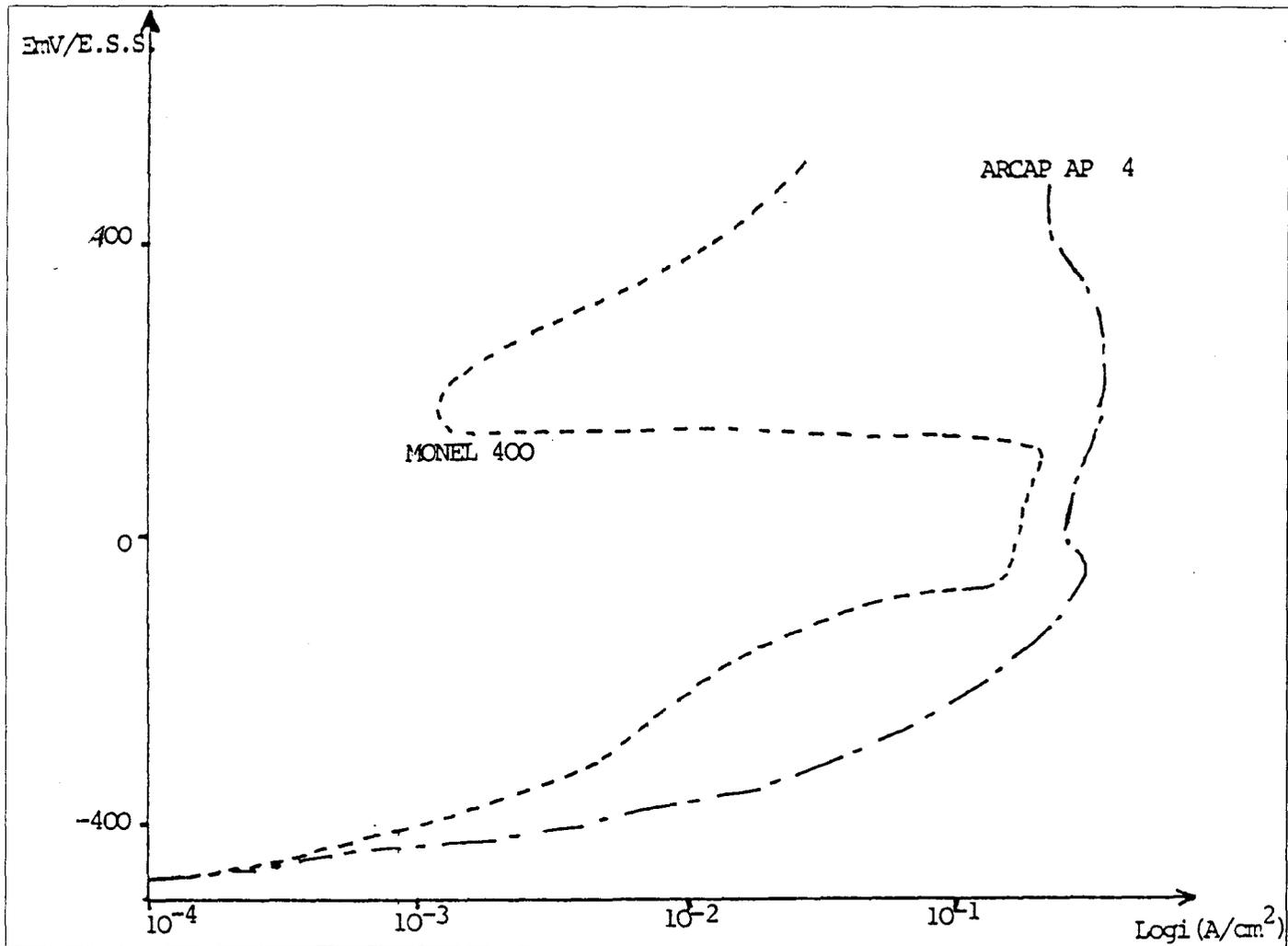


Fig. 13 : Courbes anodiques du Monel et de l' arcap AP4

2-2-2) Alliages Nickel-Molybdène

Moins sensible que l'Hastelloy B à la corrosion intergranulaire à l'état brut de soudage, l'Hastelloy B2, alliage de nickel contenant 28 % de molybdène, possède un potentiel de dissolution compris entre ceux du molybdène et du nickel non alliés (Fig. 14).

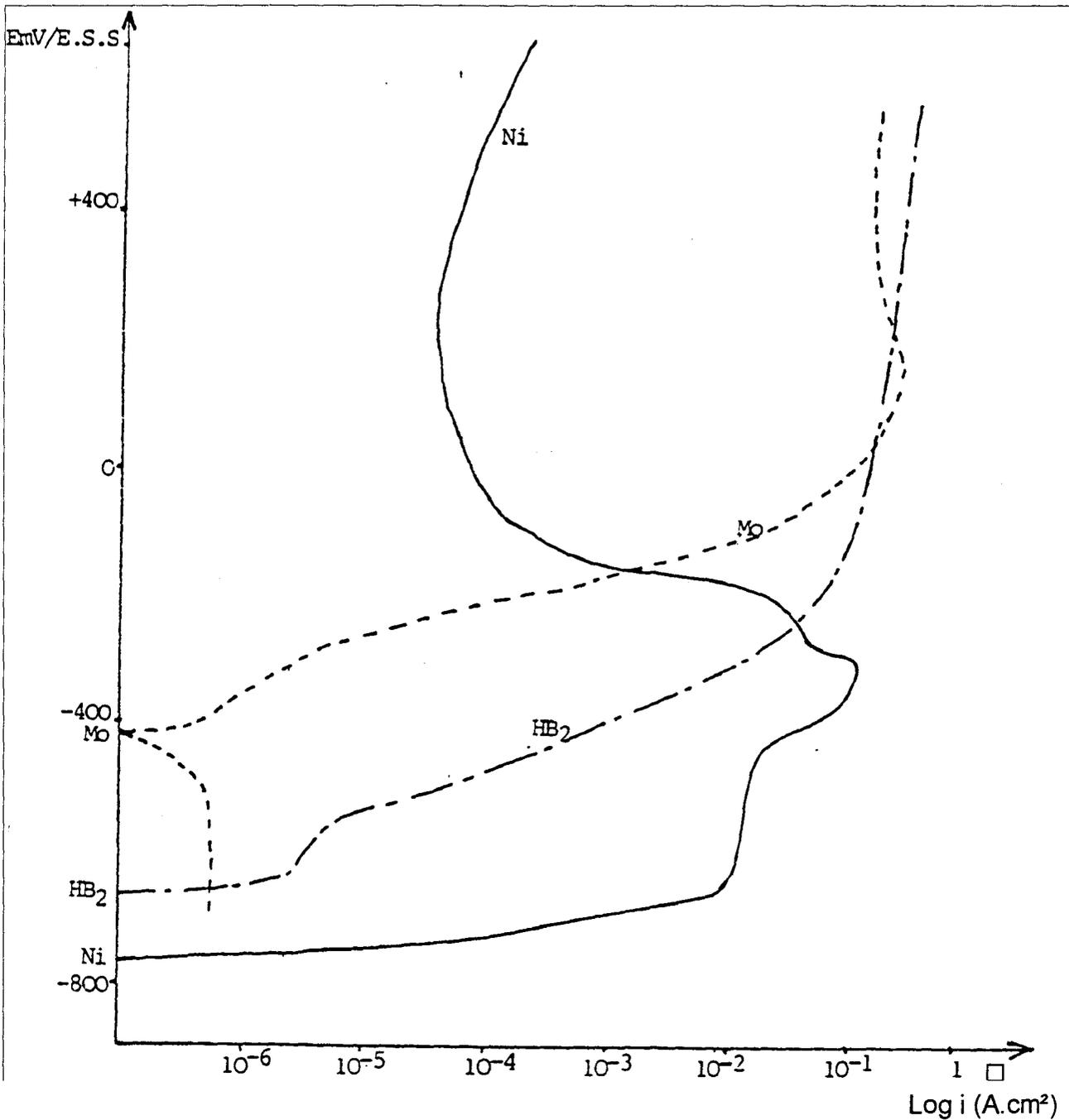
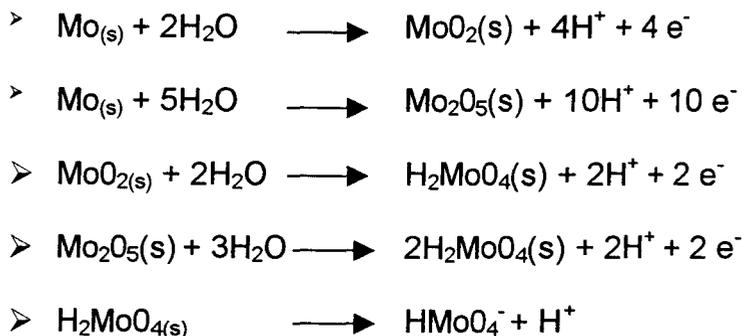


Fig. 14 : Courbes anodiques du nickel, molybdène et HB₂

Sur la courbe de polarisation de l'Hastelloy B2, la présence d'un court palier de passivation anodique s'explique par un enrichissement de la surface en molybdène. En effet le potentiel de corrosion relativement noble du molybdène-métal, traduit l'existence d'un processus de dissolution mettant en jeu les oxydes MoO_2 [18] ou Mo_2O_5 [19] :



Le courant de diffusion observé dans le domaine cathodique de la courbe de polarisation de Mo, est caractéristique de l'intervention des oxydes MoO_2 et Mo_2O_5 .

A la différence du nickel, le molybdène et l'Hastelloy B2 ne présentent pas de phénomène de passivation aux potentiels élevés (OV/ESS).

2-2-3) Alliages Nickel-Chrome-Fer

L'alliage de nickel Inconel 600 (75 Ni - 15,5 Cr - 8 Fe) à plus faible teneur en chrome que les nuances à base de fer Z2 CN 18-10 et Incoloy 800 (2 Cr - 32 Ni) est caractérisé par une valeur de courant critique intermédiaire (Fig. 8).

2-2-4) Alliages Nickel-Chrome-Fer- Molybdène

Par rapport à l'alliage Z2 CN 17-12, la meilleure aptitude à la passivation de l'Hastelloy X (22 Cr - 47 Ni - 9 Mo) est attribuable aux plus fortes teneurs en chrome et en molybdène (Fig. 9). Bien que moins riche en molybdène, la passivation de l'Hastelloy F (22 Cr - 46 Ni - 6,5 Mo) apparaît aussi aisée probablement à cause de la présence de tantale et de niobium.

De plus la teneur élevée en carbone de l'Hastelloy X entraîne vraisemblablement la fixation d'une fraction accrue de molybdène à l'état de carbure M_6C et par suite un appauvrissement en Molybdène plus grand de la matrice austénitique.

En raison de l'absence de chrome les alliages Ni-Mo, Hastelloy B et B2 résistent mal dans des conditions oxydantes. L'hastelloy C 276 (15,5 Cr - 54 Ni - 16 Mo) à la fois riche en chrome et en molybdène possède par contre une excellente aptitude à la passivation.

A plus forte teneur en carbone, l'Hastelloy C peut être sujet à la corrosion intergranulaire comme l'Hastelloy B. Contrairement à la version C 276, l'Incoloy 625 (21 Cr – 60,5 Ni – 9 Mo), plus riche en chrome mais moins en molybdène, présente une aptitude analogue à la passivation (Fig. 15). Par contre, la densité du courant critique de passivation de l'Hastelloy N (8 Cr – 70 Ni – 16 Mo) est 29 fois plus grande que celle de l'Hastelloy C 276. L'effet néfaste d'une teneur insuffisante en chrome se trouve ainsi confirmé. [20]

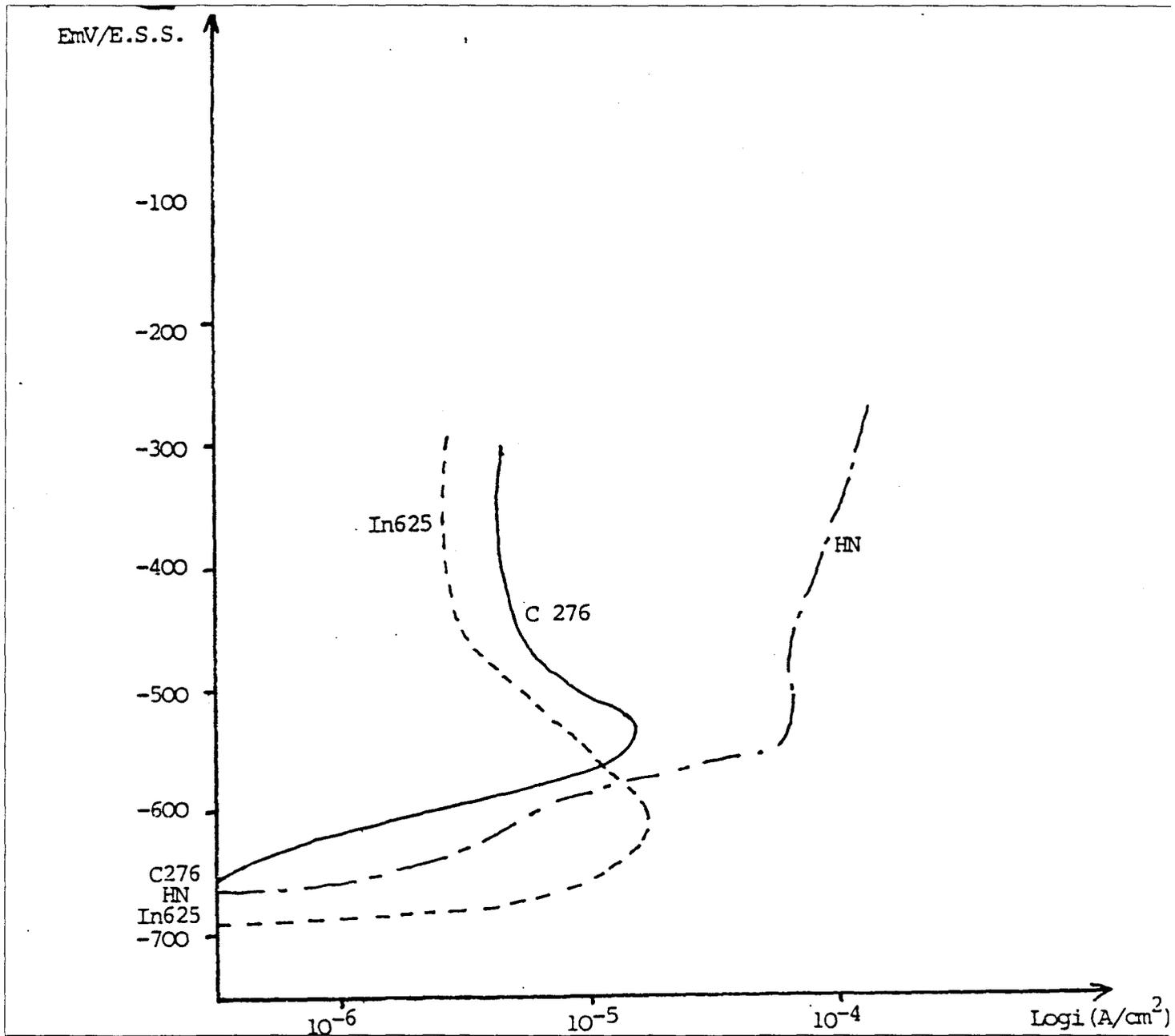


Fig. 15 : Courbes anodiques de l'In 625, C 276 et HN

2-2-5) Alliages Ni – Cr – Fe – Mo – Cu

L'hastelloy G de composition identique à celle de l'Hastelloy F hormis la présence de 2 % de cuivre, nécessite pour se passiver une densité de courant anodique 1,5 fois plus grande. Le cuivre ne favorise donc pas l'aptitude à la passivation qui apparaît très voisine pour tous les alliages étudiés contenant cet élément, quelle que soit leur teneur en nickel :

- NSCD (17,5 Cr – 16 Ni – 5 Mo – 3 Cu)
- Uranus B6 (20 Cr – 25 Ni – 4,5 Mo – 1,5 Cu)
- MIO 20 (20 Cr – 29 Ni – 20 Mo – 3 Cu)
- Incoloy 825 (21,5 Cr – 42 Ni – 3 Mo – 2,2 Cu)
- Hastelloy G (22 Cr – 44 Ni – 6,5 Mo – 2 Cu).

L'écart semble fonction de la teneur en molybdène et en chrome qui sont bénéfiques en carbone et en cuivre néfaste (Fig. 16) : l'Uranus B 6, le plus pauvre en cuivre et en carbone mais riche en molybdène et en chrome présente le comportement optimal.

- L'aptitude à la passivation de l'alliage NSCD (% C > 0,03) bien qu'il ne soit pas une base nickel est égale à celle de l'Hastelloy G (% C > 0,05) malgré une plus faible teneur en chrome.
- De plus basse teneur en molybdène, l'Incoloy 825 et l'alliage MIO 20 se passivent moins facilement.

2-3) Effet des éléments d'alliage

Le chrome et le molybdène influencent considérablement l'aptitude à la passivation. L'action du molybdène apparaît beaucoup plus efficace que celle du chrome, excepté pour l'Hastelloy N. Un coefficient d'équivalence a_{Mo}/b_{Cr} proche de la valeur 3 a été proposé pour la résistance de la corrosion cavernueuse et par piqûres en milieu chloruré. [8]

La figure 17 montre qu'il existe une similitude certaine des effets du chrome et du molybdène malgré la dispersion des points expérimentaux. Le domaine de linéarité des nuances peu ou non chargées en l'un des éléments Cr, Ni, Mo (aciers austénitiques Cr - Ni, aciers ferritiques et austénito-ferritiques) se distingue de celui des alliages les contenant simultanément à des teneurs élevées.

L'aptitude à la passivation du Multimet (21 Cr – 20 Ni – 20 Co – 3 Mo) se révèle équivalente à celle d'un alliage plus riche en nickel tel que l'Incoloy 825, ce qui permet d'établir un parallèle entre le rôle du nickel et du cobalt.

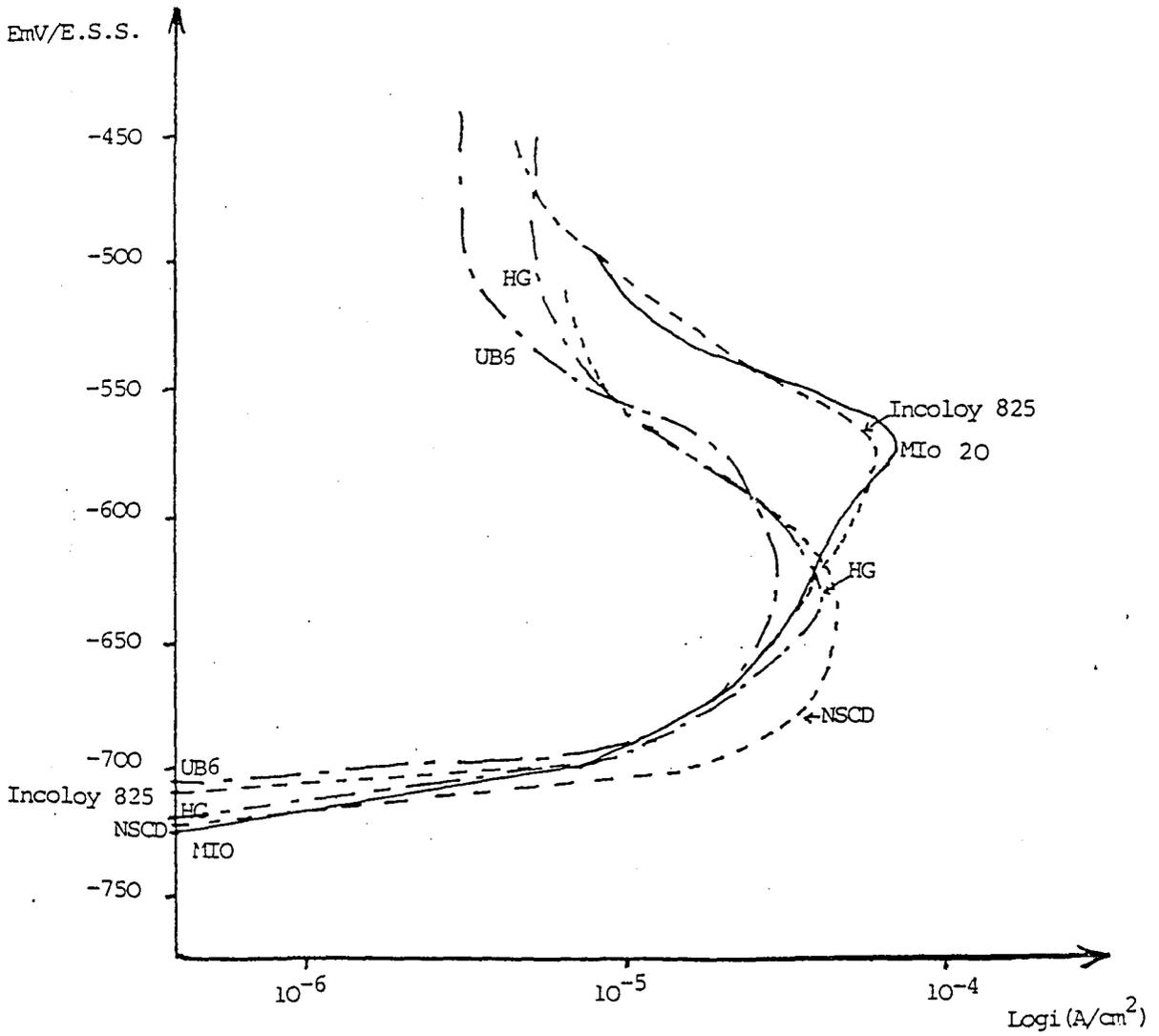


Fig. 16 : Courbes anodiques de l'UB6, HG, Incoloy825, MIO 20 et NSCD

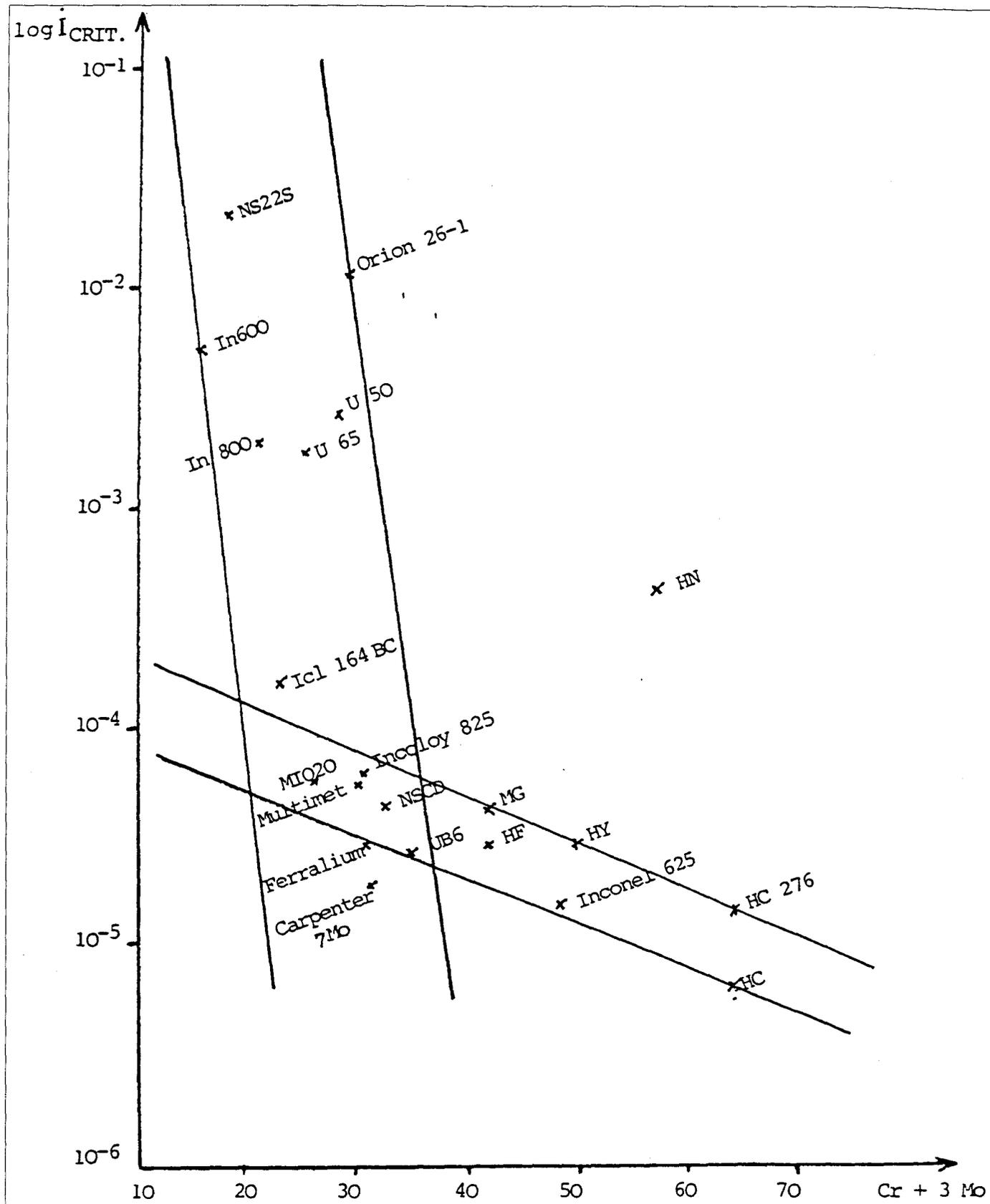


Fig. 17 : Etude de l'aptitude à la passivation en fonction de la concentration $Cr + 3Mo$

3) Influence de la température sur l'aptitude à la passivation

ETENDUE DE LA REGION D'ACTIVITE

La température affecte considérablement les paramètres électrochimiques. La région d'activité des alliages difficilement passivables subit un élargissement prononcé (Fig. 18, 19). La longueur du palier de passivation du nickel diminue avec la température, qui provoque une élévation sensible du courant passif (Fig. 20). La densité du courant critique de passivation augmente plus ou moins fortement selon la composition chimique de l'alliage (Fig. 21,22,23). Au voisinage du sommet du pic d'activité, la variation de la densité du courant obéit à une loi de type Arrhenius d'expression générale :

$$i = Ae^{-Q/RT}$$

Comme l'indiquent les figures 24, 25, 26, selon que la valeur de l'énergie d'activation apparente Q est supérieure ou inférieure à 10 Kcal/mole, on peut considérer que la vitesse de dissolution est contrôlée préférentiellement par un processus de transfert de charges ou de diffusion [21]. Ainsi, la dissolution du nickel ($Q = 6,0$ Kcal/mole) est vraisemblablement régie par la diffusion à travers une couche saturée de sulfate de nickel [22, 23].

L'écart éventuel à la linéarité de la courbe $\log i = f(1/T)$ serait dû à l'intervention de plusieurs processus d'importance variable selon le domaine de température. La prépondérance du processus de diffusion semble aussi observée pour les nuances NS 22 S et Orion 26-1 à température élevée. Pour la plupart des autres alliages, la dissolution apparaît, au moins partiellement, gouvernée par la diffusion aux basses températures. Lorsque la température croît de 30° à 103° C, la densité de courant est multipliée par environ 50. Il en résulte que beaucoup d'alliages cessent d'être auto-passivables à température peu élevée, lorsque leur valeur de $i_{crit.}$ dépasse 1×10^{-4} A/cm².

Dans cette étude réalisée à partir de matériaux d'origine industrielle, l'action d'un élément d'addition majeur peut être influencée par d'autres éléments mineurs [12], tels que N, Si, Mn, S [24, 25] Al, Ti, Nb [26], Ta... Le classement effectué présente donc un caractère indicatif, d'autant plus que les teneurs réelles des divers éléments d'une nuance particulière sont sujettes à des variations à l'intérieur d'une fourchette. Il est en outre susceptible d'être quelque peu modifié par une concentration différente en acide [20].

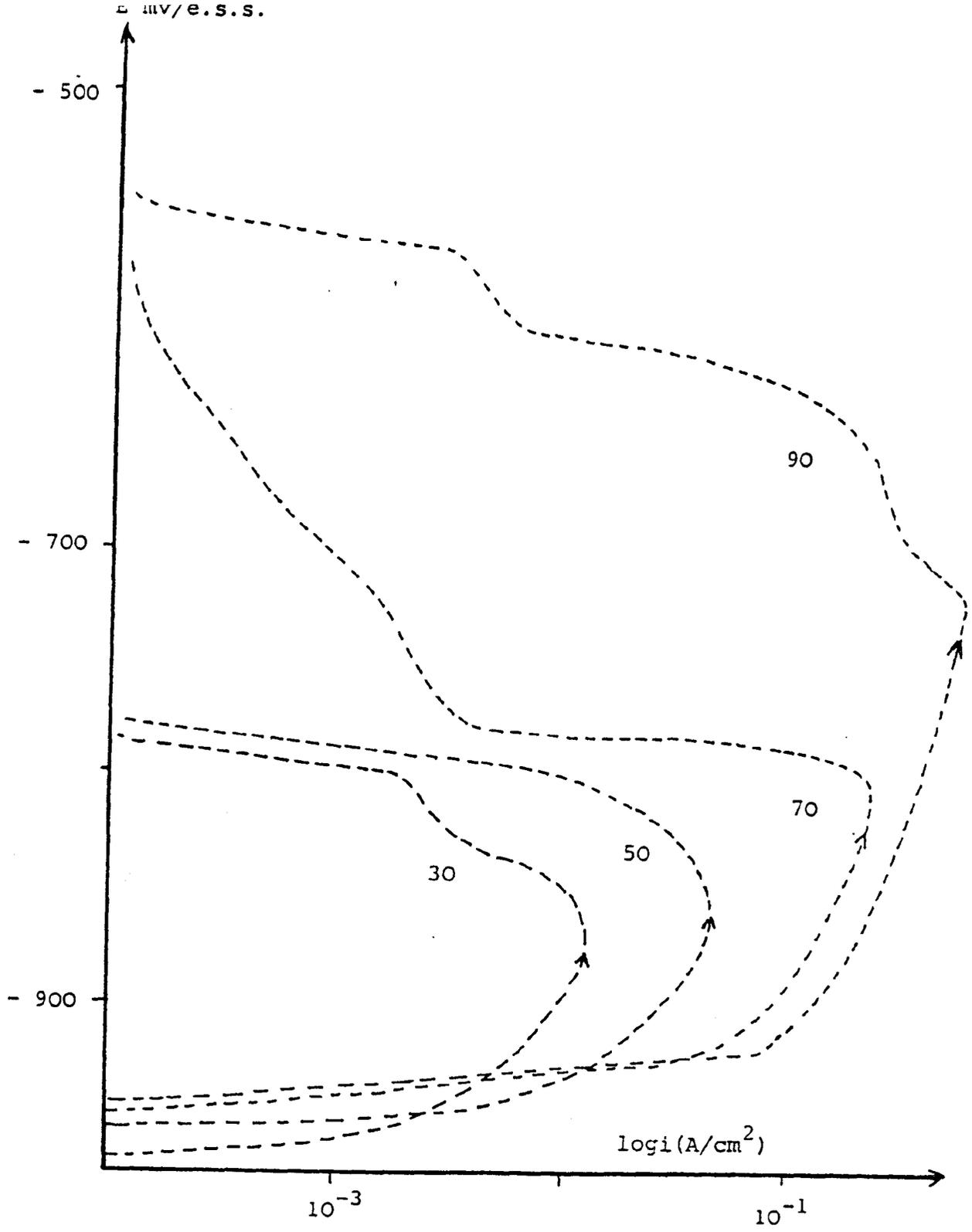


Fig. 18 : Domaine anodique de la courbe de polarisation de l'alliage ORION 26-1 à différentes températures

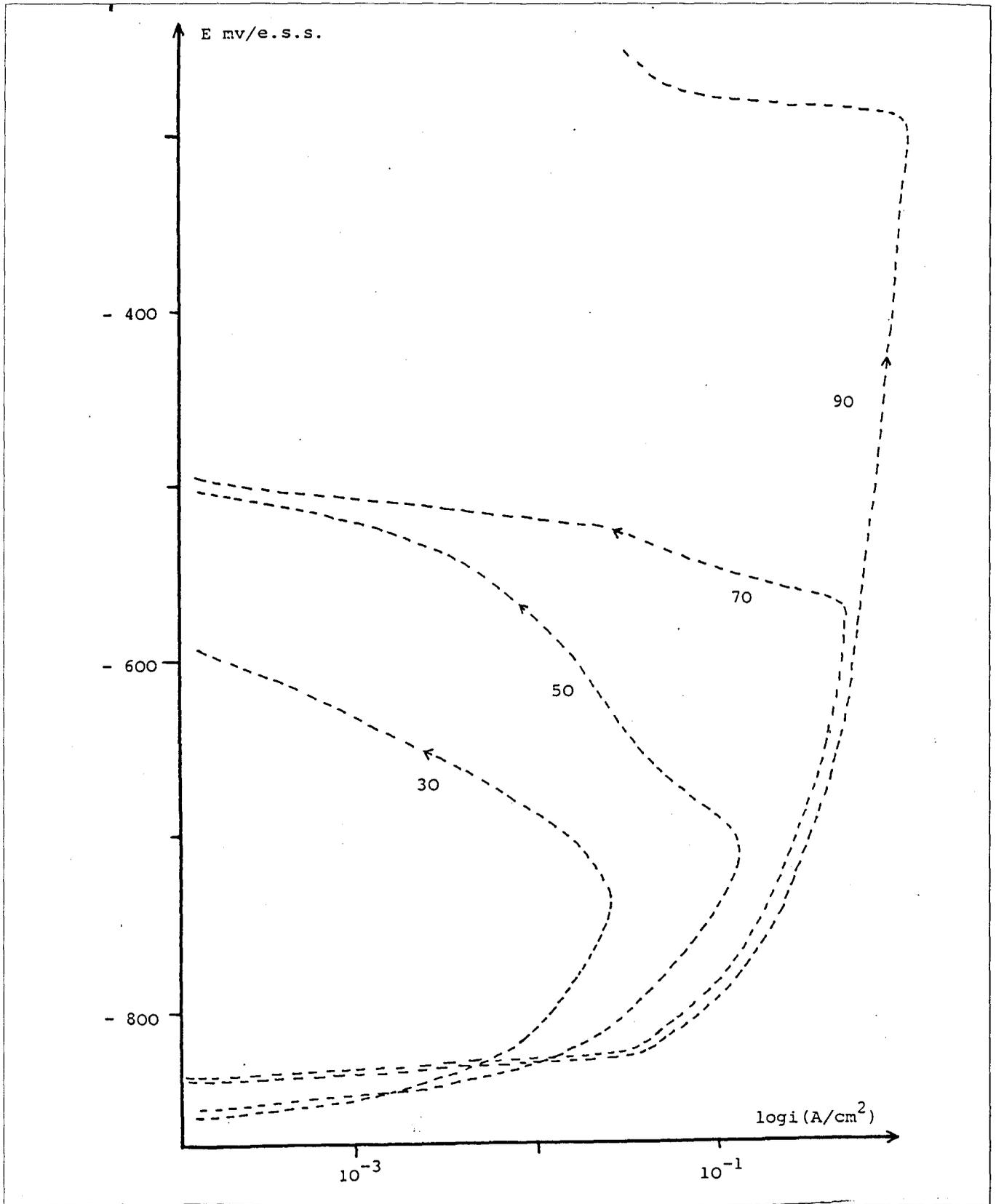


Fig. 19 : domaine anodique de la courbe de polarisation de l'alliage NS 22 S

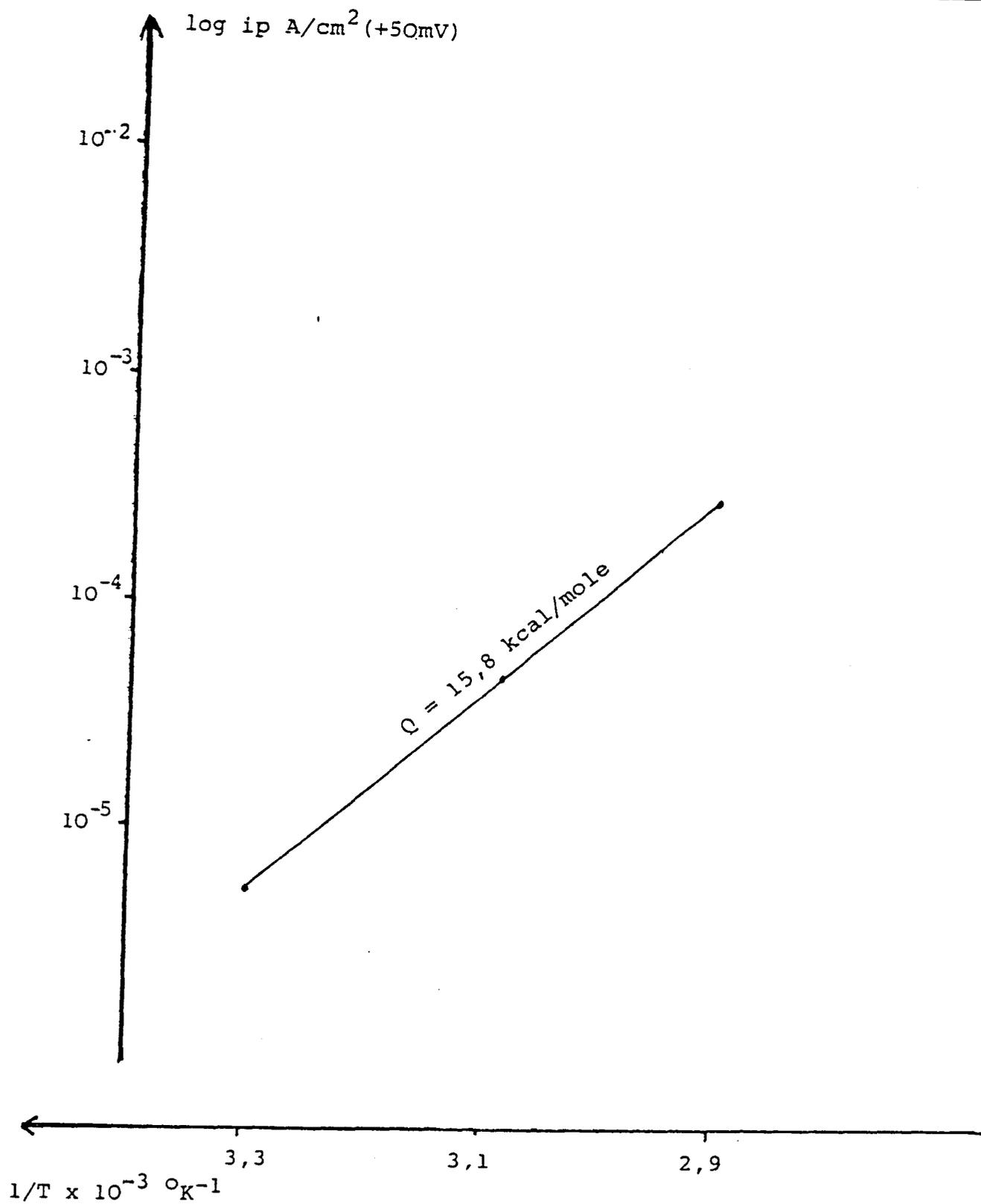


Fig. 20 : Evolution du courant de passivation en fonction de la température pour le nickel

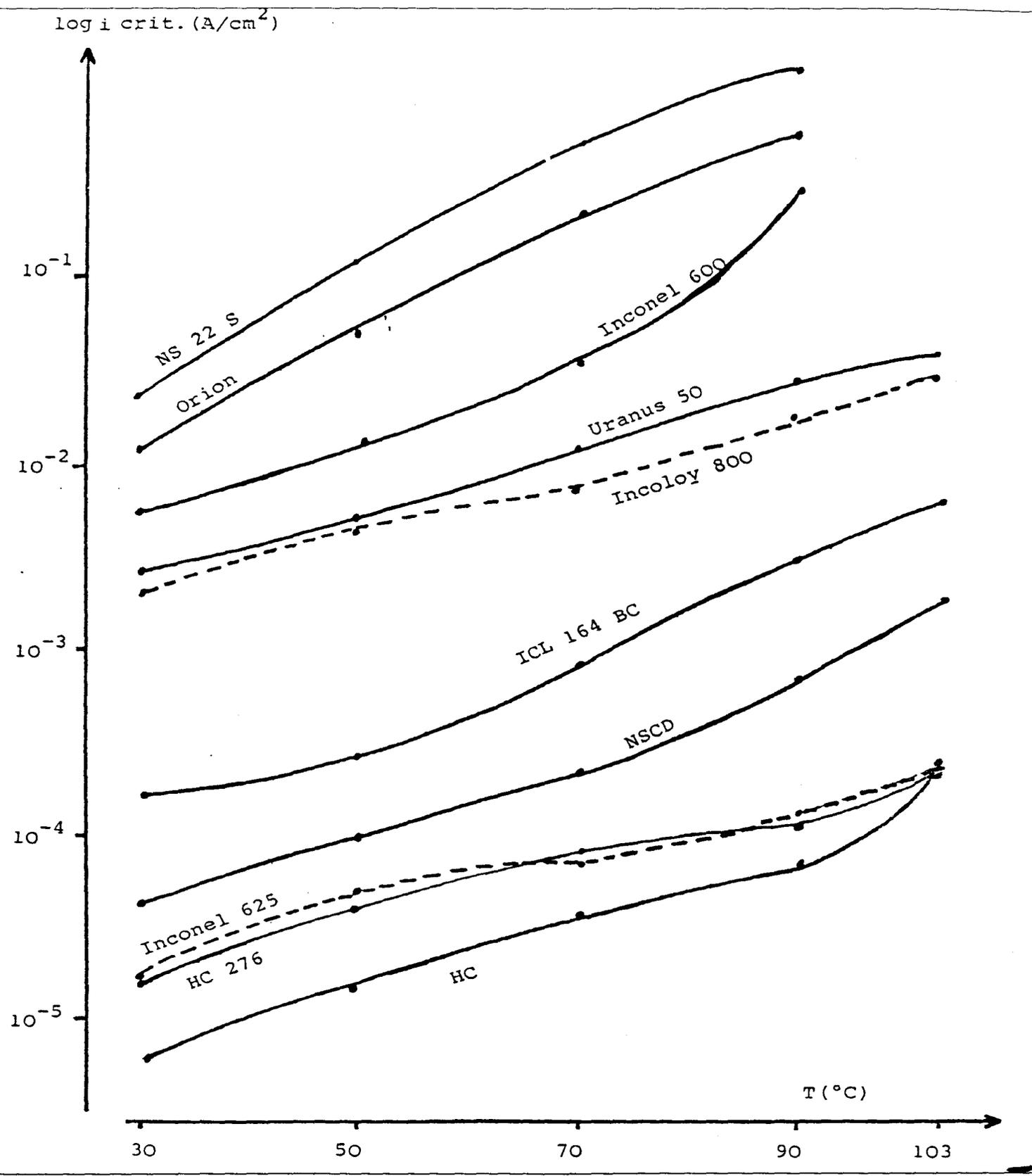


Fig. 21 : Evolution de i_{crit} en fonction de la température

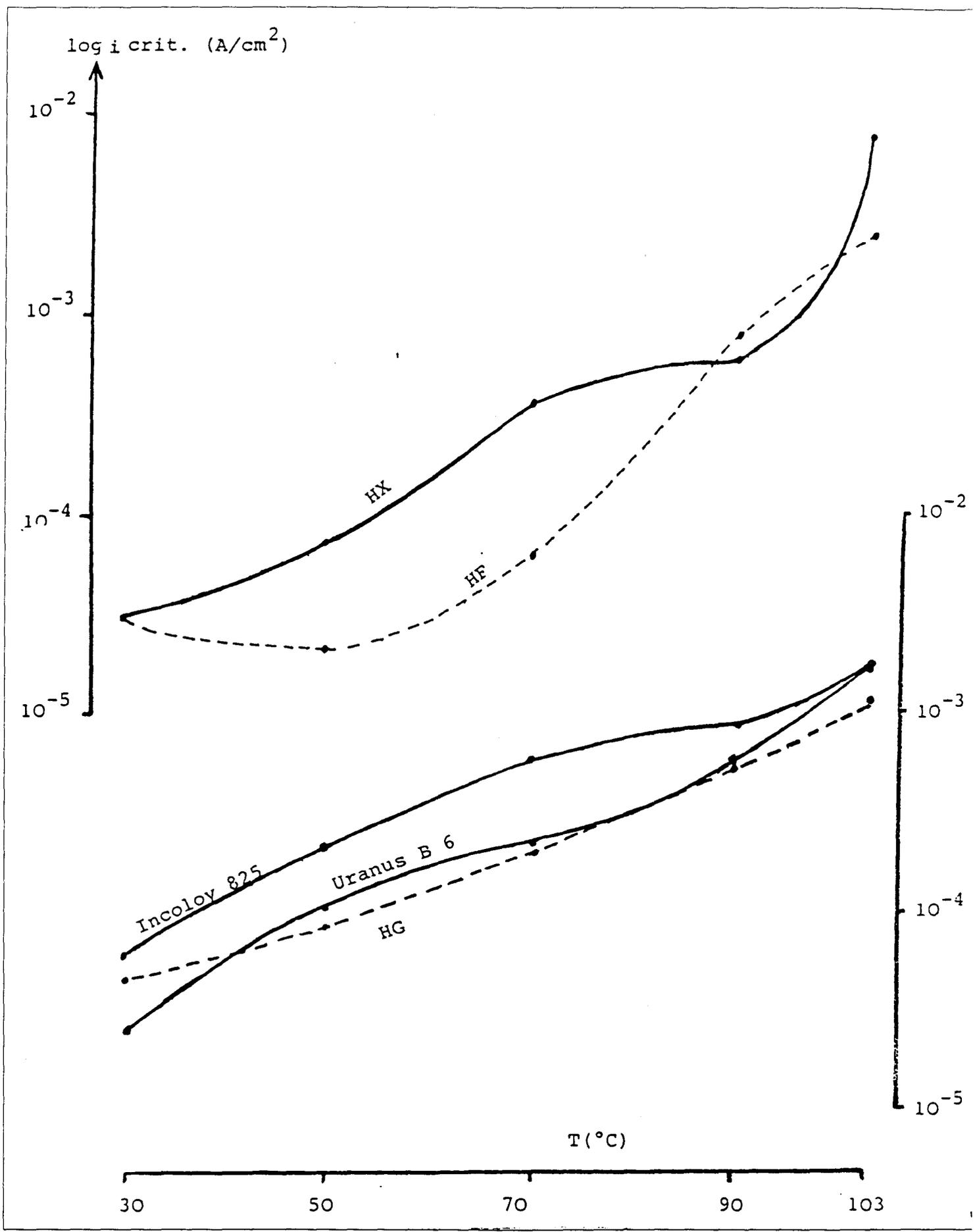


Fig. 22 : Evolution de i_{crit} en fonction de la température

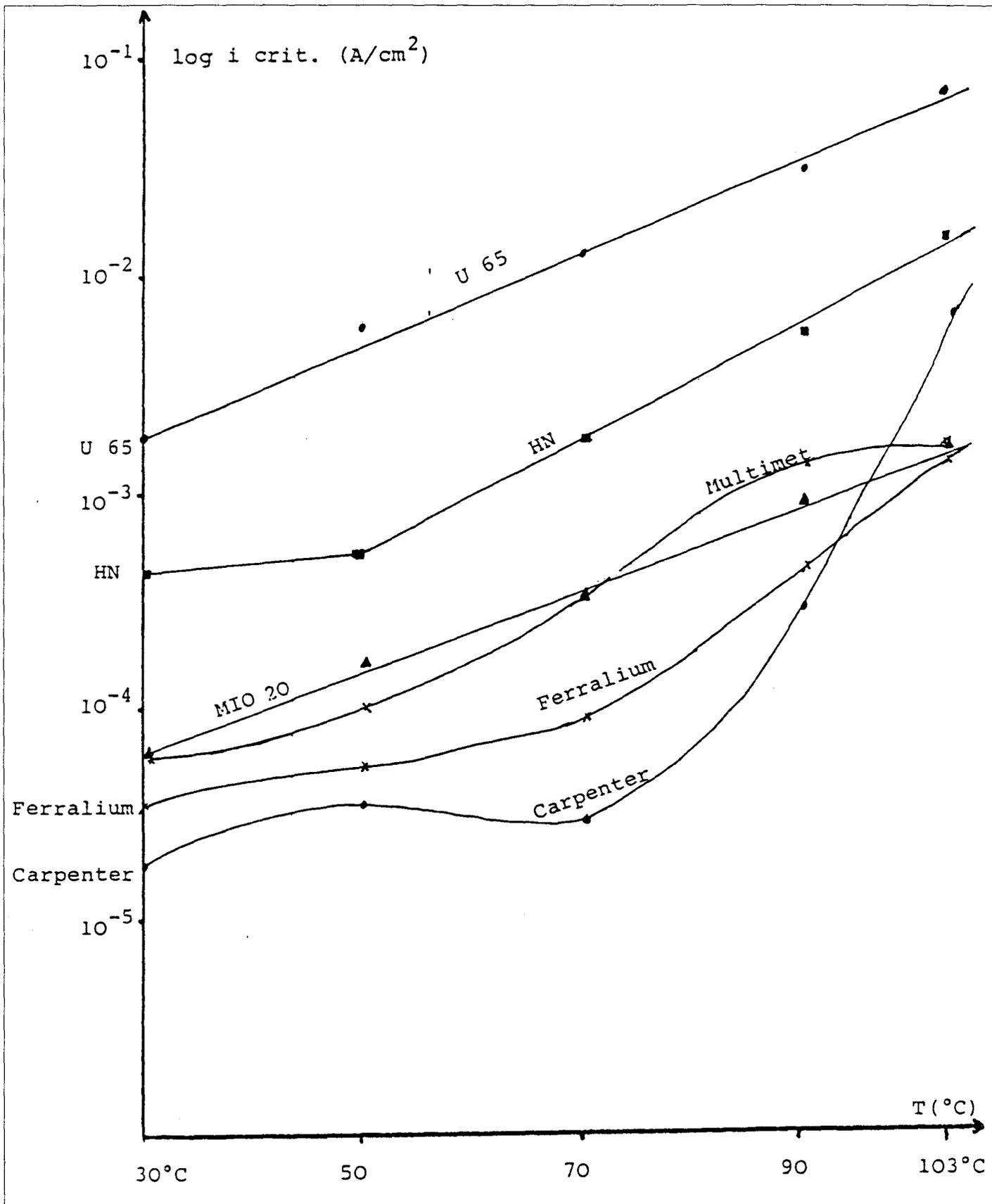


Fig. 23 : Evolution de i_{crit} en fonction de la température

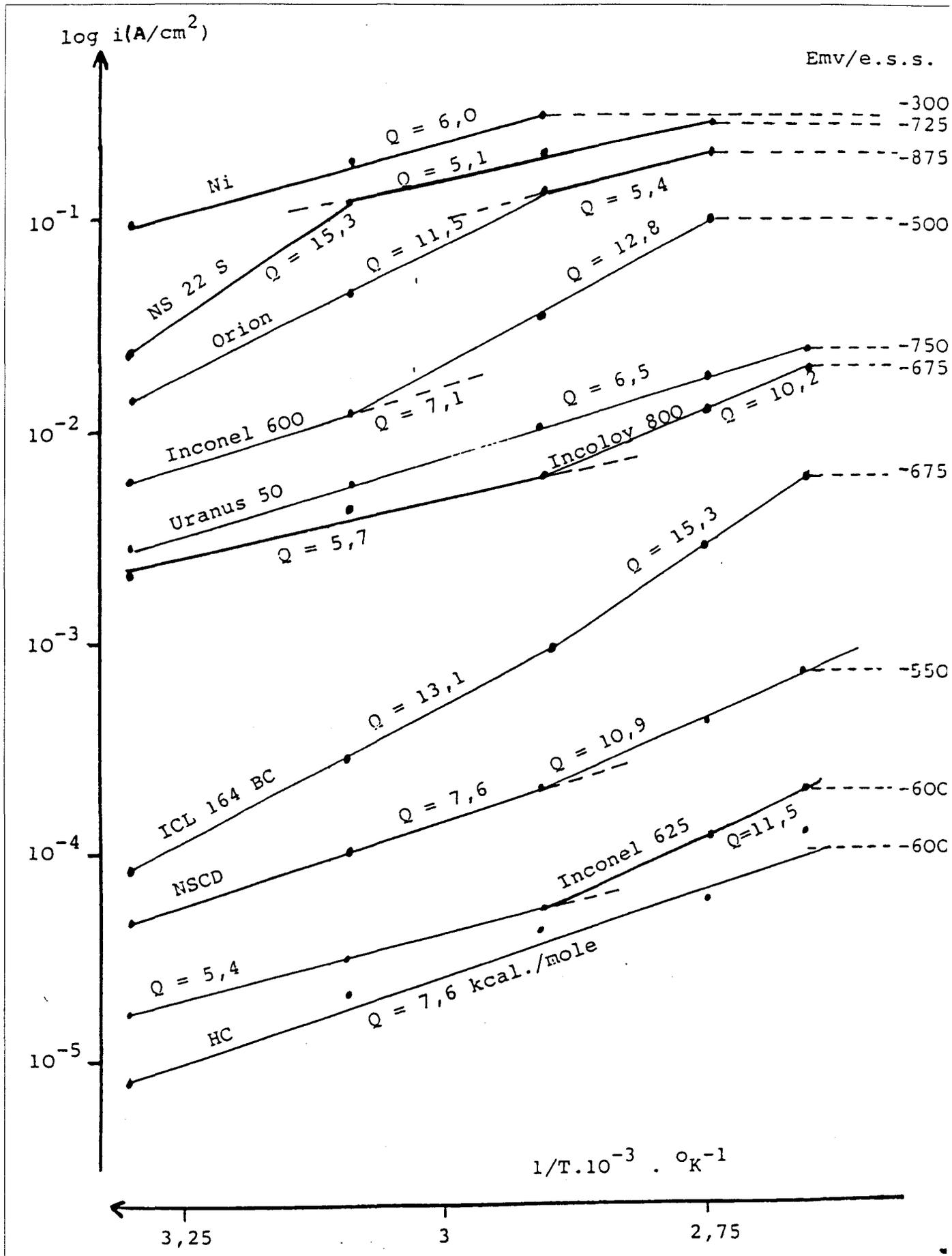


Fig. 24 : Evolution de la densité du courant au voisinage du pic de Flade en fonction de $(-1/T)$

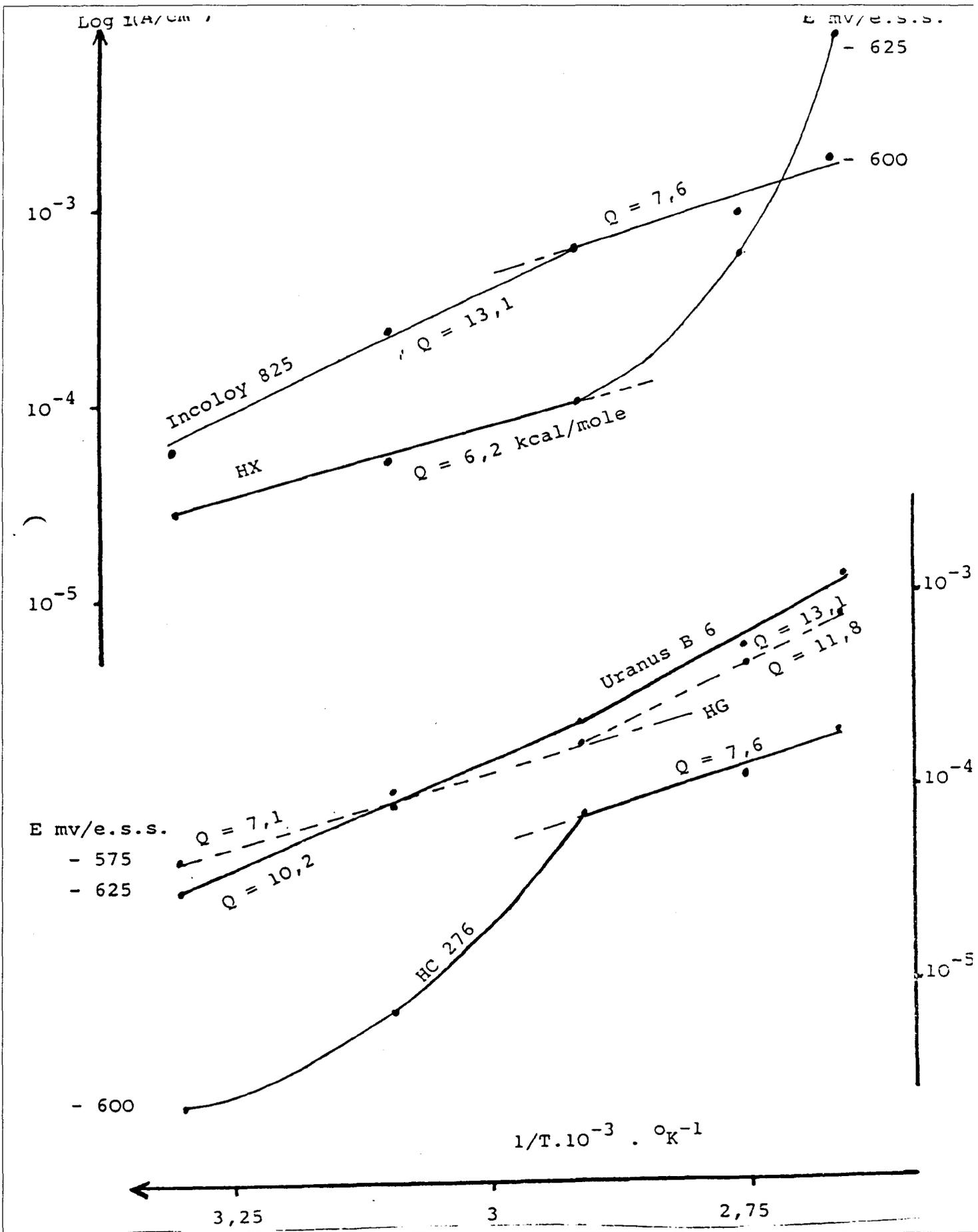


Fig. 25 : Evolution de la densité de courant au voisinage du pic de Flade en fonction de $(1/T)$

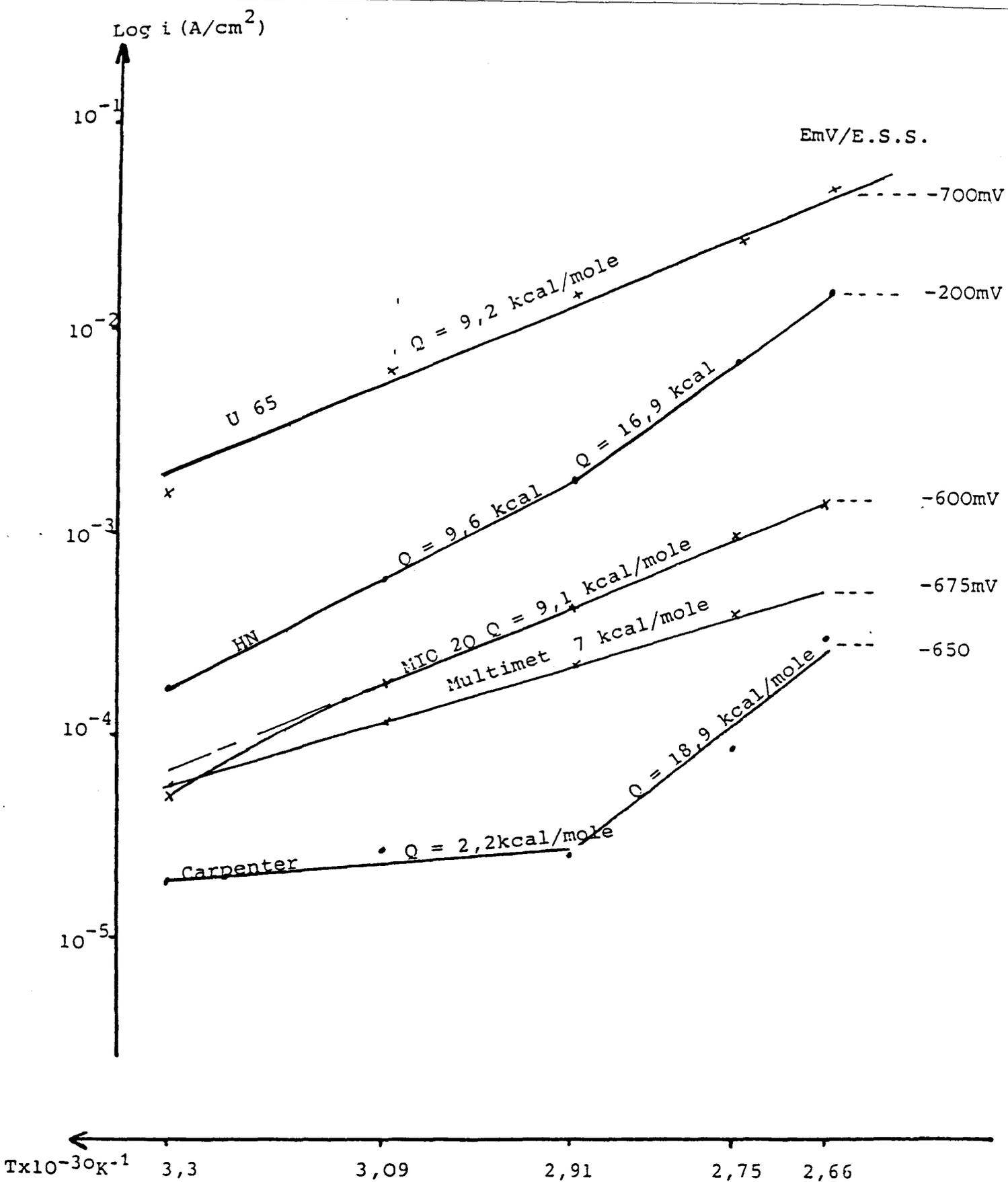


Fig. 26 : Evolution de la densité de courant au voisinage du pic de Flade en fonction de $(-1/T)$

CHAPITRE III

RESISTANCE A LA CORROSION A L'ETAT ACTIF

1) Conditions expérimentales d'évaluation de la vitesse de corrosion à l'état actif par la méthode pondérale

Le dispositif expérimental est muni d'un système de régulation de la température. La solution corrosive, d'un volume de 3 litres, est soumise à une agitation régulière.

Les plaquettes sont polies au papier 600, puis nettoyées à l'alcool éthylique dans une cuve munie d'un générateur à ultrasons. Elles sont enfin rincées et séchées sous un courant d'air chaud. La préparation des surfaces a lieu, moins d'une heure avant les essais.

Après pesée, les échantillons sont immergés pendant 24 h dans l'acide sulfurique 20 %, préalablement désaéré par barbotage d'azote de haute pureté. Des temps plus courts sont adoptés pour les nuances très corrodables ORION, NS22S, ICL 164BC et URANUS 50 (1/2h à 7 h). Les échantillons n'ayant pas subi de corrosion ont fait l'objet d'une activation par contact avec un fil de fer, pour faire disparaître l'éventuelle couche passive instable préexistante. A l'issue de chaque maintien, les échantillons sont brossés, lavés dans l'eau distillée, rincés à l'alcool, séchés et pesés.

La perte de poids étant égale au produit du volume dissous par la masse volumique, la diminution d'épaisseur du matériau e (mm/an) est définie par la relation :

$$e \text{ (mm/an)} = \frac{10 \times (P_i - P_f) \times 365,25 \times 24}{S \times \mu \times t}$$

P_i, P_f : poids initial et final (en grammes)

S : surface totale au contact du milieu corrosif (en cm^2), environ 30 cm^2 par échantillon dans nos expériences

μ : masse volumique du matériau (en g/cm^3)

t : temps de l'essai (en heures)

La vitesse de corrosion est parfois exprimée en g/dm^2 ou en g/m^2 par heure, par jour ou par an ; mais ce mode d'expression ne permet pas de comparer la tenue de matériaux de composition chimique et par suite de masse volumique, différente. De plus, il ne met pas en valeur la durée du matériau.

Le «mils per year» (m.p.y) est une unité de pénétration américaine qu'il convient de connaître :

$$e \text{ (m.p.y)} = e \text{ (inch/year)} \times 1000 \\ (1 \text{ inch} = 25,4 \text{ mm})$$

Enfin, l'abréviation mdd est relative à une diminution d'épaisseur exprimée en mg/dm²/jour (milligrams per square decimeter per day).

Les valeurs ci-dessous sont généralement adoptées comme critère d'évaluation de la résistance à la corrosion des matériaux métalliques.

- corrosion inférieure à 0,1 mm/an : résistance excellente (classe A). Le matériau est utilisable pour des parties essentielles d'appareils où l'on ne peut tolérer que de faibles variations dimensionnelles (sièges de robinets, pompes...)
- corrosion comprise entre 0,1 et 1 mm/an : résistance satisfaisante (classe B). Le matériau est employé pour des parties non essentielles d'appareils où l'on peut accepter une certaine corrosion (tuyauteries, cuves...)
- corrosion supérieure à 1 mm/an : résistance mauvaise (classe C). La corrosion est trop importante pour que le matériau soit utilisable, sauf en l'absence de produit de remplacement.

2) Résultats

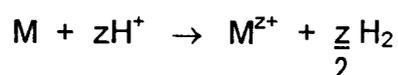
Les diminutions d'épaisseur obtenues à partir des mesures de perte de poids, subissent dans la majorité des cas une influence importante de la température.

L'énergie d'activation du processus de décharge des protons peut varier de 10 à 20 Kcal/mole. Nos valeurs expérimentales de l'énergie d'activation, associée au processus de dissolution, sont parfois du même ordre de grandeur en particulier pour :

- le nickel
- les alliages austénitiques Fe-Cr-Ni (NS 22 S, Incoloy 800, Inconel 600, Uranus 65) (Fig. 27)
- l'acier ferritique Orion (Fig. 28)
- l'acier austénito-ferritique Uranus 50 (Fig. 29)

qui sont fortement corrodables.

Pour ces alliages, le processus de dégagement de l'hydrogène constitue vraisemblablement l'étape qui détermine la vitesse de la réaction globale de corrosion :



La meilleure résistance à la corrosion des alliages :

- Ni - Mo (Hastelloys B, B2) (Fig. 30)

- Ni - Cu (Monel 400, Arcap)
- Ni - Cr - Mo (Hastelloys C, C 276, Inconel 625) (Fig. 31)
- Ni - Fe - Cr - Mo - Cu (Uranus B6, Inconel 825, Hastelloy G, NSCD, MIO 20) (Fig. 32)

est certainement liée à un enrichissement superficiel en molybdène (alliages Ni-Mo et Ni-Cr-Mo) et en cuivre (alliages Ni-Cu et Ni-Fe-Cr-Mo-Cu). Aux faibles surtensions, la polarisation cathodique est essentiellement attribuable à un processus de réduction, faisant intervenir des espèces oxydées du molybdène ou du cuivre et non à la réaction de dégagement de l'hydrogène (R.D.H.). En effet, après 24 heures d'immersion, le potentiel de dissolution de ces alliages se révèle supérieur ou très voisin du potentiel d'équilibre de la R.D.H. (Fig. 33).

L'existence d'un palier sur la courbe de polarisation cathodique traduit l'intervention d'un phénomène de diffusion, susceptible de contrôler la vitesse de dissolution de l'alliage. L'énergie d'activation prend alors une valeur inférieure à 10 Kcal/mole.

L'allure non linéaire de certaines courbes $v \text{ (mm/an)} = f(1/T)$ caractérise la mise en jeu probable de plusieurs processus d'importance, variable selon le domaine de température. Des écarts significatifs par rapport à l'évolution linéaire apparaissent en particulier à basse température. Ainsi les nuances HC 276, NSCD, Inconel 825, Ferralium présentent une autopassivation à 30 ° C (vitesse inférieure à 0,01mm/an).

Dans l'acide sulfurique 20 % désaéré la corrosion du molybdène est négligeable, même à la température d'ébullition. A chaud, les alliages non passivables Ni-Mo possèdent, après le molybdène, la meilleure résistance à la corrosion. La tenue à la corrosion des Hastelloys B et B₂ a d'ailleurs quelque peu tendance à s'améliorer au voisinage du point d'ébullition.

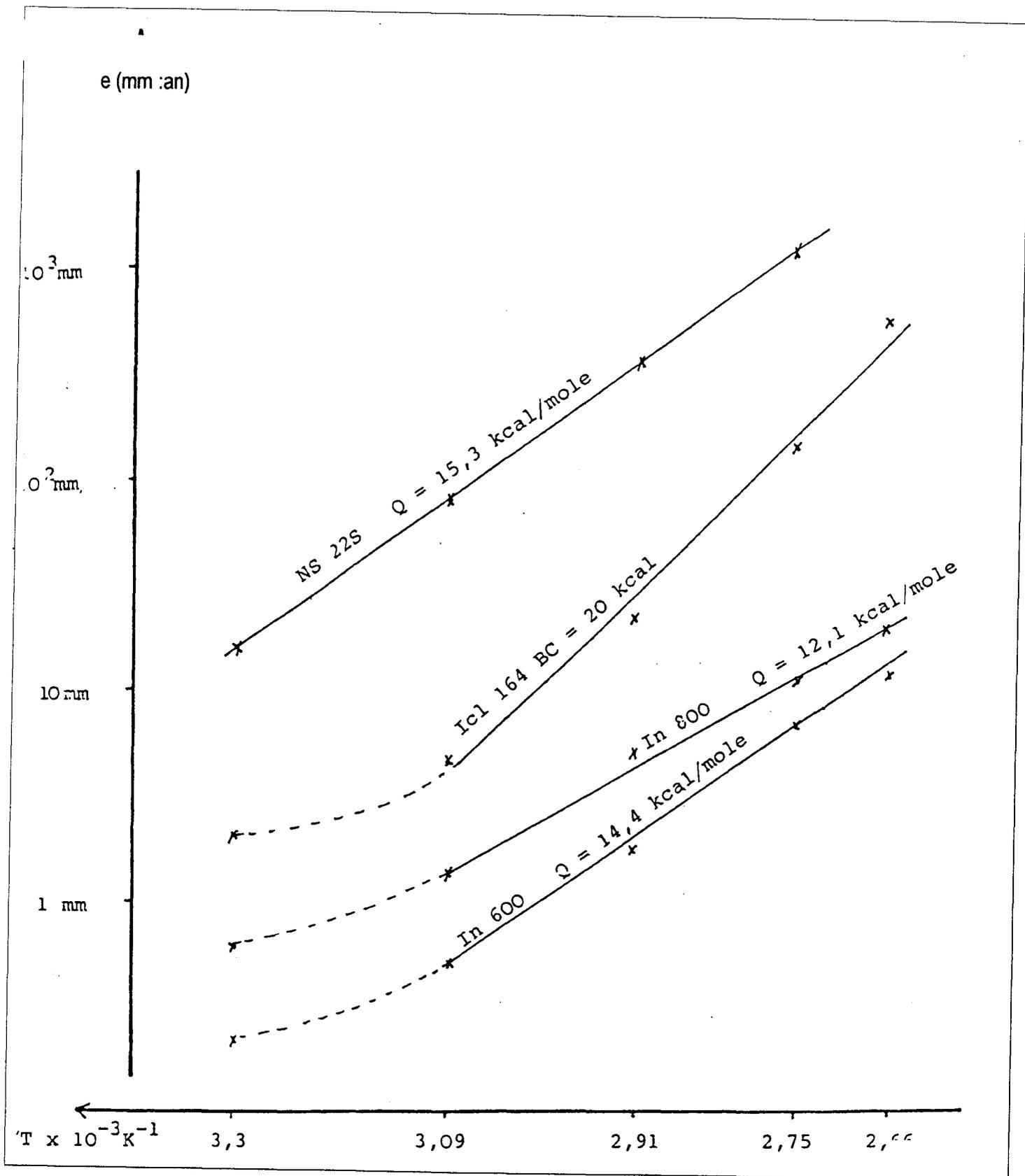


Fig. 27 : Etude de la pénétration en fonction de l'inverse de la température.

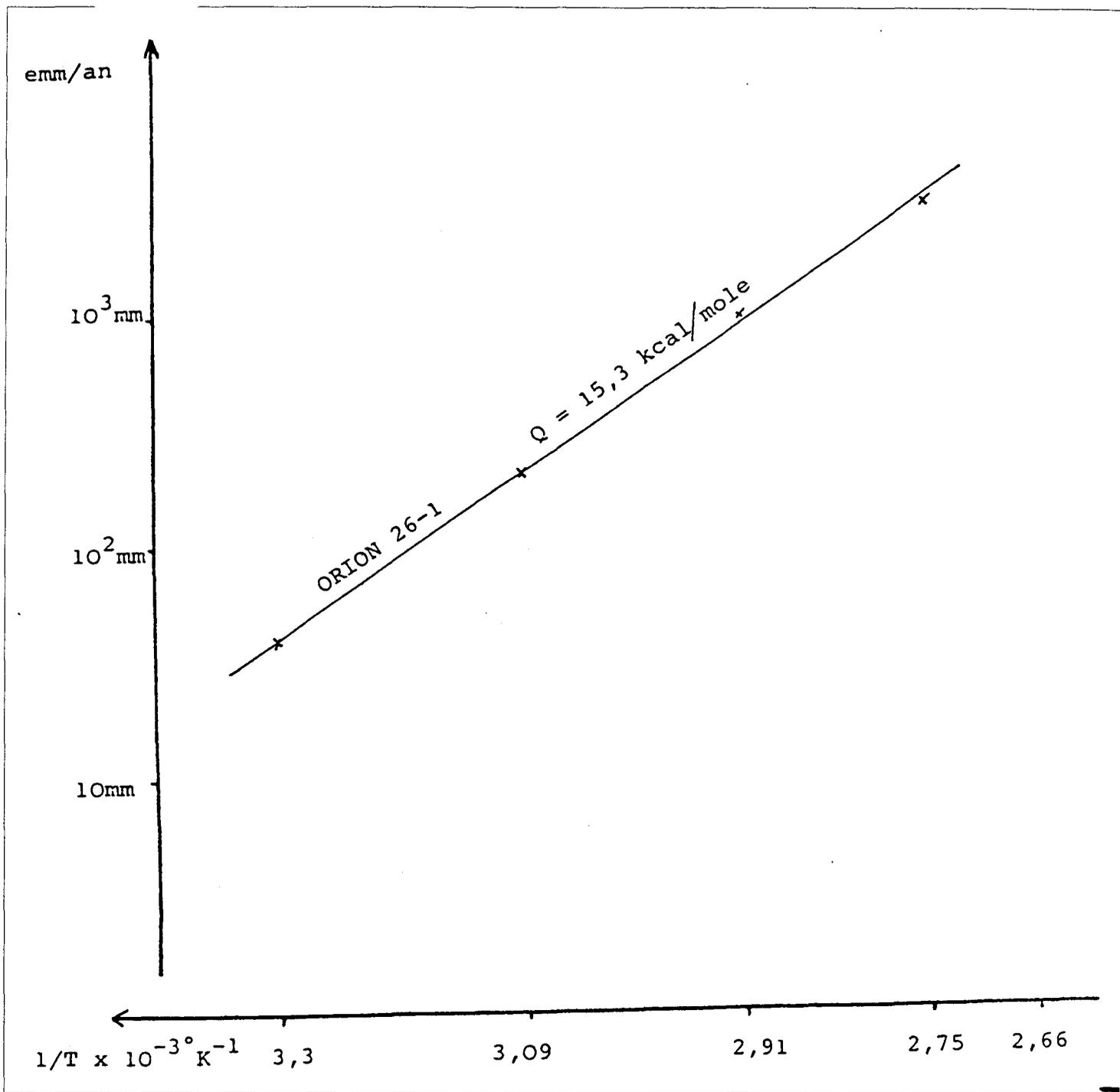


Fig. 28 : Etude de la pénétration en fonction de l'inverse de la température.

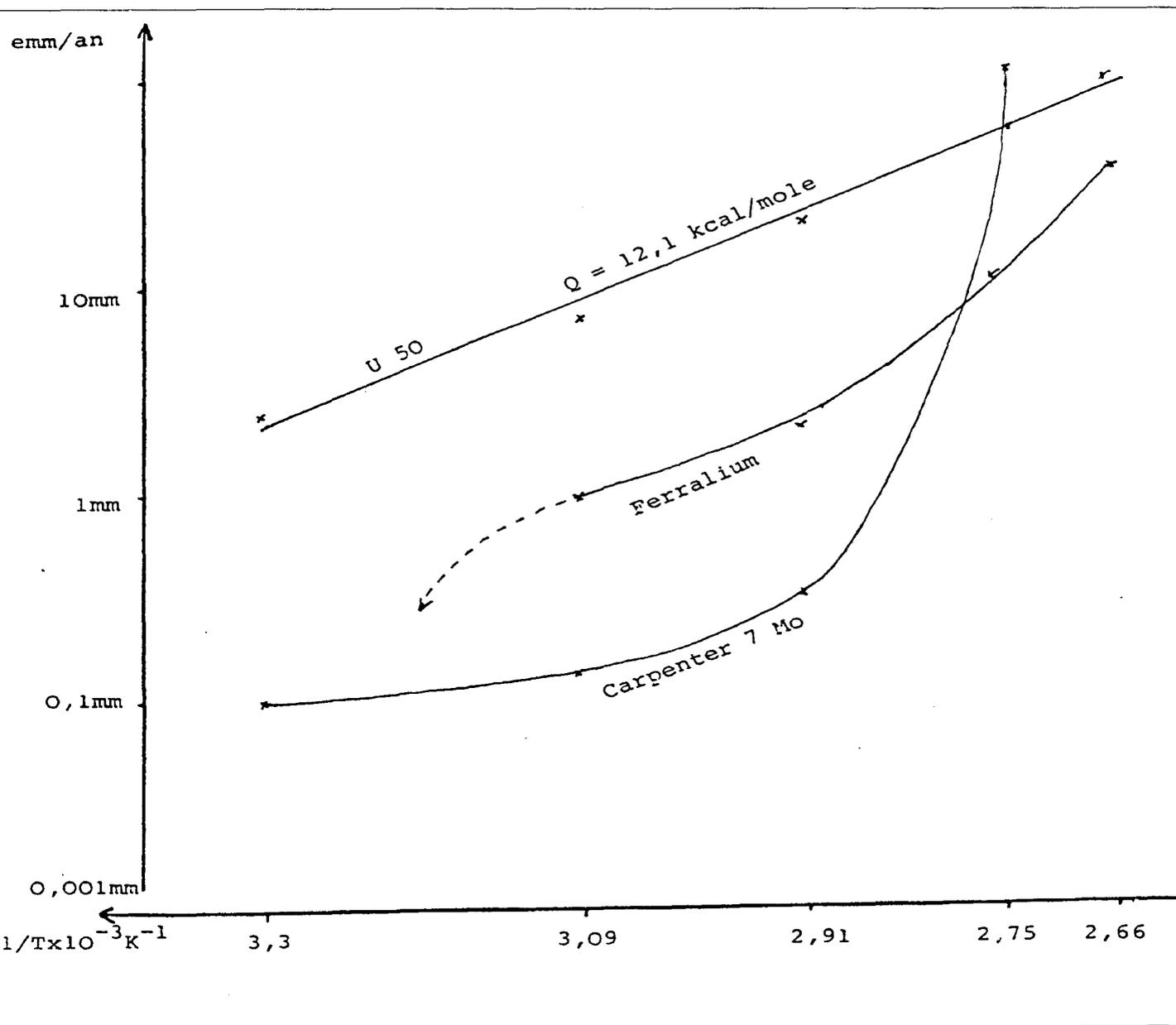


Fig. 29 : Etude de la pénétration en fonction de l'inverse de la température

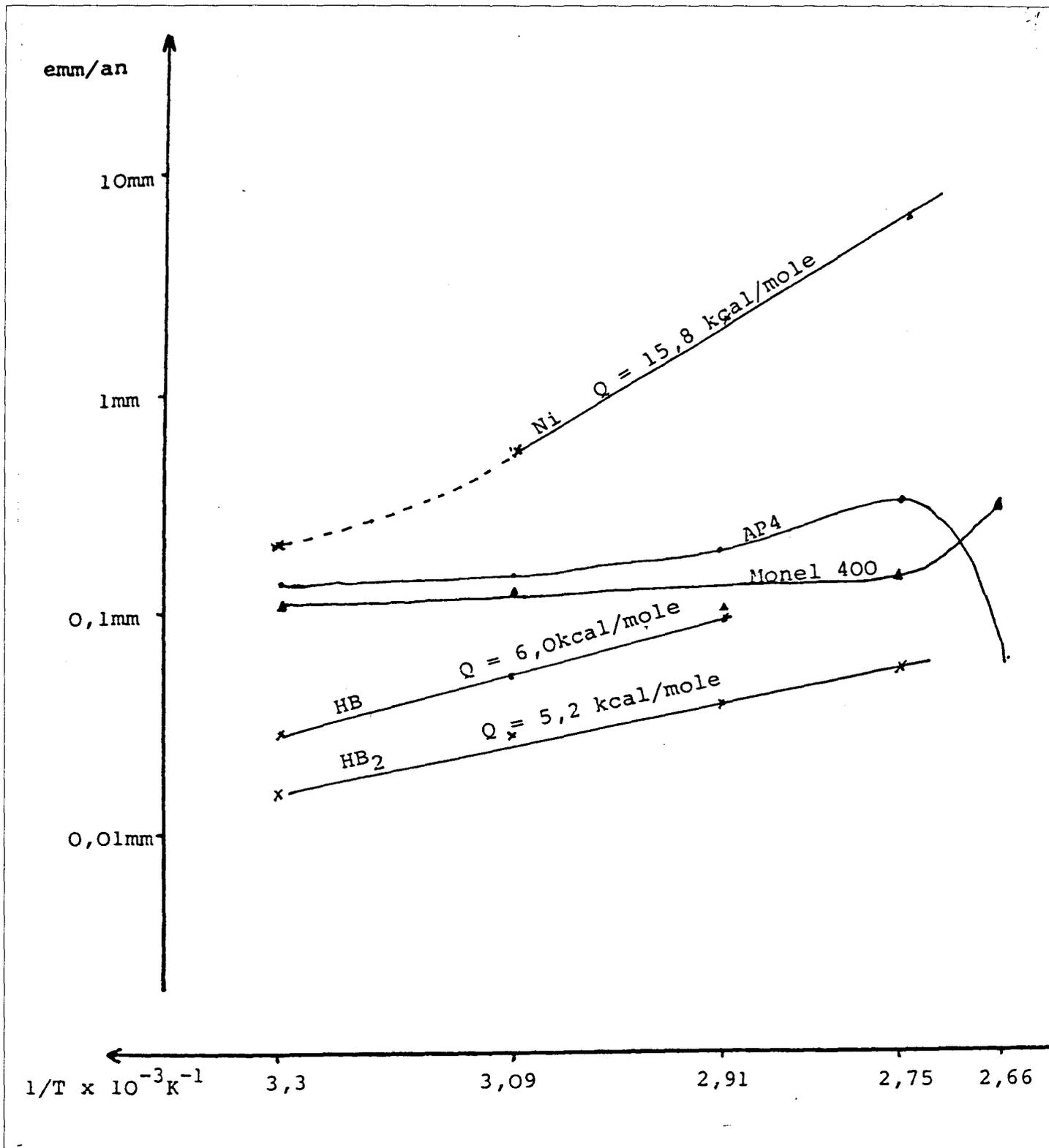


Fig. 30 : Etude de la pénétration en fonction de l'inverse de la température.

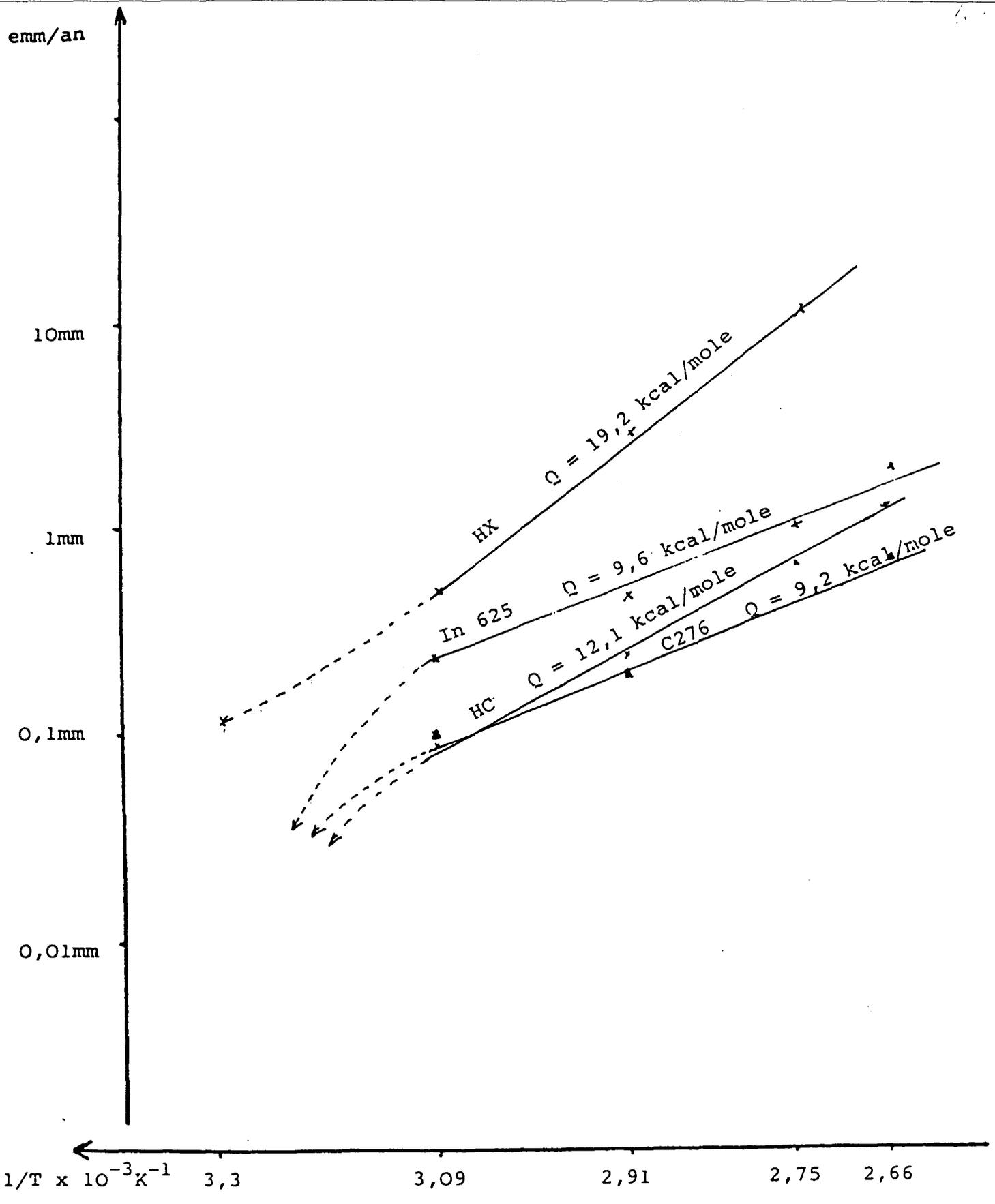


Fig. 31 : Etude de la pénétration en fonction de l'inverse de la température.

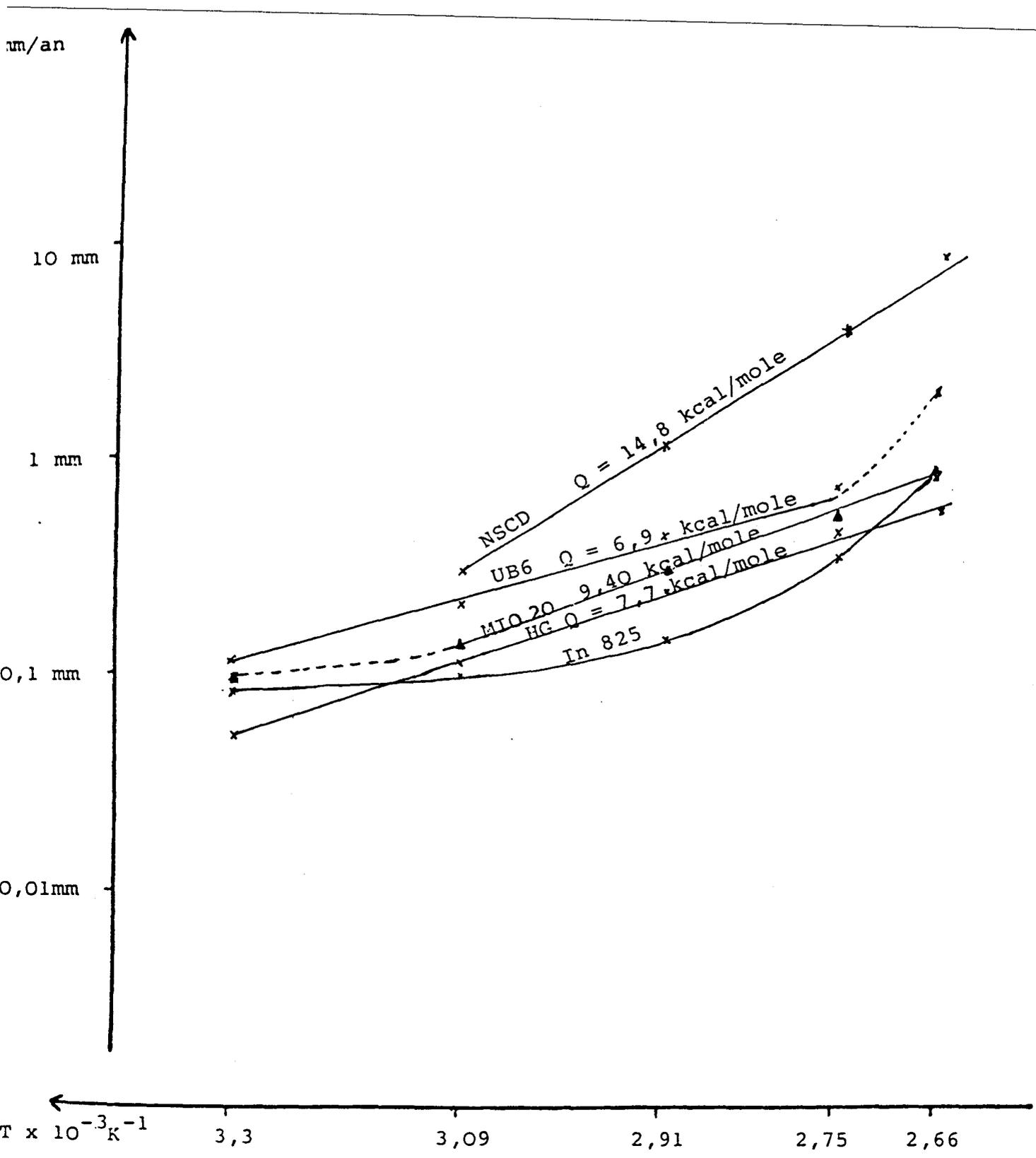


Fig. 32 : Etude de la pénétration en fonction de l'inverse de la température.

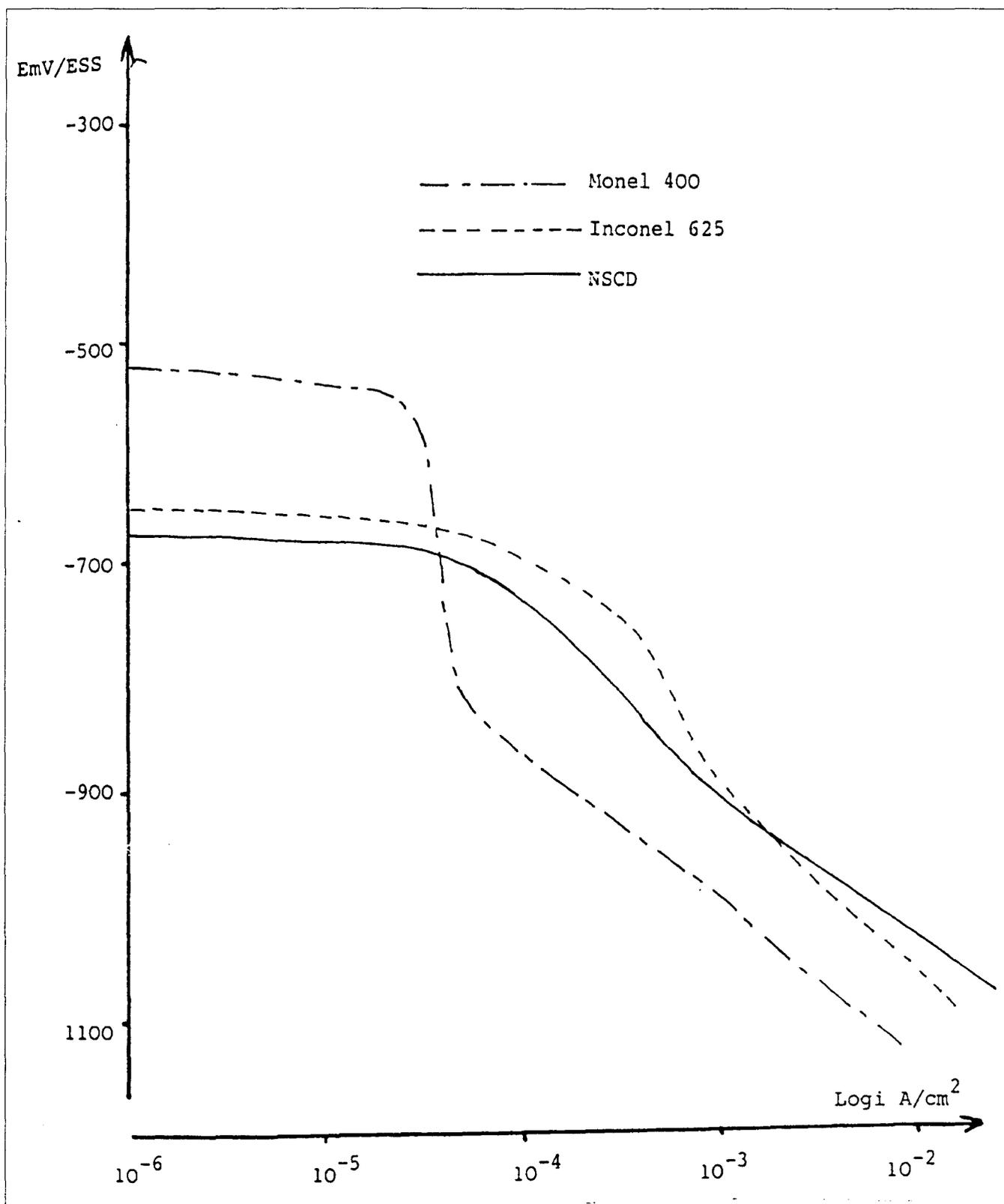


Fig. 33 : Courbes de polarisation cathodique après 24 h d'immersion à 50 °C.

Température 90° C

Aptitude à la passivation

Résistance à la corrosion en milieu réducteur

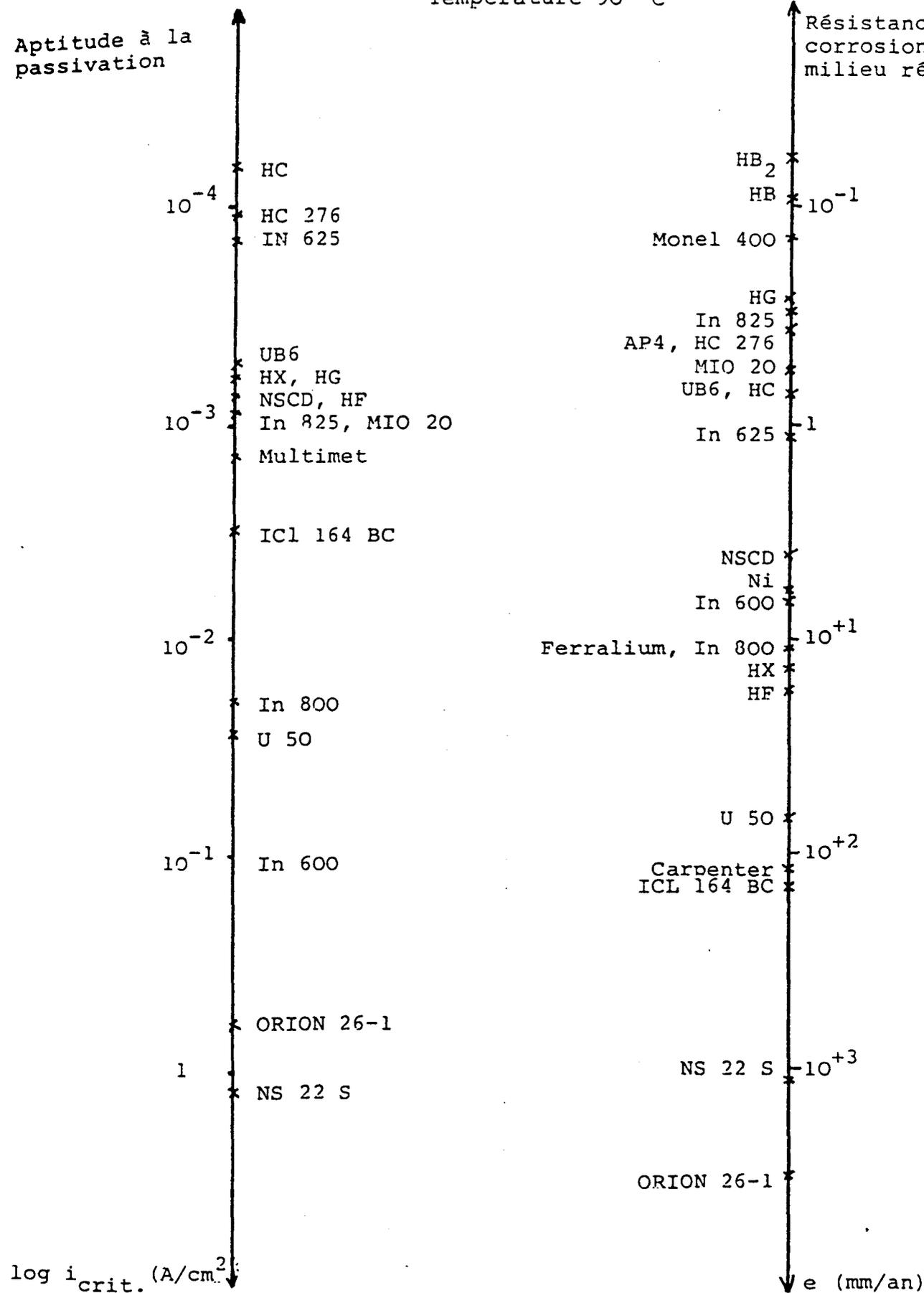


Tableau 2 : aptitude à la passivation et résistance à la corrosion en milieu réducteur à 90°C

3) Discussion

La valeur de la densité du courant critique de passivation, permet d'apprécier la probabilité du risque de corrosion à l'état actif. Cependant, la détermination de ce paramètre électrochimique ne peut constituer une évaluation de la résistance intrinsèque des alliages en milieu réducteur. En effet, l'examen du tableau 2, montre que la vitesse de dissolution active des alliages austénitiques contenant du cuivre (HG, In 825, UB 6, Mio 20), s'avère du même ordre de grandeur que celle des alliages plus aisément passivables Ni, Cr,Mo (In 825, HC et HC 276), seul l'alliage NSCD de plus basse teneur en nickel chrome par rapport aux autres alliages Fe-Cr-Ni-Mo-Cu, s'attaque plus rapidement.

L'élévation de température modifie en outre considérablement les résistances à la corrosion des alliages austénitiques Fe-Cr-Ni-Mo et des aciers austénito ferritiques. Bien que l'aptitude à la passivation des Hastelloys F et X, soit à peu près identique à celles des alliages Fe-Cr-Ni-Mo-Cu à 90 °C, la vitesse de corrosion active de ces alliages est très nettement supérieure ; ce qui confirme l'impossibilité d'utiliser la densité de courant critique de passivation, en vue d'établir un classement des alliages selon leur tenue à la corrosion dans des conditions réductrices.

Très facilement passivables jusqu'à 70 ° C le Ferralium et le Carpenter 7 - Mo, subissent une dégradation simultanée de l'aptitude à la passivation et de la résistance à la corrosion au-delà de cette température. Là encore, l'examen comparatif des valeurs de i_{crit} ne permet pas de prévoir une telle augmentation de la vitesse d'attaque à l'état actif.

Cette étude a néanmoins pu mettre en évidence le rôle important du chrome et du molybdène alliés dans l'aptitude à la passivation des alliages, en milieu acide sulfurique 20 % et à des températures comprises entre 30 et 103 °C.

Cette aptitude qui varie en raison inverse de la densité du courant critique augmente d'une façon continue, en fonction du facteur $[Cr] + 3[Mo]$. Elle diminue d'autre part, plus ou moins fortement selon l'alliage avec la température.

Il en résulte que le nombre d'alliages auto-passif se réduit considérablement à chaud. Les aciers austénito ferritiques à 25 % Cr et 2 % Mo (Ferralium, Carpenter 7Mo) se passivent aisément jusqu'à 70 °C, mais cette propriété se dégrade rapidement au-delà de cette température.

Les alliages à base de nickel riches en chrome et en molybdène (HC et HC 276 ; In 825) apparaissent les plus facilement passivables à chaud. Les alliages austénitiques Fe-Cr-Mi-Mo-Cu (UB6, NSCD, In B25, HG, MIO 20) possédant également une bonne aptitude à la passivation. L'enrichissement superficiel en cuivre de ces nuances, diminue considérablement la vitesse de corrosion à l'état actif, leur résistance à la corrosion devient alors analogue à celle des alliages Ni-Cr-Mo. Il est ainsi démontré que le paramètre électrochimique caractéristique de l'aptitude à la passivation n'est pas représentatif de la résistance à la corrosion en cas de non passivation. En effet, selon la position dans le domaine d'activité du potentiel de l'alliage, la valeur de l'énergie d'activation, associée à la nature de

dissolution, semble traduire le rôle prépondérant des processus d'activation ou de diffusion.

Cette étude comparative sur des échantillons industriels est susceptible de réduire la prolifération des essais et le gaspillage des moyens d'investigation mis en œuvre, en vue de la résolution d'un problème spécifique de corrosion.

Par ailleurs, cette première approche permet d'améliorer la tenue à la corrosion par substitution ou ajout d'éléments d'addition ; moins coûteux et de mettre en évidence certaines synergies. Le cas particulier des aciers ferritiques et super ferritiques sera étudié.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] CROLET J.L., *Matériaux et Techniques*, 5, 1976.
- [2] MONYPENNY J.H.G., *Stainless Iron and Steel*, 1, 1951.
- [3] BASTIAN P., *Aciers inoxydables normalisés*, Cour. Norm. Fr, 222 XI– XII, 1971, pp 755.
- [4] COWAN R.L., TEDMON C.S., *Advances in Corrosion Science and Technology*, Plenum Press, 1973, Vol. 3 p 308.
- [5] GUERIN G., MAZILLE H., AUDISIO S., *Rapport interne*, R.D./102, Lyon, Laboratoire chimie des métaux, I.N.S.A., 1964.
- [6] CHARBONNIER J.C., *Métaux-Corrosion Industrie*, 59, 1975.
- [7] DEFRANOUX J.M., *Aciers spéciaux*, 31, 1975, p 8.
- [8] CROLET J.L., SERAPHIN L., TRICOT R., *Mém. Scient., Rev. Metall. Fr.*, n° 12, 1975, p. 937
- [9] HERBSLEB G., SCHWENK W., *Werks. Korros.*, 18, n° 6, 1967, p 521.
- [10] VU QUANG K., BOURELIER F., CHASSAING E., MONTUELLE J., *Mem. Science Rev. Metall. Fr.*, LXX n° 5, 1973, p 417.
- [11] GILLI G., BOREA P., ZUCCHI F., TRABANELLI G., *Corros. Sci.*, 9, 1969, p673.
- [12] JOUANNEAU A., PETIT M.C., *J. Chim. Phys.*, 9 – 10, 1976, p 878.
- [13] SCHWABE K., *Werkst. Korros.*, 18, 1967, p 961.
- [14] SCHWABE K., *Angew. Chem.*, 78, 1966, p 253.
- [15] EBERSBACH U., SCHWABE K., RITTER K., *Electrochemi. Acta*, 12, 1967, p 927
- [16] OSTERWAKD J., UHLIG H.H., *J. Electrochem. Soc.*, 108, n° 6, 1961, p 515.
- [17] POURBAIX M., *Atlas d'équilibres électrochimiques à 25° C*, Publications CEBELCOR.
- [18] WIKSTROM L.L., NOBE K., *J. Electrochem. Soc.*, 116, n°4, p525.
- [19] JOHNSON J.W., CHI C.H., CHEN C.K., JAMES W.J., *Corrosion*, 26, n° 8, 1970, p238.
- [20] LEONARD R.B., *Corrosion*, 25, n° 5, 1969, p 222.
- [21] TURNER M., THOMPSON G.E., BROOK P.A., *Corrosion Science*, 13, 1973, p 985.
- [22] EPELBOIN I., *Protection against Corrosion by Metal Finishing*, Proc. Int. Conf., Fosten, Zürich, 1967.
- [23] MULLER W.J., *Trans. Faraday Soc.*, 27, 1931, p 737.
- [24] CROLET J.L., SERAPHIN J. TRICOT R., *Mem. Scient. Rev. Métall. Fr*, n° 5, 1977, p 281.
- [25] OUDAK J., MARCUS P., *Rev. Metall. Fr.*, n° 2, 1978, p 131.
- [26] MACHIN R., GUHA P., *Werks. Korros.*, 25, n° 1, 1974, p 40.

B] AMELIORATION DE LA TENUE A LA CORROSION ELECTROCHIMIQUE DES ACIERS FERRITIQUES A 13 % DE CHROME ET SUPER FERRITIQUE A 29 % DE CHROME EN MILIEU SULFURIQUE OU CHLORURE

Les travaux présentés dans ce chapitre concernent des études réalisées au cours

- d'un contrat C.C.E. Convention SUM-016- (RS), 1985,
- de DEA et thèse que j'ai respectivement encadré et coencadré :

ELACHAB. M. Influence des éléments d'addition sur la tenue à la corrosion des aciers inoxydables ferritiques à 13 % Cr.

Diplôme d'Etude Approfondie – Spectrométrie et réactivité des systèmes Chimiques, Lille 1984.

ELACHAB. M. Influence de l'addition du nickel aux aciers inoxydables 29 Cr – 4Mo – (Ti) sur la stabilité microstructurale et la tenue à la corrosion électrochimique.

Thèse Lille 1987.

Introduction

Les sources d'approvisionnement et les coûts des matières premières sont d'une grande importance pour la protection d'aciers inoxydables. Les principaux éléments des aciers inoxydables sont le fer, le chrome et le nickel. Aucun de ces trois métaux n'est rare. Cependant le chrome peut être considéré comme stratégique.

Le chrome constitue l'élément de base responsable de la passivité des aciers inoxydables, qui doivent contenir un minimum de 11 à 12 %. L'élaboration des aciers inoxydables nécessite de l'ordre de 50 % de la consommation totale de chrome.[1]

Bien que les aciers inoxydables ferritiques à 17 % Cr présentant une bonne tenue à la corrosion en milieu sulfurique et chlorurée, il serait intéressant de disposer d'aciers inoxydables ferritiques dans lesquels la teneur de chrome serait notablement abaissée. En effet l'éventualité d'une pénurie de chrome ainsi que son caractère spéculatif, s'est révélée une incitation puissante à la recherche des possibilités, de substituer certains éléments au chrome dans les aciers inoxydables notamment l'addition à doses « homéopathiques » d'autres éléments peu onéreux.

L'abaissement de 17 à 13 % de la teneur en chrome de l'acier inoxydable ferritique est susceptible d'être compensé par une addition de silicium et d'aluminium.[2] Ces éléments à forte affinité pour l'oxygène ont été choisis comme candidats à la substitution au chrome en raison de leur aptitude à former des films superficiels d'oxydes stables.

En général, leurs teneurs sont limitées à quelques pour-cent. Si l'action bénéfique de l'aluminium à chaud est connue de longue date, leurs effets sur la résistance à la corrosion aqueuse en milieu chloruré ou sulfurique n'ont été que peu étudiés.

Pour les aciers ferritiques à haute concentration en chrome (29 %) que nous intitulons super ferritiques présentant d'excellente tenue en milieu chloruré, nous montrons que l'addition de nickel à dose très moyenne de 0 à 4 % permet une très nette amélioration de la tenue à la corrosion en milieu sulfurique.

Par contre en milieu chloruré, l'addition de nickel a un rôle :

- négatif sur la corrosion généralisée,
- légèrement positif sur la corrosion localisée (caverneuse).

CHAPITRE I :

ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA SUBSTITUTION PARTIELLE DU CHROME PAR L'ALUMINIUM, LE SILICIUM ET LES METAUX DE TERRES RARES SUR LA CORROSION DE L'ACIER INOXYDABLE FERRITIQUE A 13 % DE Cr

1) Introduction :

Les techniques d'affinage des aciers inoxydables ferritiques (AOD, VOD...) permettent de viser des teneurs interstitielles gammagènes C et N faibles ($C + N < 0,05$), mais cependant trop fortes pour supprimer la formation d'austénite à chaud et de martensite dans les soudures, qui présentent de ce fait une ductilité et une résilience médiocre en l'absence de traitement thermique post soudage. L'addition de 0,3 % de titane à un acier à 13 % de chrome et à basses teneurs en carbone et azote permet de conserver une structure entièrement ferritique quelle que soit la température et d'accéder, à des niveaux de caractéristiques mécaniques satisfaisants à l'état brut de soudage. L'effet alphagène du titane résulte de l'approvisionnement en carbone gammagène de la matière par suite de la formation de carbures de titane.[3]

Les aciers inoxydables ferritiques peuvent manifester après soudage, une sensibilité à la corrosion intergranulaire due à la précipitation de carbures et de nitrures de chrome aux joints de grains et à l'existence concomitante d'une déchromisation locale. La fixation du carbone et de l'azote à l'état de carbures et de nitrures de titane accroît considérablement la résistance à la corrosion intergranulaire.

Les inclusions de sulfure de manganèse constituent des sites privilégiés d'amorçage de la corrosion par piqûres.[4] Leur hydrolyse entraîne en outre une diminution de la résistance à la corrosion cavernueuse. Le piégeage du soufre par le titane, est un effet bénéfique supplémentaire à la stabilisation du carbone et de l'azote.

L'addition des métaux de terres rares, cérium et lanthane, améliore la résistance à l'oxydation et au fluage des aciers inoxydables austénitiques réfractaires Fe-Cr-Ni. Comme le titane l'affinité du cérium et du lanthane pour le soufre, est plus grande que celle du manganèse.[5] La modification chimique et morphologique des sulfures, qui peut résulter de l'addition du cérium et la lanthane, est susceptible d'influencer la résistance à la corrosion localisée.[6]

Le but recherché de cette étude est d'examiner la possibilité d'obtenir une nuance d'acier inoxydable ferritique qui présentera une résistance à la corrosion aqueuse au moins équivalente à celle de la nuance classique à 17 % Cr, bien que la teneur en chrome soit abaissée à 13 %.

Au vu des considérations métallurgiques précédentes, les voies visant à préserver la résistance à la corrosion humide consistent :

- à fixer les éléments interstitiels C et N par la titane (de l'ordre de 0,3 %).
- à considérer séparément l'influence d'une addition d'aluminium (2 %), de silicium (0,5 – 2 %) et des métaux de terres rares Ce ou La (0 – 0,2 %) à l'acier inoxydable à 13 % de Cr .
- à envisager l'éventualité d'un effet synergique dû à l'addition simultanée d'aluminium et de silicium.

L'expérience industrielle a montré que le risque principal auquel est soumis l'acier inoxydable, est la corrosion cavernueuse et par piqûres dans les milieux neutres et chlorurés.

En conséquence, les différents alliages synthétisés (tableaux 3, 4 et 5) dans le cadre de cette étude ont été classés selon leur résistance à ces deux types de corrosion localisée en faisant appel à des critères électrochimiques, pH de dépassivation et potentiel de piqûres.

Par ailleurs, la résistance à la corrosion uniforme est déterminée en milieu sulfurique, ainsi que l'aptitude à la passivation.

2) Etude de la tenue à la corrosion localisée en milieu chloruré

2-1) Résistance à la corrosion par piqûres

Les ions halogénures favorisent spécifiquement la dégradation du film passif des aciers inoxydables en s'y incorporant. Ils sont responsables de l'initiation de la corrosion par piqûres, qui intervient quand un acier inoxydable est porté à un potentiel supérieur au potentiel critique de piqûre E_p , potentiel au-dessus duquel les ions Cl^- s'absorbent.

L'initiation de la corrosion par piqûres doit être considérée comme un processus stochastique. La nature aléatoire du potentiel de piqûres a été étudiée à l'aide d'un dispositif comprenant un réacteur électrochimique à 12 voies et un détecteur de piqûre original réalisé par l'IRSID.[7]

Chaque voie de l'enceinte de mesure est équipée d'un porte échantillon.

Le mode de fonctionnement potentiométrique (42 mV/h) a été choisi, lorsque le courant dépasse sur l'une des voies la valeur de $100 \mu A/cm^2$ adoptée comme critère de piqûre, la voie concernée est mise hors circuit et la valeur correspondante de potentiel est sauvegardée. Le balayage du potentiel se poursuit jusqu'à piqûre de l'ensemble des échantillons.

La résistance à la corrosion par piqûres a été évaluée en milieu NaCl 1 g/l désaéré, à la température de 30 ° C. Les échantillons polis diamant. 1μ ont subi une immersion préalable de 7 jours dans l'eau distillée aérée.

L'étude montre que l'influence bénéfique du titane est mise en évidence par la comparaison des comportements de la coulée expérimentale 13 Cr – Ti et de la nuance type ASI 430. En effet le domaine des potentiels de piqûre s'étend de + 400 à + 1110 mV/ECS pour les douze échantillons de l'alliage à 13 % de Cr stabilisé au titane et de + 180 à 360 mV pour ceux de la nuance industrielle à 17 % de Cr exempté de titane (fig. 34). Un abaissement très modéré de la limite inférieure du domaine de piqûre est observée pour l'alliage 13 Cr-2Si - Ti. Cette observation pourrait être dû à la teneur plus faible en titane (0,22 % au lieu de 0,39 % pour l'alliage de référence). La probabilité de piqûre aux potentiels inférieurs à + 500 mV/E.C.S semble diminuer, ce qui pourrait être lié à un effet de renforcement par le silicium du film de passivation lors du vieillissement dans l'eau distillée. L'aluminium ajouté au niveau de 2 % exerce apparemment une action défavorable sur la résistance à la piqûre de l'alliage 13 Cr - Ti. Le potentiel au-dessus duquel une piqûre est susceptible de se former (+240 mV/E.C.S) reste cependant supérieur à celui de la nuance à 17 % de Cr. La probabilité de piqûre pour les potentiels inférieurs à +500 mV/E.C.S est grande par rapport à celle des alliages 13 Cr-Ti et 13Cr-2Si-Ti. L'analyse par spectromètre à décharge lumineuse (S.D.L.) des films superficiels formés sur des échantillons bruts de polissage (Si C 1000) et ayant subi une immersion de sept jours dans l'eau distillée, met en évidence (fig. 35) :

- des enrichissements en aluminium et en silicium dans les couches les plus externes, d'autant plus importants que les teneurs du substrat en ces éléments sont plus élevées.
- la présence d'un enrichissement en chrome à la fois dans la partie interne et externe du film superficiel de l'alliage contenant de l'aluminium.

Les analyses S.D.L montrent donc des modifications notables de composition des couches passives par suite de l'addition de silicium ou d'aluminium. Ces modifications sont susceptibles d'expliquer la différence de comportement à la corrosion par piqûres.

La présence d'inclusions d'alumine dans l'alliage contenant de l'aluminium peut aussi expliquer en partie le rôle néfaste d'une addition d'aluminium sur la résistance à la piqûre.

2-2) Résistance à la corrosion cavernueuse.

La corrosion par crevasse ou corrosion cavernueuse en solution neutre aérée est un type de corrosion localisée propre aux alliages passivables. Une caverne est une zone occluse créée par un dépôt ou une interstice de construction, dans laquelle la solution corrosive n'est pratiquement pas renouvelée. La composition évolue lentement à l'intérieur de la caverne. On assiste d'abord à la désoxygénation de la crevasse, puis le pH diminue progressivement par hydrolyse des cations métalliques, provenant de la dissolution lente de l'acier inoxydable à l'état passif.

Une migration d'ions Cl^- nocifs, de l'extérieur vers l'intérieur de la caverne compense l'excès de charges positives. La dissolution rapide à l'état actif des parois de la caverne, associée à la réduction de l'oxygène à l'extérieur de la caverne et à

celle des protons à l'intérieur, se produit quand la solution emprisonnée est suffisamment agressive pour détruire le film passif.

La corrosion caverneuse présente donc deux phases distinctes :

A une phase d'incubation, plus ou moins longue selon les conditions géométriques locales, succède une phase de propagation par essence destructive, quand, dans la caverne, le pH de la solution enrichie en chlorures, devient inférieur au pH critique de dépassivation. (Fig. 36)

La notion de pH critique de dépassivation pH_d , a été utilisée comme critère de résistance à l'amorçage de la corrosion caverneuse en milieu neutre chloruré.[8] La forme des courbes de polarisation dépend du pH. Le pH de dépassivation peut être défini comme la valeur du pH, séparant la famille des courbes présentant un pic anodique de celle n'en présentant pas. (Fig. 37)

Un traitement de décontamination - passivation peut être réalisée dans les conditions suivantes :

- 20 mm en milieu nitrique (25 cm³ HNO₃ 52 % + 75 cm³ H₂O), de 5 mm de lavage sous le jet d'eau de ville avant rinçage final à l'eau distillée et séchage à l'air pulsé.

La préparation des surfaces a lieu juste avant l'essai, le pH de la solution corrosive NaCl est ajusté par addition de HCl. La solution est initialement désaérée par barbotage d'azote de haute pureté (99,998 %). Les potentiels sont mesurés par rapports à l'électrode de référence Hg/Hg₂ Cl₂/KCl saturé (ECS).

L'échantillon subit au préalable une polarisation cathodique de 5 mm au potentiel de - 1000mV/ECS en milieu agité afin d'éviter l'appauvrissement en proton au voisinage immédiat de l'électrode. Après 15 mm d'abandon en milieu stagnant, la courbe de polarisation est ensuite tracée depuis le potentiel libre vers les potentiels anodiques avec une vitesse de balayage en potentiel de 450 mV/h.

L'étude de la variation à 30 ° C du courant critique de passivation, valeur du courant anodique au sommet du pic d'activité, en fonction du pH de la solution désaérée de NaCl 2 M permet de déterminer le pH de dépassivation pH_d d'un alliage.

Les figures 38 à 43 représentent l'évolution du courant critique de passivation en fonction du pH, selon la composition de l'alliage et l'état de surface initiale (avec et sans passivation nitrique).

Les points obtenus se répartissent le plus souvent selon deux droites dont l'intersection peut être assimilée au pH de dépassivation. Cependant pour tenir compte des exceptions, le pH de dépassivation a été défini conventionnellement par le pH à partir duquel le courant critique devient supérieur à 10 μ A/cm².

L'examen des courbes courant critique de passivation /pH et la comparaison des valeurs de pH de dépassivation mettent en évidence :

- une influence bénéfique (diminution du pHd) du traitement préalable de passivation nitrique susceptible de modifier à la fois la composition du film superficiel et certaines inclusions (fig. 42, 43 et tableaux 6 - 7 - 8).

- une résistance à la dépassivation de l'alliage 13 Cr.Ti (repères 4 et 5) à l'état brut de polissage supérieure à celle de l'alliage du type AISI 430. si la concentration du titane en solution solide est suffisante (tableau 6 et 9)

- une dégradation de la résistance à la dépassivation consécutive à l'addition de cérium ou de lanthane à l'alliage 13 Cr-Ti (Fig.38 et tableaux 7 et 8)

- aucune amélioration de la résistance à la dépassivation de l'alliage 13 Cr – Ti par addition d'aluminium et (ou) de silicium si un traitement préliminaire de passivation nitrique n'est pas réalisé (tableau 6)

- une diminution après traitement nitrique, du pH de dépassivation des alliages contenant du silicium qui est d'autant plus nette que la teneur en silicium est élevée (tableau 6).

Dans ces conditions (passivation nitrique), les alliages contenant 2 % de silicium (avec ou sans addition d'aluminium) ont un pHd proche de la nuance 430 Ti (tableau 9).

Pour ces alliages la transition entre les états passifs et actifs se produit brutalement (fig. 39 et 40).

A pHd - 0,1, la valeur du courant critique de passivation apparaît particulièrement élevée.

L'influence du silicium et le rôle bénéfique du traitement de passivation nitrique sur la résistance à l'initiation de la corrosion caverneuse peuvent être exprimés par les deux relations :

$$\text{pHd} = 2,68 - 0,20 (\% \text{ Si}) - 0,05 (\% \text{ Al}) \quad R = 0,99$$

Avec passivation nitrique

$$\text{PHd} = 2,576 - 0,034 (\% \text{ Si}) - 0,003 (\% \text{ Al}) \quad R = 0,99$$

Sans passivation nitrique

Les relations mettent en évidence que le silicium intervient vraisemblablement dans la formation, en milieu très oxydant, de la couche passive dont la stabilité est renforcée. L'effet du silicium n'est pas annulée par la passivation nitrique. L'aluminium par contre n'intervient pas.

2-3) Vitesse de propagation de la corrosion caverneuse

Le pH de la solution NaCl 2 M, égale à 1,9 est inférieur au pH de dépassivation de tous les alliages étudiés, y compris celui des nuances 430 et 430 Ti.

Les histogrammes des vitesses de dissolution en fonction de la composition chimique sont représentés sur les figures 44 et 45.

La comparaison de la vitesse de corrosion à l'état actif des différents alliages met en évidence les influences respectivement néfastes (Si) et bénéfique (Ti) des additions de silicium et de titane.

L'absence de silicium (alliage 0 Si – 0,94 Al) apparaît particulièrement favorable. L'effet de l'aluminium apparaît négligeable compte tenu des différences de teneur en S, Ti et Ni. L'alliage à 17 % de Cr non stabilisé se distingue encore par son taux de corrosion le plus élevé. L'addition de lanthane semble sans effet sur la vitesse de dissolution. L'alliage à 0,033 % lanthane constitue une exception.

Le cérium à très faible concentration (0,11 %) exerce une influence légèrement favorable sur l'inhibition de la vitesse de la propagation de la corrosion cavernreuse.

3) Etude de la tenue à la corrosion en milieu sulfurique

3-1) Aptitude à la passivation

Les échantillons sont à l'état brut de polissage au papier Sic 1000 et ne subissent aucune passivation nitrique.

Les courbes de polarisation sont tracées dans le sens des potentiels croissants après 5 mm de décapage cathodique au potentiel de – 1275 mV/E.S.S.

Les solutions sulfuriques sont désaérées par barbotage d'azote avant et pendant le tracé de la courbe de polarisation (450 mV/h).

La détermination du pHd et de l'aptitude à la passivation en milieu sulfurique permet de séparer les domaines de pH où il y a corrosion active ou passive.

L'ajout des éléments Si et (ou) Al se traduit en général par une diminution du courant critique de passivation (fig. 46).

La comparaison de l'aptitude à la passivation des alliages (fig. 46) :

- - 0 Si - 0,91 Al (1) et 0,27 Si - 0,94 Al (2)
- - 0,99 Si - 0,99 Al (7) et 2Si - 0,97 Al (10)

met en évidence l'effet favorable du silicium, bien que les alliages à 0,55 Si – 0,92 Al (6) et 0,99 Si – 0,99 Al (7) ne suivent pas cette règle.

Le rôle de l'aluminium se dégage plus nettement de l'examen comparatif (fig. 46) des valeurs de densité du courant critique de passivation des alliages :

- 0,27 Si – 0,94 Al (2) et 0,28 Si – 1,82 Al (3)
- 0,99 Si – 0,99 Al (7) et 1,02Si – 2,00 Al (8)
- 1,98 Si – 0Al (9) ; 2,00 Si – 0,97 Al (10) et 1,99 Si 2,01 Al (11)

Les variations de la teneur en titane, en soufre et en nickel conduisent à interpréter les résultats avec prudence. Il apparaît néanmoins évident que les

additions d'aluminium et de silicium ne contrarient pas l'établissement de la passivité et sont plutôt bénéfiques.

3-2) Résistance à la corrosion à l'état actif

Des mesures de pertes de poids sont réalisées après immersion dans une solution acide désaérée par barbotage d'azote avant et au cours de l'essai. La température de la solution est maintenue à 30 ° C. Les échantillons polis au papier Si C1000 sont activés in situ par contact avec du zinc.

Les vitesses de corrosion sont exprimées en terme de diminution d'épaisseur Δe (mm/an).

En milieu acide sulfurique dilué (pH=1,5), la vitesse de dissolution des alliages 13 Cr - Ti - Al - Si décroît en fonction du temps d'immersion (fig. 47).

Comme en milieu chlorhydrique, l'alliage 0 Si – 0,91 Al (1) est caractérisé par la plus faible vitesse de corrosion, bien que sa teneur en soufre soit la plus élevée (fig. 47).

Au-delà de 1% l'effet néfaste du silicium ne s'accroît plus (fig. 48). A teneur égale en silicium, l'augmentation de la teneur en aluminium de 1 à 2 % ne modifie pas la vitesse de corrosion (alliages 2 et 3 ; 6 et 7 ; 10 et 11).

L'alliage à 1,98 Si – 0,01 Al (9) s'attaque plus vite que l'alliage 2,00 Si – 0,97 Al (10), mais cette différence de comportement est sans doute liée à la teneur plus faible en titane plutôt qu'à l'absence d'aluminium.

L'ajout de silicium apparaît donc favorable et celui d'aluminium sans effet notable, comme en milieu chloruré de pH 1,9. La diminution de la teneur en titane est aussi particulièrement néfaste (alliage 4 et 5).

Les additions de lanthane et de cérium semblent avoir un effet bénéfique très modéré, si l'on tient compte du fait que la teneur en titane est inférieure à celle de l'alliage de référence 0,52 Si - 0,39 Ti (fig. 49).

L'acier inoxydable à 17 % Cr non stabilisé se corrode plus rapidement que la plupart des alliages considérés. Les deux exceptions sont constituées par les alliages contenant la plus faible addition de titane.

4) Conclusion :

L'éventualité d'une augmentation brutale du coût du chrome constitue une incitation puissante à la recherche des possibilités de substituer certains éléments au chrome dans les aciers inoxydables. Les aciers inoxydables ferritiques à 17 % de Cr (type AISI 430) présentent un ensemble de propriétés attractives en regard de leur coût réduit dû à l'absence de nickel. Dans le cadre des préoccupations de limitation de la consommation des métaux stratégiques, chrome nickel, éléments constitutifs de base des aciers inoxydables, le but de cette étude était d'examiner la possibilité

d'obtenir une nuance d'aciers inoxydables ferritiques à 13 % de chrome qui présenterait une résistance à la corrosion aqueuse équivalente à celle de la nuance classique à 17 % de Cr. Les voies visant à préserver la résistance à la corrosion humide consistent à compenser la diminution de la teneur en chrome par des additions de titane (0,15 à 0,40 %), aluminium (0 à 2 %), silicium (0,3 –2%), cérium ou lanthane (0 –0,25 %). Nous avons examiné l'influence de ces additions sur la résistance à la corrosion localisée (en milieu chloruré) et uniforme (en milieu sulfurique et chlorhydrique).

L'addition de titane à un acier inoxydable ferritique à 13 % de Cr ($C + N < 0,05$) lui confère une résistance à l'initiation de la corrosion caverneuse, exprimée en terme de pH de dépassivation en milieu NaCl 2M, au moins égale à celle de l'acier à 17 Cr non stabilisé (AISI 430).

L'augmentation de la teneur en titane s'avère bénéfique. L'addition de Cérium ou de lanthane à l'alliage 13 % de Cr Ti se traduit par une dégradation de la résistance à la dépassivation en milieu neutre chloruré. L'addition d'aluminium et (ou) de silicium ne modifie pas le pH de dépassivation de l'alliage 13 % de Cr - Ti en l'absence d'un traitement préalable de passivation nitrique. Par contre l'addition de silicium diminue la valeur du pH de dépassivation si l'alliage 13 % Cr - Ti a subi une passivation nitrique. L'influence bénéfique du traitement de passivation nitrique, du silicium et – à un degré moindre de l'aluminium sur la résistance à l'amorçage de la corrosion caverneuse est illustré par la relation :

$$\text{pHd} = 2,70 - 0,2 \times (\% \text{Si}) - 0,05 \times (\% \text{Al}).$$

L'alliage 13 % Cr – 0,5 % Si – 0,4 % Ti possède une vitesse de propagation de la corrosion caverneuse inférieure à celle de l'acier à 17 % Cr. L'élévation de la teneur en silicium accroît la vitesse de dissolution (en milieu NaCl 2M de pH 1,9 à 30°C) qui reste cependant de même ordre de grandeur que celle de l'acier à 17 % Cr. L'aluminium, le cérium et le lanthane ne modifient pas de façon significative, la vitesse de propagation de la corrosion caverneuse.

La résistance à la piqûration (en milieu NaCl 1g/l à 30 ° C) de l'alliage 13 Cr – Ti est nettement supérieure à celle de l'acier à 17 % de Cr.

L'action du silicium semble plutôt favorable et celle de l'aluminium relativement néfaste en raison notamment de la présence d'inclusions d'alumine. Néanmoins, l'alliage 13 % Cr – Ti contenant environ 2 % d'aluminium présente une meilleure résistance à la corrosion par piqûre que l'acier à 17 % de Cr.

L'analyse par spectrométrie à décharge lumineuse de films superficiels suggère que l'effet bénéfique du silicium sur la résistance à la corrosion localisée en milieu neutre chloruré soit attribuable à un enrichissement en silicium des couches externes de passivation. Un examen plus approfondi de l'action du silicium apparaît souhaitable, en particulier dans le cas d'un vieillissement naturel. L'aluminium provoque aussi une modification des couches passives.

En milieu acide sulfurique, l'addition d'aluminium et de silicium n'altère pas l'aptitude à la passivation et apparaît plutôt bénéfique, surtout l'ajout d'aluminium. Comme en milieu chloruré la vitesse de dissolution uniforme à l'état actif est inhibée

par le titane et accélérée par le silicium..Au-delà de 1 %, l'effet néfaste du silicium ne s'accroît pas. L'action de l'aluminium est négligeable.

La vitesse de dissolution active de l'acier inoxydable à 17 % de Cr est plus grande que celle de l'ensemble des alliages à 13 % de Cr-Ti-Al-Si-Ce-La.

En conclusion, l'addition de titane suffit à compenser la réduction de 17 à 13 % de la teneur en chrome de l'acier inoxydable ferritique vis à vis de la corrosion aqueuse. Le silicium exerce aussi une action bénéfique sur la résistance à la corrosion localisée. Une augmentation de la teneur en silicium au-delà de 2 % devrait amplifier cet effet. L'aluminium (≤ 2 %), n'a pas d'influence sensible à l'exception d'une légère dégradation de la résistance par piqûre de l'alliage 13 % de Cr-Ti.

Tableau 3 : Composition chimique des alliages

REPÈRE	C	Si	S	P	Mn	Cr	Ni	Mo	Ti	Al	Cu	Co	N
1	0,028	0	0,017	0,008	0,52	13,19	0,05	0,01	0,28	0,91	0,02	<0,01	0,006
2	0,033	0,27	0,011	0,015	0,51	13,19	0,10	0,02	0,29	0,94	0,08	0,01	0,010
3	0,020	0,28	0,009	0,014	0,51	12,91	0,10	0,02	0,30	1,82	0,08	0,01	0,012
4	0,021	0,51	0,011	0,021	0,49	13,10	0,20	0,03	0,15	<0,01	0,04	0,02	0,012
5	0,021	0,52	0,011	0,020	0,53	13,23	0,30	0,03	0,39	0,01	0,03	0,02	0,011
6	0,019	0,55	0,010	0,020	0,50	13,00	0,19	0,03	0,26	0,92	0,04	0,02	0,014
7	0,021	0,99	0,010	0,020	0,51	13,00	0,18	0,03	0,25	0,99	0,04	0,01	0,010
8	0,021	1,02	0,011	0,020	0,49	12,90	0,18	0,03	0,26	2,00	0,04	0,01	0,011
9	0,015	1,98	0,006	0,015	0,49	12,91	0,20	0,03	0,22	<0,01	0,03	0,01	0,010
10	0,022	2,00	0,011	0,019	0,51	13,00	0,19	0,03	0,28	0,97	0,03	0,01	0,010
11	0,022	1,99	0,011	0,020	0,51	12,90	0,17	0,03	0,30	2,01	0,04	<0,01	0,007

REPERE	C	Si	S	P	Mn	Cr	Ni	Mo	Ti	Al	Cu	Co	Ce	N
21	0,023	0,51	0,005	0,017	0,45	13,03	0,07	0,01	0,36	< 0,01	0,02	0,01	0,044	0,011
22	0,022	0,51	0,004	0,019	0,49	12,94	0,10	0,01	0,23	< 0,01	0,02	0,02	0,110	0,016
23	0,016	0,51	0,008	0,022	0,49	12,94	0,10	0,02	0,20	< 0,01	0,02	0,01	0,213	0,011

Tableau 4 : Composition chimique des alliages Fe-13 Cr-Ti-Ce

REPERE	C	Si	S	P	Mn	Cr	Ni	Mo	Ti	Al	Cu	Co	La	N
31	0,049	0,54	0,007	0,014	0,50	13,34	0,13	0,02	0,24	< 0,01	0,07	0,02	0,021	0,009
32	0,018	0,51	0,003	0,017	0,45	13,16	0,22	0,03	0,34	< 0,01	0,03	0,01	0,033	0,012
33	0,017	0,50	0,004	0,018	0,49	13,11	0,12	0,01	0,27	< 0,01	0,02	0,01	0,099	0,014
34	0,018	0,54	0,005	0,020	0,51	12,97	0,09	0,01	0,23	< 0,01	0,02	0,01	0,240	0,007

Tableau 5 : Composition chimique des alliages Fe-13 Cr-Ti-La

REPERE	% Si	% Al	pH _d	pH _d *
1	0	0,91	2,7	2,7
2	0,27	0,94	2,7	2,6
3	0,28	1,82	2,7	2,5
4	0,51	0	2,9	2,7 (Ti=0,15)
5	0,52	0	2,7	2,5 (Ti=0,39)
6	0,55	0,92	2,8	2,4
7	0,99	0,99	2,8	2,4
8	1,02	2,00	2,7	2,4
9	1,98	0	2,7	2,3
10	2,00	0,97	2,7	2,2
11	1,99	2,01	2,6	2,2

* Avec traitement préalable de passivation nitrique

Tableau 6 : Alliages 13 Cr-Ti-Al-Si : pH de dépassivation en milieu désaéré NaCl à la température de 30°C

REPERE	% Ce	pH _d	pH _d *
21	0,044	3,3	2,8
22	0,110	3,3	2,9
23	0,213	3,4	3,0

* Avec traitement préalable de passivation nitrique

Tableau 7 : Alliages 13 Cr-Ti-Ce : pH de dépassivation en milieu désaéré NaCl à la température de 30 °C

REPERE	% La	pH _d	pH _d *
31	0,021	2,9	2,8
32	0,033	3,4	2,7
33	0,099	3,3	3,1
34	0,240	3,5	2,7

* Avec traitement préalable de passivation nitrique

Tableau 8 : Alliages 13 Cr-Ti-La : pH de dépassivation en milieu désaéré NaCl 2M à la température de 30°C

DESIGNATION	C	Si	S	P	Mn	Cr	Ni	Mo	Ti	Cu	N
430	0,057	0,43	0,008	0,022	0,44	16,20	0,13	0,01	0,004	0,02	0,030
430 Ti	0,026	0,74	0,006	0,019	0,47	17,43	0,12	0,02	0,65	0,01	0,012
430 Ti	0,022	0,45	0,003	0,020	0,50	16,28	0,21	0,02	0,48	0,03	0,013

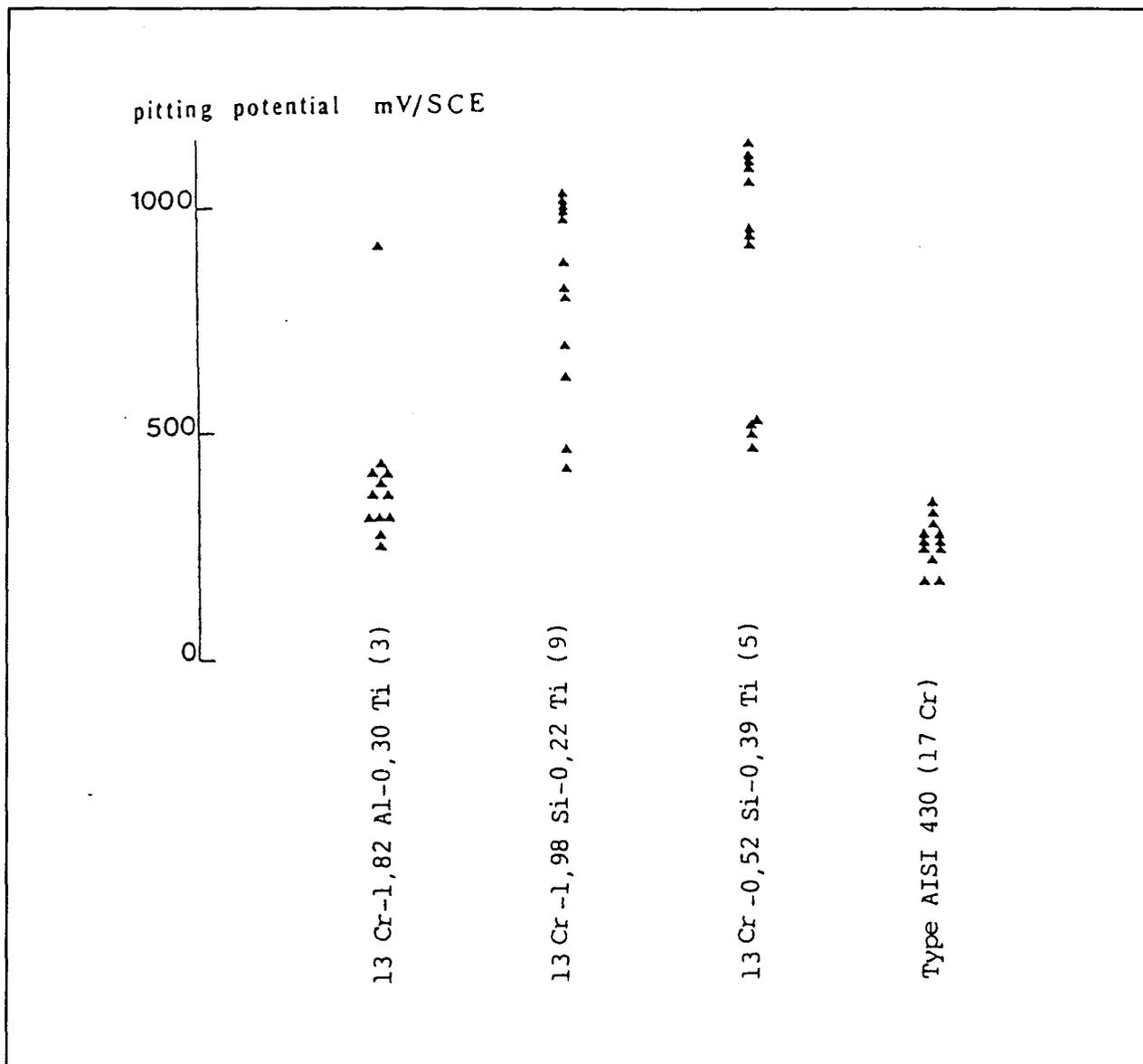
Composition chimique

DESIGNATION	pH _d	pH _d *
430	3	2,6
430-0,65 Ti	2,2	2,2
430-0,48 Ti	2,4	2,2

* Avec traitement préalable de passivation nitrique

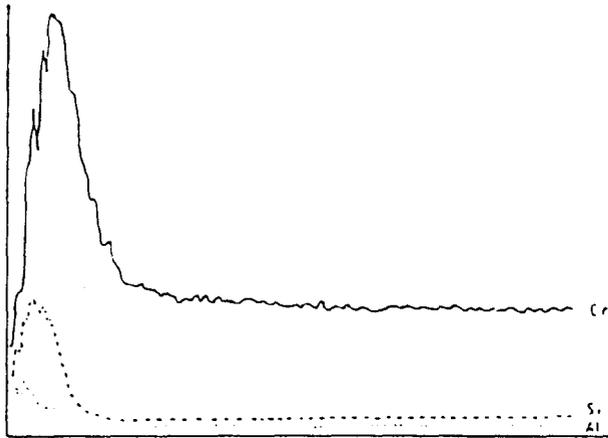
pH de dépassivation en milieu désaéré NaCl 2M à la température de 30°C

Tableau 9 : Alliages 17 Cr - (Ti) de référence

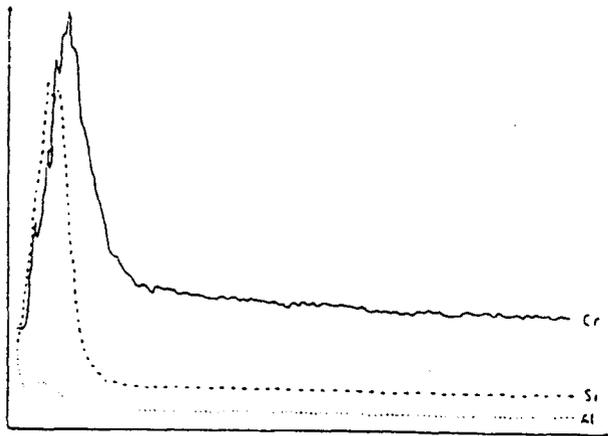


*Fig. 34 : Potentiels de piqûre en milieu désaéré NaCl 1 g/L, à la température de 30°C
(12 échantillons pour chaque alliage)*

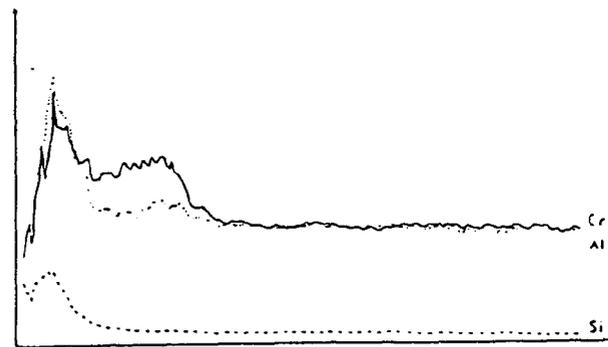
Rapport des intensités lumineuses Elément/Fe



13 Cr - 0,52 Si - 0,39 Ti (5)



13 Cr - 1,98 Si - 0,22 Ti (9)



13 Cr - 1,82 Al - 0,30 Ti (3)

Temps d'érosion

Fig. 35 : Profils des rapports des intensités lumineuses Cr/Fe, Si/Fe ou Al/Fe en fonction de la durée d'érosion

(Après 7 jours d'immersion dans l'eau distillée)

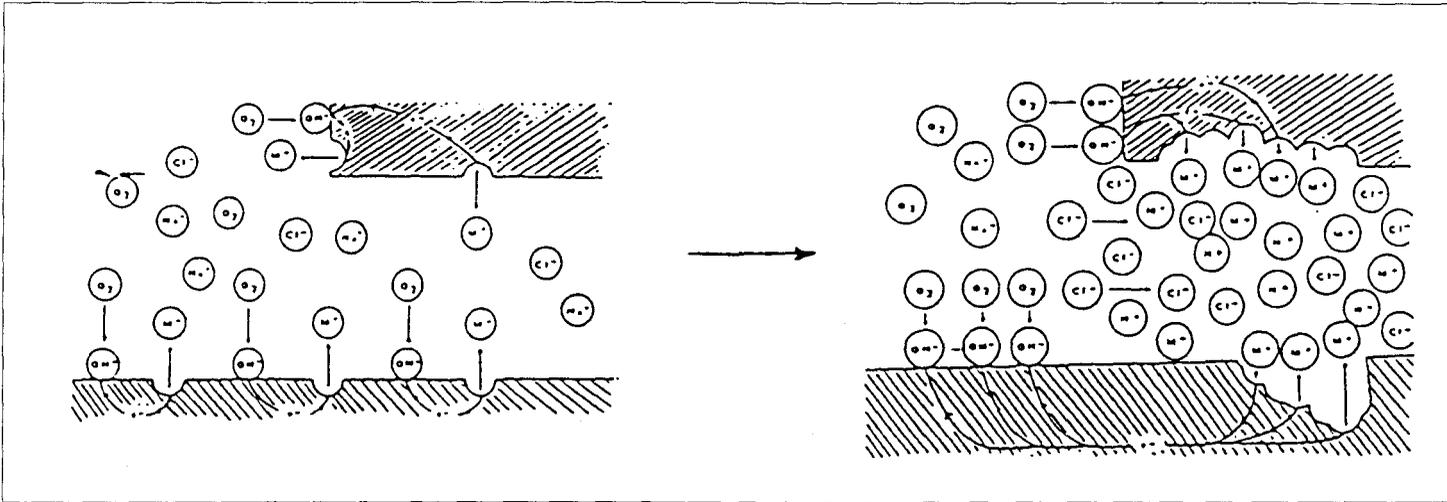


Fig. 36 : Mécanisme de la corrosion caverneuse

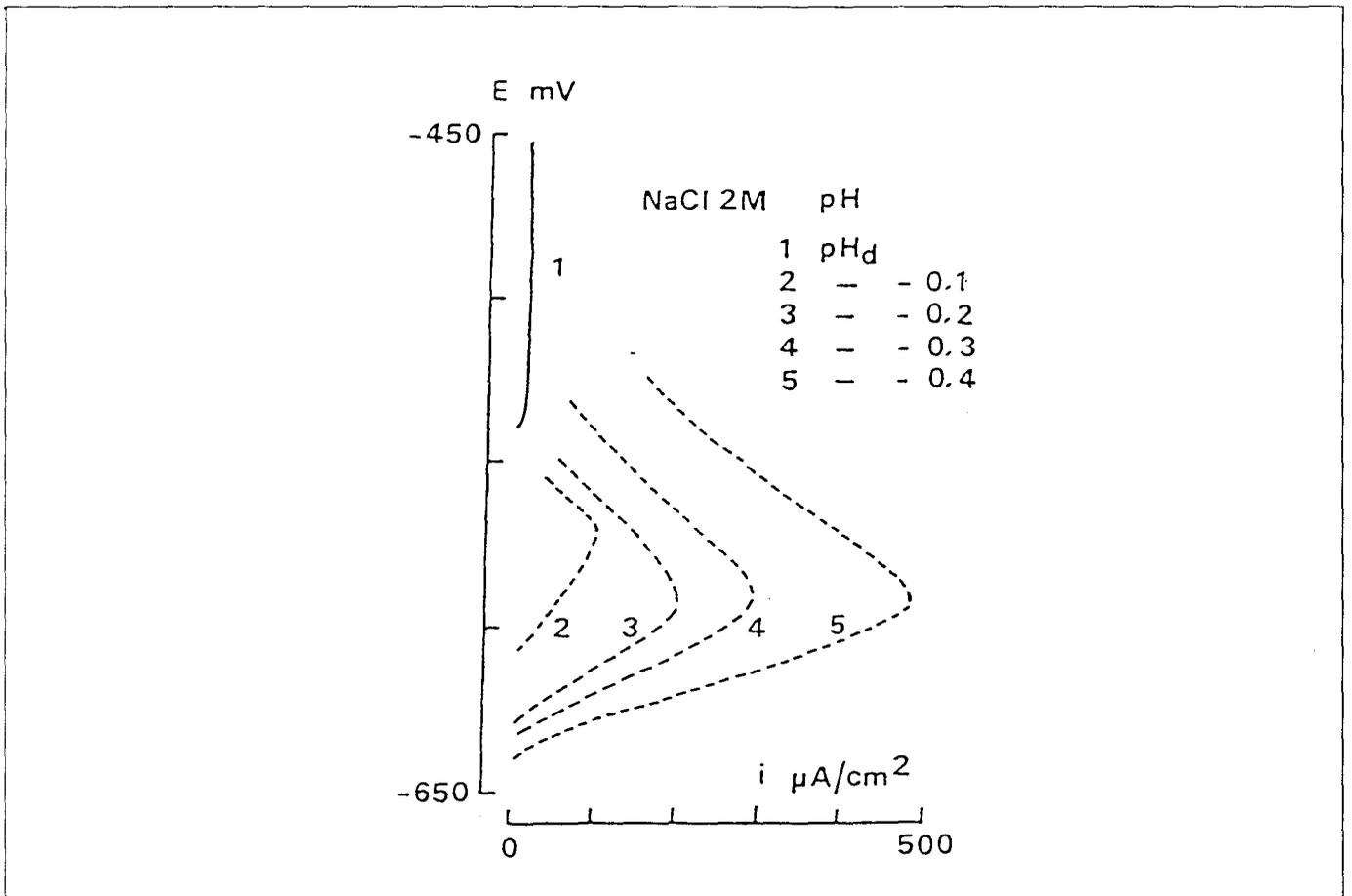


Fig. 37 : Définition du pH de dépassivation (pH_d) d'après l'évolution de la courbe de polarisation anodique d'un alliage 13Cr-Ti en fonction du pH d'une solution NaCl 2M désaérée à 30°C.

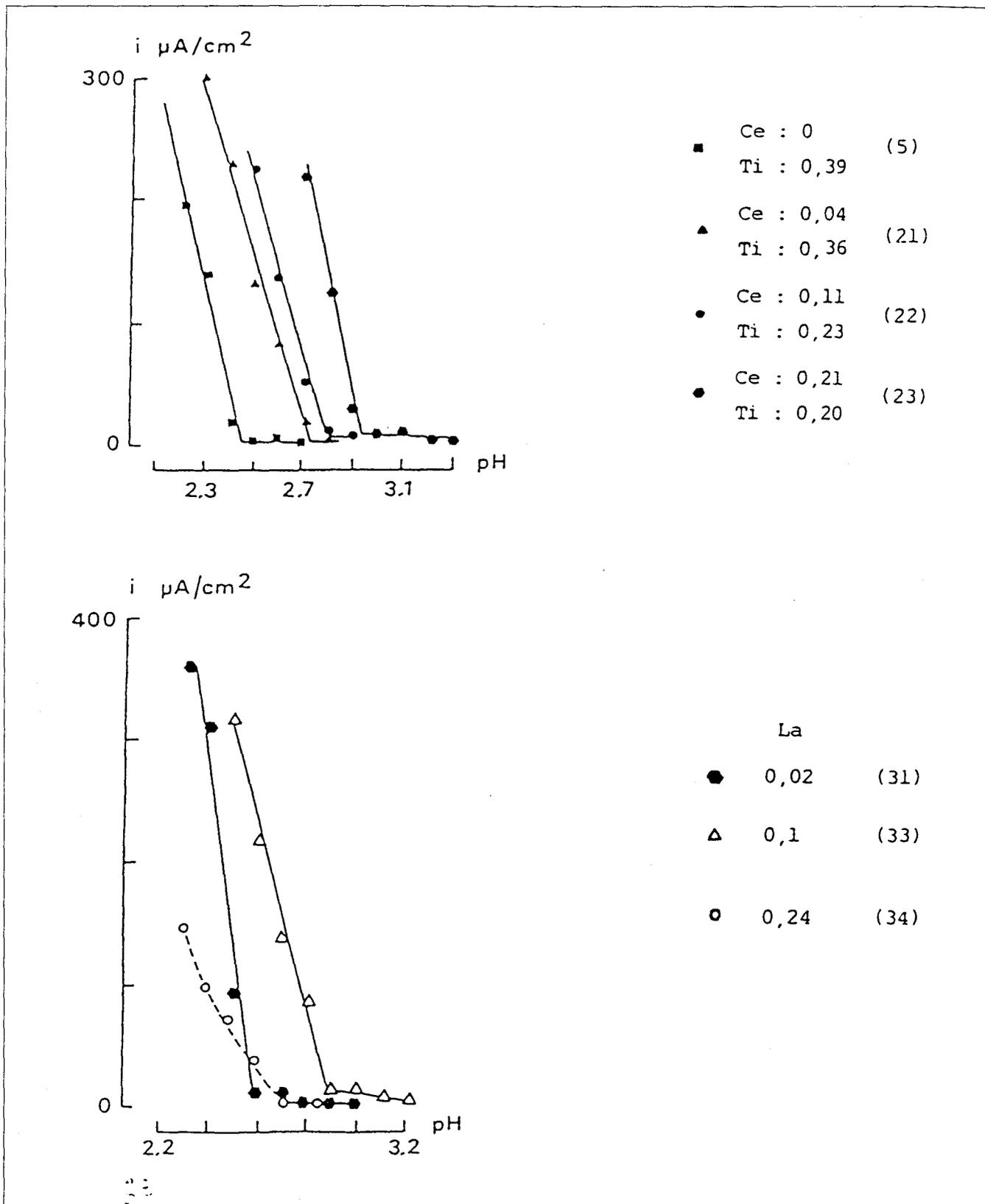


Fig. 38 : Influence de l'addition du cérium et de lanthane sur la variation, en fonction du pH, du courant critique de passivation de l'alliage 13 Cr-Ti en milieu NaCl 2M désaérée à 30°C

(passivation nitrique préalable des échantillons)

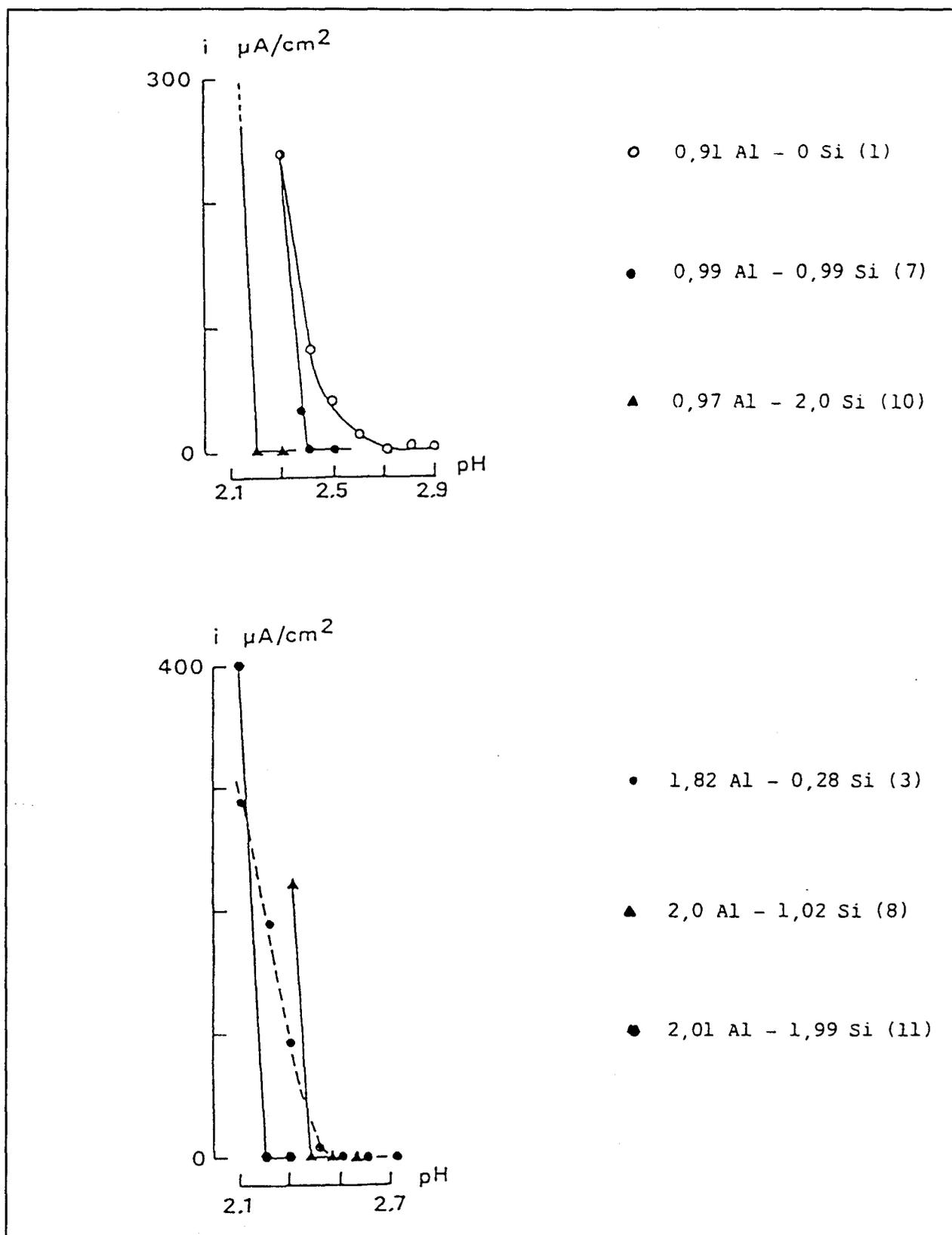


Fig. 39 : Influence de l'addition de silicium aux alliages 13 Cr-Ti contenant respectivement environ 1 et 2 % d'aluminium sur la variation du courant critique de passivation en fonction du pH en milieu NaCl 2M désaérée à 30°C (passivation nitrique préalable des échantillons)

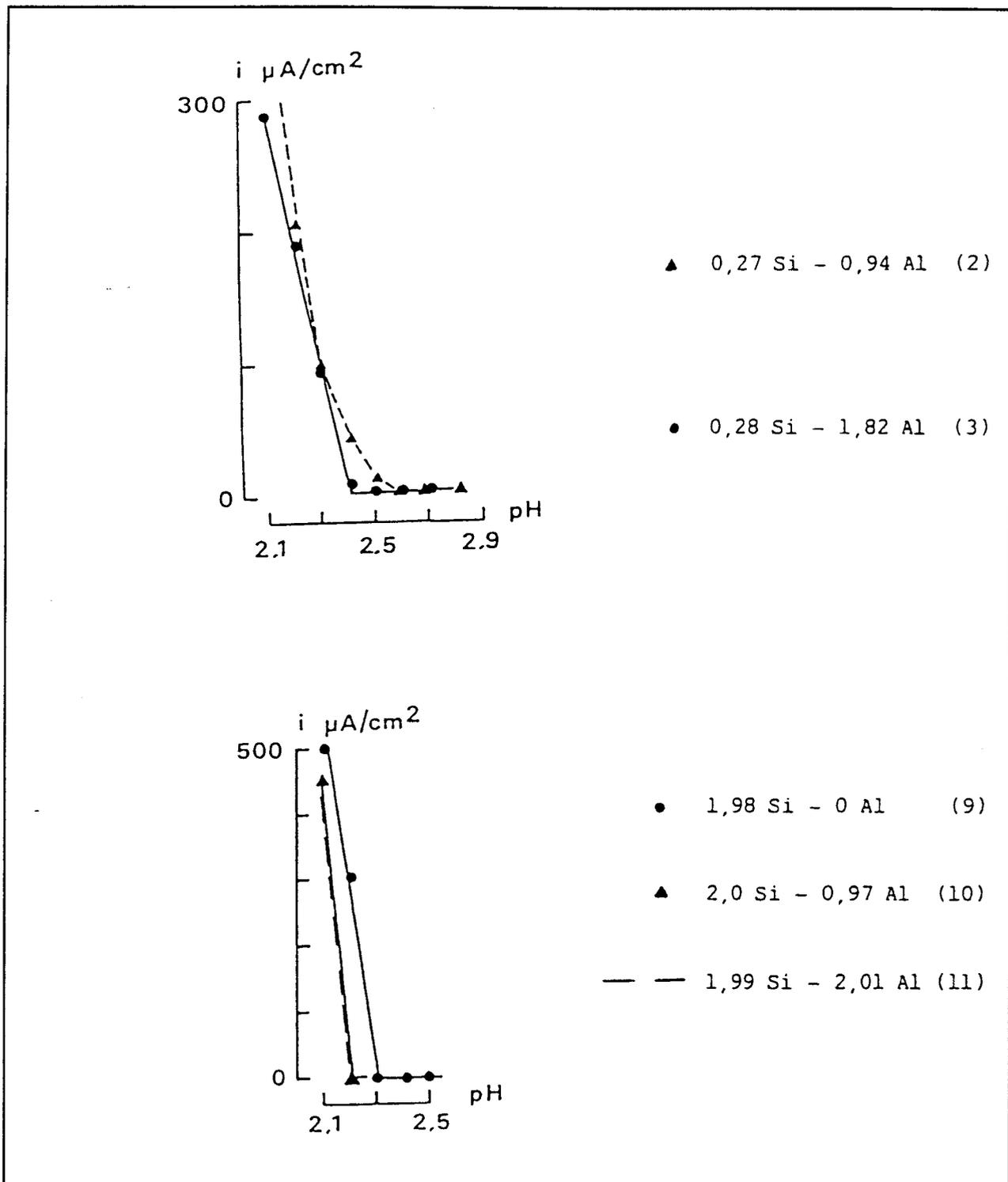


Fig. 40 : Influence de l'addition d'aluminium aux alliages 13 Cr-Ti contenant respectivement environ 0,3 et 2 % de silicium sur la variation du courant critique de passivation en fonction du pH en milieu NaCl 2M désaérée à 30°C

(passivation nitrique préalable des échantillons)

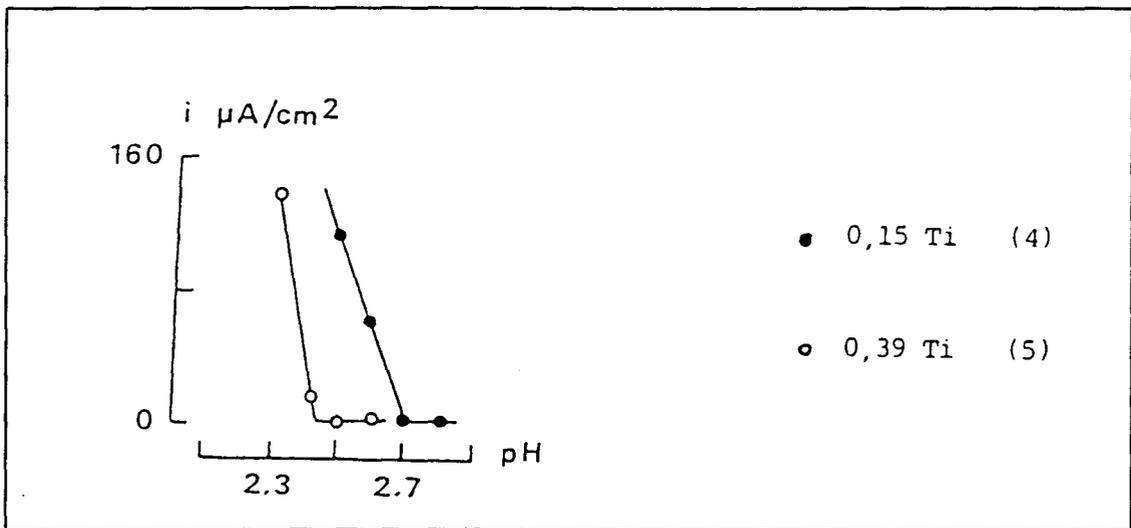


Fig. 41 : Influence de la teneur en titane de l'alliage 13 Cr-Ti sur la variation du courant critique de passivation en fonction du pH en milieu NaCl 2M désaérée à 30°C (passivation nitrique préalable des échantillons)

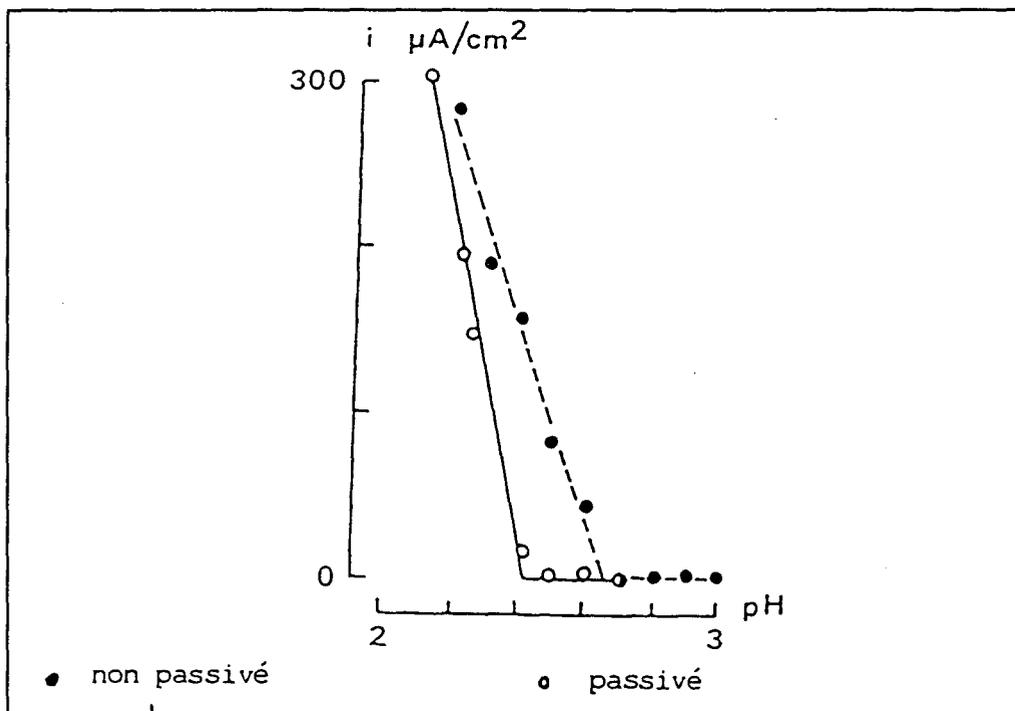
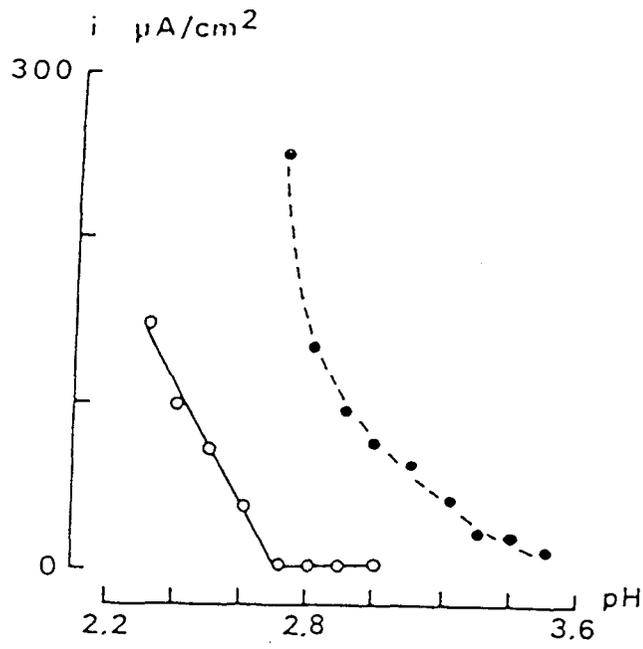
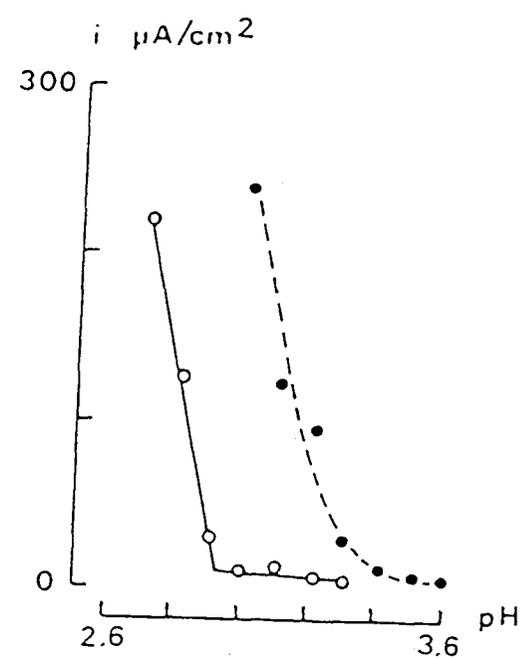


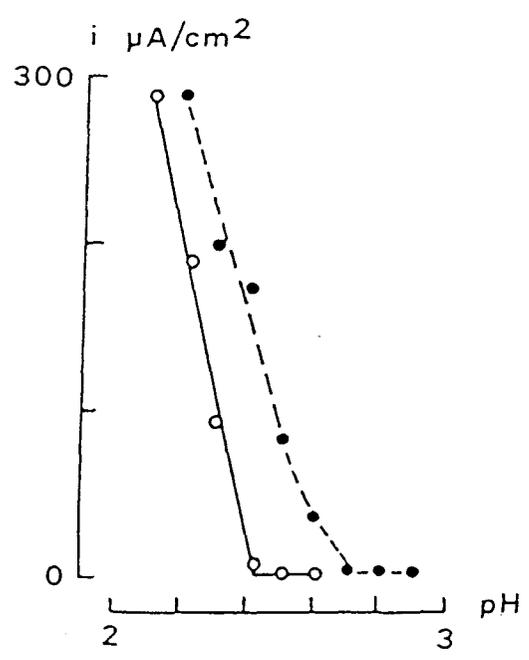
Fig. 42 : Alliage 13 Cr-0,39 Ti (5) : influence du traitement préalable de passivation nitrique sur la variation du courant critique de passivation en fonction du pH en milieu NaCl 2M désaérée à 30°C



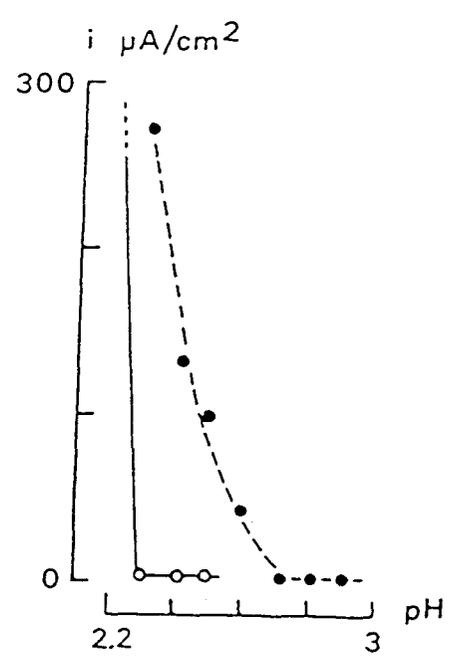
0,24 La (34)



0,21 Ce (23)



0,28 Si - 1,82 Al (3)



1,98 Si - 0 Al (9)

● non passivé ○ passivé

Fig. 43 : Influence du traitement préalable de passivation nitrique d'alliages 13 Cr- Ti, contenant respectivement du cérium, du lanthane, de l'aluminium ou du silicium, sur la variation du courant critique de passivation en fonction du pH, en milieu NaCl 2M désaérée à 30°C

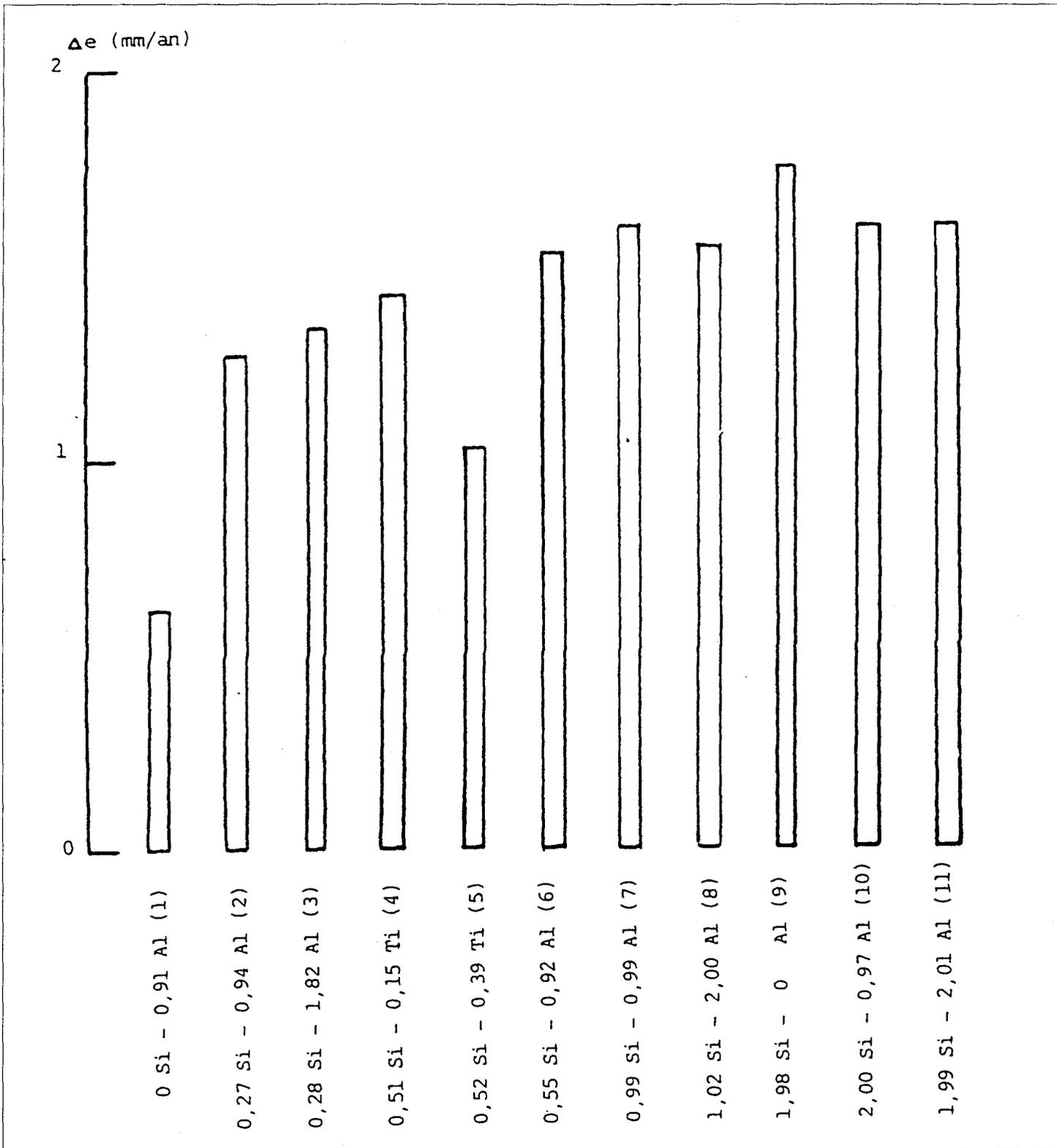


Fig. 44 : Vitesses de corrosion uniforme des alliages 13 Cr-Ti-Al-Si en milieu NaCl 2M désaéré de pH 1,9 pour une durée d'immersion de 6 heures à 30°C.

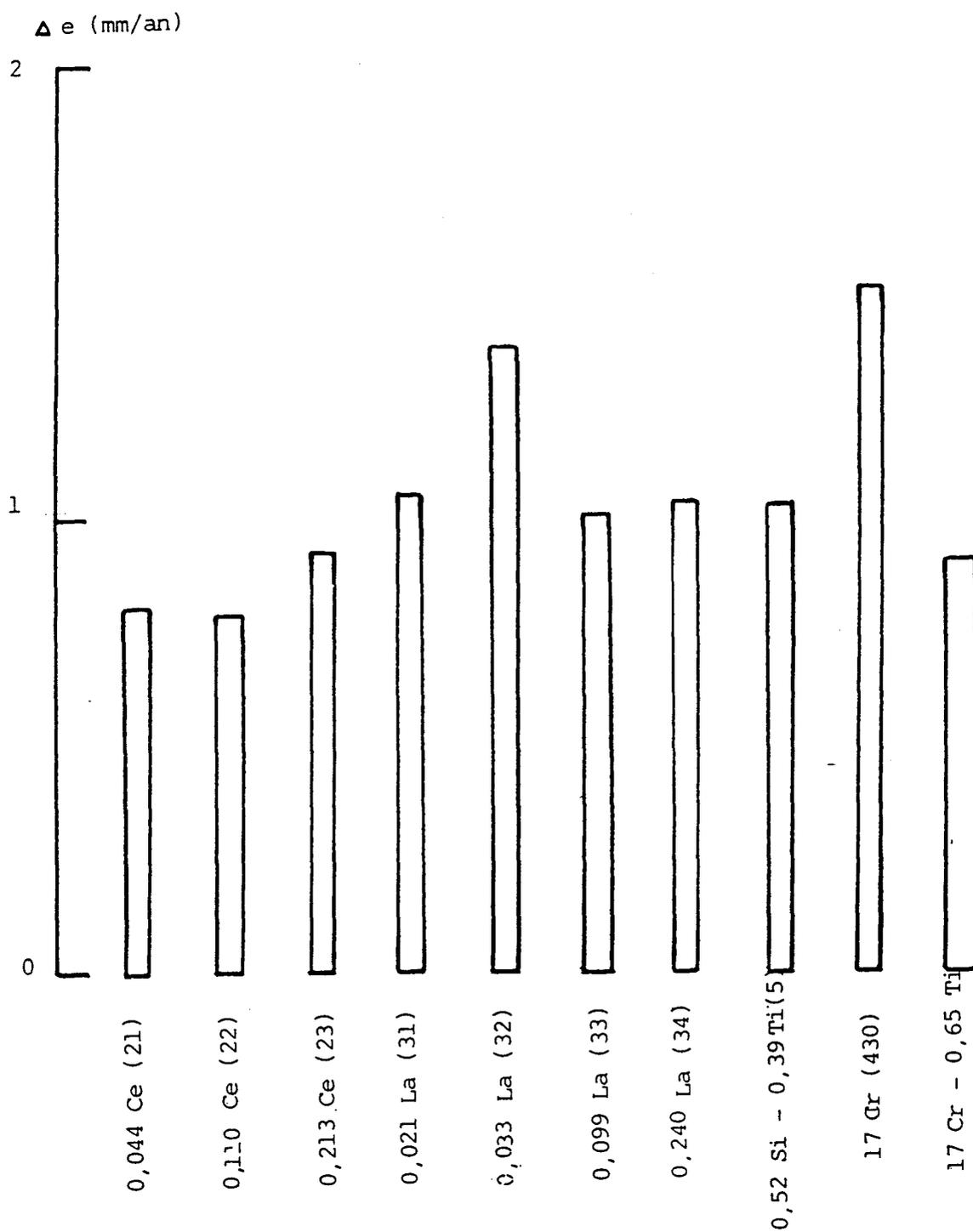


Fig. 45 : Vitesses de corrosion uniforme des alliages 13 Cr-Ti-Ce, 13 Cr-Ti-La, 17 Cr (430) et 17 Cr-Ti (430 Ti) en milieu NaCl 2M désaéré de pH 1,9 pour une durée d'immersion de 6 heures à 30°C.

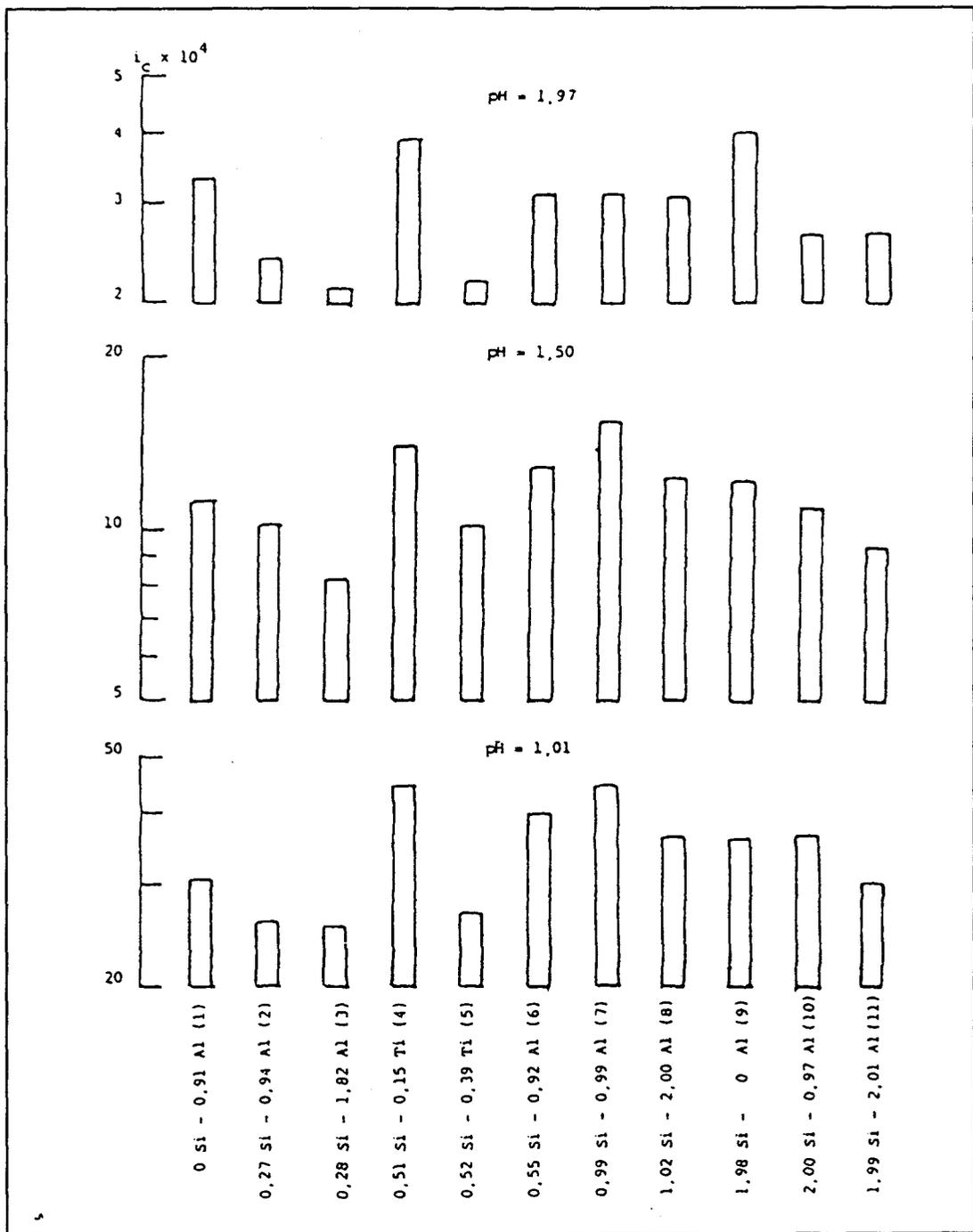


Fig. 46 : Evolution en fonction du pH des densités du courant critique de passivation i_c (A/cm^2) des alliages 13 Cr-Ti-Al-Si en milieu H_2SO_4 désaéré, à $30^\circ C$.

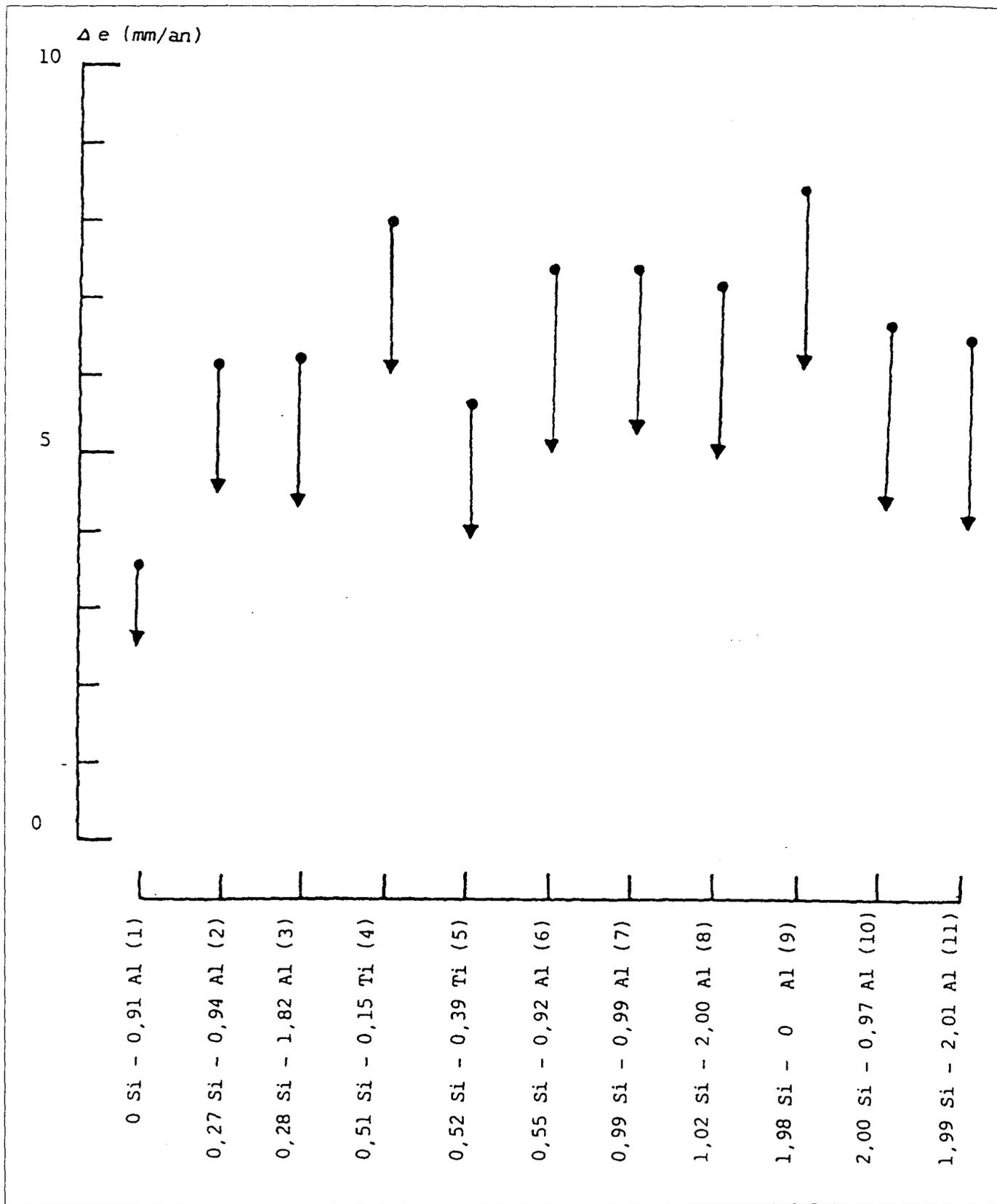


Fig. 47 : Vitesses de corrosion uniforme des alliages 13 Cr-Ti-Al-Si, en milieu H_2SO_4 désaéré de pH 1,5 à 30°C pour une durée d'immersion de :

• 5 H 30 ▼ 23 H

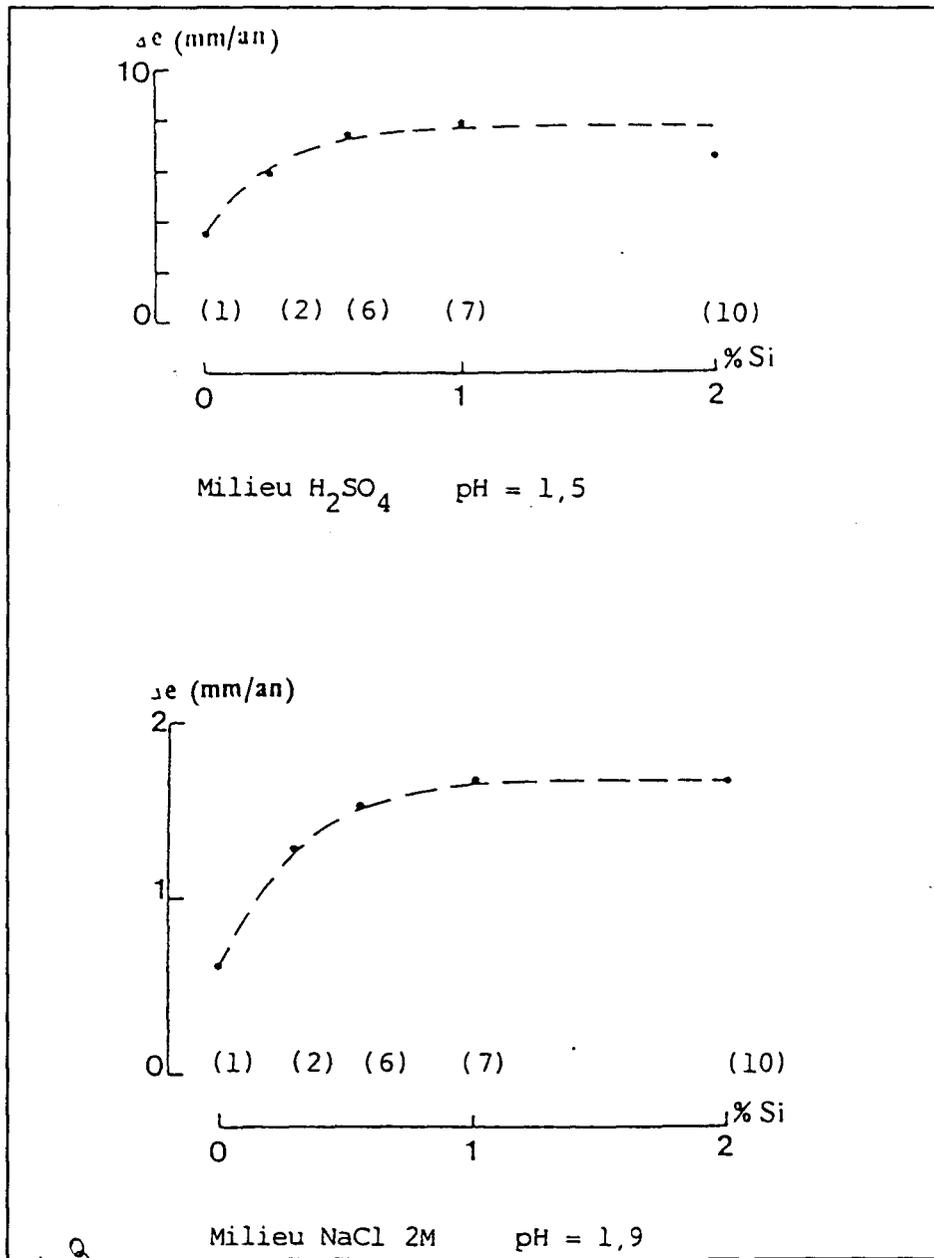


Fig. 48 : Evolution en fonction du pourcentage en silicium de la vitesse de dissolution des alliages contenant environ 1 % d'aluminium.

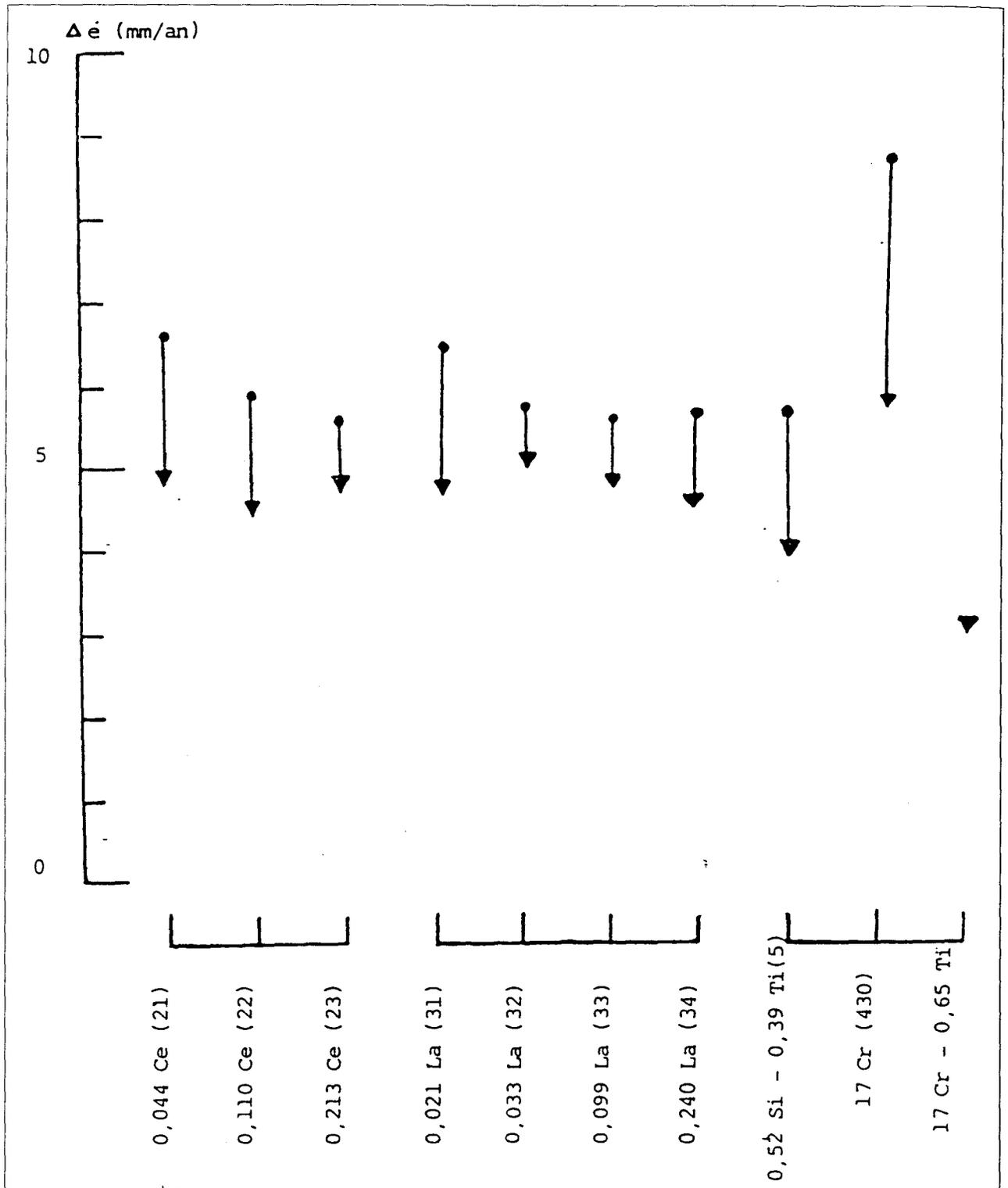


Fig. 49 : Vitesses de corrosion uniforme des alliages 13 Cr-Ti-Ce, 13 Cr-Ti-La, 17 Cr (430) et 17 Cr-Ti (430 Ti) en milieu H_2SO_4 désaéré de pH 1,5 à 30°C pour une durée d'immersion de :

• 5 H 30 ▼ 23 H

CHAPITRE II

ETUDE DE L'INFLUENCE DE L'ADDITION DU NICKEL SUR LA CORROSION ÉLECTROCHIMIQUE DES ACIERS INOXYDABLES SUPER FERRITIQUES 29 % Cr 4 % MoTi.

Introduction

Les aciers inoxydables superferritiques Fe (25 à 30 %) Cr-Mo présentent un ensemble de propriétés attractives. En effet, l'acier inoxydable à 29 % Cr – 4 % Mo – Ti (290 Mo) est un alliage qui a été spécialement développé pour l'emploi en eau saline, en particulier dans les condenseurs tubulaires de centrales électriques en bord de mer ou dans les estuaires.

Pour des raisons économiques, l'alliage 290 Mo peut être substitué au titane, dont le comportement vis-à-vis de l'eau de mer est généralement considéré comme excellent.

Pour les utilisations en eau de mer, il est admis que la somme % Cr + 3,3 (% Mo) doit être supérieure à 32 pour obtenir une résistance correcte à la corrosion par piqûre et à 36 pour que la résistance à la corrosion cavernueuse soit satisfaisante. De par sa composition chimique le 290 Mo répond largement à ces exigences.

La résistance à la corrosion générale des nouvelles nuances « superferritiques » est comparée à celle des aciers inoxydables austénitiques : type 316 Hastelloy Carpenter 20 Cb₃, Hastelloy C et du titane (*Tableau 10*) [9] dans les milieux acides à ébullition. Les additions de nickel à l'alliage 29 Cr – 4 Mo améliorent très nettement l'aptitude à la passivation dans l'acide sulfurique. Les alliages 29 Cr – 4 Mo – 2 Ni possèdent ainsi une très bonne résistance à la corrosion généralisée et pourront faire l'objet d'une utilisation industrielle avec une grande marge de sécurité.

Milieu corrosif	Vitesse de corrosion (mm/an)					
	Ty 316	Hastelloy Carpenter 20Cb ₃	Hastelloy C	Titane	29 Cr 4 Mo	29 Cr 4 Mo 2 Ni
65 % acide nitrique	0,3	0,2	11,5	0,3	0,1	0,1
50 % acide sulfurique sulfate ferrique	0,6	0,2	6	3,6	0,15	-
45 % acide formique	13	0,2	0,13	22	0,03	-
10 % acide oxalique	2,4	0,2	0,2	24	0,3	0,1
10 % acide sulfamique	1,9	0,4	0,2	7	0	0
10 % acide sulfurique	22	1	0,4	160	1300	0,2

Tableau 10 : Résistance à la corrosion généralisée des aciers inoxydables superferritiques 29 Cr – 4 Mo et 29 Cr – 4 Mo – 2 Ni dans les acides à ébullition.

Dans les milieux acides concentrés et chauds de l'industrie chimique, les limites de résistance à la corrosion uniforme sont définies par des diagrammes d'isocorrosion à deux variables, température et concentration. Ces diagrammes présentent une frontière brutale entre les domaines de non-corrosion (état passif stable) et de corrosion inacceptable en service (diminution d'épaisseur supérieure à 0,1 mm/an à l'état actif).

Ces diagrammes ne permettent pas de préjuger de l'influence néfaste ou bénéfique des impuretés oxydoréductrices du milieu environnant. La densité du courant critique de passivation, qui est le paramètre électrochimique le plus représentatif de la résistance d'un alliage à la corrosion uniforme, peut constituer la base d'une comparaison entre les différentes nuances d'alliages.

Dans ce travail, nous avons examiné la résistance à la corrosion des aciers inoxydables ferritiques dans l'acide sulfurique 20 % surtout à l'état actif, d'après la valeur du courant critique de passivation.

Les vitesses de corrosion, déduites des mesures gravimétriques seront comparées aux estimations électrochimiques. De plus, cette étude précise l'influence :

- de la composition chimique nominale des alliages sur l'aptitude de la passivation et de la vitesse de dissolution à l'état actif,
- de la température sur la passivation et la corrosion des alliages,
- des ségrégations superficielles résultant des phénomènes de dissolution sélective ou de dissolution – reprécipitation sur le comportement électrochimique.

La caractérisation des couches de passivation par les techniques spectroscopiques (XPS, Auger) ont permis de formuler des propositions sur la nature des processus contrôlant la réaction globale de dissolution et les mécanismes à l'origine de la bonne résistance à la corrosion des alliages 29 Cr – 4 Mo – 2 Ni et 29 Cr – 4 Mo – 4 Ni en milieu H₂SO₄ 20 %.

Enfin la résistance à la corrosion localisée est évaluée à partir du pH de dépassivation et des enrichissements superficiels des couches de passivation, en milieu NaCl, à température et concentration de chlorures variables.

1) Aptitude à la passivation des aciers inoxydables « superferritiques » (Fe – 29 Cr – 4 Mo – 0 à 4 Ni)

1-1) Influence des éléments d'alliages sur l'aptitude à la passivation :

Les éléments Cr, Ni, Mo, Si, V, W, Ti, Nb augmentent généralement l'aptitude à la passivation des alliages à base de fer. Les potentiels correspondant au maximum du pic d'activité et aux extrémités du palier sont les plus affectés par ces éléments. Fig. 50 [10]

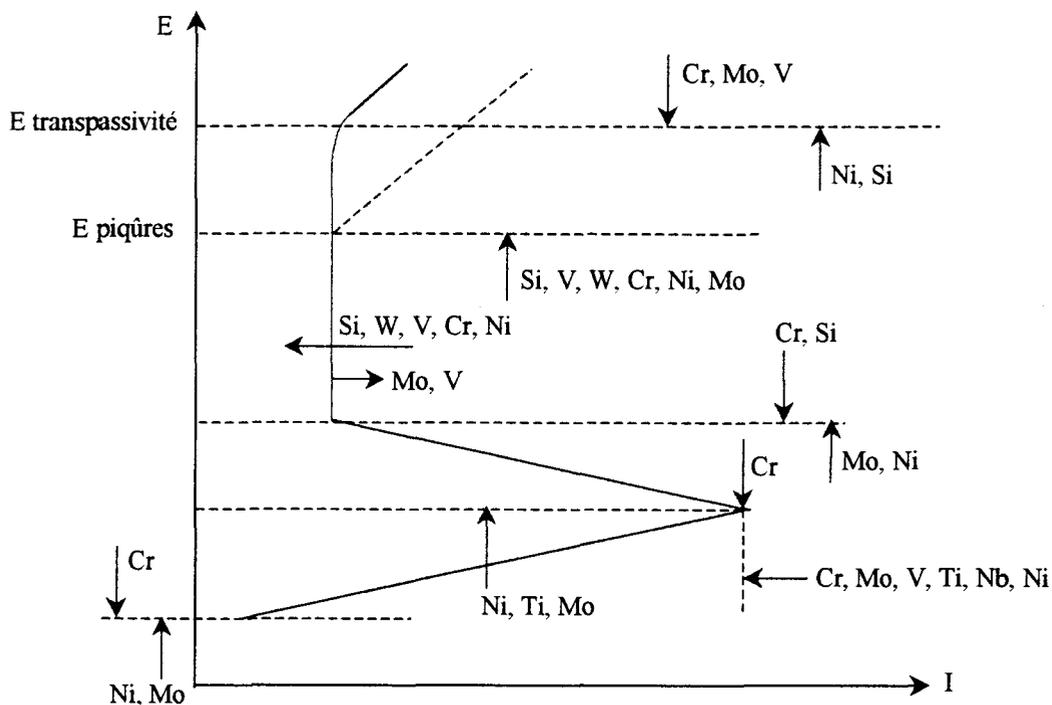


Fig. 50 : Influence des divers éléments d'addition sur les caractéristiques de la courbe de polarisation.

L'influence favorable du chrome sur la résistance à la corrosion en milieu acide est bien connue [11], mais son rôle est en réalité complexe. En milieu acide, sulfurique ou chlorhydrique, l'addition de chrome à un acier se manifeste en effet de trois façons différentes :

- léger abaissement du potentiel libre de corrosion dans le sens des potentiels cathodiques,
- augmentation du courant de corrosion à l'état actif,
- diminution du courant critique de passivation.

L'augmentation de la teneur en chrome est donc néfaste du point de vue de la vitesse de corrosion à l'état actif, mais favorable à l'établissement de la passivité lorsqu'on polarise anodiquement le métal. C'est évidemment cette dernière propriété qui est prise en référence lorsqu'on augmente la teneur en chrome d'une nuance pour la rendre « plus inoxydable ».

L'étude bibliographique de J.-C. Charbonnier, [12] récapitule les principaux effets de l'addition du molybdène sur la résistance des aciers inoxydables ferritiques et austénitiques à divers types de corrosion, dont la corrosion généralisée dans les acides minéraux et en particulier dans l'acide sulfurique.

Le rôle bénéfique du molybdène est confirmé par les travaux de M. B. Rockel, [13] relatifs aux aciers ferritiques à 18 % de Cr contenant jusqu'à 8 % de Mo et par ceux de Lizlovs. [14]

En effet, l'addition de 3 % de Mo divise par 10 l'intensité du courant critique de passivation et l'addition de 8 % Mo entraîne le passage direct du domaine actif au domaine passif dans l'acide H_2SO_4 à la concentration de 1N.

L'élévation de la teneur en chrome renforce l'action passivante du molybdène : la densité du courant critique de passivation des alliages ferritiques

à 25 % de chrome et contenant plus de 3,5 % de Mo, est si faible que la densité de courant de réduction de l'oxygène suffit à déplacer leur potentiel au-delà du pic de passivation. [15]

Le molybdène améliore la résistance à la corrosion générale en milieu acide, sauf dans certains milieux très oxydants (acide nitrique bouillant par exemple), correspondant à un fonctionnement « transpassif ».

L'effet du molybdène se manifeste par :

- une élévation du potentiel libre de corrosion,
- une diminution du courant de corrosion à l'état actif par le biais d'une diminution de la cinétique de la réaction inverse d'autopassivation, [16]
- une diminution du courant critique de passivation.

L'augmentation de la teneur en molybdène améliore donc la résistance à la corrosion acide, mais par des mécanismes de nature probablement très différente de ceux qui régissent l'action du chrome.

Le rôle de l'ajout de nickel 0 à 5 % sur le comportement des aciers ferritiques 25 % Cr – 0 à 3 % de Mo est mis en évidence par Haada, Suguimoto et Kamada. [17]

Ces auteurs conduisent les études de polarisation dans H_2SO_4 à 5 % (1 N) à 70 % et au point d'ébullition, sur une série extensive d'aciers inoxydables à 25 % Cr alliés au molybdène et nickel. Leurs expériences suggèrent que ces alliages possèdent une bonne résistance à la corrosion générale.

Les courbes de polarisation de la *Figure 51* montrent que les additions de molybdène (0 à 3 %) diminuent la densité de courant critique de passivation en entraînant un rétrécissement du pic d'activité anodique, mais, la passivité devient instable et ce phénomène s'accroît avec l'augmentation de la teneur en molybdène (1 à 3 %). En effet, la diminution de la densité de courant critique de passivité s'accompagne de l'augmentation du pic cathodique. Cette métastabilité s'explique par le fait que le molybdène augmente insuffisamment le potentiel libre de corrosion. Par conséquent, la densité de courant cathodique est faible et la symétrie de la courbe cathodique élémentaire coupe la courbe anodique élémentaire en trois points.

Les additions de nickel (0 à 5 %) à l'alliage 25 % Cr augmentent le potentiel libre de corrosion et diminuent le domaine d'existence du pic d'activité, ainsi que sa densité de courant critique. Contrairement à la situation précédente (ajout de Mo), les alliages 25 % Cr – 2 % Ni et 25 % Cr – 5 % Ni présentent une passivité stable et une transition active passive directe.

La *Figure 51* montre que les additions simultanées de molybdène et de nickel améliorent très nettement l'aptitude à la passivation des aciers inoxydables 25 % Cr – (0 à 3 %) Mo – (0 à 5 %) Ni dans H_2SO_4 1 N à 70°C et à l'ébullition. Il est à noter que les ajouts de nickel aux alliages 25 % Cr (0 à 3 %) Mo font disparaître la métastabilité, donc il s'agit d'un effet de synergie du nickel-molybdène.

D'après les travaux de Lizlows [15] consacrés aux mêmes nuances 25 % de Cr - (0 à 3,5 %) Mo - (0 à 2,5 %) Ni, commerciales et de haute pureté, il s'avère que les additions de molybdène ont un effet bénéfique sur la densité de courant critique de passivation de l'alliage 25 % de Cr en milieu H_2SO_4 1 N à 30°C. L'étude montre que les ajouts de molybdène augmentent la métastabilité de l'alliage 25 % de Cr et les additions de nickel aux alliages 25 % - (0 à 3,5 %) Mo suppriment cette dernière pour une teneur en nickel de l'ordre de 2,5 %.

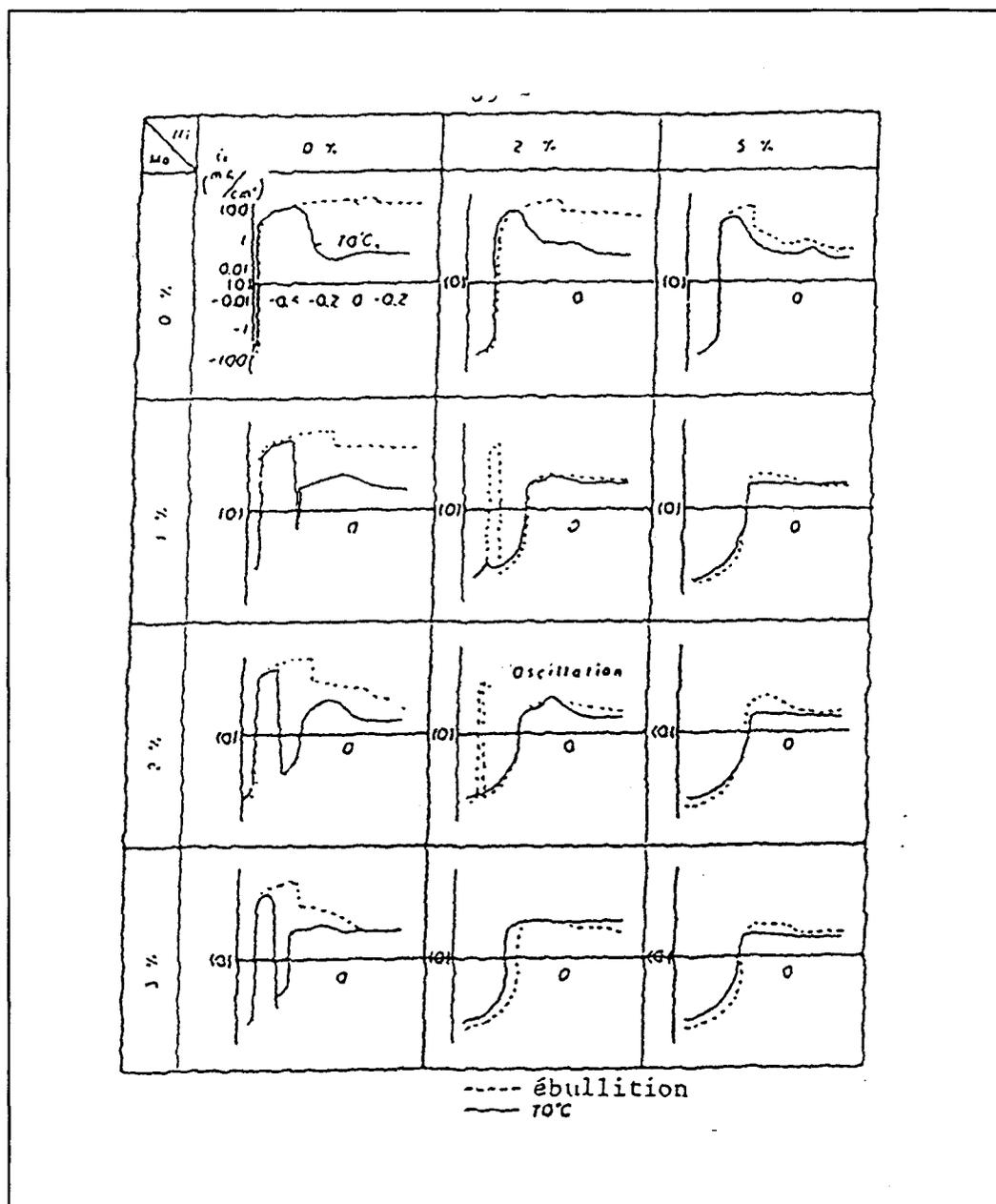


Fig. 51 : Effet de Ni et Mo sur les courbes de polarisation anodique de l'acier à 25 % Cr

1-1-1) En milieu sulfurique :

L'alliage 29 % de Cr – 4 % Mo sans ajout de nickel présente une passivité métastable en milieu sulfurique 1 N et 4,5 N. (fig. 52 et 53).

Cette métastabilité diminue avec l'augmentation de la concentration d'acide, en effet en milieu N, la densité de courant critique est deux fois plus élevée qu'en milieu 4,5 N. (fig. 53). Par contre l'ajout de nickel (2 et 4 %) aux alliages 29 % Cr- 4 % Mo est très bénéfique, en effet ils deviennent passifs et leur densité de courant critique diminue d'un facteur 100.

Cette passivation s'accompagne d'un ennoblissement du potentiel de corrosion : en milieu sulfurique N à 30° C, l'alliage sans nickel a un potentiel de corrosion de $-0,310$ V/ENH. Par contre les additions en nickel ne modifient pas le courant passif qui reste très faible de l'ordre de 10^{-6} A/cm².

Influence de la température en milieu H₂SO₄.

La majorité des auteurs se borne à commenter l'effet de la température sur la forme du pic d'activité. cependant, d'après Turner [18] les faibles valeurs de l'énergie d'activation Q, nettement inférieures à 58.5kJ/mole, caractérisent un processus de dissolution contrôlée par la diffusion plutôt que par transfert de charges

La température affecte considérablement les paramètres régissant le pic d'activité : potentiel de corrosion, potentiel de Flade, courant critique de passivation.

En milieu sulfurique, l'alliage 29 Cr 4 Mo est métastable à 30°C. L'augmentation de la température anoblit légèrement le potentiel de corrosion, mais accentue la métastabilité et élargit le pic d'activité. (fig. 54)

Les alliages 29 Cr – 4 Mo – 2Ni ou 4 Ni sont toujours stables dans l'intervalle de température 30 – 100°C. En fonction de la température, l'ennoblissement des potentiels de corrosion est plus prononcé pour les alliages contenant du nickel. Leur densité de courant critique de passivation augmente avec la température puis se stabilise vers 90°C, ainsi que leur densité de courant passif.

Il en résulte que les alliages avec nickel continuent d'être autopassivables au-dessus de 30°C, la valeur de i_p (densité de courant passif) est de l'ordre de 10^{-6} à 10^{-5} A/cm².

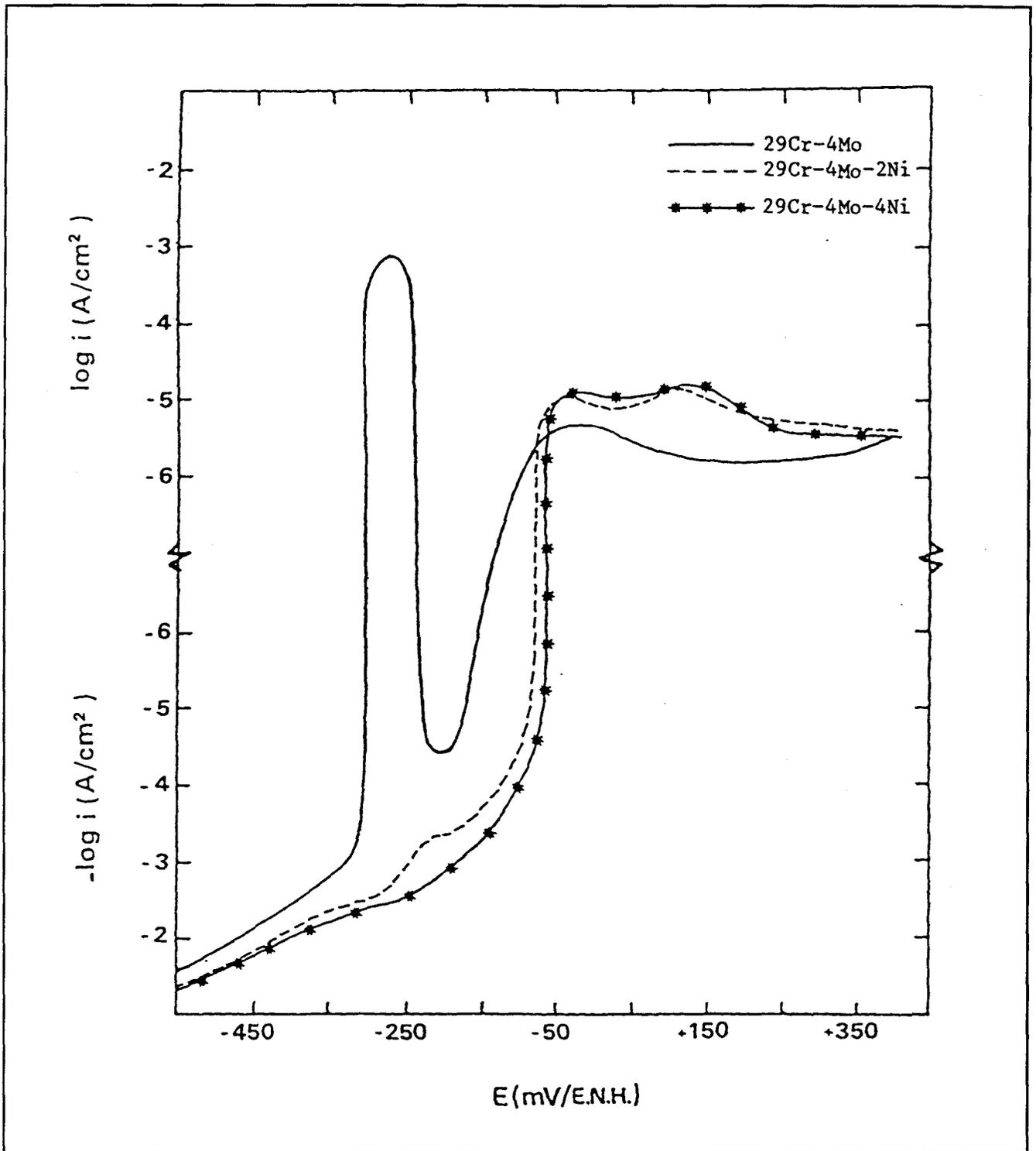


Fig. 52 : Courbes globales de polarisation potentiodynamique des alliages 29 % Cr - 4% Mo - (0 à 4 %Ni, dans H_2SO_4 1N à 30° C désaéré.

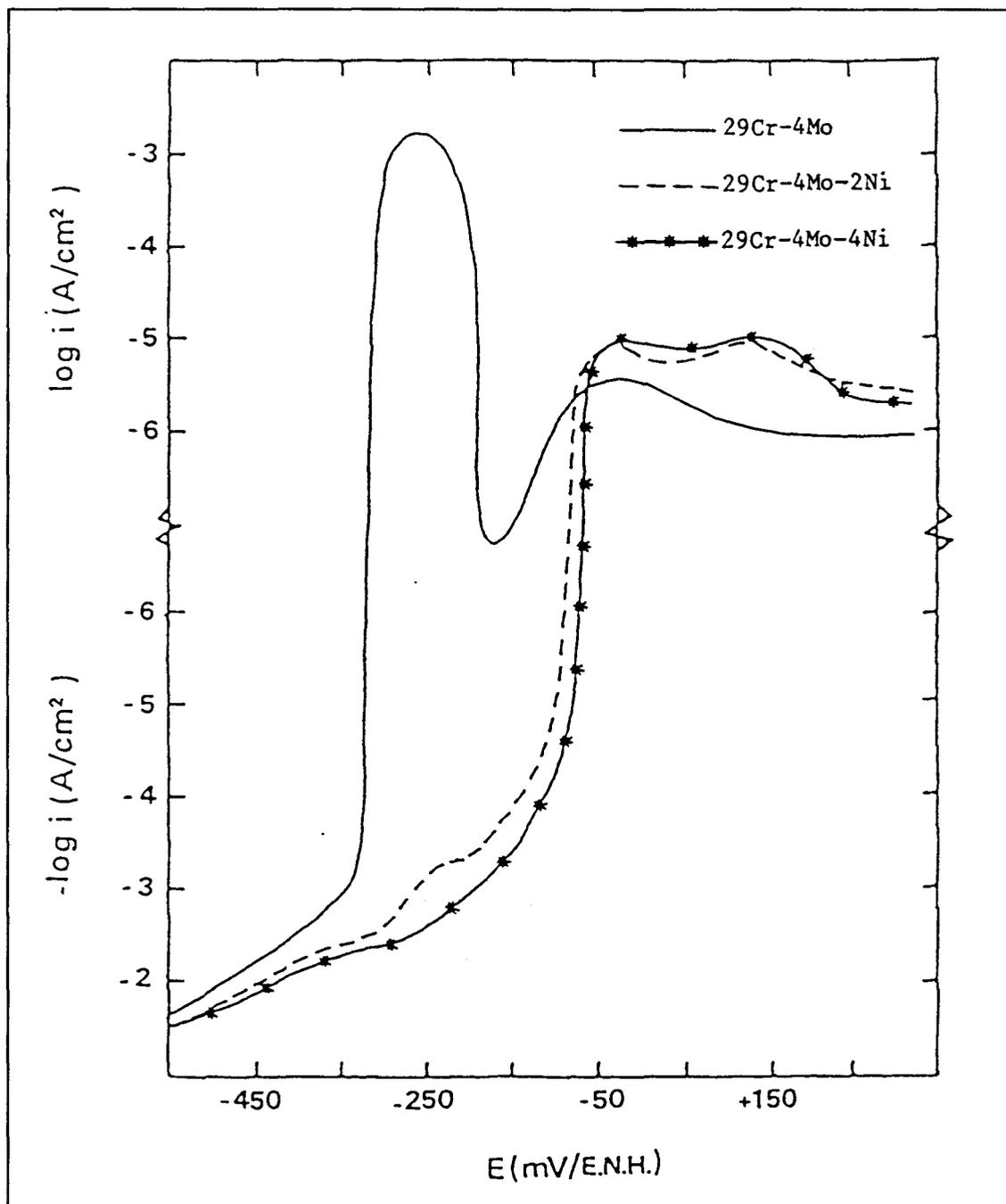


Fig. 53 : Courbes globales de polarisation potentiodynamique des alliages 29 % Cr - 4 % Mo - (0 à 4 %)Ni, dans H₂SO₄ 4,5 N à 30°C désaéré.

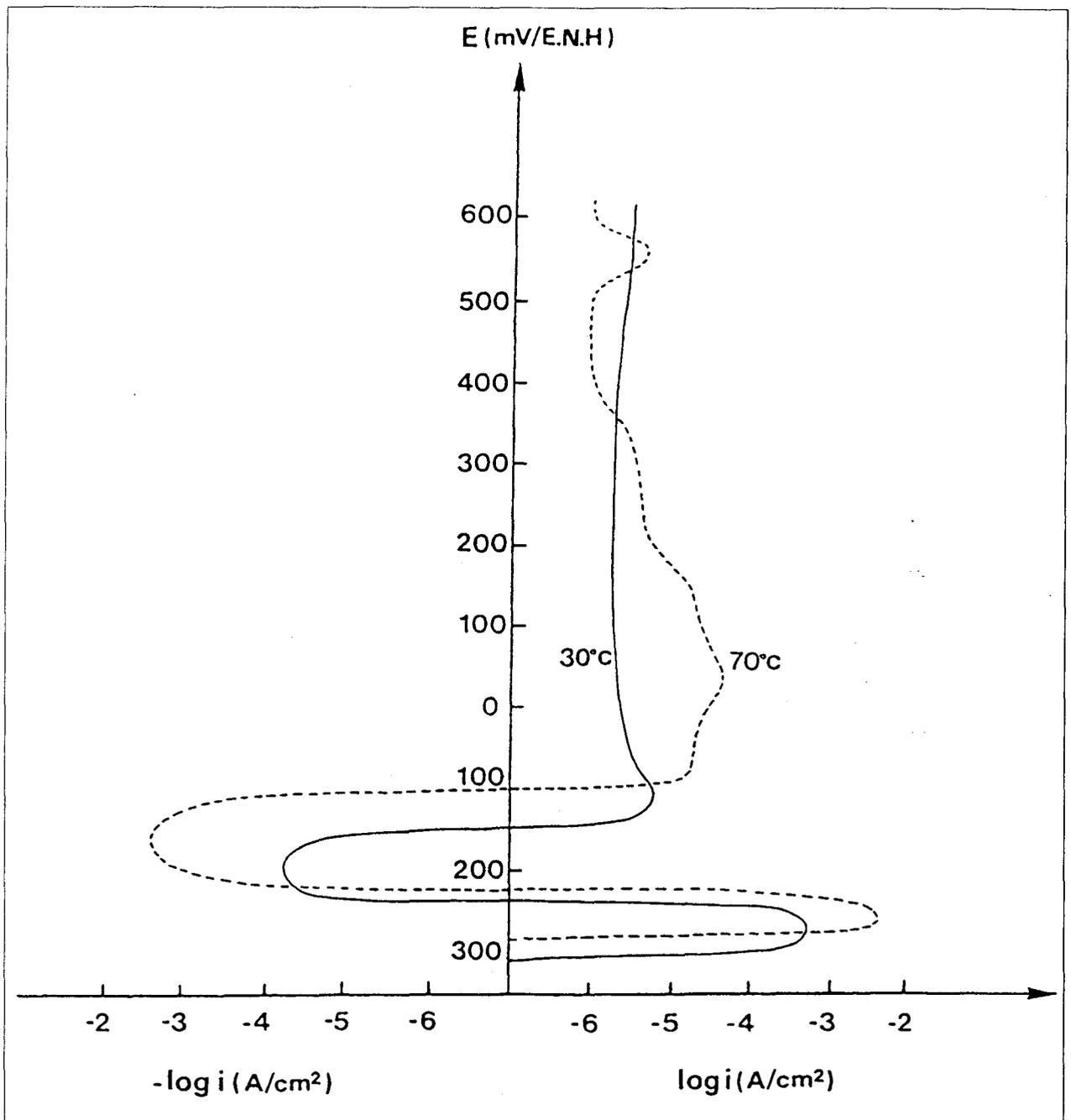


Fig. 54 : Courbes globales de polarisation anodique de l'alliages 29 %Cr – 4 % Mo dans H_2SO_4 1N à 30°C et 70°C désaéré.

1-1-2) En milieu chlorhydrique

Les aciers inoxydables ferritiques au chrome sont passivables dans l'acide chlorhydrique HCl 1N à partir de 28 % de chrome.

Les courbes globales de polarisation des alliages 29 Cr – 4 Mo (0 à 4 % Ni) sont tracées dans les mêmes conditions opératoires qu'en milieu sulfurique. Les densités de courant critique observées sont plus importantes qu'en milieu sulfurique (de l'ordre de 10^{-3} A/cm²), mais diminuent légèrement avec les additions de nickel (fig. 55). Contrairement aux résultats obtenus en milieu sulfurique, la nuance sans nickel présente une passivité stable, due au caractère légèrement plus oxydant de l'électrolyte HCl 1 N. Par ailleurs, les

ajouts de nickel augmentent légèrement les potentiels de corrosion ce qui entraînent une métastabilité de ces alliages (fig. 55 et 56).

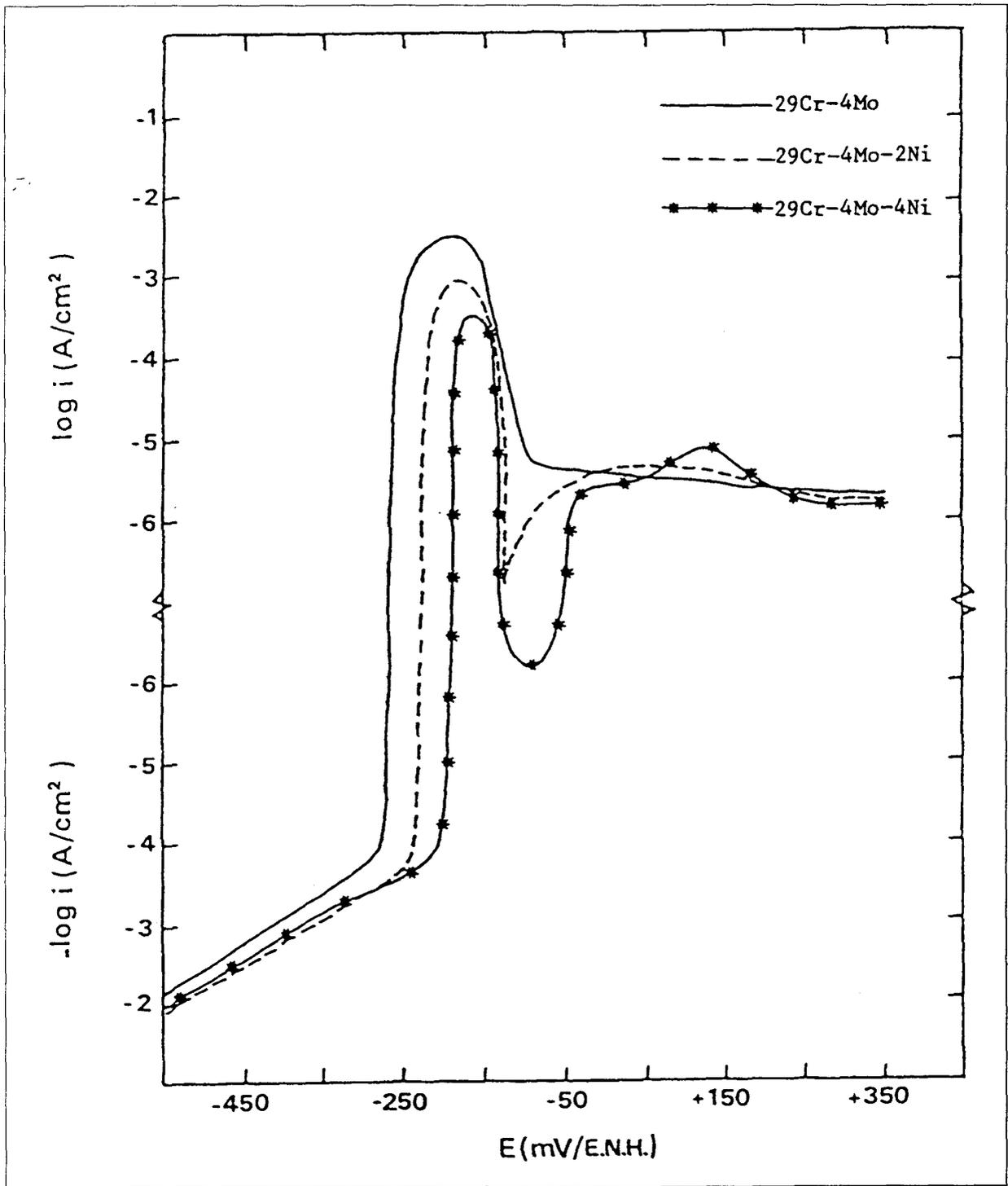


Fig. 55 : Courbes globales de polarisation potentiodynamique des alliages 29 % Cr - 4 % Mo - (0 à 4 %) Ni, dans HCl 1N à 30°C désaéré.

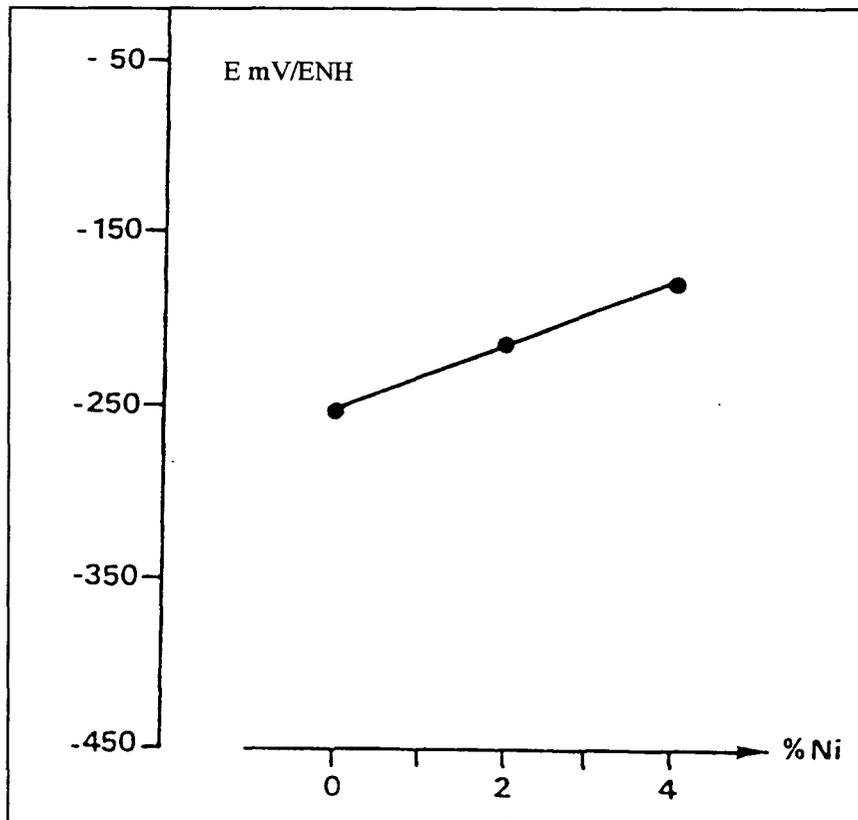


Fig. 56 : Courbe $E_{corr.} = f(\% Ni)$ des alliages 29 % Cr – 4 % Mo (0 à 4 % Ni) dans une solution HCl 1N à 30°C, polarisation potentiodynamique ($K \Rightarrow A$)

Effet de la température en milieu HCl

L'augmentation de la température en milieu HCl conduit à un élargissement du pic d'activité de l'alliage 29 Cr 4 Mo sans entraîner d'anoblissement appréciable du potentiel de corrosion (fig. 57). Par ailleurs, les alliages 29 Cr 4 Mo 2 ou 4 Ni voient leur métastabilité diminuer avec l'augmentation concomitante de la température et de la concentration en nickel. En effet, l'alliage 29 Cr – 4 Mo – 4 Ni devient stable à 50°C (fig. 58).

En conclusion, dans l'acide sulfurique (1 N) les additions de nickel améliorent très nettement l'aptitude à la passivation et anoblissent le potentiel de corrosion de l'alliage 29 Cr – 4 Mo – Ti. La passivité des deux alliages 2 et 4 % de Ni reste stable jusqu'à la température d'ébullition (103°C). Par contre, dans l'acide chlorhydrique (1 N) les additions de nickel sont néfastes et bien que la densité de courant critique diminue légèrement par rapport à l'alliage 29 Cr – 4 Mo, les alliages avec nickel deviennent métastables, ce qui semble en accord avec le caractère plus oxydant de HCl par rapport à H₂SO₄. En effet, le potentiel de corrosion déterminé à partir de la courbe globale pour l'alliage 29 Cr 4 Mo est de – 320 mV/ENH en milieu sulfurique et de – 250 mV/ENH en milieu chlorhydrique.

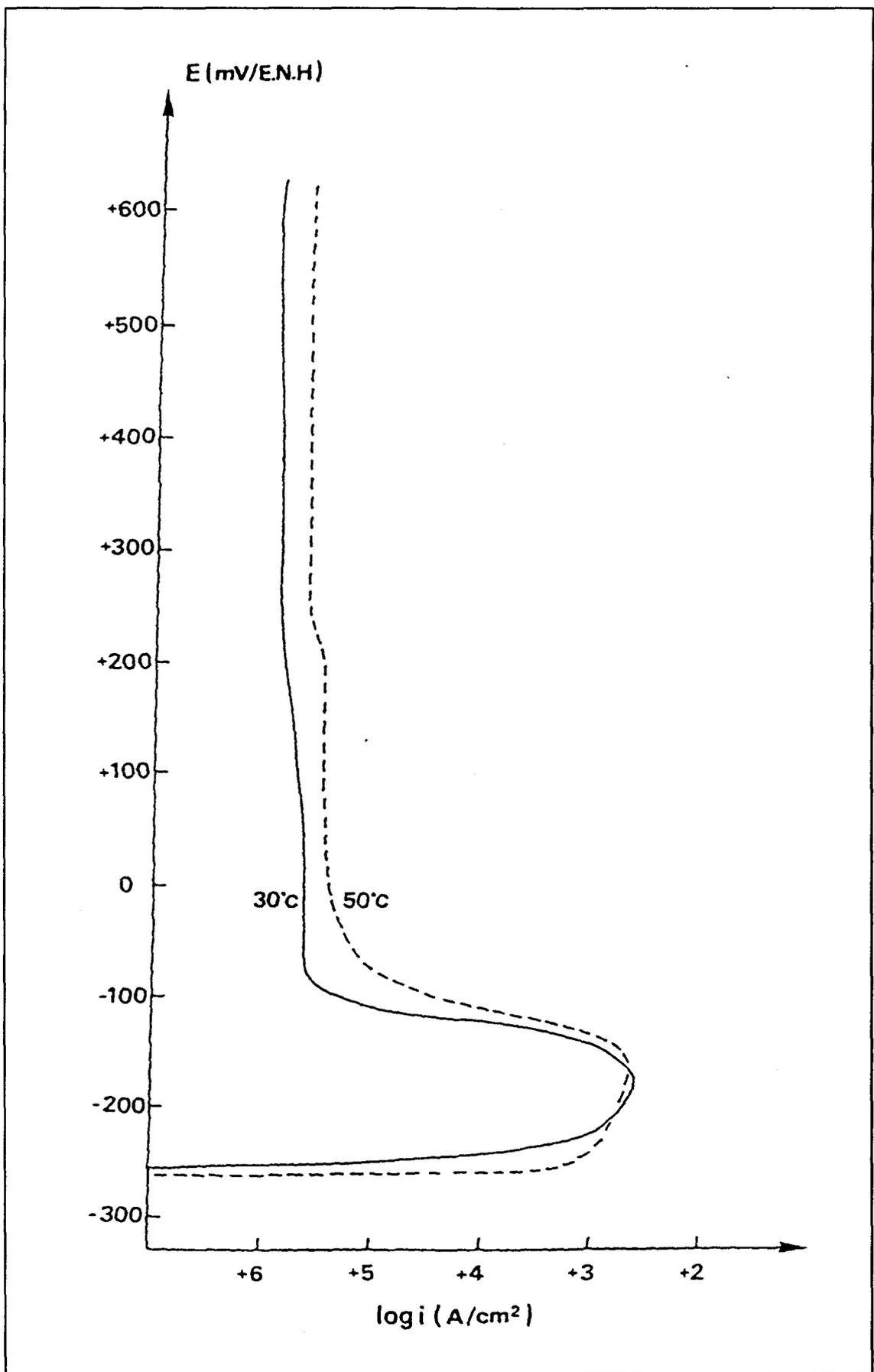


Fig. 57 : Courbes de polarisation anodique de l'alliage 29 % Cr - 4 % Mo, dans HCl 1N à 30 et 50°C désaéré.

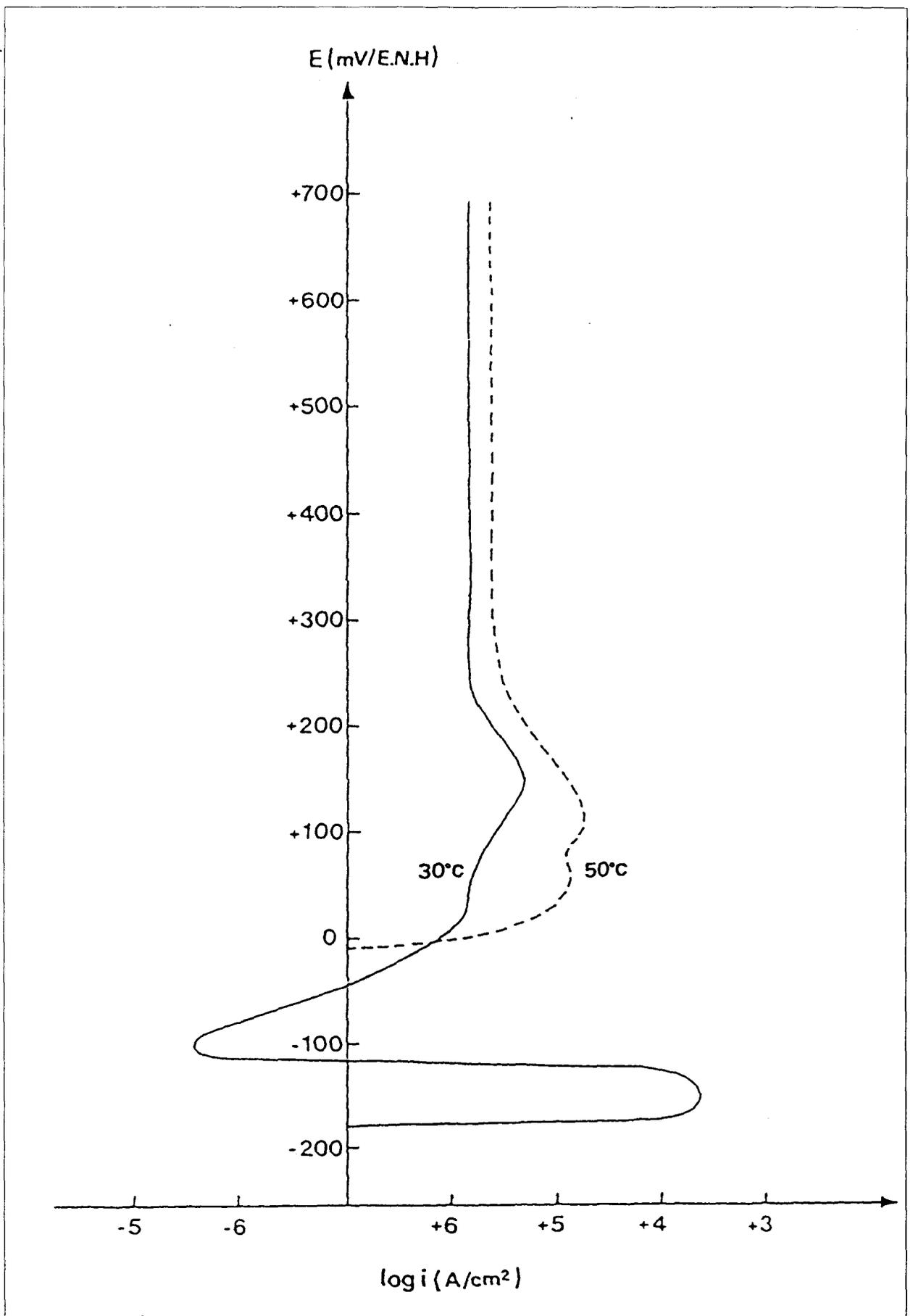


Fig. 58 : Courbes de polarisation anodique de l'alliage 29 % Cr - 4 % Cr - 4 % Mo - 4 % Ni, dans HCl 1N à 30 et 50°C désaéré.

2) Cinétique de réduction des protons

A partir des courbes de polarisation cathodique, la cinétique de la Réaction de Dégagement de l'Hydrogène (R.D.H.) sur les alliages 29Cr-4Mo, 29Cr-4Mo-2Ni et 29Cr-4Mo-4Ni est comparée à celle des métaux purs, molybdène, nickel, fer et chrome.

Des solutions, de pH compris entre 1 et 2,5 sont préparées en ajoutant aux solutions normales d'acide (H_2SO_4 ou HCl) les quantités adéquates de soude, de manière à maintenir constante la force ionique quel que soit le pH. Les courbes de polarisation cathodique sont tracées à 30°C, en milieu désaéré par barbotage d'azote de haute pureté, avec une faible vitesse de balayage (450 mV/h).

Après une heure de maintien de l'alliage 29Cr-4Mo-4Ni dans la solution (temps nécessaire à la stabilisation du courant) à un potentiel de protection cathodique complète de -450 mV/E.N.H., la courbe de polarisation cathodique de l'alliage est tracée dans le sens des potentiels croissants jusqu'au potentiel de corrosion. Dans ces conditions, le dégagement de l'hydrogène sur les alliages 29Cr-4Mo-2 et 4Ni est caractérisé par une droite de Tafel dont la pente est de 140 mV/décade (fig. 59).

Après 24 h de corrosion libre, les courbes de polarisation cathodique des mêmes échantillons, tracées vers les potentiels décroissants à partir du potentiel de corrosion, présentent une pente Tafel dont la valeur est de 70 mV/décade et un ordre de réaction égal à 1. Alors que l'alliage 29Cr-4Mo a une pente de Tafel et un ordre de réaction respectivement égal à 85 mV/décade et 0,8 (fig. 60 – 61).

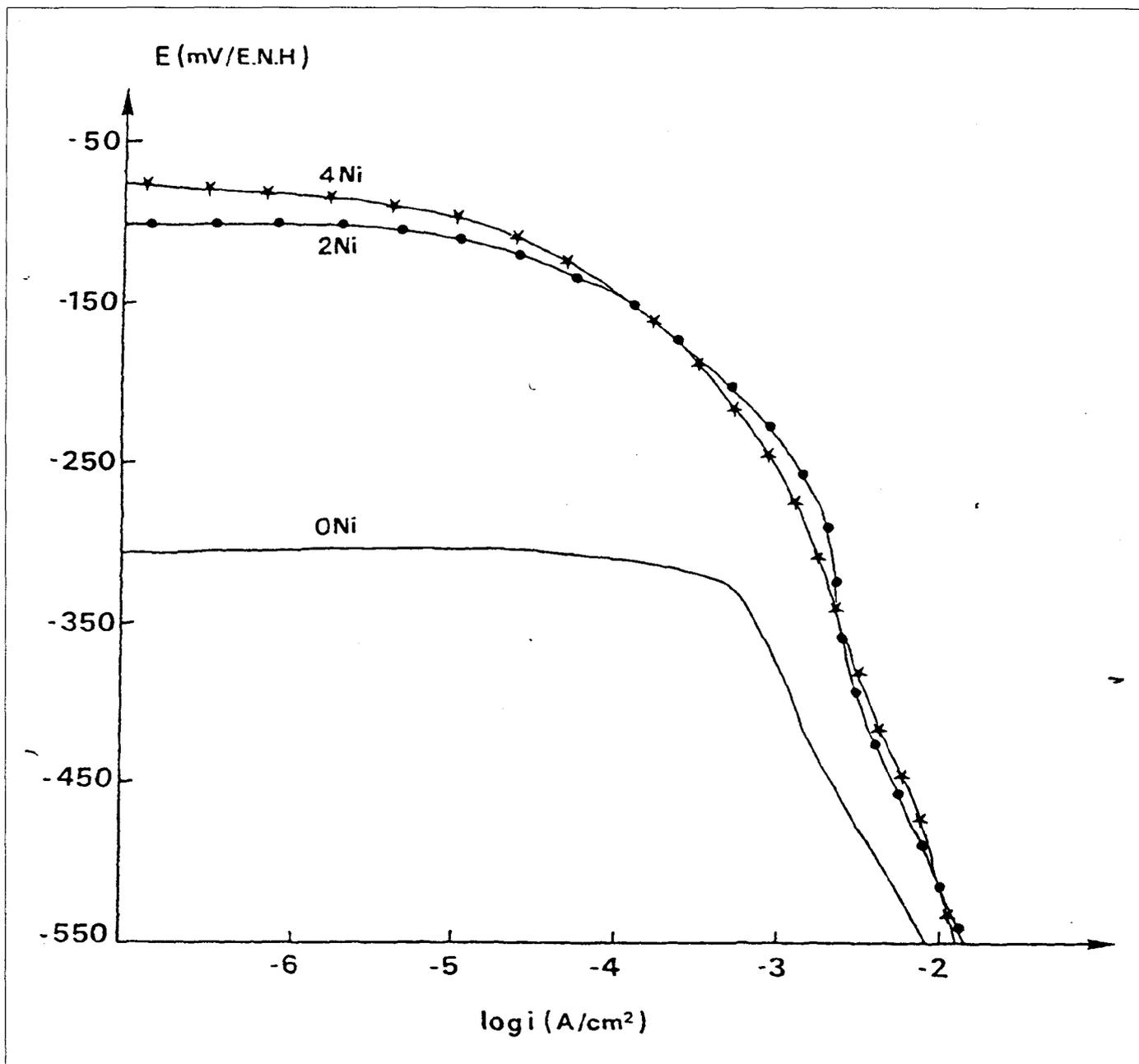


Fig. 59 : Effet du nickel sur les courbes de polarisation cathodique de réduction des oxydants, des alliages 29 % Cr - 4 % Mo dans H_2SO_4 1N à 30°C (balayage en potentiels croissants).

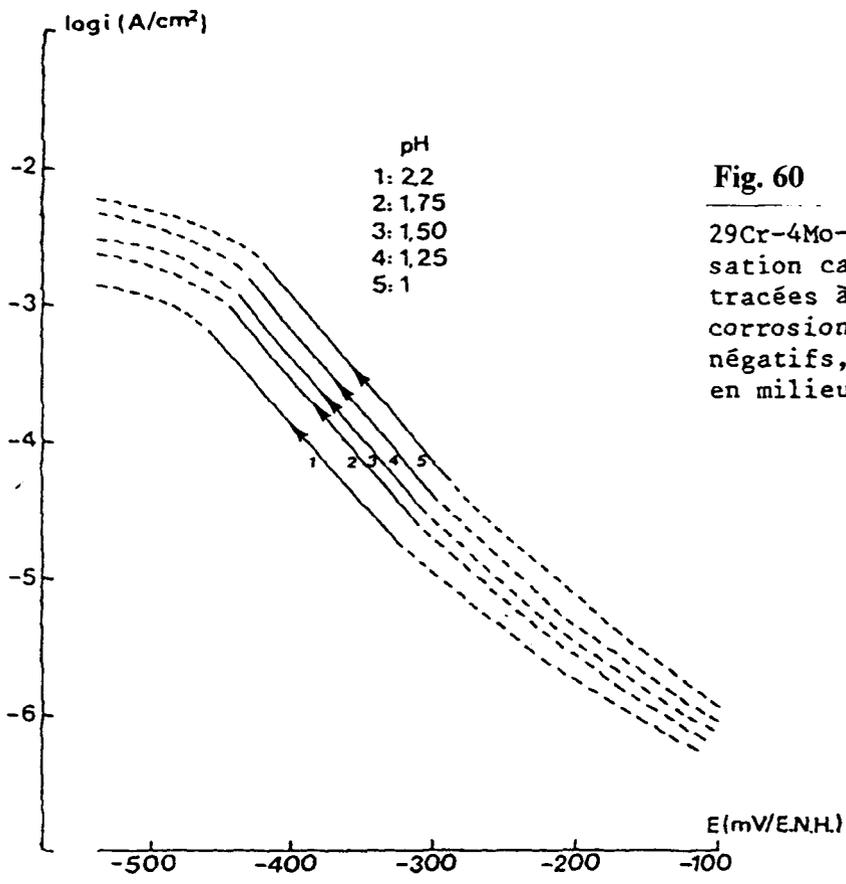


Fig. 60

29Cr-4Mo-Ti : courbes de polarisation cathodique à divers pH, tracées à partir du potentiel de corrosion vers les potentiels négatifs, après 24h d'immersion en milieu H₂SO₄ désaéré à 30°C.

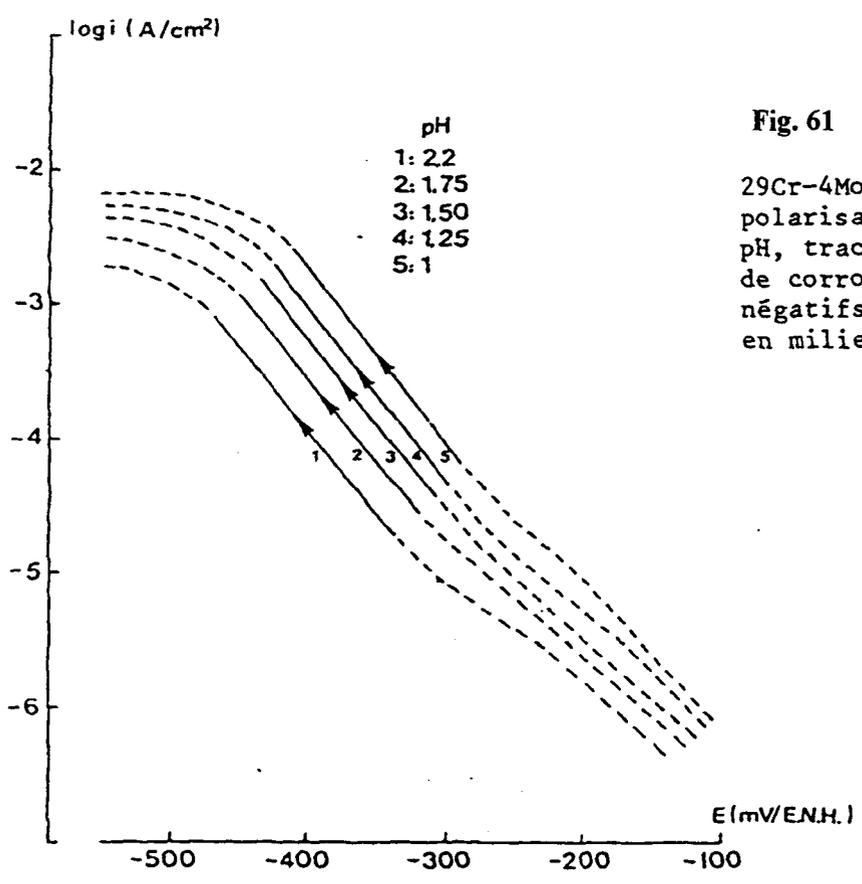


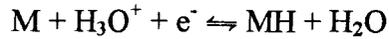
Fig. 61

29Cr-4Mo-4Ni-Ti : courbes de polarisation cathodique à divers pH, tracées à partir du potentiel de corrosion vers les potentiels négatifs, après 24h d'immersion en milieu H₂SO₄ désaéré à 30°C

Principe de détermination du processus de la R.D.H..

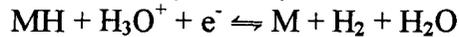
La réaction de dégagement de l'hydrogène sur les métaux en milieu acide comprend les deux étapes suivantes : [19]

- La première dite de VOLMER correspond à la décharge du proton hydraté à la surface de l'électrode avec adsorption de l'atome H formé :



- La seconde est constituée par la désorption qui peut être :

- soit électrochimique, étape dite de HEYROVSKY



- soit une recombinaison atomique, réaction sans transfert de charges dite de TAFEL.



Le proton doit passer de l'état stable de proton solvaté à l'état stable d'atome adsorbé à la surface du métal. Ce passage se fait avec un saut d'énergie potentielle. (Fig. 62) Le facteur de symétrie étant défini par : [20,21]

$$\beta \frac{AX}{AB}$$

Lors de la désorption, le phénomène est identique et le facteur symétrie β est désigné par γ . On considère généralement que $\beta = \gamma = 0,5$.

La pente de la droite de Tafel cathodique est égale à :

$$\frac{2,3 RT}{\alpha F}$$

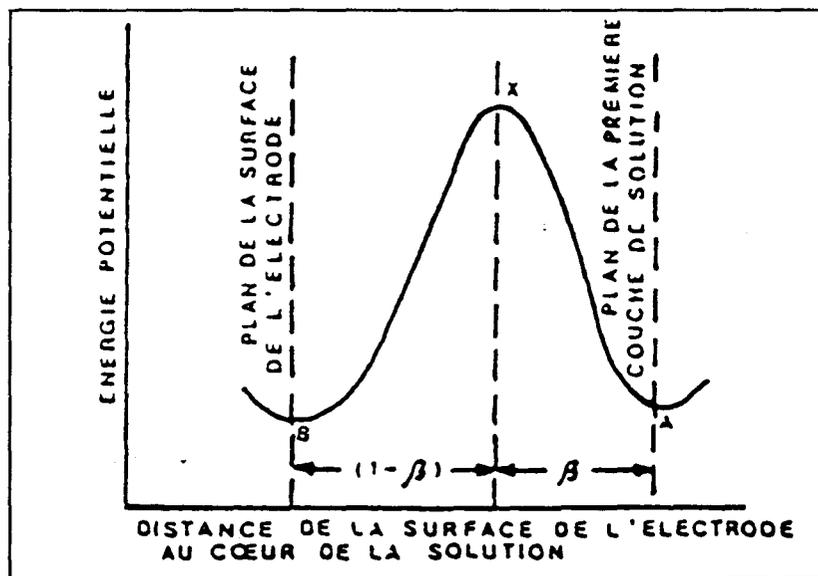
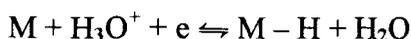


Fig. 62 : Schéma de l'adsorption de l'ion H_3O^+

α , coefficient de transfert prend des valeurs simples, à savoir 1/2, 1, 3/2 et 2.

La valeur de α dépend du mécanisme de la réaction, mais également du taux de recouvrement θ de la surface métallique par l'hydrogène atomique.

Si la réaction de transfert de charges et d'adsorption :

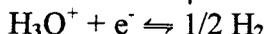


est rapide, la réaction de désorption électrochimique ou par recombinaison atomique est l'étape lente, qui impose sa vitesse à la R.D.H.. Les atomes H vont donc s'accumuler à la surface de l'électrode, le taux de recouvrement θ ($0 < \theta < 1$) désigne la fraction de la surface recouverte par l'hydrogène adsorbé.

Le processus d'adsorption désorption peut obéir :

- Soit au modèle de Langmir ($\theta < 0,2$ et $\theta > 0,8$) qui implique que les énergies d'activation des réactions d'adsorption et de désorption ne dépendent pas de θ .
- Soit au modèle de Temkin qui fait dépendre l'énergie d'activation de la réaction d'adsorption à valeur de θ ($0,2 < \theta < 0,8$). La désorption pouvant être activée ou non.

L'expression du courant cathodique en fonction du potentiel E pour la réaction monoélectronique de réduction de proton :



est de la forme $i = k [H_3O^+]^n \exp\left(\frac{-\alpha F}{RT} \times E\right)$

La comparaison des valeurs expérimentales de la pente de Tafel et de l'ordre réactionnel aux valeurs théoriques permet de déterminer l'étape contrôlant la vitesse du processus global : soit la réaction de VOLMER, soit la réaction de HEYROVSKY, soit la réaction de TAFEL.

En milieu acide, les valeurs théoriques sont calculées en tenant compte de la valeur θ du degré de recouvrement qui détermine le type d'isotherme applicable, soit Langmir ($\theta \rightarrow 0$ ou $\theta \rightarrow 1$), soit Temkin ($0,2 < \theta < 0,8$) et en prenant en considération dans ce dernier cas, le type de désorption activé ou non.[22] Les valeurs théoriques à 30°C de la pente de Tafel et de l'ordre réactionnel pour ces trois réactions de VOLMER, HEROVSKY et TAFEL sont rassemblées dans le Tableau 11.

L'ordre de la réaction électrochimique par rapport aux protons est déduit de la valeur de la pente des courbes expérimentales $(\log I)_E$ en fonction du pH, à potentiel constant :

$$\left(\frac{\partial \log i}{\partial \text{pH}}\right)_E = -n$$

ETAPE CONTROLANT LA VITESSE	PENDE DE TAFEL			ORDRE DE REACTION ELECTROCHIMIQUE		
	ISOTHERMIE			ISOTHERMIE		
	LAMARIE $\theta \rightarrow 0$	$\theta \rightarrow 1$	TEMPERIN ACT NON ACT	LAMARIE $\theta \rightarrow 0$	$\theta \rightarrow 1$	TEMPERIN ACT NON ACT
VOLMER	VALEUR THEORIQUE	$\frac{2,3}{\beta} \frac{RT}{F}$	-	-	-	-
	VALEUR DE α	$\alpha = \beta$	-	-	-	-
	VALEUR THEORIQUE CALCULEE	120 mV	-	-	-	-
METROVSKY	VALEUR THEORIQUE	$\frac{2,3}{(1+\beta)} \frac{RT}{F}$	$\frac{2,3}{\beta} \frac{RT}{F}$	$\frac{2,3}{(1+\beta)} \frac{RT}{F}$	$\frac{2,3}{(1+\beta)} \frac{RT}{F}$	2
	VALEUR DE α	$(1 + \beta)$	β	$(\beta + \gamma)$	$(1 + \beta)$	
	VALEUR THEORIQUE CALCULEE	40 mV	120 mV	60 mV	40 mV	2
TAFEL	VALEUR THEORIQUE	$\frac{2,3}{\beta} \frac{RT}{F}$	-	$\frac{2,3}{\beta} \frac{RT}{F}$	$\frac{2,3}{\beta} \frac{RT}{F}$	2
	VALEUR DE α	2	0	2 γ	2	
	VALEUR THEORIQUE CALCULEE	30 mV	-	60 mV	30 mV	2

Tableau 11 : Valeurs théoriques de la pente de Tafel et de l'ordre de la réaction électrochimique selon l'étape lente du processus de dégagement de l'hydrogène en milieu acide.

2-1) Résultats expérimentaux en milieu sulfurique.

Après une période de corrosion de 24 heures, le mécanisme de la R.D.H. sur les alliages 29Cr-4Mo-2 et 4Ni est identique à celui du molybdène.

La pente de Tafel et l'ordre de la réaction électrochimique, par rapport aux protons respectivement voisins de 70 mV/décade et 1, sont compatibles avec le mécanisme de recombinaison chimique, l'adsorption étant activée selon les conditions de l'isotherme de Temkin. Par contre, la R.D.H. sur l'alliage 29Cr-4Mo, caractérisée par une pente de 85 mV/décade et un ordre de réaction de 0,80, semble être intermédiaire entre celle du molybdène et du chrome. De ce fait, nous ne pouvons pas attribuer de mécanisme à la R.D.H..

Les conclusions relatives aux alliages 29Cr-4Mo-2 et 4Ni sont à rapprocher de celles données pour le comportement cathodique des alliages Ni-28Mo en milieu sulfurique.[23,24] Ces alliages sont aussi caractérisés par une R.D.H. qui procède selon le mécanisme de Volmer Tafel, l'absorption étant activée selon les conditions de l'isotherme de Temkin.

Cette étude électrochimique est confirmée par la caractérisation XPS pratiquée ex situ sur les échantillons corrodés 29 Cr – 4 Mo avec ou sans nickel, qui montre que l'addition de 4 % de nickel à l'alliage 29 Cr – 4 Mo favorise l'enrichissement du molybdène en surface. [25]

Dosage des éléments d'alliage en solution sulfurique par spectrométrie d'absorption atomique.

En milieu sulfurique les études de la cinétique de réduction des protons sur les alliages 29Cr-4Mo-2 et 4%Ni, nous ont montré que le mécanisme de réaction de dégagement de l'hydrogène est le même que sur le molybdène pur. Cette constatation nous a amené à suivre l'évolution de la réduction cathodique des alliages en adoptant un maintien potentiostatique de longue durée.

Les échantillons 29 % Cr - 4 % Mo et 29 % Cr - 4 % Mo - 4 % Ni traités dans les mêmes conditions opératoires que précédemment, sont introduits dans la cellule électrochimique contenant 500 ml de H₂SO₄ 1M à 70°C. A l'aide du potentiostat, nous imposons différents potentiels dans le domaine cathodique pendant 6 heures, l'échantillon est en dissolution active. Nous établissons la courbe de perte de poids en fonction des potentiels cathodiques imposés fig. 63.

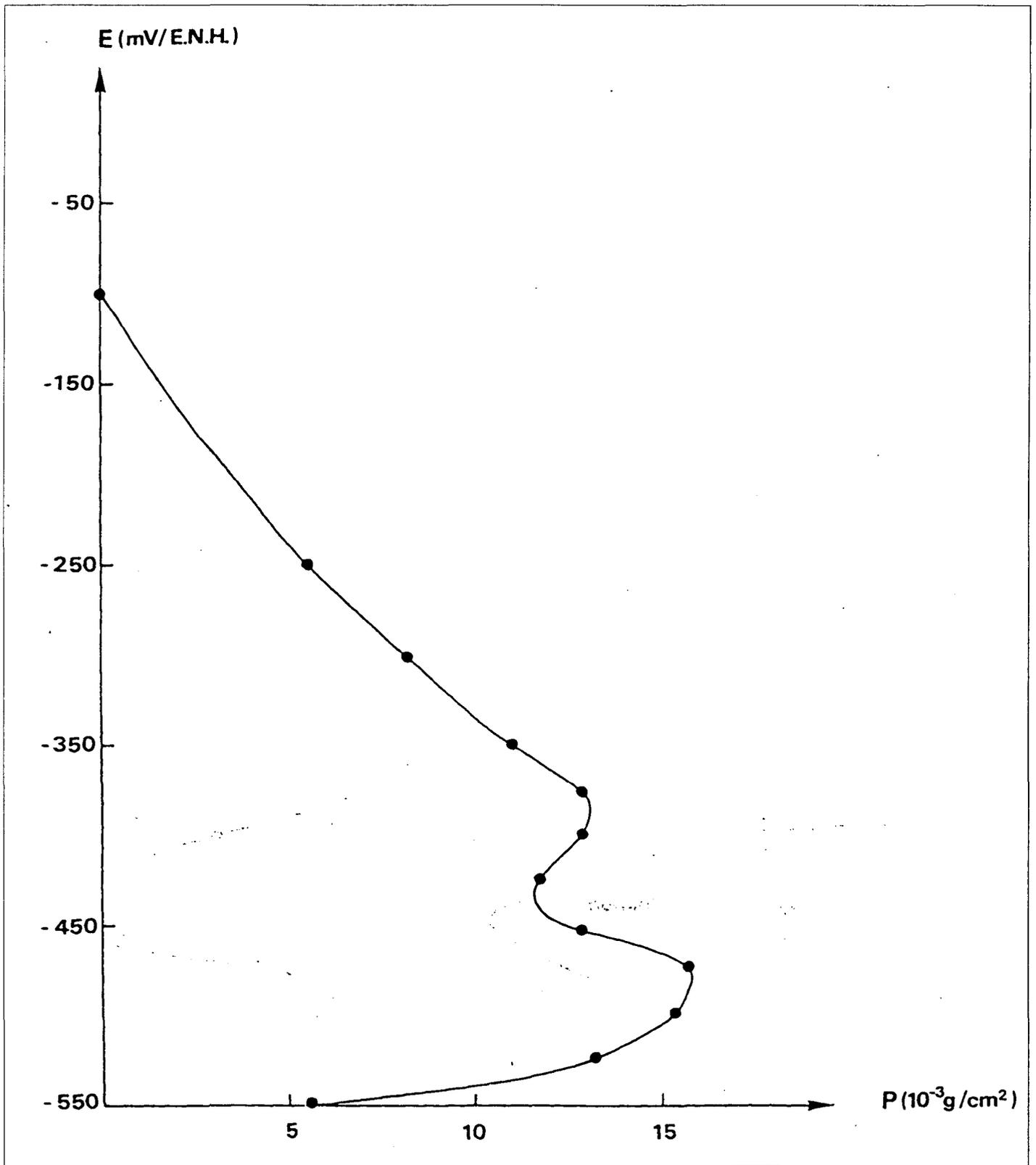


Fig. 63 : Courbe de polarisation cathodique par maintien potentiostatique de 6 H, de l'alliage 29 Cr - 4Mo - 4 Ni - Ti dans H_2SO_4 1N à 70°C

L'électrolyte récupéré après chaque maintien potentiostatique est analysé par spectroscopie d'absorption atomique. Les dosages des éléments d'alliages : le fer, chrome, molybdène et nickel sont reportés dans les Tableaux 13-14.

Concentration (en mg/l) des éléments métalliques en solution H₂SO₄ 1 N

Potentiel de Polarisation Cathodique (mV/E.N.H.)	Perte de masse totale mg/cm ²	Fer	Chrome	Molybdène
- 550	33,18	57	26,70	4,80
- 500	33,30	54,60	25,60	5,03
- 450	49,11	78,82	36,65	4,08
- 400	46,18	75	25,67	4,09
- 375	44,46	72,80	33,13	3,29
- 370	50,04	58,20	18,75	3,52
- 360	60,15	71,40	22,55	4,71
- 350	59,49	89	42,52	4
- 330	45,62	52,60	24,83	4,35
- 325	61,84	70,30	33,31	3,43
- 300	51,09	57	28,33	4,93

Tableau 13 : Dosage par spectrophotométrie d'absorption atomique de l'alliage Fe - 29 % Cr - 4 % Mo - 4 % Ni

Concentration (en mg/l) des éléments métalliques en solution H₂SO₄ 1 N

Potentiel de Polarisation Cathodique (mV/E.N.H.)	Perte de masse totale mg/cm ²	Fer	Chrome	Molybdène
- 550	33,18	57	26,70	4,80
- 500	33,30	54,60	25,60	5,03
- 450	49,11	78,82	36,65	4,08
- 400	46,18	75	25,67	4,09
- 375	44,46	72,80	33,13	3,29
- 370	50,04	58,20	18,75	3,52
- 360	60,15	71,40	22,55	4,71
- 350	59,49	89	42,52	4
- 330	45,62	52,60	24,83	4,35
- 325	61,84	70,30	33,31	3,43
- 300	51,09	57	28,33	4,93

Tableau 14 : Dosage par spectrophotométrie d'absorption atomique de l'alliage Fe - 29 % Cr - 4 % Mo

Les courbes relatives aux variations des pertes de poids en fonction du potentiel de polarisation sont représentées sur la Fig. 64.

Dans le domaine 1, où les potentiels de polarisation sont compris entre - 450 et - 550 mV/ENH, tous les éléments de l'alliage se dissolvent en même temps. La dissolution active de l'alliage se ralentit vers des potentiels plus négatifs, il s'agit d'une protection cathodique.

Dans le domaine 2, où les potentiels de polarisation sont compris entre - 450 et - 350 mV/E.N.H., nous constatons un phénomène concomitant de dissolution de fer et de chrome avec réduction et redéposition du molybdène et nickel en surface. C'est le domaine de Tafel, qui correspond au mécanisme de la réaction de dégagement de l'hydrogène sur le nickel molybdène.

Dans le domaine 3, où les potentiels de polarisation sont compris entre - 350 et - 100 mV/E.N.H., la présence des éléments en solution diminue progressivement jusqu'au potentiel de corrosion. La vitesse de dissolution active est presque nulle et dans ce domaine il n'y a pas de redéposition de nickel et de molybdène.

Nous avons rapporté les concentrations des éléments Cr, Mo et Ni à celle du fer (62 %) afin de comparer ces données d'analyses d'une part aux concentrations de nominales de l'alliage et d'autre part aux résultats de spectroscopie de surface XPS et AES.

Les évolutions, en fonction du potentiel E, des rapports Mo/Fe, Ni/Fe sont représentés sur les figures 65a – 65b – 65c

L'évolution relative du rapport Cr/Fe est caractérisé par deux extrêmes : un maximum vers - 425 mV/E.N.H. correspondant à la dissolution sélective du chrome et un minimum à - 350 mV/E.N.H. relatif à la dissolution sélective du fer. Il faut noter que la valeur du rapport Cr/Fe est toujours inférieur au rapport Cr/Fe du substrat : il y a dissolution du fer (Fig. 65c).

Le rapport Mo/Fe est nettement supérieur à celui du substrat à - 500 mV/E.N.H., ensuite vers -400mV/ENH le molybdène se redépose en surface et le rapport Mo/Fe diminue pour atteindre la valeur du substrat, avec une dissolution maximale de Fer. [Fig. 64]

Le rapport Ni/Fe est légèrement supérieur à celui du substrat sur une large gamme de potentiels de - 300 mV/ENH à - 550 mV/ENH

La dissolution du nickel est moins importante que celle du molybdène. Le nickel semble jouer un rôle de promoteur pour la dissolution et la redéposition du molybdène. Cette codéposition du nickel et du molybdène est confirmée par l'existence d'îlots sous forme de précipités, dont le rapport Ni/Mo est compris entre 0,3 et 1, mis en évidence par microsonde électronique.

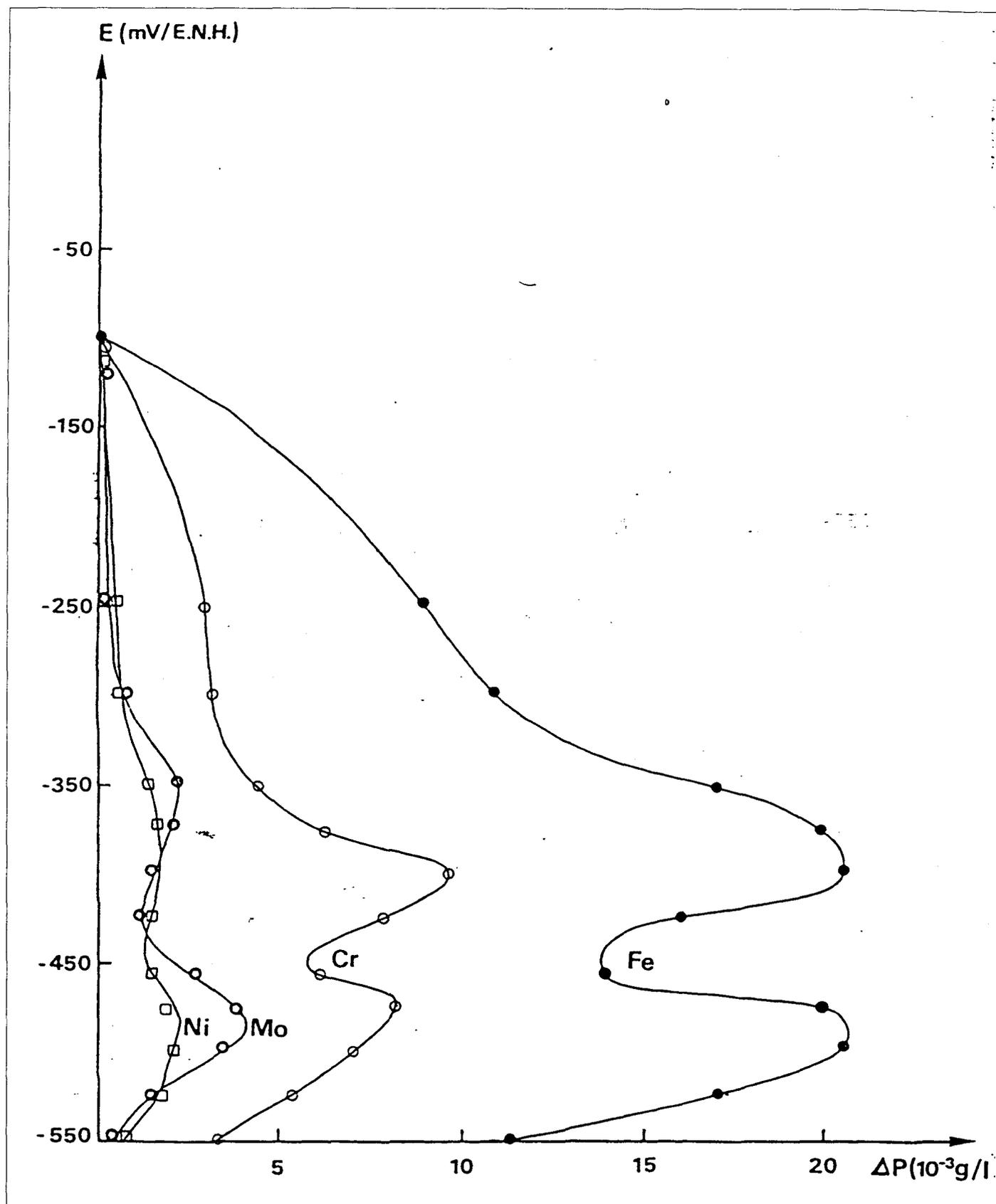
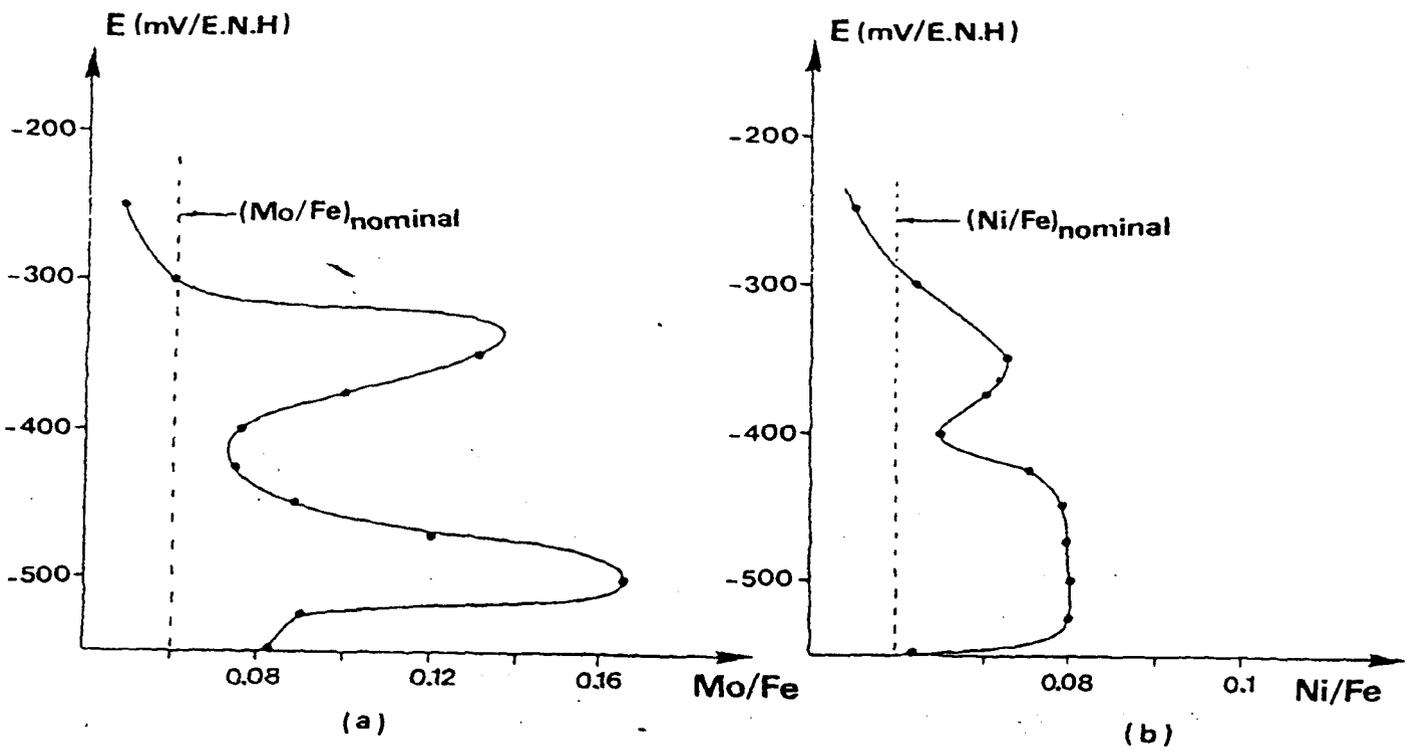
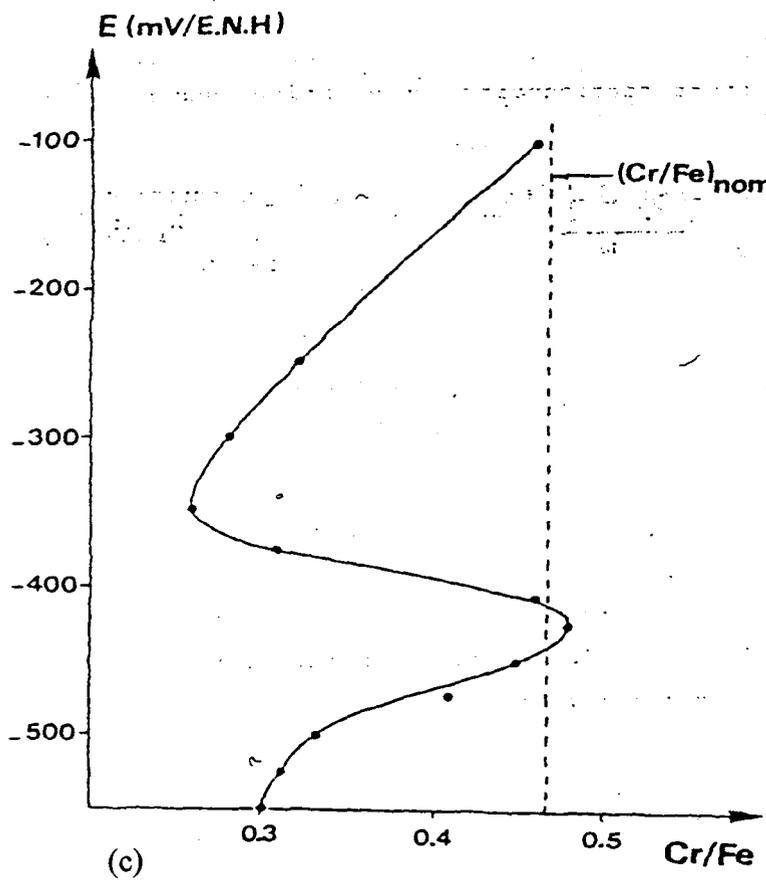


Fig. 64 : Dosage par spectrophotométrie d'absorption atomique des éléments d'alliage dans l'électrolyte de l'alliage 29 Cr - 4 Mo - 4 Ni - Ti



Rapport Mo/Fe dans l'électrolyte

Rapport Ni/Fe dans l'électrolyte



Rapport Cr/Fe dans l'électrolyte

Fig. 65 : Dosage par absorption atomique des éléments d'alliage dans l'électrolyte H_2SO_4 1N à $70^\circ C$, de l'alliage 29 Cr - 4 Mo - 4 Ni polarisé cathodiquement

2-2) Résultats expérimentaux en milieu chlorhydrique

Les courbes de polarisation cathodique des alliages 29 Cr – 4 Mo et 29 Cr – 4 Mo – 4 Ni, en milieu HCl à différents pH, sont tracées dans les mêmes conditions opératoires qu'en milieu H₂SO₄. Après 24 h de corrosion libre, le dégagement de l'hydrogène sur les deux alliages est caractérisé par une droite de Tafel de 91 – 95 mV/décade et un ordre de réaction électrochimique de 3 par rapport aux protons. La vitesse de la réaction de dégagement de l'hydrogène est plus élevée qu'en milieu H₂SO₄. Par ailleurs, les additions de nickel n'ont pas d'influence sur la réaction de dégagement de l'hydrogène.

3) Etude de la résistance à la corrosion caverneuse.

La pratique a mis en évidence que la corrosion caverneuse et non la corrosion par piqûre, constitue la forme d'attaque la plus dangereuse pour les aciers inoxydables spéciaux dans les solutions chlorurées. Des tests de corrosion caverneuse dans l'eau de mer naturelle ont montré que les alliages ferritiques à hautes teneurs en chrome et en molybdène sont plus résistants que certains aciers austénitiques à haute teneur en molybdène. [26]

La tenue des différents alliages « superferritiques » à la corrosion caverneuse est étudiée par l'intermédiaire du critère électrochimique de dépassivation.

Avant étude, les échantillons ont subi un traitement de décontamination : 20 mn en milieu nitrique (25 cm³ HNO₃ à 52 % + 75 cc H₂O) suivi de 5 mn de lavage à l'eau distillée et d'un séchage à l'air pulsé.

L'addition du nickel à l'alliage 29 Cr – 4 Mo diminue le courant critique de passivation dans la solution NaCl 2M à pH = 0,4 désaérée.

La mesure du courant critique de passivation (valeur du courant anodique au sommet du pic d'activité) à différents pH de la solution NaCl 2M, permet de déterminer le pH de dépassivation d'un alliage (pH_d). L'abaissement du pH_d, en fonction de l'augmentation du nickel dans l'alliage 29 Cr, 4 % Mo est montré sur la Fig. 66.

4) Conclusion

L'acier inoxydable superferritique 290 Mo, développé pour l'utilisation dans les milieux très chlorurés, doit ses hautes performances aux teneurs élevées en chrome et en molybdène qui ont un effet synergique bénéfique. Les additions de nickel améliorent considérablement la résistance à la corrosion des aciers inoxydables superferritiques 290 Mo en milieu sulfurique. Cette amélioration est caractérisée par :

- un anoblissement du potentiel libre de corrosion,
- une diminution de la densité de courant critique de passivation,
- un changement de comportement cathodique.

L'importance capitale de ce dernier critère électrochimique est due à l'enrichissement superficiel en Ni et Mo ; en effet en milieu acide sulfurique, il y a phénomène concomitant de dissolution préférentielle du chrome et du fer associé à une redéposition du molybdène et du nickel. Cette modification de l'interface métal solution influe sur le mécanisme de la R.D.H. et celui-ci se révèle identique au mécanisme R.D.H. que l'on observe sur le molybdène.

Par ailleurs, les dosages des éléments d'alliage dans l'électrolyte, par spectrométrie d'absorption atomique prouvent une dissolution sélective de l'alliage 29 Cr – 4 Mo – 4 Ni. Les résultats d'analyse de surface (XPS, AES) confirment cet enrichissement superficiel de l'interface métal/solution en molybdène et en nickel, dans le domaine cathodique.

Le comportement des aciers inoxydables 290 Mo avec 2 ou 4% de nickel est différent dans les milieux acides chlorhydriques ou sulfuriques. Les additions de nickel ont un rôle négatif sur l'aptitude à la passivation en milieu HCl, par contre elles ont un effet bénéfique sur la tenue à la corrosion cavernueuse en milieu chloruré.

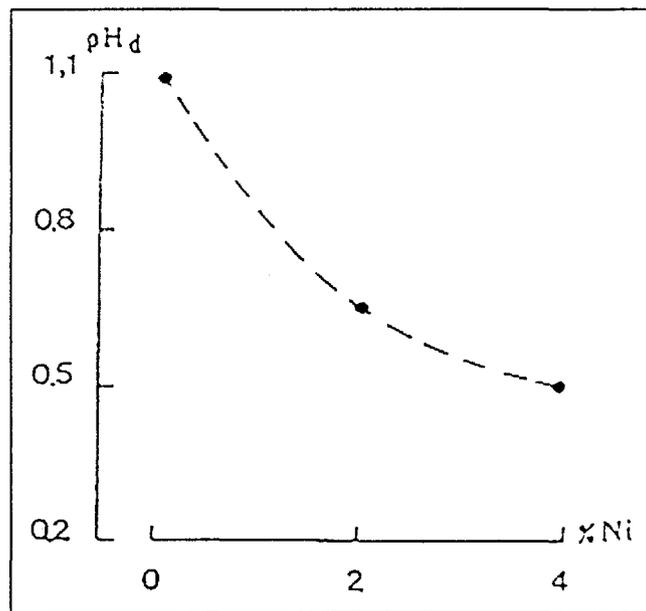


Fig. 66 : Courbe de variation du pHd en fonction de la teneur en nickel des alliages 29 Cr-4 Mo-Ti

BIBLIOGRAPHIE

- [1] PARISIER H. - Métal Bulletin Stainless Survey, 1982, pp78-81
- [2] EYGAZIER P., CHATAINIER G., PETIT J.A., DABOSI F. - Mémoires et Etudes Scientifiques Revue de Metallurgie, Mai 1983, pp267-275
- [3] LEFEVRE J., TRICOT R., CASTRO R. - Revue de Métallurgie, Avril 1973, pp259-268
- [4] SEDRIKS A.J. - International Métal Reviews, 1983, N°5, pp295-307
- [5] JANIK-CZACHOR M., SZUMMER A. - Passivity of Métaux and Semi-conductors, edited by FROMENT M., Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, pp 547-554
- [6] ZHONG L.P., JARGULIUS R., OTERBERG R. - Stainless Steels 1984, 3-5 Septembre 1984, Göteborg, Sweden.
- [7] BAROUX B. - Bulletin du cercle d'Etudes des Métaux, juin- septembre 1984, N°8, pp1-22.
- [8] CROLET J.L., SERAPHIN L., TRICOT R. - Matériaux et techniques, Novembre-Décembre 1978, pp355-359
- [9] M.STRAICHER « New Stainless steels for the Process and Power Industries » Metal Progress, Octobre 1985, 29.
- [10] TOMASHOW N.D., Mémoires Scientifiques, Rev. Metallurg. N°9, 1957
- [11] COLOMBIER L., HOCHMAN J. - Aciers Inoxydables, Dunod, 1965, chap V
- [12] CHARBONNIER J.C., métaux corrosion industrie, N°598, Juin 1975
- [13] ROCKEL M.B.; Corrosion Nace, 29, N°10, 1973, p393
- [14] LIZLOVS E.A - Corrosion Nace, 22, N°11, 1966, p297
- [15] LIZLOVS E.A., BOND A.P. - J. Electrochem. Soc., 118, N°1, 1971, p22.
- [16] DEFRANOUX J.L. - Matériaux et techniques, novembre 1973, p58
- [17] HARADA K., SUGIMOTO M., KAMADA Y., - Nippon Metal Industry, Kawasaki, 1964, p367
- [18] TURNER M., TOMPSON G.E, BROOK P.A., - Corrosion Science, N°13, 1973, p985.
- [19] BOKRIS J. OM., REDDY A. K. N. - Modern Electrochemistry, Plenum press, New-York, 1970
- [20] CONWAY B.E., SALOMON M. - Electrochimica Acta, N°91964, p1599.
- [21] THOMAS G.N. - Trans. Faraday Soc., N°57, 1961, pp1603
- [22] PERALDO BICELLI L., ROMAGNANI C., - Journal de Chimie Physique, 72, N°9, 1975, p975
- [23] BAVAY J.C., DAMIE P., TRAISNEL M., QUANG K.VU - C.R. Acad. Sc. Paris, 15 nov. 1982, t.295
- [24] DENIS L., NOBE D., NOBE K. - Corrosion Nace, Vol. 30, N°8, 1974, p291
- [25] TRAISNEL M., ELACHAB M., GENGEMBRE L. and LEROY J. M. influence of nickel on the behaviour of superferritic 290 Mo alloys in sulphuric and hydrochloric acid media : XPS, AES and electrochemical studies. Surface and Interface Analysis, Vol. 16, pp. 283 - 288, 1990
- [26] STREICHER M.A, Materials Performance, May 1993, pp37-70

C] LES BIOMATERIAUX

Les travaux présentés dans ce chapitre concernent des études réalisées dans le cadre d'un contrat CEE Biomed 1 et d'un DEA coencadré avec H.F. HILDEBRAND Directeur du Groupement de Recherche sur les Biomatériaux.

- Contrat CEE BMH 1 – CT94 – 1539 – Harmonization of the in vitro assesement of the biological behaviour of metallic biomaterials. (1994-1997)
H.F. HILDEBRAND, K. LIEFEITH, E. LENZ, M. TRAISNEL, J. BREME and J. HELSEN.

- DEA en Génie Biologique et Médical
Option :Biomatériaux Institut Galilée Université Paris Nord 1997
Harmonization des études in vitro du comportement biologique et électrochimique des biomatériaux métalliques. Par P. ROCHER

Introduction

Bien que l'histoire rapporte une longue tradition d'utilisation de matériaux étrangers dans le corps humain, la science des biomatériaux est apparue en tant que telle au début de ce siècle. Elle s'intéresse à l'élaboration de nouveaux matériaux utilisables dans de nombreux domaines de la pratique clinique dont l'implantologie dentaire et l'implantologie orthopédique qui ont retenu notre intérêt.

L'évaluation préclinique des biomatériaux comprend nécessairement la caractérisation physico-chimique, mécanique statique et dynamique et enfin l'investigation des performances biologiques.

Après avoir franchi avec succès toutes ces étapes le biomatériau pourra faire l'objet d'une utilisation clinique d'abord limitée à un essai thérapeutique, avant sa généralisation.

Pour démontrer l'innocuité et l'efficacité d'un matériau il est nécessaire, sur le plan de l'évaluation biologique, de lui faire subir des essais de biocompatibilité et de biofonctionnalité.

Le choix des essais de biocompatibilité est basé sur les facteurs toxicologiques, qui la contrôlent : facteurs chimiques, électriques, géométriques et propriétés de surfaces des matériaux.

Malheureusement nous ne disposons pas à ce jour de critère quantitatif représentatif de la biocompatibilité d'un matériau. Il est donc nécessaire de commencer des évaluations avec les matériaux de référence ayant un passé clinique, en examinant la réaction cellulaire ou tissulaire au contact du matériau en quantifiant nombre et type cellulaire, ainsi que les métabolites relargués ou consommés par les cellules spécifiques ou par l'organisme entier.

Sur le plan physico-chimique, il est nécessaire de faire subir au matériau des tests électrochimiques de corrosion, [1, 2] des analyses chimiques de surface afin de s'assurer de son inertie, de sa résistance à la corrosion ou à la dégradation dans un environnement biologique. L'étude exhaustive des différentes familles d'acier inoxydable menée dans la 1^{ère} partie a permis de comprendre le mécanisme de corrosion généralisée ou localisée et d'adapter nos compétences à l'étude de biomatériaux métalliques in vitro.

Les principaux matériaux utilisés, actuellement ou d'avenir, en implantologie orthopédique ou dans les restaurations dentaires sont :

- les matériaux composites.
- les céramiques à base de phosphate de calcium (apatites et dérivés) ou de carbonate de calcium (calcites, coraux et dérivés) en tant que matériaux substitutifs du tissu osseux.
- les alliages métalliques dont la résistance mécanique est très élevée par rapport aux matériaux cités précédemment.

Notre attention s'est particulièrement portée sur les matériaux métalliques que nous avons classé suivant leur composition majeure :

- les bases or
- les bases palladium
- les bases titane
- les bases fer.

Tous ces matériaux sont conçus au départ pour des applications autres que l'implantologie.

- les bases or sont principalement utilisées en bijouterie
- les bases palladium sont utilisé le plus souvent allié à l'or ou à l'argent, pour la réalisation des contacts électriques.
- les alliages de titane ont été conçus au départ pour des applications aérospatiales et pour l'industrie chimique où leur utilisation a été couronnée de succès, grâce, d'une part, à la valeur élevée du rapport résistance mécanique sur masse volumique et d'autre part à leur excellente résistance à la corrosion.
- les alliages de fer sont principalement utilisés dans l'industrie chimique.

La majorité des métaux se dégradent lorsqu'ils sont implantés dans les tissus osseux et une sélection s'impose.

Nous avons étudié le comportement électrochimique des différentes bases de matériaux et nous avons quantifié la corrosion généralisée et localisée par rapport à l'alliage d'acier inoxydable 316 L.

Par ailleurs comme les effets nuisibles de la corrosion sont plus liés à la toxicité des produits de la corrosion du matériau qu'aux dommages subits par le matériau lui-même, la biocompatibilité des alliages, est évalué par la quantification de la viabilité cellulaire et par l'examen du comportement cytochimique et cytologique des cellules au contact des matériaux.

CHAPITRE 1

ETUDE DU COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DES BIOMATERIAUX

1) Les biomatériaux

Dans le cadre d'un contrat européen Biomed 1 regroupant des partenaires Allemands, Belge et Français.

Les alliages sont synthétisés par l'université catholique de Louvain (Leuven, Belgique). L'université de Saarbrücken (Saarbrücken, D) et les société Degussa (Haneau, D), Dentarium (Pforzheim, D) et C.Hafner (Pforzheim, D).

Les alliages sont coulés en barre de 15 mm de diamètre et sont tronçonnés de façon à obtenir des pastilles de 1-2 mm d'épaisseur (Tableau 15).

Tableau 15: Compositions des alliages en pourcentages massiques.

Base or	Code	Au	Pt	Pd	Ag	Cu	In	Sn	Zn	Ga	Re	Ir	Ta	Rh	Fe	Ru
Biorplid Keramik K99	K	92,5	2,9	3,5				1,0			0,1					
Biorplid G98	G	92,0	2,9	3,0	1,0			1,0			0,1					
Orplid Keramik 2	L	87,5	11				1,0								0,5	
Degudent G	X	86,0	10,4				1,5						0,5	1,6		
Degudent H	H	84,4	8,0	5,0			2,5						0,1			
OrplidKeramik 3	M	84,0	8,2	4,7	0,5	0,1	2,4					0,1				
Degutan	I	80,2	4,0	13,5				2,1				0,2				
Orplid PF	P	78,0	4,9		11,0	4,0			2,0			0,1				
Orplid Keramik PF	E	77,7	19,5						2,0			0,1	0,7			
Orplid GK	B	74,0	9,0		9,2	4,4		1,3	2,0			0,1				
Degunorm	J	73,8	9,0		9,2	4,4	1,5		2,0			0,1				
Orplid H	A	70,0	3,9	2,0	13,0	9,5			1,5			0,1				
Cehadentor CF2	Q	59,0		9,9	25,0			4,0	2,0			0,1				
Cehadentor Keramik SF3	C	51,5		38,4			8,5			1,5						0,1
Elfenbeingold G2	O	50,1		9,9	30,9	5,5			3,5			0,1				

Base Palladium	Code	Pd	Au	Pt	Ag	Ge	In	Sn	Ru	Ga	Re	Zn
Degupal G	Z	77,3	4,5		7,2	0,5		4,0	0,5	6,0		
Depalor	S	69,4	17,0	1,0		0,1	2,0	4,0	0,5	6,0		
Pors-on 4	Y	57,8			30,0		4,0	6,0	0,2			2,0
Pangold KeramikN2	D	52,3	15,0	0,1	20,0		6,0	5,5		1,0	0,1	

Base Titane	Code	Ti	Al	Fe	Nb	V
Ti-G1	T	99,9				
TiAl ₅ Fe _{2,5}	F	92,5	5,0	2,5		
TiAl ₆ V ₄	V	90,0	6,0			4,0
TiAl ₅ Nb ₇	N	88,0	5,0		7,0	

Base Fer	Code	Fe	Cr	Ni	Mo	C	Mn	Si
316L	R	66,0	16-18	10-14	2-3	<0,03	<2	<1

Les pastilles sont ensuite polies successivement à l'aide d'une polisseuse automatique au grade 80, 400, 600, 1000 puis 1200 sur du papier au carbure de silicium.

Les échantillons sont alors nettoyés dans un bain à ultrasons, 5 mn dans de l'éthanol, puis 3mn dans de l'eau distillée.

2) Conditions opératoires.

Dans l'étude du comportement électrochimique des matériaux, le choix de l'électrolyte est primordial. La salive naturelle est un électrolyte oxygéné et sulfuré de pH moyen égal à 7,4 nous savons aussi que sa composition est très variable d'un individu à l'autre et chez le même individu au cours du temps. Ceci ne rend pas aisée la définition d'une salive artificielle.

Le caractère aéré ou non de l'électrolyte est important, mais son action sur le phénomène de corrosion peut être opposée ; l'oxygène peut jouer un rôle inhibiteur en renforçant la couche de passivation, mais il peut aussi à l'inverse favoriser la réaction par action dépolarisante, son action dépend de la nature du métal et du pH de la solution.

Comme nous l'avons vu, le pH des liquides physiologiques et de la salive est généralement neutre ; mais suite à une intervention chirurgicale, le pH peut localement descendre à 5 et peut monter jusqu'à 9 en cas d'inflammation.

Nous avons ici parlé du pH global de la solution qui peut lui rester neutre en surface, alors qu'au fond des crevasses il peut s'abaisser à pH 1,5 cela résulte d'une réaction en chaîne faisant que les ions Cl^- , attirés par une zone plus électropositive, forment des chlorures métalliques qui sont à leur tour hydrolysés par l'eau pour aboutir à des hydroxydes métalliques et de l'acide libre.

Un reproche couramment adressé à l'encontre des électrolytes reproduisant le milieu physiologique est qu'ils ne comportent généralement pas de protéines. Des différences importantes peuvent exister entre un électrolyte composé de 0,9% de NaCl et un autre électrolyte composé de 10 % de sérum de veau. La vitesse de corrosion peut être augmentée de 61 % pour l'acier 316 L, de 31% pour le Ti 40 (99% de Ti) ou identique pour le Ti Al_6V_4 dans un milieu avec protéines. A l'inverse, dans des conditions de corrosion avec frottement il peut y avoir une diminution de la vitesse de corrosion de 65% pour l'acier 316L.

Par ailleurs d'autres facteurs de la solution peuvent entrer en ligne de compte telle que l'oxydation, la température ou la durée de l'expérimentation. Les approximations réalisées pour mettre au point une salive artificielle, ont des conséquences importantes sur les résultats que se soit pour les amalgames ou pour les alliages dentaires.

Ces différences importantes peuvent être expliquées par la création d'une pellicule, constituée de macromolécules d'origine salivaire mais aussi de substances d'origine bactérienne qui jouent le rôle de barrière de diffusion dans la salive naturelle. Dans notre étude comparative nous avons choisi la salive artificielle suivant la norme NF-591-141 (Tableau 16) pour les essais de corrosion uniforme et une solution de NaCl 2 M ou 0,9% en NaCl pour les tests de corrosion caverneuse.

**Tableau 16 : Composition de la salive artificielle (NF-standard S 91-141)
PH ajusté à 7,4 avec NaOH 0,4M**

sel	Concentration (g/L)
Na ₂ HPO ₄	0,26
NaCl	0,70
KSCN	0,33
KH ₂ PO ₄	0,20
NaHCO ₃	1,50
KCl	1,20

Le tracé des courbes intensité potentiel et le suivi de potentiel est obtenu à l'aide du dispositif électrochimique utilisé pour l'étude des aciers inoxydables [3]. La cellule a un volume utile de 500 ml rempli de salive artificielle ou de solution de NaCl et la température est maintenue à 37°C. Parallèlement des essais identiques ont été conduites dans un bioréacteur [4]. L'agitation et le dégazage de l'électrolyte sont assurés par un barbotage d'azote à proximité de l'échantillon.

3) Résultats et discussion

Les courbes obtenues par suivi du potentiel en fonction du temps permettent de déterminer le potentiel de repos, c'est à dire quand le potentiel reste constant ; cette valeur permet de classer les alliages les uns par rapport aux autres en fonction de leur caractère plus ou moins noble. Un alliage étant d'autant plus noble que son potentiel de repos est plus positif. Les alliages les plus nobles résistent le mieux à la corrosion.

Le potentiel ne donne aucune indication sur la vitesse de corrosion ; par contre il peut nous renseigner sur les alliages à associer, il est bien évident que le couplage de deux alliages qui ont un potentiel de repos très proche générera un courant galvanique très faible.

Le potentiel de repos est obtenu par immersion de l'échantillon dans la salive artificielle à la température de 37°C avec suivi du potentiel pendant 24 h (tableau 17).

Tableau 17 : valeurs du potentiel de repos dans la solution artificielle à 37°C

Alliage	E repos*
Ti Al ₆ V ₄	-328
316 L	-292
Ti Al ₅ Fe _{2,5}	-220
Ti Al ₅ Nb ₇	-180
Ti G ₁	-140
Orplid GK	-79
Orplid keramik 3	-72
Orplid keramik PF	-52
Biorplid Keramik K99	+30
Ce hadentor CF2	+36
Elfenbeingold G2	+59
Depalor	+100
Pangold Keramik N2	+106

* valeurs du potentiel de repos en mV/ECS

Les alliages de titane qui ont un potentiel rédox négatif (-1,60V/ENH) voient leur potentiel augmenter très rapidement. Au contraire certains alliages à bases d'or (Or plid Keramik 3 et Orplid GK) voient leurs potentiels se diriger vers des valeurs négatives du fait de l'altération de leur couche protectrice.

Deux alliages ont des comportements particuliers :

- Le potentiel de repos du 316L ne s'établit qu'après 20 h, après une légère attaque accompagné d'une baisse de potentiel.
- A l'inverse le potentiel de l'Orplid Keramik PF augmente puis diminue, le film de passivation doit se dégrader par suite de la concentration de tensions internes prenant naissance lors de sa croissance.

Les alliages à base de palladium, dont les potentiels de repos sont les plus élevés, sont dans cet électrolyte les plus résistants à la corrosion.

Les alliages à base d'or ont des potentiels de repos compris entre -75 et 59 mV/ECS leur conférant de bonnes propriétés électrochimiques.

L'acier inoxydable et les alliages de titane ont des potentiels de repos franchement négatifs. Ces valeurs devraient indiquer de mauvaises dispositions vis à vis de la corrosion. Cela se vérifie pour l'acier inoxydable alors que les alliages de titane résistent bien à la corrosion en vertu de la très bonne tenue de leur film de passivation.

L'exploitation de la courbe de polarisation anodique, tracée du potentiel d'abandon vers les potentiels positifs (1250mV/ECS) à la vitesse de 0,25mV/ECS, permet de définir le potentiel de rupture du film de passivation E_r , potentiel correspondant à une augmentation brutale de la densité de courant.

L'examen des résultats (Tableau 18) montre que l'acier inoxydable 316 L présente le plus faible potentiel de rupture (300 mV/ECS) en milieu salive artificielle. Les alliages à base d'or ou de palladium ont, quant à eux, un potentiel de rupture compris entre 400 et 500 mV/ECS. Ils sont donc dans leur zone de passivité, puisque le potentiel red-ox des fluides physiologiques est compris entre 300 et 400mV/ECS.

Les alliages de titane ont des potentiels de rupture bien supérieurs aux autres alliages, à cause du caractère pratiquement isolant de leur film d'oxyde.

Tableau 18. : valeurs du potentiel de rupture dans la salive artificielle à 37°C

Alliages	E_r *
316 L.	300
Biorplid Keramik K99	400
orplid Keramik 3	400
orplid Keramik PF	400
Cehadentor CF2	400
Elfenbeingold G2	400
Orplid GK	500
Depalor	500
Pangold Keramik N2	500
Ti Al ₅ Nb ₇	1000
Ti Al ₆ V ₄	>1250
Ti G ₁	>1250
Ti Al ₅ Fe _{2,5}	>1250

*Potentiel de rupture en mV/ECS.

L'examen de la courbe globale de polarisation nous a aussi permis de déterminer l'intervalle de passivité, la densité de courant au potentiel de 400mV/ECS, ainsi que le potentiel de corrosion (Tableau 19)

Les alliages à base de palladium et à base de fer (316L) ont des potentiels de corrosion proches de - 650 mV/ECS. Les alliages de titane quant à eux présentent des valeurs de - 500 à - 600 mV/ECS. Des valeurs comprises entre - 325 et - 150 mV/ECS correspondent aux alliages à base d'or. Une exception est à signaler, l'alliage à base d'or Elfenbeingold G2 présente un potentiel de corrosion très bas de l'ordre de - 600 mV/ECS. De plus, c'est le seul alliage à base d'or présentant un courant critique de 15 µA/cm². Ceci est certainement dû à la faible concentration d'or (50 %) associée à une concentration importante d'argent (30,9 %) de palladium (9,9 %) et de cuivre (5,5 %). Le pic à 15 µA/cm² peut être attribué à la réaction d'oxydation du cuivre ou de l'argent en présence de chlorure.



L'intervalle de passivité des alliages peut être estimé en évaluant la plage entre le potentiel de corrosion et le potentiel de rupture. Les intervalles les plus larges sont ceux obtenus avec des alliages de titane (- 550 mV/ECS jusqu' au-delà de 1200 mV/ECS) des alliages de palladium (- 650 mV/ECS à 500 mV/ECS). Tous les alliages testés, sauf l'acier inoxydable 316L ont leur intervalle de passivité qui englobe la zone critique « en bouche » comprise entre 300 et 400 mV/ECS.

En effet, l'intervalle de l'acier inoxydable 316L s'échelonne de - 650 mV/ECS à + 300 mV/ECS, à partir de 300 mV/ECS, la densité de courant augmente brutalement.

Par ailleurs, comme le potentiel redox « en bouche » est compris entre 300 et 400 mV/ECS, il nous a paru intéressant de relever les courants de passivation à 400 mV/ECS sur la couche globale de polarisation. Deux alliages à base d'or (Orplid Keramik 3 et Orplid GK) et les alliages à base de titane ont des densités de courant passif inférieures à 3 µA. Ces très faibles valeurs garantissent ces matériaux contre tout prélanguage ionique en quantité toxique.

L'Elfenbeingold G2, l'Orplid Keramik PF, le Cechadentor CF2 et le Bioplid Keramik K99, pour lesquels la valeur maximum est de 6,5 µA, présentent une bonne résistance à la corrosion. Pour les alliages à base de palladium, leur densité de courant de passivation de l'ordre de 10 µA peut paraître élevée, elle résulte de la dissolution de l'alliage associée à la réoxydation de l'hydrogène absorbé.

Si nous pouvons classer sans risque les différents alliages (Tableau 19) à base d'or, de titane ou de fer, à partir de la densité de courant de passivation, cette technique n'est pas adaptée pour les alliages de palladium, surtout s'ils ont une concentration en palladium supérieure à 40 %, en effet au-delà les échantillons se chargent en hydrogène lors du décapage cathodique.

Alliage	Intervalle de passivité mV/ECS	Densité de courant en $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ à 400 mV/ECS
Orplid Keramik 3	- 150 à 400	1,5
TiAl ₅ Nb ₇	- 500 à 1000	1,9
Orplid GK	- 150 à 500	2,1
TiAl ₆ V ₄	- 600 à > 1250	2,4
Ti-G ₁	- 500 à > 1250	2,7
TiAl ₅ Fe _{2,5}	- 600 à > 1250	3
Elfenbeingold G2	- 300 à 400	3,3
Orplid Keramik PF	- 325 à 400	4,1
Cehadentor CF2	- 325 à 400	4,4
Biorplid Keramik K99	- 350 à 400	6,5
Pangold Keramik N ₂	- 680 à 500	15,9
Depalor	- 625 à 500	49
316L	- 650 à 300	160

Tableau 19 : Valeurs de l'intervalle de passivité et de la densité de courant de passivation à 400 mV/ECS.

Comme pour l'étude des aciers, inoxydables le pH de dépassivation (pH_d) est retenu comme critère de tenue à la corrosion caverneuse [5].

L'appréciation du pH_d est effectuée à la température de 37° C dans deux milieux soit une solution de NaCl 2M, soit dans du sérum physiologique (NaCl 0,9%). Les solutions sont dégazées et agitées par barbotage de N₂ (qualité N48).

Nous avons étudié parallèlement l'influence du décapage cathodique des alliages pendant 5 mm aux deux potentiels : - 900 V/ECS et - 200 mV/ECS.

Quelle que soit la solution aqueuse ou le décapage retenu les pH_d mesurés pour tous les alliages sauf le 316 L sont inférieurs à zéro. Sachant que le pH minimum de la cavité buccale, dans le plus mauvais des cas est toujours supérieur à 1, tous les alliages base or, palladium, titane testés sont insensibles à la corrosion caverneuse.

Néanmoins, si le décapage des alliages base palladium est trop sévère (-900mV/ECS) l'échantillon se charge en hydrogène [6]. Afin de limiter l'absorption d'hydrogène dans les alliages de palladium une teneur de 50 % en palladium ne doit pas être dépassée.

En conclusion, tous les essais électrochimiques effectués *in vitro* en présence de salive artificielle de NaCl 3 % ou de NaCl 0,9 % mettent en évidence la supériorité de tous les alliages testés par rapport à l'acier inoxydable 316L dont on connaît la tenue *in vivo*.

Par ailleurs, tous ces essais électrochimiques sont aussi réalisés dans un bioréacteur, les résultats sont similaires ce qui nous permettra de tester d'autres types de salive artificielle notamment avec ajout de protéines.

CHAPITRE II

ETUDE DU COMPORTEMENT BIOLOGIQUE DES BIOMATERIAUX

Les tests biologiques font suite aux essais électrochimiques dans le protocole d'évaluation de la biocompatibilité des matériaux.

Les différents tests faisant appel à la culture cellulaire sont classés suivant la nature du contact (à la surface, en communication avec l'extérieur ou complètement implanté) et le temps de contact ($\neq < 24 \text{ h}$, $24 \text{ h} < + < 20 \text{ j}$ ou $+ > 90 \text{ j}$) [7].

Les tests de cytocompatibilité sont toujours exigés, alors qu'en seconde expertise des tests quantitatifs évaluant les fonctionnalités spécifiques des cellules sont requis.

1) Les cellules utilisées

Deux systèmes de culture cellulaire sont utilisés :

- les cultures de lignées cellulaires immortalisées
- les cultures primaires à partir de biopsies animales et/ou humaines

Les lignées cellulaires continues comme L929, L132, Hela ou NIH/3T3, qui ont un caractère d'immortalité, sont isolées de néoplasmes ou transformées par des agents viraux, chimiques ou de protéines cellulaires.

De nombreuses fonctions des cellules sont spécifiques, elles sont le plus souvent représentées par :

- une morphologie cellulaire et des inclusions cytoplasmiques caractéristiques.
- la modulation du métabolisme cellulaire par les hormones.
- la synthèse des protéines spécifiques telles que la phosphatase alcaline intracellulaire, le collagène de type I et l'ostéocalcine pour les ostéoblastes. A cause de leur immortalité les lignées ont perdu une plus ou grande partie de leur caractéristiques physiologiques et spécifiques de leur tissu d'origine : diminution de la synthèse des protéines, inhibition de multiples activités enzymatiques .De ce fait, elles sont généralement considérées comme des « cellules fantômes ». Elles sont commercialisées et peuvent de ce fait être utilisées dans différents laboratoires

Par contre, les cultures primaires sont mortelles, en effet, leur durée de vie est généralement limitée à 40 – 50 divisions. Elles sont directement obtenues par Trypsinisation à la suite d'une biopsie. Elles ne sont donc pas disponibles à la vente, mais disposent de fonctionnalités très proches de celles de leur tissu d'origine. Certaines fonctions sont retrouvées quelle que soit la cellule, ce sont les fonctions primaires ou communes, qui prennent en compte la prolifération et la viabilité, le taux de protéines cellulaires, l'état de la membrane cellulaire, l'attachement et l'étalement de la cellule sur l'échantillon.

D'autres fonctions sont spécifiques ; elles sont le plus souvent représentées par une morphologie cellulaire et des inclusions cytoplasmiques caractéristiques.

- la modulation du métabolisme cellulaire par les hormones.
- la synthèse des protéines spécifiques telles que la phosphatase alcaline intracellulaire, le collagène de type I et l'ostéocalcine pour les ostéoblastes.

L'évaluation de la cytocompatibilité à l'aide de culture cellulaire présente beaucoup d'avantage, d'une part la limitation très importante de l'utilisation des expériences sur animaux, d'autre part la maîtrise de l'environnement physico-chimique des cultures cellulaires permet de tester un nombre considérable de matériaux dans des conditions identiques et d'assurer la reproductibilité des résultats.

Cependant cette technique présente quelques limites, en effet, dans une culture cellulaire il n'y a pas d'élimination des déchets et des toxines ni d'interactions avec d'autres types cellulaires, ni de défense immunitaire assurée par la présence de cellules immunocompétantes.

Nous avons choisi la lignée L132 (ATCC CCL5, cellules épithéliales embryonnaires de poumon humain) reconnue pour leur grande reproductibilité. Ces cellules sont cultivées dans un Milieu Essentiel Minimum (M.E.M.) avec des sels de Earl sans L-Glutamine (Gibco BRL) additionné extemporanément de 0,292 g/l de L-Glutamine, 0,1 g/l de streptomycine, 100 UI/ml de pénicilline et 5 % de sérum de veau fœtal (Eurobio). Les repiquages dans des flacons de culture de 25 cm³ (Nunc) sont réalisés tous les six jours, le décollage des cellules s'effectuant à la trypsine (Gibco B.R.L.).

Les tests consistent à faire proliférer les cellules directement sur un échantillon préparé avec les mêmes techniques que pour les essais électrochimiques. Ils sont ensuite disposés au fond des 24 puits d'une boîte « Costar ». Trois pastilles de six alliages différents sont disposées dans les boîtes, six puits vides servent de témoin négatif. Deux jours avant l'inoculation des cellules sur les pastilles, un repiquage est effectué de manière à inoculer des cellules en phase de prolifération exponentielle. Les cellules sont décollées et une suspension cellulaire de 100.000 cellules par millilitre environ est préparée. Une goutte de 0,1 ml est déposée à la surface de la pastille. La boîte est alors laissée 3 h à l'étuve pour permettre l'adhésion des cellules à la pastille. Un volume de 1,9 ml de milieu comportant 5 % de sérum est alors délicatement ajouté le long de la paroi. Le protocole permet de s'assurer que toutes les cellules inoculées sont sur la surface de la pastille et non au fond du puits. 72 heures après l'inoculation, les puits sont vidés et les cellules sont décollées pendant 20 min avec 0,3 ml d'une solution diluée de trypsine. Trois comptages par puits sont effectués à l'aide d'un compteur cellulaire (Coulter Z1), les expériences étant reproduites quatre fois. Le taux de prolifération est alors calculé par rapport au témoin négatif constitué par le fond des puits nus.

2) Résultats et discussion

L'étude montre que tous les alliages testés sont moins cytocompatible que le Tissu Culture Polystyrène (TCPS) des puits de culture, cependant l'importance des écarts – types ne facilite pas la recherche d'éventuelles corrélations entre la composition des alliages et la prolifération cellulaire. (Tableau 20, fig 67). Des comparaisons entre les familles d'alliages sont néanmoins possibles. Les taux de prolifération sur les différents alliages sont compris entre 50 % et 82 % hormis pour le 316 L, dont le taux est franchement plus bas que les autres : 23 %. Les alliages à base d'or présentent tous des taux de prolifération supérieure à 50 %. Quatre alliages ont des taux compris entre 50 % et 55 % (Biorplid Keramik K99 ; Orplid Keramik 3 ; Cehadentor CF2 et Elfenbeingold G2) alors que l'Orplid Keramik PF et l'Orplid GK ont des taux proches de 70 %. Parmi les alliages à base d'or de concentration massique d'or entre 50 % et 100 % ; les deux alliages présentant la meilleure prolifération cellulaire se situent dans la moyenne en concentration d'or de l'ordre de 75 %.

I μm^2 à 400mV/ECS	Alliage	T.P. %*	Au	Pd	Ti
6,5	Biorplid Keramik K99	50 \pm 16 %	92		
1,5	Orplid Keramik 3	53 \pm 17 %	84		
4,1	Orplid Keramik PF	68 \pm 16 %	77		
2,1	Orplid GK	72 \pm 26 %	74		
4,4	Cehadentor CF2	55 \pm 10 %	59		
3,3	Elfenbeingold G2	55 \pm 15 %	50		
49	Depalor	53 \pm 19 %		70	
15,1	Pangold Keramik N2	81 \pm 9 %		52	
1,9	TiAl ₅ Nb ₇	82 \pm 26 %			88
3	TiAl ₅ Fe _{2,5}	69 \pm 22 %			92,5
2,4	TiAl ₆ V ₄	68 \pm 9 %			90
2,7	Ti-G1	51 \pm 20 %			99
"piqûre" 160	316 L	23 \pm 15 %			
	Témoin	100 \pm 12 %			

*Taux de prolifération en pourcentage.

Tableau 20 : Valeurs des taux de prolifération de cellules L132 après 72 h sur différents alliages.

Pour les deux alliages de palladium testés, celui de plus forte teneur en palladium (Depalor 70 % en Pd) a le taux de prolifération cellulaire le plus faible (53%)

Ce résultat est à rapprocher de l'étude de la corrosion cavernueuse par appréciation des pHd, qui a montré que la teneur maximale de palladium dans un alliage ne devait pas dépasser 50 %, car au-delà l'alliage se chargeait en hydrogène.

Pour les alliages de titane, le taux de prolifération est inversement proportionnel à la teneur en titane, en effet le titane pur TiG1 (99 %) présente un taux de prolifération de 51 % alors que l'alliage TiAl₅Nb₇ (88 % de Ti) à un taux de prolifération de 82 %.

Par ailleurs, l'acier inoxydable 316L présente un taux de prolifération très faible (23 %) en accord avec le courant de dissolution du métal à 400 mV/ECS qui est de 160 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

3) Conclusion

Dans cette approche sur les biomatériaux, deux grandes caractéristiques des alliages métalliques utilisés pour prothèses et implants, sont explorées, d'une part, la résistance à la corrosion qui permet d'évaluer la vitesse de dégradation de l'alliage et les risques potentiels de réaction tissulaire, d'autre part la cytocompatibilité primaire de ce matériau.

En tenue à la corrosion, tous les alliages ont été comparés à l'acier inoxydable 316L, ils présentent tous un comportement électrochimique en milieu salive artificielle supérieure à celui de l'acier inoxydable 316L et avec des courants de dissolution faible à 400 mV/ECS sauf pour le Depalor (69,4 % en Pd). De plus cette étude indique que les alliages de palladium ne doivent pas dépasser 50 % en palladium, car, au-delà il y a risque de chargement en hydrogène.

L'étude de la cytocompatibilité, pour la gamme d'alliage d'or variant de 92 % à 50 % en or, conduit au meilleur résultat pour une concentration médiane (74% en or)

Par contre, pour les alliages de titane et de palladium, les échantillons dont les concentrations en élément de base sont les plus faibles, présentent le meilleur taux de prolifération.

Au niveau économique, l'étude montre que pour les alliages précieux nous pouvons baisser la teneur des éléments nobles de ces alliages entraînant une diminution du coût, en effet l'alliage à 74 % d'or présente un taux de prolifération élevé (72 %) associé à une densité de courant de passivation faible (2,1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$)

De même le taux de prolifération cellulaire le plus élevé (82 %) associé au courant le plus faible de passivation est observé pour l'alliage à basse teneur en palladium (53 %).

Pour les bases titane, le métal le plus pur donc le plus onéreux est le plus cytotoxique et a les plus mauvaises qualités électrochimiques. Le choix le plus intéressant est l'alliage $\text{Ti Al}_5\text{Nb}_7$

BIBLIOGRAPHIE

- [1]-BUNDY K. J. Corrosion and other électrochemical aspects of Biomaterials. Crit. Rev. Biomed. Engin. 1994, 22, pp139-251
- [2]- Meyer. R. D., Meyer J, TALOUMIS L.J., Intraoral galvanic corrosion :litterature review and case report .Prosthes. Dent. 1993, 69, pp141-143
- [3]-CEN, Standart EN 30993-15 :Biological évaluation of médical devices. Part 15 :Identification and quantification of dégradation products from coated and uncoated metals and alloys. 1997
- [4]-LIEFEITH K., SCHADE R., HILDEBRAND G., KRAFT D., WEBER H., SCHILLER C. A. Bioreactors : A new concept for electrochemical and biological reference-testing of metallic biomaterials. Inter. Tech. Biol. Med. 1999.
- [5]- CROLET J. L., SERAPHIN L., TRICOT R., Matériaux et Techniques, Novembre-Décembre. 1978 pp. 355-359
- [6]- PASCAL P. Traité de Chimie Minérale, Tome XIX, Masson, 1963. p.577
- [7]-WATAHA J. C., CRAIG R. G., HANKS C. T. The release of elements of dental casting alloys into cell-culture medium. J. Dent. Res. 1991, 70, pp1014-1018

2^{ème} PARTIE

LA PROTECTION CONTRE LA CORROSION DES SUBSTRATS METALLIQUES PAR LES REVETEMENTS

Introduction

Nous avons vu dans l'étude précédente qu'une des possibilités de ralentir la corrosion des substrats ferreux était de modifier leur composition en y ajoutant des éléments d'alliages ; Le chrome est un élément essentiel et la concentration minimale pour obtenir un acier inoxydable vis à vis de la corrosion atmosphérique est de 12 %.

Les ressources de chrome n'étant pas inépuisables et sa répartition géographique au niveau du globe n'étant pas homogène, d'autres techniques sont utilisées pour ralentir la corrosion des substrats ferreux : *les revêtements*. Dans cette partie nous développons les revêtements métalliques et en particulier celui à base de zinc : *la galvanisation*, ainsi que les revêtements de silice chargés ou non en zinc obtenus à partir de l'hydrolyse et de la condensation du tétraéthoxysilane. Les deux types de revêtement présentent un intérêt primordial dans le contexte actuel, en effet ils sont minéraux et ces procédés de mise en œuvre n'émettent pas de solvant toxique.

Par ailleurs, la parfaite connaissance du procédé de polymérisation du tétraéthoxysilane nous a permis d'étendre le concept à la protection du titane employé comme biomatériau.

A] LA GALVANISATION (Travaux de thèse de docteur ingénieur) : CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA GALVANISATION DES ACIERS DE COULEE CONTINUE DANS UN BAIN INDUSTRIEL DE ZINC ALLIE A L'ALUMINIUM)

Introduction

Le revêtement de zinc sur acier peut être obtenu par deux techniques ; soit par dépôt cathodique, soit au trempé par immersion dans un bain de zinc fondu ; l'épaisseur moyenne d'un revêtement est de 70 μm . La pérennité de la protection est essentiellement due à l'excellente résistance à la corrosion du zinc par suite de la formation de produits de corrosion insolubles et protecteurs (1). Les vitesses de corrosion du zinc, fonction de l'agressivité du milieu, sont approximativement de 1 $\mu\text{m}/\text{an}$ en atmosphère rurale, 2 à 3 $\mu\text{m}/\text{an}$ en atmosphère urbaine ; 2,5 à 3 $\mu\text{m}/\text{an}$ en atmosphère marine ; 4 à 15 μm en atmosphère industrielle. Ce qui conduit, dans la majorité des cas, à une durée de vie des revêtements très supérieure à 15 ans. Dans les environnements les plus agressifs, on peut avoir recours à un système « duplex » galvanisation et peinture. La galvanisation apparaît en conséquence comme une technique particulièrement efficace et économique de protection de l'acier non allié.

La généralisation de la coulée continue en sidérurgie a eu une conséquence inattendue sur l'activité « aval » de galvanisation au trempé. Dans les conditions classiques de galvanisation, un revêtement défectueux se forme sur l'acier de coulée continue.

Contrairement au revêtement normal, dont l'épaisseur est autolimitée à 70 μm environ, le revêtement de zinc perturbé peut atteindre plusieurs centaines de microns, d'où une surconsommation de zinc. Sa couleur est grisâtre, alors que le revêtement habituel présente un aspect brillant avec un fleurage caractéristique.

A la source des problèmes posés par la galvanisation de l'acier produit par coulée continue, se trouve le silicium, élément ajouté pour « calmer » l'acier.

La fixation de l'oxygène sous forme d'oxyde stable SiO_2 permet une solidification sans « effervescence », c'est-à-dire sans dégagement gazeux (2).

La modification du bain de galvanisation s'est imposée comme la solution pragmatique la plus immédiate. Le bain que nous avons testé pour régulariser la prise de zinc des aciers contenant du silicium est :

- Le Polygalva – alliage Zn – Pb – Al – Mg – Sn – Be (3) (4)

Comme l'aluminium, principal élément actif du bain polygalva, le nickel atténue considérablement le pic de réactivité (*dit de Sandelin*), caractéristique du comportement à la galvanisation des aciers semi-calmés au silicium.

Le nickel perd cependant la majeure partie de son efficacité au-delà de 0,2 % de silicium dans l'acier, contrairement à l'aluminium.

L'objectif de cette étude est de contrôler la résistance à la corrosion des revêtements qui respectent les propriétés exigées en pratique industrielle (épaisseur contrôlée, résistance aux chocs, qualité esthétique de l'état de surface).

Les essais de corrosion accélérés en atmosphère SO₂ et par électrochimie dans des milieux jugés représentatifs des conditions d'emplois ont menées parallèlement aux essais de corrosion atmosphérique sur sites naturels.

CHAPITRE I

MATÉRIAUX ET CONDITIONS DE GALVANISATION

1) Composition des aciers

- Un acier effervescent (% Si < 0,01)
- Un acier semi-calmé (% Si = 0,073)
- Un acier (% Si = 0,31)

Les analyses de ces aciers sont rassemblées dans le *Tableau I* :

Tableau I : Analyse chimique.

Nuance	% S	% P	% Mn	% C	Repère
Acier E24	< 0,01	0,009	0,52	0,12	E
Acier E24-1	0,073	0,014	0,76	0,09	S
Acier E36-2	0,31	0,017	1,36	0,19	C

2) Nature des bains de galvanisation

Cinq bains différents sont élaborés à partir d'un zinc extra fin (qualité Z 9) :

- Bain Z : Zn + 0,30 % Pb (bain de zinc classique)
- Bain A : Zn + 0,30 % Pb + 0,04 % Al
- Bain B : Zn + 0,30 % Pb + 0,04 % Al + 0,008 % Mg
- Bain D : Zn + 0,30 % Pb + 0,04 % Al + 0,008 % Mg + 0,05 Sn
- Bain P : Zn + 0,30 % Pb + 0,04 % Al + 0,008 % Mg + 0,05 % Sn + 0,0008 % Be (Bain Polygalva)

Avant galvanisation, chaque bain est saturé en fer par addition de 200 g/t de fer pur. La réactivité excessive des aciers au silicium se trouve de ce fait exacerbée (5). Un bain saturé en fer favorise la croissance de la phase ζ dont la formation dépend du transfert des atomes de fer entre l'intermétallique ζ et le zinc fondu, c'est-à-dire du temps nécessaire à la saturation de la phase liquide.

Les différents éléments d'addition sont introduits par l'intermédiaire des alliages – mères suivants :

- Zn – 4,5 % Al
- Zn – 3 % Mg
- Zn – 0,75 % Al – 0,05 % Be

Ce dernier alliage est lui-même préparé à partir d'un alliage – mère Al 6,5 % Be. En cours de galvanisation, des ajouts périodiques d'alliages-mères permettent de maintenir aux teneurs visées les concentrations des éléments Al, Mg et Be.

Le plomb et l'étain sont introduits à l'état pur.

Les compositions types des différents bains – déterminées par analyse fluorescence X – sont données dans le tableau II.

Tableau II : Analyses types (% pondéral) des bains de galvanisation.

Bain	% Pb	% Fe	% Cd	% Cu	% Sn	% Al	% Mg	% Be
Z	0,31	0,021	0,0002	0,0002	0,0003	0,0001	-	-
A	0,29	0,025	0,0007	0,0002	0,0002	0,0390	-	-
B	0,29	0,021	0,0007	0,0001	0,0001	0,0390	0,0065	-
D	0,32	0,023	0,0004	0,0001	0,07	0,0370	0,0067	-
P	0,29	0,020	0,0004	0,0001	0,06	0,0380	0,0061	0,0006

3) Préparation chimique des surfaces

La galvanisation nécessite une préparation rigoureuse de la surface de l'acier par voie chimique, de manière à améliorer le contact entre l'acier et le zinc liquide (6).

La préparation des surfaces comprend les étapes suivantes :

- Dégraissage pendant 15 mn à 80°C dans une solution de soude (50 g/l) et de carbonate de sodium (50 g/l) en présence d'un agent tensioactif (0,1 % alkyl-arylsulfonate),
- Rinçage à l'eau courante,
- Décapage à température pendant 1 h dans une solution d'acide chlorhydrique 50 % contenant un inhibiteur de corrosion (0,5 % SOCOSPAR CT 3),
- Rinçage à l'eau courante,
- Fluxage pendant 1 à 2 mn entre 50 et 60°C dans une solution à 500 g/l de sel double $ZnCl_2$, 2 NH_4Cl (flux industriel contenant un agent tensioactif),
- Séchage pendant 15 mn à la température de 100°C en étuve ventilée.

Le fluxage a pour double but de protéger le métal contre l'oxydation entre le décapage et la galvanisation et de provoquer la dissolution des oxydes de zinc pouvant se former lors de l'immersion dans le bain de galvanisation. Le flux est éliminé de la surface de la plaquette pendant les premiers instants de l'immersion.

4) Paramètres de galvanisation

La galvanisation est effectuée à la température de $450^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ dans un creuset en plombagine d'une capacité utile de 60 kg. La régulation du chauffage (par résistances électriques) est assurée par un thermocouple immergé.

Les vitesses d'immersion et d'émersion seront de l'ordre de 1 m/mn. L'augmentation de la vitesse de retrait diminue la prise de zinc, quelle que soit la teneur en silicium de l'acier.

La durée d'immersion est, en général, de 8 minutes (éprouvettes pour essais électrochimiques, SO_2 et en atmosphère naturelle).

Des temps croissants de galvanisation ont adoptés, par ailleurs, pour l'étude de la cinétique de la prise de zinc selon la nature du bain : 15, 30 et 45 secondes, 1, 2, 4, 8 et 15 minutes.

Le repérage des éprouvettes est réalisé de la manière suivante :

- La première lettre indique la nature du bain (Z, A, B, D ou P)
- La deuxième caractérise la nuance d'acier (E, S ou C)

CHAPITRE II

CARACTÉRISATION DES REVÊTEMENTS

1) Aspects de surface

Les aspects de surface, obtenus après 8 minutes d'immersion dans les différents bains de galvanisation, sont décrits dans le *Tableau III* :

Tableau III : Aspects de surface des échantillons après 8 mn d'immersion

Bain	Acier		
	E	S	C
Z	Blanc brillant Fleurage	Grisâtre sur une face. Marbrures sur l'autre face	Grisâtre sur les deux faces
A	Blanc brillant Fleurage	Blanc brillant granuleux	Blanc brillant sur les bords. Grisâtre ou marbrures au centre
B	Blanc brillant Fleurage	Blanc brillant granuleux Léger fleurage	Blanc brillant granuleux. Marbrures au centre
D	Blanc brillant Fleurage	Blanc brillant granuleux Fleurage	Blanc brillant granuleux Légères marbrures
P	Blanc brillant Fleurage	Blanc brillant granuleux Fleurage	Blanc brillant granuleux

L'acier effervescent présente une qualité esthétique satisfaisante (aspect blanc brillant avec fleurage) quelle que soit la nature du bain de galvanisation (Z, A, B, D ou P).

L'aspect grisâtre, des aciers semi-calmé (S) et calmé (C) galvanisés dans le bain Zn-Pb classique (Z), disparaît pour laisser place à un aspect blanc brillant, avec fleurage (acier S) ou granuleux (acier C), quand la galvanisation a lieu dans le bain Zn – Pb – Al – Mg – Sn – Be (*Fig. 1*).

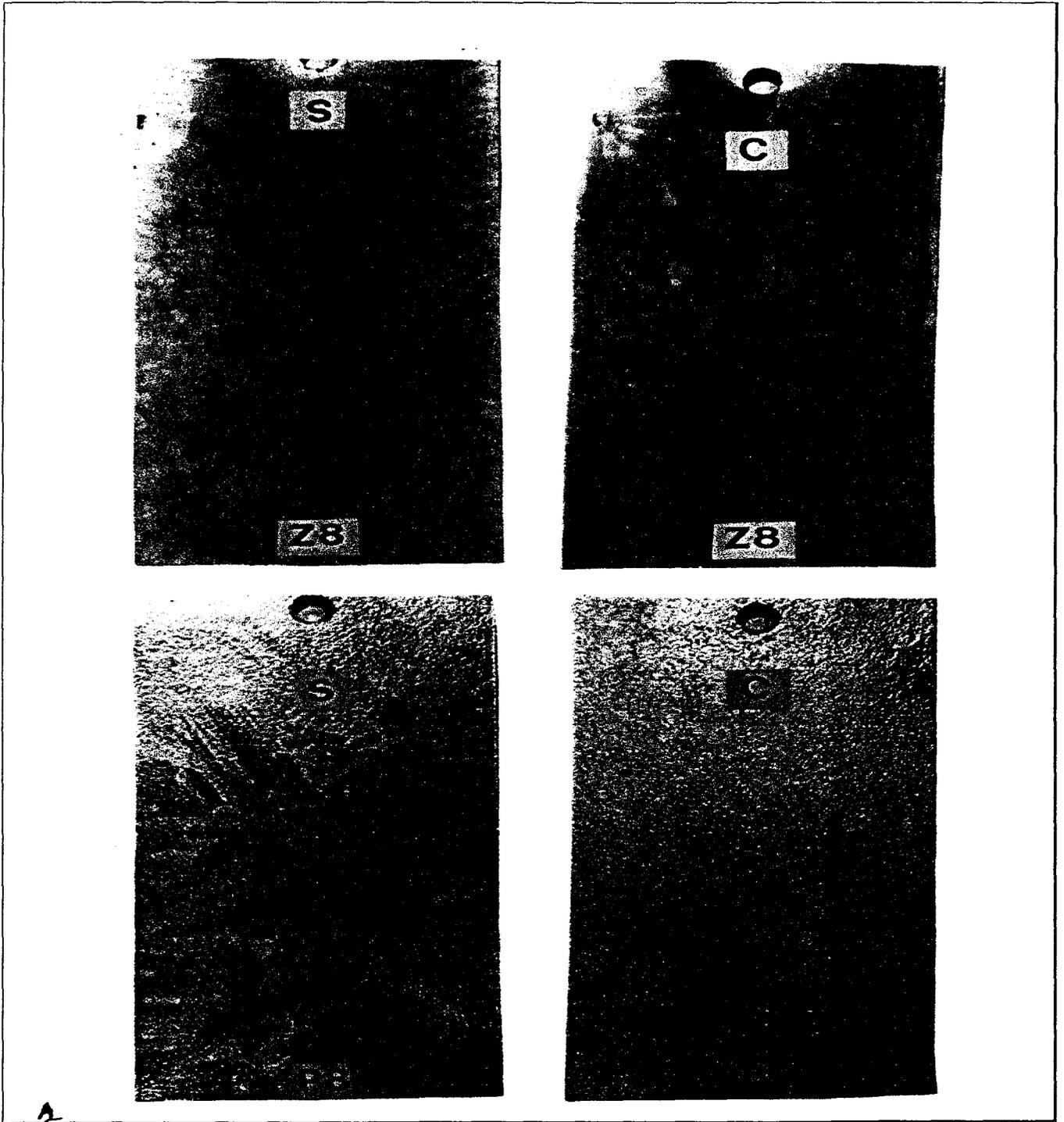


Fig. 1 : Aspects de surface des aciers semi-calmés et calmés après 8 mn d'immersion (bains Z et P).

La *Figure 2* montre que l'aspect devient brillant, mais légèrement granuleux quand l'acier semi-calmé est galvanisé dans le bain Zn – Pb – Al – Mg (B) et Zn – Pb – Al– Mg – Sn (D), le fleurage est plus prononcé dans le cas du bain D.

La *Figure 2* met aussi en évidence la disparition progressive des zones grisâtres et des marbrures sur l'acier calmé (C) quand l'aluminium (bain A), le magnésium (bain B) et l'étain (bain D) sont introduits successivement dans le bain de galvanisation. Par contre, les marbrures sont totalement absentes quand l'acier C est galvanisé dans le bain P (*Fig. 1*).

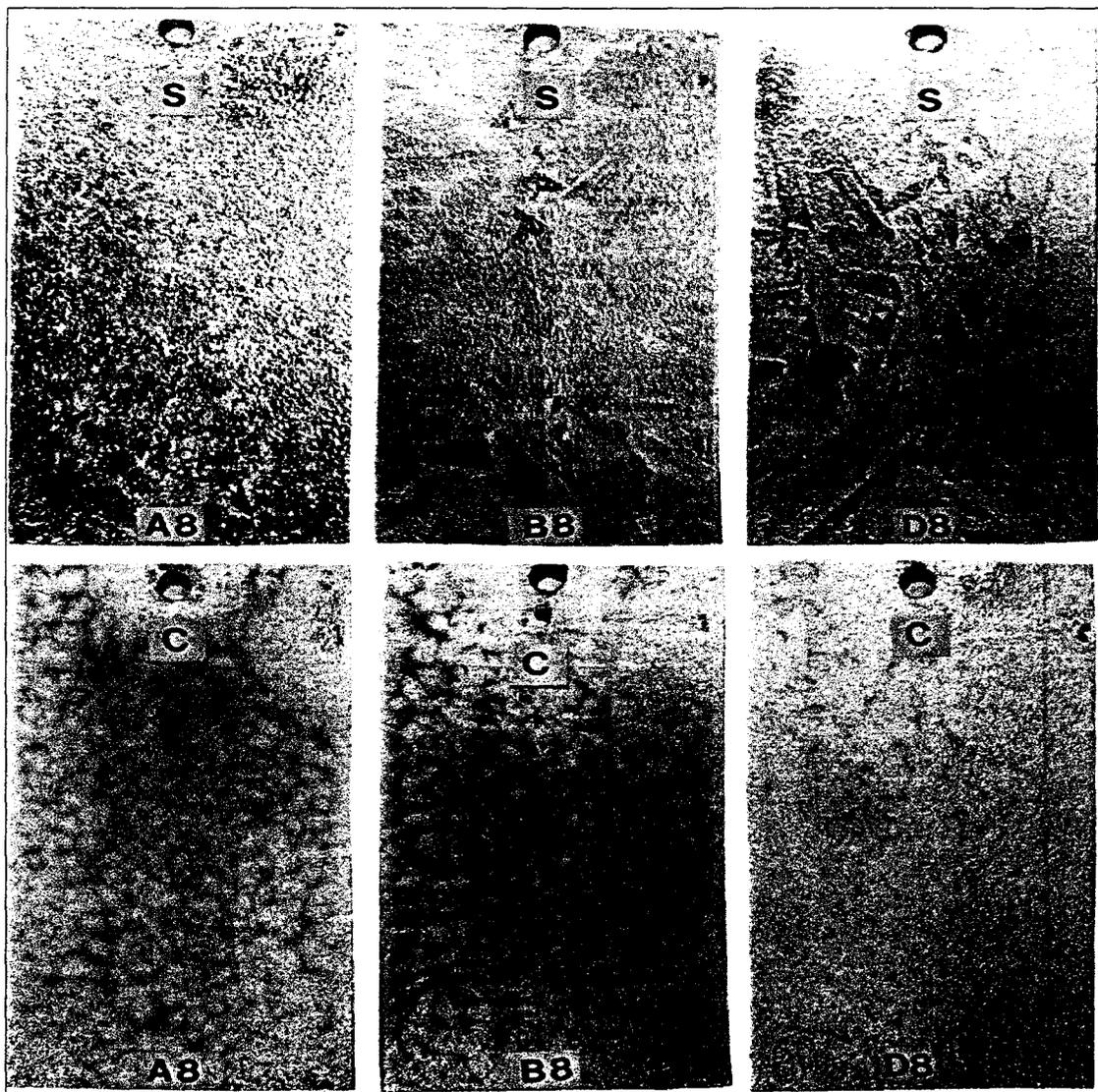


Fig. 2 : Aspects de surface des aciers semi-calmé après 8 mm d'immersion (bain A ,B,P)

2) Contrôle de l'épaisseur globale des revêtements

La vitesse de formation d'un revêtement peut être appréciée à partir de la perte en fer, de la prise de zinc ou par l'épaisseur du dépôt.

La détermination de la prise de zinc (masse de zinc déposée par unité de surface en g/dm²) est généralement préférée. Elle consiste à évaluer la différence de masse d'une éprouvette avant et après galvanisation. La valeur réelle est sous-estimée, car le fer dissous dans le bain de zinc n'est pas pris en considération. Une meilleure précision est obtenue par mesure de la perte de masse d'une éprouvette dont le revêtement est dissous dans une solution d'acide chlorhydrique et de chlorure d'antimoine[7].

L'épaisseur du revêtement peut être déterminée par observation d'une coupe au microscope optique ou de manière non destructive à l'aide d'une sonde magnétique. Les mesures d'épaisseur, réalisées par microscopie optique, sont systématiquement supérieures à celles évaluées à la sonde magnétique en raison du caractère non magnétique de la couche externe constituée de zinc pur.

L'épaisseur des revêtements formés après 8 mn d'immersion dans les différents bains, est évaluée à l'aide d'une sonde magnétique (MINITEST – Elektro – Physic – Köhn). Le *Tableau IV* rassemble les résultats des mesures réalisées sur l'ensemble des éprouvettes (20 mesures par éprouvettes). Afin de s'assurer de la représentativité des moyennes obtenues, une rotation des échantillons est effectuée, au fur et à mesure de leur galvanisation, en fonction de la nuance de l'acier et de leur destination (essais électrochimiques, SO₂, en atmosphère). Le nombre important d'échantillons est par ailleurs en faveur d'une bonne représentativité de ces moyennes.

Tableau IV : Epaisseurs moyennes (microns) des revêtements obtenus après 8 mn d'immersion.

Bain	Nbre d'éprouvettes	Acier		
		E	S	C
Z	447	81	359	321
A	87	78	135	267
B	87	83	153	280
D	87	82	179	178
P	447	80	146	177,5

L'écart observé entre les valeurs minimales et maximales de l'épaisseur est cependant particulièrement important dans le cas de l'acier calmé au silicium (C). La dispersion augmente avec le temps d'immersion (Fig. 3).

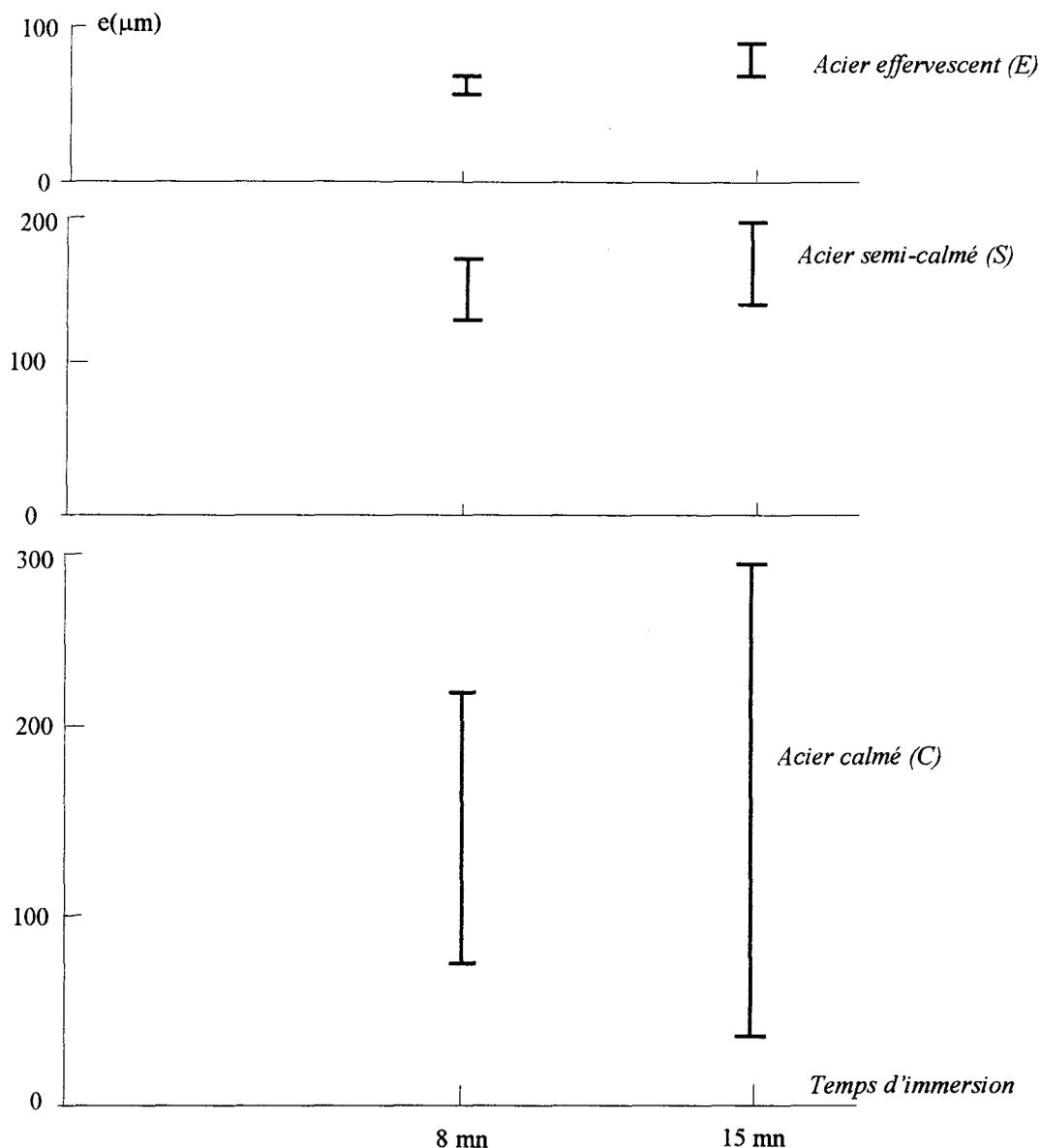


Fig. 3 : Valeurs minimale et maximale de l'épaisseur locale des revêtements obtenus après 8 et 15 mn d'immersion dans le bain Polygalva (P).

L'expression des résultats, sous forme graphique, permet de mettre en évidence, l'influence spécifique des différents éléments d'additions, sur la diminution des surépaisseurs observées lors de la galvanisation des aciers au silicium dans un bain de zinc classique (Fig. 4).

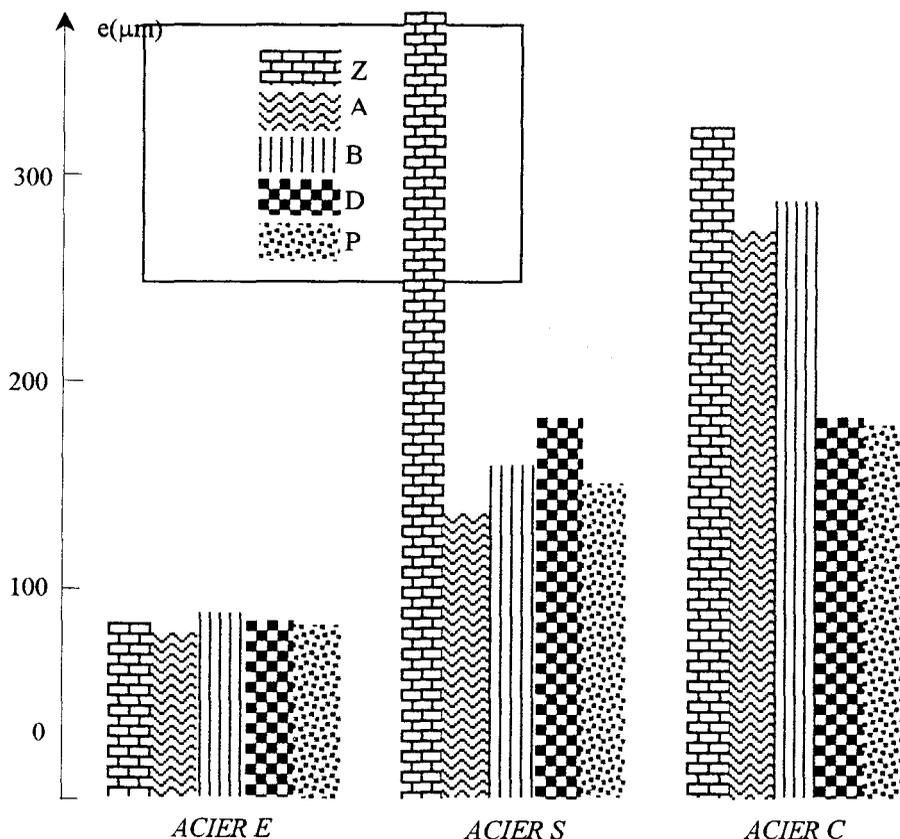


Fig. 4 : Epaisseur totale des revêtements après 8 mn d'immersion : effets du silicium dans l'acier et des éléments d'addition du bain de galvanisation.

L'effet inhibiteur, de l'aluminium (à la teneur de 0,04 %) sur la croissance exagérée des revêtements, est particulièrement visible pour l'acier semi-calmé au silicium galvanisé dans le bain Zn – Pb – Al (A), ce résultat est en accord avec les travaux antérieurs [8]. Toutefois, il n'a pas été constaté de discontinuités des revêtements, vraisemblablement en raison de la très bonne préparation de surface.

L'addition de magnésium (B) au bain A n'exerce pas d'effet bénéfique sur la réduction des prises de zinc. La présence de cet élément réducteur, dans le bain de galvanisation, permet de prévenir la formation, à la surface de l'acier, d'alumine responsable des défauts locaux de la prise de zinc. Elle semble aussi à l'origine de l'apparition du fleurage dans le cas de l'acier semi-calmé (Fig. 2).

L'introduction d'étain dans le bain de galvanisation (D) se traduit par une diminution remarquable des surépaisseurs dans le cas de l'acier à haute teneur en silicium (C). L'action de cet élément apparaît légèrement défavorable pour l'acier semi-calmé. Par contre, l'étain joue un rôle notable sur la qualité de l'aspect de surface : il favorise le fleurage (acier S) et la suppression des marbrures (acier C).

Le béryllium n'influence pas la prise de zinc des aciers au silicium (bain P). Il améliore l'écoulement du zinc.

Les différents éléments d'addition n'ont aucune influence sur l'épaisseur des revêtements formés sur l'acier effervescent.

CHAPITRE III

ÉTUDE DE LA RÉSISTANCE à la CORROSION DES REVÊTEMENTS GALVANISÉS

1) Problèmes posés par l'évaluation de la corrosion des revêtements galvanisés

1-1) Etude de la corrélation entre la durabilité en atmosphères naturelle et synthétique

Depuis l'utilisation courante de l'acier galvanisé comme matériau de construction on tente de prévoir son comportement pendant des séjours de longue durée en atmosphère. A cet effet, des échantillons sont exposés sur des sites naturels. L'évaluation de la tenue à la corrosion atmosphérique est effectuée à partir de mesures périodiques de pertes de poids. Les courbes donnant la diminution d'épaisseur en fonction du temps d'exposition permettent de faire, soit un classement de revêtements galvanisés pour un site donné, soit une comparaison du comportement d'un même revêtement dans des sites différents [9]. Le taux de corrosion est sensiblement linéaire dans un site donné, en fonction de la durée d'exposition. L'agressivité de l'atmosphère naturelle est liée aux conditions géographiques : milieu rural, marin ou industriel.

Les essais sur les sites naturels ont l'avantage d'évaluer le comportement réel des aciers galvanisés, bien qu'ils exigent des temps d'exposition très longs, ces essais sont menés parallèlement aux tests accélérés de corrosion.

Cependant, les essais accélérés en atmosphères synthétiques, atmosphères riche en dioxyde de soufre ou brouillard salin, ne reproduisent généralement pas de façon satisfaisante les phénomènes de corrosion atmosphérique [10]. Les essais d'immersion – émergence ont cependant conduit à des résultats en accord avec le comportement réel [11]. L'alternance de périodes humides et sèches à une fréquence convenable prend en considération les facteurs climatiques, dont l'importance est prépondérante.

L'introduction d'éléments d'alliage, dans le bain de zinc pour résoudre les problèmes posés par la galvanisation des aciers au silicium, est susceptible d'influencer la résistance à la corrosion atmosphérique. La nécessité d'apprécier, dans un délai raisonnable, les conséquences d'une modification de la composition chimique du bain sur la pérennité de la protection nous a conduit à utiliser, dans le cadre de cette étude, une atmosphère synthétique (température 35°C, humidité 95%, SO₂ 10 ppm en Volume, CO₂ 1% en volume) dont les caractéristiques sont jugées plus représentatives des conditions naturelles de corrosion du zinc que celles des essais normalisés [10].

1-2) Difficultés des mesures électrochimiques

Les diverses possibilités électrochimiques, de détermination de la vitesse de corrosion du zinc, ont déjà été examinées tant du point de vue des contraintes inhérentes au dispositif expérimental que des limites de validité des méthodes employées [12].

Les paramètres pris en compte dans un essai électrochimique sont limités en nombre : concentration de l'électrolyte, aération, pH de la solution, température. Les essais réalisés dans un milieu suffisamment acide pour empêcher la précipitation des produits de corrosion du zinc s'écartent des conditions normales d'utilisation des produits galvanisés. La vitesse de corrosion atmosphérique est en effet inhibée par la précipitation de carbonate basique de zinc.

Le pH habituel des pluies est compris entre 5,5 et 6 [13]. Des observations effectuées aux Etats-Unis ont cependant montré des pH bien inférieurs (Fig. 5). Les oxydes d'azote et de soufre qui proviennent de la combustion du charbon dans les centrales thermiques se transforment en acides sulfurique et nitrique dans les nuages.

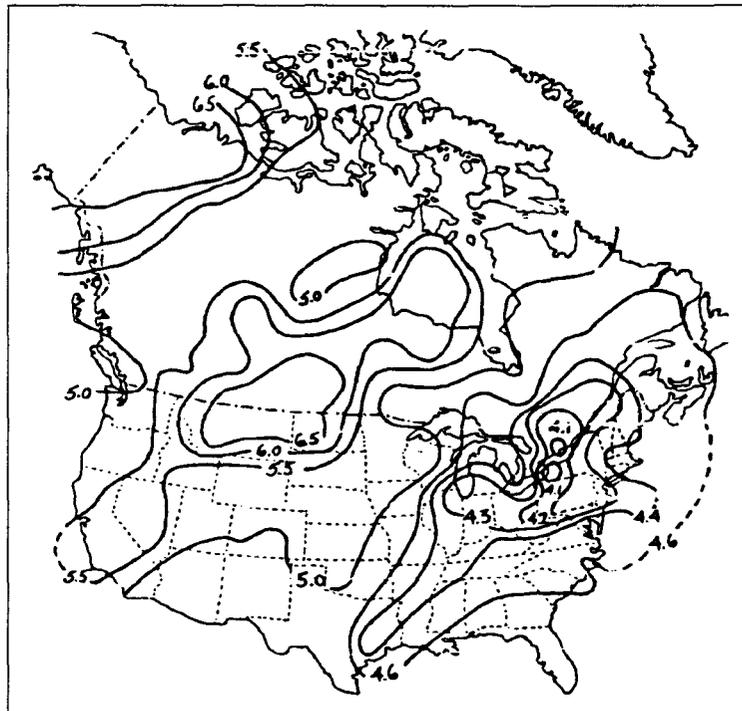


Fig. 5 : pH des pluies aux Etats-Unis et au Canada

Selon le pH des pluies, la corrosion atmosphérique du zinc peut donc être contrôlée par des processus différents. En milieu NaCl désaéré, la vitesse de dissolution du zinc est fortement influencée par le pH de la solution et la vitesse de renouvellement de l'électrolyte (Fig. 6).

En milieu *non tamponné* de pH compris entre 3,5 et 4,5, la réaction de dégagement de l'hydrogène, et par suite la réaction de corrosion du zinc, est sous le contrôle du processus de diffusion des protons, sauf aux vitesses

élevées de rotation de l'électrode. De pH 4,5 à 8,5, le courant de corrosion varie avec la vitesse ω de rotation de l'électrode :

$$i_{\text{corr}} = A + B\sqrt{\omega}$$

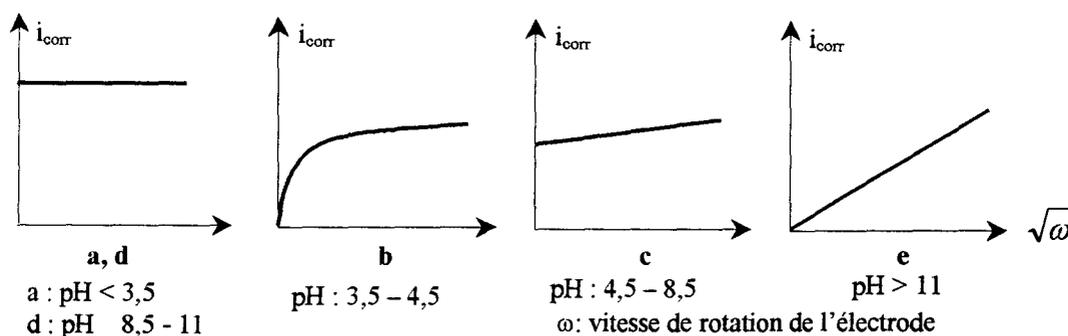
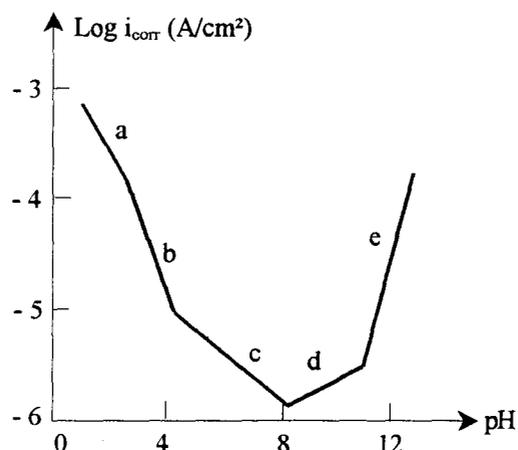


Fig. 6 : Vitesse de corrosion du zinc en milieu désaéré NaCl 0,1 M dont le pH est ajusté par addition de HCl et NaOH (14)

Le terme A est attribuable à la réaction directe du zinc avec l'eau. Dans les solutions tamponnées de pH inférieur à 6, la corrosion du zinc est régie en l'absence d'aération, par un régime d'activation puisque le courant de corrosion ne dépend pas de la vitesse de rotation de l'électrode (Fig. 7).

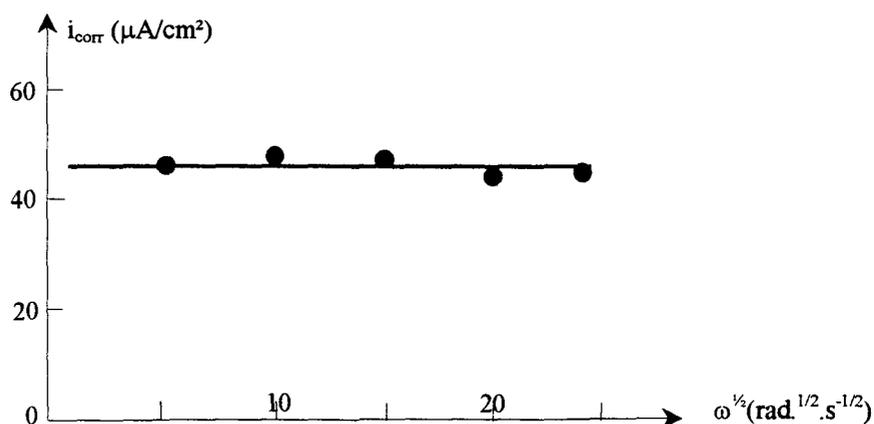


Fig. 7 : Corrosion du zinc en fonction de la vitesse ω de rotation de l'électrode en milieu désaéré NaCl 0,1 M - phtalate acide de potassium 0,2 M dont le pH est ajusté à 5,3 par addition de soude [15].

La vitesse de corrosion augmente en fonction du temps d'immersion par suite de l'accumulation superficielle des impuretés. Ce phénomène est déjà sensible pour un zinc de grande pureté (Fig. 8).

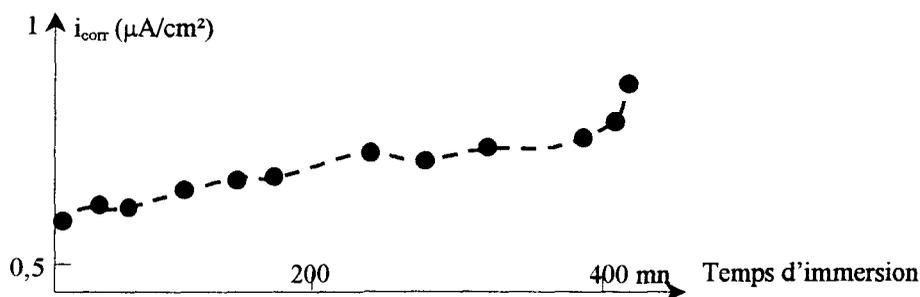


Fig. 8 : Evolution du courant de corrosion du zinc (99,99 %) en milieu désaéré et tamponné de pH 5,6 [16].

En milieu aéré, la réduction de l'oxygène, contrôlée par la diffusion, est le processus cathodique prédominant. La même variation du courant de dissolution en fonction du temps d'immersion est observée. Le prétraitement de la surface conduit à des valeurs différentes du courant initial de corrosion et à une évolution plus ou moins rapide de ce courant [16].

La présence d'éléments d'alliage dans le zinc apparaît susceptible de provoquer une évolution similaire du courant de corrosion. L'enrichissement superficiel en éléments d'alliages moins solubles que le zinc accélère la corrosion en milieu légèrement acide, si la réduction des protons est plus rapide sur cet élément d'alliage (Fig. 9).

La répartition des micropiles peut être différente, d'un échantillon à l'autre, par suite de l'existence erratique d'enrichissements superficiels en éléments d'alliage.

Dans un milieu neutre, aéré, favorisant la précipitation des produits de corrosion, la vitesse de corrosion du zinc est aussi tributaire de l'état de surface, et en particulier de la présence de microcathodes d'aluminium oxydé. L'oxygène dissous se réduit plus facilement sur le film superficiel d'oxyde de zinc et d'aluminium. Après polissage, le film est essentiellement constitué d'oxyde de zinc qui est plus réductible, ($-1,3$ V) que l'oxyde d'aluminium [17] (fig.10).

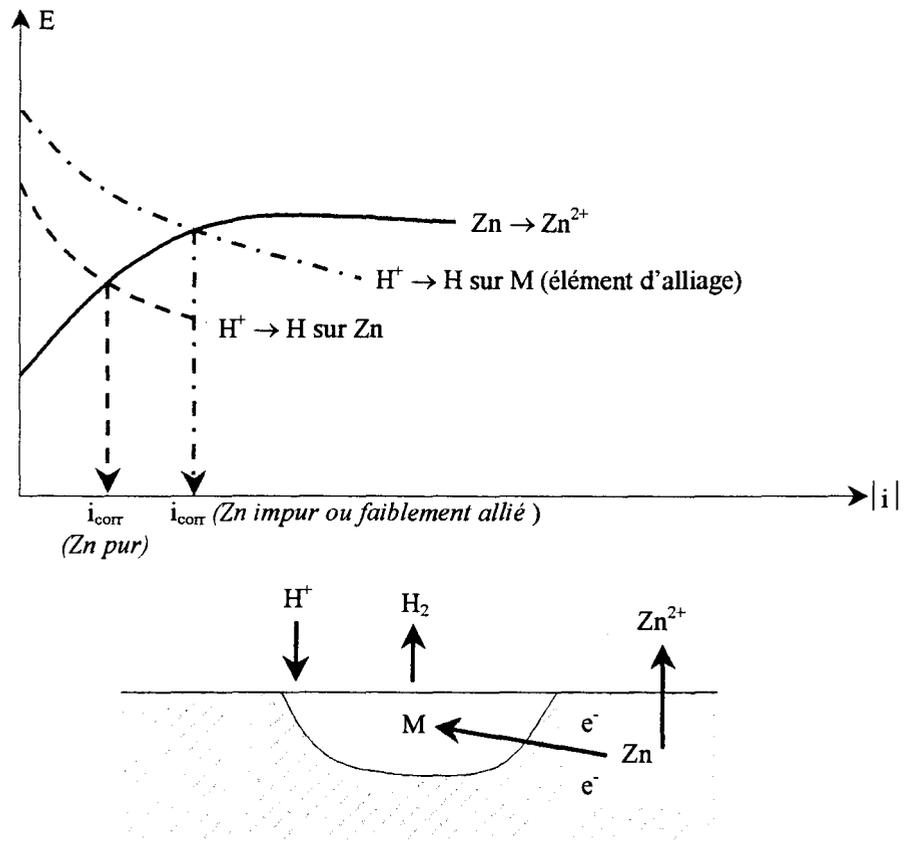


Fig. 9 : Accélération de la corrosion par suite de l'existence de microcathodes.

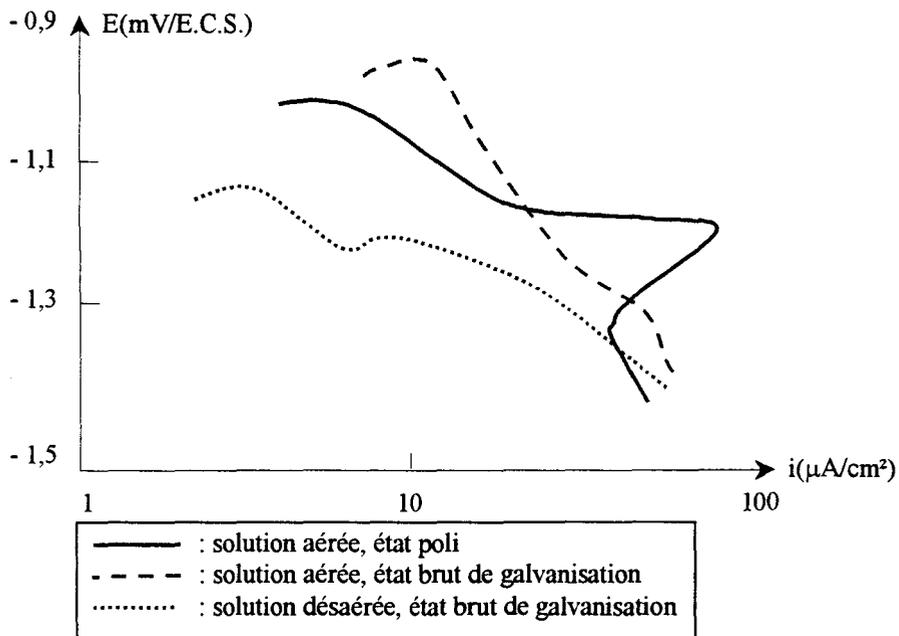


Fig. 10 : Courbes cathodiques d'un acier galvanisé en milieu NaCl 3 % aéré.

Dans le revêtement Polygalva, d'éventuels enrichissements locaux en aluminium pourraient être à l'origine d'une accélération de la vitesse de corrosion. La vitesse de croissance du film d'oxyde est enfin fortement influencée par la taille des grains, l'anisotropie cristalline et la rugosité (Fig. 11).

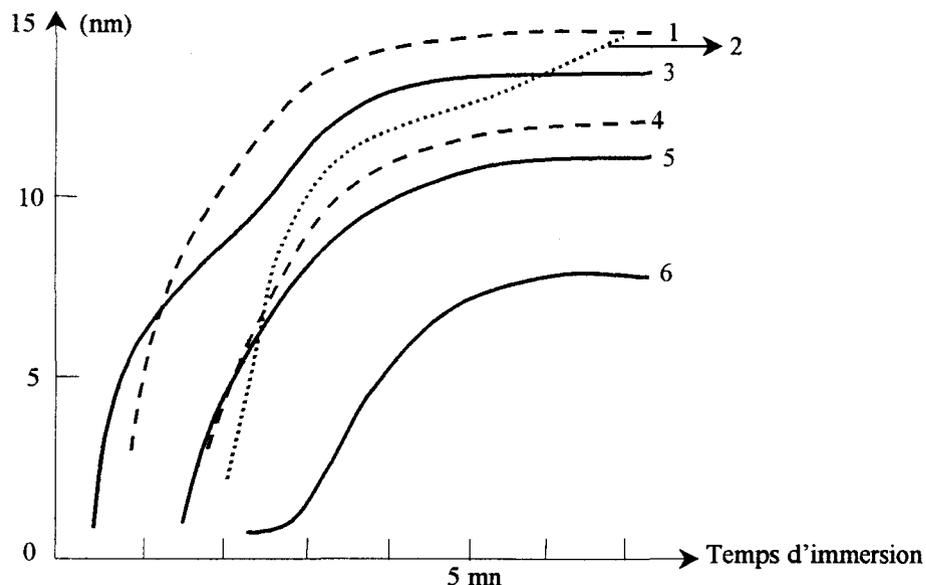


Fig. 11 : Influence des caractéristiques du revêtement galvanisé sur la vitesse de corrosion exprimée en terme d'épaisseur de la couche des produits de corrosion.

Repère	% d'orientation préférentielle (0001)	Grosseur de grain (mm)	% Al	Rugosité (μm)
1	50	2,8	0,16	0,69
2	40	2,6	0,42	0,49
3	70	1,5	0,32	0,37
4	85	1,7	0,51	0,30
5	80	2,9	0,55	0,48
6	Monocristal de zinc			

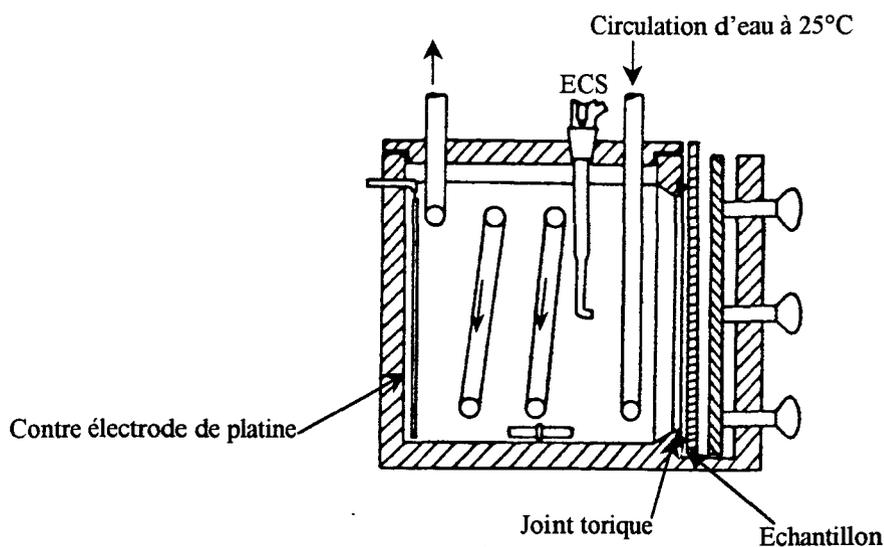


Fig. 12 : Cellule d'électrolyse

2) Etude électrochimique

2-1) Techniques expérimentales

2-1-1) Cellule d'électrolyse

La cellule électrochimique, en polyméthyl-méthacrylate, contient un litre de solution (Fig. 12).

L'électrode de travail s'applique sur l'une des parois qui comporte un évidement. Des plaques supplémentaires, comportant des fenêtres cylindriques plus petites, permettent de modifier la surface exposée. L'étanchéité est obtenue par un joint torique. Dans le cadre de cette étude, la surface en contact avec l'électrolyte est de $5,75 \text{ cm}^2$.

Sur la paroi opposée à l'échantillon est placée une contre-électrode formée d'une grille de platine.

Une cellule comportant une fenêtre sur deux parois opposées est conçue pour l'étude du couplage galvanique acier effervescent (E)/acier galvanisé.

La désaération est effectuée par barbotage préalable d'azote de haute pureté dans la solution. Une surpression de gaz inerte est maintenue au-dessus de la solution au cours de l'essai.

Une régulation thermostatique à 25°C est réalisée à l'aide d'un serpentin plongé dans la cellule.

Bien que le renouvellement régulier de la solution au voisinage de l'échantillon soit rendu possible par agitation à l'aide d'un barreau aimanté, tous les essais ont lieu (sauf spécification contraire) en milieu stagnant, qui simule mieux les conditions naturelles de corrosion des produits galvanisés.

2-1-2) Conditions de polarisation

Les valeurs du potentiel sont repérées par rapport à l'électrode de référence au calomel saturé (E.C.S.).

Les courbes de polarisation sont tracées avec une vitesse de balayage de $450 \text{ mV}\cdot\text{h}^{-1}$ (corroscript Tacussel).

Le Z-processeur (Tacussel) est utilisé pour tracer automatiquement les diagrammes d'impédance.

Seuls les revêtements obtenus après huit minutes d'immersion dans les bains classiques (Z) et Polygalva (P) sont testés à l'état brut de galvanisation.

Deux types d'électrolyte sont employés :

- Solution tampon de phthalate acide de potassium 0,05 M dont le pH est ajusté à 5,5 par addition de pastilles de soude. Dans ce milieu proche de la neutralité, les produits de corrosion du zinc sont encore solubles.

- Solutions NaCl 3 % et Na₂SO₄ 0,5 M, qui favorisent la précipitation des produits de corrosion.

2-2) Milieu acide favorisant la solubilité des produits de corrosion du zinc

2-2-1) Milieu tampon de pH 5,5

2-2-1-1) Courbes de polarisation

Dans une solution désaérée de pH 5,5 (tampon phthalate), le courant de corrosion ne dépend pas de la vitesse de rotation de l'électrode [15]. En effet, la réaction cathodique est constituée par la réaction de dégagement de l'hydrogène, qui est contrôlée par un processus d'activation [16].

Cependant, les réactions qui interviennent aux surtensions importantes, n'ont pas obligatoirement le même régime cinétique qu'au potentiel de corrosion [18]. C'est ainsi, qu'un courant limite de réduction des protons – assimilé au courant de corrosion – a pu être observé dans la région cathodique proche du potentiel de corrosion [19]

Par ailleurs, la réaction de redéposition des ions Zn²⁺ se superpose à la réduction des protons dès que l'on s'éloigne du potentiel de corrosion.

La *Fig. 13(a)* représente en milieu tampon désaéré de pH 5,5 les courbes de polarisation cathodique tracées après une demi-heure d'immersion, à partir du potentiel de corrosion vers les potentiels négatifs. La non superposition de ces courbes traduit vraisemblablement une différence de comportement électrochimique des divers revêtements galvanisés.

En milieu tampon aéré de pH 5,5 ; la réaction cathodique prépondérante est la réduction de l'oxygène dissous, qui est contrôlée par un processus de diffusion tant que l'hydroxyde de zinc ne précipite pas à la surface de l'électrode. Dans ces conditions, les courbes de polarisation cathodique sont aussi caractérisées par des différences d'aspect notables, que le milieu soit agité ou non (*Fig. 13(b)*).

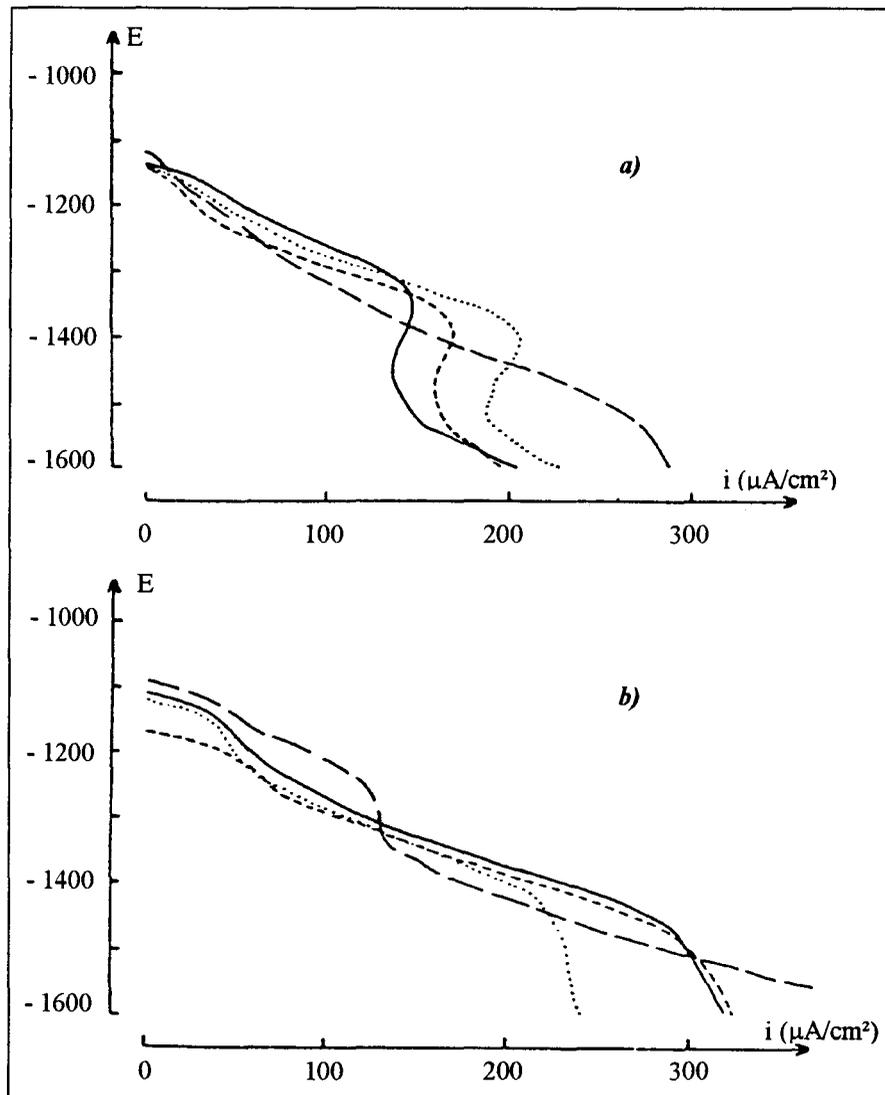


Fig. 13 : Courbes de polarisation cathodique tracées dans le sens des potentiels décroissants après $\frac{1}{2}$ heure d'immersion en milieu tamponné de pH 5,5 a) Solution stagnante désaérée b) solution aérée agitée.

- acier effervescent E galvanisé dans le bain Z
- acier effervescent (E) galvanisé dans le bain P
- acier semi-calmé (S) galvanisé dans le bain P
- acier calmé (C) galvanisé dans le bain P

2-2-1-2) Diagrammes d'impédance

Le courant de corrosion du zinc augmente en fonction du temps d'immersion par suite de l'accumulation superficielle des impuretés ou des additions volontaires [16]. De ce fait, la mesure de l'impédance complexe de l'interface, dans un large domaine de fréquences, ne permet pas d'accéder à une valeur définie de la résistance de transfert de charge (limite à fréquence intermédiaire de l'impédance).

La Figure 14 montre quelques exemples d'un diagramme d'impédance complexe obtenu en superposant, au potentiel de corrosion libre, une perturbation sinusoïdale de potentiel 10 mV crête à crête, dont la fréquence varie de 10^4 à 10^{-2} Hz. Dans le cas le moins défavorable, le diagramme

d'impédance est constitué de deux boucles capacitives caractéristiques du processus de transfert de charges et du phénomène diffusionnel, qui interviennent respectivement aux hautes et basses fréquences. En général, la distorsion du diagramme est la traduction :

- d'une évolution du courant et du potentiel de corrosion stationnaires pendant le tracé du diagramme
- d'une dispersion de la constante de temps imputable aux hétérogénéités de la surface de l'électrode.

L'interaction des divers processus se déroulant à l'interface peut conduire à un seul arc de cercle déformé.

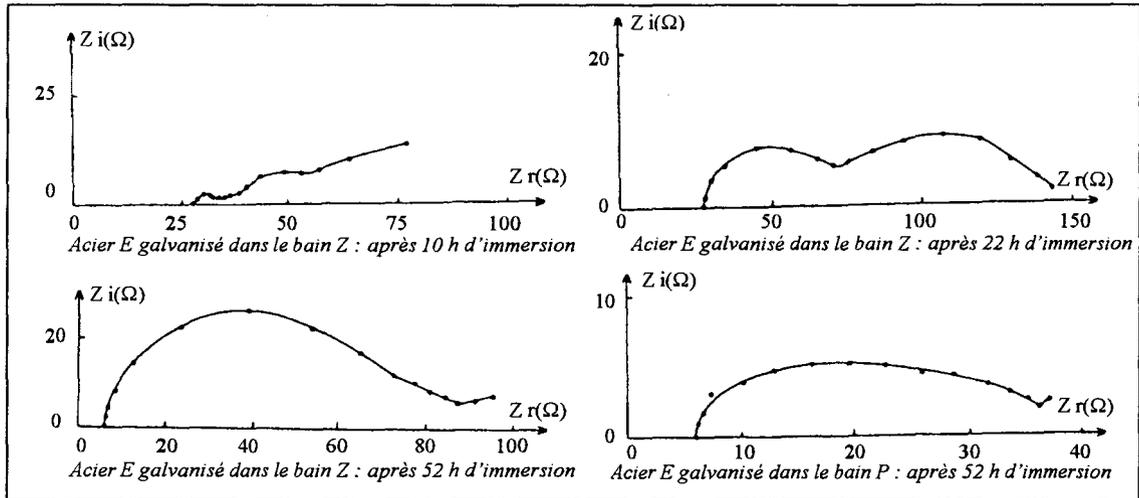


Fig. 14 : Diagramme d'impédance en milieu stagnant et aéré de pH 5,5 (tension sinusoïdale : 10 mV crête à crête domaine de fréquences : $10^4 - 10^2$ Hz, surface de l'échantillon : 5,75 cm²).

2-2-1-3) Dosage de la concentration en zinc dissous

L'examen de la concentration moyenne de la solution en ions Zn²⁺, après des temps d'immersion variés, met par ailleurs en évidence que le même revêtement galvanisé peut subir, d'un échantillon à l'autre, une dissolution plus ou moins importante dans les mêmes conditions (Tableau V).

Tableau V : Comparaison de la concentration en zinc dissous (10^{-4} Mole . l⁻¹) après divers temps d'immersion en milieu aéré de pH 5,5 (dosage du zinc par polarographie impulsionnelle à l'aide de la méthode des ajouts dosés).

Temps d'immersion (heures)	Acier E		Acier S	Acier C
	Bain Z	Bain P	Bain P	Bain P
16 ^(*)	1,02	0,97	0,88	1,15
16 ^(*)	1,30			
72	1,25	1,15	1,15	1,20
96	2,20	3,15	4,25	4,00
96	4,00	4,60	4,05	5,00
96	4,20	7,40	7,80	9,60

(*) Avec agitation

Une variation de la surface vraie peut être la cause partielle de la dispersion des résultats. En effet, l'épaisseur locale du revêtement peut évoluer

de façon sensible pour les aciers au silicium galvanisés dans le bain P, notamment dans le cas de l'acier C. Un polissage superficiel, en vue d'éliminer les surépaisseurs, provoquerait des affleurements locaux d'îlots de la phase ζ . Le couplage galvanique des phases η et ζ se traduirait alors par la corrosion préférentielle de la phase η qui est la moins noble.

La non-reproductibilité des résultats doit être aussi attribuée à une distribution erratique dans la phase η des ségrégations chimiques (Si, Al, Sn ...) qui se concentrent préférentiellement aux interfaces η / ζ . Or, les îlots de phase ζ dispersés dans la couche externe η sont progressivement mis à nu au cours de la dissolution. La propension du revêtement, de l'acier C galvanisé dans le bain P, à se corroder plus rapidement, quand le temps d'immersion croît, est sans doute liée à l'existence d'excroissances caractérisées par une forte hétérogénéité structurale.

2-2-1-4) Evolution du potentiel de dissolution en fonction du temps

Le temps global de dissolution d'un revêtement est fonction de la réactivité, de l'homogénéité et de l'épaisseur relative des différentes couches de galvanisation. La Fig. 15 représente l'évolution en fonction du temps du potentiel de dissolution dans une solution stagnante aérée de pH 5,5. Les potentiels de corrosion des phases fer - zinc ζ et δ_1 sont compris entre ceux du zinc et de l'acier. Le palier initial de potentiel correspond à la dissolution uniforme de la couche η . La chute de potentiel suivie d'un second palier traduit la mise à nu de la phase ζ . Le second saut de potentiel correspond à l'apparition de la phase δ_1 .

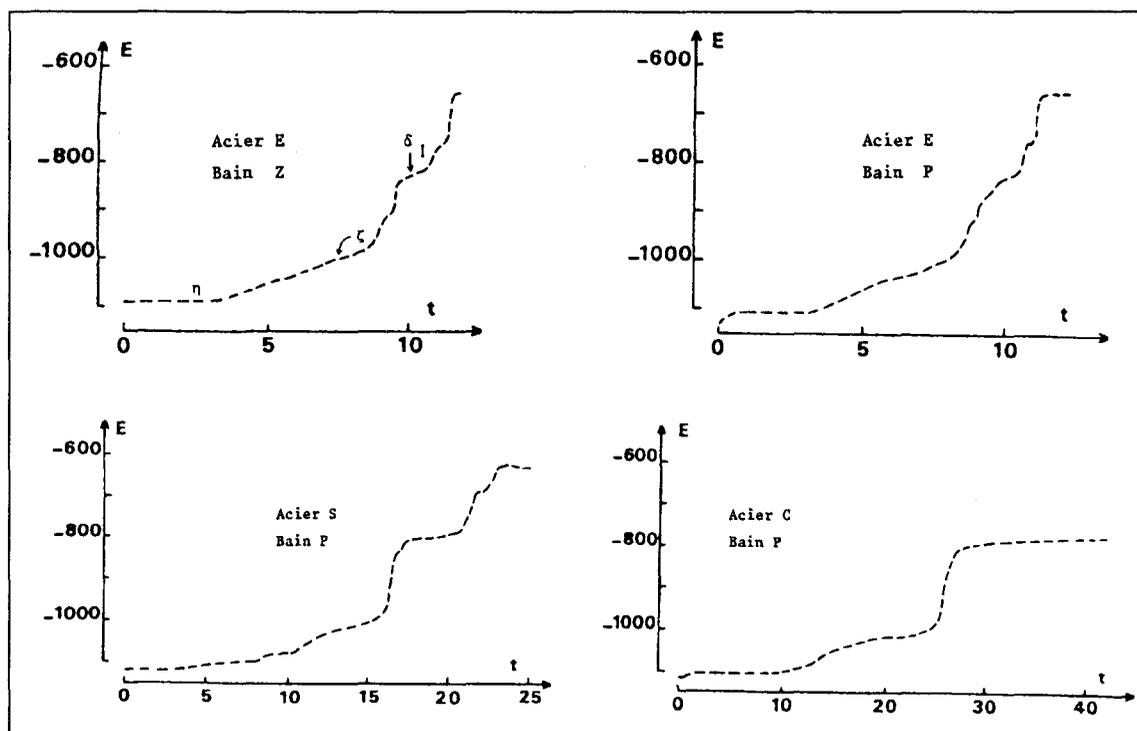


Fig. 15 : Evolution du potentiel de dissolution E (mV/E.C.S.) en fonction du temps d'immersion t (jours) en milieu aéré stagnant de pH 5,5.

Compte-tenu de l'épaisseur approximativement égale des différentes couches des revêtements obtenus dans les bains Z et P sur l'acier effervescent, il est remarquable de constater que les courbes potentielles de dissolution – temps correspondantes sont pratiquement superposables.

De même, le temps de dissolution de chacune des couches du revêtement formé sur l'acier semi-calmé S galvanisé dans le bain P s'avère cohérent avec l'épaisseur respective de ces couches. Il semble donc que les éléments d'alliage Si, Al, Sn, Mg affectent peu la vitesse de dissolution moyenne des phases fer – zinc, tout au moins dans ces conditions expérimentales.

La comparaison des temps globaux de dissolution apparaît être une méthode intéressante d'évaluation, en fonction de la nature du substrat et du bain de galvanisation, des propriétés électrochimiques des revêtements galvanisés.

En prenant ainsi en considération l'ensemble des influences momentanées des particularités chimiques et structurales ponctuelles, le revêtement est caractérisé par un comportement électrochimique moyen, sous réserve que les couches de galvanisation soient suffisamment homogènes.

2-2-1-5) Couplage galvanique

La Fig. 16 représente les variations du potentiel et du courant de corrosion galvanique, respectivement E_g et i_g , en fonction du temps de couplage acier/acier galvanisé dans un milieu aéré de pH 5,5.

Le courant de corrosion galvanique, qui diminue au cours du temps, est d'autant plus faible que la teneur en fer du composé fer – zinc augmente, c'est-à-dire que le potentiel du couple se rapproche de celui de l'acier.

Comme les courbes d'évolution du potentiel de dissolution libre en fonction du temps d'immersion le laissaient prévoir, les possibilités de protection cathodique ne sont pas modifiées par l'introduction d'éléments d'alliage dans le bain de galvanisation. Elles sont d'autant plus favorables que la teneur en zinc de la couche au contact du milieu électrolytique est élevée.

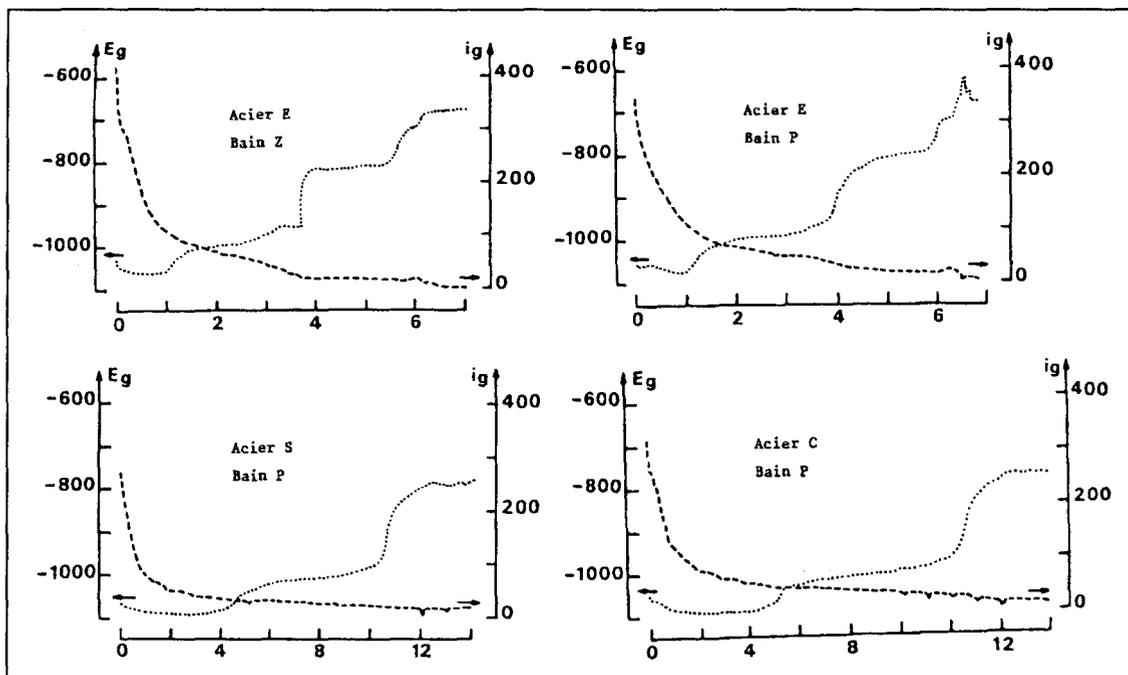


Fig. 16 : Evolution du courant galvanique i_g ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) et du potentiel de E_g (mV/E.C.S.) en fonction du temps d'immersion (jours) en milieu aéré et stagnant de pH 5,5.
Aire cathodique (acier effervescent) = aire anodique (revêtement galvanisé) = $5,75 \text{ cm}^2$.

2-2-2) Milieu tamponné de pH 4,1

Lorsque le comportement électrochimique des différentes couches de galvanisation est examiné dans un milieu plus acide, l'allure des courbes d'évolution du potentiel de dissolution en fonction du temps d'immersion est modifiée (Fig. 17). En particulier, le temps global de dissolution du revêtement formé sur l'acier E galvanisé dans le bain P se révèle inférieur à celui du revêtement obtenu dans le bain Z.

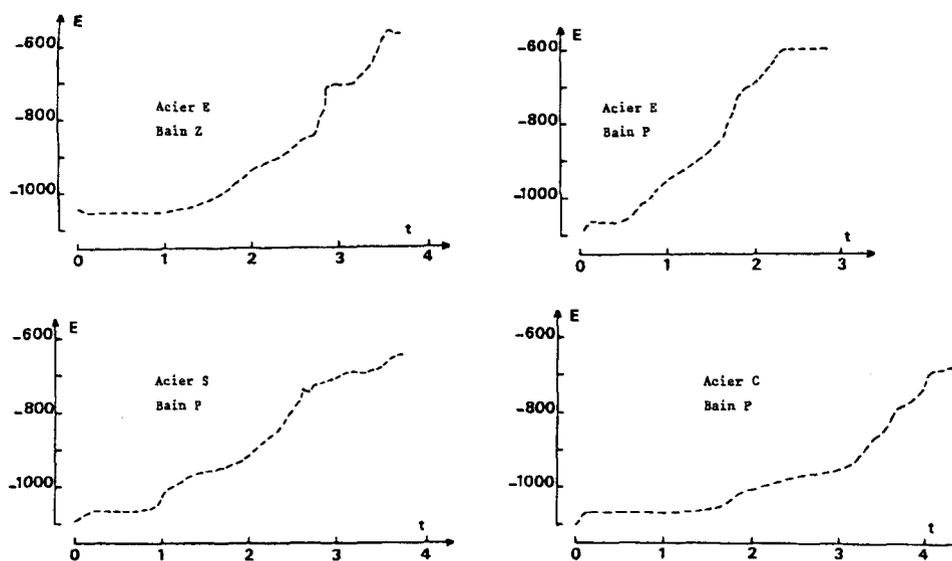


Fig. 17 : Evolution du potentiel de dissolution E (mV/E.C.S.) en fonction du temps d'immersion t (jours) en milieu aéré et agité de pH 4,1 (tampon phthalate).

La Fig. 18 montre que la galvanisation de l'acier effervescent dans les bains A et D se traduit par une dissolution plus rapide du revêtement. L'accélération de la vitesse de dissolution apparaît essentiellement due à la présence d'aluminium (bain A) et d'étain (bain D) dans la couche η .

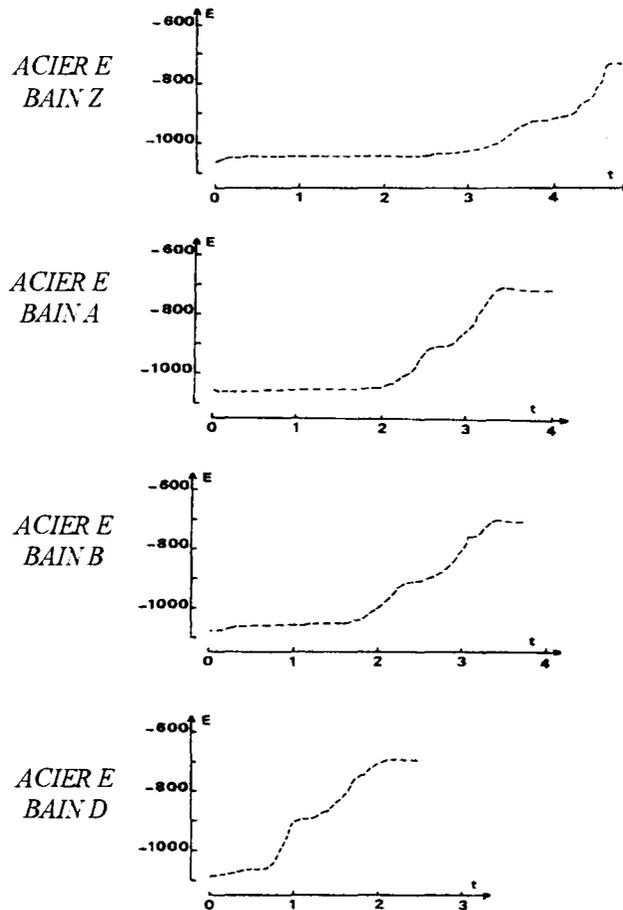


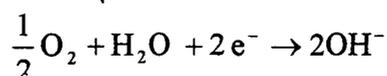
Fig. 18 : Evolution du potentiel de dissolution E (mV/E.C.S.) en fonction du temps d'immersion t (jours) en milieu aéré et stagnant Na_2SO_4 0,5 M de pH 4,1 (tampon phthalate).

La mise en évidence d'une plus grande vitesse de corrosion du revêtement P dans un milieu acide, qui s'écarte des conditions habituelles d'utilisation des produits galvanisés montre, qu'en matière de prévision de la résistance à la corrosion atmosphérique, les essais électrochimiques doivent avoir lieu dans un milieu neutre et non dans un milieu qui privilégie la réduction activée des protons par rapport à la réduction de l'oxygène dissous.

2-3) Milieux neutres favorisant la précipitation des produits de corrosion du zinc

2-3-1) Courbes de polarisation cathodique

En milieu NaCl 3 % aéré, la vitesse de corrosion de l'acier galvanisé est contrôlée par la réaction cathodique :

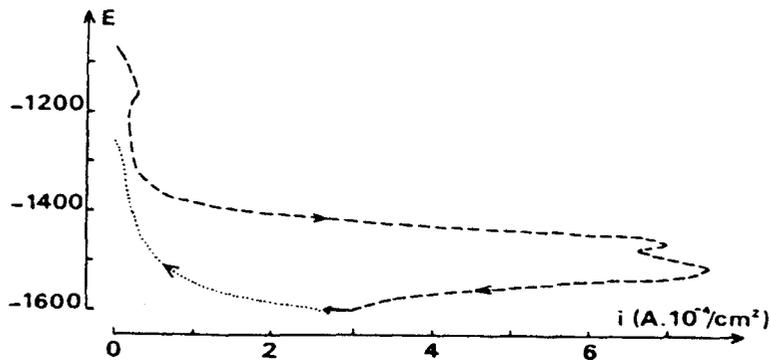


Au potentiel de dissolution libre, un oxyde ou un hydroxyde de zinc – $\text{ZnO} - \text{ZnO}, x\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{Zn}(\text{OH})_2$ – se forme sur l'électrode.

Le processus de réduction des produits d'oxydation du zinc intervient en dessous de -1400mV/ECS (Fig. 19a). L'existence d'un pic vers -1500mV/ECS montre que seule une fraction de l'oxyde superficiel est réductible [17]). Un autre pic, dont l'amplitude est moins grande, est aussi mis en évidence au voisinage immédiat du potentiel d'abandon, entre -1100 et -1200mV/ECS (Fig. 19b,c). De ce fait, la courbe de polarisation cathodique n'a pas de palier de diffusion à proximité des potentiels d'abandon qui correspond au courant de réduction de l'oxygène que nous assimilons au courant de corrosion de l'acier galvanisé.

Les propriétés semi-conductrices de l'oxyde de zinc peuvent être modifiées par les éléments d'alliage provenant du bain de galvanisation. La présence d'aluminium dans le film d'oxyde est notamment susceptible d'augmenter son activité catalytique vis-à-vis de la réduction de l'oxygène dissous. L'efficacité moins grande de la surface cathodique (c'est-à-dire une plus faible conductivité électronique du film d'oxyde) se traduit, aux faibles surtensions, par un déplacement vers les plus basses densités de courant de la courbe de polarisation et par l'absence d'un courant limite de diffusion [18].

a)



b) - - - après 4 h d'immersion

— après 24 h

..... après 72 h

c) — après 4 h d'immersion

- - - après 27 h

..... après 139 h

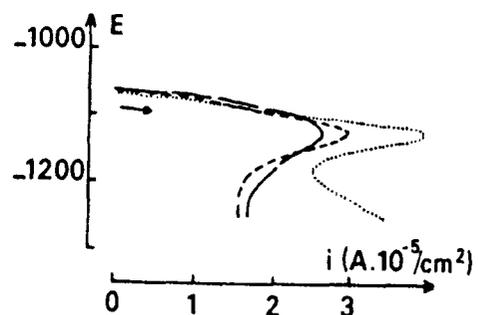
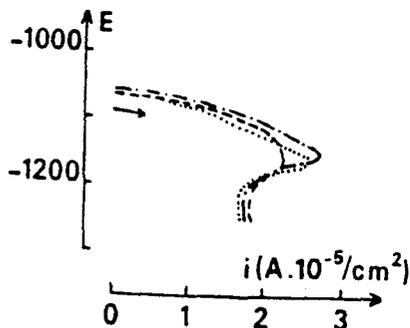


Fig. 19 : Particularités de la courbe de polarisation cathodique en milieu NaCl 3 % aéré et stagnant. a. Acier effervescent galvanisé dans le bain Z : tracé de la courbe dans le sens des potentiels décroissants après 3 jours d'immersion. b. Acier effervescent galvanisé dans le bain Z. c. Acier calmé galvanisé dans le bain P.

Les courbes cathodiques des divers revêtements sont tracées dans le sens des potentiels décroissants après 1 heure d'abandon dans les milieux stagnants NaCl 3 % et NaSO₄ 0,5 M ; désaérés ou aérés (Fig. 20, 21).

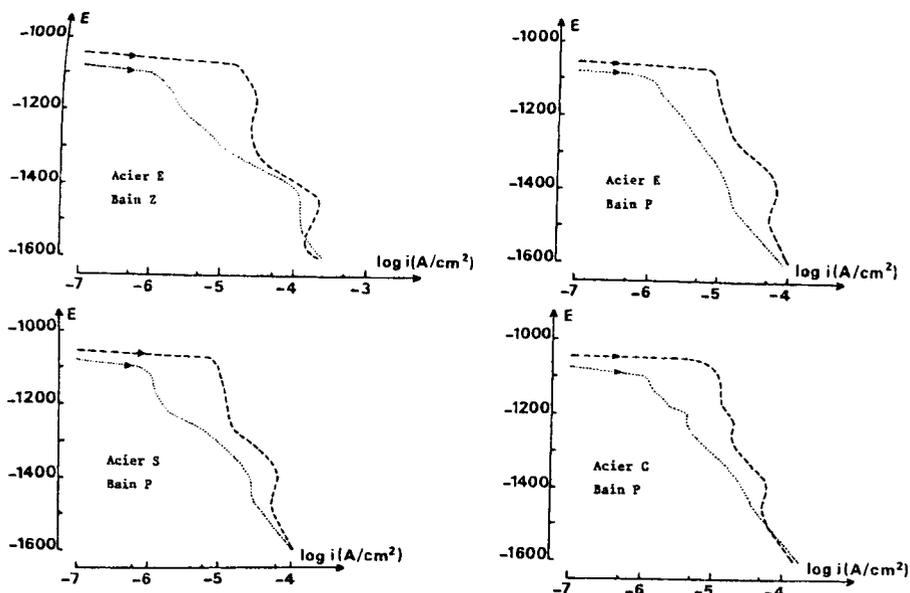


Fig. 20 : Courbes de polarisation cathodique en milieu stagnant NaCl 3 % désaéré (...) et aéré (---) : tracé après 1 heure d'immersion à partir du potentiel d'abandon vers les potentiels plus négatifs.

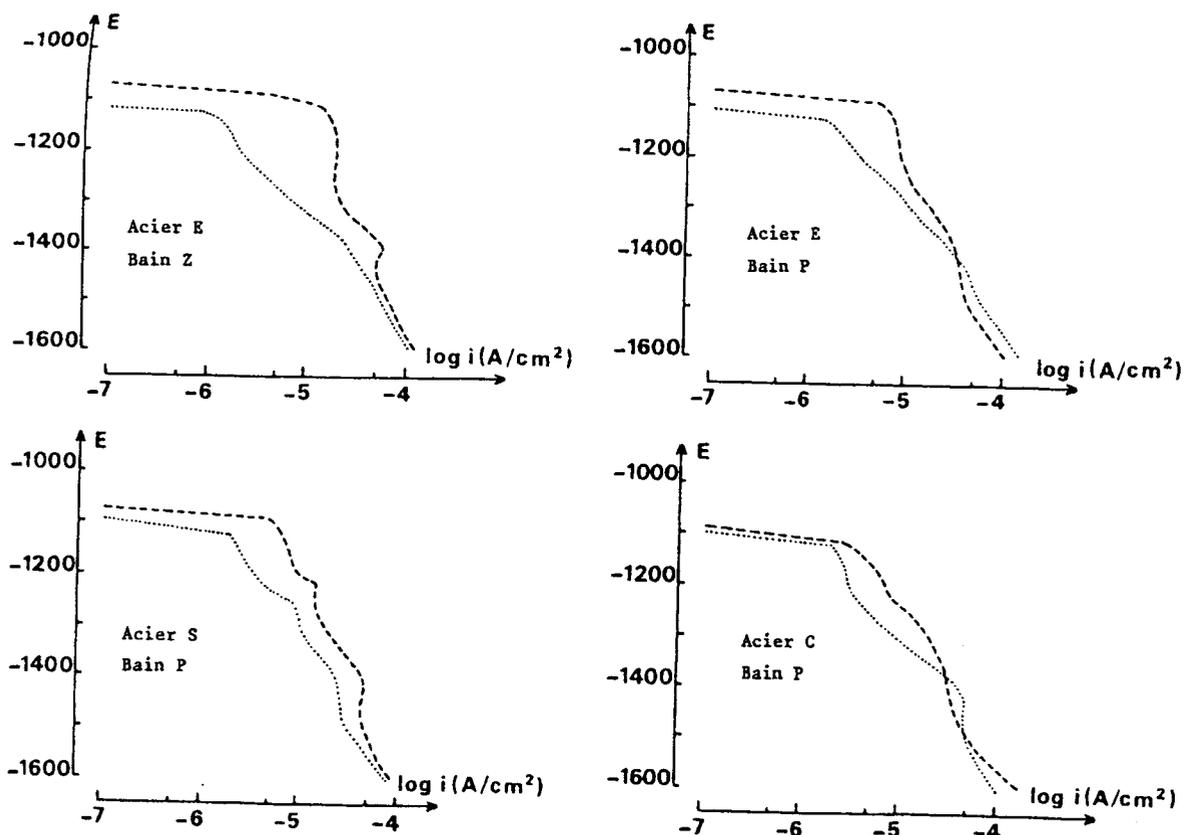


Fig. 21 : Courbes de polarisation cathodique en milieu stagnant Na₂SO₄ 0,5 M désaéré (...) et aéré (---) : tracé après 1 heure d'immersion à partir du potentiel d'abandon vers les potentiels plus négatifs.

D'une manière générale, par rapport à l'acier effervescent, galvanisé dans le bain Z, les courants cathodiques sont au voisinage du potentiel de corrosion (surtensions comprises entre 50 et 100 mV) plutôt inférieurs pour les aciers galvanisés dans le bain P, surtout en milieu aéré NaCl et Na₂SO₄.

Le milieu Na₂SO₄ désaéré constitue une exception : les courants cathodiques sont à proximité du potentiel de corrosion, plus faibles pour l'acier effervescent galvanisé dans le bain Z.

Compte-tenu des variations probables de la surface vraie d'un échantillon à l'autre il serait hasardeux de conclure qu'à de plus faibles courants cathodiques, aux potentiels légèrement négatifs par rapport au potentiel de dissolution libre, correspond une plus faible vitesse de corrosion.

Il semble cependant que les ségrégations superficielles de la couche externe η n'augmentent pas l'activité catalytique du film d'oxyde superficiel vis-à-vis de la réduction de l'oxygène dissous.

L'apparition d'un pic supplémentaire entre - 1200 et - 1300 mV/ECS indique que le processus de réduction de l'oxyde superficiel est particulièrement complexe. Cette anomalie est observée de manière erratique dans le cas des aciers S et C galvanisés dans les bains Z et P.

2-3-2) Courbes de polarisation anodique

Après tracé des courbes cathodiques (*Fig. 20 et 21*), les échantillons d'acier galvanisé sont laissés en dissolution libre pendant 1 heure en milieu stagnant NaCl 3% ou Na₂SO₄ 0,5 M.

La courbe de polarisation anodique $E - \log i$, tracée à l'issue de cette période d'abandon, présente une région linéaire dans laquelle la dissolution est contrôlée par un régime d'activation (*Fig. 22*).

L'extrapolation de la droite de Tafel au potentiel libre constitue une méthode de détermination simple du courant de corrosion de l'acier galvanisé. Le *Tableau VI* regroupe les valeurs ainsi obtenues.

Par ailleurs, les courbes de polarisation anodiques sont tracées sans polarisation cathodique préalable après une heure d'immersion et dans ce cas les courants de corrosion déterminées par extrapolation de la droite de Tafel comme précédemment sont plus élevées (*Tableau VI :**).

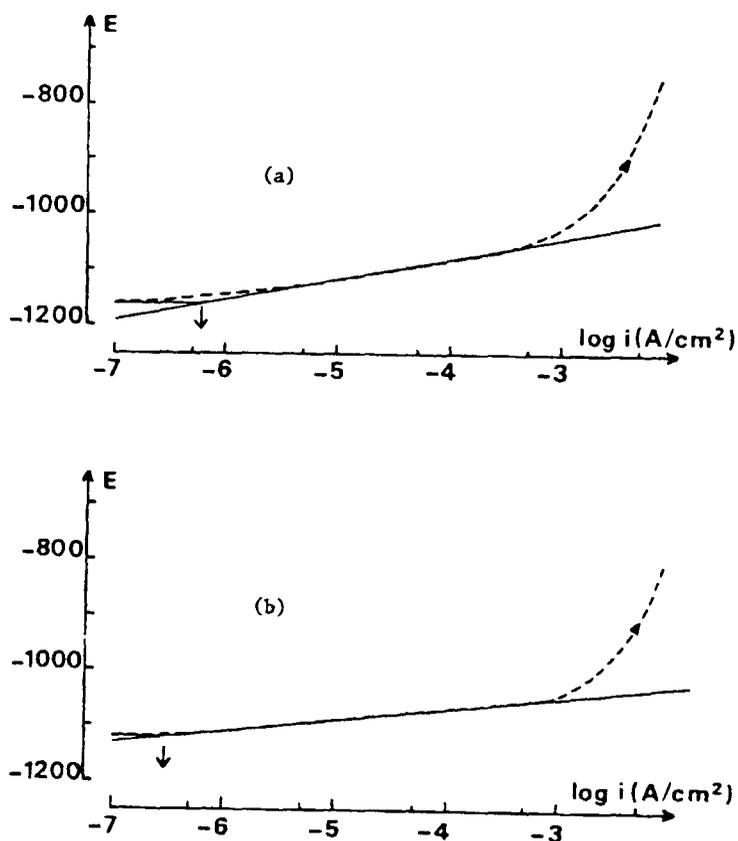


Fig. 22 : Courbes de polarisation anodique de l'acier semi-calmé S galvanisé dans le bain P tracées 1 heure après réduction cathodique du film d'oxyde. a) Milieu NaCl 3 % désaéré et stagnant. b) Milieu Na₂SO₄ 0,5 M désaéré et stagnant.

Tableau VI : Courants de corrosion (10^{-7} A.cm⁻²) en milieu désaéré et stagnant de divers échantillons d'acier galvanisé.

	Acier E Bain Z	Acier E Bain P	Acier S Bain P	Acier C Bain P
NaCl 3 %	5	5	6	8
	14*	15*	20*	16*
Na ₂ SO ₄ 0,5 M	15	7	3	8
	25*	23*	9*	70*

*1 h d'immersion : $\frac{1}{4}$ de barbotage N₂ dans la solution, $\frac{3}{4}$ h au-dessus de la solution.

Tableau VII : Pentes de Tafel (mV/décade) de la réaction anodique en milieu désaéré et stagnant.

	Acier E Bain Z	Acier E Bain P	Acier S Bain P	Acier C Bain P
NaCl 3 %	53	39	37	39
	17*	18*	15*	18*
Na ₂ SO ₄ 0,5 M	45	35	22	39
	27*	22*	20*	28*

*1 h d'immersion : $\frac{1}{4}$ de barbotage N₂ dans la solution, $\frac{3}{4}$ h au-dessus de la solution.

2-3-3) Couplage galvanique acier/acier galvanisé

En milieu NaCl 3 %, le potentiel de corrosion galvanique diminue beaucoup plus lentement qu'à pH 5,5 (Fig. 23). L'importance des phénomènes de couplage galvanique décroît lorsque les conditions de pH favorisent la formation de produits de corrosion insolubles, qui réduisent le courant de corrosion galvanique.

Comme en milieu un peu plus acide, la protection cathodique du fer par le zinc et les alliages fer – zinc n'apparaît pas altérée par les hétérogénéités chimiques du revêtement consécutives à l'emploi d'un bain faiblement allié.

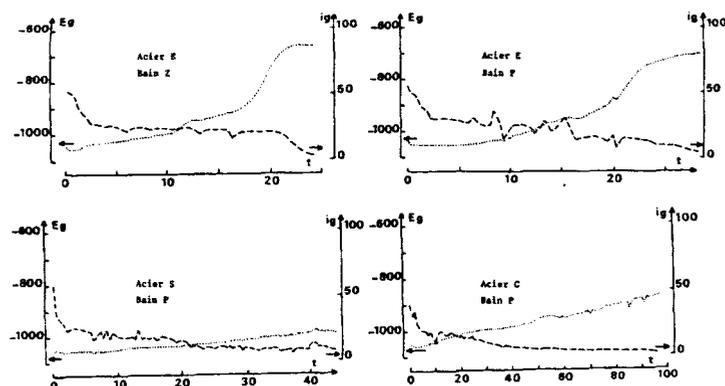


Fig. 23 : Evolution E_g (mV/E.C.S.) et du courant de corrosion galvanique i_g (mA/cm²) en fonction du temps t (jours) de couplage acier effervescent / acier galvanisé en milieu NaCl 3 % aéré et stagnant.

3) Essais accélérés en atmosphère synthétique

3-1) Conditions expérimentales

3-1-1) Introduction

La durabilité de la protection de l'acier par le revêtement de zinc est attribuée à la faible vitesse de corrosion du revêtement par suite de la formation d'une couche adhérente de produits de corrosion, qui contrôle l'accès des éléments agressifs du milieu ambiant, l'oxygène et le gaz sulfureux, à la couche extérieure sous-jacente η dont la composition est sensiblement celle du bain de galvanisation.

La présence d'anhydride carbonique joue un rôle favorable sur la résistance à la corrosion atmosphérique : la couche protectrice est constituée de carbonate basique 2ZnCO_3 , 3Zn(OH)_2 plus insoluble que l'hydroxyde de zinc Zn(OH)_2 .

Le but de l'essai accéléré est d'obtenir une information dans un temps plus court que l'exposition sur site naturel donc de provoquer une dégradation plus rapide du revêtement galvanisé, mais sans toutefois modifier le mécanisme de la corrosion atmosphérique. Les conditions de l'essai doivent donc prendre en considération l'ensemble des facteurs contrôlant la cinétique de la corrosion en atmosphère naturelle : température, humidité, présence d'anhydride sulfureux et de gaz carbonique.

D'une sévérité excessive, les essais à forte teneur en SO_2 (600 ppm : DIN 50018, 200 ppm : N 136 de l'ISO TC 107 ...), ou au brouillard salin, ne sont pas des essais valables de simulation car les atmosphères, et, par suite, les processus de corrosion, sont trop différents des conditions atmosphériques. Les essais à basse teneur SO_2 respectent mieux les mécanismes réactionnels mis en jeu lors de la corrosion atmosphérique.

Un premier dispositif expérimental, prenant en compte les divers facteurs de la corrosion atmosphérique, a été mis au point [20]). Le contrôle automatique des conditions opératoires a été réalisé ultérieurement [21]. Cet appareillage permet d'exposer un grand nombre d'éprouvettes métalliques à une atmosphère homogène contenant des teneurs en SO_2 et en CO_2 constantes, dans des conditions précises de température et d'humidité.

3-1-2) Définition de l'atmosphère synthétique

Les paramètres suivants sont maintenus constants :

- Température : $35 \pm 0,5^\circ\text{C}$
- Taux d'humidité : $95 \pm 2 \%$
- Teneur en SO_2 : 10 ± 1 ppm en volume
- Teneur en CO_2 : 1 % en volume

Un cycle d'exposition journalier comprend :

- Une exposition de 21 heures à l'atmosphère précédemment définie
- Un lavage à l'eau déminéralisée pendant une minute, l'injection de SO₂ étant interrompue afin d'éviter la saturation par le SO₂ de l'eau recouvrant les éprouvettes
- Un maintien de 2 h 59 mn en atmosphère d'humidité relative 95 %, exempte de SO₂, pour réaliser à nouveau l'équilibre surface métallique / atmosphère humide. L'appareil conçu permet d'effectuer les essais en continu sept jours sur sept avec une surveillance minime.

3-1-3) Description du dispositif d'essai

Les éprouvettes sont suspendues verticalement par des crochets en plastique sur un carrousel tournant à la vitesse de 2 tours / mn au centre d'une cuve cylindrique à double paroi dont le volume est voisin de 1 m³. Une circulation d'eau thermostatée dans la double enveloppe maintient la température constante. L'atmosphère de l'enceinte est générée au débit de 100 l/mn, à partir d'un réseau d'air comprimé (dépoussiéré et exempt d'huile) et de bouteilles SO₂ et CO₂. Le volume de chaque effluent est contrôlé par débitmètre. Un mélange primaire air – SO₂ est injecté (40 l/mn) dans la cuve parallèlement à un volume d'air finement divisé qui a traversé un réservoir contenant de l'eau à 35°C. Cet air à 95 % d'humidité relative reçoit, avant son injection (60 l/mn) dans la cuve, un apport de CO₂.

La mesure et la régulation permanente de la teneur en SO₂ s'effectuant de la manière suivante :

- Un prélèvement (60 l/mn) de l'atmosphère est réalisé en continu, au moyen d'une pompe à membrane, en trois points situés sur une même verticale dans l'enceinte thermostatée.
- Cet échantillon traverse une cellule d'électrolyse contenant une solution sulfurique de bromure de potassium.
- L'oxydation du bromure est asservie par l'intermédiaire d'un régulateur proportionnel intégral de manière à ce que le brome produit réagisse de manière quantitative par rapport au SO₂.
- La mesure de la différence de potentiel introduite par le courant d'électrolyse aux bornes d'une résistance étalon permet d'agir par l'intermédiaire d'un deuxième régulateur proportionnel intégral sur l'asservissement de la vanne qui commande la bouteille de SO₂.

Durant les essais, le fonctionnement correct de l'ensemble de régulation est vérifié par iodométrie (*Tableau VIII*).

Tableau VIII : Contrôle par voie chimique de la teneur en SO₂

	1 ^{ère} semaine	8 ^{ème} semaine
Lecture « cellule »	9,8 ppm	10,1 ppm
Iodométrie	8,7 ppm	10,9 ppm

L'humidité relative est contrôlée ponctuellement selon la méthode classique : la différence de température entre deux thermomètres, l'un sec et l'autre humide, sert à calculer le degré hygrométrique.

De plus, une mesure continue de l'humidité relative régnant dans l'enceinte est obtenue par conversion de cette différence de température en grandeur électrique. Quel que soit le courant qui la traverse, la tension d'une diode Zener reste constante. Par contre, cette tension varie en fonction de la température d'où l'utilisation pour la mesure en continu de l'humidité relative de diodes Zener non compensées en température et parcourues par un courant aussi faible que possible pour éviter un échauffement parasite par effet Joule. Les mesures régulières effectuées à partir des thermomètres sont en très bon accord avec celles fournies en continu par les diodes Zener. L'absence de régulation de l'humidité relative est justifiée par la facilité d'obtention du niveau retenu.

3-1-4) Programme d'essai

Le Carrousel peut recevoir au maximum 120 éprouvettes. Le nombre total d'éprouvettes à tester est de 360 ; il se décompose comme suite : 3 aciers différents x 5 compositions du bain de galvanisation x 6 durée d'exposition (1, 2, 4, 6, 8, 10 semaines) x 4 éprouvettes identiques par essai. Des séries groupant 15 éprouvettes ont été préparées, une éprouvette de chaque qualité d'acier étant galvanisée dans l'un des 5 bains. Pour un essai de durée déterminée, 4 séries d'éprouvettes sont exposées.

Le programme d'exposition a été organisé de façon à compenser une éventuelle dérive des conditions expérimentales. Parallèlement, des éprouvettes de zinc laminé (200 x 100 mm) sont introduites chaque semaine pour une durée de 1 et 2 semaines. La vitesse de corrosion du zinc laminé en atmosphère naturelle est connue, ce qui permet d'étalonner l'agressivité de l'essai accéléré et de vérifier par ailleurs la reproductibilité des conditions expérimentales.

3-1-5) Détermination de la vitesse de corrosion

Toutes les éprouvettes sont pesées avant l'essai. Après exposition, les éprouvettes sont pesées, lavées et décapées selon la méthode d'Anderson et Reinhard : immersion pendant 1 mn dans une solution à 80°C contenant 200 g/l d'eau de trioxyde de chrome CrO₃. Les éprouvettes sont à nouveau pesées après dissolution des produits de corrosion.

Une série de 15 éprouvettes (3 aciers x 5 bains) non exposées est utilisée comme témoin de décapage. La perte de poids observée après immersion dans la solution d'acide chromique, de l'ordre de 0,02 g pour une surface totale de 4,3 dm², est retranchée de la perte de poids des éprouvettes soumises à l'essai accéléré. La vitesse de corrosion est ensuite exprimée en terme de diminution moyenne d'épaisseur e (μm).

3-2) Résultats

3-2-1) Examen des éprouvettes corrodées

Les aciers S et C galvanisés dans le bain de zinc classique présentent un enrouillement précoce par suite de l'absence de couche externe η homogène. L'utilisation du gain de galvanisation P retarde de manière efficace l'apparition de cet enrouillement.

L'apparition de rouille est due à la corrosion de la phase intermétallique ζ du revêtement et non à une attaque de l'acier. Les éléments d'alliage présents dans le revêtement ne sont à l'origine d'aucun phénomène de corrosion intergranulaire (*Fig. 24*).

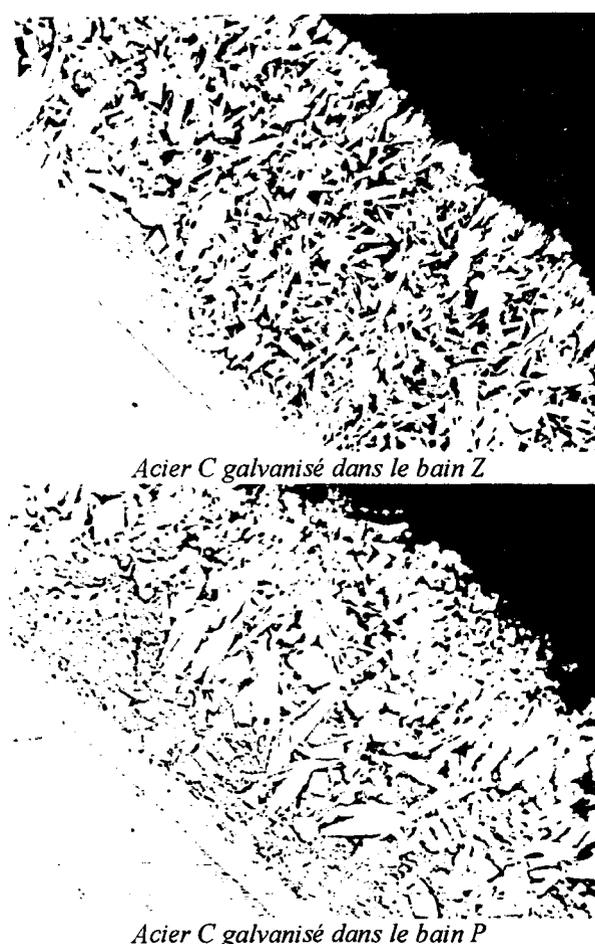


Fig. 24 : Coupes micrographiques après 8 semaines d'exposition en atmosphère SO₂

3-2-2) Vitesse de corrosion

Les valeurs des pertes moyennes d'épaisseur e (μm) sont regroupées dans le *tableau IX*.

Pour une durée d'exposition de 4 semaines, seuls les résultats de 3 séries d'éprouvettes sont disponibles, la quatrième série ayant été utilisée comme témoin de décapage.

Pour deux et dix semaines d'exposition, l'une des quatre séries d'éprouvettes n'a pas été décapée après corrosion afin de soumettre les produits de corrosion à diverses analyses. La mesure de la perte de poids après corrosion a permis d'obtenir par extrapolation la perte moyenne d'épaisseur par comparaison avec les autres séries exposées dans les mêmes conditions.

Tableau IX : Pertes moyennes d'épaisseur (en microns)

Bain	Acier	Durée		1 SEMAINE		2 SEMAINES		4 SEMAINES	
			M		M		M		M
Z	E	9,2 - 5,4 - 7,4 - 5,2	6,8	10,9 - 11,0 - 8,1 - 13*	10,8	23,5 - 13,6 - 23,9	20,3		
	S	11,2 - 9,3 - 9,7 - 10,3	10,1	24,9 - 29,7 - 18,3 - 26*	24,7	44,3 - 30,5 - 40,8	38,6		
	C	13,4 - 10,2 - 13,1 - 12,6	12,3	23,1 - 24,1 - 21,2 - 26*	23,6	33,1 - 30,3 - 35,1	32,8		
A	E	7,0 - 4,7 - 6,8 - 5,7	6,10	13,4 - 12,4 - 7,3 - 14*	11,8	27,3 - 11,9 - 20,4	19,9		
	S	8,0 - 4,6 - 7,8 - 4,9	6,30	11,4 - 13,4 - 9,5 - 16*	12,6	27,5 - 17,2 - 23,7	22,8		
	C	10,6 - 5,9 - 11,1 - 8,9	9,10	22,3 - 22,6 - 14,8 - 27	21,7	43,4 - 37,8 - 41,3	40,8		
B	E	8,0 - 4,1 - 10,0 - 6,5	7,2	7,8 - 15,6 - 10,9 - 14*	12,1	25,3 - 18,6 - 22,0	22,0		
	S	8,9 - 4,8 - 10,2 - 6,4	7,6	8,2 - 17,6 - 18,9 - 21*	16,4	31,5 - 19,4 - 27,2	26,0		
	C	15,0 - 8,1 - 13,0 - 8,3	11,1	24,2 - 28,8 - 19,7 - 25*	24,4	51,1 - 35,6 - 44,2	43,6		
D	E	7,7 - 4,6 - 8,7 - 6,3	6,8	9,7 - 16,0 - 11,4 - 19*	14,0	24,2 - 8,7 - 27,0	20,0		
	S	8,8 - 5,4 - 10,4 - 6,1	7,7	15,5 - 20,0 - 14,7 - 21*	17,8	31,1 - 21,4 - 29,8	27,4		
	C	10,7 - 6,6 - 13,2 - 7,5	9,5	22,5 - 27,6 - 20,2 - 25*	23,8	41,3 - 31,3 - 43,1	38,6		
P	E	6,3 - 4,9 - 7,8 - 5,7	6,2	11,2 - 17,2 - 12,2 - 21*	15,4	26,6 - 18,0 - 28,8	24,5		
	S	9,7 - 5,9 - 9,3 - 6,7	7,9	14,1 - 18,3 - 13,6 - 23*	17,3	31,5 - 27,6 - 31,6	30,2		
	C	15,3 - 8,5 - 14,8 - 8,6	11,8	21,8 - 26,6 - 19,2 - 29,3*	24,2	49,2 - 33,3 - 47,1	43,2		

Bain	Acier	Durée		6 SEMAINES		8 SEMAINES		10 SEMAINES	
			M		M		M		M
Z	E	31,5 - 21,5 - 34,2 - 21,8	27,3	32,8 - 25,4 - 32,7 - 19,3	27,6	43,6 - 65,6 - 36 - 9* - 25,0	32,8		
	S	52,8 - 42,8 - 62,9 - 50,6	52,3	71,2 - 58,6 - 74,0 - 65,2	67,3	55,9 - 61,4 - 81,3* - 61,8	65,1		
	C	34,8 - 34,2 - 46,2 - 40,9	39,0	47,6 - 43* - 58,1 - 41,5	47,6	38,6 - 39,6 - 58,1* - 45,3	45,4		
A	E	27,7 - 21,4 - 35,4 - 19,3	25,2	36,1 - 25,9 - 37,5 - 30,3	32,5	38,7 - 32,6 - 45,3* - 32,2	37,2		
	S	36,3 - 29,7 - 48,6 - 21,6	34,1	47,3 - 26,10 - 48,2 - 34,5	39,0	50,0 - 37,8 - 58,6* - 42,4	47,2		
	C	50,1 - 44,7 - 66,0 - 48,3	52,3	60,5 - 52,4 - 67,4 - 57,7	59,5	62,9 - 56,1 - 75,6* - 60,1	63,7		
B	E	35,5 - 29,0 - 43,9 - 21,5	32,5	36,2 - 29,8 - 45,1 - 33,4	36,1	38,2 - 32,2 - 50,9* - 36,2	39,4		
	S	38,5 - 41,5 - 52,5 - 26,0	39,6	45,7 - 33,1 - 55,7 - 34,1	42,2	54,0 - 44,6 - 66,4* - 44,8	52,4		
	C	60,9 - 50,1 - 71,8 - 52,1	58,7	65,2 - 51,5 - 74,1 - 54,3	61,3	67,9 - 62,2 - 88* - 61,6	69,9		
D	E	28,6 - 26,7 - 42,2 - 25,4	30,7	28,1 - 20,7 - 43,9 - 31,3	31,0	38,0 - 31,8 - 42,8* - 33,3	36,5		
	S	35,1 - 31,7 - 54,6 - 34,6	39,0	48,1 - 37,3 - 59,0 - 37,7	45,5	55,7 - 43,8 - 63,6* - 41,3	51,1		
	C	51,3 - 48,9 - 70,4 - 54,5	56,3	69,2 - 52,7 - 80,2 - 52,2	63,6	78,0 - 64,0 - 78,5* - 56,7	69,3		
P	E	30,9 - 29,8 - 40,1 - 28,8	32,4	37,5 - 33,1 - 36,3 - 32,1	34,8	39,9 - 38,5 - 40,9* - 36,8	39,0		
	S	42,7 - 31,8 - 58,7 - 40,7	43,5	51,5 - 34,5 - 51,1 - 38,1	43,8	47,6 - 50,2 - 57,6* - 42,4	49,4		
	C	53,2 - 42,5 - 67,5 - 52,1	53,8	75,4 - 62* - 78,3 - 63,1	69,7	72,2 - 69,0 - 91* - 68,1	75,1		

*Valeurs extrapolées

La Fig. 25 représente, par qualité d'acier et par bain de galvanisation, les pertes moyennes d'épaisseur en fonction de la durée d'exposition. La décroissance, en fonction du temps, de la vitesse de corrosion indique que la couche de produits de corrosion qui se développe progressivement contrôle l'action des agents agressifs de l'atmosphère (SO_2 , O_2).

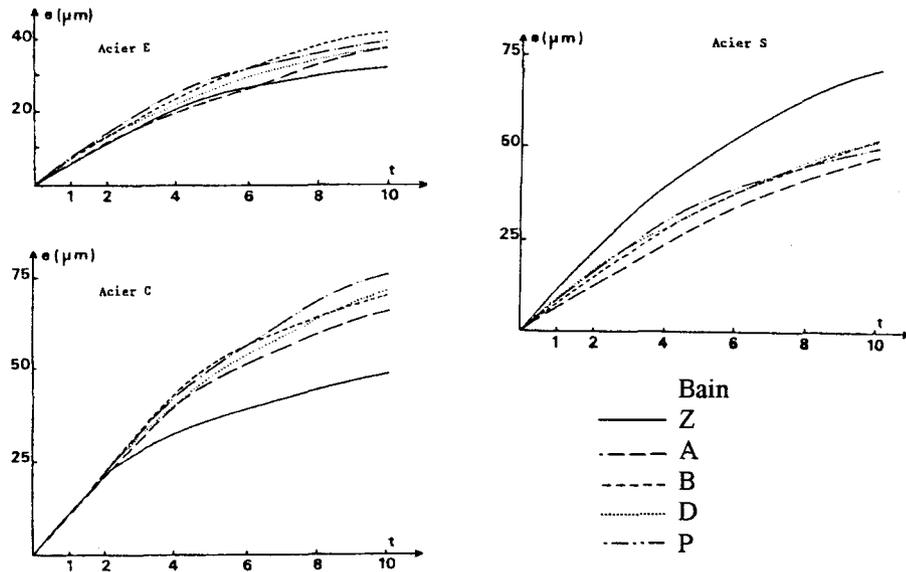


Fig. 25 : Pertes moyennes d'épaisseur e (μm) en fonction du temps d'exposition t (semaines)

Après 10 semaines d'exposition, la vitesse moyenne de corrosion varie de 3,3 à 7,5 microns par semaine selon la qualité de l'acier de base et la composition chimique du bain de galvanisation. En atmosphère naturelle, la vitesse moyenne de corrosion de l'acier galvanisé est comprise entre 2,5 microns (site urbain ou maritime) et 5 microns (site industriel) par an [22].

La vitesse de corrosion (moyenne sur 10 semaines) des aciers E et C augmente avec l'apport d'éléments d'alliage au bain de galvanisation. En effet, la vitesse de corrosion est minimum quand ces aciers sont galvanisés dans le bain de zinc classique (Zn-Pb). Par contre, la vitesse moyenne de corrosion de l'acier S est réduite quand la galvanisation a lieu dans les bains A, B, D et P, et notamment dans le bain A (Zn - Pb - Al). Au vu des résultats, il apparaît que l'existence d'une structure externe dispersée $\eta + \zeta$ se traduit par une accélération de la corrosion (cas de l'acier S galvanisé dans le bain Z).

3-2-3) Caractérisation des produits de corrosion

Les spectres de diffraction X des surfaces corrodées en atmosphère SO_2 sont réalisés sur un diffractomètre équipé d'une anticathode de molybdène dont le rayonnement est filtré par le zirconium (Fig. 26).

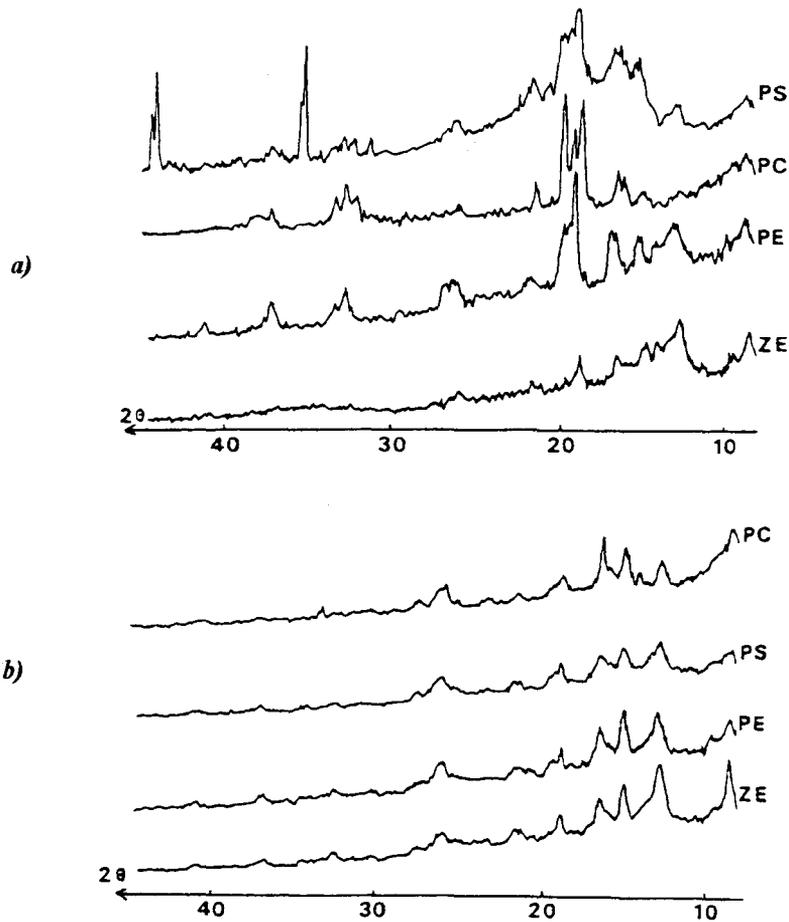


Fig. 26 : Diagrammes de diffraction X des revêtements galvanisés recouverts de leurs produits de corrosion. **a)** après 2 semaines d'exposition en atmosphère SO_2 . **b)** après 10 semaines.

Le manque de définition des raies et la superposition possible des diagrammes de plusieurs phases mal cristallisées rendent difficile l'interprétation des spectres à l'aide du fichier A.S.T.M.. L'absence de raies de diffraction sur les clichés de poudre (prélevée par brossage des surfaces) indique que les produits de corrosion ont un caractère essentiellement amorphe après 10 semaines d'exposition. Par contre, l'hydroxy-carbonate de zinc $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ est identifié comme produit de corrosion de l'acier galvanisé quel que soit le type d'atmosphère naturelle.

L'analyse par spectroscopie I. R. des produits de corrosion formés en atmosphère SO_2 et en atmosphère urbaine est effectuée dans le domaine $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ avec un spectrophotomètre PERKIN-ELMER 683 (Fig. 27). Une station de traitement informatique des spectres permet la résolution des bandes d'absorption pour environ 1 % de transmission. L'allure des spectres I. R. , relatifs aux produits de corrosion des revêtements galvanisés exposés en atmosphère SO_2 ne dépend pas de la qualité de l'acier, de la composition chimique du bain de galvanisation et du temps d'exposition (2 ou 10 semaines). Par comparaison, le spectre des produits de la corrosion en atmosphère urbaine est caractérisé par :

- Un plus grand nombre de bandes d'absorption dans le domaine $1350 - 1650\text{ cm}^{-1}$
- L'absence de la bande d'absorption observée à 935 cm^{-1} sur le spectre des revêtements exposés en atmosphère synthétique.

Ces différences indiquent que la nature des produits de corrosion n'est pas la même en atmosphère naturelle et dans les conditions de l'essai accéléré de corrosion.

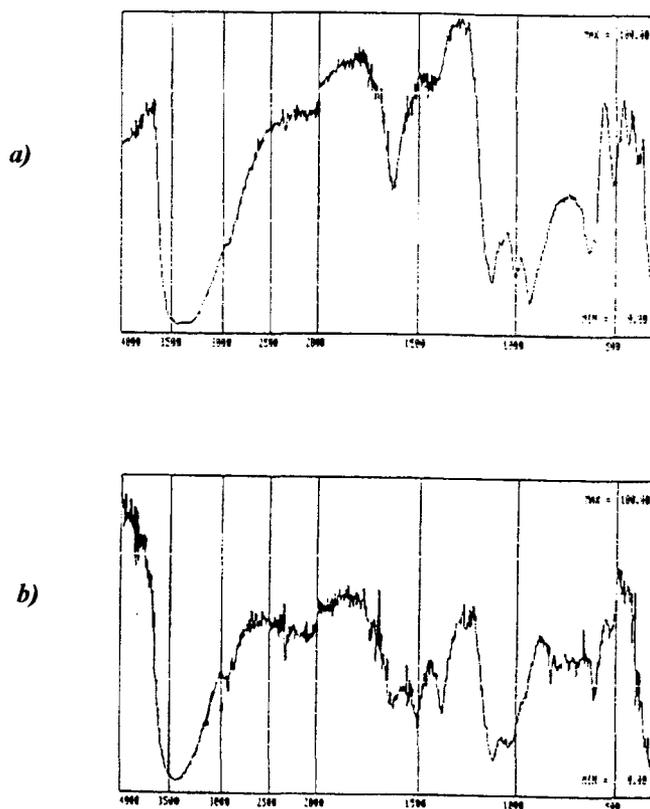


Fig. 27 : Spectres infrarouges des produits de corrosion dispersés dans KBr. **a)** acier S galvanisé dans le bain P et exposé 2 semaines en atmosphère SO_2 . **b)** Acier galvanisé dans un bain de qualité Z et exposé trois ans en atmosphère urbaine (Levallois-Perret).

L'analyse à la microsonde électronique de la répartition du soufre sur une coupe micrographique d'un revêtement galvanisé, soumis à deux semaines d'exposition en atmosphère SO_2 , montre que cet élément est présent dans les produits de corrosion (Fig. 28). Cette mise en évidence du soufre confirme la formation de produits de corrosion dont la composition chimique diffère selon les conditions d'exposition, site urbain ou enceinte à atmosphère SO_2 .

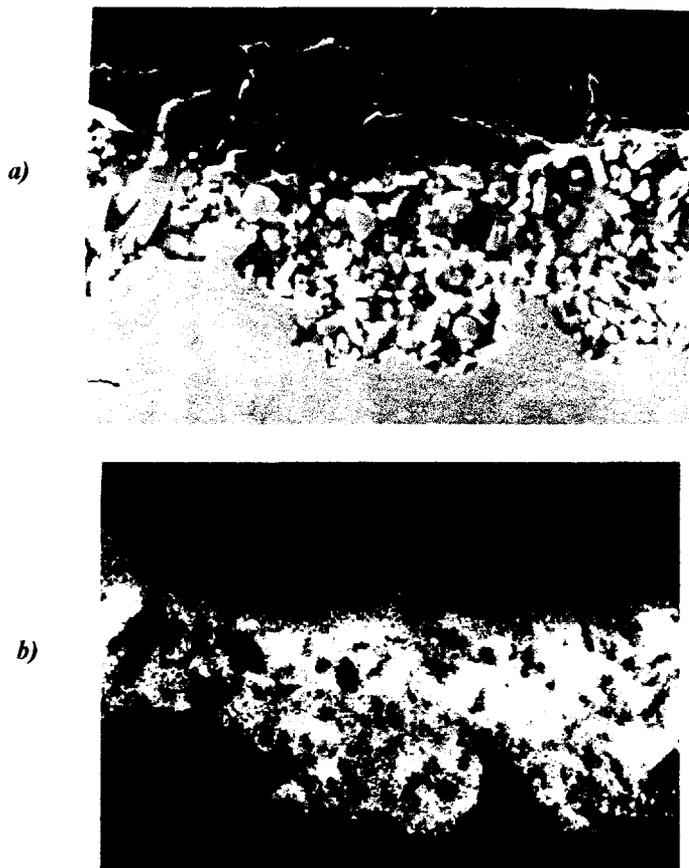


Fig. 28 : Acier C dans le bain P et exposé pendant 2 semaines en atmosphère SO_2 . Micrographie (x 500) par balayage avec le microanalyseur à sonde électronique. a) Image en électrons secondaire. b) Image montrant la répartition du soufre.

4) Essais en atmosphère naturelle

Les essais de corrosion en atmosphère naturelle sont effectués sur trois lieux d'agressivité différente :

- Levallois-Perret (Hauts-de-Seine), site urbain
- Ostende (Belgique, site marin)
- Auby-lez-Douai (Nord), atmosphère industrielle.

Ces essais concernent uniquement les revêtements obtenus dans les bains de galvanisation Z et P pour les trois qualités d'acier.

Les revêtements sont examinés après les durées d'exposition suivantes : 1, 3, et 5 ans.

Des essais antérieurs entrepris par le Centre Technique du Zinc ont montré (Tableau X) :

- que l'atmosphère industrielle d'Auby est la plus agressive, en raison notamment de la proximité d'une installation de production d'acide sulfurique à partir du grillage de minerais sulfurés
- que la première version du bain Polygalva, dont les teneurs en Sn, Al, Mg sont plus élevées et qui ne contient pas de béryllium, n'est pas à l'origine d'une accélération sensible de la vitesse de corrosion atmosphérique.

Tableau X : Etude C 1107 Centre Technique du Zinc.

Acier ADX 0,02 % Si

Composition des bains I et II en %

	Pb	Fe	Cd	Cu	Sn	Al	Mg
I	0,32	0,017	0,0008	0,0009	0,0029	0,0072	-
II	0,25	0,012	0,0009	0,0004	0,06	0,049	0,0088

Epaisseur moyenne corrodée (microns)

Site	Bain	Durée d'exposition		
		1 an	2 ans	3 ans
Auby	I	5,19	7,46	9,86
	II	4,58	7,63	10,21
Ostende	I	2,69	6,66	8,11
	II	2,79	5,94	8,21
Levallois	I	1,90	3,08	4,54
	II	1,82	3	4,73

Les résultats de l'étude du comportement à la corrosion de l'alliage polygalva Zn - Pb - Al - Mg - Sn - Be par rapport au bain Z 7 classique confirme que le site de Auby est de loin le plus agressif et l'examen des résultats montre que (Fig. 29) :

- Pour un même site, l'ordre de grandeur des vitesses de corrosion est la même, quel que soit l'acier de base ou le type de revêtement galvanisé, par ailleurs, la nature de l'acier ainsi que du revêtement engendre de légère différence de comportement, en effet, les revêtements des aciers calmés et semi-calmés, obtenus en bain Z 7, présentent des vitesses de corrosion supérieures à celles du revêtement de l'acier effervescent.
- Cette différence est atténuée par les revêtements obtenus en bain Polygalva. De plus pour un acier, l'utilisation du bain diminue le taux de corrosion par rapport au bain Z 7 sauf pour l'acier effervescent à Levallois.

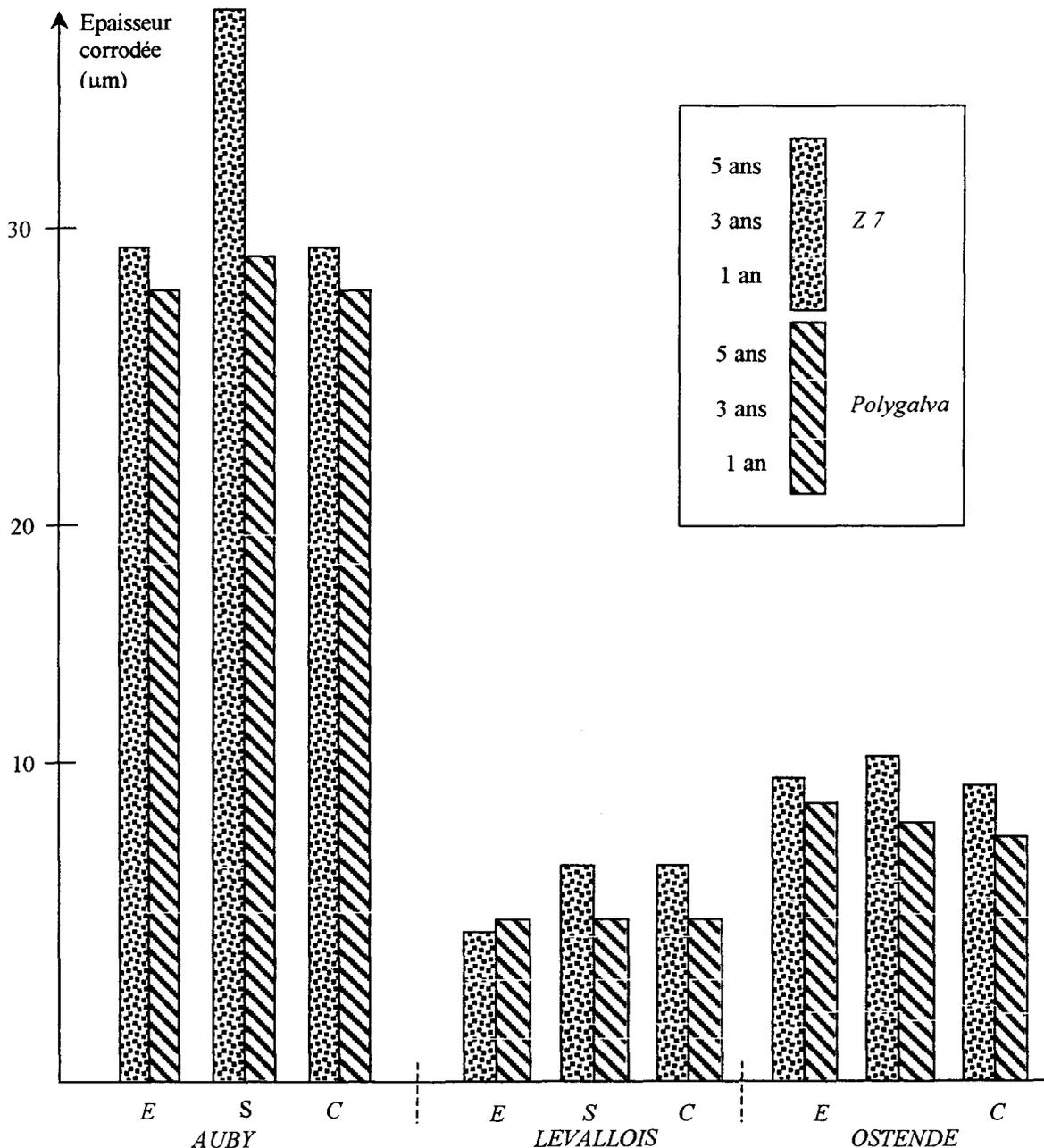


Fig. 29 : Epaisseur corrodée en atmosphère naturelle dans différents sites

Cette étude montre que le test en atmosphère SO_2 n'est pas extrapolable même à un site naturel très agressif tel que Auby. En effet, en atmosphère SO_2 le bain classique (Z) sur l'acier effervescent (E) présente une diminution d'épaisseur de $10 \mu\text{m}$ après deux semaines, ce qui correspond à deux ans sur le site d'Auby alors que le revêtement Polygalva après deux semaines en SO_2 présente une diminution de $15 \mu\text{m}$.

Il semble donc que la meilleure approche pour les essais accélérés soit les études électrochimiques et en particulier les suivis de potentiel ainsi que les couplages galvaniques.

5) Conclusion

La modification de la composition du bain de galvanisation s'est imposée comme une solution pragmatique au problème posé par la galvanisation des aciers contenant du silicium. L'utilisation de l'alliage Polygalva (P) permet de remédier en partie aux difficultés rencontrées lors de la galvanisation des aciers au silicium élaborés par coulée continue.

L'aspect grisâtre des aciers semi-calmés et calmés au silicium, galvanisés dans le bain classique (Zn – 0,30 % Pb), disparaît au profit de l'aspect normal brillant, granuleux (acier calmé) ou avec fleurage (acier semi-calmé), quand la galvanisation a lieu dans le bain Zn – 0,30 % Pb – 0,04 % Al – 0,008 % Mg + 0,05 % Sn + 0,0008 % Be (Bain P).

Dans un milieu favorisant la solubilité des produits d'oxydation du zinc, le courant de corrosion de l'acier galvanisé évolue en fonction du temps d'immersion, d'une façon qui peut être différente selon le type de l'acier et la nature du bain de galvanisation. D'autre part, les échantillons d'un même revêtement n'ont pas un comportement reproductible. Le temps global de dissolution complète d'un revêtement, qui prend en considération l'ensemble des influences momentanées des particularités chimiques et structurales de ce revêtement, permet de comparer le comportement électrochimique « moyen » des divers revêtements.

A pH 5,5, il semble que les éléments d'alliage Si, Al, Mg, Sn affectent peu la vitesse de dissolution moyenne des phases Fe-Zn. En milieu plus acide (pH 4,1), la couche n se dissout plus rapidement quand elle est alliée à l'aluminium et à l'étain.

Lorsque le milieu favorise la précipitation des produits de corrosion (NaCl 3 %), la conductivité électronique du film d'oxyde n'apparaît pas modifiée de façon défavorable par les éléments d'alliage : aucune accélération de la vitesse de réduction de l'oxygène dissous n'est observée. Compte-tenu des variations probables de la surface vraie d'un échantillon à l'autre, de l'influence de la taille des grains, de leur orientation par rapport à la surface et de la rugosité sur la vitesse de croissance du film d'oxyde, il est délicat d'extrapoler les caractéristiques (particulièrement complexes dans le domaine cathodique) des courbes de polarisation à la prévision de la tenue à l'atmosphère naturelle des revêtements galvanisés.

La possibilité de protection cathodique du substrat par le zinc et les alliages fer – zinc n'est pas altérée par les hétérogénéités chimiques du revêtement consécutives à l'emploi du bain Polygalva.

Les essais accélérés en atmosphère SO₂ montrent que :

- L'utilisation du bain Polygalva retarde efficacement l'apparition de l'enrouillement des aciers semi-calmés et calmés au silicium
- La corrosion est accélérée par l'existence du couplage galvanique $\eta - \zeta$ quand la phase ζ est « éclatée ».
- La vitesse de corrosion augmente quand le revêtement galvanisé est obtenu avec le bain allié P. Sauf pour l'acier semi-calmé.

Les produits de corrosion formés en atmosphère SO₂ présentent un caractère amorphe. Les analyses infrarouges et à la microsonde électronique indiquent que la nature chimique de ces produits de corrosion n'est pas identique à celle des produits de la corrosion en atmosphère urbaine.

Les résultats après 5 ans sur la résistance à la corrosion atmosphérique du revêtement Polygalva mettent en évidence un ralentissement de la corrosion par rapport au revêtement de zinc traditionnel.

La trop grande réactivité du revêtement Polygalva exposé à l'atmosphère SO₂ pourra être attribuée à une sévérité excessive de l'essai accéléré, bien que la teneur en SO₂ soit déjà remarquablement basse (10 ppm).

Au vu des résultats en atmosphère naturelle, les essais électrochimiques et en particulier les suivis de potentiels, ainsi que les couplages galvaniques semblent les plus prédictifs.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] – DREULLE N., DREULLE P.
 - a – Zinc – Cadmium et Alliages (1968), n° 41, p. 23
 - b – Galvano (1972), n° 427, P. 867
 - c – Centre Belge de Documentation des Eaux, 1974, n°369–370, p. 334
- [2] – DUFLOT J.. Techniques de l'Ingénieur. M 1970
- [3] – Usine Nouvelle (16 Septembre 1982), n° 38
- [4] – POLYGALVA. Brevet n° 2366376 ,28 Avril 1978, France
- [5] – PELLERIN J, Thèse Docteur- Ingénieur, Lille, 29 Juin 1981.
- [6] - PUECH M., Galvanisation par immersion à chaud. Techniques de l'Ingénieur, M 1534.
- [7] – Norme NF A 91-121, Juin 1958
- [8] – DREULLE N., DREULLE P.. Revue de Métallurgie , 1975 , n°1, p. 61
- [9] – BAVAY J.C., MALLE P., DREULLE N., DREULLE P. Métaux- Corrosion- Industrie , 1981 , p. 376.
- [10] – Publication CEFACOR. Matériaux et Techniques ,Mars- Avril 1983. p. 71.
- [11] – PAGNIEZ J.L., CHARBONNIER J.C.. Revue de Métallurgie , Juin 1977, p.359.
- [12] – MALLE P., Thèse Docteur- Ingénieur, Lille, 1981.
- [13] – L'actualité chimique , Avril 1983, p. 39.
- [14] – ZEMBURA Z., BURZYNSKA L.. Corrosion Science ,1977, vol.17, p. 871.
- [15] – WILLIAMS L.F. G. Corrosion Science (1979), vol. 19, p. 767.
- [16] – BOTO K.G., WILLIAMS L.F.G., J. Electrochem. Soc. ,1977, vol. 124, n°5, p.656
- [17] – LEIDHEISER H., SUZUKI I., Corrosion – Nace , 1980, vol. 36, n°12, p. 701.
- [18] – LORENZ W .J., MANSFELD F., Corrosion Science ,1981,, vol.21, p. 647.
- [19] – CHARBONNIER J.C., NOUAL P.. Mémoires Scientifiques. Revue de Métallurgie ,Avril 1978,, p. 257.
- [20] – Laboratoire Central de la Vieille Montagne
- [21] – Laboratoire Central de la C.R.A.M.
- [22] – Etude Centre Technique du Zinc, CTZ PX 329 (1974-1979).
- [23] –TOWNSEND H.E, ZOCCOLA J.C., Materials Performance ,Oct. 1979, p. 13.

B] LES REVETEMENTS SILICATES AVEC OU SANS CHARGES DE ZINC SUR SUBSTRATS FERREUX.

Les travaux présentés dans la rubrique B. concernent des études réalisées dans le cadre d'un DEA et d'une thèse que j'ai personnellement encadré ou co encadré.

PELEGRIS Christine.

Caractérisation électrochimique du pouvoir anticorrosion d'un système « éthylsilicate zinc » application sur supports ferreux avant ou après galvanisation.

Diplôme d'Etudes Approfondies : Spectroscopie et réactivité des systèmes chimiques, Lille 1991.

PELEGRIS Christine.

Caractérisation structurale et comportement électrochimique de revêtements élaborés par hydrolyse et condensation du tétraéthoxysilane
Thèse de Doctorat, Lille 1995

Introduction

Les peintures riches en zinc sont à base époxy ou polysilicate d'éthyle, dans cette étude nous nous intéressons aux peintures polysilicate d'éthyle. Le polysilicate d'éthyle seul ne présente après polymérisation ni adhérence, ni caractère filmogène sur acier grenailé ou non.

L'adhérence d'une peinture silicate d'éthyle est engendrée par une charge en zinc de l'ordre de 90 % en extrait sec et d'un grenailage sévère (SA 2,5 – 3) du substrat.

La compréhension des phénomènes mis en jeu à l'interface « substrat ferreux – polysilicate d'éthyle » a permis au *Laboratoire de Génie des Procédés d'Interactions Fluides Réactifs-Matériaux* de réaliser un traitement chimique superficiel du substrat ferreux afin d'engendrer l'adhérence de ces systèmes, même sur support poli. Un traitement dit de phosphatation amorphe permet ainsi d'obtenir, à température ambiante, un film adhérent au support ferreux poli, à partir d'une solution polysilicate d'éthyle.

Cependant, 24 heures sont nécessaires pour que le revêtement obtenu avec un préhydrolysat industriel ait un caractère filmogène et une adhérence acceptable. De plus, ses propriétés physicochimiques restent insuffisantes pour envisager son application comme peinture anticorrosion ou comme primaire.

Ces travaux ont pour objectif de répondre au cahier des charges imposé par l'industrie, qui préconise une amélioration de la cinétique de formation des revêtements, afin que celle-ci soit compatible avec la vitesse d'une chaîne de peinture continue ainsi qu'une augmentation de l'adhérence du revêtement.

Afin d'activer la cinétique de polymérisation, nous proposons une technique de chauffage par infrarouge.

L'augmentation de l'adhérence est obtenue en synthétisant un nouveau préhydrolysat à partir de Tétrahéoxysilane (T.E.O.S.), de plus, le nouveau procédé de traitement de surface mis au point permet de diminuer le temps de phosphatation et d'augmenter l'accrochage du revêtement.

Les qualités de résistance à la corrosion du substrat ferreux phosphate et revêtu, suivant notre procédé, sont examinées par des techniques impédancemétriques.

Cette étude a également pour intérêt de mieux cerner le comportement électrochimique du système « polysilicate d'éthyle – zinc » en milieu corrosif.

CHAPITRE I

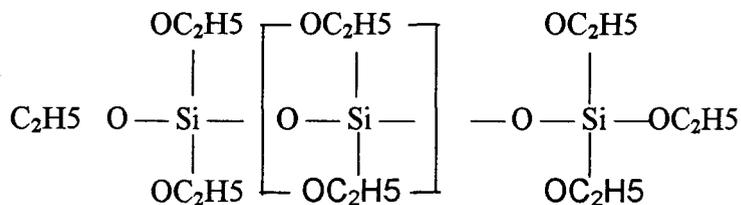
ELABORATION DE REVETEMENT SILICATES A PARTIR DES SILICATES D'ALKYLES (ALKOXYSILOXANES)

Cas particulier du polysilicate d'Éthyle

1) Le polysilicate d'éthyle

1-1) Description

Le polysilicate d'éthyle est un oligomère de nature organo-minérale, issu de l'hydrolyse partielle en solution alcoolique du tétraéthoxysilane (TEOS) dont la structure est schématisée ci-dessous :



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

La masse moléculaire moyenne en nombre des oligomères dans le préhydrolysat est de l'ordre de 610, ce qui correspond à des chaînes siloxanes contenant en moyenne 4 à 5 atomes de silicium. L'équivalent en SiO_2 dans le préhydrolysat est de 20-22 %.

1-2) Utilisation comme liant

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

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

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

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

2) Comment à pu être résolu le problème d'adhérence ? Procédé préconisé par le Laboratoire.

La solution préconisée [2] consiste à faire démarrer les réactions d'hydrolyse et de condensation à l'interface « subjectile ferreux - polysilicate d'éthyle » tout en freinant pendant un certain temps la vitesse de ces mêmes réactions à la périphérie du film directement en contact avec le milieu environnant. Il suffit pour cela qu'un composé formé à la surface du support apporte l'eau nécessaire au démarrage des réactions tout en réagissant avec le polysilicate d'éthyle.

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

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

Les avantages de ceci sont doubles :

- libération plus aisée vers l'extérieur du film des solvants résiduels et de l'éthanol généré par les réactions d'hydrolyse et de condensation,
- réaction de contraction en volume plutôt dirigée vers le support ferreux,

ce qui permet d'obtenir un revêtement beaucoup plus homogène.

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

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

pendant les tests à la rayure met clairement en évidence ce manque de cohésion.

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

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

3) Amélioration du procédé en vue de répondre aux exigences industrielles.

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

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

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

3-1) Chauffage du polysilicate d'éthyle

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

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

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

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

3-2) Emploi d'hydroxydes ou de catalyseurs acides de Lewis

Des essais sont entrepris en utilisant des catalyseurs minéraux tels que $ZnCl_2$, ou $Zn(OH)_2$ et $Al(OH)_3$ qui sont des hydroxydes amphotères. Ces composés sont peu solubles dans la solution éthanolyque de polysilicate d'éthyle, mais cette très faible solubilité suffit pour donner des résultats extrêmement différents selon le catalyseur.

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

L'influence d'un ajout d'hydroxyde de zinc, même s'il ne conduit pas à des résultats aussi satisfaisants, peut être comparée à celle de l'hydroxyde d'aluminium.

Il faut dans tous les cas veiller à ne pas mettre un excès de catalyseur. En effet, la fraction solide non dissoute provoque un éclatement du film.

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

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

Des études par spectrométrie Raman sont alors entreprises pour déterminer l'origine de cette altération. Mais la complexité des spectres enregistrés sur ces différents revêtements, optimisés ou non, nous empêche de définir les degrés de polymérisation qui sont atteints au sein de chacun de ces films. En effet, les bandes situées entre 1200 et 100 cm^{-1} , indicatives des processus d'hydrolyse et de condensation des silicates d'éthyle, sont très corrélées avec d'autres mouvements du squelette éthoxy. Ceci rend alors l'attribution de ces bandes peu évidente.

Les groupements organiques résiduels, en concentration importante au sein des revêtements, sont alors difficilement identifiables. Proviennent-ils du solvant éthanol (incorporé initialement, généré) ou des entités $-Si-OC_2H_5$?

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

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

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

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

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

Une étude poussée du processus d'hydrolyse et de condensation du tétraéthoxysilane s'avère alors indispensable. En jouant sur les conditions opératoires nous pouvons directement influencer sur le degré d'avancement des réactions mises en jeu, et par conséquent obtenir divers oligomères. L'application de ces espèces oligomériques sur acier traité est alors réalisée afin d'apprécier leur influence sur les propriétés physicomécaniques des revêtements. Nous espérons ainsi formuler le préhydrolysate le plus approprié à l'élaboration d'un revêtement à la fois adhérent et filmogène.

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

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

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

CHAPITRE II

CARACTERISATION DES ESPECES OBLIGOMERIQUES FORMEES AU COURS DU PROCESSUS D'HYDROLYSE ET DE CONDENSATION DU TETRAETHOXYSILANE PAR SPECTROMETRIE RAMAN.

1) Introduction

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

Ainsi, au cours de ces dix dernières années, de nombreuses recherches relatives à ce procédé sol-gel ont été publiées [3-10] ; les techniques d'analyse utilisées par la plupart des auteurs étant les spectroscopies de vibration Raman, infrarouge proche, souvent appuyées par des études de résonance magnétique nucléaire du silicium (RMN ^{29}Si).

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

Le rapport molaire $R = \text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$ représente l'un des paramètres expérimentaux fréquemment étudiés, car il a le plus d'influence sur les différentes réactions mises en jeu dans le procédé sol-gel à base du mélange M_i . En effet, en fonction de R , mais aussi de la température et de la nature du catalyseur employé, ces réactions permettent d'obtenir deux phases : l'une encore liquide et l'autre sous forme d'un gel. Certains chercheurs tels A. Bertoluzza *et al.* [11, 12, 13] se sont attachés à l'évolution des gels, obtenus en milieu HCl et pour des valeurs élevées de R , vers des états proches de la silice amorphe en réalisant des traitements thermiques. Ceci leur a permis, entre autres, de proposer une interprétation raisonnable des bandes Raman dites de « défaut » et situées autour de 495 et 600 cm^{-1} dans la silice amorphe.

Par contre, d'autres auteurs comme C.A.M. Mulder *et al.* [14] se sont intéressés au suivi des différentes étapes des réactions d'hydrolyse et de condensation en vue d'une meilleure caractérisation du point de vue espèces oligomériques présentes dans les phases liquides obtenues lors des transitions sol-gel. Ainsi, à partir du mélange M_i et pour un rapport molaire $R=0.5$, ils ont d'abord isolé par distillation fractionnée les différentes phases enrichies en chacune des espèces oligomériques existant dans le mélange M_i . Les analyses Raman et RMN du ^{29}Si effectuées sur chacune des fractions leur ont permis de relever les bandes Raman caractéristiques des oligomères à chaîne - $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ - linéaire présentes dans ces fractions :

Dimère	-Si—O—Si-	à ~ 600 cm ⁻¹
trimère	-Si—O—Si—O—Si-	à ~ 576 cm ⁻¹
tétramère	-Si—O—Si—O—Si—O—Si—O—Si-	à ~ 545 cm ⁻¹ .

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

En fait, l'intérêt de la caractérisation complète de ces phases liquides réside dans leur utilisation possible comme liant pour l'élaboration des primaires riches en zinc (PRZ) utilisées dans la protection des supports ferreux contre la corrosion [4].

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

L'étude qui va suivre concerne donc très précisément :

- l'identification des bandes Raman associées aux espèces oligomériques formées au cours du processus d'hydrolyse et de polycondensation du monomère TEOS.
- la détermination des conditions expérimentales favorables à leur formation.
- Dans les conditions stœchiométriques, l'hydrolyse d'une mole de TEOS nécessite 2 moles d'eau (R=2). Cependant les spectres de vibration (Raman ou infrarouge) du préhydrolysate (TEOS-H₂O-EtOH) obtenu dans de telles conditions, ne mettent en évidence que les bandes caractéristiques du spectre de l'éthanol pur (*cf. Figure 1*). Ces spectres sont donc inexploitable pour pouvoir déterminer la composition en espèces oligomériques du préhydrolysate. Pour éviter de tels inconvénients, la procédure expérimentale qui est choisie consiste d'abord en l'étude de mélanges H₂O-TEOS pour des valeurs $0.5 \leq R \leq 2$. Parallèlement, de faibles quantités d'éthanol pur sont ajoutées à quelques uns de ces mélanges. Cette méthode de travail doit permettre :
 - le suivi des réactions d'hydrolyse et de polycondensation du TEOS au bout de divers temps réactionnels T_R fixés,
 - l'étude de l'influence du solvant éthanol sur l'évolution de ces mêmes réactions,
 - l'identification par microspectrométrie Raman des bandes associées aux différentes espèces oligomériques formées.

L'attribution des bandes Raman aux différents vibrateurs est appuyée par les calculs de champ de force menés pour le TEOS [15] et pour des

molécules proches [16-20]. Les spectres Raman de quelques composés organosiliciés sont également exploités pour conforter ces attributions.

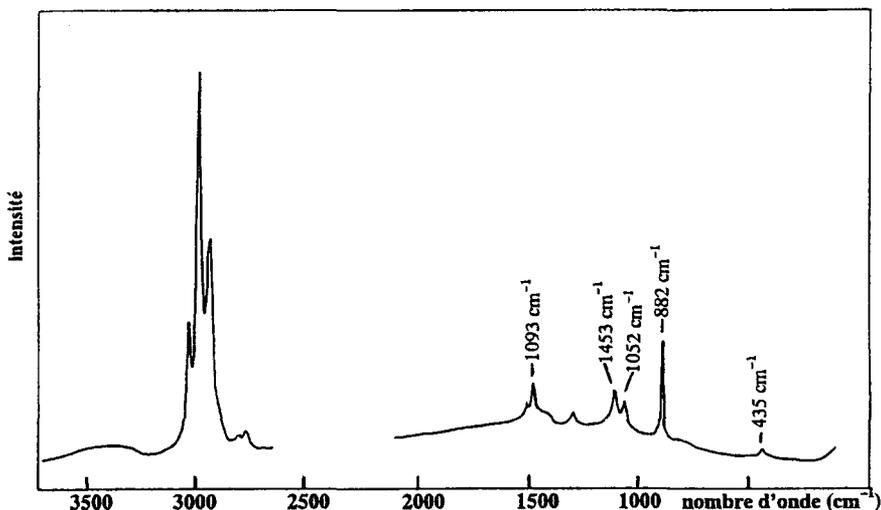


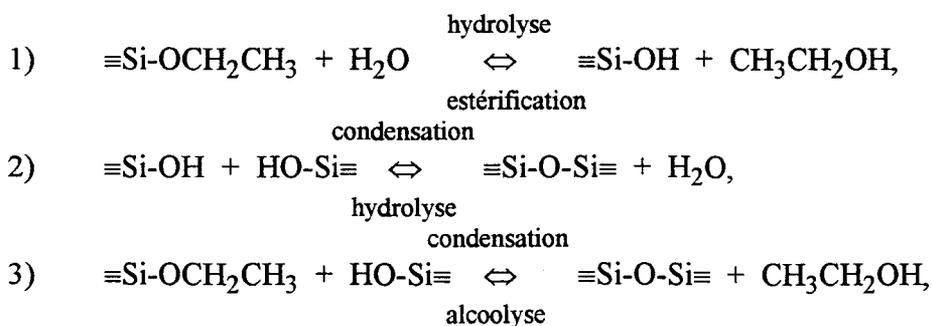
Fig. 1 : Spectre Raman du préhydrolysate TEOS-H₂O-EtOH obtenu dans les conditions stœchiométriques R = H₂O/TEOS = 2.

2) Partie expérimentale

2-1) Préparation des échantillons

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

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



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

Parallèlement, pour apprécier l'effet de l'apport initial d'éthanol sur le degré d'avancement des réactions, quelques moles d'éthanol pur sont

incorporées dans certaines solutions A_X . Ces nouvelles solutions désignées par B_X sont préparées seulement pour $R=1$ (avec 0.013 et 0.277 moles d'éthanol), et pour $R=0.5$ (0.137 moles d'éthanol).

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

L'effet d'un autre catalyseur acide est également étudié en substituant HCl par HNO_3 ($[HNO_3]=0.03 M$) dans trois des solutions A_X renommées C_X .

Enfin, les différents systèmes expérimentés A_X , B_X et C_X (consignés dans les *tableaux 1, 2 et 3*) sont mis sous reflux ($T=85^\circ C$) pendant un temps réactionnel T_R .

Tableaux 1, 2 et 3 : Formulations des différentes solutions A_X , B_X (catalyse HCl), et C_X (catalyse HNO_3).

Solution (HCl)	composition molaire TEOS- H_2O	$R=H_2O/TEOS$	T_R (heure)
A_1	0.089-0.044	0.5	24
A_2	0.089-0.044	0.5	65
A_3	0.089-0.044	0.5	123
A_4	0.089-0.067	0.75	24
A_5	0.089-0.089	1	24
A_6	0.089-0.011	1.25	24
A_7	0.089-0.133	1.5	24
A_8	0.089-0.155	1.75	24
A_9	0.089-0.177	2	24

Tableau 1 : Solutions

Solution (HCl)	composition molaire TEOS- H_2O -EtOH	$R=H_2O/TEOS$	T_R (heure)
B_1	0.089-0.089-0.013	1	24
B_2	0.089-0.089-0.277	1	24
B_3	0.089-0.044-0.137	0.5	3

Tableau 2 : Solutions B_X .

Solution (HNO_3)	composition molaire TEOS- H_2O	$R=H_2O/TEOS$	T_R (heure)
C_6	0.089-0.011	1.25	24
C_8	0.089-0.155	1.75	24
C_9	0.089-0.177	2	24

Tableau 3 : Solutions C_X .

2-2) Instruments utilisés

Raman :

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

Infrarouge :

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

RMN liquide du ^{29}Si :

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

3) Résultats

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

3-1) Attributions des bandes

Les données de la littérature relatives aux spectres de vibration des alcanes [21] et de composés organosiliciés [17] permettent d'attribuer sans ambiguïté les bandes situées dans la région des hautes fréquences (3500 - 2500 cm^{-1}), et celles des fréquences moyennes (1800 - 1200 cm^{-1}), aux élongations de liaisons C-H et de déformations d'angles H-C-H du groupement alkyle $-\text{CH}_2\text{CH}_3$.

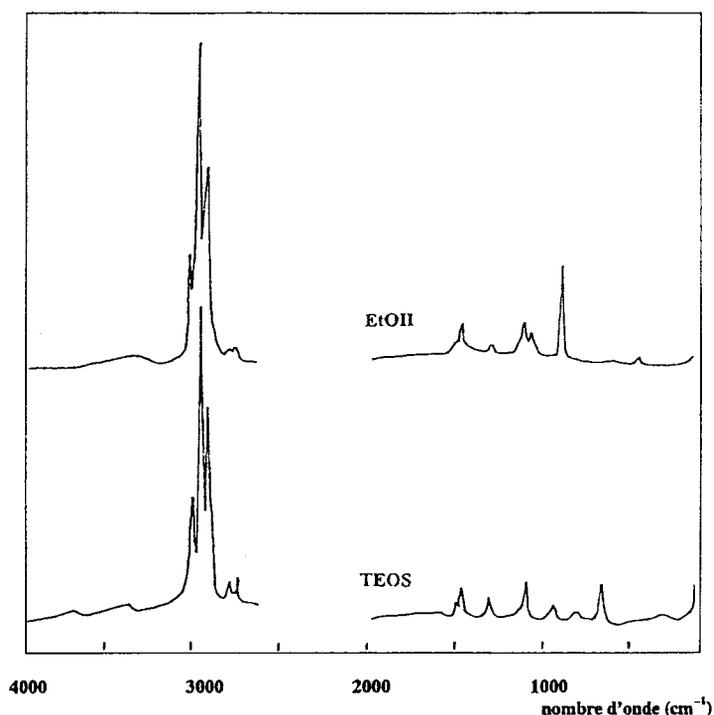


Fig. 2 : Spectres Raman du tétraéthoxysilane (TEOS) et de l'éthanol purs.

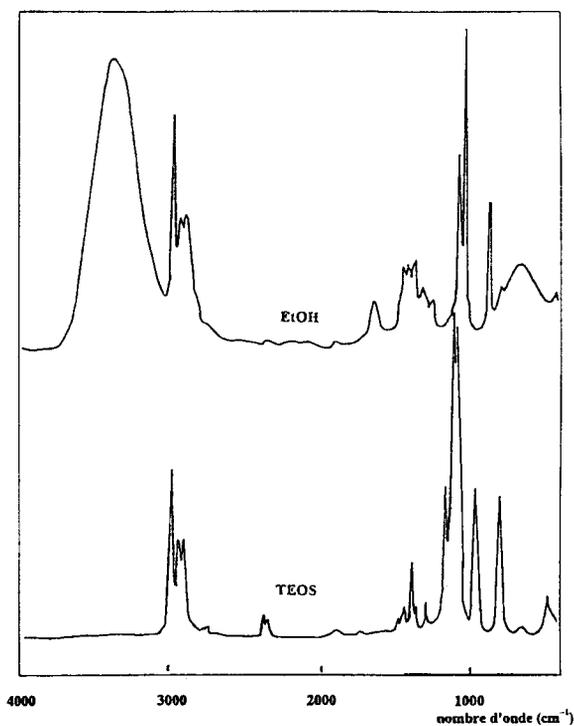


Fig. 3 : Spectres infrarouges du TEOS et de l'éthanol purs.

En revanche la littérature est moins riche en ce qui concerne l'attribution précise des bandes apparaissant dans la région spectrale 1200 - 100 cm^{-1} , d'une manière générale pour les composés organosiliciés et tout particulièrement pour le TEOS. Les attributions proposées pour nombre de bandes dans cette région ne sont effectuées que sur la base d'analyses en

coordonnées normales développées pour des molécules comparables au TEOS tel le TMOS [20]. Or, la comparaison des spectres du TEOS et de l'éthanol (*cf. Figures 2 et 3*) montre clairement que les spectres ont des allures différentes dans la région 1200 - 100 cm^{-1} . Si ces différences permettent de mieux localiser les vibrations propres à l'alkoxy de l'éthanol, elles suggèrent également l'existence d'éventuels couplages vibrationnels entre les modes de groupements -OEt et SiO_4 dans le TEOS pur. En conséquence, les modifications de structure moléculaire induites par les réactions d'hydrolyse et de polycondensation du TEOS sont plus particulièrement attendues dans cette zone spectrale. Ainsi, préalablement à cette étude, des calculs de champ de force de valence généralisée (CFVG) sont développés pour le TEOS et l'éthanol liquide, et leurs isotopomères complètement deutérés $\text{Si}(\text{OC}_2\text{D}_5)_4$ et $\text{C}_2\text{D}_5\text{OD}$. Ces calculs ont ainsi permis de mettre en évidence les couplages existant entre les différents modes de vibration conduisant à une interprétation raisonnable des bandes situées entre 1200 - 100 cm^{-1} , tant pour le TEOS que pour l'éthanol. Ainsi, à partir de la DEP (Distribution d'Energie Potentielle) et des déplacements atomiques correspondants, les bandes caractéristiques des vibrations du squelette carboné C-C-O dans l'éthanol pur ont pu être localisées respectivement autour de 1090, 882 et 432 cm^{-1} .

Les bandes situées autour de 1090 et 882 cm^{-1} décrivent les modes de vibration d'élongation asymétrique et symétrique des liaisons C-C fortement couplés avec les liaisons C-O (ν C-C + ν C-O). La vibration de déformation de l'angle C-C-O (δ C-C-O) est quant à elle attribuée à la bande autour de 432 cm^{-1} .

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

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

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

Les données de la DEP appuyés par les spectres Raman correspondant aux polarisations VV et VH confirment que le mode à 650 cm^{-1} décrit les élongations symétriques des liaisons Si-O, alors que la bande autour de

310 cm^{-1} de très faible intensité (très peu polarisée) correspond aux déformations d'angle OSiO des groupements SiO_4 .

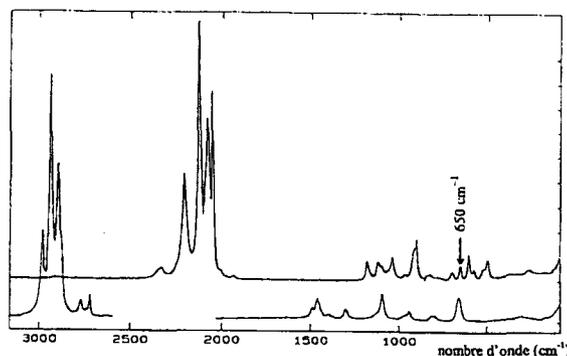


Fig. 4 : Spectres Raman du TEOS et de son isotopomère entièrement deutéré.

Enfin, la bande située autour de 930 cm^{-1} décrit quant à elle les vibrations d'élongation des liaisons C-C dans le TEOS pur.

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

Tableau 4 : Attributions des bandes Raman et Infrarouge observées pour le TEOS et l'éthanol liquides (300°K).

(*t*=très, *f*=faible, *m*=moyenne, *i*=intense, *é*=épaulement, *l*=large).

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

De cette étude, il ressort que :

- Les bandes situées autour de 1050, 882 et 432 cm^{-1} sont typiquement caractéristiques des vibrations C-C-O dans l'éthanol.
- Les bandes autour de 310, 650 et 930 cm^{-1} peuvent également être considérées comme la signature à la fois des unités SiO_4 et des 4 liaisons C-C dans le TEOS pur.
- La bande située autour de 1090 cm^{-1} correspond à l'élongation des liaisons C-O de l'alkoxy à la fois dans l'éthanol et dans le TEOS.

3-2) Analyse des spectres des phases liquides

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

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

3-2-1) Influence du rapport molaire $R = \text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$

3-2-1-1) Cas des phases liquides obtenues en catalyse HCl :

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

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

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

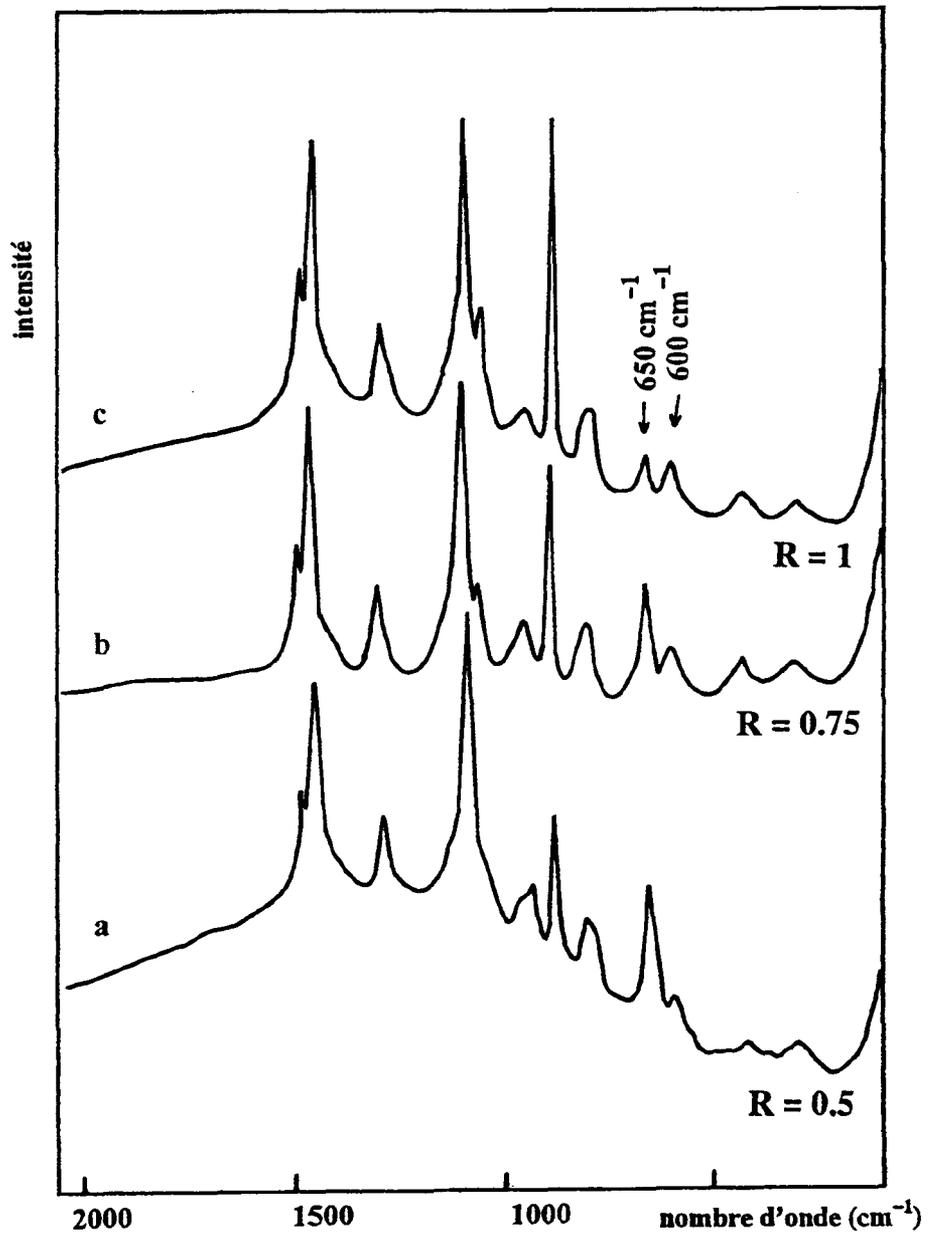


Fig. 5A : Influence du rapport molaire $R = H_2O/TEOS$ sur l'hydrolyse et la polycondensation du TEOS en milieu acide ($HCl = 0.03 M$).

Spectres Raman des solutions A_x : a) $A_1 : R=0.5$; b) $A_4 : R=0.75$; c) $A_5 : R=1$.

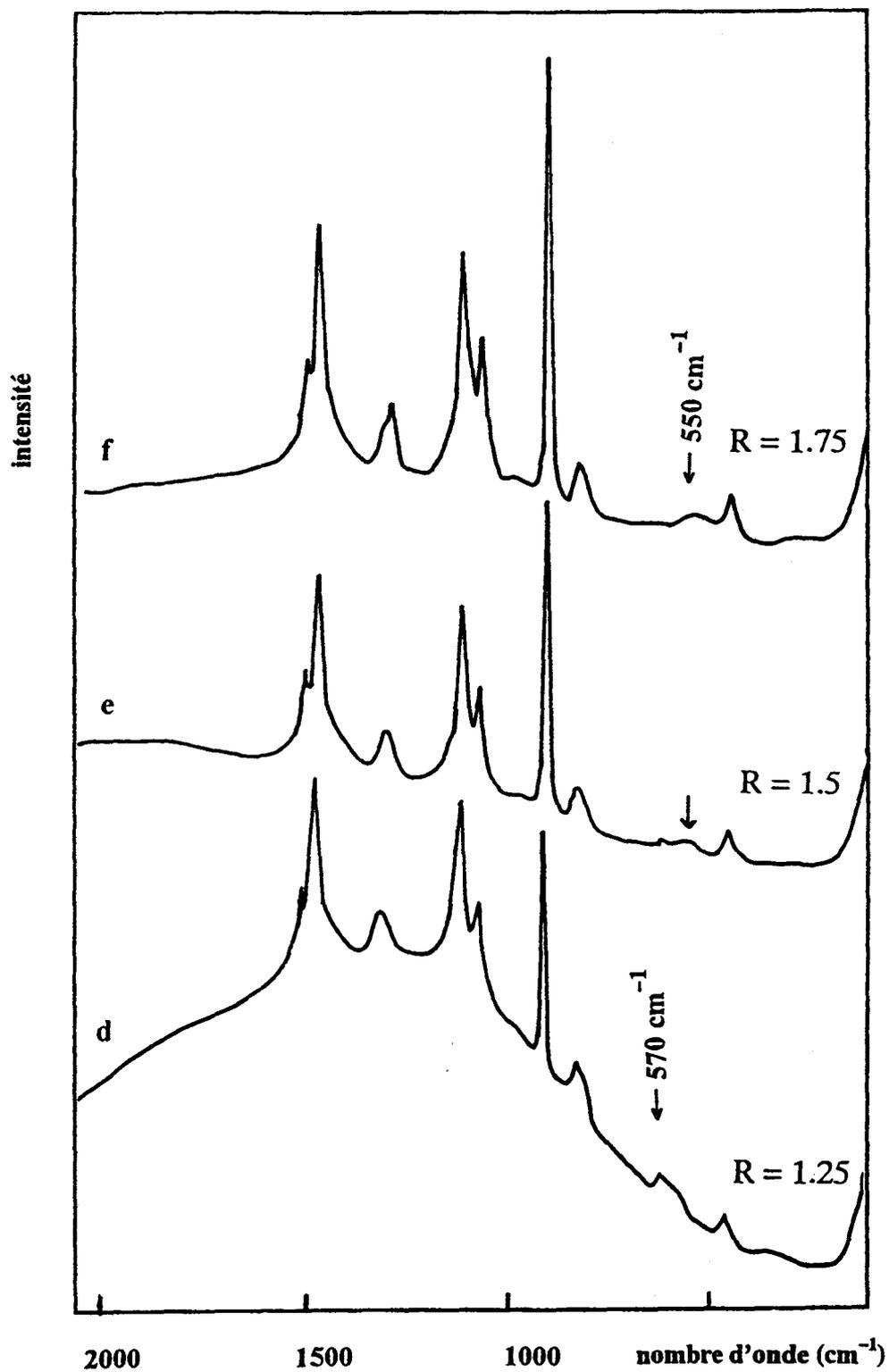


Fig. 5B : Influence du rapport molaire $R = \text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$ sur l'hydrolyse et la polycondensation du TEOS en milieu acide ($\text{HCl} = 0.03 \text{ M}$).

Spectres Raman des solutions A_X : d) A_6 : $R=1.25$; e) A_7 : $R=1.5$; f) A_8 : $R=1.75$.

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

Sur le spectre correspondant à la formulation A_1 ($R=0.5$), les bandes associées à la présence du TEOS sont clairement observées (650, 930 cm^{-1}) au fur et à mesure de l'augmentation de R. Cependant, ces bandes diminuent progressivement en intensité (cf. les spectres 5a, 5b et 5c) ; en particulier, celle de la bande à 650 cm^{-1} est associée à la présence d'une nouvelle bande autour de 600 cm^{-1} . Cette bande apparaît d'abord en épaulement de celle à 650 cm^{-1} , puis son intensité augmente progressivement lorsque R varie entre 0.5 et 0.75. et devient quasiment comparable à celle de la bande à 650 cm^{-1} pour $R=1$ (cf. Figure 5A-c).

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

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

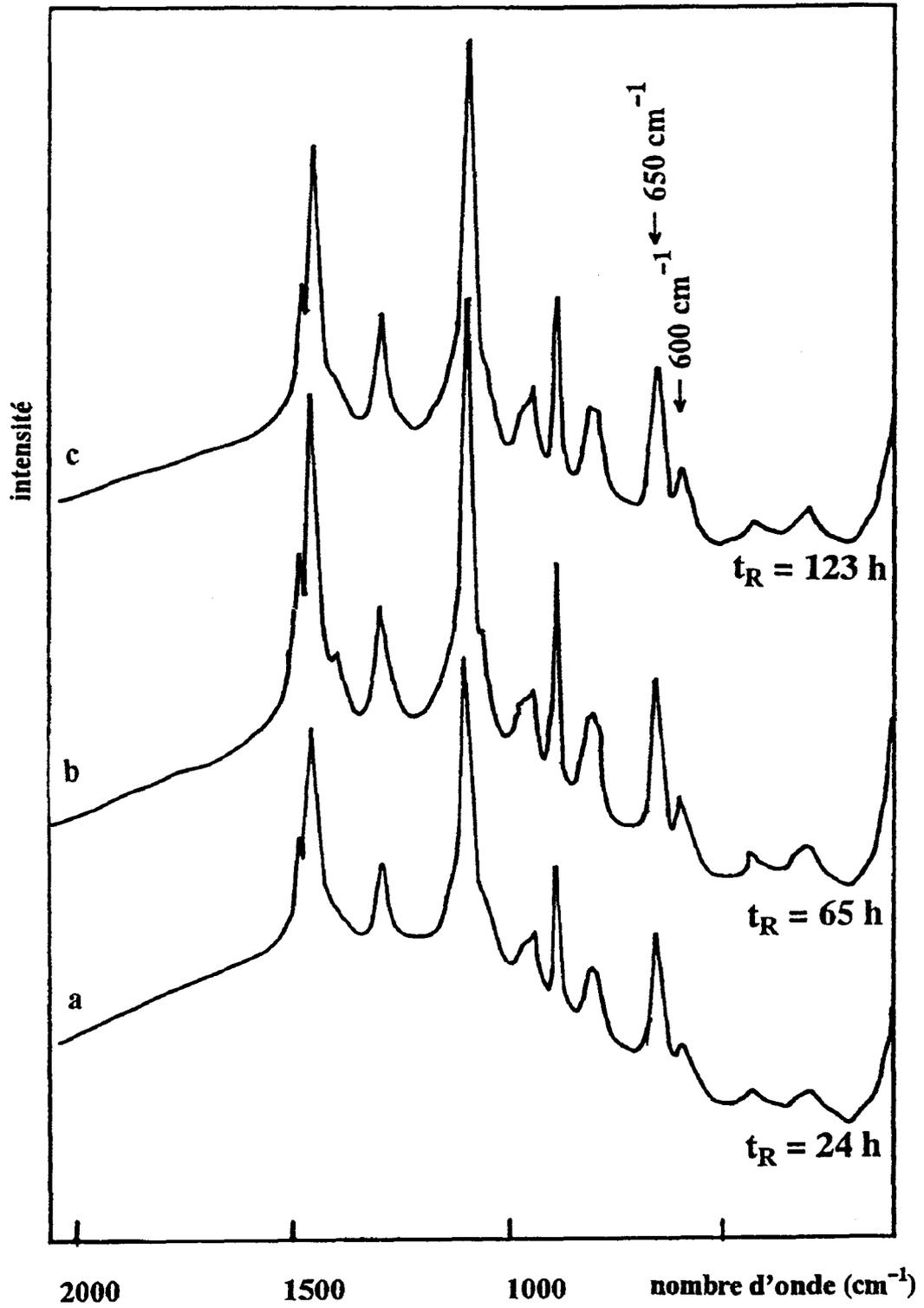


Fig. 6 : Evolution en fonction du temps des réactions d'hydrolyse et de polycondensation du TEOS. Spectres Raman des solutions A_x expérimentées avec $R = 0.5$ et différentes valeurs de T_R :

a) $T_R = 24$ heures (A_1) ; b) $T_R = 65$ h (A_2) ; c) $T_R = 123$ h (A_3).

3-2-1-2) Cas des phases liquides obtenues en catalyse HNO_3 :

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

Les spectres Raman correspondant à ces deux formulations juxtaposés avec ceux obtenus avec les formulations « HCl » de mêmes rapports R , sont présentés sur les figures 7 et 8.

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

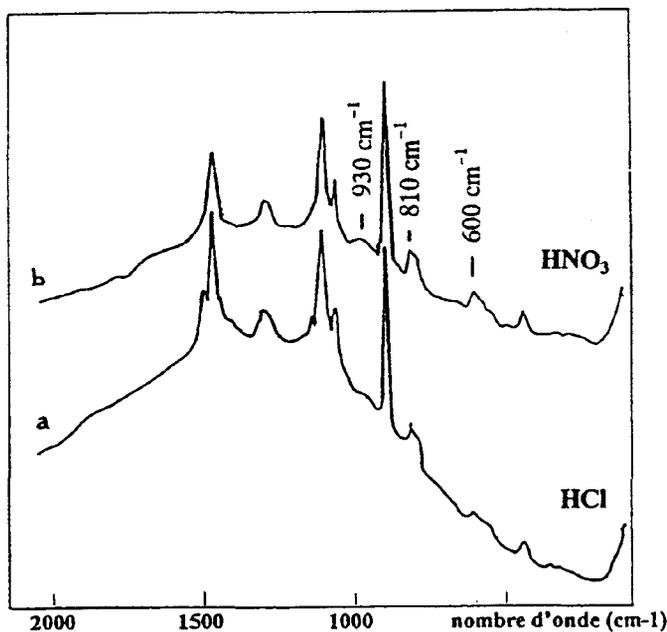


Fig. 7 : Influence de la nature du catalyseur acide (HCl et HNO_3) dans les systèmes $\text{TEOS-H}_2\text{O}$ pour $R = \text{H}_2\text{O}/\text{TEOS} = 1.25$.
Spectres Raman des solutions: a) A_6 (en milieu HCl) et b) C_6 (en milieu HNO_3).

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

Pour $R=1.75$, les différences notables entre les deux spectres (cf. figure 8) concernent la région spectrale $1000 - 200 \text{ cm}^{-1}$. En effet, les bandes situées autour de 810 cm^{-1} présentent des allures totalement

différentes. Sur le spectre de la solution obtenue en milieu HCl, cette bande apparaît symétrique avec une largeur à mi-hauteur supérieure à celle de la bande correspondante en milieu HNO₃. De plus, en milieu HCl, une faible bande très large apparaît autour de 600 cm⁻¹. En milieu HNO₃, l'allure du spectre autour de 600 cm⁻¹ est plutôt comparable à celle observée sur le spectre de l'éthanol pur.

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

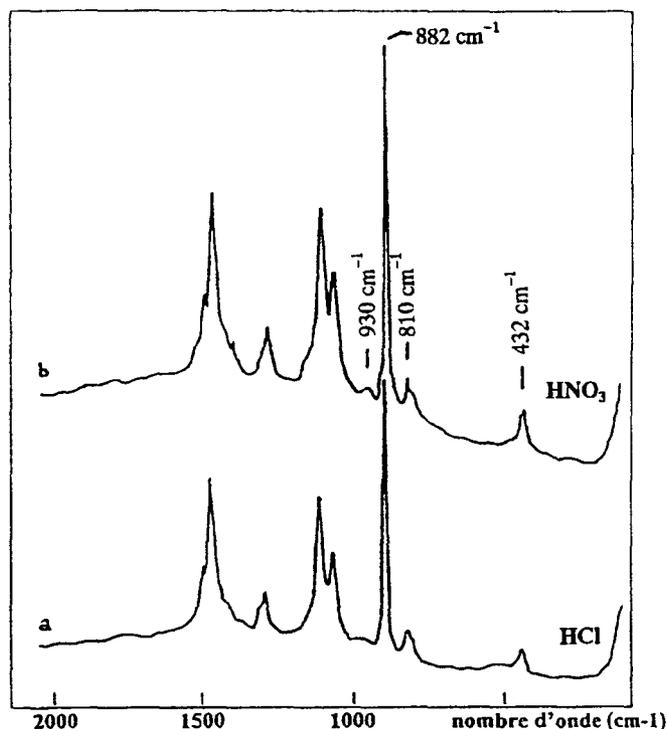


Fig. 8 : Influence de la nature du catalyseur acide (HCl et HNO₃) dans les systèmes TEOS-H₂O pour $R = H_2O/TEOS = 1.75$.
Spectres Raman des solutions: a) A₈ (en milieu HCl) et b) C₈ (en milieu HNO₃).

3-2-2) Effet de l'apport d'éthanol aux mélanges initiaux TEOS-H₂O

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

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

Nous avons d'abord examiné les effets de l'apport extérieur de quantités croissantes d'éthanol. Ainsi, deux échantillons B₁ et B₂ contenant respectivement 0.013 et 0.277 moles d'éthanol, sont préparés à partir de la formulation initiale A₅ (R=1). Le temps T_R est fixé à 24 h pour chacune des formulations B₁ et B₂. Cette procédure permet ainsi de comparer directement Ces résultats avec ceux précédemment obtenus pour la formulation A₅.

Les spectres Raman correspondant à ces solutions A₅, B₁ et B₂ sont reportés sur la figure 9. Contrairement au spectre Raman de la solution A₅ pour lequel les bandes à 650 et 600 cm⁻¹ présentent la même intensité, nous constatons que sur les spectres des solutions B₁ et B₂ la bande caractéristique du TEOS située autour de 650 cm⁻¹ a totalement disparu ; celle-ci laissant place à une large bande dissymétrique vers les basses fréquences autour de 597 cm⁻¹. L'allure de ces deux spectres, bien qu'obtenus à partir de solutions contenant des taux différents d'éthanol, est plutôt comparable à celle du spectre enregistré pour la formulation A₆ (Figure 5B-d).

L'étude du second paramètre T_R est effectuée en ajoutant 0.137 moles d'éthanol à la formulation initiale A₁ (R=0.5). Le spectre de la solution renommée B₃, enregistré après seulement un temps réactionnel de 3 h, est présenté sur la figure 10. Il est surprenant de constater que sur ce spectre, les bandes apparaissant autour de 650 et 600 cm⁻¹ présentent les mêmes allures et intensités, comme cela fut déjà observé sur le spectre de la formulation A₅ (R=1), enregistré après un temps réactionnel de 24 h.

4) Discussion

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

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

Phases liquides A_x

Catalyse acide chlorhydrique :

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

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

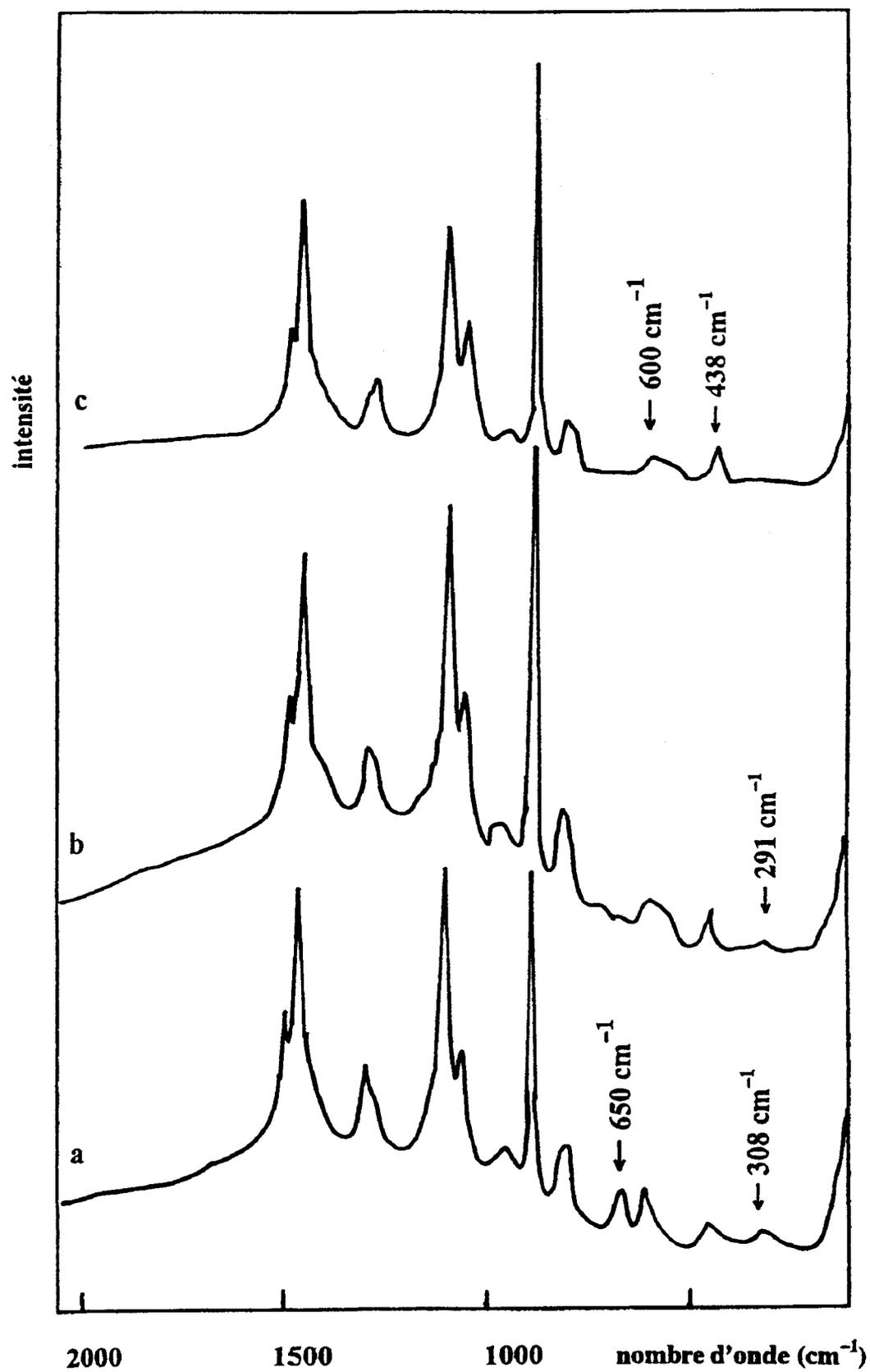


Fig. 9 : Effets d'une quantité croissante en EtOH dans les systèmes TEOS-H₂O ($R = 1$).
 Spectre Raman de a) A₃ comparé aux spectres des solutions B_x(TEOS-H₂O-EtOH) :
 b) B₁ : 0.089-0.089-0.013; c) B₂ : 0.089-0.089-0.277.

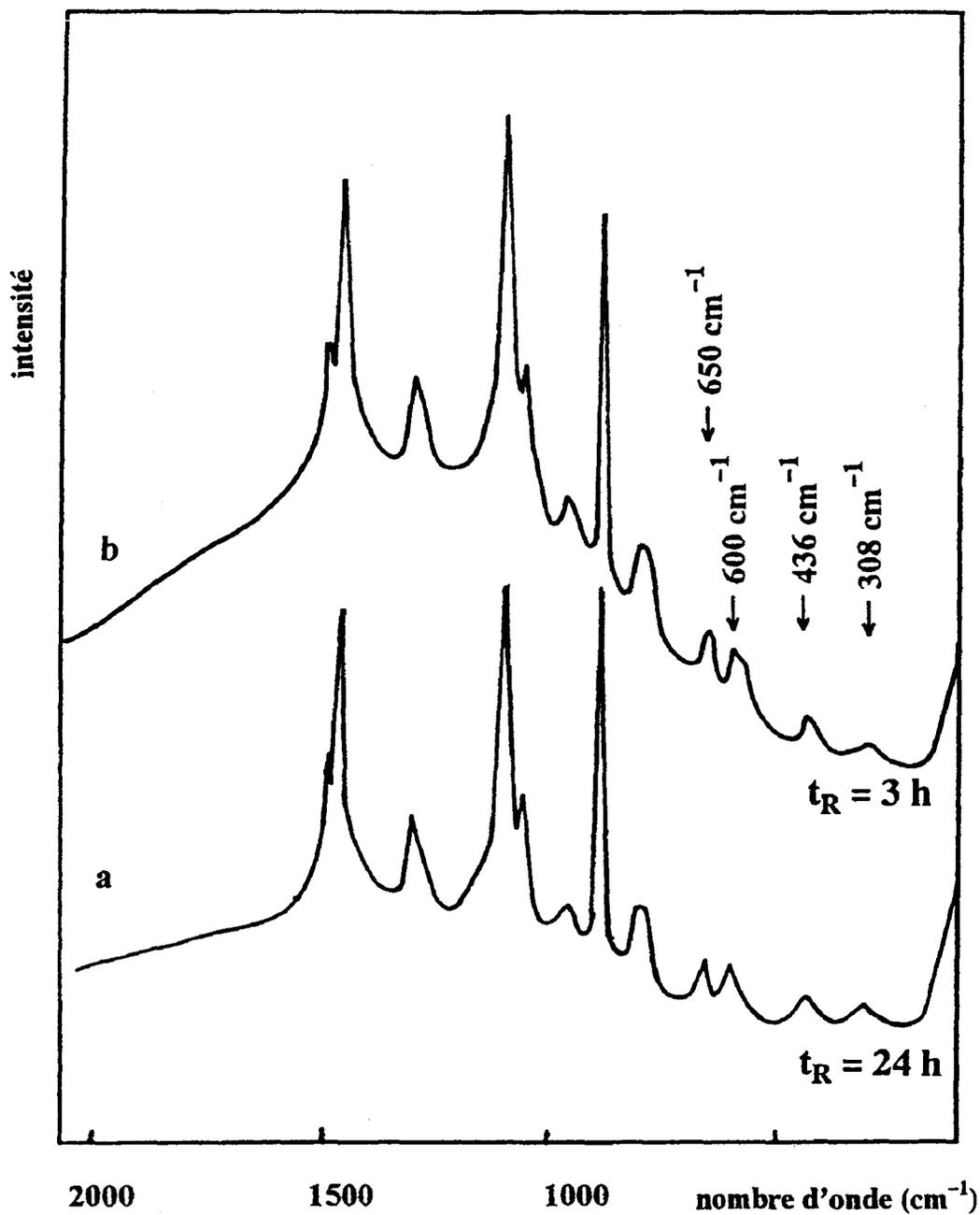


Fig. 10 : Influence de EtOH sur l'évolution des réactions d'hydrolyse et de condensation du TEOS. Spectres Raman des solutions :
a) A₅ 0.089/0.089 (R=1), $T_R = 24$ h ; **b)** B₃ 0.089/0.044/0.137 (R=0.5), $T_R = 3$ h.

En effet, les valeurs croissantes du rapport molaire R entraînent nécessairement pour les solutions correspondantes une diminution des unités tétraédriques SiO_4 due à l'hydrolyse et caractérisée par l'évolution de la bande Raman située autour de 650 cm^{-1} dans le monomère TEOS. Ces unités sont progressivement substituées par des espèces intermédiaires partiellement hydrolysées, qui sont impliquées dans les réactions de condensation. Ces dernières conduisent aux premières étapes à la formation d'oligomères comportant un pont $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ et ainsi appelés espèces dimériques. Ces hypothèses sont en parfait accord avec l'apparition d'une raie nouvelle autour de 600 cm^{-1} dès $R=0.5$ (cf. figure 5A-a) et dont l'intensité croît progressivement avec les valeurs de R. Elle devient quasiment identique à l'intensité de la bande située à 650 cm^{-1} sur le spectre de la formulation correspondant aux conditions mi-stoechiométriques ($R=1$, cf. figure 5A-c).

L'attribution de la bande située autour de 600 cm^{-1} à la présence de composés à chaînes $(-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-)$ linéaires dans le milieu réactionnel est à la fois appuyée par le spectre Raman de l'hexaéthoxydisiloxane et par plusieurs données bibliographiques [16,17,22].

L'hexaéthoxydisiloxane est un composé non commercialisé. Toutefois, à partir de la formulation $R=0.5$, nous avons réalisé une distillation fractionnée. D'après les résultats obtenus par spectrométrie de masse, l'une des fractions s'est avérée riche en ce composé. Le spectre Raman correspondant est présenté sur la figure 11. Il met bien en évidence la présence de la bande à 600 cm^{-1} dont l'allure est comparable à celle observée dans les phases liquides A_1 à A_5 .

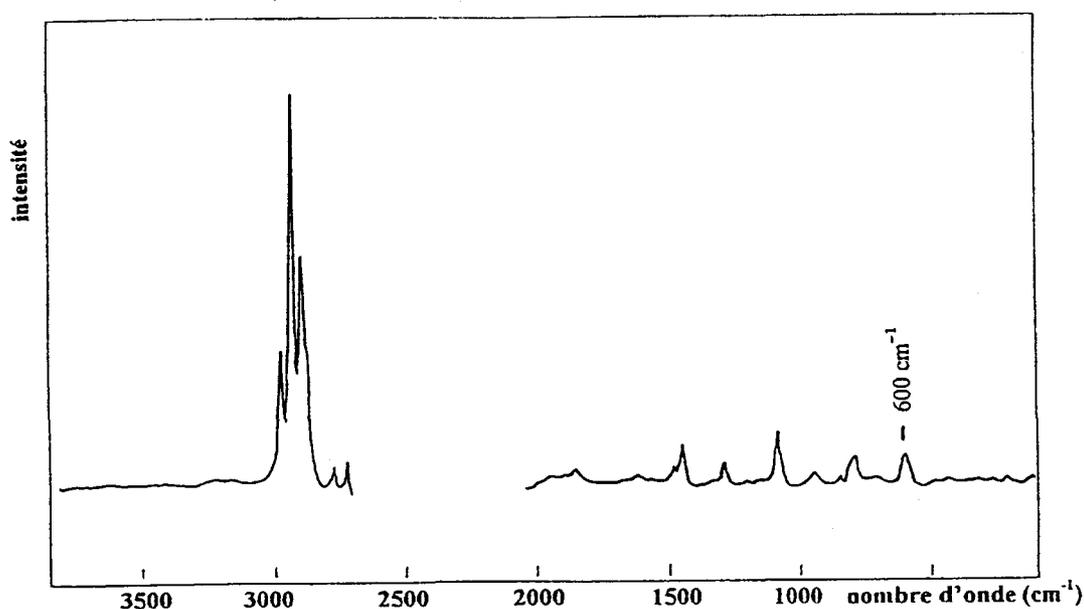


Fig. 11 : Spectre Raman de l'hexaéthoxydisiloxane.

Par ailleurs, les calculs de champ de force développés pour le disiloxane [22] montrent que la constante de force Si-O estimée à 6.1 mdyne/Å, contribue à la distribution d'énergie potentielle de la bande à 600 cm⁻¹ pour 76 %. Ce mode peut parfois subir un fort glissement (523 cm⁻¹) dans les composés comportant un pont -Si—O—Si- mais avec des alkyles terminaux le tétraméthylidisiloxane [16].

Sur le spectre de la formulation A₆ (R=1.25), il ne subsiste que cette bande autour de 600 cm⁻¹. Cependant, elle tend à devenir large, dissymétrique, et centrée autour de 570 cm⁻¹ (cf. *Figure 5B-d*). Ceci est indicatif d'une transition des espèces dimériques vers d'autres espèces plus condensées.

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

Comme nous l'avons mentionné dans l'introduction, C. A. M. Mulder et al. [14] ont attribué ces bandes apparaissant autour de 550 et 530 cm⁻¹ à des espèces oligomériques trimères et tétramères linéaires formées au cours des différentes étapes du processus de polycondensation. Bien que les procédures expérimentales utilisées dans cette étude soient différentes de celles employées par ces chercheurs, nous pouvons nous appuyer sur leurs travaux pour attribuer ces bandes à la présence d'espèces oligomériques linéaires Si—O—Si ayant 2, 3 ou 4 atomes de silicium. Cependant les différentes réactions d'hydrolyse et de polycondensation étant encore susceptibles d'évoluer, il paraît fort difficile de déterminer très précisément la nature des groupements attachés aux atomes de silicium. En vue d'une meilleure approche de cet environnement de l'atome de silicium, nous avons entrepris une étude complémentaire en RMN du ²⁹Si ; celle-ci a plus précisément consisté en l'analyse des solutions A₅, A₆, A₇ et A₈ dont les spectres correspondants sont reportés sur la *figure 12*.

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

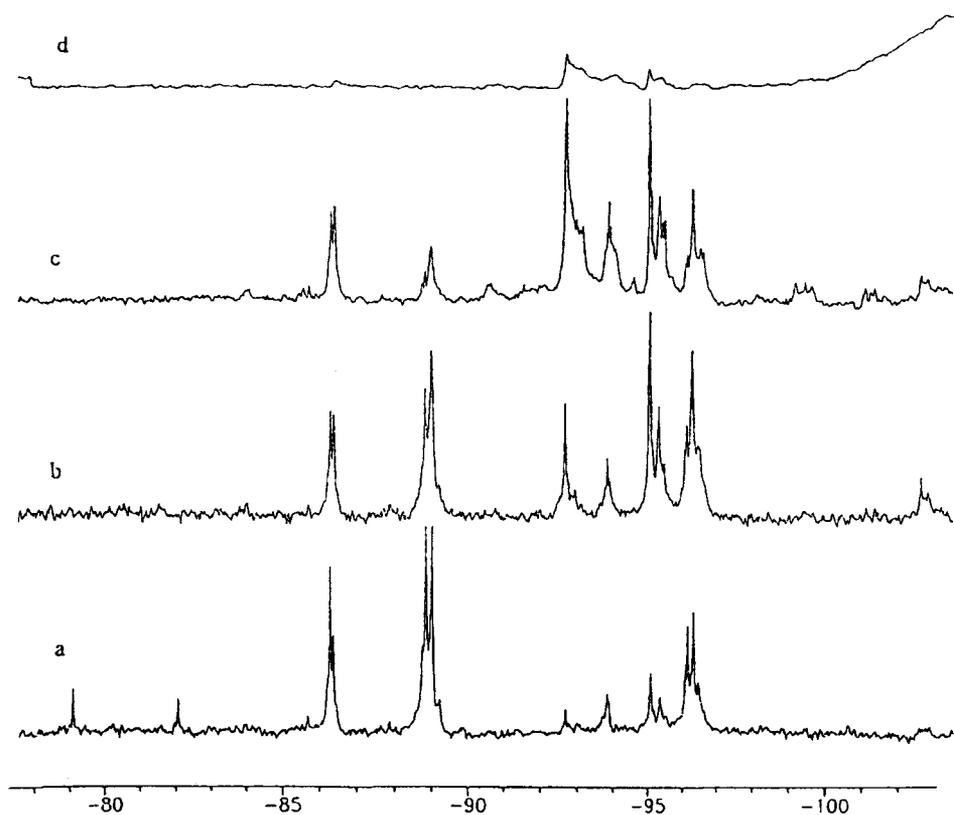


Fig. 12 : Spectres de RMN ^{29}Si des solutions A_x :
a) A_5 $R = 1$; **b)** A_6 $R = 1.25$; **c)** A_7 $R = 1.5$; **d)** A_8 $R = 1.75$

Tableau 5 : déplacements chimiques du ^{29}Si , en ppm par rapport au TMS, relevés sur les spectres des solutions A_x pour des rapports molaires $R = \text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$ compris entre $R = 1$ et $R = 1.75$, par comparaison avec les mesures Raman correspondantes. Les attributions des déplacements chimiques concernent les atomes de silicium marqués par un astérix.

A_5 $R = 1$	A_6 $R = 1.25$	A_7 $R = 1.5$	A_8 $R = 1.75$	ATTRIBUTIONS STRUCTURALES	BANDES RAMAN
-79.08	-	-	-	$\text{Si}^*(\text{OEt})_3\text{OH}$	} 650 cm^{-1}
-82.03	-	-	-	$\text{Si}^*(\text{OEt})_4$	
-86.30	-86.28	-86.30	-86.40	$\text{Si}^*(\text{OEt})_3\text{OSi}(\text{OEt})_2(\text{OH})$	} 600 cm^{-1}
-88.87	-88.86	-88.87	-	$\text{Si}^*(\text{OEt})_3\text{OSi}(\text{OEt})_3$	
-89.04	-89.03	-89.02	-	$\text{Si}^*(\text{OEt})_3\text{OSi}(\text{OEt})_2\text{OSi}^*(\text{OEt})_3$	} 570 à 550 cm^{-1}
-96.20	-96.21	-96.22	-	$\text{Si}(\text{OEt})_3\text{OSi}^*(\text{OEt})_2\text{OSi}(\text{OEt})_3$	

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

Comme cela a été mis en évidence sur les spectres Raman, la dimérisation a lieu dès R=1 (solution A₅), et devient plus prononcée lorsque l'on passe de R=1.25 (A₆) à R=1.5 (A₇). Ainsi, le déplacement chimique égal à -86.30 ppm est indicatif de la présence des espèces intermédiaires (OEt)₃—Si*—O—Si—(OEt)₂(OH), alors que celui situé à -88.87 ppm est associé à ces mêmes espèces dimériques mais non hydroxylées (OEt)₃—Si*—O—Si—(OEt)₃. Un glissement des déplacements chimiques est observé de -88.87 ppm vers -96.19 ppm avec l'augmentation du nombre d'oxygènes pontants. L'existence d'espèces trimères, précédemment caractérisées par la large bande Raman située entre 570 et 550 cm⁻¹, est confirmée par la présence d'un pic à -89.00 ppm propre au trimère (OEt)₃—Si*—O—Si—(OEt)₂—O—Si—(OEt)₃ selon les données bibliographiques [23, 24].

Les déplacements chimiques autour de -102.72 ppm ne peuvent être attribués convenablement en raison du manque d'informations dans la littérature. Cependant, les espèces responsables de telles résonances correspondent probablement à des composés ayant au moins trois oxygènes pontants [25]. Dans la région des déplacements chimiques inférieurs à -102.72 ppm, les signaux indicatifs d'espèces plus condensées ($\equiv\text{Si—O—Si}\equiv$)_n sont masqués par le signal du tube RMN.

Toutes les données RMN présentées ci-dessus sont en parfait accord avec les résultats fournis par la spectrométrie Raman. En particulier, la disparition du monomère, partiellement hydrolysé ou non, caractérisée par l'absence de la bande à 650 cm⁻¹ sur les spectres Raman (*cf. Figure 5B*), est en parfait accord avec les résultats de la RMN pour les rapports molaires R ≥ 1.25 (*cf. tableau 5*). Les mesures RMN expliquent la dissymétrie du côté des basses fréquences de la bande Raman autour de 600 cm⁻¹, avec l'apparition progressive de composés à un ou deux oxygènes pontants (*voir le tableau 5*). Finalement, le degré de condensation atteint dans la solution A₈ (R=1.75) conduit à la formation d'espèces ayant au moins trois oxygènes pontants. On peut penser que des espèces oligomériques plus condensées, telles que des tétramères ramifiés ou des structures polymériques, sont présentes dans le système A₈. Malheureusement, l'interprétation rigoureuse du spectre RMN dans cette région est rendue difficile par le signal du verre correspondant au tube RMN.

Catalyse acide nitrique :

L'absence de la bande située autour de 650 cm⁻¹ dans le spectre de la formulation R=1.25, confirme comme pour la catalyse HCl une hydrolyse avancée du monomère. Cependant, les degrés d'avancement des réactions

d'hydrolyse semblent différents pour l'un ou l'autre catalyseur. En effet, les espèces intermédiaires partiellement hydrolysées semblent exister en concentration plus importante dans le milieu réactionnel catalysé par HNO_3 . Cette hypothèse est appuyée par l'intensité relativement forte des bandes autour de 930 et 810 cm^{-1} caractéristiques des vibreurs associés aux espèces $\nu_{\text{C}-\text{C}}$ et $\nu(\text{SiO} + \text{CO})$.

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

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

Phases liquides B_X

La comparaison des spectres des solutions B_1 , B_2 et A_5 , montre qu'un apport initial d'éthanol dans les systèmes biphasés TEOS- H_2O ($[\text{HCl}]=0.03 \text{ M}$) influe considérablement sur le processus d'hydrolyse et de polycondensation du TEOS.

D'après le mécanisme réactionnel impliqué dans ce processus (cf. § 1 1), la présence initiale d'éthanol peut engendrer les réactions d'estérification et d'alcoolyse, qui ont tendance à diminuer la consommation des espèces monomériques partiellement hydrolysées ou non, et de ce fait la formation d'espèces condensées. Cependant, l'absence de la bande caractéristique du TEOS sur les spectres B_1 et B_2 , contrairement au spectre A_5 , où les espèces monomères et dimères coexistent, montre que dans nos conditions expérimentales, l'éthanol ne réagit pas fortement avec le système TEOS- H_2O par estérification ou alcoolyse, mais favorise plutôt le processus d'hydrolyse et de condensation.

En fait, pour des temps réactionnels relativement courts pendant lesquels l'hydrolyse est très faible, la présence initiale d'éthanol (à $T_R=0$) dans les milieux B_1 et B_2 permet une meilleure homogénéisation entre les espèces H_2O et TEOS. Il s'ensuit une hydrolyse suffisante du monomère et parallèlement une production d'éthanol. Par conséquent, la formation d'espèces monomères partiellement hydrolysées $\text{Si}(\text{OEt})_{4-n}(\text{OH})_n$ est plus rapide dans les milieux réactionnels B_1 et B_2 que A_5 ; ce qui entraîne une consommation rapide de ces espèces par condensation. L'absence de la bande caractéristique du monomère (650 cm^{-1}), la présence de la bande attribuée aux espèces dimères (autour de 600 cm^{-1}) sur les spectres B_1 et B_2 , et d'allure comparable au spectre

de la formulation A₆, mettent en évidence l'importance de l'homogénéisation des systèmes TEOS-H₂O.

Les formulations B₁ et B₂ contenant des concentrations en éthanol C_{eth} très différentes, on doit s'attendre à une homogénéisation différente dans les solutions B₁ et B₂, et donc à des phases finales différentes. En effet, les compositions initiales en % volumique (TEOS-H₂O-EtOH) des solutions B₁ et B₂ sont respectivement égales à (90-7-3) et (53-4-43). Reportées sur le diagramme ternaire du système TEOS-H₂O-EtOH [26], ces valeurs montrent que B₂ se situe dans le domaine de miscibilité contrairement à B₁. Or, l'allure quasiment identique des spectres B₁ et B₂, plus spécialement autour de 600 cm⁻¹, suggère qu'un état de condensation proche aurait été atteint dans ces deux milieux. Ainsi, la présence initiale d'éthanol, même en quantité infime (cf. B₁), peut conduire à des réactions plus avancées, comparables à celles mises en jeu dans la formulation A₆ comme le montrent les figures 5B-d, 9b et 9c.

Cependant, la bande supplémentaire de très faible intensité observée autour de 291 cm⁻¹ sur le spectre B₁, et accompagnée d'une intensification de la bande à 1090 cm⁻¹, correspondrait à la formation d'espèces monomères hydroxylées dont la nature exacte ne peut être déterminée par cette étude.

L'absence de cette bande (291 cm⁻¹) sur le spectre B₂ s'accompagne au contraire d'un changement du rapport des intensités des bandes à 1050 et 1090 cm⁻¹, qui tend vers celui observé sur le spectre de l'éthanol pur. Les espèces, associées à la bande autour de 291 cm⁻¹, doivent contenir des vibreurs Si-O et C-O, ce qui explique l'augmentation de l'intensité de la bande à 1090 cm⁻¹ (ν SiO + ν CO). Ces observations montrent que, pour des temps réactionnels identiques de 24 h, le milieu B₁ (3% d'éthanol) n'aurait toutefois pas favorisé la condensation complète de toutes ces espèces.

Ainsi, pour comprendre ces différences observées, qui semblent spécifiquement liées aux concentrations initiales d'éthanol (3% et 43% respectivement dans B₁ et B₂), nous nous sommes intéressés au diagramme de variation du pK_a de HCl en solvant hydroéthanolique [27]. Ce diagramme montre que la phase initiale B₁ recrée les conditions de solvant dans lesquelles HCl se comporte comme un acide fort, donc complètement dissocié. Alors que la phase B₂ (en % massique : 11% H₂O - 89% EtOH) a plutôt tendance à favoriser une dissociation moins complète de HCl (0 < pK_a < 2).

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

Quand T_R augmente, la concentration en éthanol généré dans le milieu B₁ devient du même ordre de grandeur que celle présente dans la solution B₂,

c'est à dire que pour les milieux B_1 et B_2 , les conditions de catalyse sont comparables lors de la poursuite des réactions d'hydrolyse et de condensation. Cette tendance explique l'allure comparable des spectres B_1 et B_2 dans la région de 600 cm^{-1} , ainsi que la présence de la bande à 291 cm^{-1} sur le spectre B_1 de la phase, qui caractérise le surplus d'espèces monomères hydroxylées non condensées.

La comparaison des spectres Raman correspondants aux solutions B_3 et A_1 ($R=0.5$) (*Figures 10b* et *5A-a*) montre qu'en présence d'éthanol, le temps réactionnel peut non seulement être fortement réduit (facteur de $1/8$ de A_1 à B_3), mais peut également conduire à un état final correspondant à une valeur du rapport molaire R plus élevée en milieu A_x ; le spectre B_3 ayant la même allure que celle du spectre de la formulation A_5 ($R=1$) (*cf. Figure 10*).

Ce résultat souligne de nouveau tout l'intérêt d'incorporer de l'éthanol dans le système hétérogène TEOS- H_2O , permettant ainsi d'optimiser la catalyse acide et d'obtenir des réactions plus complètes et plus rapides.

5) Conclusion

Différentes formulations TEOS- H_2O sont élaborées en catalyse soit HCl soit HNO_3 , pour des valeurs de rapports molaires $R = H_2O/TEOS$ comprises entre 0.5 et 1.75.

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

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

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

Par ailleurs, le degré d'avancement des réactions d'hydrolyse et de condensation est fonction de la nature du catalyseur acide employé (HCl ou HNO_3).

Pour $R=1.25$, on aurait principalement formé des espèces dimériques en milieu HNO_3 , alors qu'en milieu HCl ces espèces coexisteraient avec des traces d'oligomères d'ordre supérieur. Ces derniers sont très clairement mis en évidence pour $R=1.75$ en milieu HCl. Le spectre correspondant à cette valeur

de R en milieu HNO_3 est difficilement exploitable, soit en raison des bandes très intenses de l'éthanol, soit à cause de l'appauvrissement de la phase liquide au profit de la phase gel formée.

Des quantités croissantes d'éthanol sont ajoutées à certaines des formulations TEOS- H_2O étudiées ci-dessus. Les spectres Raman des phases liquides correspondantes révèlent que la présence de l'éthanol, même en très faible quantité, conduit à des réactions d'hydrolyse et de condensation plus complètes. Cela suggère une meilleure homogénéisation et à une optimisation des conditions initiales de la catalyse acide en présence d'éthanol.

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

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

		CONDITIONS OPERATOIRES											
		R=0.5		R=0.75		R=1		R=1.25		R=1.5		R=1.75	
		$t_R=24\text{h}$		$t_R=3\text{h}$		$t_R=24\text{h}$		$t_R=24\text{h}$		$t_R=24\text{h}$		$t_R=24\text{h}$	
Position cm^{-1}	Oligomères	Sans EtOH	Avec EtOH	Sans EtOH	Sans EtOH	Avec EtOH	Sans EtOH	Sans EtOH	Sans EtOH	Sans EtOH	Sans EtOH	Sans EtOH	Sans EtOH
650	monomère	651	654	653	655	-	-	-	-	-	-	-	-
600	dimère	600	594	596	593	de 600 à 550	-	-	-	-	-	-	-
570-550	trimère	-	-	-	-	-	570	-	-	-	-	-	-
550-530	tétramère	-	-	-	-	-	-	-	550	-	-	535	-

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

Nous avons à cet effet essayé d'élaborer les revêtements correspondant à ces diverses formulations. Certaines ont permis l'obtention de revêtements présentant des qualités d'adhérence et un caractère filmogène acceptables dans les conditions habituelles de séchage (au four infrarouge). Nous avons porté sur la *figure 13* les spectres Raman correspondant à deux revêtements élaborés à partir de formulations différentes. L'un d'eux est élaboré à partir de la phase liquide correspondant à $R=1.75$ et $[\text{HNO}_3]=0.03 \text{ M}$, l'autre à partir du polysilicate d'éthyle. Quoique les deux spectres soient à première vue approximativement identiques, le profil de certaines de ces bandes diffère d'un spectre à l'autre. Par exemple, sur le spectre B de la *figure 13*, le fort élargissement de la bande à 490 cm^{-1} du côté basses fréquences laissent

apparaître une bande autour de 440 cm^{-1} , alors que cette bande est parfaitement symétrique sur le spectre A.

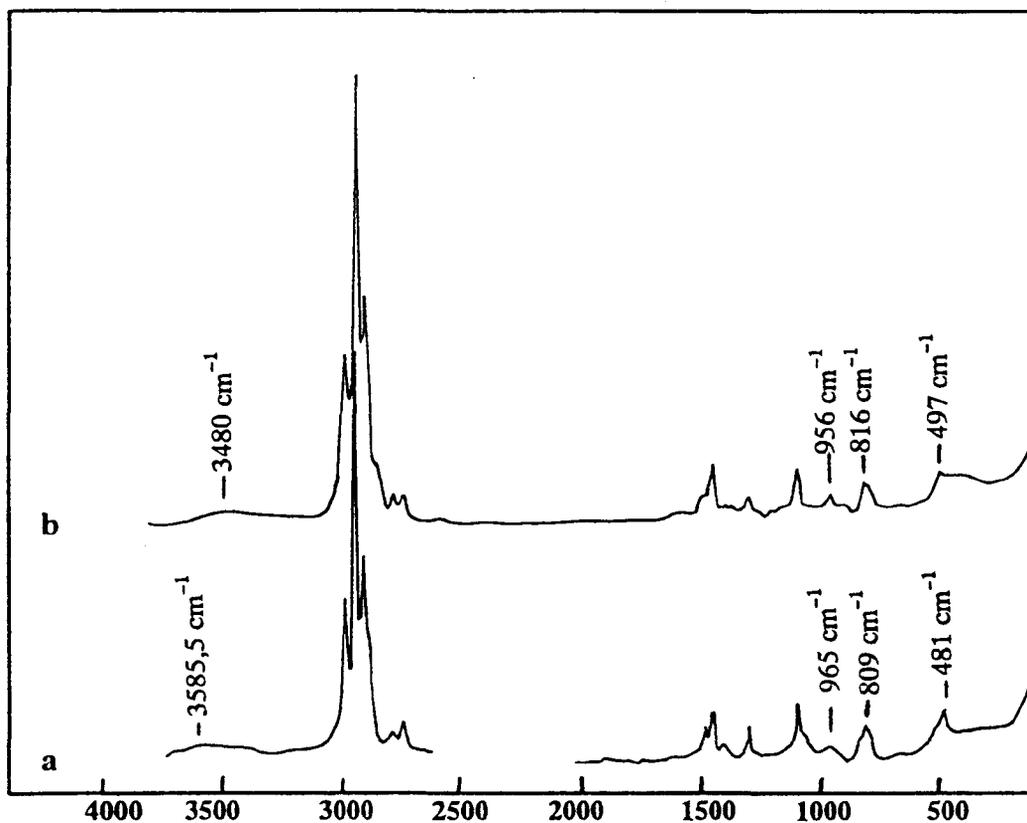


Fig. 13 : Spectres Raman de deux revêtements élaborés sur acier à partir des préhydrolysats : a) phase liquide TEOS- H_2O avec $R = 1.75$ et $[\text{HNO}_3] = 0.03\text{ M}$, b) polysilicate d'éthyle.

Ces observations nous conduisent à émettre l'hypothèse que les structures polymériques formées par condensation, responsables de l'adhérence et du caractère filmogène de chaque revêtement, sont différentes selon la formulation initiale employée.

Les données bibliographiques relatives aux processus sol-gel permettent en partie d'attribuer les bandes observées sur ces deux spectres ; en particulier celles associées aux groupements silanols $\text{Si}-\text{OH}$ (980 cm^{-1}) et au réseau polymérique tridimensionnel de silice (440 cm^{-1}). Cependant, ces données ne peuvent que très partiellement servir de support pour la caractérisation complète de nos revêtements, car pour ces derniers de tels états de polymérisation n'ont jamais fait l'objet d'études particulières. En effet, comme nous l'avons mentionné dans l'introduction, la plupart des travaux effectués sur les processus sol-gel concernent l'évolution de phases gels vers des états filmogènes proches de la silice amorphe par traitements thermiques (800°C) [11,12,13] et avec des formulations initiales de rapports molaires $R=\text{H}_2\text{O} / \text{TEOS}$ beaucoup plus élevés ($R=250$).

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

- valeurs de rapport molaire R proches de celles des conditions stœchiométriques ($R = 2$),
- film humide mis hors poussière en moins de 15 secondes à une température $T < 100^{\circ}\text{C}$,

de tels travaux présentent en effet peu d'intérêt quant à la caractérisation au sein des revêtements des structures polymériques formées dès leur élaboration et au cours de leur vieillissement en milieu ambiant ($T = 25^{\circ}\text{C}$).

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

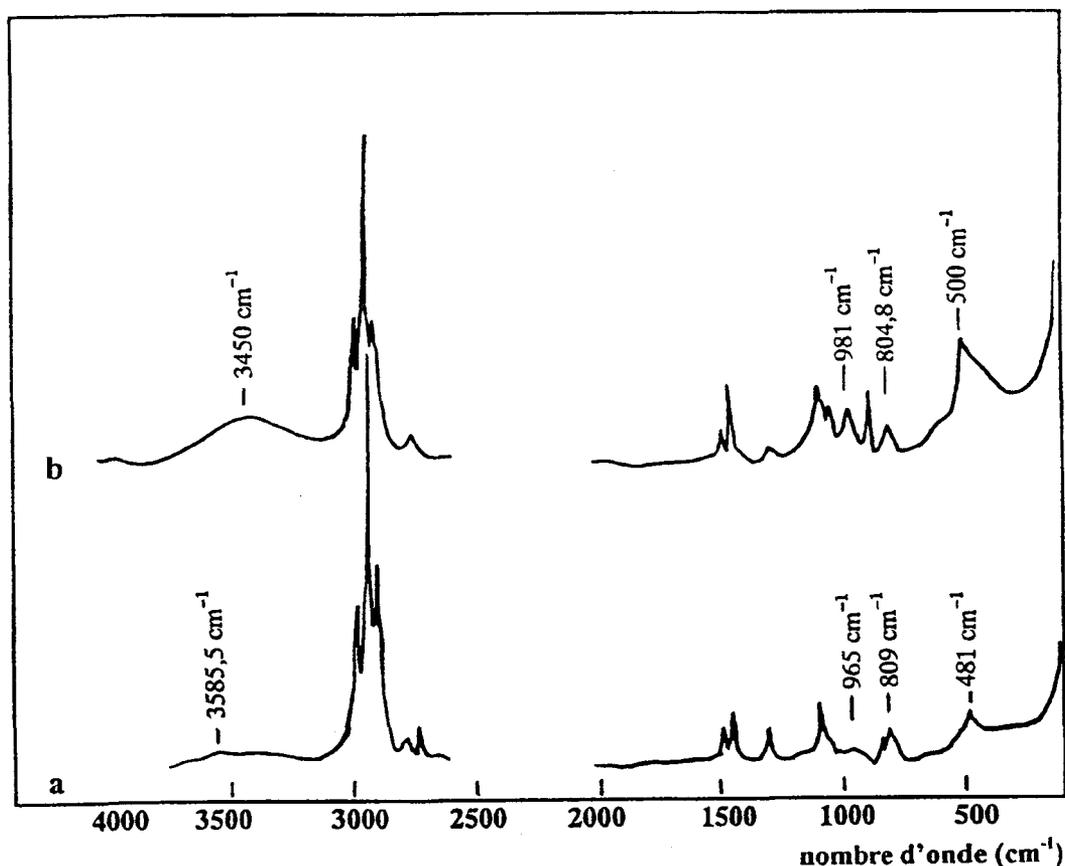


Fig. 14 : Spectres Raman : a) du revêtement élaboré à partir du préhydrolysat correspondant à $R = 1.75$ et $[\text{HNO}_3] = 0.03 \text{ M}$, b) du gel correspondant.

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

CHAPITRE III

ELABORATION DES REVETEMENTS A PARTIR DES PREHYDROLYSATS ISSUS DE L'HYDROLYSE ET DE LA CONDENSATION DU TETRAETHOXY-SILANE EN CATALYSE ACIDE (HCl ou HNO₃)

1) Conditions d'obtention

1-1) Mode opératoire

- Chaque préhydrolysate est déposé sur acier préalablement dégraissé puis traité dans le bain de phosphatation amorphe (*cf. chapitre IV,)* ; l'application se faisant à température ambiante à l'aide d'une réglette.
- La polymérisation du film est aussitôt réalisée grâce à un traitement thermique (~ 100°C) par rayonnement infrarouge (3 étapes de 10 secondes).
- Chaque revêtement est ensuite exposé en milieu ambiant (50% HR) pendant 16 mois.

1-2) Influence de la nature du préhydrolysate

- En présence de HCl, et pour les valeurs de rapports molaires R comprises entre 0.5 et 1.25, l'obtention d'un film n'a pu être possible à cause de l'évaporation immédiate des préhydrolysats au cours du séchage.
- En revanche, les préhydrolysats A₇ et A₈ obtenus pour les valeurs de R=1.5 et 1.75 permettent la réalisation d'un film quoique les conditions habituelles de séchage (3 × 10 sec) soient nettement insuffisantes. En effet, même après une exposition prolongée au four infrarouge (3 × 30 sec), le film réalisé n'est toujours pas mis « hors poussière » et reste très poisseux. L'étape de séchage ne s'achève qu'après exposition du film à l'humidité ambiante pendant trois jours.
- En présence de HNO₃, le préhydrolysate C₆ obtenu pour R=1.25 permet d'élaborer un film qui reste long à sécher (3 × 30 sec) et dont l'épaisseur est extrêmement mince. Quant au préhydrolysate C₈ obtenu dans les mêmes conditions de catalyse pour R=1.75, il permet de réaliser un film avec des temps de séchage relativement courts (4 × 10 sec).

Ces premières observations soulignent l'influence directe du rapport molaire R et du catalyseur acide employé sur les conditions d'obtention de revêtements jugés industriellement acceptables ; nous pouvons envisager une caractérisation macroscopique et microscopique.

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

1-3) Discussion

Lorsque le rapport molaire R varie de 0.5 à 1.75 dans les systèmes TEOS-H₂O catalysés par HCl, il en résulte une augmentation progressive de la longueur de chaîne des oligomères formés par hydrolyse et condensation (*cf. tableaux 12 et 13*), et donc parallèlement une modification des propriétés physiques de ces préhydrolysats ; en particulier la viscosité. En effet, d'après les données bibliographiques [28], la viscosité η des liquides polymères est proportionnelle à la masse moléculaire moyenne M du polymère selon

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

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

Tableau 12 : Elaboration des films à partir des préhydrolysats obtenus pour $0.5 \leq R \leq 1.25$ en catalyse HCl (solutions A₁, A₄, A₅ et A₆) et HNO₃ (C₆).

PREHYDROLYSAT			
A _x - C _x	R	CARACTERISATION RAMAN - RMN 29Si	ELABORATION DES RENETEMENTS - REMARQUES
A ₁	0.5	- TEOS partiellement hydrolysé ou non - traces d'espèces dimériques	
A ₄	0.75	- TEOS partiellement hydrolysé ou non - espèces dimériques	impossible
A ₅	1	- TEOS partiellement hydrolysé ou non - espèces dimériques - traces d'espèces trimériques	évaporation du préhydrolysats
A ₆	1.25	- espèces dimériques - espèces trimériques	
C ₆	1.25	- espèces dimériques	très difficile film extrêmement long à sécher

Tableau 13 : Elaboration des films à partir des préhydrolysats obtenus pour $1.5 \leq R \leq 1.75$ en catalyse HCl (solutions A₇ et A₈) et HNO₃ (C₈).

PREHYDROLYSAT			
A _x - C _x	R	CARACTERISATION RAMAN - RMN 29Si	ELABORATION DES REVETEMENTS - REMARQUES
A ₇	1.5	- traces d'espèces dimériques - espèces trimériques - traces d'espèces tétramères	difficile dans les conditions habituelles de séchage
A ₈	1.75	- espèces à 3 oxygènes non pontants - tétramères linéaires	film polymérisé à température ambiante pendant 3 jours
C ₈	1.75	- difficile due à l'éthanol	facile au four infrarouge (4 × 10 sec)

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

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

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

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

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

Quoique l'observation de ces espèces soit rendue plus difficile sur le spectre de la formulation C₈ (cf. figure 8) obtenue pour R=1.75, par l'éthanol fortement généré, leur concentration semble plus importante en présence de HNO₃ par rapport à celle des groupements silanols. Cela contribue naturellement à l'amélioration des conditions d'obtention d'un revêtement

acceptable. De plus, l'augmentation de la viscosité résultant de la valeur élevée de R contribue davantage à l'élaboration relativement aisée d'un revêtement d'épaisseur convenable.

L'ensemble de ces observations montre que l'emploi de l'acide nitrique comme catalyseur des systèmes TEOS-H₂O permet non seulement l'obtention de préhydrolysats appropriés pour l'élaboration de structures « films », mais également une cinétique très rapide de polymérisation. L'amélioration considérable des conditions d'obtention d'un film avec le préhydrolysat A₈ après apport d'un mélange ETOH-HNO₃ concentré (97% - 3% massique) corrobore ces hypothèses. En effet, le film correspondant à ce nouveau préhydrolysat est réalisé après seulement 3 × 20 sec au four infrarouge.

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

2) Caractérisation structurale des revêtements*

2-1) Examens macroscopiques et microscopiques avant et après vieillissement naturel (16 mois en atmosphère ambiante 50 % HR)

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

En effet, le préhydrolysate C₈ élaboré en catalyse HNO₃ pour un rapport molaire $R = \text{H}_2\text{O}/\text{TEOS} = 1.75$ permet l'obtention d'un film qui initialement est adhérent, brillant, tendre et non écaillé. Après 16 mois de vieillissement naturel, ce film conserve parfaitement son caractère filmogène et protecteur du substrat métallique. Cependant, le préhydrolysate A₈ obtenu en catalyse HCl pour la même valeur de R ne permet guère l'obtention d'un film protecteur. Le film A₈ est initialement très collant et hétérogène dû à la formation de cratères au moment de son application. Après vieillissement, ce film s'altère fortement, avec perte totale d'adhérence et de cohésion. Enfin, son épaisseur

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

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

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

extrêmement mince (épaisseur $e < 5 \mu\text{m}$) ne permet pas d'envisager une analyse aisée en spectrométrie Raman.

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

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

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

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

2-2) Discussion

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

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

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

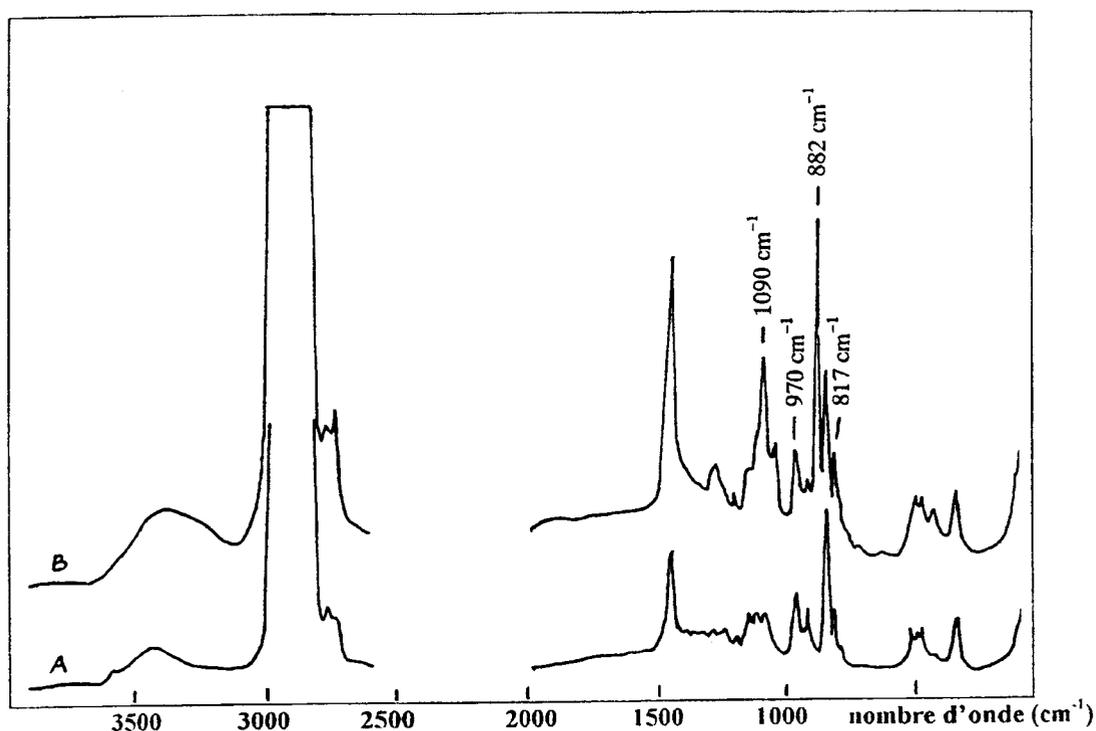


Fig. 20 : Spectres Raman expansés du solvant méthoxy-1, propanol -2 (spectre A) et du préhydrolysats commercial PSEt (spectre B), liant à base de polysilicate d'éthyle.

2-2-1) Analyse spectrale du préhydrolysats commercial (PSEt)

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

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

De même, aucune interprétation définitive ne peut être envisagée pour les bandes associées aux groupements hydroxyles -OH car ceux-ci sont

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

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

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

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

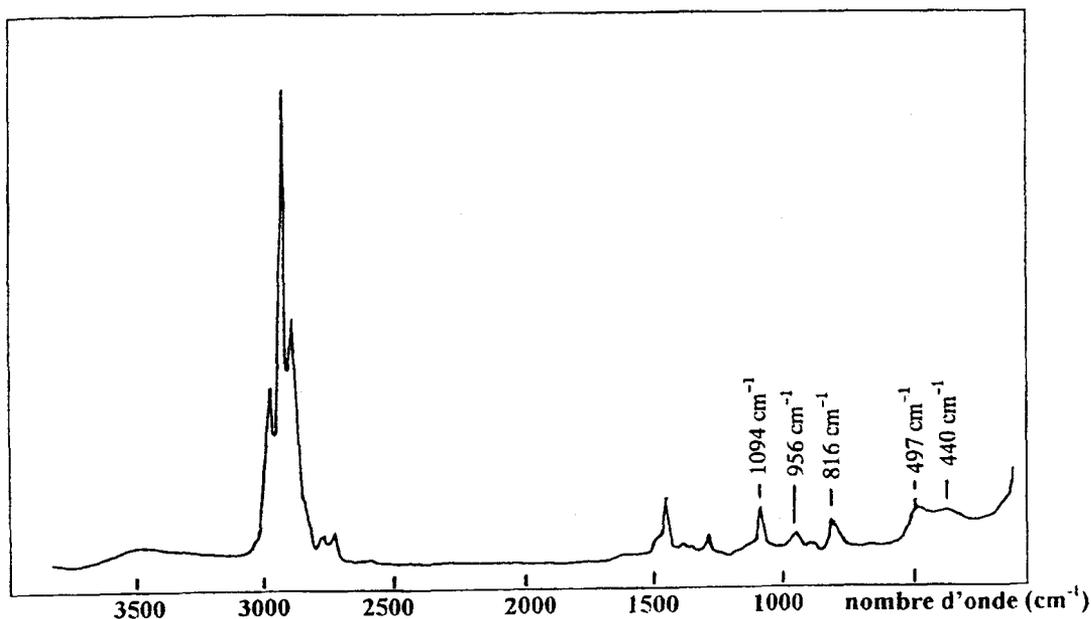


Fig. 21 : Spectre Raman du film PSEt élaboré à partir du préhydrolysate commercial (PSEt)

2-2-2) Analyse spectrale du film PSEt

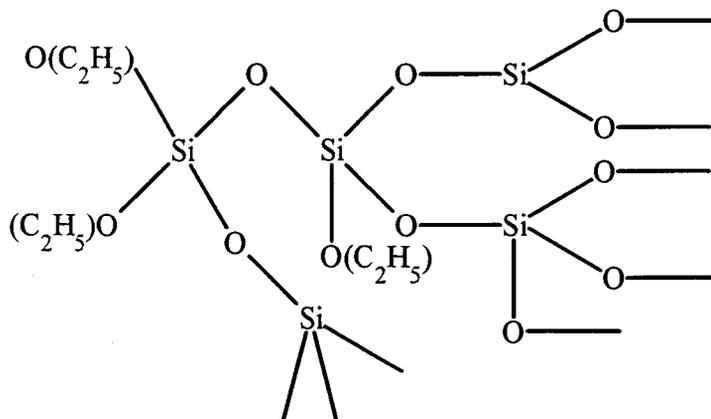
Ce spectre met clairement en évidence toutes les espèces caractéristiques apparaissant au cours d'un processus d'hydrolyse et de polycondensation encore incomplet ; lesquelles espèces étaient précédemment masquées par la présence de solvant dans la phase liquide. Ainsi, on n'observe plus qu'une seule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

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

L'étude des gels à base du TEOS permet également d'attribuer la bande observée autour de 497 cm^{-1} aux vibrations de tétraèdres SiO_4 présentant des oxygènes non pontants. La forte intensité des bandes autour de 816 et 1094 cm^{-1} sur le spectre du film suggère que les atomes de silicium sont préférentiellement liés aux groupements -OEt.

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

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



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

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

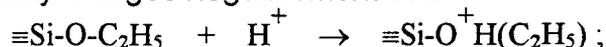
Ces conditions favorisent une polymérisation linéaire qui conduit en outre à la réalisation d'une structure présentant initialement un caractère filmogène et plastique acceptable.

2-2-3) Hypothèses sur la nature de la structure polymérique du film A₈

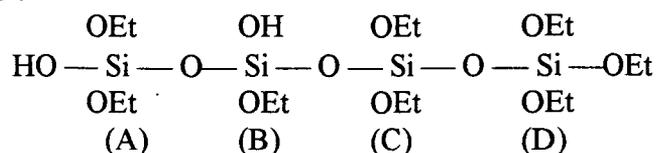
Etant donné le degré d'oligomérisation atteint dans le préhydrolysat A₈ (tétramère linéaire), et donc comparable au préhydrolysat commercial, ce dernier devrait conduire à l'élaboration d'une structure linéaire semblable à celle obtenue avec le préhydrolysat commercial. Cependant, la difficulté de réaliser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

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

En effet, une concentration élevée en silanols dans le préhydrolysat A₈ a pour conséquence de ralentir la cinétique de polycondensation. D'après les mécanismes réactionnels mis en jeu au cours de l'hydrolyse et de la condensation en milieu acide [29], le catalyseur acide sert à protoner les groupements éthoxy chargés négativement selon :



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



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

Dans le préhydrolysat A_8 , on peut s'attendre à la présence d'espèces tétramères plus hydrolysées que celle schématisée ci-dessus étant donnée la concentration élevée en groupements silanols. De telles espèces rendent encore plus difficile la protonation des groupements éthoxy et donc une catalyse acide moins efficace. Dans ces conditions, la cinétique devient lente (ce qui explique le caractère encore poisseux du film), et la polymérisation est préférentiellement orientée de façon linéaire.

En comparaison avec le préhydrolysat commercial, la structure polymérique élaborée au sein du « film » issu de la solution A_8 présente plutôt un rapport éthoxy / hydroxyle bien inférieur. Une structure polymérique linéaire est appuyée par l'analyse de la phase gel A_8 qui met en évidence une tendance vers un rapport éthoxy / hydroxyle proche de l'unité.

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

Ces observations ont été appuyées par l'élaboration d'un nouveau préhydrolysat pour lequel ce type de polymérisation linéaire est favorisée. Ce nouveau préhydrolysat est issu de l'hydrolyse et de la condensation partielles d'un mélange TEOS (tétraéthoxysilane) et de TMEODSi (tétraméthyl-diéthoxydisiloxane) en milieu éthanolique acide ($[HNO_3] = 0.3 \text{ M}$).

Outre l'apport important en groupements -OEt, l'utilisation du TMEODSi dans le préhydrolysat, qui comporte des liaisons Si-C difficilement hydrolysables, favorise très certainement une polymérisation en chaîne linéaire. Le spectre Raman du film issu de ce préhydrolysat est représenté sur la *figure 22*.

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

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

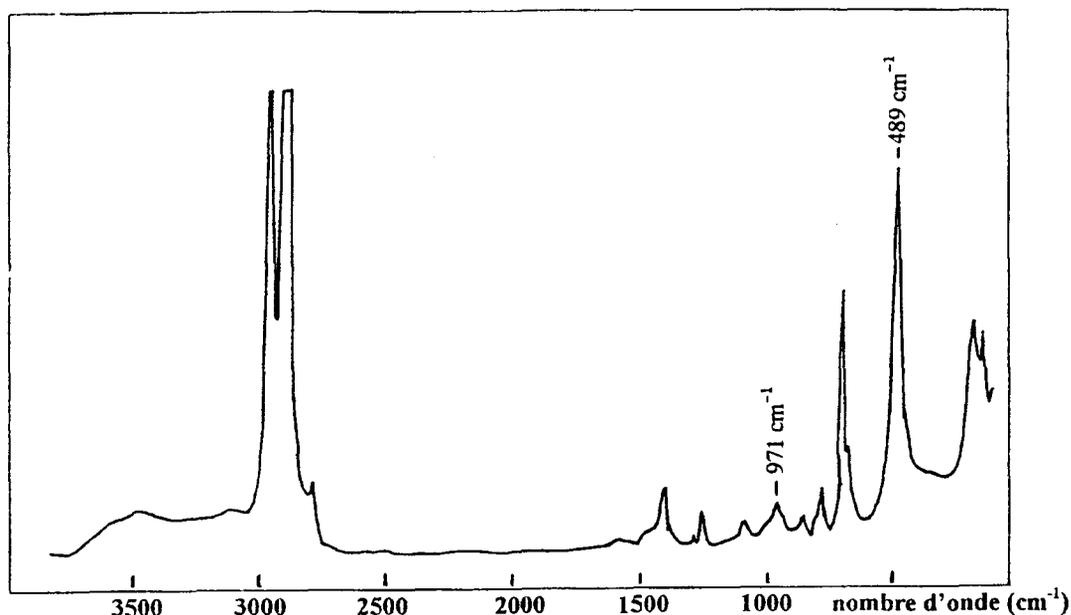


Fig. 22 : Caractérisation Raman d'une structure polymérique de type linéaire.
Spectre Raman du film élaboré à partir du préhydrolysate issu de l'hydrolyse et de la condensation partielles d'un mélange TEOS (tétraéthoxysiloxane) et TMDEODSi (tétraméthyl-diéthoxydisiloxane) en milieu éthanolique acide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

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

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

2-2-4) Altération du film PSEt

Cette altération semble directement liée à l'arrangement spatial des groupements éthoxy dans le réseau polymérique. En accord avec les résultats obtenus par spectrométrie Raman relatifs au préhydrolysate et au film qui en découle, le réseau polymérique élaboré au sein du film PSEt peut être décrit par la structure suivante (figure 23).

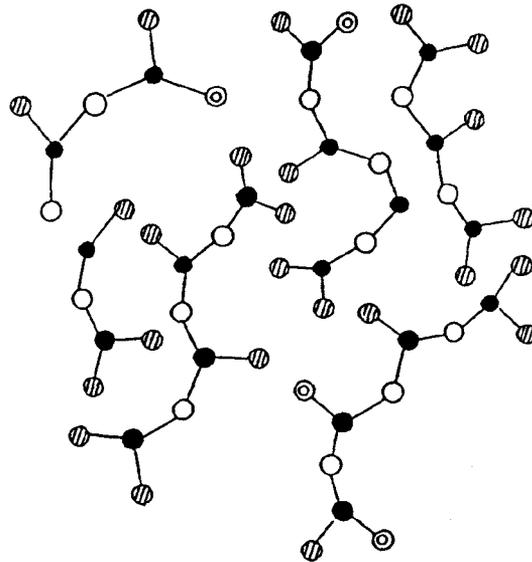


Fig. 23 : Structure polymérique de type linéaire (projection dans le plan), élaborée à partir du préhydrolysate commercial PSEt
 (●) Si ; (○) O ; (⊙) OH ; (⊘) OC₂H₅.

a) Description de la structure du film PSEt

Ce schéma montre une structure contenant certes des groupements hydroxyles OH, mais beaucoup de groupements éthoxy.

Il se forme essentiellement des réseaux linéaires -Si-O-Si- fortement éthoxylés qui, quoique rapprochées, constituent en réalité des entités indépendantes en raison du volume important qu'occupent les groupements éthoxy répartis de façon homogène au sein du film.

Les quelques groupements hydroxyles (provenant soit de -Si-OH, H₂O ou des solvants alcool) encore présents dans le réseau sont soit trop dispersés, soit insuffisants pour permettre une hydrolyse et une polycondensation conséquentes des -Si-OEt. Or, de telles réactions auraient pour conséquence d'augmenter la cohésion de la structure.

b) Exposition du film en milieu ambiant

Après élaboration, le film laissé polymérisé à l'air ambiant (50 % HR) offre naturellement une surface d'échange importante avec H₂O atmosphérique non seulement à la périphérie mais également dans l'épaisseur. Il y a donc diffusion relativement rapide des molécules H₂O de la périphérie du film vers l'interface.

L'hydrolyse et la polycondensation des -Si-OEt qui en résultent, créent en surface une charpente silicatée qui est finalement moins éthoxylée. Cependant, H₂O absorbée maintient les réactions d'hydrolyse et de condensation au sein du film.

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

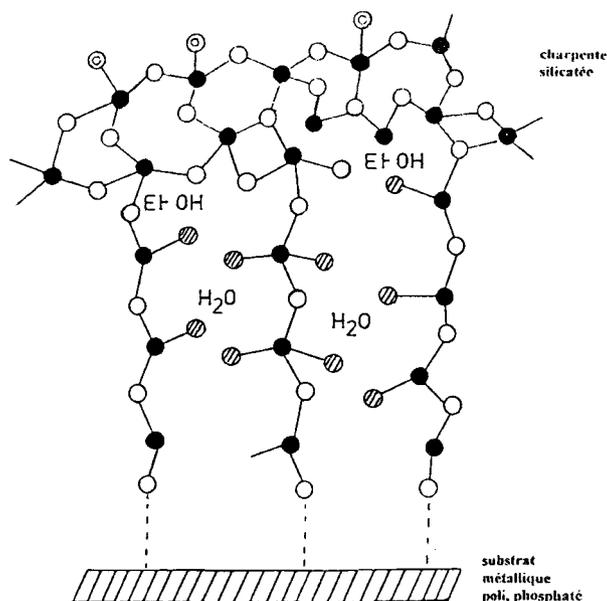


Fig. 24 : Coupe transversale de la structure issue du préhydrolysate commercial PSEt après quelques jours d'exposition en milieu ambiant, et caractérisée par le spectre Raman porté sur la figure 21. Mise en évidence d'une différence de structure entre la surface (charpente silicatée) et l'épaisseur du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

(●) Si ; (○) O ; (⊙) OH ; (⊘) OC₂H₅

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

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

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



Fig. 25 : Aspect du revêtement en surface.

G = 200 Barre = 100 μ m

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

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

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

L'hypothèse de l'établissement de ces contraintes responsables de l'altération de telles structures avait déjà été émise par A. Mayot et *al.* [2, 4] à l'issue de l'analyse des phénomènes liés à la transformation d'une solution de polysilicate d'éthyle en revêtement de silice amorphe sur support ferreux poli.

D'après leurs travaux, ces contraintes ne sont pas seules responsables de l'altération, en particulier de l'écaillage du revêtement. L'hydrolyse des -Si-OEt en -Si-OH suivie de leur condensation entraînent une forte contraction en volume. Il s'instaure en fin de densification une sorte de compétition entre des amas polymériques en vue de la poursuite de leur réticulation. Etant donné le caractère relativement isotrope de ces amas (quoique privilégiés à la périphérie du film), une telle compétition engendre la création d'entités réticulées séparées [4]. Ces hypothèses semblent en parfait accord avec les résultats obtenus après examens microscopique et macroscopique du film PSEt.

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

- le préhydrolysat commercial étant initialement riche en groupements éthoxy, l'hydrolyse est nécessairement peu avancée avant l'application de ce dernier. En conséquence, la structure polymérique élaborée au sein du film réalisé à partir d'un tel préhydrolysat reste très riche en groupements éthoxy par rapport aux groupements hydroxyles. Ces sites d'attaque privilégiés pour l'hydrolyse sont disposés sur des chaînons $-(Si-O-Si)-$ préférentiellement réticulés de façon linéaire et homogène dans toute l'épaisseur ; ceci entraînant une certaine porosité du film. Un tel film ne présente aucune barrière à la diffusion de H_2O atmosphérique, et s'altère au cours de son vieillissement naturel selon le processus décrit ci-dessus.

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

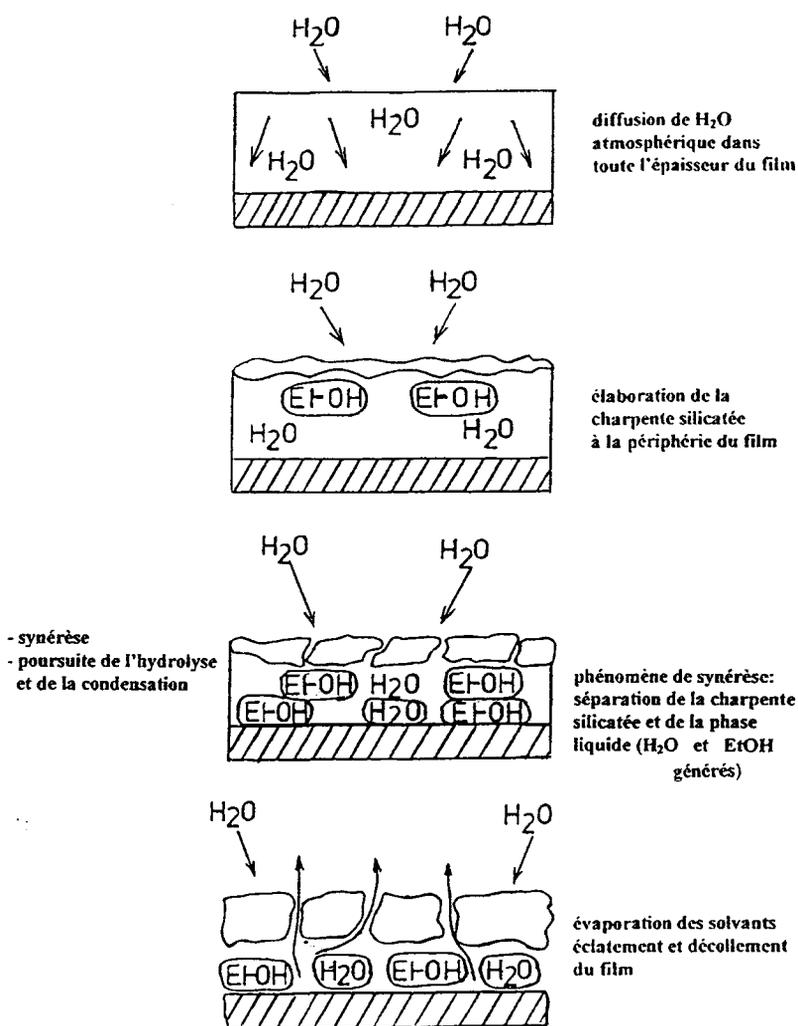


Fig. 26 : Mécanisme de dégradation du film PSEt (issu du préhydrolysat commercial) au cours de son exposition en milieu ambiant.

2-2-5) Hypothèse quant à l'utilisation d'un préhydrolysat de composition différente

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

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

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

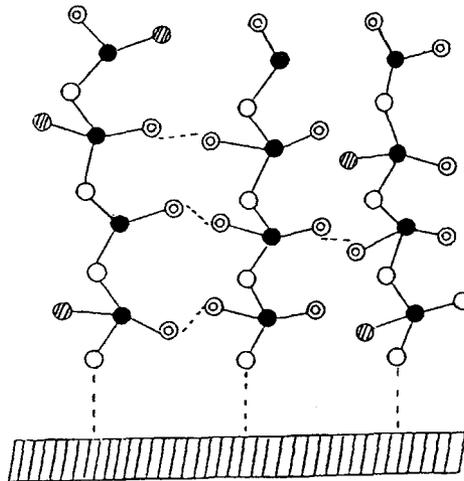


Fig. 27 : Structure polymérique issue du préhydrolysat hypothétique constitué d'espèces oligomériques fortement hydroxylées. (●) Si ; (○) O ; (⊙) OH ; (⊘) OC_2H_5 .

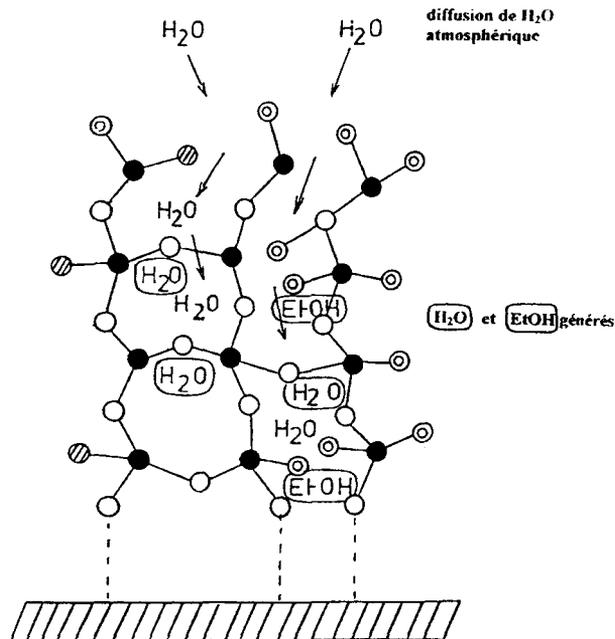


Fig. 28 : Mécanisme de dégradation de la structure polymérique hypothétique (cf. figure 27) après quelques jours d'exposition en milieu ambiant.
 (●) Si ; (○) O ; (⊙) OH ; (⊘) OC₂H₅

Les hypothèses avancées ci-dessus ont été vérifiées en utilisant la solution A₈, obtenue en catalyse HCl pour un rapport molaire $R = \text{H}_2\text{O}/\text{TEOS} = 1.75$. En effet, cette solution est un bon modèle du préhydrolysate décrit plus haut.

Son analyse par spectrométrie Raman ayant révélé une hydrolyse très avancée, le film formé à partir de la solution A₈ s'est, comme prévu, très fortement altéré ; cette altération ayant empêché son analyse par spectrométrie Raman.

Ainsi, quel que soit le processus initial, nous pouvons retenir que les deux mécanismes entraînant la dégradation des deux films PSEt et A₈ sont fonction de la dispersion et de la concentration des groupements éthoxy et hydroxyles dans le réseau polymérique. Le maintien du caractère filmogène du revêtement en atmosphère ambiante semble fortement dépendre de ces deux paramètres.

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

2-2-6) Solutions préconisées pour inhiber l'altération des films en milieu ambiant

a) Cas du film commercial

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

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

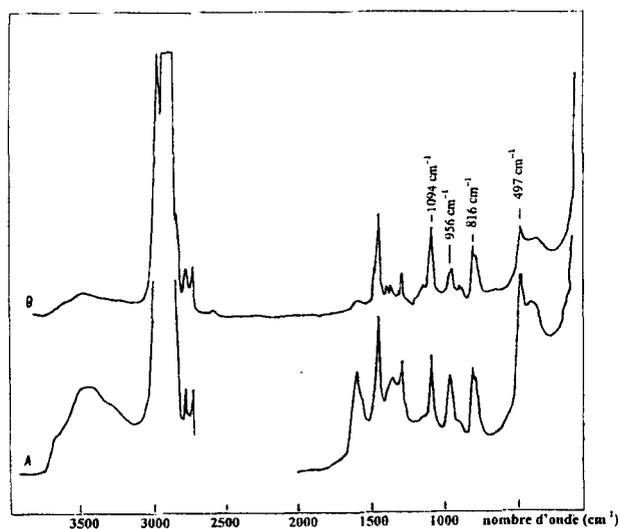


Fig. 29 : Influence du zinc sur le processus de polycondensation - densification du film issu du préhydrolysate commercial PSEt. Spectre Raman A du film PSEt chargé en zinc (20 % en masse dans le film liquide) comparé au spectre B du film PSEt non chargé.

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

La comparaison des deux spectres montre que, sur le spectre A il y a une forte intensification de la bande autour de 497 cm^{-1} par rapport à celle située autour de 810 cm^{-1} . La bande à 497 cm^{-1} subit un léger glissement et se situe désormais autour de 490 cm^{-1} . Une bande apparaissant sous forme d'une traînée autour de 400 cm^{-1} est plus mise en évidence par rapport au spectre B. De plus, la bande caractéristique des groupements OH apparaît autour de 3500 cm^{-1} . Dans le film chargé, la bande associée aux groupements silanols de surface a légèrement cru en fréquence et passe ainsi de 956 cm^{-1} (*sur le spectre B*) à 962 cm^{-1} . Enfin, la bande située autour de 1092 cm^{-1} conserve quasiment la même allure sur les deux spectres A et B.

b) Cas du film A₈:

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

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

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

c) Interprétations

Cas des films PSEt :

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

Zn. Cependant, les mécanismes à l'origine de l'avancement de ces réactions n'ont pu être déterminés. Ce point nécessite en effet une étude structurale plus approfondie des préhydrolysats commerciaux chargés.

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

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

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

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

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

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

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

Précisons également que l'idée d'ajouter une charge en zinc au préhydrolysate commercial n'est pas due au hasard. En effet, comme nous l'avons déjà mentionné, afin de conférer aux couches primaires à base du liant PSEt d'excellentes performances protectrices, on les enrichit en zinc. Les mesures réalisées par spectrométrie Raman sur le film PSEt-Zn montrent que

le zinc n'est pas passif sur la cinétique de polymérisation, et qu'il initie une organisation spatiale du réseau silicaté de type tridimensionnel.

Cas du film A₈ :

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

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

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

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

La taille des écailles apparues dans ce film A₈ (cf. tableau 14) en comparaison avec celles observées précédemment sur les films PSEt et PSEt-Zn, d'épaisseurs bien supérieures ($e > 20\mu\text{m}$), confirme à nouveau ce problème de différence de structuration entre la surface et l'épaisseur du film. Nous constatons en effet que, plus l'épaisseur du film déposé est importante, plus ces différences dues à une répartition initiale inadéquate des unités -Si-O-Et et -Si-OH sont davantage marquées. Les contraintes internes qui en découlent sont alors considérables et sont responsables de la fissuration importante du film. Le degré de fissuration dépend finalement de l'épaisseur du film déposé mais très certainement de la supportabilité de cette épaisseur par l'interphase qui s'établit entre le film et le substrat phosphaté ; celle-ci n'étant à priori que de quelques nm [4].

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

Si l'idée de l'apport de zinc au préhydrolysate commercial PSEt est fondée sur la procédure industrielle classique adoptée pour l'anticorrosion, celle de

l'emploi de HNO_3 comme solution empêchant l'altération importante du film A_8 en atmosphère ambiante découle plutôt du comportement macroscopique du film C_8 dont le préhydrolysate correspondant est catalysé par HNO_3 . Les conditions d'obtention aisées de ce film qui sont liées à la composition du préhydrolysate C_8 , ont été largement discutées précédemment (cf. § 2-1). De même, ses qualités apparemment durables consignées dans le *tableau 14* ont également été présentées en comparaison avec l'état du « film A_8 » réalisé avec la même valeur de rapport molaire.

Nous avons représenté ci-dessous (*Figure 30*) le spectre Raman de ce film C_8 comparé avec celui du film PSEt.

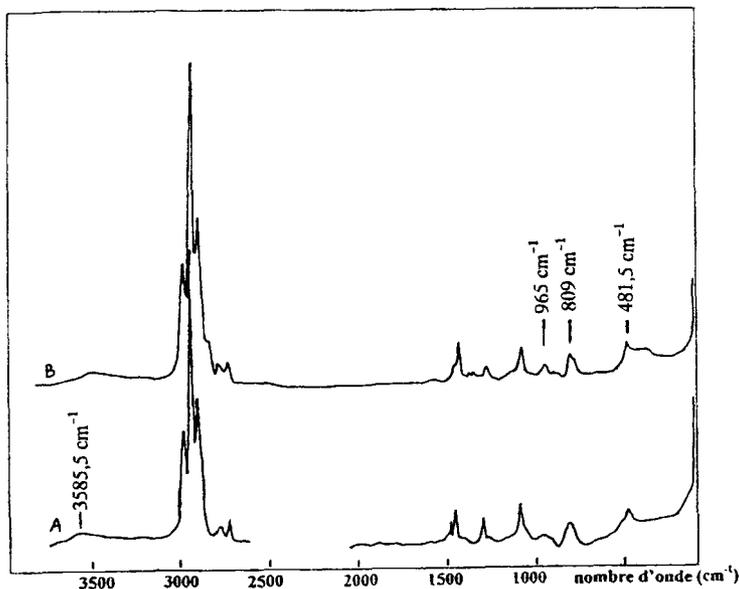


Fig. 30 : Comparaison des structures polymériques élaborées au sein des deux films issus des préhydrolysats C_8 (spectre Raman A) et PSEt (spectre B).

2-2-7) Analyse spectrale du film C_8 - Comparaison avec le film PSEt

Si nous nous référons uniquement aux profils des bandes caractéristiques de la présence des groupements Si-O-R (~ 1090 et 800 cm^{-1}), les structures polymériques élaborées au sein de ces deux films contiennent apparemment des concentrations équivalentes en ces espèces. Ce résultat n'est pas tout à fait surprenant étant donné que le préhydrolysate commercial PSEt est initialement riche en unités Si-O-R qui ne peuvent pas être toutes hydrolysées à l'issue de l'étape de séchage. Quant au film C_8 , il est obtenu à partir d'un préhydrolysate catalysé par HNO_3 dans lequel l'hydrolyse de ces unités est moins avancée que leur condensation.

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

de mieux interpréter les évolutions différentes en atmosphère ambiante de ces deux films.

Sur le spectre du film PSEt (*Figure 30*), la bande située à 497 cm^{-1} est très large, laissant apparaître vers les basses fréquences autour de 430 cm^{-1} la bande caractéristique d'un réseau fortement densifié. Concernant le film C_8 , la même dissymétrie vers les basses fréquences est observée pour cette bande qui n'apparaît d'ailleurs plus qu'à 481 cm^{-1} . Par contre, aucune bande significative d'un réseau silicaté densifié n'est observée sur le spectre Raman du film C_8 .

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

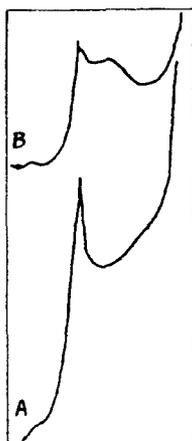


Fig. 31 : Influence du préhydrolysate sur le réseau silicaté élaboré au sein du film. Spectres Raman enregistrés dans la région 500 - 100 cm^{-1} . Profil de la bande autour de 490 cm^{-1} dans le cas des films C_8 (spectre A) et PSEt (spectre B).

a) Discussion :

Les données spectrales laissent apparaître l'existence d'une structure polymérique plus densifiée au sein du film PSEt comparé au film C_8 ; l'établissement d'une telle structure étant supposé responsable des meilleures qualités du film en atmosphère ambiante. Cependant, cette interprétation semble incohérente en raison de la forte altération du film PSEt au cours de son vieillissement naturel.

Les causes et mécanismes de l'altération en atmosphère ambiante du film PSEt ont déjà été suggérées et discutées (*cf. § 2-2-4*). Toutefois, rappelons brièvement que d'une part, le film PSEt est réalisé à partir d'un préhydrolysate contenant des oligomères à 4 ou 5 atomes de silicium et que d'autre part, la présence de sites privilégiés d'hydrolyse Si-OEt à la périphérie du film, directement en contact avec l'humidité ambiante, est responsable de la formation rapide d'un réseau silicaté uniquement surfacique, caractérisé par la bande autour de 430 cm^{-1} .

Le film C_8 est réalisé à partir d'un préhydrolysate dont les espèces oligomériques sont au maximum des trimères. Bien que la bande de réseau

n'apparaisse pas clairement sur le spectre de ce film, les positions relatives des bandes caractéristiques des groupements silanols autour de ~ 3600 et $\sim 964 \text{ cm}^{-1}$, indicatrices de l'existence de silanols peu liés d'une part, et la dissymétrie vers les basses fréquences de la bande autour de 481 cm^{-1} d'autre part, sont des indications suffisantes pour supposer l'établissement d'un réseau silicaté au sein du film C_8 . Dans l'hypothèse d'une densification qui s'effectue de façon progressive, ce réseau n'est sans doute pas suffisamment élaboré au moment de l'enregistrement du spectre Raman, ce qui explique l'absence de la bande correspondante.

Comme pour les autres films, nous avons proposé (Figure 32) la structure polymérique silicatée au sein du film C_8 .

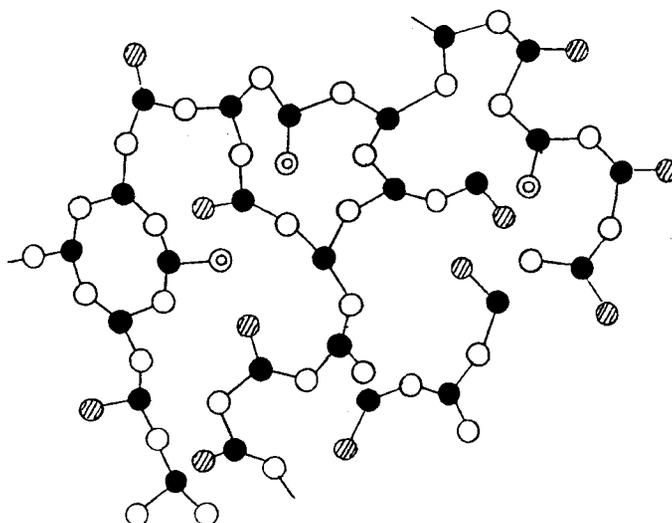


Fig. 32 : Structure polymérique (projection dans le plan) formée au sein du film C_8
($R=1.75$, catalyse par HNO_3).
(●) Si ; (○) O ; (⊙) OH ; (⊘) OC_2H_5 .

b) Description de la structure polymérique du film C_8 :

Comme le montre la figure 32, la structure du film C_8 est constituée d'amas polymériques relativement indépendants. Ce film est donc a priori perméable à H_2O atmosphérique comme le film PSEt. De même, ces amas sont plus riches en groupements éthoxy qu'en groupements hydroxyles. A la différence du film PSEt, les groupements éthoxy sont quasiment isolés les uns des autres, ce qui inhibe déjà en partie la porosité du film. L'existence de groupements hydroxyles faiblement liés, en concentration suffisante, et l'isolement relatif des groupements organiques, expliquent d'une part la plasticité du film C_8 , et d'autre part, l'établissement progressif d'une structure densifiée de façon tridimensionnelle. On peut supposer que cette structure s'établit a priori en surface suite aux premiers échanges avec H_2O atmosphérique comme pour le film PSEt. Cependant, compte tenu de l'arrangement des sites $-OEt$ dans le réseau, l'hydrolyse et la condensation s'effectuent de façon progressive. De plus, étant donnée la très faible épaisseur ($\sim 5 \mu\text{m}$), aucune différence de structuration entre la surface et l'épaisseur du

film n'apparaît au cours de la cohésion naturelle de ce dernier. Ce mécanisme de densification est décrit par les schémas ci-dessous (figure 33).

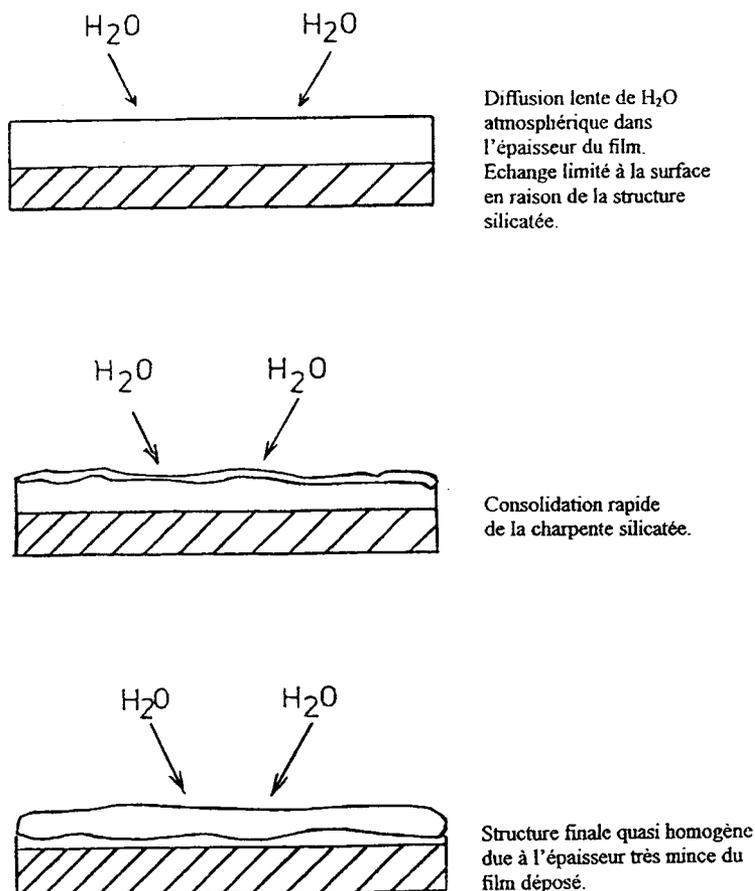


Fig. 33 : Comportement du film C_8 au cours de son exposition en milieu ambiant. Mécanisme de solidification du film.

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

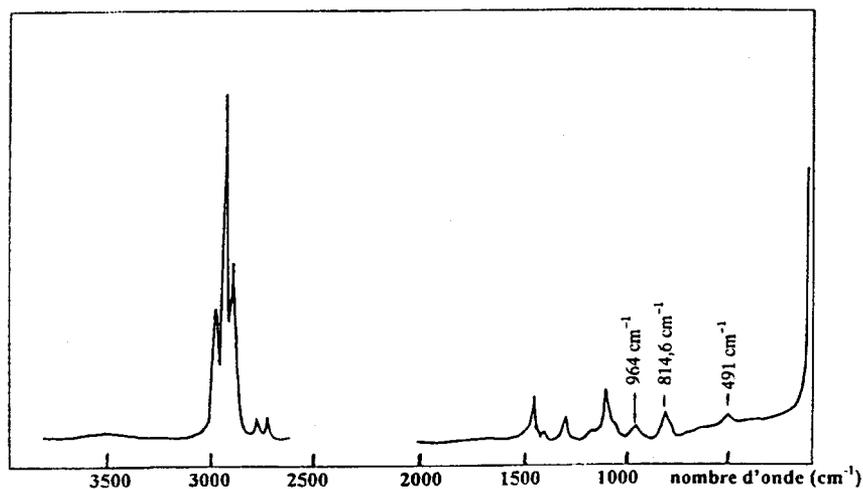


Fig. 34 : Influence de la concentration en HNO_3 sur le processus de polycondensation - densification au cours de l'élaboration d'un film.

Spectre Raman du film C_8 obtenu à partir de $R=H_2O/TEOS=1.75$, $[HNO_3]=0.3 M$,

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

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

2-3) Conclusion

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

- La présence d'oligomères de rang élevé dans le préhydrolysate initial n'est pas une condition suffisante pour obtenir des films présentant un caractère filmogène adéquat. Une oligorimérisation d'ordre trimère est à priori suffisante.
- La disposition mais aussi la concentration des groupements OH et OEt à l'intérieur de ces structures apparaissent essentielles quant au maintien du caractère filmogène du revêtement en atmosphère ambiante. Ces concentrations étant liées au catalyseur acide employé, le choix de ce dernier est également déterminant : l'acide nitrique apparaît le plus approprié.
- La structure silicatée adhérente assurant une protection substrat métallique dépend nécessairement de l'organisation spatiale du réseau densifié ; celle-ci pouvant se faire de façon linéaire ou tridimensionnelle. Les qualités mécaniques et physico-chimiques les meilleures ne sont observées que lorsque le réseau est de type tridimensionnel. Une telle structuration est fonction de la répartition des groupements organiques (OEt et OH) au sein de ce réseau ; ces derniers devant être relativement isolés les uns des autres.

CHAPITRE IV

OPTIMISATION DU TRAITEMENT DE SURFACE

1) Introduction

Bien quelle soit connue dans son principe depuis plus de 70 ans, la phosphatation fait toujours l'objet de nombreuses études. Elle consiste à développer à la surface des matériaux ferreux une couche de phosphates plus ou moins hydratés. Formée dans de bonnes conditions, elle confère au support une meilleure résistance au milieu extérieur, et aussi une plus grande aptitude à recevoir un revêtement de par sa structure poreuse et hydratée. En effet, l'eau de cristallisation de la vivianite $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ disponible en surface permet de faire démarrer les réactions d'hydrolyse et de condensation à l'interface « substrat métallique – silicate d'éthyle ». [30]

Il est donc possible d'obtenir sur support ferreux poli des revêtements de silice amorphe relativement épais (50 μm) et suffisamment adhérents pour résister à des sollicitations mécaniques.

Il a été démontré par microsonde moléculaire Raman, l'existence d'une interphase de faible épaisseur (2 à 3 μm) [4]. Cette dernière influencerait de façon importante sur l'adhérence ultérieure du revêtement.

Notre objectif initial était double :

- Optimiser le traitement superficiel préalable du support pour améliorer l'adhérence chimique des revêtements silicatés.
- Augmenter le caractère filmogène et plastique de ces mêmes films pour que ces derniers puissent subir sans dommage des tests mécaniques chimiques que l'on pourrait qualifier de sévères.

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

Nous avons montré que l'application d'un nouveau préhydrolysat de composition massique :

- 21 % de tétraéthoxysilane
- 4 % de H_2O acidifié en HNO_3 (1,5 % en masse de HNO_3 dans la phase aqueuse)
- 25 % d'éthanol
- 40 % de zinc lamellaire
- 10 % de mica

permet l'obtention d'un revêtement silicaté qui ne s'altère pas et qui présente de bonnes propriétés mécaniques.

Ainsi, cette nouvelle formulation servira de base pour l'amélioration de la phosphatation du support acier, en modifiant la composition du bain de phosphatation initialement préconisé par le Laboratoire.

Parallèlement, nous analysons les paramètres qui conduisent à une phosphatation plus rapide.

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

2) La phosphatation amorphe

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

2-1) Composition des bains de phosphatation

2-1-1) Solution phosphatante préconisée (Bain A)

La solution phosphatante préconisée par le Laboratoire est une solution aqueuse diluée d'acide orthophosphorique (17,7 % en équivalent P_2O_5), portée à 60°C , et dont le pH est proche de 1.

L'acier utilisé est un acier semi-calmé au silicium, de coulée continue et laminé à froid.

Le traitement de phosphatation amorphe est réalisé par immersion de l'acier préalablement dégraissé. L'acier ainsi traité est rincé à l'eau déminéralisé.

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

Même après une immersion prolongée de l'acier dans la solution phosphatante, la caractérisation du film au RX ne révèle que la présence de fer, l'étude électrochimique nous permet de mesurer le potentiel d'abandon de l'acier dans la solution phosphatante $E = -0,33 \text{ V/ENH}$ à $\text{pH} = 1$.

En vue d'optimiser ce traitement de surface, nous nous sommes inspirés de la composition des bains de phosphatation amorphe couramment employés dans l'industrie [31,32] nous avons modifié le pH et le potentiel de la solution phosphatante.

2-1-2) Optimisation du bain de phosphatation (Bain B et C)

La solution phosphatante (Bain B) est une solution aqueuse de phosphate monosodique $\text{NaH}_2(\text{PO}_4)_2, 2\text{H}_2\text{O}$ (pH = 4,5). Le traitement s'effectue à chaud (70°C) pendant 15 mn. Cette solution contient en outre, un tensio actif permettant le mouillage du métal et ayant en même temps une action détergente. On y adjoint un accélérateur oxydant tel que le nitrite de Sodium.

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

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

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

Le potentiel d'abandon de l'acier dans cette solution est de $E_c = -0,452 \text{ V/ENH}$ (à pH = 4-5).

La solution phosphatante C est une solution diluée d'acide orthophosphorique enrichie en espèces NO_3^- et NO_2^- incorporés dans le bain sous forme de nitrate de fer et nitrite de sodium. Le traitement de l'acier est réalisé par immersion pendant 5 mn à une température de 60°C.

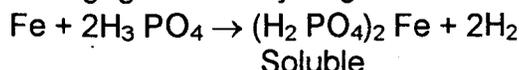
La couche extrêmement mince n'a pas pu être identifiée en diffraction X.

L'efficacité des bains est définie et maintenue par des ajustement de l'acidité totale (A_cT) lié à la concentration totale en produits acides (H_3PO_4 libre ou combiné).

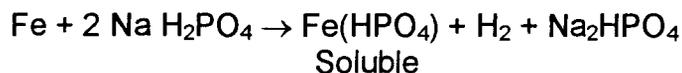
Chaque solution phosphatante est alors dosée par de la soude 0,1 N pour une prise d'essai de 10 ml afin de contrôler l' A_cT .

Bain	Constituants du bain	A_cT	PH	Couche phosphatée
A	H_3PO_4 : 12 g/l de H_3PO_4 à la densité de 1,7	46	< 1	Grisâtre
B	$\text{NaH}_2\text{PO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$: 12 g/l NaNO_2 : 0,25 g/l Tension actif : 0,1 g/l	10	4 – 5	Bleutée
C	H_3PO_4 : 7,5 g/l de H_3PO_4 à la densité de 1,7 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3, 9\text{H}_2\text{O}$: 3 g/l $\text{NaNO}_2 = 0,15 \text{ g/l}$	9,5	2,5	Verdâtre

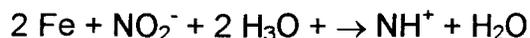
Lorsque nous sommes en présence de H_3PO_4 (Bain A et C) nous avons une phosphatation avec dégagement d'hydrogène.



De même en présence de NaH_2PO_4 : (Bain B)



L'addition de nitrite (Bain B) et de nitrate et nitrite (Bain C) permet, d'une part d'ajuster le potentiel de la solution et d'autre part, d'inhiber le dégagement de l'hydrogène lors de l'oxydation du fer. [33]



Cette limitation de la production d'hydrogène permet de faciliter l'adhésion des sels générés lors de la phosphatation.

2-2) Etude du revêtement à base de TEOS sur les supports phosphatés de façon différente :

Le préhydrolysate TEOS- H_2O -EtOH- HNO_3 est appliqué simultanément sur les différents supports phosphatés à l'aide d'une réglette (type 25). Ces échantillons subissent un traitement thermique de 3×5 s. au four IR suivi d'un test d'emboutissage (type Erichsen) sur quadrillage. Ils sont ensuite exposés en milieu ambiant (humidité relative 50%) pendant deux mois.

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

acier phosphaté dans bain :	ETAT INITIAL DU FILM		EVOLUTION DU FILM APRES VIEILLISSEMENT (2 MOIS)	
	examen microscopique	examen macroscopique	examen microscopique	examen macroscopique
A	non écaillé	- adhérent - résiste au test à la rayure - RXN* = 6 mm	non écaillé	- adhérent
	Fissuré		Fissuré	
B	Fissuré	- adhérent - changement de teinte du support lors de l'application (passage de la teinte bleutée à grisâtre). - RXN = 6 mm	- très écaillé	- perte totale d'adhérence par endroits (poudrage)
C	Non écaillé Non fissuré	- Parfaitement adhérent RXN = 7 mm - Résiste au test de la rayure		

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

Une étude ESCA est réalisée sur le système revêtu. Pour tenter de recueillir le plus possible d'informations sur l'interface créée après dépôt du préhydrolysate sur le substrat C et polymérisation, nous avons dilué ce dernier (dilution 1/20 et 1/40) dans l'éthanol. Une quantité minimale des formulations ainsi réalisées est déposée sur le support. Ce strict minimum est conditionné par un paramètre important : la réalisation d'un film liquide d'épaisseur la plus mince, recouvrant complètement une surface traitée en tenant compte d'une part des problèmes de mouillabilité de surface, et d'autre part des problèmes technologiques liés à nos diverses méthodes de dépôt (immersion, aspersion, pulvérisation sous pression, etc ...). Dans les meilleures conditions, l'épaisseur des revêtements secs ainsi réalisés n'excède pas 10 nm. Tout ceci a pour but d'étudier un revêtement « tel quel » d'épaisseur la plus faible possible, sans utiliser l'artifice de décapage ionique en ESCA qui aurait pu engendrer des transformations des espèces constitutives des revêtements.

Les résultats sont présentés ci-dessous :

Pic	Acier revêtu	Acier revêtu (1/20)	Acier revêtu (1/40)
Fe 2p _{3/2}	-	712,1	712
O 1s	533,4	533,1 530,4	532,6 530,3
Si 2s	154,7	154,4	154
P 2p	-	-	134

3) Discussion

Le pH du nouveau bain C conditionne l'attaque acide du substrat et donc la production d'espèces solubles Fe²⁺. Mais, l'emploi du couple nitrate/nitrite dit « accélérateur de phosphatation » inhibe le dégagement d'hydrogène, et favorise donc le dépôt en surface de vivianite, mais également d'espèces oxyde et hydroxyde.

L'étude ESCA de l'acier phosphaté C met d'ailleurs en évidence la présence de vivianite : apparition des pics du phosphore P2p (133,4 eV), du fer Fe2p_{3/2} sous forme Fe²⁺ (711,9 eV) et de l'oxygène O1s sous forme hydroxyde (531,8 eV). En fait, comme nous l'avons déjà mentionné, le caractère multiphasé et la faible épaisseur de la couche ainsi formée rend difficile la caractérisation de toutes les espèces en surface. On peut cependant souligner que l'apparition d'un épaulement sur le pic de Fe II indique la présence de fer à l'état 0. Finalement, à l'issue du traitement de surface C, le support acier est localement oxydable. Par contre, l'absence de cet épaulement, la présence des pics intenses caractéristiques de la vivianite, et enfin l'absence du signal du silicium, précisent que le traitement B conduit à la formation d'une couche de vivianite homogène et d'épaisseur importante, offrant une meilleure protection à la corrosion.

Nous avons déjà remarqué que le préhydrolysat TEOS-H₂O-EtOH-HNO₃ peut être appliqué sur acier uniquement dégraissé. Le film reste parfaitement adhérent si l'épaisseur n'excède pas 1 µm. Le poudrage est alors immédiat si cette dernière condition n'est pas respectée. Ces résultats soulignent donc l'importance de l'interaction positive du préhydrolysat (milieu éthanolique acide) avec le substrat acier. En fait, la dilution de l'acide nitrique dans l'éthanol réduit le caractère acide de HNO₃ sans interférer sur son pouvoir oxydant ; l'application d'un tel préhydrolysat recrée alors les conditions d'une attaque type « nital ». Benedicks et Sederholm [34] ont d'ailleurs mis en évidence la formation d'une couche d'oxyde sur acier après immersion dans une solution à 95,9 % en alcool, 4% en H₂O et 0,1 % en HNO₃ (% volumique).

Or, le prétraitement de l'acier dans le bain C permet l'obtention d'un film d'épaisseur beaucoup plus importante (jusqu'à 10 µm).

Plusieurs auteurs ayant travaillé sur les systèmes PRZ avaient déjà souligné l'importance de la réactivité de la solution de polysilicate d'éthyle vis à vis du support sur l'adhérence. Ainsi, par exemple, le grenailage augmente la réactivité du substrat acier par élimination des couches d'oxydes, et dislocation des réseaux cristallins aux grains du métal ; ces derniers constituant des sites privilégiés de réaction entre la solution éthanolique de polysilicate d'éthyle et le substrat ferreux. Une analyse par microsonde électronique met d'ailleurs en évidence la réaction entre le support et la solution qui induit une importante diffusion du fer III jusqu'à la surface externe du film. Cette diffusion est également observée dans les systèmes polysilicate d'éthyle - acier phosphaté

L'étude ESCA menée sur les films silicatés très minces (épaisseur de 4 à 6 nm respectivement avec les dilutions 1/20 et 1/40) soulignent également l'importance de l'interaction du préhydrolysat avec le substrat. En effet, la présence d'espèces Fe³⁺ (détectée à 712 eV), de fer 0 (épaulement du pic Fe³⁺) et la conversion des espèces hydroxydes (531,8 eV) en oxydes métalliques (530,4 eV) confirment qu'une dissolution du support a eu lieu.

Notons que la présence de ces ions ferriques, agissant vraisemblablement comme catalyseur d'hydrolyse souligne, de nouveau la possibilité d'envisager l'existence à l'interface d'un composé silicium-fer de structure définie.

Etant donnée la protection contre la corrosion qu'offre la couche de vivianite issue du traitement B, une telle dissolution du support n'est pas envisageable lors de l'application du préhydrolysat. Or le film présente initialement une bonne adhérence. En fait, la vivianite serait considérée comme pôle de germination de la polymérisation du film silicaté. Mais, sur un tel support, étant donnée la répartition quasi homogène de ces pôles sur toute la surface, la polymérisation démarre rapidement et de manière isotrope. Il se crée rapidement au cours de la réticulation, une compétition entre plusieurs amas de polymères. De plus, la diminution de volume de la maille élémentaire pendant ces réactions (substitution de groupements éthoxy par des hydroxyles, puis formation des ponts siloxanes) engendre des contraintes internes énormes qui perturbent le réseau. Finalement, la cohésion ne peut être maintenue dans

ces conditions, et le film se constitue d'un assemblage d'écailles plus ou moins jointives, mais adhérentes.

Par contre, sur l'acier type C, une meilleure dispersion de ces pôles de germination homogénéise la polymérisation du film. De plus, la présence d'une couche d'oxydes et hydroxydes de faible épaisseur, solubles dans le préhydrolysate, favorisent l'interaction directe du support avec ce dernier. Dans ces conditions, le film silicaté élaboré est parfaitement adhérent et cohérent.

4) Conclusion

L'optimisation du traitement de surface de l'acier est basée principalement sur l'observation macroscopique ; la complexité des systèmes multiphasés, ainsi que les très faibles épaisseurs impliquées ayant rendu difficiles toutes caractérisations spectroscopiques.

A l'issue de l'étude, nous pouvons déjà émettre quelques hypothèses concernant les mécanismes de formation du revêtement, élaboré à partir de tétraéthoxysilane, au niveau de la zone interfaciale support-revêtement.

L'action conjuguée du traitement chimique de surface du subjectile ferreux et de la réactivité du préhydrolysate vis à vis de ce support modifie considérablement les paramètres physicochimiques, qui sont à l'origine de l'adhérence.

En effet, trois conditions sont nécessaires à l'élaboration d'un film parfaitement adhérent et cohérent :

- 1)** présence en surface de pôles de germination de type phosphate ferreux hydroxylé (vivianite),
- 2)** présence de fer, ou hydroxyde, oxyde de fer, solubles en milieu éthanolique acide,
- 3)** préhydrolysate oxydant.

Ces conditions favorisent deux types d'interactions à l'interface :

- l'interaction « phosphate-préhydrolysate »
- l'interaction « préhydrolysate- subjectile ferreux ».

CHAPITRE V

ETUDE DE LA TENUE A LA CORROSION REVETEMENT SILICATE

1) Introduction

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

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

Le premier procédé préconisé par le laboratoire faisant appel à la phosphatation amorphe (phosphatation A-) permettait une amélioration très nette de la qualité des peintures silicaté d'éthyle-zinc, ainsi que l'extension de leur application sur tôles ferreuses non grenillées.

Ce mémoire a montré que l'on pouvait améliorer ce procédé surtout au niveau de la tenue mécanique, en synthétisant le préhydrolysant à partir du tétrachoxysilane et en reformulant le traitement de surface phosphatant (phosphatation C). L'étude montre que la diminution de la charge en zinc n'affecte pas les propriétés anticorrosion des revêtements synthétisé à partir d'éthyl silicate zinc.

Par ailleurs ces revêtements sont comparées à la tenue du film obtenue à partir du préhydrolysant TEOS $-H_2O-EtOH-HNO_3$ sur acier phosphaté (phosphatation C).

2) Etude du liant éthylsilicaté commercial

2-1) Techniques expérimentales

L'éthylsilicate commercial zinc est déposé sur acier préalablement dégraissé puis traité dans le bain de phosphatation amorphe A, l'application se faisant à température ambiante à l'aide d'une réglette.

La polymérisation du film est aussitôt réalisé grâce à un traitement thermique par rayonnement infrarouge. Trois échantillons de Concentration Pigmentaire massique différentes (CPM) ont été préparées (90 , 40 et 20 % en masse de zinc dans le film liquide).

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

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

PPA 20 : support ferreux poli, phosphaté, CPM(Zn)= 20 %

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

L'échantillon PPA 20 doit quant à lui permettre d'approfondir la modélisation du système qui présentera à la fois de bonnes propriétés physicomécaniques et une résistance à la corrosion importante.

L'échantillon PPA 40 est évidemment conçu pour étudier l'influence d'une charge en zinc intermédiaire.

La poussière de zinc utilisée à une granulométrie d'environ 10 μm . Dans tous les cas, l'épaisseur du revêtement est voisine de 30 μm ($\pm 5 \mu\text{m}$). Le montage

électrochimique utilisé est décrit dans l'étude sur la galvanisation chapitre III

§ 2.

L'électrolyte utilisé est du NaCl 3 % à 30 °C

2-2) Etude du potentiel de corrosion E_{corr} en fonction du temps d'immersion

La mesure de E_{corr} a été réalisée sur les 3 échantillons PPA90, 40 et 20. Sa représentation graphique E_{corr} en fonction du temps (fig 35) révèle que l'action protectrice des systèmes PRZ se scinde en deux phases, à condition que la CPM soit supérieure à 20 %.

La première phase est caractérisée par un potentiel de corrosion proche de celui d'une électrode de zinc, c'est à dire proche de -1100mV/Ecs

En fait pendant cette phase, il y a dissolution du zinc à l'anode des micropiles Zn acier. On attribue cette première phase à la protection cathodique par le zinc entraînant la formation des produits de corrosion du zinc, de faible conductivité électrique.

La deuxième phase caractérisée par l'évolution de E_{corr} vers des valeurs plus positives, de l'ordre de -650 mV/ECS (E_{corr} de l'acier) met en évidence la diminution de l'efficacité de la protection cathodique liée à la perte de contact électrique entre le zinc et l'acier. Cette première approche, réalisée sur les trois échantillons montre que la concentration pigmentaire massique en zinc influe considérablement sur la durée de la protection cathodique.

En effet, si on définit cette durée comme le temps d'immersion pendant lequel l'échantillon présente un $E_{\text{corr}} < \text{ou} = -100 \text{ mV/ECS}$ on a pour : PPA 90 une phase de protection cathodique de 1100 heures PPA40, une phase de 2200 heures, PPA 20, une phase de 70 heures.

Alors que l'on s'attendait à des résultats inverses concernant les 2 systèmes PPA90 et PPA40 puisqu'il a été souvent démontré que la phase de protection cathodique était d'autant plus longue que la CPM (Zn) était élevée, la diminution de plus de la moitié de la charge en zinc dans le PPA 90 conduit à une protection cathodique environ 1,3 fois plus importante.

La concentration importante de zinc dans le PPA 90 assure une protection cathodique optimale du substrat ferreux, ceci favorise une production importante de sels de zinc, qui provoque l'éclatement du revêtement entraînant la chute de la phase de protection cathodique.

Cette phase de protection cathodique semble primordiale, il faut une production de sels de zinc suffisante afin de colmater les pores.

Le colmatage des pores peut être apprécié la mesure de la résistance ionique par technique impédancémétrie.

2-3) Etude de l'influence de la charge en zinc par impédancémétrie.

Nous avons retenu pour cette étude les deux échantillons qui présentent la phase cathodique la plus longue le PPA 40 et le PPA 90.

Les diagrammes d'impédance obtenus avec les systèmes PPA décrivent bien souvent un ou deux arcs de cercle. Nous n'avons qu'un seul arc de cercle au tout début de l'immersion d'environ 20 h qui correspond à la résistance de transfert de charges de corrosion du zinc.

Ensuite le spectre d'impédance présente deux arcs de cercle dont un vers les très hautes fréquences que l'on peut attribuer à la résistance ionique (R_i) du film, en effet la capacité de double couche décroît jusqu'à $10^{-7} F \times cm^2$.

Nous avons pu suivre de façon concomitante l'évolution du potentiel et l'évolution de la résistance ionique (fig 36 et 37).

Pour le PPA 40, la protection cathodique que nous estimons à 2200 heures s'accompagne d'une très légère augmentation de la résistance résultant de l'initiation du colmatage des pores. Cette phase de protection par colmatage illustré par l'augmentation importante de la résistance ionique avec un optimum à 4000 heures.

Pour le PPA 90 le processus est pratiquement identique mais avec des temps de colmatage beaucoup plus court.

La chute brutale de R_i qui s'en suit, indiquant la fin de la protection de l'acier apparaît à des temps d'immersion de 4300 H et 2500 H respectivement pour PPA 40 et PPA 90.

3) Etude du liant T.E.O.S.

La technique de préparation des échantillons est la même que pour les PPA, mais ici le préhydrolysate est synthétisé à partir de TEOS H_2O - $EtOH$ - HNO_3 , auquel nous avons additionné des charges minérales (Zn 40 %, shieldex 5%).

Le préhydrolysate ainsi obtenu est déposé sur l'acier dégraissé puis traité dans le bain de phosphatation C, l'application se faisant à température ambiante à l'aide d'une réglette, l'épaisseur du film déposé est de l'ordre de 15 μm .

Bien que les échantillons soient peu comparables, en effet l'épaisseur du film sur les PPA était d'environ 30 μm , la protection cathodique est inférieure : environ 600 h. Ceci est heureusement compensé par une résistance ionique beaucoup plus élevée en effet à un potentiel de corrosion de ~ 850 mV/ECS pour l'échantillon PPA 40 la résistance ionique est de $1,5 k \Omega \times cm^2$ alors que celle-ci est dix fois plus élevée pour le nouveau PRZ.

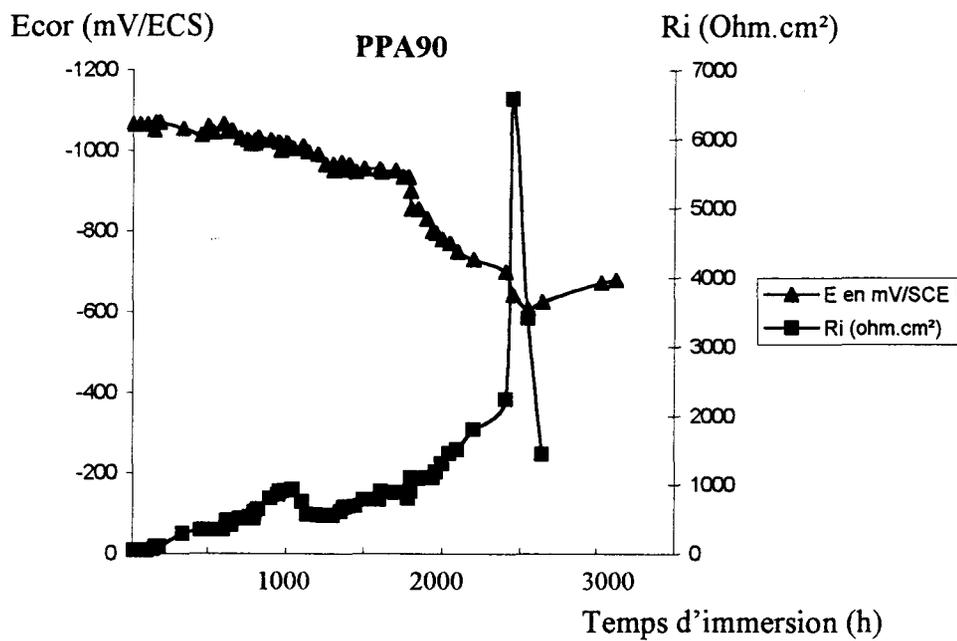


Fig. 36 : Evolution du potentiel et de la résistance ionique du PPA90 au cours de l'immersion dans NaCl 3% (30°C).

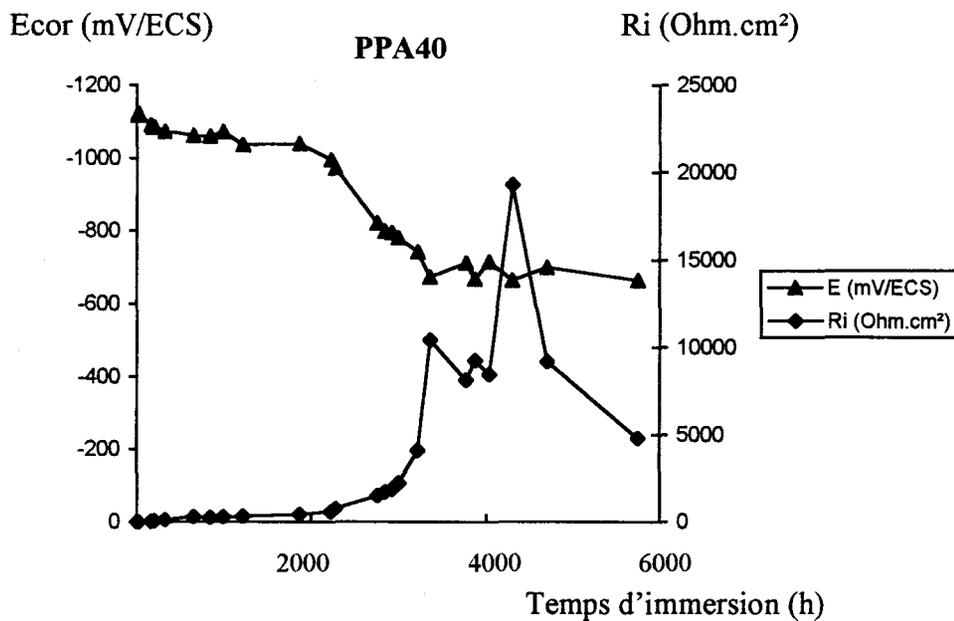


Fig. 37 : Evolution du potentiel et de la résistance ionique du PPA40 au cours de l'immersion dans NaCl 3% (30°C).

4) Conclusion

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

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

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

La diminution de la concentration pigmentaire massique de zinc de 90 % à 40 % dans le film humide est possible et améliore la tenue à la corrosion d'une part parce que la surface de l'acier est phosphaté et d'autre part parce que la surface réelle de l'acier poli est plus faible que celle de l'acier grenaille. Par ailleurs « le nouveau PRZ » bien que l'épaisseur du film soit beaucoup plus faible (15 μm) présente une protection cathodique de 600 h et a un potentiel de -850 mV/ECS une résistance ionique 10 fois supérieure à celle du PPA 40 au même potentiel.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] SCHMID E., Double Liaison - Chimie des Peintures, 1983, N°332, pp. 185-193,
- [2] MAYOT A, Thèse, Lille I, 1990
- [3] MAYOT A., LE MAGUER D., DHAMELIN COURT P. et LALART D., Bull. Soc. Chim., 1989, Belg. **98**, 787
- [4] ECUYER M., Thèse, 1987, Lyon.
- [5] ZERDA T.W., ARTAKI I. et JONASN J., J. Non-Cryst. Solids, 1986, **81** pp 365-379
- [6] GLASER R.H. et WILKES G.L, ibid, 1989 **113** 73-87
- [7] TOKI M., MIYASHITA S., TAKEUCHI T., KANBE S. ETKOCHI A., ibid, 1988, **100** pp.479-482
- [8] GUGLIEMI M., COLOMBO P. et ZENEZINI S., Materials Chemistry and Physics, 1989, **23**, pp.453-463
- [9] UNGER B., SCHADE U., HAHNERT M et VOGEL K., SPIE Glasses for Optoelectronics, **1128**, 1989, pp.17-24
- [10] RANDALL HOLMES-FARLEY S. et YANYO Lynn C., J. Adhesion Sci. Technol., **5** N°2, 1991, pp.131-151
- [11] BERTOLUZZA A., FAGNANO C., MORELLI M. A., GOTTARDI V. et GUGLIELMI M., J. Non-Cryst. Solids, **48**, 1982, pp.117-128
- [12] GOTTARDI V., GUGLIELMI M., BERTOLUZZA A., FAGNANO C. et MORELLI M. A., ibid, **63**, 1984, pp.71-80
- [13] BERTOLUZZA A., FAGNANO C., MORELLI M. A., GOTTARDI V., GUGLIELMI M., SCARINCI G. et MALIAVSKI N., J. Raman Spectrosc., Vol. **19**, 1988, pp.297-300
- [14] MULDER C.A.M. et DAMEN A. A. J. M, ibid, **93**, 1987, pp.169-178
- [15] GNADO J., PELEGRIS C. et DHAMELIN COURT P., ICORS, Hong Kong, 1994
- [16] GNADO J. and DHAMELIN COURT P., J. Raman Spectrosc., **24**, 1993, pp.63-68
- [17] SMITH A. LEE, Spectrochimica Acta, **16**, 1960, pp.87-105
- [18] SMITH A. LEE et ANDERSON D. R., Applied Spectrosc., **38**, N°6, 1984, pp.822-834
- [19] FISCHER D., KLOSTERMANN K. et OEHME K. L., J. Raman Spectrosc., **22**, 1990, pp.19-39
- [20] IGNATYEV I. S., LAZAREV A. N., TENISHEVA T. F. et SHCHEGOLEV B. F., J. Molecular Structure, **244**, 1991, pp.193-202
- [21] SCHACHTSCHNEIDER J. H. et SNYDER R. G., Spectrochimica Acta, **19**, 1963, pp.117-168
- [22] KOPUT J. et KONARSKI J., J. Molecular Structure, **35A**, 1979, pp.1107-1114
- [23] BOONSTRA A. H. et BAKEN J.M.E., J. Non-Cryst. Solids, **122**, 1990, pp.171-182

- [24] LIN Chia-Cheng et BASIL John D., Better Ceramics Through Chemistry II, Ed. BRINKER C. J., CLARK D. E. et ULRICH D. R. (Mat. Res. Soc.), Pittsburgh, Pa. ,1986, pp.585-590
- [25] YOLDAS B. E., J. Non-Cryst. Solids, **82** ,1986, pp.11-23
- [26] JEFFREY BRINKER C., SCHERER George W, Sol-Gel Science, Ed. Academic Press, ,1990, p.109
- [27] TREMILLON B., Electrochimie Analytique et Réactions en Solution, Ed. Masson, Tome 1 ,1993, p.268
- [28] NOLL W., Chemistry and Technology of Silicones, Ed. Academic Press, New York and London ,1968, p.250
- [29] C. JEFFREY BRINKER, George W. SCHERER, Sol-Gel Science, Ed. Academic Press,. (1990) 48
- [30] MAYOT A., LE MAGUER D. et DHAMELINCOURT P., Surface Modification Technologies IV, Paris, 1990, Ed. TMS, SUDARSHAN T. S., BHAT D. G. et JEANDIN M. , 1991, pp.493-505
- [31] GUEGUEN T., Techniques de l'Ingénieur, Phosphatation, **7** , 1980, M1575
- [32] LORIN, G. La Phosphatation des Métaux, Ed. Eyrolles, Paris ,1993.
- [33] MACHU W., Interface Conversion for Polymer Coatings, WEISS P. Ed. Elsevier, New-York, 1968, p.128
- [34] BENEDICKS C., SEDERHOM P.- Zeitsch. Phys. Chem. A, **138**,1928

C) ÉTUDE DE REVÊTEMENT SUR LES BIOMATÉRIAUX

Les travaux présentés dans ce chapitre concernent des études réalisées au cours d'un DEA que j'ai coencadré : Caractérisations électrochimiques et biologiques d'un revêtement de silice élaboré par hydrolyse et condensation de tetraethoxysilane sur du titane pur. (Par BENANI Karim 1998)

1) Introduction

La connaissance parfaite des processus d'accrochage de la silice sur les substrats ferreux a permis d'élargir l'éventail d'application sur d'autres métaux, le cas de titane a été envisagé parce qu'il est utilisé en prothèse orthopédique.

Bien que ce métal soit connu comme biocompatible, les oxydes qui se forment à sa surface sont peu adhérents, ce qui limite son utilisation comme biomatériau.

L'intérêt d'un revêtement de silice déposé par la méthode sol-gel est multiple. D'une part, le revêtement engendre une barrière protectrice contre la corrosion du métal, empêchant ainsi la création d'une couche d'oxyde peu adhérente sur le titane et donc l'apparition de jeu entre deux pièces de titane.

D'autre part, la méthode sol-gel permet une adhésion renforcée du revêtement au métal avec des températures de densification peu élevées (inférieures à 110°C) évitant ainsi les risques de décohésion à l'interface dus à des coefficients de dilatation différents de ceux des biomatériaux.

Des tests électrochimiques sont réalisés sur des échantillons de Ti40 et de Ti40 revêtu de silice. Pour la partie biologique des tests de cytotoxicité et de cytocompatibilité sont menées par le Laboratoire du Groupe de Recherche sur les biomatériaux dirigé par H.-F. HILDEBRAND sur les échantillons de titane revêtus ou non de silice.

2) Technique d'obtention du revêtement

2-1) Le traitement de surface du titane :

Le titane est du Ti40 de composition Ti 99,7 %, Fe 0,10 % ; O 0,10 % ; C 0,10 %. Afin d'obtenir un oxyde hydraté à la surface du titane, différents traitements de surface sont testés.

Le traitement chimique de composition :

- 2 % HF
- 20 % HNO₃
- 78 % H₂O

ne favorise pas une adhérence efficace du film de silice.

Le traitement électrochimique réalisé par réduction dans une solution phosphatante de composition :

-	Al(OH) ₃	9 H ₂ O	2,78 g/l
-	Na NO ₂	9 H ₂ O	0,15 g/l
-	H ₃ PO ₄ (d 1,7)		7,5 g/l

Suivi d'une oxydation au potentiel d'abandon dans la même solution ne donne pas de meilleurs résultats que le traitement chimique. Seul un traitement combiné de réduction électrochimique associé à un traitement chimique donne les résultats escomptés.

Traitement combiné.

Pour obtenir un oxyde hydraté à la surface du titane, l'attaque superficielle de la couche d'oxyde TiO₂ doit être envisagée. Généralement les composés de sulfate de titane IV sont préparés dans de l'acide sulfurique concentré et chaud. Une solution de sulfate de titane IV additionnée d'eau oxygénée forme du peroxyde de titane TiO₃, 2H₂O ou du peroxyacide de titane Ti(OH)₃(OOH), d'une coloration jaune intense. La variété des formules proposées montre que les composés obtenus sont des mélanges. En tenant compte de ces paramètres, un échantillon de titane est réduit sous potentiel imposé de 1 V/ECS dans une solution de H₂SO₄ 1 N à la température de 37°C pendant 1 h.

Ensuite, nous laissons la plaquette de titane se réoxyder au potentiel d'abandon dans la même solution afin qu'elle se passive.

Enfin, le film est traité à l'eau oxygénée 110 volumes pendant 1 h.

2-2) Le revêtement de silice sur titane :

Après le traitement de surface combiné, la plaquette est rincée à l'eau déionisée et nous appliquons le préhydrolysat de composition suivant :

Préhydrolysat	Masse (g)	% massique
TEOS	165,3	62,2
H ₂ O	25	9,4
EtOH	75	28,2
Al(NO ₃) ₃	0,4725	0,2

Le film est aussitôt polymérisé grâce à un traitement thermique (~ 100°C) par rayonnement infrarouge (4 étapes de 5 secondes).

3) Caractérisation électrochimique et biologique du revêtement de silice sur Ti40

3-1) Caractérisation électrochimique :

L'échantillon revêtu suivant le procédé décrit précédemment est comparé au titane nu. La technique impédancemétrique met en évidence une augmentation de la tenue à la corrosion en milieu HCl 5 N d'un facteur 3, en effet, la résistance de transfert de charges pour le titane nu est de l'ordre de 210 Ω x cm² alors que pour le titane revêtu la résistance de transfert de charges est de 700 Ω x cm². (Fig. 38)

$\log Z = f(\log F)$ TITANE

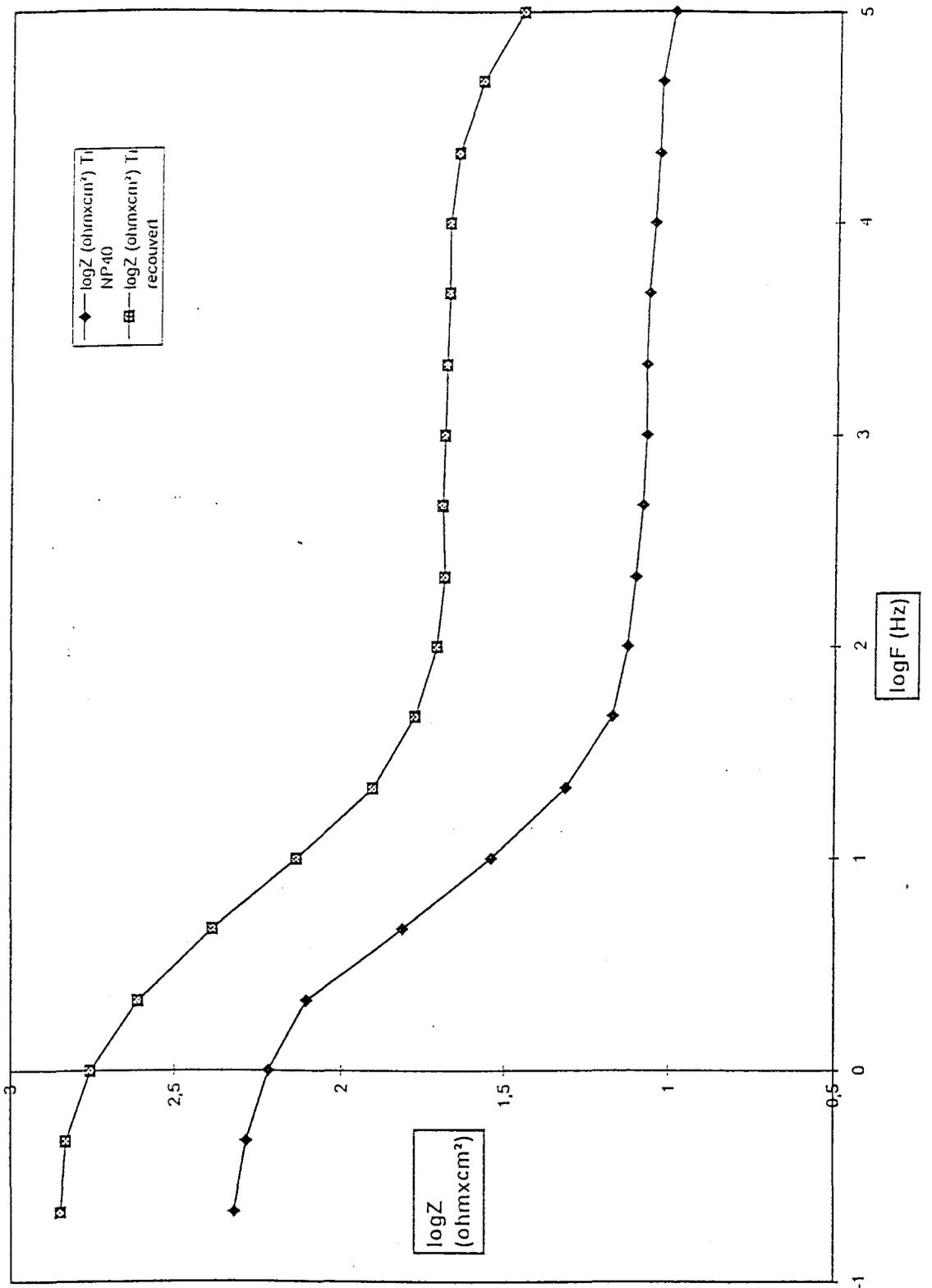


Fig. 38 : $\log Z = f(\log F)$ pour Ti40 et Ti40 revêtu du préhydrolysat P11
Electrolyte HCl 5 N
 $T = 30^\circ\text{C}$

De même en milieu NaCl 0,9 %, l'étude des courbes intensité potentiel montre une amélioration de la tenue à la corrosion d'un facteur 2,5 à 3. (Fig. 39)

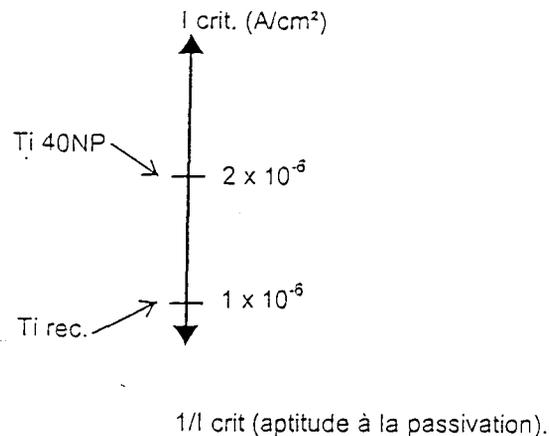


Fig. 39 : Aptitude à la passivation du Ti40 et Ti40 revêtu dans NaCl 0,9 %

3-2) Caractérisation biologique :

L'étude de la prolifération cellulaire est effectuée sur 3 types d'échantillons :

- du Ti40 non revêtu,
- du Ti40 revêtu de silice depuis 1 mois,
- du Ti40 revêtu de silice depuis 6 mois.

Les tests de prolifération sont réalisés avec des cellules issues d'une lignée d'ostéoblastes immortalisés provenant de calvaria de souris nouveau-nés, les MC3T3-E1. Elle est reconnue pour ses caractéristiques « ostéoblast-like ».

- La synthèse de phosphatase alcaline.
- La matrice extracellulaire contient de l'ostéocalcine, ostéopontine, ostéonectine et du collagène de type I9.
- Les caractéristiques morphologiques des lignées mères et des cellules immortalisées sont identiques à l'observation en microscopie électronique.
- L'aptitude de la minéralisation de la matrice extra cellulaire en présence de stimulants.

Les cellules sont cultivées dans un milieu contenant :

- 45 % Milieu Essentiel Médium Alpha avec glutamax (Gibco BRL)
- 45 % Milieu DULBECCO (Gibco BRL)
- 5 % Serum de veau fœtal (Eurobio), décomplémenté
- Antibiotiques : 100 UI/ml de pénicilline et 0,1 g/l de streptomycine
- Antifongique : 100 UI/ml de mycostatine

Les tests sont réalisés dans des boîtes de culture en polystyrène à 24 puits (COSTAR) d'un diamètre de 15 mm et dans des conditions stériles sous hotte à flux laminaire. Dans chaque boîte, trois pastilles de chaque échantillon sont testées et trois puits sans échantillon sont utilisés comme témoin négatif. Chaque pastilles a été inoculée de 8500 cellules, soit une densité de 5000 cellules/cm². La boîte est ensuite placée à l'incubateur à 37°C sous 5 % de CO₂.

Après trois jours de culture, les cellules sont décollées par une association de trypsine – EDTA (Gibco BRL) et dénombrées par un compteur cellulaire électronique Coulter Z1. L'expérience est renouvelée 5 fois.

Le taux de prolifération à trois jours est calculé par rapport au témoin sur polystyrène. Les résultats sont donnés dans le graphique de la *Figure 40*.

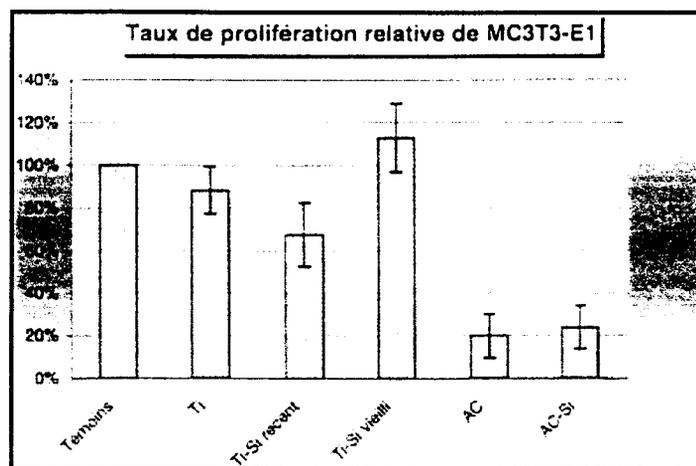


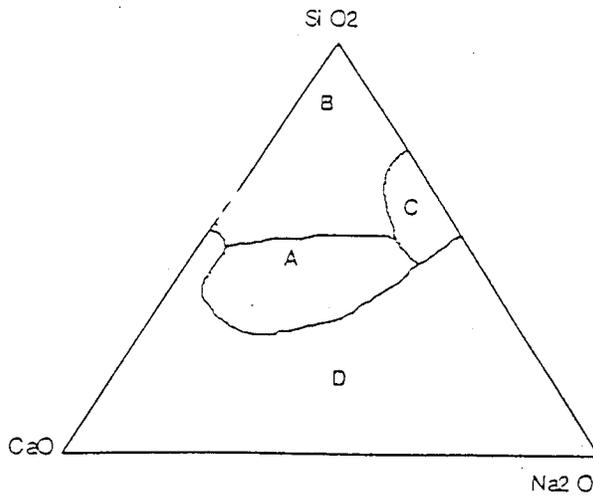
Fig. 40 : Prolifération des MC3T3-E1

Le taux de prolifération sur le titane 40 est de 88 % et il est supérieur au titane revêtu frais (68 %), alors que le titane vieilli (113 %) est nettement supérieur au titane 40 et dépasse même le témoin.

Ces résultats montrent que sur le titane revêtu vieilli nous avons une excellente prolifération des ostéoblastes MC3T3-E1 et que cette prolifération est légèrement inhibée sur un « revêtement frais ».

L'alcool éthylique généré par la poursuite de la polymérisation du TEOS pourrait expliquer cette inhibition.

Et ce n'est qu'après avoir résolu tous les problèmes inhérents à ce transfert que cette technique sol – gel sera adoptée à un nouveau revêtement biointégrale : Ce bioverre préconisé par Larry HENCH est composé de SiO₂, Na₂O et de CaO. Le diagramme ternaire de bioactivité en fonction du pourcentage en SiO₂, Na₂O et CaO montre que le pourcentage massique de SiO₂ ne doit pas dépasser 60 %. (Fig. 41)



Région A : liaison à l'os
Région B : pas de liaison et encapsulation sur le tissu fibreux
Région C : dissolution in vivo (matériau résorbable)
Région D : structure non vitreuse avec ou sans liaison à l'os

Fig. 41 : Comportement des verres selon leur composition

4) Conclusion

La principale difficulté d'adhésion d'un revêtement de silice sur du titane est due à la formation d'une couche de passivation à la surface du métal. Ce film d'oxyde est peu adhérent. Le procédé de traitement de surface que nous avons mis au point : réduction des oxydes en milieu sulfurique, suivie d'une oxydation dans l'eau oxygénée, permet la création d'une interface stable entre le titane et le film de silice.

Avant de prévoir toute utilisation biomédicale, de nombreux critères sont étudiés, tels que les caractéristiques électrochimiques, la cytocompatibilité.

Le revêtement en silice permet d'obtenir, dans du Sérum physiologique, une densité de courant critique 2,5 fois plus faible que sur du titane pur. Par ailleurs, les résultats de prolifération de ces cellules révèlent sur le Ti40 et sur le Ti40 revêtu, vieilli d'un mois, une adhésion cellulaire comparable et satisfaisante. En revanche, sur le titane revêtu et vieilli de six mois, la prolifération est nettement supérieure. Cette différence liée au vieillissement des revêtements peut probablement s'expliquer par la libération de l'éthanol lors de la poursuite de la polymérisation au sein du film.

Cette présence de groupements organiques peut être mise en évidence par microscopie RAMAN, lors de l'étude de degré de polymérisation du film.

Cette étude a permis de démontrer la faisabilité d'un revêtement de silice, par la technique sol-gel sur du Ti40.

Cependant, pour des exploitations chirurgicales, le titane 40 n'est pas le métal de référence.

Actuellement, l'alliage de titane, le TiAl6V4 est le biomatériau métallique le plus utilisé pour les plaques d'ostéosynthèses et les implants dentaires.

Le procédé de revêtement de SiO_2 sur du TiAl_6V_4 est envisagé mais le traitement de surface devra certainement être modifié. Ensuite nous essayerons de faire adhérer du bioverre sur du TiAl_6V_4 .

BIBLIOGRAPHIE

- [1] PELEGRIS C., Caractérisation structurale et comportement électrochimique de revêtements élaborés par hydrolyse et condensation du tétraéthoxysilane; Thèse Lille N°1478, U. S. T. L., 20 janvier 1995
- [2] LEROY J. M., PELEGRIS C., LE MAGUER D, MAYOT A., TRAISNEL M., TARLOWSKI M. - Revêtement protecteur, en particulier pour substrat métallique, obtention et application. Brevet n° 95 08958 du 24 juillet 1995.
- [3] ELAGLI K. - Biocompatibilité et comportement électrochimique du titane et de ses alliages ,Thèse de doctorat de l'Université de Génie Biomédical, 1993,(Université de Lille 2)
- [4] ELAGLI K., HILDEBRAND H. F. , HAMME G. - Biocompatibilité du titane et de ses alliages, Chir. Dent. France, 1989, **457**, pp35-39,
- [5] ELAGLI K., TRAISNEL M., HILDEBRAND H.F. - Electrochemical behaviour of titanium and dental alloys in artificial saliva , *Electrochimica Acta.*, **38**,1993, pp 1769-1774.
- [6] BERTOLUZZA A., MORELLI M. A., TINTI A., VASINA M.. -*Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 25, 1997, pp117-126.
- [7] PASCAL P.- *Nouveau traité de chimie minérale*, Ed. Masson et Cie , Tome IX, 1960, pp.110-130.
- [8] HENCH L. L. -*Bioactive Ceramics* , *Annals New York Académy of Science*, **523**, 1988, pp 54-71.
- [9] HENCH L. L. -*Bioceramics: From concept to clinic* , *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 1991, pp.1487-1510.

CONCLUSION GENERALE

Ce mémoire présente une synthèse des différentes études réalisées ou coencadrées dans la thématique protection contre la corrosion des substrats métalliques.

-soit par ajouts d'éléments d'addition dans le substrat.

-soit par élaboration de revêtement purement minéraux respectueux de l'environnement.

Les connaissances acquises sur ces deux techniques de protection de la corrosion, nous ont permis d'étudier le comportement des biomatériaux revêtu ou non.

La première partie du mémoire porte sur l'amélioration de la tenue à la corrosion des aciers inoxydables.

Le chapitre A relate l'étude de la tenue à la corrosion des aciers inoxydables ferritiques, austenito ferritiques et austenitiques en milieu sulfurique à 20 %.

Nous montrons que la valeur de la densité de courant critique de passivation permet d'apprécier le risque à l'état actif, mais qu'il est nécessaire de lui associé la vitesse de dissolution à l'état actif surtout en milieu réducteur.

Le rôle important du chrome associé au molybdène est mis en évidence dans l'aptitude à la passivation des alliages en milieu sulfurique 20% à des températures comprises entre 30 et 103°C.

Cette aptitude, qui est une fonction inverse de la densité de courant critique, augmente en fonction du facteur $[Cr] + 3[Mo]$

Cette étude comparative en milieu H_2SO_4 20 % d'échantillons d'acier inoxydable industriel sera susceptible de réduire la prolifération des essais et de limiter les moyens d'investigation mis en œuvre lors de la résolution d'un problème spécifique de corrosion.

Le chapitre B concerne l'amélioration de la tenue à la corrosion électrochimique des aciers ferritiques à 13 % et 17 % en milieu H_2SO_4 et HCl.

Pour les aciers à faible concentration de chrome, l'addition de titane dans une fourchette de 0,22 % à 0,30 % suffit à compenser la réduction de 17 % à 13 % de la teneur en chrome de l'acier inoxydable ferritique vis-à-vis de la corrosion aqueuse.

Le silicium exerce une action bénéfique sur la corrosion localisée, l'aluminium améliore légèrement la tenue à la corrosion uniforme, le Cérium et le lanthane ont peu d'influence.

Pour les aciers fortement chargé en chrome [29 %] avec 4 % de molybdène dénommés superferritiques l'ajout de Ni de 0 à 4 % est très bénéfique sur la tenue à la corrosion en milieu chloruré.

L'étude électrochimique montre qu'en milieu sulfurique l'ajout de nickel favorise une ségrégation du molybdène et de nickel à l'interface. Ces constatations sont confirmées par l'étude XPS.

Dans le chapitre C de cette première partie, nous utilisons nos compétences acquises sur l'étude de la tenue à la corrosion des aciers

inoxydables afin d'étudier les mécanismes de corrosion des biomatériaux et les comparer à l'acier inoxydable 316 L, souvent utilisé en prothèse. Le travail montre que toutes les classes de biomatériau (base or, base palladium, base titane) ont une meilleure tenue à la corrosion. Néanmoins l'étude du comportement électrochimique de ces alliages souligne qu'il y a risque de chargement en hydrogène pour les bases palladium au delà de 70 %.

Par ailleurs l'étude de la cytocompatibilité montre que les meilleurs résultats sont obtenus dans la zone des 70 % pour les bases or et dans le bas de la fourchette pour les alliages base palladium et titane.

Tous les alliages étudiés ont une cytocompatibilité supérieure à celle du 316 L

La deuxième partie du mémoire porte sur l'amélioration de la tenue à la corrosion des substrats métalliques par des revêtements.

Le chapitre A traite de la galvanisation nous montrons que la modification des bains se révèle comme une solution pragmatique au problème posé par la galvanisation des aciers contenant du silicium.

En effet, les tests électrochimiques mis en place et en particulier les suivis de potentiels ainsi que les couplages galvaniques montrent que les aciers calmés traités avec le bain polygalva ont une tenue à la corrosion supérieure à ceux issus d'un bain de zinc traditionnel. Les résultats sont confirmés par les essais en atmosphère naturelle après 5 ans d'exposition.

Le chapitre B concerne la mise au point d'un revêtement inorganique sur substrat ferreux. Le revêtement silicaté est obtenu à partir d'un préhydrolysate tétraéthylorthosilicate, eau, alcool, acide.

La spectrométrie Raman a permis de modéliser le préhydrolysate et d'obtenir un revêtement aux qualités physicochimiques et mécaniques exceptionnelles.

Parallèlement, pour améliorer l'adhérence nous avons optimisé le traitement de surface à base d'acide phosphorique. Les mesures de la vitesse de corrosion des métaux ainsi revêtus est appréciée par impédancemétrie et suivi du potentiel en milieu NaCl 3 %.

Dans le paragraphe C nous élargissons notre approche de l'accrochage de silice sur acier à d'autres métaux et en particulier au titane. En effet, bien que le titane soit considéré comme biocompatible l'absence d'adhérence de ses oxydes limite son utilisation comme prothèse articulée. Le revêtement de silice obtenu sur titane inhibe ce défaut et de plus améliore la tenue à la corrosion d'un facteur 2,5 et la prolifération cellulaire de 20 %.

PERSPECTIVES

Afin de limiter la dégradation des matériaux métalliques l'ajout des éléments d'addition tel que le chrome, le nickel, etc... où le remplacement de ceux-ci par des doses homéopathiques de silicium, d'aluminium et de terres rares sont des voies intéressantes, mais il semblerait que pour des utilisations industrielles nous sommes en train d'atteindre une asymptote. Il semble plus judicieux de réorienter les recherches vers d'autres procédés de lutte contre la corrosion, comme les revêtements, les traitements de surface, les inhibiteurs de corrosion ou le changement total du substrat. Par contre dans le domaine des biomatériaux, surtout avec le développement des prothèses liées au vieillissement de la population, des progrès sont encore à envisager par amélioration du substrat ainsi que par des revêtements. Je souhaiterais développer tous ces thèmes au sein d'un centre « génie des procédés surfacique ».

Les revêtements

La modélisation du préhydrolysate synthétisé à partir du TEOS, apte à donner un revêtement aux qualités physicochimiques et mécaniques exceptionnelles, a permis de développer un concept industriel sur substrat ferreux.

Par ailleurs l'excellente compréhension des mécanismes d'adhérence et de polymérisation du préhydrolysate sur substrat ferreux nous permet dès à présent de poursuivre ces études sur d'autres métaux : l'aluminium, le cuivre, l'acier inoxydable.

Le traitement de surface

Dans ce mémoire nous avons montré que le traitement de surface par phosphatation amorphe peut modifier radicalement le comportement d'un substrat, ce traitement est à développer puisqu'il peut engendrer, soit des sites d'adhérence, soit un premier traitement anticorrosion de coût très modique.

Les inhibiteurs de corrosion

L'utilisation des inhibiteurs est une des méthodes les plus pratiques pour protéger les métaux de la corrosion. L'inhibiteur le plus utilisé jusqu'à présent le tétraoxochromate de zinc doit être retiré du marché à cause de son caractère cancérigène. Les recherches s'orientent vers d'autres classes d'inhibiteurs en particulier organiques. Nous avons découvert et montré que les triazoles (R1 R2 C₂ N3 R3) ou R1, R2, R3 groupements similaires ou non par exemple alkyle, aryle, benzyle sont d'excellents inhibiteurs de corrosion.

Changement de substrat

Le remplacement des métaux ferreux par des polymères ou des alliages de polymères peut-être une solution élégante de lutte contre la corrosion, le secteur automobile a largement initié cette conversion d'autant plus facilement que les polymères sont plus légers que l'acier. Malheureusement le caractère isolant de ces alliages polymériques nuit à leur développement (impossibilité de peindre par voie électrostatique ou par électrodéposition). Nous avons mis au point un traitement de surface conducteur sans modification intrinsèque du substrat, il se réalise actuellement en deux étapes. Nos recherches s'orientent vers un procédé à une seule étape afin de limiter les coûts.

Les biomatériaux

Le développement d'un bioréacteur permet l'utilisation de milieu physiologique pour l'évaluation de la corrosion des biomatériaux in vitro.

Cette technique limite les essais in vivo et nous développons actuellement de nouveaux alliages palladiés.

Par ailleurs, l'étude du titane a montré qu'il était peu corrodable in vitro cependant les oxydes de titane sont naturellement peu adhérents, ce qui peut nuire à la pérennité des assemblages prothétiques.

Le nouveau traitement de surface silicaté pour le titane, mis au point par notre Laboratoire de Génie des Procédés, permet de stabiliser les oxydes, de diminuer la corrosion in vitro d'un facteur deux et d'augmenter la biocompatibilité du titane revêtu de 20 %

Dans le cadre d'un contrat ERAMUS nous orientons les recherches vers un revêtement silicaté biointégrable sur substrat Ti Al6V4.

Ces recherches pluridisciplinaires sont entreprises avec H.F HILDEBRAND Directeur de recherche du Groupement de Recherche sur les Biomateriaux à la Faculté de Médecine de Lille II.

PUBLICATIONS

- IN SITU CHARACTERIZATION OF SURFACE COMPLEXES OF PROPEINE ON OXIDATION CATALYSTS BY I.R. SPECTROSCOPY.
Plenum Press, Vibrations at surfaces, p. 315, 1982
par R. DELOBEL, M. LE BRAS, M. TRAISNEL and J.-M. LEROY

- PROCESSUS DE DEGAGEMENT DE L'HYDROGENE SUR L'ALLIAGE Ni - 28 % Mo.
C.R. Acad. Sci., série II, t. 295, p. 783, 1982
par J.-C. BAVAY, P. DAMIE, M. TRAISNEL et K. VU QUANG

- OPTIMISATION DE LA RESISTANCE A LA CORROSION DES REVETEMENTS DE ZINC PAR LES ELEMENTS D'ALLIAGES EN VUE DE LA GALVANISATION DES ACIERS SILICIUM.
C.R. de fin d'étude - Matériaux G. P. VI, 1983
par J.-C. BAVAY et M. TRAISNEL

- CRITICAL CONDITIONS IN THE PASSIVATION OF Cu-Mo AUSTENITIC STAINLESS ALLOYS IN HOT 20 % H₂SO₄ ACID.
Elsevier Science Publishers - Passivity of Metals and Semiconductors, pp. 613-618, 1983
par J.-C. BAVAY, P. DAMIE, M. TRAISNEL et K. VU QUANG

- ETUDE COMPARATIVE DE DEUX MATERIAUX RESINEUX UTILISES POUR LA REALISATION DE COURONNES MIXTES.
Revue d'Odonto-Stomatologie, tome XIV, n° 1, pp. 21-28, 1985
par J. ROBILLARD, J. HEGO, B. ARNOULD et M. TRAISNEL

- ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA SUBSTITUTION PARTIELLE DU CHROME PAR L'ALUMINIUM, LE SILICIUM ET LES METAUX DE TERRES RARES SUR LA RESISTANCE A LA CORROSION DE L'ACIER INOXYDABLE FERRITIQUE.
Rapport de fin de Contrat C.C.E. Convention SUM-016-F (RS), 1985
par J.-C. BAVAY, P. BECQUERELLE, P. BOURGAIN, J.-M. LEROY, M. HUBERT, M. TRAISNEL et B. SAVAGE

- STUDY OF THE SUBSTITUTION OF Cr BY Al, Si AND THE ADDITION OF RARE EARTHS ELEMENTS IN FERRITIC STAINLESS STEELS.
Substitution and Materials Technologies and Ceramics - C.E.C., Vol. 2, pp. 427-433, 1986
par J.-C. BAVAY, P. BECQUERELLE, M. HUBERT, B. SAVAGE and M. TRAISNEL

- CORROSION OF SURGICAL IMPLANTS.
Clinical Materials, 1990, 5, pp. 309 - 318.
par M. TRAISNEL, D. LE MAGUER, H. F. HILDEBRAND and A. IOST

- INFLUENCE OF NICKEL ON THE BEHAVIOUR OF SUPERFERRITIC 290 Mo ALLOYS IN SULPHURIC AND HYDROCHLORIC ACID MEDIA : XPS, AES AND ELECTROCHEMICAL STUDIES.
Surface and Interface Analysis, Vol. 16, pp. 283 - 288, 1990
par M. TRAISNEL, M. ELACHAB, L. GENGEMBRE and J. M. LEROY

- PROCEDE DE RECUPERATION DE DECHETS RADIOACTIFS EN VUE DE LEUR STOCKAGE ET INSTALLATION POUR SA MISE EN OEUVRE.
Brevet F. D. 9100274, 1991.
par M. TRAISNEL et B. LAVIEVILLE.

- EVALUATION DE LA TENUE A LA CORROSION DU TITANE EN MILIEU SALIVE ARTIFICIELLE.
Innovation et Technologie en Biologie et Médecine, Vol. 12, pp. 191 - 199, 1991
par K. ELAGLI, M. TRAISNEL et H. F. HILDEBRAND.

- ASSOCIATION PIGMENT INHIBITEUR - PROMOTEUR D'ADHERENCE.
Enveloppe Soleau n° 87292, Juin 1993.
par D. LABOUCHE et M. TRAISNEL.

- ELECTROCHEMICAL BEHAVIOUR OF TITANIUM AND DENTAL ALLOYS IN ARTIFICIAL SALIVA.
Electrochimica Acta, Vol. 38, No. 13, pp. 1769-1774, 1993
par K. ELAGLI, M. TRAISNEL and H. F. HILDEBRAND.

- A CONTRIBUTION TO THE STUDY OF NEW NON-TOXIC INHIBITOR BEHAVIOUR.
Surface coatings int., 10, pp. 404-419, 1994
par D. LABOUCHE, M. TRAISNEL and J. M. LEROY

- SEIZURE RESISTANCE OF PHOSPHATED COATINGS : INFLUENCE OF CARBON CONTENT AND METALLURGICAL STRUCTURE OF PLAIN CARBON STEELS.
Lubrication Science, 7 - 4 July, pp. 345 - 364, 1995
par S. ADJERID, Ph. HIVART, J.-P. BRICOUT, J. OUDIN and M. TRAISNEL

- REVETEMENT PROTECTEUR, EN PARTICULIER POUR SUBSTRAT METALLIQUE, OBTENTION ET APPLICATIONS.
Brevet n° 95 08958 du 24 Juillet 1995
par J.-M. LEROY, C. PELEGRIS, D. LE MAGUER, A. LE MAGUER, M. TRAISNEL et M. TARLOWSKI

- TRAITEMENT DE SURFACE CONDUCTEUR POUR MATERIAUX POLYMERES.
Enveloppe Soleau n° 41.584 du 02 Octobre 1995
par M. TRAISNEL et D. LABOUCHE

- UNE NOUVELLE CLASSE D'INHIBITEURS DE CORROSION POUR ALLIAGES METALLIQUES A BASE DE FER.
Enveloppe Soleau n° 51.565 du 16 Février 1996
par B. MERNARI, F. ABRAHAM, M. LAGRENEE et M. TRAISNEL

- REVETEMENT PROTECTEUR, EN PARTICULIER POUR SUBSTRAT METALLIQUE, OBTENTION ET APPLICATIONS.
Brevet n° 95 08958 du 24 Juillet 1995
par J.-M. LEROY, C. PELEGRIS, D. LE MAGUER, A. LE MAGUER, M. TRAISNEL et M. TARLOWSKI
Extension du Brevet Français (PCT) à l'Europe, Canada, Danemark, Etats-Unis et Japon (Août 1996).
- RAMAN SPECTRA OF OLIGOMERIC SPECIES OBTAINED BY TETRAETHOXYSILANE HYDROLYSIS - POLYCONDENSATION PROCESS.
J. of Non-Crystalline Solids, 208, pp. 247-258, 1996
par J. GNADO, P. DHAMELINCOURT, C. PELEGRIS, M. TRAISNEL and A. LE MAGUER - MAYOT.
- EVALUATION ELECTROCHIMIQUE D'ALLIAGES UTILISES EN IMPLANTOLOGIE.
Implantologie, n° 23, 4, pp. 21-29, 1996
par P. ROCHER, J.-C. HORNEZ, C. VERON, M. TRAISNEL et H.-F. HILDEBRAND
- LES OXADIAZOLES : UNE NOUVELLE CLASSE D'INHIBITEURS DE CORROSION.
Enveloppe Soleau n° 75674 du 13 Janvier 1997
Par B. MERNARI, H. EL ATTARI, F. ABRAHAM, F. BENTISS, M. LAGRENEE, M. TRAISNEL et J.-M. LEROY
- ETUDE DU COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DES ALLIAGES TiTa30 ET TiNb30 POUR L'IMPLANTOLOGIE.
Revue Stomatologie Chirurgie Maxillo-Faciale, 98 (Sup. 1), pp. 56-57, 1997
Par H.-F. HILDEBRAND, A. RALISON, M. TRAISNEL et J. BREME
- REJETEMENT PROTECTEUR, EN PARTICULIER POUR SUBSTRAT TITANE ET SES ALLIAGES, OBTENTION ET APPLICATIONS
Enveloppe Soleau n° 84917 du 06 Mai 1997
Par M. TRAISNEL
- CORROSION PROTECTION OF IRON-SUBSTRATES BY ETHYL SILICATE-ZINC SYSTEMS : A NEW APPROACH.
Paints and Varnishes - Coatings 1, Vol. 74, pp. 67-71, 1998
Par A. LE MAGUER - MAYOT, C. PELEGRIS, M. TRAISNEL and D. LE MAGUER
- INHIBITING EFFECTS OF 3,5-BIS (n-PYRIDYL)-4-AMINO-1,2,4 - TRIAZOLES ON THE CORROSION FOR MILD STEEL IN 1M HCl MEDIUM.
Corrosion Science, Vol. 40 n° 2/3, pp. 391-399, 1998
Par B. MERNARI, H. ELATTARI, M. TRAISNEL, F. BENTISS and M. LAGRENEE
- A SIMPLE ONE STEP SYNTHESIS OF NEW 3,5-DISUBSTITUTED 4-AMINO-1,2,4-TRIAZOLES.
Journal of Heterocyclic Chemistry, Vol. 36 p 149-152, 1999
Par F. BENTISS, M. LAGRENEE, M. TRAISNEL, B. MERNARI and H. ELATTARI

- THE CORROSION INHIBITION OF MILD STEEL IN ACIDIC MEDIA BY A NEW TRIAZOLE DERIVATIVE.
Corrosion Science, Vol. 41 p 789-803, 1999
Par F. BENTISS, M. LAGRENEE, M. TRAISNEL and J.-C. HORNEZ
- 3,5-BIS(N-HYDROXYPHENYL)-4-AMINO-1,2,4-TRIAZOLES AND 3,5-BIS(N-AMINOPHENYL)-4-AMINO-1,2,4-TRIAZOLES : A NEW CLASS OF CORROSION INHIBITORS FOR MILD STEEL IN 1 M HCl MEDIUM.
J. of Applied Electrochemistry, Vol. 29, n° 9, 1999
Par F. BENTISS, M. LAGRENEE, M. TRAISNEL, B. MERNARI and H. ELATTARI
- 2,5-BIS(N-PYRIDYL)-1,3,4-OXADIAZOLES AS INHIBITORS OF THE CORROSION FOR MILD STEEL IN ACIDIC MEDIA.
J. of Electrochemical Society, (sous presse), 1998
Par F. BENTISS, M. LAGRENEE and M. TRAISNEL
- THE SUBSTITUTED 1,3,4-OXYDIAZOLES : A NEW CLASS OF CORROSION INHIBITORS.
EUROCORR'98, Corrosion inhibitors, partie 1, 1999
Par F. BENTISS, M. TRAISNEL and M. LAGRENEE
- CORROSION OF ALLOYS IN DIFFERENT TEST EQUIPMENT : CONVENTIONAL CORROSION CELL VS BIOREACTOR.
Inter. Tech. Biol. Med., (sous presse), 1999
Par Ph. ROCHER, J.-C. HORNEZ, M. TRAISNEL, J.-M. LEROY, J. BREME and H.-F. HILDEBRAND
- INFLUENCE OF THE PHASE COMPOSITION OF METALLIC MEDICAL AND DENTAL MATERIALS ON THEIR CORROSION BEHAVIOUR.
Inter. Tech. Biol. Med., (sous presse), 1999
Par J. BREME, R. BALZER, H.-F. HILDEBRAND and M. TRAISNEL
- INFLUENCE OF THE ALLOY COMPOSITION ON THE CREVICE CORROSION BEHAVIOUR..
Inter. Tech. Biol. Med., (sous presse), 1999
Par M. TRAISNEL, Ph. ROCHER, H.-F. HILDEBRAND, J. BREME and J.-M. LEROY
- EVALUATION ELECTROCHIMIQUE D'ALLIAGES A BASE DE COBALT CONTENANT DU NICKEL A CONCENTRATIONS VARIABLES.
In : Actualités en Biomatériaux, Edts : M. Romillat & E. Mainard, Vol. V, (sous presse), 1999
Par S. MOUWAKDIE, Ph. ROCHER, J.-C. HORNEZ, M. TRAISNEL, J. BREME, H.-F. HILDEBRAND

- EVALUATION ELECTROCHIMIQUE D'ALLIAGES DENTAIRE DANS DIFFERENTES SALIVES ARTIFICIELLES.
In : Actualités en Biomatériaux, Edts : M. Romillat & E. Mainard, Vol. V, (sous presse), 1999
Par J.-C. HORNEZ, Ph. ROCHER, N. SPÄTH, M. TRAISNEL et H.-F. HILDEBRAND

- THE SUBSTITUTED 1,3,4-OXADIAZOLES : A NEW CLASS OF CORROSION INHIBITORS OF MILD STEEL IN ACIDIC MEDIA.
Corrosion Science 00 , 1-20 (sous presse), 1999
Par F. BENTISS, M. TRAISNEL, M. LAGRENEE

- CORROSION INHIBITION OF MILD STEEL IN 1M HCl BY 2,5-BIS(2-AMINOPHENYL)-1,3,4-OXADIAZOLE.
Corrosion Science, (acceptée), 1999
Par F. BENTISS, M. LAGRENEE, M. TRAISNEL and J.C. HOMEZ

- EFFECT OF TRIAZOLES DERIVATIVES ON THE CORROSION OF MILD STEEL IN ACIDIC MEDIA
Corrosion Science, (soumise), 1999
Par F. BENTISS, M. TRAISNEL and M. LAGRENEE

- INHIBITION OF ACIDIC CORROSION OF MILD STEEL BY 3,5-BIS(PHENYL)-4H-1,2,4-TRIAZOLE
J. Applied Electrochemistry, (soumise), 1999
Par F. BENTISS, M. LAGRENEE, M. TRAISNEL and L. GENGEMBRE

- A NEW TRIAZOLE DERIVATIVE AS INHIBITOR OF THE ACID CORROSION OF MILD STEEL : ELECTROCHEMICAL STUDIES, WEIGHT LOSS DETERMINATION, SEM AND XPS
Applied Surface Science, (soumise), 1999
Par F. BENTISS, M. TRAISNEL, L. GENGEMBRE and M. LAGRENEE

- THE INHIBITION ACTION OF 3,6-BIS(2-METHOXY-PHENYL)-1,2-DIHYDRO-1,2,4,5-TETRAZINE ON THE CORROSION OF MILD STEEL IN ACIDIC MEDIA
Corrosion Science, (soumise), 1999
Par L. ELKADI, B. MERNARI, M. TRAISNEL, F. BENTISS and M. LAGRENEE

COMMUNICATIONS

- ***XI^e Colloque CEFRACOR - Paris (1982)***
LE PROBLEME DE LA GALVANISATION DES ACIERS AU SILICIUM : INIBITION DE LA CROISSANCE ANORMALE DES COMPOSES FER-ZINC PAR GALVANISATION DANS UN BAIN DE ZINC FAIBLEMENT ALLIE.
par N. DREULLE, J.-C. BAVAY, M. TRAISNEL et K. VU QUANG

- ***Journées Métallurgiques d'Automne, SFM - Paris (1982)***
MICROANALYSE PAR SONDE ELECTRONIQUE DES PHASES FORMEES LORS DE LA GALVANISATION DES ACIERS AU SILICIUM DANS UN BAIN D'ALLIAGES Zn-Pb-Al-Mg-Sn.
par J.-C. BAVAY, M. LE BRAS, D. LE MAGUER et M. TRAISNEL

- ***Fifth Int. Symposium on Passivity - Bombannes (30 Mai - 3 Juin 1983)***
CRITICAL CONDITIONS IN THE PASSIVATION OF Cu-Mo AUSTENITIC STAINLESS ALLOYS IN HOT 20 % H₂SO₄ ACID.
par J.-C. BAVAY, P. DAMIE, M. TRAISNEL et K. VU QUANG

- ***Congrès National de l'Association Dentaire Française - Paris (30 Nov. - 3 Déc. 1983)***
L'INTERFACE RESINE - METAL DANS LES COURONNES A INCRUSTATION VESTIBULAIRE..
par J. HEGO, J. ROBILLARD et M. TRAISNEL

- ***European Meeting on Corrosion and Degradation of Bimaterials - Strasbourg (5 - 7 Mars 1984)***
INFLUENCE DE L'INTERFACE SUR LA PERENNITE DE L'ACCROCHAGE RESINES CUITES - INFRASTRUCTURES METALLIQUES.
par J. HEGO, J. ROBILLARD et M. TRAISNEL

- ***Congrès de Journées du C.F.B.D. - Sophia-Antipolis (18 - 19 Mai 1984)***
LES COMPOSITES DE RESTAURATIONS CORONAIRES EN VUE DE PROTHESES CONJOINTES.
par M. TRAISNEL, J. HEGO, J. ROBILLARD et P. BASILAIRE

- ***Commission des Communautés Européennes - Bruxelles (B) (23 Octobre 1984)***
STUDY OF THE SUBSTITUTION OF Cr BY Al, Si AND THE ADDITION OF RARE EARTHS IN FERRITIC STAINLESS STEELS.
par J.-C. BAVAY, M. TRAISNEL and J.-M. LEROY

- ***Collège Français de Biomateriaux Dentaires - Reims (26 - 27 Avril 1985)***
ETUDE COMPARATIVE DE DEUX MATERIAUX COSMETIQUES RESINEUX POLYMERISES A CHAUD.
par J. HEGO, J. ROBILLARD, M. TRAISNEL et M. DAMIDE

- ***Congrès Européen de Corrosion - Nice (19 - 21 Novembre 1985)***
ACIER INOXYDABLE 304 : ROLE DE LA MICROSTRUCTURE ET DE L'ARSENIC SUR LA CORROSION ET LA CINETIQUE DE DEGAGEMENT DE L'HYDROGENE.
par J.-C. BAVAY, J.-P. BRICOUT, M. TRAISNEL et J. HENNION

- ***3^{ème} Journées sur l'adhérence - Lyon (24 - 25 Juin 1987)***
ADHERENCE DES REVETEMENTS POLYMERISABLES, AVEC OU SANS INTERMEDIAIRES ETAIN, SUR LES INFRASTRUCTURES METALLIQUES UTILISES EN ODONTOLOGIE.
par M. TRAISNEL et J. ROBILLARD
Publication dans les Actes du Congrès - S.F.V.

- ***Assises Nationales - Société Française de Chimie - Lille (Octobre 1987)***
INFLUENCE DE LA SUBSTITUTION PARTIELLES DE Cr PAR Al, Si, La ET Ce, SUR LA RESISTANCE A LA CORROSION DE L'ACIER INOXYDABLE FERRITIQUE.
par M. HUBERT, B. SVAGE, M. TRAISNEL et J.-M. LEROY

- ***Pôle Génie Biologique et Médicales - Lille (27 Janvier 1989)***
ETUDE DE LA CORROSION IN SITU D'IMPLANTS ORTHOPEDIQUES.
par M. TRAISNEL, H.-F. HILDEBRAND, D. LE MAGUER et A. IOST

- ***Club Surfaces et Interfaces - Paris (30 - 31 Janvier 1989)***
ETUDE PAR X.P.S. DU ROLE DU NICKEL DANS LA PASSIVATION DES ACIERS SUPERFERRITIQUES 290 Mo (29 Cr - 4 Mo).
par M. TRAISNEL, M. ELACHAB, L. GENGEMBRE et J. M. LEROY

- ***European Materials Research Society (EMRS) - Strasbourg (30 Mai - 2 Juin 1989)***
CORROSION OF SURGICAL IMPLANTS.
par M. TRAISNEL, D. LE MAGUER, H. F. HILDEBRAND and A. IOST
Publiée dans Symposia Proceedings : Interface in Biomaterial Sciences, p. 213 à 222

- ***European Conference on Applications of Surface and Interface Analysis ECASIA - Antibes (23 - 27 Octobre 1989)***
INFLUENCE OF NICKEL ON THE BEHAVIOUR OF SUPER - FERRITIC 290 MO ALLOY (29 Cr - 4 Mo) IN SULPHURIC AND CHLORHYDRIC MEDIA : X.P.S., A.E.S. AND IMPEDANCE MEASUREMENT STUDIES.
par M. TRAISNEL, M. ELACHAB, L. GENGEMBRE and J. M. LEROY

- ***5^{ème} Forum en Génie Biologique et Médical - Créteil (29 Mai 1990)***
EVALUATION DE LA TENUE A LA CORROSION DU TITANE EN MILIEU SALIVE ARTIFICIELLE.
par M. TRAISNEL, H. F. HILDEBRAND et K. ELAGLI
Publiée dans les Actes du Congrès "Innovation et Technologie en Biologie et Médecine".

- ***Mat Tech '90 - Helsinki - Finlande (10 - 18 Juin 1990)***
FORMATION AT ROOM TEMPERATURE OF AMORPHOUS SILICA COATING ON FERROUS SUPPORTS AND INVESTIGATION OF ANTICORROSION PROTECTION BY IMPEDANCE MEASUREMENT STUDIES.
par D. LE MAGUER, A. MAYOT, M. TRAISNEL and J. M. LEROY

- ***Société Française de Métallurgie - Session d'automne - Paris (1990)***
ETUDE DE DEPOTS DE CARBURES OBTENUS PAR PROJECTION HYPERSONIQUE.
par J. LESAGE, M. MARCHORI, M. TRAISNEL et G. MESQUACQUE
Actes dans Revue de Métallurgie - Mémoires et Etudes Scientifiques - 9 - 1990 - p. 564.

- ***Journées Sciences des Matériaux, E.N.S.A.M., Angers (F), (13 - 14 Décembre 1990)***
DURABILITE IN SITU D'IMPLANTS ORTHOPEDIQUES.
par A. IOST, M. TRAISNEL et H.-F. HILDEBRAND

- ***Première Rencontre Internationale de Rouen d'Implantologie et des Biomatériaux - Rouen (21 - 22 - 23 Mars 1991)***
ANALYSIS OF THE CORROSION BEHAVIOUR OF TITANIUM AND ITS ALLOYS IN ARTIFICIAL SALIVA.
par K. ELAGLI, M. TRAISNEL, J. BREME and H. F. HILDEBRAND

- ***Journée Scientifique, Société Française de Chimie - Villeneuve d'Ascq (26 Septembre 1991)***
LA SILICE AMORPHE : MECANIQUE ET PROCEDE DE GREFFAGE A TEMPERATURE AMBIANTE SUR SUBSTRAT METALLIQUE.
par A. MAYOT, D. LE MAGUER, P. DHAMELINCOURT et M. TRAISNEL

- ***Veille Technologique « Traitement de surface » - Douai (08 Mars 1994)***
LA CORROSION DES MATERIAUX : IDENTIFICATION ET PREVENTION.
par J. M. LEROY et M. TRAISNEL

- ***20th Annual Meeting of Society for Biomaterials - Boston (U.S.A.) (5 au 9 Avril 1994)***
ELECTROCHEMICAL AND IN VITRO BIOLOGICAL BEHAVIOUR OF TITANIUM AND ITS ALLOYS.
par K. ELAGLI, M. TRAISNEL, J. BREME and H. F. HILDEBRAND

- ***Soc. Chim. Fr., Journée Pasteur - Lille (8 Juin 1995)***
FORMATION DE REVETEMENTS SILICATES ADHERENTS SUR SUBSTRATS FERREUX.
par C. PELEGRIS, A. LE MAGUER-MAYOT, M. TRAISNEL, D. LE MAGUER, J. GNADO et P. DHAMELINCOURT

- ***XXXIVe Congrès Français de Stomatologie et Chirurgie Maxillo-Faciale - Faculté de Médecine de Lille (13 - 15 Septembre 1995)***
 ETUDE DU COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE *IN VITRO* DES ALLIAGES TiTa30 ET TiNb30 POUR L'IMPLANTOLOGIE.
 par H.-F. HILDEBRAND, A. RALISON et M. TRAISNEL
Communication avec Acte : Revue de Stomatologie, 98, pp. 56-57, 1997

- ***EUROCORR'96 - Nice acropolis (France)***
 LA PROTECTION CONTRE LA CORROSION DES SUPPORTS FERREUX PAR DES SYSTEMES
 « ETHYL-SILICATE-ZINC » : UNE NOUVELLE APPROCHE.
 par A. LE MAGUER-MAYOT, C. PELEGRIS, M. TRAISNEL et D. LE MAGUER
Communication avec Acte, 5 p.

- ***Symposium de Microbiologie - Lille (F) (15-17 Mars 1997)***
 INFLUENCE DE MICRO-ORGANISMES DE LA FLORE BUCCALE SUR LA CORROSION D'ALLIAGES DENTAIRE : ETUDES *IN VITRO*.
 Par M. LINEZ, J.-C. HORNEZ, Ph. ROCHER, C. NEUT, M. TRAISNEL, E. LENZ, K. LIEFHEITH, C. ROMOND et H.-F. HILDEBRAND

- ***BIOMED 1, International Meeting - Lille (F) (10 Juin 1997)***
 CORROSION OF ALLOYS IN DIFFERENT TEST EQUIPMENTS : CONVENTIONAL CORROSION CELL VS BIOREACTOR.
 Par Ph. ROCHER, J.-C. HORNEZ, M. TRAISNEL, J.-M. LEROY, J. BREME and H.-F. HILDEBRAND.
Communication avec Acte, 2 p.

- ***BIOMED 1, International Meeting - Lille (F) (10 Juin 1997)***
 INFLUENCE OF THE PHASE COMPOSITION OF METALLIC MEDICAL AND DENTAL MATERIALS ON THEIR CORROSION BEHAVIOUR.
 Par J. BREME, R. BALZER, H.-F. HILDEBRAND and M. TRAISNEL.
Communication avec Acte, 3 p.

- ***BIOMED 1, International Meeting - Lille (F) (10 Juin 1997)***
 INFLUENCE OF THE ALLOY COMPOSITION ON THE CREVICE CORROSION BEHAVIOUR.
 Par M. TRAISNEL, Ph. ROCHER, H.-F. HILDEBRAND, J. BREME and J.-M. LEROY.
Communication avec Acte, 6 p.

- ***Forum des jeunes chercheurs en Odontologie, Nancy (F), (26 - 27 Septembre 1997)***
 COMPARAISON ENTRE DEUX DISPOSITIFS ELECTROCHIMIQUES : UNE CELLULE CONVENTIONNELLE ET UN BIOREACTEUR.
 Par Ph. ROCHER, J.-C. HORNEZ, M. LINEZ, M. TRAISNEL et H.-F. HILDEBRAND.

- ***XIth Aachen Colloquium Biomaterials, Aix-la-Chapelle (Allemagne), (12-13 Février 1998)***
BIOLOGICAL AND ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF DENTAL ALLOYS.
Par Ph. ROCHER, M. TRAISNEL, J.-C. HORNEZ, J. BREME and H.-F. HILDEBRAND

- ***Journée des Traitements et Revêtements de Surface, Valenciennes (F), (24 Mars 1998)***
NOUVEAU PROCEDE DE TRAITEMENT DE SURFACE CONDUCTEUR A BASE DE POLYPIRROLE POUR UN ALLIAGE DE POLYMERE.
Par M. TRAISNEL, D. LABOUCHE et J.-M. LEROY

- ***12^{ème} Colloque de l'Association Internationale Francophone de Recherche Odontologiques, Bruxelles, (B), (14-15 Mai 1998) (P)***
ETUDE DE DEUX METHODES D'EVALUATION DE LA CORROSION : ESSAI ELECTROCHIMIQUE ET ANALYSE DES PRODUITS RELARGUES.
Par Ph. ROCHER, J.-C. HORNEZ, M. TRAISNEL, B. MEIER, H. KNOSP, K. LIEFEITH, J. BREME et H.-F. HILDEBRAND

- ***Journées Francophones des Jeunes Physico-Chimistes, Montpellier (F), (7-9 Juillet 1998)***
DIFFERENTES APPROCHES IN VITRO POUR L'EVALUATION D'ALLIAGES DENTAIRE.
Par J.-C. HORNEZ, N. SPÄTH, M. TRAISNEL, A. IOST et H.-F. HILDEBRAND

- ***Journées Francophones des Jeunes Physico-Chimistes, Montpellier (F), (7-9 Juillet 1998)***
RETELEMENT SILICATE SUR TITANE PROCEDE D'ELABORATION, CARACTERISATION ET ETUDE DE SA BIOCAMPATIBILITE.
Par C. PELEGRIS, M. TRAISNEL et H.-F. HILDEBRAND

- ***Journées Francophones des Jeunes Physico-Chimistes, Montpellier (F), (7-9 Juillet 1998)***
SYNTHESES ET ETUDES ELECTROCHIMIQUES DE NOUVEAUX INHIBITEURS DE CORROSION.
Par F. BENTISS, M. LAGRENEE et M. TRAISNEL

- ***Conférences données au Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an (Chine), (14 Septembre 1998)***
CORRELATION BETWEEN COMPOSITION, ELECTROCHEMICAL BEHAVIOUR AND CYTOCOMPATIBILITY OF DENTAL ALLOYS.
Par J.-C. HORNEZ, Ph. ROCHER, M. TRAISNEL and H.-F. HILDEBRAND

- ***Electrochem'98, The University of Liverpool (U. K.), (2-4 Septembre 1998)***
ELECTROCHEMICAL STUDIES OF NEW CORROSION INHIBITORS : THE SUBSTITUTED 1,2,4-TRIAZOLES .
Par M. TRAISNEL, F. BENTISS and M. LAGRENEE

- **6^{èmes} Journées de l'Institut Européen des Biomatériaux et de Microchirurgie, Nancy (F), (23-24 Septembre 1998)**
EVALUATION ELECTROCHIMIQUE D'ALLIAGES A BASE DE COBALT CONTENANT DU NICKEL A CONCENTRATIONS VARIABLES.
Par S. MOUWAKDIE, Ph. ROCHER, J.-C. HORNEZ, M. TRAISNEL, J. BREME et H.-F. HILDEBRAND

- **6^{èmes} Journées de l'Institut Européen des Biomatériaux et de Microchirurgie, Nancy (F), (23-24 Septembre 1998)**
EVALUATION ELECTROCHIMIQUE D'ALLIAGES DENTAIRE DANS DIFFERENTES SALIVES ARTIFICIELLES.
Par J.-C. HORNEZ, Ph. ROCHER, N. SPÄTH, M. TRAISNEL et H.-F. HILDEBRAND

- **4^{ème} Réunion Scientifique Annuelle de la Fédération Biomateriaux Nord Pas-de-Calais, Villeneuve d'Ascq, E.N.S.C.L. (F), (16 Octobre 1998)**
LES ETATS DE SURFACE.
Par M. TRAISNEL et J.-M. LEROY

- **GFP'98, Villeneuve d'Ascq, (17-19 Novembre 1998)**
NOUVEAU TRAITEMENT DE SURFACE CONDUCTEUR : APPLICATION A L'ELECTRODEPOSITION D'UNE PEINTURE CATIONIQUE SUR UN ALLIAGE DE POLYMERES UTILISE POUR LES VEHICULES AUTOMOBILES.
Par D. LABOUCHE et M. TRAISNEL

- **GFP'98, Villeneuve d'Ascq, (17-19 Novembre 1998)**
TRAITEMENT DE SURFACE CONDUCTEUR A BASE POLYPYRROLE POUR UN ALLIAGE DE POLYMERE.
Par M. TRAISNEL, D. LABOUCHE et J.-M. LEROY

- **The European Corrosion Congres, EUROCORR'98, Hollande, (1998)**
THE SUBSTITUTED 1,3,4-OXADIAZOLES : A NEW CLASS OF CORROSION INHIBITORS.
Par F. BENTISS, M. TRAISNEL and M. LAGRENEE

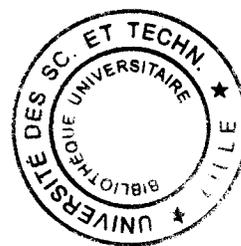
- **3^{ème} journée des jeunes chercheurs, Société française de chimie, Lille, France 10-12-1998 (Oral).**
SYNTHESE ET ETUDES PHYSICOCHIMIQUES DES 4-AMINO-1,2,4-TRIAZOLES INHIBITEURS DE CORROSION.
Par F. BENTISS, M. LAGRENEE, M. TRAISNEL et J.C. HORNEZ

- **3^{ème} journée des jeunes chercheurs, Société française de chimie, Lille, France 10-12-1998**
SYNTHESES ET ETUDES PHYSICOCHIMIQUES D'UNE NOUVELLES FAMILLE D'INHIBITEURS DE CORROSION : LES 1,3,4-OXYDIAZOLES.
Par F. BENTISS, M. LAGRENEE et M. TRAISNEL

- ***Journées d'Electrochimie 99 Toulouse (1-4 Juin 1999)***
PROCEDE D'ELABORATION D'UN REVETEMENT BIOCOMPATIBLE SUR ALLIAGE DE TITANE
Par C. PELEGRIS, M. TRAISNEL , H.F HILDERAND

- ***Journées d'Electrochimie 99 Toulouse (1-4 Juin 1999)***
SYNTHESE ET ETUDE ELECTROCHIMIQUE D'UN NOUVEL INHIBITION DE CORROSION DE L'ACIER EN MILIEU ACIDE : LE 3,6-DI(2-METHOPHENYL)-1,2-DIHYDRO-1,2,4,5-TETRAZINE
Par F. BENTISS, M. LAGRENEE, M. TRAISNEL, B. MERNARI, L. ELKADI

- ***The European Corrosion Congress EUROCORN'99 Aix-La Chapelle (Allemagne)***
SUBSTITUTED TRIAZOLES AS CORROSION INHIBITORES OF MILD STEEL IN ACID SOLUTION CORRELATION « STRUCTURE-ANTICORROSINAL ACTIVITIES »
Par F. BENTISS, M. TRAISNEL, H. VEZIN and M. LAGRENEE



IMPROVEMENT OF METAL'S CORROSION RESISTANCE BY ALLOYING OR COATING

Among the numerous methods currently used to prevent the corrosion of ferrous substrates, we developed two of the most effective methods, the utilization of additives and the use of mineral coatings.

Regarding the additives method, the improvement of the corrosion resistance in a sulphuric environment was obtained by the addition of chromium and molybdenum in the proportion of a factor (% Cr + 3% Mo) between 20 to 40. The results showed the efficiency of electrochemical techniques on quantification of corrosion resistance.

The protection of ferrous substrates was achieved by mineral coatings like galvanization or amorphous silica. The galvanization of steels silicon via continuous flow and the utilization of a zinc alloy bath consisted of (0,30% Pb - 0,04% Al - 0,003 Mg - 0,05% Sn - 0,0008% Be) constituted a pragmatic solution. Furthermore, tests of corrosion resistance in a natural atmosphere allowed the validation of the accelerated electrochemical tests.

The sol-gel process from a pre-hydrolysis compound made of tetraethoxysilane was used to achieved the amorphous silica coatings loaded in zinc. The adhesion of the coating on the substrate was initiated by an amorphous phosphatation. The electrochemical techniques, and specifically impedance allowed the optimization of the system.

The know-how acquired for the ferrous substrates was applied to the optimization of the corrosion resistance property of metallic biomaterials as well as the elaboration of a silicate coating on titanium which is used for articulated protheses.

KEYWORDS :

Anticorrosion - Ferrous Substrates - Alloys - surface Processing - Galvanization -
Sol/gel Process - Biomaterial.

**AMELIORATION DE LA TENUE A LA CORROSION
DE MATERIAUX METALLIQUES PAR AJOUT
D'ELEMENTS D'ALLIAGE OU PAR REVÊTEMENTS**

Parmi les nombreuses méthodes utilisées pour lutter contre la corrosion des substrats ferreux nous avons développé deux d'entre elles : l'ajout d'éléments d'alliage ainsi que les revêtements.

Dans la première partie, l'amélioration de la tenue à la corrosion en milieu sulfurique est obtenue par l'ajout de chrome et de molybdène suivant un facteur ($\%Cr + 3 \times \% Mo$) compris entre 20 et 40. Cette étude met en évidence l'efficacité des techniques électrochimiques afin de quantifier la tenue à la corrosion.

Dans la deuxième partie, concernant la protection des substrats ferreux par les revêtements minéraux galvanisation ou silice amorphe, nous montrons que pour la galvanisation au trempé des aciers au silicium élaborés par coulée continue, l'utilisation d'un bain de zinc allié à : 0,30 % Pb – 0,04 % Al – 0,003 Mg – 0,05 % Sn – 0,0008 % Be constitue une solution pragmatique ; par ailleurs les essais de la tenue à la corrosion en atmosphère naturelle permettent de valider les tests électrochimiques accélérés.

Quant aux revêtements de silice amorphe chargés en zinc, ils sont obtenus par transformation Sol-Gel du tétraéthoxysilane, l'adhérence sur le substrat étant initiée par une phosphatation amorphe. Les techniques électrochimiques et en particulier l'impédancemétrie ont permis d'optimiser le système.

Le savoir-faire acquis sur les substrats ferreux a été appliqué à l'optimisation des biomatériaux métalliques ainsi qu'à l'élaboration d'un revêtement silicaté sur titane utilisé comme prothèses articulées.

MOTS-CLES :

Anticorrosion – Supports Ferreux – Alliages – Traitement de surface – Galvanisation –
Procédé Sol Gel – Biomatériaux.